

Materia Japan

- 受賞者紹介(秋)
- 小特集「励起反応場を用いた多次元ナノ材料創成」
- 講義ノート 材料の組織形成とその理論 第4回
～相互拡散と組織形成過程～

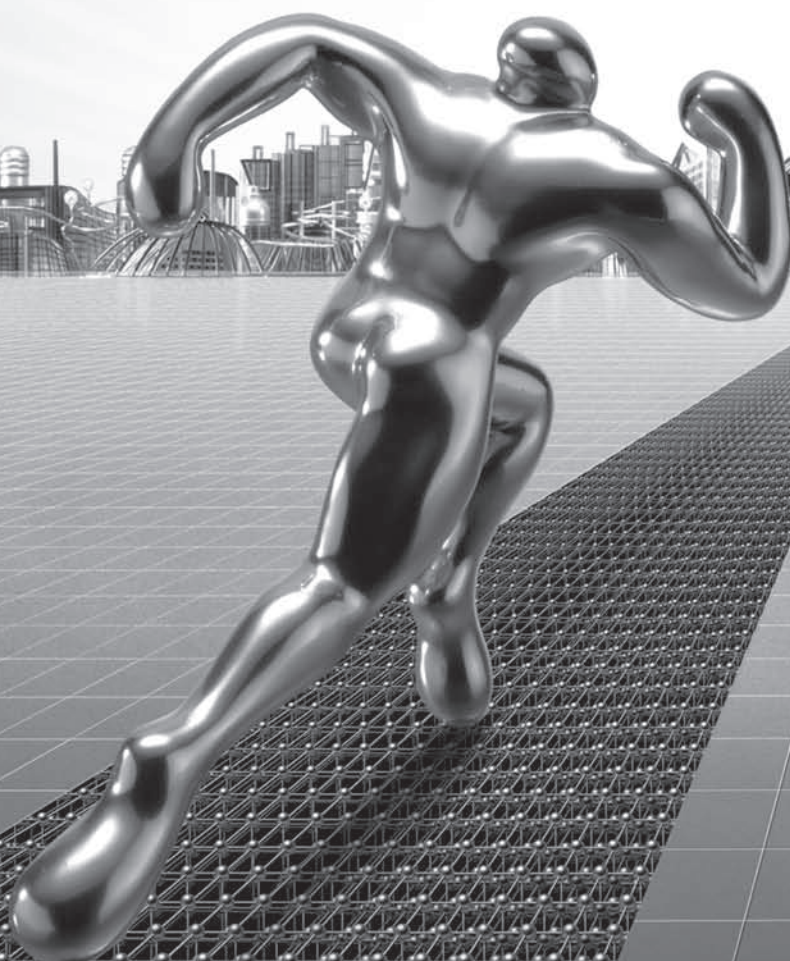
まてりあ

Vol.53 MTERE2 53 (11) 503~580 (2014)

2014 **11**

あらゆるものづくりを支え、
いつの時代も未来を拓く素材の主役、鉄。
その大いなる可能性を極限まで追求し、
日本と世界の発展、そして豊かな社会の創造に
貢献することが、私たち新日鐵住金の使命です。
世界最高水準の技術とものづくりの力で、
もっとグローバルに、もっと先進の鉄へ。
「総合力世界No.1の鉄鋼メーカー」をめざす、
私たちの挑戦に限りはありません。

限らない
鉄の未来をめざす。



世界の鉄へ しんにってつすみきん

◎ 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
- 本会記事：stevent@jim.or.jp
- 掲 示 板：materia@jim.or.jp

表彰	第12回学術貢献賞受賞者……………503	第11回村上記念賞受賞者……………509
	第37回技術開発賞受賞者……………505	第11回村上奨励賞受賞者……………509
	第12回功労賞受賞者……………507	第62回論文賞受賞者……………510
	第24回奨励賞受賞者……………507	第21回若手講演論文賞受賞者……………512
	第4回まてりあ賞受賞者……………508	第12回 World Materials Day Award 受賞者…513

小特集「励起反応場を用いた多次元ナノ材料創成」

企画にあたって 田中俊一郎……………515
keV 級イオン励起反応場でのナノ・マイクロ材料創成 田中俊一郎……………516
単一粒子反応場を用いたナノ材料創成 関 修平 佃 論志 田中俊一郎 杉本正樹…520
電子照射による元素・電子軌道・サイト・方位選択的原子操作 保田英洋……………524
放射線照射反応場でのナノ材料創成 山本孝夫 中川 貴 清野智史……………529
レーザー励起反応場でのナノ構造創成 中村貴宏 佐藤俊一……………533
単色可視光照射によるサイズ選択的六角板銀ナノ粒子の創成 —光励起場を利用した金属ナノ粒子の形態制御に向けて— 谷本久典……………537
超音波・マイクロ波励起反応場を利用したナノ・マイクロ材料創成 林 大和…541
化学反応場制御による低次元ナノ構造チタニアの創製と高次機能 関野 徹 田中俊一郎……………546

講義ノート	材料の組織形成とその理論—第4回—相互拡散と組織形成過程～ 宮崎 亨……………550
	微細組織がどのように形成されるかを非線形相互拡散理論に基づいて説明する。

はばたく	たくさんの恩師に恵まれて 青柳健大……………558
------	---------------------------

本会記事	会告……………559	次号予告……………576
	2015年春期講演大会講演募集……………561	材料系学協会情報コーナー……………576
	2015年春期講演大会参加申込……………569	行事カレンダー……………577
	2014年秋期講演大会記録……………570	新入会員……………580
	支部行事……………572	新刊案内……………514
	掲示板……………572	講演申込書……………はさみ込み
	会誌・欧文誌11号目次……………575	

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おいては、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 <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。



～ 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erview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◇

★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/> ～

～2014年9月24日(水) 名古屋大学東山キャンパス I B 電子情報館(I B 大講義室)において、下記の方々が受賞されました。皆様、おめでとうございます。～

第12回 日本金属学会学術貢献賞 贈呈式(11名) (2014年9月24日)



㈱神戸製鋼所材料研究所主任研究員 有賀 康博君

受賞者は、主に銅合金やアルミ合金において、新たな組織解析手法を開拓しながら、電子顕微鏡法などの汎用技術を相補的に用いて、金属材料の高性能化のための組織制御技術にブレークスルーをもたらして材料開発に貢献している。耐力緩和特性を支配する新たな組織因子として原子クラスタの存在を提案し、その体積分率と応力緩和率との定量的関係を見出した。極微量の析出挙動を定量化し、実操業における熱延、冷延、熱処理の一貫工程での固溶・析出状態の制御指針を導出して、半導体リードフレーム用新合金の開発にも成功している。



秋田大学国際資源学部教授 井上 亮君

受賞者は鉄鋼製精錬プロセスを中心に、その熱力学的検討、非金属介在物粒子による鋼結晶粒微細化、微細非金属介在物粒子の分析・評価から、スクラップや鉄鋼スラグのリサイクル、鉄鋼スラグを用いた環境保全の研究に至るまで、多くの業績を上げてきた。その研究は鉄鋼分野にとどまらず、新素材開発では二次電池のリチウムマンガン正極剤の性能向上、水素透過合金の薄膜化、さらに希少元素の回収プロセス検討において画期的な成果を発表し、金属工学分野の発展に大きく貢献した。



北海道大学大学院工学研究院教授 鵜飼 重治君

受賞者は、原子力材料としてのマルテンサイト系およびフェライト系酸化物分散強化型(ODS)鋼の開発に大きく貢献した。マルテンサイト系 ODS 鋼では α/γ 変態と加工熱処理を利用して焼戻しマルテンサイト相中に2種類のフェライト相を形成することで飛躍的な高温強度を達成し、さらにその組織制御機構と強度発現機構の解明で成果を挙げた。また、フルフェライト系 ODS 鋼の冷間圧延-再結晶に伴う集合組織の発達機構を解明し、被覆管製造のための基盤を確立した。



長崎大学名誉教授 内山 休男君

受賞者は、めっきにおける基盤金属と被覆金属との反応に関する研究、超塑性現象を利用したアルミニウム基複合材料の製造方法の開発、各種材料の高温酸化現象の解明と耐酸化性材料の開発などを行い、多くの研究成果を挙げてきた。金属材料や炭素材料の高温酸化挙動や実使用環境下である微量酸素存在下での超硬合金の酸化に及ぼす合金組成の影響を明らかにし、耐酸化に関して自己保護機能と自己修復機能を有する材料を開発するなど新規耐酸化性材料の開発に貢献した。



東京藝術大学大学院美術研究科教授 桐野 文良君

受賞者は企業では製品化の最後の関門である電子材料の腐食の研究を推進してきた。光磁気ディスク(MO)では記録材料の耐食性の向上と非晶質記録材料の構造緩和を積層構造の工夫により、また、業務用VTR用磁気ヘッドでは磁気特性を維持したまま耐食性向上をはかり製品化した。これらの技術を文化財の保存に応用し、腐食防食技術を伝統技法を自然科学的側面より解明している。また、色揚げと呼ばれる江戸時代鍍金(メッキ)技法の研究をはじめ、煮色着色など表面腐食を用いた着色技法の研究を行った。最近では、江戸時代貨幣の製造方法や伝世過程を詳細な分析を通して明らかにしてきている。最近では、陶磁器の釉薬の発色機構を金属イオンの配位構造の解明に SPring8 を用いて解析をこころみる等、金属材料を中心とした文化財材料の新たな側面からの研究を推進している。学会活動では第0分科会の委員長を務め、また支部活動では15年にわたり講習会を実施し金属学の普及に努めてきた。



東北大学金属材料研究所教授 今野豊彦君

受賞者は、主に透過電子顕微鏡を用いた組織と構造解析という観点から材料の相変態挙動に関する顕著な業績を挙げてきた。原子レベルでのその場観察を駆使したアモルファス半導体の結晶化挙動、走査型透過電子顕微鏡法による非鉄金属中の析出過程、集束イオンビーム法を用いてヒュームロザリー相の競合的析出過程の解明など、技術的に困難な手法を材料学の基本的問題に応用・解決してきた。教育面においても群論や電子顕微鏡法に関する教科書は一万人以上の幅広い読者層を得ており、この分野の発展に貢献している。



物質・材料研究機構グループリーダー 篠原正君

受賞者は、一貫して鉄鋼材料の腐食・防食に関する研究に従事し、要定量化事象の計測手段の実現を通して、研究の進歩に貢献した。金属材料の水膜下腐食に関する研究では、通常の電気化学的測定法が適用困難であった大気腐食に対してFe/Ag-対からなるセンサを開発し、幅広い範囲の大気環境において、その腐食性評価手法を確立した。また、平衡反応と物質移動を考慮したすきま腐食のモデル化に成功するなど、ステンレス鋼の局部腐食の研究発展に大きく貢献した。



広島国際学院大学工学部教授 李木経孝君

受賞者は、超高純度アルミニウム材の精製を目的として、超高真空溶解法及び帯熔融精製法の開発に取り組み、純度6N(99.9999%)レベルにおける不純物の濃度分布を詳細に分析して精製メカニズムを検討するとともに、残留抵抗比100,000以上、すなわち純度7N(99.99999%)レベルのアルミニウム材を安定的に精製する理論及び技術を開発している。これらの研究によって、超高純度アルミニウムに関する基礎理論及び工業分野の両面で一層の発展が見込まれる。



名古屋大学大学院工学研究科教授 藤澤敏治君

受賞者は、化学熱力学に立脚した材料プロセッシングの物理化学に関する研究(金属の製錬・精錬、環境・リサイクル、無機廃棄物の無害化・再資源化)に取り組んだ。特に、資源循環型社会の構築が必要との認識が広まる以前から、いち早くリサイクルの研究に着手し、「現代の錬金術=廃棄物を資源に」を旗印に掲げ、実用上有用な幾多の研究成果をあげ、材料工学の学術の進歩発展に貢献するとともに、その豊富な学識を買われて、国及び近隣自治体の、環境・リサイクル関連の各種委員などを務め、社会貢献にも努めてきた。



兵庫県立大学大学院工学研究科教授 松尾直人君

受賞者は超LSI、薄膜トランジスタ(TFT)、薄膜太陽電池(TFSC)への応用を目的とした素子・材料・物性に関する研究を理論・実験面から行ってきた。その中でも低エネルギー密度のエキシマ・レーザによる非晶質シリコン(Si)薄膜の低温結晶化の研究は、世界初となる低温poly-Si TFTを使った液晶ディスプレイの実用化を先導した。更に、放射光軟X線によるSi_xGe_{1-x}薄膜の低温結晶化の研究はフレキシブルTFTやTFSC作製の有望技術として期待されている。これらの成果はSi系基盤研究分野において多大な貢献を果たした。



金沢工業大学工学部教授 矢島善次郎君

受賞者は、微小な亀裂状欠陥を内在する部材の微視的破壊機構の解明および相変態を応用した材料の高機能化研究に取り組み多くの業績を挙げてきた。扱う材料は高張力低合金鋼、铸铁材料、セラミックス、TiAl金属間化合物およびTiNi形状記憶合金等の機能性金属材料のバルクおよび薄膜材料である。相変態を伴う材料の破壊挙動を材料強度学と破壊力学手法を用いて評価し破壊機構を明らかにした。多くの研究成果は、材料の破壊のメカニズム解明および相変態を応用した構造材料および機能材料の開発に大きく貢献した。



1. ステンレス鋼の電解砥粒減面技術の開発

(まてりあ 53 巻 1 号)



東京ステンレス
研磨興業株式会社
代表取締役社長
日下部 繁 君



東京ステンレス
研磨興業株式会社
取締役技術部長
河西 寿雄 君



故人(東京ステンレス
研磨興業株式会社)
荒川 基彦 君



東北大学大学院
工学研究科教授
武藤 泉 君



東北大学理事・大学院
工学研究科教授
原 信義 君

2. 寒冷地仕様大入熱溶接用 YP390MPa 級鋼の開発

(まてりあ 53 巻 1 号)



JFE スチール株式会社
スチール研究所
主任研究員
中島 孝一 君



JFE スチール株式会社
スチール研究所
鋼材研究部長
長谷 和邦 君



JFE スチール株式会社
スチール研究所
研究企画部長・理事
遠藤 茂 君



JFE スチール株式会社
西日本製鉄所
主任部員
衛藤 太紀 君



JFE スチール株式会社
西日本製鉄所
主任部員
深井 英明 君

3. 力学特性を傾斜化させたベータチタン合金による人工股関節用ステムの開発

(まてりあ 53 巻 2 号)



ミズホ株式会社
顧問

長谷川 正 君



セイコーインスツル株式会社
ME 技術開発部
課長

小林 智生 君



前・TDF株式会社
生産技術部長

瀬川 勝敬 君



東北大学
金属材料研究所
教授

正橋 直哉 君



東北大学
名誉教授

花田 修治 君

4. 半導体機器ヒートシンク用 Cr-Cu 複合材料「J-C' CREP®」の開発

(まてりあ 53 巻 2 号)



JFE 精密株式会社
取締役

寺尾 星明 君



JFE 精密株式会社
技術部次長

和田 浩 君



JFE スチール株式会社
スチール研究所
主任研究員

小日置 英明 君



JFE スチール株式会社
スチール研究所
主任研究員

太田 裕樹 君



JFE スチール株式会社
スチール研究所
主任研究員

松原 行宏 君

5. 耐応力緩和特性に優れた車載端子用 Cu-Zn 系合金「MNEX®」の開発

(まてりあ 53 巻 2 号)



三菱マテリアル㈱
中央研究所
副主任研究員
森 広行 君



三菱マテリアル㈱
中央研究所
主任研究員
牧 一誠 君



三菱伸銅㈱
技術部副主任
山下大樹 君

6. 溶接部性能に優れたラインパイプ用電縫鋼管マイティーシーム®の開発

(まてりあ 53 巻 3 号)



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
岡部能知 君



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
豊田俊介 君



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
松井 稷 君



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
伊木 聡 君



JFE スチール㈱
東日本製鉄所
主任部員
藪本 哲 君

7. 脱りん脱炭連続処理プロセスの開発

(まてりあ 53 巻 3 号)



新日鐵住金㈱
プロセス研究所
上席主幹研究員
小川雄司 君



愛知工科大学
名誉教授
矢野正孝 君



新日鐵住金㈱
室蘭製鐵所製鋼部
部長
荒井雅之 君



日鉄住金
テックスエンジニア
代表取締役社長
升光法行 君



新日鐵住金㈱
製鋼技術室長
熊倉政宣 君

8. 飽和磁束密度が高く高周波鉄損の低い Si 傾斜磁性材料 JNSF の開発

(まてりあ 53 巻 3 号)



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
平谷多津彦 君



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
尾田善彦 君



JFE スチール㈱
スチール研究所
主任研究員
浪川 操 君



JFE スチール㈱
東日本製鉄所
主任部員
笠井勝司 君



JFE スチール㈱
電磁鋼板営業部
主任部員
二宮弘憲 君

[学術部門] 2名



東北大学大学院工学研究科教授 粉川 博之君

受賞者は、金属材料の溶接・接合ならびに加工熱処理過程の材料組織形成機構の解明と組織制御による特性改善に関する研究で多くの業績をあげてきた。特に、結晶粒界に着目し、粒界工学に基づく粒界性格分布制御による粒界劣化現象抑制と高特性化、ならびに摩擦撹拌接合およびプロセッシング過程における結晶粒微細化機構の解明と諸特性向上に関する研究において顕著な成果をあげている。これらの基礎研究および材料開発を通して金属工学に関する学術の進歩発展に多大な功労があった。



東京大学理事・副学長・生産技術研究所教授 前田 正史君

受賞者は鉄鋼製精錬技術から金属・合金の新規製造法にわたる素材プロセスの研究に取り組み、電子ビーム溶解を利用した各種メタルの精製技術開発や、高温における合金・酸化物の熱力学的測定を行った。近年はレアメタルのリサイクルや低品位石炭の高度利用を対象とし、持続的資源循環を念頭にした研究を行なっている。一方で日本学術会議材料工学委員会の委員長を務めるなど、金属工学の進歩発展および人材育成のために多大な功労があった。

[物性部門]



大阪大学超高压電子顕微鏡センター助教 小林 慶太君

受賞者は宇宙空間を模した低温低圧高エネルギー電子線照射下、あるいはカーボンナノチューブ(CNT)等のナノ空間内部といった極限における物質の構造とその物性を透過電子顕微鏡(TEM)によって明らかにしてきた。主な業績として、高エネルギー電子線照射下における氷のプロトン無秩序相から秩序相への相転移の実験室的時間スケールにおける発現、ならびにCNT内部での物質の特異な相の構造と電子物性を明らかにした事が挙げられる。現在はTEM法ならびに電子分光法による種々の低次元物質の新たな物性の解明に取り組んでおり、今後の更なる進展が期待される。

[組織部門]



東京大学大学院工学系研究科助教 柝木 栄太君

受賞者は、透過型電子顕微鏡法を中心として、セラミックスにおける結晶格子欠陥の構造解析に関する研究に従事してきた。主な業績として、①アルミナにおける種々の転位構造および積層欠陥構造の解明、②アルミナ小角粒界を用いた転位配列制御手法の開発、③クォーツにおける変形双晶の形成・成長過程の動的観察、などが挙げられる。現在は、電子顕微鏡内その場観察法を駆使し、結晶格子欠陥のダイナミクスに関する研究に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される。

[材料化学部門]



名古屋大学大学院工学研究科助教 豊浦 和明君

受賞者は、固体内の原子・イオン移動現象を第一原理計算より解析する独創的な手法を開発し、各種電池材料の設計・探索指針構築に取り組んできた。特に、プロトン伝導性酸化物に関する研究では、結晶構造と伝導機構の相関を明らかにし、結晶中の配位多面体連結構造が高速プロトン伝導発現における重要因子であることを突き止めた。現在は、計算環境のみならず材料合成や伝導度測定を行える実験環境も整え、材料の理論設計から開発に至る一連の研究を自らの手で実践する段階にきており、今後の更なる進展が期待される。

[材料プロセッシング部門]



東京工業大学精密工学研究所助教 Chang, Tso-Fu Mark 君

受賞者は新金属めっきプロセス、特に半導体銅配線やMEMSにおけるナノ金属材料の創製をテーマとして、超臨界CO₂エマルジョンを用いる電気めっき法「超臨界ナノプレーティング(以下SNP)」の開発と反応機構に関する研究を進めている。主な業績としては、(1)SNP法の反応機構の解明、(2)SNP法による銅めっき配線技術の確立、(3)SNP法による金属酸化物の析出手法の開発、などが挙げられる。現在も金属と異種材料とのナノハイブリッド化に取り組んでおり、今後の展開が期待される。



[工業材料部門]

物質・材料研究機構研究員 佐々木 泰 祐 君

受賞者は、SEM, TEM, 3次元アトムプローブを用いた幅広いスケールでの組織解析により得た知見を基に、主に軽金属材料の開発に関する研究を行ってきた。特に、マグネシウム合金に関する研究では、時効析出過程に及ぼす添加元素の影響を解明しながら、著しい時効硬化を示す合金を見出し、その成果を基に既存の展伸材より優れた強度を有する熱処理型展伸合金を開発している。現在は、組織解析技術を駆使し、ネオジム磁石などの組織—特性の関係の解明にも取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される。

第 4 回 日本金属学会まてりあ賞 贈呈式(2 編 2 名) (2014 年 9 月 24 日)

[第 4 回まてりあ論文賞] (1 編 1 名)

1. 粒界の転位源能力に関する原子スケール計算機実験

(まてりあ 50 巻 8 号)



金沢大学理工研究域
機械工学系准教授
下川 智 嗣 君

[第 4 回まてりあ啓発・教育賞] (1 編 1 名)

1. 粒界工学—オーステナイト系ステンレス鋼への適用を例として(I)(II)

(まてりあ 52 巻 1 号, 2 号)



東北大学大学院
工学研究科教授
粉 川 博 之 君



若狭湾エネルギー研究センター所長 中嶋 英雄 君

受賞者は鑄造欠陥と見なされていた微細ガス孔の有効利用に注目し一方向に配列した多数のマイクロ気孔を有するポーラス金属の量産化製法開発、物性研究および応用開発を行い、ポーラス材料学を大きく発展させた。優れた強度特性をはじめ弾性、衝撃吸収性、熱伝導、電気伝導、磁性、吸音性、生体適合性などの特異な諸特性を見出しその発現機構を解明した。さらに、冷媒の圧力損失を低減させ大きな熱伝達率が達成できた、スーパーコンピュータやハイブリッド自動車搭載用の高性能ヒートシンクを開発した。



東北大学大学院工学研究科助教 大森 俊洋 君

受賞者は、合金状態図研究と状態図を利用した材料設計及び組織制御の研究を行ってきた。特に、マルテンサイト変態の熱力学解析や結晶粒成長などの組織制御による形状記憶特性の高性能化に取り組み、フェライト系 Fe-Mn-Al 基合金においては鉄系超弾性合金を実現した。また、Co 基合金の状態図作成と、状態図を利用した超耐熱合金の設計及びその評価を行い、新しい耐熱材料の開発に寄与している。各種構造・機能材料における基礎研究と材料開発において今後のさらなる発展が期待される。



大阪大学大学院工学研究科准教授 垂水 竜一 君

受賞者は、超音波共鳴法を用いた金属・酸化物材料の力学特性評価に取り組んできた。実験研究では、低・高温および高圧下での超音波共鳴計測を実現し、弾性定数の精密計測とその格子力学解析を進めた。一方、理論研究では、レイリー・リッツの線形共鳴振動理論を非線形弾性体へと拡張し、非線形共鳴振動に含まれる新しい振動対称性を発見。またその群構造を同定し、結果の客観的検証も行った。近年は、これらの成果を応用した高次弾性定数計測の基礎理論を構築しており、卓越した業績を挙げつつある。



東北大学原子分子材料科学高等研究機構准教授 平田 秋彦 君

受賞者は透過型電子顕微鏡・電子回折と計算機的手法を併用し、主に非晶質合金の局所構造および結晶化過程に関する研究を系統的に行ってきた。近年の業績として、極微細電子線を用いて行った非晶質合金における多面体局所構造の直接観察が挙げられる。この成果により、これまで観察が困難であった個々の局所構造の特徴や隣接する局所構造間の相関を議論することが可能となっており、今後、非晶質合金の機械・磁気特性、ガラス形成等について更なる理解が得られるものと期待される。



東北大学多元物質科学研究所助教 藤枝 俊君

受賞者は、従来、基礎物性の研究対象であった遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる常磁性から強磁性への磁場誘起1次相転移を、磁気冷凍材料などへの応用研究に展開した。鉄ベース化合物の遍歴電子メタ磁性転移に伴う巨大磁気熱量効果を、水素吸収および希土類元素部分置換による格子体積の変化を利用して、室温を含む広い温度範囲で制御することに成功した。さらに、本化合物の磁気冷凍への応用で障害となる1次転移特有のヒステリシス損失の低減、金属組織の制御および水溶液腐食の抑制の研究でも成果を上げた。

[物性部門] 1 編(2 名)

1. 超高 r 値電析純鉄の変形挙動の解明

(日本金属学会誌 77 卷 9 号)



新日鐵住金株
鉄鋼研究所
主幹研究員
杉浦夏子君



新日鐵住金株
鉄鋼研究所
部長
吉永直樹君

[組織部門] 1 編(5 名)

2. Structural and Compositional Modulation in Transformation of LPSO Structure in $Mg_{97}Zn_1Y_2$ Cast Alloys

(Materials Transactions, Vol. 54, No. 5)



東北大学
金属材料研究所
准教授
木口賢紀君



榊小松製作所
二宮 悠君



アイシン精機株
新見健輔君



東北大学
金属材料研究所
准教授
佐藤和久君



東北大学
金属材料研究所
教授
今野豊彦君

[力学特性部門] 1 編(4 名)

3. Influence of Competition between Intragranular Dislocation Nucleation and Intergranular Slip Transfer on Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals

(Materials Transactions, Vol. 54, No. 9)



日本原子力
研究開発機構
研究員
都留智仁君



東北大学大学院
工学研究科
准教授
青柳吉輝君



日本原子力研究開発機構
燃料・材料工学
ユニット長
加治芳行君



金沢大学
理工研究域機械
工学系准教授
下川智嗣君

[材料化学部門] 1編(3名)

4. Ni合金表面におけるCOガス非解離吸着と溶質元素の表面偏析の関係(メタルダスティング腐食)

(日本金属学会誌 77 卷 6 号)



新日鐵住金㈱
鉄鋼研究所
部長
西山佳孝君



新日鐵住金㈱
先端技術研究所
主幹研究員
土井教史君



新日鐵住金㈱
先端技術研究所
上席主幹研究員
森口晃治君

[材料プロセッシング部門] 1編(2名)

5. Removal of Iron from Titanium Ore through Selective Chlorination Using Magnesium Chloride

(Materials Transactions, Vol. 54, No. 8)



東京大学
生産技術研究所
姜 正信君



東京大学
生産技術研究所
教授
岡部 徹君

[工業材料部門] 2編(7名)

6. Mg-Al-Ca系ダイカスト合金における高温クリープ変形中の転位組織解析

(日本金属学会誌 77 卷 9 号)



東京工業大学大学院
総合理工学研究科
准教授
寺田芳弘君



名古屋大学大学院
工学研究科
教授
村田純教君



東京工業大学
精密工学研究所
教授
里 達雄君

7. **Effect of Carbide Size Distribution on the Impact Toughness of Tempered Martensitic Steels with Two Different Prior Austenite Grain Sizes Evaluated by Instrumented Charpy Test.** (Materials Transactions, Vol. 54, No. 7)



日鉄住金総研㈱
主幹
竹林重人君



新日鐵住金㈱
技術開発本部顧問
潮田浩作君



新日鐵住金㈱
鉄鋼研究所部長
吉永直樹君



大阪大学大学院
基礎工学研究科教授
尾方成信君

第 21 回 日本金属学会若手講演論文賞 贈呈式(3 編 3 名) (2014 年 9 月 24 日)

1. **Mg-Y-Zn 系 LPSO 構造中の積層欠陥への添加元素の偏析挙動の熱力学的解析** (日本金属学会誌 78 巻 3 号)



㈱神戸製鋼所 ○梅林 樹君

九州工業大学生命体工学研究科准教授 飯久保 智君

東北大学多元物質科学研究所教授 大谷 博司君

2. **Twinning Induced Plasticity and Work Hardening Behavior of Aged Cu-Ni-Si Alloy**

(Materials Transactions, Vol. 55, No. 3)



東京工業大学大学院理工学研究科 ○荒木章好君

The University of British Columbia, Dept. of Materials Engineering, Professor Warren J. Poole 君

東京工業大学大学院理工学研究科准教授 小林 郁夫君

東京工業大学精密工学研究所教授 里 達雄君

3. **Fabrication and Catalytic Decoloration Capacity of Nanodendritic Metals** (Materials Transactions, Vol. 55, No. 3)



京都大学大学院エネルギー科学研究科准教授 ○袴田昌高君

京都大学大学院エネルギー科学研究科 松澤 崇之君

京都大学大学院エネルギー科学研究科教授 馬 潤 守君

第12回 World Materials Day Award(日本金属学会)受賞者(2014年9月25日発表)

IOMMMS では、国際連携活動の一環として、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰している。

World Materials Day Award ~ Congratulations!! ~

Winner

「ものづくり教室を通じて学ぶ科学の世界」

作者 茨城大学鋳造クラブ(茨城大学工学部機械工学科) 菅原 篤史君

部門賞 第1部門(2件)：社会における材料の重要性を示すホームページ

「水素透過金属膜ってなに？」

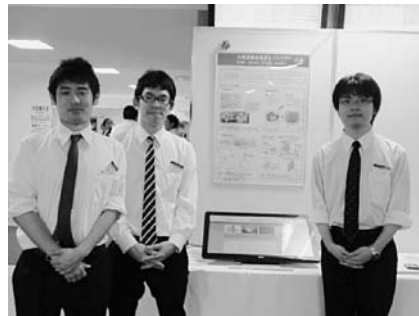
作者 名古屋大学大学院工学研究科 鈴木 飛鳥君 中村 祐貴君 森本 慎平君

「社会を支える鉄鋼材料の紹介と自己学習に有用なウェブコンテンツ “The Steel World Collection”」

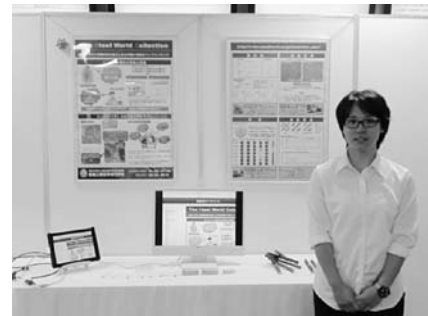
作者 鈴鹿工業高等専門学校 専攻科 応用物質工学専攻 恒川 弥佑君 松下 和樹君
材料工学科 加納 朱杜君 櫻林 薫君



Winner 茨城大学鋳造クラブ



第1部門賞 名古屋大学大学院工学研究科



第1部門賞 鈴鹿工業高等専門学校



◇日本金属学会秋賞の概要◇ (英語表記はホームページ：[表彰関係](#) ご覧下さい)

学術貢献賞	各地域において金属学または金属工業に関する学術または技術の進歩発達に功労があった方に授賞する。
技術開発賞	まてりあ“新技術・新製品”の著者で、創意あふれる開発研究を推奨する目的で、金属工学ならびにこれに関連する新技術・新製品などの独創的な技術開発に携わった技術者に対して授賞する。
功労賞	日本金属学会賞に準ずる賞で、金属学または金属工学に関する学術または技術の進歩発展に功労があった方で、5月末時点で 45歳以上 の各組織における定年までの方に授賞する。 部門：学術部門 技術部門
奨励賞	金属材料工学ならびに関連分野で卓越した業績を挙げつつある5月末時点で 33歳以下 の次世代を託する優れた若手研究者(工業技術部門は企業の研究者または技術者)に授賞する。 部門：物性，組織，力学特性，材料化学，材料プロセッシング，工業材料，工業技術
まてりあ論文賞	日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した論文で、学術または科学技術上優秀で且つ金属及びその周辺材料に係る分野の進歩発展に顕著な貢献をした論文に対し授賞する。
まてりあ啓発・教育賞	日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した記事で、まてりあ記事の特徴を活かし、金属及びその周辺材料に係る啓発や教育に顕著な貢献をした記事に対し授賞する。
村上記念賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野における先駆的研究および開発に格段の功績を挙げた方に授賞する。
村上奨励賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野で卓越した業績をあげつつある5月末時点で 40歳以下 の若手研究者に授賞する。
論文賞	前年1ヵ年の会誌または欧文誌に掲載された論文の中から特に優秀な論文に対して授賞する。 部門：物性，組織，力学特性，材料化学，材料プロセッシング，工業材料
若手講演論文賞	35歳以下 の春秋一般講演発表者で、会誌または Materials Transactions に掲載された学術上または技術上特に優秀な論文に対して授賞する。

『バイオマテリアル研究の最前線』

—2014年10月発行—



- ◆ 日本発の最新バイオマテリアル研究がこの一冊に濃縮！
- ◆ 金属系バイオマテリアルを中心にセラミックス系，高分子系，細胞，計算機シミュレーションまで広くカバー！
- ◆ 手元には非置いておきたい渾身の一冊！

成島尚之・中野貴由編

版型・頁 A4判 約300頁

定価 (5,900円+税)国内送料 700円

発行 公益社団法人日本金属学会

日進月歩のバイオマテリアル研究を行うには，学問分野や研究領域を越えた広く深い理解が必要である．そのため研究の最前線を理解することは必ずしも容易ではない．本書は2000年以降の日本発の最先端・最重要研究である116報の原著論文と9冊の書籍を取り上げ，83名の新進気鋭の研究者の手で，それぞれのエッセンスを2ページに凝縮し，その後の進展も踏まえつつ解説することでバイオマテリアル研究のバイブルとした．

本書は，(第1章)総合書にみるバイオマテリアル研究の基礎と最前線，(第2章)チタン系バイオマテリアル研究の最前線，(第3章)コバルト・クロム系バイオマテリアル研究の最前線，(第4章)その他の金属系バイオマテリアル研究の最前線，(第5章)セラミックス系・高分子系バイオマテリアル研究の最前線，(第6章)表面処理・形状制御研究の最前線，(第7章)骨組織・骨組織再生研究の最前線，(第8章)細胞ならびに細胞外基質制御研究の最前線，(第9章)バイオマテリアルならびに生体組織への計算機シミュレーション研究の最前線，により構成されている．初心者から専門家まで教科書・参考書として幅広く活用できるおすすめの一冊となっている．

申込方法：書名，部数，送本先，氏名を明記の上，E-mailまたはFAXにてお申し込み下さい．代金は送本時に請求させていただきます．

申込・問合せ先：〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

公益社団法人日本金属学会 企画・会員サービスグループ

TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: ordering@jim.or.jp

「バイオマテリアル研究の最前線」申込書

お名前	
会員番号(会員の方のみ)	
送付先住所/所属機関	〒
TEL/FAX	
メールアドレス	
ご購入冊数	冊

企画にあたって

田中俊一郎*

わが国が得意としてきた「ものづくり」技術は、2014年度ノーベル物理学賞に輝いた赤崎 勇・天野 浩・中村修二諸先生の青色 LED 開発秘話にもあるように、斬新な発想と幾多の困難を克服する推進力で発展し続けてきた。しかし市場レベルでみると発展途上国の台頭ゆえに、必ずしもトップを走っているとはいえないのが現状で、次の世代を見据えた新たな視点でのものづくり技術の開発研究が求められてきた。また素材の生産設備はチャンバー内で温度・圧力を調節しながら反応させるエネルギー消費型であることが多く、東日本大震災以降原子力発電が停止している昨今では省エネルギー型生産手法も開発要素となっている。材料的には低コスト・低環境負荷、脱レアメタルが必須である。

こうした背景にあつて、筆者らは従来材料中の格子欠陥研究や表面改質に用いられてきた電子線やイオンを keV 級に制御しながら固体に集束照射するとナノ粒子の誘起と操作ができることを見出した。照射空間では原子規模の活性化と励起過程によりボトムアップの特異反応が誘起されることに着目して「励起反応場」と定義し、各種ナノ・マイクロ構造体創成の基礎研究を現在まで行ってきた。図1には「励起反応場」の概念と創成される多次元ナノ材料および考えられる応用展開を示す。その後学会発表や論文で、電子線やイオン、γ線、レーザー、超音波などの照射や、制限された空間での化学反応場を活用してナノ材料創成を始めた研究者が複数いることを知り参集を呼びかけた。筆者が代表世話人となって、2009年3月日本金属学会に「励起反応場研究会」を設立、年会併設の形で研究会を年2回開催し、励起反応場での多次元ナノ材料形成機構説明、発現特性、操作性などを議論しながら2014年9月までに11回を積み重ねるに至った(2011.3月には東日本大震災で中止)。

研究会では基調講演総数28件、一般講演総数134件、ポスターその他7件、合計169件を数えるに至り、2015年2月を持って終了するにあつて、励起反応場の特徴と材料創成、特異な諸特性、将来展望・課題などを小特集として総括する。本小特集では励起反応場研究会にて積極的にご発表いただいた代表的な研究者の方々に研究成果の執筆をお願いし「励起反応場を用いた多次元ナノ材料創成」と題する6年間のまとめを行った。励起反応場別に、イオン照射では田中および関 修平先生のグループ、電子線照射では保田英洋

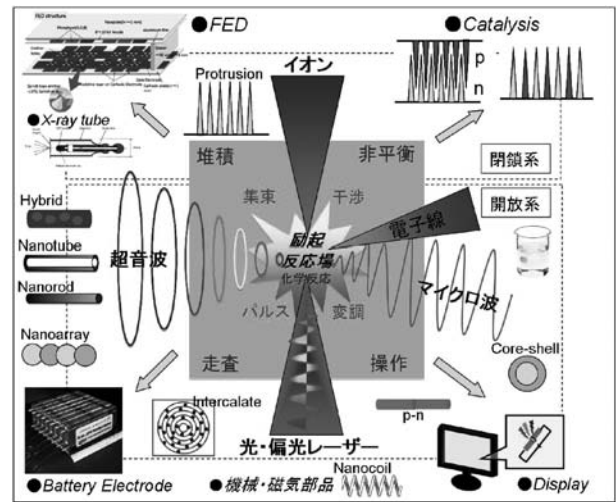


図1 「励起反応場」の概念と創成される多次元ナノ材料および考えられる応用展開。

先生および山本孝夫先生のグループ、レーザー照射では中村貴宏・佐藤俊一先生、広義の光照射では谷本久典先生、超音波・マイクロ波照射では林 大和先生、化学反応場では関野徹先生の8報からなる。

励起反応場における今後の課題は、反応場の複合化、デバイス化に必須の3次元ナノ・マイクロ構造体創成、開放イオン系・電子線照射での大面積・量産技術、特異高機能物理・化学特性の安定化などであるが、わが国固有の新しいものづくり技術の確立のため産学官の結果が必須となろう。



田中俊一郎

- ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
- 1980年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程修了, 工学博士
- 1980年 東京芝浦電気㈱(現東芝)
- 1993年 新技術事業団(現科学技術振興機構)ERATO「田中固体融合プロジェクト」総括責任者
- 1999年 東京大学大学院工学系研究科客員教授
- 2002年 名古屋工業大学工学部教授
- 2005年7月から現職
- 1999年 日本金属学会功績賞, 2000年 井上學術賞, 2012年 日本金属学会学術貢献賞, 2014年 文部科学大臣表彰科学技術賞研究部門

専門分野: 界面制御工学, 材料界面機能学, 局所応力・歪計測学
 ◎セラミックス・金属接合技術開発, 固体融合素過程の科学, 電子線・イオン励起反応場でのナノ・マイクロ構造体創成研究, 微小域応力テンソル実測研究などに従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

* 東北大学教授; 多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
 Multidimensional Nano/Micromaterials Grown in the Excited Reaction Fields; Shun-ichiro Tanaka (Tohoku University, Sendai)
 Keywords: excited reaction fields, bottom-up growth, nano/micromaterials, 3D nanostructure
 2014年10月10日受理[doi:10.2320/materia.53.515]

keV 級イオン励起反応場での ナノ・マイクロ材料創成

田中 俊一郎*

1. はじめに

イオンと物質の相互作用は加速エネルギーにより概ね決まる。イオン種にもよるが 1–10 eV では「付着」、keV 級では「スパッタリング」、MeV 級では「イオン注入」「照射損傷」という異なった現象が固体表面で起こる。MeV 級単一イオン飛程内での現象は関らの論文で述べるが、ここでは keV 級イオン照射励起反応場での構造体創成に関して最近の研究をまとめる。

イオン⁽¹⁾と金属の相互作用に関する研究は意外に古く 1942年に遡る。Guntherschulze と Tollmien⁽²⁾はカソード金属材料の開発を目的として、数百 V のガスイオン照射で表面に生成した円錐状構造物を光学的手法で検出している。その後円錐状構造体の生成機構に関して様々な論文が出された。スパッタリング率の低い不純物が残ったとする Stewart と Thompson の説⁽³⁾に基づき Seed 物質をあえて供給しながら成長させる研究の流れが Wehner⁽⁴⁾および Okuyama らのグループ⁽⁵⁾⁽⁶⁾で盛んに行われた。これはいわゆる Top-Down と Bottom-Up 成長が同時に起こると考えられ突起体の成長制御に有効な方法である。Okuyama らの研究は Tanemura らに引き継がれており、Si nanorod⁽⁷⁾や C nanofiber⁽⁸⁾の成長を報告している。

2. Ar イオン照射により生成した Cu ナノ・マイクロ突起体

田中らは 2002 年頃から Penning 型イオン源からの Ar イオン束を Cu 表面に照射することにより円錐状突起体を形成してきた。図 1 は加速電圧 5–9 kV で得られる直径 3 mm 程度の Ar イオン束であり、基本的には透過型電子顕微鏡 (TEM) 試料を得るためのイオン Milling 装置を転用している。Miwa と Tanaka は 2004 年、透過型電子顕微鏡用試料を保持する圧延積層した Cu の壁面に図 1 の Ar イオン照射を 5 kV で 600 秒行ったところ図 2 に示す突起体が生成した⁽⁹⁾。照射対象は高純度 Cu であり今まで唱えられてきた Seed が

ない状態で Bottom-up 成長したと考えられる。このような照射系は、もともと Xu と Tanaka が圧延積層体壁への電子線照射で断面形状を「転写」することを目的として創始したもので Pt 転写が典型例である⁽¹⁰⁾。また Jang と Tanaka は Ar イオン転写した Cu ナノ粒子にイオン照射して Cu₃N を得ている⁽¹¹⁾。電子線を Ar イオンに変えても転写ができる



図 1 Penning 型イオン源から得られる直径約 3 mm の Ar イオン束。中間部分に試料を設置し照射する。

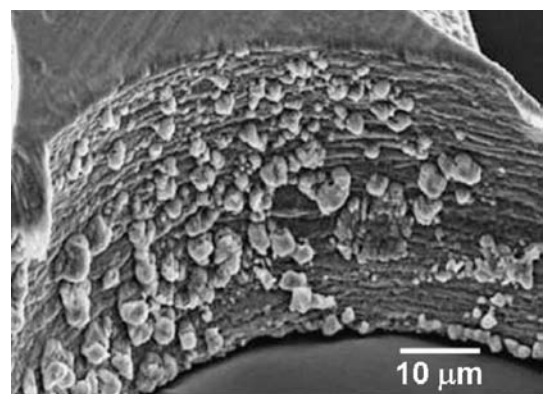


図 2 圧延積層した Cu 断面に Ar イオン照射を行ったときに成長した Cu 突起体⁽⁹⁾。

* 東北大学教授；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Nano/Micromaterial Grown in the Excited Reaction Field of keV Ion Irradiation; Shun-Ichiro Tanaka (Tohoku University, Sendai)
Keywords: excited reaction fields, Ar ion irradiation, bottom-up growth, microprotrusion, nanomaterials
2014年10月2日受理[doi:10.2320/materia.53.516]

だけでなく、突起体の生成まで誘起した。突起体は TEM-EDS 解析により純 Cu である。強加工した Cu 圧延板への照射でも同様の突起体が成長するが、焼鈍材では生成しにくい。また基板の加熱は必要なく照射条件によっては数十度の上昇はある。

3. Ar イオン照射により生成した Cu₂O ナノ・マイクロ突起体

Cu を酸化してから Ar イオン照射した場合には特異な現

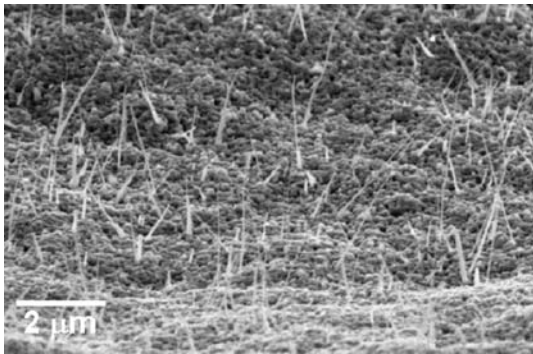


図3 圧延積層した Cu 板を 375°C 10 分酸化したときに形成される CuO ウィスカー⁽¹²⁾。

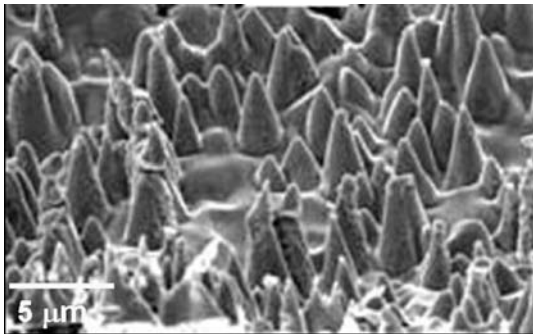


図4 Cu を酸化して得られた図3の CuO ウィスカーに Ar イオン 9 kV, 20 分照射したときに成長する Cu₂O 円錐状突起体⁽¹²⁾。

象が起こる。Cu-O 系状態図から 375°C 以上の加熱で CuO が生成するが図3のような針状のウィスカーである。Ar 照射をすると CuO を核として図4の円錐状突起が照射方向に伸びていく⁽¹²⁾。いわば CuO ウィスカーが Seed となって核生成・成長していく様式となり、酸化なしの図2より先鋭である。微小角入射 X 線回折により Cu₂O であることが判明しており成長方向は<110>である⁽¹³⁾。

Ar イオン照射の励起反応場で成長する構造体の特徴は⁽¹²⁾、図5、6から

- ① Ar イオン照射条件で突起体形状、高さ、直径、数密度などが自由に制御できる。
- ② 成長方向は Ar イオン源である。

4. Ar イオン照射による突起体成長機構

Ar イオン照射で創成される Cu₂O 突起体の成長様式を図4-6で精査した結果、成長機構を図7のように推定することができる。

更に他の金属への Ar イオン照射結果を総合すると次のような結論に至る。

- (1) 核生成——Seed が存在する場合：CuO ウィスカーな

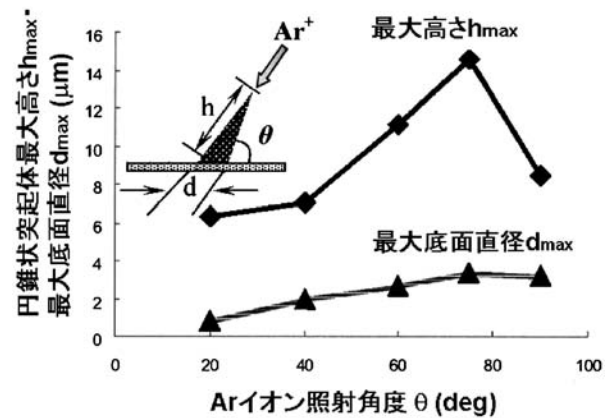


図5 Cu₂O 円錐状突起体の高さおよび底面直径の Ar イオン照射角度依存性⁽¹²⁾。Cu を酸化後、Ar イオンを 9 kV, 20 分照射。

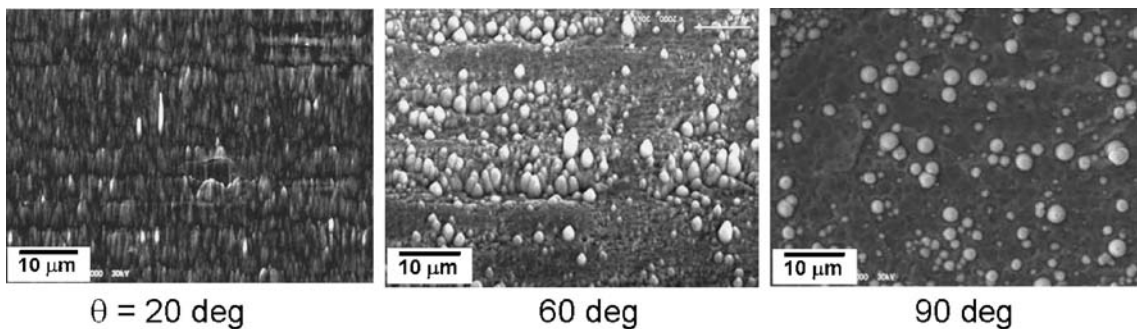


図6 Ar イオン照射を紙面上方 20, 60, 90 度から行ったときに成長する Cu₂O 円錐状突起体を基板に 90 度方向から観察した図⁽¹²⁾。Ar イオン源方向に成長する円錐状突起体が確認できる。

どが核生成点となる。Seedがない場合：圧延などで蓄積された歪の解放と直接関係することが筆者の応力テンソル変化実測で明らかになっている。

(2) 成長支配因子——keV級 Ar イオンでスパッタされた表面原子が表面拡散する過程が支配的と考えられる。主要金属のスパッタ効率を Yamamura の式⁽¹⁴⁾に従って計算した例を図8に示す。表面から原子が離脱するときの閾値エネルギーが大きく関係し、keV領域でのスパッタ率は $Zn > Ag > Pb > Au > Cu > Pd > Pt > \dots$ となる。表面拡散の活性化エネルギーは体拡散の活性化エネルギーの50%と考えられ、物性表⁽¹⁵⁾からスパッタ閾値と相関付けると図9のようになり、両者には直線関係が認められる。図中丸印は Ar イオン照射で何らかの突起体が成長した金属である。

(3) 雰囲気との反応——突起体が成長する間に残留ガス原子と反応する場合、化合物を形成する。Cu原子の場合酸素と結合してCu₂Oとなる。

(4) イオン源への配向——突起先端での charge-up がイ

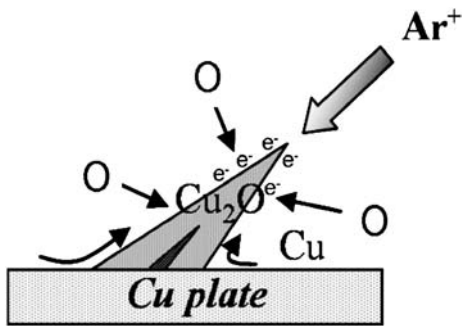


図7 Cu酸化後に Ar イオン照射したときの Cu₂O 突起体成長機構のモデル図⁽¹²⁾。

オン源と引き合うというモデルが説明しやすい。

5. おわりに

keV 級のイオン照射による励起反応場を積極的に使ってナノ・マイクロ突起状構造体を創成する試みを主として Cu 系での事例を紹介してきた。励起反応場で形成された突起状構造体は形状や非平衡相由来の様々な特異的物理・化学・光学的特性を示すことが期待され、それに基づく応用展開も拡大していくであろう。希少資源代替や新規デバイスへの適用可能性が見えたものもあり、産業界での活用を期待したい。今後の課題は、3次元形状の創りこみ、大面積化、大気中イ

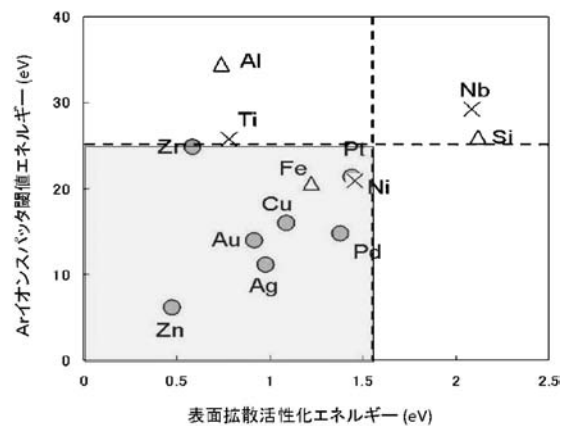


図9 Ar イオンが照射されたときのスパッタ閾値エネルギーと元素の表面拡散活性化エネルギーの相関。両者には直線関係が認められる。図中丸印は Ar イオン照射で突起構造体が成長した金属である。

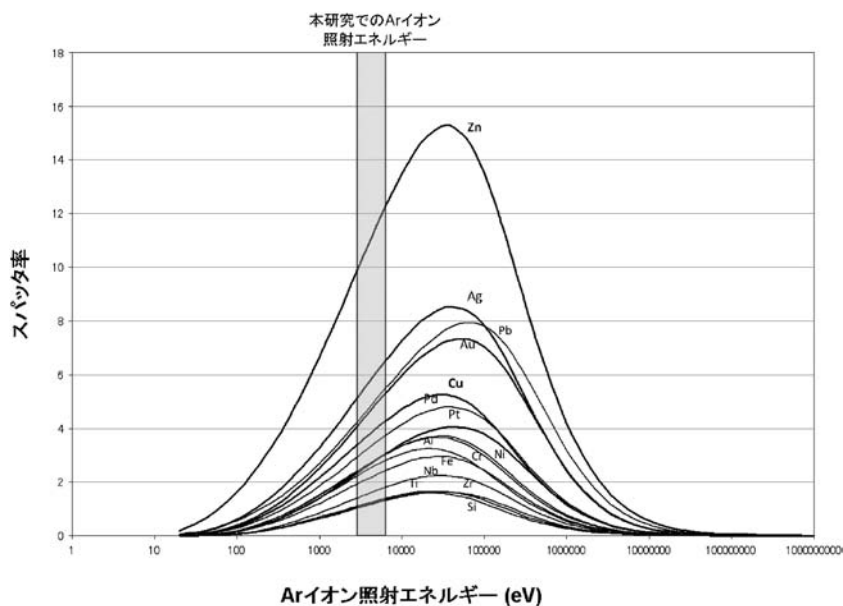


図8 Ar イオンが照射されたときの元素のスパッタ率。加速電圧がそのまま照射エネルギーとなると仮定したとき keV 級 Ar イオン照射領域を灰色で示してある。

オン照射によるインプロセス化, 耐久性などが山積しており, 産官学の連携が必要と考える。

本稿で紹介した研究には, 佃論志助教, 名古屋工業大学大学院生三輪紘敬氏, 三木善揮氏, 卒研究生小川秀明氏, 岩沙好実氏, 東北大学大学院生田中宏幸氏, 小田省吾氏, 生天目美帆さん, 千葉雅樹氏, 阿部龍太郎氏, 太齋貴文氏, 沼澤昂志氏が協力してくれました。ここに感謝します。

文 献

- (1) 田中俊一郎: 金属, **83**(2014), 853-858.
- (2) A. Guntherschulze and W. Tollmien: Z. Phys., **119**(1942), 685-695.
- (3) A. D. G.. Stewart and M. W. Thompson: J. Mater. Sci., **4**(1969), 56.
- (4) G. K. Wehner: Appl. Phys. Lett., **43**(1983), 366-367.
- (5) S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: J. Vac. Sci. Technol., **A6**(1988), 217-222.
- (6) Y. Fujimoto, M. Nozu and F. Okuyama: J. Appl. Phys., **77**(1995), 2725-2734.
- (7) M. Tanemura, H. Hatano, M. Kitazawa, J. Tanaka, T. Okita, S. P. Lau, H. Y. Yang, S. F. Yu, L. Huang, L. Miao and S. Tanemura: Surf. Sci., **600**(2006), 3663-3667.
- (8) M. Tanemura, T. Okita, H. Yamauchi, S. Tanemura and R. Morishima: Appl. Phys. Lett., **84**(2004), 3831-3833.
- (9) H. Miwa and S.-I. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan, **112**(2004), S924-S926.
- (10) B.-S. Xu and S.-I. Tanaka: Scripta Mater., **44**(2001), 2051-2054.
- (11) Ki-Wan Jang and S.-I. Tanaka: Advanced Mater. Research, **11-12**(2006), 567-570.
- (12) H. Tanaka and S.-I. Tanaka: Mater. Sci. Forum, **558-559**(2007), 1359-1362.
- (13) S. Oda, H. Tanaka and S.-I. Tanaka: Mater. Sci. Forum, **638-642**(2010), 1784-1789.
- (14) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: At. Data Nucl. Data Tables, **31**(1984).
- (15) 金属データブック: 日本金属学会編, 丸善, (1984).



田中俊一郎

★★

1980年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程修了, 工学博士
 1980年 東京芝浦電気(現パナソニック)
 1993年 新技術事業団(現科学技術振興機構)ERATO「田中固体融合プロジェクト」総括責任者
 1999年 東京大学大学院工学系研究科客員教授
 2002年 名古屋工業大学工学部教授
 2005年7月から現職
 1999年 日本金属学会功績賞, 2000年 井上學術賞, 2012年 日本金属学会學術貢献賞, 2014年 文部科学大臣表彰科学技術賞研究部門

専門分野: 界面制御工学, 材料界面機能学, 局所応力・歪計測学
 ©セラミックス・金属接合技術開発, 固体融合素過程の科学, 電子線・イオン励起反応場でのナノ・マイクロ構造体創成研究, 微小域応力テンソル実測研究などに従事。

★★

単一粒子反応場を用いたナノ材料創成

関 修平* 佃 諭志¹⁾* 田中俊一郎²⁾* 杉本正樹^{***}

1. はじめに

機能性微細構造の形成において、Top-Down型微細加工技術とBottom-Up型自己集合技術の連携の重要性が叫ばれて久しい。リソグラフィー技術に代表される半導体超微細加工の分野においても、Direct Self Assembly (DSA)技術開発の波は確実に押し寄せており、従来型の光リソグラフィーを一定の微細構造を有するプラットフォームとし、その先の最微細構造形成のための核技術となることが期待されている⁽¹⁾。最小20~30 nm程度(素子としては100 nmレベルであるが)の微細構造の2次元あるいは部分的に3次元の集積が進む中、従来型のTop-Down型加工手法の問題点の多くは、面内集積を進めるあまりに、微細構造の空間スケール、特にアスペクト比の限界に由来するものが多い。

自然界に存在する機能性界面の多くは、このアスペクト比の観点において、従来型のTop-Down型加工の限界をはるかに凌駕し、かつ高集積化を同時に達成しており、これは、蓮の葉の超撥水性や、ヤモリ、さらに細菌(直径3~10 nm, 長さ0.2~2 μmの高アスペクト比繊毛によるアクチュエータ動作)⁽²⁾⁻⁽⁶⁾などの例を紐解くまでもなく、明快な「自然微細構造形成プロセスの優位性」である。このような微細構造を有することによる生物の機能発現を模倣して、均一かつ精密にサイズ制御されたナノ・マイクロ構造の大面積形成がこれまで多く試みられている⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。例えば東北大学の下村らによるハニカム状構造の超撥水性⁽⁸⁾、Manchester大学のAndre Geimらによる密集剛毛を有する表面の吸着性⁽⁹⁾などが挙げられる。

一方でアクチュエータとして機能する微細構造の模倣はマイクロサイズのものに留まっており、均一なナノアクチュエータ形成は困難とされてきた。これは力学機能の利用において、高アスペクト比かつ柔軟性・強度(強じんであること)も

両立が必要であったことによる⁽¹¹⁾。我々はこれまで、一つの粒子(Os^{30+} などの単一イオン)が起こす架橋反応を利用して、均一な一次元ナノ構造体(1-D ナノゲル)を大面積・均一に形成することに成功している⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。この単一粒子ナノ加工法(Single Particle Nano-fabrication Technique (SPNT))(図1)は、これ以上分けることのできない、たった一つの粒子から一本の1-D ナノゲルを形成する手法である。高分子架橋反応の誘導を、外部入射する粒子に担わせるために、Top-Down型の加工と捉えられがちであるが、構造形成のための高分子架橋反応点の分布・サイズ・反応効率はずべてターゲット材料により決定されるため、形成機構はむしろBottom-Up型に近い。単一粒子による反応であるため、微細加工のための「集束」という概念がそもそも存在せず、本質的に「世界で最も細いビーム」と捉えることできる。また、「集束」しなければそもそも「散逸」も存在しないため、「一つの粒子はどこまで進んでも一つの粒子」である。これは、SPNT法によって超高アスペクト比を示す材料形成に最適であること示唆している。1-D ナノゲルの長さは粒子の通過距離である高分子膜の膜厚に一致し、太さは架橋

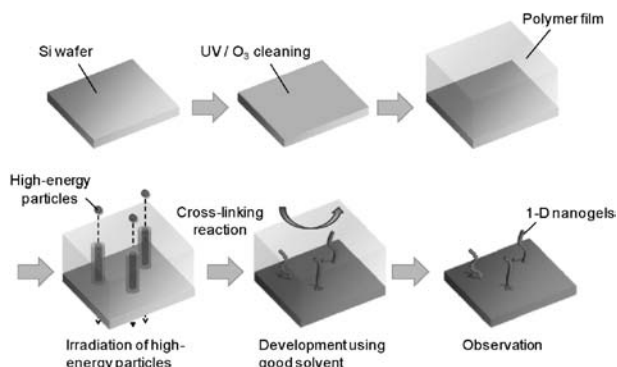


図1 単一粒子ナノ加工法による1-D ナノゲルの形成過程。

* 大阪大学大学院工学研究科教授; 応用化学専攻

** 東北大学多元物質科学研究所; 1)助教 2)教授(〒980-8577 仙台市片平 2-1-1)

*** 日本原子力研究開発機構; 副主任研究員

Formation of 1-D Nano-materials by Single Particle Nano-fabrication Technique; Shu Seki*, Satoshi Tsukuda**, Shun-Ichiro Tanaka** and Masaki Sugimoto*** (*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. **Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. ***Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Takasaki)

Keywords: single nanoparticle fabrication technique, 1-d nanogel, protein, Enzyme-degradable, hybrid, metal nano-particle

2014年6月10日受理[doi:10.2320/materia.53.520]

反応効率・分子量(材料依存)・エネルギー付与①密度(入射粒子依存)によりほぼ完全に制御されるため、高い均一性を担保し得る。また、1-D ナノゲルの数は照射した粒子数と一致するために、入射粒子の数によって1-D ナノゲルの面積密度を自由に制御できる。SPNTの最大の特徴は、架橋することのできる分子であればどんな分子でもナノ構造化できることである。一般的なナノ構造体形成手法で必要とされる自己集合性のための高度な分子設計への要求に対し、SPNTに必要な条件は架橋反応を起こすことだけである。本研究では、このようなMeV級高エネルギー荷電粒子が物質中を通過した際に生み出される「励起反応場」を直接化学反応に転じることによって可能となった、いわば「究極に小さい」、低次元ナノ構造体の形成について論じてみたい。

2. 生体適合性高分子1-D ナノゲルの形成

生体高分子の一種として知られるタンパク質は、単純なアミノ酸を繰り返す構造をもち、生体内で要求される複雑な機能を発現させている。一方で単純な構造のため、タンパク質を任意に配列・集合させることは困難である。そこで、タンパク質を複雑な化学・遺伝子学的な手法を用いることなくナノ構造化することができれば医学・生理学分野において多くの知見を得ることが期待できる。本項では複雑な操作、添加剤を一切用いずタンパク質のみから構成されるタンパク質ナノ構造体形成を目的とし、SPNTによる一次元タンパク質ナノ構造体の形成、およびナノ構造体の内部構造、表面上の機能性タンパク質の活性評価について紹介してみたい。

SPNTを用いて人由来血清アルブミン(human serum albumin, HSA)からナノ構造体形成を試みた結果、1-D ナノゲルのAFM画像が観察された。さらに、HSA以外のタンパク質、牛由来血清アルブミン(bovine serum albumin: BSA)、卵白アルブミン、アビジンからも同様に1-D ナノゲルの形成が確認された(図2)。この結果からSPNTは合成高分子だけでなく様々なタンパク質をベースとするナノ構造体形成が可能であることを明らかにした。SPNTで形成される1-D ナノゲルのサイズ、特に断面半径はターゲットとなる高分子材料の架橋効率に依存することが確認されており、詳細

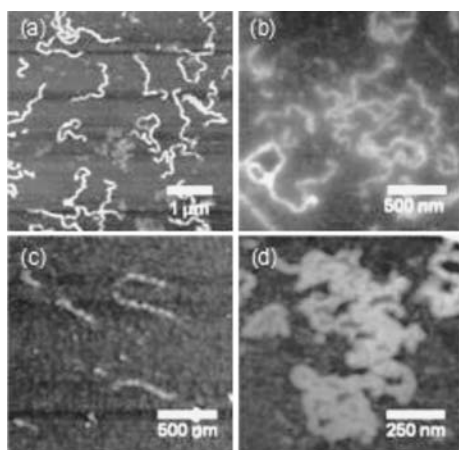


図2 タンパク質1-D ナノゲル(a) HSA, (b) BSA, (c) ovalbumin, (d) avidinのAFM像。

な理論モデルの提案をすでに行っている⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾。そこでBSAの架橋効率を算出し、タンパク質がSPNTを利用したナノ構造体形成の優れたベース材料になりうるかの評価を行った。形成された1-D ナノゲルは基板上で表面相互作用により変形していることから、楕円変形モデルを適用し断面半径: 12 nmを得た。BSAの放射線照射に対する架橋効率 $G(x)$ は $1.2(100 \text{ eV})^{-1}$ と算出され、これは高い架橋効率を示すことが知られているポリ(4-プロモスチレン)が示す $0.3-1.2(100 \text{ eV})^{-1}$ に匹敵している⁽¹⁷⁾。

形成される1-D ナノゲルの数密度は入射粒子数によってコントロールされる。照射線量を 1.0×10^8 , 3.0×10^8 , $5.0 \times 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$ と制御し、形成されるタンパク1-D ナノゲルの数密度の比較を行った。AFM観察より $1.0 \times 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$ の照射線量を示すサンプルからは、23個のナノ構造体を確認され、照射線量から計算される $25 \mu\text{m}^2$ あたりの25個とはほぼ一致した(図3(a))。同様に他のサンプルからもそれぞれの照射線量に対応した表面数密度の1-D ナノゲルが確認された(図3(b),(c))。この結果から照射線量により構造体の数密度の制御が可能であり、ナノ構造体の基板との一端固定が有効に作用していることが確認された。さて、SPNTにより形成された1-D ナノゲルの内部構造はどのように変質しているかについて、酵素反応によるタンパクナノ構造体の加水分解反応の適用を試みた。酵素反応にはアミノ酸の一種であるリジン・アルギニン残基のC末端側のペプチド結合を選択的に切断するトリプシンを用いた。反応時間の経過とともにナノ構造体の断片化が進行し、酵素反応開始20分後ではナノ構造体は完全に消失した(図4)。これは、SPNTで形成されるタンパクナノ構造体はタンパク質の基本構造であるペプチド結合を保持した状態でナノ構造化していることを示唆している。

SPNTにより形成されるタンパク質1-D ナノゲルの表面活性評価について以下の検証を行った。蛋白質分子であるアビジンはビオチン分子と高い相互作用($K_d \approx 10^{-15} \text{ M}$)を示す

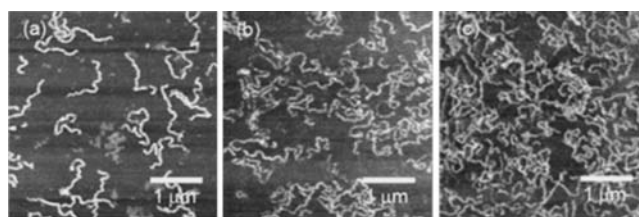


図3 HAS 1-D ナノゲルのAFM像。HAS 薄膜(膜厚1200 nm)に490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ビームを(a) 1.0×10^8 , (b) 3.0×10^8 , (c) $5.0 \times 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$ の線量で照射し作製した。

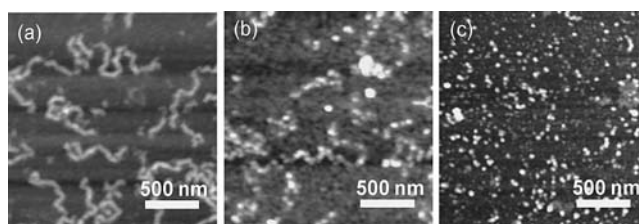


図4 HAS 1-D ナノゲルの加水分解過程。

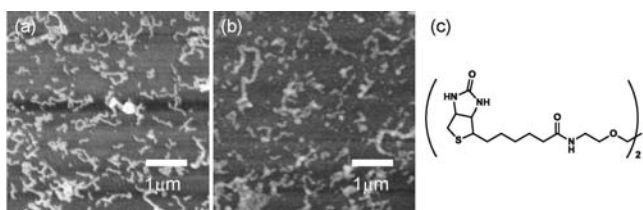


図5 (a) HAS-Avidin 1-D ナノゲルの AFM 像. 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ビームを $3.0 \times 10^8 \text{ ions cm}^{-2}$ 照射して形成した. (b) Dibiotinyl linker と avidin 溶液に交互に 3 回浸漬後の HAS-Avidin 1-D ナノゲル. (c) Dibiotinyl linker の化学構造.

ことが知られている. アビジン由来のナノ構造体形成後, 両末端にビオチン分子を持つリンカー化合物(図5(c))を利用し, アビジンとリンカー化合物溶液に交互に浸漬した場合に生じるナノ構造体の断面半径の変化を確認した. 操作を3回繰り返した場合, 構造体の一部に断面半径が修飾前の1.4倍に達する 20 nm のナノ構造体が確認された(図5(b)). この結果から, SPNT では, ビオチン-アビジンの相互作用といった単純タンパク質機能であれば十分に保持したまま構造体を形成可能であることを明らかとした. これらの反応を用いたナノ構造体の表面機能化の過程において, 決まった種類の酵素を, 決まった量だけ固定することにも成功し, 将来の薬剤放出材料としての応用に期待がされている(18)-(21).

3. 金属ナノ粒子-高分子ハイブリッドナノワイヤーの形成

SPNT を利用することにより, 精密にサイズ制御された導電性, 光学特性, 外場刺激応答性などを有する1次元ナノ構造体を容易に作製することが可能である(13)(22). 本項では, 上記手法で形成した高分子1次元ナノ構造体に無機粒子を融合させることにより, 高分子単体では発現が困難である機能の付与, また高分子が有する特性と無機粒子の特性を融合させた新規機能発現を目指し, 高分子に金属塩を混ぜ込んだ複合膜より直接ハイブリッド化する粒子内包型と, 高分子ナノワイヤー形成後, 表面に粒子を析出させる表面修飾型の2種のハイブリッド化手法について紹介する(図6).

(1) 粒子内包型ハイブリッド化

ポリヒドロキシスチレン(PHS)と金ナノ粒子の前駆体となる HAuCl_4 の共溶解液より作製した PHS/Au 複合膜へ SPNT を適用した. 単一粒子飛跡に沿ったエネルギー付与場において, 高分子の架橋反応と還元反応が同時に引き起こされることにより, 金ナノ粒子を内部に取り込んだ PHS とのハイブリッドナノワイヤーの形成が確認された(図7). TEM 像より内部に固定化された金ナノ粒子も観察され, ナノワイヤー内部の架橋3次元ネットワーク構造がナノ粒子を強く束縛していることが示唆される. また, 内包する金ナノ粒子のサイズ, 粒子数は, 薄膜形成時の HAuCl_4 の添加量に依存して増加する. 一方で, HAuCl_4 の添加量は, ハイブリッドナノワイヤーの形状, 特にワイヤー径に影響をおよぼ

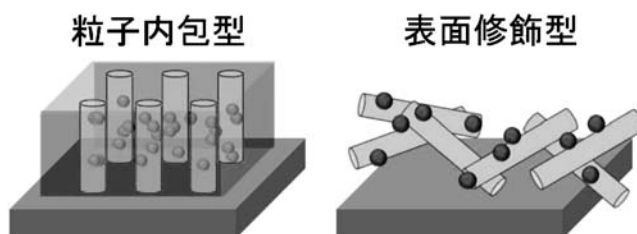


図6 SPNT を基盤としたハイブリッド化手法.

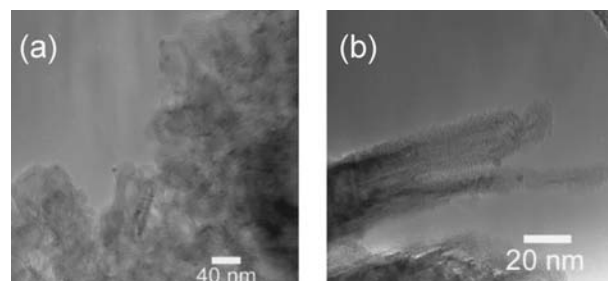


図7 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ビーム照射により形成された Au ナノ粒子を内包した PHS ナノワイヤーの TEM 像(a)ワイヤー凝集状態, (b)単離状態(Au ナノ粒子内包).

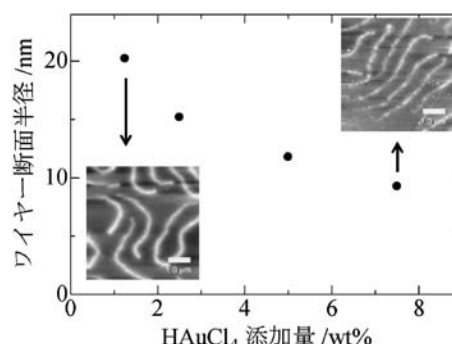


図8 PVP/Au ハイブリッドナノワイヤー形成における塩化金酸添加量対するワイヤー径依存性.

す. ポリビニルピロリドン(PVP)と金ナノ粒子のハイブリッドワイヤーを例に挙げると, HAuCl_4 の添加量の増加に従い, ワイヤー断面半径が減少した(図8). 形状も HAuCl_4 添加量が 1.25 wt% の場合は, 連続的な形状を保持しているが, 7.5 wt% においては部分的な切断が生じ, 不連続な形状として AFM で観察された. SPNT においては, 単一粒子により付与された局所的なエネルギー反応場で架橋反応が引きこされるため, ワイヤーの断面半径は, イオン種のエネルギー, 高分子の架橋効率, 分子量に強く依存する(14)(15)(22). 入射粒子の飛跡を中心とした局所領域には, 付与されたエネルギーによりラジカルを含む中間活性種が高密度に生成する. これら中間活性種は, PVP 同士の架橋反応を引き起こし, 架橋点を形成するが, 金属イオンが存在する有機無機複合膜中では, 生じた中間活性種が金属イオンの還元に使われる分, PVP 同士の架橋反応が阻害され, 結果として PVP の架橋効率が減少し, 形成されるワイヤー半径の減少が引き起こされたと示唆される. 粒子内包型ハイブリッド化に際しては, 内包粒子とワイヤー径のサイズが競合するため形成に関しては

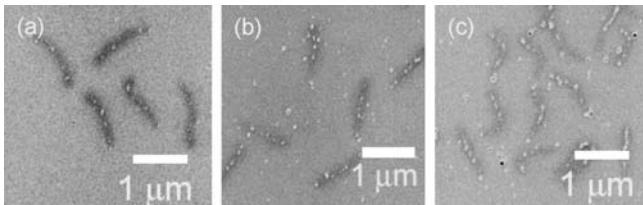


図9 PVP ナノワイヤー表面に析出した Ag ナノ粒子の SEM 像。490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ビームを PVP 薄膜に照射し、PVP ナノワイヤーを形成した後、硝酸銀水溶液中で(a) 600, (b) 18000, (c) 3600 s 間反応を行った。

金属塩の混合比を考慮する必要がある。

(2) 表面修飾型ハイブリッド化

ここでは、高分子ナノワイヤー上に金属ナノ粒子を修飾するため、SPNT 用いて PVP ナノワイヤーを形成した後、硝酸銀水溶液中での還元反応を行った。図 9 に示すように、PVP ナノワイヤー上に Ag ナノ粒子が形成されていることが SEM 観察により確認され、液中での還元反応により容易に PVP/Ag ハイブリッド化が可能であることが明らかとなった。また、Ag ナノ粒子の形成は、PVP ナノワイヤー上から優先的に起きていることが観察される。上記ナノワイヤーは、金属ナノ粒子の保護剤としても広く利用されている PVP の架橋構造体で構成されているため、密に存在する PVP 高分子鎖が Ag ナノ粒子の保護剤として作用し、選択的にワイヤー上に Ag 粒子を析出、固定化することに成功したことが示唆される。また、反応時間が 600, 1800, 3600 s と増加するに従い、ナノワイヤー表面に析出するナノ粒子数、サイズが増加した。硝酸銀濃度の増加においても同様の傾向が示されており、還元反応時間、金属塩濃度の調整で、容易に表面修飾する Ag 粒子のサイズ・数を制御できる。

以上のように、SPNT を基盤とした 2 種のハイブリッド化手法を紹介したが、高分子と金属ナノ粒子の組み合わせは多種多様であり、任意に材料設計を行うことにより、環境対応型触媒、外場応答性センサー材料など他分野への応用展開が期待される。

4. おわりに

単一粒子の形成する励起反応場の中での化学反応は、従来のナノ構造形成の概念を覆し、物質・材料を自由に選択してナノ構造化できる可能性があることを示している。タンパク質・高分子・低分子、またそれらのナノ構造中に自由に金属を埋め込んだ材料の形成は、端的に本手法の汎用ナノ構造形成技術としての高い潜在性を示している。今後、“狙った材料を確実にナノ構造化する”技術として、さらに磨きをかけていきたい。

文 献

- (1) <http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/Home2012.htm>
 (2) W. Barthlott and C. Neinhuis: *Planta*, **202**(1997), 1–8.
 (3) K. Autumn, A. Y. Liang, T. S. Hsieh, W. Zesch, P. W. Chan, W. T. Kenny, R. Fearing and J. R. Full: *Nature*, **405**(2000),

681.

- (4) H. Ghiradella, D. Aneshansley, T. Eisner, E. R. Silberglied and E. H. Hinton: *Science*, **178**(1972), 1214.
 (5) B. P. Clapham and C. M. Hutley: *Nature*, **244**(1973), 281.
 (6) A. M. Sleight, R. J. Blake and N. Liron: *Am. Rev. Respir. Dis.*, **137**(1988), 726.
 (7) W. Chen, Y. A. Fadeev, C. M. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood and J. T. McCarthy: *Langmuir*, **15**(1999), 3395.
 (8) H. Yabu, Y. Hirai, M. Kojima and M. Shimomura: *Chem. Mater.*, **21**(2009), 1787.
 (9) K. A. Geim, V. S. Dubonos, V. I. Grigorieva, S. K. Novoselov, A. A. Zhukov and Y. S. Shapoval: *Nat. Mater.*, **2**(2003), 461.
 (10) M. Sitti and S. R. Fearing: *J. Adhes. Sci. Technol.*, **17**(2003), 1055.
 (11) P. Lalanne and M. G. Morris: *Nanotechnology*, **8**(1997), 53.
 (12) S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai and K. Ishigure: *J. Phys. Chem. B*, **103**(1999), 3043.
 (13) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita and H. Shibata: *Adv. Mater.*, **13**(2001), 1663.
 (14) S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka and A. Oshima: *J. Phys. Chem. B*, **108**(2004), 3407.
 (15) S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, Y. Matsui, A. Saeki and S. Tagawa: *Phys. Rev. B*, **70**(2004), 144203.
 (16) Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka and S. Seki: *Sci. Rep.*, **2**(2012), 600.
 (17) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi and S. Seki: *Nature Commun.*, **5**(2014), 3718.
 (18) S. Seki, A. Saeki, W. Choi, Y. Maeyoshi, M. Omichi, A. Asano, K. Enomoto, C. Vijayakumar, M. Sugimoto, S. Tsukuda and S. Tanaka: *J. Phys. Chem. B*, **116**(2012), 12857–12863.
 (19) M. Omichi, H. Marui, K. Takano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Kuwabata and S. Seki: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(2012), 5492–5497.
 (20) A. Asano, M. Omichi, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki and S. Seki: *J. Phys. Chem. C*, **116**(2012), 17274–17279.
 (21) M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa and S. Seki: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**(2012), 7401–7404.
 (22) S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa and M. Sugimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **87**(2005), 233119.



関 修平

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 平成 3 年 東京大学工学部卒業
 平成 5 年 東京大学大学院工学系研究科原子力工学専攻修士課程修了
 平成 6 年 アルゴンス国立研究所研究員
 平成 7 年 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻博士課程中退
 平成 7 年 大阪大学産業科学研究所 助手
 平成13年 デルフト工科大学研究員
 平成15年 大阪大学産業科学研究所 助教授
 平成19年 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻准教授

平成20年 JST さきがけ「物質と光作用」研究者
 平成21年 大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 教授
 平成13年 博士(工学)
 専門分野：高分子科学 放射線物質科学 物性化学
 ◎疑うがゆえに知り、知るがゆえに疑う。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



佃 諭志



田中俊一郎



杉本正樹

電子照射による元素・電子軌道・サイト・方位選択的原子操作

保田 英洋*

1. はじめに

近年、種々の量子ビームの照射効果を利用した材料のプロセッシングに関する研究が試みられている。ナノプロセスを目的として原子移動を操作する手法には、熱的、力学的、電子的手法の3つに大別される。中でも電子的手法において、電子照射は一つの有効な手法である。原子間結合を担う価電子や内殻電子を励起することにより結合状態のバランスを変え、非平衡構造へと原子を再配列させることができる。また、原子の弾き出し効果を利用すると、運動量の伝達により力学的にも原子の移動方向を操作できるメリットもある。これらを利用すると、特定の元素、電子軌道、サイト、および、方位を選択的に電子励起や弾き出し効果によって操作できる可能性がある⁽¹⁾。

ここでは、電子照射効果によって原子移動を操作するナノプロセスについて、付与されたエネルギーがどのような過程で原子を移動させるかに着目する。特に、系のサイズがナノスケールの一例としてGaSb化合物半導体ナノ粒子を、また、構造欠陥等により局所的に共有結合の中にイオン結合が支配的な領域が導入される一例としてSiC多形構造を取りあげ、それらの特徴を利用して、元素、電子軌道、サイト、および、方位を選択的に原子操作した研究例を紹介する。

2. サイズ効果を利用してナノ粒子中の原子を操作できるか？

ナノ粒子においては、表面効果に起因した原子間ポテンシャルの低下により反応が容易に起こることが知られている。図1(a)は負の生成熱を持つ2元系における反応前後の自由エネルギー変化と活性化エネルギーのサイズ効果について模式的に示している。バルクにおいては、反応の活性化エネルギーが大きいために、反応を進行させるためには加熱する必要がある。一方、ナノ粒子においては原子間ポテンシャルの低下により活性化エネルギーも小さくなり、反応はバルクに

比べて低い温度においても起こりうる。こうした基底状態において成り立つ熱力学的なふるまいも、図1(b)に示すように、励起状態において、系の自由エネルギーを上昇させた場合に、どのようなことが起こるかは明らかではないが、系の自由エネルギーが下がる方向に反応が進行することが期待される。

電子励起によって原子移動が起こるメカニズムを、原子間ポテンシャルと配位座標により図2に模式的に示す。基底状態において、原子は平衡位置 Q_0 に位置する。励起状態においては、原子間ポテンシャルが赤い曲線で示すように上昇し、 Q_0 が平衡位置から変化する。励起状態の原子はポテンシャル表面をエネルギーの低い方向に移動してエネルギーを緩和するが、その寿命は短く、脱励起により基底状態のポテンシャル表面に戻る非熱的なプロセスをとる。このとき基底状態に戻った原子は、緩和中に得た ΔE のエネルギーをもつ。緩和で利得したエネルギー ΔE と熱エネルギー kT の和が移動に必要なエネルギー障壁 E_b よりも大きいとき、すなわち、 $\Delta E + kT > E_b$ を満足するとき、原子は移動可能な近接位置へジャンプする。

しかしながら、この電子励起原子移動のメカニズムは、必ずしもナノ粒子に限ったものではない。ナノサイズ効果によって、こうした原子移動は促進されるのであろうか？

第一には、ナノ粒子においては移動のエネルギー障壁 E_b がバルクに比べて低いために、前述の式を満足しやすい。図3はナノ粒子の格子振動(a)と原子間ポテンシャルエネルギーの模式図(b)であり、バルクに比べて浅いポテンシャル表面が格子振動による原子変位を大きくしていることを示している。(c)は、一例として、Auナノ粒子のデバイ・ワラー因子の温度およびサイズ依存性を示している。デバイ・ワラー因子は原子の平均二乗変位の関数であり、その値が大きいほど、原子間ポテンシャル障壁が低いことを示している。室温において、サイズが約5 nm程度のAuナノ粒子は、バルクに比べて平均二乗変位は約20%程度大きくなる。

第二に、ナノ粒子においては励起状態の寿命がバルクに比べて長いために、脱励起前の緩和過程で利得するエネルギー

* 大阪大学教授；工学研究科(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)
Element-, Electronic Orbital-, Atomic Site- and Crystalline Orientation-Selective Atomic Controls by Electron Irradiation; Hidehiro Yasuda (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)
Keywords: electron irradiation, atomic control, electronic excitation, knock-on displacement
2014年6月5日受理[doi:10.2320/materia.53.524]

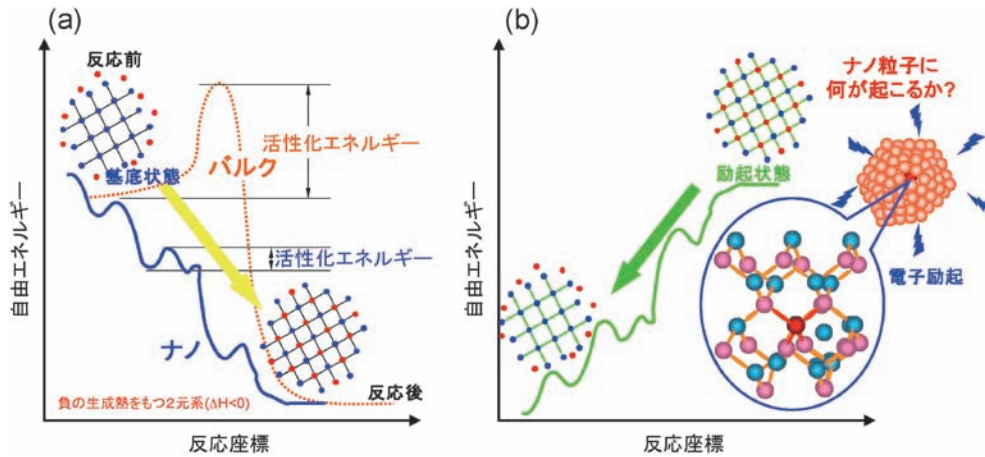


図1 負の生成熱をもつ2元系における活性化エネルギーのサイズ効果, および, 反応前後の自由エネルギー変化の基底状態と励起状態における模式図.

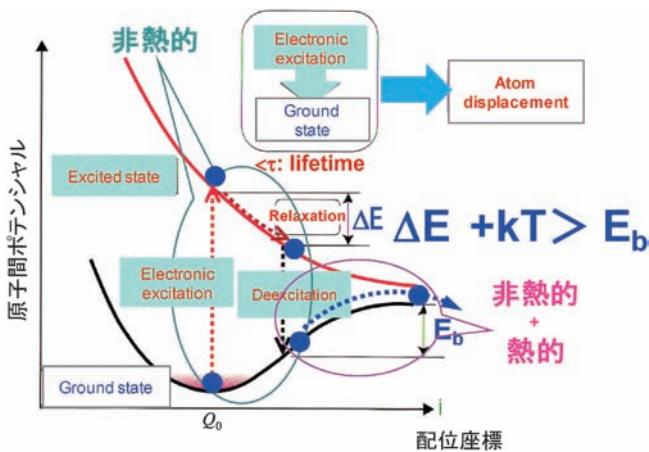


図2 電子励起によって原子移動が起こるメカニズムを示す模式図.

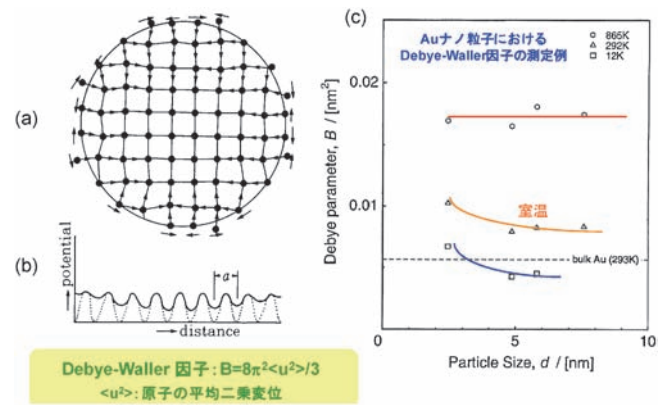


図3 (a) ナノ粒子の格子振動と (b) 原子間ポテンシャルエネルギーの模式図, および, (c) Au ナノ粒子のデバイ・ワラー因子の温度およびサイズ依存性.

ΔE が大きくなり, 前述の不等式を満足しやすい. 図4はナノ粒子における励起状態の寿命の測定の一例である. 干渉型時間分解2光子光電子分光法により, 非占有単位に励起した電子の状態密度の時間変化から, 励起状態のエネルギー緩和時間を測定することができる. (a)にその原理を模式的に示している. フェルミ単位(E_F)以下にある価電子帯の電子を, 例えば, 3.15 eVのエネルギー, 8.5 fsのポンプパルスレーザーで E_F より上の励起状態に1光子励起すると, 水色で示した状態の電子が励起状態となる. この励起状態の電子は, 時間とともに電子-電子散乱により緩和し, 橙色の状態へと変化していくが, 時間遅延を与えたプローブパルスレーザーで再び励起し, 電子を光電子放出させることで, 励起状態においてエネルギー緩和した電子の状態密度を測定することができる. 励起状態に保持される時間と励起状態のエネルギーを変化させて励起状態の寿命を決定する. (b)に示すようにサイズ分散の小さい銀ナノ粒子において, 励起状態の寿命(エネルギー緩和時間)を測定した結果を(c)に示す. サイズが約3 nmの銀ナノ粒子において, 励起状態の寿命は, バ

ルクに比べて2~5倍ほど長くなるのがわかる.

ナノ粒子に固有の低い原子移動のエネルギー障壁と長い励起寿命が, 電子励起により原子移動を促進させる要因である.

3. GaSb ナノ粒子の元素・電子軌道選択的原子操作

GaSb ナノ粒子において, 特定の元素を選択的に電子励起, 特に内殻電子を励起して原子移動を操作する手法について紹介する. GaおよびSbのK殻(1s軌道)の束縛エネルギーは, それぞれ10.4 keVおよび30.5 keVである. L, M, N, O殻の束縛エネルギーは, 1~5 keVの範囲にある. TEMにより電子励起と観察を同時に行うことが可能な加速電圧の条件において, L, M, N, O殻の束縛エネルギーは電子ビームのエネルギーに比べて著しく小さいため, その励起断面積は極めて小さい. 一方, 1s軌道は比較的大きな束縛エネルギーをもつために, TEM観察における電子のエネルギーによる励起効率を最適化できる条件にある. TEMの電子エネ

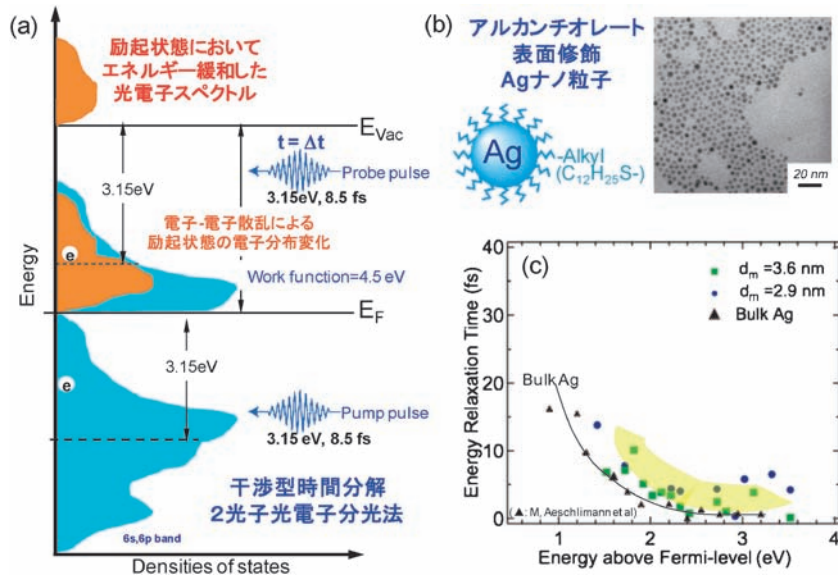


図4 ナノ粒子における励起状態の寿命測定．(a) 原理の模式図，(b) Ag ナノ粒子の TEM 像，(c) 励起状態の寿命の励起準位依存性．

ルギーを 25 keV にすると，Ga1s 軌道は励起できるが，Sb1s 軌道は励起することはできない．また，電子エネルギーを 75 keV にすると，Ga および Sb の両方の 1s 軌道を励起できる．このように，電子軌道を選択的に電子励起することで，励起する元素の種類も選択できる．

図 5(a) は 430 K に保持された平均粒径 20 nm の GaSb 粒子において，エネルギー 25 keV，電子線量 $4.8 \times 10^{22} \text{ em}^{-2}$ で，Ga1s 軌道のみを励起後の変化を示している．閃亜鉛鉱構造をもつ GaSb ナノ粒子は，I と II に示されるように，内部に明るいコントラストのボイドが観察されるとともに，Sb コアと Ga シェルからなるナノ粒子に相分離することが明らかになった．

一方，図 5(b) は 430 K に保持された平均粒径 20 nm の GaSb 粒子において，エネルギーを 75 keV にあげて電子線量 $3.6 \times 10^{23} \text{ em}^{-2}$ で，Ga および Sb の両方の 1s 軌道を励起後の変化を示している．ナノ粒子は，ボイドを含まないコア・シェル構造のナノ粒子に相分離 (I' と II') することが明らかになった．

一般的に，内殻電子励起は蛍光放射とオージェ電子放射によって緩和するが，この系において緩和過程の約 50% がオージェ電子放射による．オージェ遷移の終状態においては 2 正孔が生成する．こうした電子励起状態において図 2 に示すように，原子間ポテンシャルは変化し，基底状態で安定エネルギー位置にあった原子は不安定な状態になる．

Ga 原子のみを内殻励起した場合，オージェ遷移の終状態で Ga 原子に局在する 2 正孔のクーロン反発力により Ga 原子はボンド切断されて原子変位し，格子間原子と原子空孔が形成される．Ga 格子間原子は圧縮歪みをもち，ナノ粒子の表面張力と相互作用して表面に移動する．引っ張り歪みをもつ原子空孔と表面張力との相互作用は大きくないため，ナノ

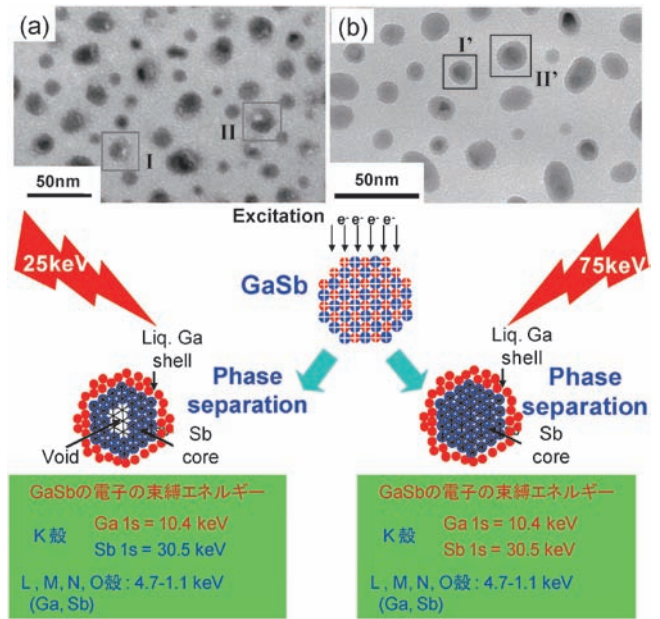


図5 GaSb ナノ粒子の電子励起誘起相分離．(a) 25 keV 励起によるボイド生成をともなう相分離，(b) 75 keV 励起によるボイドを含まないコア・シェル構造への相分離．

粒子内部でクラスタリングすることによりボイドを形成し，その後，相分離する．一方，Ga と Sb 原子を内殻励起した場合，これらの原子の格子間原子と原子空孔が生成する．単一原子の励起に比べてこれらの生成確率は約 2 倍になり，格子間原子と原子空孔との対消滅の確率も増える．こうした状態における全ての原子の拡散の促進により，表面エネルギーの低い Ga 原子がナノ粒子表面に偏析し，ボイド形成を経ずに相分離すると考えられる⁽²⁾⁽³⁾．

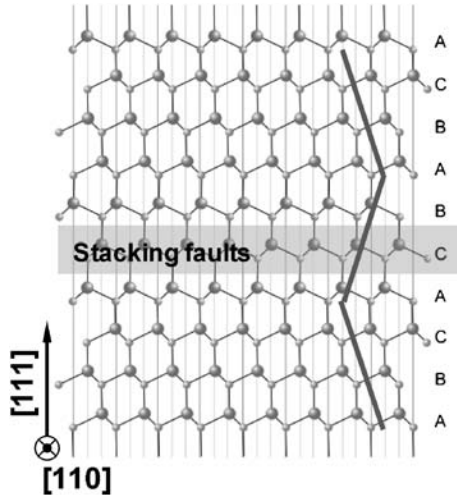


図6 閃亜鉛鉱構造をもつ化合物半導体における積層欠陥導入とウルツ鉱構造の模式図。

4. 格子のソフト化を利用して異方的に原子を操作できるか？

化合物半導体における閃亜鉛鉱構造は、イオン度が増加するにつれてウルツ鉱構造が安定になることが知られている。図6に示すように、閃亜鉛鉱構造中に積層欠陥が導入されて部分的にウルツ鉱構造をもつ場合、共有結合の中に部分的にイオン度が増加した領域が形成されていると考えられる。こうした結合状態において、電子励起によりイオン度の高い部分を優先的に励起状態とし、原子間ポテンシャルを不安定にしたとき、付加的に力学的な刺激を与えると、その局所領域の原子集団のみを異方的に操作できる可能性がある。

5. SiC 薄膜のサイト・元素・方位選択的原子操作

図6のような構造欠陥をもつ一例として、多形結晶である6H-SiC薄膜において、サイト・元素・方位選択的に原子移動を操作する手法について紹介する。SiCを電子照射したときに起こる原子の弾き出しのしきいエネルギーは、SiおよびC原子について、それぞれ、約250および約100 keVである。

図7は、C原子のしきいエネルギー以上ではあるが、Si原子のそれ以下であり、C原子のみの弾き出しが起こる200 keVのエネルギーにより、 $[11\bar{2}0]$ 方向から室温において電子照射したときの変化を示している。(a)中には $[0001]$ 方向に6倍周期で規則構造が観察され、対応するFFT(a')は6H構造のパターンを示す。 $3.6 \times 10^{27} \text{ e/m}^2$ 照射後の(b)中には周期構造が消失し、対応するFFTは丸で囲んだ立方晶系の3C構造が生成したときに現れるパターンに相当する部分の強度が増大し、6H構造から3C構造への変化が起こったことがわかる。

図8は異なる電子エネルギーによって照射した後の状態の

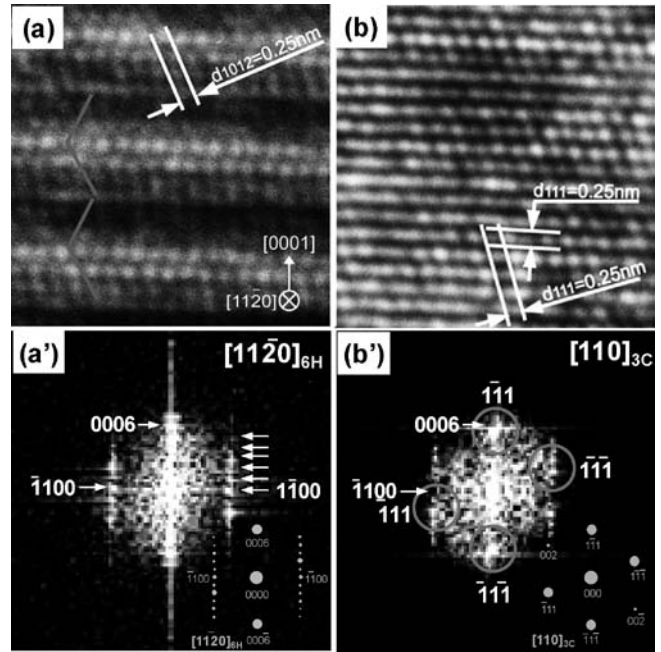


図7 6H-SiC 薄膜において電子励起とC原子のみの弾き出しが起こる条件で、 $[11\bar{2}0]$ 方向から電子照射したときの变化。

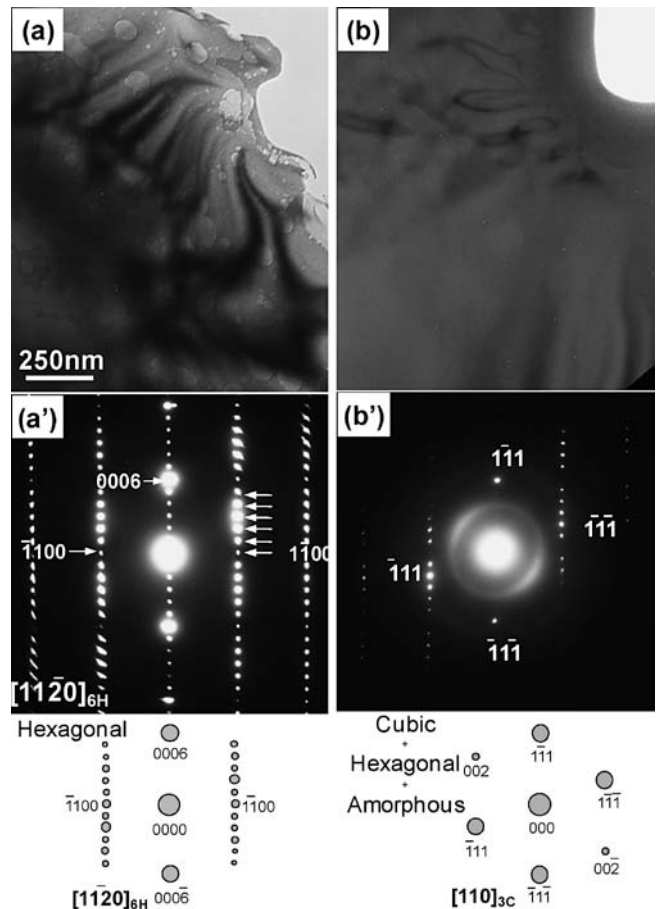


図8 6H-SiC 薄膜を電子のエネルギーを変化させて照射したときの变化。(a)(a') 25 keV 電子照射、(b)(b') 125 keV 電子照射。

放射線照射反応場でのナノ材料創成

山本孝夫* 中川 貴** 清野智史**

1. はじめに

固体に放射線が入射すると格子や電子系の局在欠陥が生成するが、水溶液系の照射では放射線化学的な反応による変化が残る。反応系の質量の殆どを占める水が照射エネルギーを吸収し、水分子の放射線分解が起こり、反応性に富むラジカルや水和電子 e_{aq}^- など、(1) のような化学活性種が発生し多様な反応を誘起する。

$H_2O \xrightarrow{-h\nu} H_3O^+, H\cdot, OH\cdot, H_2, H_2O_2, HO_2\cdot, e_{aq}^-$ (1)

照射による金属粒子の生成は1962年の初報⁽¹⁾以降に金属コロイドの研究が厚く追求されたが⁽²⁾、我々は2003年の報告⁽³⁾以降、担持型粒子の研究を展開している。2金属系を含めて、機能性の発現を追求しバイオメディカルや触媒への応用を狙っている。最近の成果の例として図1に、粒径が約2 nmのPt-Ru二元金属粒子を炭素微粒子上に隙間なく担持した材料(燃料電池の電極触媒活性に優れる)のTEM画像を示す⁽⁴⁾。工業用照射施設が使えるため量産の可能性も高く、既に一回の照射で数gの触媒粉末が得られる。本稿では、主にマイクロな粒子創製プロセスとその特徴を紹介したい。

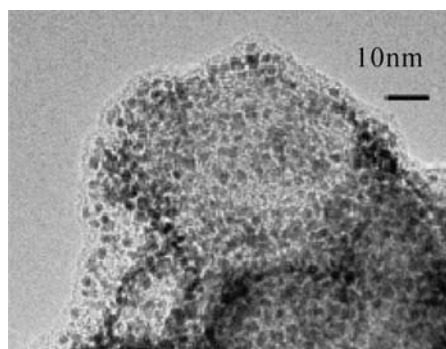


図1 本法で合成した担持型二元金属粒子のTEM像。約2 nmのPt-Ru二元粒子(Pt/Ru~1)が隙間無く炭素上に担持(38 mass%)されている。

2. 粒子創製プロセス(マクロ視点)

合成操作は単純である。金属塩(例えば塩化金酸)などの原料を溶解した水溶液に担体粉末(炭素もしくはセラミックス)を懸濁させ、バイアル瓶中で常温常圧で放射線を照射する。これにより金属イオンは還元されナノ粒子となり担体上に固定される。照射後に水洗・ろ過・乾燥すれば、貴金属ナノ粒子が担体上に固定された粉末材料が得られる。原料の組成や濃度、pH、添加剤(アルコール、錯化剤、保護剤、Ar脱気など)の選択による制御性がある。照射には ^{60}Co γ -線や加速器電子線を使う。両者ともに工業用施設が国内に数カ所稼働しており、医療器具(使い捨て注射器や縫合糸など)の滅菌処理を主な対象とする大量処理施設である。その通常の工程で我々は実験を実施している。反応速度を決めるのは電離作用で生じる e_{aq}^- などの濃度で、これは放射線のエネルギー吸収率(線量率)に依存する。典型的な条件である1 mMの金属イオンの還元には20 kGyの線量を照射するが(Gyは質量あたりの吸収エネルギー、J/kg)、要する時間は加速器電子線(約5 MeV)では数秒、 ^{60}Co γ -線では数時間である。電離は物質内で分岐し多重散乱して熱化する高速電子が起こすが、 γ -線はこの電子を叩き出す光電効果またはコンプトン散乱の吸収係数が比較的小さい(透過力が高い)。5 MeVの電子は3 cm弱の水層で熱化するが、 γ -線は一桁の減衰に数十cmを要する。照射容器は水中行程がこれらより短くなる様を選ぶ。両者は吸収係数の差異により所要時間が桁違いだが、高速電子が水中で誘起する反応の本質に差異はない。

高い線量率による素早い反応は本法の優位点であるが、我々の使う電子線照射は既に實際上可能な最高の値に近い。何故なら、20 kGyの吸収は約5 cal/gの吸熱に相当し、これを数秒間で与える現状以上の線量率は系の急速な昇温を招くことになる。

* 大阪大学教授；大学院工学研究科(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 大阪大学准教授；大学院工学研究科

Synthesis of Nanoparticle Material in Radiation Fields; Takao Yamamoto, Takashi Nakagawa, Satoshi Seino (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: nanoparticles, irradiation, electron beam, radiolysis, radiation chemistry, catalysis, hydrate electron

2014年6月10日受理[doi:10.2320/materia.53.529]

3. 照射による還元反応

照射による還元種発生の概観を図2に示す。水中の高速電子の軌跡に沿って電離は起こり e_{aq}^- やラジカルが生成する微小領域(spur)を多数つくる⁽⁵⁾。spurは直径が約2 nmで互いに百 nm 程離れている。 e_{aq}^- は熱化した遊離電子を数個の水分子が取り囲んだもので、強い電子供与性を持つ。反応物質が無い純水中では数百 μsec は存在しブラウン運動により拡散する ($D(e_{aq}^-) = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)。この寿命内の拡散距離 $(2Dt)^{1/2}$ は 1 mM 溶液中でのイオンの相互距離(約10 nm)の二桁以上長い。従って殆ど全ての e_{aq}^- はイオンに遭遇できる。実際多くの金属種に対して実測された反応の速度定数(二次)は $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 越え拡散律速を示す。このように、 e_{aq}^- はイオンに遭遇すれば強力な還元力(標準電位は -2.6 V vs. SHE)を背景にイオンを還元する。 e_{aq}^- の生成量を見積もると、G値(100 eVの吸収ごとの生成数)が2.7なので、20 kGyの吸収線量は e_{aq}^- を5.6 mM つくり、これは金属イオン総量1 mMの数倍である。逆反応が少ない貴金属では仕込んだ全量の還元が観察される。実際には還元種として e_{aq}^- 以外にも、 $\text{H}\cdot$ ラジカルや添加アルコールが酸化性の $\text{OH}\cdot$ ラジカルを捕捉し還元性に転換して関与しているはずである。

電子が入射方向に数 cm のカスケード状軌跡をつくり熱化するまでの時間は 10^{-14} sec と極めて短く、還元種が多数の離散した spur から拡散して近傍のイオンを還元するには μsec 単位の時間である。このような電子軌跡が空間的・時間的に離散的にランダムに発生するので、数秒以上のプロセス時間の尺度では多数が重畳してマクロには均一な反応場が得られる。

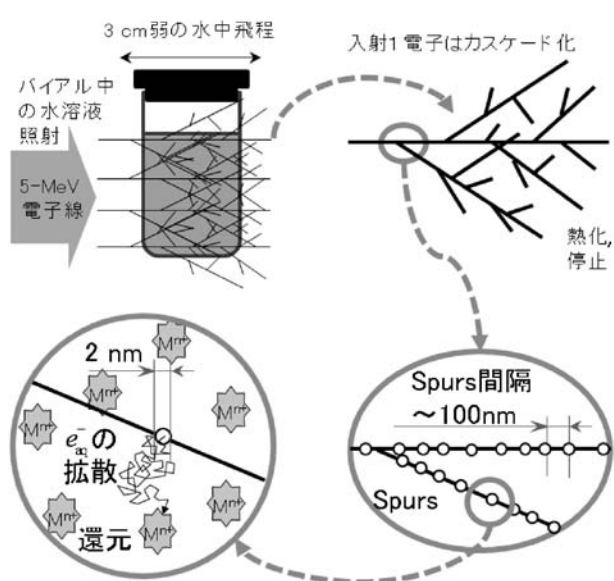


図2 電子線照射による水中での金属イオン還元過程の概要(マルチスケールで示す)。

4. 照射による金属ナノ粒子生成

粒子創製過程を図3に概観する。電子の軌跡に沿って発生した還元種はその近傍のイオンを直ちに還元する。反応が進みイオン濃度が低下しても拡散距離が伸びるが還元は続く。この結果、多価イオン M^{n+} は M^0 に逐次還元され、それらが会合して金属ナノ粒子が創製される。しかしこれらの過程に競合する逆反応も起こる。 e_{aq}^- の強い還元力で一旦は還元されても、その液中で熱力学的に不安定なら酸化から逃れ得ない。安定相ができる金属種でも原子数個のクラスターから核生成を経て粒成長が始まるまでは、 H^+ などのイオン、酸化性ラジカルや溶存酸素による酸化が起こり易く、 e_{aq}^- 濃度を上げて成長を促進する必要がある。これは本法においては線量率を上げることに相当する。もちろん、還元種である e_{aq}^- が H^+ や溶存酸素と反応しての失活を抑制する狙いで、pH値を上げる・不活性ガス脱気するなどの一般のナノ粒子製法に共通の手段は一定の効果を持つ。このような過程を経て成長した金属粒子は水溶液中に懸濁している担体粒子表面に出合い固定される。この固定の結合力は、おそらく静電相互作用であると思われる。担持後にも金属粒子の成長が推測されるが、強い照射下での各種の分析・測定が難しいため詳細は不明な部分が多く今後の課題である。

5. 二元金属粒子生成

この方法では還元剤を放射線励起によって得るが、続く粒子生成過程では通常法と同様に、酸化還元電位に代表される金属種の熱力学的性質が安定粒子材料となれるか否かに影響する。しかし数秒間で粒子生成を完遂する素早さは比類の無

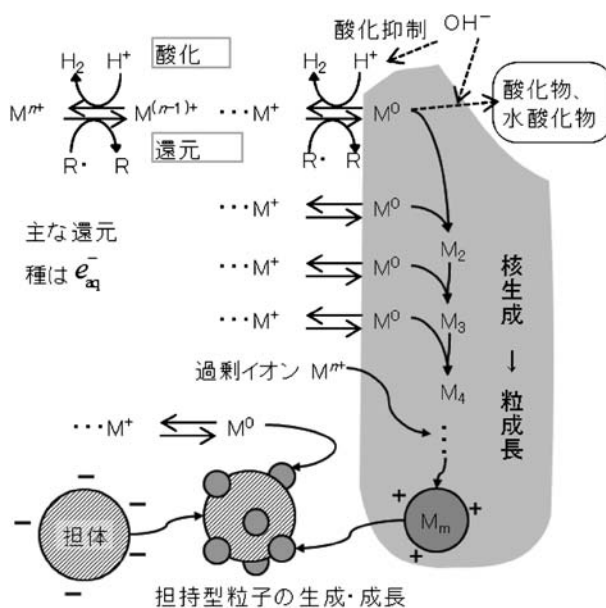


図3 照射による水中での担持型の金属粒子創製過程の概要。

い特徴であり、特に二元金属系での粒子創製で優位点をもたらす。触媒応用を狙うナノ粒子では、表面や内部での二種原子の配置制御が高活性化の観点から注目される。しかし構造制御しながらのナノ粒子合成には課題がある。二種イオンを共存させ還元すると、卑な方の金属種は還元されても貴な方のイオンと出会えば Redox 反応で逆酸化されるので、二種の還元は並行せず貴な種が先行する。そのためコア-シェル構造(貴-卑)となる傾向があり、操作時間がかかる程にこの熱力学的制約は強く現れる。本法では短時間に大量に内部発生する還元種により、大量発生した M^0 が高頻度で会合して逆酸化を被る前に核生成から粒成長に至る。つまりコアシェル構造を形成する暇もなく合金粒子が得られる。

Pt-Cu 系での実験結果⁽⁶⁾はこれを例証している。Cu²⁺だけを仕込むと金属ではなく CuO 相が析出し未還元イオンが残留した。e_{aq}⁻の強い還元力は Cu²⁺を一旦は還元するはずだが[†]逆酸化から逃れていない。ところが Pt²⁺も併せて仕込むとベガード則に従う Pt-Cu 合金粒子が出現する。なお、仕込みが Cu と Pt が等量付近を越えた Cu リッチ側では、余剰分が CuO として析出することが化学分析、XRD、XANES で確認される。これは次の様に解釈できる(図 4 参照)。貴な Pt は逆酸化をあまり受けず粒子化まで進む過程で、Cu⁰ と出会い金属相に取り込む。取り込まれた Cu も H⁺ や Pt²⁺ や溶存酸素などに晒されるが、酸化される前に Pt⁰ や Cu⁰ の堆積が続き安定化される。つまり次のような反応が競合するが、(5)(6)の反応が e_{aq}⁻の素早い大量発生に押されて合金化が進むと考えられる。Cu リッチ域では Pt²⁺が還元され尽き果て CuO が析出すると説明できる。

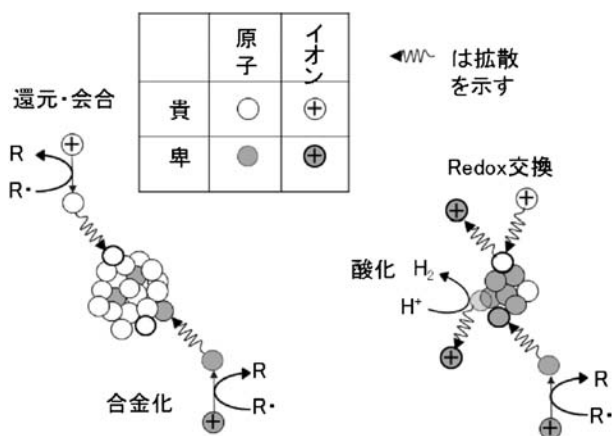
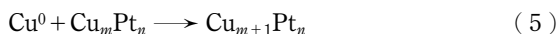
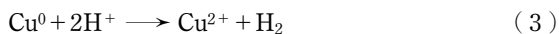
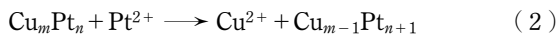
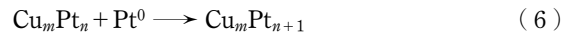


図 4 本法における二元金属ナノ粒子創製における競合反応。

[†] $E^\circ(\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}) = 1.19 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ru}/\text{Ru}^{2+}) = 0.46 \text{ V}$



Pt-Ru 系での実験結果⁽⁷⁾と比較すると、合金化に影響している条件が見えてくる。Ru は Cu に比べ貴で Pt との E° 差が小さい^{††}が、合金ではなくコアシェル粒子の傾向が強いことが観察された。しかし酸化物相も現れない。Pt-Cu 系との差異は、合金化反応(5)(6)の駆動力となる異種原子間相互作用と関連すると考えられる(Cu を Ru と読替)。合金状態図を参照すると Pt-Cu 系は全率固溶するが、Pt-Ru 系では純金属の結晶構造が Pt(fcc)と Ru(hcp)と異なり中間組成域で相分離する。従って Pt-Cu 間相互作用は引力で Pt-Ru 間はこれが弱い斥力であると考えて良い。つまり(5)(6)がエネルギー的に不利で滞るうちに(2)が先行し Pt コアが形成されてしまうと解釈できる。しかし、この Pt-Ru 系でも錯化剤(DL 酒石酸)を添加すると合金粒子が得られた。これは、両金属イオンを含む錯体の形成により分子尺度で両者が隣接した状態で還元が起こるため、混合エントロピーも効いて合金相が出現したと考えられる。

6. 二相に不均一化した粒子の生成

Pt-Cu 系では Cu が合金と CuO として同時に出現することを指摘したが、これは平衡反応ではあり得ない。この方法の強励起による還元種の短時間・大量発生により、原子→クラスター→ナノ粒子の過程が急進行する途中で、本来なら溶存酸素などと反応して平衡状態に至る前に担体表面に出会いクエンチされている⁽⁸⁾。本法で溶存酸素は e_{aq}⁻との反応と酸化物生成の両面で影響する。かなり卑な Ni も^{†††}照射前後での脱気の徹底と高分子保護材の適用により水中での金属コロイドの生成が報告されている。保護材フリーで照射後に大気解放する我々の実験データと直接比較は難しいが、脱気をした方が合金化が優勢となる傾向は観察される。詳細は不明であるが、金属種の酸化物の安定性(平衡酸素分圧)は酸化還元電位と同じく本法で得られる生成相や組織に影響する。

なお、この Cu が合金と酸化物に不均一化した組織を Fe₂O₃ や CeO₂ 担体粒子上に固定した材料は、粗製 H₂ から不純物 CO を選択的に酸化除去する触媒として優れた性能を持つ。CuO は低分圧 O₂ を効率的に吸着し、CO 酸化のサイトを表面に持つ合金粒子まで輸送する媒体となる。このような組織をナノレベルで簡単に創製できるのはこの方法だけであろう。

本稿は大久保雄司助教、久貝潤一郎助教(現神戸高専准教授)や多くの院生との共同研究成果に基づくもので、ここに感謝の意を表します。またこれらの研究は部分的に科研費(基盤 A, 22241023)、近畿経産局(地域イノベーション創出研究開発, 22U5009)などの助成を受けている。

^{††} $E^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0.26 \text{ V}$

文 献

- (1) H. Fujita, M. Izawa and H. Yamazaki: Nature, **17**(1962), 666-667.
- (2) J. Belloni: Catalysis Today, **113**(2006), 141-156.
- (3) S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto: Chem. Lett., **32**(2003), 690-691.
- (4) S. Seino, M. Morisue, Y. Ohkubo, J. Kugai, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1641**(2014), 308.
- (5) 水和電子や放射線化学については, A. Henglein, W. Schnabel and J. Wendenbur : 相馬純吉 他 共訳: 基礎放射線化学, 化学同人, (1972)や E. J. Hart and M. Anbar: The Hydrated Electron, Wiley-Interscience , (1970). が詳しい.
- (6) T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino and H. Nitani: Appl. Catal. A, **387** (2010), 195-202. J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, Y. Mizukoshi and T. A. Yamamoto: Appl. Catal. B, **126** (2012), 306-314.
- (7) T. A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino, H. Nitani, T. Nakagawa, R. Horioka, Y. Honda and H. Daimon: Appl. Catal. A, **396**(2011), 68-75. S. Kageyama, S. Seino, T. Nakagawa,

H. Nitani, K.Ueno, H. Daimon and T. A. Yamamoto: J. Nanopart. Res., **13**(2011), 5275-5287.

- (8) J. L. Marignier, J. Belloni, M. O. Delcourt and J. P. Chevalier: Nature, **317**(1985), 344-345.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

山本孝夫
1981年 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了
主な職歴: 佛神戸製鋼所, 大阪府立研究所研究員, 大阪府立大学助手
2004年4月 現職
専門分野: ナノ粒子工学, 放射線科学
◎放射線を用いたナノ粒子の創製と触媒への適用の研究, ナノ相も含めた磁気応用材料の研究に従事しています.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



山本孝夫



中川 貴



清野智史

レーザー励起反応場でのナノ構造創成

中村 貴宏¹⁾ 佐藤 俊一²⁾

1. はじめに

1960年に Maiman がルビー結晶において最初のレーザー動作を報告してから、半世紀以上が過ぎた。現在、レーザーは、光通信、光情報記録(CD, DVD など)、医療、基礎科学などの広範な領域での応用が進んでいる。材料科学においても、レーザー切断や溶接に始まり、レーザーアブレーションによる薄膜作製、レーザー顕微鏡による表面計測、ラマン分光などへの応用研究が進展しており、多くの研究現場で必須の道具として利用されている。

レーザー装置開発も日進月歩であり、出力や波長域などの著しい拡大や、操作性の改善による実用性の目覚ましい向上が図られている。これらの先端的なレーザー技術は、新しい応用技術開発にとって大変魅力的であり、積極的に取り入れることによって、従来は不可能であったような新規な研究が可能となる場合も少なくない。

著者らは、レーザーの特徴のひとつである短パルスおよび集光特性に起因して生み出される極めて高い光強度に着目し、これによって創成される非線形・非平衡な場を新しい物質反応場として捉え、適用例のひとつとしてナノ粒子作製を行ってきた。その結果、還元剤を全く必要としない貴金属ナノ微粒子の作製法を開拓した。さらに、作製した合金微粒子が組成制御可能であることや、バルクでは相分離する系でも固溶体ナノ粒子が作製されることも見出した。

本稿では、近年のレーザー技術の進展によって利用可能となったフェムト秒レーザーパルスによって生成される高強度レーザー場の実現と、これを励起反応場として利用する新しいナノ粒子作製法の概要について解説する。

2. 高強度レーザー場による励起反応場

レーザー光は通常の光に比べて干渉性が格段に優れており、その結果として、様々な目覚ましい優れた特徴を有している。我々が着目したのは、短パルス特性と集光特性である。

(1) 短パルス特性

モードロックと呼ばれる技術を用いると、多数の光波を、位相を揃えて重ね合わせることによって、レーザー光を短いパルス状とすることができる。レーザー光のパルス幅は、レーザー光のスペクトル幅にほぼ反比例するため、スペクトル幅の広い半導体レーザーや固体レーザーがよく利用されている。中でも、チタンサファイアレーザーは、近赤外域の波長領域でフェムト秒(10^{-15} 秒)領域の極めて短い光パルスの発生が可能であり、物質内の電子緩和などの超高速現象の計測や高次高調波による短波長光源の拡張などに利用されている。レーザー発振器から出力された時の光パルスのエネルギーは小さく(10ナノジュール程度)、そのままでは物質との反応場として利用することは難しいが、増幅によってミリジュールまたは、それ以上の程度の十分なエネルギーを得ることができる。

(2) 集光特性

レーザー光は回折限界まで小さく絞ることができる。集光された光ビームのスポット径は、おおよそ $0.5\lambda/NA$ で表される。ここで、 λ は光の波長、NA は集光に使用するレンズの開口数である。開口数が0.5程度のレンズは比較的容易に使用できるので、この場合、光のスポット径は波長と同程度になり、近赤外域の光であれば約1ミクロンとなる。

(3) レーザー励起反応場

最近では、パルス幅が100 fs、1パルス当たりのエネルギーが数 mJ のレーザー装置が市販されており、レーザー工学の熟練者でなくとも容易に取り扱えるようになっている。このようなレーザーパルスが波長程度まで絞るとして、例えばエネルギーが1 mJ、光スポット面積が $1\mu\text{m}^2$ の場合、計算では 10^{18} W/cm^2 の強度(約 $3\times 10^{12}\text{ V/m}$ の光の電場に相当)が得られることになる。この値は、水素原子内の電子と陽子間に加わるクーロン電場の値 $5\times 10^{11}\text{ V/m}$ よりも大きいため、物質を構成する原子や分子中の電子の多くが原子核から

* 東北大学多元物質科学研究所; 1)助教 2)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Fabrication of Nano-scale Particles in a Laser-driven Reaction Field; Takahiro Nakamura and Shunichi Sato (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)
Keywords: laser, femto-second, noble metal, nano-particle, solid solution, alloy
2014年6月16日受理[doi:10.2320/materia.53.533]

の束縛を離れて自由電子となり、さらに光の磁場によるローレンツ力も加わって大きな運動エネルギーを持ち、周囲の原子と強い相互作用を引き起こすと考えられる。実際にこれほどの高強度な場を実験室内で実現するためには解決すべき課題が残っているものの、光強度がこれよりも小さい場合でも、原子や分子のポテンシャルが光の電場によって歪められ、トンネリングによって電子が外部へ飛び出すトンネルイオン化の発生確率が高くなる。あるいは、複数の光子を同時に吸収する多光子吸収や、不純物などの吸収によって発生する電子を起点とするカスケードな電子衝突によるなだれイオン化によって、強い光の吸収が生じることが期待される。これらの作用は、光パルスの持続時間内で局所的に生じるものであり、必然的に、高度な非平衡状態にあり、同時に強い非線形過程を伴うと予測される。

こういった高強度場においては、真空中の単独原子や分子を対象とした物理化学的研究が精力的に行われているものの、材料科学の立場からすると、原子や分子の密度が高い状態である、液体ないし固体での効果を探ることは大変興味深いと言える。しかしながら、フェムト秒レーザーパルスが作り出す高強度レーザー場を材料科学に展開している例はほとんど見当たらない。

図1はパルスレーザーによって液体または固体中に生成される高強度レーザー場と、それによって生じると予測される励起反応場の模式図である。フェムト秒レーザーパルスが液体または固体中で集光される。多光子吸収やなだれイオン化によって原子や分子中の電子が光エネルギーを吸収して飛び出し、高温高密度プラズマを形成すると同時に、多くの分子が光分解される。

(4) 新しい反応場の創成

試料としてベンゼン液体を用いた場合、焦点付近ではプラズマ発光に起因する明るい輝点が観測される。また、同時に小さな多数の気泡の発生が確認される。これらを収集してガスクロマトグラフィーで分析すると、メタン、エタン、プロパンやブタンが同定される。この事実は、高強度レーザー場において、ベンゼン分子が分解して他の分子に変換されたことを意味している。同様に水溶液に対しても気泡の発生が確認され、この場合、気体成分は水素と酸素であると確認されている。パルス幅がナノ秒程度であるパルスレーザー光を同様に液体に照射した場合も、気泡の発生は確認できるが、その発生量は極めて低く、フェムト秒レーザーパルス照射によ

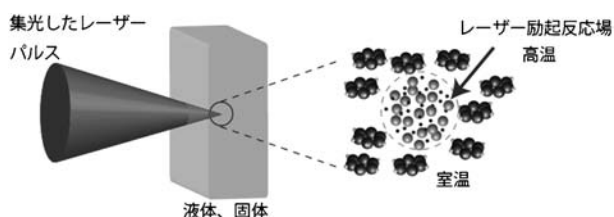


図1 レーザー励起反応場の模式図。

って初めて顕著な気泡発生が観察される。

これらの気体発生は化学反応過程の最終結果であり、それに至る過程では、高温高密度プラズマを含んだ大変複雑な反応が、ナノ秒あるいはそれ以下の極めて短い時間で進行する非平衡状態となっていることが推定される。レーザー光が照射されていない周囲は常温常圧のままであるので、プラズマ部分とは大きな温度、圧力差が生じていると考えられる。プラズマ温度は 10^4 K 以上、その存在時間はナノ秒程度と仮定すれば、冷却速度は 10^{13} K/s となり、極めて高速な冷却過程が生じることになる。金属ガラス製作における冷却速度は 10^3 – 10^7 K/s であることと比較しても、この過程はまさしく新しい反応プロセスであり、地球内部や宇宙空間でしか見出されないような新規な物質を地球上で作り出すための、十分な能力を秘めているものと期待できる。

3. ナノ微粒子の作製

(1) 貴金属ナノ粒子の作製

今日では、様々な方法でナノ粒子が作製されている。本稿で取り上げる貴金属ナノ粒子に関しては、ほとんどの場合、貴金属イオンを含む水溶液に還元剤を加えることによって、貴金属イオンを中性原子に還元して微粒子が作製される。薬品の濃度や pH などの条件を変えることによって、微粒子の形状やサイズ、その分布などを制御することが可能であるが、使用した還元剤は不純物となり、除去が必要となる場合が多い。

これに対して我々は、レーザー励起反応場を利用すると、還元剤を全く使用せずに貴金属ナノ粒子が作製できることを見出した⁽¹⁾。実験では、液相還元法でよく使用される塩化金酸水溶液を石英ガラスセルに入れ、フェムト秒パルスレーザーを集光、照射した。レーザーパルスのエネルギーは約 6 mJ、繰返し周波数が 10 Hz、波長が 780 nm である。集光に使用したレンズは、焦点距離が 8 mm で開口数が 0.5 である。前述のように、焦点付近では明るい輝点と、その周囲で気泡の発生が観測される。レーザー照射を続けると、無色透明であった水溶液が次第に赤紫色に変わっていくのが肉眼で容易に観測される。溶液の色の変化は、生成した金微粒子の局在表面プラズモン吸収によるものであり、事実、溶液の吸収スペクトルには約 520 nm に強いピークが観測されている。透過電子顕微鏡観察によって、作製された微粒子はほぼ球形であり、その粒径は数ナノメートルから 10 ナノメートルまで分布している。

塩化金酸水溶液中に、分散剤として知られているポリビニルピロリドン (PVP) を加えてレーザー照射すると、微粒子の粒径分布は小さくなるとともに、ほとんどの粒子が 5 nm 以下となる。高分解能透過電子顕微鏡観察によると、粒径が 2 nm と小さな金微粒子は単結晶、より大きな微粒子は多結晶であることがわかっている。

本方法では還元剤を使用していないにも拘らず、金属イオンが還元され粒子を形成するプロセスの詳細は不明である

が、前述のように、レーザー励起反応場では、光強度が極めて強いこと水分子が光分解し、最終的には水素と酸素ガスの生成が確認される。これに至る過程では、還元力の強い水と電子や水素ラジカルが発生し、還元剤としての役割を果たしているものと考えている。これらの活性種の水中での寿命は短いため、還元反応も非平衡状態下で進行していると推測できる。

なお、試料として他の貴金属イオン水溶液を用いた場合、例えば白金⁽²⁾や銀⁽³⁾でも、同様にナノ粒子の作製が確認されている。

(2) 合金ナノ粒子の作製

本方法においては試料が液体であるので、異なる種類の溶液を混合しても、同様の照射実験を行うことができ、その場合は複数の元素からなる合金微粒子の作製が期待できる。この発想に基づいて、金イオンおよび銀イオンの混合水溶液に対する照射実験を行い、金と銀の合金微粒子の作製に成功している⁽⁴⁾。金と銀の格子定数は極めて近いこと、X線回折パターンから合金であると確認することは容易ではないが、両者は可視域の異なる波長において強い局在表面プラズモンに起因する吸収ピークを示すので、これを合金化の指標とすることができる。純粋な銀微粒子の吸収ピークは約400 nmにあること、金-銀合金は全率固溶であることから、合金微粒子の吸収ピークは組成比に応じて400 nmと530 nmの間に単一の吸収ピークを示すことが予測される。

図2(a)はモル比の異なる金イオンと銀イオンの混合溶液に、レーザー光を照射して作製したナノ微粒子のコロイド溶液の写真である。左端は金イオンと銀イオンのモル比が9:1の水溶液の場合で、右に行くに従って金イオンのモル比が順次減っている。図から明らかなように、混合溶液のモル比と共にコロイド溶液の色が赤から黄色に変化しており、組成比の異なる金-銀合金であることを裏付ける根拠のひとつとなっている。

これらの試料の吸収スペクトルを図2(b)にまとめて示す。銀イオンだけの水溶液から作製した試料の吸収スペクトルは、400 nm付近に大きなピークを持っていることがわかる。金イオンのモル比が大きくなるにつれ、次第に吸収ピーク波長が長波長側にシフトしており、微粒子中の金の割合が大きくなっていることが推測できる。ピーク波長と試料水溶液中の金イオンのモル比の関係を図2(c)に示す。両者はほぼ比例関係にあり、試料水溶液中のイオンモル比が微粒子中のそれとほぼ一致していることがわかる。なお、水溶液だけではなく溶媒として各種有機化合物液体を用いることで、これらの粒子を有機溶媒中で作製することも可能である(図3)⁽⁵⁾。

(3) 固溶合金ナノ粒子の作製

金-銀合金はバルクでも固溶体であるので、ナノ粒子において観測される上記の実験結果は驚くようなものではない。しかし、一般に貴金属元素同士の合金は、バルクでは相分離することが多い。金と白金の場合も同様で、従来報告されて

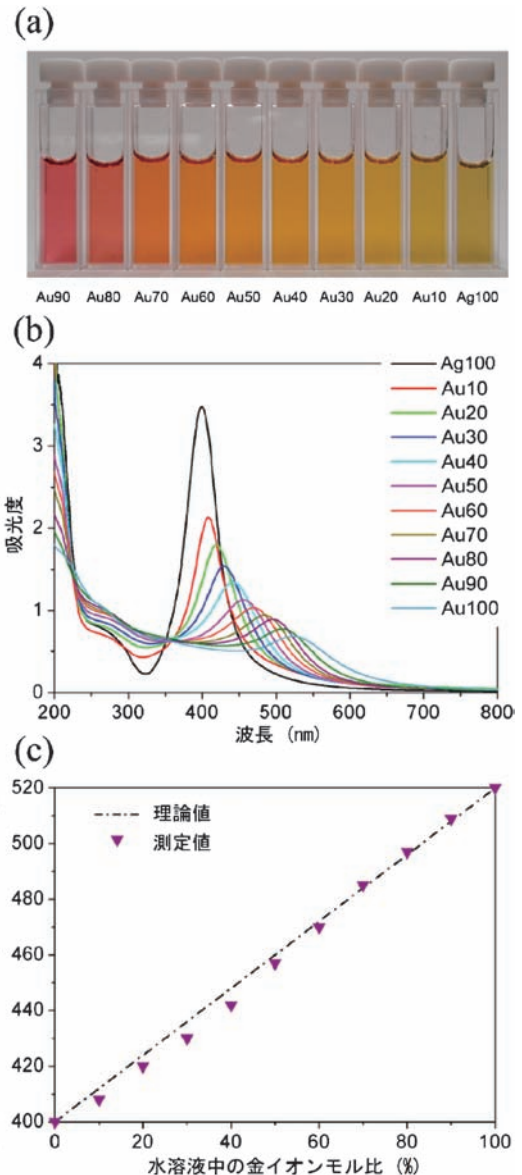


図2 (a)レーザー励起反応場によって作製された金-銀合金ナノ粒子コロイド溶液の様子。左から右にかけて、レーザー照射した金イオン銀イオン混合溶液中の金イオンのモル比が小さくなっていく。(b)ナノ粒子コロイドの吸収スペクトル。(c)吸収ピーク波長と試料溶液中の金イオンのモル比との関係。

いる金-白金微粒子も相分離している場合がほとんどである。

ところが、レーザー励起反応場を用いて金-白金2元系合金ナノ微粒子を作製すると、ナノ微粒子は固溶体であることが見出された⁽⁶⁾⁽⁷⁾。作製したナノ粒子のX線回折パターンは、純粋な金および白金の回折ピークの間には単一のピークを示し、そのピーク位置は溶液中のイオン濃度に比例してシフトすることから、ナノ粒子が全率固溶であることが強く示唆されている。

固溶ナノ粒子が作製される理由は、現時点では明らかではないが、我々はレーザー励起反応場が強い非平衡プロセスで

単色可視光照射によるサイズ選択的六角板銀ナノ粒子の創成

—光励起場を利用した金属ナノ粒子の形態制御に向けて—

谷本久典*

1. はじめに

金属の代表的な特徴の一つである金属光沢は、自由電子の集団運動(プラズマ振動)で可視域の電磁波がほぼ完全に反射されることに由来する。金や銅など一部の金属で特有の色が現れるのは、内殻電子と自由電子の相互作用に起因する⁽¹⁾。ところが、金属でもそのサイズが光波長よりも小さいナノ粒子になると、特定エネルギーの光に対して強い吸収を示すようになる(局在プラズモン共鳴(LSPR)吸収)。その最も身近な例が鮮明な赤色を呈するステンドグラスやガラス容器であり、これらの中には直径10 nm程度の球形金ナノ粒子が分散して含まれている。直径数10 nm以下と波長に比べて小さい球形金属ナノ粒子の場合、LSPRの光エネルギー E_{LSPR} は主に自由電子密度で決まり、金では約2.4 eV(波長約520 nm)、銀では約3.0 eV(420 nm)となる。

金属ナノ粒子の形状を球形から板やロッド状にするとエッジ効果のために粒子内での自由電子分布が一様でなくなり、光学的な応答は球形の場合と大きく異なってくる。すなわち、その形状およびサイズにより E_{LSPR} を可視光域でチューンすることが可能となるため⁽²⁾⁽³⁾、大きさだけでなく形状を制御した金属ナノ粒子の作製に注目が集まっている。

還元剤や紫外線照射、高エネルギー粒子線や超音波照射などの還元作用を用いた水溶液中での金属ナノ粒子形成は古くから行われているが、その多くの場合で形成されるナノ粒子は球形である。2001年にJinら⁽⁴⁾は、予め還元剤を用いて作製した球形銀ナノ粒子に、表面保護剤としてクエン酸を加えてコロイド水溶液としたものに可視光を照射することで三角や六角板状の銀ナノ粒子が形成されることを報告した(図1(b))、本稿では以降Seed Mediated Photoconversion (SMPC)法と呼ぶ。球形から板状への形態変化の詳細については未だ解明されていないが、光が重要な役割を担っていることは確かである。

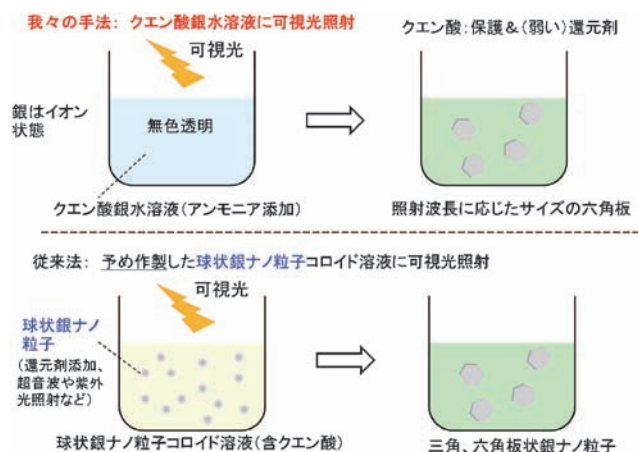


図1 (a) 本研究におけるクエン酸銀水溶液の単色可視光照射による六角板銀ナノ粒子作製。(b) Jinら⁽⁴⁾により報告されている、予め作製した球形銀ナノ粒子を種としてそのコロイド水溶液への可視光照射により板状銀ナノ粒子の作製(Seed mediated photoconversion(SMPC)法)。

クエン酸は表面保護剤だけでなく還元剤としても働き、クエン酸を用いた銀ナノ粒子形成も報告されている⁽⁵⁾。あるとき、我々はクエン酸銀水溶液が室内蛍光灯照明の下でも無色透明からごく薄黄色に変化していくことに気付いた。蛍光灯からの光には紫外光も含まれていることを踏まえ、単色可視光照射実験を行ったところ、照射光エネルギーによりクエン酸銀水溶液は異なる液色に変化した(図2)。さらに実験を進めることで、球形銀ナノ粒子を予め準備しなくとも、クエン酸銀水溶液に可視光照射を行うだけで銀イオン状態から六角板銀ナノ粒子を直接作製できる(図1(a))ことを発見した⁽⁶⁾。加えて、照射光エネルギーに依存して異なる辺長の六角板銀ナノ粒子が形成されることも見出し⁽⁶⁾、そのために照射光エネルギー(波長)に特有の液色となることが明らかになった。本稿では光が六角板ナノ粒子形成にどのように関与し

* 筑波大学准教授；数理工学系物質工学域(〒305-8573 つくば市天王台1-1-1)
Size Selective Formation of Hexagonal Silver Nanoplates by Monochromatic Visible Light Irradiation; Hisanori Tanimoto (Division of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba)
Keywords: non-spherical metallic nanoparticle, localized surface plasmon resonance, silver citrate, photoreduction, precursor state
2014年6月10日受理[doi:10.2320/materia.53.537]

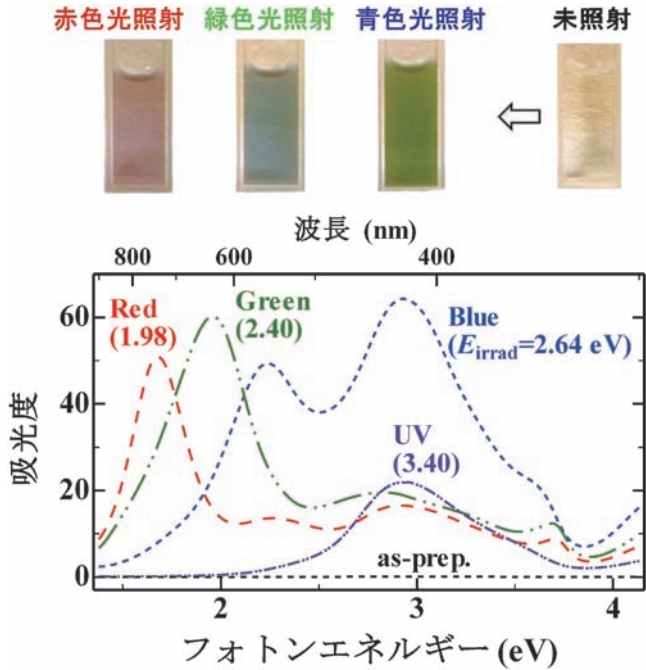


図2 紫外、青色、緑色、赤色の単色光照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトル。上部の写真は調整直後のクエン酸銀水溶液(無色透明)からの青色、緑色、赤色照射による液色変化(青色および緑色照射後のものは10倍希釈)⁽⁶⁾。

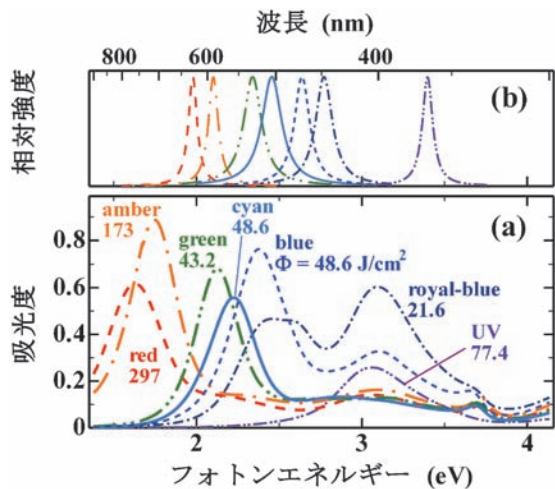


図3 (a)単色発光ダイオードを用いて光照射した後のクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトル。(b)用いた単色発光ダイオードの公称スペクトル分布⁽⁶⁾。

ているのか現時点での理解について述べ、光励起場を利用した金属ナノ粒子の形態制御の可能性について議論したい。

2. 単色可視光照射したクエン酸銀水溶液中に形成される銀ナノ粒子の形態および形成量の光照射量依存性⁽⁶⁾

硝酸銀およびクエン酸ナトリウムを出発原料として作製し

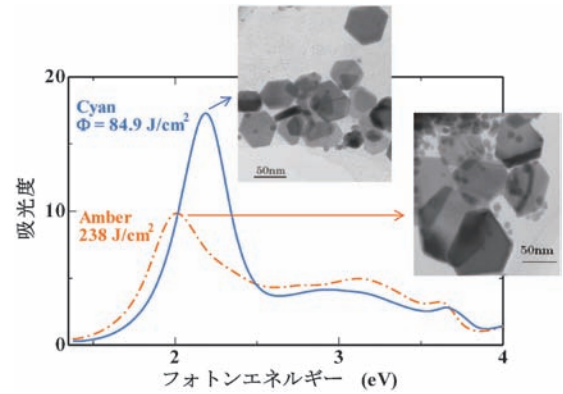


図4 シアン($E_{\text{irrad}}=2.46$ eV)およびアンバー(2.10 eV)光照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトルとその水溶液中に含まれる銀ナノ粒子のTEM観察像。

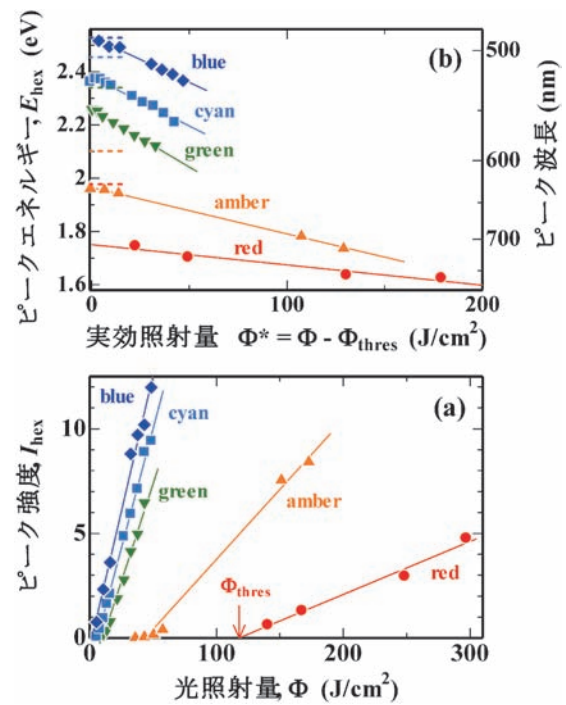


図5 (a)六角板銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴(LSPR)による吸光ピーク強度 I_{hex} の光照射量 Φ 依存性。(b)六角板銀ナノ粒子のLSPRによる吸光ピークのピークエネルギー E_{hex} の光照射量依存性。ここで、六角板銀ナノ粒子形成にはしきい値 Φ_{thres} が存在するので実効的照射量 $\Phi^* = \Phi - \Phi_{\text{thres}}$ に対する依存性として示す。左側縦軸付近の破線の位置は照射光エネルギー E_{irrad} の値を表す⁽⁶⁾。

たクエン酸銀を、超純水(比抵抗 18 M Ω cm 以上)にアンモニア水を添加することで溶解し、クエン酸銀水溶液(6.6 mM, このときのアンモニア濃度は0.13 M)を調整した。この水溶液に対して暗室中で高輝度単色発光ダイオード(公称スペクトル分布を図3(b)に示す)を用い、異なる光エネルギー E_{irrad} にて単色光照射を行った。なお、実験の詳細について

は参考文献(6)を参照されたし。

図3(a)に異なる E_{irrad} の単色光を照射したクエン酸銀水溶液の吸光度スペクトルを示す。紫外光照射 ($E_{\text{irrad}}=3.4 \text{ eV}$) 後において 3.05 eV に見られる吸光ピークは球形銀ナノ粒子によるものであり、TEM 観察からは約 8 nm 径の球形銀ナノ粒子の形成を確認している。

青色 ($E_{\text{irrad}}=2.64 \text{ eV}$)～赤色 ($E_{\text{irrad}}=1.98 \text{ eV}$) 光照射したクエン酸銀水溶液において、最も強い吸光は $2.4\sim 1.6 \text{ eV}$ に現れており、また E_{irrad} の低下に伴って吸光ピークは低エネルギーシフトしていることが分かる。可視光照射したクエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子の形態を確認するために TEM 観察した例を図4に示す。主たる生成物は六角板状のナノ粒子であり、また E_{irrad} が低い場合ほど辺長は大きくなっている。 E_{irrad} の低下に伴って辺長が減少する傾向は SMPC 法での六角(あるいは三角)板銀ナノ粒子形成の場合でも同様に観察されており⁽⁷⁾、また $1.68\sim 2.80 \text{ eV}$ のエネルギー範囲の可視光照射で三角(六角)板銀ナノ粒子が形成されると報告されている⁽⁸⁾。ちなみに、銀イオンの還元速度が速くなると六角よりも三角板粒子が形成されやすいとの報告もある⁽⁹⁾。一方、TEM 観察結果から六角板ナノ粒子の厚さを見積もってみると、辺長によらず約 8 nm とほぼ同じ値であった。クエン酸を用いた SMPC 法で作製された三角(六角)板銀ナノ粒子に対しても、 10 nm 程度と同様な板厚が報告されている⁽³⁾⁽¹⁰⁾。

図3(b)で $E_{\text{irrad}} < 2.64 \text{ eV}$ にて光照射後での吸光スペクトルを比較すると、光照射量当たりの吸光ピーク強度が E_{irrad} の低下とともに小さくなっている。そこで六角板銀ナノ粒子による吸光ピークをガウス関数でフィットし、そのピーク位置 E_{hex} および強度 I_{hex} を光照射量 Φ に対する依存性として示したのが図5(a)および(b)である。図5(b)から、六角板銀ナノ粒子の LSPR による吸光ピークが観測され始めるまでにはしきい値 Φ_{thres} が存在し、その値は E_{irrad} の低下とともに増大すること、また Φ_{thres} 以上で単位照射量当たりの I_{hex} 成長率は E_{irrad} の低下とともに減少することが分かる。一方、図5(a)からは、 Φ_{thres} に外掃した E_{hex} は E_{irrad} にほぼ等しい、すなわち照射光で LSPR が励起されるようなサイズの六角板銀ナノ粒子が Φ_{thres} で形成され始めると推測される。

3. 六角板銀ナノ粒子形成における光の役割

図5(b)に示されるように、あるしきい値 Φ_{thres} を超えてから六角板状銀ナノ粒子が形成さ始めることは、何らかの前駆状態(前駆体)が存在することを示唆する。 E_{irrad} の低下に伴い六角板辺長は増大するがその厚さは約 8 nm とほぼ一定であること、また形成直後での六角板銀ナノ粒子の LSPR エネルギーは E_{irrad} にほぼ等しいことから、 Φ_{thres} 未満で形成される前駆体が六角板面方向に沿って優先成長(あるいは合体)していることが予想される。ここで、SMPC 法で作製された三角(あるいは六角)板銀ナノ粒子の詳しい TEM 観察からは FCC 構造の(111)面が板面に平行となっていること

が報告されており、クエン酸の(111)面に対する強い保護作用の重要性が指摘されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

Φ_{thres} 未満での光照射では吸光はほとんど見られないので、その領域でのクエン酸銀水溶液の状態変化について調べるために光照射中その場 X 線小角散乱の実験を進めている。予備的に行った光照射したクエン酸銀水溶液に対する X 線小角散乱実験では、 Φ_{thres} 以上照射した水溶液試料では六角板ナノ粒子の形成およびその数密度増大を示唆する散乱成分が小角領域に観測された。一方、 Φ_{thres} 以下では六角板や球形の銀ナノ粒子の形成を示す散乱成分は現時点で観測できていない。 Φ_{thres} 以下で銀イオンの還元は進んでいると思われるが、明確な金属ナノ粒子状態では存在していない可能性が考えられる。

4. 光励起場を使ったナノ粒子形成技術の応用・発展—形状と大きさの独立制御によるナノ粒子の形態制御

以上に述べたことを踏まえ、六角板銀ナノ粒子の形成機構のモデルを図6に示す。 Φ_{thres} 以下の状態では(111)面保護基として働くクエン酸により六角(あるいは三角)板状となる前駆体が形成される。 Φ_{thres} になると照射光による LSPR 励起が起こる大きさまで成長あるいは集積することでサイズ選択的な六角板銀ナノ粒子が形成される、すなわち照射光による LSPR 励起という“光励起場”効果がサイズ決定に重要な役割を担っていると考えられる。

図6のモデルにおいて、前駆体の形状(状態)や光励起場効果の詳細については具体的にはまだまだ不明な点が多い。多くの報告例がある SMPC 法による場合でも、その実験条件で異なる最終的なナノ粒子の形状が報告されており、例えば E_{irrad} によりロッド状あるいは十二面体の銀ナノ粒子が形成されている⁽¹³⁾。前駆体状態や光励起場効果の詳細がより明らかにできれば、光を使った金属ナノ粒子の形態制御の道がより大きく開けると期待される。

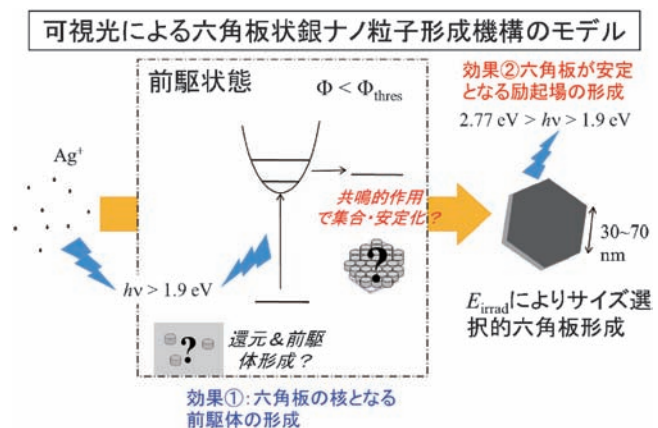


図6 クエン酸銀水溶液の単色可視光照射によりサイズ選択的に六角板銀ナノ粒子が形成される機構に対するモデル。

本研究を行うに当たり、佐藤恵理さん、千葉晋平君、東侑記君、丁玉鎮君、前田芳孝君、大村悟君、橋口和弘君らの研究室卒業生や在學生が実験に協力し推進してくれました。また、筑波大学名誉教授 水林博先生からは有益なご助言をいただきました。さらに、筑波大学数理物質系木塚徳志教授、物質・材料研究機構兼筑波大学大学院数理物質科学研究科宝野和博教授には電子顕微鏡観察、高エネルギー研究開発機構清水伸隆博士、高木秀彰博士には X 線小角散乱測定に関して多大なご協力をいただきました。ここに感謝いたします。

文 献

- (1) 佐藤勝昭：金色の石に魅せられて，裳華房，(1990)。
- (2) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: J. Phys. Chem. B, **107**(2003), 668.
- (3) A. Callegari, D. Tonti and M. Chergui: NanoLet., **3**(2003), 1565.
- (4) R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng: Science, **294**(2001), 1901.
- (5) G. Frens: Nature Phys. Sci, **241**(1973), 20.
- (6) H. Tanimoto, S. Omura and Y. Maeda: J. Phys. Chem. C, **116**

- (2021), 15819.
- (7) T. Huang and X.-H. N. Xu: J. Mater. Chem., **20**(2010), 9867.
- (8) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz and C. A. Mirkin: Nature, **425**(2003), 487.
- (9) Y. Xiong and Y. Xia: Adv. Mater., **19**(2007), 3385.
- (10) V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vaisnoras and L. M. Liz-Marzán: Adv. Funct. Mater., **16**(2006), 766.
- (11) X. Wu, P. L. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald and L. J. Brus: Am. Chem. Soc., **130**(2008), 9500.
- (12) C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone and C. A. Mirkin: J. Am. Chem. Soc., **130**(2008), 8337.
- (13) K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano: J. Am. Chem. Soc., **132**(2010), 1825.



谷本久典

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1990年3月 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了 工学博士
1990年4月 筑波大学物質工学系 助手
2004年1月 同 助教授
2011年4月-現職
専門分野：格子欠陥・ナノ構造材料
◎金属を中心としたナノ構造材料(薄膜・多層膜、ナノ結晶材料、非晶質合金など)の構造と物性に関する研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

超音波・マイクロ波励起反応場を利用した ナノ・マイクロ材料創成

林 大 和*

1. はじめに

超音波とマイクロ波は、超音波洗浄機や電子レンジなどで代表されるように非常に身近で使用されているエネルギーである。これらのエネルギーはソナー波やレーダー波の、元は特殊な軍事技術が発展し、戦後、民生化し一般化したという点で非常に似通ったエネルギーである。粉末を溶媒に溶かす場合に超音波を照射すると効率的に溶解し、また電子レンジで水を加熱すると、ガスコンロで沸かすよりも早く沸騰することは、誰もが知っている事実であり、普段から利用している。これらの現象は、超音波やマイクロ波を照射すると、非線形・非平衡な反応場を形成し、化学反応を励起・加速させることを示している。材料合成においてこれらのエネルギーの照射は単なる反応の加速化の効果だけではなく、様々な反応の場面において有用である場合が多い。またこれらのエネルギーは誰もが利用できる汎用の励起反応場である。本稿では超音波・マイクロ波励起反応場を有効に利用した新しいナノ・マイクロ波材料プロセッシングについて解説する。

2. 超音波励起反応場の特徴⁽¹⁾

超音波は、人間の耳に聞こえないくらいの高い音波、そのような周波数の弾性振動であり、通常周波数 20 KHz 以上と定義され、超音波の“超”は可聴音を超えたことを意味している。超音波は現在、エネルギー・通信・計測等、幅広い分野で用いられている。超音波の歴史は、1880年に圧電現象が発見されたことに始まる。超音波技術の大きな発展は、1918年頃に Langevin が水晶をモザイク状にならべて共振させた大型振動子 (Langevin 振動子) を作製し、潜水艦探索用のソナー開発研究であり、第二次世界大戦で実用化された。強力超音波の物理的効果は1925年に穴加工やエマルジョン等、現在応用されている大部分の原理が Wood や Loomis らによって発見されている。超音波洗浄機の登場は1957年でありシャープから発売されている。超音波を媒体中に照射し

たときに生じる直接的な物理作用は、衝撃的な破壊作用や乾燥作用等がある。一方で超音波の化学作用に注目した場合、超音波により液体や溶液中に激しく気泡が生じ、化学作用・浸食・発光作用等を示す現象がある。この現象はキャビテーションと呼ばれ、このキャビテーション(気泡)の圧壊時に生ずる高温・高圧が液体・溶液中にホットスポットを生じる。このキャビテーションの生成・圧壊に伴う高温の局所反応場(ホットスポット)は溶質・溶媒との相互作用によりラジカル生成を促進し、様々な物理・化学的作用をもたらす。この作用を利用した分野をソノケミストリーと呼んでいる。ソノケミストリーは化学的手法の一つであり、反応メカニズムにおいては不明な点も多いが、キャビテーションの作用により、典型的な非線形あるいは非平衡な現象が期待できるとされており、多くの新しい現象・反応が発見されている。超音波の化学反応への応用は1950年代から行われ、超音波によって発生したラジカルを用いた有機化合物の合成、高分子の重合や分子鎖切断の反応等、様々な研究が行われてきた。本格的なソノケミストリーの歴史は1991年 Nature 誌に Suslick らのグループが金属カルボニル化合物を出発原料にして鉄のアモルファス、ナノ粒子の作製を報告したことに始まる⁽²⁾。これは、超音波キャビテーションのホットスポット効果を用いた揮発性の金属カルボニル化合物の高温熱分解反応によるものである。アモルファス鉄の作製には5000°Cからの急冷が必要であり、ホットスポットが高温高圧の局所反応場であることを示した。また Suslick は、様々な反応場の圧力、時間、エネルギーの3つの要素について検討し、超音波は、火力やプラズマ等の他の様々なエネルギーと比較して、最も短時間に高圧の高いエネルギーを発生する局所反応場であることも示している⁽³⁾。超音波はホットスポットによる熱分解やラジカルの効果だけではなく、通常使用している様々な効果も存在する。一つは攪拌である。超音波によって均一に攪拌する効果があり、化学反応の均一化に貢献する。もう一つは洗浄である。普段超音波洗浄機で使用しているように超音波には物質表面の洗浄効果がある。超音波の利用により、物質の表面を洗浄することによって新しい界面が発生

* 東北大学准教授；大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07)
Fabrication of Nano and Micro Material by Ultrasonic and Microwave Excited Reaction Fields; Yamato Hayashi (Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *ultrasound, microwave, nonlinear, nonequilibrium, solid-liquid system, nanoparticle, nanocomposite*,
2014年6月5日受理[doi:10.2320/materia.53.541]

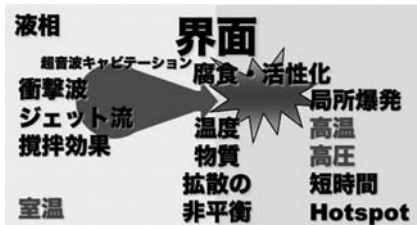


図1 超音波励起反応場の概念図。



図2 マイクロ波励起反応場の概念図。

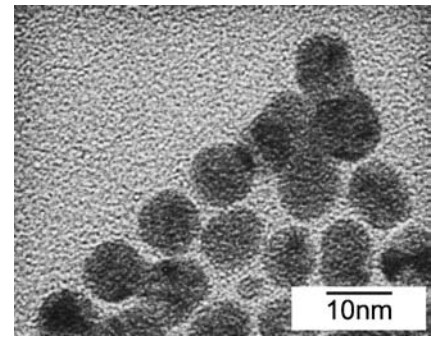


図3 Ag ナノ粒子のTEM像。

し、反応促進に寄与する。超音波は、化学的な効果だけではなく、これらの他のエネルギーにはない物理的な効果が存在する(図1)。超音波は、ミクロ的には高エネルギーで高温・高圧であるが、マクロ的には室温・常圧であり、我々が普段使っているように万人が扱える安価で安全な汎用励起反応場である。

3. マイクロ波励起反応場の特徴⁽⁴⁾

マイクロ波は、波長1 m から100 μm 、周波数300 MHz から3 THz の電磁波と定義され、マイクロ波の“マイクロ”は電波の中で最も短い波長域を意味している。マイクロ波は1920年にBarkhausenとKurzによって真空管で40 cmの波長域の発信に成功したことに始まる。1930年代になると、対航空機用地上マイクロ波レーダーや汎用発信管であるクライストロンが開発され、電源・発信管・アンテナ技術の発展により高出力化が一気に進み、1945年にReytheon社のSpenserがマイクロ波による急激な加熱現象を発見した。この年は第二次世界大戦が終了した年であり、レーダーの需用が縮小したため、マイクロ波の新しい利用開拓が求められ、民生化が進み、家庭用電子レンジが1964年に松下電器から販売された。化学反応も含む加熱・乾燥などへは1950年代から応用されているが、マイクロ波特有の特殊効果に関する研究はGedye⁽⁵⁾やGiguere⁽⁶⁾の1986年の論文からであり、マイクロ波照射による無機合成や有機合成において、反応速度促進効果や収率の向上、反応生成物の選択性等、数多くのマイクロ波反応場特有の特異な効果が報告されてきた。マイクロ波反応場の特徴としては、まず物質の自己発熱があげられる。電磁氣的に極性をもつ物質はマイクロ波を吸収し加熱される。物質の自己発熱であり、内部加熱を可能にし、通常加熱よりも全体を均一に加熱し易くなる。例えば、ガスコンロで水を加熱する場合、水はガスコンロの底面から加熱され、対流による伝熱によって全体が加熱されるため、加熱に時間がかかる。また、ガスコンロで加熱される容器の底面は、水の沸騰温度よりも高温状態である。そのために、水の温度は、上部と下部でむらがあり、温度分布が不均一である。マイクロ波加熱の場合は、伝熱に頼らない水分子の直接加熱であるために、温度分布が均一になる。またマイクロ波加熱は、伝熱に頼らない物質の直接加熱であるために、急速加熱や急速冷却も可能にする。水を伝導加熱で加熱沸騰させる場合には、容器の外側から100°C以上の加熱をしなければならず、100°C以上の温度で容器は蓄熱するために加熱を止めても、放熱を阻害する。マイクロ波加熱の場合は、容器は加熱されなく、水が加熱されるために、容器は水からの伝熱

により加熱されるが100°C以上にはならない。そのため急速冷却が可能になる。この急速冷却は加熱温度が高いほど効果的である。このほかマイクロ波には、選択加熱という特徴がある。マイクロ波は極性のない物質は、吸収しなく加熱されない。また極性のある物質でも、極性の大小によりマイクロ波の吸収特性が異なると加熱状態も異なる。極性の異なる物質を混合し、マイクロ波を照射した場合、極性の大きい物質が効率よくマイクロ波を吸収し、極性の小さい物質と温度差が生じる。これが選択加熱である。選択加熱はマイクロ波特有の効果であり、原子・分子レベルで温度差を生じさせ非平衡反応場を実現する⁽⁷⁾(図2)。マイクロ波反応場はこのように様々な特徴を有するが、電子レンジの反応場であり、誰にでも使用できる汎用励起反応場である。このように反応場が特殊でありながら広く一般に普及しているだけではなく、開発の経緯や民生化・応用利用の年代も非常に超音波とマイクロ波は似通っている。

4. 超音波・マイクロ波励起反応場における固液系材料設計概念⁽⁸⁾

従来の化学反応や材料合成においては、気相・固相・液相のおのおので合成を行っている。例えば、原料が気相で生成物が固体、原料が液相から生成物が固体と相を跨いで、材料を合成する場合は多いが、原料が、固相と液相と2種類以上の相が混在している合成法は非常に少ない。液相に触媒として固相が介在している場合はあるが、純粋に原料として、固液系はほとんど報告例がない。液相反応の場合、原料は溶媒に溶ける固体のような均一液相系、溶け合わなくエマルションになるような不均一液相系の2種類である。化学的合成手法による金属粒子合成は、これらの均一液相もしくは不均一液相の反応である。基本的に液相反応であるために、粒子サイズは原料濃度に大きく支配される。また、基本的な原料の概念は、溶媒に溶解や会合する無機金属塩や有機金属化合物である。無機金属塩は、硝酸塩や硫酸塩に代表されるような有毒で大気汚染物質を含む物質であり、有機金属化合物の場合は、製造コストが高く、廃棄物となる有機物成分の体積が大きい等、多くの問題を抱えている。現在の合成法では原料の溶解濃度に依存した手法であるため高濃度の合成や廃棄物の問題の解決が困難である。従来の合成法に、超音波やマイクロ波を照射した研究も多く存在するが、根本的に解決されておらず、従来の問題点や励起反応場の特徴を生かすた

めには、原料やプロセス概念の見直しによる根本的な解決が必要である。

そこで、問題解決や反応場の特徴を生かすために、不均一固液系反応場を提案した。

原料が溶媒に溶解しないことを前提とすれば、格段に材料選択制が広くなり、毒性をもたない原料や廃棄物を発生しない原料の可能性も増える。また、固体表面が反応サイトであるため、溶解する材料と比較して、同じ原料濃度でも反応サイトを少なくすることが可能であり、原料が高濃度でもナノ粒子の粗大化を抑制しやすい。固液反応は、基本的に溶媒に対する固体原料の溶解度が低いので、固体原料から溶解した物質が、溶媒中に低濃度で存在、そして低濃度で反応する。溶液が低原料濃度でナノ粒子として析出する工程が、随時断続的に起こっていると考えられる。固液系の場合、固体物質の低濃度の溶解という行程を一段階挟むことにより、通常の液相反応と比較して反応を律速させることが出来るため、ナノ粒子合成に有利に働く。但し、固液系は、原料選択性は広くなるが、どのような固体原料-溶媒系でも有効ではないので、組み合わせの選択が重要である。固液系反応場は、超音波やマイクロ波において非常に有効である。例えば、固液系は液体に固体が分散した系であり、均一分散のために超音波照射は非常に有効である。また固体粒子表面を、洗浄し活性化させるためにも超音波照射は有効である。固液系におけるマイクロ波照射も非常に有効である。マイクロ波は高速昇温が可能であり、不均一で沈殿しやすい固液系において、高速に反応温度に達するため、迅速で均一な反応を期待できる。また、液体のマイクロ波吸収だけではなく、固体のマイクロ波吸収も考慮すれば、均一液相にはないスーパーヒーティングを期待することができる。スーパーヒーティングにより、溶媒の沸点よりも反応温度を高くすることが可能であり、また固体の加熱を利用した、従来手法にはない材料合成プロセスを構築することができる。次の章からは具体的に固液系超音波・マイクロ波励起反応場を利用した材料合成について紹介する。

5. 超音波を利用した Ag ナノ粒子合成⁽⁹⁾

近年、プリントエレクトロニクスが注目され、配線用金属ナノ粒子の合成研究が数多く行われている。超音波を利用すれば従来手法と異なる特徴を持った手法で合成することができる。固液系超音波反応による Ag ナノ粒子の合成には、原料に酸化銀、溶媒にアルコールを用い、保護分散剤としてアミンを加え、室温で超音波を照射するだけで Ag ナノ粒子を簡単に合成することができる(図3)。Ag 源である酸化銀は、酸素原子と銀原子で構成されているため、通常の金属塩で問題になるような有害なカウンターアニオンや有機廃棄物が存在しない。そのため、廃棄物処理をせずに合成することが可能な特徴がある。また固液系であるために、非常に高濃度で合成することが可能である。ほぼ同様の合成手法で、10 nm の Au ナノ粒子を 2 M という高濃度で合成することができる。この手法は廃棄物処理費用の低減と高濃度合成により、ナノ粒子の価格の大幅な低減を可能にする。

6. 超音波を利用した Ag 系ナノコンポジット合成

Ag ナノ粒子の超音波合成を応用して Ag 系ナノコンポジット粒子の合成が可能である。

(1) Ag/Cu ナノコンポジット粒子

近年、プリントエレクトロニクス用の金属粒子研究が盛んに行われているのは前述の通りであるが、安価な卑金属が注目を集めている。しかしながら、貴金属と比べ卑金属ナノ粒子は、非常に酸化しやすいため、合成時のハンドリングが難しいだけでなく、焼結時には還元雰囲気が必要とする。Ag ナノ粒子の合成法に Cu 粒子を加えて超音波照射すれば、簡単に Cu 粒子表面に均一に Ag ナノ粒子が担持された Ag/Cu ナノコンポジット粒子を安価に合成することができる(図4)。数十 nm のサイズの Cu ナノ粒子表面に密に 10 nm 程度の Ag ナノ粒子が覆っている。この Ag30 vol%/Cu ナノコンポジット粒子は大気中200°Cの加熱で焼結することが可能で、バルク銅程度の抵抗を示す。銅価格(¥0.7/g)は銀価格(¥70/g)に比べて非常に安価であり、材料の低価格化に大きく貢献する。

(2) Ag/CNT ナノコンポジット粒子⁽¹⁰⁾

カーボンナノチューブ(CNT)と金属との複合化は、電気伝導性や熱伝導性、機械的強度の改善を目的として、様々な研究が行われている。CNTの複合化における問題点は、CNT表面が疎水性であり、金属と濡れにくい点にある。またCNTは気相法で合成されるため、合成後は凝集しており、均一に分散させることが非常に難しいこともある。超音波を利用すれば、これらの問題点を解決することができる。アルコール溶媒中にCNTと界面活性剤を混合し、超音波を照射した後に、酸化銀を加え、さらに超音波を照射すると、CNT表面に均一にAgナノ粒子がコーティングされたAg/CNTナノコンポジット粒子が生成する。このコンポジット粒子は低温で焼結することが可能で、熱伝導と機械的強度が大きく向上したAg/CNTナノコンポジットを合成することができる(図5)。

(3) Ag/グラフェンナノコンポジット粒子

カーボン材料においてCNTと同様にグラフェンも同様に研究が行われている。グラフェンはトップダウン合成法では、グラファイトを酸化させ、酸化グラフェンを合成し、グラフェンに比べて層間が広がった層状の酸化グラフェンを単層に剥離後、還元して合成する。グラフェンのトップダウン合成においても、超音波は有効である。グラフェンの酸化には強力な酸と時間を必要とするが、超音波を照射することにより、酸の使用量の低減と短時間化することができる。また酸化グラフェンの剥離においても超音波の使用は効果的である。酸化グラフェンと酸化銀をアルコール溶媒中で超音波照射後、還元することによってAg/グラフェンナノコンポジットの合成が可能である(図6)。グラフェン表面も疎水性であるために金属ナノ粒子を均一に担持させることは難しいが、超音波の表面洗浄や欠陥導入による表面の改質とAgナノ粒子の同時合成を可能にする。

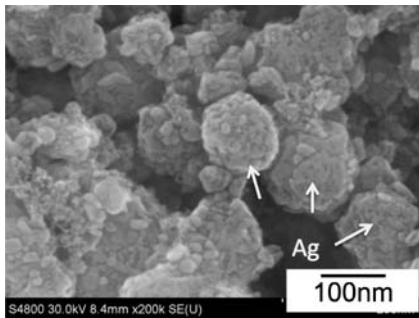


図4 Cuナノ粒子表面をAgナノ粒子が密に覆っているAg/Cuナノコンポジット粒子のFE-SEM像。

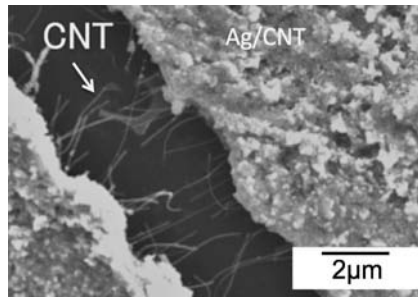


図5 Ag/CNTナノコンポジット破断面のFE-SEM像。

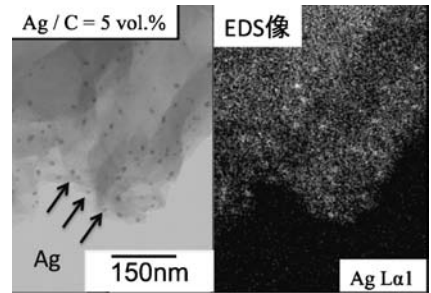


図6 Ag/グラフェンナノコンポジット粒子のTEM像。

(4) Ag/Glass ナノコンポジット粒子

同様の手法でガラスとも簡単にナノコンポジット化することができる。絶縁体であるガラス粒子表面に均一にAgナノ粒子を付着させることで、焼結体は少ないAg量でパーコレーションし、導電性を示すだけでなく、30 vol%Agナノ粒子添加でモノリシック材料の約2倍に破壊靱性値が向上する(図7)。

(5) 超音波を利用した傾斜機能材料型(FGM型)有機無機ナノコンポジット合成

セラミックスやカーボン、ガラスのような無機材料だけではなく、有機材料との複合化も可能である。アルコール中で酸化銀とラバー片を混ぜ、超音波を照射すれば、FGM型ラバー/Agナノコンポジットを合成することができる(図8)。溶媒中でラバー表面に付着したAgナノ粒子は超音波の衝撃波やホットスポットによる熱効果により、ラバー内部に拡散する。その結果、FGM的にAgナノ粒子が複合化される。このFGM型ラバー/Agナノコンポジットは、熱劣化実験(70°C, 96h)において引張り強さを維持しながら伸び率が20%程度向上し、抗菌特性や電気導電性を併せ持つことが可能な多機能調和型ナノコンポジットである。

7. 超音波を利用したAgナノワイヤー合成

ITO代替透明導電膜としてAgナノワイヤー膜が注目されている。Agナノワイヤーは、ポリオール法等の金属ナノ粒子の合成手法をモディファイして合成されているため、低収率であり廃棄物等の問題がある。そこでこれらの問題を解決するために、超音波を用い、従来手法とは全く異なるAgナノワイヤーの合成手法を開発した。酸化銀を原料に溶媒にカルボン酸を添加した後、超音波照射を行い、ナノワイヤー状カルボン酸銀を合成する。そしてこのナノワイヤー状カルボン酸銀をモルフォロジーを保った状態で還元し、Agナノワイヤーを合成する手法である。カルボン酸銀は、針状であるが従来の高温合成法では大きさがマイクロサイズであった。反応場に超音波を使用することにより、反応温度の低温化だけではなく、大量の核発生やサイズを微細化にするソノフラグメンテーション効果によって⁽¹¹⁾、ナノワイヤー状のカルボン酸銀を合成することが可能になり、安価なAgナノワイヤー膜を合成することが可能になった(図9)。

8. 超音波とマイクロ波を利用したCuナノ粒子・Ptナノ粒子合成⁽¹²⁾

(1) 単独ナノ粒子

超音波を利用した金属ナノ粒子合成方法は、非常に安全で簡単に合成できる手法であるが、低温合成であるために合成時間が長く、還元電位が高い金属は合成が難しいという問題がある。これらの問題を解決するために超音波とマイクロ波を併用したCuナノ粒子・Ptナノ粒子の合成手法を開発した。合成手法は溶媒と酸化原料(酸化銅・酸化白金)に超音波を照射し、固系分散状態を作るまでは同じであるが、この固液分散系に還元剤(酸化銅:ヒドラジン, 酸化白金:エタノール)を添加し、マイクロ波を照射してナノ粒子を合成する。この手法の特徴は、短時間で高濃度合成(1M)が可能であるだけでなく、分散保護剤を使用することなく金属ナノ粒子を合成することにある。例えば、銅の場合は、溶媒をマイクロ波照射で沸騰させ、10分で分散剤を使用せず1Mの高濃度で、平均粒径56.7nm、標準偏差66.9%のCuナノ粒子を合成することができる(図10)。白金の場合は、沸騰するまでのマイクロ波照射(2分)で、分散保護剤を使用することなくこの2~3nmの高分散Ptナノ粒子を合成することが可能である(図11)。これらの反応場におけるマイクロ波の効果は、急速昇温で大量の核発生を促進することによって、核成長の金属源を大きく減少させることにある。そのため、分散保護剤に粒径制御を依存しないナノ粒子の合成が可能である。この手法で合成したPtナノ粒子は、分散保護剤を使用していないにもかかわらず、溶媒中で高分散する。分散保護剤で表面が覆われていないため、非常に高活性なPtナノ粒子である。原料は酸化物であり、触媒毒になるようなカウンターアニオンも含まれていない。水を主体とする溶媒で、分散保護剤なしで2~3nmのPtナノ粒子を合成することが可能な、従来には存在しない新しい手法であり、新しいPtナノ粒子である。従来にはない様々な特徴をもつこの高活性なこのPtナノ粒子は、商品化されている。

(2) ナノコンポジット粒子

またこの手法を応用することによって、Pt/C(カーボン)ナノコンポジットを効率的に合成することができる。Pt/Cナノコンポジットは、触媒や電極で重要な材料であるが、カーボン材料の表面は疎水性であるために、低温ではPt(白金)は均一に分散付着しにくいいため、高温処理する場合が多

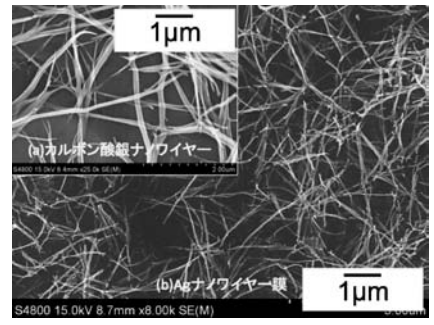
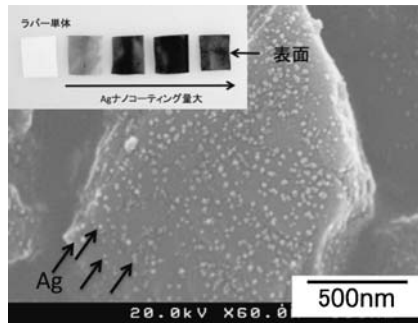
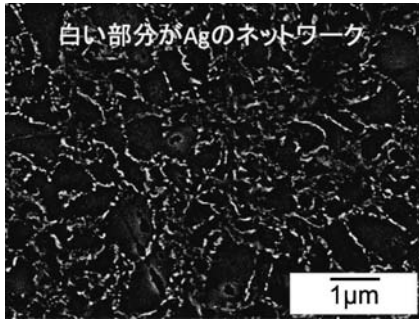


図7 Ag/Glass ナノコンポジットのFE-SEM 像.

図8 FGM 型ラバー/Ag ナノコンポジットのFE-SEM 像.

図9 カルボン酸銀ナノワイヤーとこれを還元することによって合成した Ag ナノワイヤー膜の FE-SEM 像.

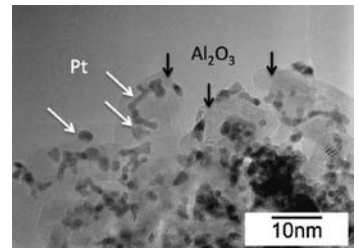
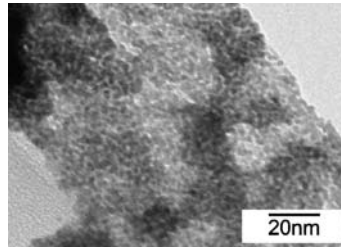
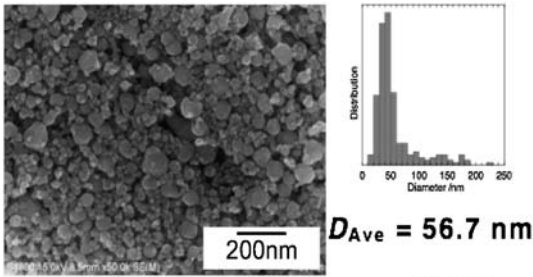


図10 超音波とマイクロ波を併用して合成した Cu ナノ粒子の FE-SEM 像(平均粒径 56.7 nm, 標準偏差66.9%).

図11 超音波とマイクロ波を併用して合成した Pt ナノ粒子の TEM 像(濃淡の黒い部分は, Pt ナノ粒子が重なっている).

図12 超音波とマイクロ波を併用して合成した Pt/アルミナナノコンポジット粒子の TEM 像.

い. 超音波・マイクロ波を用いた Pt ナノ粒子合成において、カーボンを追加するだけで、簡単に Pt/C ナノコンポジットを合成することができる。この系では溶媒だけではなく、カーボンもマイクロ波を吸収する。カーボン材料は、非常にマイクロ波を吸収する物質であり、カーボンの表面温度は、溶媒の沸点温度よりも高い。ナノ粒子の低融点現象と選択加熱によるカーボン表面の高温現象によって、Pt ナノ粒子はカーボンに固着する。この現象の利用は、カーボンだけでなく低温でクリーンに触媒毒がなく均一に高分散した Pt/アルミナナノコンポジット粒子(図12)のような様々な Pt 系ナノコンポジットの合成が可能であり、高性能な触媒特性を期待できる。

9. おわりに

本稿では、超音波とマイクロ波励起反応場を用いた材料合成について紹介した。超音波やマイクロ波を利用した材料研究における多くの論文において、反応の低温化、短時間化、収率向上等が報告されているが、どのような反応、材料合成に対しても効果があるわけではない。これらの反応場は、非線形・非平衡な応答を示す励起反応場であるのは事実であるが、現象が複雑で in-situ 評価が困難であり、未解明な部分が多い。またこれらの分野においてオンリーワンの研究は多いが、総合的な優位性においてナンバーワンではない場合が多い。超音波やマイクロ波プロセスは、単なる合成手段の一つであり、これらが台頭するためには、従来にない特徴を持つプロセスを構築するだけでなく、ナンバーワンの物性を有する優れた材料を合成する必要がある。そのためには現象の解明と複合的な学問体系の構築が重要である。

本稿で紹介した一連の研究は、東北大学大学院工学研究科 滝澤博胤教授、石川大氏、秋保孝之氏、樋澤健太氏、工藤綾氏、関口和太氏、山田雄大氏、瀧澤洸氏、菅原賢太氏、望月智文氏、佐々木遼氏、九州大学大学院工学研究院 成田一人助教に協力頂き遂行した。感謝の意を表す。

文 献

- (1) 超音波便覧編集委員会: 超音波便覧, 丸善株式会社, (1999), 3.
- (2) K. S. Suslick: Science, 247(1990), 1439-1445.
- (3) K. S. Suslick and G. J. Price: Annu. Rev. Matl. Sci., 29(1999), 295-326.
- (4) 和田雄二, 竹内和彦: マイクロ波化学プロセス技術, シーエムシー出版, (2006), 10.
- (5) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera and L. Laberge: J. Rousell, Tetrahedron Lett., 27(1986), 279-282.
- (6) R. J. Giguere, T. L. Bray and S. M. Duncan: Tetrahedron Lett., 27(1986), 4945-4948.
- (7) 滝澤博胤: セラミックス, 49(2014), 101-105.
- (8) 林 大和, 滝澤博胤: 触媒, 56(2014), 41-47.
- (9) K. Toisawa, Y. Hayashi and H. Takizawa: Mater. Trans., 51(2010), 1764-1768.
- (10) T. Yamada, Y. Hayashi and H. Takizawa: Mater. Trans., 51(2010), 1769-1772.
- (11) B. W. Zeiger and K. S. Suslick: J. Am. Chem. Soc., 133(2011), 14530-14533.
- (12) D. Ishikawa, Y. Hayashi and H. Takizawa: J. Nanosci. Nanotechnol., 8(2008), 4482-4487.



林 大和

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2000年 3月 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
2001年 4月 NEDO 産業技術研究員
2004年 4月 日本学術振興会特別研究員(PD)
2004年 9月 東北大学大学院工学研究科 助手
2007年 4月 東北大学大学院工学研究科 助教
2010年 8月より現職
専門分野: ナノマテリアル, エコマテリアル, 材料プロセス
◎低コストと環境調和性が両立した実用ナノ材料開発研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

化学反応場制御による 低次元ナノ構造チタニアの創製と高次機能

関野 徹* 田中俊一郎**

1. はじめに

ワイドギャップ酸化半導体である酸化チタン(TiO_2)は、光触媒特性に代表される特異な光化学的性質を持ち、この性質に基づいた無機材料による人工光合成の可能性が見いだされ一躍脚光を浴びた。以来その多様な機能展開の可能性に基づき物性精査、プロセス開発、機能開拓および応用に関する多くの研究が行われてきた。近年ではナノスケールで発現する優れた特性や量子サイズ効果に着眼した研究も精力的に行われ、光触媒や環境浄化システム、さらには環境保全・高機能性コーティングなどの実用化も果たされている。このユニークな特性を持つ酸化チタン(TiO_2)について、春日らは高濃度アルカリ水溶液中 383 K 程度の温度で粉末を処理することで、直径 10 nm 前後のナノサイズのチューブ構造を有するチタニア(酸化チタン(TiO_2))ナノチューブ、 TiO_2 Nanotube, TNT)が得られることを初めて報告した⁽¹⁾⁽²⁾。本法では溶液内化学反応場によりナノシート前駆体を経て自己組織的に TiO_6 配位多面体を基本骨格とした結晶性ナノチューブが得られる。即ち特異な低次元構造であるナノチューブ構造を持つワイドギャップ酸化半導体が化学的環境を励起した低温度の反応場により得られることから、その成因や構造、物性といった学術的興味に加え、多機能材料が低コストで製造できることから工学的にも非常に興味深いと言える⁽³⁾。これまで本著者らは、TNT がチタニア本来の優れた光触媒特性に加え、通常の TiO_2 に無い優れた分子吸着能を兼備すること⁽⁴⁾や、光照射励起寿命が長いこと⁽⁵⁾、色素増感型太陽電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)電極として優れた特性を示すこと⁽⁶⁾などを示しており、これらはいずれもナノ構造-物性相関に基づく機能発現であること⁽⁷⁾から、ユニークな低次元ナノ構造と機能を多元的且つ動的に制御することで次世代型の環境浄化システム、エネルギー創成システム、更には生体適合性材料など様々な分野への応用展開

が期待される。

本研究では多様な展開が期待される TNT について、低コスト太陽電池セルとして注目を受けている DSSC、いわゆる Grätzel 型太陽電池⁽⁸⁾への応用を視野に、TNT のサイズ制御を行った。DSSC 光電極に一次元ナノ構造を持つチタニアを応用した場合、粒界接触点密度低減による電荷輸送特性の向上、高比表面積に伴う担持色素量の増加などが期待され、 TiO_2 ナノ粒子多孔体電極を用いた場合より高い変換効率を示すこと⁽⁶⁾を示している。また、異なる結晶子サイズの TiO_2 粉末を原料として合成することで直径を 10~23 nm 程度で制御できることや、この材料の DSSC 電極特性などを最近報告した⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。一方、TNT に多様な金属イオンを固溶することで、導電性や耐熱性⁽¹²⁾、分子吸着能の向上⁽⁴⁾といった多様な機能改善についても報告している。本稿では TNT の多機能化を目的に化学反応場制御を行い、アスペクト比の異なる TNT 創製とその太陽電池発電特性に与える影響を述べると共に、稀土類元素として Sm を固溶した TNT の合成とその環境調和機能について調べた結果を概説する。

2. 溶液化学反応プロセスによる TNT のサイズ制御と物理化学的性質

溶液化学反応法で得られる TNT は自己組織化により形成されることから、反応環境が構造規制因子となり得る。そこで、反応溶媒としてエタノール・水($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$)混合溶媒を用い、異なるアスペクト比を有する TNT の合成と DSSC 電極適用性を検討した。 EtOH の体積比で 0, 10, 20 および 50 vol% の混合溶媒を調整し、 NaOH 濃度を 10 M に調整して TiO_2 粉末(アナターゼ型)を添加し、383 K, 86.4 から 223.2 ks 攪拌・還流した。得られたスラリー状生成物を超純水で繰り返し洗浄、ろ過、希塩酸(0.1 M)中和処理を行い、更に水洗を繰り返し、最後に 343 K で乾燥することで最終生成物である TNT 粉末を得た。

* 大阪大学教授; 産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

** 東北大学教授; 多元物質科学研究所

Creation and Multifunction of Low-dimensional Nanostructured Titania via Solution Chemical Reaction Field Control; Tohru Sekino* and Shun-Ichiro Tanaka** (*The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, Ibaraki. **Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)

Keywords: titania nanotube, solution chemical process, low-dimensional nanostructures, structure-function relations, solar cells, environmental catalysis, structure control

2014年 8月17日受理[doi:10.2320/materia.53.546]

混合溶媒を用いた場合、混合比 50 vol%での生成物はナノ粒子状粉末であったが、エタノール 20 vol%以下ではいずれの条件でもナノチューブ構造を持つ粉末を得た。図1に得られた生成物のSEM組織写真を、表1に物理化学的性質をそれぞれ示す。エタノール混合比が上がるにつれ TNT 長さは減少し、直径は増加する傾向を示した。生成物の長さをSEM画像から、直径をTEM画像から求めてアスペクト比を求めたところ、純水中で合成した通常 TNT は100程度であるのに対し、エタノール10および20 vol%混合溶媒ではそれぞれ64および34程度と大きく減少した。一方比表面積は混合溶媒中で合成した場合にも $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上と既報の TNT ($250 \sim 350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)と同程度の高い値が保持された。773 Kで熱処理することでその値は減少し、71から $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度となったものの、典型的な光触媒 TiO_2 として知られるナノ粒子(P-25)の値($\sim 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)より依然として高い値を維持した。

本研究で用いている溶液化学反応場により形成される TNT の成因として、高濃度アルカリ溶液処理中にアルカリ金属イオン(Na^+)を含む層状構造を持つチタネート前駆体が生成し、その後の水洗過程において Na^+ が溶出し、ナノサイズのチタネートシートが形成し、最終的にこれが巻く(Scroll)ことでナノチューブが形成されると考えられている⁽⁴⁾。溶媒にエタノールを共存させた場合にその添加量に応じて TNT アスペクト比が低下するのは、この溶液化学反応

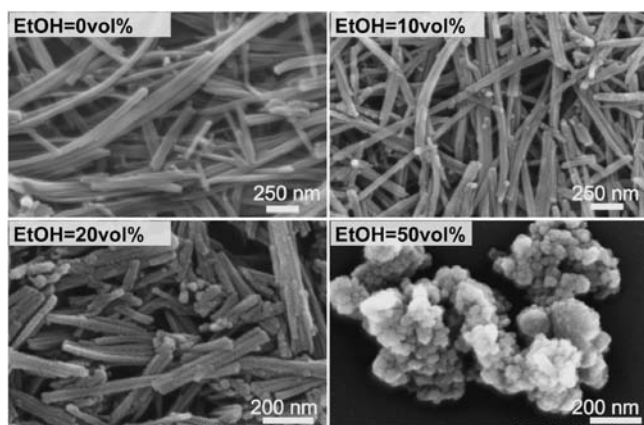


図1 異なるエタノール/水混合溶媒を用いて合成した TNT の走査型電子顕微鏡写真。

表1 異なるエタノール/水混合比の溶媒中で合成した TNT の等電点、アスペクト比および比表面積。

試料	エタノール/水 混合比 (vol : vol)	等電点 (pH)	アスペ クト比	BET 比表面積 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
				合成 直後	773 K 熱処理後
TNT	0 : 100	1.89	104	282	103
TNTE10	10 : 90	2.12	64.0	180	71.0
TNTE20	20 : 80	2.29	33.8	310	97.4
TNTE50	50 : 50	3.30	—	278	41.6

過程において、 TiO_2 配位多面体のネットワーク形成が添加エタノール(エトキシ基)によるキレート(配位)効果により成長阻害を受け、中間体として生成するチタニアナノシートサイズが小さくなり、結果として低アスペクト比の TNT が生成したと考えられた。

3. サイズ制御 TNT を用いた増感型太陽電池の特性

アスペクト比を制御した TNT 粉末をスラリーとして、透明導電膜(FTO)ガラス基板上にスクリーン印刷法で塗布し、大気中 773 K で焼成することで TNT 光電極 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 厚さ約 $15 \mu\text{m}$) を作製した。これに増感剤として Ru 錯体色素(N719)を担持し、Pt 薄膜を塗布成膜した FTO ガラス電極を対極とし、ヨウ素系電解質を封入して太陽電池セルを構成した。DSSC セルの発電特性はソーラーシミュレーターを用い AM1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 条件で J-V 特性測定により評価し、その結果を図2に示した。

得られた TNT のアスペクト比、即ち EtOH/ H_2O 比に依存して異なる J-V 曲線と発電特性を得た。特にエタノール 20 vol% で合成したアスペクト比約 34 のナノチューブ (TNTE20) を用いた場合、773 K 成膜後の BET 比表面積 ($97.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) および色素担持量 ($1.57 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) は純水溶媒で合成した TNT (それぞれ $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ および $1.46 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) とほぼ同等であるにも関わらず、変換効率 η は 6.43% と TNT (5.20%) に比較して大きく改善された。これはアスペクト比が小さくなることで光電極内部での TiO_2 充填密度が向上しつつ、一方で TNT の一次元構造に由来して高い比表面積を保持しているためであると考えられた。

さらに、混合溶媒で合成した TNT の等電点はエタノール混合比の増加により上昇(表1)したことから、TNT の表面化学状態も変化し、結果として色素吸着密度やその状態が変化することで色素から TNT への電荷注入効率などが向上していることも推察された。そこで TNT 単位表面積あたりの

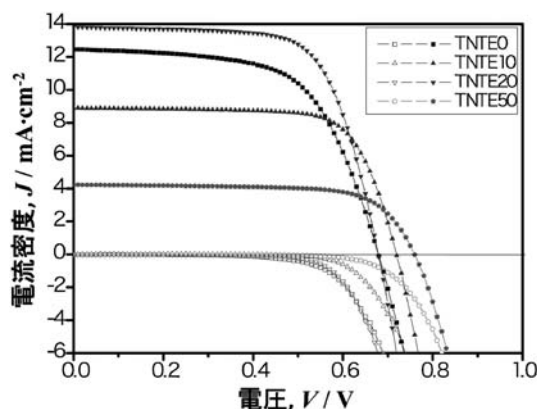


図2 エタノール/水混合溶媒を用いて合成した TNT を用いて得た DSSC の発電特性(J-V 曲線。白抜き記号は暗電流曲線)。

吸着分子数を計算したところ、TNTE0 および TNTE10 では TNT 表面 1 nm^2 あたりの吸着分子数は約1.7であるのに対し、TNTE20では1.9分子と高い値を示した。このことから本試料の表面状態が色素吸着向上、ひいては電荷注入効率に寄与していると考えられた。以上の結果は溶液化学反応場制御により TNT のサイズや化学的性質を制御できることを示しており、固溶法による TNT においてプロセス由来の欠陥状態変化が色素吸着状態や表面の化学的性質に影響する結果として発電効率が向上する⁽¹¹⁾との最近の成果も考慮すると、更なる溶液反応場プロセス-低次元異方ナノ構造-物性相関の解明と最適化により変換効率の向上や次世代型太陽電池への展開が可能であると期待された。

4. Sm イオン固溶 TNT の共生型環境浄化機能⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

ナノサイズ TiO_2 粒子は紫外線 (UV) 照射下では優れた光触媒特性を示し環境中の有機分子などを迅速に分解除去する一方、分子吸着能は極めて小さく、しばしば活性炭やメソポーラスシリカなどの吸着能に優れる物質との複合化が検討されている⁽¹⁵⁾。これに対し、TNT は暗条件下において水溶液中の有機色素などの高い吸着能を兼備し、従来の TiO_2 光触媒とは大きく異なる機能共生型環境調和材料である。そこで本研究では稀土類 Sm(III) を TNT に固溶し、その物理・化学的および光学的特性を精査した。

元素固溶型 TNT の合成には前出の溶液化学反応場プロセスを用い、 TiO_2 原料と所定量の Sm_2O_3 粉末 (Sm : 0~5 mol%) を同時に 10 M の NaOH 溶液に添加し、前出の合成法にて生成物を得た。いずれもナノチューブ構造を示すと共にその特徴である高い比表面積を示した⁽¹³⁾。

この Sm 固溶型 TNT 材料についてメチレンブルー (MB) 色素を用いた退色法にて分子吸着能評価を行ったところ、MB の TNT に対する飽和吸着量は純粋な TNT の値 ($0.259 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ of TiO_2) に比較して Sm 添加量に依存して向上した (5 mol% Sm-TNT : $0.74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ of TiO_2)。これらの値は高い吸着機能を持つことで知られるゼオライトと同等ま

たはそれ以上である。TNT そのものが低次元ナノ構造由来の高比表面積と層状類似結晶構造を持つのに加え、3 価陽イオン固溶により静電的な吸着活性点が増加することで吸着特性が向上したと解釈された。更に UV 照射により、Sm 固溶体でも良好な MB 除去能が示された (図 3)。一般に固溶体 TiO_2 では固溶元素や生成した欠陥が再結合中心となり触媒特性が低下することがあるが、固溶型 TNT では低次元性に由来して光照射励起子が欠損などで再結合することなく表面に滞在できる⁽⁵⁾結果、有機分子を分解するラジカル種も高効率に生成できることで優れた光触媒特性を示すものと解釈でき、低次元ナノ構造材料の優位性が示された。

ところで Sm を含む多くの稀土類元素は *f* 電子エネルギー準位に基づく蛍光発特性を示す。特にホスト結晶が半導体である場合、そのエネルギー準位との間で多様なエネルギー移動が生じることが知られている⁽¹⁶⁾。事実、本 Sm 固溶 TNT はシャープな複数の蛍光発光スペクトル ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ 遷移発光) を示し、非立方結晶場中の Sm^{3+} イオンの典型的なスペクトル⁽¹⁷⁾と良く一致し、視認可能な明るい赤色発光が認められた。一方励起スペクトルは非常にブロードで、 TiO_2 結晶の E_g - T_{2g} バンド間吸収によるものであった。以上より、

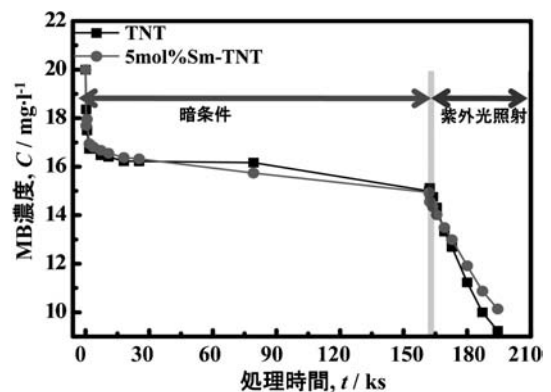


図 3 TNT および 5 mol% Sm 固溶 TNT の暗条件下 (~162 ks) および紫外光照射下 (UV) におけるメチレンブルー濃度の経時変化。

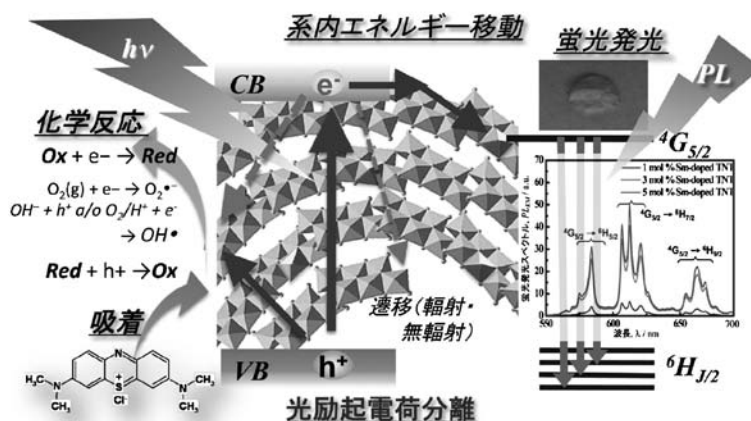


図 4 Sm 固溶 TNT における多様な物理光化学機能の発現模式図。

Sm 固溶 TNT では紫外光照射により TNT 結晶のバンド-バンド励起が生じ、次いで Sm^{3+} の f 準位へのエネルギー移動と遷移発光を伴うユニークな格子内エネルギー移動が生じていることが明らかとなった。Sm 固溶 TNT は分子吸着能と光触媒機能の共生のみならず蛍光特性も併せ持つこととなり、光励起子(電子正孔対)はある条件では有機物分解など光触媒反応へと寄与し、同時に蛍光発光へも寄与することができる(図 4)。即ち本材料は真の意味で多機能型材料であり、その構造特異性が大きく関与して高次機能が発現する低次元半導体ナノ材料と言える。

5. おわりに

チューブ構造というユニークな低次元ナノ構造を持つ酸化物半導体であるチタニアナノチューブ(TNT)に溶液化学反応場制御を適用することで多様なサイズを持つ TNT 材料を得た。太陽電池電極に応用した場合、その構造に依存した発電特性を得た。また、稀土類元素である Sm 固溶 TNT では、吸着光触媒特性などの物理化学機能に加えてユニークなエネルギー移動に伴う明瞭な蛍光発光特性を同時に付与でき、低次元半導体ナノ材料を適切な機能性元素により修飾・制御することで機能チューニングを実現でき、優れた環境調和機能や新規な光機能など高次機能を付与した次世代型ナノ材料の創成が可能であることを示した。一方、低次元酸化物ナノ構造体創製には Ti 金属を用いた陽極酸化(電気化学反応)プロセスを利用できることや(18)-(20)、室温条件下で Ti 表面にナノ構造酸化物を均一且つ緻密に合成でき、この表面が優れた生体適合性を示す(21)(22)ことなどもこれまで報告している。こうした溶液化学反応場の更なる精密制御・最適化と機能解明を行うことで、高効率エネルギー変換システムや高次環境浄化システム、光電気デバイス、更には高機能生体適合材料システムなど多様な分野へと低次元ナノ構造酸化物を展開できるものと期待される。

本研究は科学研究費補助金(基盤研究 A, 2010年~2013年)および Global Research Laboratory (GRL)プログラム(韓国研究財団; National Research Foundation of Korea (NFR), 2010年~)により行われたものである。

文 献

- (1) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: *Langmuir*, **14**(1998), 3160-3163.
- (2) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: *Adv. Mater.*, **11**(1999), 1307-1311.

- (3) 鈴木義和, 関野 徹: *マテリアルインテグレーション*, **18**[1](2005), 3-10.
- (4) 関野 徹: *セラミックス*, **41**(2006), 267-271.
- (5) T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino and T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006), 14055-14059.
- (6) Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara and S. Yanagida: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(2005), 4157-4163.
- (7) 関野 徹: *チタニアナノチューブの合成と機能化*, 有機・無機・金属ナノチューブ, 清水敏美・木島剛編, フロンティア出版, (2008), 97-105.
- (8) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, **353**(1991), 737-740.
- (9) J.-Y. Kim, T. Sekino, D. J. Park and S.-I. Tanaka: *J. Nanopart. Res.*, **13**(2011), 2319-2327.
- (10) J.-Y. Kim, T. Sekino and S.-I. Tanaka: *J. Mater. Sci.*, **46**(2011), 1749-1757.
- (11) J.-Y. Kim, T. Sekino and S.-I. Tanaka: *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **8**(2011), 1353-1362.
- (12) T. Sekino, T. Okamoto, T. Kasuga, T. Kusunose, T. Nakayama and K. Niihara: *Key Eng. Mater.*, **317-318**(2006), 251-255.
- (13) D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda and S.-I. Tanaka: *Res. Chem. Intermed.*, **39**(2013), 1581-1591.
- (14) D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, A. Hayashi, T. Kusunose and S.-I. Tanaka: *J. Solid State Chem.*, **184**(2011), 2695-2700.
- (15) H. Uchida, S. Itoh and H. Yoneyama: *Chem. Lett.*, **22**(1993), 1995-1998.
- (16) K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. Robinson and G. C. Bazan: *J. Solid State Chem.*, **172**(2003), 81-88.
- (17) B. Sharma, J. Vipin Prasad, S. B. Rai and D. K. Rai: *Solid State Commun.*, **93**(1995), 623-628.
- (18) N. Fahim and T. Sekino: *Chem. Mater.*, **21**(2009), 1967-1979.
- (19) N. F. Fahim, T. Sekino, M. F. Morks and T. Kusunose: *J. Nanosci. Nanotech.*, **9**(2009), 1803-1818.
- (20) N. F. Fahim and T. Sekino: *J. Nanopart. Res.*, **13**(2011), 6409-6418.
- (21) H. Nishida, H. Egusa, T. Sekino, Y. Taguchi, S. Komasa, K. Kusumoto, M. Tanaka and K. Yamamoto: *J. Jpn. Assoc. Oral Reabili.*, **24**(2011), 52-57.
- (22) H. Xing, S. Komasa, Y. Taguchi, T. Sekino and J. Okazaki: *Int. J. Nanomed.*, **9**(2014), 1741-1755.

★★
関野 徹

1990年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了
1990年4月 大阪大学産業科学研究所助手
1999年4月 同 助教授(2007年4月より准教授)
2007年11月 東北大学多元物質科学研究所准教授
2014年4月 現職
専門分野: ナノ材料科学, セラミックス材料科学, 複合材料科学
©ナノ構造設計制御による多機能型材料の創製と構造・機構評価および解明を中心とした研究に従事。

★★



関野 徹



田中俊一郎

材料の組織形成とその理論—第4回—

～相互拡散と組織形成過程～

宮崎 亨*

6. 原子の拡散と組織形成

6.1 相互拡散と自己拡散

組織形成の観点から原子の拡散を考えよう。個々の原子が移動するからといって巨視的な物質移動が生じるとは限らない。この点について以下に整理しておこう。いま、A 金属と B 金属を接合した拡散対を作り高温に加熱した場合を考えよう。A 原子は B 金属中へ、また B 原子は A 金属中へお互いに拡散してゆくことは容易に想像されるであろう。このような拡散形態を相互拡散 (inter diffusion) あるいは化学拡散 (chemical diffusion) とよぶ。この拡散では、ある場所における A 原子あるいは B 原子の濃度は時間とともに変化する。すなわち物質移動が生じている。さて長時間経過すると、A, B 原子は互いに入り混じって、どの場所でも A, B 原子の濃度は等しくなるであろう。このようになると時間経過にともなう濃度の変化はなくなる。したがって拡散という現象を物質移動という巨視的な観点でとらえると、もはや拡散は生じていないことになる。しかしこの段階でも、ある特定の原子に着目するとその原子は物質中を動きまわっている。つまり A-B 固溶体中では A 原子も B 原子も動いているが、その動きが不規則なため全体としては物質移動が生じないのである。このような拡散を自己拡散 (self diffusion) という。自己拡散の典型的な例は、純金属中の原子移動である。純金属中でも原子は空孔を媒介としてたえず移動しているが、同種類のため巨視的な濃度変化は生じない。

次に、拡散を生じさせる駆動力の観点から、相互拡散と自己拡散を考えてみよう。一般に相互 (化学) 拡散は、その系の自由エネルギーを下げようとする熱力学的要請のもとに生じている。前述の A-B の拡散対の場合でも A 金属と B 金属が

それぞれ個別に存在するよりも、A, B 原子が混じり合って固溶体を作った方が、自由エネルギーが低下するから、そのような原子移動が生じたのである。したがって、固溶体よりも、A 原子と B 原子が別々に集合した方が、自由エネルギーが低下するような場合には、均一固溶体から濃度の不均一化が発生する。相互拡散の本性は、このような自由エネルギーの要請に基づく拡散であるということである。これによって、物質移動が生じ、合金中に組織が形成されるのである。一方、自己拡散は、自由エネルギーによる要請がなく、熱エネルギーの助けをかりて、不規則に移動しているもので、組織が形成されることはない。この章では、組織形成に関連する拡散現象を取り上げ解説する。

6.1.1 フィック (Fick) の法則

拡散による物質流量を定量的に取り扱うことは組織形成を理解する上に極めて重要である。フィック (Fick) は、濃度勾配が拡散の原動力であると仮定して、物質移動を熱伝導と同様に扱う拡散方程式を提案した。

(1) フィックの第一法則

単位時間に単位面積を通過して、 x 方向に移動する物質の量 J は、その部分の濃度勾配に比例する。すなわち

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.1)$$

ここで D は拡散係数で、単位時間に単位面積を通過して流れる物質質量を表わす。式 (6.1) は Fick の第一法則と呼ばれ、この法則は試料中のどの位置においても、濃度の時間変化が不変すなわち ($\partial c / \partial t = 0$) という定常状態の場合にのみ適用できるものである。

* 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 (IV) ~The Formation Process of Microstructure Based on Inter-diffusion~; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Keywords: elastic interchange energy, phase field method, interdiffusion of atoms, formation process of microstructure, computer calculation of microstructure, non-linear diffusion equation

2014年3月27日受理 [doi:10.2320/materia.53.550]

(2) フィックの第二法則

この法則は、ある場所の濃度の時間変化を示すものである。ある場所における濃度の時間変化($\partial c/\partial t$)は、単位時間当たりその場所へ流れ込む物質質量と流れ出る物質質量の差で与えられるから

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6.2)$$

\bar{D} が溶質濃度に依存しない場合には式(6.3)となる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.3)$$

これらはフィックの第二法則と呼ばれる。3次元拡散に対しては式(6.4)となる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (6.4)$$

6.2 相互拡散係数とカーケンドールの解法

フィックの第二法則は非線型微分方程式であるため、解析的に解くことは困難である。そのため、 \bar{D} の導出には通常、マタノ(俣野)⁽⁴⁾によって提案された図式解法が用いられ、相互拡散係数 \bar{D} は次のように示される。

$$\bar{D}(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_c \int_c^{c_0} x dc \quad (6.5)$$

今、A、B 2種の金属を接合して、高温で時間 t だけ拡散焼鈍させた後の A 原子の濃度分布を図6.1とする。濃度曲線の上下の斜線部の面積が等しくなるように、すなわち、 $\int_c^{c_0} x dc = 0$ となる x を求め、それを横軸の原点とする。この面をマタノ界面(Matano Interface)とよび、通常、元の接合面とは異なる。このようにすると、式(6.5)の $\int_c^{c_0} x dc$ は二重斜線部の面積として図形的に求められる。また $(dx/dc)_c$ は濃度 c における接線で与えられる。したがって、式(6.5)を用いて $\bar{D}(c)$ を求めることができる。この手法を各濃度 c について行なえば、全濃度範囲についての $\bar{D}(c)$ を求めることができる。図6.2は1173 KでのAu-Ni合金の $\bar{D}(c)$ (実線)である。70 at% Au 以上では $\bar{D}(c)$ はあまり組成に依存しないが、それ以下では急速に $\bar{D}(c)$ が変化していることが理解できよう。

俣野の求めた $\bar{D}(c)$ の意味は次のようである。本来 A 原子

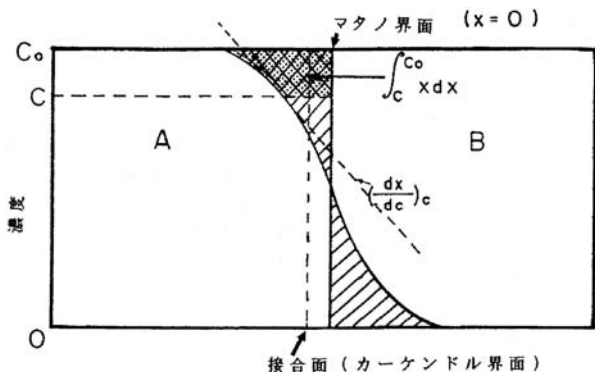


図6.1 相互拡散による溶質濃度分布とマタノ(俣野)の解法図形。

および B 原子のそれぞれの固有の拡散係数 D_A と D_B は異なっており、最初の接合面を通して右左に拡散した A, B 原子数は異なっていた(図6.1の場合は $A < B$)。そのため、最初の接合面を横軸 x の原点とすれば、図6.1における斜線部の面積は濃度曲線の上下で等しくならない。そこで、通過した A, B 両原子数が等しくなるような仮想的な面を考え、 x の原点としたのである。この取り扱いによって、本来2個で表現されるべき拡散係数が、1個の $\bar{D}(c)$ で表現されることになる。このように $\bar{D}(c)$ は A, B 原子が相互に拡散しあった結果を、1つの拡散係数として表わすものであるから、これを相互拡散係数(interdiffusion coefficient)と言う。 $\bar{D}(c)$ と A および B 原子のそれぞれの固有の拡散係数 D_A と D_B の間には、両原子の原子分率を N_A, N_B として、式(6.6)の関係がある。

$$\bar{D}(c) = N_B D_A + N_A D_B \quad (6.6)$$

この D_A と D_B は固有拡散係数または真正拡散係数(Intrinsic diffusion coefficient)とよばれ、 $\bar{D}(c)$ と同様に通常、濃度 c によって変化する。

以上のことは実験的にはカーケンドール効果によって示される。接合面に A, B 金属と反応しない Mo や W などの高融点金属の細線をマーカーとして挟んだ A, B 金属の拡散対を高温で拡散させる。今、A 原子の移動量が B よりも少ないとすると原子流量は差し引き B 側から A 側に向けて生じ、それと等量の原子空孔が B 側に移動する。そのため、接合面より右側では原子総数が減少して試料端を基準にするとマーカーは右に移動する。この現象をカーケンドール効果という。この効果は A, B 原子の拡散流量が異なっていたこと、および原子が空孔を媒介として置換型原子が拡散している直接の証拠である。マーカーの移動距離 I は、拡散時間を

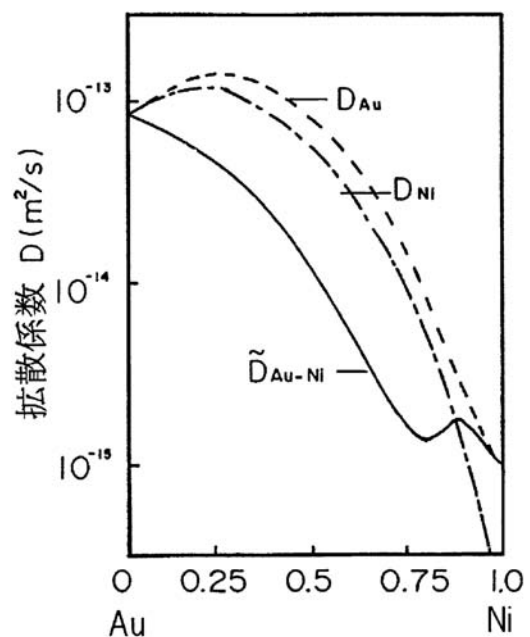


図6.2 Au-Niの相互拡散係数 \bar{D}_{Ni-Au} と Ni, Auの固有拡散係数 D_{Ni}, D_{Au} (1173 K)。

t とすれば次式で与えられる.

$$I = (D_A - D_B) \left(\frac{\partial N_A}{\partial x} \right) t \quad (6.7)$$

N_A はマーカーの位置における A 原子の原子分率である. マーカーを入れた拡散対を用いて I を測定し, さらにその試片の $\bar{D}(c)$ をマタノ法で求めるとマーカー位置の固有拡散係数 D_A, D_B を式(6.6)および(6.7)の連立によって算出することができる.

6.3 自由エネルギーの要請下における相互拡散

6.3.1 相互拡散に対する熱力学的因子の影響

今まで述べてきたことは, フィックの法則およびその拡張されたものであった. その考えの基本は濃度勾配が拡散の原動力であるとするもので, この中には熱力学的因子は考慮されていない. しかしながら, 我々は拡散によって起こされる現象が, 熱力学的要因によって左右されることを, しばしば経験する. たとえば, 均一固溶体中の溶質原子が集合して濃度のより高いゾーンを形成する現象などは, 拡散を単に濃度の高い場所から低い場所へ原子が移動するという単純なものとしてとらえることが出来ないことを示している. この点を明らかにした有名なダーケン(Darken)⁽²⁾の実験があるが, 図は省略する. この実験の意味するところは明らかで, 原子の拡散は濃度勾配により生じるのではなく, その合金系が熱力学的に平衡になるように生じるということである. 合金が平衡であるということは, すべての成分の部分モル自由エネルギー(partial molar free energy, 化学ポテンシャルとも言う) μ がすべての位置で等しいということである. もし成分 i の μ_i が場所によって等しくない場合には, それが等しくなるように拡散が生じる. その結果として濃度が不均一になるような拡散も生じる. 力学系において物体に作用する力は, ポテンシャルエネルギーの勾配に負の符号をつけたものに比例する. それ故に A 原子の流量 J_A は, フィックの第一法則のかわりに,

$$J_A = -M_A N_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (6.8)$$

と表わされる. ここで M_A は単位のポテンシャル勾配のもとでの A 原子の流れの速さであり, 易動度(mobility)とよばれる. 化学ポテンシャル μ_A は, A 原子の活量(activity)を a_A , 標準状態の化学ポテンシャルを μ_A^0 とすれば,

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln a_A \quad (6.9)$$

と定義される. k はボルツマン定数である. 活量 a_A は A 原子の原子分率 N_A と活量係数(activity coefficient) γ_A との積で与えられる.

$$a_A = \gamma_A N_A \quad (6.10)$$

式(6.9)を x について微分し整理すると, 式(6.11)が得られる.

$$J_A = -M_A N_A k T \frac{\partial (\ln N_A + \ln \gamma_A)}{\partial x} \quad (6.11)$$

ところで濃度 c_A における, A 原子の拡散に対するフィックの第一法則は

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{c_A} \quad (6.12)$$

である. 式(6.11)と(6.12)の比較から

$$D_A = -M_A k T \frac{\partial (\ln N_A + \ln \gamma_A)}{\partial x \ln c_A} \quad (6.13)$$

となる. この D_A は濃度 c_A における A 原子の固有拡散係数である. $c_A = N_A$ であるから, $d(\ln c_A) = d(\ln N_A)$ となり, 式(6.13)は次式となる.

$$D_A = M_A k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.14a)$$

$$D_B = M_B k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right) \quad (6.14b)$$

となる. 式(6.14)の $\{1 + (\partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A)\}$ は, 熱力学的因子と呼ばれる. これらの式の意味するところは次のようである. 活量係数 γ が 1 である理想固体中においては括弧内の第 2 項は 0 となり, この場合には原子は熱力学的な命令がなく, 不規則なジャンプをくり返しているのみである. この場合でも特定の原子に着目すれば, 不規則なジャンプの結果, ある距離を移動するが, 全体としては濃度は不変である. $\gamma \neq 1$ の場合には括弧内の第 2 項は 0 ではなく, その分だけ拡散に対して熱力学的命令が働く. $\gamma = 1$ の場合はまさに自己拡散であるから, この時の拡散係数を D^* とすれば, 式(6.14)より,

$$D_A^* = M_A k T \quad (6.15a)$$

$$D_B^* = M_B k T \quad (6.15b)$$

となる. したがって, 固有拡散係数 D と自己拡散係数 D^* との間には, 式(6.14)とギブス-デュ-エムの関係(Gibbs-Duhem relationship; 平衡状態では, $\sum n_i d\mu_i = 0$ である. したがって 2 元系では μ_1 が既知なら μ_2 が一義的に定まる.)を考慮して,

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.16a)$$

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln N_B} \right) = D_B^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.16b)$$

の関係が導かれる. これらから, 俣野の相互拡散係数 \bar{D} は, 式(6.2)より,

$$\bar{D} = N_A D_B + N_B D_A = (N_A D_B^* + N_B D_A^*) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (6.17)$$

となる. この式をダーケンの式⁽²⁾とよび, 自由エネルギー G を含む次式のように書き換えられる.

$$D_A = M_A N_A N_B \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \right) \quad (6.18)$$

この式から明らかなように, D_A の正負は $(\partial^2 G / \partial N_A^2)$ の正負によって決まる. 過飽和固溶体の多くは 2 相分離線の中央部で $(\partial^2 G / \partial N_A^2) < 0$ の領域をもっている. このような領域では $D_A < 0$ で, 逆拡散すなわち均一な溶質濃度分布から溶質原子の集合した高濃度の領域が自発的に形成される.

6.3.2 濃度変動場における相互拡散と組織の時間発展

今までの取り扱い, 合金内の溶質濃度が均一またはゆる

やかに変動している場合であった。したがって、合金の平均組成が決まれば、その相互拡散係数は定まるとするものである(例えば、図6・2を参照)。しかしながら、通常、合金中で生じている濃度変動は複雑であるから、そのような変動場における局所的な拡散がどのようにになっているかを知ることが、物質の内部組織の時間変化を知る上に非常に大切である。ここでは、この問題を取り上げて議論しよう。

式(6・17)および式(6・18)より、式(6・19)が得られる。

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A = (M_A N_B + M_B N_A) N_A N_B \frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \quad (6\cdot19)$$

今、 $N_A = X_A$, $N_B = x_B$ とおき、最初の()内を $M(x)$ とおけば、

$$M(x) = (M_A x_B + M_B x_A) x_A x_B = M_A x_A x_B, \quad (M_A = M_B) \quad (6\cdot20)$$

となる。よって $M_A = M_B$ の時、式(6・19)は次のように書かれる。

$$\tilde{D} = M_A x_A x_B \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \quad (6\cdot21)$$

固溶体の自由エネルギー G が正則溶体近似で与えられるとすると、

$$G(x) = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (6\cdot22)$$

ここで Ω は AB 原子間の相互作用パラメータである。式(6・22)を式(6・21)に代入し、各場所の濃度 x_A を、固溶体の平均濃度 x_0 からの変動量 q , すなわち $q = x_A - x_0$ で書きなおすと、式(6・21)は、

$$\begin{aligned} \tilde{D}(q) &= D_0 + D_1 q + D_2 q^2 \\ D_0 &= M_A RT - 2M_A \Omega x_0 (1 - x_0) \\ D_1 &= 2M_A \Omega (2x_0 - 1) \\ D_2 &= 2M_A \Omega, \quad (M_A = M_B) \end{aligned} \quad (6\cdot23)$$

となる。原子間相互作用パラメータ $\Omega = 25 \text{ kJ/mol}$ の場合の状態図と、 D_0 , D_1 および D_2 の各拡散係数の組成に対する変化を、図6・3(a), (b)に示す。この図および式(6・23)より明らかのように、 D_0 は濃度変動量 $q=0$ の時の相互拡散係数である。 D_0 が負になっている領域が、図6・3(a)の $T=1173 \text{ K}$ におけるスピノーダル領域に対応しており、逆拡散、いわゆる up-hill diffusion が生じる領域である。しかし $q \neq 0$ の場合には、 D_1 あるいは D_2 項によって拡散が生じ、全体の相互拡散係数 $\tilde{D}(q)$ がどのような値になるかは q に依存する。したがって、図6・4のような濃度変動がある場合、場所によって拡散係数 $\tilde{D}(q)$ は異なり、矢印で示した方向へ溶質原子は移動することになる。その為、図の中央付近の濃度ピークでは高濃度部分が正拡散になり、ピークの頭打ちと粗大化が生じる。具体的な計算例としては、前々号第2回目の3章図3・4を参照されたい。

このように相互拡散係数は、その場所における局所的な濃度に本来依存するものである。つまり、その合金の平均組成によって与えられる D_0 を中心に $(D_1 q + D_2 q^2)$ 項が加わって、 $\tilde{D}(q)$ は変動する。そのため、図6・3および図6・4に見るように、合金の平均組成としては、逆拡散(up-hill diffusion)が生じ溶質原子が集合するはずであっても、場所によっては正

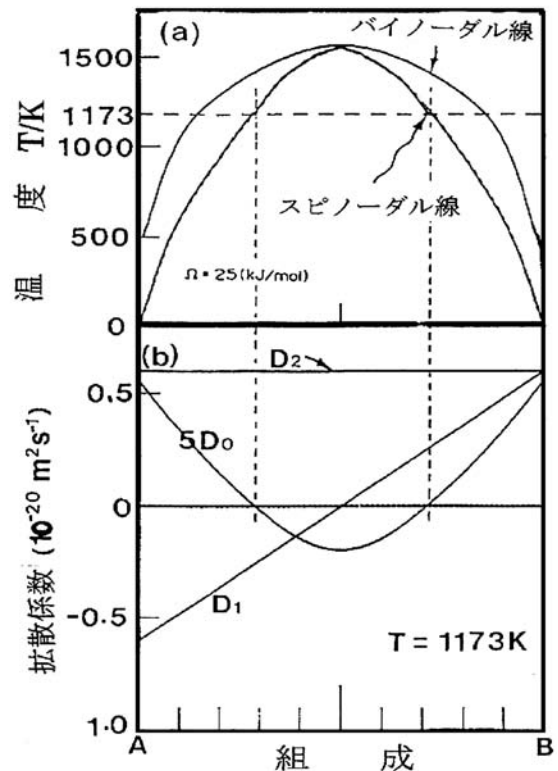


図6・3 A-B 2 元系状態図と拡散係数の組成依存性。

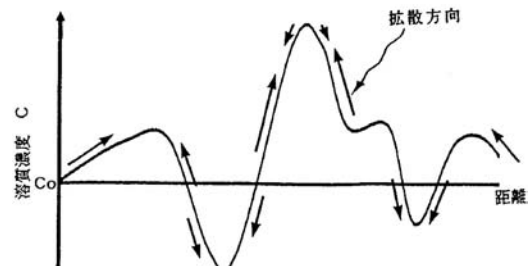


図6・4 濃度変動場における相互拡散。

拡散(down-hill diffusion)が生じることになる。また逆に平均組成的には、正拡散によって溶質の平均化が生じるはずであっても、 $(D_1 q + D_2 q^2)$ 項による変動のため逆拡散が生じ、溶質の濃化が生じることもある。なお、ここでは固溶体の自由エネルギーとして正則溶体モデルを用いたので、 \tilde{D} は D_2 項までで表現されているが、実際の合金固溶体の自由エネルギーは複雑でそのような単純な数式では表現できない。この場合には、過去の研究で求められた実際に則した自由エネルギー式や第2回3章のスピノーダル分解で示した高次多項式が一般に用いられる。

以上のことが、場所によって濃度が変動する物質内の拡散挙動、例えば相分解過程や組織形成を理解する基本となる。

7. フェーズフィールド法による組織シミュレーション

近年、計算機の処理能力拡大とアルゴリズムの発展に伴

い、材料の相変態現象に対する動力学シミュレーションが非常に容易になってきた。材料の組織形成過程を計算しようとする場合、重要な点は基本的に非線形現象が相手であるという認識である。電磁気学や量子力学の世界は、揺らぎの小さな世界であるので、波動方程式等を厳密に解析することによって、高精度の予測が可能である、しかしながら、材料、合金など物質の相変態現象の世界は、非線形性が強く境界条件や初期条件の少しの差によって結果が大きく変化するような、非線形性が現象の大半を支配する揺らぎの大きな世界である。したがって、前者の計算機シミュレーションは、計算の厳密性・正確性が重要であるのに対して、後者では厳密性・正確性を出来る限り維持しつつ、かつ計算機実験における試行錯誤の容易さが要求される。つまり、相変態・組織形成の計算では、厳密な相変態予測は困難で、計算機シミュレーションと対話しながら、目的とする組織・構造を探索していくことが大切である。

フェーズフィールド法は、最初に凝固・結晶成長の研究分野で提案された組織形成過程のシミュレーション法であるが、その手法がデンドライト成長などの極めて複雑なパターンを忠実に再現する⁽³⁾ことが示されたことから、材料組織学に現れる各種のパターン形成に応用する動きが高まり、現在急速に応用範囲が広がり、材料組織のみならず、材料強度などにも適用され、材料全般の将来の学問・研究形態を変えてしまうほどの進展を見せている。

7.1 フェーズフィールド法の基本概念

フェーズフィールド法の基本概念について説明する。まず、この計算法は相変態組織の全エネルギー(組織自由エネルギー)を連続な秩序変数で書き出す⁽⁴⁾。図7.1(a)は拡散相分解と結晶変態が存在する合金系の化学的自由エネルギー曲面上で、濃度軸 c 、結晶度軸 s および自由エネルギー軸 G の3軸より構成される。図7.1(b)はエネルギー曲面の $(G-c)$ 面への投影で、平衡状態図でおなじみの自由エネルギー濃度図に相当する。平衡する共役2相の濃度は共通接点の c_α と c_β で与えられるが、結晶構造は異なっている。ここでは、 G_α を hcp 構造 ($s=1$) の、また G_β を bcc 構造 ($s=0$) の固溶体の化学的自由エネルギーとする。通常、 β 相の過飽和固溶体の相分解を考える場合には、 β 相が組成の異なる2相に分解した後、一方の相が hcp 構造に変わり、最終的に平衡相である $(\alpha+\beta)$ 2相組織になると考える。フェーズフィールド法の大胆な点は、図7.1(a)に見るように、結晶方向も連続変数 s で繋いだ点にある。つまり、この曲面を利用し、濃度場 c と結晶度場 s の時間変化を発展方程式に基づき同時に解析する計算法がフェーズフィールド法である。濃度 c は、保存変数(相変態が進行しても系全体の c は不変)であるので非線形拡散方程式に基づき計算し、一方結晶度 s は、非保存変数(変態の進行につれて変化する規則度や再結晶度など)であるので非保存場の発展方程式(形式的には Allen-Cahn 方程式に等しい)に基づき計算を行う。さらに秩序変数はいくらか多くてもかまわないので、濃度場の秩序変数を c_1, c_2, c_3 のよう

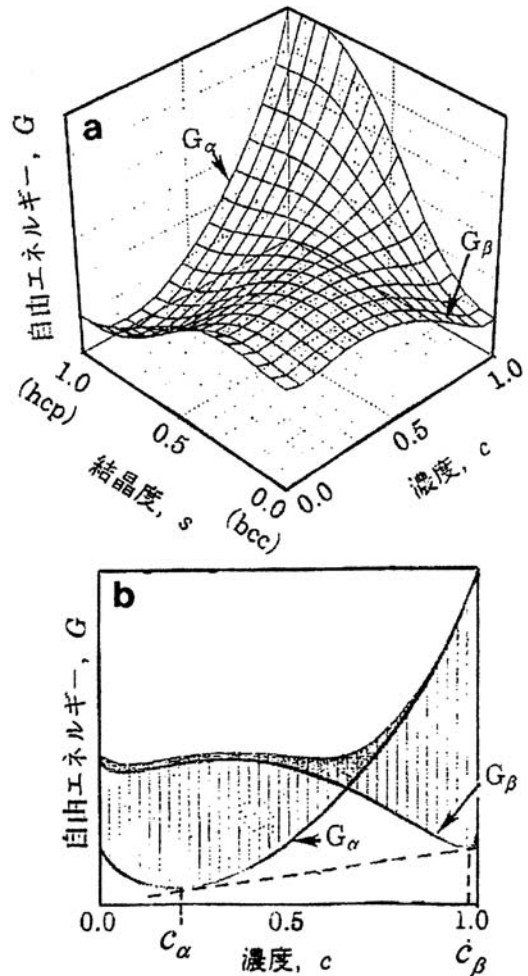


図7.1 2種類の秩序変数(濃度と結晶度)による化学自由エネルギー局面。

に増やせば多元系の計算となり、結晶場の秩序変数を増やせば多数の結晶系が関与した相変態を扱うことになる。この計算法の問題点は、 $s=0.5$ のような中間状態の物理的イメージが明確でないことである。 $s=0.5$ は bcc と hcp の中間構造を意味するが、その具体的なイメージは存在しない。しかし、自由エネルギー曲面から明らかなように、 $s=0.5$ の状態は不安定で、この状態が広く組織内に存在することはなく、あるとすれば、bcc 相と hcp 相の境界部にわずかに存在し得るのみである。一般に結晶系の異なる2相が連結している場合、ある結晶面を境に完全にそれぞれの結晶構造に分れていることは、界面エネルギーが極めて高くなり考えにくい。通常は界面に遷移構造が存在して、界面エネルギーを低くおさえると考えられている。鋼のマルテンサイトとオーステナイトの界面が連続的な遷移構造によって連結されていることも見出されている⁽⁵⁾。

フェーズフィールド法は、材料組織学において現れる全ての組織形態を計算対象に含むことができるので、この手法には広範囲な現象への適用の可能性がある。さらに粒界や転位などの欠陥も、秩序変数で表せば、格子欠陥のダイナミクス、さらには格子欠陥と相分解の相互作用まで解析できるよ

うになっており、極めて発展性が高く、興味深い。

7.2 フェーズフィールド法の理論と計算法

以下にフェーズフィールド法の理論と計算法についてその概略を述べよう。組織全体の自由エネルギー(組織自由エネルギー)は、ここでは化学的自由エネルギー G_c 、界面エネルギー F_{surf} および弾性歪エネルギー E_{str} の総和として記述する。これらのエネルギーは複数の保存秩序変数 $c_i(\mathbf{r})$ および非保存秩序変数 $s_j(\mathbf{r})$ を用いて、次式のように与えられる。

$$G_{\text{sys}} = \int_V [G_c\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\} + E_{\text{surf}}\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\} + E_{\text{str}}\{c_i(\mathbf{r}), s_j(\mathbf{r}), T\}] d\mathbf{r} \quad (7.1)$$

T は温度、 \mathbf{r} は3次元座標を示す。フェーズフィールド法では、これらの各秩序変数の時間依存は次の2つの非線形発展方程式によって与えられる。式(7.2a)は保存場の発展方程式で、Cahn-Hilliard 方程式⁽⁶⁾と呼ばれているものと同義である。また式(7.2b)は非保存場の発展方程式で、Allen-Cahn 方程式⁽⁷⁾と呼ばれている。

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{c_i} \{c_i(\mathbf{r}, t), T\} \left[\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_i(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_i}(\mathbf{r}, T, t) \right] \right\} \quad (7.2a)$$

$$\frac{\partial s_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_{s_j} \{s_j(\mathbf{r}, t), T\} \left[\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j(\mathbf{r}, T)} + \xi_{s_j}(\mathbf{r}, T, t) \right] \quad (7.2b)$$

$M_{c_i} \{c_i(\mathbf{r}, t), T\}$ と $L_{s_j} \{s_j(\mathbf{r}, t), T\}$ は、各秩序変数の時間変化に対する易動度で、共に秩序変数と温度の関数である。 ξ 項は秩序変数の揺動項であるが、一般には無視される場合が多い。組織自由エネルギーは $G_{\text{sys}} = G_c + E_{\text{surf}} + E_{\text{str}}$ であるから、保存変数と非保存変数の拡散ポテンシャル $x_{c_p}(\mathbf{r}, t)$ と $x_{s_q}(\mathbf{r}, t)$ は、次式で与えられる。

$$x_{c_p}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_i(\mathbf{r}, T)} = \mu_c^p(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{surf}}^p(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{str}}^p(\mathbf{r}, t) \quad (7.3a)$$

$$x_{s_q}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j(\mathbf{r}, T)} = \mu_c^s(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{surf}}^s(\mathbf{r}, t) + \mu_{\text{str}}^s(\mathbf{r}, t) \quad (7.3b)$$

各秩序変数の時間発展は、式(7.3a)および(7.3b)の右辺を数値計算し、それぞれ式(7.4(a), (b))に代入することによって、 Δt 時間後の各秩序変数値を求める。

$$c_p(\mathbf{r}, t + \Delta t) = c_p(\mathbf{r}, t) + \left\{ \frac{\partial c_p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \Delta t \quad (7.4a)$$

$$s_q(\mathbf{r}, t + \Delta t) = s_q(\mathbf{r}, t) + \left\{ \frac{\partial s_q(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\} \Delta t \quad (7.4b)$$

この様にフェーズフィールド法は、保存場および非保存場を含む組織の自由エネルギー式についての非線形発展方程式を同時に数値解析し、 G_{sys} が最も早く減少する組織発展過程を計算機でシミュレーションする手法である。なお、 $c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_j(\mathbf{r}, t)$ は位置 \mathbf{r} と時間 t における保存系および非保存系の秩序変数であるから、これが“時間空間における相の場すなわちフェーズフィールド(Phase Field)”となっている。

この一連のフェーズフィールド法の計算において、最も大切なことは拡散ポテンシャル $x_{c_i}(\mathbf{r}, t) = (\delta G_{\text{sys}} / \delta c_i)$ および

$x_{s_j}(\mathbf{r}, t) = (\delta G_{\text{sys}} / \delta s_j)$ を正確に求めることである。つまり、相変態に伴って生じる組織の自由エネルギーの評価が最も大切である。拡散ポテンシャルは過去の膨大な実験結果を利用することができる。そのため過去のデータをどのように利用するかは、各自のやり方によって異なる。具体的な計算法は文献(3), (8)を見ていただきたい。

以下に、幾つかのシミュレーションの結果を示す。

7.3 種々の合金におけるシミュレーション結果

7.3.1 Fe-Mo 合金

図7.2はFe-Mo合金の状態図⁽⁸⁾で、図中の点線と鎖線は、準安定バイノードル線とスピノードル線である。左右非対称なのはMo量に応じて弾性率が高くなるからである。Fe-Mo系の濃度による格子の濃度膨張係数 η は0.083でかなり大きい。弾性異方性パラメータはFe側で $A > 1$ 、Mo側で $A < 1$ で、その間は連続的に変化し、等方弾性体はFe-60 at Mo付近で得られる。フェーズフィールド法で計算した、Fe-40 at% Mo合金(773 K時効)の2次元組織の時間変化を図7.3⁽⁸⁾に示す。時効の進行につれてMo-richゾーン(黒色

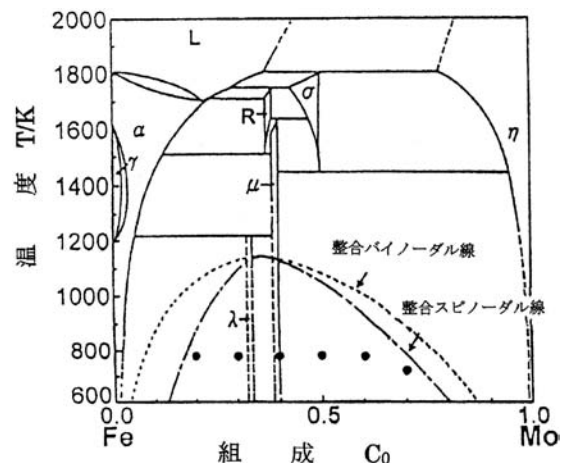


図7.2 Fe-Mo 状態図。

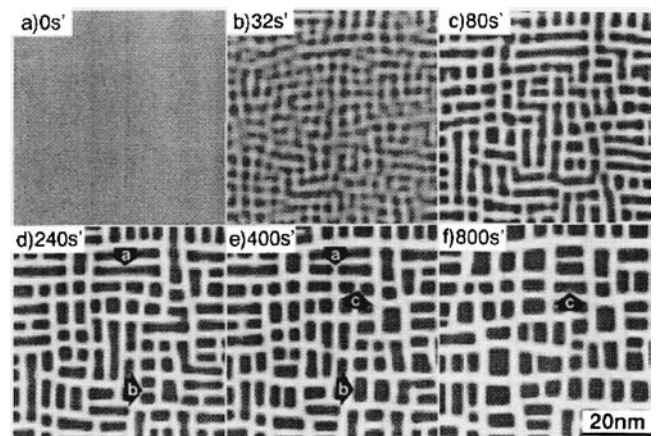


図7.3 Fe-40 at% Mo合金の773 Kにおける組織形成シミュレーション。

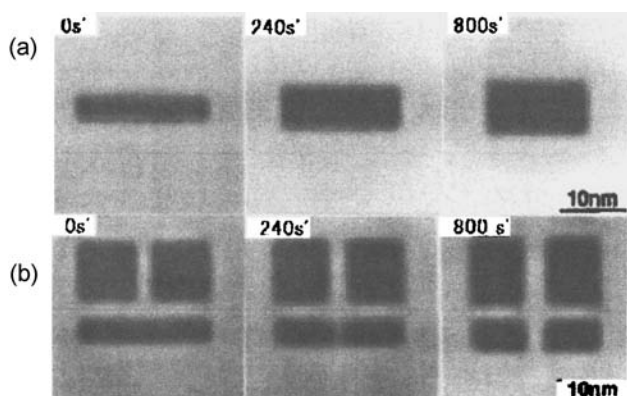


図7.4 粒子分裂に対する周囲粒子の影響についてのシミュレーション.

部)が<100>方向に形成され(<100>変調構造),更にそれらが粒子間の競合成長をしながら全体として粗大化している. 図7.3写真中の個所(b)や(c)に見るように,2粒子が結合して大きな粒子になる場所や,逆に1個の粒子が2個に分裂する場所(a)も見られる.これは組織の成長挙動が個々の粒子の安定性のみで決まるのではなく,周囲の粒子の影響を受けることを示している.このことを端的に示したのが図7.4である.この図は柱状粒子を単独で置いた場合(a)と柱状粒子の近くに2個の粒子を置いた場合(b)の柱状粒子の時間経過による形状変化をシミュレーションで見たものである.(a)の単独の場合には若干の形状変化があるものの大きくは変わらないのに対し,後者の(b)の場合は2個の粒子の影響を受けて柱状粒子が2個に分列している.このことは粒子の形状も周囲の弾性場の影響を受けることを示しており,組織内の粒子が多数ある場合の粒子安定形状を単独粒子のみの安定性で判断することは危険な事示している.

7.3.2 Al-Zn 合金

次に濃度(保存変数)と結晶構造(非保存変数)の両方を秩序変数とする場合をAl-Zn合金⁽⁹⁾で示す.図7.5は,Al-59 at%Znを298 Kで時効した時のフェーズフィールド法による計算図である.横方向に時効の進行を示しているが,Cと表示されている欄は溶質濃度分布を示し白色部がAl高濃度域である.一方,Sは結晶度の進行を示し,黒色域はfccのAl高濃度域(S=0)で,灰色部はhcp結晶構造(S=1)で明るさの違いは結晶方位の違いを表わしている.これらの結果からAl-59 at%Zn合金の相分解の進行は次のように考えられる.まず最初に相分解は,fcc α -相中から微細な球形ゾーンがランダム位置に形成される.この球形粒子がゾーンであること,すなわち地相と同じfcc構造であることは時効初期の8 sec時効で濃度表示CにおいてAl原子の濃淡があるにも関わらず,結晶度Sでは識別できないことから明らかである.地相と同じ結晶構造で濃度のみ異なるゾーンが形成されている事を明らかに示している.時効が進行すれば,結晶度変数の14 secの写真に見るように,地相からhcp相が析出

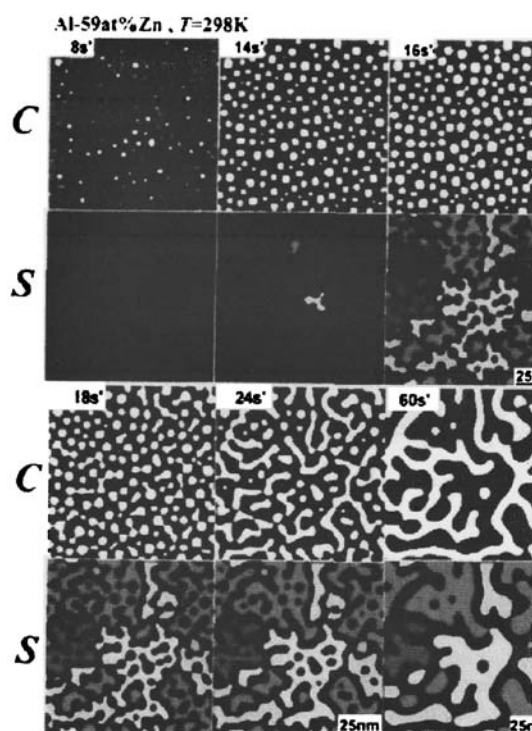


図7.5 濃度変動Cと結晶度変動Sで表わしたAl-Zn合金のフェーズフィールド相分解シミュレーション.

する.その後,それが進行して,ゾーンの高Al部分を除いて,fcc地相が種々の結晶方位を持ったhcp構造に変化する.灰色部が全てhcp構造で,明暗の違いは結晶方位の違いを示している.

7.3.3 Fe-Al 合金

次にFe-20 at%Al-20 at%Co規則合金のシミュレーション結果⁽⁷⁾を示す.この合金の973 Kの3元状態図のFe側に α 固溶体があり,Al,Co高濃度側にB2規則相が広範囲に広がっており,その中にA2+B2の2相共存域がある.この2相域内にある合金を高温のB2単相域で均一化したのち,A2+B2領域の923 Kで40 sec保持した時の計算組織を図7.6に示す.この計算では,保存変数として濃度c,非保存変数として結晶規則度xおよび磁気規則度sが取り上げられている.まず,濃度図 C_{Fe} からはFe原子分布に濃淡ができて(白色部が高濃度部,黒い線状は逆位相境界),Al,Coについてはほとんど濃淡がない,すなわち規則格子B2の相分解(濃度変動)は主としてFe原子の濃淡によって生じている事が判る.次に結晶規則度Xは,AlとCoに濃淡ができ,Feに関してはほとんど濃淡がない.このことはB2規則化に関してはAlとCo原子の貢献を示している.次に磁気に関しては,CoとFe原子は寄与しているのに対し,Alは濃淡がなく,磁気に関しては全く寄与がないことが分かる.

この手法は現在,多くの合金系の様々な現象に適用されている.ここでは取り上げなかったが,材料中の転位を組織と

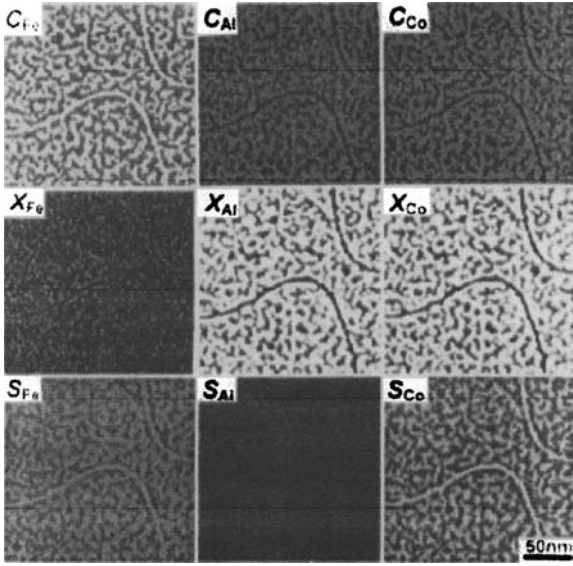


図7・6 Fe-Al-Co 合金相分解に伴う計算組織. C_j ; 濃度に対する j 原子の寄与, X_j ; 規則度への j 原子の寄与, S_j ; 磁気規則度への j 原子の寄与.

して捉えこれらの運動すなわち塑性変形にも適用されている。更に機械的性質の説明, 強度開発, 更には組織と強度を結びつけて材料の開発にまでこの手法が適用されつつあり, 応用範囲はとどまるところを知らない感がある。

(次号へつづく)

文 献

- (1) C. Matano: Japan J. Phys., 8(1933), 109.
- (2) L. S. Darken: Trans. AIME, 175(1948), 184.
- (3) J. A. Warren and W. Boettinger: Acta Metall., 43(1995), 689
- (4) 小山敏幸：日本金属学会誌, 73(2009), 891.
- (5) S. Kajiwara, K. Ogawa and T. Kikuchi: Philos. Mag. Lett., 74(1996), 405.
- (6) W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys., 31(1959), 688.
- (7) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall. Mater., 27(1979), 1085-1093.
- (8) T. Koyama and Miyazaki: Mater. Trans. JIM, 39(1998), 169-178.
- (9) 小山敏幸, 小坂井孝生, 宮崎 亨: まてりあ, 38(1999), 624-628.

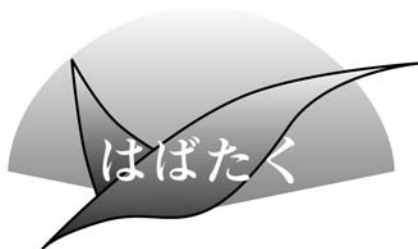
参 考 書

- (1) 小山敏幸: 材料設計計算工学計算組織学編, 内田老鶴圃, (2011).



宮崎 亨

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1960年名古屋工業大学卒業
 1965年東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 東北大学金属材料研究所助手, 名古屋工業大学助教授,
 教授, 副学長を経て名誉教授
 専門分野: 相変態論, 材料強度学
 ◎スピノーダル分解, 組織自由エネルギー論, 組織分
 岐理論, 組織シミュレーション, 組成傾斜時効法な
 どの開発。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



たくさんの恩師に恵まれて

名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター；
特任助教

青柳 健大

私は2012年3月に東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 東北大学金属材料研究所 今野豊彦教授のもとで博士(工学)の学位を取得しました。学位取得後2年間、立命館大学で博士研究員として、高倉秀行教授、峯元高志准教授のもと、 Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) 太陽電池の研究を行ってきました。2014年4月から、特任助教として名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター 宇治原徹教授研究室にて研究を行っています。この度、本稿を執筆する貴重な機会を頂きましたので、これまでの研究生生活で自身が学び・感じたことを述べさせていただきます。

私が研究生生活をスタートさせたのは東北大学工学部材料物性学科の石田清仁教授の研究室でした。石田研究室に在籍していたのは学部4年の1年間だけでしたが、石田先生をはじめ、石田研究室の先生、先輩方には研究をする上で基本となる非常に多くのことを教えていただきました。大学院入学後は、今野豊彦先生の研究室にて、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた材料解析の研究に携わっていました。修士課程ではMg系時効析出合金の研究を行いました。平賀賢二名誉教授に高分解能電子顕微鏡観察をご教示いただく機会に恵まれ、先生が撮影された圧倒的に美しい高分解能像には非常に感動したのを今でも覚えています。私もあのような高分解能像を撮りたいと思いながら今までTEMを使い続けていますが、それなりの像は撮影できるようにはなったものの、自分の未熟さを痛感しています。博士課程進学後は、強誘電体 Pb(Zr, Ti)O_3 薄膜のナノ組織・構造とドメイン配列に関する研究を行いました。修士課程の時と同様、TEMを主要な解析手段として用いました。大学院時代は、ひたすらTEM試料作製、TEM観察、TEMデータ解析を行い、TEMについて学びTEMの研究に没頭できた非常に有意義な5年間でした。

ところで、信頼できるTEMデータを得られるかどうかは、きれいなTEM試料を作製できるかどうかにかかっていますが、それには経験を積むしかありません。幸いなことに、私は今野研究室に在籍している5年の間に、今野豊彦先生、木口賢紀先生、佐藤和久先生といった今野研究室の先生方をはじめ、東北大学百万ポルト電子顕微鏡室(現、先端電子顕微鏡センター)や東北大学金属材料研究所分析電子顕

微鏡室の技術職員の方々にご教示いただく機会に恵まれ、最低限のTEM試料を調整できるようになりました。しかし、TEMを使い始めて僅か7年の未熟者ですので、更に精進したいと思っております。

私は博士課程在学中に2ヶ月程、University of Texas at AustinのBrian Korgel教授のもとで研究する機会を頂きました。Korgel先生のグループは化学溶液法による半導体ナノマテリアル合成の研究をしており、私はCIGSナノ粒子の合成に携わりました。Korgelグループでは合成したCIGSナノ粒子を用いてセル化を行い、太陽電池特性の評価まで行っていました。作製した半導体は発電しなければ「太陽電池材料」とは言えませんので、材料の合成で研究を終えるのではなく、実際にデバイスを作製・評価することが太陽電池の研究では大切であり、より理解を深めることもできます。学位取得後の2年間、太陽電池の研究を専門としている立命館大学の高倉・峯元研究室でお世話になりましたが、全く分野の異なるCIGS太陽電池の研究に飛び込むことができたのも、Korgelグループでの経験があったからです。オースティンでの研究生生活は2ヶ月という短い期間ではありましたが、Korgelグループの研究に対する考え方だけでなく、文化の違いも学ぶことができ、非常に貴重な体験となりました。

博士課程修了後、博士研究員としてお世話になった研究室は電気電子工学科に所属しており、今まで私が所属していた材料系の学科とはバックグラウンドが全く異なっていたので、違う分野の考え方・研究に対するアプローチの仕方を学ぶ貴重な経験をさせていただきました。私は全く異なる分野から太陽電池の研究に飛び込んできた身ですので、始めのうちは、ひたすら論文を読み漁っていました。過去の研究を調査・理解することが、その研究分野を開拓・発展させてきた先人たちに敬意を表する唯一の手段だからと考えているからです。また、この研究室で初めて学部学生を指導・教育する機会に恵まれました。最初の頃はどのように接するのが一番良いのか悩みましたが、学部卒業時に学生自ら学会で口頭発表を行うことができ、何とか最低限の指導はできたのではないかと思っております。私は3月で立命館大学を離れましたが、修士課程に進学した学生から国内学会1件、国際学会1件、論文投稿1件を今年度予定しているとの報告を受けました。ともに過ごした学生達の活躍を非常に嬉しく思うとともに、成長した彼らに再会できる日を心待ちにしています。

上記のように今年4月に名古屋大学に着任するまでに、たくさんの恩師の指導を仰ぐことができ、私は非常に幸運だったと思います。最後になりましたが、研究生生活をスタートさせるにあたり研究の基本をご教示いただいた石田研究室の皆様、TEMの研究者としてスタートラインに立たせてくださった今野研究室の皆様、短期間ですが私を温かく迎え入れて下さったKorgelグループの皆様、そして、太陽電池の研究だけでなく学生を指導・教育する機会を与えて下さった高倉・峯元研究室の皆様をはじめ、これまでお世話になった皆様、ならびに、今年4月からお世話になっている名古屋大学 宇治原研究室の皆様にも厚く御礼申し上げます。

(2014年7月15日受理)[doi:10.2320/materia.53.558]

(連絡先: ☎464-8603 名古屋市千種区不老町)

本 会 記 事

会 告	2015年度会費お払い込みのお願い	559
	2015年度春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	559
	新刊のご案内	559
	2015年春期講演大会における企業説明会へ学生参加者の募集	560
	講演大会講演申込および参加申込システムリニューアルのお知らせ	560
	2015年春期(第156回)講演大会講演募集	561
	新講演セッション一覧	566
	2015年春期講演大会公募シンポジウムテーマ要旨	567
	2015年春期講演大会参加申込について	569
	2014年秋期講演大会記録	570
支部行事	材料系学協会情報コーナー	572 576
掲示板	行事カレンダー	572 577
会誌・欧文誌11号目次	新入会員	575 580
次号予告		576

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。

・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)

2015年度会費お払い込みのお願い

2015年の会費納入時期となりました。下記いずれかの方法にてお払い込み願います。

- ◎自動払込制度：事前に申し込まれている方は、ご登録の口座から引き落とし(2014年12月12日予定)になります。
- ◎郵便振込み(手数料加入者負担)：上記以外の方は、本年11月中旬頃、郵送でご案内いたします「ゆうちょ銀行郵便振込み用紙」をご利用いただき「ゆうちょ銀行窓口」でお支払い願います。

会費・購読費のお支払いの確認

ホームページ→入会・変更・会員制度 → マイページ → (ID・パスワード入力) → でお支払いと確認ができます。

*年会費のお支払いを郵便振込としている方は、ホームページの会員マイページ上でクレジットカード又はコンビニ決済への切り替えが可能です。領収書も同時に発行できます。

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

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

新刊のご案内

「バイオマテリアル研究の最前線」

本会より、最新のバイオマテリアルに関する書籍が発行となりました。初心者から専門家まで教科書・参考書として幅広く活用出来るおススメの一冊となっておりますので是非お手元に置いてご利用下さい。

- ・日本発の最新バイオマテリアル研究がこの一冊に濃縮!
- ・金属系バイオマテリアルを中心にセラミックス系、高分子系、細胞、計算機シミュレーションまで広くカバー!
- ・手元には是非置いておきたい渾身の一冊!

成島尚之・中野貴由編

A4判 約300頁

定価 本体(5,900円+税) 国内送料700円

申込み 書籍名・部数・送本先・氏名を明記の上、E-mail, FAXにてお申込み下さい。代金は送本時に請求させていただきます。

(公社)日本金属学会 E-mail: ordering@jim.or.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312



2015年春期講演大会における企業説明会へ学生参加者の募集

2015年春期講演大会開催時に合わせ、学生のキャリアサポートの一環として本会主催による企業説明会を開催します。本説明会は、学生にできるだけ多くの素材・材料関連企業に接してもらい、進路選択に役立ててもらおうというものです。講演大会に参加する学生を対象に募集しますので、奮ってご応募下さい。会場の都合上、座席数に限りがありますので、お早目にお申込み下さい。

開催日時 2015年3月17日(火)(春期講演大会の前日)10:00~17:00
開催場所 東京大学駒場Iキャンパス(21KOMCEE)(〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)
主催 公益社団法人日本金属学会
協賛 東京大学キャリアサポート
参加企業 素材, 材料関連の企業35社
スケジュール 10:00~13:45 企業プレゼンテーション(口頭説明会)
 13:45~14:15 特別講演 前田正史先生(東京大学理事・副学長・教授)
 14:30~17:00 企業ブース説明
応募資格 日本金属学会の春期講演大会の参加学生
応募方法 2015年春期講演大会の参加申し込み期間中に本会ホームページ上で、申し込みをする。
募集期間 2014年11月10日(月)~2015年2月20日(金)

～第1回企業説明会参加企業～

(50音順)

愛知製鋼株式会社	川崎重工業株式会社	栗田工業株式会社	株式会社神戸製鋼所
山陽特殊製鋼株式会社	JX 日鉱日石金属株式会社	JFE スチール株式会社	昭和電工株式会社
信越化学工業株式会社	神鋼鋼線工業株式会社	新日鐵住金株式会社	新明和工業株式会社
住友金属鉱山株式会社	住友電気工業株式会社	大同特殊鋼株式会社	大和製罐株式会社
中越合金鑄工株式会社	中外炉工業株式会社	TDK 株式会社	株式会社トヤマ
日亜化学工業株式会社	日本軽金属株式会社	日本冶金工業株式会社	日立金属株式会社
株式会社日立製作所	日立造船株式会社	福田金属箔粉工業株式会社	富士電機株式会社
古河電気工業株式会社	三井金属鉱業株式会社	三菱アルミニウム株式会社	三菱マテリアル株式会社
ヤマハ発動機株式会社	ヤンマー株式会社	株式会社 UACJ	



講演大会講演申込および参加申込システムリニューアルのお知らせ

2015年春期講演大会の申込より、講演および参加のWEB申込システムが新しくなります。
講演申込と同時期に参加申込が可能となります。

2015年春期講演大会申込期間

2014年 11月10日	11月25日	12月5日	12月15日	2015年 1月31日	2月20日	3月4日
公募シンポジウム講演申込期間						
	一般・ポスター・共同セッション講演申込期間					
講演大会参加申込期間						
				会費納入期日		概要 DVD 発行

リニューアル内容

- ・講演申込と同時に同画面で参加申込(大会参加費支払)登録・決済が出来ます。
- ・聴講のみの方も参加申込(大会参加費支払)登録・決済が出来ます。
- ・非会員の方は、登壇料と非会員参加費の事前納付を条件に、WEBで講演申込登録・決済が出来ます。

参加申込システムにマイページ機能(申込者専用ページ)を導入

- ・大会マイページに、参加登録番号とパスワードでログインし、参加申込状況や参加費の支払い状況を即座に確認でき、申込内容の変更や参加費の決算、見積書・請求書・領収書の印刷発行が申込者自身で行えます。
- ・クレジットカード決済の他にコンビニ決済ができます。(クレジットカード決済、コンビニ決済を推奨いたします。)

2015年春期(第156回)講演大会講演募集

2015年春期講演大会を下記の通り開催いたします。

会 期：2015年3月18日(水)～3月20日(金)

会 場：東京大学駒場キャンパス(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

講演申込受付・概要原稿提出を下記日程で行ないます。

講演をお申込される前に下記をご確認下さい

非会員でも大会参加費と登壇費を前納すれば、講演申込ができます(詳細は「申込要領」の「講演資格」参照。)

- 講演者は本会の個人会員(年会費納入済)、又は非会員(登壇費と参加費前納者)に限定。
- 原則、講演申込者=講演発表者であること。やむを得ず代理申込する場合は、備考欄に「実際の講演者は〇〇(会員番号)」と必ず入力のこと。(「申込要領」5.を参照)
- パスワードを紛失または忘れた方は、本会ホームページよりパスワード再設定を行うこと。セキュリティ上、電話やメールでの発行は出来ません。

講演申込ホームページアドレス	http://www.jim.or.jp/convention/2015spring/
講演申込および概要原稿提出期限(締切厳守!)	講演申込と講演概要提出は同時に行う。(同時に行わない場合は、講演申込として受理されない)
公 募 シ ン ポ ジ ウ ム	11月10日(月)13時～12月5日(金)17時
一 般 講 演	11月25日(火)13時～12月15日(月)17時
共 同 セ ッ シ ョ ン	
ポスターセッション	
講演についてのお問合せ・郵送申込送付先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係 annualm@jim.or.jp 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32-2F	

これから入会して講演申込をされる方へ

- 会員認定：期限内に入会手続きを行い、年会費を納入下さい。
- 年会費納入期日までに会費の払込がない場合は、プログラムに掲載されていても、講演不許可の措置をとる。
- インターネットの入会申込み下さい。入会申込確認後はID(会員番号)とパスワードが即日メール返信される。

入会申込 URL	http://www.jim.or.jp/memberinfosys/member/	
講演種別	入会申込期限	年会費納入期限
公 募 シ ン ポ ジ ウ ム	12月3日(水)	2015年1月30日(金)
一 般 講 演	12月12日(金)	
共 同 セ ッ シ ョ ン		
ポスターセッション		
会員パスワード・入会・会費のお問合せ：会員サービス係 member@jim.or.jp		

講演申込要領

※一般講演およびポスターセッションを申込みの際は、新講演セッション一覧から、第1希望および第2希望のセッションを選択して下さい。

セッションは、材料と社会セッション、学理・現象・プロセッシング別セッション、材料別セッションを問わず選択できます。

※講演時間・概要サイズについて

今大会から、すべての概要原稿のサイズがA4版縦1ページとなります。

講演種別	概要サイズ	申込方法	発表件数	講演資格	講演時間	討論時間
公募シンポジウム	A4 1頁	WEB・郵送※1	いずれか 1人1件	<ul style="list-style-type: none"> ・個人会員 ・非会員は登壇費必要 	10分～20分	5分～10分
一 般					10分	5分
ポスターセッション		WEBのみ			…	…
共同セッション		WEBのみ			15分	5分

※1 郵送申込：ホームページの所定用紙(PDF)を使用し、概要原稿は必ず郵送とメール添付で同時期に送る。受理通知は電子メールで通知するが、極力WEB申込にご協力下さい。

※2 発表件数：講演発表は、公募シンポジウム、一般講演、ポスターセッションのいずれか1人、1件とし、講演種別を選択し申込する。ただし、招待講演、受賞講演、基調講演等の特殊講演は上記の適用外とする。

1. 発表内容

- (1) 内容：未発表のもので、論文としてまとめたものに限る。
- (2) 用語：日本語もしくは英語。

2. 講演資格

講演者は、年会費納入済の本会個人会員(登壇料不要)、非会員は下記大会参加費と登壇費の前納を条件とし、講演申込ができる。ただし、期日までに年会費の支払いのない場合は、申込の講演を不許可とする。

非会員講演の申込方法：

「講演申込」の各講演メニューにある「新規登録」の「非会員の方はこちらからお申込ください」から講演申込ができます。

非会員発表者の支払内訳

		年会費	大会参加費	1講演登壇費	合計
非会員	一般	—	前納 19,000円	6,000円	25,000円
	学生	—	前納 14,000円	3,000円	17,000円

3. 連続講演の希望

申込備考欄に連続希望する講演の順番、発表者名、タイトル、(可能なら受理番号)を記入し、同一のセッション名で申込みすること。申込締切後の希望は受付けない。

4. 講演日の希望

申込時に備考欄に記入のこと。ただし、セッションの日程上希望に添えないこともある。

5. 講演者変更および講演取消しについて

- (1) 申込後の安易な講演者変更や取り消しは認めない。
- (2) 講演申込締切後に入会手続きをした方に発表者を変更することはご遠慮下さい。発表者(申込者)は申込段階の期日までに入会手続きをし、年会費納入をすること。
- (3) やむを得ない理由により講演者を変更する場合は、事前に事務局に連絡のこと。当日、変更が生じる場合は、座長の了解を得ること。ただし、変更する講演者は会員であること。

6. 講演発表の際の注意事項

- (1) プロジェクターは全会場に設置。ただし、パソコンは講演者側で用意、操作する。
- (2) 講演時間は厳守する。

7. プログラム、参加案内

- (1) 発表日時などの問合せは1月30日以降とする。
- (2) プログラムは1月末頃ホームページに掲載予定(会報付録は3月1日発行号)。

ポスターセッションについて

1. 展示方法：ポスター1発表にパネル1枚を準備します。ポスターボードのサイズなどは2月にホームページに掲載の「ポスター作成要領」を参照下さい。
2. 優秀ポスター賞：エントリー制です。エントリーした発表を審査員の採点により優秀ポスターを選出し、「優秀ポスター賞」を贈呈します。
3. 発表者変更：発表者が病欠等の場合、申し出があれば代理発表は可能。ポスターのみの掲示も可能、但し、優秀ポスター賞の授賞対象とはしない。

鉄鋼協会との共同セッションについて

本会と日本鉄鋼協会との連携強化の一環として下記の共同セッションを実施しています。ただし、講演件数や発表内容によっては関連する一般講演に移ることもあります。

プログラムは両会のプログラムに掲載。

- ① 「チタン・チタン合金」(2015年春の会場は金属学会会場)
- ② 「超微細粒組織制御の基礎」(// 鉄鋼協会会場)
- ③ 「マイクロ波応用プロセッシング」(// 鉄鋼協会会場)

発表に際しての注意：相互聴講参加申込による講演発表は不可。

講演概要原稿作成要領

講演申込と講演概要原稿は同時提出する。(同時に行わない場合は、講演申込として受理されない)

用語：日本語または英語。

分量：下の表参照

概要集 DVD 発行・発送日：2015年3月4日(水)

講演種別	概要原稿分量	提出方法
公募シンポジウム	A4縦 1頁	WEB で講演申込の方：同画面で概要原稿をアップロード。 郵送 で講演申込の方：郵送および annualm@jim.or.jp へメール添付送付(概要集 DVD 作成のため)
一般		
共同セッション		WEBのみ
ポスターセッション		WEBのみ

留意事項

- (1) Word形式の原稿のみ提出(アップロード)可能。
- (2) 発表者氏名の前に必ず○印を付ける。
- (3) 原稿修正：提出期限を過ぎた原稿修正・差替は出来ない。
- (4) アップロードの際、文字、図表等の品質を確認する。
- (5) 原稿のサイズ：(全講演種別)A4縦1頁で作製。
- (6) 概要原稿はテンプレート(下記：大会受付システムトップページ)を参照下さい。

用紙サイズはA4縦で設定

Webで申込する際は、演題と共同研究者部分をのぞいた本文のみの概要原稿を作成下さい。(テンプレートあり) 郵送で申込する際は、これまで通り、演題と共同研究者を入れた概要原稿を作成下さい。

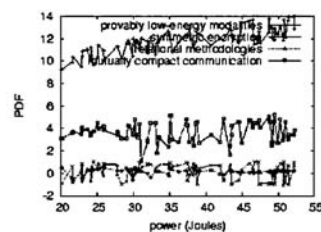
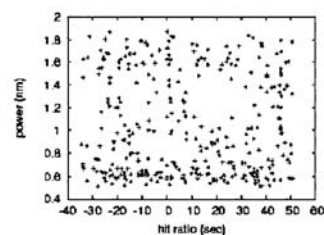
演 題

所属機関 ○発表者氏名、共同研究者所属 氏名

【緒言】*****

【実験方法】*****

【結果】*****



全ての講演がA4判1ページになります。

講演大会概要の投稿要領

講演大会概要への投稿を公正かつ適切に行うため、投稿要件に従って講演概要を作成願います。

(投稿の要件)

- (1) 未発表でかつオリジナリティがあること。
- (2) 前項にかかわらず、この法人の査読規程に定める範囲において、概要発表内容の重複を認める場合がある。
- (3) 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。
- (4) 作成要領に準拠して作成された原稿であること。
- (5) 著作権をこの法人に帰属することに同意すること。
- (6) ミスコンダクトをしないことおよびミスコンダクトをした場合は、この法人の定めるところにより処分または措置を受けることに同意すること。
- (7) 宣伝や商用目的とする内容でないこと。

講演大会概要の査読

講演大会概要に投稿された全ての概要は、査読基準に基づいてその分野の専門家が査読を行います。査読結果が「掲載不適当」に該当する場合は、理由を示して著者に返却することになります。

(査読の基準)

- (1) 投稿の要件および作成要領に準拠していること。
- (2) 具体的な記載において次の条件をみたしていること。
 - ・ 題目が妥当であること。
 - ・ 在来研究との関連が明示されていること。
 - ・ 科学的技術的に質の高い、興味ある内容が十分含まれていること。
 - ・ 内容が正確で、記述に問題がないこと。

「若手講演論文賞」の募集

春秋講演大会の一般講演発表およびポスター発表とその特集号(日本金属学会誌および Materials Transactions で年2回編集・発行している)の中で学術上、特に優秀な論文に授賞しております。奮ってご応募下さい。

申込条件

- (1) 講演大会講演申込時に「若手講演論文賞」応募にチェックを入れ応募意思を明確にする。(座長推薦の優秀な講演発表も対象)
- (2) 年齢35歳以下の発表者を授賞対象者とする。
春秋講演大会：3月1日時点で35歳以下の方
- (3) 一般講演発表者およびポスター発表者に限定する。
- (4) 2015年春秋講演大会講演精選論文(Selected Papers from JIM Spring Meeting(2015))に掲載の下記種別の論文を対象とする。
会誌：「学術論文」または「技術論文」
欧文誌：「Regular Article」または「Express Regular Article」

2015年春秋講演大会講演精選論文(Selected Papers from JIM Spring Meeting(2015))原稿募集

- ◎日本金属学会誌「2015年春秋講演大会講演精選論文」79巻9号および10号(2015年)
Materials Transactions「Selected Papers from JIM Spring Meeting(2015)」56巻9号および10号(2015年)
- ◎予備登録締切 2015年3月30日(月)
- ◎原稿締切 2015年4月14日(火)
- ◎予備登録、投稿および審査方法は、一般投稿論文に準ずる(ホームページの会誌・欧文誌投稿の手引き・執筆要領参照)。
- ◎欧文誌掲載論文は投稿掲載費用(別刷50部寄贈)を必ず負担する。(会誌掲載論文は投稿掲載費用無料)

日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会の相互聴講のお知らせ

本会と日本鉄鋼協会との連携強化の一環として、相互聴講を実施いたします。ご活用下さい。

申込方法：当日受付

鉄鋼協会の講演を聴講する場合は、金属学会で従来の参加受付を済ませた後、鉄鋼協会受付で相互聴講の申込をする。

鉄鋼協会で発表し、金属学会で聴講のみされる場合、鉄鋼協会から従来の参加受付を済ませた後、金属学会受付で相互聴講の申し込みをして下さい。

(注)金属学会で講演発表(共同セッション含)する場合は、金属学会の正規大会参加申込が必要です。

聴講のみ(概要集DVD無し)	3,000円
聴講と概要集DVD(1冊)	6,000円

インターネットによる講演申込・概要原稿提出手順

入力された情報および登録された概要原稿は、プログラムおよび講演概要集 DVD にそのまま反映されますので、お間違えのないようにご登録下さい。

インターネットでの申込者は講演者本人に限る。ID(会員番号)、パスワードで金属学会ホームページ(<http://www.jim.or.jp/convention/2015spring/>)から申込み下さい。なお、申込締切日の3日前から申込みが集中殺到し、回線が混雑するので、できるだけ早目にお申込み下さい。

講演内容・確認・修正

講演概要プログラムに反映されるので、概要提出日までに URL の内容確認・修正で変更して下さい。

講演大会募集 → ID 認証画面 → 講演申込 → 内容確認・修正 → 登録 → メール通知

講演の分類	
セッション名 (一般、ポスターのみ)	セッション名はまてりあ第53巻第11号566頁の講演セッション一覧から第1希望(必須)および第2希望(必須)のセッションを選択して下さい。 セッションは、材料と社会セッション、学理・現象・プロセッシング別セッションおよび材料別セッションを問わず選択できます。
シンポジウム講演	まてりあ第53巻第11号567頁のテーマ要旨を参照の上、応募するシンポジウム番号を選択する
キーワード	<ul style="list-style-type: none"> • キーワード(日本語で)を10語程度記入する。 • 特に対象とする材料、物質、合金名をキーワードの中を含める。
若手講演論文賞 応募	<p>申込条件</p> <p>(1)講演大会講演申込時に「若手講演論文賞」応募にチェックを入れ応募意思を明確にする。</p> <p>(2)年齢35歳以下の発表者を授賞対象とする。 春期講演大会：3月1日時点で35歳以下の者</p> <p>(3)一般講演およびポスターセッション発表者。 会誌または Materials Transactions の特集「講演論文」に掲載済の論文を対象とする。</p>
申込研究者数 所属機関数	共同研究者人数：最大15名まで、所属機関数：10施設まで 15以上ある場合は、16名以降は備考欄に入力する。
申込研究者一覧	インターネット申込は、「申込者」が「講演者」となるようにチェックする。 郵送申込は、講演者の氏名の前に○印を付ける。共同研究者は非会員でも可。
ローマ字氏名	名姓の順で、フルネームで記入する。
所属機関略称	<u>慣用の略称で記入</u> する。研究場所と現勤務先が異なる場合は両方記入する。 [例：東北大工(現日立中研)] <ul style="list-style-type: none"> • 大学院生と学生の区別：それぞれ(院生)、(学生)と所属の後に表示する。 [例：東北大工(学生) 東北大工(院生)]
講演題目	和文題目は150バイト(全角75文字)まで、外国人講演の英文題目は200バイトまで
講演要旨	プログラム編成の参考となる内容を記入する。 要旨欄に入力できるのは100文字(全角)まで。
概要原稿	<u>全講演 A4 版 1 頁</u> 。 テンプレートを用いて Word 文書で作成すること。 内容変更の場合は概要原稿の修正版を <u>期日内</u> に再提出する。
その他・備考欄	<ul style="list-style-type: none"> • 連続講演を希望する場合は、連続を希望する講演の順番、発表者名、タイトル、(可能なら受理番号)を記入し、同一のセッション名で申込みをすること。申込締切後の希望は受け付けない。 • その他の連絡事項など
会員番号	必ず会員番号(ID)を記入する
著作権	同意できない場合は申込出来ない
プログラム公開	同意できない場合は申込出来ない

新講演セッション一覧

(2014年秋期講演大会募集から適用)

材料と社会セッション Materials and Society Sessions	
セッション名 Sessions (4)	
教育 Education	材料と社会 Materials and Society
歴史 History	
材料と社会 Materials and Society	
環境 Environment	

学理・現象・プロセッシング別セッション Scientific Principles, Phenomena and Processing Sessions	
セッション名 Sessions (35)	
水素関連物性・機能・プロセッシング Hydrogen Related Properties, Functions and Processing	物性基礎 Materials Physics
イオン伝導・輸送現象 Ionic Conduction and Transport Phenomena	
磁気機能・磁気物性 Magnetic Functions and Properties	
電気伝導・熱伝導 Electrical Conduction and Heat Conduction	
電子・光物性 Electronic Properties and Optical Properties	組織制御 Microstructure Control
薄膜・多層膜・超格子物性 Properties of Thin Films, Multilayer Films and Superlattices	
微粒子・ナノ粒子物性 Properties of Fine and Nano Particles	
量子ビーム科学 Quantum Beam Science	
拡散・相変態 Diffusion and Phase Transformations	力学特性 Mechanics of Materials
再結晶・粒成長・集合組織 Recrystallization, Grain Growth and Texture	
熱力学・状態図・相平衡 Thermodynamics, Phase Diagrams and Phase Equilibria	
マルテンサイト・変位型相変態 Martensitic and Displacive Transformations	
強度・力学特性 Strength and Mechanical Properties of Materials	材料化学 Materials Chemistry
高温変形・クリープ・超塑性 High Temperature Deformation, Creep and Superplasticity	
格子欠陥・格子欠陥制御・プラストン Lattice Defects, Defect Control and Plastons	
疲労・破壊 Fatigue and Fracture	
粒界・界面 Grain Boundaries and Interfaces	表面・界面 Surfaces and Interfaces
高温酸化・高温腐食 High Temperature Oxidation and Corrosion	
腐食・防食 Corrosion and Protection	
表面処理・表面改質・コーティング Surface Treatments and Modification/Coatings	
表面界面反応・分析 Surface and Interface Phenomena/Characterization	生体材料基礎 Fundamentals of Biomaterials
摩耗・トライボロジー Abrasion and Tribology	
細胞機能・組織再生 Cell Functions and Tissue Regeneration	
生体構造機能 Biostructural Function	
生体表面機能 Biosurfaces and Biointerface Functions	分析・評価 Analysis and Characterization
分析・解析・評価・先端技術 Analysis/Characterization/Evaluation/Advanced Techniques	
計算材料科学・材料設計 Computational Materials Science and Materials Design	
環境・リサイクル技術 Environment and Recycling	
凝固・結晶成長・鋳造 Solidification, Crystal Growth and Casting	材料プロセッシング Materials Processing
製造プロセス・省エネルギー技術 Manufacturing Processes and Energy Saving Technology	
塑性変形・塑性加工 Plastic Deformation and Forming	
非平衡プロセッシング Non-Equilibrium Processing	
マイクロ波応用プロセッシング Fundamentals and Applications of Microwave Processing	融体・高温物性 Molten Materials and High Temperature Properties
融体・高温物性 Molten Materials and High Temperature Properties	

溶接・接合 Welding and Joining	
材料別セッション：Materials Sessions	
セッション名 Sessions (38)	
エネルギー・電池材料 Energy and Battery Materials	エネルギー関連材料 Energy and Related Materials
水素化物・水素貯蔵・透過材料 Hydrides/Hydrogen Storage and Hydrogen Permeation Materials	
センサー材料 Sensor Materials	
熱電材料 Thermoelectric Materials	
触媒材料 Catalysts	磁性材料 Magnetic Materials
ジェットエンジン・ガスタービン耐熱材料 Heat Resistant Materials for Jet Engines and Gas Turbines	
蒸気発電耐熱材料 Heat Resistant Materials for Steam Powered Generators	
原子力材料 Nuclear Materials	
磁気記録材料 Magnetic Recording Materials	電気・電子材料 Electric/Electronic Materials
スピントロニクス・ナノ磁性材料 Spintronics Materials and Nanomagnetic Materials	
ソフト磁性材料 Soft Magnetic Materials	
ハード磁性材料 Hard Magnetic Materials	
太陽電池材料 Photovoltaic Materials	生体・医療・福祉材料 Biomaterials, Medical Materials and Health Care Materials
超伝導材料 Superconducting Materials	
半導体材料 Semiconducting Materials	
配線・実装・マイクロ接合材料 Interconnection, Packaging and Micro Joining Materials	
生体・医療・福祉材料 Biomaterials, Medical Materials and Health Care Materials	生体・医療・福祉材料 Biomaterials, Medical Materials and Health Care Materials
テーラーメイド医療材料 Tailor-Made Medical Materials	
鉄鋼材料 Iron and Steel	
Al・Al合金 Aluminum and Its Alloys	
Cu・Cu合金 Copper and Its Alloys	構造・機能材料 Structural/Functional Materials
Mg・Mg合金 Magnesium and Its Alloys	
Ti・Ti合金 Titanium and Its Alloys	
金属間化合物材料 Intermetallics	
形状記憶材料 Shape Memory Materials	スマート・インテリジェント材料 Smart and Intelligent Materials
MEMS デバイス用材料 Materials for MEMS Devices	
セラミックス材料 Ceramics	
自動車用材料 Materials for Automobiles	
航空機用材料 Materials for Aircraft	超微細粒材料 (バルクナノメタル) Ultrafine-Grained Materials (Bulk Nanometals)
粉末・焼結材料 Powder and Sintering Materials	
複合材料 Composite Materials	
ポーラス材料 Porous Materials	
ナノ・萌芽材料 Nanomaterials and Emerging Materials	元素戦略 Elements Strategy
アモルファス・準結晶材料 Amorphous Materials and Quasicrystals	
元素戦略・希少資源代替材料 Elements Strategy/Substitute Materials for Rare Resources	
レアメタル Rare Metals	

2015年春期講演大会公募シンポジウムテーマ要旨

春期講演大会(東京大学)におけるテーマ公募によるシンポジウム講演は、下記6テーマで実施することになりました。講演申込要領は、前記のとおりです。多数の有益な講演と活発な討論を期待いたします。

S1 永久磁石開発の元素戦略3 —材料設計の技術課題— Element strategy for high performance permanent magnets—technical challenges on materials design—

希少金属を用いない高性能永久磁石開発への期待に応えるために、Fe基系希土類化合物磁石の高性能化に関する実験・理論研究ならびに新規磁石化合物探索を目指した理論研究を対象とする。具体的には、Dy削減Nd-Fe-B系磁石の高保磁力化に関する研究に、磁石の保磁力を高めるために必要な保磁力理論とそれを実証するための実験研究、複雑な微細構造を持つ永久磁石の磁化反転のマイクロマグネティックシミュレーション、さらに高性能磁石開発のためのプロセス研究、新規磁石化合物探索のための理論研究等の発表と活発な討論を期待する。またモーター・発電機応用に必要とされる磁石特性のユーザー側からの材料研究者への提言も歓迎する。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

物質・材料研究機構磁性材料ユニット・グループリーダー

大久保忠勝

E-mail: ohkubo.tadakatsu@nims.go.jp

(シンポジウム co-chairs) :

日立金属 西内武司 物材機構 広沢 哲 産総研 尾崎公洋

トヨタ自動車 加藤 晃

S2 めっき膜の構造及び物性制御とその応用(V) Nano plating (V)

シンポジウム開催の目的は、めっき膜の構造制御とその高機能化、およびめっき法による微細構造体形成のための技術向上を目的としている。

めっき技術はこれまで電気化学的に検討されてきたが、めっき膜は金属材料そのものであり、金属学的に検討されるべきであると考え、当金属学会の先生方にも関心を持っていただきたいと、度々企画している。シンポジウムでは、膜の構造制御とその物性制御、そして応用の各テーマの最新情報について基調講演をいただき、それに沿って一般講演を募集する。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

ナノプレーティング研究所代表 渡辺 徹

E-mail: watanabe-tohru@w.email.ne.jp

(シンポジウム co-chairs) :

兵庫県立大名誉教授 松田 均 広島工大 日野 実

東日本エレクトロエレクトロプレイング・エンジニアーズ

藤波知之

吉野電化工業 吉野正洋

S3 プラストンの材料科学Ⅲ Materials Science on Plaston III

「転位論」は材料科学・工学における重要な学問基盤であり、金属系結晶材料の変形は転位(dislocation)の運動により議論される。一方近年、転位の概念だけでは必ずしも理解しきれない変形現象が顕在化しつつある。例えば、ナノ結晶材料においては複数の結晶粒の協調的なせん断や回転が生じている可能性がある。また、原子のシャフリングを必要とする六方晶、あるいは複雑な規則相における双晶変形の原子的メカニズムや、せん断帯、粒界すべり、アモルファス・金属ガラスの変形、マルテンサイト変態もこの範疇に入る。我々は、転位や回位(disclination)を内包し結晶性材料の変形現象を包括的に理解する上位概念として、変形子(プラストン:plaston)を提案する。本公募シンポジウムは、過去2回の公募シンポジウムに引き続き、プラストンに関する理解の進展を議論することを目的としている。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

京都大学教授 辻 伸泰

E-mail: nobuhiro-tsuji@mtl.kyoto-u.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

京大 田中 功 京大 乾 晴行 九大 津崎兼彰

東大 幾原雄一 阪大 尾方成信 京大 落合庄治郎

S4 医療・福祉材料開発の最前線 Frontiers of bio-medical/welfare materials developments

人々の健康と暮らしを支える医療と福祉の発展は、喫緊の最重要課題である。健康長寿命社会の実現には、安全で有効性の高い治療の実現や、高齢者、障がい者、患者の生活の質(QOL)の向上などが重要なテーマであり、このような近年の医療や福祉に対するニーズの変化、それに応じた医療・福祉技術の日進月歩の進展は、医療機器、医療材料、福祉材料へのニーズを加速的に変化させている。その結果、医療・福祉分野における研究対象は、骨適合性や血液適合性などの生体機能性を材料に付与する合金設計、構造・組織制御、表面修飾、さらには材料の低プライス化をめざした合金設計、合理化製造プロセスなど、多岐にわたる。また、我が国の材料開発は、世界で最も高い水準にあり、医療・福祉材料分野においても驚異的なスピードで研究開発が進められている。本シンポジウムでは、医療・福祉材料開発の「最先端」に対する共通認識を得ると共に、同材料のさらなる高機能化のための方策、将来展望について議論を深める場としたい。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

関西大化学生命工准教授 上田正人

E-mail: m-ueda@kansai-u.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

東北大 仲井正昭 東北大 成島尚之 阪大 中野貴由

愛媛大 小林千悟 東京医歯大 塙 隆夫 東北大 新家光雄

S5 水素誘起超多量空孔 Hydrogen-induced super-abundant vacancies

水素誘起超多量空孔(SAV)生成は、水素を固溶した金属中で原子空孔の熱平衡濃度が飛躍的に(数桁以上)増加する現象で、深井らが発見してからちょうど20年になる。その機構は空孔が水素をトラップすることで生成エネルギーが低下するという単純なもので、その一般性ゆえに金属の性質に極めて広範な影響をもたらすことが次第に明らかにされつつある。SAV がもたらす効果として、金属原子の拡散過程(特に低温領域)の促進および空孔-水素複合欠陥をもとにした空孔クラスターの形成促進がある。それらは金属めっき膜の室温再結晶、金属の水素脆化や応力腐食割れ、核融合炉の脆化などに重要な役割を果たしていることが示され、工業的にもその挙動解明が求められている。近年、原子空孔分析や水素分析の手法も大きく発展し、第一原理計算などによる空孔-水素の構造決定法も進化していることから単なる現象論から原子論を基礎とした機構解明へのブレイクスルーが期待される。本シンポジウムを通して、材料特性と構造解析との意見交換を通じて、新規な研究展開を促進することを狙うものである。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

千葉大学大学院工学研究科教授 藤浪真紀

E-mail: nobuhiro-tsuji@mtl.kyoto-u.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

大阪府立大 沼倉 宏 島根大 荒河一渡 中央大 杉本秀彦

兵庫県立大 福室直樹

S6 シンクロ型 LPSO 構造の構造科学 Materials Structure Science on Synchronized LPSO Structure

新奇な LPSO 構造相を強化相にした高強度・高耐熱マグネシウム合金(LPSO 型マグネシウム合金)が我が国で開発され、基礎と応用の両面で研究開発が進められている。特に、2011年から文部科学省・新学術領域研究「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学」が5年間の予定で開始され、LPSO 型マグネシウム合金の強化相である LPSO 構造相の①原子配列構造、②形成メカニズム、③力学特性と新強化原理の解明に向けた基礎研究が進められている。

2013年の春期大会では「シンクロ型 LPSO 構造の科学と工学」を実施してシンクロ型 LPSO 構造に関する研究の進展状況の把握、解決すべき課題の抽出とその解決策について議論した。その結果を受けて、2014年春期大会では「塑性異方性の強い結晶性材料のキンク変形ダイナミクスと強化機構」(講演件数21件)を実施することにより、シンクロ型 LPSO 構造の力学特性と新強化原理に関する議論を深め、また2014年秋期大会では「シンクロ型 LPSO 構造の形成メカニズム」(講演件数19件)を実施することにより、シンクロ型 LPSO 構造の形成メカニズムに関する議論を深める予定である。

本シンポジウムでは、シンクロ型 LPSO 構造の構造そのものに関する講演を募集し、構造形成過程やキンク構造等も含めたシンクロ型 LPSO 構造について最新情報を共有して議論を深めることによって、シンクロ型 LPSO 構造とその関連材料に関わる材料研究の発展を促したい。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

日本原子力研究開発機構研究主席 相澤一也

E-mail: aizawa.kazuya@jaea.go.jp

(シンポジウム co-chairs) :

東北大 古原 忠 九大 東田賢二 東北大 大谷博司

高エネルギー加速研 神山 崇 熊本大 河村能人



コピーして使用する場合は、等倍 (A4判) でコピーして下さい。

申込締切：公募シンポジウム 12月5日 必着
一般講演・共同セッション 12月15日

2015年春期講演大会講演申込書 (1題1枚)

◎ 申込要領(561頁)をご熟読の上ご記入下さい。

※欄の受理番号は事務局記入。

A	講演の分類	講演題目	所属機関 (略称で記入)	氏名 (発表者：氏名の前に○印)	会員番号 (7桁の数字)	ローマ字氏名
	◆一般講演 第一希望セッション名 第二希望セッション名	(シンポジウム講演の場合：希望講演時間 ()分) (共同セッションの申込は英文タイトルを記入下さい。)				
	◆シンポジウム講演 1 2 3 4 5 6					
	要旨					
	受理番号 ※					

プログラム編成用

(必ず記入のこと)

..... (受理後プログラム編成のため切断)

B	講演の分類	登壇者氏名	
	◆一般講演 第一希望セッション名 第二希望セッション名	先属 連絡所	
	◆シンポジウム講演 1 2 3 4 5 6	TEL	(内線)
	受理番号 ※	FAX	
		E-mail	

委員会控用

※

著作権	概要原稿の著作権は受付年月日より日本金属学会に帰属いたします <input type="checkbox"/> 同意する
プログラム公開	ネット上でのプログラムが公開されることに同意いたします <input type="checkbox"/> 同意する

若手講演論文費応募 ('15年3月1日で35歳未満対象)	<input type="checkbox"/> する <input type="checkbox"/> 会誌へ <input type="checkbox"/> しない <input type="checkbox"/> Mater. Trans.へ
---------------------------------	--

注1 図, B両方に必ず記入して下さい。注2 一般講演の分類欄の分科別とセッション名を間違えないように記入して下さい。

注3 上記項目に印を入れてお知らせ下さい。

2015年春期(第156回)講演大会ご案内ならびに
参加申込みについて

来春大会は、3月18日(水)から20日(金)まで東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区駒場)を会場として開催いたします。大会懇親会は3月18日(水)に行われます。以下のご案内と申込要領をご参照の上、お早めにお申込み下さい。

尚、**参加申し込みは、インターネット申込**となります(出来るだけインターネットによる予約申込をご利用下さい。)詳細は、下記申込要領をご覧下さい。

日 程

日 時	行 事	場 所
3月18日(水) 9:00~9:40 9:50~11:40 13:00~ 12:00~17:00 18:30~20:30	各賞贈呈式 学会賞受賞記念講演, 本多記念講演 学術講演会 ポスターセッション 懇親会	講堂 1号館, 5号館, 11号館 21KOMCEE 大学生協
3月19日(木) 9:00~17:00	学術講演会	1号館, 5号館, 11号館
3月20日(金) 9:00~16:30	学術講演会	1号館, 5号館, 11号館

懇親会会場：東京大学駒場キャンパス コミュニケーションプラザ)南館「カフェテリア若菜」

参加申込要領

《インターネット申込》

事前の大会参加申込みおよび懇親会参加の申込み

〈登録期間〉11月10日(月)~2015年2月20日(金)17:00終了

大会参加申込み URL <http://www.jim.or.jp/convention/2015spring/>

予約申込締切後、予約申込者へ大会参加証、概要集DVDを送付します。懇親会参加申込をされた方には、懇親会参加券もあわせてお送りします。なお、領収書は、申込画面にて各自印刷が可能です。2月20日以降は当日申込みとなります。

当日申込をご希望の方は、会場受付にて直接お申込み下さい。

◆大会参加費(講演概要集DVD代含む)

※年会費とは異なります。

参加費・講演概要集DVD・懇親会の消費税抜については、HP(一覧表PDF)をご参照下さい。

予約申込締切日	2月20日(金) (申込および入金期日)	
会員資格	予約申込 (インターネット申込・ 事前支払い)	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	9,000円	10,000円
学生員	6,000円	6,500円
非会員 一般	19,000円	20,000円
非会員 学生(大学院生含む)	14,000円	15,000円

◆懇親会費(消費税込み)

予約申込締切日：2月20日(金)(申込および入金期日)		
	予約申込 (インターネット申込・ 事前支払い)	当日申込 (懇親会会場受付) (大会会場受付・ 現金払いのみ)
懇親会費	5,000円	7,000円
同伴者(ご夫人またはご主人)	3,000円	3,000円

•お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

◆支払方法

クレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けます。手数料は本会が負担いたします。また、入金後のご返金は致しかねます。2月20日(金)の入金日をもって予約申込完了となります。

◆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、上記大会参加申込みが必要です。)

件名を「2015年春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 宛にお申込み下さい。

3月4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

参加申込・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

☎ 022-223-3685

FAX 022-223-6312(各ご連絡・お申込は、FAXでも可)

E-mail: member@jim.or.jp

JIM's NEW!!

☆講演申込と一緒に大会参加の申し込み
ができるようになりました。

2014年秋期(第155回)講演大会記録

2014年秋期講演大会は、9月24日から26日の期間、名古屋大学東山キャンパスにおいて開催した。講演発表件数は960題、大会参加者は1496名であった。

- 9月24日(9:00~9:40) 開会の辞、各賞贈呈式(IB電子情報館IB大講義室)
- (10:00~17:00) 一般講演、シンポジウム講演、受賞講演、共同セッション(全学教育棟 16会場)
- (12:30~17:00) ポスターセッション(豊田講堂)
- (18:30~20:30) 懇親会(ANAクラウンプラザホテルグランコート名古屋「ザ・グランコート」)
- 9月25日(9:00~18:00) 一般講演、シンポジウム講演、受賞講演、共同セッション(全学教育棟 20会場)
- 9月26日(9:00~17:10) 一般講演、シンポジウム講演、受賞講演、共同セッション(全学教育棟 18会場)
- 9月24日~9月26日 総合受付(全学教育棟 学生ホール)
付設機器・カタログ展示会、World Materials Day Award 展示(全学教育棟 学生ホール)

開会の辞(9月24日)

金武直幸実行委員長より開会の挨拶があった。

贈呈式(9月24日)

各種贈呈の前に、新家光雄会長の式辞があり、続いて下記の通り贈呈があった。



第12回学術貢献賞贈呈式 11名に対し賞状贈呈。(受賞者;本誌503頁-504頁)

第37回技術開発賞贈呈式 8件38名に対し賞状ならびに賞牌贈呈。(受賞者;本誌505頁-506頁)

第12回功労賞贈呈式 2名(学術部門2名)に対し賞状贈呈。(受賞者;本誌507頁)

第24回奨励賞贈呈式 5名(物性部門1名,組織部門1名,材料化学部門1名,材料プロセッシング部門1名,工業材料部門1名)に対し賞状ならびに賞牌贈呈。(受賞者;本誌507頁-508頁)

第4回あたりあ論文賞 1編1名,第4回あたりあ啓発・教育賞 1編1名に対し賞状贈呈。(受賞者;本誌508頁)

第11回村上記念賞贈呈式 1名に対し賞状ならびに賞牌贈呈。(受賞者;本誌509頁)

第11回村上奨励賞贈呈式 4名に対し賞状ならびに賞金贈呈。(受賞者;本誌509頁)

第62回論文賞贈呈式 7編23名(物性部門1編,組織部門1編,力学特性1編,材料化学部門1編,材料プロセッシング部門1編,工業材料部門2編)に対し賞状ならびに賞牌贈呈。(受賞者;本誌510頁-512頁)

第21回若手講演論文賞贈呈式 3編3名に対し賞状贈呈。(受賞者;本誌512頁)



ご受賞おめでとうございます!!

懇親会(9月24日)

ANAクラウンプラザホテルグランコート名古屋(名古屋市中区金山町1-1-1)において日本鉄鋼協会と合同で開催した(参加者は214名,本会への申込者・招待者97名)。

司会 名古屋工業大学教授 小坂井孝生
開会の辞・大会実行委員長挨拶 名古屋大学教授 金武直幸
来賓挨拶 名古屋大学副総長・教授 鈴置保雄
日本金属学会会長挨拶 東北大学金属材料研究所教授 新家光雄
日本鉄鋼協会会長挨拶・乾杯 東京工業大学教授 加藤雅治
閉会の辞 名古屋大学教授 副実行委員長 藤澤敏治



乾杯!!

学術講演会(9月24日~26日)

最終講演件数960件

公募シンポジウム講演7テーマ166題(学術貢献賞受賞講演1題,奨励賞受賞講演1題,基調講演50題含む)

一般講演603題(奨励賞受賞講演4題,技術開発賞受賞講演7題,功労賞受賞講演2題,学術貢献賞受賞講演9題,村上奨励賞受賞講演4題,村上記念賞受賞講演1題含む)

共同セッション15題

ポスターセッション176題

欠講2件(講演番号:一般講演 No. 540,ポスター No. P160)

講演会場 20会場

第23回ポスターセッション(9月24日)

9月24日12:30~17:00の時間に豊田講堂で176件のポスター発表が行われ、そのうち優秀ポスター賞にエントリーおよび審査対象となっている165件の内容・発表について審査が行われた。秋期講演大会では2011年の沖縄大会をのぞいて、過去最高のポスター発表件数であった。

発表は二部構成で行い、一般講演は午前中で終了であったため、多くの聴講者がポスターセッション会場へ足を運んでいた。また、会場の豊田講堂は広々としており、発表者や多くの聴講者が窮屈なく会場を移動できた。

翌25日「優秀ポスター賞」21名が決定し、受賞者を総合受付に掲示した。



熱気あふれるポスター会場。

金属学会・鉄鋼協会共同セッション

「チタン・チタン合金」23題は9月24日、25日に鉄鋼協会第12会場で開催した。

「超微細粒組織制御の基礎」6題は9月26日に金属学会F会場で開催した。

付設機器・カタログ等展示会(第36回)

機器展示17社、カタログ展示3社から出展の協力を得た。各社のご厚意に感謝いたします。



託児室

9月24日(水)~26日(金)子供1名に対してシッター3名体制のもと支障なく終了した。

第12回 World Materials Day Award

材料系国際学協会連携組織である IOMMMS (International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies) では、World Materials Day を制定し、本年2014年は、11月5日(水)に世界同時に、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰します。本会では、次の方が受賞されました。

第12回日本金属学会 World Materials Day Award 受賞者

(本誌; 513頁)

Winner

「ものづくり教室を通じて学ぶ科学の世界」

作者 茨城大学鋳造クラブ(茨城大学工学部機械工学科)

菅原篤史君

第1部門賞(2件)

「水素透過金属膜ってなに?」

作者 名古屋大学大学院工学研究科

鈴木飛鳥君 中村祐貴君 森本慎平君

「社会を支える鉄鋼材料の紹介と自己学習に有用なウェブコンテンツ “The Steel World Collection”」

作者 鈴鹿工業高等専門学校 専攻科 応用物質工学専攻

恒川弥佑君 松下和樹君

材料工学科 加納朱杜君 櫻林 薫君

【大会雑記】

名古屋大学での講演大会は2000年(平成12年)以来14年ぶりの開催であった。

大会自体に大きな混乱はなかったものの会期前半は大型台風接近の影響を受け、大会二日目の交通機関が一部乱れ、来場者のアクセスに影響があった。

講演は全学教育棟の20会場を使用した。同一の建物に会場が集約されていたため、会場移動はスムーズであった。共同開催した鉄鋼協会会場までは徒歩10分程度の距離があった。

名古屋大学での金属学会講演大会開催に当たって、実行委員の皆様には準備当初より長期にわたり、大変なご努力とご配慮を頂き、そのご尽力により大会を盛会裡に運営することができました。お忙しい中を本会のために長期間を割き、諸般について万端のご協力を頂いた実行委員の方々はじめアルバイト学生の皆様、大学関係者各位に対しまして、衷心より厚くお礼申し上げます。

次回、春期講演大会
は、東大駒場キャン
パスです!



支部行事

北海道支部

平成26年度日本鉄鋼協会・日本金属学会
両北海道支部合同冬季講演大会開催の
お知らせ

日時 2015年1月29日(木), 30日(金)
場所 室蘭工業大学 S201, S301講義室
〒050-8585 室蘭市水元町27-1 ☎ 0143-46-5000
問合せ先 〒050-0087 室蘭市仲町12番地
新日鉄住金㈱室蘭製鐵所 室蘭技術研究部内
日本鉄鋼協会北海道支部事務局 田中重雄
☎ 0143-47-2651 FAX 0143-47-2760
E-mail: tanaka.9qh.shigeo@jp.nssmc.com
参加費 当日会場受付にて, お一人1,000円の参加費を申し受けま
す。(ただし, 聴講のみの学生は無料(概要集は無し))
交流会 初日の講演大会終了後, 交流会(懇親会)を開催いたしま
す。交流会への出欠の可否を申込書に記載いただきますよ
うお願い申し上げます。参加費(一般4,000円, 学生2,000
円(ただし, 講演発表を行った学生は無料))は講演大会初
日に受付でお支払い下さい。

東北支部

第13回日本金属学会東北支部
研究発表大会

東北支部研究発表大会を開催します。多数のご参加をお待ちして
おります。

日時 2014年12月10日(水)
会場 岩手大学復興祈念銀河ホール
(岩手大学総合教育研究棟(環境系) [工学部構内, 以下の
URL から場所をご確認下さい])
<http://www.iwate-u.ac.jp/campusannai/ueda2.shtml>

プログラム

13:00 開会挨拶 古原 忠支部長
13:05~13:55 基調講演「材料における水素が誘起する有効機能」
岡田益男先生(八戸工業高等専門学校 校長)
14:05~16:15 一般講演(8件)
16:25~17:30 ポスター発表
18:00~19:30 懇親会(ポスター優秀賞表彰)岩手大学工学部生協
食堂

参加費 無料

懇親会費 3,000円(学生:1,500円)

参加申込締切 2014年12月3日(水)
(懇親会参加の有無もお知らせ下さい。)

一般講演/ポスター発表募集要項

- 一般講演 8件(講演時間:発表10分, 質問・討論時間5分)
- ポスター発表

※一般講演申し込み多数の場合は, ポスター発表への変更をお願
いすることがありますのでご了承下さい。

申込締切 2014年11月14日(金)

申込方法 下記の項目を明記の上, 電子メールでお申し込み下さい。

- 一般講演・ポスター発表の区別
- 題目
- 氏名・所属(全員, 講演者/発表者に○印)
- 連絡先住所, 電話番号, メールアドレス
- 懇親会参加の有無

予稿原稿 A4 1 ページの予稿原稿(PDF形式)を作成し, 2014年12
月1日(月)必着で, 電子メール添付で下記までお送り
下さい。様式は後日講演者/発表者に連絡します。

ポスターパネルサイズ

幅94(83)cm×高さ180(164)cm(内寸)(A0 掲示可能)

申込・予稿原稿送付先

〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5
岩手大学工学部マテリアル工学科 山口明研究室
鈴木真美 ☎ & FAX : 019-621-6352
E-mail: suzuki52@iwate-u.ac.jp

問合せ先

〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5
岩手大学工学部マテリアル工学科 吉澤正人
☎ 019-621-6354 FAX 019-629-2847
E-mail: yoshizawa@iwate-u.ac.jp

掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載: 募集人員, 締切日, 問合せのみ掲載。

有料掲載: 1/4頁(700~800文字)程度。

- 「まてりあ」とホームページに掲載; 15,000円+税
- ホームページのみ掲載; 10,000円+税

〈その他の記事〉 原則として有料掲載。

- 原稿締切・掲載号: 毎月1日締切で翌月号1回掲載
- 原稿提出方法: 電子メールとFAX両方(受け取りメールの確
認して下さい)

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

◇東北大学金属材料研究所 計算材料学研究部門 教員募集◇

募集人員 助教1名

専門分野 第一原理計算, 分子動力学法, 第一原理分子動力学法な
どの計算科学・理論科学
材料, 化学, 物理, 金属, バイオ, 機械など広範な分野
の出身の方から募集致します。

応募資格 博士の学位を有する方(平成27年3月までに学位取得予
定の方を含む)

着任時期 2015年4月1日

任期 7年(審査により再任1回3年可)

提出書類

- 履歴書(写真添付)
- 研究業績の要旨(A4用紙2枚程度)
- 研究業績リスト(原著論文, 国際会議プロシーディ
ングス, 解説・著書, 受賞, その他に分類)
- 研究と教育に関する抱負(A4用紙各1枚程度)
- 主要論文別刷3編程度(コピー可)
- 作成した計算科学プログラムまたはサブルーチンの
説明(A4版500字程度)
- 照会可能者2名の氏名及び連絡先

公募締切 2014年12月26日(金)

書類送付先 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

東北大学金属材料研究所 所長 高梨弘毅

*応募書類は, 封筒表面に「計算材料学研究部門 教員応募書類在
中」と朱書きし, 書留で郵送して下さい。なお, 応募書類の返却
は致しませんので, ご了承下さい。

問合せ先 所長 高梨弘毅 ☎ 022-215-2000

E-mail: koki@imr.tohoku.ac.jp

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/org/research/10.html>

詳細は下記 URL をご参照下さい。

http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/op_list.html#op2014n15

◇独立行政法人物質・材料研究機構
定年制職員(正職員)公募◇

独立行政法人物質・材料研究機構は、研究職(正職員)・エンジニア職(正職員)の公募を行っています。募集する分野については、当機構のホームページにて随時公開します。公募締切は2015年1月上旬となります。

応募方法などの詳細は、当機構のホームページを参照して下さい。
<http://www.nims.go.jp/employment/permanent-staff.html>

問い合わせ先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
企画部門 人材開発室
☎029-859-2555
E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

◇東京工業大学 原子炉工学研究所
システム・安全工学部門(原子力システム構造分野)
教授または准教授公募◇

公募人員 教授または准教授1名
専門分野 原子力システム構造分野
所属 東京工業大学原子炉工学研究所システム・安全工学部門
任期 なし
研究・教育分野、職務内容
原子力プラントの安全を確保するために必要な構造・材料健全性に関する研究、ならびにこの分野に関連する教育の推進、本研究所の運営業務等。

応募資格 博士の学位を有し、研究と教育に熱意のある方。
着任時期 平成27年2月1日以降のできるだけ早い時期
提出書類

- (1) 履歴書(様式は市販履歴書に準ずること。写真貼付)
- (2) 研究業績リスト
①査読付き学術誌論文(可能であれば被引用数を記載(主要な論文のみでも可)、リストの最後にh-index*を記載)、②国際会議録(査読の有無を明記)、③国際会議・国内会議の招待講演、④著書、⑤解説・総説、⑥特許(全著者名を掲載順に記載のこと。ただし著者が多数の場合、主要著者を数名記載し以下を省略しても可。省略する場合は全著者数と応募者名の掲載順を(何人中何番目)と記載すること。著者の順番がアルファベット順等の場合はその旨を記載すること)。
- (3) 主要論文の別刷り(5編)各1部(コピーも可)
- (4) 外部資金取得状況(科学研究費補助金、共同研究費、受託研究費、その他競争的外部資金等。制度名、研究課題、実施期間、代表者・分担者の区別、予算額(直接経費と間接経費を含めた全額、分担者の場合は全体額と本人配分額)を記載のこと)
- (5) 研究活動及び教育活動での受賞実績
- (6) 国際活動や学会運営等の社会貢献状況
- (7) これまでの研究・教育の概要(A4版2枚程度)
- (8) 採用された場合の研究・教育に対する抱負(A4版2枚程度)
- (9) 推薦状 教授応募の場合：国内2名以上、海外2名以上
准教授応募の場合：国内外を問わず2名以上

カバーレターに教授または准教授どちらの応募であるかを明記の上、(1)~(9)の印刷書類(A4用紙)一式と(1)~(8)の電子ファイル(ワードファイル等が望ましい)が書き込まれたCD、USBメモリ等の電子媒体を下記の宛先まで送付下さい。

* Google Scholar Citations, Inspire または Scopus を参照して下さい。

応募締切 2014年12月12日(金)必着

選考方法 書類選考の後、面接、セミナー等をお願いする場合があります。

ります。面接等に伴う旅費等の経費は自己負担でお願いします。

備考

- (1) 応募書類等の返却はしません。応募書類に含まれる個人情報は国立大学法人東京工業大学の定めに従い、本人事選考にのみ使用し、他の目的には一切使用しません。
- (2) 東京工業大学では、多彩な人材を確保し、大学力・組織力を高めるため、全ての研究分野において外国人や女性の参画する均等な機会を確保します。
- (3) スタートアップのための資金について学内支援制度があり、その制度を利用できる可能性があります。

提出先 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-N1-16
東京工業大学 原子炉工学研究所 事務室 宛
(封筒表面に「教員公募応募書類(システム・安全工学部門原子力システム構造分野教授または准教授)」と朱書きし、簡易書留で郵送のこと。)

問合せ先 東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 千葉 敏
E-mail: chiba.satoshi@nr.titech.ac.jp
☎ 03-5734-3066

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
- 参加登録・問い合わせ
岡部研 学術支援専門職員 宮崎智子
(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

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 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 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 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
- 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
- 参加登録・お問い合わせ:
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

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
- 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
FAX 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9月26日現在

- 第63回 2014年11月28日(金)←次回
- 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
時間: 午後3:00~
講演:
• 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(JungshinKang) 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)とサステイ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
時間: 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 カポベリカーノ)

- 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 講師: 未定
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

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 78, No. 11 (2014)

特集「分析・解析法の多面的アプローチ—表面・界面現象の解明を例にして—」

表面・界面の物理解析技術(オーバービュー(解説論文)) 名越正泰

酸化物-金属界面原子層の光電子分光法による解析(オーバービュー(解説論文)) 吉武道子

放射光硬 X 線を用いた金属材料の表面・界面分析技術(レビュー) 佐藤真直

電気化学インピーダンス測定による表面・界面の解析(オーバービュー(解説論文)) 片山英樹

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 55, No. 11 (2014)

—Regular Articles—

Materials Physics

Improved Properties of TiC Coating Deposited on Copper Alloy via Friction Stir Processing

Zhixiong Xie, P. Luo, S. J. Dong and FenFang Tan

Surface Observation of LaNi₅ under Deuterium Atmosphere Using Small-Angle Neutron Scattering

Kazuhiro Mori, Kenji Iwase, Yojiro Oba, Toshiharu Fukunaga and Masaaki Sugiyama

Microstructure of Materials

Influence of Mg/Si Ratio on Nanocluster Formation in Al-Mg-Si Alloys with Constant Mg + Si Concentration

SeongNyeong Kim, JaeHwang Kim, Equo Kobayashi and Tatsuo Sato

Stability of {4 4 11} <11 11 8> Orientation in a {123} <634> Aluminum Single Crystal Processed by Accumulative Roll Bonding

Keizo Kashiwara, Yoshikazu Komi, Daisuke Terada and Nobuhiro Tsuji

On the Elastic Accommodation Between the Structural Units in the LPSO Structures

Xinfu Gu and Tadashi Furuwara

Microstructure and Mechanical Properties of the Extruded and Aged Mg-6Al-2Sn-0.4Mn-xAg Alloys (x = 1, 2 and 3 mass%)

Hyeon-Taek Son and Yong-Ho Kim

Assessment of Temperature and Pressure Dependence of Molar Volume and Phase Diagrams of Binary Al-Si Systems

Xuantong Liu and Katsunari Oikawa

Relations between Parameters in Different Sublattice Configurations for CALPHAD-Type Thermodynamic Assessments

Taichi Abe, Kiyoshi Hashimoto, Ryoji Sahara and Cenk Kocer

Mechanics of Materials

Mechanical Properties and Dislocation Substructure of Inconel 690 Alloy Impacted at Cryogenic Temperatures

Woei-Shyan Lee and Ming-Chia Hsu

Structure of Iron-Based Cladding Layer on Al-Mg-Si Alloy Coated by a Resistance Seam Welding Method

Wenqin Wang, Tomiko Yamaguchi and Kazumasa Nishio

Materials Chemistry

Multiphase Particle Simulation of Gas Bubble Passing Through Liquid/Liquid Interfaces

Shungo Natsui, Hifumi Takai, Takehiko Kumagai, Tatsuya Kikuchi and Ryosuke O. Suzuki

Materials Processing

Quantitative Relation between Mn and S for Mechanical Properties of Flake Graphite Cast Iron

Toshitake Kanno and Ilgoo Kang

Detection of Fracture in Structural Adhesive Using RFID Tags

Nariaki Ohashi, Takayuki Shiraiwa and Manabu Enoki

Macro-Segregation Characteristics in Semi-Solid Forging of a High Strength Al-4.8Si-0.7Mg Alloy

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

Engineering Materials and Their Applications

Reverse Current Conduction Mechanism of Transient Voltage Suppression Diode under Electrostatic Discharge Stress

Daoheung Bouangeune, Ye-Ji Lee, Deok-Ho Cho, Kyu-Hwan Shim and Chel-Jong Choi

Effect of Plastic Deformation on the Proof Strength and Electrical Conductivity of Copper-Magnesium Supersaturated Solid-Solution Alloys

Yuki Ito, Hirotaka Matsunaga, Hiroyuki Mori and Kazunari Maki

Adhesive Resistance to Peeling Force of PTFE/PDMS Laminated Sheet Assisted by Homogeneous Low Voltage Electron Beam Irradiation at 77 K

Chisato Kubo, Takumi Okada, Masato Uyama, Masae Kanda and Yoshitake Nishi

Prediction of Intermetallic Compound Formation Sequences in Pseudo Binary Diffusion Couples: Experimental Examinations for (Sn-xZn)/Cu (x = 2, 5, 10, 15, 20 and 25 mass%) by a Kinetic Model with Thermodynamic Data Using MDR Diagram

Shinichi Terashima and Tsutomu Sasaki

—Express Regular Articles—

The Effects of HIP, Solution Heat Treatment and Aging Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintering Cobalt-Based Alloys Strengthened with Tantalum Carbide Additives
Shih-Hsien Chang and Chien-Chung Chen

Rust Preventive Properties by Using Polarization Curve Measurement on the Metal Coated with the Rust Preventive Oil

Daisuke Iwashima, Sayaka Hirata, Naoki Nagase, Masahiko Hatakeyama and Satoshi Sunada

Structural and Optical Properties of Smooth Surface TCO Thin Films Deposited on Different-Sized Staked Nanoparticle Layers for Window Electrode of Thin Film Si Solar Cells

Shuhei Miura, Kazutoshi Suzuki, Shinichi Noda, Masanari Inoue, Kouichi Murakami and Shuichi Nonomura

Numerical Study on Effective Thermal Conductivity of Radial Nanowire Heterostructures with MWCNT Core

Joo Hyun Moon, Jeongmin Lee, Jooheon Kim and Seong Hyuk Lee

—Rapid Publication—

Stress Shift to Tensile Side by the Interruption of Deposition during Al and Cr Film Processing

Junyoung Yu and Youngman Kim

まてりあ 第53巻 第12号 予告

小特集「自動車用の材料技術について」

企画にあたって……………須藤祐司
自動車エンジン用トライボロジー材料技術の動向……………坂手宣夫
自動車用ハイテン材の現状……………齊藤和也
自動車用アルミニウム合金ダイカストの現状……………西直美
FSW技術と自動車への適用例……………大石郁 藤井英俊
自動車用焼結部品の現状……………藤本章
自動車用マグネシウムダイカスト技術動向……………武田秀
自動車用CFRP技術の最新動向……………影山裕史

〔一般記事〕

〔最近の研究〕 0.1秒で1000℃昇温できる瞬間発熱素材の創製と応用……………生津資大
〔講義ノート〕 材料の組織形成とその理論—第5回—～析出線近傍での核生成～……………宮崎亨
〔材料ニュース〕 ダイカスト金型専用溶接補修材「DHW」……………清水崇行 梅森直樹 増田哲也 堀尾浩次

—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63巻 第11号予定〉

特集「3D/4D イメージング応用技術の最前線」
巻頭言 「3D/4D イメージング応用技術の最前線」特集号に寄せて/戸田裕之

特集号解説

材料科学分野における最近のX線トモグラフィの進歩/小林正和・戸田裕之・上杉健太郎・竹内晃久・鈴木芳生
リバース4D材料エンジニアリング：その構想と最近の展開/戸田裕之・パトレス ラファエル・桑水流理・小林正和・細川明秀
金属材料のイメージベースモデリングと有限要素解析/桑水流理
情報統計力学に基づいた高次元データ駆動型特性予測/足立吉隆・定松直・増田雄太・吉田拓真・松下康弘
3次元アトムプローブによるアルミニウム合金中のナノ組織解析/廣澤渉一・小椋智・芹澤愛・小宮良樹・里達雄

特集号研究論文

ポーラスアルミニウムのイメージベース有限要素解析とその精度検証/桑水流理・宇都宮登雄・半谷禎彦・明城拓哉
放射光三次元計測した局所ひずみに基づくアルミニウム合金の変形集合組織形成シミュレーション/河野亜耶・小林正和・戸田裕之・三浦博己
放射光 μ CTイメージングを用いた腐食疲労におけるビットの成長およびき裂発生過程の4D解析/塩澤大輝・岡田宗大・中井善一
低サイクル疲労を受けるアルミニウム鋳造合金の三次元き裂発生挙動/桑水流理・松村圭悟・アギアル デソウザ ヴィニシウス・小林正和・戸田裕之

3DAP およびモンテカルロシミュレーションを用いたAl-Sc および Al-Zr 系合金のL12型規則構造相の析出挙動解析/熱田賢・小椋智・里達雄
ツール走査型摩擦粉末焼結法によるポーラスアルミニウムの作製/圖子田幸佑・半谷禎彦・桑水流理・吉川暢宏
A1050/A6061/ADC12からなる3層傾斜機能ポーラスアルミニウム中の気孔圧縮挙動のX線CTによる非破壊観察/半谷禎彦・齋藤公佑・宇都宮登雄・北原総一郎・吉川暢宏
ポーラスアルミニウム作製のための摩擦粉末焼結法により生じるせん断変形挙動のX線CTによる観察/半谷禎彦・石原綾乃・吉川暢宏
X線CTを用いたシタクティックフォーム/アルミニウムフォーム相互浸透複合材料の圧縮変形挙動の解析/成瀬亘・近藤沙也子・小橋真・金武直幸・岩間由希・西脇武志
アルミ/鉄の摩擦攪拌異材接合におけるX線CT法による材料流動観察/安井利明・石田将・福本昌宏

—他—

〈ふえらむ 第19巻 第11号予定〉

特集「鉄鋼におけるマルチスケール・マルチフィジックス計算科学」

〈Journal of MMIJ Vol. 130, No. 12〉

論文 微量のアンチモンを含む電解採取浴からの亜鉛電析挙動と結晶組織に及ぼすゼラチンの影響/山下浩充・大上悟・中野博昭・曾我部信義
コア変形法(DCDA)の室内検証実験/船戸明雄・伊藤高敏・三上央他

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
11月				
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@sssj.org http://www.sssj.org/iss7	講演 14.6.27
5	第17回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6372-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
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573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	関西支部第27回技術研修会「塑性加工における熱処理技術の最新動向」(大阪)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	10.17
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	平成26年度材料セミナー「金属材料の腐食損傷の基礎とその評価」(阪大)(10号492頁)	関西支部	TEL 06-6443-5326 FAX 06-6443-5310 n-kansai@ostec.or.jp	定員 18名
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 プリント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・植岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/	
18	腐食防食部門委員会第301回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.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	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
19	第138回塑性加工学講座「被加工材と金型の熱処理の基礎」(京都)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
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	第370回講習会「切削・研削の高付加価値加工～最前線から学ぶ微細・超精密加工～」(東京理科大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 http://www2.jspe.or.jp/	定員 60名
20	第24回学生による材料フォーラム(名工大)(9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
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 turonkai55@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/55forum/	講演 7.18
25	第207回塑性加工技術セミナー「有限要素の基礎と実践」(東工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
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・植岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/	
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	リチウムイオン二次電池を解析するための電気化学インピーダンス測定(東京)	電気化学会関東支部	TEL 03-3234-4213 ikezuki@electrochem.jp	11.17
28	日本表面科学会関西支部主催 実用表面分析セミナー2014(神戸大)	日本表面科学会関西支部・高橋(コベルコ科研)	TEL 078-992-6143 takahashi.shin@kki.kobelco.com http://www.sssj.org/Kansai/kansai_jitsuyou17.html	
28	第63回レアメタル研究会(東大)(本号574頁)	レアメタル研究会・宮崎(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 jimuj@jsms.jp	
12月				
1	Spring-8/SACLA コンファレンス2014～進化する光が拓く科学技術～(東京)	高輝度光科学研究センター・辻	TEL 0791-58-0949 sp8conf2014@spring8.or.jp	
3~4	第3回岩崎コンファレンス「磁気理工学のエネルギー分野への革新的展開」(東京)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com http://www.magnetics.jp/seminar/iwasaki/03.html	
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	技術交流フォーラム『画像処理・パターン認識が発展させる生物科学と材料工学』(名工大)(10号491頁)	東海支部・松永	tokai@numse.nagoya-u.ac.jp	定員 100名
4~5	電気加工学会全国大会(2014)(新潟大)	電気加工学会・田村(新潟大)	TEL 025-262-7016 take@eng.niigata-u.ac.jp http://www.jseme.or.jp/	
4~5	2014年度「先進コース」≪船用燃料とその燃焼≫講習会(東京)	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	
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)	粉体粉末冶金協会	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
5	第51回 X線材料強度に関する討論会テーマ「非破壊評価の最前線」(名古屋)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 x51-turon@jsms.jp	
5	平成26年度材料セミナー「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」(大阪)(10号492頁)	関西支部	TEL 06-6443-5326 FAX 06-6443-5310 n-kansai@ostec.or.jp	定員 40名
6	平成26年度総会・連合講演会(新潟工科大)(10号491頁)	北陸信越支部・原亜(新潟大)	TEL 025-262-6763 sharada@eng.niigata-u.ac.jp http://hlab.eng.niigata-u.ac.jp/hpjin2014/	講演 10.23
8	ワイヤレスエネルギー伝送技術～磁気工学の役割とバイオ医療応用～(中央大)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 http://www.magnetics.jp/seminar/topical/199.html	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
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1回初心者にもわかる信頼性工学入門セミナー(大阪)	日本材料学会	http://sinrai.jsms.jp/	
10	第13回日本金属学会東北支部研究発表大会(岩手大)(本号572頁)	東北支部・吉澤(岩手大)	TEL 019-621-6354 FAX 019-629-2847 yoshizawa@iwate-u.ac.jp	12.3
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
19	関西支部第16回塑性加工基礎講座「金属薄板の成形性試験(実習付き)」(京都工芸繊維大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	12.4
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/	
23	平成26年度 高専女子フォーラム in 関西(神戸)	国立高等専門学校機構他・端無(奈良高専)	TEL 0743-55-6012 s-soumu@jimu.nara-k.ac.jp http://www.kosen-k.go.jp/kosengirl/jyoshi-forum/	
2015年1月				
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574頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
10	第20回高専シンポジウム in 函館	高専シンポジウム協議会, 函館工業高等専門学校・神山(函館高専)	TEL 0138-59-6312 sohmucho@hakodate-ct.ac.jp http://www2.hakodate-ct.ac.jp/site1_symp/	発表 10.31
15	講習会「薄膜結晶の評価:基礎と応用」(東京)	日本結晶学会	TEL 03-5389-6372 crsj-desk@bunken.co.jp	
15～16	2014年度「先進コース」≪推進軸系≫講習会(神戸)	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	
22～23	第43回ガスタービンセミナー(横浜)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.org	
29～30	平成26年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同講演大会開催(本号572頁)	北海道支部・田中(新日鐵住金)	TEL 0143-47-2651 FAX 0143-47-2760 tanaka.9qh.shigeo@jp.nssmc.com	
30～31	ゲートスタック研究会 一材料・プロセス・評価の物理-(三島)	応用物理学会・三谷(東芝)	yuuichiro.mitani@toshiba.co.jp http://home.hiroshima-u.ac.jp/oxide/	定員 200名
2月				
13	走査型プローブ顕微鏡の最新活用術(川崎)	神奈川科学技術アカデミー	TEL 044-819-2033 ed@newkast.or.jp http://www.newkast.or.jp	定員 20名
26～27	2014年度「先進コース」≪機装設計II≫講習会(高松)	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	
3月				
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	
6	2015年度砥粒加工学会先進テクノフェア(ATF2015)(東京)	砥粒加工学会	TEL 03-3362-4195 staff@jsat.or.jp http://www.jsat.or.jp	定員 100名
13	第65回レアメタル研究会(東大)(本号574頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
17	2015年春期講演大会・企業説明会(東大)(本号560頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 gaffair@jim.or.jp	11.10～ 2.10
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)(本号561頁)(本号569頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp (講演) TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 member@jim.or.jp (参加申込)	公募12.5 一般・ポスター・共同 12.15 参加 2.20
5月				
29～31	平成27年度塑性加工春季講演会(横浜)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
7月				
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/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
9月				
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	
10月				
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	



(2014年8月23日～2014年9月19日)

正 員

大浦総一郎 大浦貴金属工業株式会社 久保敏彦 大研化学製造販売株式会社 水林 舞 YKK株式会社
 香月裕太郎 神鋼特殊鋼管株式会社 傳田直史 長野県工業技術総合センター

学 生 員

伊藤徳地 京都大学 後藤健太 横浜国立大学 中村直人 九州大学
 神崎文兵 東北大学 駒井敦史 岐阜大学 中村亮太 神戸大学
 清原 慎 東京大学 恒川弥佑 鈴鹿工業高等専門学校

外国一般会員

Restrepo Sandra Universidad de Antioquia

欧文誌刊行会員

木村茂幸 福田金属箔粉工業株式会社

2013, 2014年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

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

まてりあ 第53巻 第11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 発行日 2014年11月1日
 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 発行人 梶原義雅
 TEL 022-223-3685 印刷所 小宮山印刷工業株式会社
 FAX 022-223-6312 発売所 丸善株式会社
 郵便振替口座 02210-2-5592 〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18

高純度 GfG

最高温度2,800℃

純度5PPM以下

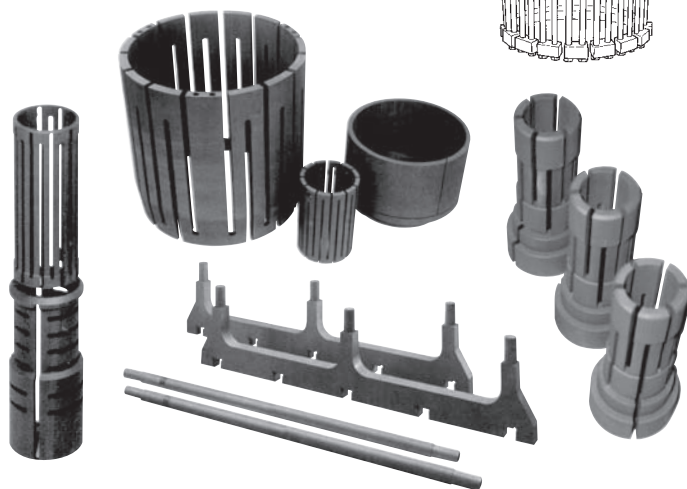
汚れや飛散のないカーボン材料

■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 casting 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

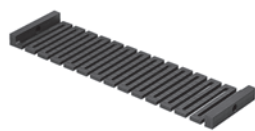
TOYO TANSO
Inspiration for Innovation

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℃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 casting 用ノズル



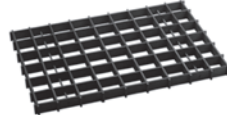
真空蒸着用つば

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

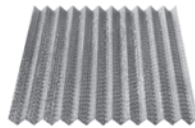
【製品例】



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



すべては、未来へ向かって。



新たな技術を探究し続ける美和製作所。

その証として、多くの機械を
生み出してきました。

めまぐるしく変化する時代や環境。

その変化を恐れることなく、柔軟に対応し、
さらに進化、拡大を続けています。

その先にある、限りない未来のために。

美和製作所は、これからも上を向いて、
前に進み続けます。