

Materia Japan

- ミニ特集 「環境調和型熱電材料の近年の進展と展望」
- 解説 電子線ホログラフィによるナノスケール磁化の直接観察

まてりあ

Vol.55 MTERE2 55 (7) 301~356 (2016)

2016

7



各種表面分析受託サービスなら
ナノサイエンス株式会社 (EAGの日本支社) にお任せください。

GDMS分析 世界シェア No.1

高感度不純物分析手法 GDMS ICPとは異なり固体のまま最小限の試料処理で直接分析ができます。

測定対象試料

高純度金属	合金・超合金	特殊金属	レアメタル・ レアアース
カーボン及び 黒鉛製造品	酸化物・炭化物・窒化物・ 硫化物などのセラミックス	各種半導体材料	太陽電池用シリコン

“世界の分析リーダー”の技術を日本で——

An Evans Analytical Group Company

NANO ナノサイエンス株式会社

〒170-0013 東京都豊島区東池袋1-10-1 住友池袋駅前ビル7F

TEL. 03-5396-0531(代) FAX. 03-5396-1930

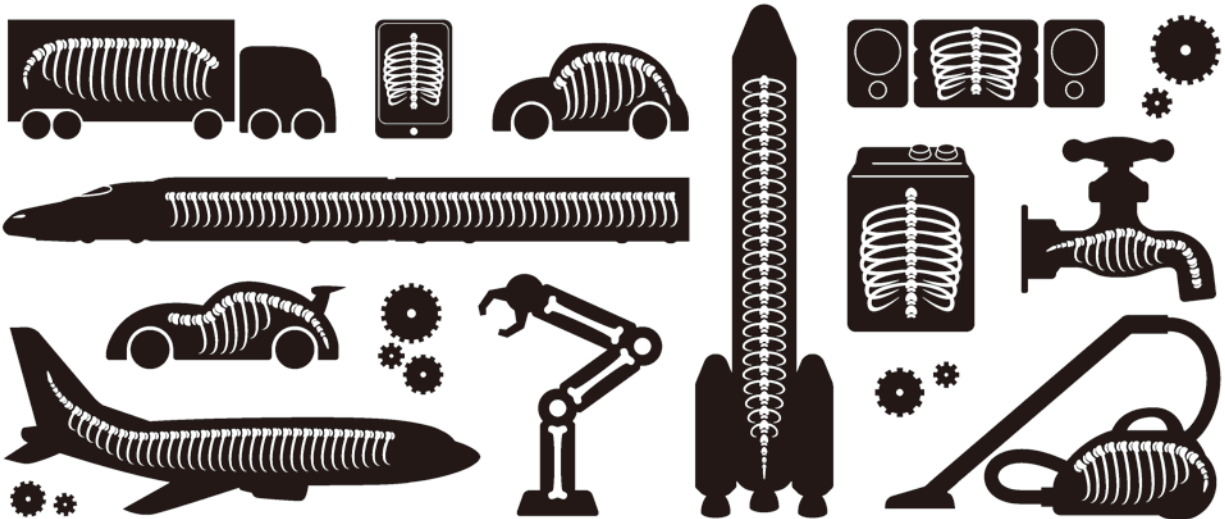
[E-mail]

analysis@eag.com

お問い合わせ・見積り・分析お申込みはHPから… <http://www.nanoscience.co.jp>

外からは見えませんが、骨のある会社です。

100th
SINCE 1916



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。

私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。

 **大同特殊鋼**

7

2016
Vol.55
No.7

まてりあ

◎ 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

ミニ特集「環境調和型熱電材料の近年の進展と展望」

企画にあたって 山田高広 湯蓋邦夫	301
マグネシウムシリサイド系熱電材料の実用化に向けた製造プロセス 飯田 努 平山尚美	302
高マンガンケイ化物の結晶構造と熱電特性 宮崎 譲	307
熱電材料の設計指針の構築と高性能熱電材料の創製 竹内恒博 山本晃生 Swapnil Chetan Ghodke	311
ホウ化物系熱電材料研究の進展 武田雅敏	316
計算材料科学による熱電材料へのアプローチ 吉矢真人	320
環境調和熱電材料を用いた発電モジュール・システムの開発 舟橋良次	325

解説	電子線ホログラフィによるナノスケール磁化の直接観察 笠間丈史	329
	「機能を見る」最先端電子顕微鏡法の紹介：TEMによって明らかにされるナノ物質内部の磁気微細組織。	

新進気鋭	高炉スラグを再利用した機能性材料の合成とその応用 桑原泰隆	336
------	-------------------------------------	-----

本会記事	会告	341	新入会員	352
	金属学会シンポジウム	347	追悼	352
	掲示板	347	行事カレンダー	353
	会誌・欧文誌7号目次	350	刊行物のご案内	後付
	次号予告	352		

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

表紙デザイン：北野 玲
複写をご希望の方へ

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

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F
FAX 03-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp <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。

高温弾性率の重要な問題

従来から超音波や縦共振法による室温ヤング率や剛性率が高めに出ることがある、といわれていました。高温測定になるとその差が顕著に出ることが多く、ひずみ速度(振動数)依存性といわれていました。この原因を考察しますと、材料中に粘性成分があるとその部分の弾性振動は粘性によって時間遅れが生じ小さなひずみとして検出されます。弾性率=応力/ひずみの式の分母を小さく測定していることとなります。結局高速振動ほど粘性の影響を受けやすく、高温軟化によって粘性が多くなるほど測定誤差が増える、ということとなります。従来の超音波(数 MHz)や縦共振(数十 kHz)で測定した高温測定データは見直す必要がありそうです。

弊社の EG-HT は静的測定法に近い数十 Hz で測定しますので、粘性の影響は最小の動的測定法といえます。加えて本測定機構は高温における自由共振法の複雑振動や超音波の乱反射などのような乱れがないため難共振状態になる高温測定でも安定して測定できる装置で、自信を持ってお勧めできる強力な高温弾性率と内部摩擦測定装置となっています。

金属関係へお勧めの製品

室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置 自由共振式ヤング率、内部摩擦測定装置 JE-RT

- 高精度・簡単操作・高再現性・迅速測定
非接触加振、非接触検出
試料も置くだけ
- 幅広い試料形状(室温装置)
短冊状でも細線・丸棒でも
薄く・小さいものから厚く長いものまで

JE-RT
& JG



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置 高温弾性率等同時測定装置 EG-HT

- 最も信頼性の高い高温測定が可能。
粘性による振動数依存誤差が最小。
- 強力共振機構で難共振材に対応。
難共振時の偽振動が最少。
- 多くの測定条件、測定項目に対応。
ヤング率、剛性率測定
ポアソン比算出
温度依存性、ひずみ依存性
2種の内部摩擦測定
- 最高 1200°C EG-HT<

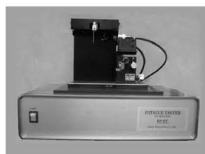


破断までの疲労過程も監視できる操作簡便な
画期的な疲労試験装置です

共振式薄板疲労試験装置 RF-RT

- 破断までのヤング率の変化を計測。
- ギガサイクルも短時間で試験。
物性に变化の少ない 500Hz 以下で試験します。
- 発熱による物性変化がありません
- 試験の再現性がよいです。
- 静音、小型、小電力、安価
- 200°C (RF-HT)

RF-RT



他の試料形状や測定目的に対応

その他の製品

- ▼自由共振式剛性率測定装置 JG シリーズ
- ▼縦共振式ヤング率測定装置 VE シリーズ
- ▼圧電共振式弾性定数測定装置 CC シリーズ
- ▼電磁共鳴式弾性定数測定装置 CC2 シリーズ
- ▼インパクト式ヤング率測定装置 IE シリーズ
- ▼強制振動式内部摩擦測定装置 MS シリーズ
(メカニカルスペクトロメータ)
- ▼イメージングプレート式ラウエカメラ

CC2-HT



VE-RT



共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業

日本テクノプラス株式会社 <http://www.nihon-tp.com/>

06-6390-5993 ntp@nihon-tp.com 〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル

企画にあたって

山田 高 広* 湯 蓋 邦 夫**

熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換できる熱電材料は、未利用熱を有効に活用する廃熱発電などのエナジーハーベスティングとしての応用が期待されており、古くから様々な化合物を対象とした研究が精力的に進められています。近年では、ナノスケールでの構造・微細組織制御による特性向上や、これまでの材料特性を超えるような新規候補物質が報告されるなど、研究の進展速度は目に見えて増加しています。それにもかかわらず、実際に実用化されている熱電材料は未だ少なく、Bi-Te系化合物など一部の化合物に限られているのが現状です。これはコストと性能のバランスや、材料のモジュール化、実際の使用環境下での耐久性などに問題があり、それらを克服して真の材料として世に出るには、さらなる研究開発時間を要するものが多いことを意味しています。

シリサイドやホウ化物、並びに酸化物は、熱電材料の候補物質群の中でも資源的に豊富で毒性の低い元素で構成され、実際に想定される使用環境下でも比較的堅牢な化合物が多いため、環境調和型の熱電材料として長く研究されてきました。これらは先に挙げた特徴から比較的近い時期に実用化されて広く普及し、今後のエネルギー循環型社会の一翼を担うことが期待されています。今回のミニ特集では、これら環境調和型の熱電材料の近年の発展や最新の研究成果と、年ごとに重要性が飛躍的に増している計算材料科学の熱電材料研究への活用例、また実用化を見据えた発電モジュール・システム開発の現状の紹介と解説を、それぞれの研究分野を最前線で牽引されている研究者に依頼させていただきました。

以下、個々の記事についてご紹介をさせていただきます。
飯田努氏ら(東京理科大学)には、その軽量性から車載型の熱電材料としても期待されるマグネシウムシリサイド系熱電材料の近年の進展と展望を、欧米の環境基準などの世界動向を含めてご解説を頂きました。**宮崎讓氏**(東北大学)には、精密構造解析・電子状態計算によって、近年、より明確になったマンガンシリサイド系熱電材料の基礎物性と特徴を、最新の研究成果を交えてご紹介頂きました。**竹内恒博氏**ら(豊田工業大学)には、2元系および3元系マンガンシリサイドの材料開発と、その電子状態計算に基づいた材料設計とアプローチについてご説明を頂きました。**武田雅敏氏**(長岡技術科学

大学)には、代表的なホウ化物系熱電材料である β -ホウ素および炭化ホウ素に加えて、近年開発が進む金属ホウ化物についてご解説を頂いております。**吉矢真人氏**(大阪大学)には熱電材料の特性向上に欠かせない材料の熱伝導率の低減とその理解に焦点を当てた計算材料科学的手法による研究成果をご紹介して頂きました。**舟橋良次氏**(産業技術総合研究所)には、実際の熱電モジュールの製造と発電システムの構築に関して『環境調和性』の観点からご解説を頂き、今後の実用化に向けた展望や課題にまでご言及いただきました。

本会報における熱電材料に関するミニ特集は、2011年も木村好里氏(東京工業大学)によって企画され、本特集とは異なる化合物群や視点の研究例が紹介されています⁽¹⁾。本記事と併せてお読みいただくと、近年の熱電材料研究に関してより深くご理解いただけることと思います。また、これらのミニ特集を通して熱電材料をご専門とされない研究者や学生の皆様にも、本分野の研究にご興味を持って頂ければ幸いです。最後に、本特集を企画するにあたり、執筆をご快諾いただきました著者の先生方と、ご協力を頂きました第5-1分科の編集委員の皆様に対し、この場をお借りして心よりお礼申し上げます。

文 献

(1) 木村好里他：まてりあ，50(2011)，141-160.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
山田高広
2000年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
2004年7月- 東北大学多元物質科学研究所 助手
2007年4月- 同 助教
2010年4月- 現職
専門分野：材料化学
◎近年は金属間化合物を対象とした新規物質・材料探索を行っています。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



山田高広



湯蓋邦夫

* 東北大学多元物質科学研究所；准教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学金属材料研究所；准教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Preface on Special Issue for Recent Advances for Environmental-Harmony-Type Thermoelectric Materials; Takahiro Yamada* and Kunio Yubuta**(*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. **Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: thermoelectric materials, thermoelectric power generation, silicide, boride, oxide

2016年5月13日受理[doi:10.2320/materia.55.301]

マグネシウムシリサイド系熱電材料の実用化に向けた製造プロセス

飯田 努¹⁾ 平山 尚美²⁾

1. はじめに

気候変動を裏付けるかのようにわが国でも歴史的な豪雨、巨大台風、竜巻被害が頻発している。学術的には未だ気候変動とCO₂増加の相関に議論があるが、大気中CO₂濃度は400 ppmを越えるまでになり、今後の途上国の経済活動拡大に鑑み、先進工業国としてCO₂削減技術を開発・実用化・提供することは重要な責務であるといえる。現在、573~773 Kの排熱を利用付加価値の高い電気エネルギーに変換する環境低負荷・生体適応型で、かつ高い変換効率(10%以上)が期待される次世代環境低負荷型の熱-電気直接変換(熱電変換)材料の開発が行われている。排熱発電の重要な用途の一つとして自動車があるが、欧州では2025年に極めて厳しい自動車向けCO₂排出規制が導入される。また、途上国での爆発的な自動車需要の増加は従来エンジンによるものが大多数であり、2030年時点でも生産台数のおよそ90%が燃焼系のエンジンを搭載すると予測されている。こうしたことから、自動車向け排熱再資源化へのニーズは近年極めて大きいものとなりつつある。

2. 自動車向け排熱発電の動向

全世界の年間CO₂排出量において、運輸部門(自動車関係)の排出量は~20%であり、非常に大きな割合を占めている。先進工業国では2025年頃には環境低負荷型アドバンスカーであるプラグインハイブリッド車や電気自動車の普及が20~30%と見込まれている(欧州自動車工業界 ACEA 資料)が、途上国では内燃機関搭載車(ガソリン車・ディーゼル車)が依然として主流であり、欧米の予測値では2030年時点でも世界中で6 t以下の内燃機関自動車が年間1億台以上生産されるとされ、欧米諸国では、特に内燃機関自動車の燃費向上・CO₂削減への大きな圧力がある。EUや米国が設定する燃費基準値は、1372 kg/車重を基準として、欧州:24.4 km/Liter(2021年)、31.0 km/Liter(2025年)、米国:26.0 km/Liter(2025年)、日本:19.0 km/Liter(2020年:2020年以降は無し)となっており、欧米諸国では基準未達成に伴う制裁金額が高額なことから対策が急務となっている。

内燃機関搭載車におけるCO₂削減では、軽量化や小排気量化等様々な対策があるが、本特集で扱う固体素子型熱電変換方式による「自動車エンジン排熱発電」は、電子制御・ITS(Intelligent Transport Systems)・IoT(Internet of Things)等による車上電力需要の著しい増加に対し電力供給を行いながらCO₂を削減できる手法として欧米では実装開発段階に入っている。具体的には、エンジンの未利用排気ガス(873~1473 K)から熱電発電で200~1000 Wの電力供給を行い、エンジンから機械的に動力を得ている補機類(水・油圧ポンプ・過給器等)を電動制御化してエンジン負荷低減による燃費改善(2020年時点で5%程度~最大10%:ドイツBMW社試算値)を実現するというものである(図1)。近年は、本邦の自動車メーカーにおいても開発が活発化している。

現在、実用向けに関しては、環境低負荷型熱電変換材料マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)の近年の性能向上が評価さ

れている。

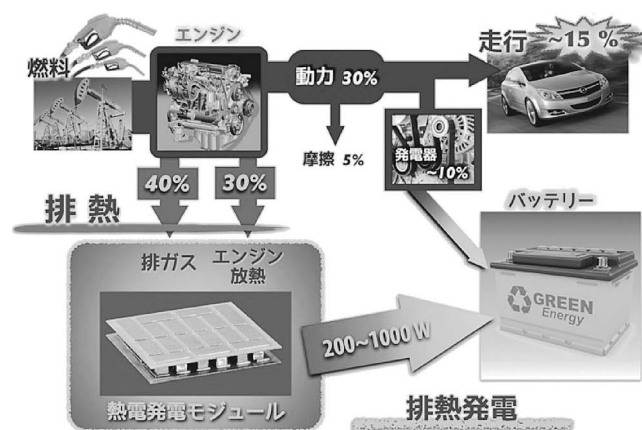


図1 自動車エンジンにおける排熱と熱電変換。

* 東京理科大学基礎工学部 材料工学科; 1)教授 2)助教(〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)
Recent Progress in the Development of Mg₂Si-based Thermoelectric Materials; Tsutomu Iida, Naomi Hirayama (Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo)
Keywords: magnesium silicide, thermoelectric power generation, thermoelectric device, mechanical property, impurity doping, finite element method, first-principles calculation
2016年3月2日受理[doi:10.2320/materia.55.302]

れ、欧州では熱電変換型自動車排熱発電用の3有力熱電材料の1つに挙げられている。

3. マグネシウムシリサイド (Mg_2Si)

本項では、 Mg_2Si に関する実用化に向けた現在の技術的到達度について「材料熱電特性」「素子化プロセスと発電量」「材料機械的特性」を紹介する。また、 Mg_2Si はn形電気伝導の際に実用に十分な発電特性を示すが、p形では実用に向けた目処はまだ立っていない。現在主流のn形とp形から構成されるいわゆる π 型構造の熱電発電モジュール製作においてはp形材料として、マンガンシリサイド系やテトラヘロライト系と組み合わせたモジュールの販売が2015年より開始されている。こうした点について、現在取り組んでいるp形 Mg_2Si についても概観する。

(1) 基本熱電特性

実用に向けた Mg_2Si 原料の多くは溶融合成法により作製されており、無次元性能指数 ZT は、900 K付近で0.8~1.0程度の値を示すものが用いられている。 Mg_2Si で実用的な発電特性を得るためには不純物添加が必要である。 Mg_2Si は熱力学的にドナー型欠陥を生成して安定化することが知られているためアンドープでn形を示し、Al(13族)、Sb(15族)、Bi(15族)等のn形不純物添加により実用性能を実現する。AlはMg(2族)サイトに、Sb、BiはSi(14族)サイトに置換してn形電気伝導を示すことが知られている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。図2および図3は現在取り組んでいるSbとMgと等電子不純物であるZn(13族)の同時添加試料の熱電特性(ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率)と、熱電変換効率の指標となる無次元性能指数 ZT 値を示している。熱電特性の測定にはAdvance-Riko社のZEM3とTC-1200Hを使用している。SbとZnの添加濃度はともに0.5 at%である。この条件での試料作製プロセスは大変再現よく、概ね873 Kにおいて熱伝導率は2.8 W/mK、 ZT 値は0.84を示している。算出した

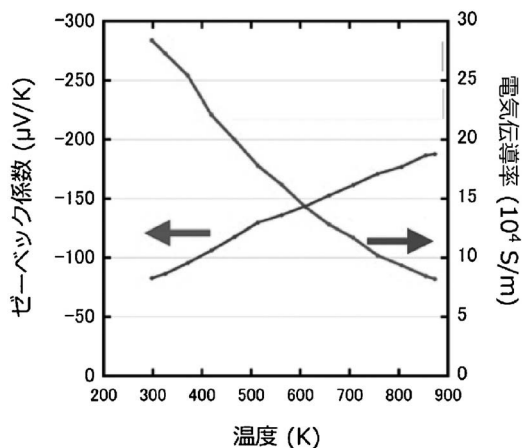


図2 SbとZnを同時添加したn形 Mg_2Si のゼーベック係数および電気伝導率の温度依存性。

最大パワーファクター値は873 Kにおいて $3.4 \times 10^{-3} W/mK^2$ である。

より高い ZT 値の実現に向けて、SnやGeを導入した $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ と $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ に関する開発も多く行われており、 $Si_{1-x}Ge_x$ や $Si_{1-x}Sn_x$ の合金散乱機構に起因する熱伝導率低減により、現状 $ZT \sim 1.55$ 程度の値が得られている⁽⁸⁾。しかし、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ に関しては、実用化に向けた ~ 673 K以上での使用環境においては大気中での劣化対策が取り組まれている最中であり、今後大きく期待される。

(2) 低接触抵抗と電極

ハーベスティング用途以外の比較的中規模以上の熱電発電においては、素子の形状にもよるが、大きな電流値(\sim 数十A)を示すことから、電極素材の選定と接触抵抗の低減は重要である。 Mg_2Si の想定動作温度域は600~900 Kであることから、プロセス許容最高温度として1100 Kまで想定すると、使用できる比較的低抵抗な金属電極材は限られてくる。現在は、使用温度域での安定性に加え、オーミック接触、低接触抵抗性、プロセス簡便性、資源寿命の観点からNi電極

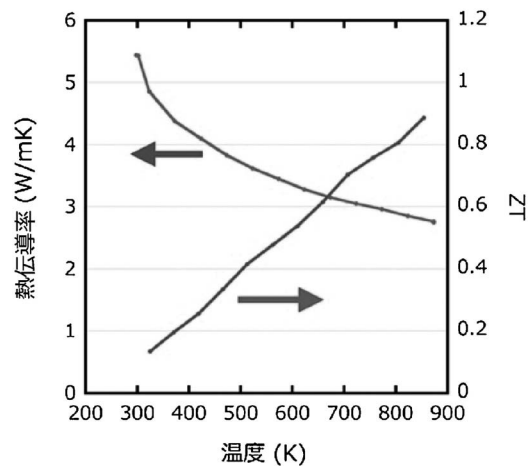


図3 SbとZnを同時添加したn形 Mg_2Si の熱伝導率および ZT 値の温度依存性。

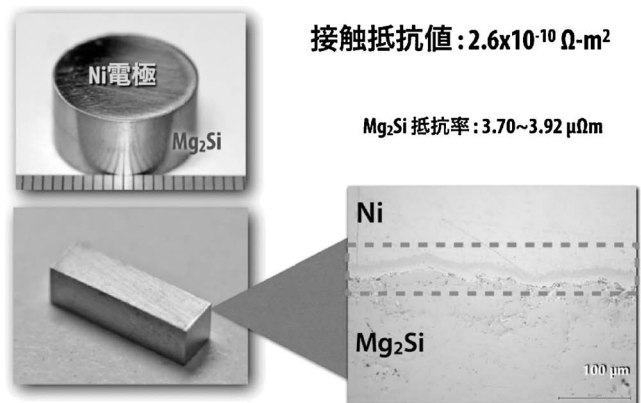


図4 プラズマ活性化焼結プロセスにより形成されたNi電極と Mg_2Si との界面。

を使用している。図4は、溶融合成法によりSbとZnを同時添加したMg₂Si原料粉(25~75 μm)を、エレニックス社製プラズマ活性化焼結法(Plasma Activated Sintering: PAS法)を用いてMg₂Siの焼結時に同時焼結でNi電極をMg₂Siマトリックスに焼結・接着作製したペレットを示している。Ni/Mg₂Si界面は良好で、プロセス温度の~1200 Kにおいても顕著な拡散は示していない。現状で、十分な接触抵抗値(~10⁻¹⁰ Ω·m²)を達成している。

(3) 発電能力

図2および図3に示した熱電特性測定データを有限要素法ANSYSの伝熱-電流連成解析により、5×5×5 mm³の素子の発電量を計算すると、現時点で3.64 W/cm²の電力密度が得られている。図5は作製したSb+Znを添加したMg₂Si発電素子の実発電電力密度測定結果である。熱接合材等、実際の発電環境を考慮したANSYS計算値と実測値は概ね良い一致傾向を示している。(素子高さ)/(素子断面積)の小さな値を持つ素子形状は頻繁なヒートサイクルの自動車用途に、1.0に近い比較的長い素子形状は定置炉用途に向いていると考えられる。5×5×5 mm³の実素子による発電電力密度は2.98 W/cm²が得られており、実用上は十分な性能が得られている。

(4) 機械的特性

自動車用排熱発電システムにおいては、耐振動性および燃焼ガス系ヒートサイクル耐久性が実用上重要であるため、素材の機械的特性(曲げ強度、破壊靱性値、ヤング率等)を十分に担保する必要がある。実用化に向けて重要な破壊靱性値について、代表的な中温度域熱電発電材料の値について見てみると、PbTe: ~0.7 MPa√m, CoSb₃: ~0.82 MPa√m, Si_{0.8}Ge_{0.2}: 0.9~1.1 MPa√m, となっており、主要な熱電材料は概ねガラス程度の値~0.7 MPa√mで、自動車特有の高振動環境と燃焼ガスによる高レートヒートサイクルにより生ずる急激な膨張収縮からの応力に耐えられるような、デバイス構造的対策あるいは素材の複合材料化などの対策が急務である。表1はこれまでに取得しているSb+Znを添加した

Mg₂Siの機械的特性値である。現在、ファインセラミックスのSiC並みの靱性値1.5~2 MPa√mを有する発電素子の開発を行っている。

(5) 第一原理計算によるp形不純物添加Mg₂Siの理論解析

(a) 安定かつ高出力なp形不純物添加Mg₂Siの必要性

従来、Mg₂Siの性能向上にはSbやBiなどのn形不純物が主に用いられてきた。一方で、p形不純物を添加した系は、熱電性能と高温安定性の点でn形Mg₂Siに劣るという問題がある。例えば、Mg₂SiにAgを添加した系では、低温でp形伝導性を示すものの、650 K以上の高温では伝導性が変化してn形になってしまうという事が報告されている⁽⁸⁾。

しかし、熱電発電ではΠ型モジュール構造が広く用いられており、この構造ではn/p両極の半導体を必要とする。したがって、もし安定かつ高出力なp形Mg₂Siを作製できれば、従来のn形不純物添加Mg₂Siと組み合わせて、素子性能を最大限に引き出す熱電モジュールが実現できると考えられる。また、熱膨張係数や機械的特性に近い同一母材の素子を使用することで、モジュールの高温耐久性の向上も期待できる。そこで、我々は、安定かつ高出力なp形Mg₂Siの実現を目指し、材料開発の第一歩として、理論的手法による新規p形不純物の探索を行った。

(b) 不純物添加系における格子緩和計算

Mg₂Siは空間群Fm $\bar{3}$ mに属する閃亜鉛鉱構造を持つ。本研究では、不純物原子が占める位置として、MgおよびSi置換と、図6に示すセルの中心(4bサイト)への格子間侵入を考えた。また、不純物添加系を扱うため、ユニットセル複数個から成るスーパーセルを用いた。実験で用いられる不純物濃度は0.1~1%オーダーだが、これを再現するには2×2×2倍以上の大きさのスーパーセルを必要とする。そのため、不純物添加系の計算では、しばしば計算コストが問題となる。本研究では、擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算コードQuantum Espressoを用いて、96原子(Mg原子64個、Si原子32個)中に不純物原子を1個添加した場合(濃度

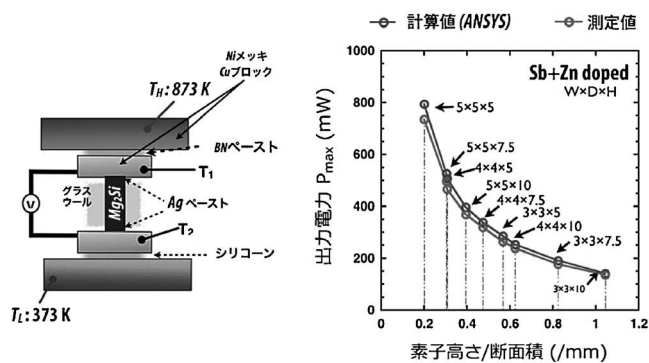


図5 873 K と 373 K の温度差における発電量の素子形状依存性。

表1 Sb と Zn を同時添加した n 形 Mg₂Si の機械的特性。

	Mg ₂ Si-Sb+Zn (0.5 at%)	測定手法
ヤング率(GPa)/室温	135~143	Nano-indentation
ヤング率(GPa)/室温	105~108	Ultrasonic test
ヤング率(GPa)/@600°C	92~95	Free resonance
ポアソン比	0.19	Ultrasonic test
Stress(MPa)	40~55	4 point bending test
破壊靱性値(MPa m ^{1/2})	0.9~1.5	SENB method
破壊靱性値(MPa m ^{1/2})	1.0~1.5	IF method
熱膨張係数(1/K)	16.4 × 10 ⁻⁶	Thermo mechanical analysis
熱伝導率(W/mK)@600°C	2.8	Laser flash

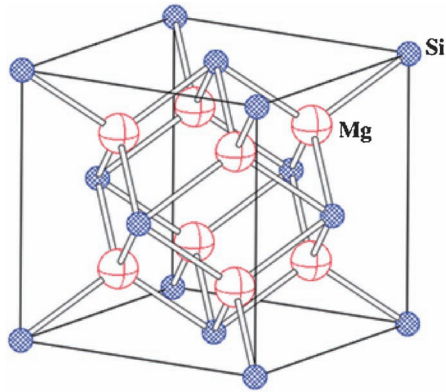


図6 Mg₂Siの結晶構造.

~1.04%)についての計算を行った.

不純物添加系の安定構造における格子定数および、原子の相対的な位置を得るため、格子緩和計算を行った. 格子緩和計算は、原子間に働く力から結晶内の原子の安定位置を決定する計算である. 計算条件としては、GGA(一般化密度勾配近似)汎関数によるノルム保存型擬ポテンシャルを用い、エネルギーカットオフを60 Ry, k点の分割数を(k_x, k_y, k_z) = (8, 8, 8)とした. 自己無撞着計算の収束閾値には全エネルギー 10^{-8} Ryを取った. また、構造緩和計算にはBroyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno quasi-newton アルゴリズムを用い、閾値として、全系のエネルギー 10^{-5} Ryと原子に働く力の成分 10^{-4} Ry/Bohr, およびセルに生じる圧力0.5 kbarを設定した.

(c) 置換型および侵入型 p 形不純物の探索

格子緩和計算の結果から、全エネルギーを用いて不純物添加系の形成エネルギーを求めた. Mg, Si, 4b サイトにおける形成エネルギーは、それぞれ次のように表される:

$$\Delta E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{SiA}_\xi) = E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{SiA}_\xi) + \xi E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}),$$

$$\Delta E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi}\text{A}_\xi) = E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi}\text{A}_\xi) + \xi E(\text{Si}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}),$$

$$\Delta E(\text{Mg}_2\text{SiA}_2) = E(\text{Mg}_2\text{SiA}_2) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}).$$

ここで、A は不純物、 ξ , E はモル数と全エネルギーを表す.

種々の不純物原子における形成エネルギーを図7にまとめる. 第I群(Li, Ag, Na, K)は1個の原子であり、Mg置換により正孔を放出すると期待される原子群である. 同様に、第II群(B, Ga)はSi置換されればp形不純物となる. また、第III群の原子(S, Se, F, Cl)は、電気陰性度が高いことから、もしこれらが格子間に侵入すれば、周囲の電子を引きつけることで正孔を生成すると期待される. 電子状態の不純物サイト依存性の例として、Li, F添加系の状態密度を図8に示す. この結果から分かるように、不純物の占有サイトによって、系の電子状態やn形/p形伝導性が影響を受ける.

本研究で調査した不純物のうち、SとSe以外の全ての不純物が、p形となるサイト(第I群:Mgサイト, 第II群:Siサイト, 第III群:4bサイト)において最も低い形成エネルギーを示した.

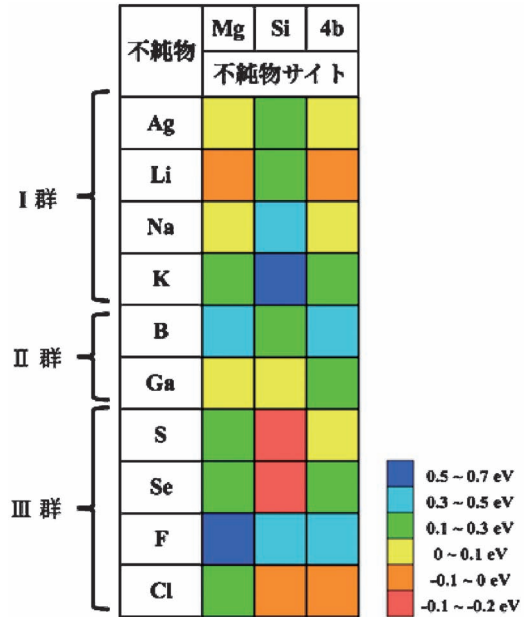


図7 不純物原子のMg₂Si添加時の形成エネルギー.

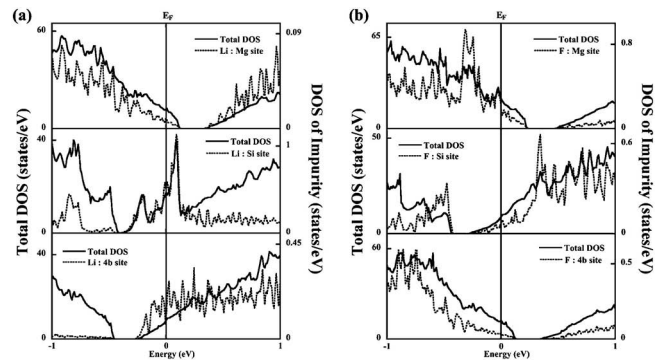


図8 (a) Li添加, (b) F添加におけるMg₂Siの状態密度.

さらに、代表的なp形不純物であるAgの最安定サイト(Mg置換)の形成エネルギー(0~0.1 eV)を基準にとると、第I群ではNa, 第II群ではGa, 第III群ではClが、Agと同程度またはそれ以下の形成エネルギーでp形サイトに入ることが分かった. しかし、図7に示されるように、不純物の多くは2つ以上のサイトで低い形成エネルギーを持つため、p形サイトに安定に留まらないことが懸念される. 例えば、AgはMgサイトだけでなく4bサイトでも0.1 eV以下の形成エネルギーを持ち、Li, Naも同様である. この結果から、不純物が複数のサイトを占め、電子と正孔の両方が生成される可能性が示唆される. Ag添加系の高温における伝導性の変化⁽⁹⁾も、熱ゆらぎによりAgの占有サイトが変わり、電子が生成されてキャリアの相殺が起きたためかもしれない.

最後に、第III群のSとSeの形成エネルギーについて述べる. 図7から、これらの原子はSi置換で非常に安定であり、負の形成エネルギーを示すことが分かる. このとき、伝

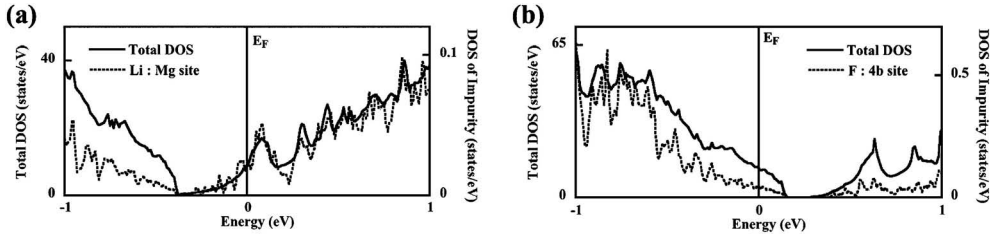


図9 Mg欠陥を有する Mg_2Si に対し、(a) Li(Mg サイト)および(b) F(4b サイト)を添加した場合の状態密度.

導帯内に不純物準位が形成されることから、SとSeはp形不純物ではなく、n形不純物として働くと考えられる.

(d) Mg欠陥の寄与

Mg_2Si は、4bサイトへの侵入型Mg欠陥により、intrinsicにn形伝導性を示すことが、理論研究から報告されている⁽¹⁰⁾. この欠陥の寄与の一例として、不純物(Li, F)とMg欠陥を同濃度(1.04%)含む系の計算結果を図9に示す. F添加系はMg欠陥の存在に関わらずp形を示したのに対し、Li添加系はn形に転じた. 同様に、図7のFを除く全ての不純物において、同量の欠陥を含む系はn形を示した. すなわち、Mg欠陥により電子が放出され、不純物由来の正孔と相殺した結果、F添加系以外では多数キャリアが電子となったと考えられる. 以上より、安定なp形伝導性を得るには、Mg欠陥の制御が重要な要素であると結論できる.

文 献

(1) V. E. Boriseneko: Semiconducting Silicide, Springer, Berlin, (2000), 285.
 (2) I. Nishida: J. Mater. Sci. Soc. Jpn., **15**(1978), 72-86.
 (3) R. J. Labotz, D. R. Mason and D. F. O’Kane: J. Electrochem. Soc., **110**(1963), 127-134.
 (4) C. B. Vining: Thermoelectric properties of silicides, CRC Handbook on Thermoelectronics, ed. by D. M. Rowe, CRC Press, (1994), 277-282.
 (5) U. Birkholz, E. Gross and U. Stoehr: Polycrystalline iron disilicide as a thermoelectric generator material, CRC Handbook

on Thermoelectronics, ed. by D. M. Rowe, CRC Press, (1994), 287-298.
 (6) T. Kajikawa, K. Shida, S. Shiraiishi, T. Ito, M. Ohmori and T. Hirai: Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, (1998), 362-369.
 (7) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida and K. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **33**(1992), 845-850.
 (8) P. Gao, X. Lu, I. Berkun, R. D. Schmidt, E. D. Case and T. P. Hogan: Appl. Phys. Lett., **105**(2014), 202104.
 (9) M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai and N. Hamada: J. Appl. Phys., **104**(2008), 013703.
 (10) A. Kato, T. Yagi and T. N. Fukusako: J. Phys.: Condens. Matter, **21**(2009), 205801.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 飯田 努
 1995年 明治大学 工学研究科 電気工学専攻 博士課程修了
 1995年 日本学術振興会 特別研究員
 2001年 東京理科大学基礎工学部材料工学科 講師
 2012年4月- 現職
 専門分野：環境低負荷型半導体材料工学
 ©2000年よりシリサイド熱電変換材料の開発に従事. 半導体エネルギー変換材料およびデバイス技術を中心に活動.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



飯田 努



平山尚美

高マンガンケイ化物の結晶構造と熱電特性

宮崎 讓*

1. はじめに

MnSi_{1.7}近傍の組成を持つ高マンガンケイ化物(Higher Manganese Silicide, HMS)は、中温域(500–1000 K)での使用が期待される p 型熱電材料である。多結晶試料の ZT は最大でも 0.3 程度(800 K)とそれほど高くはないが、材料コストは 1.5 \$/kg と、既存熱電材料である Bi₂Te₃ の 110 \$/kg に比べて桁違いに低く、無機熱電材料の中でも最も低い部類に属する⁽¹⁾。筆者らは、HMS の更なる性能向上に向け、可能な限りありふれた元素を用いて熱的・機械的に優れた特性を持つ物質合成を目指している。本稿では、非整合複合結晶という特異な結晶構造を持つ HMS に対して、筆者らがこれまでに行ってきた熱電特性向上に向けた研究の一部を紹介する。

2. HMS の結晶構造

HMS は、1950 年代よりその存在が知られていたものの、筆者らによりその複雑な結晶構造の詳細が解明されたのは 2008 年のことである⁽²⁾。図 1(a) に HMS の結晶構造を示す。この化合物は、Mn 原子の作る部分構造(副格子)の c 軸長(c_{Mn})が Si 原子のそれ(c_{Si})と異なる非整合複合結晶と呼ばれる結晶構造をとる。両者の c 軸長の違いに起因して各原子位置には変位変調が生じており、Mn 原子の作る四角柱型煙突の中を Si 原子の作る螺旋階段が昇っていくようにも見えることから、この構造は、当該化合物を精力的に調査した研究者の名前を採って Nowotny Chimney-Ladder (NCL) 構造とも呼ばれている⁽³⁾。図 1(b) に HMS の高分解能電子顕微鏡観察による格子像を示す。左右に伸びる平行な明るい点列の上下方向の間隔は c_{Mn} の 4 倍の長さに相当し、多くの格子像に共通して見られる。一方、これらの点列とある角度を成して斜め下方向に伸びる別の点列は、列同士のなす角度や明暗の周期が場所により変化することが多い。これは、Si 原子の作る螺旋階段が、上下左右前後で位相がずれやすいこと

を意味している⁽⁴⁾。このような Si 原子位置の変位変調や一種の積層欠陥と見なせる配列の乱れが本質的に含まれるために、HMS は格子熱伝導率が元々 2 W/Km と低めである⁽⁵⁾。実際、多結晶試料の X 線回折パターンを測定すると、図 1(c) に示すように [Mn] 部分構造に由来する *hk*l0 の指数を持つ Bragg ピークは、K_{α1} の K_{α2} の分離が見えるシャープな反射であるのに対し、[Si] 部分構造に由来する *hk*0*m* の指数を持つ Bragg ピークや 1 次の衛星反射に相当する 211 $\bar{1}$ ピークの半値幅は、*hk*l0 ピークのそれの 2 倍程度以上ブロードであることが常である。この物質は後述のように Mn の 3d 電子が主にキャリア輸送を担うことがわかっている。つまり、HMS は 1 つの結晶の中に、ほぼ規則正しく配列した Mn 原子と、アモルファス並みに乱れた配列を持つ

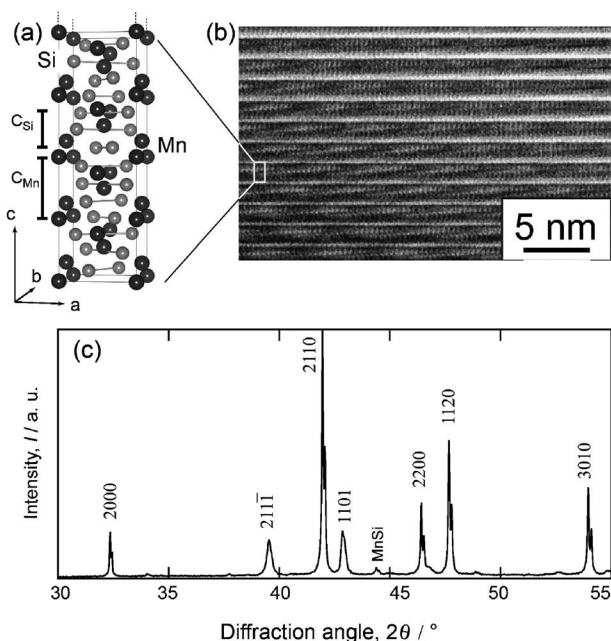


図 1 HMS の結晶構造(a)、高分解能電子顕微鏡像(b)および粉末 X 線回折パターン(c)。

* 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05)
Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicide Based Thermoelectric Materials; Yuzuru Miyazaki
(Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: thermoelectric materials, manganese silicide, composite crystal, valence electron counts, modulated structure, superspace group, electronic structure
2016年2月26日受理[doi:10.2320/materia.55.307]

Si原子が同居している特異な物質であり、Slackによって提唱されたフォノンガラス・エレクトロニック結晶(PGEC)の典型であると考えられることもできる⁽⁶⁾。従来、HMSの組成式として Mn_4Si_7 ⁽⁷⁾や $Mn_{11}Si_{19}$ ⁽⁸⁾等が報告されているが、このような簡単な整数比になることは極めて稀であり、HMSは $MnSi_7$ で表される非整合組成で表記される化合物と考えるべきである⁽⁹⁾。HMSのより詳細な結晶構造の記載や、超空間群を用いた構造表現は文献⁽³⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾にあるので、興味のある方はそちらも参照されたい。

3. HMSの電子構造と予想される熱電特性

近年、第一原理計算が手軽に行えるようになり、実験系の筆者らのグループでも、物質設計ツールとして電子構造計算にWIEN2k⁽¹¹⁾を、また熱電特性予測にBoltzTraP⁽¹²⁾を用いている。とは言っても、HMSは非整合複合結晶であるため、第一原理計算に必須な3次元の対称性を用いて構造を記述することができない。このため、原子配列を近似して3次元構造モデルを構築する必要がある。図2に、 Mn_4Si_7 の結晶構造⁽⁷⁾を用いて800 KにおけるHMS多結晶試料の熱電特性を予測した結果を示す。上から、状態密度(DOS)、Seebeck係数、導電率、出力因子に対応し、また横軸はFermi準位(E_F)近傍の電子のエネルギー(リジッドバンドモデルRBMを用いた際の電子数の増減と等価である)を表し

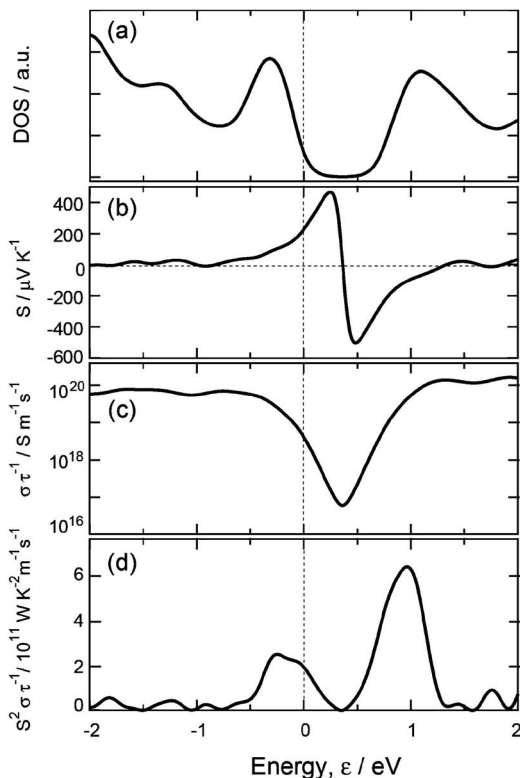


図2 800 Kにおいて予想されるHMS多結晶試料の状態密度(a)、Seebeck係数(b)、導電率(c)および出力因子(d)。

ている。計算ではHMS単結晶の a 軸および c 軸方向の物性値が得られるが、HMSが正方晶であることを考慮して図2(b)-(d)には平均化した値が示されている。 $\epsilon=0$ の位置が、定比の Mn_4Si_7 における物性値を表し、正(負)方向へのシフトは電子(ホール)キャリアの増加を表している。RBMの元では不定比性は ϵ の左右への僅かな変化に相当すると考えて差し支えない。

HMSの禁制帯幅は0.7 eV程度と計算され、価電子帯最上部と伝導帯最下部は主にMn3dバンドの寄与からなる。図から、無置換試料の E_F は価電子帯の上端を僅かに切った位置にあることがわかる。Seebeck係数は、 E_F におけるDOSのエネルギー微分に負号を付けた量に比例するので、図2(a)の場合、大きな正のSeebeck係数が期待できる。図2(b)にあるように、800 KにおけるSeebeck係数は $200 \mu\text{VK}^{-1}$ と見積もられ、これは多くの実測値($200\text{--}250 \mu\text{VK}^{-1}$)と良く一致する⁽⁶⁾。導電率は、図2(c)に示すように緩和時間 τ を含んだ形で出力される。通常観測される τ の値(10^{-14} s程度)を代入すると、無置換多結晶試料では $4 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ 程度の導電率を示すことが予想される。これは実測値の $2 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ 程度とオーダーは一致している。これらの値から見積もられる800 Kにおける出力因子は図2(d)に示すように $2 \times 10^{11} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($1.6 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$)であり、当然のことながらこの値も実測値($1.5 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ 程度)との一致は良い。

図2(d)を更に読み解くと、RBMが適用できる範囲では、僅かなホールドーピングでp型試料の出力因子が増大し、またn型試料においてはp型を大きく凌ぐ出力因子が観察されると予想される。HMSのキャリア数の制御は、元素置換によって行われる。次節では、元素置換による電子状態の変化を半定量的に表現する概念について述べる。

4. VEC(価電子数)の概念

原子半径の異なる元素による部分置換は、[Mn]および[Si]部分構造の格子定数を変化させるので、組成式 $MnSi_\gamma$ における $\gamma=c_{Mn}/c_{Si}$ も変化する。このような固溶相の電子構造を計算するためには、膨大な3次元整合構造を仮定する必要があり、数日単位の時間がかかる。筆者らは、この煩雑さを避けるため、VECの概念を用いて物質設計や熱電特性の考察を行っている。VECとは遷移金属1つあたりの価電子数に相当する英語(Valence electron counts per number of transition metals)の略である。HMSの場合、その組成は $MnSi_\gamma$ ($\gamma=1.72\text{--}1.75$)であり、MnおよびSiの価電子数はそれぞれ7と4であるので、取り得るVECは $7+4\gamma=13.88\text{--}14.00$ である。前項の電子構造と比較すると、VEC=14では0 Kにおいて E_F は価電子帯最上部にあり(800 Kでは温度による効果で、図2(a)の E_F 近傍のDOSに曲率が生じる)、VECの減少とともに E_F は徐々に左側にシフトする。従って、 γ の減少とともにSeebeck係数は小さくなり、導電性が増加することが予測される。

5. 熱電特性に及ぼす元素置換の効果

HMSにおける他元素の部分置換効果は古くから行われており、MnサイトはCr, Fe, V, Ru等で置換可能であり、またSiサイトはGeやAl等で少量置換可能である⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾。このうちSiサイトへの置換固溶限が1.0at%程度と低いので、置換実験は殆どMnサイトに対して行われている。

Mnサイト置換によりホールドープを行うためには、Mnより価電子数の小さいCrやV等で部分置換を行えば良い。Crの価電子数は6であるから、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_y$ 固溶相を形成した場合のVECは $7(1-x)+6x+4y$ で表される。従ってCr置換量 x と格子定数の関係を調べれば、この固溶相の x とVECの関係が求められる。格子定数は、X線回折パターンに対して(3+1)次元の対称性を用いたLe Bail解析やRietveld解析を行うことで、信頼性の高いデータを比較的簡単に得ることができる。

図3に、 $M=\text{Cr}$ およびFe置換固溶相 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ の x とVECの関係を示す。古い文献では、構造解析ではなく電子回折パターンを精査して y に相当する量を得たものもあり、それらも合わせて図中に示した。両原子の固溶範囲は $M=\text{Cr}$ で $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $M=\text{Fe}$ で $0 \leq x \leq 0.35$ である。Flieherらのデータ⁽¹³⁾と筆者らのデータ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は良く一致しており、Cr置換試料では x の増加とともにVECが13.93から13.80まで単調に減少する。一方Fe置換試料ではFe置換量 x の増加とともにVECは単調に増加し、 $x \sim 0.26$ で14以

上になる。Cr置換量の増加によるVECの単調減少はホールキャリア数の増加に対応する。同様にFe置換量の増加によるVECの増加は電子キャリアの増加に相当し、 $\text{VEC} > 14$ で多数キャリアが電子に変わることを意味する。この時、図2でみたようにSeebeck係数の負号が逆転してn型伝導を示すことが予想され、実験的にも $\text{VEC} = 14.01$ 近傍($x \sim 0.28$)でp型からn型への転移が起こることが報告されている⁽¹⁶⁾。図3から、n型に転移した後 $x = 0.35$ に固溶限があるので、n型伝導を示しうる x の組成域が狭く、電子キャリア数の増加はあまり期待できないことが伺える。

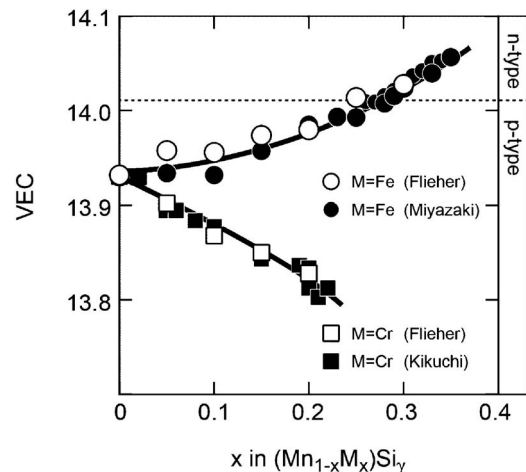


図3 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ [$M=\text{Cr}, \text{Fe}$] 固溶相の置換量 x とVECの関係。

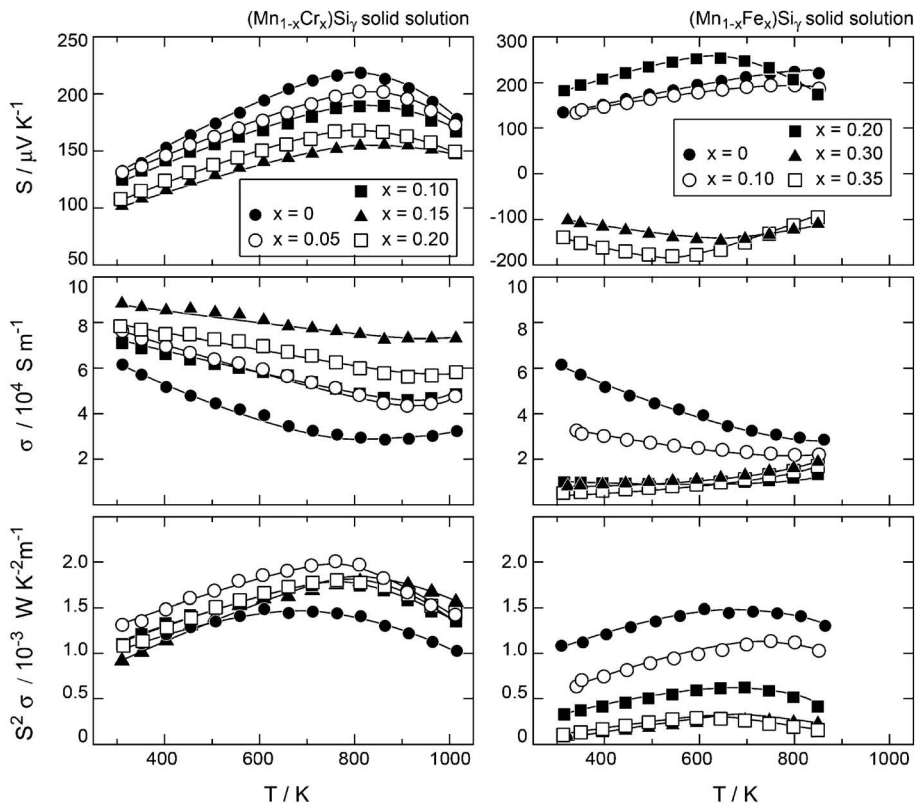


図4 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ [$M=\text{Cr}, \text{Fe}$] 固溶相の熱電特性。

熱電材料の設計指針の構築と 高性能熱電材料の創製

竹内恒博* 山本晃生** Swapnil Chetan Ghodke***

1. はじめに

化石燃料の枯渇やその燃焼に伴う地球温暖化ガス排出が深刻な社会問題として認識される中、排熱から電力を生み出すことができる熱電発電に関する注目が高まっている。安価で無害な元素から構成され、かつ、利用の難しい低温排熱から電力を生み出すことが可能な熱電発電素子が開発できれば、その波及効果は大きい。

キャリア濃度、移動度、有効質量を用いた半導体電気伝導理論では、放物線的なバンドを仮定しているために、典型的な熱電材料の高温物性を説明できない場合がある。高効率な熱電材料を開発するためには、キャリア濃度、移動度、有効質量を用いた半導体電気伝導理論を利用せずに、より詳細に電子構造を考慮するべきである。近年における電子構造計算手法や電子構造を解析する先端の実験手法の発展により、いかなる材料であっても、フェルミエネルギー近傍の電子構造を詳細に解析することが可能になってきている。キャリア濃度、移動度、有効質量といった“まるめた”因子に頼らずに、熱電材料を高性能化できる可能性が広がっていると言える。

$$\kappa_{el}(T) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma(\epsilon, T) (\epsilon - \mu)^2 \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon - \frac{1}{e^2 T} \frac{\left\{ \int \sigma(\epsilon, T) (\epsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon \right\}^2}{\int \sigma(\epsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon} \quad (3)$$

ここで、 $\sigma(\epsilon, T)$ 、 e 、 $f_{FD}(\epsilon, T)$ 、および μ は、それぞれ、スペクトル伝導度、電子の素電荷、フェルミ・ディラック分布関数、および、化学ポテンシャルを現している。スペクトル伝導度 $\sigma(\epsilon, T)$ とは、エネルギー ϵ にある量子状態の電気伝導度への寄与を表しており、等方的な材料に対して緩和時間近似を用いた場合、 $\sigma(\epsilon, T) = (e^2/3)N(\epsilon)v^2(\epsilon)\tau(\epsilon, T)$ で記述される。なお、ここで用いた $N(\epsilon)$ 、 $v(\epsilon)$ 、 $\tau(\epsilon, T)$

本稿では、線形応答理論を用いた簡単な数値シミュレーションから、熱電材料に必要とされる電子構造の条件を見いだした結果を紹介する。さらに、その結果に基づき、バンド計算の助けを借りつつ材料を探索することで、実際に、環境に負荷を与えない材料のみから構成され、比較的安価に作製可能であり、かつ、大きな無次元性能指数($ZT > 1.0$)を示すシリサイド系熱電材料を開発した結果を示す。

2. 熱電材料の開発指針

金属や半導体における電子輸送現象は、一般的に、線形応答理論で記述される。線形応答理論を用いると、電気伝導度 σ 、ゼーベック係数 S 、電子熱伝導度 κ は、それぞれ、式(1)、式(2)、および、式(3)で記述される⁽¹⁾。

$$\sigma(T) = \int \sigma(\epsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon \quad (1)$$

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int \sigma(\epsilon, T) (\epsilon - \mu) \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon}{\int \sigma(\epsilon, T) \left\{ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right\} d\epsilon} \quad (2)$$

は、それぞれ電子状態密度、電子の群速度、緩和時間である。

熱電発電素子の性能は、素子の中に使われている熱電材料が示す無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ の増加関数であることが知られている⁽²⁾。熱は、電子と格子(フォノン)に加え、様々な集団励起によって運ばれるが、一般的には、電子と格子以外の寄与は小さいことから、 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat}$ と考えてよいで

* 豊田工業大学；教授(〒468-8511 名古屋市天白区久方2-12-1)、JST：さきがけ研究員、名古屋大学：客員教授

** 豊田工業大学；ポストドクトラル研究員

*** 名古屋大学；博士後期課程学生

Development of High-performance Thermoelectric Materials on the Basis of a Newly Constructed Guiding Principle; Tsunehiro Takeuchi*, Akio Yamamoto**, Swapnil Chetan Ghodke*** (*,**Toyota Technological Institute, Nagoya. ***Nagoya University, Nagoya)

Keywords: thermoelectrics, electronic structure, electron transport properties, thermal transport properties

2016年4月27日受理[doi:10.2320/materia.55.311]

あろう。この場合、無次元性能指数 ZT を2つの因子の積の形に変形することができる。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{el}} \left(\frac{1}{1 + \kappa_{lat}/\kappa_{el}} \right) = A \cdot B \quad (4)$$

$$A = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{el}}, B = \frac{1}{1 + \kappa_{lat}/\kappa_{el}} \quad (5)$$

スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ と化学ポテンシャル μ がわかっているならば、式(1)~(3)を用いて $A = S^2 \sigma T / \kappa_{el}$ の値を計算することができる。

$B = 1 / (1 + \kappa_{lat}/\kappa_{el})$ は、電子熱伝導度と格子熱伝導度の比 $R = \kappa_{lat}/\kappa_{el}$ の減少関数となっている。しかも、その最大値は1である。この特徴から、 $A \geq ZT$ の関係が得られる。すなわち、 $\sigma(\varepsilon, T)$ と μ の組み合わせが与えられた場合、そこから一義的に計算される A の値は ZT の上限値を意味していると理解される。別の表現を用いると、 $ZT = m$ を実現するためには、 $A > m$ を示す材料を利用する必要があると言える⁽³⁾⁽⁴⁾。

我々は、これまでに、縮退半導体の電子構造に対して、いくつかのモデルを用いて、 A の値を計算してきた。図1に用いたスペクトル伝導度と計算の結果得られた A の値を示す。

全てのモデルに共通するが、化学ポテンシャル μ がバンドギャップ内に位置することで、また、バンド端から遠ざかるほど A の値は大きくなっている。また、スペクトル伝導度のバンド端近傍のエネルギー依存性が顕著なことも、大きな A を得るために重要であることもわかる。例えば、バン

ド端のエネルギーを ε_{edge} とし、スペクトル伝導度を $\sigma(\varepsilon, T) = (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^n$ で表した場合に、同じ化学ポテンシャルの条件において、 n が大きいほど A が大きくなっている。さらに、バンドが複数存在することで、バンド端近傍におけるスペクトル伝導度のエネルギー依存性は顕著になり、 A の値はさらに増大することもわかる。

T_A を熱電材料が利用される温度とすると、上記のシミュレーション結果から、3つの条件、(a) $10k_B T_A$ 以上の幅を有するバンドギャップで特付けられる縮退半導体であること、(b) バンド端から数 $k_B T_A$ 程度離れたエネルギーにおいて状態密度にピークを有していること、(c) 複数のバンドが伝導に寄与すること、が高性能熱電材料の必要条件として抽出される⁽⁵⁾。条件(a)は電子ホール対の励起に伴う性能の低下を防ぐために必要である。条件(b)により、化学ポテンシャルの温度依存性を顕著になり、目的温度において、化学ポテンシャルがバンド内に位置することになる。条件(c)は、ゼーベックの値を通して、 A の値を大きくすることに貢献する。(a)~(c)の条件を合わせ持つ材料を選定し、適切なキャリア濃度に調整することで、大きな A の値が得られることは間違いない。

上記の条件を満たす材料では、電子熱伝導度 κ_{el} を決定するエネルギー領域に、比較的大きな状態が存在することになることから、 κ_{el} が著しく小さくなることはない。さらに、(e) 複雑な結晶構造を有していること⁽⁶⁾、(f) ラットリングモードを有していること⁽⁷⁾、(g) 格子振動の非調和性が顕著であること⁽⁸⁾、のうち1つあるいは複数で特徴づけられる場

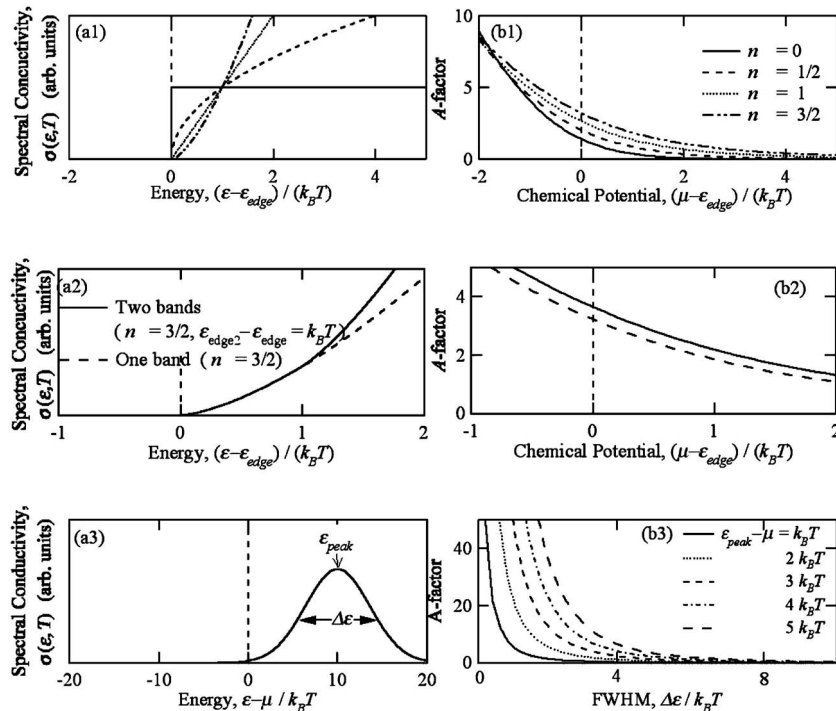


図1 (a1)~(a3) スペクトル伝導度のモデルと、(b1)~(b3) それぞれのモデルから得られる A の値。モデル1と2では、化学ポテンシャルをパラメータとして計算している。また、モデル3では、ガウス関数の半幅幅、ピークのエネルギーをパラメータとして計算した。4を超える大きな A を得ることも十分に可能であることがわかる⁽⁴⁾。

合には、格子熱伝導度 κ_{lat} が極端に小さくなり、 $R = \kappa_{\text{lat}}/\kappa_{\text{el}}$ の低下を通して B の値が 1 に近づくことが予想される。(e) ~ (g) の条件が満たせなかったとしても、元素置換を有効活用すると、 κ_{lat} を低下させることが可能である。特に、軽元素のみからなる材料に対して、重元素を部分置換した場合、置換量が少なくても、フォノンの平均自由行程の低下を通して、格子熱伝導度は著しく低下することが報告されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

3. Al-Mn-Si 系 C54 相

前節にて説明した条件をもとに、我々は、安価で環境に優しい合金系を探索し、 $\text{Al}_{32}\text{Mn}_{34}\text{Si}_{34}$ で得られる C54 相 (Si_2Ti 構造, oF24) を選定した。C54 相は、Al と Si が作り出す 2 次元的なハニカム構造 (結晶面) の六角形の中心に Mn が位置している。また、その面が複数層にわたり積層している構造を有している。なお、1 層目に対して 2 層目を積層する位置には 3 つの自由度があり、この自由度に関して 4 層構造を形成している。また、図 2 に示したように、(a) μ 近傍にバンドギャップを有している半導体であること、(b) 状態密度にピークを有すること、および、(c) バンド端近傍が複数のバンドから構成されている特徴を有する。これらの特徴を反映して、Al-Mn-Si 系 C54 相は、実際に、 $200 \mu\text{VK}^{-1}$ を超える大きなゼーベック係数の絶対値を有し、 $\rho < 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 低度の比較的小さな比抵抗により特徴付けられる。また、熱電材料の電子熱伝導度を実験値から正確に見積もることはそれほど容易ではないが、ビーデマン・フランツ則 $\kappa_{\text{el}} = L_0 \sigma T$ を用いて電子熱伝導度を概算することで、大きな A (~ 4.5) を示すことを確認できる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。しかし、構造の単純性に起因して格子熱伝導度が $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ にも達してしまい、結果として、 $B \sim 0.016$, $ZT = 0.07$ しか得られなかった。

Al-Mn-Si 系 C54 相の格子熱伝導度を低減させる目的で、我々は、構成元素の Mn を 5d 遷移金属で部分置換する方法を選択した。ギャップ内に不純物準位が形成されると、ゼーベック係数の値が著しく低下することから、クラスター計算を用いて、Mn を置換した際にギャップ内に不純物準位を形成しない 5d 遷移金属元素を特定した⁽¹²⁾。その結果、Ru および Re による Mn 置換により目的を達成できることを見出した。実際に、これらの元素を用いて Mn を部分置換した結果、電子物性にほとんど影響を与えないまま、3 at% Ru + 3 at% Re の導入により Al-Mn-Si 系 C54 相の格子熱伝導度を、室温で、 $2.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ にまで低減することに成功した⁽¹²⁾。また、無次元性能指数 ZT の値は、 $\text{Al}_{37.0}\text{Mn}_{26.0}\text{Ru}_{3.0}\text{Re}_{3.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Si}_{30.0}$ において約 0.38 にまで増大した。

Al-Mn-Si 系 C54 相では、格子熱伝導度の低下を通して ZT を増大させることに成功したが、残念ながら、 $ZT > 1$ を達成することができなかった。この理由について考察した結果、電子構造計算においてバンドギャップが過大評価されていたことが原因であると判断した。

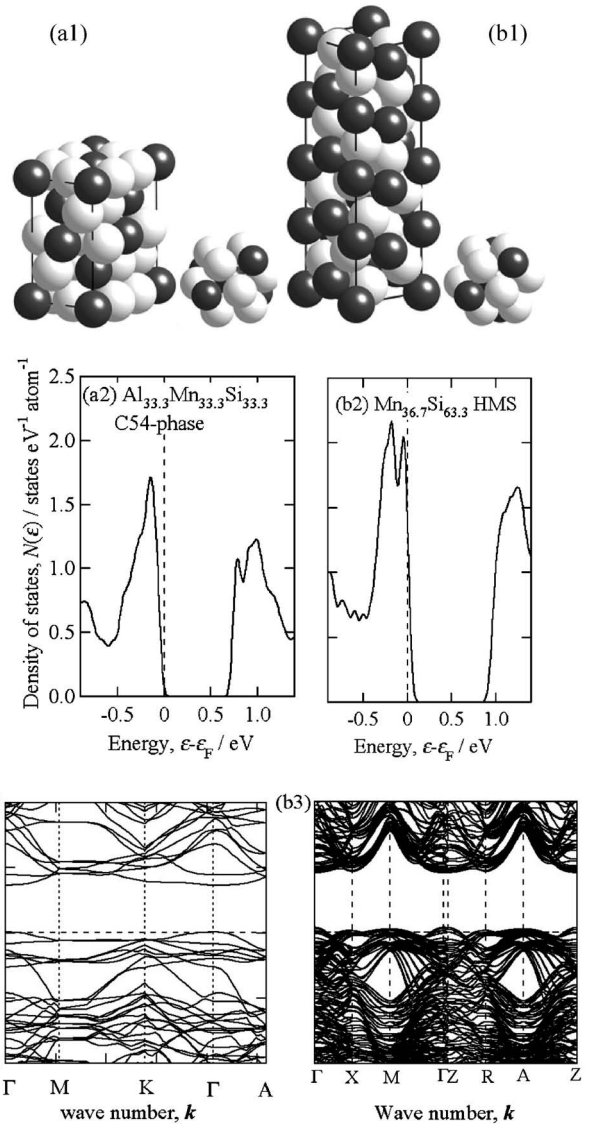


図 2 (a) Al-Mn-Si C54 相と (b) 高マンガンシリサイドの (1) 結晶構造と Mn 中心配位クラスター、(2) 電子状態密度、および、(3) エネルギーと運動量の分散関係。結晶構造において、色の濃い原子が Mn であり、色の薄い原子が Al あるいは Si である。高マンガンシリサイドには 2 つの副格子があり、その比によって構造 (c 軸長) が変化する⁽¹⁴⁾。ここでは、おおまかな結晶構造を説明するために、最も簡単な Mn_4Si_7 を示した。また、電子構造は、若干複雑な $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ で計算した。

図 3 に示したゼーベック係数の計算値と測定値から、高温において測定値の方が計算値よりもゼーベック係数の絶対値が小さくなるのがわかる。昇温に伴うゼーベック係数の低下は、電子ホール対励起により生じていることは間違いなく、この結果は、バンドギャップの幅が計算で再現できていないことを明瞭に示している。Al と Si が同じサイトに混在しているにも関わらず Al と Si のサイトを固定してバンド計算を行ったことを考慮すると、計算と実験の不一致は、計算において化学的不規則性を無視したことにあると考えられ

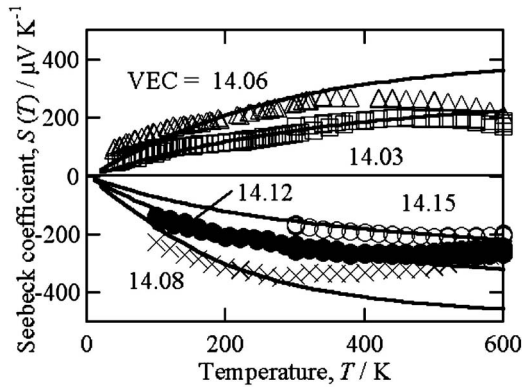


図3 (a) Al-Mn-Si系 C54相のゼーベック係数の測定値(マーカー)と計算値(実線). 低温では一致しているが, 高温では測定値の絶対値が小さくなっている. なお, 図中の VEC は Mn 原子当りの価電子数を示している⁽¹²⁾.

る. この化学的不規則性に関連して, バンド単近傍に電子準位が形成することで, 電子ホール励起が低温から生じ, ZT の増大が妨げられたと判断する.

4. 高マンガンシリサイド (MnSi_γ , $\gamma=1.73\sim 1.75$)

$\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ ($\text{MnSi}_{1.75}$) の組成近傍で単相が得られる高マンガンシリサイド (Higher Manganese Silicide. 以下, HMS 相とする) は, Si_2Ti 型 C54 相とともに, チムニーラダー相⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ に分類される. 図2に示すように, 良く似た局所構造を有していることから, 電子構造も似た特徴を示す. 大変重要なことであるが, HMS 相には, Al-Mn-Si 系 C54 相に存在していた化学的不規則性が存在していない. この特徴を反映して, バンド計算で得られたギャップ幅で電子物性が良く説明できる.

熱電材料にふさわしい電子構造を反映して, HMS 相は大きなゼーベック係数と金属的な電気伝導度を呈し, 結果として, $ZT=0.46$ を示す p 型材料になることが, すでに, 報告されていた⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ 我々は, Al-Mn-Si C54 相で成功した手法を使って格子熱伝導度を低下させる余地があり, HMS 相で $ZT>1.0$ が実現できる可能性が高いと判断した.

HMS 相の格子熱伝導度の低減のために, Al-Mn-Si C54 相で成功した Mn の Re 置換を利用した. なお, Re の固溶限は 2 at% 程度であるが, 我々は, 単ロール液体急冷法を用いることで, 10 at% Re までの過飽和固溶体を作製可能であることを見いだした. しかも, その分解温度は極めて高く, 焼結に用いる 930°C では非平衡状態を維持でき, 結果として, バルク試料も作製可能になった⁽¹⁷⁾.

HMS 相中の Mn を Re で置換すると, 格子熱伝導度は Re 濃度の増加に伴い著しく減少する. ただし, 小さいながらも電子物性に影響を及ぼす不純物準位が形成されるらしく, Re 濃度の増大に伴い, ゼーベック係数の絶対値と電気抵抗が若干低下する. 最もバランスよく ZT が増大する組成

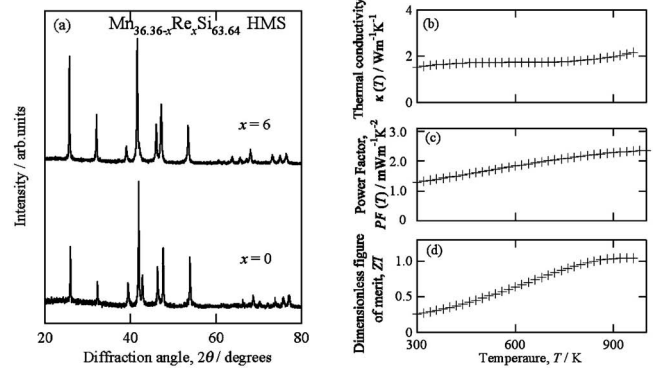


図4 (a) $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ と $\text{Mn}_{30.4}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.6}$ で得られる高マンガンシリサイドの X 線回折パターンと, $\text{Mn}_{30.4}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.6}$ で観測された (b) 熱伝導度 κ , (c) 出力因子 PF , および, (d) 無次元性能指数 ZT ⁽¹⁷⁾.

$\text{Mn}_{30.4}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.6}$ では, 格子熱伝導度が $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ の 40% 低度にまで低下し, 920 K において, $ZT=1.04$ ($A=1.86$, $B=0.56$) を示すことを明らかにした. 図4(a)に $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ と $\text{Mn}_{30.4}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.6}$ の粉末 X 線パターンを, 図4(b)~(d)に $\text{Mn}_{30.4}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.6}$ で観測された熱伝導度, 出力因子, および, ZT を温度の関数として示す. 熱電物性のキャリア濃度依存性および温度依存性に関するより詳細な情報は文献(17)を参照していただきたい.

この結果は, 電子構造に対する条件(a)-(c), および, 構成元素の部分置換により格子熱伝導度を電子物性に影響を与えずに低下させる手法が, 高性能熱電材料を創製するために極めて有効であることを示している.

5. さらに高性能化を目指した取り組み

本節では, より大きな ZT を示す材料を簡単に見つけられるように, (g) 非調和振動が顕著になり格子熱伝導度を著しく低下させる条件について議論する.

非調和振動は, 原子間ポテンシャルの形状が一般的材料と比較して浅い場合に顕著になるであろう. 酸化物やカルコゲナイドに代表される, 金属-非金属化合物では, 共有結合性, イオン結合性, 分子間力結合が混在することで, 固体内において原子間結合に強い方向性を持つ場合が多く, このような特徴から特定の元素周りにおいてポテンシャルが浅くなりやすい傾向を示す. この特徴と, 電子構造の特徴を合わせ持つ材料を探索することで, ZT の著しい増大が見込まれるであろう. 実際に, 近年, 1 を大きく上回る ZT を示す固体材料が, 上記の条件を満たすカルコゲナイド化合物で報告されている. 例えば, Cu_2Se ⁽¹⁸⁾ や CuGaTe_2 ⁽¹⁹⁾ などがその代表例である. いずれも, $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を下回る格子熱伝導度で特徴づけられており, 上記の考察が正しいことを示している. また, 最近では, SnSe において $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下の格子熱伝導度と 2 を超える ZT が報告されている⁽²⁰⁾.

我々は, この考え方を利用して, 現在, 新しい熱電材料を

開発する取り組みを行っている．また，予備的な実験の段階ではあるが，電子構造の条件(a)から(c)，および，構成元素の条件を用いて，材料を探索し， In_2S_3 やその他のいくつかの材料系において，高性能熱電材料が得られる可能性を見いだしている．実際に， In_2S_3 を作製し，その格子熱伝導度を評価したところ， $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の小さな格子熱伝導度と， $ZT > 0.4$ を得ている⁽²¹⁾．この結果は，金属-非金属化合物を利用して低格子熱伝導度の実現する材料設計指針の有効性を示している．なお，バンド計算からは， In_2S_3 はp型として良い性能($ZT > 1.5$)を示すと予想されるが，目的のキャリア濃度まで電子濃度を調整することには，残念ながら成功していない．

6. ま と め

本稿では，高性能熱電材料を得るための指針を提案し，その提案に基づき， $ZT > 1.0$ を示す熱電材料を創製することに成功した例としてHMS相を紹介した．さらに，より大きな ZT を得るための考え方として，金属-非金属化合物の積極的な利用を提案している．設計指針の構築には，詳細な物性解析や物理的な解釈を必要としたが，提案する条件は単純であり，多くの研究者や技術者にも利用可能であると考えている．本稿で説明する設計指針により，高性能熱電材料の開発が著しく進展することを強く期待している．

文 献

- (1) N. F. Mott: The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, Inc. New York, NY, (1958).
- (2) A. F. Ioffe: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric cooling, Infosearch limited, London, (1957).
- (3) T. Takeuchi: Mater. Trans., **50**(2009), 2359-2365.
- (4) 竹内恒博: 日本熱電学会誌, **9**(2012), 27-31.
- (5) T. Takeuchi: Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Ed. by D. Rowe, CRC press, Boca Raton, FL, (2012).
- (6) T. Takeuchi, N. Nagasako, R. Asahi and U. Mizutani: Phys. Rev. B, **74**(2006), 054206.
- (7) B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens and J. R. Thompson: Phys. Rev. B, **56**(1997), 15081.
- (8) Y. Wang, B. Qiu, A. J. H. McGaughey, X. Ruan and X. Xu: J. Heat Transfer, **135**(2013), 091102.
- (9) T. Takeuchi, Y. Terazawa, Y. Furuta, A. Yamamoto and M.

- Mikami: J. Elec. Mater., **42**(2013), 2084.
- (10) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: Phys. Rev. B, **74**(2006), 115115.
- (11) T. Takeuchi, Y. Toyama, A. Yamamoto, H. Hazama and R. Asahi: Mater. Trans., **51**(2010), 1127-1135.
- (12) A. Yamamoto, H. Miyazaki and T. Takeuchi: J. Appl. Phys., **115**(2014), 023708.
- (13) D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann and J. Lin: Inorg. Chem., **43**(2004), 6154.
- (14) Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani and K. Yubuta: Phys. Rev. B, **78**(2008), 214104.
- (15) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys., **50**(2011), 035804.
- (16) V. Ponnambalama, D. T. Morelli, S. Bhattacharya and T. M. Tritt: J. Alloys Compd., **580**(2013), 598.
- (17) A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino and T. Takeuchi: Jpn. J. Appl. Phys., **55**(2016), 020301.
- (18) X. Su, F. Fu, Y.-G. Yan, G. Zheng, T. Liang, Q. Zhang, X. Cheng, D.-W. Yang, H. Chi, X.-F. Tang, Q. Zhang and C. Uher: Nature Communications, **5**(2014), 4908.
- (19) T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: Adv. Mater., **24**(2012), 3622.
- (20) L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature, **508**(2014), 373.
- (21) Y. X. Chen, K. Kitahara and T. Takeuchi: J. Appl. Phys., **118**(2015), 245103.

★★

竹内恒博

1996年3月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了

1997年4月 名古屋大学大学院工学研究科 助手

2002年11月 名古屋大学難処理人工物研究センター 講師

2007年4月 名古屋大学エコトピア科学研究所 准教授

2014年1月 豊田工業大学 教授(現職)

専門分野: 金属電子論, 電子輸送現象, 機能性電子材料

◎電子構造解析を手法として, 異常電子輸送現象を解明する基礎研究を行っている. また, 基礎研究で得られた知見を利用して, 熱電材料に代表される機能性電子材料の開発に取り組んでいる.

★★



竹内恒博



山本晃生



Swapnil Chetan Ghodke

ホウ化物系熱電材料研究の進展

武田 雅 敏*

1. はじめに

ホウ素化合物の多くは高硬度、高融点材料であり、その特徴を利用して研磨材や切削工具などに使用されている。また、天然ホウ素に約20%含まれる¹⁰Bは大きな中性子吸収断面積を持つため、原子炉の反応制御材(炭化ホウ素)などとして利用されている。一方、熱電子放射材料としてLaB₆、超伝導材料としてMgB₂はよく知られているが、ホウ素やホウ素化合物の電気的特性を積極的に利用した応用例は多くはない。そのなかで、ホウ素、ホウ素化合物に比較的高い熱電特性を持つものがあることから、特に高温で使用可能な熱電変換材料として研究が行われてきた。本稿では、これまで熱電特性が精力的に研究されてきたβ菱面体晶ホウ素と炭化ホウ素について述べた後、筆者らが研究対象としている金属六ホウ化物の熱電特性とキャリア制御を紹介する。

2. 熱電材料としてのホウ素化合物

(1) β菱面体晶ホウ素

図1に主なホウ素化合物を示す。図の上段は半導体的、下段は金属的な電気特性を示す化合物である。半導体的性質を示すホウ素およびホウ素化合物にはB₁₂正二十面体クラスター

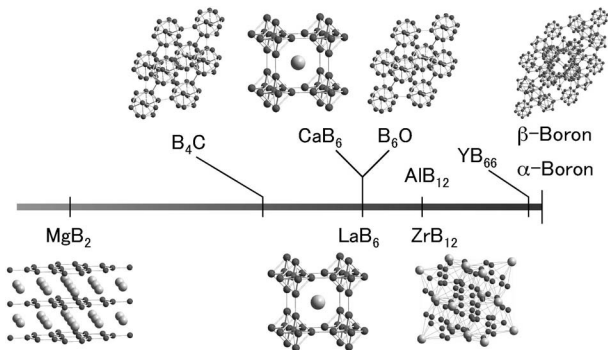


図1 主なホウ素、ホウ素化合物の結晶構造。上段は半導体的性質、下段は金属的性質を持つ化合物。

ーを基本構成要素とする複雑な結晶構造を持つものが多く、熱電研究の中心もそれらである。中でも純ホウ素の多形の一つであるβ菱面体晶ホウ素と炭化ホウ素を対象とした研究が多い。まずβ菱面体晶ホウ素の熱電特性について述べる。

β菱面体晶ホウ素は図1の上段右端の結晶構造である。B₁₂クラスターとB₂₈ユニットおよび孤立B原子で構成され、単位胞に100以上の原子を含む結晶である⁽¹⁾。クラスターで構成された複雑な結晶構造を反映して、β菱面体晶ホウ素には多くの空隙があり、他元素を収容することが可能なサイトとなっている。主なものとしてA₁, D, Eと呼ばれるサイトが知られており⁽²⁾、元素によって各サイトの占有率が異なる。

無ドーパのβ菱面体晶ホウ素は正のゼーベック係数(S)をもつp型材料である。図2にゼーベック係数の温度依存性を示す。報告によって値にばらつきはあるが、500 μVK⁻¹を超える大きな値を示し室温以上の高温では温度と共に減少する。複雑な結晶構造を反映して熱伝導率(κ)は比較的低いものの、電気伝導率(σ)も低いため無次元性能指数ZT(=S²σT/κ)は1000 Kにおいても10⁻²程度である。

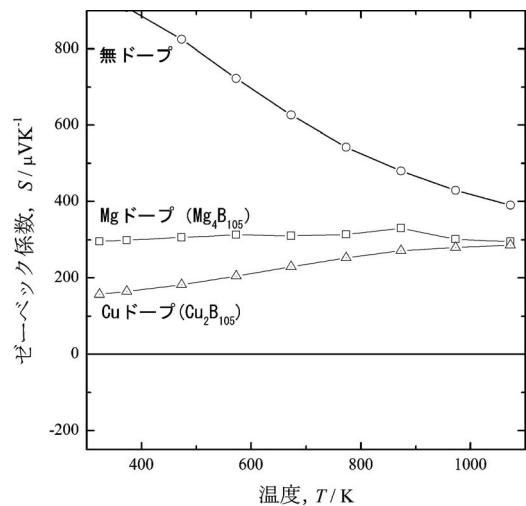


図2 無ドーパおよびMg, Cuをドーパしたβ菱面体晶ホウ素のゼーベック係数の温度依存性。

* 長岡技術科学大学工学研究センター機械創成工学専攻; 教授(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)
Advances in Thermoelectric Research of Boron-rich Compounds; Masatoshi Takeda (Nagaoka University of Technology, Nagaoka)
Keywords: β-rhombohedral boron, boron carbide, alkaline-earth hexaboride, thermal conductivity, carrier control
2016年4月25日受理[doi:10.2320/materia.55.316]

前述の A_1 サイトに V, Cr, Co, Fe などをごドープした場合に電気伝導率が大きく向上することが報告されている⁽³⁾。また、金属元素のドープにより図2に示すようにゼーベック係数は小さくなるが、温度にほぼ依存しないか温度と共に増加する温度依存性を示す場合が多い。さらに、V のように A_1 サイトを優先的に占有する金属元素の場合、あるドープ量以上でゼーベック係数が負になることが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。このように、 β 菱面体晶ホウ素は金属元素のドープにより電気伝導率が向上し p-n 制御も可能である。温度と共に電気伝導率が上昇し、高温でもゼーベック係数が高い値を維持していることから、高温用熱電材料として魅力がある。しかしながら、電気伝導率が他の熱電材料に比べて小さいため、これまでに報告されている ZT 値の多くは 1000 K 付近で 10^{-2} 台であるが、Zr をドープしたもので $ZT=0.24$ の報告もある⁽⁵⁾。

(2) 炭化ホウ素

炭化ホウ素は図1の上段左端に示す結晶構造を持つ化合物である。菱面体単位胞の頂点に B_{12} クラスタが、体対角線上に炭素とホウ素原子が三つ配置された構造である。炭化ホウ素は炭素濃度が約 8.6~18.8 at% の範囲で存在する⁽⁶⁾。組成に応じて B_{12} クラスタのホウ素の一部が炭素で置き換わること、体対角線上の三原子が C-B-C や C-B-B と変化することが広い組成域を持つ理由である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

炭化ホウ素は室温でも $10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$ 台の電気伝導率を持ち、ゼーベック係数も $200 \mu VK^{-1}$ を超える高い値を持つため、熱電材料としての研究が最も盛んに行われているホウ素化合物である。図3に筆者らが作製した炭化ホウ素のゼーベック係数と電気伝導率の一例を示す。ゼーベック係数は温度に依存しないか温度と共に若干増加する傾向を示し、電気伝導率が温度とともに上昇するため、高温ほど熱電特性は良好になる。

ゼーベック係数は炭化ホウ素の全組成域で正であるが、そ

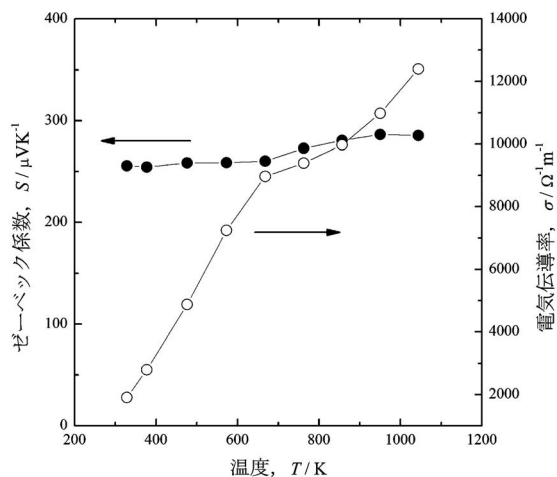


図3 炭化ホウ素(炭素濃度 9.1 at%)のゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性。

の値の炭素濃度依存性は報告により異なっている。一方電気伝導率は炭素濃度 13.3 at% 付近で最も高くなる傾向が見られる⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。熱伝導率に関しては、大まかな傾向として炭素濃度が低いほど熱伝導率が低くなり、低いものでは室温から高温(1000 K 以上)まで約 $5 Wm^{-1} K^{-1}$ である⁽¹¹⁾。無次元性能指数 ZT としては、1000 K において 0.2 から 0.3 である。

炭化ホウ素の場合、他元素ドープによる性能向上に関する報告は β 菱面体晶ホウ素に比べると少ない。Mg ドープで $ZT=0.32$ (1273 K)⁽¹²⁾、Si ドープで $ZT=0.6$ (1500 K)⁽¹³⁾ という報告がある。ただし Si ドープの結果は 1000 K 付近では無ドープと同程度である。炭化ホウ素の場合、複合組織化による特性向上が報告されている。これは、 B_4C-SiC や B_4C-TiB_2 といった炭化ホウ素と擬二元共晶系となる第二相との組合せを利用したものである。炭化ホウ素より電気伝導率の高い第二相を微細に分散させることで、材料全体としての電気伝導率の向上を狙ったものである。数%の TiB_2 の添加により、ゼーベック係数や熱伝導率を損ねることなく電気伝導率が約 10 倍(室温)に向上し、その結果として $ZT=0.55$ (1100 K) に達したとの報告がある⁽¹⁴⁾。

n 型の炭化ホウ素については、Ni ドープしたもので報告がある⁽¹⁴⁾。しかしながら n 型となるのは 400 K 付近までで、高温では p 型となっており、高温まで安定な n 型の炭化ホウ素の報告はない。

3. 金属六ホウ化物

(1) アルカリ土類金属六ホウ化物の熱電特性

前述の β 菱面体晶ホウ素や炭化ホウ素は B_{12} 正二十面体クラスタを構成要素にもつ半導体である。一方、 CaB_6 や LaB_6 といった金属六ホウ化物は、図1に示すように B_6 正八面体クラスタで構成された化合物であり、立方晶単位胞の頂点に B_6 クラスタ、体心位置に金属原子が配置された結晶構造である。アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)とほとんどの希土類金属で六ホウ化物を形成する。

B_6 クラスタを構成するホウ素は全部で 18 個の価電子を持つが、結合軌道を全て満たすためには電子が 2 個足りず、体心位置の金属原子から 2 個電子が供給されると半導体になると考えられている⁽¹⁶⁾。そのためアルカリ土類金属を構成元素とする金属六ホウ化物を中心に熱電特性が調べられており、負のゼーベック係数を持つ n 型材料であることが知られている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。図4に CaB_6 、 SrB_6 、 BaB_6 のゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性を示す⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。ゼーベック係数、電気伝導率ともに高い値を示しており、発電性能の評価指標の一つである出力因子($S^2\sigma$)は $10^{-3} Wm^{-1} K^{-1}$ 台と実用化されている熱電材料と遜色ないレベルである。

このようにアルカリ土類金属六ホウ化物は熱電材料として高い電気的特性を持っているが、比較的単純な結晶構造であるため熱伝導率が高いという欠点がある。図5に熱伝導率の測定結果を示す。 CaB_6 、 SrB_6 、 BaB_6 ともに 1000 K においても熱伝導率は $10 Wm^{-1} K^{-1}$ を超えており、熱電特性向上に

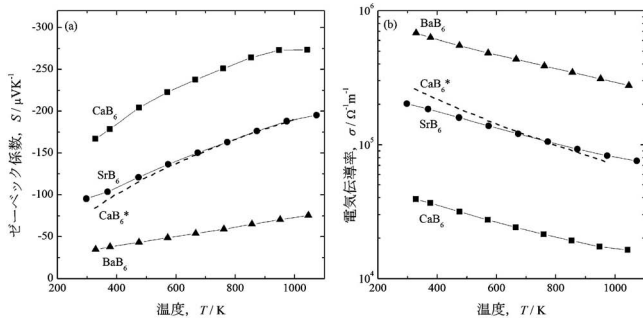


図4 アルカリ土類金属六ホウ化物の(a)ゼーベック係数, (b)電気伝導率の温度依存性. 図中 CaB_6^* は単結晶⁽²⁰⁾, それ以外は焼結体⁽¹⁹⁾のデータ.

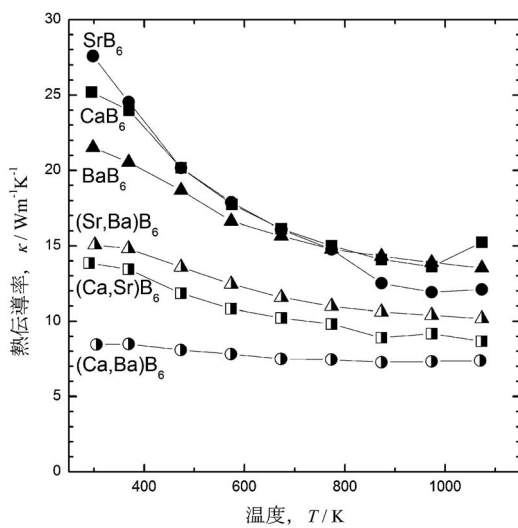


図5 アルカリ土類金属六ホウ化物の熱伝導率の温度依存性.

は熱伝導率の低減が必要である. そこで筆者らは二種類のアルカリ土類金属を用いて合金化することにした⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾. 電気伝導に影響の大きいバンド端近傍の電子状態は主にホウ素のフレームが担っており, 金属原子の一部を同じ二価の金属で置換しても電気的特性には大きな影響を与えないと考えた. 一方, 異なる金属原子が導入されることで熱伝導を担うフォノンの散乱が増加し, 熱伝導率の低減が期待される. 図5に金属元素を約50%置換した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{B}_6$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{B}_6$, $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{B}_6$ の熱伝導率を示す. この結果から明らかなように, 合金化により熱伝導率を大きく低減することができた. 電気的特性に関しては, イオン半径の差が最も大きい $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{B}_6$ で電気伝導率の低下が顕著であったが, それ以外の組合せでは低下はわずかであった. その結果, 無次元性能指数 ZT は合金化により向上し, 図6に示すように最大で $ZT = 0.35$ (1073 K) が $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{B}_6$ で得られている⁽¹⁹⁾.

(2) キャリア制御

図4を見るとアルカリ土類金属六ホウ化物の間でゼーベック係数と電気伝導率の値に大きな差があり, ゼーベック係

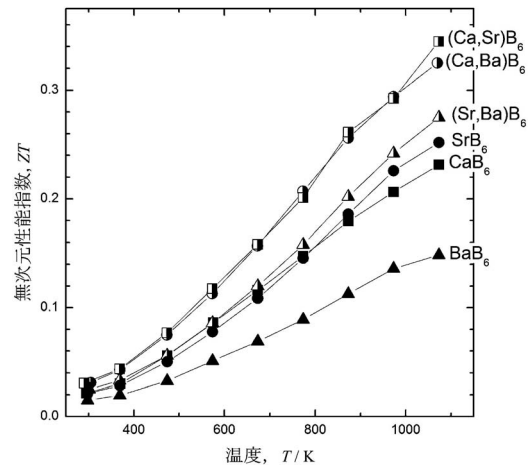


図6 アルカリ土類金属六ホウ化物の無次元性能指数の温度依存性.

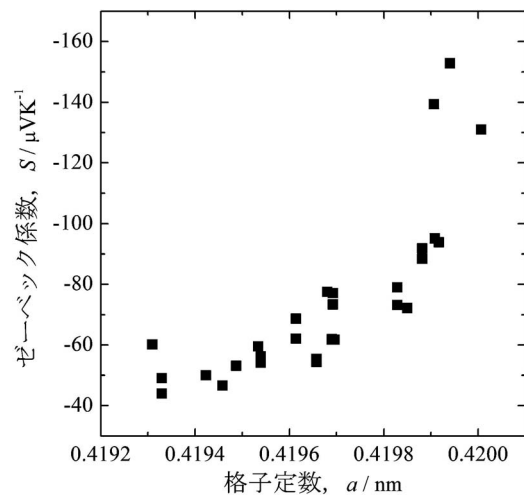


図7 様々な条件で作製した SrB_6 焼結体の格子定数とゼーベック係数の関係(室温).

数が大きい試料ほど電気伝導率が低くなっている. これはキャリア濃度が異なることが原因と考えられる. また, 図7に様々な条件で作製した SrB_6 のゼーベック係数と格子定数の関係を示す. このように格子定数とゼーベック係数には相関があり, 化学量論組成からのずれによりキャリア濃度が変化していると考えられる. 格子定数が小さくなるほどゼーベック係数の絶対値が小さくなっていることから, キャリア濃度が増加している. ホウ素の割合の減少が原因と考えられるが, ホウ素とアルカリ土類金属の占有率に関しては現時点では明らかになっていない. 不明な点は残っているものの, 出力因子はキャリア濃度に依存するため, 試料作製条件の制御が重要である.

上述のようにキャリア濃度はある程度変化することが明らかになったが, 作製した試料は全てn型であった. 熱電モジュールを構成するにはp型, n型の両方があることが望ましい. そこで, ホウ素とアルカリ土類金属の比を変化させて

計算材料科学による 熱電材料へのアプローチ

吉 矢 真 人*

1. はじめに

排熱などから電気エネルギーを変換して取り出せる熱電変換は、駆動部分が無いためにメンテナンス性に優れ、それゆえ作動コストが低い⁽¹⁾。しかしながら材料コストや製造コストの問題は依然として存在する。材料コストについてはクラーク数の高い元素を用いた熱電変換材料の研究が進展し、また製造コストについてもバルク材料に対して材料組織制御により高効率化を目指す研究が盛んになされるなど材料工学による研究の寄与も大きく、他の電気エネルギーへの変換方式に代わる応用や熱電変換ならではの将来的応用が期待されている。しかしながら、依然としてコストに見合った変換効率は現状よりも高く、更なる材料工学的な研究が切望されている。

熱エネルギーによる電気エネルギーへの変換効率は、近似的にカルノーサイクルに対する相対効率で表され、その相対効率は性能指数 Z および温度 T あるいは無次元性能指数 ZT にて決めることが出来る⁽²⁾。性能指数は、ある温度差に対する起電力を示すゼーベック係数 S 、電子伝導度 σ 、熱伝導度 κ を用い

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

と表わすことが出来る。分子にあるゼーベック係数と電子伝導度を上げ、同時に熱伝導度を出来るだけ下げることが変換効率上昇に繋がる。

このうち、2つの電子的特性は主として電子状態により決まる。金属物理学や半導体物理学の長年の発展の恩恵を被り、熱電変換材料が金属的あるいは半導体的な挙動を示す場合はこれら2つの電子的特性は比較的よく理解されているといえる⁽¹⁾。また、昨今発展が目覚ましい第一原理計算からこれらの電子的特性を曖昧さなく比較的容易に求めることが出来る⁽²⁾。更に、電子相関が大きい場合なども理論的研究の進展により、これら2つの電子的特性の起源および制御法は比較的よく理解されているといえる⁽³⁾⁽⁴⁾。一方で、熱伝導

度は熱的特性であり電子的特性とその起源が異なる。熱伝導は電子による熱伝導、格子振動による熱伝導、対流による熱伝導、輻射による熱伝導に分けることが出来るが、このうち熱電変換が期待される温度域で主となるのは電子による熱伝導と格子振動による熱伝導と言える。電子による熱伝導はローレンツ数を不変と考えれば、ヴィーデマン・フランツ則により電子伝導と直結させることが出来る⁽⁵⁾⁽⁶⁾。即ち、上式の分子にある電子伝導を向上させれば不可避免的に電子による熱伝導は上昇する。従って、熱電変換効率を上昇させるためには、格子振動による熱伝導を下げる必要がある。

本稿では、ナノレベルあるいはサブナノレベルの構造や振動状態の系統的理解を試みる筆者らのグループによる研究成果を通じた、計算材料科学的手法を用いた熱伝導抑制機構の解明およびその抑制を通じた熱電変換効率向上に対する試み⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾について紹介する。

2. 電子伝導と熱伝導の違い

熱電変換効率の向上のためには電子的特性を向上させ、熱的特性を抑制する必要がある。異なる種類の特性を個別に制御することは一見すると容易に思えるかもしれないが、電子伝導と熱伝導は、電子あるいはフォノンといったいずれも量子化された波の輸送特性であることに留意する必要がある。波による微視的輸送現象の制御という観点から考えれば、熱伝導を抑制するためには波の散乱因子を導入することが効果的であるが、この散乱因子が電子をも散乱してしまえば熱電変換効率の向上は難しくなる。そのため伝導現象を担う波の性質をより正確に理解することが、熱電変換特性向上のためには不可欠である。

電子伝導を担う電子の状態も熱伝導を担うフォノンの状態も、状態密度曲線により大まかなところは理解することが出来る。図1に示したのは電子およびフォノンの状態密度曲線である。多くの場合、電子状態密度は縦軸が一電子エネルギーにて、フォノン状態密度は各モードの固有振動数を縦軸としてプロットされることが多いが、フォノンの固有振動数に

* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻；准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Approaches toward Thermoelectric Materials by Computational Materials Science; Masato Yoshiya (Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, Suita)
Keywords: *thermoelectrics, thermal conductivity, layered structure, computation, oxides*
2016年5月9日受理[doi:10.2320/materia.55.320]

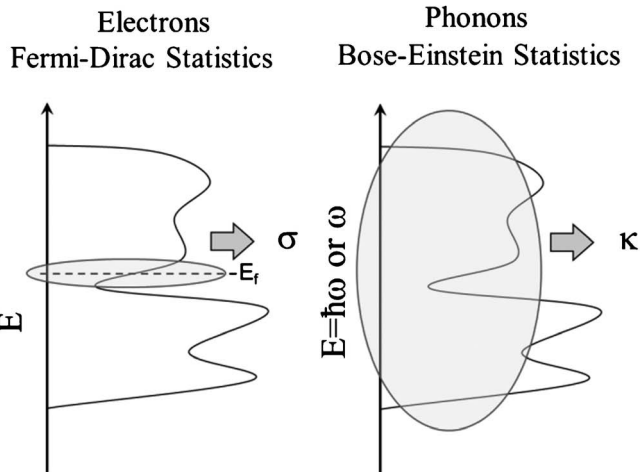


図1 電子およびフォノンの状態密度曲線の模式図。楕円で囲んだ領域にある量子波のみが伝導を担う。

プランク定数をかけると各モードのエネルギーに変換することが出来、双方の伝導現象を担うキャリアの状態密度曲線の比較が容易になる。ここで留意しなければならないのは、電子は Fermi-Dirac 統計に従う一方で、フォノンは Bose-Einstein 統計に従うという事実である⁽⁶⁾。この結果として、熱起電力生成も同様であるが、電子伝導を担う電子は Fermi エネルギーのごく近傍に分布する電子のみである一方で、熱伝導を担うフォノンは原則としてすべてのエネルギー領域、あるいは固有振動数領域にわたる。このため、相対的には電子伝導を正確に理解することよりも熱伝導を正確に理解することの方が遥かに困難となる。更に、固体物理学の教科書に紹介されている非常に単純化された状態とは異なる。このことが電子伝導の理解や制御に較べて熱伝導の理解や制御が進んでいない重要な理由の1つであると言える。電子状態に基づく電子的特性の第一原理計算はさかんに行われており⁽¹¹⁾、その紹介は本稿では割愛し熱伝導度に焦点を絞る。

3. 熱伝導の計算材料科学

フォノンとは言うまでもなく量子化された格子振動であり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、それゆえ格子振動を考えることはフォノンを考えることに等しいものの、ある側面にて理解がより容易な方を選びながら双方の面で考えることが材料科学・工学という観点からは望ましいと筆者は考えている。結晶格子中の原子のポテンシャルエネルギー変化を原子の変位に対して摂動的に表現すると、格子振動を容易に理解できる。簡単のために1次元で考えると、原子の平衡位置からの変位を Δx とするとき、原子のポテンシャルエネルギー U は次のように与えられる⁽¹²⁾。

$$U = U_0 + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \Delta x_i} \right) \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right) \Delta x_i \Delta x_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j \partial \Delta x_k} \right) \Delta x_i \Delta x_j \Delta x_k$$

$$+ \dots + \frac{1}{n!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^n U}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j \partial \Delta x_k \dots} \right) \Delta x_i \Delta x_j \Delta x_k \dots + \dots$$

右辺第1項は非摂動項でポテンシャルエネルギーの基準となる。右辺第2項はすべての原子に対する力の総和でゼロでありこの項は消える。右辺第3項はいわゆる調和振動の項で、古典的ばねに対するものと基本的に同じである。固体物理学などではしばしば、右辺第1項の基準エネルギーをゼロとして右辺第4項以降を無視し、右辺第3項である調和振動のみを考えた調和近似の元で、フォノンが支配する熱的性質の理解を深めることが試みられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしながら、調和近似の元では熱伝導度は無限大となり、初めは無視されている高次の項こそが熱伝導には重要になってくる。これも先に紹介した状態密度に次ぐ熱伝導度を理解することの難しさを示す点の1つと言える。

フォノンの側面からの熱伝導計算は、昨今盛んになりつつある。それは逆格子空間での計算という利点を生かし、具体的にフォノンの記述に従い熱伝導度のメカニズムの理解を可能にする。一方で、例えば有限変位法あるいは直接法と呼ばれる方法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾にてフォノンの固有値並びに固有ベクトルを求める方法では、上式からわかるように非常に多くの原子の変位の組み合わせを含めて計算することが必要になる。結晶構造の対称性が低い場合には、変位数は原子数のべき乗に比例する。加えて、高次の項を直接取り扱うことから高い計算精度が求められ、高対称性を有する結晶構造の場合にはすぐさま威力を発揮するものの、熱電変換材料に多い複雑な結晶構造への適用は実用上まだ困難があるのも事実である。

筆者らは、格子欠陥を含め複雑結晶構造を有する熱電変換材料の熱伝導機構および制御指針解明の為の計算手法として、古典力場を用いた分子動力学法を主に用いている。これは基本的に実空間計算であり、運動方程式に従い有限温度での原子の動きを追跡する方法である。熱伝導度の評価方法として大別して3種類あるが、実験を模擬し計算セルに温度勾配を用いる方法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾でもなく、Green-Kuboの公式を使う方法⁽¹⁷⁾でもない、筆者らが開発した最も有名でない方法⁽¹⁸⁾を用いている。その理由は、その解析方法の多彩さや容易さにある。実験値の再現が主目的ではなく、熱伝導メカニズムを理解することを通じて材料設計に活かすことが主眼である。その為には用いる古典力場は特定の熱電材料に応用可能あるいは実験値との良い一致だけでは不十分で、比較対象を含めた幅広い材料に区別なく用いることが出来ること⁽⁷⁾が前提となる。この手法にて行った熱伝導メカニズム解析ならびにそこから得た知見⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾を以下に紹介する。

4. 層状酸化物熱電材料の熱伝導機構

筆者らは数ある熱電変換材料の中でも、層状の結晶構造を有する酸化物熱電材料⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾に興味を持ち研究を続けている。これらの層状酸化物熱電材料はわが国で熱電特性が相次いで見出され、それ以降積極的に研究されている。比較的豊富な元素のみから構成されており材料コストが抑えられ、結

晶構造中に熱力学的に安定な複雑構造を有するため、バルクでの使用が可能であり製造コストを抑えられる可能性がある、という実用上の特徴がある。学術的には、層状構造の安定化や、構造に起因して発現する複数の特性のメカニズムや制御指針の解明が、材料組織制御や接合などに加えて材料工学的観点から非常に興味深いと言える。

これまで筆者らが研究対象としてきた層状酸化物熱電材料には Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ などがある(図2)。広く知られた Bi_2Te_3 などと異なり比較的安価な元素のみで構成されているながら比較的良い性能指数を示し、耐酸化性に優れ、通常のプロセスにて層状構造が安定に現れる。巨視的な層状構造では各層は完全に異なる性質を持つと考えられるが、原子レベルで各層が互いに隣接することから層間相互作用が生じ、その結果として原子レベル層状構造特有の特性が発現する。実際これらの層状酸化物では、電子伝導性が良好な層面内方向の熱伝導度が比較的によく抑えられていることが実験的にも明らかとなっている⁽²²⁾⁽²³⁾。しかしながらその原因については必ずしも明らかではなく、電子伝導性が良い層とは異なる層が熱伝導層で、そこで効率よくフォノンが散乱されるために熱伝導度が低く抑えられていると想像されるのみで、電子伝導などの電子的特性に較べて熱伝導の理解は乏しく、これがこれら層状構造での高電子伝導と低熱伝導の併存機構を他材料系にて応用することを妨げてきたと考えられる。

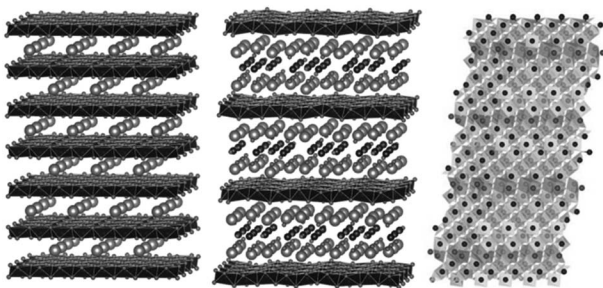


図2 層状酸化物熱電変換材料 Na_xCoO_2 ($x=1$), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の結晶構造。

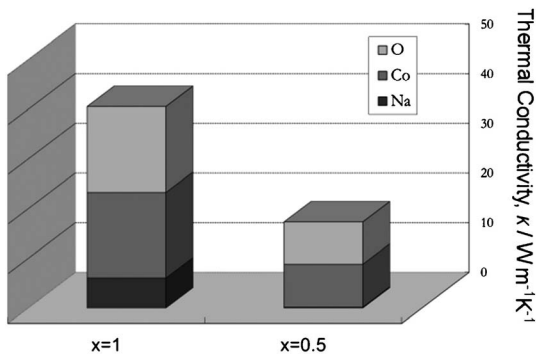


図3 Na_xCoO_2 における全熱伝導度およびその各元素の寄与(部分熱伝導度)の組成あるいはNa空孔量依存性。

例として Na_xCoO_2 での熱伝導機構を考える。図3に筆者らが用いる摂動分子動力学法で求めた熱伝導度を、Na空孔導入前の Na_1CoO_2 とNa空孔導入後の $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ について示す。棒グラフの各成分は我々が部分熱伝導度と呼ぶもので、摂動分子動力学法により曖昧さなく各原子、各元素、各層の全熱伝導度への寄与を計算できる。本来熱伝導度は示強変数であるが、直感的理解を可能にするために示量変数表示を行っており、部分熱伝導度の総和が全熱伝導度になるようにしている。Na空孔導入前は各元素が均等に層面内方向の熱伝導を担っていることがわかる。Na空孔導入によりNaの部分熱伝導度がほぼなくなるのみならず、CoやOの部分熱伝導度も大きく下がっている。このことから、電子が流れる CoO_2 層が熱伝導をも担っており、Na空孔導入によりCoやOが支配するフォノンも大きく散乱されていることが分かる。Na空孔の導入によりNa層のフォノンが散乱されるという予想は正しいものの、それが熱伝導度抑制の単独原因でなく、Na空孔が隣接する CoO_2 層の熱伝導を妨げることこそが熱伝導度抑制に大きな役割を果たしている。更に、隣接層間距離が変化し層間相互作用が変化すると、 CoO_2 層での熱伝導は大きく左右されることが明らかとなっている。一般化すれば、層間相互作用が弱くなり2次元性が強くなれば CoO_2 層主体の熱伝導が上昇し、逆に層間相互作用が強くなり熱伝導の3次元性が強くなるほど低下すると言える。このことから、 CoO_2 層での良い電子的特性を保持し、層状構造を有しながら適切に熱伝導を抑制するためには、2次元と3次元の間の状態が必要であり、それを我々は2.5次元性と呼んでいる⁽²⁴⁾。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は Na_xCoO_2 と同様に電子伝導層として CoO_2 層を有するが、隣接層は岩塩型構造を有する層(RS層)である点が異なる。格子形状が異なる CoO_2 層とRS層では層面内方向で平衡格子定数が異なるため、層状構造を持つことで双方の層に歪が加わっている⁽⁹⁾。しかしながらこの層状構造は熱力学的に安定であり、同じCaとCoとOが Na_xCoO_2 と同じ結晶構造をとった場合よりも安定であることが分かっている。この $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は Na_xCoO_2 よりもさらに熱伝導度が抑制されていることが実験的に明らかにされている⁽²³⁾のもの、その構造メカニズムは必ずしも明らかではなかった。 CoO_2 層が層面内方向の熱伝導を主として担う点は Na_xCoO_2 と共通するものの、その熱伝導抑制は主に上述の隣接する格子間のミスフィットにあると考えられてきた。ミスフィットを緩和する元素を置換させても熱伝導度は逆にさらに抑制されるとの実験報告もある⁽²⁵⁾。しかし実験的手法のみでは各構成層や各構成原子の部分熱伝導度を測定することは不可能であり、その詳細は不明であった。

この熱伝導抑制メカニズムの詳細を明らかにして更なる熱伝導度制御指針を獲得するため、用いるモデルが理想的過ぎるという原子レベル計算の短所を逆手に取り、一度に1つずつの因子を変化させることでその因子の特性への影響を調べる計算機実験を用いて、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ における熱伝導抑制メカニズムの解明を行った。その結果、隣接層の格子のミスフ

フィットだけではやはり熱伝導の増減は説明できず、動的な原子振動の層を跨いだ相互作用、すなわち動的な層間相互作用が熱伝導を左右していることが明らかになった⁹⁾。

例えば、ある計算機実験の過程では、層状構造を静的には全く変えることなくRS層中のCaの質量のみを意図的に変えた。その結果、RS層中のCaの質量が非常に大きくなれば、静的格子ミスフィット平均構造が変わらないにもかかわらず、熱伝導を主に担うCoO₂層の部分熱伝導度は劇的に増加した。これは、RS層の格子振動がCaの質量変化により大きく変化し、結果として層間の振動の相互作用が減少し、構造は変わらずRS層に隣接しているにもかかわらず、CoO₂層の格子振動がRS層により影響を受けなくなったためと考えられる。

このようにCa₃Co₄O₉での熱伝導抑制メカニズムは動的な層間相互作用であり、空孔導入による構造変化を伴うNa_xCoO₂とは一見異なる。また隣接層の置換元素のイオン半径依存性という観点でも一見異なる傾向が見られる。しかしながら、隣接層の状態あるいはその変化により、主として熱伝導を担うCoO₂層でのフォノン散乱を誘起することが電子伝導方向の熱伝導抑制に繋がるという点では共通である。熱伝導度の正確な制御の為にはこれゆえ熱伝導機構の詳細な理解が不可欠である。特に熱電変換材料の場合には電子の特性を損なうことなく熱伝導を抑制するということが必要であり、注意を要する。これは、本稿では紙面の都合上割愛する他の層状酸化物にも共通して言えることである。例えば、図2に併せて示したTi_nO_{2n-1}では、構造中に存在する面欠陥の間隔に依存するものの、Ti₂O₃層とTiO₂層の積層構造と見做すことが出来る。電子伝導はTi₂O₃層が熱伝導はTiO₂層が主として担っていることが解析により明らかになっており、電子伝導を損なわずに熱伝導のみを抑制するTiO₂層への添加が性能指数を上げる。

5. 層状酸化物熱電材料の熱伝導制御指針

Na_xCoO₂やCa₃Co₄O₉等は既に知られた層状熱電変換材料である。電子の特性を損なうことなくこの材料の熱伝導度を抑制することで熱電変換効率向上をするためにはどうすればよいのかについて考察する。広く知られるように実験では構成元素を変えれば材料組織もしばしば変わるため、構成元素依存性を評価しているのか材料組織依存性を評価しているのかの判別が難しいことが多い。このため特性を支配するメカニズム解明が鍵の一つとなる。

隣接層の空孔が熱伝導層支配のフォノン散乱を引き起こすNa_xCoO₂の場合には、隣接アルカリ金属イオン層の構成イオンのイオン半径が大きくなり層間の距離が大きくなればCoO₂層での格子振動の2次元性が大きくなるため、CoO₂層の熱伝導を抑制するためには隣接層にあるイオンのイオン半径が小さくあればよい。但し、電極材料として知られるLi_xCoO₂は層状構造が損なわれることがあることが知られている。従って、電子の特性を損なわずに熱伝導度を下げた

めには、隣接層での構造や原子配置を乱しながら層間距離を増やさないことが必要である。大きなスケールでは構造が不変であっても電子の特性に影響を与えない範囲で局所的に静的構造や振動を修正することで、更に熱伝導度を制御できる可能性がある。

Ca₃Co₄O₉の場合には、元来有する隣接格子間の構造ミスフィットと層間の動的相互作用が更なる熱伝導制御の鍵となる。その方針を明確に獲得するために、Caを同族イオンで置換し、またそれらのイオンの質量を独立に変えるという更なる計算機実験を行った(図4)。イオン半径が大きくなるほどCoO₂層とRS層の構造ミスフィットは小さくなり、RS層中のカチオンの質量が変われば層間動的相互作用も変わり、層間相互作用が小さくなれば2次元性が増す。最も構造ミスフィットが小さなBa₃Co₄O₉構造の場合には、イオンの質量が大きくなるほどRS層の部分熱伝導度は小さくなり、それに影響されてCoO₂層の部分熱伝導度も小さくなる。その一方で、イオン半径が小さくなり構造ミスフィットが大きくなるとCoO₂層支配の熱伝導度の依存性は異なる様子を呈す。結果としてRS層の部分熱伝導度もCoO₂層の熱伝導度も質量依存性は単調で無くなり、依存性の度合いも変わった。具体的にはイオン半径が中程度であるCaやSrのあたりで熱伝導度が最も抑制される。このバランスを理解したうえで熱伝導度の最適値の見極めることが出来、更に微量置換を併

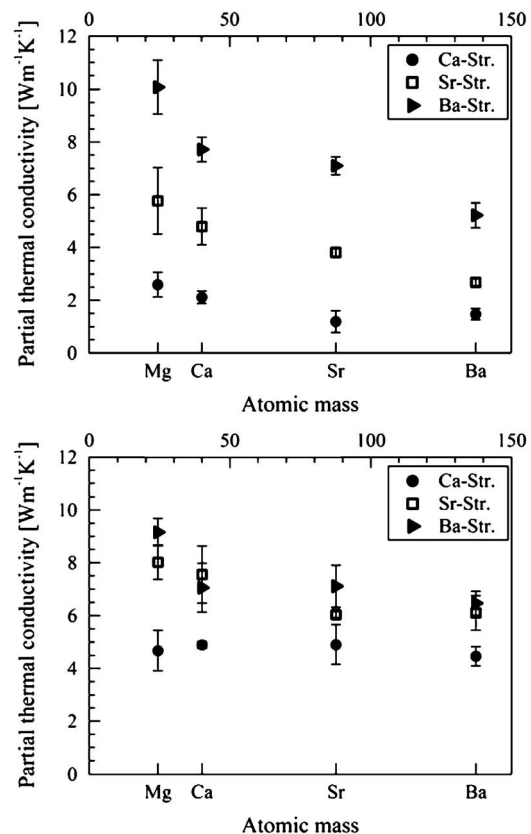


図4 Ca₃Co₄O₉構造, Sr₃Co₄O₉構造, Ba₃Co₄O₉構造をとる際の、RS層(上)とCoO₂層(下)における部分熱伝導度のRS層中カチオン質量依存性。

環境調和熱電材料を用いた 発電モジュール・システムの開発

舟橋良次*

1. はじめに

ここまで環境調和性の高い熱電材料の結晶構造と特性、製造技術、さらには斬新な観点からの計算化学を用いた新たな高性能材料の設計について報告がなされた。しかし、熱電発電を実現するためには、熱電材料だけが優れた熱電特性と環境調和性を有していれば良いというわけではない。熱電材料から電気を得るには、熱電モジュールを作製し、それを熱交換器に組み込んで温度差をつけなければ発電はできない。つまり、熱電モジュールを構成する材料、熱交換器に必要な集熱フィン、水冷槽と言った部材も環境調和素材でなければならない。そしてもう一つ重要なことは、製造プロセスの環境調和性である。つまり、ライフサイクルアセスメント(LCA)の検討は非常に重要で、発電器の製造に必要なエネルギーとそれに伴う二酸化炭素排出量が、発電器が生み出す電力や二酸化炭素削減量よりも多くなることは許されない。ここでは酸化物熱電材料を用いた発電システムの環境調和性を毒性、LCA、経済性の観点から考察する。

2. 酸化物熱電モジュール

本研究では筆者が開発した p 型の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349)⁽¹⁾ と n 型の CaMnO_3 (Mn-113)⁽²⁾ で構成される熱電モジュールを用いる。これらの材料は900°C、空気中でも安定であり、この特長を活かした熱電モジュールを得るためには、モジュールに用いる電極や接合材料にも高温、空気中での耐久性が要求される。そこで、筆者らは銀ペーストを主成分にした接合材料を開発し、銀シートを電極に用いた酸化物熱電モジュールを開発した(図1)⁽³⁾。このモジュールは高温側のみにアルミナ基板を有するハーフスケルトンタイプのモジュールである。アルミナ基板をプレート型電気炉で900°Cまで加熱し、反対面を20°Cの循環水で冷却したとき、アルミナ基板面積当たりの出力密度は4.3 kW/m²となった(図1)。

熱電発電モジュールやシステム製品を利用する場合、原料

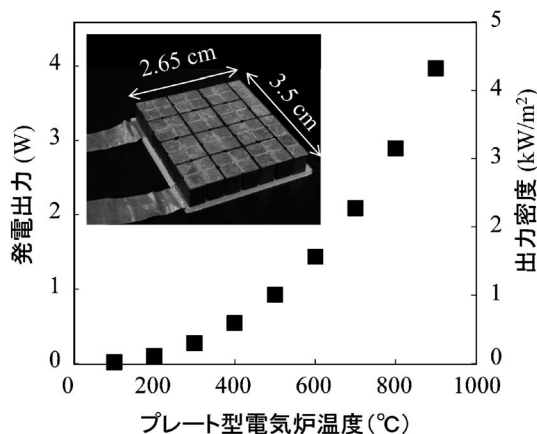


図1 14対の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ と CaMnO_3 素子を用いた酸化物熱電モジュール(挿入写真)とその発電出力と基板面積に対する出力密度。

採取から製造、使用、廃棄までの各段階で環境負荷が発生する。酸化物熱電モジュールの環境負荷ライフサイクル評価(LCA)が新エネルギー・産業技術総合開発機構の2010(平成22)年度「地域新エネルギー・省エネルギービジョン策定等事業」により、にかほ市が行った「にかほ市地域新エネルギービジョン報告書」に示されている⁽⁴⁾。これらの数値は筆者らが作製した酸化物熱電モジュールの計測値をもとに計算されている。モジュールは64対のCo-349とMn-113素子で構成され、高温側温度を800°Cとしたとき15 Wを出力する。表1にこの酸化物熱電モジュールを1枚製造する場合に発生する二酸化炭素量と消費電力をまとめる。これらの数値は流通に起因する分は除き、原料採取から、銀ペーストの脱脂、アルミナ基板、熱電素子およびモジュール製造まで全工程を考慮している。その結果、酸化物熱電モジュール1枚の製造で17.66 kg-CO₂の二酸化炭素発生と、15.76 kWhの電力消費が必要であることが分かった。酸化物熱電モジュールを工業炉や焼却炉など24時間稼働するシステムで利用することを想定すると、1枚のモジュールで15 W×24時間＝

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門；上級主任研究員(〒563-8577 池田市緑丘1-8-31) Thermoelectric Module and System Composed of Environment Harmonizing Materials; Ryoji Funahashi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda)
Keywords: thermoelectric generation, oxide, module, waste heat, life cycle assessment, safety
2016年3月1日受理[doi:10.2320/materia.55.325]

表1 1枚の64対酸化物熱電モジュールの製造で発生する二酸化炭素量と消費電力量⁽⁴⁾.

項目	素材構成	排出CO ₂ 量 kg-CO ₂	消費電力 kWh	消費電力の CO ₂ 換算量 kg-CO ₂
原料	酸化物, 炭酸塩, 銀など	8.76	3.06	1.69
プロセス	樹脂類	0.14		
プロセス	溶剤	0.01		
プロセス	電力		12.70	7.05
合計		8.91	15.76	8.75

0.36 kWh/日の電力が得られる。これは0.2 kg-CO₂/日(0.555 kg-CO₂/kWh換算)の二酸化炭素削減量に相当する。この数値から、電力と二酸化炭素の回収期間はそれぞれ、15.76 kWh/0.36 kWh/日 = 43.8日と17.66 kg-CO₂/0.2 kg-CO₂/日 = 88.3日となる。実際には冷却など使用時のエネルギー消費も必要であるため回収期間はもう少し長くなるのが考えられるが、それを考慮しても、酸化物熱電モジュールは二酸化炭素削減効果、省エネルギー効果の大きな環境調和モジュールであることが分かる。

環境調和性を検討する場合、毒性など安全性の面から熱電材料を評価することも重要である。Ca₃Co₄O₉とCaMnO₃のマウスを用いた急性経口毒性試験を行った。試験方法は、両酸化物の一定量をマウスに経口投与し、14日間の死亡数、症状変化および体重測定からLD50(半数致死量)を推定した。その結果、両酸化物ともに死亡は認められず、LD50は>300 mg/kg(体重1 kg当たりの投与量)であった。この結果からCa₃Co₄O₉およびCaMnO₃は毒物、劇物には相当しないことが分かった。またAmes(エームズ)試験を実施したところ、両酸化物はいずれも陰性であり、変異原性は認められなかった。酸化物熱電モジュールには銀ペーストを用いているが、鉛を含まないRoHS指令適合品である。つまり、酸化物熱電モジュールは急性毒性および変異原性は問題ないと判断できる。

3. カスケード熱電モジュール

熱電材料の評価に用いる無次元性能指数 ZT は材料特性に絶対温度をかけ算した値であるため、全ての熱電材料の発電効率は大きな温度依存性を示す。酸化物熱電材料の場合、600°C以上で優れた特性を示すが、それ以下の温度域では ZT は低く、酸化物熱電モジュールのみで室温~1000°Cの温度域をカバーすることは効率的でない。そこで200°C以下で使用できるBi₂Te₃モジュールを低温側、酸化物熱電モジュールを高温側になるよう積層したカスケード熱電モジュールにより、広い温度域での高出力化を試みた。どちらのモジュールも基板サイズが3 cm角で、酸化物とBi₂Te₃モジュール間に伝熱シートを挿入した。プレート型電気炉を用い、空气中で測定した酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールの発電出力と出力密度の温度依存性を図2に示す。カスケード

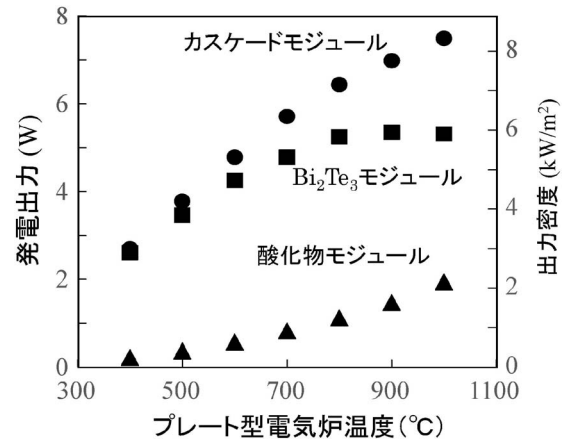


図2 Bi₂Te₃、酸化物熱電モジュールおよびこれらを積層したカスケード熱電モジュールの発電出力と基板面積に対する出力密度。

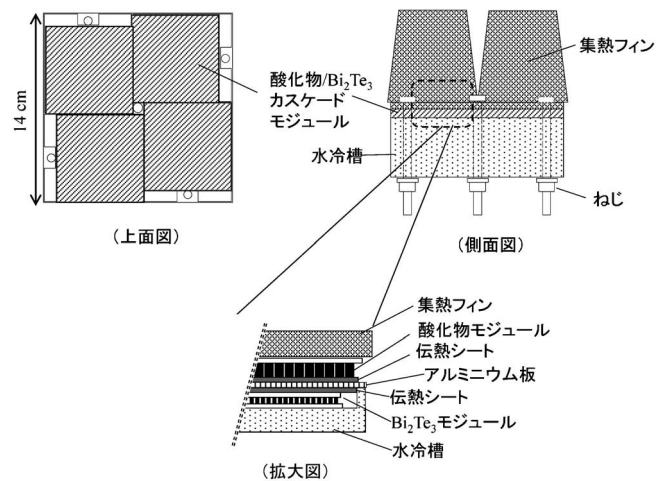


図3 酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電ユニットの構造。集熱フィンを取り除いた上面図、側面図およびカスケード熱電モジュール付近の拡大図。

熱電モジュールの発電出力は高温側のプレート型電気炉の温度と共に増加し、1000°Cの時、7.5 Wとなった。これは基板面積当たり8.3 kW/m²の出力密度に相当する。カスケード熱電モジュールの発電出力は、500°C以下ではBi₂Te₃モジュールと差がなかったが、600°C以上では酸化物熱電モジュールの発電出力増加により、カスケード熱電モジュールの発電出力が高くなった。

4. 発電ユニット

酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールを4枚用い、集熱フィンと水冷槽を備えた発電ユニットを製造した(図3)。集熱フィンは高温側の熱源温度が650°C程度以下ならばアルミニウムを素材に用いることができるが、それ以上では铸铁など高温でも熔融しない素材を用いなければならない。カス

表2 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電ユニットの天然ガスの燃焼を用いた発電特性.

I	燃焼ガス温度(°C)	1097
II	集熱フィン温度(°C)	690
III	冷却水入口温度(°C)	12.0
IV	冷却水出口温度(°C)	13.8
V	冷却水量(リットル/分)	8.0
VI	冷却水への熱量(W)	1005
VII	発電出力(W)	49.3
VIII	総熱移動量VI + VII (W)	1054
K	発電効率VII/VIII×100(%)	4.68

ケード熱電モジュールの効果は600°C以上で見られることから、今回の発電ユニットには鋳鉄製の集熱フィンを用いた。鋳鉄であるため、重量が重く、熱伝導率が低いことが問題となる。このユニットを天然ガス燃焼を用い加熱することで、発電性能を評価した。その結果を表2に示す。

5. 発電実証

上記の発電ユニットを4個連結した熱電発電システムを建設資材の加工場から出る廃木材の焼却炉に設置し、発電実証を行った(図4)。熱電発電は燃料の種類に依存しないため、木質バイオマスや廃棄物なども燃料として利用できる。特にこれらの燃料は広く分散して発生するため、それを集約化し、大規模発電するよりも、小型設備によるオンサイト発電の方がLCAの観点からも効率が良いと考えられる。熱電発電は小規模発電にも適しているため、このような应用到に有利な技術である。木質バイオマスの場合、間伐材など無加工廃木材であれば40円/kWhほどの価格で売電することができる⁽⁵⁾。一方、建設資材など加工後の廃木材では、売電価格は約13円/kWhになる。また、建設資材は接着剤を用いていることから、燃焼により余分な二酸化炭素が発生するものの、ほとんどはカーボンニュートラルな木質原料由来の二酸化炭素であり、この燃焼熱を用いた熱電発電は環境調和の高い発電システムと言える。

今回の試験は、約8時間/日稼働する建設資材加工場の廃木材用焼却炉を用い、5日間の発電実証を行った。60個の直流ファンを外部負荷抵抗として接続し、そのときの発電出力を測定した。これは、連続発電した場合の耐久性を検証するためである。熱電発電では、外部負荷抵抗値が発電システムの内部抵抗値と一致する場合、最大出力が得られる。本試験の直流ファンの抵抗値は、発電システムの内部抵抗値よりも高いため、最高出力よりも低い発電出力となっている。電子負荷装置を用いた発電出力測定では240Wの最大値を得ているが、連続発電時は100~200Wの発電出力となった(図5)。集熱フィン周辺の温度変化に追従して発電出力が増減した。また日数の経過と共に、発電出力は漸減している。これは発電ユニットの劣化が主な原因ではなく、木材燃焼により生じた灰が集熱フィン上に堆積し、熱回収率が低減

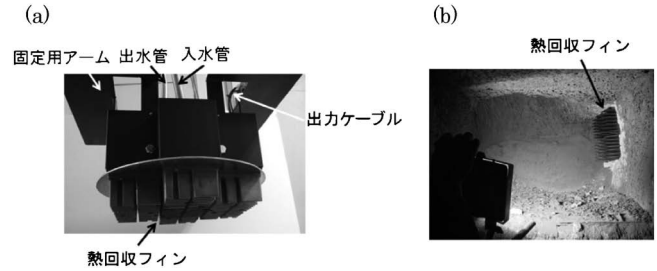


図4 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システム(a)と建設用廃木材の焼却炉に搭載した炉内部の写真(b).

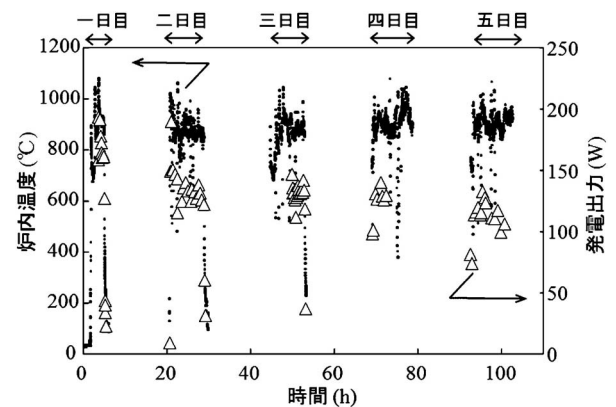


図5 廃木材用焼却炉の炉内温度と酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システムの発電出力の経時変化.

表3 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システムの廃木材用焼却炉での実証試験結果.

I	炉内温度(°C)	1000
II	冷却水入口温度(°C)	25
III	冷却水出口温度(°C)	44
IV	冷却水量(リットル/分)	6.0
V	冷却水への熱量(W)	3567
VI	発電出力(W)	240
VII	総熱移動量V + VI (W)	3807
VIII	発電効率VI/VII×100(%)	5.3
K	発電コスト(万円/kWh)	261

しているためである。実用においては、熱電発電ユニットの性能だけでなく、熱回収性能、冷却性能などシステム全体としてのエネルギー効率を考慮しなければならない。

表3に熱電発電システムの実証試験の結果をまとめる。建設資材用木材は絶乾材であり、燃焼による熱はほぼ全て顕熱となる。そのため炉内温度は1000°Cを超え、酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを用いるには良い条件である。また、この加工場での廃木材の焼却量は最大で2トン/日となり、燃焼により9,400 kWh/日のエネルギーが発生している。これを8時間で平均化すると1,200 kW近い熱エネルギーが生成されている。熱電システムの冷却水の温度変化と水

量を用い計算したモジュールを通過した熱量と発電出力により見積もった発電効率は約5%であった。これは酸化物熱電モジュールの効率が低いことが主な原因であり、酸化物熱電素子の高効率化が必要である。ここで用いた発電システムは産業技術総合研究所の技術移転ベンチャーである㈱TESニューエナジーで製造された製品で、2011年当時の売価を基準に、1kW当たりの発電単価を計算すると261万円/kWhとなった。この金額で本実証試験と同様の温度、24時間/日、300日/年で発電をした場合、5年後の発電コストは74円/kWhとなる。これは現在の系統電力の約3倍の金額である。このことから、発電効率が15%程度の熱電発電ユニットの開発が必要であることが分かる。今後、本報告で述べた酸化物材料のように、低コストで環境調和性が高く、長期使用が可能な高効率熱電材料の開発が排熱応用を目指した熱電発電技術の実用化には不可欠である。

6. ま と め

排熱を直接電気に変換する熱電発電は、発電設備の小型化、分散化、メンテナンスフリーの観点から省エネルギー、二酸化炭素削減に大いに貢献する技術と期待されている。しかし、これまでに開発された熱電材料のほとんどは、変換効率の低さに加え、高ZT化のため重金属を含む場合が多く、資源性、安全性、コストの観点、さらに酸化など低い耐久性が理由で、排熱発電の応用は実現していなかった。本報告では、酸化物熱電材料が環境へ与える影響を、二酸化炭素およびエネルギーのLCA、毒劇物、発がん性の観点から評価した。また、カーボンニュートラル発電を目指した、木質廃棄

物の焼却炉での発電実証を行った。酸化物熱電材料の環境調和性は非常に高いことが分かったが、変換効率の向上がコスト面から必要であり、新たな材料探索、素子高性能化プロセス技術、熱電発電システムとしての熱回収、冷却の高効率化技術の開発が必要であることが分かった。

文 献

- (1) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000), L1127-L1129.
- (2) D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto: J. Appl. Phys., **100**(2006), 084911.
- (3) S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka and T. Tanaka: Int. J. Appl. Ceram. Tech., **4**(2007), 535-540.
- (4) にかほ市地域新エネルギービジョン報告書：平成22年度 地域新エネルギー・省エネルギービジョン策定等事業，独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（2011）。
- (5) 経済産業省，資源エネルギー庁ホームページ：
http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/kakaku.html



舟橋良次

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1992年 名古屋大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程前期修了

1992年 通商産業省 工業技術院 大阪工業技術試験所 入所
(現 産業技術総合研究所 関西センター)

1998年 名古屋大学大学院工学研究科 結晶材料専攻 博士号取得

2015年4月- 現職

専門分野：熱電変換，固体化学，固体物理

◎新規熱電材料の探索とプロセス技術，発電システムの開発に従事。実学として高効率熱電材料，モジュールおよび発電技術研究の構築を目指し活動中。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

電子線ホログラフィによる ナノスケール磁化の直接観察

笠 間 丈 史*

1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) は極めて高い空間分解能を持つ直接観察法で、様々な物質・材料研究に使われている。特に、試料の形状やサイズ、結晶学および組成の情報に同一視野から原子分解能で得られることが最大の利点である。近年、TEM の性能が飛躍的に改善され、加速電圧 300 keV クラスの電子顕微鏡でも収差補正機能により、0.05 nm の分解能に到達し、原子スケールでの結晶学的・化学的情報が得られるようになった⁽¹⁾。TEM はまた、材料の持つ物性や機能を調べるためにも利用されている。外村彰氏が先導した「原子分解能・ホログラフィ電子顕微鏡の開発とその応用」プロジェクトは記憶に新しいのではないだろうか。電子線ホログラフィは電子波の位相変化を記録・復元できる数少ない手法であり、位相変化は電子線が薄膜試料を通過するときに磁場や静電ポテンシャルによって引き起こされる。つまり、この性質を利用することにより、物質内外のナノスケール電磁場を定量的に視覚化できるということである。本解説では、磁性研究における電子線ホログラフィの有用性を最近の研究結果と共に紹介する。

2. なぜ電子線ホログラフィが磁性研究に有効か？

通常、磁気測定は SQUID 磁力計や振動試料型磁力計 (VSM) などのバルク測定法で行われる。これらの測定では外部磁場 (H) を変化させながら試料の磁気応答を調べ、図 1 に示したような磁気ヒステリシス曲線を得る。この曲線から、飽和磁束密度、残留磁束密度、保磁力などの磁性材料研

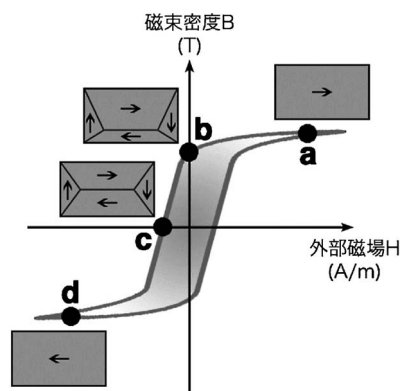


図 1 磁化ヒステリシス曲線と磁化構造の模式図。

究において不可欠な磁気特性を知ることができる。それではこの曲線の変化は何を意味するのだろうか？ 図 1 に示した点 a, b, c, d において、局所的な磁化の大きさは変わらない。磁性体内部に異なる向きを持つ磁気ドメイン (磁区) を発達させることで、見かけ上総磁化は変化し、点 c においてはゼロになる。そして磁気構造は、磁性体の磁気特性だけでなく、結晶構造や化学組成、結晶粒のサイズや形状、微細組織などに強く依存する。

そこで顕微鏡法の導入により、磁気ドメインのサイズや分布、外部磁場に対する磁気構造の変遷などが視覚化され、直接観察によって調べることができる。近年の超高密度不揮発性メモリの開発などにより、磁気素子が微細化し、ナノスケールでの磁性評価が急務となっている。例えば、配列した磁気素子の磁化反転磁場の測定や隣接する素子間でのばらつきや磁気相互作用など、実際デバイスを開発する上で不可欠な情報である⁽²⁾。TEM 法の一つである電子線ホログラフィは

* デンマーク工科大学電子顕微鏡センター 主任研究員 (Center for Electron Nanoscopy, Technical University of Denmark, DK-2800 Kongens Lyngby, Denmark)
Direct Observation of Nanoscale Magnetism by Off-axis Electron Holography; Takeshi Kasama
Keywords: off-axis electron holography, transmission electron microscopy, magnetism, magnetite, antiphase domain boundary, Verwey transition, ferrimagnetic domain wall, ferroelastic domain wall
2016年2月3日受理 [doi:10.2320/materia.55.329]

高い空間分解能と定量性を兼ね備えた磁気測定法であり、電子源を使用しているため磁気構造を改変することなく観察できることが特徴である。

3. 電子線ホログラフィの基礎

(1) 電子波の位相変化

電子線ホログラフィは電子波の位相変化を直接記録することができる電子顕微鏡法である。この位相変化は電磁場に敏感であり、位相変化を調べることによって磁性体内外の磁場や電場を定量的に高い空間分解能(～5 nm)で調べることができる。そこで、動力学的回折効果を無視できる条件(薄い試料で、弱い回折条件)では、磁性体を通過した電子波の位相変化は、

$$\phi(x, y) = C_E \int_{-\infty}^{+\infty} V(x, y, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} A_z(x, y, z) dz \quad (1)$$

で表され、 V は静電ポテンシャル、 A は電子線方向の磁気ベクトルポテンシャル成分、 C_E は加速電圧に依存する定数である(300 keVでは 6.53×10^6 rad/m/V)。第一項は静電ポテンシャル、第二項は磁化による位相変化を示し、実際の観察で得られる位相像は両者の寄与があることを表している。ここで、電子線照射による電荷や外部電場の局在がないとすると、静電ポテンシャルは物質の内部ポテンシャルと見なすことができ、その内部ポテンシャルが電子線方向に変化しないと仮定すると、

$$\phi_{\text{MIP}}(x, y) = C_E V_0 t(x, y) \quad (2)$$

と表せる。 V_0 は平均内部ポテンシャル、 t は試料厚さである。また、磁性体の外側に磁場がなく、磁束密度成分 B_x, B_y が電子線方向に変化しないと仮定すると、

$$\nabla \phi_{\text{Mag}}(x, y) = -\frac{e}{\hbar} [-B_y(x, y), B_x(x, y)] \cdot t(x, y) \quad (3)$$

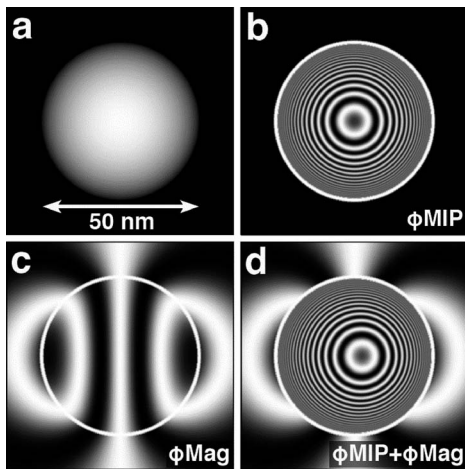


図2 加速電圧 300 keV での(a)マグネタイト球状粒子($B=0.6$ T, $V_0=17$ V)の位相変化シミュレーション。(b)平均内部ポテンシャルによる位相変化。(c)磁化による位相変化。(d)平均内部ポテンシャルと磁化による位相変化。位相増幅24倍。

と表現できる。以上のことから、試料が単相で均一な厚さでない限り、磁気構造を知るには平均内部ポテンシャルの寄与を位相像から取り除く必要がある。図2に、平均内部ポテンシャルによる位相への寄与(ϕ_{MIP})、磁化による寄与(ϕ_{Mag})、両者による寄与($\phi_{\text{MIP}} + \phi_{\text{Mag}}$)が示されている。図2(d)において、磁化の寄与によって位相縞の中心がわずかに右にずれているが、平均内部ポテンシャルの位相への影響が極めて大きい(図2(b))、図2(c)の磁化分布とは全く異なっている。この影響は粒子径が小さくなるほど顕著になる。つまり正しい磁気構造を導くには、この平均内部ポテンシャルの寄与を実験で得た位相像からいかに正確に取り除くかが鍵となる。これについてはいくつかの方法が提案されているが、大きく2つに分けることができる⁽³⁾。(i)磁的に反転させた二つの位相像の差から求める方法⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾と(ii)試料厚さ分布から平均内部ポテンシャルによる位相像、 ϕ_{MIP} を合成し、それと実験で得られた位相像の差を求める方法⁽⁶⁾である。ここでは著者らが最もよく使う「その場磁化反転法」を紹介する。

(2) 顕微鏡鏡筒内でのその場磁化反転法

この方法は、電子顕微鏡の対物電磁レンズを利用して、二つの異なる方向から磁場を印加することにより、磁化が反転した磁気構造を意図的に作るものである(図3)。具体的には、試料を傾斜させ(例えば $+30^\circ$)、対物レンズ励起によって生じる最大約 2.2 T ($= 1.8 \times 10^3$ kA/m) (加速電圧 300 keV

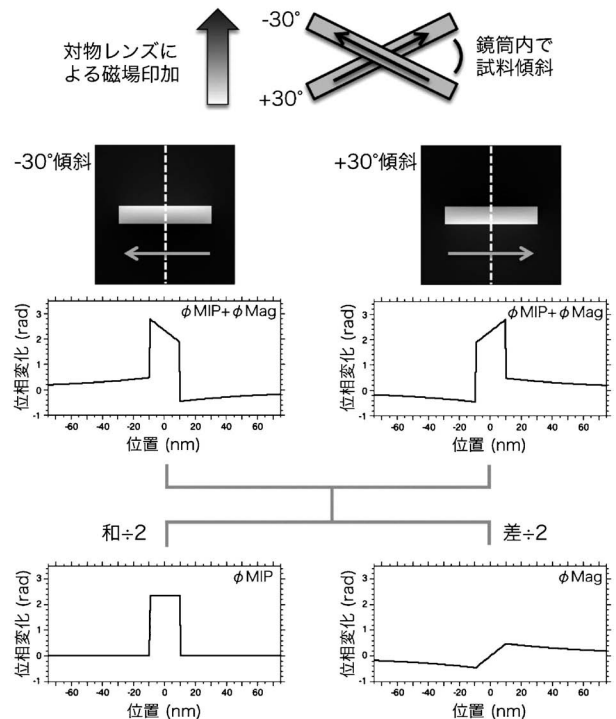


図3 その場磁化反転法。位相像はコバルト柱状粒子($20 \times 20 \times 100$ nm, $B=1.8$ T, $V_0=17.8$ V)、加速電圧 300 keV で計算された。 ϕ_{MIP} は平均内部ポテンシャル、 ϕ_{Mag} は磁化による位相変化。

時)の磁場で試料を磁化させ、そして磁場を取り除き、 0° 傾斜に戻す。このとき、試料は強磁場下からの緩和による残留磁化状態にあり、この状態でホログラムを獲得する。次に、試料を反対方向に傾斜させ(-30°)、同磁場を印加・緩和し、 0° 傾斜に戻す。このときも試料は残留磁化状態にあるのだが、反対方向に磁化している(もしくは磁化していると仮定する)。そして同視野からホログラムを獲得する。得られた二つのホログラムを再生すると、図3に示したような位相像が得られる。平均内部ポテンシャルによる位相への寄与(ϕ_{MIP})は両位相像において不変であるが、磁化による寄与(ϕ_{Mag})は正反対の符号を持つ。そして、これらの位相像の差をとることで磁化成分のみを抽出することができる。この方法は最も簡便だが、二つのホログラム間で磁化が反転しているという仮定に基づいている。例えば磁気渦構造を形成する球状磁性体や環状構造物ではこの方法は好まれない。そのような試料に対しては物理的に試料を反転することで平均内部ポテンシャルの影響を取り除いている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

(3) 電子顕微鏡の構成

磁性材料の電子線ホログラフィを行うためには、高い干渉性をもつ電子線(電界放出銃)、ローレンツレンズ、電子線を干渉させるための電子線バイプリズムが必要である(図4)。バイプリズムは金および白金で蒸着された、直径約 $1\mu\text{m}$ のガラス細線で、通常制限視野絞りの一つに置かれ、正に帯電されている。試料を通過した電子線と真空中を通過してきた電子線が、帯電しているバイプリズムによって引き寄せられて、その直下で重なり、スクリーン上に干渉縞として現れる。この干渉像がホログラムであり、これから位相情報を復元することができる。この手法の短所は、(i)視野は $1\text{--}2\mu\text{m}$ 以下であること、(ii)参照波は真空中を通過する必要があるため、観察対象は試料エッジ(図7や8参照)やナノ粒子の場合はマイクログリッド等のエッジに十分近い領域であること、(iii)TEMの性質上、磁気構造は電子線方向に沿って投影され

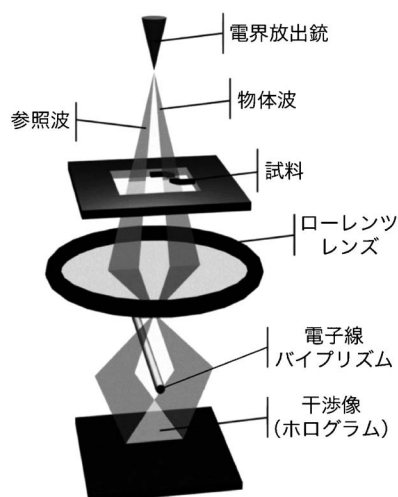


図4 電子線ホログラフィの構成。

たものであることである。しかし、二重バイプリズムの開発により、干渉縞、干渉領域、干渉縞コントラストを独立したパラメータとして扱うことができるようになり、 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 以上の領域からでもホログラムを得られるようになった⁽⁷⁾。また、谷垣ら⁽⁸⁾は試料上部にバイプリズムを導入することで、電子線が試料へ入射する前に二つに分離し、物体波と参照波を最大で $10\mu\text{m}$ 程度離すことに成功した。これにより、試料形状の影響を受けやすい試料エッジの磁気構造ではなく、バルクに近い材料内部の物性を知ることができるようになる。これら二つの成果は電子線ホログラフィの材料科学への適用を飛躍的に高めることになるだろう。(iii)については連続傾斜像を用いた三次元再構築法である電子線トモグラフィと組み合わせ、三次元磁化分布の視覚化に関する研究が活発に行われている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

(4) 二つの分解能と磁化シグナルの検出

電子線ホログラフィは、空間分解能と位相分解能(または位相検出能)の二つの分解能によって定義される。空間分解能は干渉縞の間隔で決定され、干渉縞間隔の約3倍がおおよそその空間分解能と考えてよい。磁性材料には、 $2\text{--}3\text{nm}$ の干渉縞が通常使われるので、空間分解能はおおよそ $5\text{--}10\text{nm}$ になる。位相分解能は記録媒体の性能の他に、干渉縞コントラストと電子数によって決まり、 $\delta\phi = \sqrt{2}/(\mu\sqrt{N})$ で定義される⁽¹¹⁾。 N は1ピクセルあたりの電子数、 μ は干渉縞コントラストを示す。Cooper *et al.*⁽¹¹⁾はホログラム記録時間による位相分解能への影響を調べ、1分間以上の長時間撮影時の干渉縞コントラストは短時間で記録されたものよりも若干低いが電子数が増加するため、結果として 1mrad の極めて高い位相分解能を得ている。

実際の試料からの磁化シグナルの検出は位相分解能に加え、試料の形状、サイズ、試料厚さ、磁化の大きさ・向きなど多くの因子によって決まる。例えば、十分に長い円柱状磁性体と球状磁性体を考え、 $0.03(2\pi/200)\text{rad}$ の典型的な位相分解能を持つと想定する。それらから磁化シグナルを検出するためには、円柱状コバルトの場合は直径 3.7nm 、マグネタイトの場合は直径 6.5nm が最低必要になる。実際、直径 4nm のコバルトナノワイヤーから磁化シグナルの検出に成功している⁽¹²⁾。球状コバルトになると直径 4.6nm 、マグネタイトだと直径 8.0nm となるが、球状磁性体は必ずしも磁化方向が面内方向にないことと空間分解能に近いことから格段に難しくなる。電子線ホログラフィに関する詳細な理論や位相再生法などを含む実践的手順については、Tonomura⁽¹³⁾、Dunin-Borkowski *et al.*⁽³⁾、Kasama *et al.*⁽¹⁴⁾を参照されたい。

4. マグネタイトへの電子線ホログラフィの適用

マグネタイト(Fe_3O_4)は最も古くから人類で利用されている「磁石」であり、現在観測される岩石磁気を担う主要鉱物である。また、地球磁場を感知するために体内に「コンパス」

を持っている走磁性バクテリアをはじめ、魚類、鳥類、人間を含むほ乳類にもマグネタイトはしばしば見られる⁽¹⁵⁾。そして、その興味深い磁氣的・電気特性および生体親和性から、工学から医学の幅広い分野で研究されている。ここでは、マグネタイトに対して電子線ホログラフィを適用した研究例を紹介する。

(1) 反位相境界を含むマグネタイト薄膜

MgO や Al₂O₃ 基盤上に成長させたマグネタイト薄膜は、バルクのマグネタイトと異なる磁氣的性質を示すことが知られている⁽¹⁶⁾。注目すべき特性は、通常の磁性薄膜では形状異方性から磁化は面内に配向する傾向があるが、本薄膜は大きい面外磁化成分を持つことである。そして、これらの薄膜は結晶学的欠陥である反位相境界を持ち、これが面外磁化の出現に関与していると考えられている。そこで、反位相境界と磁気微細構造の関連を電子線ホログラフィによって調べた⁽¹⁷⁾。

図5は分子線エピタキシー法によって MgO 基板上に成長させたマグネタイト(100)薄膜の暗視野像と電子線ホログラフィによって同視野から測定された残留磁気図を示している。暗視野像において反位相境界は帯状の暗いコントラストとして現れている(図5(a))。実験はおおむね上述したその場磁化反転法に従うのだが、磁場に対する磁気構造の応答を調べるために以下の方法で行った。試料を+30°(-30°)に傾斜させ、一方向に磁氣的に飽和させた後、印加磁場を 0 kA/m にした。次に、試料を反対方向である-30°(+30°)に傾斜させ、任意の磁場(図5fの場合+15.3 kA/m)を印加後、磁場を切り、0°傾斜に戻して、残留磁化状態でホログラムを記録した。異なる残留磁化状態で合計18枚のホログラムを獲得した。試料は単一相で厚さが均一であることから平均内部ポテンシャルの影響は無視した。

図5(e)-(g)は外部磁場による磁化微細構造の変化を示している。各図の右側に示しているように、任意の磁場は図の下方向に印加され、図5(e)から(g)に向かって印加磁場が大きくなる。図5(e)では多少のゆらぎはあるものの、基本的には磁化は上向きである。+15.3 kA/m の磁場印加後、上向き磁化の一部(中央右の青色)が時計回りに回転し右向きになり、中央左には下向き成分(黄色)が現れている(図5(f))。各磁気ドメインの磁化方向は不規則で、残留磁化状態は全体として「磁化ゼロ」状態になっており、このときの印加磁場の大きさが保磁力とほぼ一致する。さらに磁場を加えることで下向き成分が優勢になる(図5(g))。図5(e)-(g)に示したような、異なる外部磁場によって磁化された試料のホログラムから平均磁束密度を求め、プロットしたものが図5(d)の残留磁化ヒステリシス曲線である。この曲線はバルク磁気測定で得られる磁化ヒステリシス曲線と比較され、ヒステリシス曲線に沿ってどのように内部磁気構造が発現・変化・消滅していくか「見る」ことができる⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾。

位相は面内磁気成分により変化することから、ここで磁束密度 B を一定と仮定すると、測定された磁束密度強度は面

外方向の磁化成分の関数となる。図5(b)と(c)は-40.8 kA/m の磁場印加後の残留磁気図および面外磁化成分図である。面外成分図において、低温度色ほど磁化が面外(薄膜表面に対して垂直方向)に配向している。通常磁性薄膜の磁化はほぼ面内にあるため面外磁化成分図は一様なコントラストを示す。それとは対照的に、本薄膜は極めて稀な短周期のコントラスト変化を示している。強い面外成分を持つ部分は反位相境界の分布とほぼ一致しており、反位相境界を介して反強磁性的カップリングが存在していることを示唆している。

(2) Verwey 転移におけるマグネタイト磁気構造

マグネタイトが約 120 K で一次相転移をすることが1930年代に Verwey⁽¹⁸⁾によって発見されて以来、多くの研究がなされている⁽¹⁹⁾。その一つの理由は、Verwey 転移によって磁気・電気的特性が著しく変化することにある。転移温度以下では、立方晶のマグネタイトは[111]方向に変形することで単斜晶系になり、結晶磁気異方性は一桁以上増加し、磁化容易軸は立方晶[111]から単斜晶系[001]に変化する⁽²⁰⁾。そこで、Verwey 転移によって発現するナノスケール磁化特性を電子線ホログラフィによって調べた。特に多磁区構造を持つマグネタイトにおいて、特異な磁気特性は単斜晶系化することで生じる強弾性ドメイン壁が関係していると推測されていたため⁽²¹⁾、強弾性ドメイン壁とフェリ磁性ドメイン壁の相互作用に注目した。実験には液体窒素冷却 TEM 試料ホルダーが使われた。

(a) 単磁区構造

図6(a)に走磁性バクテリアから分離された、わずかに[111]方向に伸長した直径 50 nm のマグネタイト粒子の高分解能 TEM 像を示す。本粒子は欠陥を持たない単結晶であり、明瞭な結晶面を保持している(図6(b))。図6(c)と(d)は室温と 90 K で獲得された残留磁気図で、典型的な単磁区構造を示している。平均内部ポテンシャルの影響はその場磁化反転法によって取り除かれた。図6(e)と(f)は粒子の中央付近から得られた、磁化に対して垂直方向の位相変化プロファイルを示している。最大値と最小値の位相差は磁化面外成分量に関係している。de Graef *et al.*⁽²²⁾によって導かれた、半径 a を持つ球状磁性体からの位相変化に関する理論式を用い、最小二乗法によるフィッティングによって磁束密度 B を求めた。室温において、本粒子は0.6(±0.12) T の磁束密度を持ち、これは磁化が面内にあることを明示している(図6(e))。そして磁化方向は立方晶[111]から面内で約20度ずれた[121]と決定され、これはまた粒子の長軸方向に一致している。90 K では0.46(±0.09) T であり、これは磁化が表面から約40度面外に配向していることを表している。そして、図6(d)との比較により磁化方向は立方晶<100>に一致し、単斜晶系マグネタイトで予期されていた磁化容易軸[001]と解釈できる。このように単磁区マグネタイトは、室温では形状磁気異方性が、Verwey 転移以下では結晶磁気異方性が支配的な因子になることがわかる。

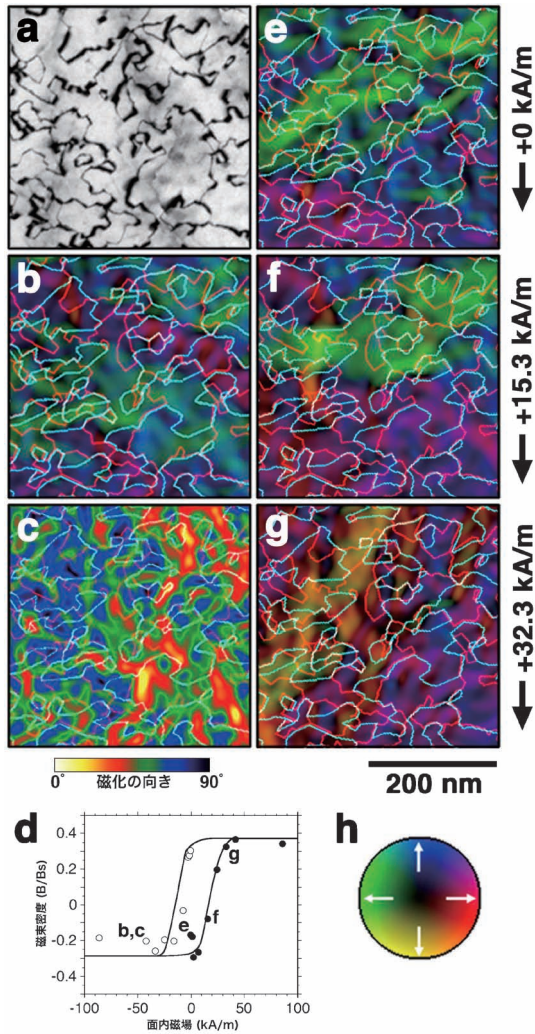


図5 マグネタイト(100)薄膜. (a)220反射による暗視野像. 各磁気図には220反射(水色)と131反射(赤色)暗視野像によって測定された反位相境界が描かれている. (b), (c), (e)-(g)任意の磁場印加後の残留磁気図. +は下方向に, -は上方向に任意の磁場が印加された. (b), (c) -40.8 kA/m. (e) +0 kA/m. (f) +15.3 kA/m. (g) +32.3 kA/m. (b), (e)-(g)において色は(h)に示された磁化の向きに従う. (c) (b)の面外磁化成分図. 面外方向への磁化の向きは図直下のカラースケールによって表される. (d)残留磁化ヒステリシス曲線. 図中のアルファベットは磁気図に一致する.

(b) 多磁区構造

図7は10-30 μmの粒子径を持つ合成マグネタイトの明視野像および同視野から得られた残留磁気図を示す. TEM試料は約30 μmの厚さに機械研磨後, Arイオンミリングによって作成された. 室温では, 磁化は試料エッジに沿って比較的緩やかにその方向を変え, 局所的に渦巻き状の磁気ドメインを形成する(図7(b)). Verwey転移以下では, 複雑な磁気構造を形成し, 磁気ドメインは180°磁壁によって100-500 nmの大きさに分離される. これは単斜晶系[001]方向への

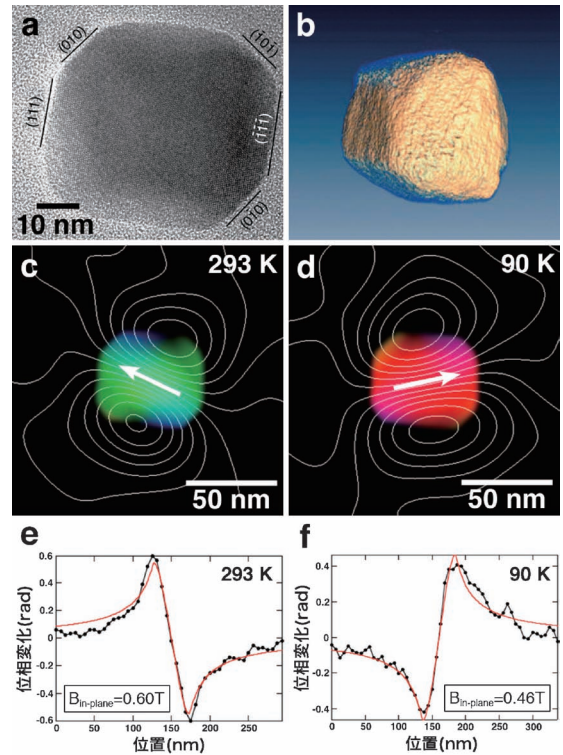


図6 単磁区マグネタイト粒子. (a)高分解能TEM像. (b)電子線トモグラフィによる三次元構築像. (c)293 Kでの残留磁気図. (d)90 Kでの残留磁気図. 矢印は磁化方向を示す. (e), (f)293 Kと90 Kで得られた残留磁化の垂直方向への位相変化(黒点を持つ実線)と最小二乗法によって計算された近似曲線(赤実線).

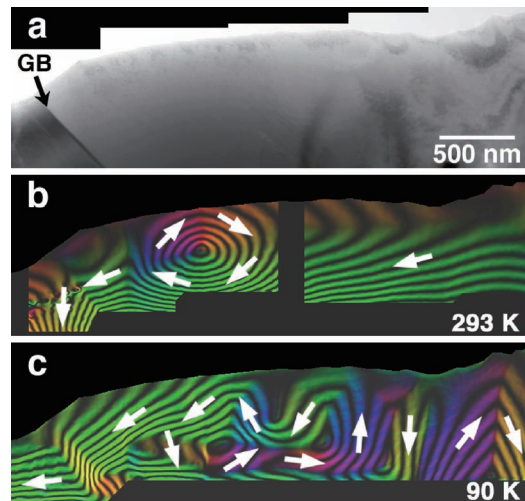


図7 多磁区マグネタイト. (a)明視野像. (b)293 Kでの残留磁気図. (c)90 Kでの残留磁気図. GBは粒界. 位相増幅1倍.

強い一軸結晶磁気異方性に起因している⁽²⁰⁾. 試料エッジでは静磁気エネルギーを減少させるために, 磁化はエッジに対して平行になり, 90°磁壁からなるエンドドメインを形成している. これは, 一軸結晶磁気異方性に反する結果にも見え

るが、薄膜化された TEM 試料において特有に見られる現象かもしれない。

Verwey 転移以下に発現する磁気構造はいくつかに分類できるが⁽²³⁾⁽²⁴⁾、ここでは最も特徴的な磁気構造、明視野像では見えない、ナノスケールで発達した強弾性ドメイン壁(以下、双晶壁とする)が関与したものを紹介する。

図 8 (b)は、転移温度以下で双晶壁からの歪みコントラストが観察されない領域(図 8(a))から記録された残留磁気図を示す。各磁気ドメインの磁化方向は双晶壁に対して約 45°で配向している。転移温度以下で異なる外部磁場を加えても、磁壁は常に同じ場所に現れることから、磁壁は双晶壁に強く固定されていることを示唆している。さらに双晶壁の存在を仮定し、磁気位相シミュレーション⁽²⁵⁾を行った。各単斜晶系ドメインの c 軸は電子線回折によって推定され、図 8(c)中にそれらが示されている。計算された磁気構造は磁化の方向および強さ共に観察結果をよく再現している(図

8(c))。

磁化方向のわずかな違いは、計算には考慮されてなかった双晶壁からの漏れ磁場の影響が考えられる。以上のように、ナノスケールで発達した双晶壁による磁気ドメインの形成および固定はマグネタイトの特異な低温磁気特性に大きく関与していると考えられる。

5. おわりに

本解説では、電子線ホログラフィによるナノスケール磁場の直接観察のための原理および実践的手法を記述し、いくつかの応用例を紹介した。鏡筒内で外部磁場や温度、電圧などの外的因子を変化させ磁気応答を調べることは、機能性材料の設計において有用であり、「反応を見る」その場観察はより活発になるだろう。著者らも電圧印加型 TEM 試料ホルダーを開発し⁽²⁶⁾、電流による磁壁の移動など、磁場と電場の相互作用の研究を進めている⁽²⁷⁾。最近、高い量子検出効率(DQE)と解像度(MTF)および速い信号読み出しを可能にした電子直接検出カメラが開発されている⁽²⁸⁾。このカメラの使用により飛躍的に位相分解能が向上することが報告されており⁽²⁹⁾、従来の記録媒体では捉えられなかった静的・動的現象を追跡できる可能性を持っている。

今回のテーマ外ではあるが、電子線ホログラフィは、例えば半導体ナノワイヤ内の pn 接合ポテンシャル測定⁽³⁰⁾といった、他の手法では得られないドーパント元素によって形成される内蔵ポテンシャルの定量測定に使われている。また、新手法である暗視野電子線ホログラフィは、比較的広い領域($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)と高い感度(10^{-3} - 10^{-4})⁽³¹⁾で物質内部の歪みを定量的に計測することができることから注目されている⁽³²⁾。試料形状に多少の制限はあるが、今回述べた電子線ホログラフィの構成で実施することができ、試料作成次第で、電場・磁場・歪み場を同一視野から調べることが可能である。そして従来の結晶学的・組成的研究や試料ホルダーなどの使用による外的刺激と組み合わせることによって、非常に強力な分析ツールになることが期待される。材料設計・開発における TEM の役割はこれまで以上に重要になるだろう。

本研究は Marco Beleggia 博士, Rafal Dunin-Borkowski 教授, Richard Harrison 博士, Mihály Pósfai 教授との共同研究の成果である。本解説への執筆の機会を与えてくださった本間智之博士と編集委員の方々に感謝の意を表す。

文 献

- (1) R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 096101.
- (2) T. Kasama, P. Barpanda, R. E. Dunin-Borkowski, S. B. Newcomb, M. R. McCartney, F. J. Castano and C. A. Ross: J. Appl. Phys., **98**(2005), 013903.
- (3) R. E. Dunin-Borkowski, T. Kasama, A. Wei, S. L. Tripp, M. J. Hytch, E. Snoeck, R. J. Harrison and A. Putnis: Microsc. Res. Tech., **64**(2004), 390-402.

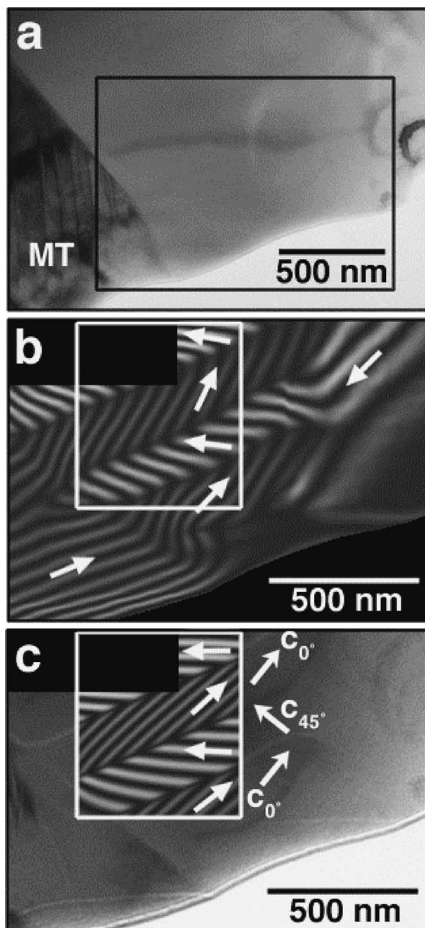


図 8 90 K で得られた明視野像。単斜晶系化に起因する双晶(MT)が観察されている。(b)(a)の黒枠で示された領域の残留磁気図。(c)磁気位相シミュレーション(白枠内)。 $B=0.6 \text{ T}$, $V_0=17 \text{ V}$, 各双晶領域幅=165 nm, 110-170 nm の試料厚変化を持つくさび形状が計算に使われた。 c_0 は c 軸が面内に、 c_{45} は表面から 45° 面外に配向している。位相増幅 1 倍。

高炉スラグを再利用した 機能性材料の合成とその応用

桑原 泰隆*

1. はじめに

鉄鋼スラグは鉄の製錬過程で母岩の鉱物成分や融剤として加えられる石灰石が熔融・結合してできる副生成物である。鉄鋼スラグは生成過程の違いにより高炉スラグと製鋼スラグに大別される。2014(平成26)年度における鉄鋼スラグの国内生産量は4000万トン余に及び、そのうち高炉スラグが2518万トン、製鋼スラグが1508万トンである⁽¹⁾。鉄鋼スラグはそのままでは処理費用が嵩むため、古くからその有効利用法が模索されてきた。特徴的な化学組成や比重の高さから、現在その多くはセメント、コンクリート、道路用路盤材、埋立て材など広く土木建築用材料として用いられている他、稲の生育に有効なケイカル肥料としても利用されている⁽¹⁾。しかしながら、生産量は微増傾向にあり、公共事業の縮小化、環境基準の厳格化などの問題から、鉄鋼スラグの新たな利用法の開拓が求められている。このような背景から近年、鉄鋼スラグを再資源化・高付加価値化するためのプロセス開発が行われている。例えば、成型したスラグを高圧のCO₂と反応させることによって炭酸固化体を製造し、これを藻場造成材として海洋に浸漬させることで大量のCO₂を固定化すると同時に海洋環境を改善する技術が確立されつつある⁽²⁾。水熱プロセスによりスラグから製造した水熱固化体は断熱・蓄熱材として利用することができる⁽³⁾。これらはそれぞれ、鉄鋼スラグの持つ塩基性や発泡性を巧みに利用している。

鉄鋼スラグはCaO, SiO₂を主成分とする多成分系の酸化物である。例えば、高炉スラグは主成分としてCaO, SiO₂, Al₂O₃, MgOの他、Fe, Ti, Mnなどの微量の遷移金属元素の

酸化物を含んでいる。スラグの組成は一見複雑ではあるが特徴ある化学組成を有しており、化学的なプロセスによりこれら有価成分を再構成することで高付加価値材料へ転換されうる可能性を秘めている。筆者らはこれまでに、化学分野で用いられる無機合成手法を高炉スラグに適用し、付加価値機能性材料へと変換するプロセスを開発してきた。本稿では筆者らの一連の研究のうち、高炉スラグを原料としたハイドロキシアパタイト(HAP)-ゼオライト混合体⁽⁴⁾⁽⁵⁾および層状複水酸化物⁽⁶⁾⁽⁷⁾への変換プロセスの概要と、環境調和型材料としての応用に関する研究結果について紹介する。

2. 高炉スラグを原料としたHAP-ゼオライト混合体の合成

高炉スラグに含まれる成分のうちSiO₂, Al₂O₃成分は、ゼオライトの構成成分と一致する。ゼオライトは規則的なマイクロ細孔構造を有するアルミノシリケート材料(M_n[Si_mAl_nO_{2(m+n)}] \cdot xH₂O(Mはアルカリ金属などの陽イオン))であり、その優れた吸着能、イオン交換能、分子ふるい能から、分離吸着剤、水質・大気浄化用吸着材、石油精製触媒など工業的に幅広く利用されている。高炉スラグからゼオライトへの転換については古くから多数報告例がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。スラグのケイ酸ネットワークの解重合とゼオライトの結晶化を促進するため、アルカリ水溶液中、高温高圧下での水熱プロセスが一般に用いられるが、高炉スラグに多量に含まれるCaO成分(40重量%程度)がゼオライトの核生成を妨げるため、事前の酸処理によるCaO成分の除去が必須とされてきた⁽⁸⁾。しかしながら、酸処理によりMgO, Al₂O₃成分も同時に除去されてしまうため、スラグ含有成分を有効に利用することは

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻; 助教(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
Fabrication of Functional Materials Utilizing Blast Furnace Slag and Its Applications; Yasutaka Kuwahara (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
Keywords: blast furnace slag, material recycling, functional materials, zeolite, layered double hydroxide
2016年2月22日受理[doi:10.2320/materia.55.336]

できなかった。これに対し筆者らは、Ca と反応性の高いリン酸を用いることで、温和な条件下で高炉スラグからハイドロキシアパタイト (HAP) とゼオライトを同時に合成できることを見出した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本プロセスは、(1)高炉スラグをリン酸水溶液で溶解させると共に HAP 前駆体を生成させる工程、(2)水酸化ナトリウム水溶液を加え HAP を結晶化させる工程、(3)363 K 付近で熟成しゼオライトを結晶化させる工程から成る。即ち、ゼオライトの核成長を妨げる CaO 成分を HAP として析出沈殿させることで母液中から除去してしまおうという発想である。この時加えるリン酸と水酸化ナトリウムの量は、それぞれ HAP の化学量論比 (Ca/P=1.67)、およびフォーサイト (FAU) 型ゼオライトの最適な合成条件 (Na/Al=10) となるように調整した。

図 1 に合成過程における生成物の粉末 X 線回折 (XRD) パターンの変化を示す。高炉スラグをリン酸水溶液で溶解することで、HAP 前駆体であるリン酸水素カルシウム水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成した。ここに水酸化ナトリウム水溶液を加えることで溶液 pH が上昇し、添加後 6–12 h 程度で HAP が結晶化した。その後 FAU 型ゼオライトが生成し、48 h 熟成することで結晶性の高い FAU 型ゼオライトが得られた。このような逐次的結晶化過程は、HAP 生成によって反応液中の Ca^{2+} (および Mg^{2+}) イオン濃度が低下した後、ゼオライトの核生成が引き起こされたためだと考えられる。

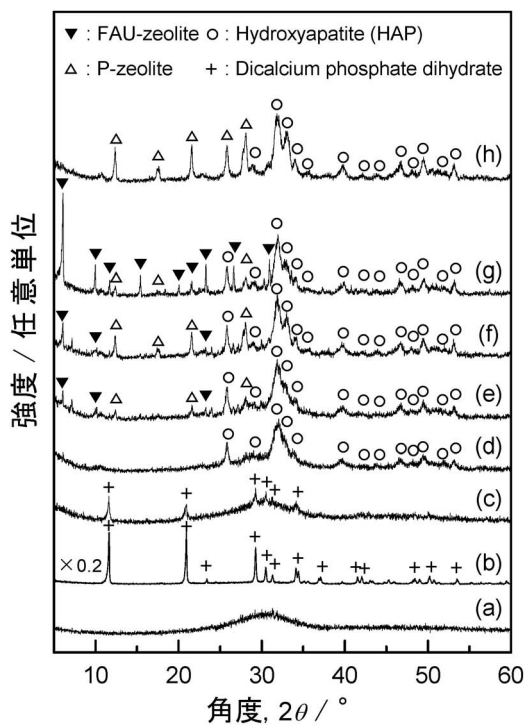


図 1 高炉スラグを原料とした HAP-ゼオライト混合体合成過程における XRD パターンの変化：(a) 高炉スラグ、(b)リン酸添加後、水酸化ナトリウム添加後(c) 0 h、(d) 6 h、(e) 12 h、(f) 24 h、(g) 48 h、(h) 72 h⁽⁵⁾。

48 h 熟成後に得られた生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、図 2 に示すような無定形の HAP 粒子と八面体の FAU 型ゼオライト結晶が確認された。元素分析の結果、 $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P} = 1.67$ の Mg 置換型 HAP と、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4$ の FAU 型ゼオライトがおおよそ 68 : 32 の重量比で混合していることが明らかとなった。窒素吸脱着測定から、ゼオライトのマイクロ細孔構造に由来する高表面積 ($194 \text{ m}^2/\text{g}$) を有することも確認された。

このような合成プロセスでは、しばしば原料である高炉スラグの化学組成の均質性が問題とされる。高炉スラグの化学組成は鉄鉱石の産地や各製鉄所により異なるが、前記の出発原料比となるようにリン酸添加量を調整すれば同品質の混合体を得ることができる。本合成プロセスは不要成分の除去や分離を必要としないためスラグ成分の回収率が良く、実際、高炉スラグ 10 g から HAP-ゼオライト混合体 10.4 g を得ることができた。これは高炉スラグの金属成分の 85% 以上を再利用できた計算になる。また、高温高圧の反応条件を必要としないため大量合成にも容易に適用可能なことも本手法的特徴の一つである。鉄鋼産業で大量に副生する高炉スラグを安価な代替原料として利用すれば、低コストでゼオライトを合成することが可能である。

ゼオライト、HAP はそれぞれ、揮発性有機物、脂肪酸の吸着に優れた吸着材として利用されていることから、高炉スラグから合成した HAP-ゼオライト混合体の吸着特性をトルエンおよびオレイン酸の吸着試験により評価した (図 3)。トルエンに対しては市販の FAU 型ゼオライトの 45% の吸着量を示し、オレインに対しては市販の HAP の 80% の吸着量を示した。これらは混合体に含まれるゼオライトおよび HAP の含有率とほぼ一致しており、得られた混合体が両物質の吸着特性を持ち合わせていることが確認された。また、空気中のアセトアルデヒドや水中の蛋白質に対しても同様に優れた吸着能を示した。ゼオライトの陽イオン交換能を利用すれば、水中の重金属イオン除去にも応用可能であり、汎用性の高い環境保全用吸着材としての利用が期待できる。

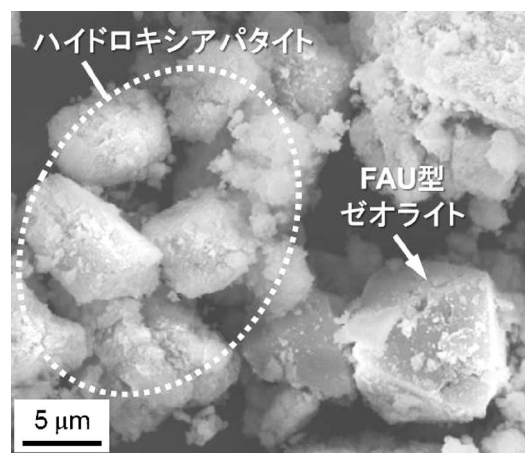


図 2 高炉スラグから合成した HAP-ゼオライト混合体の SEM 像⁽⁵⁾。

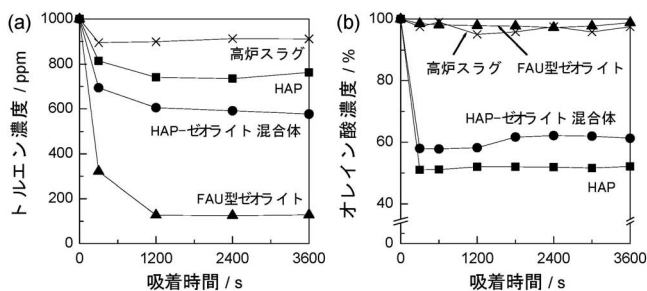


図3 高炉スラグから合成したHAP-ゼオライト混合体の吸着試験結果：(a)トルエン(1000 ppm)，(b)オレイン酸(2.4 mol/m³ in *n*-hexane)⁽⁵⁾。

3. 高炉スラグを原料とした層状複水酸化物の合成

高炉スラグには二価(Ca²⁺, Mg²⁺)および三価(Al³⁺)の金属成分が50重量%以上の比で含まれる。これら金属成分をナノレベルで積層させることで、層状複水酸化物(Layered double hydroxide)を合成することができる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。高炉スラグを原料とした層状複水酸化物の合成は、(1)塩酸による溶解・金属成分の抽出、(2)加熱・濾過によるSiO₂成分の分離、(3)水酸化ナトリウム添加による金属成分の析出、(4)制御されたpHおよび温度条件下での結晶化を経るプロセスにより達成した。合成方法の詳細については筆者らの論文を参考にされたい⁽⁶⁾⁽⁷⁾。373 K, pH 11.5で結晶化させたときに得られる生成物のXRDパターンを図4に示す。生成物は結晶学的にハイドロカルマイトと呼ばれるCa-Al-Cl系層状複水酸化物(Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O)であることが確かめられた。Ca, Al, Clに加え、スラグ成分に由来するMg, Fe, Mn, Tiなども検出されたが、不純物相は確認されなかった。これら微量元素は水酸化物層を形成する金属水酸化物八面体中心に置換して取り込まれているものと考えられる。最適合成条件では、10 gの高炉スラグから、6.2 gの層状複水酸化物(および3.7 gのシリカゲル)が得られ、85%以上の金属成分が固体として回収できたことになる。

層状複水酸化物は、陰イオン吸着・交換能に加え、固体塩基性、構造内への異種金属元素の組み込みなど興味深い性質を有する機能性無機材料であり、これら諸性質を利用した触媒反応やナノスケールでの触媒設計が近年活発に研究されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。そこで、高炉スラグから合成した層状複水酸化物を種々の触媒反応に適用し、触媒としての機能性を調査した。例えば、典型的な塩基触媒反応であるクネフェナーゲル縮合反応やエステル交換反応に良好な活性を示すことが見出された(図5)。これらは層状複水酸化物の水酸基に由来するブレンステッド塩基に基づく触媒作用であり、高炉スラグはこのような触媒作用は示さない。純製品と比較すると反応速度の点ではやや劣るものの、高炉スラグから合成した層状複水酸化物が固体塩基触媒として機能することが確かめられた⁽¹²⁾。

鉄鋼プロセスにおいては、融剤としての石灰石の使用と石灰炭やコークスといった炭材による鉄鉱石の還元が伴うことか

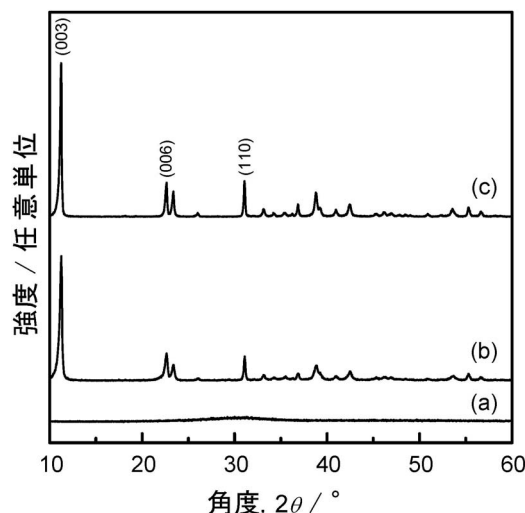


図4 (a)高炉スラグ、(b)高炉スラグを原料として合成した層状複水酸化物および(c)ハイドロカルマイト(純製品)のXRDパターン⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

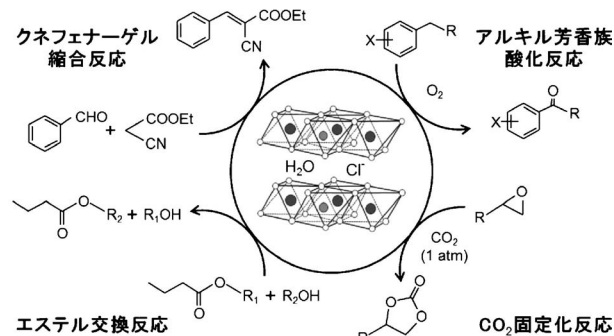


図5 高炉スラグから合成した層状複水酸化物の触媒反応への応用例。

ら大量の二酸化炭素(CO₂)の排出が避けられない。CO₂は地球温暖化の原因物質として広く認知され、鉄鋼産業においてもCO₂排出量を削減するための様々な技術開発が行われている。アミン吸着法は広く普及しているCO₂回収技術の一つであるが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、CO₂を化学原料として有機化合物中に固定することができれば環境に調和した化学反応プロセスを構築できる。そこで、CO₂固定化反応の一つであるエポキシド化合物とCO₂の環化付加反応にスラグから合成した層状複水酸化物を適用した⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。373 K, 0.1 MPaという比較的温和な条件でも反応は効率よく進行し、エポキシドから対応する環状カーボネートを90%以上の収率で得ることができた。興味深いことに、スラグから合成した層状複水酸化物は不純物を含まない層状複水酸化物に比べ高い触媒活性を示した。CO₂をプローブガスに用いた昇温脱離測定(CO₂-TPD)の結果、活性向上の要因はFeやMnなどのスラグ由来元素が固体表面の塩基性を強めたためだと推察された。この反応で得られる環状カーボネートは高強度を有するポリカーボネート樹脂の原料となる。本反応のみによって大量の

CO₂を固定化することは現実的ではないが、その他のCO₂を化学原料とする有機合成反応についても幅広く検討することで、総じて大量に排出されるCO₂を有効利用し地球環境に配慮した触媒プロセスが実現できるものと考えている。その他にも、酸素を酸化剤とした酸化反応⁽¹²⁾やバイオディーゼル燃料の合成反応⁽¹⁶⁾にも特異な触媒活性を示すことが明らかになっている。今後、適用可能な触媒反応を更に開拓できれば、既存触媒の安価な代替物として利用できる可能性がある。

4. リン吸着・再資源化への応用

最近の研究から、高炉スラグから合成された層状複水酸化物が水中のリンに対して優れた吸着特性を発揮することがわかってきた。リンは生物の生命活動の維持や食糧の生産に欠くことのできない極めて重要な元素であるが、世界のリン鉱石資源は今後90～130年程度で枯渇すると予測されている⁽¹⁷⁾。我が国は国内で使用するリン鉱石資源の全量を中国、モロッコなど海外からの輸入に頼っているため、資源の乏しい我が国にとってリン資源の安定的な確保は喫緊の課題である。リンは『希少資源』であるとともに『環境負荷物質』としての側面も持っている。環境中に分散して存在するリンは湖や沿岸部などの水系の富栄養化を引き起こし、赤潮やアオコなどの環境問題に繋がる。このため、下水などの排水処理施設におけるリン除去率の向上が求められている。排水・下水中のリンを効率的に回収・再資源化できれば、水系の富栄養化を防止できるだけでなく、国内でのリンの循環を生み出し、究極的にはリン鉱石資源の海外依存度を低減することにも繋がる⁽¹⁸⁾。

筆者らはこのような背景から、高炉スラグから合成した層状複水酸化物を安価な吸着材として用い、排水中に含まれるリン吸着への応用を試みた⁽¹⁹⁾。リン酸イオンを含むモデル溶液に高炉スラグから合成した層状複水酸化物を加えた場合のリン酸イオン吸着曲線を図6に示す。吸着開始後2時間程度で素早いリン吸着挙動を示した。24時間吸着後のリン吸着量は92 P-mg/gに達し、原料である高炉スラグのリン吸着量(0.7 P-mg/g)の130倍近い吸着量を示した。様々な条件での吸着実験および化学分析の結果、優れたリン酸イオン吸着能は水酸化物層中に取り込まれたCa²⁺イオンのリンとの高い親和性と、Caと化学量論比で層間に挿入された塩化物イオン(Cl⁻)の陰イオン交換作用により発現するものと推察された。リン吸着後の吸着材はリン・カルシウム・マグネシウムなどの植生の生育に必要な元素を豊富に含んでおり、化学肥料としてのポテンシャルを有する。吸着材は特にアルカリ水溶液中でも安定したリン吸着性能を示したことから、下水処理施設での下水汚泥の脱着液に高炉スラグから合成した層状複水酸化物を投入してリンを吸着させ、回収後そのまま副産リン酸肥料として農業分野で再利用することで、経済性に見合ったリンの回収・再資源化技術になりうると考えている。

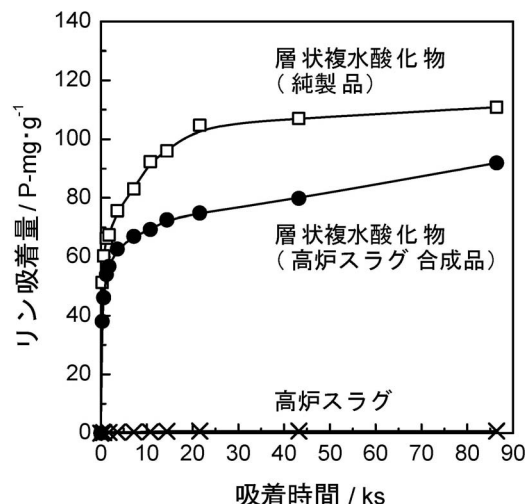


図6 高炉スラグから合成した層状複水酸化物による水中のリン酸イオン吸着曲線；吸着材(100 mg)，リン水溶液(4 mol/m³)，298 K，初期pH⁽¹⁹⁾。

5. 結 言

高炉スラグは複雑な化学組成を有しているが、各含有金属成分の特徴を最大限に引き出す様にプロセスをデザインすることで、付加価値の高い機能性材料へと変換することができる。今後は触媒分野で注目されている環境浄化や資源エネルギー変換への応用に向け、高炉スラグから合成した材料の機能の開拓を行っていく予定である⁽²⁰⁾。このような研究は高まりつつある天然資源枯渇への懸念を背景に、近年更なる注目を集めている。本稿で紹介したような物質変換プロセスは他の金属製錬プロセスで副生する種々のスラグへも適用可能であると考えられる。各々のスラグに含まれる有価金属元素の化学的特性を巧みに利用することで、これまででないユニークかつ高機能な材料が安価に合成可能になるかもしれない。これらの研究が、資源循環型社会の構築に向けた取り組みを加速させ、将来的に資源問題・環境問題克服の一助となることを期待する。

本研究は、科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究)、鉄鋼研究振興助成、鉄鋼環境基金、JFE21世紀財団の支援を受けて実施されました。また、実験の遂行には大阪大学大学院工学研究科の山下弘巳教授、森浩亮准教授、大道徹太郎技術職員の多大な協力を賜りました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) 鉄鋼スラグ協会，鉄鋼スラグ統計年報；<http://www.slg.jp>。
- (2) 福原 実，高橋達人：まてりあ，**39**(2000)，594-596。
- (3) 田中敏宏，吉川 健，平井信充：ふえらむ，**14**(2009)，353-359。
- (4) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: Chem. Lett., **38**(2009)，626-627。
- (5) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem., **19**(2009)，7263-7272。

- (6) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: *J. Mater. Chem.*, **20**(2010), 5052–5062.
- (7) Y. Kuwahara and H. Yamashita: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1531–1537.
- (8) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, I. Katayama and H. Yamashita: *J. Mater. Sci.*, **43**(2008), 2407–2410.
- (9) Y. Sugano, R. Sahara, T. Murakami, T. Narushima, Y. Iguchi and C. Ouchi: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 937–945.
- (10) K. Kaneda, K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki and K. Ebitani: *Catal. Surv. Jpn.*, **4**(2000), 31–38.
- (11) D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux and G. Busca: *Chem. Eur. J.*, **15**(2009), 3920–3935.
- (12) Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: *ChemSusChem*, **5**(2012), 1523–1532.
- (13) Y. Kuwahara, D.-Y. Kang, J. Copeland, N. A. Brunelli, S. A. Didas, P. Bollini, C. Sievers, T. Kamegawa, H. Yamashita and C. W. Jones: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(2012), 10757–10760.
- (14) Y. Kuwahara, D.-Y. Kang, J. Copeland, P. Bollini, C. Sievers, T. Kamegawa, H. Yamashita and C. W. Jones: *Chem. Eur. J.*, **18**(2012), 16649–16664.
- (15) Y. Kuwahara and H. Yamashita: *J. CO₂ Util.*, **1**(2013), 50–59.
- (16) Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: *Catal. Sci. Technol.*, **2**(2012), 1842–1851.
- (17) N. Gilbert: *Nature*, **461**(2009), 716–718.
- (18) 黒田章夫, 滝口 昇, 加藤純一, 大竹久夫 : *J. Environ. Biotechnol.* (環境バイオテクノロジー学会誌), **4**(2005), 87–94.
- (19) Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani and H. Yamashita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**(2016), 472–480.
- (20) Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani and H. Yamashita: *J. Mater. Chem. A*, **1**(2013), 7199–7210.



桑原泰隆

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2011年3月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程
 修了
 2011年6月 ジョージア工科大学 School of Chemical
 & Biomolecular Engineering ポスドク研
 究員
 2012年4月 産業技術総合研究所環境化学技術研究部
 門研究員
 2014年4月 現職
 専門分野：材料化学, 触媒化学, 多孔性材料
 ◎効率的エネルギー資源変換を目指した機能集積型ナ
 ノ触媒・機能性ナノ材料の開発に従事.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

本 会 記 事

会 告	2016年秋期(第159回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて	341
	第14回 World Materials Day Award 募集	342
	2016年秋期講演大会機器・書籍・カタログ展示会出展募集	
	および大会プログラム広告, DVD ジャケット広告募集	343
	2016年秋期講演大会託児室設置のご案内	343
	2017年春期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集	344
	「研究会」新規・更新申請募集	344
	研究集会	346
	金属学会シンポジウム	347
掲示板		347
新入会員		352
会誌・欧文誌 7号目次		350
追悼		352
次号予告		352
行事カレンダー		353

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/>

- ・ご連絡先住所変更等の手続きは、本会ホームページ [\[会員マイページ\]](#) からできます。
- ・投稿規程, 刊行案内, 入会申込は, ホームページをご利用下さい。
- ・オンラインジャーナルの発行や行事のご案内等の本会からのお知らせ mail の受信をご希望される方は, [\[会員マイページ\]](#) → [\[会員情報の変更届\]](#) にて手続きして下さい。

- ・会告原稿締切: 毎月1日, 翌月号掲載です。
- ・掲示板は, ホームページにも掲載しております。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2016年秋期(第159回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期: 2016年9月21日(水)～9月23日(金)

会 場: 大阪大学豊中キャンパス(〒560-8531 豊中市待兼山町 1-1)

懇親会: 2016年9月21日(水) 18:30～20:30

懇親会会場: 阪急エキスポパーク

大会参加予約申込締切: 2016年8月19日(金)

参加申し込みは, すべてインターネット申込となります。詳細は, 下記申込要領をご覧ください。

参加申込要領

[インターネットによる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> 6月13日(月)13:00～8月19日(金)17:00

大会参加申込み URL <http://www.jim.or.jp/convention/2016autumn/>

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, 決済完了後に申込画面から各自印刷下さい(WEB画面: 講演大会 Mypage よりダウンロード)。

8月20日以降は当日申込となりますので会場受付にて直接お申込下さい。

◆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, ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

予約申込締切日	申込および入金期日: 8月19日(金)	
	会員資格	当日申込 (大会会場受付・現金払いのみ)
	予約申込 (インターネット申込・事前支払い)	
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

・お支払後の取消は, ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

* [\[学生員\]](#): 会員種別に相違がある場合, 事前に会員種別の変更手続きを行ってから, 講演大会参加をお申込下さい。

◆懇親会費(消費税込み)

予約申込締切日	申込および入金期日：8月19日(金)	
	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)
一般	8,000円	10,000円
同伴者(ご夫人またはご主人)	5,000円	5,000円

・お支払後の取消は、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。入金後のご返金はいたしかねます。
8月19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

件名を「2016年秋期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」とし、①申込者氏名②会員資格(会員番号も併記)③申込数④住所をご記入の上、
E-mail: ordering@jim.or.jp 宛にお申込み下さい。9月7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・問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 講演大会係 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: annualm@jim.or.jp

第14回 World Materials Day Award 募集

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、国際連携活動の一環として、材料系分野のプレゼンス向上のため World Materials Day を制定し(毎年11月の最初の水曜日)、この日に世界同時に、「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ております。本年は、11月2日(水)に顕彰いたします。

募集要項

1. 対象となる活動：次の3部門で募集します。

第1部門：社会における材料の重要性を示すホームページ

第2部門：学園祭やキャンパスオープンデー等での該当する展示物、作品等

第3部門：その他(材料教育プロジェクト、青少年対象の材料実験等)

2. 応募資格者

日本在住の学部学生、修士課程大学院生(グループも可)。

3. 展示方法

日本金属学会秋期講演大会(2016年9月21日～23日、大阪大学)において、応募作品を展示する。

- ・展示場への作品の搬入および搬出は応募者が行う。
- ・展示パネルと電源は準備しますがそれ以外の備品などは応募者各自が準備すること。

4. 審査方法

- ・展示場で応募作品の発表を審査する。
- ・審査の観点：材料啓発活動への寄与度、内容の新鮮さ、表現力、意欲などの個別項目を5点法で採点し総合点で審査する。

5. 授賞

- ① World Materials Day Award：最優秀作品各1名(または1グループ)
賞状と副賞5万円
授賞作品は TMS 年次大会における展示のため英語翻訳を依頼することがある。

- ② 各部門賞：各部門1名表彰、賞状のみ。

贈呈は World Materials Day に受賞者の所属する機関で行う。

6. 応募要領

- ・メールによる申込み記載事項(応募者名、住所、所属、作品名、応募分野・部門、展示方法(web、実物、写真、ビデオ等)、展示必要スペース・重量などを明記して応募下さい。

申し込み：下記アドレス宛にお申込下さい。返信で受理通知を送付します。

(応募様式はホームページからダウンロード下さい)

応募期間：2016年7月1日～8月31日

(参考) IOMMMS ホームページ (<http://www.iommms.org/meetings.html>) に本件の情報が記載されています。日本独自の実施内容もありますのでご注意下さい。

申込・問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 各種賞係

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

**2016年秋期講演大会
機器・書籍・カタログ展示会出展募集
大会プログラム広告および講演概要集
DVD ジャケット広告募集**

■機器・書籍展示

研究開発用機器，書籍，ソフトウェア等の出展を募集します。

1 小間 間口1,800 mm，奥行き900 mm(予定)
展示台(テーブル)，椅子，電源(100 V 1 kW まで)を
ご用意します。
*電気容量の追加は 1 kW 毎に10,000円(税別)をご負担
下さい。

出展料金 機器展示：1 小間140,000円(税別)

書籍販売：1 小間 90,000円(税別)

申込締切 2016年 8月10日(水)

■カタログ展示

展示部数 2点(A4 サイズ，8 頁以内)につき，30部以内

出展料金 2点につき30,000円(税別)(1点増すごとに10,000円(税
別)追加)

リクルート関連の展示は会社案内他添付資料の2点で
30,000円(税別)，30部以内

申込締切 2016年 8月10日(水)

■講演大会プログラム広告

発行予定日 2016年 9月 1日(木)

原稿寸法 A4 版 1P 天地260 mm×左右180 mm

1/2P 天地125 mm×左右180 mm

入稿原形態 完全データ(グレースケール)

広告料金

掲載場所	頁	掲載料金
普通頁 後付	1 1/2	70,000円 40,000円

○上記の料金には消費税は含まれておりません。

○原稿制作費は別途ご請求させていただきます。

申込締切 2016年 7月28日(木)

原稿締切 2016年 8月 4日(木)

■講演概要集 DVD ジャケット広告

発行予定日 2016年 9月 7日(水)

原稿寸法 天地120 mm×左右121 mm

入稿形態 完全データ(4色カラー)

掲載場所	頁	掲載料金
表紙 2カラー	1	50,000円
表紙 4カラー	1	75,000円

○上記の料金には消費税は含まれておりません。

○原稿制作費は別途ご請求させていただきます。

申込締切日 2016年 7月21日(木)

原稿締切日 2016年 7月28日(木)

■申込・問合せ先

〒104-0061 東京都中央区銀座 7-12-4(友野本社ビル)

株式会社 明報社 担当 後藤一哲

☎ 03-3546-1337(代) **FAX** 03-3546-6306

E-mail: goto@meihosha.co.jp

2016年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2016年秋期講演大会期間中，日本金属学会と日本鉄鋼協会が共
同で託児室を開いたします。利用ご希望の方は申込要領をご確認
の上，下記シッター会社へ直接 E-mail にてお申込み下さい。

■設置期間および利用時間(開始，終了時間は予定です)

設置期間	利用時間
2016年 9月20日(火)	13:00~18:30
2016年 9月21日(水)	8:30~17:30
2016年 9月22日(木)	8:30~17:30
2016年 9月23日(金)	8:30~16:45

■場 所：大阪大学豊中キャンパス内(お申込の方へ直接ご連絡
します)

■対象・利用料金：

0 歳~2 歳 お子様 1人につき 2,000円/1 日

3 歳 お子様 1人につき 1,500円/1 日

4 歳~学童まで お子様 1人につき 1,500円/1 日

※利用時間外の場合 500円/1 時間(追加料金)

※二人同時に預ける場合，二番目の子(弟もしくは妹)は半額。

利用料金は，利用当日，託児室のシッターにお支払い下さい。

なお，申込締切後のキャンセルはキャンセル料を頂く場合があり
ますので，あらかじめご了承下さい。

■利用シッター会社：(株)ポピンズ大阪支社(託児業者)

■お申込方法：

- 日本金属学会・日本鉄鋼協会ホームページ託児室案内の託児室
利用要領をご確認の上，「利用申込書」をダウンロードし，必
要事項をご記入の上，下記シッター会社へメールにてお申込下
さい。

- 申込の際は，件名に「秋期講演大会の託児室予約」とご記入の
上，利用申込書を添付下さい。

※お申込み受領後 3 営業日以内に，(株)ポピンズより返信メールを
お送りします。

■申込期間：2016年 8月 1日(月)~ 9月13日(火)17:00まで

(定員に達し次第締め切らせて頂きます)

■申込・問合せ先：(株)ポピンズ大阪支社 担当) 竹内

☎ 06-6367-2100

E-mail: order-osaka@poppins.co.jp

※不測の事故に対応するために，シッター会社が保険に加入して
おり，保険適用範囲で補償いたします。また日本金属学会および日
本鉄鋼協会は，事故の責任は負わないことを申し添えます。お子
様の健康状態，留意点など必ず託児スタッフへお伝え下さい。お
伝えいただけない事が原因となってお子様へ損害が発生した場
合はおお客様の責任となります。

※完全ご予約制となっておりますので，ご予約のない場合にはご利
用いただけません。なお，託児室のスペースの関係上，定員にな
り次第締め切らせていただきますので，予めご了承下さい。



2017年春期講演大会公募シンポジウム テーマ提案募集

提案期限：2016年9月1日(木) 期日厳守

会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており、状況を呈しております。明年の春期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照の上、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

【募集対象の講演大会】

2017年春期講演大会(首都大学東京南大沢キャンパス)

【実施要領】

- 境界領域を取り込むもの、最新の情報を含むもの、適時な討論展開ができるもの。
- 一般会員、若手・中堅研究者の、斬新なアイデアによる提案を期待する。
- これまでの金属学会になかったテーマを歓迎する。ただし一つのシンポジウムの講演件数は10件以上であることを目安とする。
- 採択したテーマは、公募シンポジウムとして、講演申込を募集会告する。

テーマ責任者 採択された場合、提案者(企画責任者)はテーマ責任者として、積極的に講演募集を行い、また講演プログラムを編成する。シンポジウムの企画に積極的な方々が将来、分科会・講演大会などで主導的に活躍されることを期待する。

①企画責任者は会員であること。

テーマ責任者名称：企画責任者(シンポジウム chair)、
テーマ責任者(シンポジウム co-chair)

②テーマ責任者は複数テーマを兼務しないこと。

③テーマ責任者は、講演大会委員会に出席し、提案書の説明を行っていただく(代理者可)。

講演の種類 基調講演と応募講演

提案書の内容 ①テーマ、②テーマ英語名、③趣旨、④基調講演の予定題目と講演者、⑤推定講演数、⑥提案者所属・役職/氏名、⑦通信先住所・TEL・FAX、E-mail

提案書送付先 下記宛てE-mailで送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。

テーマの選定 講演大会委員会を選定し、結果は提案者に通知します。採択テーマの告知と講演募集

「まてりあ」11号：2017年春期講演大会講演募集会告ならびに本会ホームページで行う。

講演申込締切日 2017年1月5日(木)予定

講演プログラム テーマ責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。

講演時間 応募講演：15～25分

(+討論時間5～10分=合計20～35分)

基調講演：30分(+討論時間10分=合計40分)

講演概要原稿分量 A4判1ページ(応募講演、基調講演とも)

[参考] 2016年春期講演大会における公募テーマ

S1	永久磁石開発の元素戦略4 —材料設計の新展開—
S2	プラストンの材料科学Ⅳ
S3	金属バイオマテリアルにおける生体安全性の最新知見
S4	めっき膜の構造及び物性制御とその応用(Ⅵ)

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

日本金属学会 講演大会委員会宛

公益社団法人日本金属学会 「研究会」新規・更新申請募集

研究会の登録を希望される方は、研究会実施要領および下記規則をご参照の上、お申込下さい。新規申請の研究会は、新規申請用紙、継続延長申請の研究会は、継続更新申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

申請締切：2016年9月1日(木)

【実施要領】

研究会の目的：研究会は先端領域又は学術領域における研究会を効率的に推進するために活動することを目的とする。

- 年間運営費：100,000円
- 活動期間：新規申請の場合：1期5年間以内、継続更新の場合：延長期間1期3年以内、最長活動期間：2期8年以内
- 新規申請書の内容：①研究会名称、②活動目的、③活動期間、④代表世話人、⑤世話人(複数可)、⑥構成員名簿
- 継続更新申請書の内容：①研究会名称、②継続理由、③延長期間、④代表世話人、⑤世話人、⑥構成員、⑦これまでの成果報告、⑧今後の活動計画書
- 年間採択数：新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内
- 研究会の審査：分科会企画委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- 申請基準：
 - 学術貢献出来る研究会であるか
 - 類似の研究会に属しないか
 - 構成員は適切か
 - そのテーマの研究会が必要か
 - 本会の講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを開催出来るか
- 現在活動中の研究会の留意事項
 - 2017年2月に終了する研究会で、過去に継続(延長)の申請をしている研究会は、現在の活動期間で終了となります。
 - 2017年2月に終了する研究会で、これまで継続(延長)の申請をしていない研究会は、1期3年の継続(延長)の申請が出来ます。ただし、研究会の審査により2件以内の採択となります。
- 申請書送付先：下記宛E-mailで送付下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
- 問合せ・照会先：E-mail: gaffair@jim.or.jp
☎ 022-223-3685
日本金属学会 研究会係

日本金属学会 研究会規則

(規則の目的)

第1条 この法人の研究会規程を公正かつ適切に運用するため、分科会委員会の決議により、この規則を定める。

(運営費)

第2条 研究会規程第14条第1項によるこの法人の運営費の限度額は100,000円とする。

2 この法人の運営費以外の運営は参加費等収入で充当する。

3 企業からは原則として分担金を徴収しない。

4 前項に定める同系統のテーマで継続的活動を目的とする更新申請の承認にあたっては、会告や会場の手配などの支援はするが活動支援金を提供しない場合もある。

(研究会の申請)

第3条 研究会の新規申請書ならびに継続更新申請書は9月上旬までに分科会委員長に申請するものとする。

2 分科会企画委員会は申請書を審査の上、分科会委員会の議を経て、理事会の承認を得るものとする。

3 研究会の年間採択数は新規は2件以内、継続更新は2件以内とする。

4 新規に採択された研究会は3年経過後に継続する目処がたなくなつた場合は研究会を解散することが出来る。

(研究会の新規申請)

第4条 新規申請は代表世話人が所定の研究会申請書を期日までに分科会委員長に提出する。

2 新規応募の申請書に記載する事項は次の通りとする。

- (1) 研究会の名称および活動目的
- (2) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, 電話, E-mail)
- (3) 世話人の名簿
- (4) 構成員の名簿
- (5) 活動期間は1期5ヵ年以内とする

(更新申請)

第5条 1期5年終了後, さらに活動を継続する場合, 代表世話人は更新申請書を期日までに分科会委員長に提出する。

2 更新申請に記載する事項は次の通りとする。

- (1) 研究会の名称および継続理由
- (2) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, 電話, E-mail)
- (3) 世話人の名簿
- (4) 構成員の名簿
- (5) これまでの成果報告書
- (6) 今後の活動計画書
- (7) 延長期間1期3ヵ年以内とする
- (8) 最長活動期間は2期8ヵ年以内とする

(研究会の構成員)

第6条 この法人の会員は当該代表世話人に申し込むことで, その研究会の定常的構成員になることができる。

2 代表世話人は新たに参加した構成員を事務局に通知する。

3 研究会の定常的構成員は少なくともその2/3以上をこの法人の会員で構成されなければならない。

4 同一人が複数の研究会に登録しても差し支えないものとする。

(研究会の審査)

第7条 研究会の新規および継続更新の審査は, 下記による。

2 分科会企画委員会で1次審査をし, 理事会で最終審査を行う。

3 研究会の審査は次の基準による

- (1) 学術貢献出来る研究会であるか
- (2) 類似の研究会に属しないか
- (3) 構成員は適切か
- (4) そのテーマの研究会が必要か
- (5) 本会の講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを開催出来るか

(研究会の開催)

第8条 研究会の会合を催す場合は, 下記による。

2 研究会の会合は研究集会として会告により, 会員に公開する。ただし, 緊急の会合の場合は前項の定常的構成員のみに通知することもあり得る。

3 春秋講演大会の折に会合を催す場合は次による

- (1) 前日の準備日を含む会期中の会場を使用する場合は3ヶ月前までに事務局へ通知する
- (2) 会期中の会場の手配は事務局に一任する
- (3) 講演会等の講演大会行事開催時間帯の会合は開催しない
- (4) 講演大会行事の都合で会合の日時または会場を変更することがある。

(研究会の運営)

第9条 研究会の運営に関する事務処理は代表世話人のもとで行う。

2 研究会が内外の学協会と共催または協賛のもとにシンポジウムまたは国際会議等を開催しようとする場合は, 研究会の代表世話人が所定の手続きを経て理事会に申請するものとし, その可否は理事会の決議を要する。

(研究会の活動および成果報告)

第10条 研究会の活動および成果報告は, 下記による

2 活動期間中の研究会の代表世話人は2月中旬までに, その年度の活動報告書を分科会委員長に提出しなければならない。また, 2月中旬までにその年度の経費の使用明細書(領収書添付)を事務局に提出しなければならない。

3 研究会を終了する代表世話人は2月中旬までに成果報告(A4版1頁:講演大会やシンポジウム開催報告)を分科会委員長に提出し, 金属学会ホームページに公表しなければならない。

(規則の改廃)

第11条 この規則を改廃する場合は, 分科会委員会の決議を要する。

2016年度活動中の研究会

9 テーマ研究会

No.	名 称	活動期限	代表世話人
1	67* 結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会	2011年3月～2017年2月終了	井上 博史(大阪府立大学)
2	69 エレクトロニクス薄膜材料研究会	2013年3月～2018年2月	松尾 直人(兵庫県立大学)
3	70 プラストンに基づく変形現象研究会	2013年3月～2018年2月	乾 晴行(京 都 大 学)
4	71 グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会	2013年3月～2018年2月	連川 貞弘(熊 本 大 学)
5	72 水素化合物に関わる次世代学術・応用展開研究会	2014年3月～2019年2月	折茂 慎一(東 北 大)
6	73 水素誘起超多量空孔研究会	2014年3月～2019年2月	藤浪 真紀(千 葉 大)
7	74 チタン製造プロセスと材料機能製研究会	2014年3月～2019年2月	成島 尚之(東 北 大)
8	75 キンク研究会	2015年3月～2020年2月	中島 英治(九 大)
9	76 高温変形の組織ダイナミクス研究会	2015年3月～2020年2月	佐藤 裕之(弘 前 大)
10	77 高度超塑性成形研究会	2016年3月～2021年2月	佐藤 英一(宇宙航空開発機構)

* 期間延長研究会

これまで設置された設置研究会(終了年月)

1. 高融点金属基礎研究会	(1977.3)
2. 高温質量分析研究会	(1977.9)
3. アモルファス金属に関する研究会	(1977.9)
4. チタン研究会	(1977.9)
5. マルテンサイト変態に関する研究会	(1978.3)
6. 核融合炉研究会—総合評価のための—	(1978.5)
7. 材料照射研究会	(1978.5)
8. 磁石材料研究会	(1978.5)
9. 結晶粒界研究会	(1981.3)
10. 高温変形および破壊研究会	(1981.9)
11. 金属間化合物の機械的性質研究会	(1983.3)
12. 材料重照射研究会	(1984.3)
13. ステンレス鋼研究会	(1984.3)
14. 形状記憶合金の基礎と応用に関する研究会	(1985.3)
15. エレクトロニクス材料の物理化学研究会	(1985.3)
16. 気相急冷非平衡合金研究会	(1985.3)
17. 計算機支援による材料設計研究会	(1986.3)
18. 金属とセラミックスの接合研究会	(1986.3)
19. 高温強化研究会	(1987.3)
20. 高純度金属研究会	(1988.3)
21. 破壊の物理と化学研究会	(1988.3)
22. ベイナイト研究会	(1988.3)
23. 結晶粒界研究会	(1991.3)
24. 水素機能研究会	(1991.3)
25. 照射材料評価研究会	(1992.3)
26. 金属と社会研究会	(1992.3)
27. めっき膜の構造および物制御研究会	(1993.3)
28. 高純度ベースメタル研究会	(1993.3)
29. 集合組織と材料特性研究会	(1994.3)
30. 相安定性・相変態研究の新技术研究会	(1994.3)
31. 金属系バイオマテリアル研究会	(1994.3)
32. 結晶性材料の高温強度特性研究会	(1995.3)
33. チタン合金の基礎物性研究会	(1995.3)
34. コンピューターシミュレーションによる原子・電子レベルでの材料創成研究会	(1995.3)
35. 界面の原子論研究会	(1996.3)
36. ハイパフォーマンス・バイオマテリアル研究会	(1998.3)
37. 拡散研究会	(2003.2)
38. 超高純度金属研究会	(2003.2)
39. 材料集合組織研究会	(1999.3)

40. 高温材料設計研究会	(2005.2)
41. ストラクチャーダイナミクス研究会	(2003.2)
42. 機能的薄膜研究会	(2003.2)
43. 可逆的インターコネクション研究会	(2004.2)
44. ナノプレーティング研究会	(2005.2)
45. 水素新機能研究会	(2005.2)
46. エキゾチック金属間化合物の構造・相安定性と物性研究会	(2005.2)
47. 強ひずみ加工微細組織制御研究会	(2008.2)
48. 照射場材料制御研究会	(2009.2)
49. 次世代軽負荷マグネシウム研究会	(2009.2)
50. 超高純度ベースメタル研究会	(2007.2)
51. 先進材料の高温強度と組織研究会	(2009.2)
52. ベリリウム金属間化合物研究会	(2008.2)
54. ナノプレーティング研究会	(2013.3)
57. 変位型相変態を利用した構造・機能的材料研究会	(2012.2)
58. 機能的ポーラス材料研究会	(2013.3)
59. 機能的チタン合金研究会	(2013.3)
60. 格子欠陥制御工学研究会	(2013.3)
61. 核融合システム・材料統合研究会	(2012.2)
62. 励起反応場を用いた低次元ナノ材料創成研究会	(2015.2)
63. 計算材料科学研究会	(2012.2)
64. 触媒材料研究会	(2015.2)
65. 高温強度と組織形成の材料科学研究会	(2015.2)
66. 熱電変換材料研究会	(2014.2)
68. シンクロ型 LPSO 構造研究会	(2014.2)

研究集会

研究会 No. 77

第160回超塑性研究会
酸化物の超塑性

日時 2016年7月14日(木) 13:00~17:30
場所 東京大学地震研究所 1号館3階・事務会議室 A
共催 高度超塑性成形研究会

プログラム

13:00~13:05 開会の挨拶
13:05~14:05 地球マントル超塑性 東大地震研 平賀岳彦
14:25~15:10 ジルコニアセラミックチューブの超塑性ダイレス
フォーミング 首都大東京 古島 剛
15:10~15:55 ポスターセッション
15:55~16:00 開会の挨拶
16:00~17:30 東京大学地震研究所見学会

申込締切 2016年7月4日(月)

連絡先 超塑性研究会庶務幹事 北蘭幸一
首都大学東京システムデザイン学部

☎ 042-585-8679

E-mail: kitazono@tmu.ac.jp

URL: http://www.superplasticity.jp/



JIM's NEWS

本会からのメール配信サービスのご活用について

会員の皆様の利便性を目的に、「まてりあ」オンライン発行のお知らせや本会の主要行事(講演大会・セミナー・シンポジウム等)のご案内などをE-mailでもお届けしております。

こちらをご利用されていない方でこのメール配信サービスをご希望される方は、下記の方法で是非ご活用下さい。

入会・変更・会員制度

会員制度のご案内
パスワード再発行
2016年年会費納入のお願い
会員マイページ
よくあるご質問

サービス一覧

- ・ 会員情報の変更届
住所・送先など登録情報の変更を行います
- ・ 会員種別の変更届
会員種別の変更を行います。
- ・ 購読誌の変更届
購読誌の変更を行います。

入会情報

入会日	
会員種別	永年会員 ※会員種別の変更を希望される方は、会員種別の変更届にてご申請下さい。

個人情報 (中間あたり)

E-mailによる案内 (必須)	セミナー・シンポジウム開催等のご案内致します。 ● 希望する ○ 希望しない
新刊のご案内 (必須)	購読されているオンラインジャーナルの新刊公開をE-mailでご案内致します。 ● 希望する ○ 希望しない

① ホームページ
↓
会員マイページをクリック

② 会員情報の変更届をクリック

③ 個人情報の中間あたりに、E-mail による案内、新刊のご案内のチェック項目があります。ここで選んで下さい。

チタン合金の研究・開発最前線2016

第4分科会, 第1分科会, 第5分科会企画

【協賛予定】(一社)日本チタン協会, (一社)日本鉄鋼協会, (一社)軽金属学会, (一社)日本機械学会, 日本バイオマテリアル学会, (一社)日本塑性加工学会, (一社)日本歯科理工学会, (一財)日本航空機開発協会, (一社)溶接学会, (一社)日本溶接協会, (一社)資源・素材学会, 日本学術振興会第176委員会

チタン製品は医療・福祉分野から輸送機器分野等に至るまでの多くの分野で幅広く利用されている。本シンポジウムでは、これを支えるチタン合金のプロセスや機能に関する研究開発に関連した最新の話題を提供する。2015年度に開催されたチタン世界会議の翌年に開催することにより、世界の研究開発動向を踏まえて、この分野の現状と課題を把握し、今後の我が国の研究動向を議論する場としたい。(企画世話人 近畿大 仲井正昭, 阪大 中野貴由, 東北大 成島尚之, 愛媛大 小林千悟, 関西大 上田正人, 日本チタン協会 小池 磨)

日時 2016年9月12日(月) 9:15~16:35

場所 大阪大学中之島センター講義室507(〒530-0005 大阪市北区中之島4-3-53)

募集定員 60名

受講料・受講資格(テキスト代含む・税込)

受講資格	(テキスト代含む・税込)	
	事前申込	当日申込
正員	10,000円	12,000円
学生	5,000円	6,000円
非会員	15,000円	18,000円

(本会前維持員会社社員, 協賛学会会員は会員扱い, 学生は会員, 非会員の区別なし)

申込要領 E-mailで meeting@jim.or.jp 宛にお申し込み下さい。

申込項目は以下のとおりです。

送信 subject に「シンポジウムチタン合金最前線」と記入, ①氏名・年齢, ②会員・非会員・学生の区別(本会会員は会員番号も③勤務先・所属, ④通信先住所(テキスト等送付先と電話番号)。申込受理確認のE-mailを返信いたします。

事前申込締切 2016年9月1日(木)着信

テキストの送付 開催10日前までに発行送付の予定です。事前に申し込まれた方にはテキストが出来次第参加証等関係資料とともにお送りいたします。

受講料払込方法 お申込受理後、請求書を送付いたします。

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jim.or.jp ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

プログラム

9:15~9:20 挨拶

9:20~10:00 (1) チタン製造の歴史と最近の話題

10:00~10:40 (2) 電子レベルからのチタン合金の評価と設計

—休憩—

10:50~11:30 (3) 産業用チタン合金の準安定組織を利用した組織制御と熱間加工・材質予測

11:30~12:10 (4) チタン合金の組織と超弾性特性

—昼食—

13:40~14:20 (5) チタン合金の組織制御による機能化

14:20~15:00 (6) 快削性チタン合金の開発

—休憩—

15:10~15:50 (7) チタン合金の摩擦攪拌接合技術

15:50~16:30 (8) チタン合金を利用した製品開発

16:30~16:35 挨拶

— (演題は変更になる場合がございます。各講義には5分程度の質疑応答時間を含む) —



◇弘前大学 地域イノベーション学系戦略的融合領域 (北日本新エネルギー研究所エネルギー材料工学)准教授の公募◇

公募人員 准教授 1名

所属 国立大学法人弘前大学 北日本新エネルギー研究所

専門分野 新エネルギー・省エネルギー関連分野

①エネルギー材料・デバイス分野

②太陽電池材料分野

③エネルギーハーベスティング分野

④エネルギーネットワーク分野

応募資格 詳細は URL 参照

着任時期 2017年1月1日以降のできるだけ早い時期

任期 詳細は URL 参照

提出書類 詳細は URL 参照

応募締切 2016年7月29日(金)17時必着

書類送付先 詳細は URL 参照

問合せ先 詳細は URL 参照

URL: <http://njrise.cc.hirosaki-u.ac.jp/archives/4354>

◇東北大学大学院工学研究科 教員 公募◇

公募人員 教授 1名

所属 材料システム工学専攻 接合界面制御学講座

専門分野 ミクロからマクロスケールの界面創製を通じたデバイスや構造物の高機能化と安全性・信頼性向上に関する教育と研究を行う。

応募資格 博士の学位を有し、当該分野の教育・研究に意欲があり、日本語と英語で講義のできる方

担当授業科目 「学部」接合工学，材料科学総合学実験等
「大学院」(前期)材料界面設計学，接合界面制御学セミナー等，(後期)接合界面制御学特別研修等

任期 なし

公募締切 2016年8月31日(水)

着任時期 2017年4月1日(土)

提出書類 (1)履歴書，(2)学位論文題目，(3)研究業績概要(A4版2枚以内)と主要論文5編の別刷り(コピー可)，(4)研究業績リスト(学術論文，参考論文，著書，特許(出願件数：申請中を含む，登録件数，主要特許10件前後のリスト(特許出願・公開・公告No，発明者氏名，発明題目)等)，(5)獲得外部研究資金(科研費等)一覧(大学や公的な研究機関に所属の場合)，(6)受賞，(7)招待講演等，(8)教育業績(担当科目等)，(9)所属学会，(10)学会活動歴(委員会等)，(11)研究活動，(12)社会活動等に関する一覧表，(13)今後の研究計画(A4版2枚以内)，(14)教育活動に関する抱負(A4版2枚以内)，(15)照会可能な方2名の氏名と連絡先(住所，電話，E-mail)，(16)応募者の連絡先(住所，電話，E-mail)(マテリアル・開発系のホームページ(<http://www.material.tohoku.ac.jp/news/jobs.html>)上に掲載した「公募提出書類作成の注意点」に留意して書類を作成すること)

書類送付先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02

東北大学大学院工学研究科
マテリアル・開発系長 杉本 諭

問い合わせ先 材料システム工学専攻長 三原 毅

☎ 022-795-7357 FAX 022-795-4298
E-mail: mihara@tohoku.ac.jp

※封筒に「教員公募(材料システム工学専攻 接合界面制御学講座 教授)」と朱書きし，郵送の場合は書留とすること。なお，応募書類は返却いたしませんのでご了承下さい。

◇東北大学金属材料研究所 教授 公募◇

公募人員 教授 1名

(東北大学は，男女共同参画を推進しています。子育て支援の詳細等，男女共同参画の取り組みについては下記URLをご覧ください。

URL: <http://www.bureau.tohoku.ac.jp/danjyo/>)

所属 固体新物質・機能開拓分野

専門分野 結晶を舞台とした物性物理学の新分野の開拓を目指して，新しいバルク系物質の開発や，広い意味での光・電磁波等の外的入力に対する物質応答や新機能の開拓を行う物性物理学分野。新原理・新物質と実用機能・材料の制御・創製を結びつけた視野の広い研究を行うことが望ましい。当部門の部門性格については，下記のURLをご覧ください。

URL: http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/op/2016solid_state_physics.html

応募資格 博士の学位を有する方

任期 なし

公募締切 2016年9月23日(金)必着

着任時期 決定後なるべく早い時期

提出書類

- (1) 履歴書(写真貼付)
- (2) 研究業績リスト(原著論文，国際会議の発表・プロシーディング，総説・解説，国内・国際会議での招待講演，著書，特許等に分類して記載)，論文データベース個人ID(例えばResearcherID)があればリストの始めに記載
- (3) 外部資金の獲得状況(研究代表者のもののみ)
- (4) 主要論文別刷り10編(コピー可)
- (5) これまでの研究概要(2,000字程度)
- (6) 着任後の研究計画(2,000字程度)
- (7) 推薦書，または照会可能者2名の氏名と連絡先

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長 宛

※備考:「固体新物質・機能開拓分野教授応募書類在中」と朱書・書留送付のこと。

(原則として提出書類は返却いたしません。)

問合せ先 教授 宇田 聡

☎ 022-215-2100 E-mail: uda@imr.tohoku.ac.jp

集 会

◇E-scrap シンポジウム2016および
学生および若手研究者向けリサイクル施設見学会◇

■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 持続型エネルギー・材料統合研究センター，レアメタル研究会，東北大学 素材技術先導プロジェクト希少元素高効率抽出技術領域，産業技術総合研究所 SURE コンソーシアム

■協 賛 (公社)日本金属学会

■参加登録・問い合わせ 東京大学 生産技術研究所
岡部研 学術支援専門職員 宮崎智子

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

FAX 03-5452-6313

E-scrap シンポジウム2016

■開催日 平成28年9月27日(火)

シンポジウム 10:25-17:00

交流会 17:30-19:30

■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 資料代として3,000円(変更となる可能性あり)，交流会は無料(予定)

■プログラム【敬称略】:

- 10:25-10:30 趣旨説明
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
- 10:30-11:00 資源としてのE-scrapの可能性(仮題)
東北大学 環境科学研究科 教授 白鳥寿一
- 11:00-11:30 E-scrapから実現するCircular Economy
ハリタ金属株式会社 社長 張田 真
- 11:30-12:00 宅配を利用した小型廃電子機器の回収の新展開
リネットジャングル株式会社 社長 黒田武志
- 12:00-13:00 一休憩一
- 13:00-13:40 我が国のE-scrap輸出入規制の課題と対応(仮題)
慶応大学 経済学部 教授 細田衛士
- 13:40-14:10 非鉄製錬におけるE-scrap処理の最近の進歩(仮題)
三菱マテリアル株式会社 直島製錬所技術課
課長 谷口 徹

- 14:10-14:40 JX 金属グループにおける E-scrap 処理
 JX 金属株式会社 日立事業所
 HMC 製造部生産管理課長 亀谷敏博
- 14:40-15:00 一休憩
- 15:00-15:30 廃小型家電製品等からの Ta 回収技術開発について
 三井金属鉱業株式会社 金属事業本部金属事業部
 担当部長 太田洋文
- 15:30-16:10 小型電子機器リサイクル法の現状
 環境省 リサイクル推進室 室長 田中良典
- 16:10-16:50 非鉄金属資源の動向
 経済産業省 鉱物資源課 課長 萩原崇弘
- 16:50-17:00 シンポジウムを終えて 東京大学 生産技術研究所
 JX 金属寄付ユニット特任教授 前田正史
- 17:30-19:30 交流会
 東京大学 生産技術研究所 An 棟 1 階 カポ ペリカーノ

リサイクル施設見学会

- 開催日 平成28年9月28日(水)
- 見学先 産業技術総合研究所 戦略的都市鉱山研究拠点(SURE)
 JX 金属株式会社 日立事業所
- 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
- 定員 20名
- 参加費 2,000円(変更となる可能性あり)

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
 東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター
 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)
- 協賛 (公社)日本金属学会他
- 開催会場 東京大学生産技術研究所 An 棟 2F コンベンションホール(〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1)
 (最寄り駅:駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)
- 参加登録・お問い合わせ
 岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子
 (okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

〈平成28年度 レアメタル研究会の予定〉

- 第71回 2016年7月15日(金)(平成28年度 第1回)
- 第72回 2016年9月16日(金)(平成28年度 第2回)
 (9月27日(火)E-scrap シンポジウム)
- 第73回 2016年11月22日(火) or 25日(金)
 (平成28年度 第3回)
- 第74回 2017年1月6日(金)(平成28年度 第4回)
 ★貴金属シンポジウム(第4回)+新年会★(合同開催)
- 第75回 2017年3月10日(金)(平成28年度 最終回)
 ★中村崇教授が熱く語る特別シンポジウム+慰労会★(合同開催)

- 第71回 2016年7月15日(金)14:00~ An 棟 2F コンベンションホール
 テーマ:レアメタル情勢, ニッケル
 時間:午後2:00~
 講演:
 •世界のご禁制レアメタルの開発 経済制裁に揺れるレアメタル資源とは?(60分)
 ~キューバのニッケルコバルト, イランのモリブデンやセレン, テルル, ルワンダのタンタル, タングステンと錫(3T), ミャンマーの錫アンチモニーなど~(60分)
 アドバンスマテリアルジャパン株式会社 代表取締役社長 中村繁夫 講師
- レアメタルに関する最近の話題(仮)(45分)
 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師
- ニッケル製錬の最近の話題と今後の展望(仮)(60分)
 住友金属鉱山株式会社 金属事業本部 統括技師長 岩本富美雄 講師
- 午後6:00~ 研究交流会・意見交換会 (An 棟 2F ホワイエ)

- 第72回 2016年9月16日(金)14:00~ An 棟 2F コンベンションホール
 テーマ:レアメタル情勢, 他
 時間:午後2:00~
 講演:
 •金属資源開発を巡る環境変化と今後の展望(仮)(60分)
 一般社団法人日本金属経済研究所 理事長 川口幸男 講師
- 今, クリティカルなレアメタルは何か?(仮)(45分)
 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師
- タンングステンの市場, 技術動向について(仮)(60分)
 日本新金属株式会社 常務取締役 開発部長 森田 進 講師
- 午後6:00~ 研究交流会・意見交換会 (An 棟 2F ホワイエ)

レアメタル研究会ホームページ

http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

★備考:関連研究会

〈米国版レアメタル研究会(RMW)のご案内〉

- RMW12 Workshop on Reactive Metal Processing (Reactive Metal Workshop) March 3 (Fri)-4 (Sat), 2017, Cambridge, MIT
 Reactive Metal Workshop の HP
<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/>

助成

宇宙科学振興会 助成事業 公募

- (1) 国際学会出席旅費の支援
 (2) 国際学会開催の支援

応募締切 2016年8月31日, 2017年2月28日

応募要領 <http://www.spss.or.jp> をご覧下さい.

問合せ先 公益財団法人宇宙科学振興会

☎ 042-751-1126

E-mail: admin@spss.or.jp



日本金属学会誌掲載論文
Vol. 80, No. 7 (2016)

特集「超伝導材料の高性能化 —組織制御技術の進展—」

特集「超伝導材料の高性能化 —組織制御技術の進展—」によせて
熊倉浩明 松本 要

高強度 Ag シース Bi-2223線材の開発(オーバービュー)
長部吾郎

REBCO 高温超伝導線材の開発—微細組織と臨界電流特性—(オーバービュー)
塩原 融 中岡晃一 和泉輝郎 加藤丈晴

微細組織制御による超伝導膜の臨界電流特性制御
一瀬 中 三浦 峻 杉原和樹 鶴田彰宏 一野祐亮
吉田 隆 淡路 智 松本 要

導電性バッファ層を介した{100}<001>集合組織 Cu
テープ上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導薄膜の作製
土井俊哉 橋本真幸 堀井 滋 一瀬 中

$\text{Ba}_2\text{SmNbO}_6$ 添加 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の微細構造観察および超伝導特性の評価
草深佑真 一野祐亮 吉田 隆 一瀬 中

$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 積層薄膜の広範囲な測定温度下における縦磁場効果
杉原和樹 一野祐亮 吉田 隆 一瀬 中

TFA-MOD 法 YBCO 線材を用いた超伝導電流リードの通電特性と電流分布の評価
松村亮佑 山田 豊 引地康雄 広長隆介 小泉 勉
田村 仁 三戸利行

外部拡散法 MgB_2 超伝導線材の組織と超伝導特性
大内 皓 山田 豊 金田尚也 藤井宏樹 熊倉浩明

In Situ パウダー・イン・チューブ法で作製した MgB_2 線材の組織と臨界電流に及ぼす Mg 粉末粒径の影響
熊倉浩明 葉 術軍 松本明善 新田隆二

ホットプレス法による MgB_2 多結晶バルク超伝導磁石の開発
山田 豊 大内 皓 山本明保 岸尾光二

超伝導 FeSe の電気化学合成
出村郷志 高野義彦 坂田英明

鉄カルコゲナイド化合物の電池反応による超伝導の発現
山下愛智 高野義彦

Cu-Sn-Zn 固溶ブロンズ合金を用いた Nb_3Sn 極細多芯線材
菱沼良光 谷口博康 菊池章弘

Brass を母材とした新しい内部拡散法 Nb_3Sn 線材の研究
太刀川恭治 伴野信哉 宮本泰男

実用超伝導線の機械特性および臨界電流の応力・歪依存性(レビュー)
長村光造

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 57, No. 7 (2016)

—Special Issue on Recent Progress in Thermoelectrics
-New Analyses and New Materials-
(Thermoelectric Conversion Materials IX)—

PREFACE
Tsunehiro Takeuchi

Enhanced Thermoelectric Properties of Silicon via Nanostructuring (Overview)
Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yoshinobu Miyazaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta and Shinsuke Yamanaka

Control of Phonon Transport by Phononic Crystals and Application to Thermoelectric Materials (Overview)
Masahiro Nomura

Development of Thermoelectric Materials Consisting Solely of Environmental Friendly Elements (Review)
Tsunehiro Takeuchi, Akio Yamamoto and Swapnil Ghodke

Material Dependence of the Thermoelectric Figure of Merit (Overview)
Yukari Katsura

Angle-Resolved Photoemission Analysis of Electronic Structures for Thermoelectric Properties of Off-Stoichiometric $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ Alloys
Kazuo Soda, Shota Harada, Toshimitsu Hayashi, Masahiko Kato, Fumihiko Ishikawa, Yuh Yamada, Shin-ichi Fujimori and Yuji Saitoh

Effect of Anomalous Crystal Structure of Iron Aluminides Fe_2Al_5 and $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$: Low Phonon Thermal Conductivity and Potentiality as Thermoelectric Materials
Kazuki Tobita, Naoki Sato, Koichi Kitahara, Yoshiki Takagiwa and Kaoru Kimura

First-Principles-Based Phonon Calculation and Raman Spectroscopy Measurement of RuGa_2 and RuAl_2 with High Thermoelectric Power Factors
Naoki Sato, Yoshiki Takagiwa, Akihide Kuwabara, Noriyuki Uchida and Kaoru Kimura

Thermoelectric Properties of Al-Mn-Si Based C54 Phase Containing Small Amount of C40 Phase
Akio Yamamoto, Swapnil Ghodke, Hidetoshi Miyazaki, Yoichi Nishino, Masaharu Matsunami and Tsunehiro Takeuchi

Thermoelectric Properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$
Afiqa Mohamad, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka

Improvement in Thermoelectric Performance of Cu-Doped β -Rhombohedral Boron
Yoshiki Takagiwa, Norihide Kuroda, Erika Imai, Ikuzo Kanazawa, Hiroshi Hyodo, Kohei Soga and Kaoru Kimura

Role of Nanoscale Precipitates for Enhancement of Thermoelectric Properties of Heavily P-Doped Si-Ge Alloys

Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yoshinobu Miyazaki, Manabu Ishimaru, Atsuko Kosuga, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta and Shinsuke Yamanaka

Thermoelectric Properties of (100) Oriented Silicon and Nickel Silicide Nanocomposite Films Grown on Si on Insulator and Si on Quartz Glass Substrates

Noriyuki Uchida, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka and Tetsuya Tada

—Regular Articles—

Materials Physics

Microstructures and Optical Properties of Silicon Spheres for Solar Cells

Yasuhiro Shirahata, Bin Zhang, Takeo Oku, Youichi Kanamori and Mikio Murozono

Microstructure of Materials

Influence of Pulverization and CaO Nanoparticles Addition on Thermoelectric Properties and Grain Growth of Mg₂Si Based Compound

Takashi Itoh and Akira Tominaga

Microstructural Evolution through Uniaxial Hot Pressing before Age Hardening of AZ91D Alloy

Naoki Kitazono, Daishi Suzuki, Rintaro Yamaguchi, Keisuke Mitsuiishi and Koichi Kitazono

Effects of Precipitation State on Serrated Flow in Al-Mg (-Zn) Alloys

Katsushi Matsumoto, Yasuhiro Aruga, Hidemasa Tsuneishi, Hikaru Iwai, Masataka Mizuno and Hideki Araki

Grain Refinement Mechanism and Evolution of Dislocation Structure of Co-Cr-Mo Alloy Subjected to High-Pressure Torsion

Murat Isik, Mitsuo Niinomi, Huihong Liu, Ken Cho, Masaaki Nakai, Zenji Horita, Shigeo Sato, Takayuki Narushima, Hakan Yilmazer and Makoto Nagasako

Aging Effect of Mg-Sc Alloy with $\alpha + \beta$ Two-Phase Microstructure

Yukiko Ogawa, Daisuke Ando, Yuji Sutou and Junichi Koike

Effects of Partial Remelting on Microstructure of Al-Si-Ti Bulk Alloy Prepared by Cold Pressing Mixed Powders

Y.J. Wang, T.J. Chen, S.Q. Zhang, Y.H. Qin and X.Z. Zhang

Mechanics of Materials

Microstructure and Anticorrosion Property of High-Entropy Alloy AlFeNiCrCoTi_{0.5}V_x

Lin-Xiu Han, Can-Ming Wang and Hong-Fei Sun

Effects of Heat Exposure Time and Temperature on the Delamination Behavior of Air Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings under Shear Loading

Makoto Hasegawa, Tsuyoshi Endo and Hiroshi Fukutomi

Piecewise Modeling of Flow Stress of 7075-T6 Aluminum Alloy in Hot Deformation

Ruibin Mei, Li Bao, Ban Cai, Changsheng Li and Xianghua Liu

Materials Chemistry

Removal of Ca from Magnesium Melt by Flux Refining

Ui-Hyun Baek, Byeong-Deok Lee, Ki-Woo Lee, Ji-Young Yoon, Gil-Soo Han and Jeong-Whan Han

Electrodeposition of Zn-Zr Oxide Composite from Dispersed-Particle-Free Solution

Hiroaki Nakano, Yosuke Hara, Satoshi Oue and Shigeo Kobayashi

Binary Systems of Kaolinite and Hematite: Preparation, Characterization and Adsorption Characteristics for Fluoride

Shiyong Wei, Pengju Niu, Rui Wang, Dun Fang, Xiaohong Yang and Youmeng Dan

Application of the Taguchi Method to Optimize Graphene Coatings on Copper Nanoparticles Formed Using a Solid Carbon Source

Dahyun Choi, Youngjun Pyo, Seung-Boo Jung, Yongil Kim, Eric H. Yoon and Caroline Sunyong Lee

Fundamental Studies on Oxidizing Roasting of the “Bioselenium”

Osamu Otsuka, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa and Mitsuo Yamashita

Materials Processing

Reliability of Ag Nanoporous Bonding Joint for High Temperature Die Attach under Temperature Cycling

Min-Su Kim, Kaori Matsunaga, Yong-Ho Ko, Chang-Woo Lee and Hiroshi Nishikawa

High-Entropy Alloys Including 3d, 4d and 5d Transition Metals from the Same Group in the Periodic Table

Akira Takeuchi, Kenji Amiya, Takeshi Wada and Kunio Yubuta

Engineering Materials and Their Applications

Tensile Strength of a Ti/Thermoplastic ABS Matrix CFRTP Joint Connected by Surface Activated Carbon Fiber Cross-Weave Irradiated by Electron Beam

Hitoki Hasegawa, Michael C. Faudree, Yoshihito Matsumura, Itaru Jimbo and Yoshitake Nishi

Pressureless Bonding by Micro-Sized Silver Particle Paste for High-Temperature Electronic Packaging

Myong-Hoon Roh, Hiroshi Nishikawa, Seiichiro Tsutsumi, Naruhiko Nishiwaki, Keiichi Ito, Koji Ishikawa, Akihiro Katsuya, Nobuo Kamada and Mutsuo Saito

Hydrogen Ab/Desorption of LiH-KH Composite and Ammonia System

Kiyotaka Goshome, Hiroki Miyaoka, Hikaru Yamamoto, Takayuki Ichikawa and Yoshitsugu Kojima

Announcement



まてりあ 第55巻 第8号 予告

[プロムナード] 科学技術における七つの課題 ……増本 健
 [最近の研究] 収差補正走査型透過電子顕微鏡による2次元準結
 晶構造研究の新展開 ……平賀賢二
 室温磁気冷凍システム搭載に向けた遍歴電子メタ
 磁性 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の改善 ……藤枝 俊
 航空機用チタン合金の材料特性および開発指針
 ……北嶋具教 御手洗容子

[新進気鋭] マグネシウム合金の変形・破壊における変形双晶
 の役割と新合金探索 ……安藤大輔
 —他—

編集の都合により変更になる場合がございます。

新 入 会 員

(2016年4月22日～2016年5月26日)

正 員

劉 天 威 物質・材料研究機構
 佐々木智一 株式会社東芝ナノアナリシス

渡邊文男 株式会社ヨコオ
 伊高健治 弘前大学

島田 益 DOWA サーモテック株式会社
 塚田勝之 石川県工業試験場

学 生 員

須藤裕弥 秋田大学
 近藤竜之介 北海道大学
 中川恵輔 龍谷大学
 武末翔吾 慶應義塾大学

塚本賢一郎 上智大学
 濱地正樹 三重大学
 丸山和哉 首都大学東京
 笠間亮太 横浜国立大学

小橋庸平 京都大学
 中川翔太 九州工業大学
 田辺慎也 富山高等専門学校
 竹村沙友理 富山高等専門学校

外国一般会員

YONGCHUN Deng Inner Mongolia University of
 Science and Technology

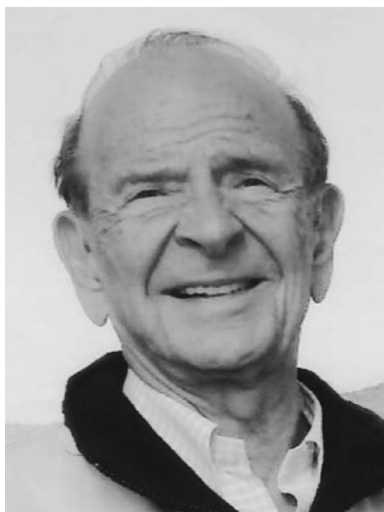
Ahn JI Whan Korea Institute of Geosciences and
 Mineral Resources (KIGAM)

外国学生会員

BENIOUB Rabie The Graduate School of Science and
 Technology, Hirosaki University



追 悼 本会名誉員 Oleg D. Sherby 博士を偲んで



本会名誉員、Oleg D. Sherby 博士は2015年11月6日に享年90才で逝去されました。先生は1954年に Dorn と共に高温における材料の塑性変形、クリープ現象が固体中の原子の拡散に基づき活性化エネルギーで説明できることを最初に明確に提唱されました。合金クリープ特性の Sherby-Dorn の式として広く知られております。先生はいわゆる白系ロシア人の子孫であり上海で生まれ、長崎を経由して、米国のカリフォルニア(U C Berkeley)で大学教育を受けられました。そのためか、Stanford 大学の材料科学科の教授として、海外からの留学生の受入れ・教育に熱心で、誰からも「オウリー」と呼ばれ、親しみのある人柄で、わかりやすい講義(Time Dependent Plasticity)で有名でした。

後年には、超高炭素鋼(UHCS)を加工熱処理して結晶粒度を調整することで「チューインガムのような」超塑性現象の解明に取り組みました。また、ラミネート波紋の美しい刃物に魅せられて、日本刀や超塑性のダマスカス鋼の再現を材料科学的に研究されています。

Sherby 先生はこれまでに数多くの栄誉を受けておられます。1979年には米国工学アカデミーの会員に選出され、1985年にASMのASM Gold Medal, 1988年ASME並びにAIMEの名誉員になっておられます。先生はStanford 大学で30年を超える研究・教育ばかりでなく、ポーカや昼休みの

のバレーボールなどを通じて、人々を結びつけることに尽力されました。先生は大の親日家であり20数名の日本人が Sherby 研究室で薫陶を受けています。ここに先生のご威徳を偲び、衷心よりご冥福をお祈り申し上げます。

行事カレンダー

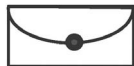
太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
7月				
1	平成28年度日本金属学会・日本鉄鋼協会 両北海道支部合同サマーセッション開催のお知らせ(北大)(6号279頁)	北海道支部・池田(北大)	TEL/FAX 011-706-6348 jim_hokkaido@eng.hokudai.ac.jp	
4	日本真空学会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2016「生分解性高分子の基礎と応用—近未来のすがた—」(京大)	日本真空学会関西支部・日本表面科学会関西支部・高橋(関西学院大)	TEL 079-565-9722 z96019@kwansei.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/	7.3
5~7	第61回表面科学基礎講座(阪大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sss-j.org http://www.sss-j.org	6.29
6~8	第35回電子材料シンポジウム(EMS-35)(守山)	電子材料シンポジウム運営・委員会・西永(産総研)	TEL 029-861-5042 jiro.nishinaga@aist.go.jp http://ems.jpn.org/	
6~8	第53回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujutsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/	
6~8	第14回資源リサイクルと材料科学に関する日韓国際シンポジウム(韓国)	環境資源工学会, 韓国地質資源研究院・芝田(関西大)	TEL 06-6368-1211 murayama@kansai-u.ac.jp http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Shigen/11thjksymp.htm	参加 5.31
7~8	平成28年度「デジタルラジオグラフィに関する技術講習会」(東京)	日本溶接協会・佐々木	TEL 03-5823-6324 http://www.jwes.or.jp/	定員 50名
8	第32回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—中級編(時効析出)」(第3回)(名大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
7~8	第26回電子顕微鏡大学(東大)	日本顕微鏡学会	jsm-denken@bunken.co.jp	6.20
10~15	第5回溶融塩中のチタン製錬国際円卓会議(北大)	第5回溶融塩中のチタン製錬国際円卓会議実行委員会・山瀬	TEL 011-706-6339 yamase@eng.hokudai.ac.jp http://www.eng.hokudai.ac.jp/TiRT2016/index.html	
11~12	平成28年度「デジタルラジオグラフィに関する技術講習会」(新大阪東)	日本溶接協会・佐々木	TEL 03-5823-6324 http://www.jwes.or.jp/	定員 50名
11~13	第20回X線分析講習会 蛍光X線分析の実際(第9回)(東京理科大)	日本分析化学会X線分析研究懇談会・中井(東京理科大)	TEL 03-5228-8266 inakai@rs.kagu.tus.ac.jp	
12	第70回技術セミナー: 腐食を理解するための電気化学入門(東京)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp	
14	第160回超塑性研究会「酸化物の超塑性」(東大)(本号346頁)	研究会 No. 77・北園(首都大東京)	TEL 042-585-8679 kitazono@tmu.ac.jp http://www.superplasticity.jp/	
14~15	第11回核融合エネルギー連合講演会(九大)	プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会	TEL 029-270-7514 http://www.jspf.or.jp/11rengo/	
15	第71回 レアメタル研究会(東大生産技研)(本号348頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
20~22	第43回コロージョン・セミナー「サステナブル社会を支える腐食防食エキスパートを目指して」(鹿嶋)	腐食防食協会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp	
21~22	第57回塗料入門講座 後期(東京)	色材協会関東支部	TEL 03-3443-2811 admin@jscm.or.jp http://www.shikizai.org/	定員 100名
23	セラミックス大学2016(CEPRO2016)(東京理科大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp	定員 120名
25	第381回講習会「見学付き基礎講座 レーザ微細加工の基礎から最新技術まで」(さいたま)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/	定員 60名
25	腐食防食部門委員会第311回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp	
25~27	平成28年度溶接工学夏季大学(阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 70名
29	第44回 薄膜・表面物理セミナー(2016)最先端バイオイメージング技術の基礎と応用~(早稲田大)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会	TEL 03-5802-0863 oda@jsap.or.jp http://www.jsap.or.jp/	定員 100名
8月				
1~2	第46回初心者のための有限要素法講習会第1部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.22
1~5	第9回環太平洋先端材料とプロセス国際会議(PRICM9)(京都)	日本金属学会・梶原	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 pricm_9@nta.co.jp http://web.apollon.nta.co.jp/PRICM9/	
3~5	第22回結晶工学スクール(2016年)(東京)	応用物理学会・岡山	TEL 03-5802-0863 divisions@jsap.or.jp http://annex.jsap.or.jp/kessho/index.html	7.13

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
7～12	第18回結晶成長国際会議 (ICCGE-18) (名古屋)	日本学術会議他	TEL 070-5268-6664 secretariat@iccge18.jp http://www.iccge18.jp/	
8	2016年度日本金属学会関東支部講習会(東工大) (6号279頁)	関東支部・多賀	jim-kanto@mtl.titech.ac.jp	7.15
8～10	第216回塑性加工技術セミナー「はじめての塑性力学(準備編・基礎編・応用編)」(芝浦工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 90名
22	第23回高校課題研究フォーラム「高校でできるセラミックス実験」(愛知)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyoiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/kyoiku/kandai_kenkyu_forum.html	定員 20名
23	第9回腐食・防食セミナー「腐食の基本と既存データの活用～腐食事例への展開と対策」(関西大)	腐食防食協会関西支部・春名(関西大)	TEL 06-6368-1121(5650) haruna@kansai-u.ac.jp	8.5
24～25	第8回役に立つ真空技術入門講座(大阪電通大)	日本真空学会関西支部・深沢	TEL 06-6397-2279 shinku-kansai@optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/about/organization/branch/kansai	定員 100名
25～26	日本マリンエンジニアリング学会技術者継続教育2016年度「基礎コース」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	定員 25名
25～26	第46回初心者のための有限要素法講習会第2部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.22
26	2016年度茨城講演会(茨城大学)	日本機械学会関東支部伊藤(茨城大)	TEL 0294-38-5042 ibakouen@ml.ibaraki.ac.jp	
29～31	高温変形の組織ダイナミクス研究会「平成28年度夏の学校」(弘前)(5号228頁)	研究会 No. 76・紙川(弘前大)	TEL/FAX 0172-39-3671 kamikawa@hirosaki-u.ac.jp	発表7.1 参加7.22
30	第382回講習会「あなたの英語に革命が!!～日本語から叩き直す英語講座」(東京理科大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/	定員 60名
29～30	SPRING-8 シンポジウム2016 放射光が解く環境・エネルギー問題(関西学院大)	SPRING-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 他	TEL 0791-58-0970 users@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2016/sp8sympo2016/	
30～31	2016電気化学セミナー3「初心者のための電気化学測定法-実習編」(東京農工大)	電気化学学会	TEL 03-3234-4213 ecsj@electrochem.jp http://www.electrochem.jp/promotion/index.html	定員 45名
31～9.2	第146回塑性加工工学講座「有限要素法入門セミナー」(大阪工業大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 35名
31～9.2	サマースクール2016 in 東京「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	
9月				
1～2	第11回水素若手研究会(広島)	第11回水素若手研究会実行委員会・比嘉(筑波大)	s1520913@u.tsukuba.ac.jp	参加 7.21
1～3	日本実験力学学会2016年度年次講演会(近畿大)	日本実験力学学会・澤井(近畿大)	TEL 0736-77-3888 sawai@mech.kindai.ac.jp http://www.jsem.jp/	
3	セラミックス大学2016(CEPRO2016)(工学院大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyoiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp	定員 120名
3～5	第19回 XAFS 討論会(名大)	日本 XAFS 研究会	http://www.nusr.nagoya-u.ac.jp/event/jxafs19/#summary	
5～7	平成28年度工学教育研究講演会(大阪大)	日本工学教育協会・川上	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/taikai/kenkyu/	5.9
5～9	第5回 ICFsMA'16 国際会議(強磁性形状記憶材料に関する国際会議)(仙台)	第5回 ICFsMA'16 国際会議組織委員会・大森(東北大)	TEL 022-795-7323 icfsma@material.tohoku.ac.jp http://www.material.tohoku.ac.jp/-icfsma/	事前予約 6.30
6～7	第32回分析電子顕微鏡討論会(幕張メッセ)	日本顕微鏡学会・村上(九大)	TEL 092-802-3497 bunseki32@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/bunseki2016/	事前参加 8.26
7～9	日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム(広島大)	日本セラミックス協会・山口	TEL 03-3362-5232 fall29@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/29th/	
8～9	第46回溶融塩化学講習会(実験講習会)～溶融塩および活性金属の取り扱い～(東大)	電気化学学会溶融塩委員会・夏井(北大)	http://msc.electrochem.jp/koushu.html	定員 10名
8～9	第26回格子欠陥フォーラム「格子欠陥材料のマルチスケール計算科学」(京都)	日本物理学会・領域10「格子欠陥・ナノ構造」分科	TEL 075-753-5283 yuge.koretaka.4r@kyoto-u.ac.jp http://www.r10.div.jps.or.jp/	8.31
9～11	第18回日本感性工学会大会(日本女子大)	日本感性工学会・上野	TEL 03-3666-8000 jske16@jske.org http://www.jske.org/	
10	2016年度計算力学技術者(CAE技術者)の資格認定試験(東京)	日本機械学会・石澤	TEL 03-5360-3506 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/cee/cmnnintei.htm	
12	「チタン合金の研究・開発最前線2016」(阪大)金属学会シンポジウム(本号347頁)	金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	事前 9.1

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
13~15	平成28年度資源・素材関係学協会合同秋季大会(岩手大)	資源・素材学会	info@mmij.or.jp https://confit.atlas.jp/guide/event/mmij2016b/top	
15~16	日本マリンエンジニアリング学会技術者継続教育2016年度「基礎コース」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	定員 25名
16	第72回 レアメタル研究会(東大生産技研)(本号348頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
17	2016年度計算力学技術者(CAE技術者)の資格認定試験(東京)	日本機械学会・石澤	TEL 03-5360-3506 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/cee/cmnintei.htm	
21~23	日本金属学会秋期講演大会(大阪大学豊中キャンパス)(豊中)(本号341頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	参加 8.19
27	E-scrap シンポジウムと学生および若手研究者見学会向けリサイクル施設(東大生産研)(本号348頁)	東大生産研・宮崎(岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/index.html	
28~29	第7回社会人のための表面科学ベーシック講座(東京理科大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sssj.org http://www.sssj.org	定員 70名
28~30	第5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 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	申込 7.29
10月				
3~6	EcoBalance 2016 第12回エコバランス国際会議(京都)	日本LCA学会・末次	TEL 03-3503-4681 ecobalance2016@sntt.or.jp http://www.ecobalance2016.org	
6~7	第6回 結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会(福山)(5号227頁)	研究会No. 67・井上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 FAX 072-254-9912 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp	6.30
11~12	第27回初心者のための疲労設計講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp	定員 40名
11~14	第2回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5325 http://jsms.jp/jsmsweek/kaikoku2.htm	
12~14	トライボロジー会議2016秋 新潟(新潟)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp	
14	第14回フラクトグラフィシンポジウム(京都)	日本材料学会	fractosym@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.1
15	セラミックス大学2016(CEPRO2016)(東京大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp	定員 120名
16~21	第7回実用表面分析国際シンポジウム(PSA-16)(韓国)	表面分析研究会・高橋(島津製作所)	TEL 0463-88-8502 secretary-psa16@sasj.jp http://psa16.com	
19~21	ADMETA Plus 2016 (Advanced Metallization Conference 2016: 26th Asian Session)(東大)	ADMETA委員会・吉田	TEL 03-6801-5685 jimukyoku@admeta.org	
20~21	日本マリンエンジニアリング学会技術者継続教育2016年度「基礎コース」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	定員 25名
22~26	The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8)(つくば)	日本表面科学会	iss8@sssj.org http://www.sssj.org/iss8	参加 9.1
24~26	第86回マリンエンジニアリング学術講演会(姫路)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-3539-5920 staff@jimme.jp http://www.jime.jp	講演 6.26
26~28	第52回X線分析討論会(筑波大東京キャンパス)	日本分析化学会X線分析研究懇談会・桜井(NIMS)	FAX 029-859-2801 sakurai@yuhgiri.nims.go.jp	
26~29	第57回高圧討論会(つくば)	日本高圧力学会	TEL 070-5658-7626 touronkai57@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/57forum/	講演 7.14
11月				
1~4	The 11th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (11th ISEM '16-Ho Chi Minh)(Vietnam)	日本実験力学会・小林(新潟大)	nmtam@hcmut.edu.vn TEL +84-8-38-647-256 ext. 5590 http://www.jssem.jp/	
7~10	第31回高速度イメージングとフォトニクスに関する国際会議(大阪)	第31回高速度イメージングとフォトニクスに関する国際会議組織委員会	TEL 06-6879-8750 arikawa-y@ile.osaka-u.ac.jp http://www.ichip-31.org/index.html	
11	第19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・黒澤	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
11~12	第33回疲労シンポジウム第1回生体・医療シンポジウム(赤穂)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp	
12	セラミックス大学2016(CEPRO2016)(上智大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp	定員 120名
16~18	第37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(韓国・釜山)	超音波エレクトロニクス協会・小野寺(東工大)	TEL 045-924-5598 onodera@iuse.or.jp http://www.use-jp.org	講演 8.3

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
21~22	第10回状態図・熱力学セミナー(東工大田町)	日本学術振興会 産学協力研究委員会 合金状態図第 172委員会・梶原 (東工大)	kajihara@materia.titech.ac.jp	定員 40名
22	日本学術会議材料工学委員会バイオマテリアル分 科会主催シンポジウム「イノベーションプラット フォームとしてのバイオマテリアル」(福岡)	日本学術会議材料 工学委員会バイオ マテリアル分科 会・中野(阪大)	TEL 06-6879-7505 nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kokuhoken.jp/jsb2016/	
28~30	第37回日本熱物性シンポジウム(岡山大)	日本熱物性学会・ 春木(岡山大)	TEL 086-251-8048 haruki@okayama-u.ac.jp http://www.jstp2016.ss.oka-pu.ac.jp/	事前参加 9.30
22 or 25	第73回 レアメタル研究会(東大生産技研) (本号348頁)	レアメタル研究 会・宮崎(東大生 産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
12月				
4~7	The 3rd International Symposium on Long- Period Stacking Ordered Structure and Its Relat- ed Materials(LPSO2016)(京都)	国際会議 LPSO2016 実行委員会・河村・ 熊大	TEL 096-342-3547 内線3547 lpsol@kumamoto-u.ac.jp http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/ LPSO2016/	
5~7	第42回固体イオニクス討論会(三重大)	固体イオニクス学 会・小林(三重大)	TEL 059-231-9419 ssij42@chem.mie-u.ac.jp	
7	エコデザイン・プロダクツ&サービスシンポジウ ム(EcoDePS) 2016(東京理科大)	エコデザイン学会 連合・宇野	secretariat@ecodenet.com http://ecodenet.com/EcoDePS2016/	
7~9	第43回炭素材料学会年会(千葉大)	炭素材料学会	FAX 03-3368-2827 tanso-desk@bunken.co.jp	講演 8.22
8~9	キャビテーションに関するシンポジウム(第18 回)(九大)	日本学術会議第三 部・安東(九大)	TEL 092-802-3449 cav18@nams.kyushu-u.ac.jp http://www.nams.kyushu-u.ac.jp/~cav18/	
10	2016年度計算力学技術者(CAE技術者)の資格認 定試験(東京)	日本機械学会・石 澤	TEL 03-5360-3506 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/cee/cmnintei.htm	
2017年1月				
6	第74回 レアメタル研究会(東大生産技研) (本号348頁)	レアメタル研究 会・宮崎(東大生 産技研岡部研) http://www.	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
2017年3月				
10	第75回 レアメタル研究会(東大生産技研)(最終 回)(本号348頁)	レアメタル研究 会・宮崎(東大生 産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
15~17	日本金属学会春秋講演大会(首都大学東京南大沢 キャンパス)(八王子)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
2017年9月				
6~8	日本金属学会秋期講演大会(北海道大学)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
2017年11月				
5~10	第18回材料集合組織国際会議 18th Internation- al Conference on Textures of Materials (ICOT- OM 18)(St George, Utah, USA)	ICOTOM 18・井 上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp event.registerat.com/site/icotom2017	アブストラクト 2016.11.15



2017年日本金属学会春秋講演大会開催予定

- ・春秋講演大会 3月15日(水)~3月17日(金) 首都大学東京南大沢キャンパス(八王子)
- ・秋期講演大会 9月6日(水)~9月8日(金) 北海道大学(札幌)

まてりあ 第55巻 第7号(2016) 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 2016年7月1日

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

発行人 山村英明

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 丸善雄松堂株式会社

郵便振替口座 02210-2-5592

〒105-0022 東京都港区海岸1-9-18



金属化学入門シリーズ		巻	会員特価	定価	送料	申込部数
1011	金属物理化学	第1巻	972 + 税	1,456 + 税	360	
1012	鉄鋼製錬	第2巻	1,800 + 税	2,400 + 税	360	
1013	金属製錬工学	第3巻	1,000 + 税	1,500 + 税	360	
1014	材料電子科学(改訂)	第4巻	2,000 + 税	2,500 + 税	360	
講座・現代の金属学 材料編						
1021	材料の構造と物性	第1巻	2,915 + 税	3,883 + 税	360	
1022	ミクロ組織の熱力学	第2巻	1,905 + 税	2,500 + 税	360	
1023	材料強度の原子論	第3巻	2,096 + 税	2,800 + 税	360	
1024	鉄鋼材料	第4巻	1,800 + 税	2,400 + 税	360	
1025	非鉄材料	第5巻	1,800 + 税	2,400 + 税	360	
1026	原子力材料	第8巻	1,496 + 税	2,000 + 税	360	
1027	金属表面物性工学	第9巻	1,458 + 税	1,942 + 税	360	
1028	鑄造凝固	第10巻	1,553 + 税	2,039 + 税	360	
1029	金属加工	第11巻	1,600 + 税	2,100 + 税	360	
講座・現代の金属学 製錬編						
1037	製錬工学	第3巻	2,915 + 税	3,981 + 税	360	
講座・現代の金属学 金属工学シリーズ						
1054	金属・合金の強度	第4巻	1,200 + 税	1,700 + 税	360	
1055	電子材料	第6巻	705 + 税	1,000 + 税	360	
1056	金属の物性	第7巻	2,305 + 税	2,900 + 税	360	
1057	磁性材料	第8巻	2,305 + 税	2,700 + 税	360	
その他の単行本						
1062	金属用語集	改訂増補版	1,458 + 税	1,942 + 税	360	
1063	材料工学の先端実験技術		1,096 + 税	3,000 + 税	500	
1167	日本金属学会における材料戦略		953 + 税	953 + 税	360	
1176	材料開発のための顕微鏡法と応用写真集		10,000 + 税	10,000 + 税	500	
1180	医療用金属材料概論		1,905 + 税	2,381 + 税	430	
1181	バイオマテリアル研究の最前線		5,900 + 税	5,900 + 税	700	
セミナーテキスト						
1134	循環型社会における環境・リサイクル技術	(93)	667 + 税	1,714 + 税	360	
1135	自動車の電動化の進展と望まれる材料特性	(94)	667 + 税	2,381 + 税	360	
1137	最先端のスピエレトロニクス技術の基礎と応用	(96)	858 + 税	2,858 + 税	360	
1140	環境／エネルギー関連機器用高温耐食材料の保護皮膜の生成と破壊	(99)	1,143 + 税	3,810 + 税	360	
1141	非シリコン半導体の現状と展望	(100)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1142	原子炉材料の照射損傷	(101)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1143	水素貯蔵の材料科学	(102)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1144	金属材料と人間との共生	(103)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1145	ナノ構造制御した触媒・光触媒の設計・評価・応用	(104)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1146	機能元素のナノ材料科学	(105)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1147	バルクナノメタル 構造用金属材料の新たな可能性	(106)	715 + 税	2,381 + 税	360	
1148	高温過酷環境を制する耐食材料／コーティングのさらなる挑戦	(107)	2,286 + 税	3,810 + 税	360	
1149	材料科学的アプローチによる太陽電池研究の最前線	(108)	1,429 + 税	2,381 + 税	360	
1150	構造材料の元素戦略	(109)	1,429 + 税	2,381 + 税	360	
1151	次世代永久磁石材料をめざしてー磁石材料の微細構造と保磁力ー	(110)	1,429 + 税	2,381 + 税	360	
1152	材料における拡散ー基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象	(111)	1,700 + 税	2,800 + 税	360	
1153	半導体における点欠陥と拡散ー基礎と最先端デバイス	(112)	1,400 + 税	2,300 + 税	360	
シンポジウム予稿集						
1762	材料の資源生産性の評価手法の前進	2005-1	477 + 税	1,000 + 税	270	
1763	規則合金系材料の現状と磁気記録への展開	2005-2	477 + 税	1,000 + 税	270	
1764	シリコンデバイスの先端技術・材料開発の展望	2006-1	477 + 税	1,000 + 税	270	
1765	自然に学ぶ超低環境負荷型材料技術の可能性	2007-1	477 + 税	1,000 + 税	270	
1766	長周期積層構造マグネシウム合金の現状と今後の課題	2008-1	477 + 税	1,000 + 税	270	
1767	チタン合金の研究・開発最前線	2008-2	477 + 税	1,000 + 税	270	
1768	鉄鋼材料における元素機能	2008-3	477 + 税	1,000 + 税	270	
1769	スピントロニクス・ナノ磁性材料の進展と将来展望	2008-4	477 + 税	1,000 + 税	270	
1770	核融合システムにおける材料開発課題	2009-1	477 + 税	1,000 + 税	270	
1771	リチウム電池の研究開発動向と材料学的課題	2010-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1772	バイオメタルサイエンス研究の最前線	2011-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1773	環境・医療 IT 調和型 デバイス、及び材料の最前線	2011-2	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1774	チタン合金の新展開 チタンが切り拓く新用途と新技術	2012-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1775	シンクロ型LPSO構造の材料科学	2012-2	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1776	中性子・材料科学と新しいJMTR	2013-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1777	3Dプリンターによる次世代ものづくり	2014-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	

ガラス物性データベース SciGlass 7.7

価格(税別) ¥700,000.- (一般向け) ¥400,000.- (教育機関向け)

■ガラス

252,000件の酸化ガラス、15,860のハロゲン化ガラス、3,3808のカルコゲナイドガラスなど338,101件のガラス。

■物性

1,000,000件以上の実測値と合成法、測定法の情報。

■物性推測計算

100通り以上の推測法で16種類の物性を推測。実測値との比較プロット。

■最適ガラスの検索

■光学スペクトルデータ (UV, NIR)

Glass #	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	d, g/cm ³	α _D 17, K ⁻¹ in temp range: °C 20-400	α _D 17, K ⁻¹ in temp range: °C 20-400	T _g , °C	M _w
14879	65.12	45.16	-	2.522	154	152	450	46
14880	47.86	44.25	-	2.570	179	187	466	49
14881	47.21	42.37	-	2.558	173	180	462	50
14882	46.92	41.14	-	2.562	166	172	462	50
14883	46.28	38.48	-	2.548	157	165	470	52

Comp	%	Mol %
SiO ₂	29.68	
B ₂ O ₃	18.74	
La ₂ O ₃	5.82	
B ₂ O	20.94	
CoO	3.10	
TiO ₂	16.83	
ZrO ₂	3.40	

システムプラットフォーム: Windows 2000/XP/Vista/7

化学プロセス用の物性データベース

DIPPR with DIADEM pro

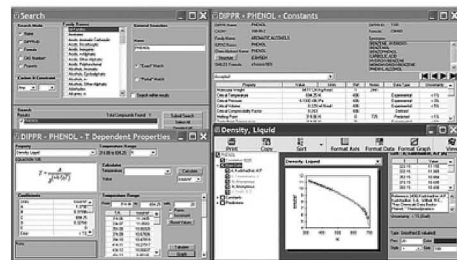
(Design Institute for Physical Property Data)

価格(税別) ¥350,000.- (一般向け) ¥60,000.- (教育機関向け)

2,280化合物についての49種類の熱物性値(実測値)、複数の推算式、原文献データと15種類の温度依存物性には推算式の係数などのデータベースです。AIChE推奨のインターフェイスソフトウェア(DIADEM)付きのスタンドアロンシステムです。

おもな機能 (DIADEM)

- 検索対象: Name, Formula, CAS番号、物性データ
- 物性値: 実測値、推算式による予測値
- データ表示: テーブルとグラフプロット
- 複数化合物データの重ね合わせプロット
- MDL Chimeプラグインによる構造式の立体表示
- ユーザーデータベースの作成



システムプラットフォーム: Windows Xp/Vista/7 (AIChE DIPPR Project 801)

25,000件のセラミックス状態図データベース

ACerS-NIST

Phase Equilibria Diagrams, Version 4.1

価格(税別) ¥160,000.- マルチユーザー ¥260,000.-

検索条件

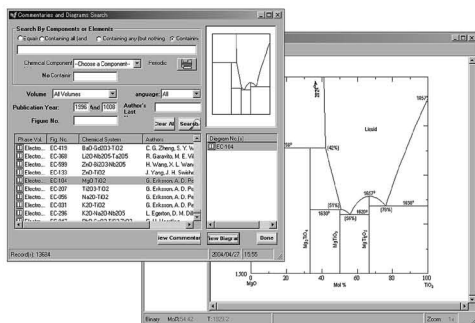
- 成分系、元素記号
- 著者、出典誌名、出版年
- 状態図番号

データ表示

- ◆モル百分率 ↔ 重量百分率
- ◆Lever rule計算
- ◆ズームアップ/ズームダウン

データソース/新データ2,500件を追加

●Phase Diagrams for Ceramists (Volumes I - III, Annual Volumes '91, '92 and '93, High T_c Superconductor monographs (two), Phas Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics Vol.15)



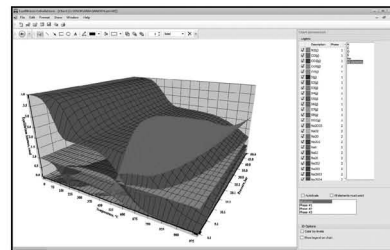
システムプラットフォーム: Windows XP/Vista/7

化学反応/平衡計算ソフトウェア

HSC Chemistry for Windows, Ver.9.0

価格(税別) ¥650,000.-/¥280,000.- (一般/教育)

約28,000種についてのエンタルピー、エントロピー、熱容量のデータベースを基に化学反応の計算やGIBBSまたはSOLGASMIXのルーチンによる化学平衡を計算します。反応、熱平衡、分子量計算などの一般的なモジュールの他、電気化学セル平衡と相安定性、腐食の研究に使われるEh-pH(プールベ)状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。



システムプラットフォーム: Windows 7/8/10 (Outototec Research Oy. 製作)

株式会社 デジタルデータマネジメント

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

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
- 連続鑄造ノズル
- ホットゾーン改修工事



メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

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

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

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

日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

前付) 1色1P ￥100,000 1/2P ￥60,000

後付) 1色1P ￥95,000 1/2P ￥55,000

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ￥70,000 1/2P ￥40,000

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL(03)3546-1337 FAX(03)3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.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。