

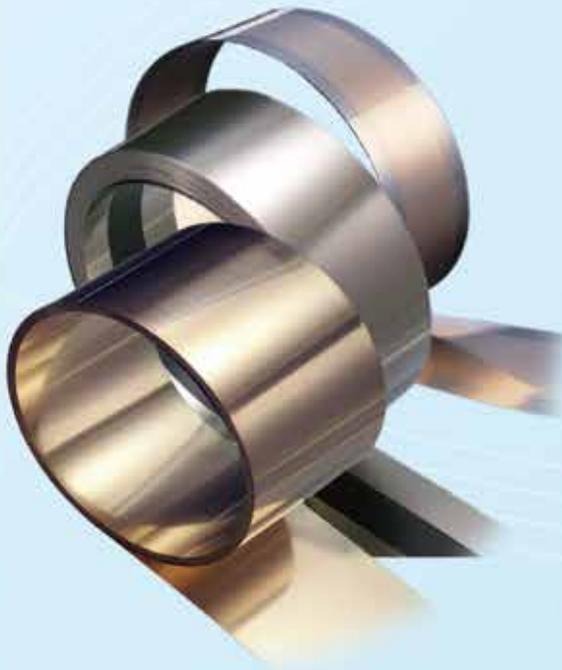
# Materia Japan

- 特集 創立 80 周年記念特集  
「材料科学の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」
- 春期講演大会プログラム(別冊付録)

# まてりあ

Vol.56 MTERE2 56 (3) 105~272 (2017)

2017 **3**



**私たちは  
高精度のサンプル創りを通して  
Materials Innovation の夢に  
お応えします**

4段・12段可変圧延機 (MVM-1) による張力圧延で  
カスタムメイド仕様の金属サンプルを作成します

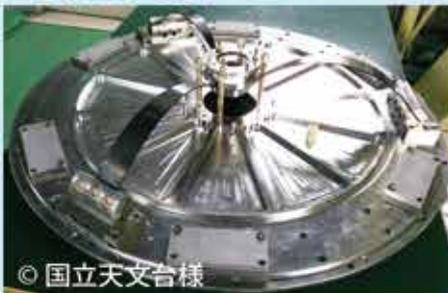
**サンプル寸法**

原材寸法 MAX厚 4.00mm × 幅 30 ~ 150mm × Lo  
Lo : 500mm 単板から張力圧延可能

最終寸法 MIN厚 0.01mm × 幅 30 ~ 150mm × L  
L : 単板・コイル状サンプル提供可能  
※厚 0.04mm 以下は要相談

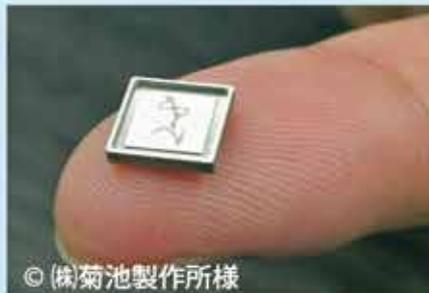
＜実績材種＞ 炭素鋼、ステンレス、銅合金、  
チタン合金、アルミニウム合金、ニッケル合金  
他 炭化物・結晶粒径制御も可能です

**採用実績**



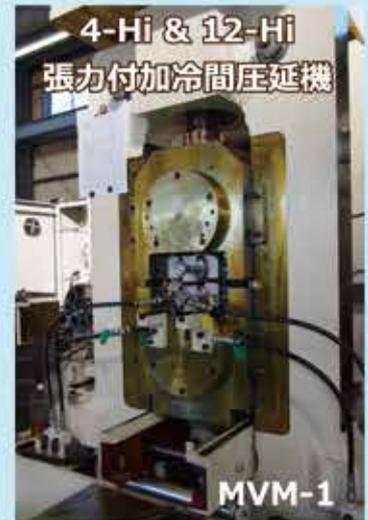
© 国立天文台様

用途 / 重力波望遠鏡 KAGRA  
GAS フィルター部品 (板ばね)  
重力波望遠鏡の制振装置に、MVM-1 で  
圧延した MAS-1 が超高強度反ばねとし  
て採用されました



© (株)菊池製作所様

用途 / 医療用ダイヤフラム式  
多層構造メタルマイクロポンプ  
MVM-1 で圧延した超微細粒 SUS316L  
箔 (10 $\mu$ m) が採用されました  
(平成 25~27 年度  
戦略的基盤技術高度化支援事業成果)



精密金属材料なら特殊金属エクセル

**TOKKIN**

株式会社特殊金属エクセル  
TOKUSHU KINZOKU EXCEL CO., LTD.  
<http://www.tokkin.co.jp>

本社：営業部

〒171-0031 東京都豊島区目白 1-4-25 目白博物館ビル 6F  
TEL 03-5391-6151 FAX 03-5391-0051

埼玉事業所：新機能材料開発本部

〒355-0342 埼玉県比企郡ときがわ町玉川 56  
TEL 0493-65-1543 FAX 0493-65-3578

inductar  *Cubed Technology to Certify Metals*

有機元素分析装置のドイツElementar社より  
ついに 金属・無機物質内元素分析  
inductarシリーズ登場!

金属・無機物質中のC(炭素), S(硫黄), O(酸素), N(窒素)  
およびH(水素)の分析を可能とする待望の新製品!

<主な特徴>

- 最新の高スフロー・るつぼ構造により、コンタミリスクが低いメンテナンスフリー設計
- 8g検体オートサンプリング/マニュアルサンプリングの2タイプ選択可能
- 炭素・硫黄をワイドレンジの濃度と感度で検出する赤外線センサー (NDIR) 搭載
- 燃焼状態を視認できるオプティカルカメラを搭載
- 完全自動化で高い効率性を確保
- 独自の技術による、長寿命高周波加熱炉

日本金属学会附属展示会 春期大会  
(首都大学東京・南大沢キャンパス)  
2017年3月15日(水)~17日(金) 出展

inductar EL  cube

 **elementar**  
EXCELLENCE IN ELEMENTS

エレメンター・ジャパン株式会社  
〒231-0023 横浜市中区山下町224-1 | 山下町Kビル9F  
Phone: 045-323-9182 | [info@elementar.jp](mailto:info@elementar.jp)  
[www.elementar.jp](http://www.elementar.jp)

# SU5000 FE-SEM

**HITACHI**  
Inspire the Next

## Versatile Imaging and analysis tool

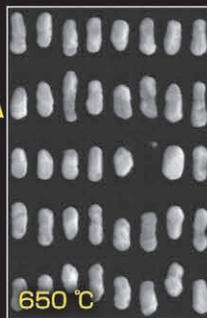
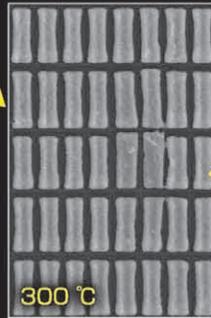
- 強力な光学系、検出系が多岐にわたる観察・分析をサポート
- 12のアクセサリポートによる豊富なアクセサリ対応
- ドローアウト試料室と堅牢な真空系により、ステージアクセサリ着脱が容易に。その場観察がより簡便に！
- STEM、CLなどさらに検出能力を増強



### ドローアウト・大型試料室：その場観察を簡便化!



試料をチャンバー内で加熱可能  
加熱による金薄膜の凝集過程をその場観察

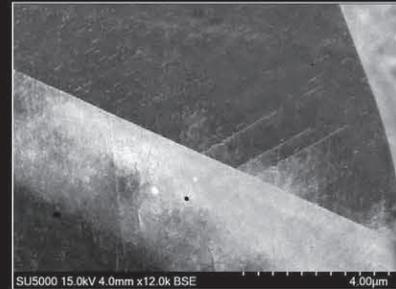


試料：石英基板上的金薄膜

試料ご提供：東京工業大学 吉野 雅彦 教授、寺野 元規 助教

### 組織観察に欠かせないECCI

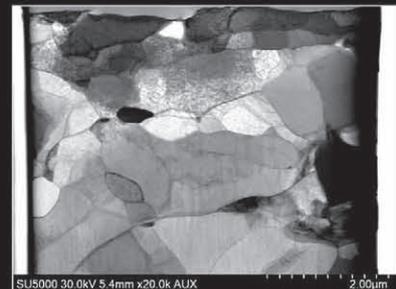
ユニークな反射電子検出器により微細な結晶欠陥情報を取得



試料：ステンレス鋼

### 自由度とコントラストの高いSTEM検出器

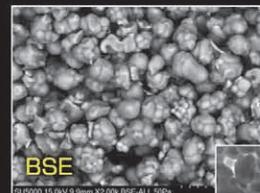
厚い試料でもコントラストを増強するoDF機能を搭載したSTEM検出器



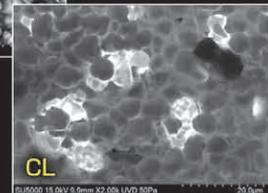
試料：アルミニウム合金

### カソードルミネッセンス検出器

CL検出機能を搭載。  
形状、組成に加えさらに情報量を増大



試料：蛍光体



 株式会社 日立ハイテクノロジーズ

〒105-8717 東京都港区西新橋一丁目24番14号

電話 ダイヤルイン (03) 3504-7211

URL <http://www.hitachi-hightech.com/jp/science>



日立ハイテク  
"SI NEWS" 公式Facebookページ

<https://www.facebook.com/HitachiHighTechnologies.SINEWS>

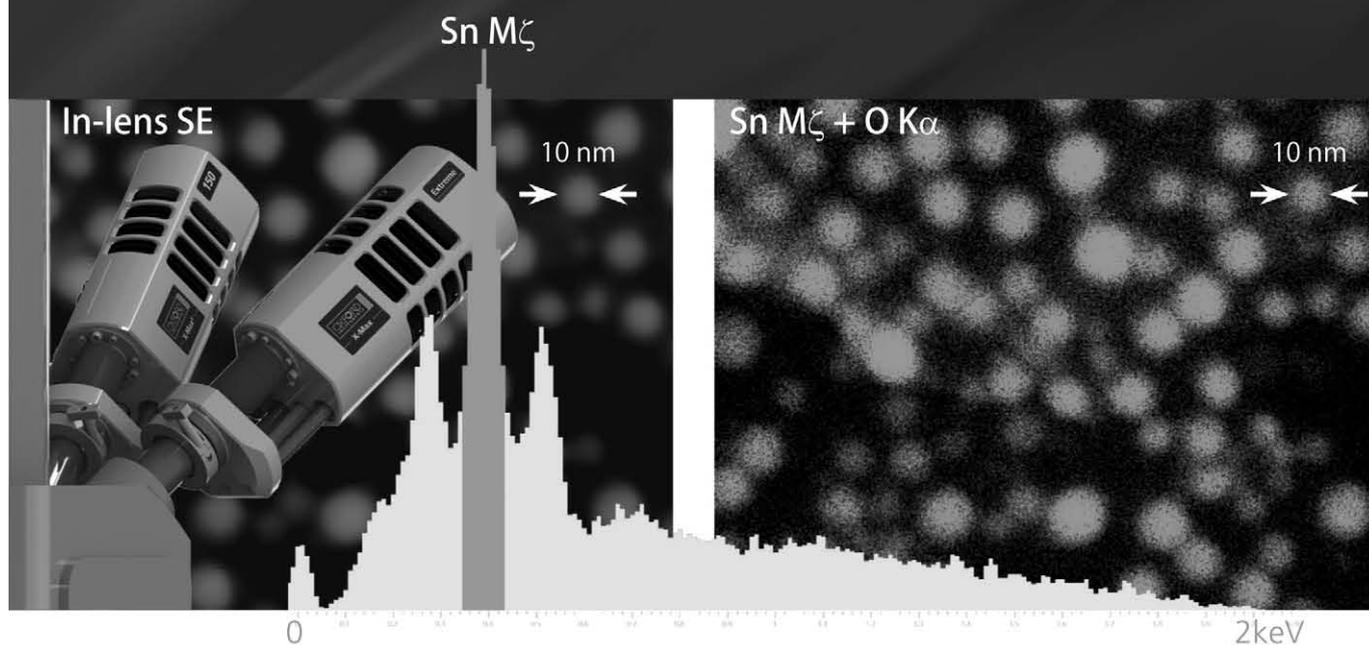


SI NEWSは、弊社製品を使用した社内外の研究論文を中心に、先端の研究動向・技術情報をご紹介する技術機関誌です。Facebookページでは、本誌内容のご紹介を中心に、皆さまの研究に役立つ情報をタイムリーに発信してまいります。

# X-Max Extreme

# EDS

## SEM用ウインドウレス型EDS検出器



### 高分解能SEM用EDSの空間分解能と感度のブレークスルー

革新的なジオメトリにより FEG-SEMにおける優れた感度と空間分解能を実現：

- ウインドウレス
- 低加速電圧条件下(1 kV～)での高感度を実現
- 100 mm<sup>2</sup> 検出素子
- 短ワーキングディスタンスに対応
- 加速電圧7kVまでの分析条件に対応
- 最新Tru-Q<sup>®</sup>アルゴリズムで正確な元素分析を実現

EDS resolution approaches that of the FEG-SEM

オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社  
分析機器事業部  
東京都品川区東品川3-32-42 ISビル  
TEL: 03-6732-8967 / FAX: 03-6732-8939  
e-mail: na-mail.jp@oxinst.com

[www.oxford-instruments.jp](http://www.oxford-instruments.jp)

OXFORD  
INSTRUMENTS

The Business of Science<sup>®</sup>

鉄は生き続ける。  
地球があるかぎり。



鉄はフェニックス。というのは、使い終わっても製鉄所で、不死鳥のように何度でも新しい製品によみがえるから。鉄は宇宙に存在し、地球のコアとなり、強大な磁場をつくって有害な宇宙放射線から地球上の生命を守っています。また、私たちの体の中でも、全身に酸素を運ぶ大切な役割を果たしています。地球と生命を守り、文明を築いてきた鉄。新日鉄住金は鉄鋼技術を進化させ、世界中の暮らしを支え続けていきたい。それが、変わることはない使命です。



**新日鐵住金**

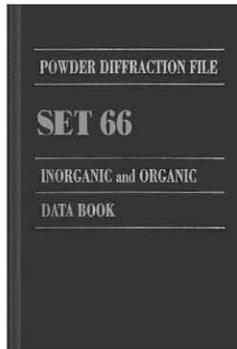
しんにってつすみきん

世界の鉄へ しんにってつすみきん

粉末回折データベース  
**PDF Book Form (Set66)**

価格(税別) ¥155,000.- (データブック)各¥75,000.- (インデックスブック)  
 (データブックとインデックスとのセット割引、教育機関向け割引等あり、要問い合わせ)

JCPDS-ICDDから毎年9月に発売されるデータブックとインデックスブックです。データブックには無機1,900/有機600の回折パターンが追加収録されます。インデックスには無機用のAlphabetical IndexとHanawalt Index、有機用のOrganic Indexの計3点があります。



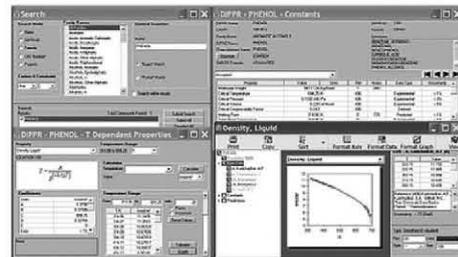
化学プロセス用の物性データベース  
**DIPPR with DIADEM pro**  
 (Design Institute for Physical Property Data)

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/7/8 (AIChE DIPPR Project 801)

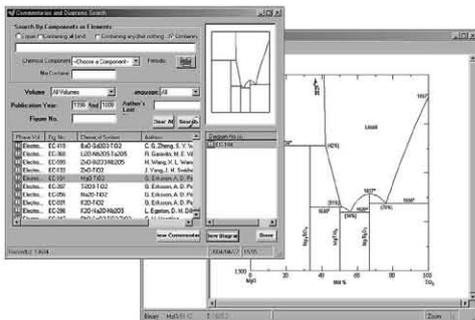
25,000件のセラミックス状態図データベース  
**ACerS-NIST**  
 Phase Equilibria Diagrams, Version 4.1

価格(税別) ¥160,000.- マルチユーザー ¥260,000.-

- |              |                |
|--------------|----------------|
| 検索条件         | データ表示          |
| ■成分系、元素記号    | ◆モル百分率 ↔ 重量百分率 |
| ■著者、出典誌名、出版年 | ◆Lever rule計算  |
| ■状態図番号       | ◆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 Tc Superconductor monographs (two), Phas Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics Vol.15)

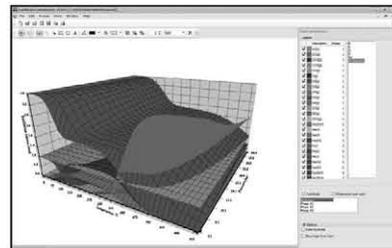


システムプラットフォーム: Windows XP/Vista/7

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>

最新刊 好評発売中



# 粘度測定 ガラスとメルト

いろいろな測定法開発の記録—八転び七起き—

白石 裕 著

A5判・並製 / 154頁  
定価 (本体 2,400円 + 税)

熔融状態の無機ガラス、スラグ、ソルト、およびメタルを対象にそれぞれの異なる粘度範囲をカバーする6種類の測定法と、ガラス状態から熔融状態までを連続して測定する2種類の測定法開発の記録。

「金属」連載の待望の単行本化

3月下旬発売

## 工学倫理・技術者倫理

練習問題および解答例付

梶谷 剛 著

A5判・並製  
予価 (本体 1,600円 + 税)

## 応用物理計測学

練習問題および解答例付

梶谷 剛 著

A5判・並製  
予価 (本体 2,000円 + 税)

アグネ技術センター

〒107-0062 東京都港区南青山 5-1-25  
URL <http://www.agne.co.jp>

TEL 03-3409-5329 / FAX 03-3409-8237

# 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](mailto:info@meihosha.co.jp) HP [www.meihosha.co.jp](http://www.meihosha.co.jp)



機能材料・加工・熱処理・表面改質の  
プロフェッショナルが  
最適な素材と工程を実現します

## 営業品目

- ◎耐熱鋼 ◎磁性材料 ◎合金
- ◎部品加工 ◎特殊熱処理 ◎磁気計測器



**東北特殊鋼株式会社**  
TOHOKU STEEL Co., LTD.

代表取締役社長 山口 桂一郎

- 本社・工場 / 〒989-1393 宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23番地  
TEL 0224 (82) 1010 (代) FAX 0224 (82) 1020
- 工場 / 土浦 ■営業所 / 東京・名古屋・仙台

## 金属加熱装置は日新技研にお任せ下さい!



金属合金の作製に最適!  
手軽に鋳込める鋳造機構にも対応!

【超小型真空アーク溶解装置 傾角鋳造機構付】



金属粉末の作製に最適!  
各種アトマイズ装置に対応!

【超小型ガスアトマイズ装置】

- 次世代の材料開発装置及びEB装置の製造販売をしております。
- 装置の事でお困りの際にはお気軽にお問い合わせ下さい。

## 技 日新技研株式会社

【営業品目】 ●単結晶作製装置 ●新材料開発装置 ●高周波電源  
●電子ビーム(電源及び電子銃) ●各種実験装置 ●各種生産装置

〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原碑の前384  
TEL.04(2935)1411(代) FAX.04(2935)1390  
URL <http://www.nissin-giken.co.jp>

# 極低酸素分圧制御装置 ULOCE-500

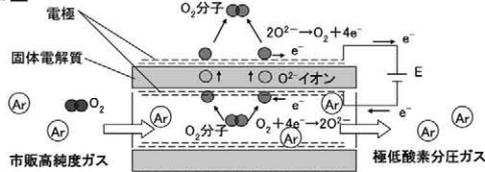
## 固体電解質を使用した酸素除去システム



### 用途・特長

- ◆材料の酸化抑止、還元… 到達酸素分圧 $10^{-30}$ atm以下
- ◆酸化物の価数制御 …… 酸素分圧を $10^{-5}$ ~ $10^{-30}$ atmに調節可能
- ◆水素の代替 …………… 脆化、爆発、吸蔵の心配不要

### 原理



### 仕様

適用ガス：窒素、アルゴン、ヘリウム  
 到達酸素分圧：循環モード： $10^{-30}$ atm以下@600℃  
 ワンパスモード： $10^{-25}$ atm以下@600℃  
 精製流量：3L/分  
 外寸、重量：W750×D1300×H1850、450kg

お問い合わせは… [sales@canon-machinery.co.jp](mailto:sales@canon-machinery.co.jp)へ

**Canon** キヤノン マシナリー 株式会社

〒525-8511 滋賀県草津市南山田町85番地  
 Phone. 077-566-1840 Fax. 077-566-1841  
 URL. <http://www.canon-machinery.co.jp>

# Standard Blocks for Hardness

日本工業規格準拠



JIS, ISO 準拠  
 高精度  
**硬さ基準片**

[www.ystl.jp](http://www.ystl.jp)



株式会社 **山本科学工具研究社**  
 YAMAMOTO SCIENTIFIC TOOL LABORATORY CO.,LTD.

〒273-0018 船橋市栄町2-15-4  
 TEL 047(431)7451 FAX 047(432)8592  
 2-15-4, SAKAE-CHO FUNABASHI, CHIBA JAPAN  
 +81-47-431-7451(TEL) +81-47-432-8592(FAX)

ISO 9001



JIS-ISO準拠  
 高精度・硬さ基準片

## 日本金属学会創立80周年記念特集 「材料科学の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」

巻頭言	「材料科学の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」の発行にあたって 御手洗容子 .....	105
<b>第0分科(材料と社会)</b>		
	材料科学における「ゼロ」の意義 田中秀明 池田大亮 北村一浩 .....	106
	第0分科の設置とそれがもたらしたもの 黒田光太郎 .....	107
	材料技術に携わる科学技術者に求められる倫理と、それを備えた 人材の育成 柴田 清 .....	112
	日本金属学会における男女共同参画の歩み 御手洗容子 .....	116
	文化財における微細構造研究の進展 北田正弘 .....	121
	古代上質鉄から発想を得た高耐食性 Fe-Cr 合金 一色 実 .....	125
<b>第1分科(エネルギー材料)</b>		
	エネルギー材料の果たす役割 大森俊洋 .....	129
	エネルギー材料としての水素化物の研究開発 折茂慎一 中村優美子 石川和宏 西村 睦 亀川厚則 .....	130
	蓄電池材料の最近の展開 高村 仁 .....	135
	福島第一原子力発電所の廃止措置における材料技術の役割 鈴木俊一 .....	140
	耐熱金属材料の最近の動向と今後の展望 竹山雅夫 .....	145
	形状記憶合金に関する研究および開発の進展 貝沼亮介 .....	151
<b>第2分科(エコマテリアル)</b>		
	環境調和型材料技術の展望 池田賢一 竹田 修 .....	156
	レアメタルの環境・リサイクル技術の課題と展望 岡部 徹 .....	157
	高温変形・クリープ・超塑性に関する今後の展望 佐藤英一 .....	161
	ポーラス材料研究の進歩と展望 中嶋英雄 .....	166
	高温融体物性研究の推移と展望 佐藤 讓 .....	170
	水溶液腐食に関する課題と展望 武藤 泉 菅原 優 原 信義 .....	175

表紙デザイン：北野 玲  
複写をご希望の方へ

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

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

### 第3分科(電子・情報材料)

#### 社会・産業からの要求に応える電子・情報材料を目指して

藤枝 俊 大塚 誠 村石信二 山室佐益 梅津理恵 大場洋次郎 寺西 亮	180
永久磁石材料の最近の研究 杉本 諭	181
軟磁性材料の開発動向と展望 吉沢克仁	186
スピントロニクス材料の発展と展望 高梨弘毅	190
熱-電力変換の新展開 宗藤伸治	195
量子ビームを用いた永久磁石材料の評価分析 小野寛太	199

### 第4分科(生体・福祉材料)

#### 金属基生体材料の変遷と展望

小泉雄一郎 上田恭介 堤 祐介 石本卓也 大津直史 田中康弘	204
力学的生体適合性の立場からの生体材料の変遷と展望 新家光雄	205
表面機能の立場からの生体材料の変遷と展望 埜 隆夫	211
表面処理の立場からの生体・福祉材料の変遷と展望 成島尚之	215
生体組織再生の立場からの生体・福祉材料の変遷と展望 中野貴由	220
生体適合性から見たインプラント材料の変遷と展望 山本玲子	225

### 第5分科(社会基盤材料)

#### 社会基盤材料のこれまでと将来展望

中村貴宏 和田 武 森戸春彦 佐藤和久 赤瀬善太郎	229
金属材料の水素脆化と今日の課題 秋山英二	230
第一原理計算に基づく材料研究の新展開 田中 功	234
社会基盤を支える鉄鋼材料の進化 三田尾眞司	238
軽金属プロセス全般に関わる3Dプリンターの変遷と展望 岡根利光	244
透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望(電子分光) 武藤俊介	249
透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望(超高分解能イメージ ング) 幾原雄一	254

### 本会記事

会告	260	会誌・欧文誌3号目次	266
共催行事	263	次号予告	267
支部行事	263	新入会員	269
掲示板	264	行事カレンダー	270

### 付録

2017年春期講演大会プログラム

別冊付録

## 日本金属学会創立80周年記念特集

「材料科学の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」の  
発行にあたって

会報編集委員会委員長 御手洗 容子\*

社団法人日本金属学会(以後、金属学会)は1937年2月14日に創設され、2013年3月1日には公益社団法人へ移行した。学術論文誌である「日本金属学会誌」や「Materials Transactions」の発行とともに、会報「まてりあ」を会員の情報交換や啓発・教育を目的として刊行している。「まてりあ」は会員に配布される会報として、学会の顔としての役割を果たし、創立20周年以後、10年ごとに、10年間の研究総括と将来展望を行う特集記事を発行している。本号は、創立80周年を記念して企画された特集号である。

この10年間、材料研究においてはこれまで以上に材料研究に社会との関わりが求められ、材料研究者の意識も大きく変わってきたことを背景に、この特集号は、「材料の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」と題し、本会に設置されている6つの分科(0:材料と社会, 1:エネルギー材料, 2:エコマテリアル, 3:電子・情報材料, 4:生体・福祉材料, 5:社会基盤材料)からの解説記事で構成される。1997年に材料の社会的責任を検討する目的で設置された第0分科は、本特集号が初掲載である。2016年の分科会で、第0分科が各分科の横串としての機能をより充実させることになったことを受け、本特集号では、その設立経緯をはじめとし、第0分科が担当する項目を解説した。第1分科では東日本大震災により大きく変化したエネルギー状況に対応する新規エネルギー創出やエネルギー効率向上に資する材料に関して解説した。第2分科では、近年話題に上ったレアメタルやリサイクル、高温構造部材の設計や高温融体物性など環境に関わる材料技術について解説した。第3分科では、この10年間での携帯型情報端末やハイブリッド・電気自動車の急速な普及に資する永久磁石、軟磁性、スピントロニクス、熱電変換材料の開発やこれらの評価技術について解説した。第4分科では、超高齢社会の到来や再生医療の進展を背景に重要性が増す生体材料について、力学・生物学的生体適合性、表面機能、表面処理、生体組織再生の立場から解説した。基礎、応用、分析の3グループからなる第5分科は、今後重要となる水素エネルギーに関わる材料の問題、計算科学、社会基盤材料である鉄鋼材料、新規プロセスである3Dプリンター、ここ10年間の発展が目覚ましい透過電子顕微鏡法について解説した。

金属学会を取り巻く環境は、この10年間で大きな変化があり、金属分野そのものが激動の時代であった。まず、金属学会の会員数は2007年には約7300名(うち正会員5600名)であったが、2017年現在ではその7割程度の約5160名(うち正会員3800名)にまで減少している。その理由としては金属分

野全体の研究者の減少と企業会員の減少が挙げられる。そのため、春秋大会の講演件数、参加者数も減少している。

金属学会では、この問題を解決するために、特に、学会の研究活動に連動する分科(セッション)の改革には力を入れてきた。この10年間に2回セッション改変を行っており、2009年に、各分科に「応用・萌芽領域」と「基礎物性・プロセス領域」を設置、2014年には、分科の境界を無くし、学理・現象・プロセッシング別セッションと材料別セッションを設置した。

ところで、2011年は、3月11日に起きた東日本大震災により、仙台の金属学会事務局が多大な被害を受け、春期講演大会開催予定地であった東京都市大学においても大規模余震や計画停電などが懸念されたことから、大会が中止になったことは記憶に新しい。また、福島原発事故によるその後の国内の原発の停止は、日本のエネルギー状況を大きく変えることになり、材料研究にも影響を及ぼした。同年は沖縄での秋期大会の開催も危ぶまれたが、事務局をはじめとする関係各位の多大なる努力により、これまで大学で開催していた講演大会をコンベンションセンターで開催したこと、複数のセッションをまとめた大きくくりセッションとし、異なる分野の研究者が交流できるようにしたことなど、多くの新しい試みが行われ、その結果、2003年の北大での開催に次ぐ講演発表件数となった。他にも、大会講演概要の査読導入とDVD化、webシステムを用いたプログラム編成効率化など、講演の質の確保と運営効率化を進めてきた。また、企業会員へのサービスの一環として、2015年春期大会より、学生に企業紹介を行う企業説明会が開催されている。

「まてりあ」でもこれらの活動に連動し、各賞受賞講演者の受賞研究紹介記事、「研究室紹介」や「企業紹介」などホットな研究・技術情報がわかる新規記事の掲載を開始し、金属材料に新しく取り組む会員のために、「入門講座」や「講義ノート」の更なる充実を行ってきた。まてりあ発行通知メールへの掲載内容や行事案内掲載、まてりあ執筆要項の見直し、オンラインジャーナルのカラー印刷化など、会員サービスの充実も図ってきた。「まてりあ」をさらに興味深い会報とするために、プロムナード記事の充実などを次期委員会に引き継ぎたい。最後に、副委員長大塚誠先生をはじめとして、これまでの編集委員の皆様のご尽力に感謝を申し上げます。



御手洗容子

\* 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点; 副拠点長, 耐熱材料設計グループ; グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Preface to Special Issue “Transitions and Future Perspectives of Materials Science ~Meeting the Social Demands~”; Yoko Yamabe-Mitarai (Research Center for Structural Materials, High Temperature Materials Design Group, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: innovative change, attractive journal, social demand, material science

2017年1月23日受理[doi:10.2320/materia.56.105]

## 第0分科(材料と社会)

## 材料科学における「ゼロ」の意義

田中秀明\* 池田大亮\*\* 北村一浩\*\*\*

当分科は1992年春に創設の「金属と社会研究会」を礎とし、1994年秋にそれが発展して「教育・環境・新領域」をテーマに成立した第0総合分科を経て、1997年に改組されて現在に至る。そして、当分科が現体制となって20年を経た此の度が、当会報創立記念特集号における初出ということになる。

エネルギー材料、エコマテリアル、電子・情報材料、生体・福祉材料、社会基盤材料といった具体的な材料分野(テーマ)を掲げた他の5分科とは異なり、第0分科のテーマである「材料と社会」は具体的な出口イメージが掴み辛い。当会が示す研究論文のカテゴリ分類をみても、第1～5分科の「物性」「組織」「力学特性」「材料化学」「材料プロセッシング」「工業材料」「環境」に対して、第0分科は「文化財・技術史」「教育」「技術移転」「知的所有権」「新分野・境界分野」「マテリアルソフトエンジニアリング」「マテリアルインターフェイス」等々を内容とする「教育・歴史・新領域」である。何やら“軸”が見出せず、産業化あるいは研究予算獲得にも縁遠く思われ、果たして『日本金属学会』が扱うべきテーマなのであろうか、というのが、多くの本会会員の正直な気持ちかと思われる。実際、当学会での関心は概して低いように思われ、講演大会での講演件数は他分科に遠く及ばず、各委員会での当分科担当の委員数も他分科と比べて少ない状況にある。

一方、時代の変遷とともに、特に21世紀に入って以後、金属材料分野を巡る環境が大きく変わった。金属関連業界では大手・中小問わず、企業合併や海外進出(国内の空洞化)が盛んに進んでいる。国内の大学では「金属」を冠した学科がほぼ消滅し、体制を維持したまま「材料」「マテリアル」に名称が変わるのはまだ良い方で、多くは他学科と再編されてしまった。金属関連学協会の会員数も、少子高齢化や産業空洞化の影響からか、減少傾向が続いている。このままでは、我が国で営々と培われた金属・材料技術そのものに加え、それを担う人材の育成システムまでもが廃れてしまい、将来的に先細りになることは必至である。このような状況に危機感を覚えた産学官界からの意向を反映して、材料科学を担う優

秀な人材の育成・確保のための男女共同参画、技術流通、知的財産権の確保、科学技術者倫理の再認識、研究体制の在り方などについても当会で対応する必要が謳われ、第0分科への期待は高まりつつある。

ところで、先に第1～5分科があった中で、通常ならば「第6」となるうところに敢えて「第0」と付番した理由は何であろう。ゼロ概念の発祥とされるインドでは、ゼロとは一般に考えられる「何も無い状態」ではなく、「ゼロという状態がある」ことを指すらしい。転じて、この他に原点、起点・起源、(正と負の)境界も意味することは周知の通りである。つまり、第0分科の思想は、「社会情勢に影響されない普遍・不変たるべき科学」「シーズの創造」「他の学術分野との境界領域」と位置付けられ、本特集のテーマにある語句を借りれば、「現在の材料開発の原点を顧み、また、将来に向けて研究活動や社会要求に適応する環境をゼロから構築することで、材料科学の健全な発展を期する」といえるかも知れない。材料科学に限らずどの世界でも、創成・創出には例外無く無類の苦勞を伴う。温故知新、原点回帰。難事に相対したときに基本に立ち返ることでブレイクスルーを見出せるのは、よくある話である。当時の設立関係者が当分科に対して描いた夢が垣間見られる。

本特集号では、第0分科の設立経緯に続き、当分科を構成する柱のうち、倫理と人材育成、男女共同参画、文化財、材料開発の温故知新についてご執筆いただいた。本特集が、金属材料科学が次なるステップを刻むための橋頭堡となることを期待する。



田中秀明



池田大亮



北村一浩

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 電池システム研究グループ；主任研究員(〒563-8577 池田市緑丘1-8-31)

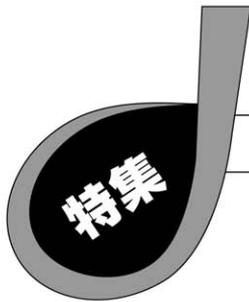
\*\* 株式会社特殊金属エクセル 品質管理本部；エキスパート(〒355-0342 埼玉県比企郡ときがわ町大字玉川56)

\*\*\* 愛知教育大学 教育学部 創造科学系 技術教育講座；教授(〒448-8542 刈谷市井ヶ谷町広沢1)

Significance of Concept on ZERO in Material Science; Hideaki Tanaka\*, Daisuke Ikeda\*\*, Kazuhiro Kitamura\*\*\* (\*AIST Kansai, Ikeda. \*\*Tokushu Kinzoku Excel Co., Ltd., Tokigawa, Hiki, Saitama. \*\*\*Aichi University of Education, Kariya)

Keywords: No. 0 technical division, cultural heritage, technography, human resource development, social community, ethics, intellectual property right, gender equality

2016年11月18日受理[doi:10.2320/materia.56.106]



## 第0分科の設置とそれがもたらしたものの

黒田 光太郎\*

### 1. はじめに

日本金属学会に第0分科「教育・環境・新領域(後に「材料と社会」と改称)」が設置されて20年以上が経過した。現在、科学・技術と社会の課題を取り上げる分野が工学系や理学系の学協会に設置されているが、そうした分野を設置するに至った背景はそれぞれの学協会でも異なった経緯がある。日本金属学会での第0分科設置の背景を現在振り返ることは、学会の社会的活動を将来に渡って続けていく上でも有意義であると考えられる。

### 2. 金属と社会研究会—第0分科設置以前—

1991年12月に分科会「研究グループ」の新規登録申し込みとして、「金属と社会研究会」の設置申請書が提出されている。活動目的としては、「金属学と社会との関わりについて金属学研究者の立場から研究する。具体的には(i)環境問題と材料科学(金属資源の利用形態、リサイクルシステムなど)、(ii)金属学の歴史と展望(金属技術史、金属研究史など)、(iii)金属学・材料科学教育のあり方(大学から見て、企業から見て、etc.)を柱として研究を行いたい。」と述べられている。世話人は小川恵一(横浜市大総合理学)、井野博満(東大工)の二人で、その他の発起人に徳田昌則(東北大選研)、大塚和弘(筑波大物質工)、入野修(東工大)、佐久間健人(東大工)、北田正弘(日立中研)、下斗米道夫(川鉄技研)、小岩昌宏(京大工)、大島隆一郎(阪大基礎工)、沖憲典(九大総理工)が名を連ねている。登録期間として、1992年1月から96年12月までの5年間が挙げられていた。この研究会設置申請は、1992年の第693回理事会において承認された。

「金属と社会」の第1回研究報告集会は、1992年の春期講演大会最終日の4月3日に千葉工業大学で開催されている。講演は、河宮信郎(中京大教養部)による「地球史からみた近代工業社会」と、和佐清孝(地球環境産業技術研究機構(RITE))による「地球環境保全と科学技術」であった<sup>(1)</sup>。これ以降、表1に示すように、春秋講演大会時に研究会を開催している。そこでは、後に「第0総合分科」の主要なテ

表1 金属と社会研究会。

第1回研究会(92/4/2)	千葉工大	参加38人
地球史からみた近代工業社会 中京大 河宮		
環境と材料科学 RITE 和佐		
第2回研究会(92/10/8)	富山大	参加21人
金属資源利用における静脈システム 東北大 徳田		
日本におけるアルミニウム缶のリサイクルの現状 日軽金 二宮		
冶金技術と現状の材料科学 東大 増子		
第3回研究会(93/4/2)	横浜国大	参加36人
エコマテリアルで何を訴えたいか 金材研 古林		
Materials for sustainable development		
ロシア科学アカデミー無機化学研究所長 Kuznetsov		
商社からみたリサイクル 平野清左衛門商店 平野		
第4回研究会(93/10/18)	名古屋工大	
「材料と大学教育—その問題点と展望」		
金属工学から材料工学へ 早大 大坂		
企業からみた材料工学 NKK 大内		
講義「先端材料科学」の試み 横浜市大 小川		
第5回研究会(94/4/1)	東工大	参加34人
外から見た大学教育 日立 北田		
工学専門教育と「一般教育の理念」 名大 黒田		
材料研究と社会状況の関連性 千葉工大 雀部		

\* 九州産業大学基礎教育センター特任教授(〒813-8503 福岡市東区松香台2-3-1)  
Establishment of the Division of Zero (Materials and Society) and Its Achievement in The Japan Institute of Metals and Materials; Kotaro Kuroda (Center for Fundamental Education, Kyushu Sangyo University, Fukuoka)  
Keywords: materials and society, materials science and engineering, education, history, environment  
2016年10月5日受理[doi:10.2320/materia.56.107]

一マになる環境問題と教育問題が主に取り上げられていた。

また、金属学から材料科学への変革の過程で遭遇する様々な課題について研究・調査を行い、ビジョンを交換することを目的として、「金属学教育の諸問題に関する研究・調査」を企画して、(財)池谷科学技術振興財団の助成を1993年10月に受けている。

後述するように、第0総合分科の試行が始まった最初の講演大会である九州大学における1994年秋期大会において、宿題テーマシンポジウム「材料の環境負荷と適応性」が開催された<sup>(2)</sup>。それとともに、大会後の10月10日から、大分県の湯布院町で合宿ワークショップ「金属学・材料科学をどう教えよう学ぶか」が行われた<sup>(3)</sup>。このワークショップに先立って金属学会会報7月号で特集「金属学・材料科学をどう教えよう学ぶか」<sup>(4)</sup>が組まれており、十分な準備を経て合宿研究会は実施されている。このように金属と社会研究会は活発な活動を展開しており、分科会の中の新たな分野を新設することも当時既に準備されていた。

### 3. 第0分科会の設置

1994年7月12・13日に開催された分科会運営委員会に「第0総合分科(仮称)設置の提案」が、沖憲典(第I分科委員長)、井野博満(第I分科副委員長)、北田正弘(第VI分科幹事)、入野野修(運営副委員長)から「金属学会講演大会をさらに実りあるものにするため、また、新分野・境界領域を積極的に取り込むために、首記の新分科設置を提案する。」として、分科会運営委員長宛に提出されている。少し長くなるがその提案趣旨の全文を引用しておく。

提案趣旨：

金属学会の会員の多くは、金属学・材料科学の研究だけではなく、研究者・技術者の教育および金属・材料の社会における役割に大きな関心を抱いている。前者は大学はもちろんのこと、生涯教育としてもこれから重要になる課題であり、後者の材料学と社会・環境等との関わりは材料開発にとって避けては通れないテーマになっている。この他、材料が高度の技術システムおよび社会システムの中で利用されることによる新たな課題が生まれつつある。これらを学会の活動に積極的に取り込むことが必要と思われ、新分科はこれらの受け皿になる。

金属学会の講演大会は、従来、金属学および関連の技術に関する研究成果の発表と意見の交換が中心になっている。このことは、今後も学会の最重要課題として変わらないが、学会が教育・環境・各種システムとの関連に関しても発表と討論の場として機能することや、新しい領域を積極的に取り込むことは、会員の問題意識と合致することであり、かつ、金属学会としての社会的使命および更なる発展に寄与することと考える。

これらの問題について、教育に関しては会報1988年7月号の小特集「今、教育を考える」および本年7月号の「金属学・材料科学をどう教えよう学ぶか」が生まれ、環境に関しては本年の5月号に「エコマテリアル」が生まれ、今秋には宿題シンポジウム「材料の

環境負荷と適応性」が開かれる。新分野では「メソスコピック材料」が今秋に宿題シンポジウムとして取り上げられる。

提案者4名は1992年に発足した研究グループ「金属と社会」の発起人でもあるが、上記問題は一部の研究グループの課題とするにはあまりにも大きく、金属学会として継続的・日常的に取り上げてゆべき課題であると考えられる。上記の会報特集や宿題シンポジウムも一時的なものに終わらせるのではなく、継続的な研究活動につなげてこそ意味がある。これらが講演大会の分科・セッションの新設の所以である。ただし、従来の学会発表とは趣が異なる面もあり、講演申し込みが定期的には集まりにくい。したがって、分科会運営委員会として適切な企画や働きかけを行う必要があるものと考えられる。

この提案においてはセッション案も示されていて、「0A：金属学・材料科学教育、0B：材料の環境負荷評価とエコマテリアル、0C：金属・材料に関連した新領域・諸問題」の3つが挙げられている。設置に関しては、「試行期間を置き、軌道にのる見通しがついた時点で正式な分科として承認を戴く。分科名もこの時点で正式なものとする。試行の開始は1994年度後期からとし、1995春の大会での準備をする。」と計画された。1994年10月の理事会で、試行について承認されている。この当時は「I：物性、II：組織、III：力学特性、IV：材料化学、V：材料プロセッシング、VI：工業材料」の6総合分科が存在していた。

1995年1月12日・13日に開催された分科会運営委員会では、講演発表は会員1名につき1件という規定になっているが、第I～VI総合分科への申し込み以外に第0総合分科に限り1件申し込めることが、分科を育てる意味から認められ、試行期間として当分の間様子を見ることになった。

1996年1月11日・12日に開催された分科会運営委員会では、宮崎亨運営副委員長から「試行期間として2年間活動してきたが、当分科として定着してきており、正式に独自の分科として発足してはどうか」との提案があり、審議の結果、具申書を理事会に提案するに当たっての当面の課題、①名称として第0総合分科でよいか、②委員数をどうするかなどの対応策を、ワーキンググループを作って検討していくことになった。

1996年7月10日に開催された分科会運営委員会では、「新分科(第0総合分科：試行期仮称)正式設置の提案」がなされ、協議されている。正式分科としての提案は以下のようなものである。

- (1)正式分科移行時期：1997年度からとする。
- (2)分科会名称を第0総合分科とする。
- (3)分科委員：他分科と同一にする。分科会委員総数は100名で変えない。現在1分科16名で、新分科発足後は14名となる。運営委員も4名とする。
- (4)分科委員選挙：委員半数は選挙によるので、本年秋の選挙に新分科の枠を設ける。
- (5)分科会の各種活動(シンポジウムなど)は従来分科に準ずる。

- (6)論文寄稿：環境関連材料等の成果の論文誌への寄稿には問題無い。他の領域の成果も研究として価値があれば、審査の上、掲載することを基本とする。審査委員には必要数の新分科担当者を置く。
- (7)表彰：分科で枠を作っている賞には、論文賞と奨励賞がある。これも新分科の枠を設ける。審査の上、該当するものがあれば表彰する。
- (8)新分科正式発足による経費増大は最小限に抑えるよう考慮する。

1997年1月14日開催の分科会運営委員会で、上記の提案(1)～(8)が審議され、新分科の正式設置が認められた。ただし、(1)～(6)は認められたが、(3)の分科会委員数については、「原則として他分科と同一にする」に修正され、第Ⅰ、第Ⅵ総合分科の運営委員各1名増員は第0総合分科発足に伴い解消され、第0総合分科の一般講演の時間は他と同一(講演10分、討論5分)とすることになった。(7)表彰に関しては、発表数が少ない点で他分科と同等に扱うのは時期尚早と思われるので、当面は新分科の枠は設けないことになった。

#### 4. 第0総合分科設置後の展開

1994年度から試行で始まった春・秋の講演大会での第0総合分科関連の分野ごとの発表件数を表2に示す。なお、この分野は当時のセッション名ではなく、筆者が内容によって分類したものである。

発足当初多かった環境へ配慮した材料開発関連が2001年以降激減したのは、分科会再編により、これらを中心的に扱う「第2分科：エコマテリアル」を発展的に分離したことによる。分科会組織は、研究・開発の目標を明確化および学術と工業の連携の密接化を目的として2001年に改編され、「第1分科：エネルギー材料、第2分科：エコマテリアル、第3分科：電子・情報材料、第4分科：生体・福祉材料、第5分科：社会基盤材料、第0分科：教育・環境・新領域」となった。

当時、1000件を越える発表がある講演大会の中にあっては、第0分科の発表は極めて少数派であり、外部からの招

待講演や、一般講演とは言いながら事前に発表を依頼した、いわば企画セッションの割合が少なくなかったことは否めない。歴史的な文化財の材料科学的解析、材料に起因する事故やその安全性問題、インターネットなどのIT環境の利用など、継続的な発表がある分野は中心となる人物の貢献によるところが大きく、属人的な展開が見られる。また、教育分野ではこの時期に日本工学教育認定機構(Japan Accreditation Board for Engineering Education: JABEE)や大学評価への対応などの課題が始まり、全国大学材料関係教室協議会との連携に基づいた企画も組まれてきた。環境分野に関しては、金属学会周辺でも1980年代には関心を持たれるようになっていた。第0分科における環境分野と教育分野に関して、より以前に遡って活動状況を見てみよう。

#### 5. 環境分野の活動

材料の環境負荷低減が重要な課題と考えられて、1994年の秋期大会で宿題シンポジウム「材料の環境負荷と適応性」が開催された。技術の発展に果たす材料の役割が大きいことは言うまでも無いが、同時に材料の環境への責任も大きいことが認識されるようになった。こうした認識が深まる過程を金属学会の周辺で振り返ると、10年以上の経緯がある。

1981年に末石と植田は会報に「社会金属学の提唱—金属利用の社会的評価に基づく金属リサイクルの考え方—」を発表し、「社会金属学」が提唱された<sup>(5)</sup>。1983年に河宮は『エントロピーと工業社会の選択』を著し、熱力学と材料工学の視点から工業文明の技術的・理論的限界を明らかにした<sup>(6)</sup>。1984年には堂山、山本編『材料テクノロジー』の第1巻『未来社会と材料工学』が刊行され、巻頭で「近年、成長の限界が説かれ、資源および環境の制約が強く意識されるようになった。われわれ材料科学・技術者は、この制約下に21世紀への道を切り開かねばならない。」と述べられている<sup>(7)</sup>。また堂山は1988年に会報で「材料科学工学と金属工学」を著し、これからの材料科学工学ではプロセス、構造、性質、性能の材料の4大基本に加えて環境を入れることを提案した<sup>(8)</sup>。1990年代になり「エコマテリアル」が提唱され<sup>(9)</sup>、

表2 金属学会講演大会における第0分科会関連講演数.

	1994		1995		1996		1997		1998		1999		2000		2001		2002		2003		2004	
	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋	春	秋
環境	16	19	14	9	22	11	21	5	9	4	4	4	7	8	3							3
IT利用			3		4	5	3	4	5	3												
教育		10	9	16	8	2	1	4	6	20	3	1	12	3	19	3	1	3	1	3	3	
材料学史		1	1	4	3	2	2	5	1			22										8
文化財					1	1	1	3	1	3	3	5	1	6	7	4	1	6				
事故リスク					1	3	3	3	3	3	3	5	5	3	4	4	3	2	5			
その他		2			2	4	6				9		3	2	4	3	6					

1993年度から科学技術振興調整費による研究プロジェクトが始まり、1994年には会報で特集「エコマテリアル」が組まれた<sup>(10)</sup>。

宿題テーマシンポジウム「材料の環境負荷と適応性」は、こうした経緯を経て開催された。それに先立って、1994年4月と7月には支部研究集也会も開かれた。秋期大会では16件の講演申し込みがあり、そのうち、古林英一「材料のエコマテリアル化への課題」、中村崇・増子昇「人口資源のためのメタルロンダリング」、友田陽「リサイクル指向型材料設計と複合組織を利用した鉄鋼の力学特性予測」、山本良一「環境管理国際規格化と材料研究者の役割」の4件が基調講演とされた。その他の12件の講演は、(1)材料環境負荷の分析と各論、(2)有価金属回収の技術開発、(3)リサイクル可能な材料設計、の3つに大別できるテーマであった。

## 6. 教育分野の活動

会報の1994年7月号において「金属学・材料科学をどう教えよう学ぶか」が特集されている。全体で66ページにわたり、29編の論考が掲載されており、金属学会の中で教育問題に重点課題として取り組もうとする気迫が感じられる。「どう教えよう学ぶか」という教える側の一方通行でないタイトルは、当時としては斬新なものであった。「編集後記」で井野博満が「本特集に何か感じるところがあった方は、『金属と社会研究会』が企画している『合宿ワークショップ』にも是非ご参加いただければと思います」と誘っているように、秋期大会の直後の10月10日から、2泊3日の合宿ワークショップ「金属学・材料科学をどう教えよう学ぶか」が大分県湯布院町において開催され、活発な議論が展開された。

この特集に遡る5年前の1989年には、会報で小特集「今、教育を考える」が組まれていた<sup>(11)</sup>。巻頭の「編集にあたって」において、小岩昌宏は「今、教育がかかえている問題は種々様々である。大学、企業で活躍されている方々に、いろいろな視点からの意見、提言を述べていただいた。この小特集が契機となって、教育に関する諸問題への関心が高まり、意見交換が行われ、改革への具体的努力が進むことを期待した」と結んでいる。

教育に関する論考は会報に何度も掲載されているが、1971年8月号から1972年11月号にかけて、「教育問題シリーズ1~5」として6編の論考が掲載された<sup>(12)-(17)</sup>のが特集的な企画の最初ではないと思われる。当時活動していた「教育に関する委員会」の委員長であった佐野幸吉による「日本金属学会における教育活動に憶う」に始まり、アメリカにおける金属学、材料科学教育、イギリスの工業教育が紹介され、最後に委員会による「金属系大学院教育に関する構想」が掲載されている。

「教育に関する委員会」は1982年に新たな体制の下で活動を再開し、第1分科会[大学入学前段階教育]、第2分科会[大学教養部・学部教育]、第3分科会[大学院教育]を置き、1988年秋に「おもしろいぞ材料は一時代は金属からマ

テリアルズサイエンスへ」を発行して、その活動を終えている。この間の経緯については森田善一郎の報告に詳しい<sup>(18)</sup>。

## 7. その他の社会的活動

その他の第0分科の活動としては、表3に示すような、会報の特集編集とともにシンポジウム<sup>(19)</sup>やセミナー<sup>(20)</sup>の開催も行われている。

JABEEの設立前から、日本鉄鋼協会に設置された作業部会に金属学会からも委員として参画して、「材料およびその関連分野」の分野別基準を作成する活動を行い、1999年にJABEEが設立されてからは金属学会にもJABEE委員会を設置して、審査への継続的協力を続けてきている。

2002年に、日本物理学会、応用物理学会、日本化学会などを中心に、理工学系の学協会12学会が集まり、男女共同参画学協会連絡会が発足し、金属学会でも男女共同参画活動のためのワーキンググループ(後に検討委員会)が2003年8月の理事会で承認されて活動を始め、9月には男女共同参画学協会連絡会にオブザーバー会員として参加した。金属学会における男女共同参画の歩みについては、本号で御手洗によって報告されている<sup>(21)</sup>。

## 8. おわりに

第0総合分科が試行として始まった1994年頃は、全国の金属系学科の名称から金属や冶金が消え、材料が使われるようになった時期でもあった。この時期に金属学会では、Materials Science and EngineeringのディシプリンはMetallurgyに依拠しているとの考え方が支配的で、それに基づく教育改革が行われており、教育に関しての議論が活発であった。

また、分科会においては、各分科会の名称に関して、何を研究しているのが明瞭に分かるように、具体的な材料を入れた名称に変更する議論が行われていた。この時期、毎年1月の分科会運営委員会は泊まりがけで開催されており、正式

表3 会報特集、シンポジウム、セミナー。

会報特集	1998年8月	ミニ特集「歴史に学ぶ材料学のパスベクティブ」
	1999年9月	ミニ特集「事故に学ぶ材料の安全学」
	1999年11月	小特集「産学リエゾンの展開—新産業創出に対する学界の役割—」
	2000年9月	小特集「金属・材料学の教科書とその周辺」
	2003年2月	ミニ特集「工学教育の新潮流」
	2003年10月	小特集「工学倫理・技術倫理を考える」
	2004年11月	小特集「男女共同参画社会に向けて」
シンポジウム	1998年7月	廃棄物の再資源化
セミナー	2000年1月	材料の環境負荷をいかに減らすか

な委員会の席だけではなく、深夜に及ぶ熱心な議論が2次会、3次会の席でも行われていた。このような議論では、当時の各分科の委員長らが忌憚無い意見を述べていた。彼らの多くは1960年頃に学生、院生であった60年安保世代で、社会的課題に対しての関心が強かったことは第0分科誕生の重要な背景であると考えられる。第0分科設立にかかわった委員でその後学会会長などの主要な役職に就いた者も少なくない。

最近の第0分科の講演件数は激減しているが、材料をはじめとする科学技術のリテラシーは21世紀を生きる市民にとって重要な教養となっている。特に材料は一般市民には見えにくいものであるから、第0分科での活動はなかなか「業績」とは評価されにくいだが、材料リテラシーを広めていくことは金属学会、特に第0分科の主要な使命であり、益々の活動が期待されている。

本稿をまとめるにあたっては日本金属学会事務局に過去の理事会などの議事録や会報に掲載されている「会告」を調べていただいた。感謝申し上げます。学会の歴史を振りかえるには、諸会議の議事録や「会告」は重要な情報であるので、今後も事務局で記録を残し続けていただきたい。

## 文 献

- (1) 分科会報告：日本金属学会会報，**31**(1992)，739.
- (2) 分科会報告：まてりあ，**33**(1994)，1324；まてりあ，**34**(1995)，91-92.
- (3) 会告：まてりあ，**33**，No.7 (1994).
- (4) まてりあ特集「金属学・材料科学をどう教えどう学ぶか」：**33**(1994)，547-913.

- (5) 末石富太郎，植田和弘：日本金属学会会報，**20**(1981)，465-471.
- (6) 河宮信郎：エントロピーと工業社会の選択，海鳴社，(1983).
- (7) 堂山昌男，山本良一編：未来社会と材料工学，材料テクノロジー第1巻，東大出版会，(1984).
- (8) 堂山昌男：日本金属学会会報，**27**(1988)，4-7.
- (9) 山本良一編著：エコマテリアルのすべて，日本実業出版社，(1994).
- (10) まてりあ特集「エコマテリアル」：**33**(1994)，509-588.
- (11) 日本金属学会会報小特集「今教育を考える」：**28**(1989)，554-588.
- (12) 佐野幸吉：日本金属学会会報，**10**(1971)，546-548.
- (13) 木村 宏：日本金属学会会報，**10**(1971)，549-552.
- (14) 後藤公美：日本金属学会会報，**10**(1971)，609-618.
- (15) 平野賢一：日本金属学会会報，**10**(1971)，698-705.
- (16) 飯井政博：日本金属学会会報，**11**(1972)，469-474.
- (17) 日本金属学会教育に関する委員会：日本金属学会会報，**11**(1972)，739-743.
- (18) 森田善一郎：日本金属学会会報，**28**(1989)，556-558.
- (19) 分科会シンポジウム報告：まてりあ，**37**(1998)，901.
- (20) 会告：まてりあ，(2000年前半の号).
- (21) 御手洗容子：まてりあ，**56**(2017)，116-120.



黒田光太郎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1972年 九州大学工学部冶金学科卒業  
1979年 九州大学大学院博士後期課程単位取得退学，工学博士 米国 Case Western Reserve 大学 客員助教  
1983年 名古屋大学助手，講師，助教授を経て1997年教授  
2010年 名古屋大学3月退職，名古屋大学名誉教授 同年4月より名城大学教授，2014年10月より九州産業大学特任教授  
専門分野：材料物理学，電子顕微鏡学，技術史，科学・技術と社会

◎金属学会では第0分科会の設立時から分科会委員(幹事，副委員長，委員長)を務める。編著に『誇り高い技術者になろう—工学倫理ノススメ』(名古屋大学出版会，2004年)，『日本の技術革新大系』(国立科学博物館，2010年)など。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 材料技術に携わる科学技術者に求められる 倫理と、それを備えた人材の育成

柴田 清\*

## 1. はじめに

「技術倫理」、「技術者倫理」、あるいは「工学倫理」などの意味上の差異は無視できないが、本稿ではとりあえず厳密な区別はせず、もっとも人口に膾炙されていると思われる「技術者倫理」として話を始める。また、科学と技術の出自には大きな違いがあり、「科学」、「技術」、「科学技術」、「科学・技術」といった表記方法にも敏感でなければならないが、とりあえず科学に基づく技術（「科学技術」）を含めた「技術」を対象に議論を進める。

技術者倫理は多くの工学系教育プログラムに取り入れられており、また関係学協会や企業などにおいても綱領が制定されたり、委員会の設置が行われたりしている。本稿では、まず技術倫理が求められるようになった背景を振り返り、その教育内容を確認した上で、材料技術の特徴に鑑み、材料技術者に求められる倫理について考察したい。

## 2. なぜ技術者倫理教育か

### (1) 導入経緯

古谷<sup>(1)</sup>は、1983年頃から東京大学工学部の共通講義「技術論」の中で Mitcham の文献を参考に講義をはじめたのが、我が国における最初の技術者倫理教育ではないかとしている。しかし、我が国において技術者倫理教育が工学教育の中で広まり、多くの工学系学協会が倫理綱領が制定され、倫理委員会を設置したのは2000年前後である。

この背景には、ひとえに JABEE の認証基準<sup>(2)</sup>に「技術が社会や自然に及ぼす影響や効果、及び技術者が社会に対して負っている責任に関する理解」と規定されたことがある。JABEE の設立当時には国際的な技術者資格認証が重視され、ABET をはじめとする技術者教育認証の枠組みで技術者倫

理が必要とされたからに他ならない。

しかし、同時にこの時期、科学技術に対する信頼を揺るがす事件が多く発生していたことも無視できない。例えば、絶対安全といわれていた高速道路の高架橋の兵庫県南部地震による崩壊や高速増殖炉「もんじゅ」のナトリウム漏れ事故など原子力関連施設事故の隠蔽により技術者の言説に対する信頼性が疑われ、東海村の JCO における臨界事故のような深刻な事態も発生した。また、オウム真理教のテロ活動に少なくない理系大学卒業者が関わっていたことから理系教育にも批判が向けられた。一方で、チェスの世界王者にコンピュータが勝利し、臓器移植法が成立し、遺伝子組み換え食品の安全性が議論になり、クローン動物が誕生するなど、技術の進歩に期待するだけでなく、同時に不安を感じさせる面も注目されるようになってきた。これらの出来事は科学技術およびそれを担う人材に対する信頼を失墜させるものであり、技術者倫理導入はその批判に応えるという必然性もあった。

### (2) Engineering Ethics と技術者倫理

我が国の技術者倫理教育は、アメリカ流の Engineering Ethics の導入で始まっている。アメリカにおける Engineering Ethics の生い立ちについては、古谷の解説<sup>(3)</sup>が詳しい。そこでは、技術者個人が専門職業人（プロフェッショナル）として果たすべき社会的責任が重視されているようである。社会との契約に基づき、専門家のみ許される行為が存在し、そのような特権を有するが故に、特段の責任・倫理を負うべきだとする。弁護士や医師などがモデルとして考えやすいが、そもそも技術者たちが自らの倫理確立を言い出した背景には、専門職あるいは職能団体としての社会的地位向上を目指したことがあるのは疑いない。契約概念を反映して、顧客、雇用者、社会一般（公衆）への忠誠義務のジレンマに直面した個人（ミクロレベル）のケーススタディが取り上げられることが多く、公衆の安全に尽くす英雄的技術者が称揚され

\* 千葉工業大学社会システム科学部；教授（〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1）  
Engineering Ethics Required for Materials Engineers; Kiyoshi Shibata (School of Social System Science, Chiba Institute of Technology, Narashino)  
Keywords: *materials science and technology, ethics, social implication, education, liberal arts, technology assesment*  
2016年3月31日受理[doi:10.2320/materia.56.112]

る。他方、技術の社会実装に伴う影響の大きさから、技術を社会的実験とみなす考え方があり、今世紀になってからは個人としての責任だけでなく、社会(マクロレベル)における技術の営み自身の倫理性を追求する流れもある。

翻ってわが国の技術者の就業状況を見ると、ほとんどの技術者は民間企業などの組織に属して業務に当たり、その指揮の下にある。また、集団としての活動が中心であり、その中ででの協調が強く求められる。個人として独立した判断行動ができる技術者は非常に限られている。そのため、アメリカ流のエンジニア個人の倫理的行動を期待した Engineering Ethics は我が国では成り立ちにくい。

### (3) 技術者倫理として何が教えられているか

我が国でこの分野の最初の本格的な教科書は、日本技術士会の訳編による Harris らの「科学技術者倫理の事例と考察」<sup>(4)</sup>であろう。その後、JABEE のプログラム認証に伴って、夥しい数の教科書が出版されている。石原<sup>(5)</sup>は2003年に、藤木と杉原<sup>(6)</sup>は2010年にその当時における教科書のレビューを行い、欧米の動向を踏まえながら、我が国において刊行された書籍の執筆者の属性による教育の方向性などを整理している。

また、Shibata<sup>(7)</sup>は2010年当時国内大学・高専におけるインターネットで検索できる技術者倫理関連科目の講義シラバスを調査し、取り上げられている技術倫理の構成要素を抽出し、それを図1のようにマッピングした。すなわち、横軸が与えられる指針が実践的か理論的か、縦軸が倫理判断・行動の主体が個人か組織か、という分類である。図中の丸の大きさは、主観的ではあるが、それらの構成要素が取り上げられている頻度を示している。

それぞれ、左上方向から時計回り方向に見ていくと、  
 ・倫理学アプローチ：ジレンマに直面した場合の合理的な行動規範を与えようとする。倫理判断原理として、アリストテレスの徳目道徳やカントの義務論、ベンサム功利主義などの基本的倫理理論が取り上げられる。応用倫理学の対象とし

てネガティブな効果を生み得る科学・技術については是非判断の原理的根拠が示される。

・設計アプローチ：技術上の非意図的な失敗を避けるための努力が強調される。技術者の業務上のスキル向上、あるいはそれでも防ぎきれない場合の様々なフェールセーフ的手段も重視される。畑村の失敗学における事例研究やそれに基づく組織運営を含めた学際的な予防策がしばしば取り上げられる。

・規制アプローチ：技術者が知るべき規制基準や技術標準、およびその成り立ちが取り上げられる。品質管理、生産管理、労働安全などもカバーされる。製品安全(PL)、知的財産権などに加えて、企業の社会的責任(CSR)やビジネス倫理が含まれることもある。内部告発(公益通報)も取り上げられる頻度が高い。

・STSアプローチ：STSとは Science, Technology and Society あるいは Science and Technology Studies の略であり、日本語としては科学技術社会論とされる。科学技術の発展に伴って生じる社会的問題を学際的立場から検討しようとするものであり、科学史、技術史、科学哲学に基づく科学・技術者の行動解析、専門家と非専門家コミュニケーションやテクノロジーアセスメントをも含む科学技術政策が取り扱われる。

また、そもそもの技術のもたらす問題としての水俣病や地球温暖化など環境問題や資源枯渇などの問題自体を紹介することも比較的多く行われている。なお、小林ら<sup>(8)</sup>もシラバスの調査から安全、倫理理論、科学技術論、技術者の地位を頻出キーワードとしている。上記の結果とやや異なるが、キーワードの括り方およびカウント法によると思われる。

一つの講義の中ですべての要素を満遍無く取り上げることが不可能である。上記のアプローチの組み合わせがあるのは当然であるが、経験を積んだ技術者や主に教育研究機関で活動してきた工学者は設計や規制のアプローチをとり、倫理学などの人文社会系の者は倫理学的アプローチをとる。

なお、これらの科目の開講時期は1年次から4年次まで様々であり、教養科目あるいは専門基礎科目との位置付けも

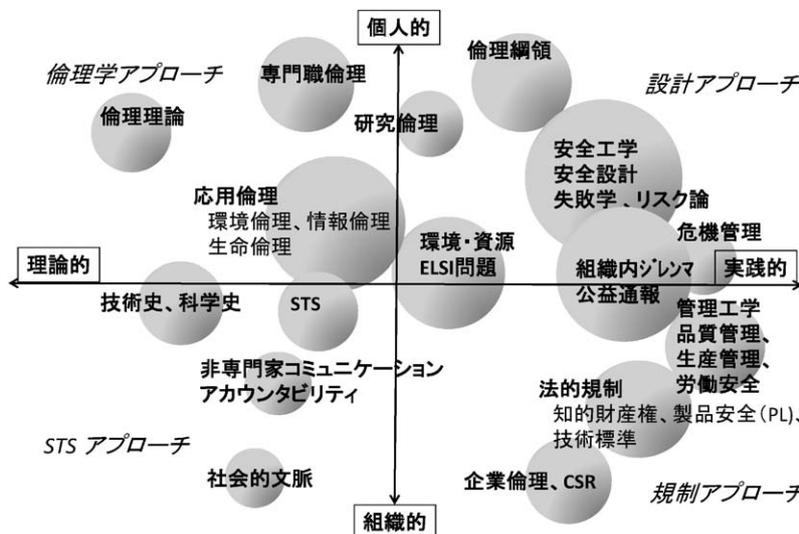


図1 技術倫理教育の要素と方向性。(Shibata<sup>(7)</sup>をもとに改編)

まちまちであるが、その区別に対応した内容の差異があるようには見えない。専門学習の動機付け効果に期待がある一方、実務経験の無い学生の想像力に期待するのにはかなり無理がある。また逆に、技術にネガティブな印象を与えるとの危惧も聞かれる。

我が国の技術者の業務環境を考えれば、技術者個人に倫理的行動を求めても効果は限定的であろう。それよりも、企業などの組織の倫理、さらには企業や技術者は顧客の要望が何より優先されるので、市場の倫理が技術者の倫理行動に影響するはずである。柴田と八木<sup>(9)</sup>は「市場が倫理を求めれば、技術者倫理は自然に達成される。」と指摘したことがある。一般人の消費者倫理<sup>(10)</sup>も重要である。さらに、今後先端的な科学技術が社会実装されていくとともに、従来からの価値観と衝突する事態が多く発生すると予想される。これらの意味で個人の倫理が主体となる技術者倫理ではなく、技術そのものの倫理を問うことに軸足を移した方がよい。

また、井野<sup>(11)</sup>は独立した科目ではなく通常の講義や研究・教育活動の中でこのような題材を取り入れるべきだと主張している。あるいは、技術者倫理は全教育課程を通じて達成されるべきであるとの考えに基づく実践も行われている<sup>(12)</sup>。教育の役割が、専門的技能に習熟させることよりも、将来的に遭遇する新たな問題へ対処するための知的な土台作りであるとすれば、これらの取り組みは決して容易ではないものの、広く追求されるべき方法であろう。

さて、これらの科目が開講されておおよそ10年経過しているが、その効果を議論するのは尚早であろう。ただ、技術にまつわる事故、偽装事件などが顕著に減少しているとは決して言えないことを確認しておきたい。

### 3. 材料技術の特徴

前節では、我が国における技術倫理教育一般にみられる傾向を概観した。材料工学における倫理教育を考える上には、技術教育(工学)における材料工学の特質を踏まえておかなければならない。

材料技術は我が国が国際的に研究、産業ともに強い分野といわれる。材料技術の維持発展には継続的な資本の投下と研究開発努力の継続が欠かせず、産官学の努力の賜物であろう。

さて、他の工業製品と比べた場合、材料の特徴的なことは中間財であることである。さらに、単一の材料だけで最終財となることは少なく、他の材料と組み合わされて最終財となる。技術はシステムであり、材料はシステムの構成要素であるともいえる。あらゆる形のある工業製品には何らかの材料が用いられており、材料技術はあらゆるモノづくりの基盤であることに間違いはない。

一般に技術者が追求するのはQ(品質、すなわち機能とその安定性、環境適合性も含む)、C(コスト)、D(納期、供給の安定性も含む)と言われ、このことは材料技術についても例外ではない。しかし、使用されてこそ材料であり、使用されなければただの物質である。一般的に材料の置換は保守的であり、数段の性能(QCD)の向上がないと新規材料への置

換は起こらない。優れた特性が実現されても、唯我独尊では材料となり得ない。ある用途の機能を満たす材料が複数あり、それらが競合状態にあると、材料は使用者側に選択される立場になり、特性・仕様を指定され、それを満足するように供給する下請けの立場になりかねない。

一つの材料技術のブレイクスルーが社会全体の変革につながることもある。しかし、利益や名声は材料にまで還元されにくく、余談だが、このことは学習者の意欲や志願者の確保の障害となっている可能性がある。

ところで、技術者倫理で課題となる公衆に対する危害を引き起こすのは、プラント事故などを除けば、最終消費財である。それら最終消費財の事故原因が材料にある場合もあるが、機構や設計のような材料以外であることもあり、他の構成材料であることもある。しかし、材料に直接的な責任は無くても、最終用途が消滅してしまえば、一蓮托生で材料としての存在意義を失ってしまうこともあり得る。最終製品の使われ方にも注意を及ぼさなければならない。かつて新素材ブームの折りに、開発着手時に想定した用途とは異なる実用化に至った例を数多く見てきた。一つの材料にも多数の用途があり得るし、一つの組み立て製品に多種類の材料が用いられる。そのため、材料技術者は材料使用者側との用途や必要とされる条件などについて踏み込んだコミュニケーションを成り立たせなければならず、一般的な技術者以上に幅広い技術に関する理解を要求される。しかし、このことは技術のシステムを全体として把握する機会を持ちやすくなるメリットを材料技術がもつことに繋がり、社会実装に伴う諸問題に対する配慮を求められる技術者として優位性を持つことになり得る。

## 4. 材料技術における倫理

前々節では我が国における技術倫理教育では科学技術の社会に及ぼす影響を重視すべきこと、また、前節では材料技術はそれに優位な立場にあることを指摘した。本節では、まとめに代えて、どのような人材養成を目指した教育を行うべきか検討したい。すでに黒田<sup>(13)</sup>は材料分野における教育・研究の歴史的変遷を踏まえて、学協会の果たすべき役割について議論しているが、本節では材料技術および材料技術者の役割を中心的話題とする。

### (1) 専門知識・技能を確実に

まず、専門家としての倫理を果たすためには、当然のことながらまず専門的職務を間違いなく遂行しなければならない。機能の向上とともに品質の安定(不良品を出さないこと)も、材料技術にとって欠かせない倫理である。また、技術者の実務上のミスを防ぐ観点からは、失敗学のような視点も多く取り上げられている。さらに、技術者の倫理的配慮を不足させる要因について、比屋根<sup>(14)</sup>が重要な視点を提供している。

### (2) 工学リベラルアーツ

小林ら<sup>(15)</sup>は、米国オーリン・カレッジ(Franklin W. Olin College of Engineering)の工学リベラルアーツ教育を紹介し



# 日本金属学会における 男女共同参画の歩み

御手洗 容 子\*

1999年に男女共同参画社会基本法が制定・施行され、21世紀の日本最重要課題と位置付けられた<sup>(1)</sup>。この法律の中で初めて「男女共同参画」という言葉が使われた。今さら言うまでもないが、「男女が互いにその人権を尊重しつつもその責任を分かち合い、性別に関わりなく、その個性と能力を十分に発揮できる社会」という意味である。2000年には、男女の均等な雇用の機会と待遇の確保などを掲げた男女共同参画基本計画が決定され<sup>(2)</sup>、2001年には内閣府に男女共同参画局が設置された。このような国の動きを背景に、2002年には、日本物理学会、応用物理学会、日本化学学会などを中心に、理工学系の12学協会が集まり、男女共同参画学協会連絡会を発足させた(2016年現在、53学協会が参加)<sup>(3)</sup>。

## 1. 日本金属学会における男女共同参画活動のはじまり

日本金属学会(以下、金属学会)で男女共同参画活動が始まったのは、このような社会の動きの中で、比較的早い2003年のことである。私が学会の男女共同参画に関わったきっかけは東北大学の米永一郎先生からの1本の電話であった。先生は、所属されている東北大学や応用物理学会での取り組みについて説明され、金属学会でも男女共同参画活動のためのWGを作りたいと説明された。個人的なことになるが、当時、私は5歳と2歳の子供を育児中で、子育てをしながら仕事をすることが許される社会を求めているが、一方で、ただでさえ育児で仕事の時間が取れない中、男女共同参画活動をしていて良いのか、そもそも、学会で取り組む男女共同参画活動とは何か、という不安を抱いた。しかし、当時物理学会で男女共同参画活動をしていたNIMSの友人から話を聞いていたこともあり、WGに参加することを決めた。

WGは2003年8月に理事会で承認され、名古屋大(当時)

の黒田光太郎先生を委員長として発足した。当時の金属学会は、学会の座長、分科会世話人、編集委員、理事、役員などへの女性の参加がなく、辛ろうじて、まてりあ編集委員に女性に加わり始めた程度であった(委員長：深道明東北大教授)。第1期のWGメンバーは(当時所属、敬称略)、米永一郎(東北大)、後藤 孝(東北大)、今野豊彦(大阪府大)、木村薫(東大)、山下孝子(川鉄技研)、楠美智子(ファインセラミックスセンター)、八木晃一(NIMS)、吉原美和子(横浜国大)、加賀山朋子(熊大)、御手洗容子(NIMS)であった。2003年9月には、その前年に結成された男女共同参画学協会連絡会にオブザーバー会員として参加申請し、当時の連絡会が行おうとしていた大型アンケートに参加した。その年10月に開催された秋期学会で大型アンケートの回答を呼びかけたが、回答したのは271人だけであった。当時の会員数が7000人であったことを考えると、関心の低さが窺われる。また、この学会期間中に、第1回のWGが開催された。ここでWGは終了し、10月12日(WG開催翌日)から検討委員会として活動を行うことになった。

## 2. シンポジウム開催

男女共同参画活動を知ってもらうため、また学会内でこの活動の理解を得るために、まず取り組んだのはシンポジウム開催による啓発活動であった。2004年3月の春期大会最終日の午後、第1回の男女共同参画シンポジウムが「材料工学教育研究集会」として東工大の百周年記念館で開催された。この時の講演は、「自然科学および科学技術系の学会・協会における男女共同参画への取り組み」小館香椎子先生(日本女子大、男女共同参画学協会連絡会第1期委員長)、「科学技術分野における女性研究者の能力発揮」都河明子先

\* 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点：副拠点長、耐熱材料設計グループ グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現1-2-1) Strides of Gender Equality in JIM; Yoko Yamabe-Mitarai (Research Center for Structural Materials, Deputy Director, High Temperature Material Design Group, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: *gender equality, network, symposium, nursery*  
2016年5月26日受理[doi:10.2320/materia.56.116]

生(東京医歯大),「企業における男女共同参画の取り組み」渡辺美代子氏(東芝)であった。当時,学協会連絡会で活発に活動していた学会で活躍されていた方々である。小館先生には,自然科学分野で女性研究者が能力を発揮する重要性,学会でそれを支援することの大切さについてお話をいただき,金属学会での男女共同参画活動に大きなエールを送っていた。初回ということで,興味半分,冷やかし半分の聴衆が多かったように感じたが,会場がいっぱいになるくらい聴衆が集まった。シンポジウムの内容については,大型アンケートの解析結果や,日本物理学会(以下,物理学会)奈良女子大(松岡)や東北大(米永)の取り組みに関する記事を追加し

て,まてりあで小特集として紹介した<sup>(4)</sup>。2004年春期大会で第1回シンポジウムを開催した後も,男女共同参画という概念を学会内で広げるため,2004年から2008年の間に5回のシンポジウムを開催している(表1)。2004年秋には秋田大で第2回シンポジウムを開催し,第1回大型アンケートの報告(米永),金属学会の取り組み(御手洗),物理分野での取り組み(松岡),託児室に関する検討(米永)といった金属学会内での取り組みを紹介した。第3回シンポジウムは2005年3月,横浜国立大で「日本分子生物学会の取り組み」(東大・大坪久子先生),名古屋大での取り組み(名古屋大・東村博子先生,当時男女共同参画室長),物理学会における託児室運営(松岡)と他学会,大学での託児室の取り組みを紹介し,学会内での託児室設置が必要であることを示し,この時の理事会で託児室設置が承認された。

表1 開催したシンポジウム。

年	講師(所属・当時)	講演タイトル
2004年 3月	小館香稚子(日本女子大)	自然科学および科学技術系の学会・協会における男女共同参画への取り組み
	都河明子(東京医歯大)	科学技術分野における女性研究者の能力発揮
	渡辺美代子(東芝)	企業における男女共同参画の取り組み
2004年 9月	今野豊彦(大阪府大)	男女共同参画に関する学協会アンケート結果について
	御手洗容子(物産機構)	金属学会における男女共同参画に関するアンケート報告
	松岡由貴(奈良女子大)	物理分野における男女共同参画への取り組み
	米永一郎(東北大)	学会期間中の保育室設置に関する検討
2005年 3月	大坪久子(東大)	世代を超えた連携が成功をもたらした例:日本分子生物学会・年保育室 ことはじめ
	東村博子(名古屋大)	名古屋大学における育児支援の取り組み—学内保育所設置活動を中心に—
	松岡由貴(奈良女子大)	物理学会における託児室設置および運営状況
2006年 9月	田中龍彦委員長	日本鉄鋼協会男女共同参画準備会活動紹介
	黒田光太郎委員長	日本金属学会男女共同参画委員会活動紹介
	株式会社神戸製鋼所 人事労政部 松尾健志担当課長	神戸成功における男女共同参画活動
	日本アイ・ピー・エム株式会社 人事・組織 Yamato Lab テクニカル・バイタリティ 鈴木美登利課長	日本アイピーエムの取り組み—女性社員活用のためのプログラム
	株式会社リコー 人事本部 人材開発部国際人事グループ 小谷美樹マネージャー	リコーのジェンダーフリー推進活動
2008年 3月	奈良女子大学 理学部物理科学科 松岡由貴	生涯にわたる女性研究者共助システムの構築
	日本アイ・ピー・エム株式会社 板倉真由美氏	女性技術者育成の取り組み—施策とコミュニティー
	産総研 澤田美智子氏	女性研究者育成における独法研究所の役割

### 3. 大会期間中託児室設置

次に取り組んだのは,育児中の会員が講演大会に参加しやすい環境を作るための大会期間中の託児室設置であった。これは当時,男女共同参画活動を行っていた学会がまず取り組んでいたことであった。2004年秋期大会中に託児室に関するシンポジウムを行い,他学会や大学での託児室設置や利用状況,託児室設置のノウハウ,賛成派の意見(子供がいても学会に参加したい,若い人の励ましになる),反対派の意見(学会として子供の面倒を見る必要があるか,大会会場でなぜ子供が保育されなければならないのか,会場に子供など邪魔なだけではないか)などが示され,託児室設置の意味を委員の中で明確化し,設置に伴う問題点の対応などについて議論した。他学会で託児室設置活動をしていた人たちからは,子育てをしながら研究・学会活動をする事への学会会員の理解の低さが託児室設置のハードルになるため,設置の必要性や学会にとってのメリットについてしっかり示すようにアドバイスをされた。この頃,物理学会にも所属していた松岡先生(奈良女子大,現・金属学会男女共同参画委員会副委員長)に,検討委員会委員となっただけ物理学会での託児室設置について情報をいただいたのは大変心強かった。そんな中,第0分科から分科会活動へのお誘いがあり,分科会で大会期間中の託児室設置について理解を得るために引き受けた。

2005年春期大会中の分科会で決死の覚悟で託児室の必要性を説いたが,予想に反して特に反対意見もなく,あっさりと承認された。大会での託児室,という概念に違和感を感じている委員はいたようだが,今の世の中はそういう動きなのだから認めざるを得ないというようなムードがあったように思う。その後に開催された理事会でも承認され,2005年,広島大学で開催された秋期大会での第1回託児室設置に向けた準備が始まった。この時,物理学会での経験がある松岡先生からいただいたノウハウが大いに役立った。子連れで大会に参加するというのが一体どういうことなのかを理解するために,まずは自分で利用することにした。私の他にもう

一人利用者がいたが、夫婦で大会に参加しており、当たり前のことながら、夫婦で大会活動に参加する場合には託児室は大いに役に立つことに気がついた。託児室を利用した時、上の子が7歳、下の子が4歳であった。子連れで大変だったことは、余計にかかる交通費、宿泊費、夜の交流会に参加できないこと、荷物が多いことなどを感じたが、それよりも、出張中にも子供と一緒にいられる安心感というメリットの方が大きかった。大会会場内に子供がいるため、昼休みに子供の様子を見に行くことができたのは私自身が安心できたし、子供も私の顔を見て安心して遊んでおり、また大変楽しかったのか、4歳の下の子がしばらく覚えていて、「またあそこに行きたい」と言ったほどだ。利用してみて、託児室は育児中の研究者・エンジニアには大変ありがたい設備であると感じた。関東開催の春期大会も合わせて私はこれまでに3回利用した。託児室の利用は図1に示すように、それほど多くないし、増加もしていない。利用者が0の時もある。これは、育児人口が少ないこともあるし、子供を連れて来られる年齢幅が小さいこともある。0,1歳児は、一人で歩けず、体調管理も難しいことから、連れて歩くことがそもそも難しい。7歳をすぎると小学校を休ませなければならず、利用がしにくくなる。そうすると、3~6歳くらいの間が最適利用期間となる。このような理由もあり、利用者数が0であることもあったが、それでも希望者が利用できるように託児室の設置は毎回行ってきた。申し込み期間中に申し込みが無い場合は、託児室の設置はキャンセルされるため、費用は発生しない。年齢以外に利用しにくい理由があってはいけないため、利用しやすい制度作りも行っている。これまで、託児室利用料金は1時間800円の個人負担であったため、利用金額を下げる検討を行い、2016年秋の大会から、1日1500~2000円となっている。

#### 4. 鉄鋼協会との連携

2006年になると日本鉄鋼協会(以下、鉄鋼協会)でも男女共同参画委員会準備会が発足する。東京理科大の田中龍彦先生を委員長として、2006年春期大会では、女性研究者の集

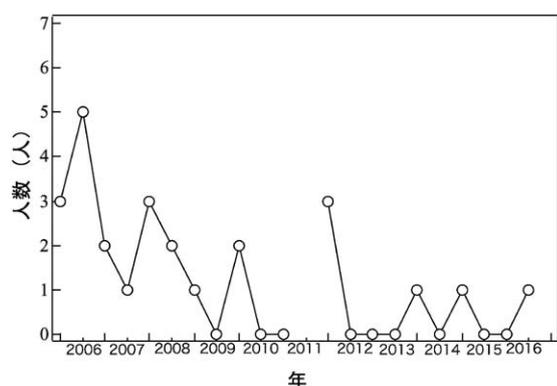


図1 託児室利用人数の推移。

いを開催し、企業、大学、独法での女性研究者・技術者の現状などを情報収集・意見交換した。また、2006年秋期大会では、金属学会、鉄鋼協会とで合同シンポジウムを開催した。「男女共同参画の取り組み—魅力ある職場組織作り—」と題して、鉄鋼協会男女共同参画準備会・田中委員長、金属学会男女共同参画委員会・黒田委員長、株式会社神戸製鋼所人事労政担当課長松尾健志氏、日本アイ・ビー・エム株式会社開発製造人事テクニカルバイタリティー課長・鈴木美登利氏、株式会社リコー人事本部人材開発部国際人事グループマネージャー・小谷美樹氏、奈良女子大学・松岡由貴先生をパネリストとして、パネルディスカッションを行った。

2007年3月に金属学会と鉄鋼協会の合同委員会が発足し、共同で行えるような託児室の設置、イベント開催などは協力し合うことを決めた。また、早速、会員への情報発信のため、男女共同参画委員会のHPを作成し<sup>(5)</sup>、男女共同参画に関わる意見交換のためのメーリングリスト(ML)を作成した。MLではあまり活発な情報交換ができなかったため、2015年秋からfacebookを立ち上げた。(男女共同参画に関する情報交換グループ(金属学会・鉄鋼協会)、兵庫県立大・三浦永理先生担当)。そこでは男女共同参画に関する記事などを投稿して、活発に情報交換をしている。

#### 5. 男女共同参画学協会連絡会

始めに書いたように、男女共同参画学協会連絡会は2002年に結成され、金属学会はオブザーバー学会として2003年から参加している。2003年に参加学協会の会員を対象に大型アンケートを行い、回答者数19291人という膨大なデータを集めた<sup>(6)</sup>。これにより、科学分野における女性研究者・技術者の境遇、問題点を明確化し、女性研究者・技術者が抱える問題を解決するための提言を各政府機関に提出するなど活発な活動をし、これがその後の女性研究者支援のための振興調整費プロジェクトなどにつながっていく。金属学会は2003年に開催された第1回シンポジウムから参加し、これらの活動に賛同してきた。2004年第2回、2006年第4回シンポジウムではWG活動も行い、シンポジウムの企画を支えた。2007年には次世代の科学人口を増やすため、また、女性が科学分野へ進学することを応援するため、女子高生を対象とした夏の学校を開催した(後に対象を中学生にも広げ、女子中高生夏の学校となった)。2泊3日で埼玉県の女性教育会館に宿泊し、理系分野に進学した女子大生と共に学会が提供する実験講座やポスター発表に参加したり、科学分野で仕事をしている人のキャリア形成に関する講演を聴き、科学への興味を誘う企画である。金属学会も鉄鋼協会とともに参加し、ポスターを隣同士に並べ、鉄鋼協会は種類の異なる鋼を曲げさせることによって強度が違うことを体験させ、金属学会は、金属当てクイズ、形状記憶合金、熱電変換材料(東大・木村薫先生)の実験などを行った。それ以降、毎年夏の学校には参加している。2008年からは2時間程度の実験講座も担当し、金属の加工熱処理実験や低融点合金を用いた



図2 男女共同参画委員会のロゴ。

メダル作りなどを行っている。2015年には生体材料の実験も加わり、関大・上田正人先生によるTiの陽極酸化、陽極酸化後のTiに吸着させたたんぱく質をたんぱく質検出キットで検出する、という新しい実験も加わった<sup>(7)</sup>。また関西で行われている同様のイベント、関西科学塾にも金属学会、鉄鋼協会は共に協力団体として加わっており、実験講座のサポートも行なっている。

### 7. 合同委員会ロゴ作り

2009年には、合同委員会のロゴを作成した。NIMSの大出真知子委員の配偶者である山崎壮氏(2012年ランチョンミーティング講師)によるデザインで、男女で協力して社会を作っていくイメージである(図2)。これ以降、合同委員会としてポスターやチラシを作成するときには、必ずこのロゴを使うようにしている。

### 8. ランチョンミーティング

2009年春期大会から、ランチョンミーティングを開始した(表2)。大会3日目のお昼休みを利用して、(男女問わず)学生向けのキャリア紹介講演を行っている。先着30名に弁当を無料配布し、金属材料を勉強して様々な分野で仕事をしている人達に仕事や家庭との両立について講演をして頂いている。TMSのYoung Leaderにアメリカの女性研究者の状況を講演してもらったこともあり、この時は外国人学生も参加して、ちょっとした国際会議のような雰囲気となった。これまで2人の講演者をお願いしていたが、十分な議論ができないため、2016年春のランチョンミーティングでは講演者を1人にし、その後に質疑の時間を長めに設けた。ランチョンミーティング終了後にも何人かの参加者が残り、講演者としてしばらく話をしていたため、このような交流が若い世代の会員を励ましてくれることを実感した。

### 9. 女性会員のネットワーク作り

2011年秋からは、お昼休みを利用した女性会員の集いを開催している。こちらは、参加者が自分で昼食を持参し、それを食べながら交流するというものだ。特に話題は決めず、集まったメンバーが自己紹介をして、気ままに話をしたり、時にはある話題について議論したりする。ランチョンミーティングもつどいも昼休みという時間制限があり、昼前後に自分の発表や座長があると慌ただしく、ゆっくり話ができない。そこで2014年から、春期大会時には、インフォーマル交流会も行っている。このような活動を通じて女性会員のネ

表2 ランチョンミーティングリスト。

年	講師(所属・当時)	講演タイトル
2009	梅津理恵(東北大学多元物質科学研究所・助教)	大学における女性研究者
	山下孝子(JFEスチール株式会社・スチール研究所主任研究員)	企業における女性採用変遷とキャリア構築
2010	宮島雅史(ボッシュ株式会社・テクニカルセンターマネージャー)	技術調査と技術移転の研究、ドイツのここを分るための独語学習の毎日
	齋藤規子(株式会社IHI電力事業部電力保守技術課長)	気負わず、あせらず、自分らしく
2012	山崎 壮(アルプス電気株式会社)	研究者を伴侶にするということ
	芹沢 愛(大阪大学マテリアル生産科学専攻)	オークリッジ国立研究所にて—アメリカ流研究スタイル、異文化に触れて
2013	金子美智代(トヨタ自動車株式会社)	解析に魅せられて
	久布白圭司(株式会社IHI)	我が家の食卓〜妻の好物は、焼き豚♪〜
2014	Michele Manuel, Univ. of Florida	Current situation of female researchers in USA
	吉原美知子(横浜国立大学)	第3回男女共同参画大型アンケート報告
2015	宮下直子(エイチ・シー・スタルク株式会社)	Strength as being a Female Workforce in Technical Field—Personal Point of View
	Qizhen Li(Washington State University)	Women Scientists and Engineers in USA
2016	中田英子(旭硝子株式会社生産技術センター)	出産が仕事に与えた advantage ~冶金を軸に金属の外を歩く~

ットワークを形成することにより、女性会員が金属材料の分野で活躍し、学会でも活発に活動していければと思う。

### 10. 役職比率調査

男女共同参画活動を始めた2003年頃、金属学会の主要な役職には女性がほとんどいなかった。その後、男女共同参画学協会連絡会の調査もあり、2年に1回、役職比率調査を行っている。理事や委員会の委員長などの役職にどのくらい女性が就いているかという調査である。図3に主要な役職の変遷を示す。2005年には、男女共同参画委員会委員以外はほとんど女性がおらず、特に、代議員、理事は0人であった。まず、まてりあ女性編集委員が増え、会誌・欧文誌編集委員にも数人いたが、2015年の段階では0人になっている。一方、代議員は増加しており、2015年は3人、それに対応して理事は2013年から1人になっている。この調査では調べられていないが、委員会委員長は、私の記憶では、男女共同参画委員会(現・東北大・梅津理恵)以外にはおらず、2015年からまてりあ編集委員会の委員長に在る程度である。この他に、女性の活躍度を示す指標として座長やシンポ

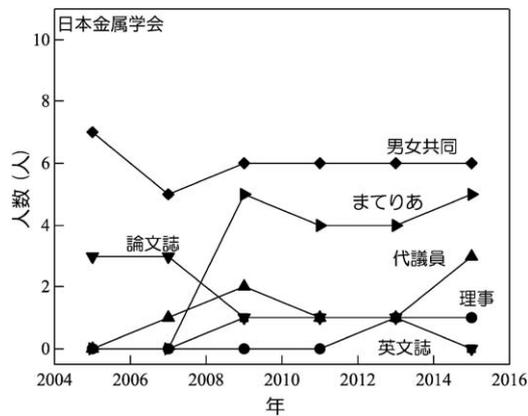


図3 役職に占める女性の人数.

ジウムの企画者としてどのくらい女性が活躍しているか、というような調査も行っている.

## 11. 終わりに

様々な活動を行ってきたが、最近では、委員会活動を紹介するために、「まてりあ」と「ふえらむ」に委員会活動報告を

掲載している. 2017年秋には、委員会発足10周年記念のシンポジウムを開催予定である.

## 文 献

- (1) [http://www.gender.go.jp/about\\_danjo/law/kihon/9906kihonhou.html](http://www.gender.go.jp/about_danjo/law/kihon/9906kihonhou.html)
- (2) [http://www.gender.go.jp/about\\_danjo/basic\\_plans/](http://www.gender.go.jp/about_danjo/basic_plans/)
- (3) <http://www.djrenrakukai.org/index.html>
- (4) 小特集「男女共同参画社会に向けて」まてりあ, **43**(2004), 895-930.
- (5) <https://www.isij.or.jp/godo/isijjim/>
- (6) <http://www.djrenrakukai.org/2003enquete/index.html>
- (7) 上田正人:「女子中高生夏の学校2015」, まてりあ, **54**(2015), 574.



御手洗容子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 専門分野: 耐熱材料の開発  
 ◎現在耐熱 Ti 合金, 高温形状記憶合金の開発を行っている. NIMS でも男女共同参画チームチーム長として振興調整費「女性研究者支援モデル育成事業」プロジェクトに携わった. その後, NIMS の男女共同参画デザイン室アドバイザーとして NIMS 内の制度改革や男女共同参画活動を行った.  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 文化財における微細構造研究の進展

北田 正 弘<sup>\*,\*\*</sup>

## 1. はじめに

文化財は民族の大切な財産であり、わが国では現在の新潟県を中心に発掘されている約5000年前の火焰土器などが美術価値のある最初の遺物であろう。絵画を例にとると、本格的な絵は高松塚古墳の壁画(約1300年前)からで、それ以降、世界に誇る美術品や建築物などが生み出されている。文化財に対する社会的要求は時代とともに変わっているが、現在のわが国の場合、民族の歴史的な知的財産の保存、文化財の知的情報の活用、歴史的観光資源として地域の再生と発展に利用する、などである。また、文化財の保存・修復はものづくりではないが、ものを長生きさせる技術である。

文化財には無形と有形のものがあり、無形文化財では映像および音声記録、コンピューターによるデジタル化などで科学技術が寄与できる。材料科学的研究が直接寄与できるのは有形文化財で、物質・材料が主体をなすものである。たとえば、木簡や鉄器類は発掘されたままではすぐに腐食し、財産価値が低下する。このような文化財を原形のまま末永く残す技術が必要とされ、ここに材料科学の果す役割がある。筆者が研究している高松塚古墳壁画の劣化と損傷に関する研究はその一例<sup>(1)(2)</sup>で、物理・化学的な状態の変化を最小限にするのに必要な保存環境と修復技術を開発することにある。

文化財に関する材料科学的研究の目的を大別すると、(1)文化財を構成する物質あるいは材料の成分を知る、(2)材料の組織・構造および技法などを明らかにして文化財の保存と修復に必要な基礎データを得る、(3)その材料が何故使われたかという材料文化および科学史的意味の解明、である。これらには産地と時代の同定なども含まれている。適切な保存や修

復をするためには種々の技術が要求されるが、材料の微細構造を把握することは基本的な課題である。文化財の微細構造を調べる場合に問題となるのは、材質と加工履歴などの多くが不明なことで、手探りの研究となる。また、文化財の多くは破壊できないので試料の採取が難しく、得られるデータが断片的であるため系統的なデータの蓄積が困難である。

修復などのニーズの多くは文化財が損傷あるいは劣化してから生ずることが多いが、劣化する前に基礎的データを蓄積し、将来のニーズを先取りする研究も必要である。たとえば、古墳などの発掘前には、どのようなものが発見されたらどのように保存するか予測と対策、70-80年で変質が顕著になる油絵などの劣化防止と修復技術などである。

ここで主題とする文化財の微細構造に関する研究は世界的にみて極めて少なく、本稿では筆者らの研究<sup>(3)</sup>を中心に最近の観察・分析で得られた進展のいくつかを述べる。

## 2. 走査電子顕微鏡観察

観察法・分析装置・解析法はすでに材料科学で十分な実績があり、それを文化財分野で有効に利用することである。走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)とそれに附属する分析機器の進歩は文化財の観察にも大きな利点をもたらした。数十年前は高真空下の観察だったが、低真空と低電圧技術などが進み、絶縁物の多い文化財には大きな力となっている。たとえば、顔料、やきもの、繊維、刀の中にある非金属介在物などは絶縁体であるため、高真空ではチャージアップの影響で像が乱れて微細構造の観察が難しく、炭素膜や金属膜で被覆する必要があった。現在は被覆なしでチャージアップの少ない良好な像が得られる。エネルギー分散

\* 奈良文化財研究所; 客員研究員(〒630-8577 奈良市佐紀町247-1)

\*\* 東京藝術大学; 名誉教授

Progress of Microstructure Research for Cultural Properties; Kitada Masahiro(\*Center of Archaeological Operation, Nara National Research Institute for Cultural Properties, Nara. \*\*Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts, Tokyo)

Keywords: Takamatsuzuka, mold, Japanese sword, nonmetallic inclusion, bronze, Imari ware, oil paint, pigment

2016年7月7日受理[doi:10.2320/materia.56.121]

X線分光法(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDSあるいはEDX)では局所的な成分の解析が可能となり、また、元素分布像(元素マップ)も従来に比較して分解能が高くなり、微細で複雑な組織の観察と解析が容易になった。EDSによる微小領域の分析は複雑な構造をもつ文化財に非常に有効である。特に、金属文化財には製錬時に混入した介在物が多数存在する。このため、化学分析、放射化分析、X線分析では介在物を含めた分析になり、地の金属領域の純度を知ることが難しい。EDSでは、地と介在物領域を分けて分析できるので、それぞれの評価ができる。最近では、数nmの分解能でEDSが可能になっており、将来、さらに分析感度が高くなれば、素材の産地同定なども含めて精度が向上するであろう。ただし、試料の状態はさまざまなので、観察・分析に適した試料の調製技術の開発も必要で、これが結果を左右する場合もある。

文化財の表面に生えた黴(かび)などの像では、金属薄膜で被覆しなくても低電圧・低真空条件で明瞭に得られるようになった。高松塚古墳壁画では黴の発生による絵の劣化が顕著であった。図1は高松塚古墳壁画の漆喰部に生じた黒黴のSEM像である。明るい領域は地の漆喰(主成分はCaCO<sub>3</sub>)で、その上の糸状の暗い像が黴である。太さが数μmの菌糸が漆喰の粒界に添って成長し、微細な菌糸の集団もみられる。この細長い菌糸が特徴の黴は好湿性(相対湿度95%以上で生育)の黴であるCladsporiumと推定されるが、このほかに形態の異なる黴なども観察される。黴の除去は薬品による化学処理が中心であるが、その副作用、たとえば、アルコールは濃度が低くなると黴の餌になる、などの問題があり、将来、物理的な手法の開発も必要と思われる。高松塚古墳の微細構造観察については筆者らの研究があり、文献(4)-(8)を参照されたい。これらの観察には試料の破壊が必要なので国宝指定外の試料を用い、倫理的検討を経て進めているが、将来は非破壊である程度の微細構造までを観察する技術の開発が望まれる。

### 3. 電子線後方散乱回折による結晶の同定

最近発展している電子線後方散乱回折(Electron backscattering diffraction pattern: EBSP または EBSD)は文化財の結晶性組織の解析に有効である。日本刀は刃先を焼入るので棟に向かってパーライト組織になっているが、マルテンサイトおよび微細なパーライト組織の粒径や内部構造を把握できるようになった。図2は鎌倉時代後期に作られた日本刀(包永銘)の断面におけるEBSP像の例で、(a)の刃先の組織では、マルテンサイト領域の旧オーステナイトの粒径、ブロック、混在する微細なパーライト組織の粒子(矢印)などが観察され、(b)では焼入れされた刃の直上の微細パーライト組織の粒子の大きさが明瞭にわかる<sup>(9)</sup>。筆者が観察した日本刀の刃鉄(はがね)部に使われている炭素鋼の結晶粒径の小さいものは15μm以下、最も小さいものは1-2μmで、手造りの技術の高さが伺われる。

日本刀に含まれる非金属介在物は比較的少量(現代鋼に比較すると著しく多量)であるため、X線回折で結晶構造を求めるのは難しい。もちろん、透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)による電子線回折はできるが、電子後方散乱回折像では、参照する鉱物等の回折データがあれば、EBSPによって像として解析ができる。図3は日本刀の鋼中にみられる非金属介在物の分析例で、(a)はイルメナイト(FeTiO<sub>3</sub>)、(b)はファヤライト(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)のEBSP像である。イルメナイト粒子の一部は樹枝状晶となっている。非金属介在物は多成分であるため融点が低く、鍛錬する高温では液体になっているものが多い。ファヤライトはイルメナイトの間に晶出しているもので、イルメナイトが初晶である。また、(c)は(a)と(b)を重ね合わせた像で、暗い地はアモルファスのガラスである<sup>(9)</sup>。

同じ方法で、紀元前の鉄遺物の中にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子が存在することが明らかになり、原料として粉末の赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が使われたことが推定されている<sup>(10)</sup>。

## 4. 3次元SEM像

イオンエッチングとエネルギー分散X線分光法を繰り返して3次元像を得る方法は既に材料研究に利用されているが、金属中の非金属介在物などの立体的分布を得るのに有効である。たとえば、たたら鉄で作った日本刀の中の非金属介在物粒子の成分は同一ではない。また、加工された場合にはひとつの介在物が破壊されて分離することもある。図4に加工された日本刀の鋼中の非金属介在物の3次元分布の測定例を示す<sup>(11)</sup>。0°の像は刀の長さ方向に垂直な断面の非金属介在物の分布と成分元素を示している。断面から30°および60°傾けた非金属介在物の形状から明らかなように、介在物は鍛造によって扁平になっている。左の非金属介在物はTiに富み、中央の非金属介在物はSiに富み、右の介在物ではCaに富んでいる。また、それぞれの非金属介在物は分離しており、加工による変形の過程も観察できる。これに上述のEBSP法を併用すれば、さらに情報量が増える。

## 5. 透過電子顕微鏡観察

### (1) 金属文化財の例

青銅時代から鉄器時代への変遷において、銅に続き鉄がどのように還元されたかは謎が多い。紀元前16世紀頃と推定されるルリスタン(古代ペルシャの一地方で、現在のイラン南西部の山岳地帯)から出土した銅剣は永久磁石を近づけると僅かに感応し、磁化測定によれば強磁性体を含む。TEMで調べると、図5で示すように数10nmの微粒子が存在し、これを解析した結果、Fe粒子であった<sup>(12)</sup>。Fe粒子は銅が製錬されたとき、鉱石(たとえば黄銅鉱: CuFeS<sub>2</sub>)に含まれているFeも微量だが還元されたことを示す。青銅時代から鉄の時代に移るとき、どのような製錬技術の変化があったかは解明されていないが、銅の中にFe粒子が見出される

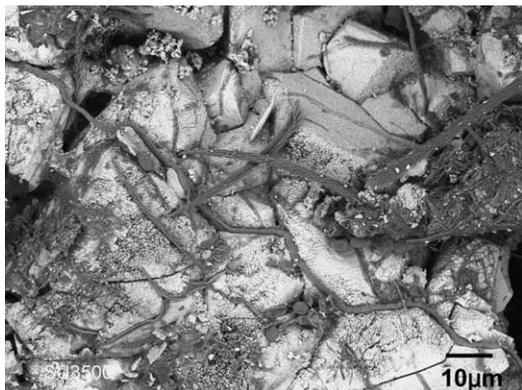


図1 高松塚古墳壁画の漆喰上に生じた黴の走査電子顕微鏡像(北田正弘).

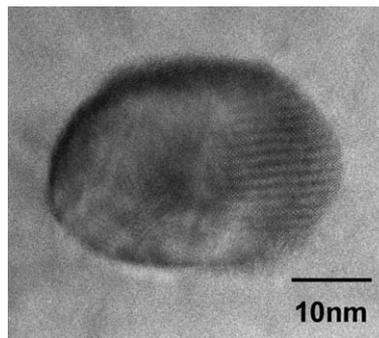


図5 古代ペルシャの銅剣中に観察された鉄微粒子の透過電子顕微鏡像<sup>(13)</sup>.

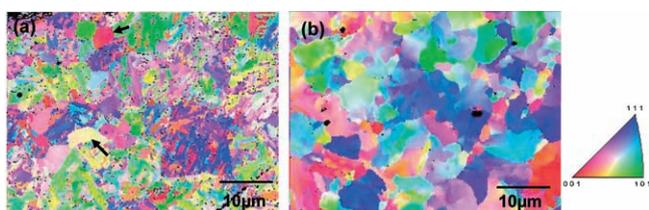


図2 日本刀(包永銘)組織の電子線後方散乱回折像, (a)刃先から0.25 mm位置のマルテンサイトで矢印は微細なパーライト領域, (b)は刃先から5 mm位置のパーライト領域の結晶粒組織<sup>(10)</sup>.

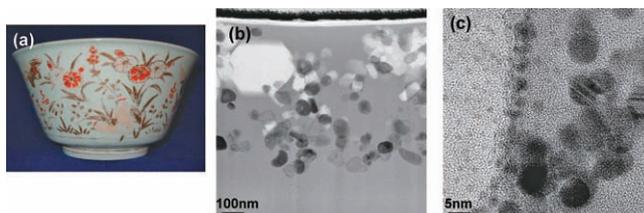


図6 伊万里焼(a)の赤顔料(b)と金彩部(c)の透過電子顕微鏡像<sup>(19)</sup>.



図3 日本刀にみられる非金属介在物の電子線後方散乱回折像, (a)  $\text{FeTiO}_3$  像, (b)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  像, (c) (a)と(b)を重ねた像<sup>(10)</sup>.

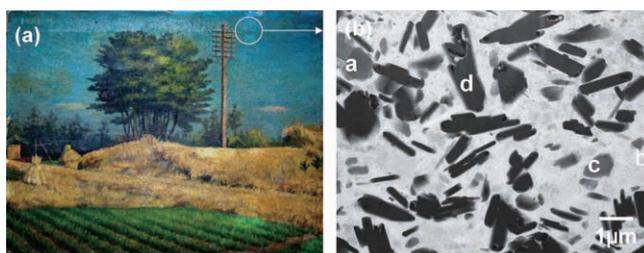


図7 1921年に描かれた油絵(a)と空の青色部の透過電子顕微鏡像(b). aは  $\text{MgCoSnO}_4$ , bは  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , cは鉛白, dはZnO(北田正弘).

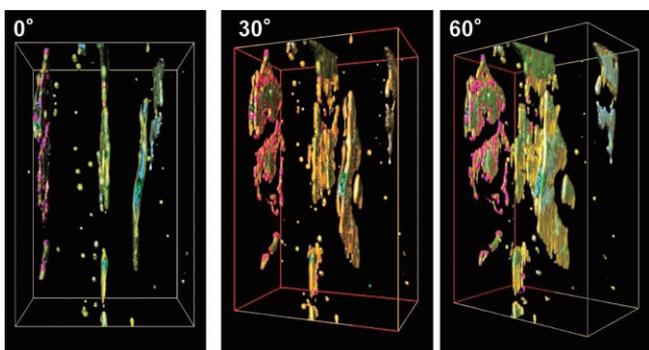


図4 加工された日本刀の鋼中の非金属介在物のSi(黄), Al(緑), Ca(青)およびTi(赤)の立体的分布と観察角度依存性<sup>(11)</sup>.

ことは、銅の製錬技術が発展して鉄の精錬が可能になった証拠の一つではないかと推定される。青銅器についても筆者らの微細構造研究がある<sup>(13)(14)</sup>。

日本刀中の非金属介在物のSEM観察について述べたが、日本刀<sup>(9)(15)</sup>、槍<sup>(3)</sup>、古代刀<sup>(3)</sup>、西洋刀<sup>(3)</sup>、東南アジア刀<sup>(3)</sup>、火縄銃<sup>(16)</sup>などのSEMおよびTEMによる微細構造も筆者らによって研究されている。

## (2) 陶磁器の例

陶磁器の釉薬は高温で陶磁器表面部に焼き付けるが、まず、素焼きの上に顔料で絵を描き、その後、顔料の上に透明な釉薬(うわぐすり)をかける場合と、釉薬上に絵を描く場合がある。顔料は金属酸化物であるが、雰囲気(酸化あるいは還元)によって異なる酸化物あるいは化学量論組成の異なる化合物になることが多く、これによって色も変化する。顔料の状態については不明な点が多かったが、TEMでの観察により、微細構造が明らかにされつつある。観察には試料の破壊による薄膜化が必要であるが、イオンエッチングおよびフォーカスド・イオンビーム法の進歩で観察が容易になった。塗布した顔料が溶解したのち再析出する場合、ガラス地から

ナノスケールのアモルファス微粒子が析出する<sup>(17)</sup>などの新現象が見つかっている。図6(a)は元禄金襴手などと呼ばれている江戸時代中期の伊万里焼(筆者蔵)で、赤および桃色(花部)の顔料と金彩(葉部)が施されている。(b)は金彩部のTEM像で、上端の暗い線状部分が塗られたAuで、下部の100 nm以下の暗い粒子はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、大きめの白い粒子はアルミノ珪酸塩などである<sup>(18)</sup>。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子は柿右衛門様式および古九谷様式の磁器に使われている赤顔料と同様な大きさである<sup>(19)</sup>。(c)は金彩部近くの釉薬中のAu粒子のTEM像で、左の領域に2-3 nmのAu粒子、右の領域には10 nm前後のAu粒子が存在する。塗布されたAu粉の一部はガラス釉薬中に溶解し、再析出して微細な粒子となっている。

### (3) 有機物中の化合物の例

布類の染色に金属化合物の色を利用する染色では、橙黄色のクロム酸鉛(PbCrO<sub>4</sub>)が代表例で、19世紀の唐棧(とうざん)と呼ばれる綿織物で使われていた<sup>(20)</sup>。カーキ色の染色でもFeを含む化合物が使われていた。また、木版本(鼓銅図礫)の版画<sup>(21)</sup>および浮世絵<sup>(22)</sup>の顔料についても筆者らの研究がある。

世界的にみて、絵画は修復の必要な文化財の多くを占めるが、絵具に含まれる顔料は時代によって変わり、微細構造は明かにされていない。図7は筆者の油絵の研究の一例で、(a)は1921年に描かれた油画(筆者蔵)、(b)は(a)の空の青色部のTEM像である。EDSと電子線回折により、青色顔料としてCoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とMgCoSnO<sub>4</sub>微粒子が検出され、青色を薄めるために、白色の鉛白{2PbCO<sub>3</sub>・Pb(OH)<sub>2</sub>}と亜鉛白(ZnO)が混合されている。鉛白は毒性を示すため、現在は酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)に替わっている。油絵具についても筆者らの研究があり<sup>(23)(24)</sup>、有機物質を含む複合材料の微細構造についても明かにされつつある。

このほかの文化財の物質・材料の微細構造についても筆者の著書<sup>(10)</sup>で紹介しているので、興味のある方は参照されたい。また、保存環境については文化財の状態と熱力学的な解析および保存の方法論も必要である<sup>(25)</sup>。

## 6. あとがき

文化財の微細構造の研究はまだ緒についたばかりで、世界的に研究例は非常に少ないが、微細構造が明らかにされることで、文化財の保存法の開発、元の素材に近い材料を使った

修復などが可能となる。文化財の保全と修復のために、この分野の今後の発展が望まれる。微細構造研究ではないが、このほかにSpring-8、中性子施設などを使った研究なども進められている。

終わりに、微細構造の観察にご協力戴いた方々に感謝する。

## 文 献

- (1) 高松塚古墳壁画原因調査委員会：高松塚古墳壁画原因調査報告書，文化庁(2010.3.24)，14-21.
- (2) 永井順國，北田正弘，三輪嘉六，関義清：月刊文化財 第563号(2010)，4-11.
- (3) KITADA, Masahiro: Bulletin of the Faculty of Fine Arts, Tokyo University of the Arts (2013), 37-50.
- (4) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，64-70.
- (5) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，71-75.
- (6) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2015)，404-412.
- (7) 北田正弘，高妻洋成，建石徹：日本金属学会誌，79(2016)，326-333.
- (8) 北田正弘，奥山誠義，柳田明進：奈良県立橿原考古学研究所紀要，第38冊，(2015)，13-18，奈良県立橿原考古学研究所彙報・青陵，No.146(2016)，4-8.
- (9) 北田正弘：日本刀の材料科学，雄山閣，印刷中.
- (10) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 133.
- (11) H. Matsushima, M. Kitada, N. Mori and G. Brunetti: Proceedings of 18<sup>th</sup> International Microscopy Congress, Prague (2014), ID-7-P-2317.
- (12) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 104-106.
- (13) 崔禎恩，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，365-369.
- (14) 桐野文良，北田正弘：日本金属学会誌，79(2015)，57-63.
- (15) 北田正弘：室町期日本刀の微細構造，内田老鶴圃，(2008)，53.
- (16) 田中真奈子，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，250-257.
- (17) 北田正弘，張大石：日本金属学会誌，72(2008)，483-490.
- (18) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 134-135.
- (19) M. Kitada: Beauty of Arts -from Material Science-, Uchida-roukakuho, (2013), 70-73.
- (20) 北田正弘：日本金属学会誌，72(2008)，863-867.
- (21) 杉岡奈穂子，北田正弘：日本金属学会誌，71(2007)，921-926.
- (22) 貴田啓子，北田正弘：日本金属学会誌，74(2010)，158-164.
- (23) 北田正弘，伊坂紀子，西嶋雅彦：東京藝術大学美術学部紀要，52(2014)，17-32.
- (24) 北田正弘，伊坂紀子：東京藝術大学美術学部紀要，53(2015)，39-55.
- (25) 北田正弘：美術品の劣化と保存に関する包括的理論と方法論の確立，文化庁・高松塚古墳壁画劣化調査委員会(第3回)資料2(2008).



# 古代上質鉄から発想を得た 高耐食性 Fe-Cr 合金

一色 実\*

## 1. はじめに

1995年に出版されたまてりあの特集記事<sup>(1)</sup>に、「法隆寺の昭和の解体工事で取り出された古代の釘が非常に健全で耐食性に優れ、そのまま再使用できるものさえあることを知ったのは60年近い昔のことであった」と、著者の師である井垣謙三東北大学名誉教授が述べている。また、その体験と共に現在の実用鋼が複雑な多元系であるため鉄本来の特性が明らかにされていないと考えられるに至ったことが、鉄の精製を研究課題の一つに取り上げた理由になったとの記述がある。

著者は、学生時代、師の研究室に配属になり、鉄の高純度化に関する研究と出会い、幸いにして残留抵抗比<sup>†</sup>( $RRR_{H,4.2K}$ )で判断する限り世界最高純度の鉄を手にすることができた。くろがねと呼ばれた鉄の表面がピカピカの金属光沢を示すことに感激した記憶がある。

著者自身の発想ではないが、研究の一部に携わった者として、本稿ではたたら製鉄法によって作製された和鉄の高耐食性に発想を得、結果として高耐食性 Fe-Cr 合金開発の可能性が見出された経緯について述べる。まず、たたら製鉄法の概略および和鉄の特徴を簡単に述べた後高純度鉄の作製および耐食性の評価結果を紹介し、和鉄との関連について述べる。最後に、高純度 Fe-Cr 合金の耐食性評価について紹介することにする。

## 2. たたら製鉄法と和鉄の特徴

### (1) たたら製鉄法

砂鉄を原料とするたたら製鉄法のルーツは東南アジアとさ

れており、大陸と海洋の2つの経路を経て種子島に伝わったとされている<sup>(2)</sup>。その後、九州を経て砂鉄の豊富な中国地方へ広がり我が国独自の発展を示した。

たたら製鉄法は、砂鉄から直接鋼を作る鋸(ケラ)押し法と、銑(ズク)を作ることを目的とする銑押し法の2つに分類される<sup>(3)</sup>。炭素濃度の低い鋸は鋼の原材料となり、鍛造と焼き入れが可能で、良質部は玉鋼と呼ばれ日本刀の作製に用いられるほか、刃物、工具などに用いられる。一方、銑は炭素濃度が高く、铸件に用いられると共に脱炭処理により包丁等に用いられてきた。銑押し法は鎌倉時代に確立され、鋸押し法が確立したのは室町時代後期とされている<sup>(4)</sup>。

たたら製鉄法の調査のために、遺跡の考古学的研究<sup>(5)</sup>、鉄器の化学分析、非破壊機器分析<sup>(6)</sup>および中性子放射化学分析<sup>(7)(8)</sup>といった組成分析と共に金属学的組織観察が行われている。さらに、加速器質量分析による<sup>14</sup>C年代測定法<sup>(9)</sup>、Pb同位体比の測定あるいは出土品に付着した土中の花粉分析による産地推定<sup>(10)</sup>、錆からの材質と製法の推定<sup>(11)</sup>も試みられている。

### (2) 化学組成と耐食性

たたら製鉄法で作製された鉄器中の不純物は原料砂鉄と作製法に依存し、作製された場所および時代にも依存することになる。表1に分析値の例<sup>(12)</sup>を示した。他の報告からも、現在の高炉鉄と比較して、Si, P, Ti, SおよびMnなどの不純物濃度が低いことが知られている<sup>(13)</sup>。木炭を還元剤として用いるたたら製鉄法では、高炉鋼で問題となるコークス由来のS濃度が低く、さらに、低温還元かつ低還元性雰囲気であるためSi, Al, TiおよびMn等の不純物は還元されず在物中に存在することになる。

\* 東北大学名誉教授

Highly Corrosion Resistant Iron-chromium Alloy Inspired By High Quality Ancient Iron; Minoru Isshiki (Professor Emeritus, Tohoku University, Sendai)

Keywords: ancient iron, high-purity iron, high-purity iron-chromium alloy, corrosion resistance, oxidation

† 室温での電気抵抗率を4.2 Kの電気抵抗率で割った値で、この値が大きいほど純度が高い。鉄の場合は自発磁化による磁気抵抗の寄与を最小にするために4.2 Kにおける測定は60 kA/mの縦磁場中で行う。

2016年5月18日受理[doi:10.2320/materia.56.125]

表1 各種古代鉄器の分析組成(mass ppm).

鉄器試料	Na	Al	Si*	S**	Ca*	Ti	Ti*	Cr*	Mn	Co*	Ni*	Cu	Cu*	Ga	As	In	W	非金属介在物中から 検出された元素
飛鳥時代の釘	8.9	46	39	24	120	<10	ND	<3	10	44	17	46	80	19	14	<0.8	4	Fe
法隆寺五重塔釘 (創建当初)	23	293	48	21	14	365	160	64	29	244	633	140	109	57	15	<0.2	<10	Fe, Ti, V, Cr
薬師寺学校菩薩 鉄心(奈良時代)	8.4	140	63	19	41	256	106	60	22	146	240	60	78	19	13	<0.5	<7	Fe, Ti, Mn, Al
鎌倉時代鍔鉄板	<3	20	33	120	14	<25	6	48	56	40	55	137	210	11	24	<0.4	5	
海住山寺塔鉄材 (鎌倉時代)	13	65	120	—	ND	<30	ND	30	11	89	39	27	23	11	11	<0.5	<0.4	Fe, Al, Si
姫路城かすがい (慶長年間)	7.8	45	31	—	25	<10	7	<3	2.5	72	102	209	140	79	56	<0.4	—	Fe, Ti, Mn, V

(\*: 原子吸光分析, \*\*: 川崎製鉄技術研究所依頼分析, 他は中性子放射化分析)

たたら製鉄法で得られた和鉄の重要な特徴の一つは耐食性に優れていることで、表面は酸化皮膜で覆われているが、表面を研磨すると金属光沢を示す面が現れる。井垣<sup>(12)</sup>は、現在の高炉鋼の場合、Sによる脆化を抑えるためにMnが添加され耐食性に有害なMnSが生成するが、たたら製鉄法ではMn添加の必要がないこと、そして耐食性に有害な不純物濃度が低いことが、高炉鋼よりも耐食性に勝る原因であると考えた。

一方、永田と古主<sup>(13)</sup>は、奈良時代から現代までの和釘試料に対して、電子線マイクロアナライザを用い介在物の影響を受けない微小部の酸素分析を行い、固溶酸素濃度が過飽和状態にあることを明らかにした。FeOからFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Feへの共析変態温度以下で、この過飽和の酸素を含む和釘表面上には安定な黒錆であるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜が形成されて高耐食性をもたらすと推測している。

### 3. 高純度鉄の作製と酸化および耐食性評価

#### (1) 鉄の高純度化

著者らは、鉄本来の性質を知ることとを目的として高純度化プロセスの開発を行った。帯溶融法あるいは電子ビーム溶解といった物理的精製法のみでは特定の不純物しか除去できないことを考慮し、陰イオン交換法を主とした高純度化プロセスの開発に取り組んだ。陰イオン交換法、真空中における浮遊帯溶融精製および水素処理を組み合わせることにより、市販電解鉄から初めてRRR<sub>H,4.2K</sub>値が10000を超える高純度鉄を得ることができた<sup>(14)</sup>。また、溶媒抽出法の適用も試みた。さらに、陰イオン交換法と水素プラズマ溶解を組み合わせ、グロー放電質量分析法による評価結果として9.99998 mass% (5N8)の純度を有する高純度鉄が得られる実用規模のプロセスも確立した<sup>(15)</sup>。これらプロセスで作製した高純度鉄を用い、耐食性も含め鉄本来の特性を多くの研究者の協力を得て明らかにすることができた。

#### (2) 自然酸化膜の評価

鈴木ら<sup>(16)</sup>は、高純度鉄および高純度銅表面の自然酸化膜

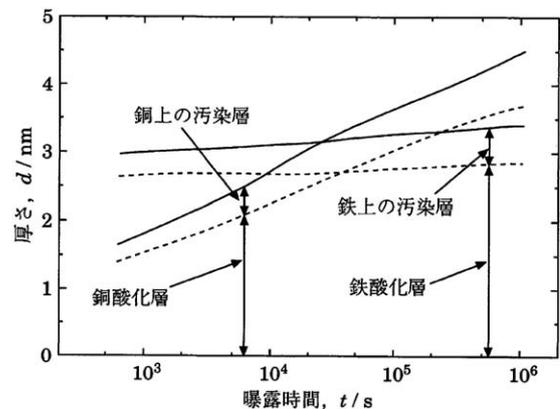


図1 大気暴露時に高純度鉄および高純度銅表面上に室温で形成された酸化膜厚さの時間変化。

形成を角度分解X線光電子分光法で調べた。公称純度5Nの市販純銅および市販純鉄に減圧水素雰囲気下で浮遊帯溶融精製を施して得た高純度鉄(RRR<sub>H,4.2K</sub>>7000)と高純度銅(RRR>20000)を冷間圧延後、水素雰囲気中でアニールし、試料として用いた。超高真空中でArイオンパターを施し清浄表面を得た後大気暴露を行い、酸化膜厚の大気暴露時間依存性を評価した。

図1に示すように、高純度銅の場合大気暴露直後の酸化膜は薄い、時間経過と共に酸化が進行することが分かる。それに反して、高純度鉄の表面上には大気暴露直後に数ナノメートル厚さの酸化膜が形成されるが、その後酸化の進行はほぼ停止することが分かった。つまり、高品位で緻密な酸化膜が保護膜となり、その後の腐食および酸化を抑制していることになる。この事は、高純度鉄が大気中で数十年経過後も金属光沢を保ち続けていることと対応する。

#### (3) 高温酸化膜

FeOの共析変態温度833K以上で、鉄の高温酸化膜はFe素地/FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3層構造となる。酸化速度則は放物線則に従い、FeO層中のFeの外方拡散が酸化の律速過程とされているが、その放物線速度定数は報告により大きく異

なっている。高純度鉄の酸化挙動および微量不純物の影響を調べるため、溶媒抽出法と陰イオン交換法により精製した5 N以上の高純度鉄と公称純度3 Nの市販電解鉄を用い、0.1 MPaの純酸素雰囲気中873-1173 Kの範囲で熱重量測定法を用いて高温酸化挙動を調べた<sup>(17)</sup>。

873 Kおよび1073 Kにおいて測定した酸化重量増の2乗と時間との関係を図2に示す。高純度鉄の結果は実験範囲内で直線関係を示し放物線則に従うが、電解鉄では酸化速度が小さく、さらに放物線則から下方へのずれを示した。また、断面観察の結果、電解鉄上の全酸化膜厚に占めるFeO層の割合は、高純度鉄より小さいことも明らかとなった。さらに、電解鉄ではFe/FeOおよびFeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>両界面にボイドの形成が観察されたが、高純度鉄の場合にはボイドは観察されず、界面の優れた密着性が認められた。

この様に、10 ppm オーダーの不純物が酸化に大きく影響することが明らかとなった。2次イオン質量分析法による結果から、電解鉄ではFe/FeO界面からFeO側にSi等の不純物の濃縮が観察され、高純度鉄と異なる酸化挙動の原因と考えられた。

古主<sup>(18)</sup>は、備中国分寺和釘の酸化被膜を詳細に調べ、熱間鍛造で作製された和釘の酸化被膜が3層構造であることは現代鋼と同様であるが、以下のような異なる結果を得ている。つまり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る最表面側にもFeOが存在すること、また鉄側のFeO層は結晶子サイズが10 nm程度の微粒子で、現代鋼には認められない優れた素地との密着性を示すことを報告している。

このような氧化物層と鉄素地との優れた密着性は高純度鉄に認められた結果と類似しているが、その形成過程は異なる。古主は、滓を含む和釘の鍛錬時の叩き出し作業が、フェライト母相中に滓のガラス質分を均一に微細分散させ、鋼自体の耐食性の向上に加え密着性の良い微細な保護被膜を形成させる効果があると推測している。

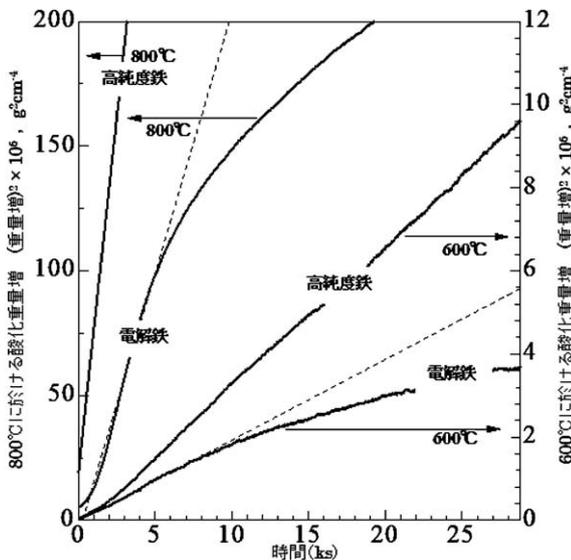


図2 高純度鉄および電解鉄の高温酸化時における重量増加の2乗と時間との関係。

#### (4) 鉄の耐食性に与える純度の影響と古代鉄器の耐食性

杉本ら<sup>(19)</sup>は、陰イオン交換精製法と浮遊帯溶融精製法によって高純度化した高純度鉄(RRR<sub>H,4.2K</sub>~6000)および純度の異なる市販純鉄(RRR<sub>H,4.2K</sub>: 80~800)を用い、耐食性に対する純度の影響を調べた。

その結果、0.5 kmol・m<sup>-3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中における腐食速度は純度と共に低下し、高純度鉄の腐食速度は最も純度の低い市販純鉄(RRR<sub>H,4.2K</sub>=80)の約1/50と小さく耐食性に優れていることを明らかにした。カソード分極曲線の評価から、高耐食性の原因が水素過電圧の増大に起因することを示し、また、NaCl溶液中の孔食誘導期間および孔食電位の貴卑の序列が明瞭な純度依存性を示すことも明らかにしている。

さらに、pH8.45のホウ酸塩緩衝液中でアノード分極特性の評価を行い、高純度試料ほど不動態維持電流密度が小さくなることを見出した。その理由を解明する目的で不動態被膜の評価を行った結果、高純度試料ほど薄く欠陥濃度の小さい皮膜が形成されることを確認している。

一方、井垣は<sup>(12)(20)</sup>、pH8.45のホウ酸塩緩衝液中で古代鉄器の不動態維持電流密度を測定し、高純度鉄との比較を行っている。アノード分極曲線の測定の結果、いくつかの試料で高純度鉄の値を下回る不動態維持電流密度を得ている。さらに、同一の刀についても刃部に比べて茎(なかご)は耐食性が劣っており、茎では鍛錬の程度が少なく非金属介在物の残存量が多いことがその原因と推測している。また、高純度鉄よりも低い不動態維持電流密度が得られることから、耐食性に有害な不純物が少ないことに加え、耐食性向上に寄与する不純物が存在する可能性を指摘している。

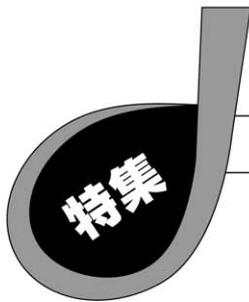
#### 4. 高純度化によるFe-Cr合金の耐食性の向上

前述のように鉄の耐食性が高純度化により大きく向上することが分かった。実用ステンレス合金においても非金属不純物元素の低減化された高純度フェライト合金が開発されているが、ステンレス合金の耐食性が高純度化によってさらに改善可能であるかどうかを知ることは極めて興味深い。杉本ら<sup>(21)</sup>は、陰イオン交換精製法と浮遊帯溶融法により精製した高純度鉄(RRR<sub>H,4.2K</sub>>5000)と市販公称純度4 NのCrを原料としてArプラズマ溶解によりCr濃度の異なるFe-Cr合金を作製し、耐食性と不動態被膜の評価を行った。また、比較試料として公称純度3 Nの電解鉄と公称純度2 Nの電解Crを原料として真空中で高周波誘導溶解した合金および市販のフェライト系ステンレス合金も用いた。

10質量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の343 Kにおいて評価した腐食速度のCr濃度依存性を図3に示す。図から明らかのように高純度合金の腐食速度は真空溶解合金よりも著しく小さく、SUS304鋼と比較しても1/2となっていることが分かる。分極曲線の測定により、その原因が水素過電圧の増大によることを明らかにしている。

さらに、塩化物イオン存在下の耐孔食性に対する純度の影響を調べている。5質量% FeCl<sub>3</sub>+0.05 kmol・m<sup>-3</sup>HCl中の





## 第1分科(エネルギー材料)

# エネルギー材料の果たす役割

大森 俊 洋\*

現在も、世界のエネルギー消費量は経済成長とともに増加を続けている。中国やインドの一人あたりの名目 GDP に対する一次エネルギー消費量は日本の約5倍であり、これらの国々の経済発展によるエネルギー消費量の増加が予想される。また、最終エネルギー消費も、輸送用エネルギー増加などにより、年々増加している。エネルギー問題と地球温暖化問題の重要性は、今後、一層高まると予想される。

資源エネルギー庁によれば、2013年の世界の一次エネルギー消費に占める石油・石炭・天然ガスの割合の合計は82%であり(日本は92%)、1971年の86%から大きくは変化しておらず、依然として化石燃料に強く依存している。このような中、材料科学に求められるのは、従来の延長線上にあるエネルギー変換システムの高効率化と新しいエネルギー源となる技術を創製していくことであると考えられる。

エネルギー政策では、安定供給、経済効率性、環境(3E)に加え、安全性の視点の重要性が認識されてきた。この十年を振り返る上で欠かせないのが、2011年3月11日の未曾有の東北地方太平洋沖地震により生じた福島第一原子力発電所の事故であろう。研究者・技術者が負う責任の重さを感じずにはいられない出来事である。

今回、1分科(エネルギー材料)では、水素化物、蓄電池、福島第一原子力発電所の廃止措置、耐熱材料、形状記憶材料に関し、特にこの10年での研究の変遷と今後の展望について執筆いただくこととした(図1)。水素エネルギーは環境負荷の低減が期待でき、材料科学分野だけから見ても水素分離から水素貯蔵など、水素化物に関する多くの研究が取り組まれている。その他、金属学会としては、水素脆化なども重要な課題であると考えられる(5分科記事参照)。また、リチウムイオン電池などの蓄電池は携帯電子機器用をはじめとして世の中に広く普及し、今後もさらに発展することが予想される。福島第一原子力発電所に関しては、事故の状況から事故後の安定化及び廃炉措置の概要と材料科学が果たす役割について執筆いただいた。東日本大震災以降、さらに依存が高ま

製造	貯蔵	利用
水素分離・精製(合金膜)	水素貯蔵(水素化物) 蓄電池 (水素化物, 酸化物, 硫化物)	燃料電池自動車 携帯電子機器
原子力発電 (腐食・燃料デブリの特性など)		
石炭・LNG火力発電(耐熱材料) ジェットエンジン(耐熱材料)		航空機
固体冷凍(形状記憶合金)		

図1 本企画のエネルギー関連技術(括弧内は材料研究)。

る火力発電は、省エネルギーと温室効果ガス排出削減に対して大きなインパクトを有しており、高効率化の鍵を握るのは耐熱材料の開発である。航空機利用も含め、耐熱材料における研究動向と展望について執筆いただいた。また、形状記憶合金は磁気熱量効果や弾性熱量効果による固体冷凍技術としても注目されており、水素ガスの液化への利用も期待される。さらに、医療や建築・土木分野などにおいても利用が広がっている。

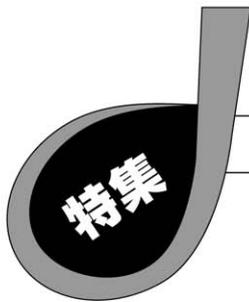
太陽電池材料、熱電材料、燃料電池材料なども編集委員内で挙げられたことを付記したい。今回の特集で全てのエネルギー材料分野を網羅することは不可能であり、これ以外にも多くの研究が進められている。将来のエネルギー政策は多くの議論のもとに進められていくが、材料科学においては、重要性の高い課題に加え、幅広い基礎研究により、今後生じる(かもしれない)社会への要求に対し、答えることのできる土台を築いておくことも必要と考えられる。



大森俊洋

ご多忙の中、ご執筆いただいた著者の皆様に深く感謝するとともに、本企画がエネルギー材料分野の変遷を理解し、今後を展望する一助となれば幸いです。

\* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)  
Role of Energy Materials; Toshihiro Omori (Tohoku University, Sendai)  
Keywords: hydride, lithium battery, Fukushima Dai-ichi nuclear power plant, heat resistant material, shape memory alloy  
2016年12月21日受理[doi:10.2320/materia.56.129]



# エネルギー材料としての水素化物の研究開発

折茂 慎一\*      中村優美子\*\*      石川和宏\*\*\*  
西村 睦\*\*\*\*      亀川厚則\*\*\*\*\*

## 1. はじめに：水素を社会利用する機運の高まり

燃料電池自動車<sup>(1)</sup>や自立型水素エネルギー供給システム<sup>(2)</sup>の商用化、さらには水素の長距離・多量輸送を含めた水素エネルギーサプライチェーン<sup>(3)</sup>の構築に向けた取り組みなど、二次エネルギーとしての水素を社会利用する機運が一気に高まっている。これにともない、様々な水素圧力・温度・応力場などの条件のもとで金属系材料や無機系材料と水素とが接触・反応して水素化物が形成される状況が格段に増えており、機能性や安全性の維持向上の観点からも水素化物に関わる研究開発はその重要度を増している。

この10年を振り返ると、本学会では、水素・水素貯蔵・水素透過に関する一般セッションに加えて、2008年から公募シンポジウム「水素エネルギー材料」を6回開催するとともに、2011年と2014年にはMaterials TransactionsでのSpecial Issueを刊行、さらに2014年からは「水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会(構成員67名)」も組織して活動を進めてきた。何れも、水素の分離・精製技術や貯蔵技術、あるいはニッケル-水素電池やリチウムイオン電池に代表される蓄電技術、などに対する社会的要求に材料科学の観点から応えるための取り組みといえる。

以下、本学会の研究者・技術者の貢献度が大きい金属水素化物や錯体水素化物を用いた研究開発の進展と、そこから見出されたエネルギー材料としての新たな可能性や合成プロセスの高度化などについて、主に10年間の変遷と今後の展望をまとめる。

## 2. 金属水素化物

### (1) 水素貯蔵と蓄電

金属水素化物自体は古くから知られていたが、1970年頃、常温・常圧付近で可逆的に水素と反応する $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ に代表される、所謂「 $\text{AB}_5$ 系水素化物」の報告を契機に、水素貯蔵技術に利用できる可能性が開かれた<sup>(4)</sup>。

例えば、燃料電池自動車が500 km走行するためには約5 kgの水素が必要とされ、そのための水素貯蔵技術として、①重量あたりの貯蔵密度(5.5%以上)、②体積あたりの貯蔵密度(50 g/リットル以上)、③水素充填速度(3分以内)、などが求められる。これに向けて遷移金属からなる「固溶体合金水素化物」が開発された。図1に示すように、金属原子ひとつ当たり水素ふたつと反応して二水素化物を生成することから、上述の $\text{AB}_5$ 系水素化物(1~1.4%)よりも高い重量貯蔵密度(2~3%)が得られることが特徴である。代表例としてのTi-Cr-V系固溶体合金の水素化物においては、①は未達であるが、②および③はほぼ達成され、現在では水素貯蔵サイクル特性などの観点から改良の方策が検討されている<sup>(5)(6)</sup>。

また、①および②が達成可能な軽量材料の開発を目指して、高圧合成やメカニカルミリングなどの手法(後述)を用いて「Mg系合金水素化物」の開発が進められている。この場合、573 K程度と高い水素放出温度の低下が課題であるが、結晶粒径のナノサイズ化に関する様々な研究が進み、これまでに数10~100 Kの低下が報告されている<sup>(7)</sup>。さらに「Al

\* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR)/金属材料研究所; 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

\*\* 産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門; 総括研究主幹

\*\*\* 金沢大学理工研究域機械工学系; 教授

\*\*\*\* 物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点; 副拠点長

\*\*\*\*\* 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター; 教授

R&D on Hydrides as Energy Materials; Shin-ichi Orimo\*, Yumiko Nakamura\*\*, Kazuhiro Ishikawa\*\*\*, Chikashi Nishimura\*\*\*\* and Atsunori Kamegawa\*\*\*\*\* (\*WPI-AIMR/Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba. \*\*\*Institute of Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa. \*\*\*\*National Institute for Materials Science, Tsukuba. \*\*\*\*\*Research Center for Environmentally Friendly Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

Keywords: hydride, hydrogen storage, hydrogen separation and purification, fuel cell, battery, synthesis processing

2016年6月13日受理[doi:10.2320/materia.56.130]

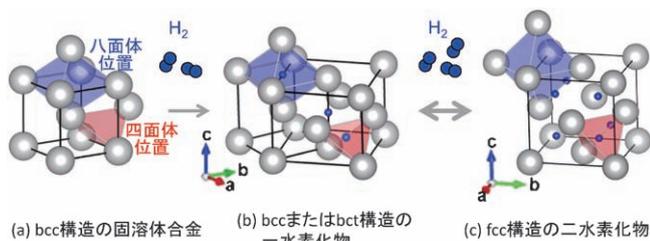


図1 bcc構造の固溶体合金(a)の水素貯蔵にともない、一水素化物(b)を経てCaF<sub>2</sub>構造の二水素化物(c)が生成。一般的には(b)(c)間で可逆的な水素貯蔵反応が進行する。描画はVESTA(MommaらJ. Appl. Crystallogr. 44(2011) 1272)による。

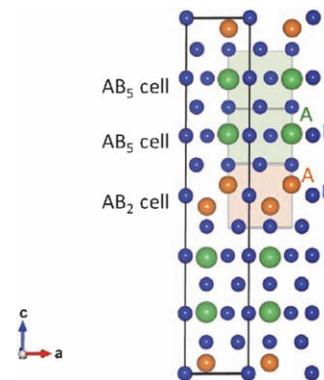


図2 AB<sub>5</sub>系およびAB<sub>2</sub>系単位格子を積層したA<sub>2</sub>B<sub>7</sub>系の結晶構造。描画はVESTAによる。

水素化物」は、本来常温・常圧付近では不安定であるが、表面層の効果により三水素化物(AlH<sub>3</sub>)の状態が保持される。373 K程度の加熱で三水素化物が熱分解して重量貯蔵密度で10%もの水素を放出することが示されたが<sup>(8)</sup>、放出後に再度水素貯蔵させるためには、車外での高圧・化学プロセスなどが必要となる。

一方、燃料電池自動車以外の展開として、自立型水素エネルギー供給システムにおける「定置型」水素貯蔵技術としての実用化が先行して進んでいる<sup>(2)</sup>。この用途では、燃料電池自動車より1~2桁大きい10~100 kg級規模の水素が必要とされ、体積貯蔵密度に加えて、大型化に伴う安全性・耐久性・コスト低減がより重要視される。現状では主に希土類を含むAB<sub>5</sub>系水素化物が用いられているが、希土類フリーの観点から、今後はTiMn<sub>2</sub>H<sub>3</sub>に代表される「AB<sub>2</sub>系水素化物」やTiFeH<sub>2</sub>に代表される「AB系水素化物」などの適用が進むものと期待される。東日本大震災以降、特に重要視されている再生可能エネルギーの導入拡大の観点から、このような定置型水素貯蔵技術の必要性が高まることは間違いない。

金属水素化物は、水素貯蔵技術だけでなくニッケル-水素電池での蓄電技術においても不可欠である。1991年のニッケル-水素電池の実用化当初から、その負極材料として「AB<sub>5</sub>系水素化物」に分類されるMmNi<sub>5</sub>系(Mm:希土類元素の混合物であるミッシュメタル、Niに対してCoやMnの添加・置換)が用いられてきた。その後、B/A比を小さくすることで、図2のAB<sub>5</sub>系およびAB<sub>2</sub>系単位格子を積層した結晶構造をもつAB<sub>x</sub>系(3<x<5)が新たに開発された<sup>(9)</sup>。なかでもAB<sub>3.5</sub>付近の(Mm, Mg)<sub>2</sub>(Ni, Al)<sub>7</sub>は、従来のAB<sub>5</sub>系より高容量かつ長寿命であることから、現在のニッケル-水素電池に広く利用されている<sup>(10)</sup>。

## (2) 水素分離・精製

天然にはほとんど存在しない水素ガスの製造のために多種多様な手法が考案されているが、その最終段階には合金膜などを用いた水素の分離・精製プロセスが必要とされる。この膜の表面で水素分子が水素原子に解離、膜中を透過した後に、膜裏面に到達して再び水素分子に再結合することで、純度99.9999%以上の高純度水素ガスが分離・精製される。

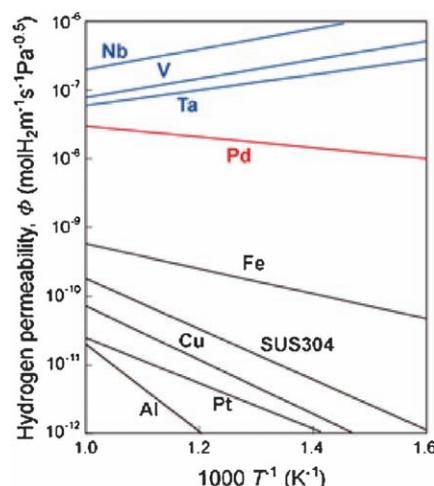


図3 各金属の水素透過度の温度依存性<sup>(11)</sup>。Pdより高い水素透過度を示す5a族元素のV, Nb, Taなどを用いた新たな合金膜の開発が進められている。

合金膜の代表例としてのPd-Ag合金の場合、水素透過度の向上に加えて、その低下要因となるPd水素化物(PdH)の生成が抑制され、低温領域でも分離・精製プロセスが進行する。さらにCuを添加することで、原料ガスに不純物として含まれる硫黄による劣化も抑制できることなども知られている。

一方でPdは2,000円/g(2016年5月)を超える貴金属であり、採掘時の環境負荷も大きいことから、他の合金膜の開発も急務となっている。この場合、①Pdと同等以上の水素透過度、②圧力差応力に対する耐水素脆化性、③工業的に容易に薄帯化プロセス、④表面での水素分子解離能、⑤使用環境での耐酸化性・耐熱性、などの特性が求められる。図3の水素透過度の温度依存性<sup>(11)</sup>から、低い水素圧力の(すなわち水素固溶量が少ない)状態では、5a族元素のV, Nb, Taが①の高い水素透過度を示すことが分かるが、大気圧を超える高い水素圧力ではこれらの元素が水素を多量に固溶するために水素脆化に至り②が問題となる。しかし、水素との親和性の低いNiを10~15 mol%添加したV-Ni合金では水素の固溶量が低減することで耐水素脆化性が向上<sup>(12)</sup>、また圧延による

箔帯化も可能であるために③の観点からも工業的応用も期待されている。

②の耐水素脆化性をさらに向上させるための臨界水素固溶量<sup>(13)</sup>や二相組織<sup>(14)</sup>の観点で重要な材料設計指針も見出されている。例えば Nb-TiNi 系二相組織においては、水素透過を担う Nb 相と耐水素脆化性を担う TiNi 相との共存によって、①と②を同時に満足する優れた合金膜であることが報告されている。さらに④の観点から Pd 被覆を利用する場合、合金膜との反応抑制のために炭化物や酸化物を用いる研究<sup>(15)</sup>なども進められている。最近では、V 表面の部分酸化により Pd フリーの合金膜が形成できることも報告された<sup>(16)</sup>。新たな合金膜を用いた水素の分離・精製プロセスの実用化が期待されている。

### 3. 錯体水素化物

Li, Na, Mg などのアルカリ・アルカリ土類金属の陽イオン、および水素を含む  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{NH}_2]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$  などの多様な錯イオンから構成される無機系の水素化物の一群が錯体水素化物である。還元剤としても利用されてきた代表的な錯体水素化物  $\text{LiBH}_4$  の結晶構造を図 4 に示す。

これら錯体水素化物は、金属水素化物に比べて重量あたりの貯蔵密度が 6% 以上と高いことが特徴である<sup>(17)</sup>。例えば図 4 の右方向に熱分解して約 14% もの水素を放出する。この場合、約 700 K まで加熱する必要があるが、より低温での熱分解には「陽イオンを形成する元素の電気陰性度」を指針とした研究開発が有効であることが理論および実験の両面から明らかになった<sup>(17)</sup>。すなわち、電気陰性度の大きな元素を選定することで錯体水素化物が不安定化して 400 K 以下でも容易に熱分解が進行する。図 4 の左方向へ再結合することで再度水素貯蔵させることも可能であるが、例えば 35 MPa・873 K の水素圧力・温度条件が必要となる。反応速度の向上も含めた技術的課題の解決に向けて、元素置換や複合化、触媒添加などの研究開発が続けられている<sup>(18)</sup>。

一方、熱分解よりも低い温度領域では、錯体水素化物を構成する Li や Na などの陽イオンが高速でイオン伝導することが報告された<sup>(19)</sup>。携帯機器や移動体に広く用いられるリチウムイオン電池は、内部の液体(有機系)電解質を固体材料に置き換えることで高エネルギー密度かつ高安全性の全固体電池にすることが望まれている。また将来のナトリウムイオン電池などでも、固体電解質となりうる材料の多様性を広げることが望まれている。これらの観点で、酸化物や硫化物に次ぐ「第 3 の固体電解質」として、錯体水素化物の新たな可能性が注目されている<sup>(19)(20)</sup>。

上述した  $\text{LiBH}_4$  の場合、加熱に伴って 390 K 付近で斜方晶から六方晶へと結構構造変化することで、図 5 に示すように(リチウム)イオン伝導性が一般的な固体電解質に必要とされる  $10^{-3}$  S/cm にまで上昇する。さらに錯イオンとしての  $[\text{BH}_4]^-$  を、 $[\text{NH}_2]^-$  や  $\text{I}^-$  (ヨウ素イオン)などで置換することで、室温付近でも高速イオン伝導性が発現することも重要

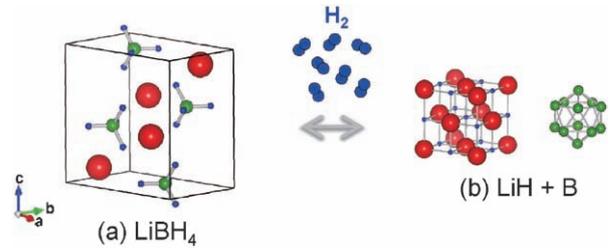


図 4  $\text{LiBH}_4$  ((a) : 390 K 以下の斜方晶)は熱分解に伴う水素放出後に  $\text{LiH}$  (リチウム水素化物)と  $\text{B}$  (ホウ素)との混合相(b)になる。描画は VESTA による。

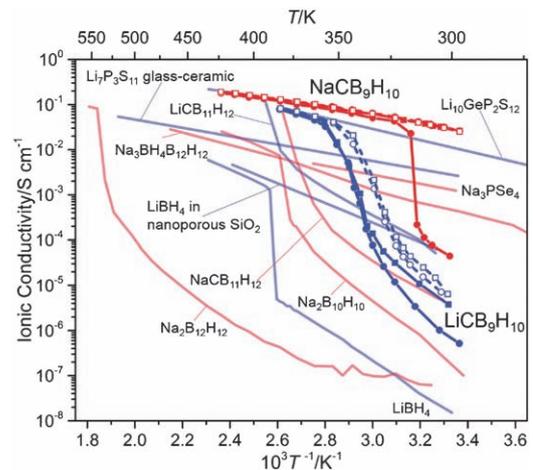


図 5 錯体水素化物を含めた各種固体材料の Li および Na イオン伝導性<sup>(23)</sup>。特に  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  などの“クラスター型”の錯イオンを含む錯体水素化物のイオン伝導性が高い。

である。固体電解質としての錯体水素化物の特徴をまとめると、①結晶構造の最適化により室温付近でも  $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  S/cm のイオン伝導性を示す、②錯体水素化物自体が還元性であるために Li や Na 電極に対して安定である、③ 5 V 程度の高電位でも安定であるために高電位の電池構成が可能である、④陽イオンを形成する元素が Li や Na など(電気陰性度の小さな元素)の場合は熱分解温度が高く熱安定性に優れる、⑤塑性変形しやすくまた一軸成型のみで室温で容易に緻密体が作製できる、などとなる。

これらの報告を契機に、 $\text{LiBH}_4$  を主相とする錯体水素化物を固体電解質に用いた全固体リチウムイオン電池の研究開発が世界的に活発化し始めた<sup>(20)</sup>。産業界からの関心も高く、150°C 程度の高温環境でも電池動作可能な「高耐熱全固体リチウムイオン二次電池」として、エンジンルームに搭載する自動車用の電源や大型産業機械に搭載するモータ用の電源などでの利用が期待されている<sup>(21)</sup>。また大幅な高エネルギー密度化の達成が期待される図 6 のようなバルク型全固体リチウム-硫黄電池の研究開発も進められている<sup>(22)</sup>。

$\text{LiBH}_4$  に含まれる錯イオン  $[\text{BH}_4]^-$  よりもさらに大きな“クラスター型”の錯イオンを含む錯体水素化物も研究対象として高い関心が寄せられている。例えば、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  や

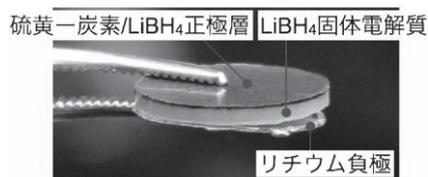


図6 バルク型全固体リチウム-硫黄電池. 硫黄正極重量当たりのエネルギー密度は従来電池の正極と比較して2-3倍高い. 電池構成を明確にするためにリチウム負極の一部を意図的に剥離している.

[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>, それらのホウ素(B)を炭素(C)で部分置換した[CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup>や[CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup>などがその代表例であり, 図5に示すように室温付近で10<sup>-2</sup> S/cm以上もの超高速イオン伝導性を示す錯体水素化物が最近報告されており<sup>(23)</sup>, この研究分野の更なる活性化が期待されている.

#### 4. 合成プロセスの多様化

金属水素化物や錯体水素化物の研究のためには, 溶解・鋳造法などの冶金学的手法に加えて, 高压合成やメカニカルミリング合成などの多様な合成プロセスを駆使することも必須である. 2.(1)項で示した金属水素化物における高い水素放出温度の低下に加えて, 錯体(無機系)水素化物への適用例も多い. 例えば, メカニカルミリング合成した水素化グラファイト-LiH 複合材料では水素化グラファイト単体より低温の623 Kにおいて重量貯蔵密度で約5%の水素を放出すること<sup>(24)</sup>, 同様に合成したLiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>(リチウムアミドボラン)では363 Kでも約11%の水素を放出すること<sup>(25)</sup>, などが報告されている. これらのメカニカルミリング合成では, 水素ガスを含めた雰囲気や投入エネルギーの制御が容易であり, 今後も多くの展開が期待される.

相平衡論における主な探索パラメータ(示強変数)には組成と温度, そして圧力がある. 従来の水素化物の研究分野での「高压」とは数10~100 MPa程度の高压水素ガスを用いたオートクレーブ法のことを指していたが, 近年では国内外でマルチアンビルなど固体圧縮方式によるGPa級(1 GPa=1万気圧)の高压合成による研究が盛んになってきた. 図7に代表的な高压発生技術と発生圧力・温度領域を示す. ①静的な高压技術では長時間高压力を発生できる. 超硬合金などを金型に用いたアンビル式やベルト式があり水素化物の探索に多く用いられる. またダイヤモンドを用いたダイヤモンドアンビルセル(DAC)はより高い発生圧力を有するが, 得られる試料がμg級と微量であることから主に物性研究として用いられる. ②動的な高压技術では爆薬やレーザーにより衝撃波などを利用して更に高い圧力を瞬間的に発生させる方法があるが, 専ら瞬時の計測による物性研究で用いられる.

図8にマルチキュービックアンビル式の高压発生概略図(a)と, 試料セルの模式図(b), (c)を示す. この圧力領域では, 出発原料の融点の大幅な変化や原子半径の数%~10

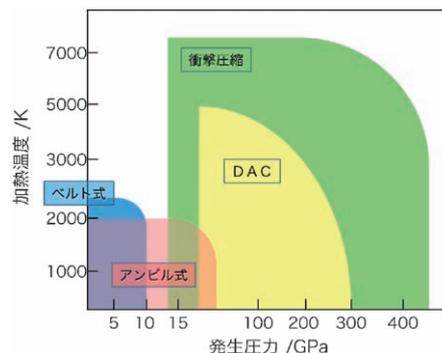


図7 代表的な高压発生技術と発生圧力・温度領域. ベルト式, アンビル式, DACは静的圧縮技術, 衝撃圧縮は動的圧縮技術に分類される.

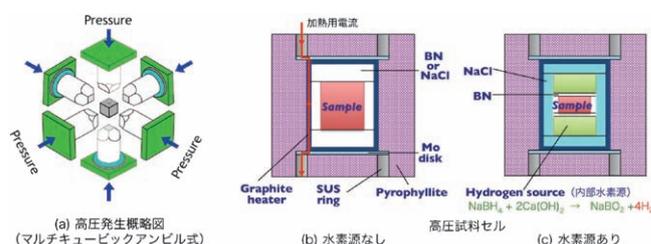


図8 マルチキュービックアンビル式高压発生概略図(a)と試料セルの模式図(b)水素源あり, (c)なし.

数%にもおよぶ収縮のほか, 内部水素源(図8(c))の封入により高压水素との反応を促進させることができる. 特にGPa級以上の高压領域では水素の化学ポテンシャルの急激な上昇が実現できるので, より水素密度が高い水素化物を合成・探索することが可能となる.

概して「高压合成された物質は準安定状態のため熱的安定性が低く, 相変化によって常圧の安定相に戻る」と考えられているが, 全てがそうではない. 図9に, 6 GPa・623 K・2 hの条件で高压合成されたCuTi構造を有するMgNiのPCT(Pressure-Composition-isoTherm)特性を示す. 一般に「Mg系合金水素化物」の反応温度は573 K以上とされるが, この物質では423~473 Kの比較的低温でも可逆的に水素貯蔵反応が進行して, 約2.8%の重量貯蔵密度を示す<sup>(26)</sup>. MgNiは平衡状態図には存在しないが, 同族のMg-Pd系状態図においてCsCl型結晶構造の, すなわちCuTi型を正方晶にしたものに一致する, MgPdが存在する. 高压下でのMg/Niの原子半径比が常圧下でのMg/Pdの値に近づくことから, 電子化合物の観点からも高压合成が成功したと考えられる.

またAl<sub>2</sub>Cuに対する10 GPa・1273 Kでの高压水素処理により, 金属水素化物と錯体水素化物との中間的な性質を示す新たな水素化物Al<sub>2</sub>CuHの合成も最近報告された<sup>(27)</sup>. このほかにも高压合成によって, この15年で50種類以上の新たな水素化物が見出されており, 今後の水素貯蔵技術や蓄電技術のブレークスルーとなる水素化物の発見に大きな期待が寄せられている.



# 蓄電池材料の最近の展開

高 村 仁\*

## 1. はじめに

この10年、社会的要請の高まった技術の一つとして蓄電池分野が挙げられることは論を待たない。特にリチウム二次電池は、容量として5~10 Wh程度の電池を必要とする携帯電子機器はもとより、30~100 kWhに達する自動車用など、より大型機器への応用が進展している。このような状況のもと、2014年には米国テスラ社が、2013年の世界全体でのリチウム二次電池の生産量を超える35 GWhの生産能力を有する工場、ギガファクトリーの建設を発表している<sup>(1)</sup>。

利用量・用途拡大に伴い、リチウム二次電池の高容量化は進み、現在の18650型セル(直径18 mm, 長さ65 mm)の容量は3.5 Ah (270 Wh/kg, 770 Wh/L程度の質量エネルギー・体積エネルギー密度)に達しているが、限られた空間にできるだけ多くの電極活物質を充填するという手法は物理的・化学的限界に達しつつある<sup>(2)</sup>。さらに近年、リチウム二次電池の発火事故に起因する2013年のボーイング787型機の運航停止、2016年のサムスン電子社製の携帯電話Galaxy Note 7の全面回収が大きく報道されるなど、その安全性に懸念が持たれている。

リチウム二次電池の課題、すなわち、高容量化、安全性向上、多様な作動条件への対応(温度・レート特性等)、寿命などは突き詰めれば全て材料学的課題と言え、その解決には材料開発・先端解析など様々な視点からのアプローチが必須である。本稿では、リチウム二次電池を中心に蓄電池に関わる材料の最近の進展をまとめる。

## 2. 全固体型リチウム二次電池の開発

全固体型リチウム二次電池は、発火の一因である有機電解液に代わり固体電解質としてリチウムイオン伝導体を用いるため、安全性向上の観点から注目されている。その特徴は、(1)不燃性、(2)不揮発性、(3)液漏れがない、(4)使用可能温度域が広い、(5)Li負極のデンドライド成長、未利用リチウムを抑制できる、(6)Li<sup>+</sup>輸率 $\approx 1$ 、(7)電池設計自由度が高い点にある。有機電解液を用いる電池では、高温下でセル内部の圧力が上昇し危険な状況となるため、高温側の使用可能温度は60°C程度とされている。一方、固体電解質には揮発性がないため、比較的高温まで安定に使用することができる。固体電解質中ではLiイオンのみが荷電粒子として働き(Li<sup>+</sup>輸率 $\approx 1$ )、一方、陰イオンは結晶構造のフレームワークを構築しており移動度は極めて低い。よって固体電解質では、有機電解液のように陰イオンや溶媒分子が電極界面に蓄積しないため、望ましくない副反応が起こり難い。また、固体電解質を用いると液体系では実現不可能な電池系を組むことが可能である。たとえば、電解質層を2層にすることが可能であり、酸化に強い電解質を正極側に、還元に強い電解質を負極側に置くことで電池系の信頼性を向上させることができる。セルの積層も簡単になる。液体電解質を使用する場合、電解液が混合しないようにセル間に仕切りが必要となるが、全固体電池にはそれは不要で集電体を挟んで単純に積層していけばよい。

このように数多くの優れた特徴を有する全固体型電池であるが、課題として1)固体電解質のイオン伝導度が低い、2)固-固界面となるため電解質-電極界面の形成が困難という点

\* 東北大学大学院工学研究科; 教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

Recent Progress of Battery Materials; Hitoshi Takamura (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *lithium secondary battery, all-solid-state battery, ionic conductor, interfaces, advanced batteries*

2016年11月14日受理[doi:10.2320/materia.56.135]

が挙げられる。よって、イオン伝導性と成形性に優れた固体電解質の開発が精力的に行なわれている。

### (1) リチウムイオン伝導体の開発動向

表1に近年報告された全固体型電池に適用可能なリチウムイオン伝導体の室温におけるイオン伝導度を示す。固体電解質としては主に酸化物系と硫化物系が研究されている。酸化物系リチウムイオン伝導体の利点は化学的安定性である。大半の作業が大気中で可能となるため電池作製プロセスが容易となる。一方、一般に酸化物系の多結晶では粒界抵抗が支配的となり、全イオン伝導度はバルク内のイオン伝導度に比べ1~2桁ほど低下する。LISICONと総称される $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 構造を基本とする酸素酸塩化合物<sup>(3)(4)</sup>、ペロブスカイト型<sup>(5)</sup>など種々の材料系が報告されてきたが、近年、ガーネット型構造の酸化物( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )が、比較的高いイオン伝導度( $\approx 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )を示すことが発見され注目されている<sup>(6)</sup>。特にMuruganらにより報告されたZrを含む $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は $25^\circ\text{C}$ で全イオン伝導度として $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ という高い $\text{Li}^+$ 伝導性を示す<sup>(7)</sup>。この固体電解質の粒界抵抗はバルク抵抗と同程度であり、金属リチウムに対しても安定であることから、酸化物系固体電解質として有望である。実際に全固体型電池としての作動報告も多い<sup>(8)-(11)</sup>。

また、窒素中で $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をスパッタすることにより作製される酸窒化物LiPONは、イオン伝導度が $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 台と低いものの、良質な薄膜が得やすく、Li負極、金属酸化物正極に対して安定という利点をもつ。そのため、全固体型薄膜電池の電解質として広く用いられる<sup>(12)-(16)</sup>。このLiPONを固体電解質とした全固体薄膜電池は市販された実績があり、サイズは1インチ角0.17mm厚、0.45gで40mAの最大電流、1万サイクルで初期容量80%の耐久性という仕様であった。

硫化物系固体電解質は1980年ごろからガラス系を中心として研究され<sup>(17)(18)</sup>、最近ではThio-LISICONと呼ばれる一連の化合物群、リチウムイオン伝導性ガラスから準安定構造の結晶を析出させた結晶化ガラスなど、 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 半

ば、高いものでは $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ のイオン伝導性を有するものが相次いで発見されている。酸化物系のLISICONも高いリチウムイオン伝導度を示すが、Thio-LISICONはその酸素が分極率の高い硫黄に置き換えられた化合物である。2000年初頭からKannoらによって合成され、その高いリチウムイオン伝導性が報告された<sup>(19)</sup>。Thio-LISICONは、LISICONと類似の構造をもつ一連の $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系、あるいは $\text{Li}_4\text{SiS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 系固溶体の総称であり、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 固溶系の $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ は $2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ )という高いリチウムイオン伝導度を示す<sup>(20)</sup>。さらにKamayaらは3次元ネットワークの構造最適化がなされた $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が液体電解質を超える $1.2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>(21)</sup>、Katoらは塩素が一部導入された $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ が $2.5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ なるイオン伝導度を示すことを最近報告した<sup>(22)</sup>。

近年、メカニカルミリングによる非晶質化と微細結晶析出を組み合わせた方法で合成される硫化物系結晶化ガラス(glass ceramicsと称されている)においても高いリチウムイオン伝導性が報告されている<sup>(23)</sup>。例えば、Mizunoらは $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$  ( $x=0.7$ )ガラスを $360^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、室温で $3.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ なる高いリチウムイオン伝導性を示すことを報告した<sup>(24)(25)</sup>。この結晶化ガラス中に生成する $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶中には、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ という架橋硫化物イオンが $\text{PS}_4^{3-}$ イオンと同じ割合で含まれており、架橋硫化物イオンをもたないThio-LISICONとは異なった構造となっている<sup>(26)</sup>。

これらの硫化物系固体電解質は、一般にリチウムイオン伝導度が酸化物系に比べ高く、粒界抵抗もほとんど問題とならないが、化学的安定性では酸化物系に劣る。特にLi負極との化学的両立性に難があるが、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ では金属Li負極で良好な充放電特性が報告されるなど改善されつつある<sup>(22)</sup>。

酸化物、硫化物系に加えて近年水素化物系のリチウムイオン伝導体が注目されている。既に1979年にBoukampとHugginsは逆蛍石型構造を有する $\text{Li}_2\text{NH}$ において $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ のイオン伝導度を報告しているが<sup>(27)</sup>、電位窓が0.7Vと小さく固体電解質への応用には適していなかった。一方、2007年にMatsuoらは $\text{LiBH}_4$ において $115^\circ\text{C}$ 以上で現れる高温相が高いリチウムイオン伝導を示すことを報告した<sup>(28)</sup>。 $\text{LiBH}_4$ は斜方晶(低温相)から六方晶(高温相)への相転移により伝導度は3桁増加し、 $120^\circ\text{C}$ で $3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の伝導度を示す。この材料の特徴は(1)その還元性に起因した優れたLi金属負極との化学的両立性と、(2)成形性の良さである。実際に、一軸加圧でプレス成形されLi金属で挟まれたセルの複素インピーダンス解析ではバルク抵抗以外の粒界抵抗や電極-電解質界面の抵抗はゼロとみなせる。また、 $\text{LiBH}_4$ のバンドギャップは7eVと大きく、電子伝導性も無視できるほど小さい。また、高いイオン伝導性の発現が $115^\circ\text{C}$ 以上と高く $\text{LiBH}_4$ 自身を常温で利用することは困難であるが、Maekawaらは $[\text{BH}_4]^-$ の25%を $\text{I}^-$ で置換することで、室温まで高いイオン伝導相が安定化され、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

表1 全固体型電池に適用可能なリチウムイオン伝導体。

系	型・名称	化学式	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{tot}} @ \text{RT} / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	文献
酸化物	ガーネット型	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$3 \times 10^{-4}$	(7)
酸窒化物	LiPON	$\text{Li}_{3.25}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$	$2.4 \times 10^{-6}$	(12)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	$2.2 \times 10^{-3}$	(20)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1.2 \times 10^{-2}$	(21)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	(22)
硫化物	Glass ceramics	$70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$	$3.2 \times 10^{-3}$	(24)
水素化物		$\text{LiBH}_4$	$3 \times 10^{-3}$ (@ $120^\circ\text{C}$ )	(28)
水素化物		$3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$	$1.2 \times 10^{-4}$ (@ $40^\circ\text{C}$ )	(29), (30)
水素化物		$\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	$4 \times 10^{-3}$	(34)

の伝導度が40°Cで得られることを報告した<sup>(29),(30)</sup>。この材料系での新しい展開は巨大なホウ素クラスターの活用である。[B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n=5~12)はcloso構造(環状の意)を有し、n=10, 12はイオン半径が3 Å(0.3 nm)に近い陰イオンとなるが、Udovicらは常温でLi<sub>2</sub>(CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)が4×10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>、Na<sub>2</sub>(CB<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)が6×10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>と高いイオン伝導度を示すと報告している<sup>(31)-(34)</sup>。また応用に関しては、TakahashiらはLiBH<sub>4</sub>を固体電解質とした全固体型電池の作製と30回程度の充放電に成功している<sup>(35)</sup>。この電池では、還元剤となるLiBH<sub>4</sub>と酸化物正極(LiCoO<sub>2</sub>)との界面に25 nm程度のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を中間層として利用することで副反応の抑制がなされている<sup>(36)</sup>。LiBH<sub>4</sub>はLi金属に対して熱力学的に安定である数少ない固体電解質の一つであり、柔らかい結晶であるため電極活物質との良好な界面形成も期待できる。一方、これまで主に研究されてきた氧化物系、硫化物系固体電解質とは異なる特性(強還元性)をもつ固体電解質であり、正極材料との化学的両立性など未だ解明されていないことが多い。

図1には以上述べた最新のリチウムイオン伝導体のイオン伝導度の温度依存性を示す。硫化物系では現用の液体電解質を超えるイオン伝導度が達成されており、また、他系でも薄膜化により全固体型電池に適用可能であることが理解される。

## (2) 全固体型電池における界面制御

以上述べたように固体電解質のイオン伝導度は十分高い領域に達しているが、全固体型電池の実現には良好な電解質-電極界面形成というもう一つの課題がある。硫化物系固体電解質は正極材料LiCoO<sub>2</sub>に対しても完全に安定ではなく、図2に示すように界面で相互拡散が起こるためにLiCoO<sub>2</sub>との間の界面抵抗が大きいことなどが報告されている<sup>(37)(38)</sup>。ま

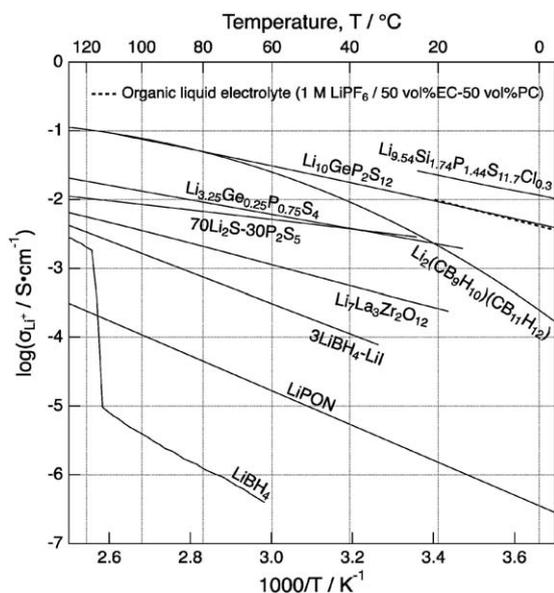


図1 近年開発されたりチウムイオン伝導体におけるイオン伝導度の温度依存性。

た、薄膜作製プロセスの利用等により相互拡散を抑制したとしても、図3に示すように固体電解質と酸化物正極とのバンドアライメント、化学ポテンシャルの相違により、界面に空間電荷層が形成され界面抵抗を増大させる<sup>(39)</sup>。この問題に関してTakadaらは、正極粒子表面に緩衝層と呼ばれるイオン伝導性無機化合物(LiNbO<sub>3</sub>やLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)をナノメートルオーダーの厚みで被覆することにより、固体電解質と正極間の界面抵抗を低減できることを明らかにした<sup>(40)(41)</sup>。例えば、Thio-LISICONのLi<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub>を固体電解質に用いた全固体型電池において、LiCoO<sub>2</sub>と固体電解質間に被覆層LiNbO<sub>3</sub>を設けることによって界面抵抗が低減され、5~10

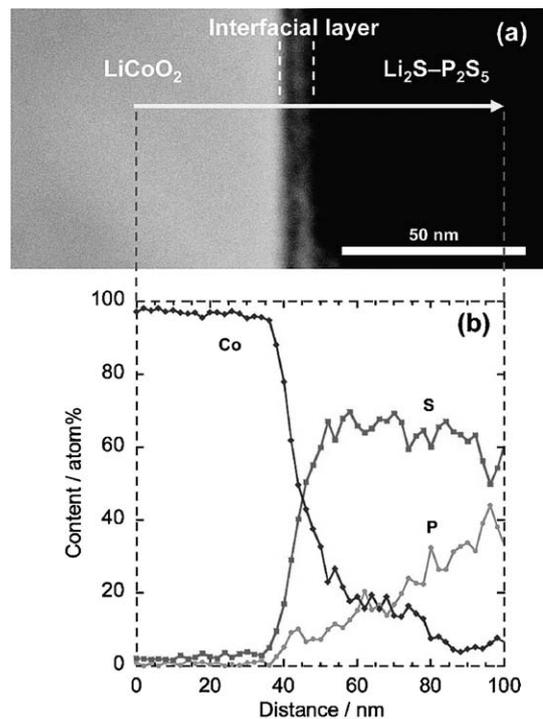


図2 固体電解質(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)と正極材料間の相互拡散による界面反応層。(Adapted with permission from Ref. (38). Copyright (2010) American Chemical Society.)

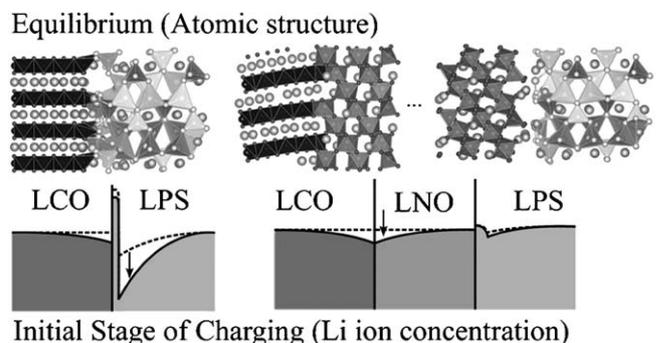


図3 固体電解質( $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)と正極材料(LiCoO<sub>2</sub>)間の空間電荷層と緩衝層によるその低減。(Adapted with permission from Ref. (39). Copyright (2014) American Chemical Society.)

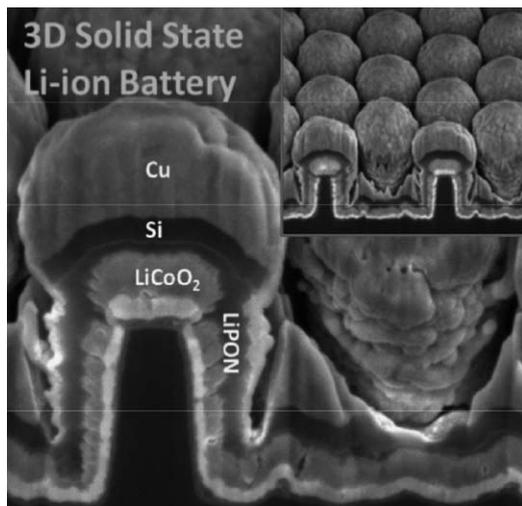


図4 微細化加工プロセスにより3次元構造化された全固体型電池。(Adapted with permission from Ref. (45). Copyright (2016) American Chemical Society.)

$\text{mA cm}^{-2}$  という高出力電流においても高容量が維持された<sup>(42)</sup>。全固体型電池の試作において、この被覆技術は広く利用されているが、固体電解質と正極間のさらなる低抵抗界面の構築は全固体型電池の実用化に向けた最大の課題と言える。

### (3) 全固体型電池の3次元構造化

全固体型電池のレート特性とエネルギー密度向上、さらには電子デバイスとの一体化を目的として、微細化加工技術を駆使した全固体型電池の3次元構造化も行われている。Nottenらは反応性イオンエッチングによりSi基板に周期的な深いトレンチを刻み、Si基板自身を負極、LiPONを固体電解質、LiCoO<sub>2</sub>を正極とした3D-integrated構造を作製し、この構造では同一構造のキャパシタの1000倍以上の電荷を蓄積しうることを報告した<sup>(43)(44)</sup>。最近、Talinらは図4に示すような3次元ピラー構造の全固体型電池を報告した<sup>(45)</sup>。構成材料は固体電解質がLiPON、内側の正極材料がLiCoO<sub>2</sub>、外側に負極のSiと集電体のCuとなっている。充放電には成功しているものの、材料の不均一性や局所的な電流密度の増加によるLiCoO<sub>2</sub>の低利用率のため所望の性能には達していない。

## 3. 次世代型二次電池の開発

既存の材料系から離れ、さらなる高容量化のために様々な二次電池が研究されている<sup>(46)</sup>。空気中に含まれる酸素を正極活物質として用いるリチウム-空気電池では、正極活物質の酸素がセル内部に含まれていないため、正極の容量は無限となり、原理的に大容量電池となりうる<sup>(47)(48)</sup>。リチウム金属負極、有機電解液、そして正極として触媒を担持するカーボン多孔質が用いられる。2Li + O<sub>2</sub> ⇌ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の反応により

1000 mAh g<sup>-1</sup>以上の実容量が得られる。しかし、発生したLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が触媒表面を覆うことによりそれ以上放電できなくなる、充電時の過電圧が大きい、空気中の水分が有機電解液に溶け込み負極リチウムと反応するなど様々な課題が報告されている。これらの課題やカソード反応の複雑さはAurbachの解説が詳しい<sup>(49)</sup>。空気電池の他に、高容量正極候補材料である硫黄を用いたリチウム-硫黄電池も提唱されている<sup>(50)</sup>。硫黄はS + 2Li<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Li<sub>2</sub>Sの反応により、1672 mAh g<sup>-1</sup>という従来のLiCoO<sub>2</sub>正極の10倍もの理論容量をもつが、充放電に伴って生成する硫化リチウムが電解液に溶出する問題がある。近年、固体電解質を用いることでこの問題を解決しようとする取り組みが報告されている<sup>(51)</sup>。また、多価イオン電池も注目されている。イオンの価数がn倍になれば、同じ数のイオンが動いた際に得られる容量はn倍になる。マグネシウム電池は二価イオンであるマグネシウムを可動イオンとする電池である。さらに、マグネシウムは資源も豊富でありコスト面でも有利である。2000年にAurbachらはシェブレル相のMg<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>正極、Mg負極と、Mg(AlCl<sub>2</sub>BuEt)<sub>2</sub>をTHFに溶かした電解液を用いて1.2 V vs. Mg<sup>2+</sup>/Mg付近に平坦部を示す充放電挙動を報告し<sup>(52)(53)</sup>、その後シェブレル相正極材料へのSe導入などで容量改善を達成した<sup>(54)</sup>。放電容量はMg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>(S, Se)<sub>8</sub>式当たりx < 1.9である。他のカソード材料としてはMg<sub>1.03</sub>Mn<sub>0.97</sub>SiO<sub>4</sub>が1.7 V付近に平坦部を示し、120 mAh/gという容量を示すことが報告されている<sup>(55)</sup>。また、3 V級の高電位を示すカソード材料としてIchitsuboらはMgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mg<sub>0.67</sub>Ni<sub>1.33</sub>O<sub>2</sub>を報告している<sup>(56)</sup>。しかし、電解液の両立性の問題が、マグネシウム二次電池開発の律速となっている模様である。

## 4. まとめと展望

リチウム二次電池をはじめとする蓄電池は社会の要請もあり、この10年間で急速な進歩を遂げている。特に、全固体型二次電池では、固体電解質のイオン伝導度が液体電解質を超え、これまで注目されてこなかった水素化物系でも高速イオン伝導体が見つかるなど大きなブレイクスルーが起きている。しかし、容量増大の観点からは電極材料にもそのような材料的観点からの大きな変化が望まれる。太陽電池の分野では有機-無機ハイブリッド材料のように、新しい分子性イオンの活用により従来にない材料が生まれている。蓄電池の分野でも、無機材料の枠にとらわれない大胆な発想が必要とされていることは間違いない。

## 文 献

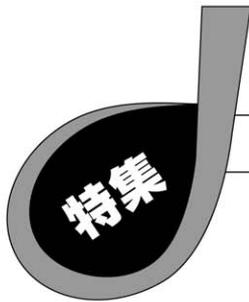
- (1) <https://www.tesla.com/jp/gigafactory>
- (2) J. Janek and W. G. Zeier: Nature Energy, **1**(2016), 1-4.
- (3) H. Y.-P. Hong: Mater. Res. Bull., **13**(1978), 117-124.
- (4) J. Kuwano and A. R. West: Mater. Res. Bull., **15**(1980), 1661-1667.

- (5) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara: Solid State Commun., **86**(1993), 689-693.
- (6) V. Thangadurai, H. Kaack and W. J. F. Weppner: J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003), 437-440.
- (7) R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner: Angew. Chem. Int. Edit., **46**(2007), 7778-7781.
- (8) M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato and T. Yoshida: J. Power Sources, **196**(2011), 7750-7754.
- (9) S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki and T. Asaoka: J. Power Sources, **202**(2012), 332-335.
- (10) T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama and Y. Iriyama: J. Power Sources, **260**(2014), 292-298.
- (11) F. Du, N. Zhao, Y. Li, C. Chen, Z. Liu and X. Guo: J. Power Sources, **300**(2015), 24-28.
- (12) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson: J. Power Sources, **43**(1993), 103-110.
- (13) B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak and J. B. Bates: J. Solid. State. Chem., **115**(1995), 313-323.
- (14) J. Bates: Solid State Ionics, **135**(2000), 33-45.
- (15) Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard and A. Levasseur: Solid State Ionics, **177**(2006) 257-261.
- (16) N. Kuwata, S. Kudo, Y. Matsuda and J. Kawamura: Solid State Ionics, **262**(2014), 165-169.
- (17) R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys and G. Robert: Solid State Ionics, **5**(1981), 663-666.
- (18) J. H. Kennedy, Y. Yang: J Solid State Chem., **69**(1987), 252-257.
- (19) R. Kanno: Solid State Ionics, **130**(2000), 97-104.
- (20) R. Kanno, M. Maruyama: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A742-A746.
- (21) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: Nat. Mater., **10**(2011), 682-686.
- (22) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nature Energy, **1**(2016), 16030.
- (23) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago: Electrochem Commun., **5**(2003), 111-114.
- (24) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Adv. Mater., **17**(2005), 918-921.
- (25) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Solid State Ionics, **177**(2006), 2721-2725.
- (26) H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Solid State Ionics, **178**(2007), 1163-1167.
- (27) B. Boukamp, R. Huggins: Phys. Lett., **72A**(1979), 464-466.
- (28) M. Matsuo, Y. Nakamori, S.-I. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 224103.
- (29) H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi and S.-I. Orimo: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 894-895.
- (30) R. Miyazaki, T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Noda, M. Ando, H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo and H. Maekawa: Solid State Ionics, **192**(2011), 143-147.
- (31) T. J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdál, V. Stavila, A. V. Skripov, J. J. Rush, H. Takamura and S.-I. Orimo: Chem. Commun., **50**(2014), 3750-3752.
- (32) T. J. Udovic, M. Matsuo, W. S. Tang, H. Wu, V. Stavila, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, J. J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura and S.-I. Orimo: Adv. Mater., **26**(2014), 7622-7626.
- (33) W. S. Tang, A. Unemoto, W. Zhou, V. Stavila, M. Matsuo, H. Wu, S.-I. Orimo and T. J. Udovic: Energ. Environ. Sci., **8**(2015), 3637-3645.
- (34) W. S. Tang, K. Yoshida, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S.-I. Orimo and T. J. Udovic: ACS Energy Lett., **1**(2016), 659-664.
- (35) K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: J. Power Sources, **226**(2013), 61-64.
- (36) K. Takahashi, H. Maekawa and H. Takamura: Solid State Ionics, **262**(2014), 179-182.
- (37) A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago: Electrochem. Solid-State Lett., **13**(2010), A73-A75.
- (38) A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Chem. Mater., **22**(2010), 949-956.
- (39) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada and Y. Tateyama: Chem. Mater., **26**(2014), 4248-4255.
- (40) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki: Adv. Mater., **18**(2006), 2226-2229.
- (41) K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki: Solid State Ionics, **179**(2008), 1333-1337.
- (42) N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada and T. Sasaki: Electrochem Commun., **9**(2007), 1486-1490.
- (43) P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen and L. Baggetto: Adv. Mater., **19**(2007), 4564-4567.
- (44) L. Baggetto, R. A. H. Niessen, F. Roozeboom and P. H. L. Notten: Adv. Funct. Mater., **18**(2008), 1057-1066.
- (45) A. A. Talin, D. Ruzmetov, A. Kolmakov, K. McKelvey, N. Ware, F. El Gabaly, B. S. Dunn and H. S. White: ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**(2016), 32385-32391.
- (46) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon: Nat. Mater., **11**(2012), 19-29.
- (47) K. M. Abraham, Z. Jiang: J. Electrochem Soc., **143**(1996), 1-5.
- (48) T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák and P. G. Bruce: J. Am. Chem. Soc., **128**(2006), 1390-1393.
- (49) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar and P. G. Bruce: Nature Energy, **1**(2016) 1-11.
- (50) B. H. Jeon, J. H. Yeon, K. M. Kim and I. J. Chung: J. Power Sources, **109**(2002), 89-97.
- (51) M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Electrochimica Acta, **56**(2011), 6055-6059.
- (52) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi: Nature, **407**(2000), 724-727.
- (53) O. Chusid, Y. Gofer, H. Gizbar, Y. Vestfrid and E. Levi, D. Aurbach and I. Riech: Adv. Mater., **15**(2003), 627-630.
- (54) D. Aurbach, G. S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid and M. Brunelli: Adv. Mater., **19**(2007), 4260-4267.
- (55) Y. NuLi, J. Yang, J. Wang and Y. Li: J. Phys. Chem. C, **113**(2009), 12594-12597.
- (56) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi: J. Mater. Chem., **21**(2011), 11764-11772.



高村 仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
1993年 東北大学大学院工学研究科博士課程退学  
1993年 東北大学工学部助手  
2001年 東北大学大学院工学研究科助教授  
2011年 4月-現職  
専門分野: 固体イオニクス, 機能性セラミックス  
©イオン伝導体や混合導電体の開発とエネルギー変換デバイスへの応用に従事。メンブレンリアクターや全固体リチウム二次電池の開発を中心に活動中。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



# 福島第一原子力発電所の廃止措置における 材料技術の役割

鈴木 俊一\*

## 1. はじめに

地震に伴う津波により福島第一原子力発電所事故が発生して、ほぼ6年が経過した。同発電所では汚染水対策など種々の課題に直面しながらも、廃炉に向けた取り組みが一步一步着実に進められている。

本稿では、同発電所における事故後の安定化対策及び現在実施中の廃止措置の概要を解説するとともに、どのような材料技術が今まで適応されてきたか、また今後どのような材料技術が必要となるか、個人的な見解も交えて紹介する。

## 2. 福島第一原子力発電所の事故概要と現状<sup>(1)</sup>

2011年3月11日、東北地方太平洋沖地震により、福島第一原子力発電所(以下、1F)は冷却機能を喪失し、1号機～4号機は未曾有の原子力災害を生じた。このうち、炉心シュラウド交換工事に伴い使用済燃料プールに燃料が保管されていた4号機では、震災後すべての燃料が使用済燃料プールから取り出されて、現在安定に保管されている。一方、1号機、2号機、3号機では炉心溶融を伴う大規模な損傷を生じ、使用済燃料プールからの燃料取出し並びに溶融燃料取出しのための準備等廃炉作業が鋭意進められている。ここで、1F1号機～4号機の現在の状況は以下のようである。

- (1) 1号機：事故時、水素爆発が生じた。使用済燃料プールからの燃料取出しのため、原子炉建屋上部へのカバー設置を準備中。実機データ、MAAP・SAMPSON等の事故進展解析コードによる結果や、宇宙線ミュオンによる建屋外からの燃料デブリ検知により、溶融した燃料のほとんどは原子炉圧力容器(以下、RPV:

Reactor Pressure Vessel)を貫通して原子炉格納容器(以下、PCV: Primary Containment Vessel)下部に溶け落ちていると推定。また、下部に落ちた溶融デブリはPCV下部のコンクリートと反応(以下、MCCI: Molten Corium Concrete Interaction)して、金属、セラミックス及びコンクリートが混在した材料が生成していると評価。

- (2) 2号機：事故時、水素爆発は生じなかったが、使用済燃料プールからの燃料取出し及び原子炉からの燃料デブリ取出しのため、既設の原子炉建屋上部を解体して新たにカバーを設置することを計画中。実機データ、解析による結果、及び宇宙線ミュオンによる検知により、燃料デブリは他号機とは異なりかなりの量がRPV下部プレナムに残存しており、PCV下部にも分散していると推定。
- (3) 3号機：事故時、水素爆発が生じた。使用済燃料プールからの燃料取り出しのため、原子炉建屋上部にカバーを設置するための作業を実施中。実機データ及び解析結果により、一部はRPV下部に残存しているものの、燃料デブリの多くはPCV下部に溶け落ちていると推定。
- (4) 4号機：事故時、3号機で発生した水素が4号機に流れこみ水素爆発が生じた。原子炉建屋外部にカバーを設置し、使用済燃料プールからの燃料取出しを2013年11月から開始し、2014年12月に完了。

長期間かかると予想される廃炉を促進するためには新たな発想に基づく数多くの技術開発が必要である。具体的には、国際廃炉研究開発機構(以下、IRID: International Research Institute for Nuclear Decommissioning)により、①原子炉建屋内除染、②PCV補修・止水、③PCV及びRPV内部調査、

\* 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻；特任教授(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)  
The Role of Material Research for Decommissioning of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant; Shunichi Suzuki (Department of Nuclear Engineering and Management, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: Fukushima Dai-ichi nuclear power plant, decommissioning, material research  
2016年9月6日受理[doi:10.2320/materia.56.140]

④燃料デブリ性状把握, ⑤燃料デブリ臨界管理, ⑥燃料デブリ取り出し, ⑦燃料デブリ収納・移送・保管, ⑧固体廃棄物の処理・処分に関する研究等とともに, RPV/PCVの健全性評価が安定化のための研究として鋭意取り組まれている<sup>(2)</sup>.

以下では, 事故初期における1F安定化作業とその後の廃止措置のうち, 材料技術に関する実績及び課題を紹介する.

### 3. 事故炉と通常炉の相違

主題に入る前に, 先ず, 事故炉と通常炉の廃止措置の違いを認識する必要がある. 1Fのような事故炉の廃炉の場合, 数多くの廃止措置作業が相互に関連しており, ある個別技術の枝葉的な詳細議論にこだわると不必要に時間がかかり, 逆にリスクを高める結果となることが懸念される. 米国スリーマイルアイランド(TMI: Three Mile Island)事故においては, 米国原子力規制庁は事前にリスクの本質を検討し, 溶融する燃料デブリを早く取り出すことが最大のリスク排除につながると判断し, 過度な規制要求を出すことによって大幅に工程が遅延してしまうことがないように安全を最優先にしながら規制案件を配慮したとのことである. TMIでは原子炉内に燃料デブリがあり原子炉を貫通していなかったことや, 水素爆発による建屋損傷と汚染拡大がなかったことなど, 1Fの事象と大きな相違点がある. このため, 1F廃炉のような更に複雑な事象に対応するためには, 個別の技術のリスクというよりも, 全体を俯瞰してトータルリスクを管理することが極めて重要な鍵となる. ここで, 事故炉(1F)と通常炉の廃止措置との間には, 以下のような大きな相違点がある<sup>(3)</sup>.

#### ① 時間との戦い

最大のリスク要因である燃料や燃料デブリを取り出すまでの間, 耐震評価を含め, 塩水腐食, 鉄筋腐食など時間依存型の材料劣化事象を考慮する必要がある.

#### ② 高放射線環境下の作業

多くの作業が遠隔操作であり, 高線量, 狭い空間など現場に適應する遠隔ロボット技術が必要. 但し, ロボット操作のためには足場作り, エリア確保など, 作業者が事前に行う作業が多数あり, アクセスルートの除染は必須である.

#### ③ 既設設備がほとんど利用できない

水素爆発や炉心損傷等により多くの機器が機能喪失しているため, 状態を確認せずに設備を利用することができない.

#### ④ 大量の放射性廃棄物

ほぼ全てが放射性廃棄物であり, 多種多様な大量の廃棄物をどのように保管, 処理, 処分するかなど, 安全を最優先にしながらも, 合理的な処理・処分を考える必要がある.

#### ⑤ リスク管理

通常の原子炉と同様の廃止措置管理では危険である. 例えば, リスクのわずかな増大も許さない工事を行うと, 結果的にリスクの大きな増大を招く. また時間的な先送りもリスク増大につながる. 現場を中心とし, 時間/空間/対象(放射性物質)を考慮した俯瞰的リスク管理を実施すること

が重要である.

#### ⑥ 人材育成

数10年と長期にわたる廃止措置を見越し, 個々の技術のみではなく, 俯瞰的な管理のできる人材を戦略的に養成し, 現場を初めとする廃止措置に投入していくことが極めて重要である.

### 4. 1F廃炉に必要な材料関連技術

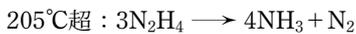
廃炉に必要な材料技術として先ずあげられるのは, 廃炉全工程を通じて建屋・構造物の機能を維持し, 必要に応じて補修を行うという設備保全に関する技術である. また, 燃料デブリ取出しやその後の保管に関する技術も材料面からの寄与が期待されている. 具体的には, ①原子炉建屋, 燃料プール及びPCV耐震評価, ②PCV止水技術(例, 止水用グラウト材開発), ③汚染水保管容器耐食性維持, ④燃料デブリの材料特性及び分布把握, ⑤燃料デブリ取出し用ツールの材料選定, ⑥臨界管理に必要な水質管理, ⑦取出し後の燃料デブリ長期保管, ⑧長期にわたる放射性廃棄物の管理などが相当する. また共通技術としては, 遮蔽材, 電子機器・カメラ・光ファイバー等耐放射線材料の開発や, 損傷個所の検査技術等があげられる. 但し, 問題解決にあたっては, 材料個別の課題として対応するのではなく, 構造, 機器を含むシステム全体の課題として捉えることが重要である. 例えば, 高線量環境下で使う電子部品は耐放射線性に優れた材料の使用が望ましいが, 現場環境が現状仕様を大幅に超えて現実的な材料選択ができない場合には, 放射線感受性の低い既存技術を改良する方法(例えば, 半導体素子を使った高性能耐放射線カメラではなく, 撮像管を使用する手法<sup>(4)</sup>)も選択肢の一つとなる. なお, 電子機器に対する放射線の影響として,  $\gamma$ 線照射試験により1 Gy/hourの高放射線下でも100時間以上の動作が可能なが確認されている<sup>(5)</sup>. 原子炉内のような更に高放射線領域では, 電子制御よりも機械制御による遠隔操作が望ましく(液圧制御ロボットも開発中<sup>(6)</sup>), 使用材料も要求ニーズに合わせて選定する必要がある.

#### (1) 腐食対策

##### (a) 震災後の腐食対策<sup>(7)</sup>

地震に伴う津波により冷却機能が喪失し, 炉心及び燃料プールを冷却する緊急措置として海水が注入されたため, 各設備の腐食リスクが顕在化した. また3号機燃料プールでは, 崩落したコンクリート瓦礫により, プール水のpHが11.2に上昇したため, アルカリ化によるAl製燃料ラックの腐食が懸念された. このため, 弱酸であるホウ酸注入によるpH緩衝が採用され, 中和後には水質はpH 9付近で安定した. 震災後の比較的初期段階での燃料プール及び原子炉の腐食抑制策としては水の冷却とともに, ①脱酸素, ②塩分除去, ③微生物の殺菌が適宜適應された. 注水への窒素バブルにより溶存酸素は低減され, また閉鎖系のPCV/RPVにおいては更に窒素ガス封入によって酸素の溶解が低減された. 更

に、ヒドラジン注入による方法も併せて採用された。ヒドラジンは脱酸素剤( $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ )としてボイラー設備やPWRプラントでの実績が豊富であり、また殺菌作用があることから、微生物対策に対しても有効である。TMIでは油混入などによる水質悪化の結果、微生物(藻)が原子炉炉内で繁殖して燃料デブリ検知に支障が生じ、1年近く工程が遅延したとの苦い経験がある<sup>(8)</sup>。微生物の繁殖は当時米国では予期していなかった事象であったが、1Fにおいては近隣ダムから冷却水を供給したこともあり、早期に対策が検討された。放射線の効果については、その後、日本原子力研究開発機構(以下、JAEA: Japan Atomic Energy Agency)により評価され、放射線環境下ではヒドラジンはより高い脱酸素効果を示すことが確認された<sup>(9)</sup>。なお、ヒドラジンは高温で熱分解が生じて水素が発生することや、解離によりpHが上昇しスケール障害が生じるリスクが想定されたため、水温の低下が確認されてから、順に使用済燃料プール、原子炉系へと注入された。



また使用済燃料プールでは、塩化物イオン濃度を10 ppm程度まで低減するため、モバイル型装置を用いて、①油分や放射性物質等の除去、②RO(逆浸透膜)/ED(電気透析)による浄化、③イオン交換樹脂による水質改善が行われた。原子炉系については水処理設備を通じて同様に塩分除去が行われており、現状は約数百ppbと地下水レベルまで低減している。

以上、腐食対策について述べたが、対策技術の長所と短所を熟慮した上で、段階を踏んで実機に適用されてきている。

### (b) PCV等構造物健全性評価<sup>(2)</sup>

今後の原子炉建屋及びPCVの機能維持を継続するためには、将来起こるかもしれない地震を想定した耐震評価が求められるが、長期健全性評価にあたっては、事故直後に高温履歴を受けその後再冠水されたコンクリート部材の強度変化や海水による鉄筋腐食、並びに原子炉系主要配管材である炭素鋼の腐食減肉を考慮に入れる必要がある。燃料デブリを冠水させた状態で取り出す方法は、周辺環境並びに作業員への被曝低減の観点から確実な工法である。但し、冠水に伴い水重量が増加することや、その後の作業である燃料デブリ取出しのための重機や放射性物質飛散防止用セルの設置等により、建屋・構造物への負荷が増加する。また取出し前には、PCVやRPVの蓋を開け系統が開放されるため、大気中の酸素が系統内に侵入する可能性もある。ここで、損傷を受けた建屋・構造物の評価に対して、十分に保守性のある現行許容基準を適用することが適切であるかどうかには議論の余地がある。何故ならば、過度に保守的な条件を満たすために技術的難易度の高い補修作業を行うことは、作業の長期化とともに、多くの作業員被曝を生じる恐れがあるなど、トータルで見ると逆にリスクが高くなる可能性があるためである。このような課題に対しては、構造物の許容状態とは何かを時間

軸を考慮して見極めた上で、安全確保が可能なクライテリアを設定することが肝要であり、学協会の専門的意見を取り入れた検討が必要であると思う。

### (c) その他機器の耐食性評価

上記以外として、汚染水処理設備の機器や保管容器の耐食性評価、注水系配管の高流速環境下における流動腐食などが腐食評価として重要である。例えば、汚染水はゼオライト等を用いてセシウムなどの放射性物質を取り除き、容器に保管されている。高濃度セシウム保管容器には多少の塩分を含む水が残存しているため、容器材料であるSUS316Lの孔食や応力腐食割れが懸念された。JAEAは、放射線環境下での腐食試験を実施し、容器に内包されているセシウム吸着材のゼオライトが鉄の腐食電位を自然電位よりも低下させ、海水塩分による容器腐食を発生しにくくすることを見出した<sup>(10)</sup>。この結果は、容器構造材と内包される機能材との接触も重要な材料評価項目であることを示唆している。

### (2) 冠水のための補修材開発<sup>(2)</sup>

前述のように冠水工法は理想的な工法であるが、水張前にはPCV漏えい個所の特定と補修が必要となる。PCV下部止水のためには、汚染水中にある大型構造物(例、直径約10mのドーナツ状タンクでリング外径約30mの圧力抑制室(S/C: Suppression Chamber))から、小さな漏えい部(合計約5cm径程度)を検知し、更に高濃度汚染水中で補修する必要があり、技術的に極めて高い困難が予想される。このためIRIDでは、PCV下部とS/Cとを繋ぐ直径約2mのベント管内に遠隔操作でグラウトを注入するなどの工法で、新たな水バウンダリーをS/Cよりも上流側で構築することを計画している。ここで燃料デブリ(現在約100kW/基と推定)の冷却を目的として、1プラントあたり1日約100tonの水が注入されているため、グラウトは流水条件下で固化する必要があり、新たな水中不分離コンクリートが開発されている。またPCV上部には電気ケーブル等を通すための貫通部が数百ある他、定期検査時に作業員や機器が入れる大型ハッチがある。これらにはシール材として高分子材料が使われているため、事故時に高温となり損傷した可能性が高い。このため上部冠水のためには、被曝を極力低減可能な簡易的補修技術(例、グラウト封入や遠隔溶接技術)が必要となる。

### (3) 燃料デブリ特性評価<sup>(2)(11)</sup>

燃料デブリを取り出すためには、先ず生成物の基本特性を理解することが重要である。燃料棒は二酸化ウラン製の燃料ペレットとそれを収納するジルカロイ2製の燃料被覆管から構成される。燃料被覆管は8×8本や9×9本の束となってジルカロイ4製のチャンネルボックスに収納されており、中央部には水が流れるウォーターロッドが配置されている。チャンネルボックス4体の中央には核反応を制御する十字型の制御棒が挿入される。十字型の翼であるステンレス製の制御棒ブレードには、中性子吸収材である粉末状ボロン

B<sub>4</sub>C がステンレス製チューブに収納されて並べて配置されている。事故により冷却が失われ高温になるとまず約800°Cで被覆管が破裂し、約1200°Cで被覆管が急速酸化、約1250°Cで制御棒が内部のB<sub>4</sub>Cとステンレスの共晶反応を伴い溶融、約1500°Cで燃料の溶融が開始する。2000°C近くなると燃料溶融が急速に速まり、溶けた燃料はRPV底部へと移動し、炉内の構造物であるステンレス鋼、ニッケルやRPV材の低合金鋼などと反応する。制御棒や炉内計装用管は原子炉の下から挿入されているため、落下した燃料デブリはこれらの管あるいはRPVと管との溶接部を溶かしてRPVを貫通し、PCV底部へと流れ落ちると推定されている。PCV底部に落ちた燃料デブリはコンクリートと反応し、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等ガスを出しながらコンクリートを浸食する。このように、温度上昇とともに種々の材料による溶融が生じて拡散・移動する。ここで燃料デブリの主成分はU-Zr-Oの固液二層であるが、拡がりを含めた流動挙動を把握することは、事故進展を評価する上で重要なだけでなく、将来の取出しに必要な燃料デブリの位置推定、更には取出し後のデブリ成分推定にも極めて重要な示唆を与える。燃料デブリの溶融・凝固を伴う流動は、温度、相変態、粘性、表面張力など複雑に絡み合った数多くの因子の影響を受けるが、これはまさに鉄冶金において培われてきた溶融金属流動評価が参考となる領域である。また粒子法による流れ解析も、高粘性材の流体挙動評価をする上で有望なシミュレーション技術である。材料と流体の評価が融合すれば、材料から流れ、流れから材料を推定でき、例えば、数個所のサンプリング調査で得られた材料組成の情報から流れを推定して、他の箇所の材料組成を推定することも理想的には可能となるだろう。材料-流体ハイブリッド評価技術が進歩すると一つ一つが複雑で手間のかかる高線量下作業を大幅に簡略化することができ、取出・保管を含めた廃炉の加速化に対して大きな貢献が期待される。また燃料デブリ取出しにあたっては、燃料デブリの物理的・化学的特性の他、硬さ・靱性などの機械的特性を把握することも重要である。事前にこれらの情報を推定するため、IRID研究としてJAEAは模擬デブリを作製し各種データを取得している。その結果、硬さについては(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>(Zr, U)等の金属では約10 GPa以下、(U, Zr)O<sub>2</sub>、(Zr, U, Ca)O<sub>2</sub>等の酸化物では約15 GPa以下、制御材のホウ化物ZrB<sub>2</sub>では約20 GPa以下となった。このように、燃料デブリ取出し治具の設計では、高硬度材や延性材が不均一に多数混在している点を考慮にいたした上で材料選定を行う必要がある。また単に硬さのみならず、取出し速度や切削時の粉塵の舞い上がり、水中・気中施工の可能性などの評価も重要である。特に燃料デブリ粉塵の舞い上がりは、作業中の放射性物質閉じ込めに対し最も考慮すべき事象であり、レーザーを含む熱的手法を選択した場合には粉塵防止策を慎重に検討する必要がある。

その他、燃料デブリの熱力学的特性、海水塩と燃料デブリとの高温反応、核反応抑制材のGdの分布状況、MCCI生成物の材料特性評価など、取出しのみならず、その後の保管も見据えたデータ整備が必要である。このうち事故時に海水塩

が燃料デブリに含まれたかどうかは燃料デブリの長期保管に重要な情報となる。高野ら<sup>(12)</sup>は、海水中の塩素イオンは事故高温時に塩素として蒸発し、海水残留成分のマグネシウムやカルシウムは燃料デブリに溶け込んで硬度を上昇させる一因になると推定している。この例はまさに事故により生成した材料(組成・成分)が燃料デブリ取出しのみならず、収納・保管にまで幅広く影響することを示唆しており、今後も継続して幅広くデータを取得し、事象の理解を深めることが、材料専門家に求められている。

#### (4) 燃料デブリ収納缶<sup>(2)</sup>

取出した燃料デブリを保管する収納缶に求められる安全機能は、①自然放熱等による除熱、②軽量化、③遮蔽、④気密性向上による閉じ込め、⑤形状管理等による未臨界維持、⑥水素発生抑制、⑧防食、⑨火災等の防災である。このうち、防食管理と水素管理については、燃料デブリ収納後にどれだけ含有水を乾燥できるかがポイントとなる。防食技術の他、高性能水素触媒の開発も必要となる。

#### (5) 放射性廃棄物の処理・処分<sup>(2)</sup>

操業廃棄物は、基本的な廃棄物性状に係わる情報は把握されており、比較的管理された状態にある。一方、福島第一事故廃棄物は、種類、量、物理的・化学的特性など多くの不確実性があるため、インベントリーの把握とともに、いかに廃棄物を安定化させるかが重要な開発要素となる。長期的な安定化の観点からは、コンクリート固化技術、ガラス固化技術、防食技術などの材料関連技術が重要である。

### 5. 燃料デブリ取出しに向けて考慮すべき視点<sup>(2)</sup>

燃料デブリを取出すためには、以下の視点が重要である。

- (1) 1Fにおける燃料デブリ取出し作業は、TMI-2と比較して一層の困難が予想される。作業全体戦略、取出し工法、デブリ取出しツールの開発、廃棄物対策については、学問領域を越えて国内外の叢智を結集する必要がある。
- (2) 燃料デブリ取出し達成のためには、腐食評価も含め、関連する各プロジェクトの目的・ゴールを明確にした上で、部分最適ではなく全体最適となるように計画し、柔軟に技術開発を行う必要がある。
- (3) 戦略の策定にあたっては、End-State(最終的にどうしたいか)を考え、実現可能な様々なオプションを検討し、その結果、第一案だけでなく必ず代替案を準備しておくことが重要である。

材料はすべての基本であり、上記視点を踏まえ、廃炉のニーズと材料シーズを適切にマッチングすることが肝要である。

## 6. おわりに —材料技術への期待—

## 文 献

通常のプラント建設や運転・保守の分野では定常問題をいかにうまく解くかが鍵だが、廃炉は時間とともに状況が変わる、いわば非定常の課題である。どのようにして不確実性のある将来事象を予想し、そのリスクに対処するのか。真に重要な本筋(幹)はどこにあるのかを熟考し、安全かつ確実な方法で廃炉を行うことが極めて重要である。

最近本質的な問題を解決するための手法として有効であると思っているのが、仮説指向計画法(Discovery-Driven Planning)である。アプローチとしては、まず目標を明確にした上で、何をすればその目標が達成できるかを考え、可能性のある仮説をたてる。次にどのようにしたら、その仮説が正しいと判断できるか、検証できる計画をたてる。最後に計画を次々と実行に移す。これを繰り返すことにより、不確実性のある事象の対応を含めた複数の案が浮かび上がるとともに、真に重要な本筋(幹)はどこにあるのかがより明確になるという概念だ。本質的に確率的な現象である腐食等材料評価にはリスク評価の概念が必要であり、腐食影響のある設備信頼性評価としては、ベイズ統計等確率の手法が導入されている。リスク評価を行うためには統計的確率、頻度の推定、損失の重篤さを定める必要があるが、いかにして想定外を想定するのかとのパラドックスがいつもついてまわる。将来が読めない不確実性の高い現象(社会)を完全に予測することは確かに困難である。但し、将来何が起りそうかをよく考えて、あらかじめ何らかの備えをしておくことはできるだろう。即ち、影響度合いが大きいと思われる不確実な事象を徹底的に洗い出し、それをモニタリングすることによって仮定の検証をしっかり行う必要があり、社会的影響の大きな材料評価や材料開発には、まさにこういった姿勢が重要であると強く感じている。

- (1) 経済産業省ホームページ, 廃止措置に向けた取り組み.
- (2) 平成26年度技術研究組合国際廃炉研究開発機構シンポジウム「廃炉への道」を切り拓く, 2014年7月18日.
- (3) 岡本孝司, 英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業廃止措置研究・人材育成等強化プログラム, 第1回東京大学人材育成セミナー, 2014年12月11日.
- (4) 燃料デブリ取り出し代替工法に関する概念検討事業等の中間報告(平成27年1月29日資源エネルギー庁).
- (5) 「汎用重機やロボットにおける耐放射線評価と管理方法の基本的な考え方」, 対災害ロボティクス・タスクフォース, 2011年4月27日.
- (6) IRID シンポジウム2016 in 東京 ～廃炉の未来を担う～, 2016年8月4日.
- (7) 深谷祐一, 熊谷克彦: 東北大学原子炉廃止措置事業 平成27年度第1回専門家会議資料, 2015年6月.
- (8) C. Negin: IAEA International Experts' Meeting Decommissioning and Remediation after a Nuclear Accident, 28 January–1 February (2013).
- (9) 本岡隆文, 佐藤智徳, 山本正弘: 日本原子力学会和文論文誌, **11**(2012), 249–254.
- (10) I. Yamagishi, *et. al.*: Journal of Nuclear Science and Technology, **51**(2014), 1044–1053.
- (11) P. Hofmann: Journal of Nuclear Materials, **270**(1999), 194–211.
- (12) M. Takano and T. Nishi: Journal of Nuclear Materials, **443**(2013), 32–39.

## 略 語

- (1) MAAP (Modular Accident Analysis Program)
- (2) SAMPSON (Severe Accident analysis code with Mechanistic, Parallelized Simulations Oriented towards Nuclear fields)



鈴木俊一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
1957年3月 東京大学工学部金属工学科卒  
1957年4月～2015年3月 東京電力㈱  
この間,  
1988年10月～1990年9月 MIT 原子炉研究所客員研究員  
2009年4月～2015年3月 東北大学客員教授  
2013年8月～2015年3月 (兼任)国際廃炉研究開発機構  
2015年4月～ 現職  
専門分野: 原子炉材料寿命評価, 廃止措置全般

◎東日本大震災以前は、SCC等環境助長割れなどの電力設備材料に関する寿命評価研究に従事。震災以後は、福島第一原子力発電所廃炉に関する研究開発に従事。現在は廃炉基盤研究とともに廃炉人材育成を中心に活動。

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



# 耐熱金属材料の最近の動向と今後の展望

竹山 雅夫\*

## 1. はじめに

耐熱金属材料は、エネルギー、環境、経済(3E)、安全安心、持続可能な社会の構築(2S)これらに全て深く関わる非常に重要な材料である。現在我国の総発電量の約9割は火力発電で賄われている<sup>(1)</sup>。昨年政府が公表した2030年における我国の電源構成(ベストミックス)は、再生可能エネルギー22~24%、原子力20~22%、火力56%(石炭26%、LNG 27%、石油3%)である。この電源構成を基に、我国における温暖化ガス排出量を2030年までに2013年比で26%削減するという目標を発表した。すなわち温暖化ガス総排出量を約15億トンから約4億トン削減する必要がある。この電源構成は、東日本大震災(以降は震災)前と比較すると、火力の割合は変わらず、原子力の割合(震災前は約30%)を下げ、その分を再生可能エネルギー(震災前は約10%)で補うというものである。ここで、再生可能エネルギーの中身は、約半分が水力(揚水)発電であり、風力や太陽光などの自然エネルギーが9%(震災前は1%)、残りはバイオマスや地熱である。低炭素化社会を実現する上において、原子力及び自然エネルギーの割合を増やすのは多に結構である。しかし、資源の乏しい我国が国際競争力を維持するためには、エネルギーの安定供給による経済発展は不可避であり、現在の社会情勢を考えるとそれを原子力に求めるのは厳しいといわざるを得ない。また、自然環境に左右される自然エネルギーはたとえその目標が達成出来たとしてもエネルギーの安定供給源とはなりえない。ベースロード電源の主役は間違いなく火力である。しかし、火力発電は化石燃料を熱源とするため温暖化ガスの排出量が高い。したがって、低炭素化社会の実現とエネルギーの安定供給を両立させるには、発電技術の高効率化は喫緊の課題となる。中でも、排出量が多い石炭火力の新設に

は発電効率の高い設備の導入を義務づける動きがあり、資源エネルギー庁が発表したロードマップにも、次世代高効率火力発電における技術開発が明確にうたわれている(図1)<sup>(2)</sup>。この実現には、耐熱材料の高温化、高強度化が鍵を握ることはいうまでもない。

耐熱材料の中のもう一方の柱は航空機エンジン用材料である。現在、世界では約20,000機の航空機が飛行しているが、2030年には40,000機になると予想されている<sup>(3)</sup>。すなわちジェットエンジンは今後新たに4万台が製造され、さらに、現用のエンジンの約7割がリプレイスされる予定である。したがって、世界では、新たな高効率エンジンの開発が行われており、そのためには発電プラント用材料と同様、材料の高温化、軽量高強度化が求められる。我国でも、2014年から始まった国家プロジェクト、SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)において、重要課題として「革新的構造材料」が取り上げられ、その重要研究開発項目としてジェットエンジン材料を中心とした「耐熱材料・金属間化合物」が物材機構及び東工大を中心として行われている<sup>(4)</sup>。

著者は現在、過去60年に渡って日本の耐熱金属材料を牽引してきた独日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会(産学協力委員会)の委員長を務めており、当委員会では、4つの分科会:耐熱鋼、超合金、先進耐熱材料・プロセス、耐環境特性、をもって耐熱材料の発展に貢献している<sup>(5)</sup>。本稿では最近123委員会が主催した2つの国際会議「Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT-2015)」<sup>(6)</sup>及び「5<sup>th</sup> International Workshop on Titanium Aluminides (IWTA 2016-Tokyo)」<sup>(7)</sup>を中心に、最近欧米で開催された耐熱材料の国際会議(Euro Superalloys 2014, Superalloys 2016, EPRI 2016 (8<sup>th</sup> Int. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants))をも踏まえ、4つの分

\* 東京工業大学物質理工学院材料系; 教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1, S8-8)

Recent Trends and Future Prospects on Heat Resistant Metallic Materials; Masao Takeyama (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo)

Keywords: steam power plant, jet engine, ferritic heat-resistant steels, austenitic heat-resistant steels, superalloys, advanced heat-resistant materials, environmental-resistant properties, laves phases, TCP phases, TiAl, intermetallics

2016年12月12日受理[doi:10.2320/materia.56.145]



図1 2030年頃までに技術の確立が見込まれる次世代火力発電技術。

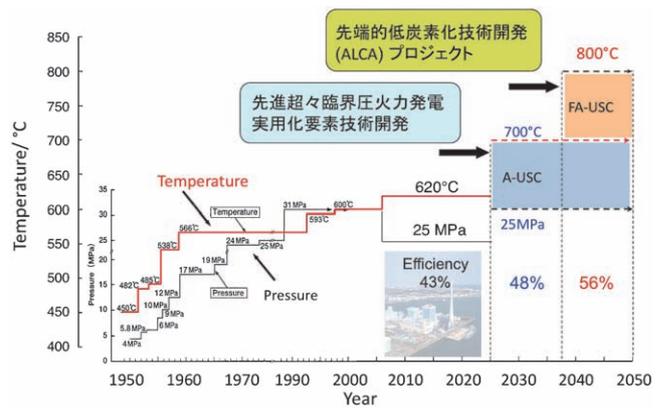


図2 我国の火力発電の蒸気温度のこれまでの変遷と将来への取り組み。

科会の分野に沿って著者等の最近の研究も含めて耐熱金属材料の現状と今後の動向について述べる。

## 2. 耐 熱 鋼

耐熱鋼分野の研究の中心は、フェライト系及びオーステナイト系共に、火力発電の耐用温度の上昇に耐え得る材料開発と信頼性(寿命予測)の向上である。我国の火力発電材料の技術は世界最高であり、磯子の超々臨界圧(USC)発電所の蒸気温度は620°C、発電効率は43%に達している(図2)。この社会の安全装置であり電力の安定供給の主役である火力発電の発電効率の更なる向上に向けて種々の取り組みが行われている：(1)再々加熱技術(Double Re-heat Technology)の適用、(2)需要変動に対応する運転自由度(Operation Flexibility)の確保、(3)蒸気温度の高温化(700°C以上)。(1)は、高压タービンから排出される蒸気をボイラで再加熱して中圧タービンに導入し、発電効率の向上を図る。(2)は、欧州のように風力発電をベースとして、気象条件の変化による電力変動に瞬時に対応できる運転自由度の高い火力発電プラントの開発であり、クリープ特性に加えて低サイクル疲労特性の向上が求められる。(3)は、蒸気温度700°C以上とする先進超々臨界圧発電プラント(A-USC)の実現に向けた材料開発が日、米、欧で行われ、我国では実用化に向けた実証試験が行われている<sup>(8)</sup>。また、最近では、800°C級の火力発電に適用可能な材料開発も行われている(図2)<sup>(9)</sup>。

### (1) フェライト系耐熱鋼

蒸気温度620°C以下の超々臨界圧(USC)発電プラントでは、火炉(ボイラー)の主蒸気管及びタービン部材に高Crフェライト系耐熱鋼が使われるが、この材料は数万時間使用するとクリープ破断強度が低下するいわゆる「腰折れ」が生じる。また、この鋼では、溶接部においてクリープ破断強度が母材に比べて約1オーダー低下するという問題(Type IV破壊)も抱えている。したがって、クリープ強度低下やType IV破壊のメカニズム解明、寿命を管理するためのクリープ損傷評価に関する研究が盛んに行われている。高Crフェラ

イト系耐熱鋼はUSCプラントでは主要な材料であり、今後の更なる長時間クリープデータの蓄積が必要となる。また、この材料の耐用温度を650°Cまで上昇させる研究も行われている。

その他のフェライト系耐熱鋼としては、マルテンサイト変態が生じない $\gamma$ ループの外側までCr濃度を高め、Laves相などのTCP(Topologically close-packed)型金属間化合物を強化相とする鋼<sup>(6)</sup>、また、ODSに関する研究も行われており<sup>(6)</sup>、今後の展開が期待される。

### (2) オーステナイト系耐熱鋼

オーステナイト系耐熱鋼の研究は、A-USCのボイラへの適用を目指した高強度化に関する研究が主である。従来のオーステナイト系耐熱鋼は炭化物を強化相とし、USC発電プラントの熱交換器用チューブに利用されている。しかし、700°C級のA-USCになると、Cuを添加した鋼や低熱膨張型の合金開発等の展開はあるものの、既存の材料も含めて、いずれも要求される強度(10万時間クリープ破断強度>100MPa)が足りない。したがって、現状はGCP(Geometrically close-packed)型金属間化合物Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ )を強化相とするNi基合金を中心に候補材の開発が進められている(図3)<sup>(9)</sup>。

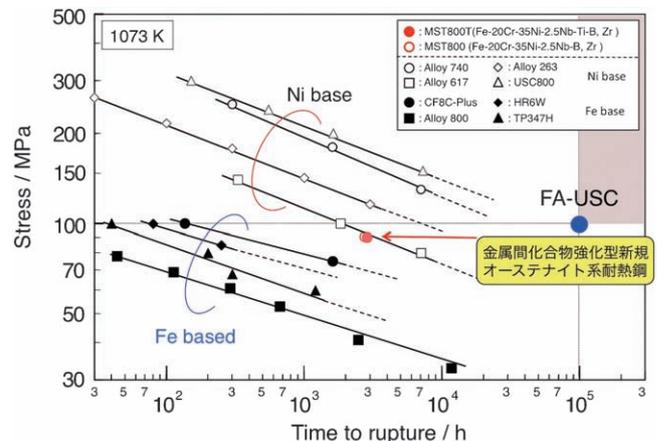


図3 A-USC用の候補材Fe基及びNi基合金の800°Cにおける応力/破断時間曲線。

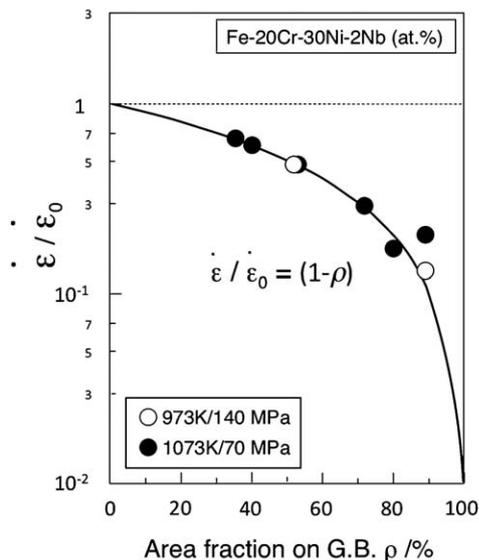


図4 新たに提案された金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼の $\text{Fe}_2\text{Nb}$  Laves (TCP)相による粒界被覆率 $\rho$ とクリープ抵抗との関係。

ところが、最近のオーステナイト系において最も注目すべきは、TCP型金属間化合物 Laves 相( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ )を強化相に用いる新たなオーステナイト系耐熱鋼の研究である<sup>(5)(10)(11)</sup>。著者等によって構築された組織設計指導原理に基づいて提案されたモデル鋼(Fe-20Cr-30Ni-2Nb(at%))は700°C級のA-USCに要求されるクリープ破断強度を十分満たす優れた強度特性を有し<sup>(9)(12)</sup>、また、その指導原理を応用して組織設計した800°C級の鋼(Fe-20Cr-35Ni-2.5Nb(at%))は、Ni基合金 Alloy 617に匹敵するクリープ破断強度を有する(図3)<sup>(9)</sup>。

この新たな化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼はTCP相とGCP相の2種類の金属間化合物の析出を利用し、優れた短時間での時効硬化性は粒内に短時間で整合析出するGCP相( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ )により、また、その優れた長時間クリープ破断強度は結晶粒界に優先的に析出する平衡相TCP  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  Laves相によって大半の粒界が被覆されることによる粒界析出強化(Grain-boundary Precipitation Strengthening: GBPS)によって得られる<sup>(10)-(14)</sup>。

GBPSの基礎的な強化機構は、図4に示すように、鋼のクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ がLaves相による粒界被覆率 $\rho$ の増加に伴い次式 $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(1-\rho)$ ( $\dot{\epsilon}_0$ は被覆率 $\rho=0$ の時のクリープ速度)の関係を持って減少する、というものである。この強化機構の特徴は、その強化の効果が被覆率50%程度では不十分であり、80%以上になって著しく顕在化することにある。すなわち被覆率が90%から99%になると $\dot{\epsilon}$ は1オーダーも減少する。なお、この鋼の引張延性は、粒界の9割程度がLaves相で被覆されても、室温において20%以上、高温クリープ下においても50%以上を有することが実証されている。また、この鋼は、800°CにおいてもNi基合金と同程度の優れた耐水蒸気酸化性を有する<sup>(3)(15)(16)</sup>。

前述したように、現在A-USCの候補材はNi基合金を中心に開発が進められているが、Ni基合金に匹敵する強度を

有するオーステナイト鋼が開発されれば、コスト面でも計り知れないメリットがある。チューブへの成型も確認出来ており、今後実用化に向けた大型化や溶接性等の要素技術研究成果が期待される。

このLaves相と同様のTCP相である $\text{FeCr}-\sigma$ 相の粒界析出強化を利用して新たなオーステナイト系耐熱鋼の設計指導原理の構築も行われている<sup>(17)(18)</sup>。最近欧州でもPower Austeniteと称して $\sigma$ 相を強化相とする新たな材料開発研究(Fe-(25-33)Cr-(22-38)Ni-Si-Mo-Nb-B-N-C)が行われ、長時間使用下において優れた耐酸化・耐食特性を有するとの報告がなされている<sup>(19)</sup>。TCP相はこれまで有害相と見なされ、材料設計においては避けられてきたが、今後この相を積極的に利用した新たな展開が起きる可能性は十分にある。

### 3. Ni基超合金

Ni基合金の材料開発研究は大半が先に述べたA-USC発電プラント用及び地上用ガスタービン材料に関連したものであり、航空機用の材料については次節で述べるTiAl基合金を除けば大半はコーティングの研究である。また、最近では3Dプリンターの登場もあり、材料開発の研究よりは成型プロセス技術に関する研究が圧倒的に多い。

700°C級A-USCボイラー材では、図3に示す候補材であるHR6W, Alloy263 Haynes282, Alloy617及びUSC141のクリープ特性に及ぼす組織、微量合金元素、予ひずみの影響、低サイクル疲労特性評価、強化因子や再熱割れに関する研究の他、配管厚肉部材への適用を念頭に置いたインゴット製造や大径管の試作、母材/溶接金属の低サイクル疲労挙動等、ボイラー材としてのプロセス要素技術に関する研究が行われている。また、長時間クリープ挙動に関するデータベースの構築に関する研究も行われている。一方、A-USCのタービン側については、Alloy 617及び800°C級として開発されたUSC800などローター材の組織特性および機械特性に関する研究が行われている。

ガスタービン材料の研究の主流は、タービン温度の向上を目指した高圧タービン動翼(HPT)のコーティングが中心である。1700°C級ガスタービンのHPT動翼の熱サイクル疲労による遮熱コーティング材(TBC)の剥離寿命の評価、耐食・耐酸化コーティングやアルミナ処理を施した際の母材/コーティング材界面の組織形態と剥離との関係、コーティング材そのものの高温安定性、低熱伝導率、難焼結性などの研究報告が主である。また、ディスク材としては、ディスクの大型化に向けた铸造性、相安定性及び鍛造プロセスの最適化に関する研究が行われている。

航空機用の動翼に関しては、コーティング材にき裂が生じるとそれが母材まで貫通することが問題となっており、クラック先端におけるメタル/スケール界面の応力解析などそのメカニズムの解明に向けた研究が盛んに行われている。また、最近では砂漠の上空を飛行するとエンジンに砂が取り込まれ、それによって溶融塩腐食が生じ、遮熱コーティング材の損傷要因となるCMAS(Calcia-Magnesia-Alumina Silicate)の研究も盛んである。

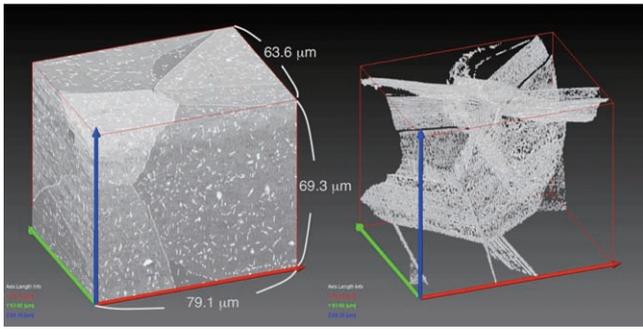


図5 レーザー削摩により構築したLaves相強化型オーステナイト系耐熱鋼の3次元像(左)とその粒界のLaves相のみを抽出した3次元像(右)。

ディスク材に関しては、これまでの疲労特性が重要であったが、最近のエンジンの高温化ともなって、クリープ/疲労の重畳効果に関する研究がより重要となる。

もう一つ注目すべきは、合金粉末を利用した3次元積層造形(additive manufacturing)法による製造プロセス、いわゆる3Dプリンターである。この造形手法は、冷却孔が内部に組込まれる動翼など、複雑形状部品の成型には非常に有効であり、今後この製造プロセスは間違いなく成長する。しかし、現状、形は出来ても特性が出ないという問題があり、成型性のみならず、組織制御や特性に及ぼす組織・組成の影響など、基礎的な研究が今後盛んになる。

この分野での最近の流行は組織の3次元観察と解析である。放射光や中性子線を用いて材料内部の広い範囲の組織を3次元にて解析し、組織形成過程や損傷を引き起こす組織の解明に関する研究が行われている。また、最近、Pollockらはフェムトセカンドレーザーを用いたTriBeamトモグラフィという新規な手法を用いて数百μmオーダーの三次元組織解析を行っている<sup>(20)</sup>。図5は、前述したLaves相強化型オーステナイト系耐熱鋼にTriBeamトモグラフィを適用し、粒界に析出したLaves相のみを抽出した3次元組織の一例である。FIBによる方法はその解析範囲がせいぜい10数μmに限られるが、広範囲な3次元組織解析は結晶粒全体がどのように変形するか、また、内部欠陥によってき裂がどのように進展するかを可視化することにより、組織と特性の関係をより深く理解する上において今後ますます重要となり、発展する分野である。

#### 4. 先進耐熱材料・プロセス

この分野で現在最もホットな研究対象はTiAl基合金である。Leap X, GE9Xなど今後開発される新型エンジンには全てTiAlの導入が予定されている。鋳造TiAl基合金(Ti-48Al-2Nb-2Cr(at%))は既にGENxエンジンの低圧タービン(LPT)ブレードの最終段とその前段に使用され、2012年からB787型機にて商用飛行を開始しているが、2016年1月には鍛造TiAl基合金(TNM: Ti-43Al-4Nb-1Mo-B(at%))がギアードターボファンエンジンPW1100GのLPTに使用され、ドイツ国内限定ではあるが、A320neo型機にて商用

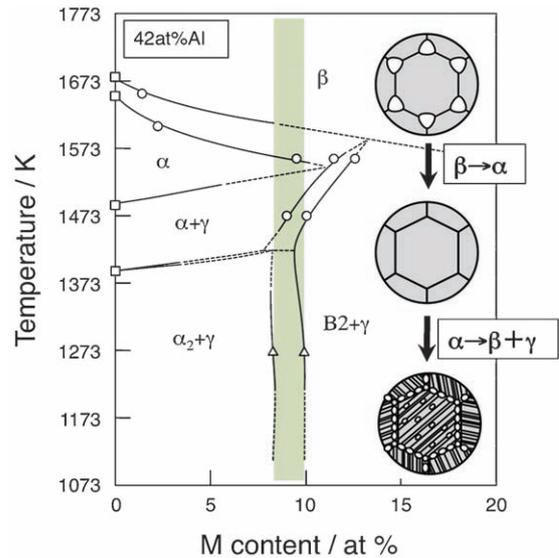


図6 Ti-Al-M 3元系合金に現われる特有な相変態経路( $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \alpha_2 + \gamma$ )を示すTi-42Al-Mの縦断面図およびその相変態を用いて得られる組織の模式図。

飛行を始めた。

ところで、この熱間鍛造性と靱性を同時に付与する鍛造TiAl基合金の開発は、著者らが20年以上前に公表した組織設計指導原理を欧州の研究者と企業がいち早く取り入れて実現したものである<sup>(21)-(24)</sup>。その原理とは、図6に示すように、Ti-Al-M(M:  $\beta$ -Ti安定化元素)3元系特有の相変態経路( $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \beta + \alpha_2 + \gamma$ )を利用する。すなわち、M元素を添加すると、その種類によらず高温側および低温側にて熱力学的に安定な $\beta$ 相が存在し、中間の温度域では不安定になる組成域が生じる(図中のバンド域)。熱間鍛造は高温側の $\beta$ 相( $\beta + \alpha_2$ 相領域)を利用して行う。その後の冷却過程において $\beta \rightarrow \alpha$ 変態にて $\beta$ 相を消失させ、その後 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 変態にて組織をラメラ化する。その後、低温側にて $\beta$ 相が安定に存在する領域にて時効し、 $\beta$ 相をラメラ粒界およびラメラ界面に析出させるというものである。

TiAl基合金は比重がNi基合金の約半分であるため、その用途の拡大は燃費の向上につながる。したがって、この合金の研究は、成型性のプロセス技術に加えて、耐用温度の向上に向けた組織設計、クリープ/疲労特性、損傷許容応力の向上に力点が置かれることになる。特に重要なのが材料設計の基礎となる状態図である。現在市販されている状態図計算のためのデータベース(DB)は20年前から更新されておらず、信頼性に欠ける。また、損傷許容応力すなわちき裂進展特性の評価も大変重要になる。文献は散見されるものの、3点まげ試験や予き裂を導入していないなど、その方法はまちまちであり、信頼できるデータがない。現在我々は、SIPプロジェクトにて2020年代での実機搭載を目標に、LPTのより高段側および高圧圧縮機(HPC)翼への適用が可能な高性能TiAl基合金の組織設計および製造プロセス要素技術開発研究を産学連携にて遂行している<sup>(4)</sup>。

TiAlの研究においてももう一つ注目すべきは積層造形であ

る。GEは現在この手法を用いてLPTブレードを製造すべく、そのプロセス技術の確立について精力的に研究を行っている。しかし、実のところ翼形状にはなるが機械的性質の再現性に問題があるようだ。この手法を用いた製造技術についてはSIPの中でも行っている。TiAl基合金はラメラ組織が基本となるため、ラメラ粒の配向の仕方によって特性が変化する。したがって、粉末の急冷凝固を伴う積層造形法では、ラメラ組織の配向性を積極的に利用するのか、それとも配向性を低減してランダムにするのが選択肢となる。TiAl基合金は冷却中に種々の固相相変態が生じるため、伝熱物性値の取得や凝固・変態歪みの除去のための熱処理法も重要となる。パラメータが無数にある製造条件(レシピ)の確立に加えて、良質の粉末の製造技術や不純物元素の制御、粉末のリサイクル化、組織制御など、解決すべき課題は多いが、近い将来この手法は現状の精密鋳造法に取って代わる可能性は十分ある。既存のNi基合金のように、合金の開発元に熱処理条件を規定されてしまうことにならないよう、標準化に対してイニシアチブを取ることが重要である。レシピを作るスピード勝負ばかりではなく、異なる発想に基づいたプロセス技術の確立が必要に感じる。

その他の先進耐熱材料としては、Co基合金と高融点金属基合金が挙げられる。Co基合金は、Co-Al-Wを中心に研究が進められている。この合金系は、Ni基超合金と同様、fcc  $\gamma$ -(Co, Al, W)母相中にL1<sub>2</sub>型構造の $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W)相がcuboidalに析出する。この系を発見したのも日本である<sup>(25)</sup>。この系の研究は、合金元素の添加によるL1<sub>2</sub>相の相安定性能の向上と機械的性質に集約される。この系の面白い点は、Ni基合金とは異なり、引張クリープ試験下によって生じるラフト化の方向が応力軸と平行になることである。今後の展開としてはNi基合金に比べてどれだけ優位性を示せるかである。

高融点金属基合金においては、bcc母相を複数のシリサイド系金属間化合物で強化するMo系とNb系の基礎研究が行われている<sup>(8)</sup>。特に前者についてはTiCを添加して組織制御により靱性の改善とクリープ強度の向上を目指す研究が盛んに行われている。これらの合金はいずれも1500°C超級のガスタービンやジェットエンジンへの適用を目指しており、無冷却で利用することによって燃費の大幅な向上が図られる<sup>(26)</sup>。したがって、今後の展開としては強度や靱性改善もさることながらバックセメンテーションなどコーティングによる耐酸化性の向上に向けた研究が重要である。

Fe-Al系(D0<sub>3</sub>, B2型)合金もオーステナイト系耐熱鋼の代替材料として欧州を中心に基礎と応用研究が行われている。この材料の特徴は高価なNiを含まないことにあるが、bcc構造に共通する800°C以上での強度の急激な低下をどう克服するかが今後の展開の鍵を握る。Laves相を強化相に用いるなどの試みはあるが、新たなBreakthroughが必要である。

## 5. 耐環境特性

耐環境特性については前節までにいくつかポイントを述べたが、オーステナイト系およびTiAl系においていくつか興味深い研究が行われている。

オーステナイト系においては、我々が提案したFe<sub>2</sub>Nb Laves相強化型耐熱鋼が優れた耐水蒸気酸化性を有することは既に述べたが、これは固溶Nbの存在によって酸化初期に均一なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護皮膜の形成が促進され、スケールの成長を抑制することに起因する<sup>(6)(9)</sup>。すなわち、Nbの添加は保護性連続被膜を得るのに必要な合金中のCr濃度を低減させる効果がある。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を保護皮膜として利用することを目的に、Fe-Ni-Cr系合金におけるAlの影響、さらにはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形成を促す合金元素としてCuが有効との報告がなされている<sup>(9)</sup>。いずれも興味深い結果であり、今後はその機構解明が待たれる。

TiAl系においては、以前からNbの添加が耐酸化性の向上に有効であることは以前から知られているが、その機構の解明およびその知見を合金設計に活かすべく、系統的な基礎研究は重要である。また、フッ素の添加はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護被膜の形成を促し、TiAl基合金の耐用温度を1000°C以上まで上げられるとの報告があり<sup>(7)</sup>、今後実用化に向けてその効果の有効性を検証する研究も必要となる。

高温材料にとって耐環境特性は避けて通れない。あらゆる材料において耐用温度の向上が求められる中、機械的特性を満足することがまず第一であることは言うまでもないが、耐熱材料の組織設計において今後一層バルク(組織・強度)の専門家と表面(酸化)の専門家が融合することが重要である。

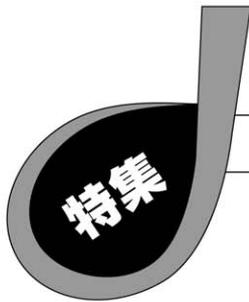
## 6. おわりに

本稿では、最近の耐熱材料について特に注目されている材料を中心に、その動向と展望を簡単に述べた。紙面の都合上カバーし切れなかった点があればご容赦願いたい。詳細は昨年開催された国際会議123HiMAT-2015のプロシーディングス<sup>(6)</sup>あるいはその報告書<sup>(27)</sup>を参照頂きたい。

近年、耐熱材料の設計においては、これまでの経験、実験結果をデータベース(DB)化し、計算科学(AI)によって特性予測まで行う動きがある。これは10年以上前から米国にてMGI(Materials Genome Initiative)やICME(Integrated Computational Materials Engineering)として始まり、我国ではMaterials InformaticsやMaterials Integrationとして追随している。この流れは今後も続くであろう。しかし、計算によって優れた材料が創成されたという話は著者が知る限り無い。DBは常にアップデートされなければ陳腐化する。したがって、計算科学も結構だが、同時に実験も行われなければ良い材料は生まれにくい。Feが相変態することも知らずに数値だけで材料設計など出来るわけがない。資源の無い我国において、モノづくり技術は大変重要であり、計算ばかりが過度にもてはやされると、材料設計の基礎となる金属学が衰退することになりかねない。特に高温材料は、使用中に時々刻々と組織が変化し、それが材料特性と密接に関連する。したがって、時間軸を取り入れた組織変化を如何に組み入れるかが鍵となる。

本稿でも述べたが、最近の耐熱鋼ではTCP相を強化相として利用する研究が増えてきている。これまではTCP相は硬くて脆い有害相と見なされ、それを避ける組織設計がなさ





# 形状記憶合金に関する研究および 開発の進展

貝 沼 亮 介\*

## 1. はじめに

現在、形状記憶合金として広く利用されている TiNi 合金 (ニチノール) で初めて形状記憶効果が見出されたのは1963年とされており<sup>(1)</sup>、実用的な形状記憶合金の発見から既に半世紀以上経過した。この間、特に1980年代から、TiNi において超弾性も含めた材料特性の飛躍的な向上が図られ<sup>(2)</sup>、今までに様々な分野で製品化されている。他合金系でも形状記憶効果が報告されているが、金属間化合物としては高い加工性や優れた形状記憶特性から、実用に耐えうる形状記憶合金は実質的に TiNi に限定されてきた。ただ、TiNi 系形状記憶合金は、近年医療分野で益々その存在感を増しているものの、それ以外の分野では応用展開が十分に進まないのも実情である。その阻害因子として度々議論されるのが、TiNi 合金の①難加工性および高素材コスト、②熱伝導に律速される低応答性、③Ni アレルギー問題、④使用可能温度の制約、⑤繰り返し特性の制約である。この観点で振り返ると、この10年間に① Cu 基合金の特性向上<sup>(3)</sup>および Fe 基新超弾性合金の開発<sup>(4)(5)</sup>、②メタ磁性形状記憶合金の発見<sup>(6)</sup>、③ Ti 基超弾性合金の開発<sup>(7)</sup>、また④極低温での変態挙動<sup>(8)</sup>および⑤低変態ヒステリシス<sup>(9)</sup>に関する基礎研究において新しい進展が報告されている。

本稿では、過去10年間における研究の進展と展望を、上記項目に合わせて簡潔に説明したい。なお、それ以前の動向については宮崎による解説<sup>(10)</sup>があるので、是非ご参照頂きたい。

## 2. 高加工性で低廉な合金の開発

TiNi 合金は、低加工性のため工業的には伸線加工以外難しく、容易に加工硬化するため冷間加工時には複数回にわたる途中焼鈍処理が必要であり、素材コスト以上に加工コストが高くなる。従って、低廉であるためには、素材コスト以上に高い加工性が求められる。

高加工性 Cu-Al-Mn 系合金は<sup>(11)(12)</sup>、1995年に報告されて以来20年以上にわたって研究され、集合組織<sup>(13)</sup>や結晶粒径制御<sup>(3)</sup>により TiNi 系に匹敵する超弾性特性が得られることが明らかとされている。Cu-Al-Mn 合金は、異形材への加工が可能であり、切削性・打ち抜き性にも優れている。さらに、TiNi とは異なり金型フリーで形状記憶処理が可能なことから、近年図1に示すような複雑な形状を持つ「巻き爪矯正デバイス」が実用化された<sup>(14)</sup>。また、2013年には高温

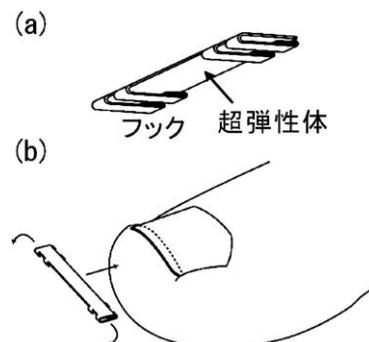


図1 高加工性 Cu-Al-Mn 合金で実現した巻き爪クリップの外観(a)と装着法(b)<sup>(14)</sup>。

\* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻；教授 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)  
Recent Progress of Fundamental Studies and Developments on Shape Memory Alloys; Ryosuke Kainuma (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: martensitic transformation, shape memory alloy, superelastic alloy, transformation hysteresis, metamagnetic alloy, biomaterial, magnetocaloric alloy  
2016年4月5日受理 [doi:10.2320/materia.56.151]

の  $\beta$ (bcc)相域と低温の  $\beta + \alpha$ (fcc)2相域の間をサイクル熱処理することで、センチメートル級の粗大粒が得られることが見出された<sup>(15)</sup>。Cu-Al-Mn合金の超弾性特性は、試料断面積以上の結晶粒径にすることで飛躍的に向上することから<sup>(3)</sup>、今後、本合金が建築や土木分野の大型超弾性部材としての利用が期待される。

他の低廉な新合金として、2種類の鉄系超弾性合金：Fe-Ni-Co-Al-Ta-B<sup>(4)</sup>およびFe-Mn-Al-Ni<sup>(5)</sup>が2010年以降に報告された。ここで、Fe-Ni-Co-Al-Ta-BはFe-Ni基合金に一般的な  $\gamma$ (fcc)/ $\alpha'$ (bcc)マルテンサイト(M)変態だが、Fe-Mn-Al-Niは、鉄合金では珍しい  $\alpha$ (bcc)/ $\gamma$ M変態を利用している。両合金は母相とM相の結晶構造が、互いに入れ替わった関係になっているものの、不規則マトリックスに整合規則相(前者はNi<sub>3</sub>Al:L1<sub>2</sub>構造、後者はNiAl:B2構造)を析出させることで変態を非熱弾性型から熱弾性型へと変化させ形状記憶効果を得る点で共通項が多い<sup>(16)</sup>。

ボロン無添加のFe-Ni-Co-Al-Ta合金は、時効熱処理中にB2相が粒界析出して著しい脆化が起こる<sup>(4)</sup>。粒界析出を抑制するために微量のBを添加し加工熱処理により強力な再結晶集合組織を得ることが重要であり、この手法で粒界脆化の劇的な抑制が実現した。Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金は、13%にもおよぶ超弾性歪と非常に大きな応力ヒステリシスを示すことから、制震部材としての応用が期待されている。

しかし、延性化を目的とする加工熱処理には95%以上の冷間圧延が必須なため、今のところ優れた超弾性特性を示す試料形状は薄板に限られる。

一方、Fe-Mn-Al-Ni合金は、変態時のエントロピー変化が非常に小さく、**図2**に示すように超弾性応力の温度依存性がTiNiの約1/10である<sup>(5)</sup>。すなわち、応力と温度の関係を示す Clausius-Clapeyron の式から、TiNiでは応力誘起変態の降伏応力が高温になるに従って急激に上昇するが、Fe-Mn-Al-Ni合金ではその上昇率が1ケタ小さい。この特性は、本合金がTiNiに比べ10倍もの広い温度域で超弾性を利用できることを意味し、屋外等の温度変化の大きな環境で使用する超弾性材料としては非常に魅力的である。ただし、Fe-Mn-Al-Ni多結晶合金は、結晶粒間の機械的拘束が非常に強く、試料断面に対する結晶粒サイズを大きくすることが不可欠である<sup>(17)</sup>。

### 3. メタ磁性形状記憶合金

TiNiを始めとした形状記憶合金は、アクチュエータとして利用する場合、変態制御に温度変化を利用する。従って、出力としての歪やエネルギーは大きいもののバルク材の応答性は著しく低い(およそ10 Hz以下)<sup>(18)</sup>。強磁性を示す形状記憶合金に利用しうる温度以外の外場としては、磁場が挙げられる。実際、1996年にNi<sub>2</sub>MnGaホイスラー合金を利用した磁場駆動が報告された<sup>(19)</sup>。Ni<sub>2</sub>MnGa系強磁性形状記憶合金に関しては、10年前の本誌に掲載された掛下、福田による解説をご参照頂きたい<sup>(20)</sup>。Ni<sub>2</sub>MnGa合金は、10%もの磁場誘起歪を示し実用化が期待されたが、材料の脆さ、素材コスト、数MPaに留まる低出力等の問題により、報告から20年を経た今も実用化に至っていない。

2006年、材料の脆さと低出力の問題を解決しうる新合金として報告されたのがNiCoMnIn合金である<sup>(6)</sup>。本合金は、強磁性母相が常磁性M相へ変態することから、ゼーマンエネルギーの寄与により外部磁場による母相の安定化が起こる。従って、予め逆変態温度直下のM相に外部磁場を印加することで、**図3**に示すように<sup>(21)</sup>温度一定の条件下でも磁場誘起逆変態が生じ、形状記憶効果が得られる<sup>(6)</sup>。NiCoMnIn合金では、予め3%の圧縮歪を与えた試料に対し、7Tの定常磁場および数ミリ秒幅の単パルス磁場を加えることでほぼ完全な形状回復を得ることに成功した<sup>(22)</sup>。このような磁場誘起形状記憶効果は、磁場誘起相転移(メタ磁性相転移)に起因するためメタ磁性形状記憶効果と呼ばれている。メタ磁性形状記憶効果は、入力する磁場さえ大きくすればそれに比例する出力を得ることができるため、100 MPa以上の応力が得られることが報告されている<sup>(23)</sup>。また、メタ磁性形状記憶合金では、磁場誘起逆変態による負の変態潜熱(吸熱)が得られる。最近では、磁場駆動素子以上にこの現象(逆磁気熱量効果)に関する研究発表が多くなされている<sup>(24)(25)</sup>。

しかし、本合金もNi<sub>2</sub>MnGa合金と同様、現在までに殆ど

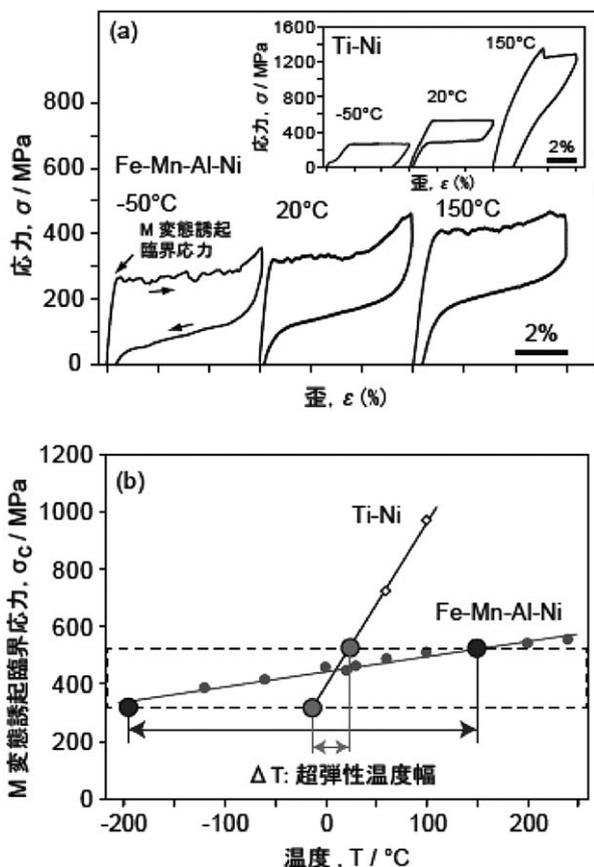


図2 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の超弾性効果を示す応力-歪線図(a)と超弾性応力の温度依存性(b)<sup>(5)</sup>。

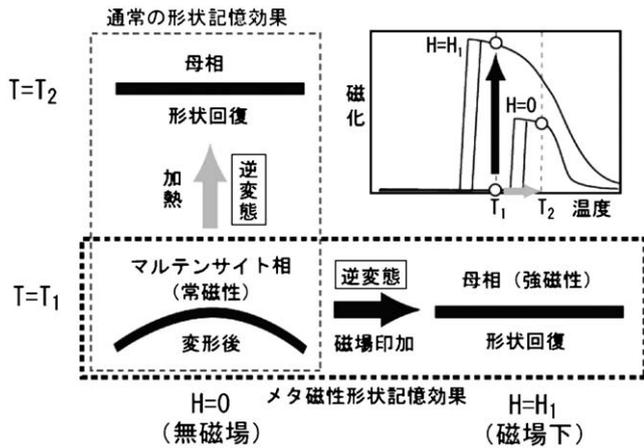


図3 メタ磁性形状記憶効果の原理図<sup>(21)</sup>.

実用化が進んでいない。その大きな理由として、変態時の磁場ヒステリシスが3 T以上と大きいことが挙げられる。磁性デバイスにしても磁気冷凍材料にしても、変態ヒステリシスを最低でも希土類磁石で得られる2 T以下に下げることがある。

#### 4. 医療用形状記憶合金(TiNi および Ti 基系)

TiNi 合金は、優れた形状記憶特性に加え耐食性に優れることから医療分野を中心に普及している。Jani ら<sup>(18)</sup>によれば、1990–2013年の期間の TiNi 形状記憶材料に関する論文の中で医療分野の論文は13%に過ぎないのに対し、その期間の米国特許数は形状記憶材料関連全体の約60%を占め、2位の航空機関係約4%を大きく引き離している。また、ここ数十年にわたり形状記憶合金に関する論文や特許数は指数関数的に増加している<sup>(18)</sup>。これは、カテーテル治療におけるステントやガイドワイヤーを始めとした多くの医療分野で TiNi 合金が大きな存在感を示していることによると思われる。Ni はアレルギー反応等人体へ悪影響を及ぼすことが知られているが、TiNi では Ti 酸化物の不導電皮膜により Ni が外部に溶出しにくいいため問題視されない場合も多い。

とはいえ、生体適合性の問題を考慮し、Ni を含有せず生体に悪影響を及ぼさないとされている元素のみからなる新合金の開発も盛んに行われている<sup>(26)</sup>。その典型例が Ti-Nb を始めとした Ti 基合金である<sup>(7)</sup>。Ti は 882 °C において  $\beta$  (bcc)/ $\alpha$  (hcp) 変態を示すが、 $\beta$  安定化元素である Nb 等を多量に添加することで低温域において  $\beta/\alpha''$  (斜方晶) M 変態が現れ、形状記憶効果が得られる。また、低温時効して  $\omega$  相を析出させることで良好な超弾性が得られることが報告されている<sup>(7)</sup>。その後、超弾性効果ばかりか生体適合性、弾性率等の観点で合金設計がなされ Ti-(Ta,Nb)-(Zr,Hf)<sup>(26)</sup> の様な組み合わせで多くの生体用 Ti 合金が報告されている。

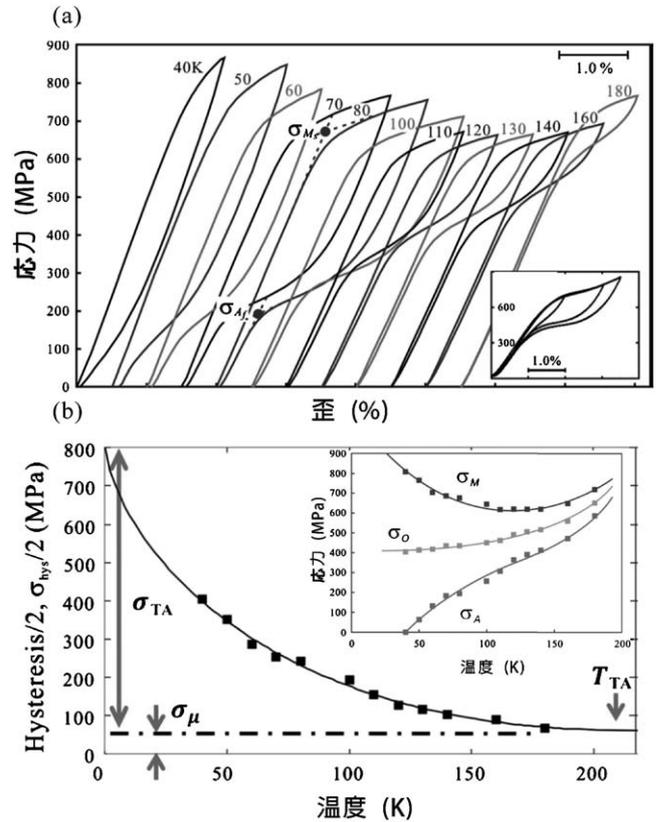


図4 極低温域における Ni 過剰 TiNi 合金の応力-ひずみ線図 (a) と応力ヒステリシスの温度依存性 (b)。 (a) 内挿図は、120 K における繰り返し曲線。 (b) 内挿図は、応力誘起変態開始応力  $\sigma_M$  および逆変態終了応力  $\sigma_A$  の温度依存性<sup>(8)</sup>。ここで、 $\sigma_0 \equiv (\sigma_M + \sigma_A)/2$ ,  $\sigma_{hys} \equiv \sigma_M - \sigma_A$ 。

#### 5. 高温形状記憶合金と極低温でのマルテンサイト変態

TiNi 合金は、利用できる温度域に制約があるため、100 °C 以上で機能する高温形状記憶合金の研究が盛んに行われてきた<sup>(10)</sup>。近年は、従来の TiNi+貴金属元素もしくは TiNi+4, 5 属元素を始めとした TiNi 基合金以外に、本来磁性形状記憶合金として研究されてきた Ni-Mn-Ga<sup>(27)</sup> 等がその高温域での安定性から新たな高温形状記憶合金として報告されている。しかし、形状記憶特性はもとより加工性・コスト・熱的安定性等、実用上重要な条件を同時にクリアする合金系は、なかなか見出されていない。

一方、極低温域における超弾性特性に関しては基礎的な研究が着手され始めている。従来、液体窒素温度以下における超弾性特性は、TiNi 系も含め殆ど研究報告が無かった。2013年、Niitsu らは Ni 過剰 TiNi 合金において極低温域における超弾性特性を調査した<sup>(8)</sup>。その結果、図4に示すように変態応力ヒステリシス  $\sigma_{hys}$  が約 150 K 以下で著しく増大することを見出した。その後、メタ磁性形状記憶合金 Ni-Co-Mn-In 単結晶においても類似した応力ヒステリシスの増大が認められた<sup>(28)</sup>。なお、メタ磁性形状記憶合金では、磁場誘起変態でも同様な低温域でのヒステリシスの増大が観察

され<sup>(29)</sup>, 応力ヒステリシスと殆ど同程度の散逸エネルギーを示すことが確認された<sup>(28)</sup>. これらの挙動は, 金属材料の臨界分解せん断応力(CRSS)の温度依存性と類似した温度依存性を持っており, これらと同様な現象論的解析が可能であることが示された. すなわち, 応力ヒステリシスは熱活性項と非熱活性項に分けられ, 熱活性項は試験温度や歪速度に大きく依存する<sup>(8)(30)</sup>. M変態におけるヒステリシスは, 基本的に変態時における母相/M相界面の移動に対する摩擦抵抗によると考えられるため, 熱活性項の存在は異相界面移動の素過程に原子振動が寄与することを意味している. しかし, 具体的にどの様な素過程が移動を妨げるエネルギー壁として働くのかは, 今のところ不明である.

## 6. 低ヒステリシス合金

前節にて, 変態応力ヒステリシスに関して触れたが, 基本的に1次の相転移を示すM変態においてヒステリシスの存在は不可避的であると言える. TiNi合金におけるR相変態の様に変態歪が小さい場合は良いが, 大きな変態歪を取り出せる熱弾性型M変態では, 一般に変態温度ヒステリシスは数十°C程度であり, アクチュエータの作動温度の大きな誤差や不安定さに直結する. さらに, ヒステリシスは変態サイクル中に熱として散逸する無駄なエネルギーに対応するばかりか, 繰り返し特性なども密接に関連している. その様な意味で, 大きな変態歪を維持しつつヒステリシスを低減させることが, 形状記憶合金の永遠の課題ともいえる.

この様な中で, 近年 Songらは8%もの大きな変態歪を示すCuAuZn合金のbcc/単斜晶(6M)M変態において, 変態温度ヒステリシスを2°Cまで低減でき, さらに1.6万回の熱変態サイクルによっても変態温度が殆ど変化しないことを報告した<sup>(9)</sup>. この様な低ヒステリシスは, 母相とM相の結晶構造と格子定数の良好なマッチングによって説明されている. また極最近, Chlubaらは, Ti過剰TiNiCuスパッタ膜試料において母相中にナノサイズの整合析出物を析出させることで, 10<sup>7</sup>回もの安定した繰り返し超弾性を報告している<sup>(31)</sup>. これらの結果は, 母相とM相間の格子定数のチューニングや整合析出物の利用によっては, 大きな変態歪を持つM変態でも, そのヒステリシスを著しく縮小させ, 繰り返し特性を劇的に向上させることができることを示唆しており, 形状記憶合金の用途拡大に対し常に大きな障害となってきた問題を解決するための糸口が見えてきたと言える.

## 7. その他の研究

2005–2015年までの期間において, Shape Memory Alloyで文献検索をかけたところ, 最近のトレンドとしてmagetocaloricやmechanocaloric(elastocaloricおよびbarocaloric)<sup>(32)</sup>といったエネルギー変換材料としてのキーワードを挙げる文献が多く引用されていた. この分野の研究は, 比較的ヨーロッパで盛んだが, これも昨今のエネルギー問題に絡めた当地

における研究プロジェクトの存在による結果であろう. 本用途では, 桁違いに安定した繰り返し変態特性が要求されるが, 特に超弾性を利用するelastocaloricでは数百回程度でへたってしまう既存材料では明らかに役不足である. しかし, 前節で示したTiNiCu薄膜のような超越した繰り返し特性がバルク材において実現すれば, エネルギー変換材料としての用途もあながち夢ではないのかもしれない.

その他, 形状記憶合金において注目すべき研究としては, TiNi基合金におけるストレインガラスの提唱<sup>(33)</sup>, M相の自己調整組織についての厳密な解析<sup>(34)</sup>, Fe-貴金属系合金における異常低弾性率の発現<sup>(35)(36)</sup>等が挙げられる. また, Fe-Mn-Si基合金の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を利用した制震ダンパーの実用化<sup>(37)</sup>といった, 新しい用途への応用があったことも付記しておきたい.

## 8. おわりに

本稿を通し, 半世紀に及ぶ歴史を経ても形状記憶合金の分野には, まだ多くの未解決な問題とホットな話題があることをご理解いただけたと思う. また, 西山善次先生を源流とする本邦におけるマルテンサイト変態の研究は, 全体的に見ても明らかに世界をリードする立場を維持している. 今後も世界を牽引する分野であり続けるためにも, 多くの若手研究者が本研究分野に参画して下さいことを切望する.

最後に, 本稿の執筆に当たり東北大学 大森俊洋准教授に多大なご協力を頂きました. 心から御礼申し上げます.

## 文 献

- (1) K. Otsuka and C. M. Wayman: Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998).
- (2) S. Miyazaki and K. Otsuka: ISIJ Int., **29**(1989), 353–377.
- (3) Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and K. Ishida: Acta Mater., **53**(2005), 4121–4133.
- (4) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida: Science, **327**(2010), 1488–1490.
- (5) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science, **333**(2011), 68–71.
- (6) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature, **439**(2006), 957–960.
- (7) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., **54**(2006), 2419–2429.
- (8) K. Niitsu, T. Omori and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **102**(2013) 231915.
- (9) Y. Song, X. Chen, V. Dabade, T.W. Shield and R. D. James: Nature, **502**, (2013), 85–88.
- (10) 宮崎修一: まてりあ, **46**(2007), 171–174.
- (11) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **27**(1996), 2187–2195.
- (12) 須藤祐司, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁, 山内 清: まてりあ, **42**(2003), 813–821.
- (13) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002), 2817–2824.
- (14) 田中豊延, 喜瀬純男, 大森俊洋, 貝沼亮介, 石田清仁: まてりあ, **51**(2012), 108–110.
- (15) T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida and R. Kainuma: Science, **341** (2013), 1500–

1502.

(16) 貝沼亮介, 大森俊洋, 田中優樹, 石田清仁: ふえらむ, **16** (2011), 613–621.

(17) T. Omori, M. Okano and R. Kainuma: *APL Mater.*, **1**(2013), 032103.

(18) J. M. Jani, M. Leary, A. Subic and M. A. Gibson: *Mater. Des.*, **56**(2014), 1078–1113.

(19) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley and V. V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 1966–1968.

(20) 福田 隆, 掛下知行: まてりあ, **46**(2007), 188.

(21) 貝沼亮介, 及川勝成, 石田清仁, 須藤祐司: 工業材料, **54** (2006), 68–72.

(22) T. Sakon, S. Yamazaki, Y. Kodama, M. Motokawa, T. Kanomata, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida: *Jpn J. App. Phys.*, **46**(2007), 995–998.

(23) H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. Ren, Y. I. Chumlyakov and H. J. Maier: *Adv. Funct. Mater.*, **19**(2009), 983–998.

(24) T. Krenke, E. Duman, A. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa and A. Planes: *Nature Mater.*, **4**(2005), 450–454.

(25) J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore and O. Gutfleisch: *Nature Mater.*, **11**(2012), 620–626.

(26) A. Biesiekierski, J. Wang, M. A. Gepreel and C. Wena: *Acta Biomater.*, **8**(2012), 1661–1669.

(27) Y. Ma, C. Jiang, Y. Li, H. Xu, C. Wang and X. Liu: *Acta Mater.*, **55**(2007), 1533–1541.

(28) K. Niitsu, X. Xu, R. Y. Umetsu and R. Kainuma: *Appl. Phys. Lett.*, **103**(2013), 242406.

(29) R. Y. Umetsu, K. Endo, A. Kondo, K. Kindo, W. Ito, X. Xu, T. Kanomata and R. Kainuma: *Mater. Trans.*, **54**(2013), 291–296.

(30) X. Xu, T. Kihara, M. Tokunaga, A. Matsuo, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Kindo and R. Kainuma: *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013), 122406.

(31) C. Chluba, W. Ge, R. L. de Miranda, J. Strobel, L. Kienle, E. Quandt and M. Wuttig: *Science*, **348**(2015), 1004–1007.

(32) S. Crossley, N. D. Mathur and X. Moya: *AIP Adv.*, **5**(2015), 067153.

(33) S. Sarkar, X. Ren and K. Otsuka: *Phys. Rev. Lett.*, **95**(2005), 205702.

(34) 稲邨朋也: まてりあ, **53**(2014), 321–327.

(35) F. Xiao, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Acta Mater.*, **61**(2013), 4044–4052.

(36) T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scr. Mater.*, **69**(2013), 89–91.

(37) 澤口孝宏: ふえらむ, **20**(2015), 96–102.



貝沼亮介

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1988年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
 1995年5月 東北大学工学部 助教授  
 2006年4月 東北大学多元物質科学研究所 教授  
 2010年4月– 現職  
 専門分野: 金属材料学  
 ◎合金状態図と相変態の研究に従事。特に、新規形状  
 記憶合金の開発やマルテンサイト変態, 磁気変態,  
 規則–不規則変態の相互作用効果に関心をもっている。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

## 第2分科(エコマテリアル)

## 環境調和型材料技術の展望

池田 賢一\* 竹田 修\*\*

地球環境問題と材料の関わりについては、1980年代後半にクローズアップされて以来、現在に至るまで数多くの議論がなされてきた。『エコマテリアル』という概念は、1990年代前半に日本の材料研究者の議論の中から生まれており、「優れた特性・機能を維持しつつ、製造・使用・リサイクルまたは廃棄において環境や人への負荷を低減できる材料」と定義されている。環境負荷が少ない材料としては、リサイクルできる材料や有害物質を含まない材料を容易に想像することができる。しかし、単にこのような材料を開発するだけではエコマテリアルとしては十分ではない。概念が生まれた当初から、資源の投入から環境への排出までのライフサイクル全体で環境負荷が最も少ない材料としなければならないと提言されてきた<sup>(1)(2)</sup>。すなわち、材料の開発だけでなく、プロセス技術や周辺技術を含む総合的な『環境調和型材料技術』の発展が必要不可欠であることから、日本金属学会分科会第2分科では、以下のキーワードを軸に活動を実施してきた。

「ポーラス材料」「マグネシウム」「マイクロ接合(旧：鉛フリーはんだ)」「環境・リサイクル」「高温酸化・高温腐食」「高温変形・クリープ・超塑性」「触媒材料」「水溶液腐食」「融体・高温物性」

日本金属学会創立70周年記念特集では、「リサイクル」、「ガスセンサー」、「光触媒」、「エコマテリアル」、「形状記憶合金」について各専門家の先生に解説をしていただいた<sup>(3)</sup>。前回の創立記念特集から10年が経過した現在、環境調和型材料技術の発展は着実に進められており、多くのメディアにも取り上げられたことから、一般の人々にも環境問題が重要であることをさらに印象づけた10年となったと考えられる。

そこで、日本金属学会創立80周年記念特集では、第2分科のキーワードの中から5つのテーマにしばり、精力的に活動をされてきた専門家の先生方にこれまでの変遷とこれからの展望について、基礎の解説も交えてご執筆いただいた。

『レアメタルの環境・リサイクル技術の課題と展望』では、この10年で一般の人々の間にも認識が広まったレアメタルの用途やその重要性とリサイクル技術について課題と展望を

解説していただいた。『高温変形・クリープ・超塑性に関する今後の展望』では、エンジンなどの高温構造部材の設計や、構造部材の効率的な製作として期待されている温間・熱間成形において重要な高温変形・クリープ・超塑性の物理的基礎と産業界への展開についてまとめていただいた。『ポーラス材料研究の進歩と展望』では、軽量構造材料としてだけでなく、吸音性などの高機能材料としても有望なポーラス材料について、この10年間に国内で行われてきた研究と将来展望を解説していただいた。『高温融体物性研究の推移と展望』では、日本国内の高温融体物性の研究活動の推移と物性測定法の基礎について解説していただいた。『水溶液腐食に関する課題と展望』では、金属材料の環境劣化の一つである水溶液腐食の研究について、腐食現象解析技術と耐食材料の進歩と課題ならびに水溶液腐食研究の展望について解説していただいた。

ご多忙の中、ご執筆いただいた著者の皆様へお礼を申し上げますとともに、本特集が地球環境問題と材料の関係や、環境調和型材料技術に興味をもつ会員の一助となることを期待したい。

## 文 献

- (1) 一般社団法人 未踏科学技術協会 エコマテリアル フォーラム。
- (2) 国立研究開発法人 国立環境研究所 環境展望台。
- (3) 創立70周年記念特集「材料科学の課題と展望～ナノマテリアル・環境材料を中心として～」 「地球環境にやさしい材料」：まてりあ, 46(2007), 151-174.



池田賢一



竹田修

\* 北海道大学大学院工学研究院；准教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

\*\* 東北大学大学院工学研究科；准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)

Future Perspectives of Environmentally Conscious Technology of Metals and Materials; Ken-ichi Ikeda\* and Osamu Takeda\*\* (\*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. \*\*Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: recycling, rare metals, high temperature deformation, creep, superplasticity, porous materials, thermophysical properties of high temperature melts, corrosion science and technology

2017年1月12日受理[doi:10.2320/materia.56.156]

# レアメタルの環境・リサイクル技術の 課題と展望

岡部 徹\*

## 1. はじめに

チタン(Ti)やレアアース(希土類元素, Rare Earth Metals: REMs)をはじめとするレアメタルの製錬・リサイクル技術に関する研究に筆者が取り組んでから25年以上が経過したが, レアメタルの研究を取り巻く環境はこの10年間で大きく変わった。

10年以上前には, レアメタルの研究, 特に製錬やリサイクルについては, 材料研究の専門家でさえもその意義や重要性を十分に理解していなかった。ごく一部の専門家は, 将来レアメタルのプロセス技術が産業的に重要になることを認識していた。しかし, 関連分野の研究者の多くはこの分野から離れて行った。これは, 製錬やリサイクルに関するプロセス技術に関する研究は, 学術論文の生産性が低く, 見かけ上の研究成果を稼ぐのが難しいため, 研究者として生き残るのが困難な状況であったためと考えられる。

ところが, 産業界では2006年頃から情報技術(Information Technology: IT)の発展を中心にレアメタル需要が急増してレアメタル・ブームが巻き起こり, 日本のハイテク産業を支える基幹材料として, レアメタルの重要性が一般社会にも認識されるようになった。このころから, 新聞やテレビ等一般のメディアでも, レアメタルという言葉が頻繁に使われるようになった。

一方, 供給面では2010年に尖閣諸島の領有問題に端を発した外交問題から, 突如中国がレアアースの輸出を停止した。このレアアース・ショックを機に, 需給の逼迫による資源価格の高騰に供給不安も加わって, 日本のハイテク産業は一時期パニックに陥り, 深刻な産業・経済問題へと発展した。この結果, 産業界だけではなく子供を含む一般の人々の間にも, レアアースをはじめとするレアメタルが, 日本のハイテク産業を支える基幹材料として極めて重要であるという

認識が広まった。

近年, レアメタルについては, 供給面のリスクだけでなく, その製錬やリサイクルに伴って発生する有害な廃棄物の処理の問題など, 生産をめぐる環境汚染問題も報道されるようになった。その結果, 鉱物資源のほとんどを輸入し, 環境規制が極めて厳しい日本では, 資源確保だけではなく, 環境調和型の高効率リサイクル技術の開発による資源の循環利用が重要であることも広く知られるようになってきた。

このように, 材料研究, 特にプロセス技術に関する研究分野において, レアメタルのリサイクル技術がクローズアップされるようになったのは, 最近の出来事である。

## 2. レアメタルの供給問題のボトルネック

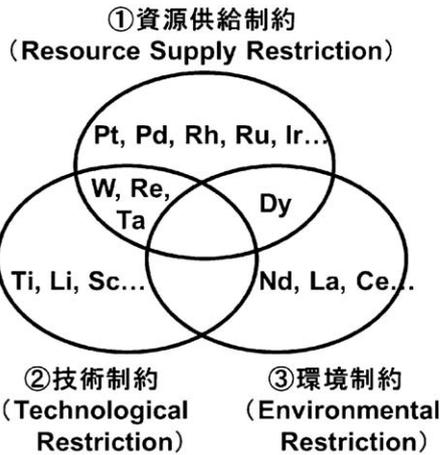
レアメタルの供給に関するボトルネックを的確に認識することは, レアメタルの将来動向やリサイクルについて考える上でも極めて重要である。このボトルネックの態様について, 著者は各所で論じているので<sup>(1)-(4)</sup>, ここではポイントのみを記述する。

レアメタルの生産と供給におけるボトルネックとして考慮しなければならない主な項目は以下の3点である。

- ① 資源供給制約(Resource Supply Restriction)
- ② 技術制約 (Technological Restriction)
- ③ 環境制約 (Environmental Restriction)

上記の①②③の制約は, 独立して存在するのではなく, お互いに密接に関連している。レアメタルの生産を商業化するには, 上記①②③の制約すべてを解決することが不可欠である。しかし, 近年の海底レアアース泥の報道の事例からもわかるように, ①のみで議論する事例が多い。ポリビアのウユニ湖からのリチウムの採取・製錬の可能性や企業化の議論も, ②や③を無視して, ①のみがデフォルメされて報道されている典型的な事例の一つである。(図1参照<sup>(1)</sup>)

\* 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;センター長, 教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1) Challenge and Vision of Environment and Recycling Technologies for Rare Metals; Toru H. Okabe(Integrated Research Center for Sustainable Energy and Materials, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: rare metals, recycling, non-ferrous metal smelting, environmental technology  
2016年5月12日受理[doi:10.2320/materia.56.157]



①資源供給制約のみが、メディアでは注目され、②技術制約や③環境制約については、あまり報道されない。(企業も②と③については、報道されると困る場合が多い。)

図1 レアメタルの製造や供給を制約する主な要因。レアメタルの製造や供給の制約については、資源供給制約が問題となるものは少なく、むしろ、技術制約や環境制約が実際には主な制約となることが多い。

技術が進歩すれば、深い深度の地底や海底の資源を利用できるようになり、また、品位が低く製錬が困難な鉱物の利用も可能となるかも知れない(①の解決)。一方で、レアメタルの分離精製などについては、現状では環境規制により実施できる国や地域が制限されている場合が多いが、有害物の処理技術が進歩すれば、これらの環境制約が無くなる場合もある(②③の解決)。社会の動向や、技術革新により上述の制約は変化する。

詳細は割愛するが、レアメタルの供給については、資源の埋蔵量が制約となっている事例よりも、採掘や製錬の技術やコスト、さらには環境破壊が制約要因(ボトルネック)になっている事例の方がむしろ多いことを認識することが肝要である。

### 3. レアメタルの用途の拡大と重要性の増大

レアメタルの用途は多様であり、その分類方法は千差万別である<sup>(5)(6)</sup>。図2は、普段、元素周期表を目にすることがない一般の人に対し、著者が説明に利用しているレアメタルの分類法の一例である。この用途別分類法は、科学的でない部分もあるが、レアメタルの歴史や今後の動向を理解する上で有用である。

レアメタルの多くは、電子材料や磁性材料として利用されてきた。ハイテク製品には必須の基幹材料であるが、製品中の部品の素材として利用されて通常の生活では直接目にする事が無いため、一般には馴染みの少ない元素であった。しかし、デジタル機器の高性能化と普及に伴ってレアメタルの用途が拡大した結果、「①電子材料用レアメタル」の中には価格が高騰するものも多くなり、メディアに登場して一般の話題となるレアメタルも多い<sup>(2)(3)</sup>。電子機器には不可欠な

### レアメタルの用途別分類

#### ①電子材料用レアメタル

- 半導体(Si, Ge, GaAs, ...)
- 磁性材料(Nd, Dy, Sm, Co, ...)
- 各種電子材料(In, Ta, Li, Ba, Sr, ...)

#### ②合金用レアメタル

- 工具用特殊合金(W, Co, Ta, ...)
- 鉄鋼添加用(V, Cr, Mo, Nb, ...)

#### ③航空・宇宙材料用レアメタル(空飛ぶレアメタル)

- 航空機材料  
(Ti, Ni基超合金, Re, PGMs, Al-Sc合金, ...)

#### ④自動車用レアメタル(走るレアメタル)

- 合金添加元素(Mo, V, Nb, Ti, ...)
- 磁石材料(Nd, Dy, Sm, Co, ...)
- 触媒(Pt, Pd, Rh, ...)

#### ⑤エネルギー関連レアメタル

- 太陽光発電(Si, Cd, Te, In, Ga, Ru, Ag, ...)
- 電池材料(Li, Co, Ni, Pt, ...)
- 電極・送電材料(Ag, Nb, Sn, Bi, ...)

#### ⑥原子力関連レアメタル

- 原子炉用材料(Zr, Hf, 特殊合金...)
- 放射性廃棄物(PGMs, ...)

#### ⑦医療・生体用レアメタル、その他

- 生体材料(Ti, Nb, Ta, ...)
- 薬品・健康食品

#### ⑧ロボット産業用レアメタル(働くレアメタル)

図2 レアメタルの用途。これまでは、電子材料用、合金用、航空機材料用のレアメタルが主な需要であったが、今後は、「走るレアメタル」、および、「エネルギー関連レアメタル」の需要が大幅に増大する。

“産業のビタミン”として、レアメタルの重要性の重要性は広く一般にも認識されるようになった。

一方、電子材料用のレアメタルと同様、古くから利用されてきたレアメタルとして、「②合金用レアメタル」がある。その代表格は、工具材料や特殊鋼の基幹素材としても不可欠なタングステン(W)やコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)などである。また、バナジウム(V)やニオブ(Nb)などのように、鉄鋼材料の添加用の合金元素としての需要が大きいものもある。これらの元素は、鉄鋼やアルミニウム合金の性能を向上させる添加元素として利用される。

鉄(Fe)やアルミニウム(Al)、銅(Cu)などと比べれば、これらの添加元素として利用されるレアメタルの使用量は微々

たるものである。しかし、鉄鋼関係に利用される「②合金用レアメタル」は、鉄鋼やアルミニウム合金の産業そのものが桁違いに大きいため、レアメタルの中では消費量が大きいことも特徴のひとつである。化学プラントや発電所などの反応容器や配管材料にも、レアメタルを含む特殊合金が多量に使われる。

電子機器や自動車などの付加価値が大きい工業製品の高性能化に伴い、図2に示す「①電子材料用レアメタル」や「②合金用レアメタル」の需要はこの30年間で飛躍的に増大した。今後もこれらのレアメタルの重要性はさらに増大するため、レアメタルの用途や生産量は一層拡大するであろう。特に、中国をはじめとする新興国の経済発展は、これらのレアメタルの需要を今後さらに拡大させる要因となっている。

航空関連産業の発展に伴い、航空機などの構造材として使用される「③空飛ぶレアメタル」の需要も増大している。これらの「空飛ぶレアメタル」の代表格は、チタンであろう。軽くて抜群の強度を有するチタン合金は、航空機産業には不可欠な材料である。ジェットエンジンのタービンブレードに利用されるニッケル基超合金にも、多種多様のレアメタルが使用されている。「空飛ぶレアメタル」の将来は明るく、今後も一層発展するであろう。しかし、ニッケル基超合金の添加元素として利用されるレニウム(Re)やマイナーな白金族金属(Platinum Group Metals: PGMs)など、資源的に稀少で大幅な増産が困難なレアメタルの供給動向は筆者の気かりの一つであり、これらのレアメタルのリサイクル技術の開発は重要な課題である。

自動車産業の発展に伴い、電子材料や合金用の「④走るレアメタル」の需要も増大した。今後もこの傾向は一層加速するものと考えられる。なぜなら、燃費を向上させるためにより軽量・高強度かつ高性能な材料を使うようになるであろうし、さらには、自動車に搭載される制御機器やセンサ、通信機器、電池、モータ類に使用されるレアメタルは、これまで以上に増えることが予想されるからである。

自動車に使われる電子部品は、同じ機能であっても携帯電話やPCなどに使われる電子部品よりも、はるかに高い信頼性が要求される。熱や振動、温度などの環境変化に対する長期間の安定性を追及する自動車用の電子部品には、一般の家電製品より多くのレアメタルが必要となる。このため、自動車の電装化に伴い、「走るレアメタル」の需要は増大した。

将来、ハイブリッド自動車や燃料電池自動車が増産されるようになると、高出力モータや触媒材料の需要が大幅に拡大する。特に、高性能磁石の素材として不可欠なネオジウム(Nd)やジスプロシウム(Dy)などのレアアース、排ガス浄化触媒や燃料電池の触媒として不可欠な白金(Pt)やロジウム(Rh)などの白金族金属などの必要性は、さらに増大するであろう。車載用リチウム2次電池にはリチウム(Li)やコバルトなどのレアメタルが多量に使用される。自動車の高性能化・高機能化に伴い、「走るレアメタル」の需要は、急激に増大する可能性が高い。

さらに近年では、太陽電池をはじめとする、エネルギー関連のレアメタルも注目を集めている。高純度シリコンを主原

料とする多結晶シリコン太陽電池や周辺の制御装置も基幹材料として多くのレアメタルが使われる。また、今後発展が期待される新型太陽電池も多種多様のレアメタルを使用する。太陽光発電には、蓄電や変換(インバータ)、送電などの設備も不可欠であるが、これらの機器の基幹部品には、レアメタルやその化合物が多量に使用されている。

今後はロボットやドローンなどの関連産業に使われるレアメタルの需要も増大するであろう。

#### 4. レアメタルのリサイクルの重要性

レアメタルというと、「希少金属→枯渇」といった短絡的な理解に基づいた内容でのメディア報道が多い。しかし、実際にはレアアースをはじめとする多くのレアメタルの供給面では、資源の埋蔵量そのものはあまり問題ではなく、その採掘や製錬時のコストや環境負荷が問題となる。資源供給制約よりも、採掘や製錬の技術や環境負荷とこれらに関するコストの方が、大きな制約要因となっている事例の方が多いという事実を材料研究の関係者も認識するべきである。

リサイクル原料からレアメタルを抽出して再利用する場合には、天然鉱石を処理する際に発生する鉱物由来の難処理廃棄物はまったく出ない。これはリサイクルによる資源循環利用の大きな利点のひとつである。

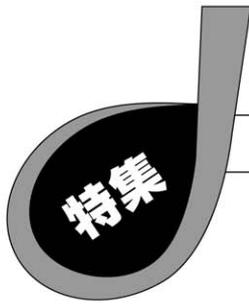
一例をあげると、高性能磁石に使用されるネオジウムを鉱石から抽出する場合、ウラン(U)やトリウム(Th)などの天然由来の放射性元素(Naturally Occurring Radioactive Materials: NORM)を含む廃棄物が発生するケースが多い。しかし、工業製品のスクラップをリサイクルして、ネオジウムを抽出する場合には、NORMを含む廃棄物は一切発生しない。

現在の技術水準でレアメタルのリサイクル・コストを算出すると、ほとんどのレアメタルについて、工業製品のスクラップからリサイクルするのは、経済的にはメリットが少ない。これは、鉱石や廃棄物の処理コストについて大きな地域差があり、天然鉱石を処理し、低いコストで廃棄物を処分したほうがコスト的に有利なためである。例外として、白金族金属等の極めて価格が高いレアメタルや工場から工程内スクラップとしてまとまった量が発生するレアメタルのスクラップについては、リサイクルに経済的な合理性が生じる。

レアメタルについては、経済的な観点からばかりではなく、鉱物資源や地球環境を保全するという観点からリサイクルを推進するべきであると筆者は考えている。レアメタルの鉱石の採掘やその製錬には、環境を破壊するケースが多く、修復が困難であることがリサイクルを推奨する主たる理由である。

しかし一方で、技術的に解決しなければならない課題や経済的なメリットを無視して強引にリサイクルを推進すると、別の問題を生むことも多い。工業製品の中のレアメタルを無理にリサイクルすると、ともすると膨大なエネルギーを消費する、あるいは精錬工程から新たな有害物が発生するといった問題があり、その処理コストの方が高くなる場合もある。今後は、高効率、かつ、環境調和型のリサイクル技術の開発





# 高温変形・クリープ・超塑性に関する 今後の展望

佐藤 英一\*

## 1. はじめに

高温における材料の力学的挙動には、室温での挙動と異なり拡散が関与するようになり、降伏応力以下の低応力でも時間に依存する塑性変形(クリープ)が生じるようになる。このことから、熱機関(エンジン)等の高温部材の設計には、降伏応力や引張強さだけでなく長時間クリープ強度をも考慮した許容応力を用いる必要がある。一方、構造部材の効率的製作には、温間・熱間での加工を利用してできるだけニアネットシェイプに成形することが望まれている。超塑性は、高温変形の一つのモードであるが、特にニアネットシェイプ成形に適した変形モードであり、航空宇宙分野を中心に部材成形への適用が図られてきている。

これらの分野に対し、春秋の講演大会では、個別の材料名を冠しないセッションとして「高温変形・クリープ・超塑性」がもたれている。これに加え「高温変形夏の学校」<sup>†</sup>が毎年夏に開催され、講演大会では個別材料のセッションに散らばっていた研究者が一堂に会する場ももたれている。また塑性加工学分野にもまたがる超塑性に関しては、産業界も含めた研究コミュニティ「超塑性研究会」が活動を続けている<sup>(1)</sup>。クリープと超塑性は国際的にも日本の貢献が大きな分野であり、2012年5月にはCreep2012 (12<sup>th</sup> Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures)が京都で<sup>(2)</sup>、2015年9月にはICSAM2015 (12<sup>th</sup> Int. Conf. Superplasticity in Advanced Materials)が東京で開催された<sup>(3)</sup>。

本稿では、特に個別の材料に限定することなく、材料の高

温での力学的挙動の物理的基礎と産業界への展開について、最近の進展と今後の展望を簡単に纏める。このテーマに関しては、20年前の創立60周年記念特集で丸山<sup>(4)</sup>と佐久間<sup>(5)</sup>により現状と展望が纏められているので、本稿ではその後の進展を主眼とすることにし、個々の高温材料については本特集号の竹山<sup>(6)</sup>の記事に譲る。また、頁制限が厳しいので、古い原論文ではなく、最近のレビューを中心に原論文を少数引用する。

## 2. クリープ

### (1) 定常クリープ

通常が多結晶材料に高温で応力を負荷すると、温度・応力・粒径などに応じて、転位クリープ・拡散クリープ・超塑性変形などが生じる。これらの現象を理解するために、いわゆる定常状態に注目して特性を整理し理解する試みが続けられ、多くの知見が得られてきた<sup>(7)</sup>。

降伏応力以上の応力を負荷すると、室温での挙動と同じく転位はパイエルズ障壁・固溶原子・分散粒子・転位などの障害物を外力と熱振動により乗り越え、転位のすべり運動により塑性変形が生じる。一方非常に低い応力を負荷すると、応力に誘起された拡散が結晶粒内で起き、Nabarro-HerringあるいはCobleクリープと呼ばれる拡散クリープが生じる。この中間の応力では、拡散の寄与により転位が上昇運動を起こして障害物を乗り越える、あるいは障害物を引きずることで転位のすべり運動が継続するようになり、これを転位クリープと呼ぶ。なお転位クリープと拡散クリープの間の応力で

\* 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所；教授(〒252-5210 相模原市中央区由野台 3-1-1)  
Future Prospects on High Temperature Deformation, Creep and Superplasticity; Eiichi Sato (Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara)  
Keywords: *high temperature deformation, creep, superplasticity, grain boundary, dislocation*

<sup>†</sup> 2005～2010：先進材料の高温強度と組織研究会  
2010～2015：高温強度と組織形成の材料科学研究会  
2015～：高温変形の組織ダイナミクス研究会  
2016年5月10日受理[doi:10.2320/materia.56.161]

は、第3節で述べる粒界すべりを主要メカニズムとした超塑性変形が生じる。

純金属の転位クリープでは、変形中に転位が再配列して亜結晶粒界が形成される。金属のパイエルズ障壁は熱振動に比べ十分に小さいので、転位は亜結晶粒内を自由飛行的にすべり運動し、前方の亜結晶粒界で一旦止まるが、回復により亜結晶粒界の内部応力が低下すると、転位は亜結晶粒界を乗り越え、変形が継続していく。このときの変形は回復速度に律速され、回復律速型転位クリープと呼ばれる。

材料のクリープ強度の向上には、固溶強化・分散強化・結晶粒微細化・規則化などが有効である。固溶体合金ではクリープ中に亜結晶粒界が形成されず、転位は粒内に均一分布する。刃状転位の廻りには主にサイズ効果により溶質原子の雰囲気が形成され、転位は溶質雰囲気を引きずりながら粘性的すべり運動をする。らせん転位は溶質原子とほとんど相互作用せず高速運動してしまうため、変形中に存在する転位は主に刃状転位となる。したがって変形は刃状転位のすべり速度に律速され、すべり律速型転位クリープと呼ばれる。

分散強化合金では、応力の低下と共に変形速度が急速に低下し、それ以下では変形がほとんど進行しないしきい応力が出現する。室温では粒子廻りにループを残しながら粒子間に転位が張り出す Orowan 機構が働くのに対し、高温低ひずみ速度の変形では粒子界面での拡散で転位の応力が緩和され、転位は粒子に引きつけられ粒子間に張り出す Srolovitz 機構が働くようになる。このときポイドでも粒子でも Orowan 応力の8割程度のポイド強化応力が出現する。

上述の高温変形一般における定常変形速度  $\dot{\epsilon}$  は、応力  $\sigma$  と温度  $T$  に強く依存し、粒径  $d$  にも依存し、

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \left(\frac{D}{b^2}\right) \quad (1)$$

- $\dot{\epsilon}_0$ : 変形機構により定まり  $\sigma$  や  $T$  に依存しない材料定数
- $\Omega$ : 原子体積  $b$ : バーガーズベクトルの大きさ
- $k_b$ : ボルツマン定数  $G$ : 剛性率
- $D$ : 拡散係数  $p$ : 粒径指数  $n$ : 応力指数

と纏めることができる。ちなみに転位クリープでは  $p=0$  とされている。

それら各変形機構の発現領域を図式化するものとして、変形機構領域図が提案され、Ashbyの著書「Deformation-Mechanism Maps」<sup>(8)</sup>に纏められている。現在、この内容はWeb上でも閲覧できる。図1には、代表例として粒径10  $\mu\text{m}$  のアルミニウムのものを示す。図中の太線が塑性変形・転位クリープ(べき乗則クリープ)・拡散クリープ各領域の境界を示し、細線がそれぞれのひずみ速度・温度における変形応力を示す。

## (2) 非定常クリープ

実用材料の多くは、析出強化・結晶粒微細化・加工硬化などを組み合わせて強度上昇を図っているが、これらは熱的に安定ではない。高温長時間の変形中に、析出物は凝集・粗大

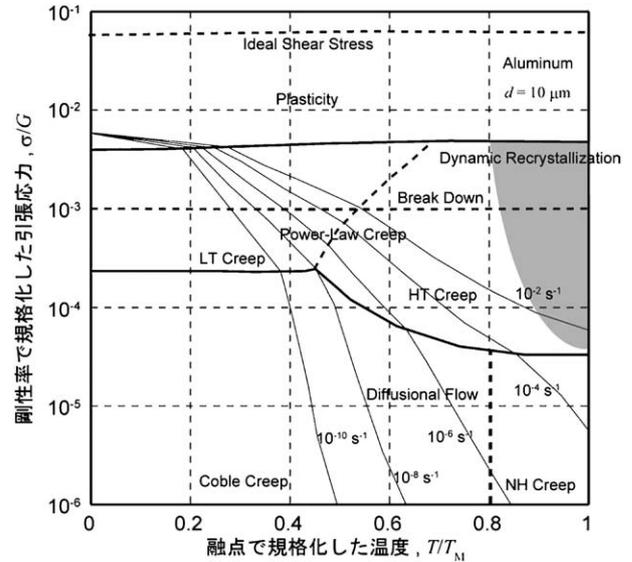


図1 アルミニウムの変形機構領域図( $d=10 \mu\text{m}$ )<sup>8)</sup>。

化、微細結晶粒は粒成長、強加工組織は回復をおこし、全体として材料の弱化をもたらす。前節で述べたようなクリープにおける定常状態は長時間にわたり転位密度が一定であることを前提にしている。実用材料の多くでは定常状態は明瞭には存在せず、硬化と弱化が釣り合った最小クリープ速度が観察できるのみである。

このような材料のクリープ変形を把握するには、最小クリープ速度だけでなく、クリープ曲線全体をひずみ  $\epsilon$  を経過時間  $t$  の関数として記述するクリープ構成式が必要である。式(2)のように材料の硬化と弱化の挙動を表す2つの項と瞬間塑性ひずみ  $\epsilon_0$  の和で表現する  $\theta$  法が提案されている。

$$\epsilon = \epsilon_0 + A[1 - \exp(1 - \alpha t)] + B[\exp(\alpha t) - 1] \quad (2)$$

$A, B$ : 加工硬化と組織弱化に関するパラメータ  
 $\alpha$ : 変形の素過程に関する速度定数

最近では、通常の意味での定常クリープを含め、ひずみ速度のひずみ依存性に注目して簡便にクリープ曲線全体を記述する試みも行われている<sup>(9)</sup>。

次節の余寿命評価において、寿命末期を検出するクラックなどではなく、変形初期からの組織変化を非破壊的に評価することができれば、非定常クリープ挙動をよく理解することができるかと期待されている。

## (3) 余寿命評価

高温機器の材料は、経年使用中に、クリープポイドの発生や微小き裂の発生、組織変化などを起こす。これらの材料データは、NIMS(物質・材料研究機構)で系統的に実験・整備されており、国際的にも信頼性のあるクリープデータシートとして発行されている<sup>(10)</sup>。

また、これら材料劣化を観察・評価することにより経年劣化や余寿命の評価を行なうことが、実プラントで行われている<sup>(11)</sup>。余寿命評価は、実機材から切り出したサンプリング

材を用いる破壊試験法と、非破壊的にクリープボイドやき裂の発見、組織変化などを検出する非破壊検査法とを併用して行う。非破壊試験で検出する指標は必ずしも損傷量0%から100%にわたって変化するわけではない。寿命評価にあたっては、これらの指標で寿命のどの範囲が検出可能か、対象材質の特徴を考慮して、適切な手法を選定、併用する必要がある。一方、サンプリング後も部材の使用が継続できるミニチュアサンプリング法が開発、実用化されてきている。

#### (4) クリープ疲労

高温応力負荷中に、振動などによる高サイクル疲労、あるいはシステム起動停止などによる低サイクル疲労が重畳することが問題になることがあり、この現象をクリープ疲労と呼ぶ<sup>(11)</sup>。通常、クリープ疲労損傷率  $F$  は、単純高温疲労損傷率  $m/m_f$  と単純クリープ損傷率  $t/t_c$  の線形和で近似する次の線形損傷則で評価する。

$$F = \frac{m}{m_f} + \frac{t}{t_c} \quad (3)$$

$F$ : 損傷率 ( $0 < D < 1$ )

$m$ : 使用回数  $m_f$ : 疲労破断回数

$t$ : 使用时间  $t_c$ : クリープ破断時間

特に、この線形損傷則が成り立たない場合は、危険側の設計評価を与えてしまうので大きな問題となる。SUS304鋼や2.25Cr1Mo鋼などでは線形損傷則は成立しないとされてきたが、これは見かけ上のことで、高温酸化の影響をなくした場合には線形損傷則が成り立つことが示されている。一方、線形損傷則から逸脱する現象も存在し、その実例として、最近示されたロケットエンジン用銅合金における極低サイクル大振幅クリープ疲労を挙げる<sup>(12)</sup>。

### 3. 超 塑 性

超塑性とは金属やセラミックスがある種の条件で非常に大きな引張伸びを示す現象を指し、この実用化は低コスト・省資源のニアネットシェイプ部材製造法として期待されている。なお一般的な超塑性(微細粒超塑性)のほかに、相変態を持つ材料や金属基複合材料に繰り返し温度サイクルを加えて変態ひずみや熱ひずみを発生させながら変形させるという内部応力超塑性も存在するが<sup>(13)</sup>、本稿ではこれ以上触れない。また、セラミックス超塑性についても触れる余裕がないことをお断りしておく。

#### (1) 超塑性変形機構

典型的な(微細粒)超塑性の特徴として、

- (a) 等軸微細粒組織の材料が高温低ひずみ速度で変形すると、
- (b) 変形応力に高いひずみ速度感受性を示し、
- (c) ネッキングなしに大きな引張伸びを示す(一般に数百%)ことが挙げられる。すでに佐久間の解説<sup>(5)</sup>の時点で、超塑性の主要な変形機構は粒界すべりであると認識されてきてい

る。多結晶体における粒界すべりは、通常のクリープ変形では早期破断をもたらすのに対し、超塑性では逆に大変形をもたらしている。すなわち、超塑性では粒界すべりに対する微視的な緩和プロセス(調整機構)が十分高速で働いており、この緩和プロセスが変形全体を律速していることになる。しかしながら詳細な緩和プロセスの理解は、今もって不十分なままである。

基本的な超塑性モデルは1970年代にはすでに提案されている。緩和プロセスを拡散機構とするモデルでは、より高温低速側で生じる拡散クリープとの違いを明確にする必要がある。拡散クリープでは粒が伸長して変形が進むのに対し、超塑性では結晶粒同士が互いに位置を交換するスイッチングがおき、大変形後も結晶粒が伸張しないというモデルが提唱されている。一方、緩和プロセスを転位機構とするモデルでは、より低温高速側で働く転位クリープと区別する必要がある。転位クリープでは結晶粒内に亜結晶粒組織が形成されるのに対し、超塑性では、転位は結晶粒内を伝播できず粒界近傍のマントルに留まるとするものと、転位は粒内に伝播するが微細な結晶粒内に亜結晶粒組織が形成されないとするものの、主に2つのモデルが提唱されている。なお、これらの粒界すべりはすべての粒界で生じるのではなく、数個のグループ単位ですべりを起こすという協調的粒界すべりを示す。

超塑性変形後に結晶粒内に転位を観察したという報告は多数あるが、それだけで超塑性粒界すべりを理解したことにはならず、大変形・メゾスコピックな現象に対し実験結果に基づいた詳細なモデル化が求められてきた。近年FIBの発達により微細で精度のよいけがき線を描くことが可能となり、粒界すべりの詳細な観察がされるようになってきた。その結果、従来推定されてきた結晶粒スイッチングなどのメカニズムが実際に観察されるようになってきた<sup>(14)</sup>。図2では、5083超塑性アルミニウム合金において、もともと粒A・Bが接して、C・Dが離れていたものが、変形後には粒A・Bが離れ、C・Dが接しかかっているのが観察できる。また、C・Dの間のけがき線格子の幾つかが消失している。しかし、試料表面の挙動は必ずしも内部の挙動を再現しているわ

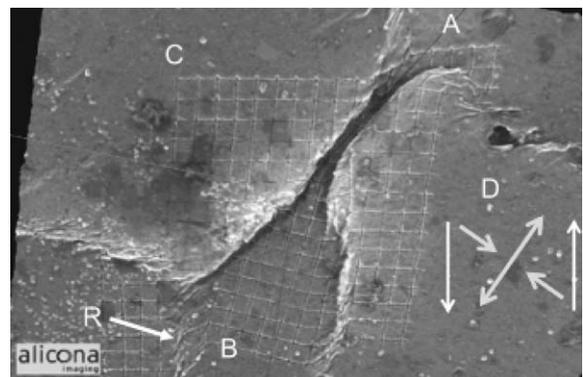


図2 FIBで試料表面に描かれたグリッド：拡散緩和によるとされる粒のスイッチングプロセスが観察できる<sup>(14)</sup>。

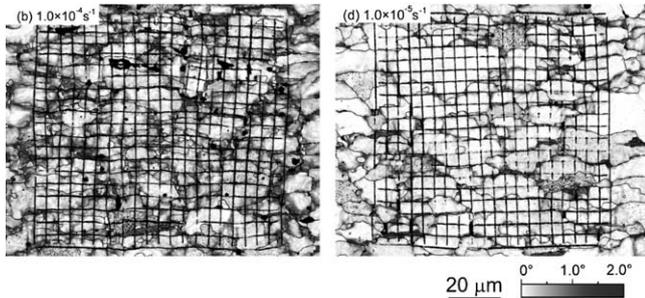


図3 EBSP/KAM マップ：ひずみ速度の遅い側(a)と早い側(b)で幾何学的必要転位の堆積の違いが観察できる<sup>(16)</sup>。

けではなく、観察されたけがき線の消失が拡散による物質移動を示している<sup>(14)</sup>のか、単に隣の粒が面外方向にせり上がってきただけ<sup>(15)</sup>なのか、議論に決着が付かない状態である。最近、鉛筆を束ねたような伸張粒組織材料をもちいて2次元的粒界すべりを現実の材料で実現させ、ひずみ速度領域に応じて各種の緩和プロセスが働く様子が観察されている(図3)<sup>(16)</sup>。

## (2) 超微細粒材料

超塑性は微細粒組織で出現するので、最初期の超塑性合金は、共晶・共析の等軸二相合金であった。その後、一般の合金を加工熱処理で微細粒化した材料が開発された。ここでは、ある程度の粗大析出物を析出させた状態で強圧延し、ひずみの蓄積を促進させ、再結晶の際に微細化させるという方法がとられている。また、急冷凝固やMAによる粉末を用いた粉末冶金法により超微細粒材料が創製され、 $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上の高速超塑性も示されている。

1990年代になって、種々の鋳造合金に対し強ひずみ加工(SPD, Severe Plastic Deformation)を適用し、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒(UFG, Ultra Fine Grain)材料が創製された<sup>(17)</sup>。これらの方法には、ECAP(Equal-Channel Angular-Pressing)法・HPT(High-Pressure Torsion)法・ARB(Accumulative Roll Bonding)法などが挙げられる。これらは皆、加工前後での素材形状に変化がないことが特徴で、バルク状態を保ったままで材料に巨大なひずみを付与することができる。SPDは各種アルミニウム合金やチタン合金ばかりでなく、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ などの金属間化合物にも適用され、それぞれの材料に応じた高速・低温超塑性が実現されたとともに、高強度・高延性というすばらしい力学特性も得られている。

UFG材料は、研究室レベルで小さな素材しか得られてきていなかったが、最近HPS(High-Pressure Sliding)法により板材が作製されるようになった<sup>(18)</sup>。今後大型素材が創製されるようになれば、UFG材料の実用化への検討も広がるのではないかと期待される。

## (3) 実用化

超塑性アルミニウム合金の本格的な実用化<sup>(19)</sup>は、1970年

前後の一連のSUPRAL合金の開発に始まった。この合金は、 $\text{Al}_3\text{Zr}$ のような微細整合粒子を析出させ、粒界のピン止め力を高めて静的再結晶を阻止し、高温変形中に亜結晶粒組織を大角粒化させて超塑性を発現させるという連続動的再結晶を利用している。SUPRAL合金は高級自動車や鉄道などの地上輸送機器に使われた。これと前後して、Zrを含まない通常の合金に対して、前述の粗大析出物を利用するなどの加工熱処理による結晶粒微細化が行われ、A2024合金やA7475合金などの高力アルミニウム合金の超塑性成形が、主に航空機産業で使用されるようになってきた。この結晶粒微細化は、もともとは7475合金の応力腐食割れ性改善のためになされてきたということである。さらに、非熱処理合金である超塑性5083合金は、航空機に加えて、自動車・建築などへも使われるようになってきた。航空機産業での使用には航空機メーカーの認定を得る必要があり、超塑性5083合金の一つであるALNOVI-1が2004年にAirbus社の認定を取得している。

代表的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V合金は、二相組織を利用して容易に微細化でき、古くより超塑性を示すことが知られてきた<sup>(20)</sup>。航空機では、アルミニウム合金より耐熱性が要求される部材で使用されるが、加工性が悪いため、従来は鋳造あるいは熱間成形素材からの切削加工されてきたスキナーリップ構造部材を、超塑性シート成形で一体成形する、必要ならば拡散接合を同時に行うSPF/DB法を適用して、重量とコストの削減を達成してきている。

より低温での超塑性発現を目指して、 $\beta$ -rich  $\alpha + \beta$ チタンSP-700合金(Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo, AMS 4899C)がJFEスチールで開発され、日本発の合金としてAMS(Aerospace Material Specifications)を取得し、航空宇宙産業で使われるようになってきている<sup>(21)</sup>。現在コスト削減のためFe濃度を下げたTIMETAL54M合金(Ti-5Al-4V-0.75Mo-0.5Fe)などが開発されている<sup>(22)</sup>。

## 4. おわりに

高温では材料の組織と力学応答が時々刻々変化していることが強く認識されるようになってきた。近年の力学挙動の評価技術や材料学的組織解析技術は飛躍的な発展を遂げており、これらの技術を駆使して高温における力学的挙動と組織変化の相互作用をより深く理解し、適切な余寿命評価に繋げることが行われてきている。

超塑性変形は、高温変形の一つのモードであるが、特にニアネットシェイプ成形に適した変形モードであり、航空宇宙分野を中心に部材成形への適用が図られてきている。その基本的変形機構がいよいよ解明されつつあるとともに、高温でのダイナミックな組織変化を利用して、高速・低温・高精度の高度超塑性成形の開発を進めて、産業界からの要求に応えていく必要がある。

## 文 献

- (1) 超塑性研究会, HP <http://superplasticity.jp/>.
- (2) Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, The Japan Inst. Metals, (2012).
- (3) Materials Science Forum, **838-839** (2016).
- (4) 丸山公一：まてりあ, **36** (1997), 877-880.
- (5) 佐久間健人：まてりあ, **36** (1997), 881-884.
- (6) 竹山雅夫：まてりあ, **56** (2017), 145-150.
- (7) 丸山公一, 中島英治：高温強度の材料科学, 内田老鶴圃, (1996).
- (8) H. J. Frost and M. F. Ashby: Deformation-Mechanism Maps, Pergamon Press, (1982), <http://engineering.dartmouth.edu/defmech/>.
- (9) H. Sato, K. Omote, A. Sato and K. Ueno: Key Eng. Mater., **592-593** (2014), 606-609.
- (10) NIMS：クリープデータシート (Creep and rupture data of heat resistant steels, Creep and rupture data of superalloys), Mat-Navi (<http://mits.nims.go.jp>).
- (11) 中代雅士, 河野 豊, 石井 順：IIC REVIEW, **40** (2008), 33-52.
- (12) M. Deguchi, H. Tobe and E. Sato: Int. J. Fatigue, **87** (2016), 351-358.
- (13) 北園幸一, 佐藤英一：まてりあ, **38** (1999), 429-435.
- (14) M. A. Rust and R. I. Todd: Acta Mater., **59** (2011), 5159-5172.
- (15) E. Alabort, P. Kontis, D. Barba, K. Dragnevski and R. C. Reed: Acta Mater., **105** (2016), 449-463.
- (16) 増田紘士, 谷口 聡, 佐藤英一, 杉野義都, 鶴飼重治：日本金属学会誌, **79** (2015), 287-294.
- (17) R. Valiev and I. P. Semenova: Mater. Sci. Forum, **838-839** (2016), 23-33.
- (18) A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53** (2008), 893-979.
- (19) A. J. Barnes, H. Raman, A. Lowerson and D. Edwards: Mater. Sci. Forum, **735** (2013), 361-371.
- (20) L. D. Hefti: Mater. Sci. Forum, **735** (2013), 338-346.
- (21) JFE 技報, No. 5 (2004), 63-64.
- (22) Y. Kosaka and P. Gudipati: Key Eng. Mater., **433** (2010), 311-317.



佐藤英一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1985年3月 東京大学大学院工学系研究科修士課程  
修了

1985年4月 宇宙科学研究所助手  
1994年10月 宇宙科学研究所助教授  
2006年10月 現職

専門分野：高温変形, 宇宙飛行体用構造材料  
◎結晶性材料の高温変形に関する基礎研究に加え, 宇宙飛行体(ロケット, 衛星など)で使われる材料の研究もっており, 特殊な極限環境における材料の力学特性と信頼性向上に取り組んでいる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# ポーラス材料研究の進歩と展望

中 嶋 英 雄\*

## 1. はじめに

発泡金属，スポンジ状金属，セル構造体，一方向に気孔を有するロータス金属，焼結金属などの多数の孔をもつポーラス（多孔質）金属は軽量構造材料や優れた吸音性，衝撃吸収性，濾過性などの機能材料として注目されている．また，金属のみならずセラミックス，半導体，高分子材料などのポーラス材料もユニークな機能を示す材料としてさまざまな分野で関心がもたれており，一部は実用材料に供されている．ところで，従来の新材料の多くは合金元素の添加（合金化），熱処理，塑性加工，粉末焼結などの手法を駆使することによって新たな機能性を創出してきた．また，材料の完全度を高めるために空隙の少ない高密度化が図られてきた．これに対しポーラス材料は合金化，熱処理，塑性加工，粉末焼結などの手法を使わず，むしろ材料内の欠陥や空隙などを有効に利用し，その形態を制御して新材料を創製しようとするものである．また，ポーラス材料は材料の高密度化ではなく低密度化を積極的に図ったもので，従来の新材料の創出手法からすれば異端的な発想に基づいた材料手法である．つまり，材料内に空隙という「無の空間」を作ることによって新しい機能を発現させようとするものである．

今から12年前にアジアで初めて京都においてポーラス金属および発泡金属に関する国際会議（Metfoam2005）が日本金属学会主催で開催された（JIMIC-4）．それ以降，我が国のポーラス金属の系統的な研究は発泡アルミニウムやロータス金属に関して精力的に行われてきた．また，特筆すべきは新たにナノポーラス材料の研究が芽生え活発に行われるようになってきたことである．ポーラス材料は新しい領域の学問であり，また材料学としての体系が完全に構築されたとは言い

難い．ポーラス材料の書としてはL. J. GibsonとM. F. Ashby著のCellular Solids（Pergamon Press）<sup>(1)</sup>を始めとして数種の著書がある．過去10年間では文献（2）～（5）の著書が出版されており，国際会議（Metfoam, Cellmat）論文集もupdateの研究を知る上で役に立つ．本稿では過去10年間，国内で活発に行われてきた研究の概略を紹介する．前半では発泡金属，セル構造体，ロータス金属などのマクロポーラス金属の作製，物性などの研究を紹介し，後半ではナノポーラス材料の研究の現状を解説する．最後にこれらの分野における展望を述べる．

## 2. マクロポーラス金属

気孔径が数10  $\mu\text{m}$  から数mmに及ぶ大きな気孔を有するものをマクロポーラス金属と呼ぶことにする．気孔が等方的な，球状あるいは多面体状の形状をもつ等方性ポーラス金属と気孔が一方向に伸びた異方的な円柱状の形状を有する異方性ポーラス金属とに区別することができる．

### （1）等方性ポーラス金属

#### （a）摩擦攪拌法を用いた発泡アルミニウム合金の作製と圧縮特性

半谷らは2枚のアルミニウム合金（サイズ80×120×3mm<sup>t</sup>）の間に発泡剤TiH<sub>2</sub>（1mass%）および粘性調整剤Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（3mass%）を挿入させアルミニウム合金板の片面を摩擦攪拌接合機を用いて高速度鋼ツールを1400～3000rpmに回転させながら摩擦熱を生じさせて両面を接合させた後，973～1048Kで10min加熱し水素化物を分解し発泡させた<sup>(6)</sup>．気孔はクローズド（閉口）気孔で気孔率は80%程度，気孔サイズは2～5mm程度の発泡アルミニウム合金を作製した．圧

\* 公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター；所長（〒914-0192 敦賀市長谷64-52-1）  
Development of Research of Porous Materials for Recent 10 Years and Its Prospect; Hideo Nakajima (The Wakasa Wan Energy Research Center, Tsuruga)  
Keywords: porous materials, foam metals, cellular materials, solidification, structural materials, functional materials  
2016年3月16日受理[doi:10.2320/materia.56.166]

縮試験で発泡金属に特有の応力-ひずみ曲線に大きなプラト一領域のあることを確認した。

#### (b) 発泡アルミニウムの作製

溶融アルミニウムに1.5%のCaを添加し均一化攪拌しアルミニウムの粘性を高めた後、 $TiH_2$ を1.6%加えるとそれが水素に解離して水素バブルを形成し凝固させて発泡アルミニウムを作製することができる。気孔サイズは4~5 mm程度、気孔率は90~93%程度である。この製法はアルポラス法として広く知られている<sup>(7)</sup>が、門井らは増粘剤にCaとAl粉末を用い添加量、攪拌時間を変化させ増粘の影響を系統的に調べている<sup>(8)</sup>。(神鋼鋼線工業株式会社で開発されたアルポラス(商標)は、多数の欧米の研究者に発泡金属のモデル試料として長い間使われてきた。その功績は大きい。)

#### (c) 燃焼合成を利用した発泡金属間化合物の作製

小橋らはTiと $B_4C$ とが激しい発熱反応を起こすことを利用して粉末TiとAlを合金化させる方法を開発した<sup>(9)</sup>。粉末Al, Ti,  $B_4C$ を混ぜ合わせ高圧の冷間あるいは熱間押出しによりシリンダー状の緻密粉体を成形する。それをアルゴン雰囲気中で高周波加熱すると $3Ti + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + TiC + 761 \text{ kJ/mol}$ の発熱が起こり、それによって $3Al + Ti \rightarrow Al_3Ti + 146 \text{ kJ/mol}$ の反応が10 s程度起こり最高温度は $Al_3Ti$ の融点1613 Kに達し $Al_3Ti$ と気孔が形成される。出発材料に含まれた水分が分解して水素の気孔が生成される。気孔率は40~80%、気孔サイズは1~5 mmである。瞬時の発熱によって作製されるメリットがあるが、気孔の均一性は今後の課題である。

#### (d) 繰返し重ね接合圧延による発泡アルミニウムの作製

表面処理したアルミニウム板上に $TiH_2$ 粉末を付着させそれらを積層し圧下率約50%で圧延すると同時に接合する。長さが2倍になった板を半分に切断し、最初と同様の表面処理を施した後、再び圧延接合する。このサイクルを繰り返すことにより発泡剤粒子( $TiH_2$ )がアルミニウム中に細かな層状に積層される。これを発泡温度843~923 Kにおいて60 s加熱すると発泡アルミニウムが生成される。気孔率は最大50%、気孔サイズは1~3 mm程度である<sup>(10)</sup>。

#### (e) 発泡金属の応用開発

発泡アルミニウム(アルポラス)は優れた吸音性を示すことから阪神高速道路の防音壁に実用化されている。また、発泡金属の機械的性質のうち応用を見越して圧縮試験が多くのグループにより行われてきた。発泡金属を用いた自動車などの衝撃吸収材などの応用開発研究もなされた。その結果、発泡アルミニウム合金を用いた衝撃吸収材がフェラーリやベンツ製の自動車のクラッシュボックスとして搭載されているが、残念ながら我が国の国産車には使用されていない。また、発泡金属をノンポーラス金属のケースに包み込んだサンドイッチパネルがドイツのクレーン等で使用されている。北蘭らは発泡アルミニウムを用いた惑星探査機の着陸用脚への応用研究を行っている。米国防務研究所では発泡金属の応用研究を行っており、発泡金属とセラミックス、ラバーなどを多層にしたポーラスサンドイッチパネルを用いた防弾用の軽量化装

甲板に有用であると報告している<sup>(11)</sup>。

#### (2) 異方性ポーラス金属

##### (a) 融点におけるガスの溶解度差を利用したロータス金属の作製、物性および応用

ロータス金属は溶融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子が気孔を形成することを利用して作製される。中嶋らがこの分野の精力的な研究開発を行っている<sup>(12)(13)</sup>。この10年間では窒素ガスを用いた強力なロータス鉄および鉄鋼の作製、水素ガスを用いたロータスマグネシウム、アルミニウム、シリコン、鉄、コバルト、ニッケル、銅の作製、酸素ガスを用いたロータス銀の作製などを行っている。溶解凝固法としては、彼らは鋳型鋳造法、チョクラルスキー法、連続帯溶融法および連続鋳造法を開発した。実用量産化のためには均一な気孔サイズや気孔率を有する大きなロータス金属を作製しなければならない。そのために連続鋳造法が考案された。既存のノンポーラス金属作製のための連続鋳造法では、凝固収縮により凝固させたインゴットを鋳型内を円滑に移動させることができるが、ロータス金属の場合には気孔の形成による大きな体積膨張が起こり、凝固させたインゴットを鋳型内に移動させることは困難であると予想された。しかしながら気孔形成による体積膨張を流動性ある溶湯の方に導くことによりこの問題を解決しロータス金属の作製が可能な連続鋳造法を開発した。凝固速度の増加と共にロータス金属の気孔径が減少することを見出し、これは凝固速度の増加に伴う過冷却により気孔の核生成サイトが増加するためであると考えられる。また、同グループは高圧の水素ガスを用いずに溶融金属にガス化合物(ガス元素と金属元素より構成される化合物)を添加するロータス金属の新規な製法「ガス化合物熱分解法」を開発した。0.1 MPaのアルゴンガス雰囲気下で水素ガスを用いずに $TiH_2$ ペレットを溶融金属に添加して一方向凝固させることによってロータス金属が作製される簡便な製法を開発した。

これらのロータス金属の機械的特性が詳細に調べられている。一方向気孔の方向に依存した強度の異方性が顕著である。気孔に平行な方向における機械的強度(引張、圧縮、疲労、曲げ強度)は垂直な方向の強度よりも大きい。平行方向の比強度(単位体積当たりの強度)は気孔率の大小に関わらず一定である。一方、気孔に垂直方向では荷重負荷時に気孔の周りに応力集中が発生し強度は低下することが明らかにされた。また、高速圧縮試験を行い、ロータス金属は衝撃吸収能が極めて高いことを見出している。ロータス金属はオープン気孔(開口気孔)内で音波エネルギーの吸収性が高いため吸音材として有用であること、弾性率や内部摩擦、熱伝導度、電気伝導度、磁化率に気孔の方向に起因した大きな異方性があることを見出した。気孔方向の熱伝導度や電気伝導度は気孔に垂直方向のそれらよりも大きい。これは気孔の垂直方向ではフォノンや伝導電子が気孔に散乱されやすいためであると結論付けている。さらにECAE(Equal-Channel Angular

Extrusion Process)加工をロータス金属に施すと塑性押出加工によって気孔を消滅させずに結晶粒を微細化することができるので、ロータス金属の強化法として有望である。また、レーザーによるロータス金属の溶接法の開発やロータス金属の腐食挙動の研究も行われた。ロータス金属はヒートシンク、航空機用エンジン部材、工作機械部材、ゴルフパター、人工歯根などの応用開発が行われてきた。その中でもヒートシンクの実用化が近づいている。ロータス銅の貫通気孔に冷媒を流すヒートシンクは従来の溝型ヒートシンクよりも数倍の高い冷却能を有する。自動車のパワーモジュールの冷却やスーパーコンピューターのヒートシンクへの応用実用化が進められている<sup>(14)</sup>。

#### (b) 液相へのパイプ浸漬によるロータス金属の作製

ロータス金属の産業応用のためには安価で簡易な生産技術が必要であるという動機から鈴木らはパイプ浸漬法を提案した<sup>(15)</sup>。炉内で加熱保持した坩堝中の溶湯に下部を閉じた金属パイプ束を浸漬し、そのまま凝固させて方向性気孔を有するロータス金属を作製した。パイプには溶湯の温度より融点が高い金属を選ぶ必要がある。Al-13 mass% Si 合金溶湯に純アルミニウム A1050パイプ37本を浸漬させて凝固させた結果、気孔率39%、気孔径3 mm 直線貫通気孔を持つロータスアルミニウムを作製できた。気孔径はパイプの内径で決まり、気孔率はパイプ数で決まる。本製法では1 mm 以下の細孔を有するロータス金属を作製することが容易ではない。

#### (c) 冷間押出とリーチングによるロータス銅の作製

宇都宮らは冷温間塑性加工による固相接合を用い比強度の高いロータス金属の作製法を開発した<sup>(16)</sup>。一端を閉じた長さ40 mm のφ10.8 mm × 0.9 mm<sup>t</sup>の無酸素銅管の中にφ7 mm × 0.5 mm<sup>t</sup>、φ4 mm × 0.5 mm<sup>t</sup>の銅管を同心円状に配置した三重管を構成した。管と管の間の空隙および中心の管の内側にφ0.9 mm の銅線およびφ0.9 mm アルミニウム線を幾何学的に密に配置し押出素材とした。この試料をダイス角60°のダイを用いて押出し速度0.05 mm/s、みかけの押出し比4.7で外径が5 mm になるよう冷間で押出しを行った。その後、試料を軸方向に7 mm の試料に切断して、常温の20%NaOH 溶液に1日間浸漬してリーチングを行うとAlが溶けて気孔率20~30%のロータス銅を作製することができる。量産化にはリーチングの高速化が課題である。

以上のように、過去10年間、国内外を問わず物性研究よりも作製法の開発研究がより活発に行われてきた。新しいポーラス材料の作製こそがブレイクスルーをもたらすとの期待からであろう。

### 3. ナノポーラス金属

気孔径が数10 nm から数100 nm に及ぶ小さな気孔をもつ金属はナノポーラス金属と呼ばれている。

#### (1) 脱合金化法

脱合金化法とは合金  $A_xB_{1-x}$  から片方の成分 B をある方法

で取り除き合金でなくすることで、残った成分 A がナノポーラス構造を形成するという手法である。B を取り除く手法として通常は適切な酸による溶解が用いられる。袴田らは出発合金として Pd-Co および Pd-Ni を用いた<sup>(17)</sup>。Pd の標準電極電位は Co, Ni のそれに比べて十分高い。従って、どちらの出発合金からも脱合金化によりナノポーラス Pd が形成されると予想された。しかしながら、結果は大きく異なり、硫酸中や硝酸中での電位印加による脱合金化を試した結果、Pd-Co が出発合金の場合は電位印加と共に大きな電流が流れ気孔径約20 nm のナノポーラス構造が形成された。しかし、Pd-Ni では電解時にほとんど電流が流れず、ナノポーラスにもならなかった。この結果から、ナノポーラス構造の形成にはペア原子が溶解しやすいことだけではなく、残存元素原子が固体/電解液界面で容易に拡散・集積し、絶えずペア元素が電解液に露出される必要があることを示した。

谷本らはナノポーラス金属の機械的性質と電気特性を<sup>(18)</sup>、藤田らは触媒、光学特性<sup>(19)</sup>を詳細に調べている。

#### (2) 陽極酸化によるナノチューブの作製

土谷らは水溶液中での陽極酸化によるポーラス酸化層の作製を行った<sup>(20)</sup>。フッ化水素を含まない硫酸水溶液中でチタンを陽極酸化すると、 $Ti+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4e^-$  に示すチタンの酸化反応が起こり酸化チタン層が形成される。電解質溶液中にフッ化水素が含まれる場合、チタンの酸化反応と共に  $TiO_2+6HF \rightarrow [TiF_6]^{2-}+2H_2O+2H^+$  で示される酸化チタンの溶解反応が起こり陽極酸化時間が経過すると共に、平らな酸化チタン層の下で酸化チタンの溶解によって酸化チタン層中に細孔が形成され、その細孔の形成および成長により表面積が増加する。ある程度、細孔の成長が進行すると隣り合う細孔同士がドメインを共有するようになりその細孔はそれ以上横方向に成長することができなくなりすべての細孔がチタン基板方向にのみ成長し酸化チタンナノチューブが規則的に配列する。チタン以外にも Zr, Hf, Nb, Ta, W, Al などで陽極酸化法によってナノチューブを作製することができる。

#### (3) 酸化反応を利用した酸化層中空ナノ粒子の作製

仲村らは金属ナノ粒子の酸化による中空構造化の研究を行った<sup>(21)</sup>。基板に10~40 nm サイズの銅ナノ粒子を蒸着させ373 K で0.6~3.6 ks 酸化させた。酸化前後の銅ナノ粒子の変化を電顕観察して酸化による中空化を見出した。中空化機構は次のように考えられた。いま内部コアが銅でそれを覆うように酸化層が形成された場合、銅イオンが中心部から酸化層の外方へ拡散し、内方へ酸素イオンが拡散する。銅イオンはイオンサイズの大きな酸素イオンよりも速く拡散し、両種の原子は空孔機構で拡散する。銅イオンの外方への拡散によって酸化が進行すると酸化層の成長に伴いコアの銅側により多くの原子空孔が流入しこれらが集積してカーケンドールポイドが形成される。粒子を構成するすべての銅原子が酸化層の形成に費やされると原子空孔の集合体の癒着が起こり内部

孔を有する中空構造体が形成される。同様の傾向は鉄、ニッケル、アルミニウムで観察されるが、鉛では中空化が認められなかった。これは酸素より大きな原子半径を有する鉛原子の拡散が酸素の拡散より遅いためである。

ナノポーラス金属の研究は、そのほとんどが製法開発の段階である。今後、ナノスケールでの気孔による新規物性の探索研究が望まれる。

#### 4. ポーラス材料の研究の展望

これまでの多数のポーラス材料の研究は純金属をはじめ純物質を対象としてきた。気孔の生成や形態制御に注力してきたためである。しかしながら、今後は合金化(複合材料化)したポーラス材料研究を推進することが期待される。ポーラス合金によってポーラス化機能だけではなく合金化による複合機能をも発現させることによって機能性材料としてのポーラス材料の応用範囲が広がっていくであろう。これまでマクロポーラス、ナノポーラス材料の研究が別々に行われてきたが、両領域の中間のメソポーラス材料の研究を行うことによって新しい材料機能や応用が見出される可能性が強い。ポーラス材料のうちでポーラスセラミックスやポーラスポリマーはその多くが既に実用化されている。そのうち、ポーラスポリマーはドラッグデリバリーシステムで実用化されている。体内のがん細胞をピンポイントで死滅させるのに役立っている。それに比べてポーラス金属は放熱や衝撃吸収材への応用がなされようとしている段階で未開拓分野が多い。今後の実用材料へのさまざまな展開が大いに期待されている。

#### 文 献

- (1) L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids, Pergamon Press, (1988).
- (2) L. J. Gibson, M. F. Ashby and B. A. Harley: Cellular Materials in Nature and Medicine, Cambridge University Press, (2010).
- (3) H. Nakajima: Porous Metals with Directional Pores, Springer,

(2013).

- (4) N. Dukhan: Metal Foams: Fundamentals and Applications, DEStech Publications, Inc., (2013).
- (5) 中嶋英雄: ポーラス材料学, 内田老鶴圃, (2016).
- (6) Y. Hangai, T. Utsunomiya and M. Hasegawa: J. Mater. Proc. Tech., **210**(2010), 288–292.
- (7) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: Metal Foams and Porous Metal Structures, ed. By J. Banhart, M. F. Ashby and N. A. Flick, MIT Verlag, (1999), 125–132.
- (8) 門井浩太, N. Babcsan, 中江秀雄: 日本金属学会誌, **72** (2008), 73–79.
- (9) N. Inoguchi, M. Kobashi and N. Kanetake: Mater. Trans., **50** (2009), 2609–2614.
- (10) 北園幸一: 塑性と加工, **52**(2011), 217–221.
- (11) B. A. Gama, T. A. Bogetti, B. K. Fink, C. J. Yu, T. D. Claar, H. H. Eifert and J. W. Gillespie, Jr.: Comp. Struct., **52**(2001), 381–395.
- (12) H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., **52**(2017), 1091–1173.
- (13) H. Nakajima: Proc. Japan Acad. B, **86**(2010), 884–899.
- (14) H. Chiba, T. Ogushi and H. Nakajima: Proc. ASME/JSME 2011, 8<sup>th</sup> Thermal Eng. Joint Conf. (AJTEC2011), (2011), 1–9.
- (15) 鈴木進補, 市川淳一, 林田達郎, 菅沼光太郎: 素形材, **56** (2015), 35–40.
- (16) H. Utsunomiya, H. Koh, J. Miyamoto and T. Sakai: Adv. Eng. Mater., **10**(2008), 826–829.
- (17) M. Hakamada and M. Mabuchi: Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **38**(2013), 262–285.
- (18) 谷本久典: 金属, **80**(2010), 732–737.
- (19) 藤田武志, 陳明偉: 金属, **80**(2010), 738–742.
- (20) L. V. Taveria, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick and P. Schmuki: J. Electrochem. Soc., **152**(2005), B405.
- (21) R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee and H. Mori: J. Appl. Phys., **101**(2007), 074303.



中嶋英雄

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1977年9月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
 1977年10月 米国レンスレー工科大学博士研究員  
 1980年7月 東北大学金属材料研究所・助手, その後  
 助教授, 岩手大学工学部教授を経て  
 1996年10月 大阪大学産業科学研究所・教授  
 2012年4月 (公財)若狭湾エネルギー研究センター・  
 所長(現在に至る)

専門分野: ポーラス材料学, 拡散  
 ◎ロータス型ポーラス金属の製法開発, 物性研究, 応  
 用開発に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 高温融体物性研究の推移と展望

佐藤 讓\*

## 1. はじめに

高温融体は高温で液体状態にあるものを指し、金属や塩、酸化物であるスラグやガラス(珪酸塩が主成分であることが多く、イオン性なので広義には塩と見なされる)等が高温で熔融したものである。これらは日常生活では殆ど目にすることはないが、大部分の金属は製造時において液体状態を経由し、その際にはスラグが大きな役割を果たす。熔融した塩はアルミニウム製錬において大規模に用いられており、身の回りに溢れるガラス製品も殆どが熔融状態で製造される。

この様に高温融体は工業プロセスにおいて大規模に取り扱われるために、化学的性質と共に熔融温度、密度、粘度、表面張力、濡れ・接触角、比熱、熱伝導率、混合熱、音速、拡散係数、放射率、導電率、蒸気圧等の物性値に関する情報が不可欠となる。工業プロセスの現場では、これらの諸物性値が必ずしも明らかでなくとも経験的知見に基づいて操業されることも多いが、新たなプロセスの開発やシミュレーション等において精緻な物性値が求められる様になり、これに応える物性値の取得および推算が課題となっている。

## 2. 高温融体物性の研究の推移

日本における高温融体物性の研究は、高度成長期の鉄鋼業や非鉄製錬業、アルミニウム製錬業やガラス製造業等の高温プロセスを用いる産業の飛躍的発展に伴って1960年頃から大学や企業において盛んに行われる様になった。いわゆるオイルショックを経て日本のアルミニウム製錬業はほぼ消滅し熔融塩関係の研究は下火となったが、それとは別に多くの企業が基礎研究所を設置して様々な先端的基礎研究に力を入れた。しかし、バブル経済の終焉と共に企業の基礎研究所の閉鎖が相次ぎ、融体物性の研究も下火となっていった。

事情は大学も似通っている。成果主義が標榜され、短期間で多くの成果が要求される様になった。運営費交付金(校費)

による研究費は減少を続け、予算の多くを科研費等の競争的資金、企業との共同研究を含む短期のプロジェクト研究に頼る様になり、地道な基礎研究は難しくなった。科研費は1970年代から1990年代にかけて急増したが最近では頭打ちである。加えて近年は若い研究人材の流動化と非正規雇用化が進み、時間と手間と費用の掛かる高温融体物性の様な基礎研究はさらに敬遠される方向になってきた。

この様に従来からの融体物性の研究は下火になりつつあったが、粘り強く継続する研究者は残り、さらに新しい芽吹きもある。本邦で半導体産業が隆盛だった1980年代後半、半導体結晶の育成に関して熔融シリコンの諸物性値を取得しようとする動きがあり、日本電気等の民間企業も独自に取り組んだが、新技術事業団による木村融液動態プロジェクト<sup>(1)</sup>、NEDOによる大阪大学の野城らを中心とした北海道上砂川における(株)地下無重力実験センター(JAMIC)の落下塔施設を利用した微小重力実験を主とする浮遊法による物性値取得のプロジェクト<sup>(2)</sup>等が行われた。これらは高温融体物性研究の重要性を認識させ、現在の日本における融体物性研究の礎の一つになった。また、後者による浮遊法を用いた本格的な物性値取得の研究はここに端緒を開かれたと考えられる。

## 3. 高温融体の物性値測定と基本的事項

高温融体と言っても、熔融金属と熔融塩やスラグでは化学的・物理的性質が大きく異なるためにそれぞれに最適な測定法を選択する必要がある。測定法の原理や装置は成書<sup>(3)-(5)</sup>を参考にされたい。近年は電子制御の発達によって実現した新しい測定法が開発されつつあるが普遍的な測定原理に則った従来からの伝統的な手法も、計測の自動化や省力化、精密化によって更なる進展が望まれる。

測定に際し、珪酸塩を代表とする酸化物は空气中で化学的に安定なものが多いが、殆どの熔融金属や熔融塩は酸素や水分と反応し易いために雰囲気制御には特に注意が必要であ

\* 東北大学工学研究科；特任教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

Outlook of the Studies on High Temperature Melt Properties; Yuzuru Sato (School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *high temperature, molten state, physical properties, thermal properties, density, viscosity, surface tension, levitation method*

2016年12月5日受理[doi:10.2320/materia.56.170]

る。また何れも高温になるほど容器との化学反応や物理的(状態図的)共融反応が起こり易くなり、試料の化学的組成が変化したり最悪の場合は装置の破損に繋がったりする。そこで多くの場合、容器や装置の材質選定は、試料の物理化学的特性の熟慮に基づき、測定に当たって最重要な項目となる。融体物性は温度依存性の情報も重要であり、さらに測定に際して融体内に対流が発生して測定の障害となることも多いために、加熱用の炉には温度の均一性が求められる。これも高温になるほど難しくなるので装置の設計・製作に当たり特に留意すべき点となる。

#### 4. 密度

密度は総ての物質に共通な最も基本的かつ重要な物性値であり、工業的にも必須であるが精密な決定は必ずしも容易ではない。測定法としてはアルキメデス法が様々な融体に適用可能で、二球法を用いれば確度も高く最も基本的な方法であるが、密閉することが困難で雰囲気制御が難しい問題点がある。主としてスラグや熔融塩に適用されている。筆者らは天秤も含めた完全密閉型で雰囲気制御可能な装置<sup>(6)</sup>を開発して高融点のアルカリ土類弗化物等の熔融塩に適用した。比較的融点の塩化物系熔融塩等に対しては密閉型のモノメータ法<sup>(7)</sup>を開発して900°C程度までの測定を行った。

雰囲気制御の必要な金属融体に関しては基板上的液滴の体積および形状を炉外からの目視(撮像)によって求める静滴法<sup>(8)</sup>やその改良型である大滴法が多く用いられている。測定法には他にピクノメータ法<sup>(9)</sup>やフロート法<sup>(10)</sup>、主に表面張力測定に用いられる最大泡圧法も適用できる。最近機器の開発によって、浮遊法が密度測定に適用される様になってきた<sup>(11)</sup>。浮遊法に関しては後述する。

密度は計測可能な量でありそれ自体実用的にも重要であるが、融体の構造や相互作用を検討する際には誘導量であるモル体積が有効である。同族の純物質ではモル体積およびモル質量は一般に構成種の原子番号が大きくなるほど増加するが、それらの比である密度はアルカリハライドの様な単純な物質の間でさえ必ずしも単調に増加するとは限らない<sup>(12)</sup>。

殆どの物性値と同様に密度もまた、混合系においては組成依存性が問題となる。混合系におけるモル体積は成分間相互作用を表す指標となり、成分間に特別な相互作用がなければほぼ加成則を満足し組成依存性の第一近似となる。密度の組成依存性はモル体積を逆算することにより得られる。只、密度自体に加成則を適用する様な不適切な論文も散見されるので注意が必要である。

一般に成分間に凝集力が働く系ではモル体積は負に偏倚し、反発力が働く系では正に偏倚する傾向が見られる。合金系においては、前者は状態図的に安定な高融点化合物の存在する様な系、後者は二相分離傾向のある様な系が相当するので大まかに推定する際の指標として有効である。多価イオンを含む混合熔融塩系では殆どの場合に多価カチオンにアニオンが配位した錯イオンが形成されてモル体積が加成則を満足しないことが多い。この場合、実質電荷の減少(凝集力低下)

によりモル体積は正に偏倚する傾向がある。この様な錯イオンは、例えば希土類塩化物とアルカリ塩化物の混合塩では成分のアルカリ金属の原子番号の増加に伴って安定化する<sup>(13)</sup>。

#### 5. 粘度

粘度は流体の基本的物性値であるが他の物性値とは異なり、物質による違いが数桁以上にも及ぶ大きな差が存在する。熔融金属の粘度は図1<sup>(14)</sup>に示す様に概ね10 mPa·s以下であり工業プロセスにおいて流動性が問題になることは少ないが鑄造等においては非常に重要な情報となる。一方、珪酸塩融体や一部の熔融塩(BeF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, 磷酸塩等)はいわゆる網目状構造を有し、高い粘度を示す。特にSiO<sub>2</sub>を多く含む珪酸塩系は非常に高粘度となる。ガラスでは高粘度のものが使われるが、スラグ用には高粘度は好まれずCaOの添加等、組成制御によって適当な値まで低下させる。珪酸塩系では組成によって網目構造が大きく変化し、粘度はそれを反映するため古くから構造の指標として重用されてきた。

粘度の範囲はこの様に極めて広いので、測定法<sup>(15)</sup>も必然的に異なる原理のものが使い分けられる。最も古典的な細管法は簡便かつ高精度で信頼性が高く、低~中粘度の広い範囲をカバーするが主に室温用である。高温融体への適用も試みられてきたが熔融塩以外では難しい。筆者らは密封型の石英製細管粘度計<sup>(16)</sup>を開発し、900°C程度までの温度で雰囲気敏感あるいは蒸気圧の高い熔融塩の系統的な測定を行った。

高温融体に適用される粘度測定法は、熔融金属等の低粘度側では回転振動法<sup>(14)(17)</sup>、スラグ等の高粘度側では回転法<sup>(18)</sup>が代表である。一般的に前者は気体の粘度にも対応する極低粘度から20 mPa·s程度まで、後者は100 mPa·s以上の粘度範囲に有効であり、中間域の測定はこれらの方法では難しい。回転振動法は単純形状の円筒型容器が使えるため、その材質を適当に選択すれば適用できる融体の範囲は広く、殆どの熔融金属に最適であり低粘度の熔融塩にも適する。筆者らは各種熔融金属および合金系の粘度を1600°Cま

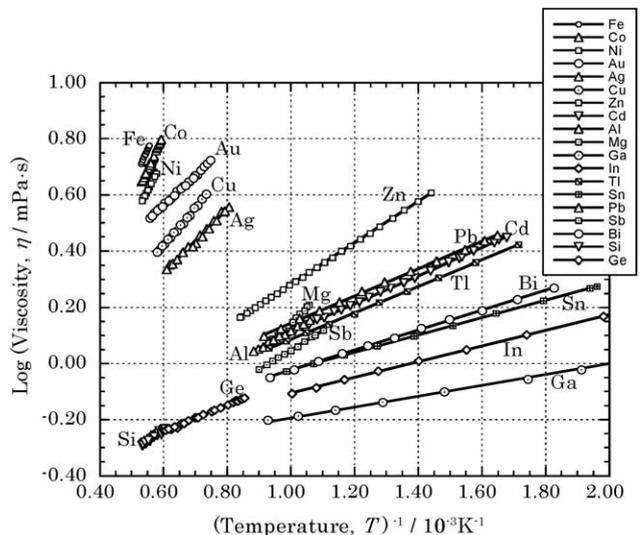


図1 各種純金属の粘度。

での温度で測定し系統的な値を得ている<sup>(14)</sup>。近年は高温の熔融金属に関する粘度測定は少ないが、新しいものとして石川らの静電浮遊法による超高融点金属の測定<sup>(19)</sup>がある。

熔融金属の粘度を理論的に予測する試みも多数あるが筆者の知る限り多くの金属・合金系に一般的に適用できるものは殆どない。新規な合金系の粘度を知りたい場合、実測が最適ではあるが大まかな傾向は状態図からも推定できる。粘度の組成依存性はモル体積と同様に成分間の相互作用に関係し、一般的には安定な化合物を形成する系では粘度は混合によって増加し、共晶系では低下する傾向がある。複雑多元系であるNi基超合金について、別に測定したNi系二元合金の粘度を用いて、粘度の対数に加成則を適用することによりNi基超合金の実測値とかなり良い一致が得られている<sup>(20)</sup>。

回転法は内円筒を、試料融体を収容する同心の外るつぼ内に沈め、内円筒あるいは外るつぼを回転させる。内円筒と外るつぼ間の融体には速度勾配が生じ、融体の粘度によって回転に対する抵抗が生じるのでそのトルクを内円筒で計測する。回転法は動力を用いて回転させるため $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の高粘度まで適用できる。

外るつぼを回転させて、内円筒はトルクの計測にのみ用いる外るつぼ回転法<sup>(21)(22)</sup>の方がより高精度かつ低粘度域までの測定が可能であるが市販装置は殆どない。内筒回転法は回転とトルク計測を行う装置が市販されており、高温用の外るつぼと内円筒を用意すれば高温にも容易に適用できるため広く用いられているが、動力伝達とトルクの測定を内円筒のみで担うために機械的なロスが生じ粘度の測定下限は高くなる。市販装置が入手できるため、これを熔融金属の粘度測定に試みた例もあるが、本質的に誤った使用方法である。尚、内筒回転法では外るつぼを用いず半無限大の液体に回転円筒を直接浸漬することも可能であり、ガラスの熔融池等の工業プロセス融体に直接適用することができる。

## 6. 表面張力

表面張力は熱力学的に表面自由エネルギー変化と定義され、純物質では融体の凝集力を表す。表面張力は一般に温度に対して直線的に減少し、表面張力がゼロになる温度は臨界温度に相当する。これは低沸点液体で観察される。表面張力は融体の凝縮力を反映する熱力学量であるため、例えば単純な典型的熔融塩とされるアルカリハライドではイオン半径の減少と共に増加すると予想されるが、リチウム塩においては逆に低下する<sup>(23)</sup>等、クーロン力によるイオン間相互作用が強すぎるとイオンの分極や錯イオンの生成等の緩和現象によって凝集力が低下することが見出されている。測定法としては、毛管上昇法<sup>(23)</sup>、最大泡圧法<sup>(24)</sup>、輪環引き揚げ法<sup>(25)</sup>、静滴法・大滴法<sup>(26)</sup>、浮遊液滴法等がある。前三者はスラグや熔融塩、後二者は熔融金属に用いられることが多い。

混合系では表面活性種の振る舞いが重要であり僅かの添加においても表面張力の大きな変化を引き起こす。これは密度や粘度等のバルク性質との大きな違いである。熔融合金では成分間に分離傾向のある系、例えばBi-Ga系<sup>(27)</sup>等では表面

張力の小さい成分が表面に濃縮するため混合によって表面張力が低下する傾向を示す。混合系では種々の熱力学的モデルに基づいて組成依存性を求める試みがあり、田中ら<sup>(28)</sup>は共通イオンを有する二成分系アルカリハライドにおいて計算値が実測値を良好に再現することを示した。筆者らは毛管上昇法を熔融塩に適用してLiClやNaClにAlCl<sub>3</sub>を微量添加すれば表面張力が劇的に下がることを見出した<sup>(29)</sup>。これは生成する錯イオンAlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>が表面活性種として働くためである。

熔融金属とスラグ等、多相間の界面張力は製・精錬反応や金属-スラグの分離等に大きな影響を与えるために重要であり、多くの研究が行われている。田中らは主に静滴法によって界面張力の評価<sup>(30)</sup>を行っている。特に表面張力測定に変革をもたらしたものが後述の浮遊液滴法である。浮遊液滴は外力がなければ表面張力によって真球になるが、地上環境では浮遊力等の外力のために絶えず変形振動・回転・並進の運動をしている。変形振動の周波数は表面張力によって決まるため、その測定から表面張力を求めることができる。これは従来の方と異なり重力場を必要とせず、また表面張力の決定に際して密度の値も必要としない点が特徴である。

表面張力においてはマランゴニ流<sup>(31)</sup>も注目される。これは表面張力の勾配に沿って液体表面に流れが生じる現象である。純物質では温度変化による表面張力の変化が原因で温度勾配の方向に流れが生ずるし、混合物では様々な原因による表面活性種の濃度変化によっても表面流れが生ずる。液体の自発的な流動は従来、密度変化による重力対流が主として想定されてきたが、微小重力実験<sup>(2)</sup>においてマランゴニ流による対流の残存が確認された。これを防止するためにつぼに蓋をして自由表面をなくす工夫が行われた<sup>(32)</sup>。マランゴニ流は表面が存在する限り起こり、密度の変化と表面張力の変化は別の原因によることも多いため、液体はマランゴニ流によりしばしば重力に逆らう動きを見せることがある。

マランゴニ流を積極的に用いた例として、アーク溶接の際のメタルプール中の対流による溶け込み深さの変化がある。酸素や硫黄等の表面活性元素を数十ppm程度含んだ鉄は無添加の鉄より表面張力自体は大幅に低下するが、通常とは逆に温度が上がると表面張力が上昇する様な温度依存性を示す。そこで酸素を含むシールドガスを使えば、温度の高いメタルプールの中心部の表面張力が高くなるため、表面において中心部に向かう流れが発生し、この流れが中心部で沈み込むことで深い溶け込み深さが得られる<sup>(33)</sup>。この様に微量元素による表面張力の制御によってプロセスの改良が図られる等、融体物性の直接的な応用も報告されてきている。

## 7. 熱的性質

高温融体においても比熱や熱容量、混合熱等は熱力学的性質の基礎である。また熱伝導率、熱拡散率、輻射率等の熱移動性質も極めて重要であり、工業的な意義も大きい。しかしながら特に輻射と対流の影響が大きい高温では測定は必ずしも容易ではない。熱容量の測定には断熱型、等温壁型、伝導型等の高温用熱量計<sup>(5)</sup>が用いられ、渡辺らは1100°Cにおける

銅合金の混合熱の測定を行い、Cu-La等の化合物を形成する系において大きな負の混合熱を見出した<sup>(34)</sup>。また、熔融塩においても成分の価数が異なる系、例えばMCl-LaCl<sub>3</sub>(M=Li, Na, K, Rb, Cs)系において錯イオン(LaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, LaCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>)形成に伴う負の混合熱<sup>(35)</sup>が観察され、その大きさは錯イオンがより安定化するアルカリイオンの半径の増大に伴って大きくなることが観察された。

一方、高温融体の熱移動性質については、測定時間が短く対流等の影響を受け難い非定常法が多く用いられる。須佐らは熱的性質を含めた物性値<sup>(36)</sup><sup>(37)</sup>について解説している。熱伝導率の測定法としては細線加熱法<sup>(32)</sup>やレーザーフラッシュ法が代表的であり固体にも融体にも適用されている。細線加熱法は通電によって細線を加熱し、細線の周囲の物質への熱の散逸による細線の温度変化を熱電対との組み合わせにより測定し、熱伝導率を直接決定するものである。但し、熔融金属等の導電性の試料では電流の漏洩と細線の溶解を防止するために表面に絶縁性のコーティング<sup>(32)</sup>を施す必要があり、コーティングが熱伝導に及ぼす効果を検証する必要がある。

レーザーフラッシュ法は試料の表面をレーザー光によってパルス加熱し、その後の裏面の温度変化を測定することによって熱拡散率を測定する方法であって固体の測定には幅広く用いられ市販装置も多い。これを高温融体に用いるには容器と温度測定が問題になる。柴田ら<sup>(38)</sup>-<sup>(40)</sup>は熔融金属を透明な耐火物板で上下より挟み込んで上部よりレーザー光で加熱し、底面の温度変化をInSb赤外線検出器で測定して熱拡散率を決定した。耐火物板としては熔融Ge, Si<sup>(38)</sup>には石英を、熔融Fe, Ni, Co<sup>(39)</sup>に対してはサファイアを用いた。また熔融珪酸塩<sup>(40)</sup>に対しては平らな底面を持つPt製の試料容器に収容して底面からレーザー光で加熱し、同じ底面の温度変化を同様に測定することにより熱拡散率を決定した。

その他の方法としては周期加熱カロリーメトリーや強制レーザ散乱法がある。前者は交流変調されたレーザー光によって加熱すれば、その温度応答の交流波形が熱伝導のために入射光の波形に対して位相差が生じることを利用したものである。福山ら<sup>(41)</sup>は後述の浮遊法で浮遊させた金属液滴に強静磁場を重畳して対流を抑え、液滴の上部をレーザー光で加熱、下部の温度を非接触で測定することにより熱拡散率を測定した。同様の方法により比熱や半球全放射率も求められる。後者は、交流変調されたレーザー光をスプリットさせ、2枚の透明な板で挟み込んだ薄い試料に対して、小角度で交差させた時に試料内に形成される周期的な温度分布より熱拡散率を求めるものである。試料が透明であること、光を吸収する染料が必要、等の条件が要求され、精密ではあるが高温での測定は容易ではない。長坂ら<sup>(42)</sup>は高温の熔融塩であるアルカリハライドを石英板で挟み込むことによってこの方法を適用し、それまで議論のあった熔融塩の熱伝導率の温度依存性が負の値を持つことを見出した。

## 8. 浮遊液滴法

前述の様に近年、空中に試料を浮遊・熔融させて写真撮影

を行い、画像から種々の物性値を求める方法が開発されてきた。浮遊法は電磁的<sup>(41)</sup>あるいは静電的<sup>(43)</sup>な力を利用する方法が代表である。液滴は重力に抗して浮遊させるためと、表面張力によって真球に近い形状を得るために小さく、高々数mm程度である。これらの方法は無容器であるために上限温度は原理的に存在せず、他の方法では不可能な熔融タングステンの測定<sup>(19)</sup><sup>(43)</sup>を実施した例もある。

電磁的な浮遊では、高周波電流を流したコイルの中心部に導電性の試料(金属)を置けば試料中に誘導電流が誘起されるため、それらの相互作用によるローレンツ力が働いて浮遊力が得られる。この方法では誘導電流によって試料の加熱も行われるが、通常は別途、加熱用コイルを用いる。一方、静電浮遊法では、帯電させた試料を10kV以上の電圧を掛けた上下の電極間に設置し、下部電極との反発力および上部電極との吸引力によって浮遊させる。電磁法とは異なり加熱は別途、レーザー光源によって行う。浮遊液滴の維持には高度な制御が必要であり、コンピュータ支援の制御技術の発展が支えている。静電浮遊法の装置概念図を図2に<sup>(43)</sup>示す。

前者は試料に導電性が要求され、対象が事実上金属だけであるのに対し、後者は帯電させれば非金属試料の測定も可能である。また、前者は雰囲気制御しての実験が可能であるのに対し後者はアーク放電を避けるため通常は高真空下で用いる。しかし、セラミクス等の測定では試料の熱分解およびアーク放電を避けるため加圧ガス下での適用<sup>(44)</sup>も行われている。これらの方法ではこれまで困難あるいは不可能であった高融点試料も測定可能となり、また固体壁と接触しないため、凝固の際の核発生が抑えられ、非常に深い過冷が得られることも特徴である。

測定項目は液滴の撮像と放射温度計による温度測定である。撮像はIT技術の進歩により毎秒数百コマにおよび、画像解析も自動化されて統計処理されたデータが容易に得られるようになった。物性値としては体積から密度が、振動数から表面張力が、振動の減衰から粘度が、冷却速度から熱容量が得られる。但し、現状は電磁浮遊での粘度決定は困難である。

これらは重力下では浮遊に強い力が必要なため、浮遊力が

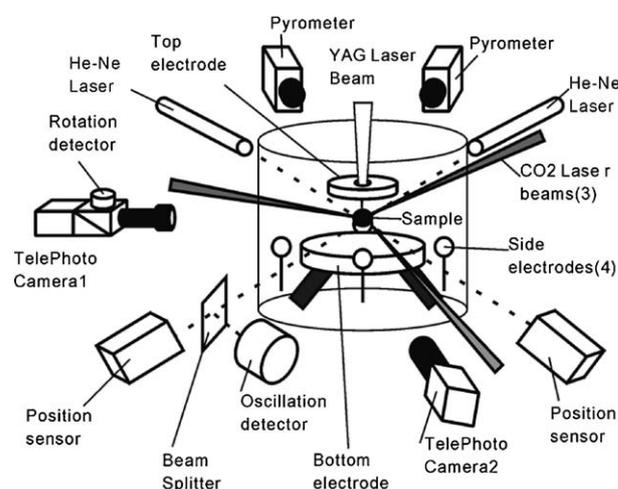


図2 静電浮遊装置の模式図。



# 水溶液腐食に関する課題と展望

武藤 泉\* 菅原 優\*\* 原 信義\*

## 1. はじめに

金属材料の環境劣化の一つである水溶液腐食の研究は、安全で安心な社会を形成するために不可欠である。また、耐食材料は、社会・産業インフラを支える重要な構成要素となっており、我々の豊かな社会生活を支えている基盤である<sup>(1)(2)</sup>。本稿では、最近の水溶液腐食の研究手法と腐食現象の理解の進展について、鋼の孔食とすき間腐食を中心に概説する。そのうえで、今後の水溶液腐食の研究と耐食材料開発を展望する。

## 2. 腐食現象解析技術の進歩と研究課題

水溶液腐食の研究は、現在、マクロ的な現象解析からミクロ・ナノレベルでの反応機構解析へと、視点が急速に変化しつつある<sup>(3)-(5)</sup>。従来は、1 cm × 1 cm 程度の試験面に対して、溶解速度や腐食生成物の性状などを計測してきた。しかし、近年、解析対象のサイズが桁違いに小さくなってきている。以下に、具体例を示す。

### (1) 原子オーダーでの構造解析と組成分析

約30年ほど前に、電気化学走査型トンネル顕微鏡(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope, EC-STM)<sup>(6)(7)</sup>が開発され、水溶液中での金属表面をナノレベルで *in situ* 解析できるようになった。Cu, Ni, Ag, Co, Pd などの溶解挙動が原子・分子レベルで観察されており、溶解時のステップやテラスの役割が解明されている<sup>(8)(9)</sup>。しかし、EC-STMにより原子オーダーで溶解挙動を観察するには、原子レベルで平坦な表面を作り、そこを出発点とする必要がある。このため、腐食と呼べるような反応速度が大きな溶解現象を観察することは事実上不可能である。そこで、*ex situ* 解析ではあ

るが、高い解像度と組成分析ができる点が評価され、収差補正型走査型透過電子顕微鏡(Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)<sup>(10)-(13)</sup>やアトムプローブ電界イオン顕微鏡(Atom Probe Field Ion Microscope, AP-FIM)<sup>(14)(15)</sup>による解析が着目されている。

図1および2は、SUS304 ステンレス鋼(Fe-18Cr-8Ni)の大気中で生成した不動態皮膜の断面(格子像)とエネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)の結果である<sup>(10)</sup>。図2から、不動態皮膜はFeが濃化した外層と、Crが濃化した内層から構成されることが分かる。そのうえで図1の格子像に着目すると、外層の格子は乱れていることから、H<sub>2</sub>O分子などとの反応により生成した腐食生成物のようなものではないかと推察される。一方、内層と下地金属との間に格子整合性があるようにも見える。大気中生成皮膜の場合、内層は腐食生成物というよりも、酸化皮膜と捉えるべきものかも知れない。これに対し、水溶液中で不動態皮膜を生成させた場合には、内層も完全にアモルファス的な構造になるとの報告がある<sup>(12)</sup>。さらに、NやNiはステンレス鋼の不動態皮膜中には存在しないことも報告されている<sup>(11)(13)</sup>。点欠陥の輸送や塩化物イオンの侵入など、不動態皮膜の局部破壊に関する理論<sup>(16)</sup>には数種類のものが提唱されているが、図1のような原子の直接観察から再検証すべき時代に到達していると思われる。

AP-FIMに関しても、普通鋼やステンレス鋼の粒界偏析起因の腐食現象の解析に活用されている<sup>(14)(15)</sup>。これら原子レベルでの解析手法は、材料表面の代表的な部分を解析していることが前提であり、試験片作製には注意が必要である。しかし、不動態皮膜などの原子配列を想像で描くしかなかった時代に比べると隔世の感がある。

### (2) 局部電気化学現象の解析

実用材料表面には非金属介在物や結晶粒界など、不均一な

\* 東北大学大学院工学研究科；教授 \*\* 東北大学大学院工学研究科；助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)  
Challenges and Prospects in Corrosion Science and Technology; Izumi Muto, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: corrosion, pitting, crevice corrosion, passive film, micro-electrochemistry, chemical imaging, corrosion resistant steel  
2016年3月30日受理[doi:10.2320/materia.56.175]

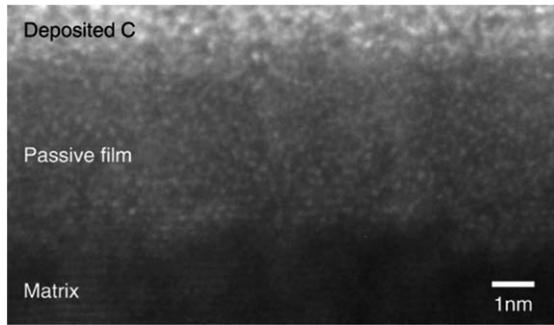


図1 SUS304 ステンレス鋼表層部の高解像度 STEM 像<sup>(10)</sup>.

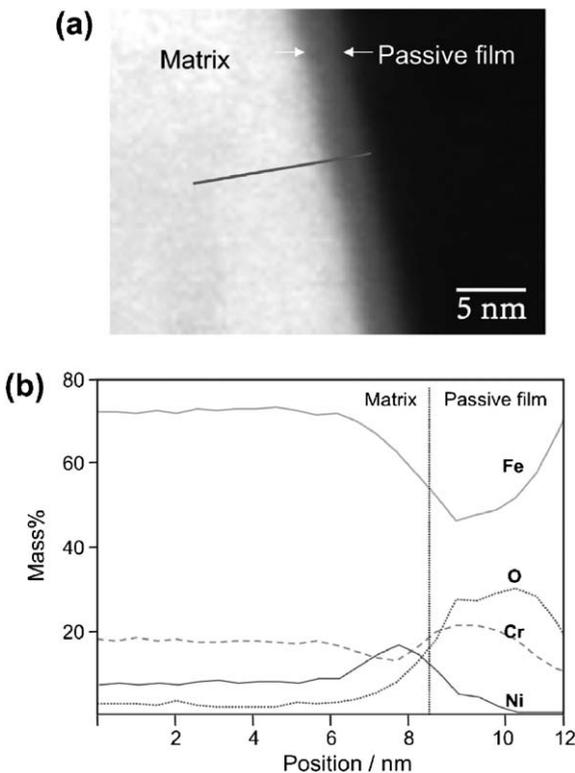


図2 SUS304 ステンレス鋼表面の断面 STEM 像と EDS 組成分析結果<sup>(10)</sup>.

要因が多数存在している。このため、これら個々の反応サイトの電気化学特性を把握することが、腐食現象の理解には不可欠である。近年、直径  $100\ \mu\text{m}$  ほどの微小領域の電気化学計測を行い、腐食の起点と思われる部分の耐食性を解析する手法が一般化しつつある。この技術は、非金属介在物を起点とする孔食発生機構の解析に特に有効である。Suter らは、内径  $2\sim 200\ \mu\text{m}$  ほどのガラス細管に水溶液を満たし、これを試料表面に密着させ、MnS 系介在物が存在するステンレス鋼の微小領域のアノード分極曲線を計測した<sup>(17)-(19)</sup>。これにより、MnS がステンレス鋼の不動態域でアノード溶解することが、孔食発生のトリガーであることを見出した。Chiba らは、光学顕微鏡観察とマイクロ電気化学計測を同時に行うことを発案し、 $100\ \mu\text{m}\times 150\ \mu\text{m}$  ほどの領域を残し試料表面を絶縁性樹脂で被覆し、水浸対物レンズ(倍率:  $\times 100$ )を用いて30フレーム/s で動画を撮影するシステムを開発している<sup>(20)-(23)</sup>。図3は、微量S添加型 SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) 鋼の  $0.1\ \text{M NaCl}$  水溶液中におけるアノード分極

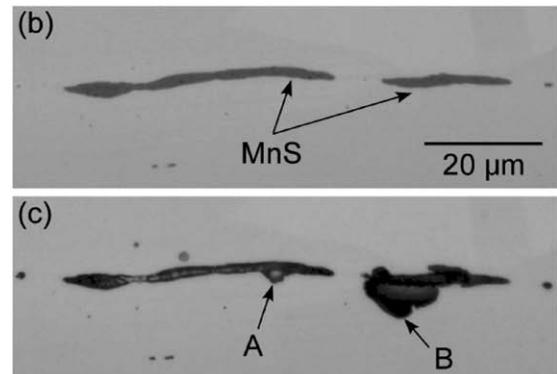
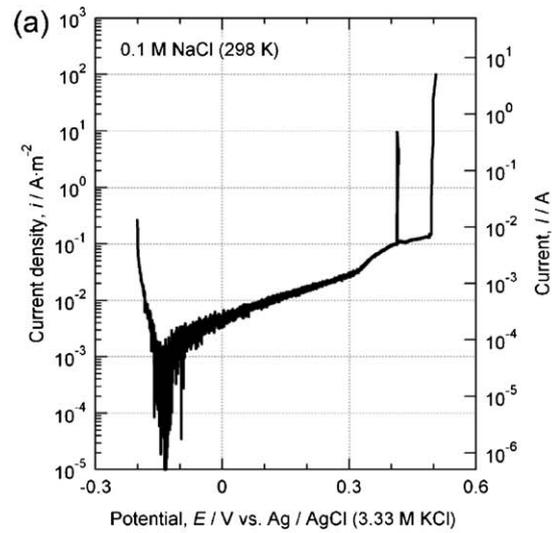


図3 (a) SUS304 ステンレス鋼の  $0.1\ \text{M NaCl}$  水溶液中における MnS 系介在物を含む微小領域のアノード分極曲線 (298 K), (b) 分極前および (c) 分極後の MnS 周辺の光学顕微鏡写真<sup>(21)</sup>.

曲線と、分極前後の電極面の光学顕微鏡写真である ( $M: \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , 以下同様)<sup>(4)(21)</sup>。分極曲線には、 $0.33\ \text{V}$  (vs. Ag/AgCl,  $3.33\ \text{M KCl}$ , 以下同様) よりも高い電位に緩やかな電流増加が観察される。ここが MnS のアノード溶解域である。この溶解域で電流の急上昇が二回生じている。電流の急上昇はピット(孔食)の発生によるものである。図中 A は  $0.41\ \text{V}$  で発生し、その後自発的に成長を停止した再不動態化性ピットであり、図中 B は  $0.51\ \text{V}$  で発生し、その後大きく成長した成長性ピットである。図4に、*in situ* リアルタイム観察の結果の一部を示す<sup>(4)(21)</sup>。MnS 系介在物の周囲に見られる多数の球状のものは気泡である。これらは、MnS の溶解に伴い生じるが組成は不明である。再不動態化性と成長性のピットは、いずれも MnS/鋼境界から発生している。詳細に見ると、再不動態化性ピットでは、発生直後の  $0.5\ \text{s}$  は半球状であるが、電流値が低下した  $1\ \text{s}$  後には、多角形(方位性ピット)になる。成長性ピットも発生直後の  $0.5\ \text{s}$  は半球状(矢印)である。その後、発生点の外側に新たな凹みが見れ ( $5\ \text{s}$ , 矢印)、これが大きく成長し MnS をえぐるように大きな侵食になる。成長性ピットの場合、 $0.5\ \text{s}$  から  $5\ \text{s}$  の間、表面的には侵食形態は変化しない。しかし、この間もアノード電流が継続して計測されていることから、ステンレス鋼内部で溶解が継続していることが分かる。このため、 $5\ \text{s}$  以降、鋼表面が陥没するように凹み状の侵食が見れる。この

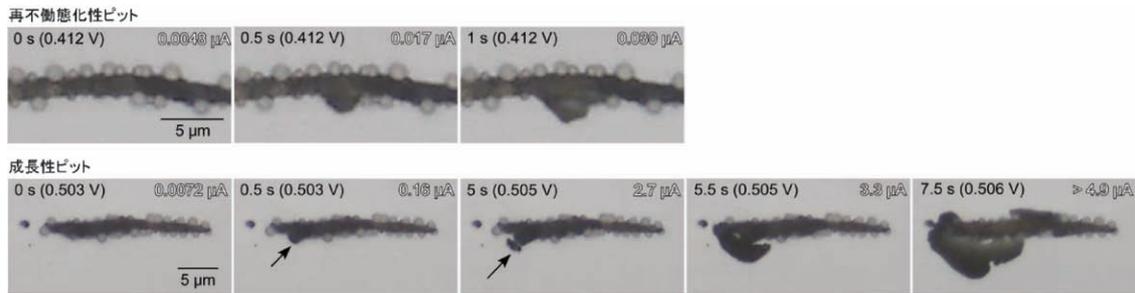


図4 MnS系介在物を起点とする孔食発生過程の *in situ* リアルタイム観察. 図中の数字は経過時間および電位と電流<sup>(21)</sup>.

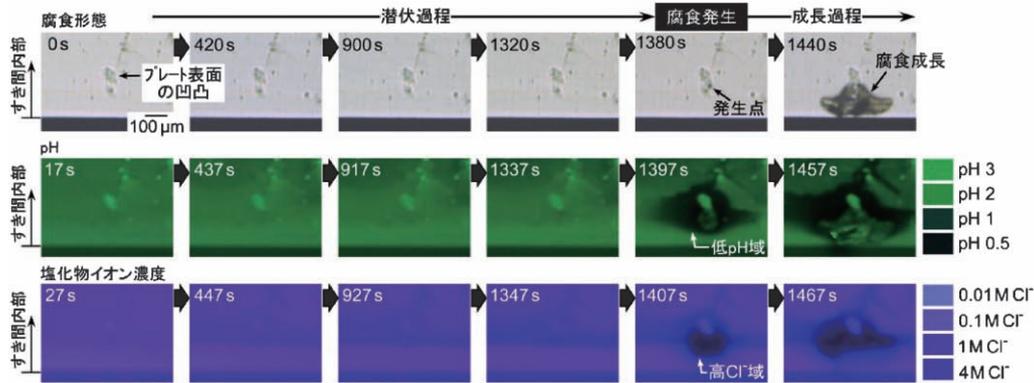


図5 ステンレス鋼のすき間腐食発生過程における pH と塩化物イオン濃度の蛍光イメージング<sup>(24)</sup>.

凹みがさらに大きく成長し、鋼板を貫通し液漏れなどを引き起こす腐食損傷となる。ピットが MnS/鋼境界から発生する原因や、それが再不動態化性ピットになるのか、それとも成長性ピットになるのかの解析が行われ、現在では MnS 系介在物を起点とする孔食発生機構の全容がほぼ解明されている<sup>(20)-(23)</sup>。

マイクロ電気化学システムを用いた *in situ* リアルタイム観察の最大の利点は、電極面全体を観察できる点にある。このため、電流や電位といった電気化学信号が、電極面内のどの部分の溶解反応を反映したものであるかを、画像から比較的高い精度で推定できる。このため、金属組織と腐食反応との関係を定量的に解析することができる。

### (3) ミクロ液性変化の可視化

ミクロ・ナノレベルでの腐食発生に関連した液性変化を検出するために、化学イメージング (Chemical imaging) の技術が利用されている。化学イメージングとは、化学種の空間的な分布を計測する技術であり、化学マッピング (Chemical mapping) とも呼ばれる。ラマン分光法、可視・紫外分光法、赤外分光法、蛍光分光法などにより、化学種を特定し、その濃度分布を映像化する手法である。

Nishimoto らは、pH と塩化物イオン濃度を同時に可視化できる蛍光物質を見出し、これを石英板に塗布したイメージングプレートを開発している<sup>(24)</sup>。図5および図6は、ステンレス鋼のすき間腐食発生時の腐食状況と pH および塩化物イオン濃度の経時変化を示したものである。蛍光イメージングプレートをすき間形成材として、pH 3.0 に調整した 0.01 M NaCl 水溶液中における Fe-18Cr-10Ni-5.5Mn ステンレス鋼のすき間腐食発生過程を解析したものである。腐食の発生に先立ち、すき間内では低 pH 化と塩化物イオンの濃縮が徐々

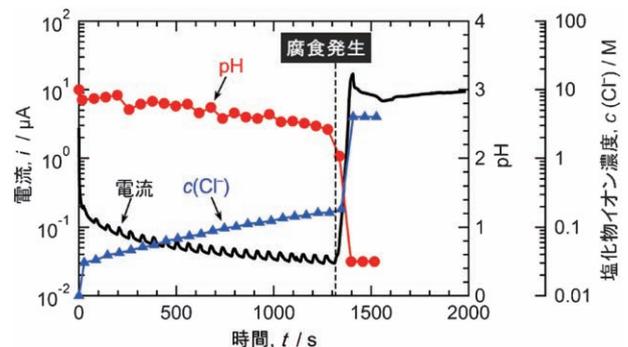


図6 すき間腐食発生点の pH と塩化物イオン濃度の変化<sup>(24)</sup>。

に進行する。図6より、低 pH 化と塩化物イオンの濃縮は、同時に進行していることが分かる。そして、突然、局所的な点状の溶解領域が出現し、これと共に急激な強酸性化と塩化物イオンの高濃度化が起こり、すき間内溶液は 4 M を超える濃 HCl に相当する組成に変化する。従来、このような急激な変化は想定されていなかった。pH と塩化物イオン濃度は急激に変化することはなく、NaCl 水溶液から濃 HCl へ、ゆっくりと組成変化が進行するものと漠然と考えられていた。しかし、化学イメージングを適用することで、すき間腐食の発生には、臨界 pH と臨界塩化物イオン濃度が存在する可能性が示されている<sup>(24)(25)</sup>。ステンレス鋼のすき間腐食の発生はピット発生によるものもある。ピットは不動態溶解により弱酸性化したすき間内で微量の塩化物イオンの濃縮により発生する。そして、ピット発生により短時間に多量の金属イオンが局所的に放出されるため、大きな pH 低下と多量の塩化物イオンの濃縮がもたらされる。その結果、脱不動態化 pH を下回る強酸性の領域がピット周辺部へと広がり、すき間腐食の成長が開始するという考え方が提案されてい

る<sup>(24)(25)</sup>。すき間腐食に対する材料選定や寿命予測においては、脱不動態化 pH が最も重要なパラメータであるとされてきた。しかし、その妥当性については、議論の余地が残されている。

なお、金属から溶出したイオン種の分布を計測する手法として、走査型電気化学顕微鏡 (Scanning electro-chemical microscopy, SECM) も有用である。これは、溶出イオンに加え、金属表面の電気伝導性なども可視化できる技術である。高速なマッピング技術の開発など、今後の技術革新が望まれる。

### 3. 耐食材料の進歩と研究課題

腐食研究の視点が、マクロからミクロ・ナノレベルへ移行したことに伴い、耐食材料の開発研究においても課題や疑問が浮き彫りにされつつある。以下、代表的な耐食材料について、最近の研究と今後の課題について述べる。

#### (1) 高耐食めっき鋼板

溶融 Zn-Al めっき鋼板は耐食性に優れるため建築分野を中心に広く利用されてきたが、近年、さらに耐食性の高い Zn-Al-Mg 系めっき鋼板が開発され用途が拡大している。Zn-6Al-3Mg<sup>(26)</sup> と Zn-11Al-3Mg<sup>(27)</sup> が代表的なめっき組成である。これらのめっき層は単相ではない。直径 5 μm ほどの粒状の Al リッチな初晶と、その間を埋める Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> の三元共晶組織から構成されている。三元共晶組織は、各相のサイズが 1 μm 以下であり、非常に微細な構造を有している。犠牲防食の観点からは、Al は 6 mass% 以上、Mg は 3 mass% 程度が好適であると言われているが、Mg の添加量を変化させると、金属組織も変化する。この場合、腐食・溶解特性と金属組織とは密接に関連しているのではないかと推定される<sup>(28)(29)</sup>。Mg の添加効果としては、Mg を含む腐食生成物が鋼表面でのカソード反応を阻害する作用を発揮していることが重要であると考えられているが、めっき層の溶解挙動を含め防食機構の全貌解明が望まれる。

#### (2) 高耐食ステンレス鋼

ステンレス鋼が発明されて約100年が経過したが、高耐食化に向けた技術開発は今も継続中である。ステンレス鋼の優れた耐局部腐食性は、Cr 成分が濃縮した不動態皮膜に起因している。したがって、Cr 添加量を増やすことが高耐食化の基本である。しかし、Cr はステンレス鋼の製造性を著しく低下させる。このため、Cr 量増加による高耐食化は、省資源・環境負荷軽減という現代社会の要請に逆行するものである。そこで、Cr 以外の元素で耐食性を補う新しい高耐食ステンレス鋼が開発され実用化されている。高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼<sup>(30)</sup>や、Sn 添加フェライト系ステンレス鋼<sup>(31)</sup>が、その代表例である。

ところで、マイクロ電気化学計測によれば、たとえ普通のステンレス鋼であっても、介在物や偏析などが存在しない微小領域であれば、海水を上回る高濃度の NaCl 水溶液中でも、孔食が生じないことが示されている。図 7 は、SUS304 ステンレス鋼の MnS 系介在物を含まない微小領域の NaCl

水溶液中でのアノード分極曲線である<sup>(22)</sup>。先の図 1 とは異なり、3 M NaCl 水溶液中でも孔食は発生しない。文献値<sup>(32)</sup>との比較によると、介在物が存在しない領域の耐孔食性は、SUS316 ステンレス鋼 (Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo) を大きく上回るものである。上述した高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼や、Sn 添加フェライト系ステンレス鋼における N や Sn が、どのようなメカニズムで耐孔食性を向上させているのか興味深い研究対象である。それら添加元素が、不動態皮膜を強化しているのか、それとも介在物などを起点として発生する局部腐食の反応に影響しているのか、今後の研究成果に期待したい。また、従来はステンレス鋼の耐食性を低下させると考えられていた C についても、低温浸炭により固溶状態で C を添加すると耐孔食性が向上することが分かっている<sup>(33)(34)</sup>。常識にとらわれずに、高耐食化の原理を見直す必要がある。今後は、局部腐食を引き起こす金属組織学的な要因解明を進めつつ、高耐食化に有効な新たな添加元素を見出すことが重要であると思われる。

#### (3) 超高耐食材料

古くから、アモルファス合金と超高純度金属は、きわめて高い耐食性を示すことが知られている<sup>(35)(36)</sup>。いずれも、夢の超高耐食材料である。用途はまだ限定的ではあるが、着実に実用化が進みつつある。アモルファス合金は、熱的に準安定なため、腐食環境中で不動態化に不要な金属の溶解が促進され、しかも不動態皮膜中に耐食金属イオン種が残存・濃縮することで高い耐食性を示すとされている<sup>(35)</sup>。超高純度金属は、緻密で安定な不動態皮膜が形成されるため高い耐食性を示すとされている<sup>(37)</sup>。しかし、いずれも最新のミクロ・ナノレベル解析法を利用し、高耐食化の機構をさらに深く掘り下げてみる価値がある。超微結晶合金<sup>(38)</sup>も含め、次世代を担う超高耐食材料として、継続的な基盤研究の推進が重要である。これらの材料には、我々が解き明かすべき耐食機能の本質が隠されていると思う。

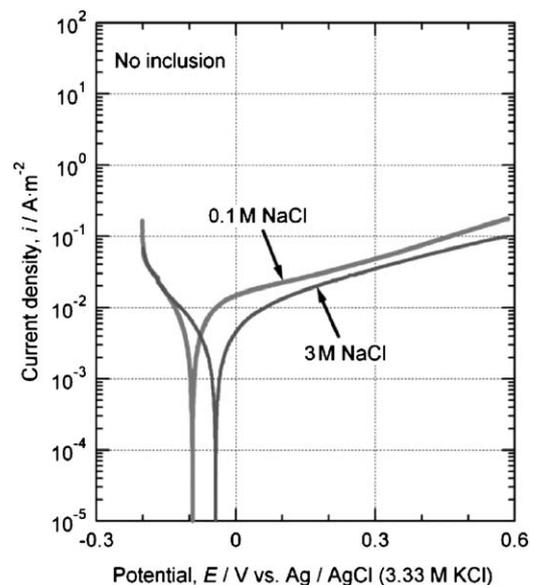


図 7 SUS304 ステンレス鋼の MnS 系介在物を含まない微小領域の NaCl 水溶液中でのアノード分極曲線 (298 K)<sup>(22)</sup>。

#### 4. 水溶液腐食研究の展望

材料科学の発展に対し、電子顕微鏡と電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)が果たしてきた役割は大きい。ミクロ組織と元素分布の情報を組み合わせ、組織の形成機構や材料特性を考察することは材料研究における基本である。しかし、腐食・防食学や水溶液化学においては状況が異なる。電子線は水溶液により散乱される。このため、低真空走査電子顕微鏡(Low-vacuum Scanning Electron Microscope, LVSEM)や大気圧走査電子顕微鏡(Atmospheric Scanning Electron Microscope, ASEM)を用いても、水溶液中の金属表面を高解像度で鮮明な画像として観察することは困難である。さらに、水溶液中に溶け出した金属イオンの濃度分布をEPMAのように手軽にマッピングすることも現状では不可能である。しかし、上述したように、ナノレベルでの腐食反応機構を金属組織と結びつけて解析するためには、光学顕微鏡を超える高い分解能で、水溶液中において鮮明な画像(動画)を撮影し、しかも*in situ*で組成分析を同時に実施する必要がある。さらに、腐食現象を電気化学的に解析するためには、電位と電流の分布を可視化することも必要である。近年、Tsujiらにより、共焦点三次元蛍光X線分析法<sup>(39)(40)</sup>による水溶液中イオン種の化学イメージングが試みられているが、今後の発展が期待される技術である。

#### 5. おわりに

学生や若い研究者にとって、腐食・防食学は、社会的ニーズが高いものの、学術的にはやや魅力に欠ける学問のようである。耐食性の研究は、工学的には重要であるが、最先端の学問ではないという印象らしい。しかし、逆の見方をすれば、先人が踏み込むことができなかつた未知の領域が残されており、新技術や新理論の出現を社会が待ち望んでいるということである。本稿が若者の挑戦心をかき立て、この分野に若い英知が集い、水溶液腐食の学理がさらに進展することを願っている。

#### 文 献

- (1) M. Stratmann and M. Rohwerder: Nature, **410**(2001), 420-423.
- (2) 原信義: 材料と環境, **63**(2014), 132-137.
- (3) 武藤 泉, 菅原 優, 原信義: Electrochemistry(電気化学および工業物理化学), **79**(2011), 954-958.
- (4) 千葉亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原信義: 表面科学, **36**(2015), 18-23.
- (5) V. Maurice and P. Marcus: Electrochemistry at the Nanoscale, ed. by P. Schmuki and S. Virtanen, Springer Science + Business Media, New York, NY, (2009), 377-406.
- (6) R. Sonnenfeld and P. K. Hansma: Science, **232**(1986), 211-213.
- (7) K. Itaya and E. Tomita: Surf. Sci., **201**(1988), L507-L512.
- (8) O. M. Magnussen, M. R. Vogt, J. Scherer and R. J. Behm: Appl. Phys. A, **66**(1998), S447-S451.
- (9) D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus: J. Electrochem. Soc., **147**(2000), 1393-1400.
- (10) E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa and T. Ujira: Corros. Sci., **52**(2010), 3851-3854.
- (11) M. Kumagai, S.-T. Myung, H. Yashiro and Y. Katada: J. Power Sources, **210**(2012), 92-95.

- (12) K. Oh, S. Ahn, K. Eom, K. Jung and H. Kwon: Corros. Sci., **79**(2014), 34-40.
- (13) T. Li, Li Liu, B. Zhang, Y. Li, X. Wang and F. Wang: Electrochem. Commun., **52**(2015), 80-84.
- (14) A. Atrens, J.Q. Wang, K. Stiller and H. O. Andren: Corros. Sci., **48**(2006), 79-92.
- (15) 小松篤史, 本岡隆文, 牧野 政, 野際公宏, 上野文義, 山本正弘: 材料と環境, **63**(2014), 98-103.
- (16) H.-H. Strehblow and P. Marcus: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, ed. by P. Marcus, CRC Press, Boca Raton, FL, (2012), 349-393.
- (17) H. Bohni, T. Suter and A. Schreyer: Electrochim. Acta, **40**(1995), 1361-1368.
- (18) T. Suter and H. Böhni: Electrochim. Acta, **42**(1997), 3275-3280.
- (19) T. Suter and H. Böhni: Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, ed. by P. Marcus and F. Mansfeld, CRC Press, Boca Raton, FL, (2006), 649-696.
- (20) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara: J. Electrochem. Soc. **154**(2007), C439-C444.
- (21) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **159**(2012), C341-C350.
- (22) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **160**(2013), C511-C520.
- (23) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Mater. Trans., **55**(2014), 857-860.
- (24) M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Corros. Sci., **106**(2016), 298-302.
- (25) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **157**(2012), C289-C297.
- (26) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橋高敏晴: 鉄と鋼, **86**(2000), 534-541.
- (27) 森本康秀, 黒崎将夫, 本田和彦, 西村一実, 田中 暁, 高橋彰, 新頭英俊: 鉄と鋼, **89**(2003), 161-165.
- (28) 辻村太佳夫: 日新製鋼技報, No. 92 (2011), 1-8.
- (29) 下田信之, 植田浩平, 久保祐治: 新日鉄住金技報, 第398号(2014), 61-64.
- (30) 成田修二, 濱野修次, 清水哲也: 電気製鋼, **77**(2006), 171-178.
- (31) 秦野正治, 松山宏之, 石丸詠一朗, 高橋明彦: あたりあ, **51**(2012), 25-27.
- (32) 吉井紹泰, 前北卓彦: 日新製鋼技報, No. 39 (1978), 75-86.
- (33) F. J. Martin, E. J. Lemieux, T. M. Newbauer, R. A. Bayles, P. M. Nafishan, H. Kahn, G. M. Michal, F. Ernst and A. H. Heuer: Electrochem. Solid-State Lett., **10**(2007), C76-C78.
- (34) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **162**(2015), C270-C278.
- (35) K. Hashimoto, P.-Y. Park, J.-H. Kim, H. Yoshioka, H. Mitsui, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, Z. Grzesik and S. Mrowec: Mat. Sci. Eng. A-Struct., **198**(1995), 1-10.
- (36) 安彦兼次: あたりあ, **52**(2013), 259-265.
- (37) 杉本克久, 松田史朗, 一色 実, 江島辰彦, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **46**(1982), 155-161.
- (38) R. K. Gupta and N. Birbilis: Corros. Sci., **92**(2015), 1-15.
- (39) K. Tsuji and K. Nakano: X-Ray Spectrom., **36**(2007), 145-149.
- (40) 辻 幸一, 平野新太郎, 八木良太, 中澤 隆, 秋岡幸司, 荒井正浩, 土井教史: 鉄と鋼, **100**(2014), 897-903.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
武藤 泉

1988年 新日本製鐵(株)入社  
2003年 新日鐵住金ステンレス(株)入社  
2005年 東北大学大学院工学研究科助教, 准教授を経て  
2014年1月より現職, 博士(工学)  
専門分野: 材料電子化学, 腐食・防食学  
◎鉄鋼・アルミニウム合金など金属材料の水溶液腐食と高耐食化に関する教育・研究に従事。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



武藤 泉



菅原 優



原 信義

## 第3分科(電子・情報材料)

社会・産業からの要求に応える  
電子・情報材料を目指して藤枝 俊<sup>1</sup> 大塚 誠<sup>2</sup> 村石信二<sup>3</sup> 山室佐益<sup>4</sup>  
梅津理恵<sup>2</sup> 大場洋次郎<sup>5</sup> 寺西 亮<sup>6</sup>

電子・情報技術は、我々の生活の至る所に活用され、必要不可欠になっている。そのため、電子・情報技術およびそれを支える材料は常に社会・産業から様々な要求を受け続け、その変遷に敏感に対応しながら発展し続けている。電子・情報分野において過去10年程度を顧みると、社会・産業からの要求に顕著な変遷が幾つかあった。例として、スマートフォンやタブレット端末などが急激に普及し、電子・情報技術を活用する機会が大幅に増大したことが挙げられる。ハイブリット自動車および電気自動車の普及も、電子・情報技術の活躍の場を広げた。現在では、それらに関する材料の研究開発が盛んになった。また、安定した供給に支障をきたすほど、特定資源の輸入価格が急騰することがあった。各種元素の埋蔵量は有限であり、本国の資源は限られていることを切実に感じさせられた。電子・情報材料では特性向上の鍵として希少元素を用いることが多々あるが、それを全く用いない代替材料の研究開発に注目が集まるようになった。さらに、日本各地で起こった大規模自然災害も社会・産業からの要求に大きな影響を及ぼした。例えば、東日本大震災の際には混乱のさなか電子・情報技術が威力を発揮したが、電力は供給不能に陥った。我々の生活が電気エネルギーに大きく依存していることを改めて痛感させられ、その有効利用に資する材料の研究開発が活発化する機会になった。

第3分科では上述の社会・産業からの要求の変遷と密接に関わる5つのテーマを取り上げ、第一線で御活躍の方々に御執筆頂いた。「永久磁石材料の最近の研究」では、供給リスクの高い希少元素の使用量を減らす、もしくは全く用いない高性能磁石が求められている現状を踏まえた研究開発の最前線が述べられている。「軟磁性材料の開発動向と展望」では、電子・情報機器のエネルギー消費量の低減に向けた様

々な金属系軟磁性材料の研究開発動向が取り上げられている。「スピントロニクス材料の発展と展望」では、益々活発化しているスピントロニクス研究の変遷を材料開発の観点からまとめると共に、ポストスピントロニクスについても述べられている。エネルギー消費量および使用頻度の増大に伴い、電子・情報技術は以前にもまして発電・蓄電技術と密接に関わるようになった。「熱-電力変換の新展開」では新しい発想に基づいた環境発電の研究について述べられている。「量子ビームを用いた永久磁石材料の評価分析」では、電子・情報材料開発の必須ツールとなりつつある放射光および中性子を利用した最近の研究について述べられている。何れの記事も、電子・情報材料の研究開発の顕著な進展を示すと共に、将来の発展を大いに期待させる内容になっている。著者の皆様に心からお礼を申し上げる。第3分科の研究開発が社会・産業からの要求に応える電子・情報材料の実現に貢献し、本学会が益々発展することを期待する。



藤枝 俊



大塚 誠



村石信二



山室佐益



梅津理恵



大場洋次郎



寺西 亮

<sup>1</sup> 東北大学；助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

<sup>2</sup> 東北大学；准教授, <sup>3</sup> 東京工業大学；准教授, <sup>4</sup> 愛媛大学；准教授, <sup>5</sup> 京都大学原子炉実験所；助教, <sup>6</sup> 九州大学；准教授

Recent Developments in Electronic and Information Materials for Meeting the Social and Industry Demands; Shun Fujieda, Makoto Ohtsuka, Shinji Muranishi, Saeki Yamamuro, Rie Umetsu, Yojiro Oba and Ryo Teranishi

Keywords: *permanent magnet, soft magnetic material, spintronics, thermoelectric material, quantum beam*

2017年1月16日受理[doi:10.2320/materia.56.180]

# 永久磁石材料の最近の研究

杉本 諭\*

## 1. はじめに

永久磁石は、エレクトロニクス、産業用機械、自動車などの分野で使用され、今日の私たちの生活には欠かすことのできないキーマテリアルになっている。日本金属学会は本年で創立80周年となるが、その歴史はまさに永久磁石の発展を見てきた歴史ともいえる。本稿では、ネオジウム磁石(Nd-Fe-B系磁石)を中心に永久磁石研究の発展を振り返るとともに、最近の研究についても触れる。

## 2. 永久磁石の発展の歴史

人類が永久磁石を手にしたのは紀元前であり、磁鉄鉱が最初といわれている。また、古代ギリシア、マグネシア地方で磁鉄鉱が産出されたことから、永久磁石の「マグネット」は、マグネシア地方に由来しているといわれている。しかし、人類が永久磁石を人工的に作りだしたのは、20世紀に入ってからであり、その端は、東北大の本多光太郎先生のKS鋼の発明にある。

図1<sup>(1)</sup>に永久磁石材料の強さ、すなわち最大エネルギー積( $(BH)_{max}$ )の変遷を示した。近年のネオジウム-鉄-ボロン(Nd-Fe-B)系磁石の強さは、KS鋼の約60倍であり、約100年間でその強さが急成長していることが伺える。この歴史の中で、日本人研究者が大きな活躍をしている。東大の三島徳七先生がアルニコ系磁石の基礎となるMK鋼、東工大の加藤與五郎先生と武井武先生がフェライト磁石の基礎となるOP磁石、本多先生が再び増本量先生と新KS鋼、東北大の金子秀夫先生と本間基文先生が鉄-クロム-コバルト(Fe-Cr-Co)系磁石、当時松下電器㈱の俵好夫博士が2相分離型サマ

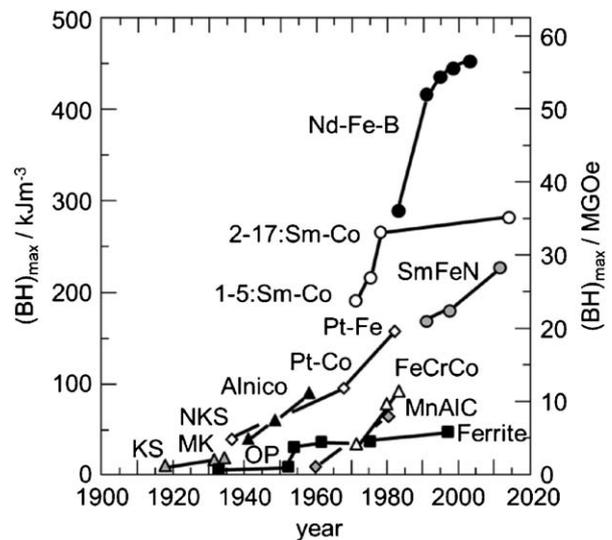


図1 永久磁石の強さの変遷。

リウム-コバルト(Sm-Co)系磁石を発明されている。俵博士が歌集「サラダ記念日」の作者である俵万智氏のお父様であることをご存じの方も多いのではないのでしょうか？ そのSm-Co系磁石の特性を大きく上回る磁石が、1983年佐川真人博士によって発明されたNd-Fe-B系磁石である。この発明後は希土類3元系化合物に注目が集まり、当時旭化成㈱の入山尚彦博士がSm-Fe-N系磁石、信越化学㈱の大橋健博士がSmFe<sub>11</sub>Tiに代表されるThMn<sub>12</sub>型磁石を開発している。上述したように永久磁石の歴史は、まさに新磁石の発明の歴史であったといえるが、この中で社会と技術に大きなインパクトを与えたものを挙げるとすると、現在の使用量から考えてフェライト磁石とNd-Fe-B系磁石の2つといえる。

\* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)  
Recent Progress in the Research of Permanent Magnets; Satoshi Sugimoto(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: neodymium-iron-boron, ferrite, rare earth, coercivity, grain boundary, diffusion, grain refinement  
2016年6月10日受理[doi:10.2320/materia.56.181]

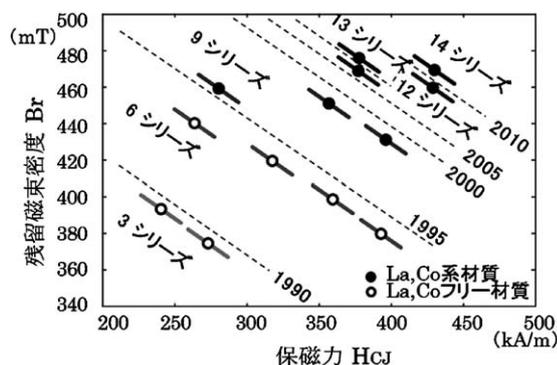


図2 フェライト磁石の磁気特性.

### 3. フェライト磁石

フェライト磁石は、マグネタイトプランバイト型(M型) ( $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (M = Ba, Sr))化合物を用いた永久磁石であり、その磁性はM型構造における  $\text{O}^{2-}$  を介した  $\text{Fe}^{3+}$  間の超交換相互作用に基づくフェリ磁性である。本系磁石は、原料価格が安く化学的に安定であるため、現在生産量では最も多い永久磁石となっている。また、近年の磁気特性を1980年代後半のものと比較すると、図2<sup>(2)</sup>に示すように、残留磁気分極( $B_r$ )で約30%、保磁力( $H_{cJ}$ )で約80%増加と、確実な進歩がなされている材料ともいえる。1990年代にはサブミクロンの微細粒子の作製や配向度の改善がなされた。2000年頃には  $\text{Sr}^{3+}$  を  $\text{La}^{4+}$  で置換し、4配位サイト( $4f_1$ )の下向きの磁気モーメントをもつ  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  で置換することによって飽和磁気分極( $J_s$ )の増加が図られた<sup>(3)</sup>。2005年頃からは  $\text{Zn}^{2+}$  を  $\text{Co}^{2+}$  とすることによって  $H_{cJ}$  の向上も可能となった<sup>(4)(5)</sup>。さらに最近ではLaの一部をCaで置換して  $B_r$  を向上させた磁石も開発されている<sup>(6)</sup>。LaCo系とCaLaCo系M型フェライト磁石は、日本の磁石メーカーの秀でた技術をもって初めて量産化できるものであり、他国の追従を許さない。

### 4. ネオジム磁石(Nd-Fe-B系磁石)の発明

Nd-Fe-B系磁石<sup>(7)</sup>発明の最初の学会発表が、日本金属学会だったことをご存じの方がどのくらいいるであろうか？1983年10月の秋期大会(秋田大)である<sup>(8)</sup>。多くの聴衆が佐川博士の発表図面を写真に残そうとしてカメラのシャッターを切る大きな音を今も覚えているほど、インパクトのある講演だった。一方、その講演概要のタイトルは「正方晶Nd-Fe系永久磁石材料」と、「B」という記述はない。これは、当時概要集が2週間前には講演大会参加者へ郵送されていたためではないかと勝手に想像している。一昨年度、日本磁気学会の岩崎コンファレンスで、本系磁石発明時に、当時の磁石メーカーがBを認識していたかどうかについてパネルディスカッションがあり、興味深く聴かせていただいた<sup>(9)</sup>。

さて、研究開発から実用化までが難しいことから、実用化

前には「死の谷」があると良くきく。しかし、佐川博士からはNd-Fe-B系磁石には、この「死の谷」はなかったと聞いている<sup>(10)</sup>。発明からわずか数年でハードディスクドライブ(HDD)のボイスコイルモータ(VCM)に搭載され、主要な用途となった。2000年頃からは、省エネのためモータの高効率化が叫ばれ、エアコン等のコンプレッサに利用された。さらには、ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の駆動モータならびに発電機にまで用途は広がっている。

上述したような背景には、本系磁石の優れた磁気特性だけでなく、HDDやHEVなどの新たなアプリケーションの出現、さらにはその採用を可能にさせたストリップキャスト法<sup>(11)</sup>、水素の利用<sup>(12)</sup>、ジェットミル法<sup>(13)</sup>、各種めっき法<sup>(14)</sup>など作製プロセスの発展があった。まさに材料特性、作製プロセス、アプリケーションが一体となって発展してきた材料と言える<sup>(1)</sup>。

### 5. 希土類資源とNd-Fe-B系磁石

一方、環境問題やコストなどから、1990年代に希土類原料の生産地は米国から中国に移っていった。2000年ごろから中国は、希土類資源の輸出に対して輸出割り当て(EL)枠と輸出関税をかけた。この結果、2010年頃に価格が急騰した。特にHEV用モータの作動温度における耐熱性と  $H_{cJ}$  を得るために必要とされるジスプロシウム(Dy)が中国に偏在し、中でもイオン吸着鉱石といって放射性物質を含まない鉱石が中国の戦略物質となったため、日本にとっては死活問題となった。

この対策に貢献したのが、磁石メーカーの技術革新と文部科学省の「元素戦略」ならびに経済産業省の「希少金属代替」と謳った国家プロジェクトである。特に両国家プロジェクトは、異なる省庁が連携して進めていることから画期的であるとも言える。また、各国における希土類供給源の多角化も加速し、米国のMolycorp社がMt. Pass 鉱山にて生産再開、豪州のLynas社がMt. Weld 鉱山にて生産を開始した。さらに日本政府も米欧と連携し、2012年3月に世界貿易機関(WTO)への提訴、2014年8月には中国のWTO敗訴が決まり、2015年1月にEL枠、5月に輸出関税が撤廃されている。結果的に、希土類金属の価格は元の金額に戻りつつある<sup>(15)</sup>が、急激な価格の低下によってMolycorp社が2015年6月に破産法を申請するなど操業の悪化が伝えられている<sup>(16)</sup>。一方、中国国内でも生産・環境規制のため資源税が引き上げられ、希土類精製分離会社も6社に統合して違法採掘の引き締めが図られている。さらに、中国は国際標準化機構(ISO)での技術委員会(TC)の設置を提案した。規格が、中国主導で決まってしまうことに対して将来への影響を懸念し、日本は米国、豪州と協調してこのTCの主要メンバーとなっているが(その他の主要メンバーは中国、韓国、インド)、現状を考えると、未だ希土類資源リスクは低下していない<sup>(16)</sup>。

## 6. 粒界相の制御

5章で示した希土類資源リスク対策への技術革新により、**図3**<sup>(17)</sup>に示すように省Dyで高磁気特性のNd-Fe-B系磁石が開発されてきた。以下、これらの技術革新について紹介したい。Nd-Fe-B系磁石の優れた磁気特性は主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の優れた磁気特性によるものだが、その組織には主相以外にも粒界に存在するNd-rich相がある。このNd-rich相は高温で液相となるため、焼結時に液相焼結が進んで充填化に寄与するだけでなく、保磁力発現に重要な役割を果たしている。Nd-Fe-B系磁石の保磁力は逆磁区の発生によって左右される核発生型であると考えられているが、Nd-rich相は主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を取り囲むように出現するため、主相内の粒界近傍部から発生しやすい逆磁区の発生を抑制し、さらに主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の磁気的な孤立を図っている。すなわち、保磁力を増加させるには、この組織形態を利用して逆磁区の発生確率を減らすことが重要である。それには、(1)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を小さくし単磁区粒子に近づけること、および(2)Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒界近傍部の逆磁区の発生を抑えるため、その部分における磁気異方性をあげ、さらに粒界相との界面の状態を良好にして、主相の磁気的な孤立を図ることである。

後者である(2)にあげた粒界相の制御の最も顕著な成果に粒界拡散法がある。Nakamuraら<sup>(18)</sup>は、DyをNd-Fe-B系焼結磁石におけるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒界近傍部のみ偏析させ、残留磁束密度B<sub>r</sub>の低下を招かないで保磁力を増加させる、**図4**<sup>(19)</sup>で示すような粒界拡散法“Grain Boundary Diffusion Process (GBDP)”を開発した。GBDPでは重希土類元素(HRE)のTbまたはDyの酸化物、またはフッ化物をスラリー状にして焼結磁石に塗布し、800℃~900℃の温度域で熱処理する。この温度域では、焼結磁石の粒界に存在するNd-rich相が液相となり、重希土類元素と置換するため粒界

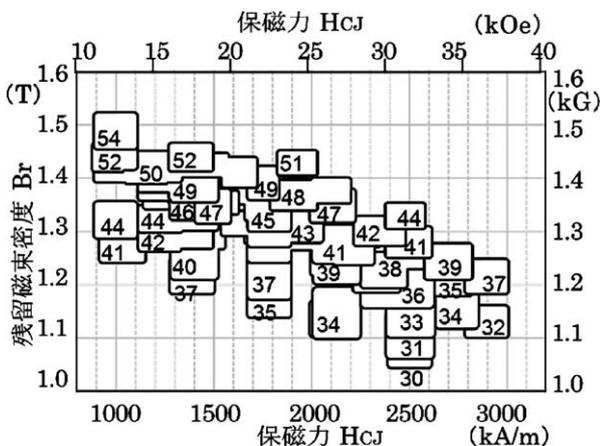


図3 Nd-Fe-B系焼結磁石の磁気特性(図中の数字は、cgs単位(MGOe)で最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を示す)。

近傍部に重希土類元素が濃縮される。従来の焼結磁石は、Dyを添加したNd-Fe-B系合金を溶解、鑄造、粉碎、磁場中プレスして焼結する、またはDy-CoなどのDy合金をNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの化学量論組成合金と混ぜて粉碎し微粉末を作製して焼結させる方法(2合金法<sup>(20)</sup>)などで得ていたが、焼結温度が1100℃近傍であるためDyがNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相内まで拡散して磁気分極が下がり、結果的に保磁力が増加しても(BH)<sub>max</sub>が低下するという問題点を有していた。

これに対し、粒界拡散法の温度は800℃前後であるため、Dyが粒内深く拡散せず、粒界部に近い主相内に留まる。このため高い(BH)<sub>max</sub>が維持され、Dy使用量も減らせる。さらに最近では、Dyの蒸気圧が高いことに基づき、蒸着にてDyを拡散させる方法も報告され<sup>(21)(22)</sup>、同様に高い磁気特性が得られている。

一方、昭和電工<sup>(18)</sup>は、2013年に低B量Ga添加の焼結磁石において、高保磁力が得られ、Dy量も低減できることを発表した<sup>(23)</sup>。最近、Sasakiら<sup>(24)</sup>により組織観察がなされ、**図5**<sup>(25)</sup>の走査電子顕微鏡(SEM)像(反射電子像)において白色(または灰色)の相で示すような幅20nm程度でNd濃度が90at%以上のNd-rich相によってNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が被覆され孤立しているため、高保磁力が得られると報告された。また、保磁力を劣化させるNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相が、保磁力への影響の少ないNd(Fe, Ga)<sub>13</sub>B相(6-13-1相)に変化することも関係

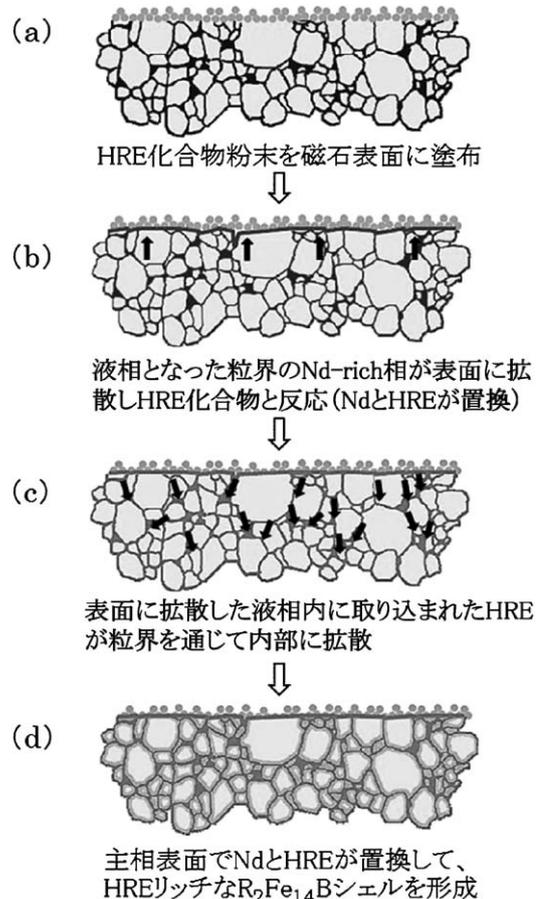


図4 粒界拡散法の模式図。

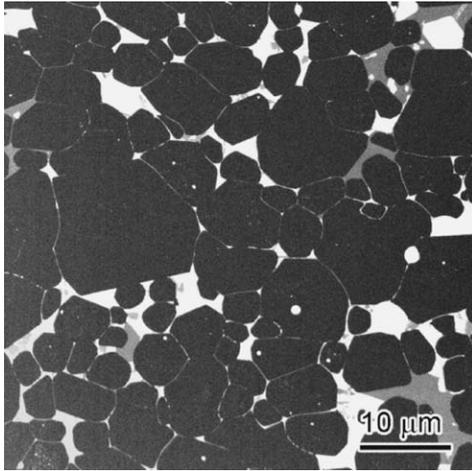


図5 Ga添加Nd-Fe-B系焼結磁石の組織。各色の相は以下の相を示す。黒：Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相，灰：Nd-rich相(6-13-1相)，白：Nd-rich相(その他)。

していると推察されている。これらは現在、本会の春秋講演大会などを中心に活発に議論されている内容である。

## 7. 結晶粒微細化

前節にあげた高保磁力化の指針(1)の結晶粒微細化には、ストリップキャストイングの各相間隔を減少させること、粉末作製のジェットミルの高速化により微粉末を得ること、焼結段階での粒成長を抑えるため低温焼結することなどがある。宇根と佐川<sup>(26)</sup>は、著者らとともにHeガスを用いた高速ジェットミルの利用によって、従来よりも細かな1μm程度の粉末の製造に成功した。また、この粉末を用いて作製したDy無添加焼結磁石において、室温で1.6 MA m<sup>-1</sup>以上のH<sub>CJ</sub>と400 kJ m<sup>-3</sup>の(BH)<sub>max</sub>を両立している。最近では、図6で示すような水素の吸収放出反応を利用した結晶粒微細化現象であるHDDR (Hydrogenation - Disproportionation - Desorption-Recombination)現象と水素の吸収に伴う体積膨張により粒界破壊または粒内破壊が生じるHD (Hydrogen Decrepitation)現象をジェットミル法と併用し<sup>(27)</sup>、さらに粒界拡散法も駆使して、単磁区粒子サイズの高保磁力粉末を報告している<sup>(28)</sup>。

一方、結晶粒が単磁区粒子サイズに近く異方性磁石となるものに熱間加工磁石があり、電動式パワーステアリング(EPS)などで需要が高まっている。また、最近、大同特殊鋼(株)と本田技研工業(株)が、高耐熱性と高磁力を兼ね備えたHRE完全フリー熱間加工磁石を世界で初めて実用化し、2016年秋に発売された新型HEVに採用され話題となっている<sup>(29)</sup>。熱間加工磁石は、液体急冷法で作製された急冷薄帯粉末を熱間押し出し成形などによって作製されるため、その組織はc軸方向に50 nm程度、c面方向に150 nmのNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒から構成されていて、その粒界にはNd-rich相が存在する。Akiyaら<sup>(30)</sup>は、この熱間加工磁石に対

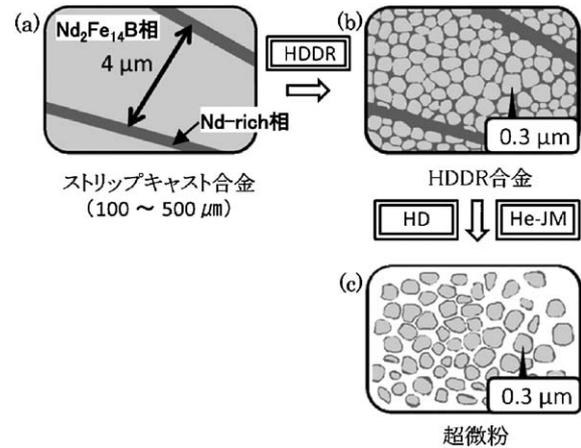


図6 単磁区粒径サイズのNd-Fe-B系粉末の作製法。

してNd-Cu, Pr-Cu共晶合金を用いて先に挙げた粒界拡散法を行い、さらに処理にともなう膨張を治具にて拘束して磁気分極の減少を最小限に留め、室温でH<sub>CJ</sub>=1.54 MA m<sup>-1</sup>、(BH)<sub>max</sub>=358 kJ m<sup>-3</sup>、200°Cでも(BH)<sub>max</sub>=190 kJ m<sup>-3</sup>と高い磁気特性を報告している。

## 8. 解析・評価技術

上記のような成果に大きく貢献したものに、最近の評価技術の進歩がある。佐々木ら<sup>(25)</sup>は、SEM, TEM, FIB, 3次元アトムプローブなどの技術を駆使し、粒界相であるNd-rich相の相を特定できるまでに至るマルチスケール組織解析技術を確立している。また、高保磁力化にはNd-rich相内のNd組成が高いことが重要であること、熱間加工磁石のc面とab面でNd組成が異なること、なども報告している。元素戦略プロジェクトの一環で、SPring-8などの大型施設を用いてNd-Fe-B系磁石の保磁力機構の解析がなされてきた。中村ら<sup>(31)</sup>は、放射光高温in-situ X線回折によってNd-Fe-B焼結磁石におけるNd酸化物の変化やNd-rich相の磁性を調べている。また、Nd-Fe-B系焼結磁石の破断面をX線ナノビーム走査型XMCD顕微鏡によって解析し、磁区観察に成功している。その結果、残留磁気分極状態でも多磁区粒子が存在することや、保磁力付近で複数粒子が集团的に逆磁区を形成する様子をきれいに観察することに成功している。この他に「京」などの大型コンピュータを利用した磁化反転や保磁力機構の解析も始まり、10年前では、磁石研究者の中では感覚的に扱われていた事項でも定量的に明らかにされつつある。

## 9. 新規磁石の探索研究

Nd-Fe-B系磁石を超えるような磁石は現時点では実現されていない。また、今後、そのような磁石が発明される確率は極めて少ないと言わざるを得ない。しかし、それを旨とする研究は続けられている。

Suzukiら<sup>(32)</sup>はThMn<sub>12</sub>型構造をもつ、Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub>N<sub>x</sub>またはSm(Fe, Ti)<sub>12</sub>化合物を中心にTi量を減らし、NdまたはSmの一部をZrで、Feの一部をCoで置換することによって磁気分極と異方性磁場の高い粉末が作製できることを報告した。また、Hirayamaら<sup>(33)</sup>も、Wの下地層上に成膜したNdFe<sub>12</sub>N<sub>x</sub>膜がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物よりも高い飽和磁化と異方性磁場をもつことを報告した。いずれにしても、報告は物性値であり、永久磁石とするには、粉末またはバルクで高い磁気分極を維持しながら、高い保磁力を発現させなければ実用化はされない。

一方でBurkertら<sup>(34)</sup>が、結晶構造を歪ませたFeCoがNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物よりも高い磁気分極と高い結晶磁気異方性(K<sub>u</sub>)を示す可能性を計算科学から示したことを受け、多くの研究者<sup>(35)-(38)</sup>が研究を行っている。H. Oomiyaら<sup>(36)</sup>は1.5~2.5 nmのFe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>薄膜においてK<sub>u</sub>=1.6 MJm<sup>-3</sup>、著者ら<sup>(37)</sup>もFeCo-Ti-Nスパッタ膜において、膜厚7.7 nmでK<sub>u</sub>=1.39 MJm<sup>-3</sup>、膜厚62 nmでもK<sub>u</sub>=0.46 MJm<sup>-3</sup>と報告した。他にもSiO<sub>2</sub>ナノ粒子上に担持した数nmのFeCoナノ粒子で高保磁力が発現する可能性も示されている<sup>(38)</sup>。他の合金でも高保磁力材料の探索も進んでおり、著者ら<sup>(39)</sup>は、Mn系合金において希土類磁石並みの保磁力が発現するMn-Sn-Co-N系合金や、高压合成によって、bct構造を有しH<sub>cj</sub>>300 kAm<sup>-1</sup>の新規Mn-Li-N系バルク合金などを開発している<sup>(40)</sup>。

いずれにしても先に述べたようにNd-Fe-B系磁石を超える材料はまだ開発されていない。その壁は厚く高いが、今後も材料開発の面白さを実感し共感できる研究者がいることを望む。

## 文 献

- (1) S. Sugimoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **44**(2011), 064001.
- (2) TDK カタログを元に作成.
- (3) 田口 仁：工業材料, **46**(1998), 53-57.
- (4) Y. Ogata, Y. Kubota, T. Takami and M. Tokunaga: IEEE Trans. Magn., **35**(1999), 3334-3336.
- (5) 緒方安伸, 高見 崇, 久保田 裕：粉体および粉末冶金, **50**(2003), 636-641.
- (6) 小林義徳, 細川誠一, 尾田悦志, 豊田幸夫：粉体および粉末冶金, **55**(2008), 541-546.
- (7) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**(1984), 2083-2087.
- (8) 佐川真人, 藤村節夫, 戸川雅夫, 山本日登志, 松浦 裕：日本金属学会秋期大会一般講演概要, 講演番号**681**, (1983).
- (9) 日本磁気学会：第2回岩崎コンファレンス, H25.5.13~14, 日立金属・高輪和彊館(東京 品川).
- (10) 佐川真人：私信.
- (11) Y. Hirose, H. Hasegawa and S. Sasaki: Proc. of 15th Workshop on Rare-Earth Magnets & Their Applications, Dresden, (1998), 77-86.
- (12) I. R. Harris and P. J. McGuinness: Proc. 11th Int'l Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Pittsburgh, USA, (1990), 29-48.
- (13) 俵 好夫, 大橋 健：希土類永久磁石, 森北出版, (1999).
- (14) T. Minowa, M. Yoshikawa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn., **25**(1989), 3776-3778.
- (15) 小口朋恵：JOGMEC 平成27年度(第5回)金属資源セミナー資料.
- (16) 桑原一夫：レアアース・ダイジェスト, 第20号.
- (17) 日立金属, 信越化学, TDKのカタログを元に作成.
- (18) H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima and T. Minowa: IEEE Trans. Magn., **41**(2005), 3844-3846.
- (19) 中村 元：私信.
- (20) E. Otsuki, T. Otsuka and T. Imai: Proc. 11th Int'l Workshop on RE Magnet & Their Applications, vol. 1 (1990), 328-340.
- (21) 日立金属技報, **29**(2013).
- (22) H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo and K. Hono: J. Appl. Phys., **107**(2010), 09A745.
- (23) 昭和電工ホームページ：<http://www.sdk.co.jp/news/2013/13816.html>
- (24) T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko and K. Hono: Scr. Mater., **113**(2016), 218-221.
- (25) 佐々木泰祐, 大久保忠勝, 宝野和博：日本金属学会2016年春期講演大会概要集S1.1, (2016).
- (26) 宇根康裕, 佐川真人：日本金属学会誌, **76**(2012), 12-16.
- (27) M. Nakamura, M. Matsuura, N. Tezuka, S. Sugimoto, Y. Une, H. Kubo and M. Sagawa: Appl. Phys. Lett., **103**(2013), 022404.
- (28) S. Sugimoto, M. Nakamura, M. Matsuura, Y. Une, H. Kubo and M. Sagawa: IEEE Trans. Magn., **51**(2015), 2101004.
- (29) 大同特殊鋼ホームページ：[http://www.daido.co.jp/about/release/2016/0712\\_freemag\\_hevmotor.html](http://www.daido.co.jp/about/release/2016/0712_freemag_hevmotor.html)
- (30) T. Akiya, J. Liu, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori and K. Hono: Scr. Mater., **81**(2014), 48-51.
- (31) 中村哲也, 小谷佳範, 鈴木基寛, 広沢 哲：日本金属学会2016年春期講演大会概要集S1.25, (2016).
- (32) S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, K. Washio, M. Yano, A. Kato and A. Manabe: J. Magn. Mater., **401**(2016), 259-268.
- (33) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose and K. Hono: Scr. Mater., **95**(2015), 70-72.
- (34) T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson and O. Heinonen: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 027203.
- (35) L. Reichel, L. Schultz and S. Faller: J. Appl. Phys., **117**(2015), 17C712.
- (36) H. Oomiya, B. Wang, S. Yoshida, T. Kataguchi, K. Takahashi, S. Kanatani, L. Zhang, L. Liu, T. Hasegawa, K. Hayasaka, S. Saito, N. Inami, T. Ueno, K. Ono and S. Ishio: J. Phys. D: Appl. Phys., **48**(2015), 475003.
- (37) M. Matsuura, N. Tezuka and S. Sugimoto: J. Appl. Phys., **117**(2015), 17A738.
- (38) D. Horiyama, M. Matsuura, T. Yamamoto, N. Tezuka and S. Sugimoto: Mater. Trans., **57**(2016), 207-211.
- (39) K. Shinaji, T. Mase, K. Isogai, M. Matsuura, N. Tezuka and S. Sugimoto: Mater. Trans., **54**(2013), 2007-2010.
- (40) I. Matsushita, A. Kamegawa and S. Sugimoto: Mater. Trans., **57**(2016), 1832-1836.



杉本 諭

★★  
1984年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程前期2年の課程修了  
1984年4月 東北大学工学部金属材料工学科 助手  
1992年3月 東北大学工学部材料物性学科 助教授  
2004年4月 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 助教授  
2006年4月 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 教授  
2014年1月 東北大学レアメタル・グリーンイノベーション研究開発センター長(兼務), 現在に至る。  
専門分野：磁石材料, 磁性材料  
★★

# 軟磁性材料の開発動向と展望

吉 沢 克 仁\*

## 1. はじめに

軟磁性材料(ソフト磁性材料)は、モータ、トランスや電源など多くの電気機器の磁心(鉄心)材料として使用されており、私たちの生活に欠かすことができない存在である。軟磁性材料には、電気機器を小型化するため飽和磁束密度( $B_s$ )が高いこと、電気機器の損失低減のために透磁率( $\mu$ )が高く保磁力( $H_c$ )が低く磁化曲線のヒステリシスが小さいことなどが要求される。また、軟磁性材料は、トランス、リアクトルやチョークコイルの磁心材料として交流磁場励磁状態で使用される場合が多く、鉄損( $P$ )を低く抑えるためにヒステリシス損失( $P_h$ )と渦電流損失( $P_e$ )の低い材料が要求される。このため、軟磁性材料には、一般に電気抵抗率( $\rho$ )が高いことや、圧延などにより薄板化できることなども要求される。図1に2000年までの主な軟磁性材料の開発の歴史を示す。1900年のけい素鋼開発以降、パーマロイなどの高透磁率軟磁性材料が開発され、超急冷法などの新しいプロセス開発に

より、1960年代に結晶構造を持たない強磁性アモルファス合金<sup>(1)</sup>、1980年代にはナノ結晶軟磁性合金<sup>(2)</sup>やナノグラニューラー軟磁性薄膜<sup>(3)</sup>などのナノ構造を制御した新しいタイプの軟磁性材料が開発され、ナノ構造制御による軟磁性材料の研究開発が盛んに行われるようになった。このように、20世紀は次々に新しい軟磁性材料の発明や改良が行われ、軟磁性材料の磁気特性は飛躍的に向上した。21世紀に入ると、地球環境保全・省エネルギーや小型・軽量化などがより重視され、高 $B_s$ 化・低損失化を目的とした軟磁性材料の研究開発が活発になっている。

本稿では、主な金属系軟磁性材料の開発動向と今後の展望について概観する。

## 2. 軟磁性材料の動向

近年、地球温暖化などの環境問題が議論されるようになり、エネルギー消費機器等の効率を可能な限り高めることが求められるようになってきている。このような背景から、日本では機器の省エネ基準を策定する際にトップランナー方式を採用したトップランナー制度が制定されている<sup>(4)</sup>。トップランナー方式とは対象となる機器ごとに基準値を設定し、達成年度を定めて機器そのもののエネルギー消費効率を高めていくように普及促進する政策で、配電用トランス、エアコンディショナー、スイッチング機器や三相誘導電動機など30を越える機器に導入されている。これらの機器に使用される軟磁性材料に対しても、当然のことながら低損失であることが要求されている。また、最近の自動車などの電動化の進展により、従来軟磁性材料があまり使用されてこなかった分野においても、軟磁性材料が使用される機会が増加し、これらの応用分野に適合した軟磁性材料の開発が求められている。また、軟磁性材料には、損失の低減に加えて、機器の小型化

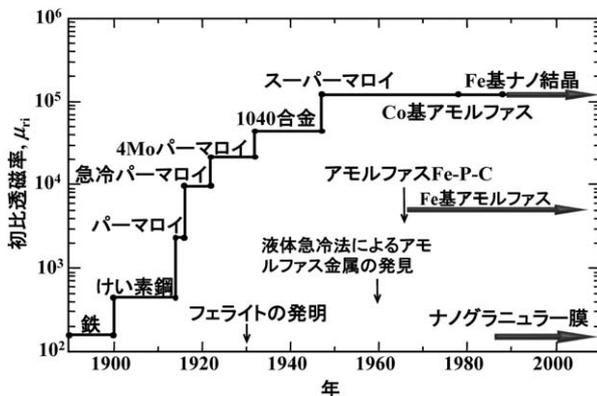


図1 軟磁性材料開発の歴史.

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究拠点 NIMS 特別研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Development Trend and Outlook for Soft Magnetic Materials; Yoshihito Yoshizawa(Research Center for Magnetic and Spintronic Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: soft magnetic material, amorphous soft magnetic material, nanocrystalline soft magnetic material, nanogranular soft magnetic film, electrical steel sheet, powder core, high magnetic induction, low loss, high permeability, low coercivity

2016年5月30日受理[doi:10.2320/materia.56.186]

(省スペース化)・軽量化も重視されるため、軟磁性材料には、低損失・低 $H_c$ であることと、高 $B_s$ で動作磁束密度( $B_m$ )を高く設計できることなどが要求されている。しかし、図2に示すように、一般に $B_s$ が高い軟磁性材料ほど $H_c$ が大きくなる傾向があり、軟磁性材料において高 $B_s$ と低 $H_c$ を両立させることは難しい課題である。

また、近年インバータやスイッチング電源などの機器の高周波化や高容量化(高エネルギー密度化)が進み、トランスやチョークコイルなどに使用されている軟磁性材料に対して、高周波領域の損失低減に加え、部品の小型化のために材料の $B_s$ をより高くすることが求められている。

以上のように、軟磁性材料に対しては種々の特性向上が求められているが、すべてを満足できる軟磁性材料は存在せず、使用目的に応じて、軟磁性材料が使い分けられているのが現状である。以下に主な金属系軟磁性材料の開発動向について概説する。

### (1) 電磁鋼板(けい素鋼板)

軟磁性材料は、モータや配電用トランスの鉄心への使用量が非常に多く、電磁鋼板(けい素鋼板)が主に使用されている。モータには主に無方向性電磁鋼板が、配電用トランスの鉄心には、方向性電磁鋼板が使用されており、材料の高性能化に関する研究開発は主に企業において行われている。近年は、ハイブリッド電気自動車(HEV)や電気自動車(EV)などが販売されるようになり、自動車に使われるモータの高出力化などが重要となっている。モータ高出力のために回転数を増加させた場合には、高周波励磁下で低鉄損であることが要求される。低鉄損化のため、高Si材の板厚薄手化により渦電流損失を低減し、鉄損を低減させた電磁鋼板が開発されている<sup>(5)(6)</sup>。

配電用トランスに使用される方向性電磁鋼板では、結晶粒の配向度を高め新しい磁区細分化技術により鉄損を更に低減

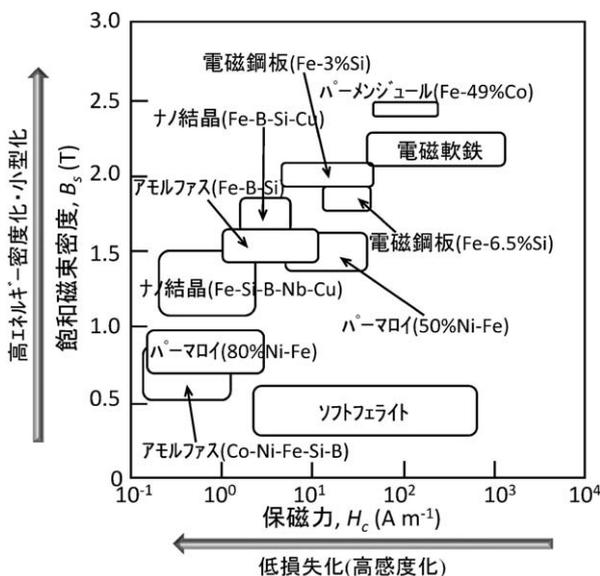


図2 軟磁性材料の飽和磁束密度と保磁力の関係(概略図)。

させた材料などが開発されている<sup>(7)</sup>。

### (2) アモルファス軟磁性材料

エネルギー消費機器等の効率を可能な限り高めることが求められるようになり、日本ではトップランナー方式が配電用トランスに採用されたこと、海外においても高効率トランス等に厳しい規格が作られてきていることなどから、鉄損が低いアモルファス軟磁性合金薄帯材料に注目が集まり、Fe-Si-B系アモルファス軟磁性材料の配電用トランスへの適用が進んでいる。Fe-Si-B系アモルファス軟磁性材料の素材の熱処理後の鉄損は、50 Hz, 1.3 Tで約 $0.1 \text{ W kg}^{-1}$ であり磁区細分化高級方向性電磁鋼板の約1/4と低損失である。しかし、Fe基アモルファス合金の $B_s$ は方向性電磁鋼板の $B_s$ に比べて低いため、鉄心サイズが大きくなるという欠点がある。最近、現在最も製造されているFe-Si-B系アモルファス材料の $B_s=1.56 \text{ T}$ を $1.63\sim 1.64 \text{ T}$ に向上させたアモルファス合金材料が開発された。50 Hz, 1.4 Tにおける鉄損値約 $0.1 \text{ W kg}^{-1}$ が得られている<sup>(8)(9)</sup>。更に、アモルファス材料の $B_s$ を高めることにより、アモルファストランスの鉄心サイズや騒音などの問題も改善されている。

また、最近ではFe基アモルファス材料の低鉄損・高透磁率特性に着目し、アモルファス材料をモータ鉄心に応用する検討が行われている。Fe-Si-B系アモルファス材料のPは50 Hz, 1 Tで約 $0.05 \text{ W kg}^{-1}$ , 400 Hz, 1 Tで約 $1.5 \text{ W kg}^{-1}$ であり、50 Hzでは無方向性電磁鋼板の鉄損の約1/10, 400 Hzでは1/5以下である。Fe基アモルファス軟磁性材料の低鉄損特性を活かしモータ鉄心にFe基アモルファス材料を使用することにより高効率のモータが実現できることが明らかにされている<sup>(10)</sup>。

単ロール法などで製造されるFe-Si-B系アモルファス材料よりもアモルファス形成能が高いFe基軟磁性材料として1995年にFe-Al-Ga-P-C-B系のFe基金属ガラスが開発され<sup>(11)</sup>、その後多くのFe基の金属ガラス系の合金が開発されている<sup>(12)(13)</sup>。しかし、Fe基金属ガラスは脆化しやすく $B_s$ もFe-Si-B系アモルファス合金薄帯材料より低いため、薄帯やバルク軟磁性材料としては現在実用化されていない。しかし、粉末材料の製造においては、アモルファス形成能が高いというメリットを活かすことができ、アモルファス単相の低 $H_c$ の粉末が得られやすいため、高周波用圧粉磁心<sup>(14)</sup>などに実用化されている。

### (3) ナノ結晶軟磁性材料

優れた軟磁性を実現するためには、結晶磁気異方性定数( $K$ )を低減することが重要であるが、多結晶材料の $K$ は材料の組成ではほぼ決定されるため、結晶サイズが大きい通常のFe基多結晶材料では大幅な軟磁性向上( $H_c$ の減少)を実現することは困難である。しかし、図3に示すように結晶粒をナノスケールサイズまで微細化することにより、実効的な磁気異方性を減少させ、 $H_c$ を減少させることができる。Fe-Si-B-Nb-Cu系ナノ結晶軟磁性材料の $B_s$ は $1.2\sim 1.35 \text{ T}$

で<sup>(2)(15)</sup>, 配電トランスなどに使用されている Fe-Si-B 系アモルファス合金の  $B_s = 1.56 \sim 1.63$  T に比べその値は低いが, Co 基アモルファス合金や PC パーマロイよりは高  $B_s$  であり, これらの高透磁率材料に匹敵する非常に優れた軟磁性を示すため, 漏電ブレーカ, 電流センサ, ノイズ対策部品, 高周波トランスや加速器などの用途に実用化されている. その後, 更に  $B_s$  が高いナノ結晶軟磁性材料の研究開発が行われ, 1990年には  $B_s$  が  $1.5 \sim 1.7$  T の Fe-(Nb, Zr)-B 系材料が<sup>(16)</sup>, 1998年には残留アモルファス相の  $T_c$  が高く高温特性が良好な (Fe, Co)-Zr-B-Cu 系ナノ結晶材料<sup>(17)</sup>などが発表されている. 2000年代後半には, Nb など磁化を低下させる元素や高価な Co を含まない更に高  $B_s$  の Fe 基ナノ結晶軟磁性材料が開発され, 2007年には  $B_s$  が 1.85 T の Fe-B-Si-Cu 系材料が<sup>(18)</sup>, 2009年には  $B_s$  が  $1.7 \sim 1.85$  T の P を添加した Fe-B-Si-P-Cu 系のナノ結晶軟磁性材料が開発された<sup>(19)(20)</sup>. これらの材料は, 初期微結晶タイプと急加熱タイプの2つのタイプの材料<sup>(19)(21)</sup>に分類できる. 初期微結晶タイプのナノ結晶材料は, 合金薄帯作製時にアモルファス相中に微細な結晶粒を分散させ, その後通常の熱処理を行い均一微細なナノ結晶組織が実現されている. 急加熱タイプのナノ結晶材料は, アモルファス合金薄帯を作製後, 急加熱熱処理を行うことにより均一微細なナノ結晶組織が実現されている. 初期微結晶タイプの材料は, 合金薄帯作製の際の適正冷却条件の範囲が狭いという問題がある. 一方, 急加熱タイプは, 多量に熱処理を行う場合に, 急加熱できなくなること, 急激な結晶化による発熱により, 材料内部が過度に温度上昇し, 材料全体で均一微細なナノ結晶組織を実現するのが難しいなどの課題があり, 実用化へのハードルは高いが, 実用化に向けた研究開発が続けられている<sup>(22)</sup>.

また, 電子部品用のナノ結晶軟磁性材料では, チョークコイルやセンサなどの用途に適する低損失(低  $H_c$ )で磁気飽和しにくいフラットな磁化曲線を示す比較的低い透磁率を示す材料が必要とされている. Co や Ni を Fe に置換した (Fe, Co, Ni)-Si-B-Nb-Cu 系合金に対して磁界中熱処理を行い, 磁気異方性を制御することにより, 初比透磁率が300から5000程度の材料が開発されている<sup>(23)</sup>. また, 張力を印加させながら Fe-Si-B-Nb-Cu 系アモルファス合金薄帯に対して

結晶化熱処理を行うことにより, 薄帯長手方向が磁化困難軸方向となるよう磁気異方性を誘導させることが可能であり, 広範囲に透磁率を制御した材料が開発されている<sup>(24)(25)</sup>. これらの低透磁率タイプのナノ結晶軟磁性材料は, ヒステリシスが小さく, フラットな  $B-H$  カーブ形状で磁界 ( $H$ ) に対する透磁率変化が小さい特徴がある. より高い周波数・重畳磁場まで透磁率低下を抑えることができるため, 高周波領域の直流が重畳される用途への応用が進むものと考えられる.

#### (4) 圧粉磁心

スイッチング電源などの各種電子機器の高周波化と高エネルギー密度化が進み, 高周波において損失が低くかつ  $B_s$  の高い軟磁性材料が要求されている. 図4に各種軟磁性材料の  $B_s$  と使用周波数領域の関係の概略図を示す. 高周波領域では電気抵抗の高いフェライトが主に使われてきたが,  $B_s$  が低いため高エネルギー密度化に対応することが困難になり, フェライトよりも高  $B_s$  の金属軟磁性材料を使用せざるを得ない用途も増えている. しかし, 鉄, 電磁鋼板やパーマロイなどの金属材料は電気抵抗率がフェライトなどに比べて低くそのまま高周波領域で使用した場合には渦電流損失が大きくなってしまいうため, 金属系軟磁性粉末表面を絶縁層で被覆した粉末を成型した圧粉磁心の開発が行われている.

圧粉磁心に使用される軟磁性粉末には, パーマロイ, センダスト, けい素鋼などの結晶質材料粉末が使用されてきたが, 近年リアクトル・モータや高周波パワーチョークなどの用途において圧粉磁心の適用が検討されるようになり, より高磁束密度の圧粉磁心が要求されるようになった. このため, けい素鋼や鉄粉末を用いた高い磁束密度を示す圧粉磁心の開発が再び活発化している. また, アモルファス形成能が高い金属ガラス系のアモルファス合金粉末や従来のアトマイズ法よりも冷却能力が高いSWAP法 (Spinning Water Atomization Process) により作製された Fe 基アモルファス合金粉末が開発され, これらの軟磁性合金粉末を用いた高周波用途向け低損失圧粉磁心が開発されている<sup>(26)-(28)</sup>.

圧粉磁心は軟磁性金属粒子間に存在する非磁性絶縁層被覆により初比透磁率は数10~200程度の傾斜した  $B-H$  曲線を示し磁気飽和しにくいのが特徴である. しかし, 一般に  $H_c$

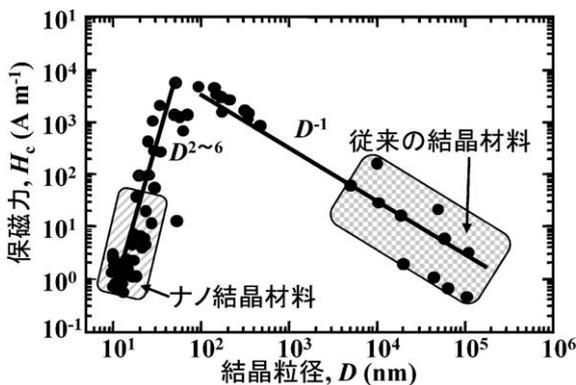


図3 保磁力  $H_c$  の結晶粒径  $D$  依存性.

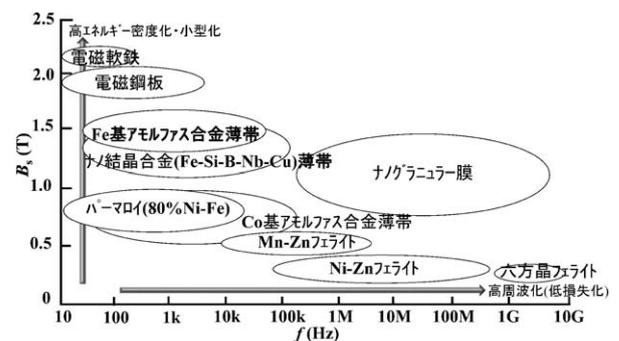


図4 各種軟磁性材料の  $B_s$  と使用周波数領域,  $f$  の関係(概略図).



# スピントロニクス材料の発展と展望

高梨 弘毅\*

## 1. スピントロニクス前史：金属人工格子

スピントロニクスの歴史を遡れば、金属人工格子の研究に行き着くことができる。金属人工格子とは、異なる金属をナノスケールで人工的に積層した薄膜状物質である。金属人工格子の研究は1980年頃から始まったが、これは実際に金属薄膜の成長をナノスケールで制御できるようになったという、真空技術や成膜技術の発展によるところが大きい。金属人工格子(以下、人工格子と略)は従来にない新物質として期待されたが、当初は大きな注目を集めるような新物性や新機能は見出されなかった。1986年には酸化物高温超伝導体が発見され、材料科学や物性物理を専門とする多くの研究者の注目がそちらに集まり、人工格子の研究は廃れていくのではないかと危惧される時期もあった。

人工格子の研究で一筋の光が見えたのは、磁気光学効果の増大<sup>(1)</sup>と界面磁気異方性による垂直磁化の発見<sup>(2)</sup>であろう。当時(1980年代)の磁気記録分野では、ハードディスクドライブ(HDD)の将来がまだ見通せず、光磁気記録に多くの期待が寄せられていた。記録密度の向上には短波長化が不可欠であり、Co/PdやCo/Ptなどの人工格子は垂直磁化を示す上に、希土類-遷移金属系のアモルファス薄膜に比べて短波長側で大きな磁気光学効果を示すというメリットがあり、多くの研究が行われた。最終的には、粒界ノイズなどの問題によって、人工格子は光磁気記録材料として実用化に至らなかったが、材料学史の一つとして記憶に留めておいて良い<sup>(3)</sup>。また、界面磁気異方性による垂直磁化は、スピントロニクスの代表的なデバイスである磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の高性能化のためのキーテクノロジーとして現在注目されており、再び多くの研究が行われていることは感慨深い。

## 2. 巨大磁気抵抗効果の発見

磁気光学効果と垂直磁化にやや遅れてもう一つ、人工格子の優れた機能が明らかにされた。それが1988年に報告されたFe/Cr人工格子における巨大磁気抵抗効果(GMR)である<sup>(4)</sup>。GMRはスピントロニクスの原点と考えられている。しかし、GMRの発見の前に層間交換結合の研究があったことを忘れてはならない。P. Grünbergらは、金属人工格子において非強磁性層を介した強磁性層間の交換結合に興味を持ち、ブリュアン散乱を用いたスピン波の研究から、ナノスケールのCr層を介してFe層の磁化が反強磁性的に結合することを見出し、1986年に発表した<sup>(5)</sup>。これを知ったA. Fertらは、隣接する強磁性層の磁化の相対的配置が電気伝導にどのような影響を及ぼすかに興味を持ち、電気抵抗は反強磁性的な配置で大きく、強磁性的な配置になると著しく減少することを見出した<sup>(4)</sup>。これがGMRである。P. Grünbergらも、論文発表はA. Fertらにやや遅れたが<sup>(6)</sup>、同時期に同様の現象を発見し、国際会議で発表していた。

Fe/Cr人工格子でGMRが発見されると、多くの研究者によってさまざまな人工格子で磁気抵抗効果の測定が行われ、隣接する強磁性層の磁化の相対的配置によって電気抵抗が変化することが確認された。また、特に大きな抵抗変化を示すのはFe/Cr系あるいはCo/Cu系(CoFe/Cuを含む)であることがわかり、理論的な裏付けも行われた。さらに、GMRの出現に必ずしも反強磁性的な交換結合が必要ではなく、磁化の反平行配置と平行配置を制御できれば良いことが認識された。そして、低磁場で磁化配置を制御できる構造としてスピンバルブが提案され、GMRの応用研究が一気に加速し、発見から僅か10年を経た1998年にはHDDの読取ヘッドとして完全に実用化された。P. GrünbergおよびA.

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

Development and Prospect of Materials for Spintronics; Koki Takanashi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: *metallic superlattices, giant magnetoresistance, tunnel magnetoresistance, spin current, half metals, spin-orbit interaction*  
2016年7月19日受理[doi:10.2320/materia.56.190]

Fert は、GMR 発見から約20年、実用化からは約10年後の2007年にノーベル物理学賞に輝いた<sup>(7)(8)</sup>。

GMR の研究をここであらためて振り返ってみると、その主役は人工格子という新物質であり、材料であった。人工格子の研究は、草創期(1980年頃)から日本で盛んに行われており、日本はいわばパイオニア的存在であった。GMR が日本で発見されなかったことは残念なことであるが、日本は人工格子に関する基礎的な知見や技術を十分に持っていた。そこで、GMR 発見以後、盛んに行われるようになったスピン依存伝導の研究において、日本は主導的な役割を果たすことになった。1990年に藤森啓安教授(東北大学、当時)を代表として科学研究費重点領域研究「金属人工格子」が設定され、創製から構造評価、物性まで全国規模で研究が推進された<sup>(9)</sup>。ここで物性は GMR を含む磁性が中心であったが、超伝導や力学特性、X 線光学なども含まれていたことを注意しておきたい。1993年には、京都で第1回金属人工格子国際シンポジウム(The 1<sup>st</sup> Symposium on Metallic Multilayers: MML1993)が開催されたが、主催学会は日本金属学会である。GMR を含む人工格子の研究では、日本金属学会は大きな役割を果たし、多くの研究者が集う場であった。その後スピントロニクスの時代に入ると、中心が金属から応用物理に移った感があるが、後に述べるようにブレイクスルーのキーは材料であることに変わりはない。

### 3. スピントロニクスの誕生と発展

人工格子の研究が一段落つきかけていた1990年代の半ばには、室温における大きなトンネル磁気抵抗効果(TMR)が報告された<sup>(10)(11)</sup>。TMR は、電子がトンネルできる程度の薄い絶縁体層を強磁性金属で挟んだときに、強磁性層の磁化の相対的な配置によってトンネル抵抗が変化する効果で、現象としてGMRと類似性がある。TMR 研究の歴史は長く、GMR 発見以前から研究されていた<sup>(12)</sup>のだが、1990年代まで室温で大きな値は報告されていなかった。室温における大きな TMR の発見はスピン依存伝導の研究をさらに加速させ、その応用範囲は HDD のみならず MRAM へと拡大した。

一方、この間、半導体分野でも独自の大きな発展があり、強磁性半導体の作製やキャリア誘起磁性の研究が盛んに行われるようになった。1990年代の末には、金属分野においても半導体分野においても、このようなスピンと電気伝導に関係する分野をスピントロニクス、あるいはスピントロニクスと呼ぶようになった。その頃から研究の方向にも多少変化が現れ始めた。それ以前は、スピン依存伝導の問題、すなわち磁化が電気伝導に与える影響が研究の中心であった。しかし、21世紀に入る頃から、逆に電気伝導が磁化に与える影響に興味を持たれるようになり、スピン注入磁化反転や自励発振、電流による磁壁駆動などの研究が勃興した。表1に、GMR の発見から始まり、スピントロニクスが大きく発展した2000年代半ばまでの顕著な研究成果を、金属系と半

表1 スピントロニクス年表(1)。

GMR 発見の1988年から2007年まで20年間の重要な発見、研究、出来事を金属系と半導体系に分けてまとめた。(文献(13)より採録)

<金属系>				<半導体系>	
1988	GMRの発見 (Fe/Cr人工格子) <sup>(4)</sup>	依 存 ス ピ ン 伝 導	誘 起 マ グ ネ ッ ト イ ン ダ ク シ ョ ン	1990	スピンFETの提案 <sup>(14)</sup>
1995	室温におけるTMRの発見 <sup>(10)(11)</sup>			1992	強磁性半導体(In,Mn)Asの創製 <sup>(15)</sup>
1998	GMRヘッドの実用化	スピントロニクス		1996	強磁性半導体(Ga,Mn)Asの創製 <sup>(16)</sup>
1999	スピン注入磁化反転 <sup>(17)</sup>	磁 化 注 入 制 御 現 象	ス ピ ン 注 入 現 象	1999	スピン注入の光学的検出 <sup>(18)(19)</sup>
2001	非局所スピン注入 <sup>(22)</sup>			磁性半導体のTMR <sup>(20)</sup>	
2003	スピン注入自励発振 <sup>(24)</sup>			2000	強磁性の電圧制御 <sup>(21)</sup>
2004	TMRヘッドの実用化			2002	光による磁化誘起 <sup>(23)</sup>
	電流による磁壁駆動 <sup>(25)</sup>			2004	スピン注入磁化反転 <sup>(29)</sup>
	MgOトンネル接合の巨大TMR <sup>(26)-(28)</sup>				電流による磁壁駆動 <sup>(30)</sup>
2005	金属ナノ粒子のスピン緩和 <sup>(33)</sup>				スピンホール効果 <sup>(31)(32)</sup>
2006	MRAMの実用化			2005	スピン歳差運動の電氣的制御 <sup>(34)</sup>
	スピンホール効果 <sup>(35)-(37)</sup>			2007	スピン注入の電氣的検出 <sup>(38)</sup>
2007	MgO-TMRヘッドの実用化				Siへのスピン注入・検出 <sup>(39)(40)</sup>

導体系に分けて模式的にまとめた<sup>(13)</sup>。これより、スピントロニクス研究の発展における日本の貢献の大きさを理解できるであろう。

#### 4. スピン流研究の勃興とポストスピントロニクス

表1からもう一つわかることは、TMR、スピン注入、スピンホール効果など、金属系においても半導体系においても同様の物理現象が研究対象となっていることである。このような経緯の中で、金属や半導体といった既存の材料分野の枠を超えて、スピン流が注目されるようになった。スピン流とは電子のスピン角運動量の流れであるが、電流とは異なり、実験的にも電流と分離して生成・検出することができる。電気的には絶縁体であっても、スピン波(マグノン)によってスピン流を流すこともできる。スピン流はスピントロニクスにおける最も基本的な概念の1つで、磁気と電気、あるいは磁気と他の物理量との変換の基礎である。2007年から5年間、筆者が領域代表となり、科学研究費特定領域「スピン流の創出と制御」が設定され、スピン流創出源となる材料からナノヘテロ構造、スピン流に関わる物性と機能制御に至るまで、金属や半導体という既存分野の枠を超えて、全国のスピントロニクス研究者が結集して研究を進めた。そして、スピンゼーベック効果や巨大スピンホール効果の発見、スピン波スピン流やスピンダイナミクスに関する研究など、スピン流研究に大きな発展をもたらす成果が得られるとともに、ハーフメタル・ホイスラー合金の膜面垂直通電型(CPP)GMRなど、材料研究においても進展があった。また、それまであまり馴染みのなかったスピン流という言葉が一般的に使われるようになり、スピン流に関わる研究会やシンポジウムが多く開催されるようになった。日本金属学会においても、2010年春季講演大会で「スピン流の創出と制御のための材料創製と評価」と題する公募シンポジウムが開催され、さらに会報「マテリアル」の49巻12号(2010年)にミニ特集「スピン流の創出

と制御のための材料研究最前線」が掲載された。

表2に、2007年以降現在までのスピントロニクス分野における注目すべき成果を私の独断と偏見で抽出し、年次毎にまとめた。日本人研究者の貢献が大きいことは表1と変わらないが、同時にスピントロニクスがスピン流研究の発展を経て、新しい段階に入っていることに気付く。スピントロニクスとは、本来スピンと電気伝導に関わる分野であり、言い換えればスピン流と電流に関する分野であったが、今では熱や力学的運動によってもスピン流が発生することが実験的に明らかにされ、エレクトロニクスに留まらず大きく分野を広げている。熱に関わる分野をスピнкаロリトロニクス、力学的運動に関わる分野をスピンメカニクスと呼ぶこともある。また、界面での結晶対称性の破れや、PtやTaなどの重い元素の使用によって、スピン軌道相互作用が従来の予想を超える大きな効果をもたらすことがある。スピン軌道トルクによる磁化反転はその一例である。また、空間の非反転対称性とスピン軌道相互作用を起源として磁気モーメント間に働くジャロシンスキー・守谷相互作用は、きわめて弱い相互作用と考えられていたが、磁性超薄膜の磁気構造やダイナミクスに顕著な影響を及ぼすことが明らかにされつつある。これらのスピン軌道相互作用が特に強い系に関する研究は、スピンオービトロニクスと呼ばれる。スピнкаロリトロニクスやスピンメカニクス、スピンオービトロニクスはスピントロニクスから発展した新しい分野であり、ポストスピントロニクスとすることができる。

#### 5. 先端材料と将来展望

スピントロニクスはGMRの発見から始まり、TMRの研究によってさらに大きく発展した。GMRもTMRもHDDの読取ヘッドとして完全実用化され、ITの発展に貢献した。GMRやTMRは、薄膜の積層制御や界面制御など、まさに材料技術の結晶である。HDDのさらなる高記録密度化に対

表2 スピントロニクス年表(2)。

科研費特定領域「スピン流」が設定された2007年以後の重要な発見、研究、出来事をまとめた。

ス ピ ン 流 研 究 の 発 展	2007	金属磁性体の電界効果(電気2重層) <sup>(41)</sup>	
	2008	室温巨大スピンホール効果 <sup>(42)</sup> 純粋スピン流による磁化制御 <sup>(43)</sup> 熱によるスピン流発生: スピンゼーベック効果 <sup>(44)</sup>	スピнкаロリトロニクス
	2009	ハーフメタルホイスラー合金を用いた室温巨大CPP-GMR <sup>(45)</sup> 金属磁性体の電界効果(固体素子) <sup>(46)</sup>	
	2010	垂直磁化 CoFeB/MgO トンネル接合 <sup>(47)</sup> 磁性絶縁体中のスピン波スピン流の実証 <sup>(48)</sup>	
	2011	スピン軌道トルク磁化反転・磁壁移動 <sup>(49)(50)</sup>	スピンオービトロニクス
	2012	磁壁移動におけるジャロシンスキー・守谷相互作用の重要性 <sup>(51)</sup>	
	2013	ジャロシンスキー・守谷相互作用によるスキルミオン発生 <sup>(52)</sup> スピン流による熱輸送: スピンペルチエ効果 <sup>(53)</sup>	
	2016	スピン流の力学的発生の実証 <sup>(54)</sup>	スピンメカニクス

応する読取ヘッドとして、現在 CPP-GMR が注目されている。現在用いられている MgO トンネル障壁を用いた TMR は、抵抗変化率は大きい、電気抵抗も高いことが高記録密度化への障碍となっている。一方 CPP-GMR は全層が金属で構成されているのでそもそも電気抵抗は低いが、抵抗変化率も小さいことが問題であった。しかし、ハーフメタル・ホイスラー合金を電極材料として用いることによって、近年大きな抵抗変化率が得られるようになった<sup>(55)</sup>。ハーフメタルとは、伝導電子のスピントロニクス率が100%となる特異なバンド構造を有した物質であり、究極のスピントロニクス材料と期待されている。Co<sub>2</sub>MnSi などのホイスラー合金の一部や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> などの酸化物の一部はハーフメタルと考えられている。これまでのスピントロニクスで使われてきた磁性材料は、Fe, Co, Ni をベースにした言わば従来型の合金であるが、今後のスピントロニクスには、ハーフメタルの使用など、磁性材料そのものの高度化が必須である。

HDD の読取ヘッドに加えて、スピントロニクスのもう一つの大きな応用として MRAM がある。MRAM のメモリーセルとして TMR 素子が使われるが、今後 MRAM がどれだけ高性能化し市場規模を伸ばせるかも、TMR 素子の電極となる磁性材料にかかっている。MRAM の高性能化に必要な磁性材料には、高い抵抗変化率と低電流による磁化反転および長時間の記録保持を実現するために、高いスピントロニクス率と高い磁気異方性、低い磁気ダンピング定数の3つの条件を満足しなければならない。高いスピントロニクス率を有するハーフメタル・ホイスラー合金は、ダンピング定数は低いが磁気異方性も低い。一方、高い磁気異方性を有する材料は、一般的に磁気ダンピング定数も高い。いまだに最適な材料は見出されていないのが実状である。

最近では、究極の低消費電力を実現するスピントロニクス素子への応用として、電流は流さず電圧印加による磁化の制御も注目されている<sup>(56)</sup>。表1および表2にも示したように、磁性体の電圧制御(電界効果)はスピントロニクスの歴史とともに比較的早くから研究されてきているが、素子応用には電界効果のさらに大きな材料が求められている。

前節で述べたポストスピントロニクスは、現在基礎研究の段階であるが、素子としての応用を考えると材料の高度化が不可欠である。スピントロニクスやスピントロニクスでは、応用のためには熱(力学的運動)⇔スピントロニクス⇔電流の変換効率の桁違いの向上が必要であり、新物質の開発と原子レベルの界面制御が求められる。また、スピントロニクスでは、一般にスピントロニクス相互作用が高い元素は高価であり、応用には元素戦略的な観点が必要である。応用へのプレイクルーはあくまで材料であり、日本金属学会がスピントロニクスそしてさらにポストスピントロニクスにおいても、材料分野のコミュニケーションの場として、大きな役割を果たすことを期待したい。

## 文 献

- (1) T. Katayama, H. Awano and Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Jpn., **55**(1986), 2539-2542.
- (2) P. F. Carcia: J. Appl. Phys., **63**(1988), 5066-5073.
- (3) 解説書として、佐藤勝昭:光と磁気(改訂版), 朝倉書店, (2001).
- (4) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau and F. Petroff: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472-2475.
- (5) P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett., **57**(1986), 2442-2445.
- (6) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: Phys. Rev. B, **39**(1989), 4828-4830.
- (7) 解説として、高梨弘毅:トピックスー磁性体の巨大磁気抵抗効果, 実験物理学講座6 磁気測定 I, 近桂一郎, 安岡弘志編, 丸善, (2000), 第9章.
- (8) 解説として、高梨弘毅:巨大磁気抵抗効果, スピントロニクスの基礎と材料・応用技術の最前線, 高梨弘毅監修, シーエムシー, (2009), 第1章.
- (9) 解説書として、金属人工格子, 一新素材を拓く一金属人工格子, 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕編, アグネ技術センター, (1995).
- (10) T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater., **139**(1995), L231-L234.
- (11) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey: Phys. Rev. Lett., **74**(1995), 3273-3276.
- (12) 前川禎通: 固体物理, **15**(1980), 171.
- (13) 高梨弘毅: 応用物理, **77**(2008), 255.
- (14) S. Datta and B. Das: Appl. Phys. Lett., **56**(1990), 665-667.
- (15) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 2664-2667.
- (16) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 363-365.
- (17) E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie and R. A. Buhrman: Science, **285**(1999), 867-870.
- (18) R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. W. Molenkamp: Nature, **402**(1999), 787-790.
- (19) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom: Nature, **402**(1999), 790-792.
- (20) T. Hayashi, H. Shimada, H. Shimizu and M. Tanaka: J. Cryst. Growth, **201/202**(1999), 689-692.
- (21) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani: Nature, **408**(2000), 944-946.
- (22) F. J. Jedema, A. T. Filip and B. J. van Wees: Nature, **410**(2001), 345-348.
- (23) A. Oiwa, Y. Mitsumori, R. Moriya, T. Slupinski and H. Munekata: Phys. Rev. Lett., **88**(2002), 137202.
- (24) S. I. Kiselev, J. C. Sankey, I. N. Krivorotov, N. C. Emley, R. J. Schoelkopf, R. A. Buhrman and D. C. Ralph: Nature, **425**(2003), 380-383.
- (25) A. Yamaguchi, K. Mibu and T. Shinjo: Phys. Rev. Lett., **92**(2004), 077205.
- (26) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando and Y. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys., **43**(2004), L588-L590.
- (27) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S-H. Yang: Nat. Mater., **3**(2004), 862-867.
- (28) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater., **3**(2004), 868-871.
- (29) D. Chiba, Y. Sato, T. Kita, F. Matsukura and H. Ohno: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 216602.
- (30) M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura and H. Ohno: Nature, **428**(2004), 539-542.
- (31) Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard and D. D. Awschalom: Science, **306**(2004), 1910-1913.
- (32) J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova and T. Jungwirth: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 047204.
- (33) K. Yakushiji, F. Ernult, H. Imamura, K. Yamane, S. Mitani, K.

- Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa and H. Fujimori: Nat. Mater., 4(2005), 57–61.
- (34) T. Bergsten, T. Kobayashi, Y. Sekine and J. Nitta: Phys. Rev. Lett., 97(2006), 196803.
- (35) S. O. Valenzuela and M. Tinkham: Nature, 442(2006), 176–179.
- (36) E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima and G. Tatara: Appl. Phys. Lett., 88(2006), 182509.
- (37) T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett., 98(2007), 156601.
- (38) X. Lou, C. Adelman, S. A. Crooker, E. S. Garlid, J. Zhang, K. S. M. Reddy, S. D. Flexner, C. J. Palmström and P. A. Crowell: Nat. Phys., 3(2007), 197–202.
- (39) I. Appelbaum, B. Huang and D. J. Monsma: Nature, 447(2007), 295–298.
- (40) B. T. Jonker, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li and P. E. Thompson: Nat. Phys., 3(2007) 542–546.
- (41) M. Weisheit, S. Fähler, A. Marty, Y. Souche, C. Poinignon and D. Givord: Science, 315(2007), 349–351.
- (42) T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta and K. Takanashi: Nat. Mater., 7(2008), 125–129.
- (43) T. Yang, T. Kimura and Y. Otani: Nat. Phys., 4(2008), 851–854.
- (44) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh: Nature, 455(2008), 778–781.
- (45) T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani and K. Takanashi: Appl. Phys. Exp., 2(2009) 063003.
- (46) T. Maruyama, Y. Shiota, T. Nozaki, K. Ohta, N. Toda, M. Mizuguchi, A. A. Tulapurkar, T. Shinjo, M. Shiraishi, S. Mizukami, Y. Ando and Y. Suzuki: Nat. Nanotech., 4(2009), 158–161.
- (47) S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura and H. Ohno: Nat. Mater., 9(2010), 721–724.
- (48) Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa and E. Saitoh: Nature, 464(2010), 262–267.
- (49) I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P.-J. Zermatten, Marius V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl and P. Gambardella: Nature, 476(2011), 189–194.
- (50) I. M. Miron, T. Moore, H. Szabolcs, L. D. Buda-Prejbeanu, S. Auffret, B. Rodmacq, S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, A. Schuhl and G. Gaudin: Nat. Mater., 10(2011), 419–423.
- (51) A. Thiaville, S. Rohart, É. Jué, V. Cros and A. Fert: EPL, 100(2012), 57002.
- (52) A. Fert, V. Cros and J. Sampaio: Nat. Nanotech., 8(2013), 152–156.
- (53) T. An, V. I. Vasyuchka, K. Uchida, A. V. Chumak, K. Yamaguchi, K. Harii, J. Ohe, M. B. Jungfleisch, Y. Kajiwara, H. Adachi, B. Hillebrands, S. Maekawa and E. Saitoh: Nat. Mater., 12(2013), 549–553.
- (54) R. Takahashi, M. Matsuo, M. Ono, K. Harii, H. Chudo, S. Okayasu, J. Ieda, S. Takahashi, S. Maekawa and E. Saitoh: Nat. Phys., 12(2016), 52–56.
- (55) 解説として, Y. Sakuraba and K. Takanashi: Giant Magnetoresistive Devices with Half-Metallic Heusler Compounds, Heusler Alloys, Springer Series in Materials Science Vol. 222, Eds., C. Felser & A. Hirohata, Springer, (2014), Chap. 16.
- (56) 例えば, JST 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT), 無充電で長時間使用できる究極のエコ IT 機器の実現:  
<http://www.jst.go.jp/impact/program/04.html>

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



高梨弘毅

1986年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程 修了  
 1986年4月 東北大学金属材料研究所助手  
 1994年2月 同 助教授  
 2000年11月 同 教授(～現在)  
 2014年4月 同 所長(～現在)  
 専門分野: 磁性材料学・スピントロニクス  
 ◎学生時代から現在まで一貫して磁性薄膜の研究に従事。金属人工格子の研究からスタートし, 現在はスピントロニクス材料としての規則合金薄膜の研究に取り組んでいる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 熱-電力変換の新展開

宗 藤 伸 治\*

## 1. はじめに

エンジンなどの内燃機関では、本来の目的である人の移動や貨物の輸送などに使用されるエネルギーは投入エネルギーの約30%であり、残りの70%は最終的には熱として大気に放出されている。その排熱を電気エネルギーとして回収することのできる技術の1つとして熱電発電が挙げられる。熱電発電は、タービンを動かすことなく熱エネルギーを電力に直接変換できるため、メンテナンスフリーの発電として注目されつつある。熱電発電は、約200年前に Seebeck により発見された現象(ゼーベック効果)<sup>(1)</sup>を用いて行われ、材料の一方を高温に、他方を低温に保つことにより、熱起電力を得ることができる。しかしながら、低温部の温度を保つためには、冷却が必要となり、熱エネルギーを回収したいにも関わらず、熱エネルギーを放出する必要がある。すなわち、熱エネルギーを得るために、熱エネルギーを捨てなければならないこととなる。そこで、熱電材料の設計指針の一つとして、材料の熱伝導度を小さくすることで、材料内の熱流を小さくし、低温部での熱エネルギーの放出を抑えることが挙げられる。我々はその過程の中で、低熱伝導度を有するシリコンクラスレートに着目し研究を行ってきた<sup>(2)-(4)</sup>。シリコンクラスレートは、**図1**に示すようなシリコンで構成されたカゴ状ネットワーク内にバリウムなどのアルカリ土類金属もしくはアルカリ金属を内包したユニークな結晶構造をしている。この内包されたバリウム原子などの熱振動がフレームワークのシリコンのフォノンを散乱し、非常に小さな熱伝導度を示す特徴を持っている。また、 $Ba_8Si_{46}$ クラスレートのシリコンサイトに種々の元素を置換することにより、金属から半導体およびキャリアタイプなどを幅広く変化させることができ

る<sup>(5)-(8)</sup>。内包されたアルカリ金属やアルカリ土類金属は、この結晶構造内において電子を供給するドナーとして働くが、シリコンサイトに置換された元素の多くはアクセプターとして働くことが報告されており、シリコンサイトへの元素置換は、キャリア濃度制御としての役割も果たす。最近、我々のグループで行ってきた Au を置換元素として添加した  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレートの単結晶化に関する研究において、Au の組成を傾斜させると温度差を与えずとも電圧を発生する現象を確認した<sup>(9)</sup>。試料内に温度差を与えないため、熱流は発生せず、効率よく熱を電力に変換できる可能性がある。本稿では、その原理についての考察を行う。

## 2. 実験方法

高純度の Ba, Au, Si をモル比が Ba : Au : Si = 8 : 8 : 38 となるように秤量し、アーク溶融法により一旦、合金を作製した。この合金を粒径 5 mm 程になるように砕き、直径 50 mm × 高さ 60 mm のアルミナ坩堝に入れ、チョクラルスキー引き上げ(CZ)装置に導入した。CZ 装置内で、粉碎された試料を約 1150°C に加熱し、融液を作製した。その液面に、鉛筆状に先を尖らせたシード結晶を数 mm 浸し、30 rpm で回転させながら、5 mm/h の速度で引き上げを行うことにより単結晶化を試みた。その際、融液と引き上がる結晶の体積を調整することにより、組成傾斜  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレート単結晶の引き上げを行った。

## 3. 結果および考察

CZ 装置により作製した試料の外観を**図2**に示す。この試料を**図2**に挿入した11区分で裁断し、それぞれに No. 0 か

\* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門；准教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

The Evolution of Heat-electric Power Generator; Shinji Munetoh (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: power generator, clathrate crystal, Seebeck effect, band gap

2016年6月14日受理[doi:10.2320/materia.56.195]

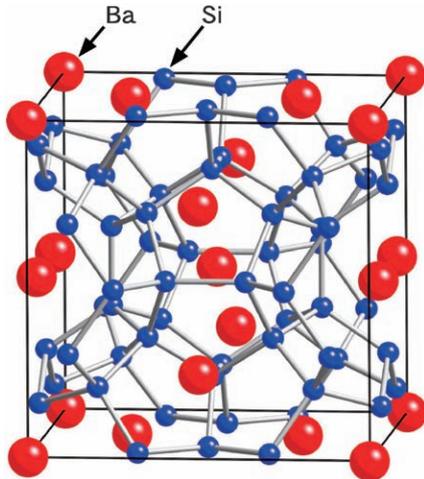


図1 Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> クラスレートの結晶構造.

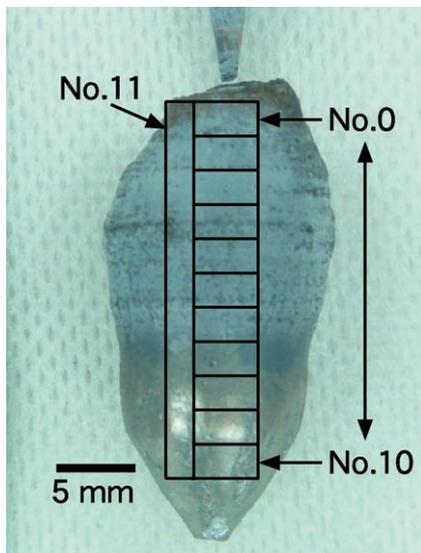


図2 チョクラスキー(CZ)法により作製された試料.

ら No. 11までの番号を付けた. 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料(No. 0~No. 10)において, 波長分散 X 線分光(WDX)を用いて組成分析を行った結果を表 1 に示す. 分析結果から, この試料は引き上げ上部から下部にかけて徐々に Au の濃度が上昇している組成傾斜材料であることが分かる. 初期融液の仕込み組成は Ba<sub>8</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>38</sub> であり, 引き上げ初期の結晶の Au の組成は初期融液よりも小さいことから, 引き上げ中に結晶に取り込まれなかった Au が融液中に濃化していき, Au 濃度の高い融液からは Au 濃度の高い結晶が引き上がっていることが推測できる. また, XRD や EBSP の結果により今回作製した試料が単結晶 Ba<sub>8</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>46-x</sub> クラスレートであることも確認された<sup>(9)</sup>. 図 3 および図 4 に引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料のゼーベック係数測定の結果を示す. 試料 No. 4 と No. 5 を境に, 引き上げ初期の部分は n 型であり, 引き上げ後期には p 型の材料になっていることが確認できる. また, いくつかの試料はゼ

表 1 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料の組成分析結果.

試料	Ba : Au : Si(モル比)
No. 0	7.56 : 4.75 : 41.24
No. 1	7.53 : 4.75 : 41.24
No. 2	7.53 : 4.66 : 41.34
No. 3	7.51 : 4.76 : 41.24
No. 4	7.49 : 4.80 : 41.20
No. 5	7.45 : 4.95 : 41.05
No. 6	7.49 : 5.04 : 40.96
No. 7	7.39 : 5.08 : 40.92
No. 8	7.45 : 5.09 : 40.91
No. 9	7.46 : 5.03 : 40.97
No. 10	7.40 : 5.13 : 40.87

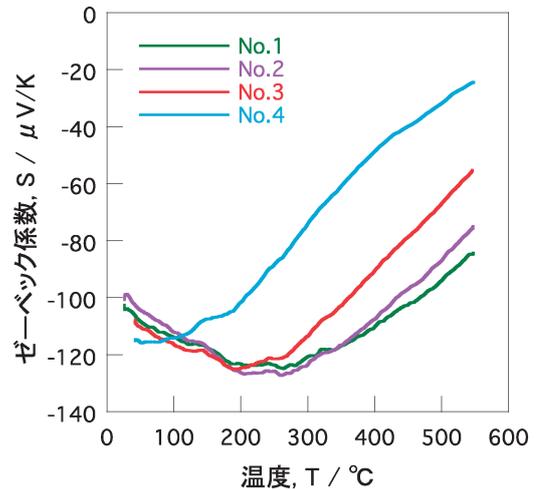


図 3 試料 No. 1~4 におけるゼーベック係数の温度依存性.

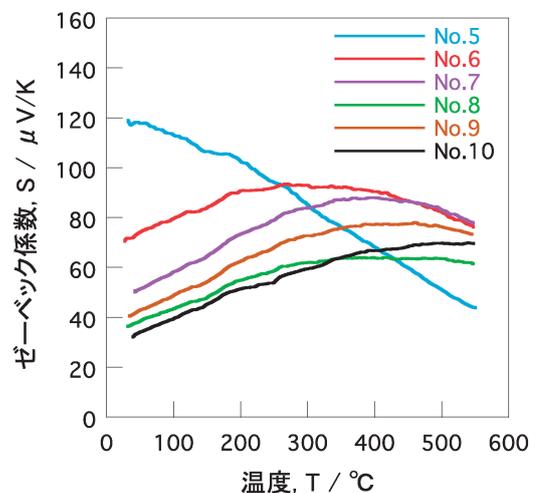


図 4 試料 No. 5~10 におけるゼーベック係数の温度依存性.

ーベック係数がピークを持つ温度依存性を示すものがあった。このピークは、価電子帯から伝導帯へ電子励起が始まった温度(真性領域)を示していると考えられる。さらに、そのピーク位置はキャリアタイプが切り替わる組成(試料 No. 4 と No. 5)に近づくにつれて、低温側にシフトしていることが分かる。これは、真性半導体に近い組成の  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレートは、狭いバンドギャップを有し、n 型もしくは p 型側に組成がずれるほど、ワイドバンドギャップ化することを示唆している。図 5 (a) に、試料 No. 11 において試料内に温度差が付かないように試料全体の温度を上昇させていき、試料両端の電圧を測定した結果を示す。温度差を与えないにも関わらず、500°C において 2 mV 以上の電圧が観測された。また、試料の上下端を入れ替えて測定したところ、図 5 (b) のように電圧の向きが反対となる結果となった。しかしながら、測定装置内に温度差が存在し、それにより生じたゼーベック効果を観測している可能性が考えられ

る。そこで、試料の n 型側の部分を 450°C 近傍に保持しつつ、p 型側の温度をそれよりも低温の 440°C から高温の 460°C まで変化させ、両端の電圧の観測を行った。その結果を図 6 に示す。この観測された電圧がゼーベック効果によるものであれば、両端の温度が等しくなった場合に電圧はゼロになるはずであるが、ある一定の電圧が観測され、わずかに値が推移する程度であり、ゼロを示すことはなかった。また、450°C 近傍での -1.5 mV の電圧は、図 5 (b) のグラフの値とはほぼ一致する。すなわち、この材料では保持温度を決定すると得られる電圧が決まることとなる。

この観測された電圧の生じるメカニズムを、我々は次のように考えている。今回作製された単結晶試料は種結晶に近い側から、n 型→真性→p 型半導体となっており、同時にバンドギャップは、広い→狭い→広いとなっていることがゼーベック係数の温度依存性より推測でき、バンド図では図 7 のよ

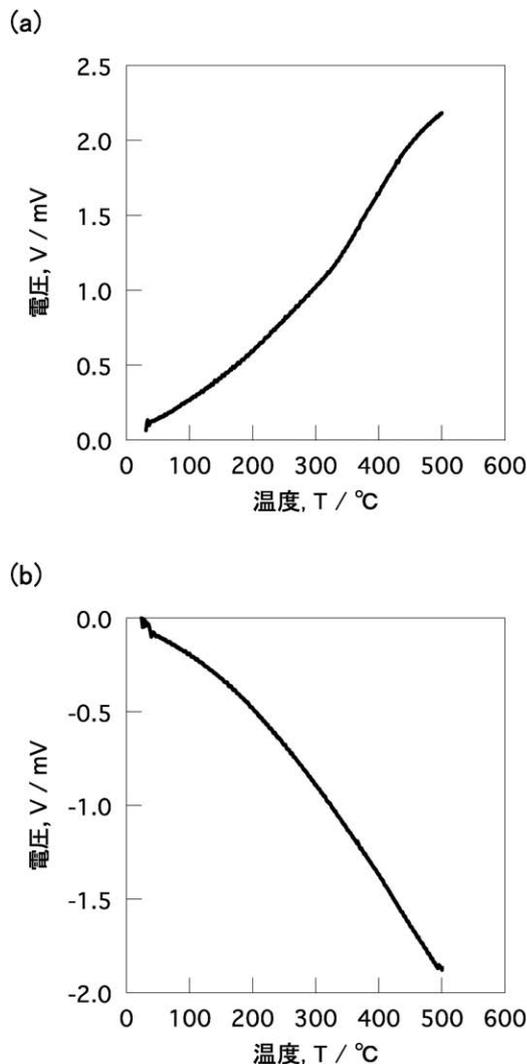


図 5 試料 No. 11 を温度差を付与せずに温度上昇させた場合の試料両端の電位差。(a) p 側を電圧計の正側に接続した場合。(b) n 側を電圧計の正側に接続した場合。

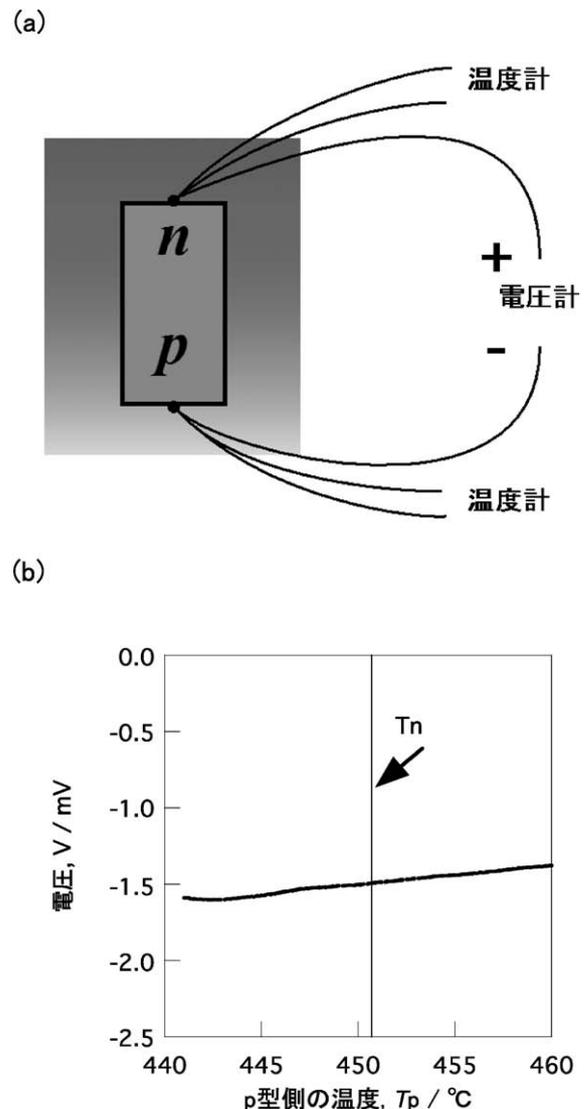


図 6 試料上部(n 型側)の温度( $T_n$ )を 450°C 近傍に保持しつつ、下部(p 型側)の温度( $T_p$ )を変化させた場合の(a)測定の様式図および(b)観測された電圧。

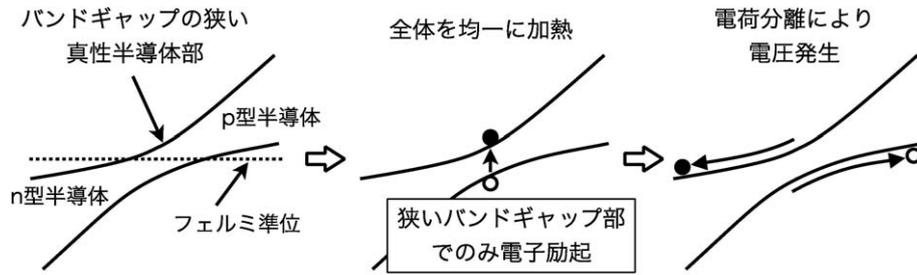


図7 本研究で作製された試料のバンド図および均一温度環境下における発電原理.

うに表される. この試料を温度差を付与することなく均一に昇温した場合, 価電子帯から伝導帯に電子励起の確率が大きくなるのは, バンドギャップの最も狭い真性半導体部分である. その電子励起により生じた電子および正孔はバンドの傾きに応じて, それぞれ n 型および p 型半導体部分に空間的に分離され, 電位差が生じたものと考えられる.

#### 4. ま と め

以上の結果より, p/n 接合において接合部のバンドギャップが狭くなるようなバンド構造を形成した試料において, 温度差を与えることなく均一に加熱することにより電圧が発生することが確認された. このメカニズムはバンドギャップの狭い p/n 接合部においてのみ電子が励起され, バンドの曲がりに応じて空間的に電荷分離が行われたためと考えられる. 温度差を付与する必要がないため, 試料内に熱流は発生せず, 変換効率の大きな熱-電力変換素子の開発が期待できる.

#### 文 献

- (1) T. J. Seebeck: Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, (1823), 265-373.
- (2) N. Mugita, Y. Nakakohara, R. Teranishi and S. Munetoh: J. Mater. Res., **26**(2011), 1857-1860.
- (3) B. Liu, M. Saisho, Y. Nagatomo, T. Oka, T. Osada, H. Miura, O. Furukimi and S. Munetoh: Appl. Mech. Mater., **310**(2013), 59-60.
- (4) S. Munetoh, M. Saisho, T. Oka, T. Osada, H. Miura and O. Furukimi: Electron. Mater., **43**(2014), 2430-2434.
- (5) J. H. Roudebush, M. Orellana, S. Bux, T. Yi and S. M. Kauzlarich: J. Solid State Chem., **192**(2012), 102-108.
- (6) X. Yan, M. X. Chen, S. Laumann, E. Bauer, P. Rogl, R. Podloucky and S. Paschen: Phys. Rev. B, **85**(2012), 165127.
- (7) H. Anno, M. Hokazono, R. Shirataki and Y. Nagami: J. Mater. Sci., **48**(2013), 2846-2854.
- (8) L. Qiu, I. P. Swainson, G. S. Nolas and M. A. White: Phys. Rev. B, **70**(2004), 035208.
- (9) K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh and O. Furukimi: MRS Advances, (2016) doi:10.1557/adv.2016.292.



宗藤伸治

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1998年 九州大学大学院工学研究院修士課程修了  
 1998~2003年 住友金属工業株式会社  
 2003年 九州大学大学院工学研究院博士課程修了  
 2003年4月 九州大学大学院助手  
 2010年4月 九州大学大学院准教授, 現在に至る  
 専門分野: 固体物性  
 ©熱発電材料の新材料探索と応用に従事.  
 チョクラスキー法を用いた単結晶育成や計算機シミュレーションによる解析を中心に活動中.  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 量子ビームを用いた永久磁石材料の 評価分析

小野 寛太\*

## 1. はじめに

量子ビームとは加速器や研究用原子炉で発生する放射光や中性子線の総称であり、近年では材料の評価・解析に欠くことの出来ないツールとなっている。量子ビームを利用した研究は材料科学のみならず生命科学、環境科学から医学までの幅広い分野で行われており、最近では量子ビームを利用した評価・解析技術を産業界での研究開発に広げようとする試みが盛んに行われている。

幅広い分野で利用されている量子ビームであるが、一般的には大型施設であり、国内の数カ所に設置されているのみであることや、実験装置を多くの利用者が利用することなど、通常の実験室の解析装置を用いた材料評価とは異なることも多い。本稿では量子ビームの特徴について紹介したのち、材料の評価・解析にどのように役立っているか、今後はどのように発展するかについて、最近の研究例の紹介と合わせて論じる<sup>(1)</sup>。

## 2. 量子ビーム

材料研究に特によく利用される量子ビームは放射光と中性子線である。放射光はほぼ光速で運動する電子が、円形の加速器などにおいて、その進行方向を磁石などで変えた際に発生する電磁波のことであり、歴史的には1947年に電子シンクロトロンで初めて観測された現象である。放射光の特徴は、赤外線からX線までの連続した波長の指向性の良い明るい光が得られることである。X線管球などのX線光源と比べると以下の多くの特徴がある。それは、①極めて明るい、②指向性が良くナノサイズまでの集光が可能である、③赤外

線からX線までの広い波長領域が利用出来る、④円偏光や直線偏光の利用、⑤パルス光であるため時間分解実験が可能である、ことなどである。例えば大型の放射光施設であるSPring-8で発生する放射光の明るさは、X線発生装置で発生するX線の明るさに比べ、約100万倍(偏向電磁石)～約10億倍(アンジュレータ)であり、放射光が材料評価にとって有用であることは実感できると思う。放射光を発生するための装置は、電子ビームを発生させ光速近くまで加速するための入射器とよばれる加速器と、電子ビームを円形の軌道に貯めておくための蓄積リングとよばれる加速器から成り立っている。放射光施設には、電子ビームの加速エネルギーがおよそ10～80億電子ボルト(1～8 GeV)の円形加速器(周長数10 m～1,400 m)が設置されており、加速器で発生した放射光はビームラインを通して分光や集光されたのち実験装置に導かれ、利用研究が行われている。上述したように放射光の大きな特徴は強度が強いことと指向性が良い、すなわち微小サイズへの集光が可能なことであり、この特長を活かした材料研究が進展している。

一方、中性子線の発生については研究用原子炉を利用したものや陽子加速器による核破砕パルス中性子の発生という2つの異なる発生方法がある。研究用原子炉では炉心での原子核反応により中性子を発生させるのに対し、J-PARCの中性子施設など陽子加速器を使った中性子発生源では、高エネルギーの陽子を核破砕ターゲットとよばれる重金属(J-PARCの場合は水銀)に衝突させ、核破砕反応により中性子を発生する。両者の主な違いとして原子炉中性子源では常的な中性子線が発生するのに対し、加速器による核破砕中性子源ではパルス中性子が発生する。中性子の特徴としては、透過性が高いこと、軽元素への感度が高いこと、磁気への感度が高いこと、エネルギーが低くフォノンやマグノンなどの

\* 高エネルギー加速器研究機構；准教授(〒305-0801 つくば市大穂1-1)  
Characterization of Magnetic Materials Using Quantum Beams; Kanta Ono (High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba)  
Keywords: quantum beam, synchrotron radiation, neutron, x-ray  
2016年11月28日受理[doi:10.2320/materia.56.199]

素励起を観察するのに適していること、があげられる。これらの特徴は材料の評価・解析には非常に有効である。透過性が高いことによりバルク材料の解析や高温でのその場観察が容易になり、軽元素への感度が高いことは水素やリチウムなどの軽元素の挙動が重要な電池の解析では威力を発揮する。また、磁気への感度が強いことにより、磁性材料研究には不可欠なツールとなっている。

このように、放射光と中性子にはそれぞれ異なる特徴があり、材料の解析ではこれらの特徴を上手く活かし、場合によっては放射光と中性子を両方使った研究が必要となる。次節では、磁性材料研究を例にして、量子ビームの有用性を論ずる。

### 3. 量子ビームを利用した磁性材料研究

地球温暖化を緩和し将来の低炭素社会を実現するためには化石燃料消費の低減が必須である。輸送部門においては、ハイブリッド自動車や電気自動車へ切り替えることにより、大幅なエネルギー効率の改善が見込まれる。ハイブリッド自動車や電気自動車では、駆動用モータはバッテリーや動力制御装置などとともに最も重要な要素であり、エネルギー効率の高いハイブリッド自動車の実現には高性能の永久磁石材料が必須となっている。

ハイブリッド自動車モータの磁石温度(150~200°C程度)での安定性を考えると、Nd-Fe-Bの主要3元素より成る焼結磁石では減磁の可能性があり、Dy等の重希土類元素でNdを部分置換することにより、耐熱性を確保している。しかしながら、DyはFeと反強磁性的に磁気結合するため飽和磁化は減少し、エネルギー積(BH)<sub>max</sub>も低下する。また、Dyは高品位の鉱床が世界的に少なく、採掘量に大きな制約がある。今後の需要の増加を考えると希少資源であるDy等の重希土類元素を低減し、かつ高温で高い保磁力を実現する高性能磁性材料の開発が急務である。

資源問題の観点から考えると、高性能の永久磁石材料に用いられる希土類金属などの希少元素は、風力タービン、電気自動車、太陽電池、エネルギー効率の高い照明などのクリーンエネルギー技術に必須の元素であるが、米国エネルギー省のCritical Materials Strategy(2011)によると、特に5種類の希土類金属(ジスプロシウム、ネオジム、テルビウム、ユウロピウム、イットリウム)の供給リスクが将来のクリーンエネルギー技術に多大な影響を及ぼすとしている。

このような背景のもと、希少元素を代替する高性能磁性材料の開発が急務となっている。希少元素を代替する高性能磁性材料の開発を進めるためには、既存の磁性材料の抱える問題点の洗い出し、高い磁気異方性や保磁力の発現メカニズムの解明、新規磁性材料の高スループットでの評価・解析が重要となっている。そこで、最先端の電子顕微鏡を用いた微細組織評価と合わせて、放射光および中性子など量子ビームの利用が欠かせない。

われわれは放射光および中性子を総合的に利用することに

より、高性能磁性材料に必要な磁気異方性の起源の探索や保磁力メカニズムの解明、さらには製造プロセスにおける問題点の解明までを行い、希少元素を代替する高性能磁性材料開発に資することを目的として研究を行っている。

永久磁石の性能はエネルギー積(BH)<sub>max</sub>で表される。現在、最も高性能な永久磁石はNd-Fe-B磁石であり、エネルギー積がおよそ440 kJ/m<sup>3</sup>のNd-Fe-B焼結磁石が量産されている。また、実験室レベルでは474 kJ/m<sup>3</sup>を達成しており、この磁石のエネルギー積はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の飽和磁化から見積もられるエネルギー積(BH)<sub>max</sub>=512 kJ/m<sup>3</sup>の90%を超えている。エネルギー積という観点では既にほぼ最高性能のNd-Fe-B焼結磁石が実現出来ている。一方、永久磁石の減磁耐性の指標である保磁力は、理論上限である異方性磁場のわずか15~20%しか達成できていない。このため保磁力メカニズムの解明が現在の磁性材料研究の大きな柱となっている。

また、希少元素の代替という点では、永久磁石材料における希土類元素の果たす役割を電子論的に理解し、代替の方法を考える必要がある。永久磁石材料では構造が複雑であり、さらに希土類元素が含まれていることから、最も基本的な物性パラメータである磁気構造を正確に決定することも容易では無い。例えば最も高性能な永久磁石であるNd-Fe-B磁石ではユニットセルに68個の原子を含み(そのうち磁性を持つ原子は64個)、さらにFeの非等価なサイトが4サイト、希土類が2サイト存在する。それらの各サイトにおける磁気モーメントを正確に決定することは重要であるが、これらの評価には放射光X線回折による結晶構造解析と中性子回折による磁気構造解析とを組み合わせるの必要があり、量子ビームを総合的に用いた解析が必須となっている。

既存の磁性材料の高性能化のためには、保磁力メカニズムを解明することが必要不可欠である。保磁力を高めるために、ネオジム磁石ではNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒をNd-リッチ相で覆い、個々のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒の間を磁氣的に分断することが重要であると言われている。また、異方性磁場より、はるかに低い磁場で磁化反転が発生するのは、界面での欠陥やNd-リッチ相の不均一性などであると考えられているが、未だに明らかになっていない。これらの点を解明するためには、局所的な磁気構造と組織構造を明確にすることが非常に重要である。このため、放射光ではX線がナノメートル領域まで集光できる特性を活かした走査型透過X線顕微鏡(STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy)によるナノスケールでの磁区観察が重要である。一方バルク中での磁氣的な微細構造や組織構造についても明らかにするの必要があり、これに関しては中性子小角散乱など中性子の利用が不可欠である。このように磁石材料の研究では、量子ビームすなわち中性子と放射光を総合的に利用した評価・解析が極めて重要である。中性子や放射光を個別に利用した研究は盛んに行われているが、複数の量子ビームを総合的に利用した研究はこれまでほとんど行われていない。そこで、われわれは中性子と放射光を総合的に利用した研究により、磁性材料全

般に適用可能な評価・解析技術に関する方法論を確立し、磁性材料の磁化過程や保磁力メカニズムなどの問題を解明し、自動車用高性能モータのための高性能磁性材料開発につなげることを目指している。

磁性材料研究については、軟 X 線、硬 X 線、中性子を幅広く用いた研究を行う必要があり、それらの量子ビームを用いた材料評価の研究例を示す。

**【放射光 X 線顕微鏡による元素識別磁気構造観察】**

放射光の有する高い輝度と指向性を利用した研究として、STXM を用いた Nd-Fe-B 磁石をはじめとする高性能磁性材料の元素識別磁区観察について紹介する。(Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石などの高性能磁性材料について消磁状態での磁気構造観察と TEM による微細組織観察から、ナノレベルで磁壁エネルギー、磁気異方性の空間分布を求め、化学状態分布や微細組織構造との相関を明らかにすることが可能である<sup>(2)(3)</sup>。

STXM では X 線集光素子により X 線を試料上の10~30 ナノメートル程度の微小スポットに集光し、試料のスキャンと透過 X 線強度の測定から試料イメージを得る。他の磁区観察手法と比較して、高い空間分解能で観察が出来ることが STXM による磁区観察の特色である。STXM を用いることのメリットは他にもあり、X 線の波長を遷移金属元素や希土類元素の吸収端に設定することで、特定の元素を選択した元素選択イメージング(化学イメージング)が可能になる。化学イメージングでは元素濃度および化学結合状態(価数)の分布を観察することができる。さらに、X 線磁気円二色性という X 線領域での磁気光学効果を用いることにより、元素選択的にスピン・軌道磁気モーメントをそれぞれ分離して定量的に求めることができる。さらに STXM は透過電子顕微鏡(TEM)と試料の互換性があるため、TEM 用の試料作製技術を応用することができるほか、STXM 観察と同一部分の TEM 観察も可能であり、図 1 のように元素識別した磁区構造、各構成元素の化学状態分布、微細組織構造(TEM)を得ることができる。

消磁状態の磁区観察からは磁壁エネルギーおよび磁気異方性に関する情報を得ることができる。さらに、X 線磁気円二色性解析でスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントとを分離して定量測定可能であり、軌道磁気モーメントの空間マッピングにより、磁気異方性の空間分布を10ナノメートル程度の空間分解能で観察可能である。われわれのグループでは、このような観察が可能な STXM 装置の研究開発を行い、すでに高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設 Photon Factory で稼働している<sup>(4)</sup>。

X 線顕微鏡で得られた磁区構造情報を解析し、保磁力メカニズムの解明に結びつけるには、画像情報から定量的な物理量を抽出することが不可欠であると考えている。しかしながら、磁区情報から定量的な物理パラメータを導いた例はほとんどない。STXM 像の解析により、磁気双極子相互作用の空間分布を数10ナノメートルの高い空間分解能で可視化および定量化できることが示されている<sup>(5)</sup>。

STXM を用いて保磁力メカニズムを解明するためには、外部磁場を加えて磁化反転過程を観察することが必要不可欠である。外部磁場下での X 線顕微鏡観察は、これまで数 100 Oe 程度までしか行われていなかったが、磁場印加システムの開発により、図 2 に示すように最大20 kOe までの磁場下で、数10ナノメートル空間分解能での元素識別磁区観察も可能になっている。この技術を用いることで、磁化反転過程の高分解能観察が可能になり、逆磁区の発生の様子、逆磁区発生サイトの特定、磁壁ピンポイントの特定などが可能である。さらに、磁化反転過程を磁場下での磁区観察から明らかにすることができる。

STXM を用いてナノレベルで磁壁エネルギー、磁気異方性の空間分布を求め、化学状態分布や微細組織構造との相関を明らかにするためには、保磁力と相関するパラメータを変化させた試料の観察が重要である。

磁気双極子相互作用の可視化のためには、STXM によって得られる磁化分布像より磁気双極子エネルギーを計算する

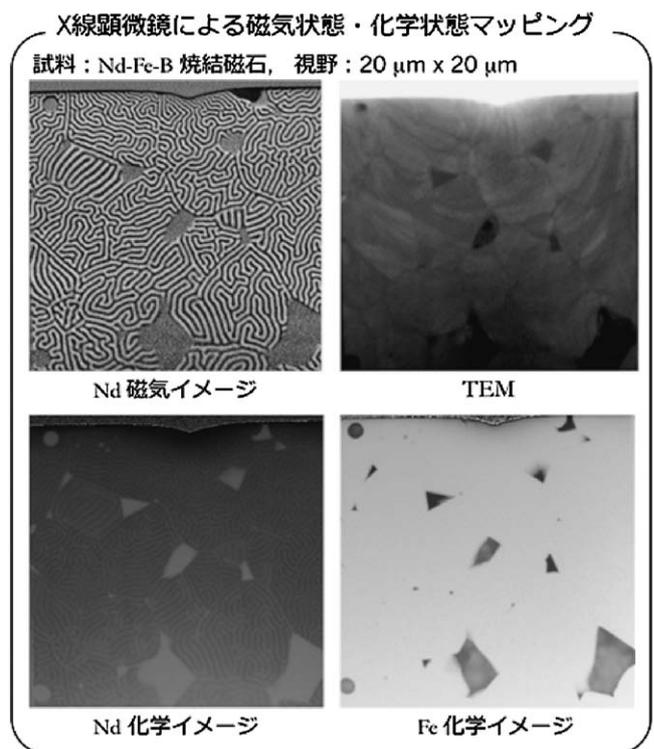


図 1 放射光 X 線顕微鏡を用いた磁気状態と化学状態のマッピング。

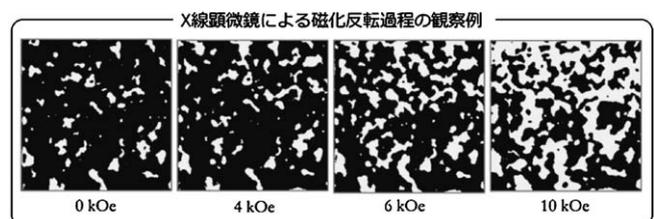


図 2 放射光 X 線顕微鏡による磁化反転過程の観察。

必要がある。磁気双極子相互作用のポテンシャルエネルギー  $U$  (磁気スカラーポテンシャル) を STXM 像より計算する手法が考案され、ポテンシャルエネルギー  $U$  と外場  $H$  の関係は  $H = -\nabla U$  で与えられるため、空間の各点における磁気双極子エネルギー密度を計算することが可能になった<sup>(6)</sup>。

われわれが開発した上記の方法を用いた可視化により、通常の測定では困難な磁気双極子エネルギーの可視化が可能になった。今後は各ハミルトニアン空間分布についての可視化により、材料のさまざまな特性についてエネルギー論の立場から解明することが可能になるであろう。

#### 【中性子回折を用いた磁性材料の解析】

中性子回折は磁性材料の構造の決定のみならず、各サイトでの元素の占有率や各サイトの磁気モーメントを正確に決定できる手法であり、磁性材料研究にとって最も基本的かつ重要なツールの一つである。中性子回折を用いた磁性材料の評価・解析として下記の3つのテーマが重要であると考えている。

#### (1) 磁性材料のサイト占有率の決定、磁気構造解析

$Nd_2Fe_{14}B$  を高温環境で用いる場合、保磁力を確保するために Dy 添加や結晶粒微細化あるいは結晶粒の磁気的分断をするための作製プロセスが必須である。中でも Dy 添加は高い保磁力を得られる手法として広く使われているが、希少元素である Dy の使用量を低減することは、元素戦略の観点から極めて重要な課題である。われわれは添加した Dy が結晶学的に片寄って存在するサイト選択性について、4f サイトがより優先的に Dy によって置換されることを、中性子回折および放射光 X 線回折を相補的に用いた実験で明らかにした。また、第一原理計算と計算熱力学計算とを組み合わせた理論計算により、サイト占有率を決定することが可能になり、計算結果と中性子回折実験から得られた結果は良い一致を示した。このように希土類磁石においては希土類元素 (RE) を変化させたときの、サイト選択性を網羅的に調べることで、希土類のサイト選択メカニズムを解明することが可能になる。

また、中性子回折を用いた磁気構造解析を物性評価のツールとして、新規に開発された磁石の評価に用いることも重要である。例えば J-PARC では、中性子線の強度が非常に強く、強い中性子の吸収によりこれまで研究がほとんどなされていないサマリウムを含む磁性材料の粉末中性子回折なども可能になっている<sup>(6)</sup>。

#### (2) 高温での磁性材料の主相や粒界相の構造解析

Nd-Fe-B 焼結磁石において、結晶粒界に存在する Nd リッチ相などの副生成相は保磁力などの磁気特性に重要な役割を果たしている。バルク焼結磁石中の副生成相の構造および体積分率やサイズを精密に解析する手法の確立により、保磁力の支配要因を明らかにし、今後の高保磁力磁石の設計指針を与えることができると考えられる。中性子回折および同一試料についての電子顕微鏡や X 線顕微鏡観察の総合的な利

用により、焼結磁石中の微細組織構造を明らかにし、保磁力メカニズムが解明されることを期待している。さらに、高温で焼結磁石中の微細組織構造の構造変化をその場観察することにより、アニーリングプロセスと微細組織構造、磁気特性との関係が明らかになるであろう。

Nd-Fe-B 焼結磁石の結晶粒界に存在する Nd リッチ相などの副生成相の構造および組成を明らかにするためには、粉末中性子回折が重要である。粉末中性子回折により副生成相の構造を明らかにするとともに、体積分率を定量的に評価することが出来る。

また、高温でのポストアニーリングプロセスや Dy の粒界拡散プロセスなどを原子レベルで明らかにするためには、高温下での *in situ* 中性子回折が最も適したツールである。高温下での中性子回折により副生成相の構造、組成や液相出現反応過程が明らかになる。近い将来には、産業界で行われている実際のプロセスを模した実験も可能になるであろう。

#### (3) 新規磁性材料の磁気異方性の起源の解明

高い磁気異方性を有する磁性材料を探索するためには、磁気異方性の起源を解明する必要がある。希土類由来の磁気異方性はキュリー温度より比較的低温で揺らぎのため消失すると考えられており、希土類および遷移金属が磁気異方性に果たす役割を解明するためには、希土類と遷移金属の間の交換結合を定量的に計測する必要がある<sup>(7)</sup>。低温からキュリー温度まで温度変化させた中性子回折測定を行い、各サイトでの磁気モーメントの変化を詳細に調べることにより、希土類磁石の磁性の描像を微視的に解明することが可能になり、希土類および遷移金属の役割を明らかにするのみならず、磁性材料の温度依存性の理論構築にも貢献できる。

以上のように、量子ビームを用いた評価・解析は永久磁石材料を例にとっても多岐にわたっており、それらを総合的に活用することで材料の特性発現メカニズムの解明にせまり、材料製造プロセスの最適化にも繋げることが出来る。また、電子材料をはじめとして構造材料などさまざまな材料分野で量子ビームは非常に強力なツールとなっている。

## 4. 結 言

材料研究において材料特性は、物質の持つ *intrinsic* な物性のみならず、微細組織で大きく変化するため、材料特性の発現メカニズムを解明するためには、原子レベルから微細組織サイズまでの広いスケールでの評価・解析が不可欠となる。また、材料特性がプロセスに大きく依存する場合には、プロセス中の材料の構造をその場で観察することも重要となる。このような評価・解析には量子ビームの利用が適している。

しかしながら、これまでは放射光や中性子は利用しているものの1つの実験手法のみで研究されてきた。今後は複数の実験手法や複数の量子ビームを総合的に利用し、広いスケールで広い視点から評価・解析を行っていくことが重要とな

るであろう。また、量子ビームを用いた高速・高効率な材料評価とマテリアルズインフォマティクスとを組み合わせた新しい材料探索の試みも近い将来に始まるであろう。量子ビームを利用した評価・解析に携わるわれわれとしては、量子ビームの性能向上にばかり目を向けるのではなく、利用者にとっての使いやすさや、機械学習・人工知能といった最先端の情報通信技術を活用した全く新しい評価・解析技術を確立していかなければならない。若い研究者の力で量子ビームを用いた評価・解析技術が飛躍的に進展し、材料開発に真に不可欠なツールとなることを期待している。

## 文 献

(1) 門野良典, 足立伸一, 小野寛太, 稲田康宏, 伊藤晋一, 鬼柳善明, 大友季哉, 兵頭俊夫: 量子ビーム物質科学, 共立出版 (2013).  
 (2) 日本磁気学会編: 磁気イメージングハンドブック, 共立出版

(2010).  
 (3) 小野寛太, 荒木 暢, 矢野正雄, 宮本典孝: まてりあ **50** (2011), 379.  
 (4) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: Review of Scientific Instruments, **87** (2016), 013704.  
 (5) H. Ohtori *et al.*: J. Appl. Phys., **115** (2014), 17A717.  
 (6) K. Saito, N. Inami, Y. Takeichi, T. Ueno, R. Sagayama, R. Kumai, T. Hansen and K. Ono: Acta Cryst. A, **70** (2014), C1460.  
 (7) M. D. Kuz'min: Phys. Rev. B, **46** (1992), 8219.



小野寛太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1996年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了.  
 博士(理学)  
 1996年4月~2003年9月 東京大学大学院工学系研究科助手  
 2003年10月- 現職  
 専門分野: 磁性材料, 量子ビームを用いた解析  
 ◎量子ビームを用いた磁性材料の解析手法やシミュレーション手法の開発と応用に従事. 放射光や中性子を用いた磁気構造観察を中心に活動.  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

## 第4分科(生体・福祉材料)

## 金属基生体材料の変遷と展望

小泉雄一郎<sup>1</sup> 上田恭介<sup>1</sup> 堤 祐介<sup>2</sup>  
石本卓也<sup>3</sup> 大津直史<sup>4</sup> 田中康弘<sup>5</sup>

疾患、負傷、老化等によって喪失した生体機能の再建は、古来、人類により望まれてきた。現状、世界的にも高齢化が進行し、生活の質(Quality of life, QOL)の維持・向上への要求が益々高まっている。世界に先駆けて超高齢社会を迎えた日本の高齢化率(65歳以上の割合)は、2005年の20.1%から、2015年現在26.7%にまで達しており、この上昇傾向は今後40年以上に渡り続くものと予想される<sup>(1)</sup>。日常生活に支障のある高齢者の割合は、60歳代後半で15%、70歳代前半で20%、70歳代後半で27%と、年齢とともに加速度的に増していく。こうした高齢化によるQOLの低下を背景に、喪失した身体機能の即時的な回復を可能とするインプラントや、構成する生体材料への要求水準は益々高まっている。

金属材料は、ポリマーやセラミックスに比べて特に力学特性に優れるため、大荷重を支える骨や歯の代替・固定・矯正、繰り返し荷重下での耐久性を要する人工弁やステント等に用いられてきた。初期の生体用金属材料研究では、高強度・高耐食性を有し生体為害性のない材料の開発が中心であった。現在では、高齢化による長期間使用や、より活動的な生活を可能とするための基本的性能のさらなる向上と同時に、術後早期に生体機能を再建させるための骨形成能、術中術後の感染を抑制するため抗菌性、さらには手術の迅速化・精度向上のための医師による成形加工の容易さ等、多様な機能性付与の研究がなされるようになってきている<sup>(2)</sup>。

一方、材料と生体組織との分子・細胞生物学的な反応機構の理解の深化、iPS細胞の活用象徴される再生医療や生体組織工学の発展により、生体材料に必要な機能に対する考え方も変化している。表面処理技術や設計・製造技術の進歩により、以前は不可能であった構造の付与による機能化も可能となってきている。

こうした背景の下、第4分科会では力学的適合性、表面機能、表面処理、生体組織再生、生体適合性の立場からの生体材料研究の変遷と展望について、金属基生体材料研究を牽引してきた研究者らに執筆を依頼した。

新家光雄(東北大学)名誉教授には、力学的生体適合性の立場から、生体為害性の低い元素で構成され、骨と同程度の低ヤング率を有するチタン合金の開発研究から、整形外科医か

らの要請に対応して手術中にヤング率が必要に応じて変化する、ヤング率自己調整合金の開発研究までを解説頂いた。

埴 隆夫(東京医科歯科大学)教授には、表面機能化の立場から、接触する生体組織に応じた適合性や生体機能を金属材料に付与するための表面処理・表面改質の研究の変遷と展望について、国内の研究を中心に解説頂いた。

成島尚之(東北大学)教授には、表面処理による表面機能性付与の立場から、生体用金属材料の骨適合性や耐食性の向上、有害元素溶出抑制、抗菌性付与、生体吸収性制御等の表面処理プロセスの変遷と将来展望について解説頂いた。

中野貴由(大阪大学)教授には、生体組織再生の立場から、金属材料が多く適用される骨組織を中心に、近年の組織再生研究の進展とその理解に基づいた、今後の生体材料に要求される機能や生体組織再生研究の将来展望について解説頂いた。

山本玲子(NIMS)上席研究員には、生体適合性について、当初の「埋入部位周辺組織への許容性」から、細胞毒性、タンパク質・分子レベルでの接着性、接着界面での力学的適合性、組織再生の足場としての機能性への変遷と、それに伴う評価技術・指標の変遷、現状、課題、展望について解説頂いた。

各記事とも、金属基生体材料研究の変遷を種々の視点から解説し、将来展望について各筆者の思いが込められていて含蓄に富み、一般読者が本分野の動向を知るのにも好適であるとともに、生体材料研究に関わる読者が繰り返し熟読し、自身の研究の方向性を考えるための道導となっている。

## 文 献

- (1) 内閣府・平成28年度版高齢社会白書。
- (2) 成島尚之、中野貴由 編、バイオマテリアル研究の最前線、日本金属学会(2014)。



小泉雄一郎 上田恭介 堤 祐介 石本卓也 大津直史 田中康弘

<sup>1</sup> 東北大学；准教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

<sup>2</sup> 東京医科歯科大学；准教授 <sup>3</sup> 大阪大学；講師 <sup>4</sup> 北見工業大学；准教授 <sup>5</sup> 香川大学；教授

History and Perspective of Metal-based Biomaterials; Yuichiro Koizumi, Kyosuke Ueda, Yusuke Tsutsumi, Takuya Ishimoto, Naofumi Ohtsu and Yasuhiro Tanaka

Keywords: *biocompatibility, surface functionalization, tissue regeneration, surface modification, cytotoxicity*

2017年1月6日受理[doi:10.2320/materia.56.204]

# 力学的生体適合性の立場からの 生体材料の変遷と展望

新家光雄\*

## 1. 緒言

力学的生体適合性が特に重要となる生体材料は、大きな荷重を支持する機能が重要視される骨機能代替インプラント構成材料(バイオマテリアル)が主となると言える。したがって、これらのバイオマテリアルで構成されるインプラントは、骨構造機能を発揮しなければならない。骨構造機能材料としては、力学的信頼性が主たる要求因子の一つである。この観点からは、強度・延性バランスに優れる金属材料が有力で、事実インプラント構成材料のほとんどを金属材料が占めている。バイオマテリアルでは、力学的信頼性ととも、生体への安全性が極めて重要な因子であり、バイオマテリアル構成元素に毒性やアレルギー性などの生体為害性が無いことおよびその溶出が無いこと、すなわち高耐食性が要求される。以上のような観点から、これまでは、ステンレス鋼、Co-Cr-Mo合金ならびにチタン(純チタン)およびチタン合金が代表的な骨構造機能インプラント用材料として実用されて来ている。初期のこれらの金属系バイオマテリアルは、力学的信頼性が重要視されたと思われ、いずれも高耐食性を示す一般構造用からの転用であり、現在でも多用されている。その後、構成元素の生体為害性が議論されるようになり、生体為害性元素を排除した材料設計がなされるようになった。さらには、ヤング率を中心とした力学的生体適合性が考慮されるようになって来ている。極めて最近では、インプラント移植時の操作性をも考慮した力学的生体適合性材料設計が提案されるようになってきている。

本稿では、特に力学的生体適合性の観点からのインプラント構成材料、すなわち金属系バイオマテリアルの変遷と展望につき記述する。なお、バイオマテリアルの力学的生体適合

性としてはヤング率が主体に論じられる傾向があるが、ここでは一般的力学的特性である疲労強度、強度-延性バランス、韌性等の力学的特性の生体組織に対しての適正も広義の力学的生体適合性と考える<sup>(1)</sup>。

## 2. 代表的インプラント用実用金属系バイオマテリアル

代表的なインプラント用実用金属系バイオマテリアルである SUS 316L ステンレス鋼、Co-Cr-Mo 合金ならびにチタンおよびチタン合金の中で、細胞毒性や動物実験から判断される生体組織との化学的相互作用から判断される適合性、すなわち生物学的生体適合性に関しては、チタンおよびチタン合金が最も優れていると言える<sup>(2)-(4)</sup>。このことを主要因として、チタンおよびチタン合金がインプラント構成金属系バイオマテリアルとして多く用いられるようになって来ている。また、SUS 316L ステンレス鋼および Co-Cr-Mo 合金のヤング率は、それぞれ約 180 GPa および 210 GPa<sup>(5)</sup>であり、骨のそれが(約 10-30 GPa)<sup>(6)</sup>と比べるとかなり高い。一方、実用化が最も進んでいるチタンおよび Ti-6Al-4V ELI 合金のヤング率は、約 105-110 GPa<sup>(6)</sup>であり、SUS 316L ステンレス鋼および Co-Cr-Mo 合金のそれらと比べるとかなり低く、それらと比較して骨のヤング率により近い。このことは、チタンおよびチタン合金をインプラントに用いた方が、骨およびインプラント間の荷重伝達の不均一性(応力遮蔽)をより抑制し、かつ骨の応力に応じた改変(骨のリモデリング)に有利となる。すなわち、ヤング率から見たチタンおよびチタン合金の力学的生体適合性は、SUS 316L ステンレス鋼および Co-Cr-Mo 合金の場合に比べて、より優れると言える。このことが、生体為害性の指摘のない構成元素からなり、骨のヤング率により近いヤング率(低ヤング率)を

\* 東北大学名誉教授, 東北大学金属材料研究所客員教授, 大阪大学特任教授, 名城大学特任教授, 名古屋大学未来材料・システム研究所客員教授(〒468-8502 名古屋市天白区塩釜 1-501)

Transition and Prospect of Biomaterials in Terms of Mechanical Biocompatibility; Mitsuo Niinomi (Emeritus Professor, Tohoku University, Sendai. Visiting Professor at Institute for Materials Research, Tohoku University, and Specially Appointed Professor at Osaka University and Meijo University, and Visiting Professor at Institute of Materials and Systems, Nagoya University)

Keywords: *metallic biomaterials, mechanical biocompatibility, low Young's modulus, shape memory effect, super elasticity, Young's modulus self-adjustability*

2016年6月27日受理[doi:10.2320/materia.56.205]

有する生体用チタン合金の開発へと繋がる。

### 3. 生体為害性を考慮した金属系バイオマテリアルの登場

上述した従来の金属系バイオマテリアルは、一般構造用材料からの転用であるため、毒性の指摘のある構成元素を含有している。このことから、毒性の指摘のない構成元素からなる金属系生体材料の設計がなされるようになった。まずは、代表的な生体用チタン合金である Ti-6Al-4V ELI (Extra low interstitial) 合金の構成元素である V の毒性が指摘され<sup>(7)</sup>、V を生体為害性の指摘の無い Fe あるいは Nb で置き換えた ( $\alpha + \beta$ ) 型合金である Ti-5Al-25Fe 合金<sup>(8)(9)</sup> および Ti-6Al-7Nb 合金<sup>(10)</sup> が開発された<sup>(5)</sup>。この時から生体用としての金属材料の開発が開始されたと言えよう。その後、Al のアルツハイマー病との因果関係が報告され<sup>(11)</sup>、V および Al フリー生体用チタン合金の開発へと進展し、やはり ( $\alpha + \beta$ ) 型合金である Ti-15Zr 系および Ti-15Sn 系合金が開発された<sup>(12)</sup>。なお、Al の神経毒性の指摘はあるが、アルツハイマー病との因果関係は否定されている。その後、上述した力学的生体適合性が考慮されるようになり、骨およびインプラントの変形(弾性変形)が等しくなることが骨吸収の抑制や骨の良好なりモデリングに有効であるとの考えが取り入れられようになった。すなわち、通常、金属系バイオマテリアルの弾性率(ヤング率)は、骨のそれよりも顕著に高いことから、金属系バイオマテリアルの低ヤング率化が叫ばれるようになった。それとほぼ同時に、生体為害性では、アレルギーの観点からの合金設計が取り入れられるようになり、アレルギー感作率の高い構成元素を排除するようになり、特にアレルギー感作率の高い Ni<sup>(13)</sup> の添加が避けられるようになった。すなわち、Ni フリー金属系生体材料の開発がなされるようになった。ステンレス鋼では Ni を N で置き換えた高窒素 Ni フリーオーステナイト系ステンレス鋼<sup>(14)</sup> が、Co-Cr-Mo 合金では Ni フリー Co-Cr-Mo 合金<sup>(15)</sup> の開発がなされた。チタン合金では、TiNi 形状記憶合金の Ni が問題となり Ni フリー形状記憶チタン合金の開発<sup>(16)(17)</sup> が展開されるようになっていく。

### 4. 生体用 ( $\alpha + \beta$ ) 型チタン合金における力学的生体適合性

上述した V および Al フリーの Ti-15Zr 系合金である Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd 合金では、生体組織との親和性である生物学的生体適合性ととも、力学的生体適合性として重要な耐久性、すなわち疲労強度も重要視され評価されている<sup>(18)</sup>。その場合、Ti-6Al-4V 合金との比較において、両合金の疲労強度が評価され、Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金および Ti-6Al-4V 合金の焼鈍材の疲労強度がそれぞれ 730 MPa および 685 MPa となり、Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金の疲労強度が Ti-6Al-4V 合金の場合よりも優れていることが報告され

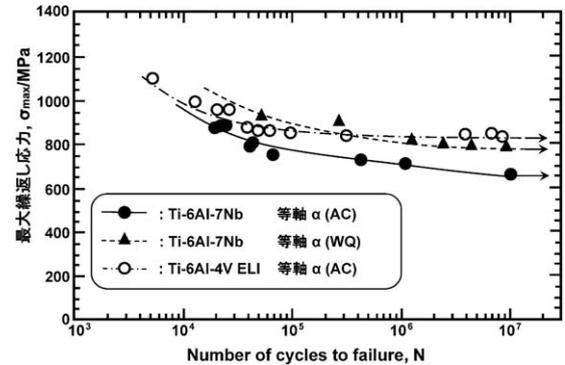


図1 各熱処理を施した Ti-6Al-7Nb 合金および Ti-6Al-4V ELI 合金の S-N 曲線：AC および WQ はそれぞれ溶体化後に空冷および水冷処理を施したことを示す。

ている。また、Ti-6Al-7Nb 合金においても疲労強度の改善が試みられている<sup>(19)</sup>。その場合、1273 K にて 1 h の溶体化・空冷後、813 K にて 4 h の時効処理を施した Ti-6Al-4V ELI 合金および 1243 K にて 1 h の溶体化後水冷あるいは空冷後、833 K にて 4 h の時効を施した Ti-6Al-7Nb 合金の疲労強度が比較されており、溶体化後に空冷を施した場合の Ti-6Al-7Nb 合金の疲労強度が Ti-6Al-4V ELI 合金の疲労強度に匹敵することが示されている(図1<sup>(19)</sup>)。

なお、生体用 ( $\alpha + \beta$ ) 型チタン合金の開発においては、力学的生体適合性で最も重要視されているヤング率に関して着目した研究開発はなされていない。

### 5. 生体用 $\beta$ 型チタン合金における力学的生体適合性

#### (1) 低ヤング率合金の開発

生体およびインプラントの両側から見た生体適合性として骨(生体組織)およびインプラントとの力学的適合性(力学的生体適合性)が挙げられる。すなわち、力学的生体適合性は、骨およびインプラント間の力学的性質が類似であることとされている。その主な因子は、破損や異常を生じないことと均等な応力伝達であるとされている。力学的生体適合性に関しては、特に後者が重要視されて来ている。上述したが、このことは、骨およびバイオマテリアルのヤング率が類似であることに通じる。そこで、金属系バイオマテリアルの材料設計に低弾性率化が取り入れられるようになった。これも上述したが、この観点からは、チタン合金のヤング率が他の主要金属系バイオマテリアルであるステンレス鋼(SUS 316L)や Co-Cr-Mo 合金の場合に比べて低い点で有利である。チタン合金は、耐食性、比強度および強度・延性バランスにおいても他の金属系バイオマテリアルの場合と比較して優れており、かつ生体親和性についても優れていることから、バイオマテリアルとしての注目度が高い。周知のように、チタン合金は、相構成により  $\alpha$ 、( $\alpha + \beta$ ) および  $\beta$  型に大別される。 $\alpha$  相および  $\beta$  相の結晶構造はそれぞれ稠密六方晶(hcp)および体心立方晶(bcc)であり、原子の充填率は bcc 構造の方が

表1 これまでに開発された主な生体用低弾性率 $\beta$ 型チタン合金.

$\beta$ 型チタン合金	ASTM 規格	ISO 規格	JIS 規格
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	---	---
Ti-12Mo-6Zr-2Fe(TMZF)	ASTM F 1813	---	---
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	---	---	---
Ti-15Mo	ASTM F 2066	---	---
Ti-16Nb-10Hf(Tiadyne 1610)	---	---	---
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	---	---	---
Ti-15Mo-5Zr-3Al	---	ISO 5832-14	JIS T 7401-6
Ti-30Ta	---	---	---
Ti-45Nb	---	---	---
Ti-35Zr-10Nb	---	---	---
Ti-35Nb-7Zr-5Ta(TNZT: TiOsteum)	ASTM Task Force 4.12.23	---	---
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)	---	---	---
Ti-35Nb-4Sn	---	---	---
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	ASTM F 1713	---	---
Ti-50Ta	---	---	---
Ti-8Fe-8Ta	---	---	---
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	---	---	---
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	---	---	---
Ti-22.5Nb-0.7Zr-2Ta	---	---	---
Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-1.2O(Gum Metal)	---	---	---
Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe(TNZF)	---	---	---
Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn(Ti2448)	---	---	---
Ti-7.5Mo	---	---	---
Ti-12Mo-3Nb	---	---	---
Ti-12Mo-5Ta	---	---	---
Ti-12Cr	---	---	---
Ti-30Zr-7Mo	---	---	---
Ti-30Zr-3Mo-3Cr	---	---	---
Ti-5Fe-3Nb-3Zr	---	---	---

低いことから、 $\beta$ 型チタン合金のヤング率が $\alpha$ および $(\alpha+\beta)$ 型チタン合金の場合に比べて低くなることが期待される。これらのことから、無毒性・非アレルギー元素を主とした構成の低弾性率 $\beta$ 型チタン合金が生体用として開発されるようになり、数多くの同合金が提案されており、それらのいくつかはASTM, ISOやJISに既に生体用チタン合金として規格化されている。

概して、低弾性率 $\beta$ 型生体用チタン合金の構成元素は、Nb, Ta, Mo, Zr等の高コスト元素を多量に含有していることから、最近では低コスト化のために低コスト元素であるFe, MnやCrを積極的に用いた合金が開発されるようになってきている。これまでに開発された主な生体用低弾性率 $\beta$ 型チタン合金を表1<sup>(20)</sup>に示す。

また、代表的な $\alpha$ ,  $(\alpha+\beta)$ および $\beta$ 型生体用チタン合金のヤング率を図2<sup>(21)(22)</sup>に示す。明らかに $\beta$ 型生体用チタン合金のヤング率は、 $\alpha$ および $(\alpha+\beta)$ 型生体用チタン合金のそれらに比べて低い。生体用低弾性率 $\beta$ 型チタン合金のヤング率は、測定方法によりかなり異なるが、 $\beta$ 相単相となる溶体化(ST)状態ではほぼ60-80 GPaであり、STに冷間強加工を施すことでさらに低下させることができ、最も低い場合で40 GPa程度が報告されている<sup>(23)</sup>。以上は、多結晶の場合の弾性率についての検討結果であるが、単結晶の弾性率は結晶方位依存性を検討して見るとTNTZの場合の例を図3<sup>(24)</sup>に示すように $\langle 100 \rangle$ 方向で最も低い弾性率である35 GPaが得

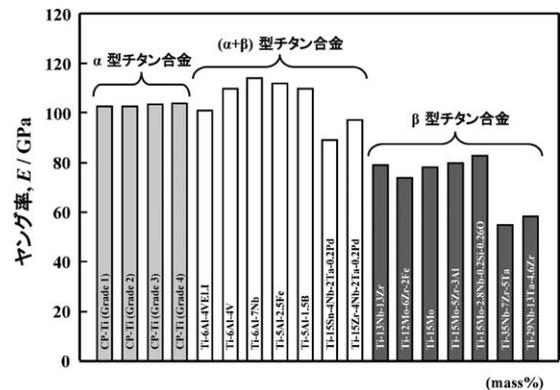


図2 主な生体用 $\alpha$ ,  $(\alpha+\beta)$ および $\beta$ 型チタン合金のヤング率.

られる。この弾性率の値は、骨のそれ(10-30 GPa)にほぼ等しい。したがって、生体用低弾性率 $\beta$ 型チタン合金単結晶による人工骨の創製も期待できる。

インプラントのヤング率がより骨のそれに近いことが、骨吸収の抑制および骨の良好なりモデリングに有効であることが家兎の脛骨に作製した骨折モデルにSUS 316Lステンレス鋼, Ti-6Al-4V ELI合金および生体用低弾性率 $\beta$ 型Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNZT)製髓内釘や骨折固定プレートを移植し、骨折の治癒状況および骨のリモデリング状況を評価することで実証されている<sup>(25)(26)</sup>。

例えば、上記3種類の金属系バイオマテリアル製骨折固定プレートの移植実験の場合でも骨吸収が最も遅延したのが、TNTZ 製骨折固定プレートの場合であることが示されており<sup>(26)</sup>、TNTZ 製骨折固定プレートの場合にのみ、図4<sup>(26)</sup>に示すように脛骨の外径拡大が認められ、応力に応じた骨のリモデリングが生じていることがわかっている。したがって、生体用低弾性率 $\beta$ 型チタン合金製インプラントでは、インプラントおよび骨間の応力伝達がより均一になり、良好な骨のリモデリングにも有効であることが動物実験の段階であるが示されている。

## (2) 形状記憶および超弾性機能合金の開発

形状記憶合金としては、TiNi合金の生体用としての実用化が進められており、特に超弾性特性を生かしたステント、カテーテルのガイドワイヤーや歯科矯正ワイヤーへの適用が

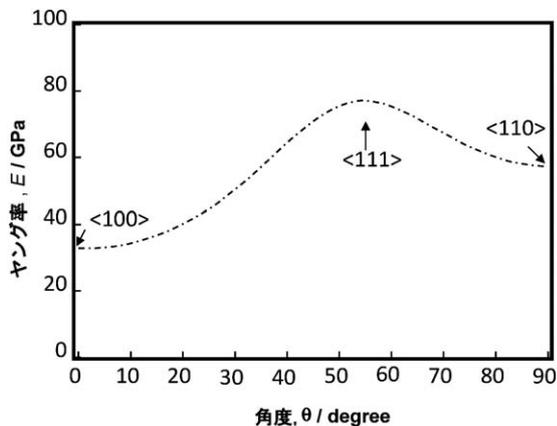


図3 TNTZ単結晶の弾性率の結晶方位依存性。

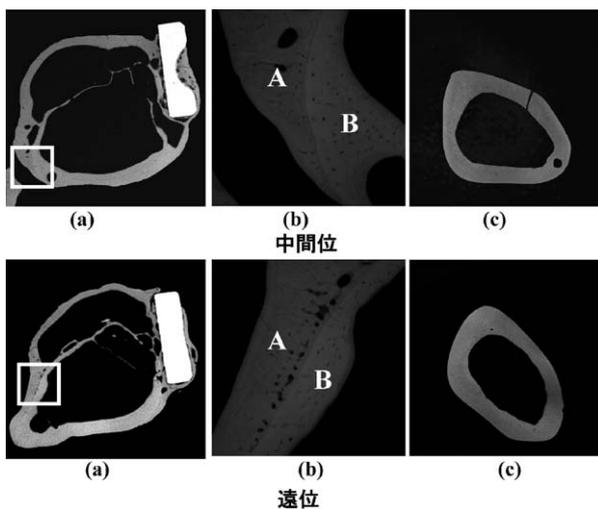


図4 TNTZ製骨折固定プレートを移植した骨折モデル側および移植しない側の移植後48週での中間位および遠位の横断面のCMR写真：(a)骨折モデル側の横断面、(b)(a)の骨折モデル側の骨中の□の部分、すなわち脛骨の外側および内側の分岐部の高倍率CMR写真および(c)非移植側の脛骨。

なされている。しかし、上述したように、Niのアレルギー性が懸念され、Niフリーの生体用 $\beta$ 型形状記憶合金が多数開発されるようになった。主なNiフリー生体用 $\beta$ 型形状記憶合金を表2<sup>(27)</sup>に示す。Ti-Nb系、Ti-Mo系、Ti-Ta系およびTi-Cr系合金に分類されよう。なお、これらは、やはり低弾性率合金となっている。

## (3) ヤング率自己調整機能合金の開発

ここまでは、応力遮蔽を抑制するとされる低弾性率機能に焦点を当てたチタン合金の開発であり、患者側に望まれる点を主に取り入れた生体用チタン合金の開発である。最近では、整形外科医の要望も考慮した生体用チタン合金の開発が進められている。例えば、脊柱側弯症の手術などでは、狭い体内空間で脊柱矯正器具のロッドを脊柱形状に合わせて変形させる作業が必要となる。その場合、ロッドの変形させた形状が保たれなければならないが、ロッドのヤング率が低いと変形前の形状へ戻ろうとする傾向が強くなる。すなわち、変形前の形状への戻り量(スプリングバック)が小さいほど望ましいことになる。スプリングバック量は、引張強さが同じであると仮定すると、ヤング率が高い材料のほうが、低い材料の場合に比べて、より小さいと考えることができる<sup>(28)</sup>。この相反する問題を解決するためには、ロッドの変形部のみが高ヤング率となれば良いと考えられる。すなわち、ロッド変形部のみが高ヤング率で、ロッド全体は低ヤング率とすることを可能とすれば良い。したがって、図5<sup>(28)</sup>に模式的に示すようにロッド変形部で高ヤング率となる第2相の析出が誘起されれば良い。チタン合金で変形により誘起される可能性のある第2相は、 $\alpha'$ マルテンサイト相、 $\alpha''$ マルテンサイト相および $\omega$ 相であり<sup>(29)(31)</sup>、これらの相の中で、ヤング率を上昇させるのは $\omega$ 相である<sup>(29)-(32)</sup>。 $\alpha'$ マルテンサイト相、 $\alpha''$ マルテンサイト相および $\omega$ 相の析出は、母相である $\beta$ 相の安定度と大きく関係するが、その安定度を制御するのに適した合金元素との組み合わせが重要である。このような点を念頭に置き、上述した変形により $\omega$ 相が誘起される生体用 $\beta$ 型チタン合金としてTi-Cr系合金の開発が進められるに至っている<sup>(28)(31)</sup>。

表2 主なNiフリー形状記憶および超弾性機能チタン合金。

合金系	形状記憶および超弾性機能合金
Ti-Nb系	Ti-Nb, Ti-Nb-O, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Al, Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%), Ti-Nb-Zr, Ti-24Nb-2Zr(at%), Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Nb-Zr-Ta-O, Ti-Nb-Ta-Zr-N, Ti-Nb-Mo, Ti-22Nb-6Ta(at%), Ti-Nb-Au, Ti-Nb-Pt, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Pb, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ), Ti-24Nb-4Zr-8Sn(mass%)
Ti-Mo系	Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge, Ti-Mo-Sn, Ti-Mo-Ag, Ti-5Mo-(2-5)Ag(mol%), Ti-5Mo-(1-3)Sn(mol%), Ti-Sc-Mo
Ti-Ta系	Ti-50Ta(mass%), Ti-50Ta-4Sn(mass%), Ti-50Ta-10Zr(mass%)
Ti-Cr系	Ti-7Cr-(1.5, 3.0, 4.5)Al(mass%)

そこで、Ti-Cr 系合金で  $\omega$  相が変形により最も有効に誘起され、ヤング率の上昇が大きくなる最適組成を決定することが必要となる。図 6<sup>(32)</sup>は、Ti-(10-14)Cr 合金の溶体化(ST)状態での透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折図形を示す。同図では、非熱的  $\omega$  相(Athermal  $\omega$  phase)の存在に起因すると考えられる円形状のストリークが認められる。このストリークは、Cr 量が増加するにつれ、弱くなる。すなわち、Cr 量が増加するにつれ、 $\beta$  相が安定化し、非熱的  $\omega$  相の量が減少することがわかる。変形により誘起される  $\omega$  相をなるべく多く出現させるためには、同相なるべく少ない方が有利である。 $\omega$  相に起因するストリークがほぼ観察されなくなる Cr 量は、12 mass%であることがわかる。次いで、これらの合金に変形を模擬して圧下率 10%の冷間圧延を施した場合の TEM による電子線回折図形を図 7<sup>(32)</sup>に示す。これらの電子線回折図形には、 $\omega$  相の回折スポットあるいはストリークが観察され、変形により  $\omega$  相が誘起されていることがわかる。この  $\omega$  相の回折スポットは、Cr 量が 13 mass%となると不鮮明となりストリーク化している。各合金の溶体化(ST)状態および冷間圧延後のヤング率を Cr 量に対して示すと図 8<sup>(32)</sup>のようになる。Cr 量が 12 mass%で変形により最もヤング率が上昇することがわかる。すなわち、最もスプリングバックが小さいと考えられる合金組成は、Ti-12Cr 合金であると判断される。

Ti-12Cr 合金の変形の戻り量に相当するスプリングバック

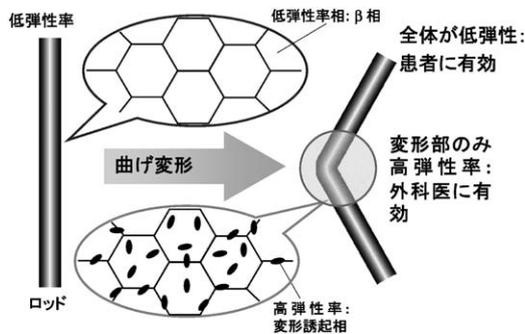


図 5 脊柱固定器具用ロッドの変形部のみを高弾性率とし、全体を低弾性率に保つための概念図。

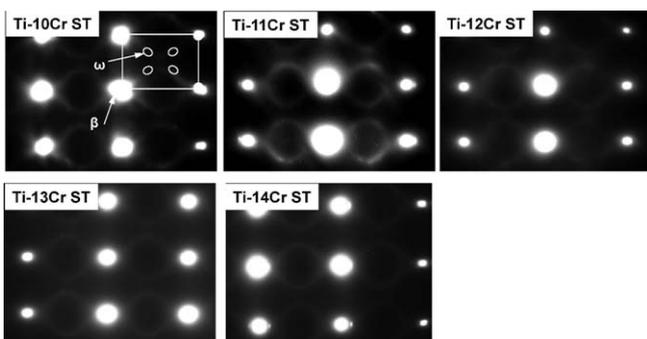


図 6 加工前(ST:溶体化後)の Ti-(10-14)%Cr 合金の電子線回折パターン。

量を TNTZ および Ti-6Al-4V ELI 合金の場合と比較して図 9<sup>(32)</sup>に示す。Ti-12Cr 合金のスプリングバック量は、TNTZ の場合に比べて、著しく低下し、Ti-6Al-4V ELI 合金の場合に匹敵するようになる。

また、酸素(O)は、熱的  $\omega$  相の析出を抑制するので、O を有効に利用して、Ti-Cr 系合金の変形後のヤング率の上昇

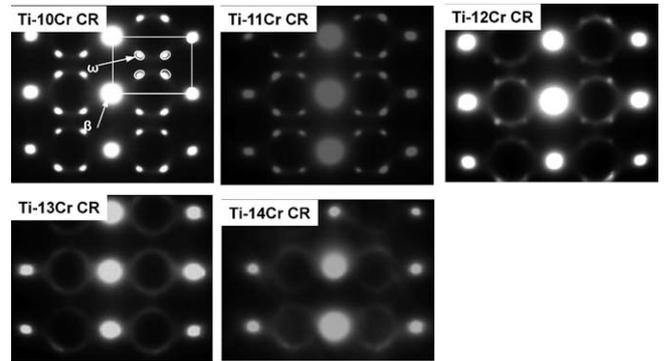


図 7 加工後(CR:10%圧下率での圧延後)の Ti-(10-14)%Cr 合金の電子線回折パターン。

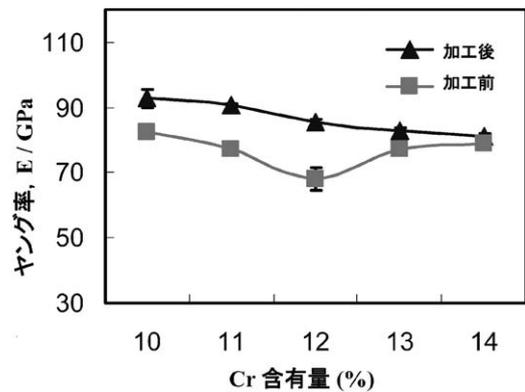


図 8 Ti-Cr 系合金の加工前後でのヤング率と Cr 含有量との関係。

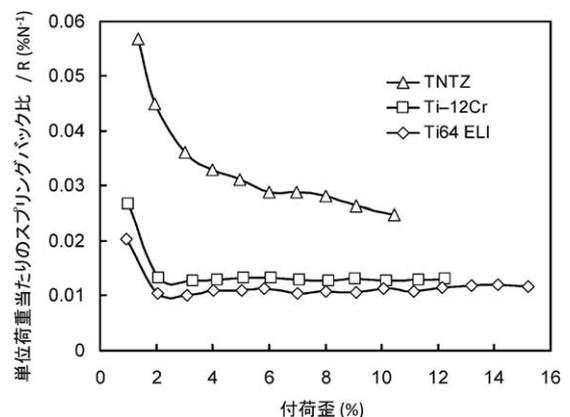
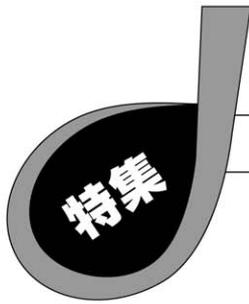


図 9 Ti-12Cr 合金(Ti-12Cr), TNTZ および Ti-6Al-4V ELI 合金(Ti64 ELI)のスプリングバック量と付加歪との関係。





# 表面機能の立場からの 生体材料の変遷と展望

埴 隆 夫\*

## 1. はじめに

金属を医療用デバイスとして使用する際には、その使用する部位に応じて、硬組織適合性(骨伝導性、骨適合性、骨形成能、生体活性)、軟組織適合性(軟組織接着性)、血液適合性(抗血栓性)、抗菌性のような表面機能が要求される(図1)。合金組成の改良によって安全性を向上させることはできるが、生体適合性や生体機能性を向上させることには限界がある。また、金属材料の製造プロセス、すなわち溶解、鋳造、鍛造、加工、熱処理による効果も期待できない。これは、医療用材料としての金属材料の最大の弱点であり、生体適合性や生体機能性を付与するためには、表面処理・表面改質を行わねばならない。最近では、表面形態の制御による表面機能の獲得も可能になってきた。表面処理・表面改質の最近10年の研究の進歩は凄まじく、多方面、多岐に渡る表面処理方法が生体材料に適用されてきた。しかし、その多くは研究レベルに止まり、実用化例は極めてわずかである。本稿では、国内の研究を中心にその概要を述べる。

## 2. 生体材料の表面機能

医療用途で金属材料に求められるのは、材料の形態が変化しないことで、①使用中に大きく変形しないこと、②使用中に破壊しないこと、③長期間に渡って固体のまま使用できること、が要求される。つまり、高い強度、破壊靱性値、疲労強度、耐食性などが求められる。金属材料が生体材料として使用されるときは、固体表面が生体組織と接触し、固体状態で機能を発揮する。この機能には力学的機能も含まれる。固体表面と生体組織との界面は明瞭であり、物質輸送を妨げ生体機能の伝達を阻害するものとなりやすい。そのため、この界面を、不明瞭な、傾斜的な、物質輸送が可能な、生体機能を伝達する界面(図2)とするために多くの研究が行われている。つまり、骨形成・骨接合、非骨癒合、軟組織接着、抗血栓性、バイオフィーム非形成などの組織適合性、生体機能性を獲得するための研究が行われている。

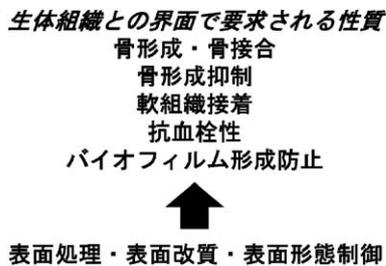


図1 表面機能を実現するための表面処理・表面改質・表面形態制御。



図2 目標とする機能界面のモデル。

\* 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所；教授(〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10)  
Transition and Prospect of Biomedical and Healthcare Materials from the Viewpoint of Surface Function; Takao Hanawa (Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)  
Keywords: *biomedical material, healthcare material, medicine, surface treatment, surface morphology, biocompatibility, biofunction*  
2016年3月3日受理[doi:10.2320/materia.56.211]

### 3. 表面機能化技術

材料と生体組織との接合は、体内に埋入された部材(インプラント)の固定, 細菌侵入の防止の点から重要である. 人工股関節のステムとライナーでの骨組織との接合, 歯科インプラントのフィクスチャーと骨との結合は, これらによる治療が成功するかどうかの正否を握っている. また, 歯科インプラントのアバットメント, 創外固定器のスクリューなどにおける軟組織接着は細菌侵入を防ぐために必要であり, これが十分でないとデバイスのゆるみ, 感染症を引き起こす. このような材料と生体組織との結合性を増進させるための表面処理法が, 骨結合を中心に数多く研究され一部は実用化している. 骨との接合においては, 材料の表面形態が重要であることも明らかになっている. また, Ti合金が使用されるようになってから, Ti合金と骨との癒合が報告されており, これも表面処理によって解決することが可能である<sup>(1)(2)</sup>. 表面処理のほとんどの研究が, 骨形成・骨接合, つまり硬組織適合性改善のための研究である. 表面処理法は, 一般にドライプロセスとウェットプロセスとに分類される(図3). 最近では, 表面形態の制御もこの範疇に入る. 医療応用を目的とした金属材料の表面処理については他の解説を参照していただきたい<sup>(3)(4)</sup>. ドライプロセスでは, 二段階熱酸化法によるアナターゼ形成<sup>(5)</sup>, RFマグネトロンスパッタリングによるCa-P膜の形成<sup>(6)</sup>, CaTiO<sub>3</sub>膜の形成<sup>(7)</sup>などが行われている. ウェットプロセスでは, マイクロアーク酸化(MAO)と化学処理を組み合わせたZr<sup>(8)</sup>およびTi合金<sup>(9)</sup>の生体活性化, 水中熱基板法によるHA被覆<sup>(10)</sup>, 化学・水熱複合処理によるTiO<sub>2</sub>被覆<sup>(11)(12)</sup>, スラリーを利用したHA被覆<sup>(13)</sup>, 化学溶液析出によるMg合金のHA被覆<sup>(14)</sup>などが行われている. また, カソード分極によって, 金属極表面をアルカリ化する技術が提案されている<sup>(15)</sup>. 機能分子の固定化では, 抗菌性, 抗血栓性を得るためのPEGの電着<sup>(16)-(20)</sup>, 骨形成

促進のための電着PEGを介したペプチドの固定化<sup>(21)-(23)</sup>, 抗血栓性を目指した細胞膜類似MPCポリマーの電着<sup>(24)</sup>が研究されている. また, 人工臓器への応用を目指して, TiおよびTi合金の医療用高分子であるセグメント化ポリウレタン(SPU)の被覆が研究されている<sup>(25)(26)</sup>.

酸化物やリン酸カルシウムなどのセラミックス層や機能性高分子を被覆するために, 電気化学的被覆が用いられる. これは金属材料の導電性を利用した手法と言える. 下地金属としてのTi, Ti合金, Ni-Ti形状記憶・超弾性合金, Co-Cr合金, ステンレス鋼, Mg合金, Cu, Zr合金に, ハイドロキシアパタイト(HA), リン酸八カルシウム(OCP), ブルッシュァイト(DCPD), その他のリン酸カルシウム(Ca-P), ダイヤモンドライクカーボン(DLC), 酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)といったセラミックス, Mg, Taといった金属, コラーゲン, キトサン, ポリエチレングリコール(PEG)といった機能性高分子を被覆するものである. 図4に金属材料下地に対する表面層の電気化学的被覆の例を図示する. これらの組み合わせは最終製品の目標とする性質によって変わる. HA被覆は, 通常硬組織適合性(骨形成, 骨結合)向上のために使用される. 一方, Mg合金の場合には, HA被覆は, 生分解性金属を目指すMg合金の分解速度制御のために使用される. DLC被覆は, 摩擦摩耗低減を目的とする. TiO<sub>2</sub>被覆は, 耐食性向上と硬組織適合性向上のために使用される. 特に多孔質層は骨結合のために使用される. 厚い連結孔からなる多孔質TiO<sub>2</sub>層は, MAOによって形成される. 生体分子や生体機能分子は生体機能を与えるために固定化される.

### 4. 骨形成機能促進技術の変遷

人工股関節のステムや歯科インプラントで, 金属と骨が自然に化学的に接合することは期待できない. つまり, 典型的な人工材料である金属と生体組織である骨は, そのままの状

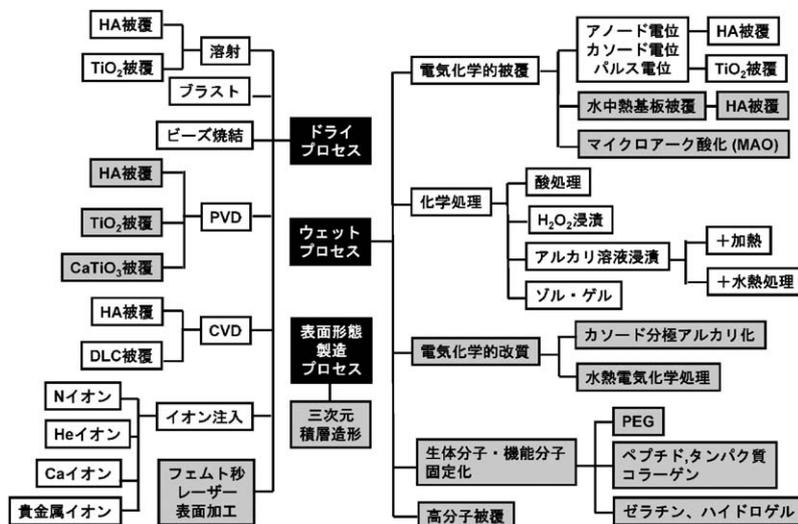


図3 医療応用を目的とした金属材料の表面処理・改質技術. グレーハッチのものは最近10年間に活発に研究された方法.

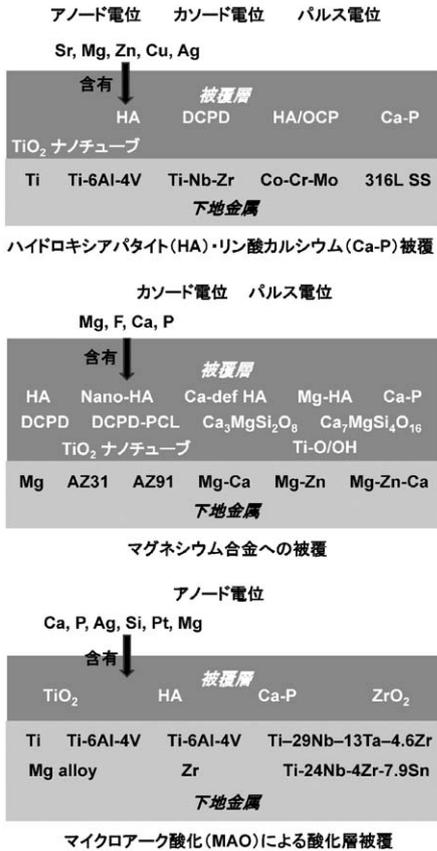


図4 電気化学的機能表面層形成処理。

態で化学的に接着することはない。このように接着が期待できない物質同士を接合するには、化学的に接着が起こる表面を創る必要があるものの、体液が存在する人体内で化学的接着を起こさせることは難しい。そのため、生体材料では、表面の形態を制御し、粗大な凹凸や多孔表面を形成する方法が多用されている。たとえば、粗大な凹凸に骨組織がイングロースして侵入すれば、材料表面と骨との機械的嵌合(アンカリング; 投錨効果)によって接合される。硬組織適合性向上のための表面処理法は、化学的接着か機械的嵌合のいずれか、あるいは両方の効果を狙ったものである。しかし、化学的接着を狙った表面処理を行った場合でも、その粗さは変化することが多く、機械的嵌合の効果が含まれていることは否定できない。

歯科インプラント体の表面を例に取れば、硬組織適合性向上のための表面処理は、図5に示すように、研究レベルでは次のような変遷を経ている。

第一世代: 切削表面

第二世代: 溝加工, プラスト, 酸処理, 陽極酸化(MAO), レーザーアブレーション

第三世代: 化学処理, HA(リン酸カルシウム)被覆

第四世代: 生体機能分子(コラーゲン, 骨形成因子, BMP, ペプチド, ゼラチン)固定化

第五世代: 幹細胞, 組織被覆?

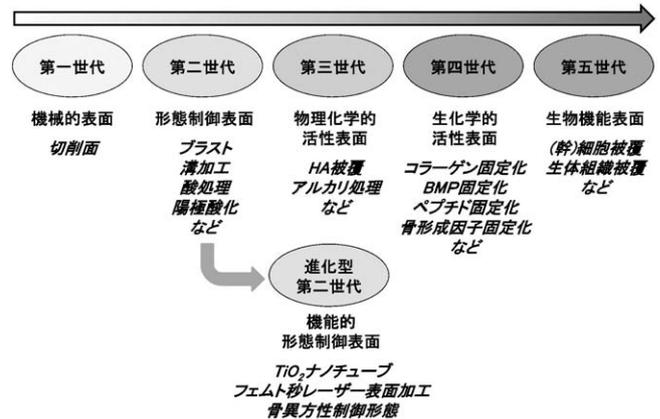


図5 骨形成機能獲得を目的とした表面処理・改質技術の進化。

これらの中では、第二世代のMAO, プラスト+酸処理による形態制御が盛んでこれらは実用化している。HAのようなCa-Pを被覆する第三世代の研究も多く行われてきたが、最近10年の研究では、第四世代の骨形成に関する生体分子を材料表面に固定化する研究が盛んに行われている。一方、先進型第二世代とも言うべき技術が研究された。一つは、TiO<sub>2</sub>などのナノチューブを表面に形成させるもので、ナノサイズの効果で細胞接着、骨形成などが促進されるとしている<sup>(27)(28)</sup>。骨質は骨密度のみならず配向性が重要であるという結果<sup>(29)</sup>から、形態を制御する場合に骨の配向性を考慮したデザインの表面の創製が始まった<sup>(30)</sup>。このような複雑な形状は三次元積層造形(AM)によってのみ形成が可能であり、AMの新たな可能性を示した研究と言える。さらに、フェムト秒レーザーによる微細周期構造表面作製技術が確立され、これを細胞配向、細胞機能化に応用する研究が始まっている<sup>(31)(32)</sup>。

## 5. 生体機能評価技術

材料上の骨形成と骨接合は、安定な細胞接着の後に骨組織が形成される必要がある。そのため、間接的には細胞による材料表面の骨形成能の評価が行われる<sup>(33)</sup>が、その観察技術は著しい進歩を遂げた。細胞接着においては、細胞核、細胞骨格につながるアクチン、細胞接着タンパクであるインテグリンなどを蛍光観察することで、接着細胞形態、細胞進展、材料への接着などを直接的に評価できるようになった。また、材料上で骨分化誘導した骨芽細胞の分化状況の観察、骨芽細胞が骨細胞に分化するまでに段階的に発現する種々のタンパク質の検出と評価、リアルタイムRT-PCRによる遺伝子発現解析などが手軽に行えるようになり、従来のALP活性の評価、アリザリン・レッドSなどでの染色による石灰化量の評価と合わせて、詳細な解析が可能になった。

一方、動物実験では、実際の組織形成を評価できる<sup>(34)</sup>。骨標識剤(カルセイン, テトラサイクリンなど蛍光カルシウムキレート剤)を術後投与して周術期にラベリングを行うと

骨形成時期が決定できるが、近年、マイクロフォーカス X 線 CT の普及によって、数 mm オーダーの空間分解能での 3 次元構造の可視化が実現し、これまでその構造が微小であるため観察が難しかった歯や骨などの 3 次元構造の非破壊的観察が可能となり、骨形成の研究に用いられるようになった。動物実験では、非脱灰標本あるいは脱灰標本を作製して、材料表面の骨形成や骨の接触を観察する。またこの観察により、破骨細胞、骨芽細胞、タンパク質、核酸などを評価できる。材料と骨組織の結合力を直接的に評価するために、動物実験で埋入材料を周囲の組織ごと摘出し、引抜、押出し、ねじり試験による評価が行われる。これらの試験法は、ASTM に規格化されている<sup>(35)</sup>。以前は骨形成量のみが評価されてきたが、最近では骨配向性・骨質についても注目されるようになった<sup>(36)</sup>。

## 6. お わ り に

金属材料に良好な生体適合性や生体機能性が付与できれば、その利用範囲は大きく広がる。上述のように、近年の表面機能化技術とその評価技術の進歩によって、材料表面の機能化は10年前には予測できなくなった進歩を遂げている。これらの生体適合化や生体機能化は、金属材料の再生医療の足場材料への応用を可能にするものである。さらに将来、組織形成や組織との融合のみならず、例えば組織形成をモニターでき、バイオフィルム形成・感染を検出できるセンシング機能を備えたシステム、さらに骨融解を修復するシステムなどが可能となろう。

## 文 献

- (1) R. Takada, T. Jinno, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa and A. Okawa: Mater. Trans., **58**(2017), 113-117.
- (2) M. Ueda, Y. Sasaki, M. Ikeda, M. Ogawa, W. Fujitani and T. Nakano: Mater. Trans., **50**(2009), 2147-2153.
- (3) T. Hanawa: J. Royal Soc. Interface, **6**(2009), S361-S369.
- (4) T. Hanawa: Jpn. J. Dent. Sci. Rev., **46**(2010), 93-101.
- (5) T. Okazumi, K. Ueda, K. Tajima, N. Umetsu and T. Narushima: J. Mater. Sci., **46**(2011), 2998-3005.
- (6) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, H. Masumoto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi: Mater. Trans., **46**(2005), 2246-2252.
- (7) N. Ohtsu, A. Ito, K. Saito and T. Hanawa: Surf. Coat. Technol., **201**(2007), 7686-7691.
- (8) J. Y. Ha, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura, K. H. Kim and T. Hanawa: Surf. Coat. Technol., **20**(2011), 4948-4955.
- (9) Y. Tsutsumi, M. Niinomi, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Appl. Surf. Sci., **262**(2012), 34-38.
- (10) K. Kuroda, M. Moriyama, R. Ichino, M. Okido and A. Seki: Mater. Trans., **50**(2009), 1190-1195.
- (11) M. Ueda, T. Kinoshita, M. Ikeda and M. Ogawa: Mater. Sci. Eng. C, **29**(2009), 2246-2249.
- (12) M. Ueda, M. Ikeda and M. Ogawa: Mater. Sci. Eng. C, **29**(2009), 994-1000.
- (13) N. Ohtsu, Y. Nakamura and S. Semboshi: Surf. Coat. Technol., **206**(2012), 2616-2621.
- (14) S. Hiromoto, M. Tomozawa and N. Maruyama: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **25**(2013), 1-10.
- (15) Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Acta Biomater., **6**(2010), 4161-4166.
- (16) Y. Tanaka, H. Doi, Y. Iwasaki, S. Hiromoto, T. Yoneyama, K. Asami, H. Imai and T. Hanawa: Mater. Sci. Eng. C, **27**(2007), 206-212.
- (17) Y. Tanaka, H. Doi, E. Kobayashi, T. Yoneyama and T. Hanawa: Mater. Trans., **48**(2007), 287-292.
- (18) Y. Tanaka, H. Saito, Y. Tsutsumi, H. Doi, H. Imai and T. Hanawa: Mater. Trans., **49**(2008), 805-811.
- (19) Y. Tanaka, Y. Matsuo, T. Komiya, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Yoneyama and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res., **92A**(2010), 350-358.
- (20) Y. Tanaka, K. Matin, M. Gyo, A. Okada, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura, J. Tagami and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res., **95A**(2010), 1105-1113.
- (21) Y. Tanaka, H. Saito, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura, H. Imai and T. Hanawa: J. Colloid Interface Sci., **330**(2009), 138-143.
- (22) K. Oya, Y. Tanaka, H. Saito, K. Kurashima, K. Nogi, H. Tsutsumi, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Biomaterials, **30**(2009), 1281-1286.
- (23) J. W. Park, K. Kurashima, Y. Tustusmi, C. H. An, Y. J. Suh, H. Doi, N. Nomura, K. Noda and T. Hanawa: Acta. Biomater., **7**(2011), 3222-3229.
- (24) Y. Fukuhara, M. Kyuzo, Y. Tsutsumi, A. Nagai, P. Chen and T. Hanawa: Appl. Surf. Sci., **355**(2015), 784-791.
- (25) H. Sakamoto, H. Doi, E. Kobayashi, T. Yoneyama, Y. Suzuki and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res., **82A**(2007), 52-61.
- (26) J. Hieda, M. Niinomi, M. Nakai, H. Kamura, H. Tsutsumi and T. Hanawa: Surf. Coat. Technol., **206**(2012), 3137-3141.
- (27) N. K. Allam, K. Shankar and C. A. Grimes: Adv. Mater., **20**(2008), 3942-3946.
- (28) R. Narayanan, T. W. Kwon and K. H. Kim: Mater. Chem. Phys., **117**(2009), 460-464.
- (29) T. Ishimoto, T. Nakano, Y. Umakoshi, M. Yamamoto and Y. Tabata: J. Bone Miner. Res., **28**(2013), 1170-1179.
- (30) Y. Noyama, T. Nakano, T. Ishimoto, T. Sakai and H. Yoshikawa: Bone, **52**(2013), 659-667.
- (31) T. Shinonaga, M. Tsukamoto, A. Nagai, K. Yamashita, T. Hanawa, N. Matsushita, G. Xie and N. Abe: Appl. Surf. Sci., **288**(2014), 649-653.
- (32) A. Matsugaki, G. Aramoto, T. Ninomiya, H. Sawada, S. Hata and T. Nakano: Biomaterials, **37**(2015), 134-143.
- (33) 日本金属学会編：医療用金属材料概論，日本金属学会，(2010)，238.
- (34) 日本金属学会編：医療用金属材料概論，日本金属学会，(2010)，250.
- (35) ASTM F564-10 Standard Specification and Test Methods for Metallic Bone Staples, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, (2010).
- (36) 石本卓也，中野貴由：バイオマテリアル，**33**(2015)，35-37.



塙 隆夫

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1981年 北海道大学工学部金属工学科卒業  
 1993年 徳島大学歯学部助教授  
 1998年 物質・材料研究機構生体材料研究センター  
           副センター長  
 2004年7月- 現職  
 専門分野：生体材料学  
 ◎医療用金属材料および表面処理法の研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 表面処理の立場からの生体・福祉材料の変遷と展望

成島尚之\*

## 1. はじめに

金属系バイオ材料は通常、その優位点である力学的適合性<sup>(1)</sup>を発現するために微細組織の精緻な制御がなされている。表面処理はバルクとしての金属系バイオ材料の力学的適合性を損なうことなく新機能の付与や機能の高度化を図ることができる。例えば、Ti および Ti 合金は光学顕微鏡レベルで骨と直接密着する特性、オッセオインテグレーション<sup>(2)(3)</sup>、を有しているが、骨組織に固定されるためには比較的長期間が必要とされ、加えて、骨の状態によっては必ずしも十分な密着が得られない場合がある。そこで、さらなる骨との迅速かつ強固な密着を目的とした表面処理が施されることとなる。

本稿では、金属系バイオ材料の表面処理に関する現状と課題を整理してみたい。図1に金属系バイオ材料に適用されている表面処理プロセスをまとめて示す<sup>(4)</sup>。表面処理は表面形態制御と表面組成・相制御を目的としている。表面形態制御に関しては、3D プリンティングやレーザー処理などの周辺技術の進歩も含めて本特集で言及されていることから<sup>(5)(6)</sup>、本稿では割愛し、主に表面組成・相制御、特にセラミックスを用いたコーティングについて述べる。なお、日本における2000年以降のバイオ材料研究の進展に関しては金属系ばかりでなく、セラミックス系および高分子系バイオ材料、組織再生、計算機シミュレーションまでを含めて成書にまとめられている<sup>(7)</sup>。金属系バイオ材料の表面処理に関しても多くの記述があるので参考にして頂きたい。

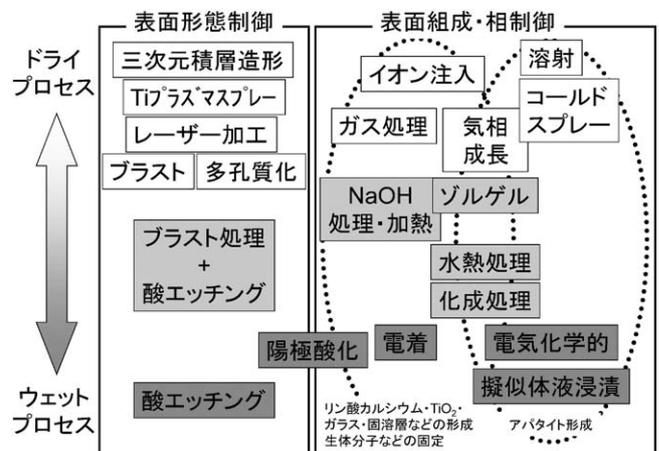


図1 金属系バイオ材料に適用されている表面処理プロセス。

## 2. 表面処理の歴史<sup>(8)</sup>

1960年代後半には既に生体活性セラミックスをインプラント表面にコーティングするという概念は存在していた<sup>(9)</sup>。1970年にはリン酸カルシウムそのものの人工骨としての応用<sup>(10)</sup>や Co-Cr 合金へのコーティング材としての応用<sup>(8)</sup>が検討された。Ti インプラントへのリン酸カルシウムコーティングも、1970年代から研究が行われてきており、1981年に米国 FDA の認証を受け、1980年代半ばにはプラズマスプレー法によるハイドロキシアパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) コーティングの歯科分野<sup>(11)</sup>および整形外科分野<sup>(12)</sup>での臨床応用が行われた。プラズマスプレー法はインプラント表面への HAp コーティングに関して長い歴史と多くの使用実績がある一方で、高温プロセスであるため、コーティングの膜質

\* 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Transition and Prospect of Biomedical and Healthcare Materials from the Viewpoint of Surface Treatment; Takayuki Narushima (Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: biomaterials, ceramics, calcium phosphate,  $\text{TiO}_2$ , coating, bone compatibility, antibacterial activity  
2016年9月5日受理[doi:10.2320/materia.56.215]

や薄膜域での膜厚制御性に関する課題も指摘されている<sup>(13)</sup>。このような背景のもと、図1に示した気相成長法、ゾルゲル法、擬似体液浸漬法、電気化学的方法、コールドスプレー法などのプロセスがリン酸カルシウムを始めとしたセラミックスコーティングに検討されることとなった。

### 3. 各金属系バイオマテリアルにおける表面処理

表1に金属系バイオマテリアルのコーティングに用いられるセラミックスとその目的をまとめて示す<sup>(14)</sup>。以下、各金属系バイオマテリアルへの適用が検討されているセラミックスコーティングを説明する。

#### (1) Ti および Ti 合金

Ti および Ti 合金は歯科用、整形外科用インプラントとして多用されているという背景から表面処理に関しても多くの研究がなされている<sup>(7)</sup>。特に、人工歯根や人工股関節システムを対象に、Ti インプラントの骨適合性向上を目的としたものが多い。陽極酸化によるTiO<sub>2</sub>形成やNaOH処理・加熱によるチタン酸ナトリウム形成はTi および Ti 合金に特有

のプロセスであり、いずれの方法も実用化されている<sup>(15)(16)</sup>。

セラミックスと高分子を複合化した表面処理に関してもTi インプラントの骨適合性向上の観点から研究が行われている。リン酸カルシウム/コラーゲン複合コーティングが、電解析出<sup>(17)</sup>、スピニング<sup>(18)</sup>、擬似体液浸漬法<sup>(19)</sup>、エレクトロスプレーデポジション(ESD)法<sup>(20)</sup>により行われている。薬剤徐放システムへの適用を目的として、リン酸カルシウム表面にタンパク質を吸着させた複合コーティングも検討されている<sup>(21)(22)</sup>。

#### (2) Co-Cr 合金

Co-Cr合金では人工関節摺動部への応用を念頭に、Co-28 mass%Cr-6 mass%Mo合金への硬質皮膜コーティングがなされている。熔融塩処理によるTaCコーティング<sup>(23)</sup>、炭化水素ガスを用いたプラズマイオン注入・成膜法によるDLC(diamond-like carbon)コーティング<sup>(24)</sup>、スパッタリング法によるCrドーブグラファイトコーティング<sup>(25)</sup>、反応スパッタを用いたTiNコーティングが報告<sup>(26)</sup>されている。骨適合性向上を目的としたバイオガラスコーティングに関する報告<sup>(27)</sup>もある。

#### (3) NiTi

NiTiは超弾性・形状記憶特性を有することから、ステントや歯科矯正用アーチワイヤーに加えてカテーテルやガイドワイヤーなどの医療器具としても用いられている。Niイオン溶出抑制および耐摩耗性向上の観点からTiN<sup>(28)-(30)</sup>やDLCコーティング<sup>(31)</sup>が主に気相成長法により試みられている。化成処理によりNiTi中のNiを酸化物とすることで安定化を図る試みも報告されている<sup>(32)</sup>。ゾルゲル法でTiO<sub>2</sub>皮膜を作製することによる血液適合性(抗血栓性)の向上<sup>(33)</sup>、電気化学的手法でHAp/TiO<sub>2</sub>複合皮膜を作製することによる骨適合性と耐食性向上<sup>(34)</sup>の報告もある。

#### (4) Mg および Mg 合金

Mgは低密度で、低ヤング率と生体吸収性を有するため、人工骨、ステントやクリップ等への応用が検討されている。従来のMg合金の生体吸収速度は大きい。そこで、合金設計や表面処理による生体吸収性の制御が試みられている。骨折固定材や人工骨への応用のための溶解性制御と骨適合性向上を目的としたリン酸カルシウム<sup>(35)-(38)</sup>やバイオガラス<sup>(39)</sup>のコーティングが報告されている。プロセスも水熱法<sup>(35)</sup>、電気化学析出法<sup>(36)(37)</sup>、スパッタリング法<sup>(38)</sup>、ゾルゲル法<sup>(39)</sup>などが利用されている。ウェットプロセスによるリン酸カルシウムコーティングでは基板から溶出したMgがリン酸カルシウムの性状(相や形態)に影響を及ぼすと考えられる。生体吸収性MgおよびMg合金に対するコーティングについては総説もある<sup>(40)(41)</sup>。

#### (5) ステンレス鋼

オーステナイト系SUS316Lの耐食性向上を目的としたセ

表1 金属系バイオマテリアルのコーティングに用いられるセラミックス。

金属系バイオマテリアル	セラミックス(コーティング材料)	目的
Ti および Ti 合金	リン酸カルシウム(+コラーゲン, +タンパク質, +Ag) バイオガラス チタン酸ナトリウム 非晶質リン酸カルシウム(ACP) チタン酸カルシウム(CaTiO <sub>3</sub> ) チタンフッ化物 TiO <sub>2</sub> (+Ag)	骨適合性向上・抗菌性
	TiN DLC	耐摩耗性向上
Co-Cr 合金	TaC DLC TiN Crドーブグラファイト	耐摩耗性向上
	リン酸カルシウム バイオガラス	骨適合性向上
NiTi	TiN DLC NiO	耐食性・耐摩耗性向上
	TiO <sub>2</sub>	血液適合性向上
Mg および Mg 合金	リン酸カルシウム バイオガラス	溶解性制御・骨適合性向上
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 部分安定化ジルコニア	耐食性向上
ステンレス鋼	リン酸カルシウム(+Ag) バイオガラス TiO <sub>2</sub> (+Ag)	骨適合性向上・抗菌性

ラミックスコーティングとしては、プラズマスプレー法による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、部分安定化ジルコニアコーティングが報告されている<sup>(42)</sup>。MgO で安定化したジルコニア (膜厚 150  $\mu\text{m}$ ) が Hanks 溶液中において高い耐食性を示したと報告されている。SUS316L や SUS304 の骨形成能向上を目的としたものでは、電気化学析出法による HAp<sup>(43)</sup> およびバイオガラス<sup>(44)</sup> コーティングに関する研究が行われている。ほかには、SUS316L の抗菌性発現を目指して、Cu, Zn, Ag を固溶したフッ化ハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) コーティング<sup>(45)</sup> や RF マグネトロンスパッタリング法による Ag 固溶  $\text{TiO}_2$  コーティング<sup>(46)</sup> が報告されている。

#### 4. 表面処理層の反応

コーティングに用いられるセラミックスには生体中における反応に伴う機能発現が期待される。本節では抗菌性に関連した生体吸収性コーティング膜による Ag イオン放出および  $\text{TiO}_2$  皮膜の光触媒活性に伴う有機物分解に関して述べる。インプラントに関係した手術部位感染 (SSI, surgical site infection) は少なくとも数% から 30% 発生しており、再置換手術ではさらに増大するとの報告もあり<sup>(47)(48)</sup>、インプラントへの抗菌性付与が要求されている。

$\beta$  型リン酸三カルシウム ( $\beta$ -TCP,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ) や非晶質リン酸カルシウムは生体吸収性を有している。これらの生体吸収性セラミックスコーティング膜への Ag 添加はインプラントへの抗菌性付与の有力な手法である。Ag は多くの細菌に対して抗菌性を発現する、耐性菌を生じにくい、生体に対して低毒性といった特徴があり、Cu や Zn よりも低濃度で抗菌性を発現すると報告されている<sup>(49)</sup>。図 2 に生体吸収性を有する  $\beta$ -TCP と生体吸収性の低い HAp に Ag を添加した際の抗菌性発現の模式図を示す。 $\beta$ -TCP の Ag 溶解度 (金属 Ag 共存下) が HAp よりも大きいこともあり<sup>(50)</sup>、 $\beta$ -TCP の溶解に伴い  $\beta$ -TCP 中に固溶した Ag のイオンとしての連続的な放出が可能となる。すなわち、 $\beta$ -TCP においては長期的な抗菌性の発現が期待できる。スパッタリング法により作製した ACP 膜も生体吸収性を有しているので  $\beta$ -TCP 同様に抗菌性発現を目的とした Ag 担体とすることができる<sup>(51)</sup>。スパッタリング法はターゲット組成の自由度が高く、ACP 膜は非晶質相であるため Ag 含有量の自由度が高い。抗菌性の発現には Ti 表面に MAO (micro-arc oxidation) 法により作製したポーラス  $\text{TiO}_2$  コーティング膜への金属 Ag 担持<sup>(52)</sup> と同様に、Ag を添加した生体吸収性セラミックスコーティングは金属製インプラントへの有力な抗菌性付与方法である。生体吸収性セラミックスの利用は Ag 含有量や Ag 放出速度の制御性に優れている。

$\text{TiO}_2$  は光触媒活性に伴う光誘起超親水性および光誘起有機物分解を示すことは良く知られている<sup>(53)</sup>。 $\text{TiO}_2$  の光触媒活性による表面の超親水性化は骨適合性を向上させる<sup>(54)</sup>。光誘起有機物分解は抗菌性に関連する。インプラントへの可視光応答型光触媒活性の付与は術中での抗菌性発現に加え

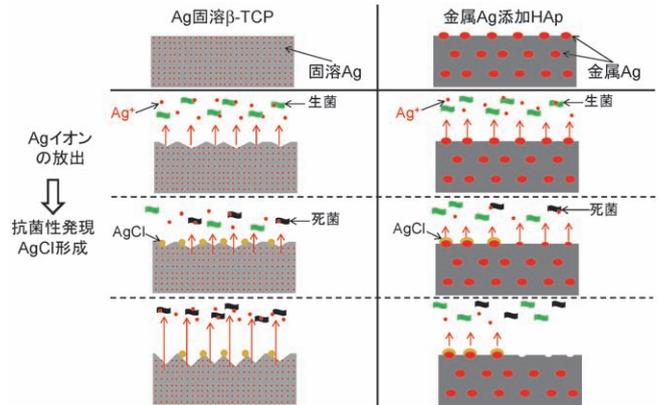


図 2 Ag を添加した  $\beta$ -TCP および HAp における抗菌性発現。(オンラインカラー)

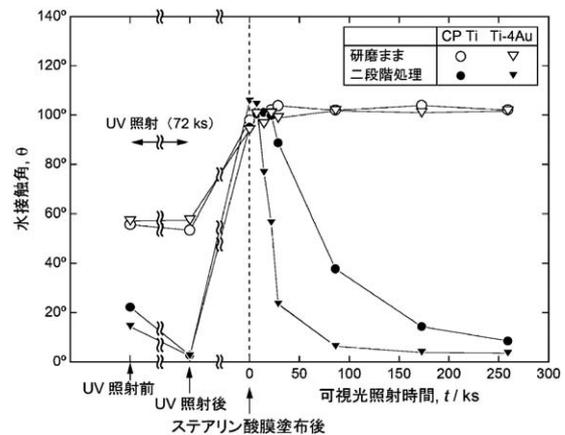


図 3 二段階熱酸化法により作製した  $\text{TiO}_2$  皮膜の可視光照射下におけるステアリン酸塗布膜の分解に伴う水接触角の変化。

て、インプラントの再活性化などの観点から有用である。 $\text{TiO}_2$  への Au 固溶<sup>(55)</sup> および金属 Au ナノ粒子の添加<sup>(56)</sup> は可視光応答化に有効であることが知られている。図 3 に二段階熱酸化法<sup>(57)</sup> により工業用純 (CP, commercially pure) Ti および Ti-4 at% Au 合金表面に作製された  $\text{TiO}_2$  皮膜の可視光照射下におけるステアリン酸塗布膜の分解試験の結果を示す<sup>(58)</sup>。横軸 0 ks が可視光照射の開始時間であり、 $\text{TiO}_2$  皮膜を有する試料ではステアリン酸分解に伴う水接触角の低下が観察されている。 $\text{TiO}_2$  皮膜への C および Au 固溶に伴う  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップエネルギーの低下および  $\text{TiO}_2$  皮膜中に存在する 10 nm 未満の粒径を有する金属 Au ナノ粒子による表面プラズモン共鳴が  $\text{TiO}_2$  皮膜の可視光応答化に寄与したものと考えられる。

#### 5. 課題と展望

セラミックスは生体中における化学的安定性や耐摩耗性に加えて、骨適合性、血液適合性、生体吸収性など幅広い生体機能を有する。したがって、優れた機械的特性を有する金属

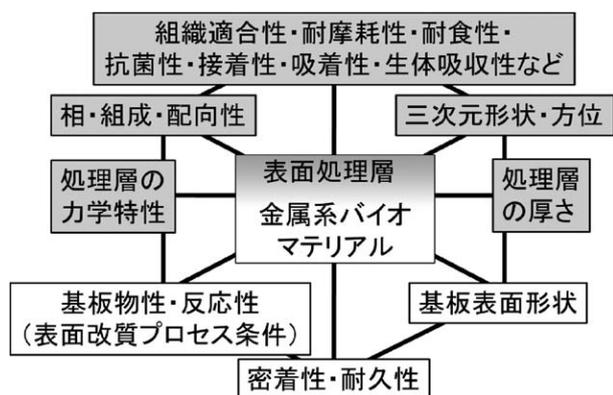


図4 表面処理における検討因子.

系バイオマテリアルに対するコーティング材料として検討され続けるものと思われる。加えて、セラミックス同様に多様な生体機能を付加することが可能な高分子や生体分子とセラミックスの複合材料コーティングは精緻なバイオマテリアル表面創成に不可欠の技術と考えられる。これは金属-無機-有機ハイブリッド材料ということになる<sup>(59)</sup>。その高度化・システム化のためには化学結合に端を発する各素材の特性を認識しつつ融合することが必要であろう。もちろん各素材を専門とする材料関係研究者間の認識の違いを埋めることも求められる。加えて、バイオマテリアルが生体を対象としていることを考えれば材料関係研究者と細胞や生化学を専門とする研究者間の相互理解も重要であり、学協会の果たすべき役割は大きいと感じる。

図4に金属系バイオマテリアルの表面処理における検討因子を示す。表面処理層には硬組織適合性、軟組織適合性、抗菌性、耐摩耗性、耐食性に加えてタンパク質や細菌・細胞などの吸着や接着の制御が求められることもある。これらの特性は表面改質層の相・組成・配向性や三次元形状により支配される。加えて、表面処理層と基材である金属系バイオマテリアル間には高い密着力や耐久性が要求される。したがって、改質層自体の力学特性や厚さに加えて、表面改質層/基材界面特性に関連する基材の表面形状・物性・反応性なども考慮する必要がある。表面処理層と基材である金属との界面強度やその時間依存性は実用の観点から不可欠の情報であり、生体以外での工学分野での知見の利用や生体中での適用を念頭においた評価方法の確立が求められている<sup>(60)</sup>。

その他、基礎的知見として表面処理層と細胞、タンパク質、イオン、水分子との相互作用の理解も必要と思われる。Ti上の表面処理層では、水接触角が抗菌性<sup>(61)</sup>や骨適合性<sup>(62)</sup>と関連することが示されている。これらの理解のためには生体環境における表面の反応や吸着・溶出と表面処理層のマイクロレベルでの構造・組成や物理的・化学的状態との関係解明が必要であり、種々の雰囲気中における微小・微量領域分析技術や計算・シミュレーションといった周辺技術の有効活用が不可欠と思われる。例えば、TiO<sub>2</sub>中の光触媒活性を利用した抗菌性や超親水性発現の議論ではバンドギャップの評価

が必要になる。もちろん、実測することも可能ではあるが、極薄膜領域でのバンドギャップ測定は容易ではない。計算材料科学を駆使することでTiO<sub>2</sub>中の欠陥構造や物性を予測できれば有効である。

## 文 献

- (1) M. Niinomi: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **1**(2008), 30-42.
- (2) H. E. Götz, M. Müller, A. Emmel, U. Holzwarth, R. G. Erben and R. Stangl: Biomaterials, **25**(2004), 4057-4064.
- (3) P.-I. Brånemark: J. Prosthet. Dent., **50**(1983), 399-410.
- (4) 成島尚之: 軽金属, **58**(2008), 577-582.
- (5) 埜 隆夫: まてりあ, **56**(2017), 211-214.
- (6) 中野貴由: まてりあ, **56**(2017), 220-224.
- (7) バイオマテリアル研究の最前線, 日本金属学会, (2014).
- (8) S. J. Yankee, B. J. Pletka, R. L. Salisbury and W. A. Johnson: Surface Modification Technologies IV, TMS, Warrendale, PA, (1991), 261-270.
- (9) S. F. Hulbert, J. C. Bokros, L. L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, High Tech Ceramics, Elsevier, Amsterdam, (1987), 189-213.
- (10) E. A. Monroe, W. Votava, D. B. Bass and J. McMullen: J. Dent. Res., **50**(1971), 860-861.
- (11) J. F. Kay, T. S. Golec and R. L. Riley: J. Prosthet. Dent., **58**(1987), 339-343.
- (12) R. J. Furlong and J. F. Osborn: J. Bone Joint Surg. B, **73**(1991), 741-745.
- (13) Y. Yang, K.-H. Kim and J. L. Ong: Biomaterials, **26**(2005), 327-337.
- (14) 成島尚之, 上田恭介, 上田隆統志, 佐渡翔太: 歯科再生・修復医療と材料, シーエムシー出版, 東京, (2015), 175-185.
- (15) M. Degidi, D. Nardi and A. Piattelli: Clin. Implant Dent. Relat. Res., **14**(2012), 828-838.
- (16) T. Kokubo and S. Yamaguchi: Materials, **3**(2010), 48-63.
- (17) Y. Fan, K. Duan and R. Wang: Biomaterials, **26**(2005), 1623-1632.
- (18) S.-H. Teng, E.-J. Lee, C.-S. Park, W.-Y. Choi, D.-S. Shin and H.-E. Kim: J. Mater. Sci. Mater. Med., **19**(2008), 2453-2461.
- (19) K. Hu, X.-J. Yang, Y.-L. Cai, Z.-D. Cui and Q. Wei: Surf. Coat. Technol., **201**(2006), 1902-1906.
- (20) L. T. de Jonge, S. C. G. Leeuwenburgh, J. J. J. P. van den Beucken, J. te Riet, W. F. Daamen, J. G. C. Wolke, D. Scharnweber and J. A. Jansen: Biomaterials, **31**(2010), 2461-2469.
- (21) C.-M. Xie, X. Lu, K.-F. Wang, F.-Z. Meng, O. Jiang, H.-P. Zhang, W. Zhi and L.-M. Fang: ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**(2014), 8580-8589.
- (22) M. Ramazanoglu, R. Lutz, C. Ergun, C. von Wilmsowky, E. Nkenke and K. A. Schlegel: Clin. Oral Impl. Res., **22**(2011), 1433-1439.
- (23) C. Balagna, M. G. Faga and S. Spriano: Surf. Coat. Technol., **258**(2014), 1159-1170.
- (24) A. Tomita, M. Kusuda, S. Otsuki, Y. Oka, Y. Nishimura, A. Murakami and M. Yatsuzuka: Thin Solid Films, **506-507**(2006), 59-62.
- (25) X. Luo and X. Li: Appl. Surf. Sci., **292**(2014), 336-344.
- (26) V.-H. Pham, S.-W. Yook, Y. Li, G. Jeon, J.-J. Lee, H.-E. Kim and Y.-H. Koh: Mater. Lett., **65**(2011), 1707-1709.
- (27) M. T. Dehaghani, M. Ahmadian and B.H. Beni: Mater. Design, **88**(2015), 406-413.
- (28) D. Yang, X. Lü, Y. Hong, T. Xi and D. Zhang: Biomaterials, **35**(2014), 6195-6205.
- (29) L. Zhao, Y. Hong, D. Yang, X. Lü, T. Xi, D. Zhang, Y. Hong and J. Yuan: Biomed. Mater., **6**(2011), 025012 (12 pp).
- (30) Y. S. Al Jabbari, T. Koutsoukis, S. Al Hadlaq, D. W. Berzins and S. Zinelis: J. Dent. Sci., **11**(2016), 48-53.

- (31) S. Kobayashi, Y. Ohgoe, K. Ozeki, K. Hirakuri and H. Aoki: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **18**(2007), 2263–2268.
- (32) M. Kaneto, Y. Namura, T. Tamura, N. Shimizu, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Yoneyama: *Dent. Mater. J.*, **32**(2013), 305–310.
- (33) J.-X. Liu, D.-Z. Yang, F. Shi and Y.-J. Cai: *Thin Solid Films*, **429**(2003), 225–230.
- (34) D. Qiu, L. Yang, Y. Yin and A. Wang: *Surf. Coat. Technol.*, **205**(2011), 3280–3284.
- (35) M. Tomozawa and S. Hiromoto: *Acta Mater.*, **59**(2011), 355–363.
- (36) Y. W. Song, D. Y. Shan and E. H. Han: *Mater. Lett.*, **62**(2008), 3276–3279.
- (37) H. Wang, S. Zhu, L. Wang, Y. Feng, X. Ma and S. Guan: *Appl. Surf. Sci.*, **307**(2014), 92–100.
- (38) M. A. Surmeneva, T. M. Mukhametkaliyev, H. Khakbaz, R. A. Surmenev and M. B. Kannan: *Mater. Lett.*, **152**(2015), 280–282.
- (39) X. Wang and C. Wen: *Appl. Surf. Sci.*, **303**(2014), 196–204.
- (40) X.-N. Gu, S.-S. Li, X.-M. Li and Y.-B. Fan: *Front. Mater. Sci.*, **8**(2014), 200–218.
- (41) 廣本祥子：軽金属, **64**(2014), 203–210.
- (42) I. Gurappa: *Surf. Coat. Technol.*, **161**(2002), 70–78.
- (43) M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom and J. Ma: *Mater. Sci. Eng. C*, **28**(2008), 1509–1515.
- (44) D. Krause, B. Thomas, C. Leinenbach, D. Eifler, E. J. Minay and A. R. Boccaccini: *Surf. Coat. Technol.*, **200**(2006), 4835–4845.
- (45) F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala and H. Oudadesse: *Appl. Surf. Sci.*, **258**(2012), 7021–7030.
- (46) K. Jamuna-Thevi, S. A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab and M. R. M. Toff: *Vacuum*, **86**(2011), 235–241.
- (47) N. J. Hickok and I. M. Shapiro: *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64**(2012), 1165–1176.
- (48) M. Haenle, A. Fritsche, C. Zietz, R. Bader, F. Heidenau, W. Mittelmeier and H. Gollwitzer: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **22**(2011), 381–387.
- (49) S. Ferraris and S. Spriano: *Mater. Sci. Eng. C*, **61**(2016), 965–978.
- (50) O. Gokcekaya, K. Ueda, T. Narushima and C. Ergun: *Mater. Sci. Eng. C*, **53**(2015), 111–119.
- (51) T. Ueda, N. Kondo, S. Sado, O. Gokcekaya, K. Ueda, K. Ogasawara and T. Narushima: *Interface Oral Health Science 2016, Innovative Research on Biosis-Abiosis Intelligent Interface*, Springer, Berlin, (2017), 23–34.
- (52) Y. Tsutsumi, M. Niinomi, M. Nakai, M. Shimabukuro, M. Ashida, P. Chen, H. Doi and T. Hanawa: *Metals*, **6**(2016), 76.
- (53) A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk: *Surf. Sci. Rep.*, **63**(2008), 515–582.
- (54) T. Sawase, R. Jimbo, K. Baba, Y. Shibata, T. Ikeda and M. Atsuta: *Clin. Oral. Impl. Res.*, **19**(2008), 491–496.
- (55) X. Z. Li and F. B. Li: *Environ. Sci. Technol.*, **35**(2001), 2381–2387.
- (56) C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari and H. García: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(2011), 595–602.
- (57) T. Okazumi, K. Ueda, K. Tajima, N. Umetsu and T. Narushima: *J. Mater. Sci.*, **46**(2011), 2998–3005.
- (58) T. Ueda, S. Sado, K. Ueda and T. Narushima: *Mater. Lett.*, **185**(2016), 290–294.
- (59) 森本展行, 野村直之：バイオマテリアル—生体材料—, **33**(2015), 278–283.
- (60) 久森紀之：技術情報協会セミナーテキスト(No. 608123), 第1部, (2016).
- (61) M. Gasik, L. Van Mellaert, D. Pierron, A. Braem, D. Hofmans, E. De Waelheyns, J. Anné, M.-F. Harmand and J. Vleugels: *Adv. Healthcare Mater.*, **1**(2012), 117–127.
- (62) M. Zulfdesmi, A. Waki, K. Kuroda and M. Okido: *Mater. Sci. Eng. C*, **49**(2015), 430–435.



成島尚之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1987年 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程前期2年の課程 修了  
 1987年 東北大学工学部金属工学科・助手  
 1994年 東北大学工学部金属工学科・助教授  
 2004年 東北大学先進医工学研究機構・教授  
 2007年4月より現職  
 専門分野：医用材料工学  
 ◎金属系およびセラミックス系バイオマテリアルの研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 生体組織再生の立場からの 生体・福祉材料の変遷と展望

中野 貴 由\*

## 1. はじめに

生体組織は、その多くが軽微な欠損であれば自己修復するが、欠損が広範囲にわたる場合や疾患等により組織変性が進行した場合には、治療によって組織修復・再生を行う必要がある。生体組織の再生は生体材料や関連する医療デバイスにより行われるが、近年は再生医療の台頭によって組織再生の考え方や適用する生体材料への考え方は大きく変化している。とりわけ1990年代以降の組織再生の変遷や新技術の進歩は著しい<sup>(1)</sup>。こうした中、生体用金属材料は高い力学的信頼性から、主として生体内荷重支持部分を中心に生体材料全体の70%を超えて利活用されている<sup>(2)</sup>。本稿では近年の組織再生の考え方の遷移とともに生体用金属材料が多く適用される硬組織再生・修復過程を中心に生体組織再生研究・手技の変遷と将来展望について解説する。

## 2. 生体組織再生の歴史と変遷

生体組織の創傷治療は各組織においてその歴史は異なり、初期は自然治癒に依存していたものから積極的治療を行うようになるまで時代とともに変遷してきた。50万年前ごろに生息していたとされるマチカネワニにも自然骨折治癒痕が認められ、数万年前の人骨にも骨折治癒の痕跡が残されている<sup>(3)</sup>。生体用金属材料としての積極的な利用は、石器時代、青銅器時代、鉄器時代を通じて、人類が金属材料を手に入れたことから、その外固定としての古くからの生体適用は十分に予想される。しかし感染の防止に留意しつつ、鉄、銅、銀などを主成分にした金属材料による骨折治療は、19世紀において始まっている<sup>(4)</sup>。その後、生体用金属材料は合金種が広がり、現在では表1に示すように、整形外科領域、循環器

内科・外科領域、歯科領域などを中心に様々な用途で用いられるようになってきている<sup>(4)</sup>。同時に、生体用高分子材料やリン酸カルシウム系を主とした生体用セラミックス材料が縫合糸、人工血管、人工弁、眼内レンズ、骨補填材などとして、その適用範囲を広げている。こうした生体材料の特長を併せ持つハイブリットによる医療用デバイスとしては、人工関節が挙げられる。現在の人工関節の多くはCharnley式THA(人工股関節置換術: Total Hip Arthroplasty)のコンセプトを原型にしている<sup>(5)</sup>。Charnley式人工股関節は、骨頭をCo-Cr-Mo合金などの耐摩耗性の高い生体用金属材料やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のセラミックス、ソケットは低摩耗性の超高分子量ポリエチレンなどの生体用高分子材料、そして荷重支持機能を発揮し、生体親和性を必要とするステム部はTi系の生体用金属材料で構成され、それぞれの原子結合種の異なる生体材料を組み合わせた医療用デバイスとして進化し続けている<sup>(6)</sup>。

組織再生に対する生体材料の考え方を大きく変化させたのは、1993年のR. Langerらによる“Tissue Engineering(生体組織工学)”の提案である<sup>(7)</sup>。“Tissue Engineering”は生物学と工学の融合によって生体組織を再生させる手段として定義され、必須要素として、(1)足場材料、(2)幹細胞、(3)機能性タンパク質などが挙げられた。生体材料を用いて生体組織そのものを創製する始まりである。さらに、胚性幹細胞(ES細胞)<sup>(8)</sup>の利用による細胞分化を利用した生体組織の再生は、受精卵を用いることから倫理上の問題点を指摘されつつも、幹細胞から生体組織を直接創製する手段として注目された。一方で、2006年に山中伸弥らは、マウスを用いて4遺伝子(Oct3/4, Sox2, Klf4, c-Myc)を用いることで、胚を壊すことなく様々な細胞や組織へと分化可能な分化万能性を持つiPS細胞(人工多能性幹細胞: induced pluripotent stem cells)を作製することに成功し、細胞を用いた組織再生への大きな一歩を踏み出した<sup>(9)</sup>。引き続き、ヒト体細胞を用いた

\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻; 教授(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Transition and Prospect of Biomedical and Healthcare Materials from the Viewpoint of Tissue Regeneration; Takayoshi Nakano>(\*Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: metallic biomaterials, tissue engineering, iPS (induced pluripotent stem) cell, bone regeneration, bone quality, additive manufacturing (AM), artificial joint, anisotropy, hierarchical structure, elastic modulus

2016年9月28日受理[doi:10.2320/materia.56.220]

iPS細胞の創製にも成功し<sup>(10)</sup>、2014年には失明の原因の一つである加齢黄斑変性に対するiPS細胞からの網膜再生が、日本発の臨床研究として高橋政代らによって開始された。

こうした近年の組織再生の進展は、一見すると材料を用いた組織構築から、細胞を用いた組織構築へと基軸が変わりつつあるように錯覚される。しかしながら、iPS細胞を用いた特定細胞への分化制御や組織構築には、生体組織や臓器の3次元化構築を誘導するための足場材料の存在が不可欠である<sup>(11)</sup>。さらに生体環境内での液体流動や荷重負荷などの細胞や生体組織周囲のニッチな環境を整備する必要がある<sup>(12)</sup>。例えば、生体骨は力学環境に応じたコラーゲン/アパタイトの部位に応じた3次元性の配向組織を有する<sup>(13)</sup>。すなわち生体用金属材料が主として利用される力学環境下においては、細胞だけでは正常な組織再生を必ずしも達成できず、金属材料をはじめとする生体材料の開発と細胞に基づく組織制御とを両輪とする生体組織再生手法が不可欠となる。

表1 医療用デバイスとして用いられる金属材料とその用途。文献(4)より改変引用。

金属材料の種類	主な用途
ステンレス鋼	【整形外科】脊椎固定器具、脊椎スペーサー、骨折固定材、人工関節 【循環器外科・内科】血管内ステント、ガイドワイヤー、脳動脈瘤クリップ 【歯科】インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ、義歯床、矯正用ワイヤー、磁性アタッチメント 【一般外科】手術器具、注射針、カテーテル
Ti および Ti 基合金	【整形外科】脊椎固定器具、脊椎スペーサー、骨折固定材、人工関節 【循環器外科・内科】人工心臓、心臓ペースメーカー、人工弁、脳動脈瘤クリップ 【歯科】インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ、義歯床、フィクスチャー、矯正用ワイヤー 【一般外科】手術器具
Co 基合金	【整形外科】骨折固定材、人工関節 【循環器外科・内科】血管内ステント、脳動脈瘤クリップ 【歯科】インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ、義歯床、矯正用ワイヤー 【一般外科】カテーテル
Ni-Ti 合金	【循環器外科・内科】血管内ステント 【歯科】矯正用ワイヤー 【一般外科】カテーテル
Ta	【整形外科】人工関節、骨充填材 【循環器外科・内科】血管内ステント
Au および Au 基合金	【歯科】充填材、インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ、義歯床、矯正用ワイヤー、ろう材 【一般外科】カテーテル
Ag 基合金	【歯科】充填材、インレー、クラウン、クラスプ、ブリッジ、義歯床、ろう材
Pt および Pt 基合金	【循環器外科・内科】電極、血管塞栓用ワイヤー 【一般外科】カテーテル
Mg 合金	【整形外科】骨折固定材(生分解性)

### 3. 材料工学的視点からの生体骨組織再生

生体用金属材料は力学的信頼性が高く、強度-延性バランスが極めて良好で、靱性、耐摩耗性、耐疲労特性などにも優れ、弾性率の制御や導電性、磁性を利用することも可能である。したがって、骨組織再生材料として不可欠であり、そのための研究開発が多く進められている<sup>(14)(15)</sup>。本節では、特に骨組織再生に注目し、骨再生用生体材料の開発のために理解すべき骨再生過程と材料工学的な観点から見た骨微細構造の再生について解説する。

骨組織は皮膚とともに再生が比較的容易な生体組織と信じられている。しかしながら、実際には見かけの骨再建と機能回復とは必ずしも一致せず、骨折治癒過程は複雑である。

骨折の治癒過程は、(1)炎症期、(2)修復期、(3)再造成期に大きく分類される<sup>(16)</sup>。炎症期は骨膜や骨髄の損傷とともに、骨折間隙は血腫によって占有され、骨折端付近でのオステオサイト(OCY: Osteocyte)の死滅などによる骨壊死が生じる。引き続き炎症反応が発生し、血腫の除去、肉芽組織の形成へと進むとともに、壊死骨が破骨細胞によって除去される(図1(a))。修復期は軟仮骨期と硬仮骨期に分類され、軟仮骨期では血腫への細胞浸潤とともに毛細血管が侵入し、血腫が除去されることで肉芽組織へと置換される。硬仮骨期では肉芽組織のコラーゲン線維にミネラルの沈着が見られ、幼弱な骨組織が形成される(図1(b))。再造成期では幼若骨が層状骨へと置換され、骨折による変形が徐々に元の形状へと矯正されると同時に、骨髄腔が形成される(図1(c))。最終的には骨癒合が生じ、骨折の治癒は完了へと向かう(図1(d))。

こうした骨再建過程は、BMPs, TGF- $\beta$ , FGF, IGF, PDGF等の機能性タンパク質の放出をとともう骨芽細胞の分化や活性とともに進行し<sup>(17)(18)</sup>、骨のマクロ形状変化とナノオーダーでの微細構造変化が同時進行することを特徴とする。さらに、ミクロな構造変化を材料工学的な観点から分離して理解するためには、“骨質”変化を捉える必要がある。

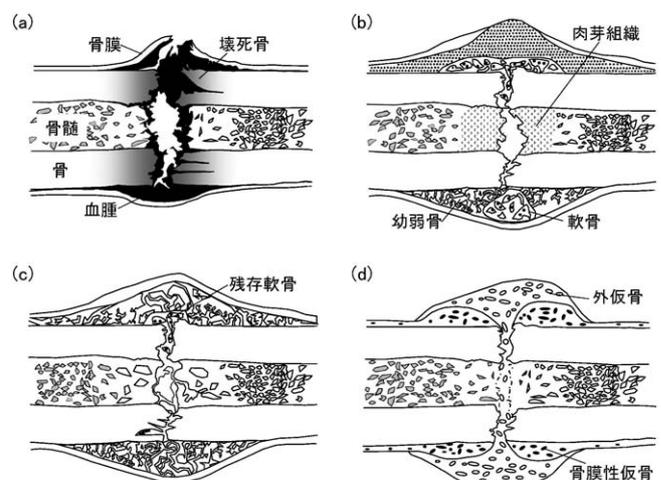


図1 骨折時の骨再建過程を示す模式図((a)→(d))。炎症期、修復期、再造成期を経て治癒に向かうが、その間仮骨の形成により骨の断面形状(構造パラメータ)は複雑に変化する<sup>(16)</sup>。

“骨質”とは、NIHにより提唱された概念であり、“骨密度”以外の骨強度を支配する因子を意味している<sup>(19)</sup>。“骨質”の有力因子としては、材質パラメータとしての骨基質コラーゲンクロスリンク<sup>(20)</sup>や骨基質の配向性(コラーゲン線維とアパタイトc軸の配向性)<sup>(21)</sup>などがある。実際、図2に示すように、骨再生時の配向性は骨密度にかなり遅れて進行し、骨再生過程においては骨密度と骨基質の配向性の2要因の重回帰式でほとんどの部分が説明可能となる<sup>(22)</sup>。それぞれの因子の寄与を示す標準回帰係数は、骨密度に比べ、骨長手に沿った配向性で大きい。材質パラメータとしては、最大応力のみならず、ヤング率、靱性でも骨基質の異方性の寄与が骨密度より高く、とりわけ靱性においては、その寄与が著しい。このことは、配向性が単なる微細構造の異方性を決定付ける組織学的因子ではなく、力学機能をも強く支配する主要な骨質因子であることを示唆している。すなわち、骨再建において、単なる骨の量的充填を図るだけでは不十分であり、アパタイト配向性に代表される部位に応じた骨基質の異方性の再生を促す必要性を示している<sup>(23)-(25)</sup>。一方で、骨組織再生時において応力感受は基質産生の最も重要なトリガーで

あり、応力感受細胞であるオステオサイト(OCY)による mechanosensing 機構の1つとして理解される。荷重負荷により生じたひずみ勾配にともなう骨細管内での流体流動は、細胞表面のインテグリンの動きを介して検出される(fluid-flow theory)<sup>(26)(27)</sup>。この fluid-flow 理論は、もう1つの骨機能適応様態としてのアパタイト/コラーゲンの配向性変化を考えた場合にも成立する。負荷増大により骨基質のひずみ(骨細管内での流体流動)が定常状態を維持するためのそれより大きくなれば、主ひずみ方向への優先配向度を上昇させヤング率を上昇させる。結果としてひずみは負荷前の定常状態に戻り、骨は適応的变化を終える(図3)<sup>(28)</sup>。

#### 4. 金属系バイオマテリアルを用いた骨組織代替と組織再生

材質パラメータであり、骨質パラメータの一つとして考えられる骨基質の異方性を考慮することは力学機能発揮の観点からも不可欠である<sup>(22)</sup>。骨機能代替として成功している例は、骨インプラントの低弾性化である<sup>(29)-(31)</sup>。通常の構造材料が高強度-高延性バランスを追求した結果、必然的に高弾性化がおこる。一方で骨は前節でも示したようにコラーゲンとアパタイトからなる複合材料であることから、しなやかさと高強度を併せ持つ<sup>(32)</sup>。結果として、一軸配向性を示す長管骨皮質部の骨長手方向でさえも、その弾性率は10~30 GPa程度とステンレス鋼 SUS316L の約160 GPa、Co-Cr-Mo合金の約200 GPa、Ti-6Al-4V合金の110 GPaと比較して極めて低い。生体骨とインプラントが並列に埋入される場合には、生体骨への正常な応力伝達が妨げられるため、骨溶解<sup>(33)</sup>や骨質劣化(低配向性)<sup>(34)</sup>を誘導する。その原因である応力遮蔽の解消は、生体材料の材質特性の低弾性化や多孔体化<sup>(35)</sup>をはじめとする構造制御により達成され、骨伝導能が高まる<sup>(36)</sup>。本特集号において新家が詳細を解説していることから参照いただきたい<sup>(37)</sup>。新家らの開発したβ型TNTZ合金は、単結晶を用いた研究において弾性率は異方性を示し、特定方向への低弾性化を発揮すると同時に、塑性変形挙動は不安定bccに由来して極めて低異方性である特

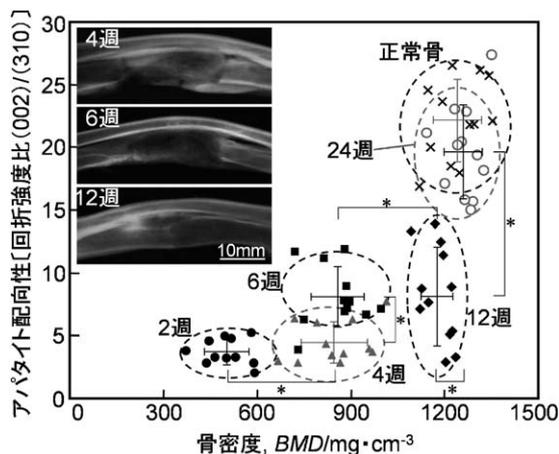


図2 骨欠損部の再生過程における形態的修復と骨密度、骨長手に沿ったアパタイト配向性の回復プロセス。文献(22)より改変引用。

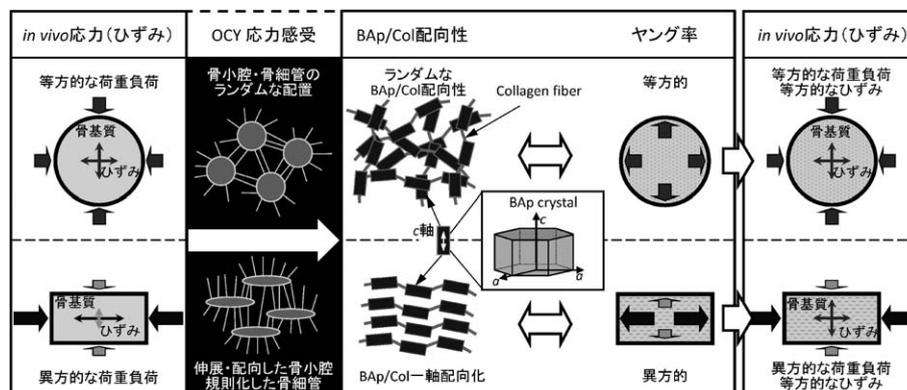


図3 オステオサイト(OCY: Osteocyte)を介した、ひずみ場に対するアパタイト/コラーゲン優先配向性による機能適応。異方的ひずみ場が負荷、もしくは変化した場合、配向性の調整によってヤング率を変化させ、骨基質でのひずみを定常状態(三次元方向性まで考慮すればほぼ等方性)に戻す。BAP: アパタイト, Col: コラーゲン。文献(28)より改変引用。

長を示すことも解明されている<sup>38)</sup>。

こうした優れた特性を活かして $\beta$ 型Ti合金インプラントそのものを単結晶化し、低弾性率方位を積極的に利用する試みもなされている。単結晶は、材料そのものの基本特性の本質を理解できるとともに、例えば応力遮蔽を抑制するためのインプラントを価電子数( $e/a$ )に基づき設計することも可能となる<sup>(39)(40)</sup>。

生体の関節摺動面には低摩擦係数で耐摩耗性の極めて高い生体材料が必要とされる。現状はCo-Cr-Mo合金に代表される金属材料とセラミックスの開発が進められている。Co-Cr-Mo合金では、析出<sup>(41)</sup>、窒素添加<sup>(42)</sup>、双晶界面の利用などによる特性向上が図られている。さらに近年のCo-Cr-Mo合金単結晶を用いた研究により、 $\gamma$ 相中に存在する層状の $\epsilon$ 相の役割が耐摩耗性や異常な高強度強度化の本質であることが解明された<sup>(43)</sup>。

細胞の足場材料としてMg, Ca, Znなどを情報伝達物質として捉え骨組織を再建するための溶解性金属の研究も世界的に盛んになっている<sup>(44)</sup>。日本においてもMg-Ca系合金<sup>(45)(46)</sup>、ならびに(Mg, Ca)基金属間化合物<sup>(47)</sup>の研究が進められている。

## 5. 生体用金属材料の生体組織再生を中心とした将来展望

生体用金属材料は、生体組織や細胞、タンパク質、核酸、細菌などの生物成分と触れて用いられる材料である。そこで今後の生体用金属材料は、生体組織や細胞をはじめとする生物成分に対して、能動的に金属系材料が作用し、機能発現を促し、通常金属系材料で求められる以外の生物学的機能(情報伝達、増殖、分化など)を誘導することを可能とするような発想の転換が必要である<sup>(48)</sup>。さらにこうした生体用金属材料の開発に対し、情報学や計算機予測・設計、さらには生体から機能を*in situ*で取り出し活用するための研究開発

が必要となる。つまり、これまでの金属系材料とは異なる機能を発揮させることが急務である。

あくまでも私見ではあるが、以下のような事例が挙げられる<sup>(48)</sup>。

- (1) (バイオ)マテリアルズインフォマティクスを活用した生体用金属材料の合金設計・開発・機能予測。
- (2) 溶解性金属元素微量成分の情報伝達物質としての役割の解明と利用。
- (3) 金属腐食として本来は避けられるような溶解性金属材料の研究開発。
- (4) 金属準安定相、不安定相、非平衡相などの利用による生体適合性材料の研究開発。
- (5) 生物成分に直接的に働きかける金属の材質・形状の多次元での研究開発。生体組織/金属系バイオマテリアルの表界面反応の活用。
- (6) 生体機能の原理原則の解明とそのメカニズムに基づく、生体機能誘導のための材料開発。生体模倣材料の開発や異方性制御、階層構造の付与。
- (7) 多臓器間の相互作用を配慮した生体用金属材料の研究開発。
- (8) *in situ* 生体計測技術とIoT活用による生体挙動のモニタリングと可視化技術、医療現場での情報活用技術の研究開発。
- (9) AI技術、ロボット技術の導入と金属系バイオマテリアルをリンクした生体機能代替材料・医療デバイスの研究開発(欠損生体組織の金属系材料でのロボット化・生体組織学とロボティクスの融合)。

一例として、生体用金属材料の観点から、金属AM(Additive Manufacturing)の活用<sup>(49)</sup>は、金属材料学と関連しつつも、生体材料ならではの特長を発揮できる分野であるといえる。図4には、粉末床溶融結合法(powder bed fusion)により金属積層造形品を作製するプロセスを模式的に示す。本手法は、3次元CADデータを基に、2次元スライスデータを

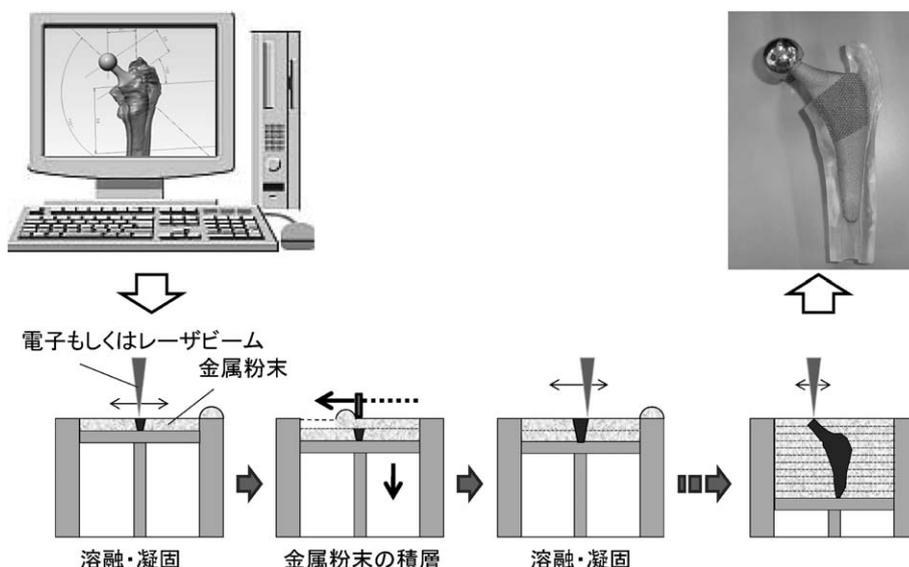


図4 Additive Manufacturing(AM)法の一つである粉末床溶融法によるカスタム人工股関節の造形プロセス。



# 生体適合性から見たインプラント材料の変遷と展望

山本 玲子\*

## 1. 人体における金属材料の適用と変遷<sup>(1)(2)</sup>

人体における不具合の修復に金属材料を用いた治療は古くから行われてきた。紀元前のギリシャにおいて、既に骨折部の固定に金のワイヤが使用されていたようである。記録が明確に残されている例としては、1562年の金の板を用いた口蓋破裂修復がある。17世紀には金の他に鉄・青銅ワイヤによる裂傷縫合が試みられ、18世紀には鉄・青銅に加え銀ワイヤによる骨折修復が試みられている。19世紀に入ると、金・銀・鉛・白金試験片を犬に埋植して生体適合性を調べた例があり、特に白金が優れていたと報告されている。19世紀後半には骨折の治療にニッケルメッキ鋼製ボーンプレートとネジが初めて適用され、固定力が向上した。20世紀初頭、異種金属の接触腐食による組織反応の惹起が指摘されると、ボーンプレートに適した材料の模索が始まった。犬への埋植による生体適合性評価では、純鉄や炭素鋼は腐食が激しく近接部位の骨吸収を引き起こすこと、銅・マグネシウム・アルミニウム合金・亜鉛・ニッケルは周辺組織の変色を招くこと、金・銀・鉛・純アルミニウムは周辺組織に問題を起こさないものの機械的特性に劣ること、ステライト(Co-Cr-Mo合金)は生体適合性に問題がなく機械的特性にも優れることが明らかになった。その後、302ステンレス鋼の適用を経て、1940年代後半に316ステンレス鋼がボーンプレート・ネジに適用されると、その優れた機械的特性・耐食性・生体適合性により、長期間安全な体内使用が可能になった。さらに、歯科鑄造合金として使用されていたバイタリウム(Co-30%Cr-5%Mo)は優れた耐食性・耐久性を有することが判明し、整形外科分野でも使用されるようになった。

このようにしていわばインプラント材料の第一世代が定ま

ったのだが、その選択は材料の機械的特性に加え、生体適合性(材料が埋入部位周辺の組織に許容されること)に基づいている。材料の生体適合性は患者もしくは動物体内への埋入により評価された。

第二次世界大戦後は、軍用高機能材料が在庫品として(“off the shelf”)汎用可能になり、多くの外科医により医用デバイス化が図られた。当時は政府による医療および患者の人権保護に関する規制はほとんどなく、外科医の自由な発想により様々な医用デバイスが設計された。人工関節や歯科用インプラント、人工血管、心臓ペースメーカーなど、現在も使用されているデバイスの初期型がこの時代に開発された例も多い。骨折固定材や人工関節への純チタンの適用も1950～60年代に進められた。その結果、ステンレス鋼やバイタリウムより劣る機械的特性が問題になり、航空機材料として開発されたTi-6Al-4V合金が転用された。

このように、初期医用デバイスは、工業用材料の中からより機械的特性・耐食性に優れたものを探索し、適用することで改善されてきた。しかし、さらなる改良のためには工業用材料の転用では限界があり、医療用として新たな金属材料の設計・開発が行われるようになった。

## 2. 生体適合性とその評価法の変遷

医用材料が工業用材料と決定的に異なるのは、生体組織と接触して使用されるため、生体適合性が求められる、という点である。先述したように、インプラント材料の第一世代が定まった頃には、生体適合性は埋入部位周辺の組織が材料を許容できるか否かを意味しており、動物体内(軟組織、骨周辺)への埋入試験により生体適合性が調べられた。現在においても、材料や化学物質の安全性評価の一部は、動物を用い

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点・上席研究員(〒305-0044 つくば市並木1-1)  
Transition and Provisional Trends in Implant Materials and Their Biocompatibility; Akiko Yamamoto (Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: *metallic biomaterials, biocompatibility, cytotoxicity, in vitro evaluation, interfacial compatibility, cell-material adhesion*  
2016年7月7日受理[doi:10.2320/materia.56.225]

た試験により調べられている。しかし、19世紀後半に英国で実験動物に関する法律が制定されて以降、多くの国で動物実験についての様々な規制・法律が定められ、動物虐待の防止や医学実験における動物の代替を進める団体が設立された。1970年代の動物愛護運動の高まりと共に、すべての動物実験において3Rの原則(replacement/代替, reduction/縮小, refinement/苦痛の減少)の適用が求められ、医用材料開発における生体適合性評価にも代替法開発・導入が進められた。最初に取り入れられたのが、培養細胞を用いた細胞毒性試験である。ISO10993シリーズでは、医用材料の生物学的評価の一つとして、細胞毒性試験の実施が求められている。既に、材料をウサギ筋肉中に埋植した際の炎症反応の強さと細胞毒性の強さが一致することが確認されており<sup>(3)</sup>、新たに開発された材料について、最もシンプルかつ低コストで実施可能な生体適合性指標として幅広く用いられている。

化学物質・材料の安全性試験に培養細胞を用いた試験が取り入れられると、種々の純金属を用いた細胞毒性試験が実施され<sup>(4)</sup>、耐食性の低い材料の毒性が高いことが示された。すなわち、材料の生体適合性は生体内における材料からの溶出・分解物(金属イオンや摩耗粉など)の種類と量に依存することが示唆された。そこで、医用材料の開発指針とするために、種々の金属イオンの細胞毒性が調べられた<sup>(5)</sup>。また、人工股関節における骨融解には、股関節摺動部から発生する摩耗粉の関与が懸念され、その影響を調べるために金属粉末<sup>(6)</sup>や酸化物微粒子<sup>(7)</sup>を用いた細胞毒性試験も実施された。

人工関節や骨折固定材などの医用デバイス使用時は、材料の分解物が体内に排出されることを避けられない。その量が、生体にとって許容できる範囲であれば問題はないが、許容範囲を超えると医用材料としては使用できない。しかし、実際に体内で医用デバイスから生じる溶出イオンや摩耗粉の量を推定することは困難である。そこで、1980~1990年代にはイオン溶出や摩耗粉が生じててもその影響が小さいように、構成金属元素の毒性を考慮した材料開発が進められた。たとえば、Ti-6Al-4Vには比較的細胞毒性の高いVが含まれているため、新規合金としてVを含まない合金が提案された<sup>(8)</sup>。また、摩耗粉が炎症反応を招き、細胞増殖に悪影響を及ぼすことが判明したため、耐食性に加え耐摩耗性に優れた材料開発も始まった。

生体内における安定性(耐食性・耐摩耗性)が十分に高い材料が使用されるようになると、材料に求められる特性が追加された。例えば、歯科用インプラントでは、骨組織と接触する部分には骨組織適合性が、上部の軟組織と接触する部分では、雑菌の侵入を避けるため密着性、すなわち組織との強固な結合性(界面適合性)が求められた。組織結合性は歯科用インプラントに限らず、皮膚を貫通するカテーテル等にも必要である。

材料表面への細胞接着は、血清中に含まれる細胞接着分子(細胞外マトリックス)を介して生じ、材料表面への生体分子の吸着挙動が、その後の細胞接着ならびに応答反応(移動・増殖・分化等)を制御している<sup>(9)</sup>。例えば細胞接着分子であ

るフィブロネクチンをあらかじめ材料表面に吸着させておくことと細胞接着性が向上し、材料—細胞間の接着力が増加することが知られている。材料—細胞間接着の詳細は成書<sup>(9)(10)</sup>に譲るが、以下のような一連の結合で構成される。(i)材料表面への細胞外マトリックスの物理的吸着、(ii)細胞外マトリックスと細胞膜タンパク質(インテグリン)間の特異的結合、(iii)細胞膜タンパク質と接着斑会合タンパク質(細胞膜タンパク質に結合し、材料—細胞間接着を担う接着斑を形成する分子)間の特異的結合、そして(iv)接着斑会合タンパク質と細胞骨格間の特異的結合である。すなわち、材料—細胞間接着は、鎖のように幾つかのタンパク質が細胞膜を貫通して繋がることにより形成される。この状態で細胞に剪断力(接着界面に対して平行な力)が加わると、材料—細胞間接着は一番弱い部分で切れ、細胞は剥離する。この一番弱い結合は、実は(i)材料表面—細胞外マトリックス間ではなく、細胞内部(iiiまたはiv)であることが確認されている<sup>(10)</sup>。したがって、材料—生体組織間結合力の向上には、材料表面への細胞接着分子の吸着を促進すると同時に、材料—細胞間接着界面に結合を破断させる力が加わらないようにすることが重要である。生体組織と医用材料では、その力学特性が大きく異なる。この状態で材料—生体組織間接着部に力が加わると、それぞれの変形量が異なるため接着界面に結合破断力が発生する。したがって、材料—生体組織間結合の維持には、材料表面への生体分子吸着挙動の制御に加えて材料と生体組織間の力学特性一致が重要である。つまり、材料の界面適合性は、材料の力学適合性をも意味するのである。

このように医用材料の耐食性・耐久性の向上により、材料には組織結合性・界面適合性が求められるようになり、生体適合性という概念が埋入周辺組織の許容性から、それとの相関が認められている培養細胞の細胞死や増殖阻害へ、さらに材料表面への生体分子吸着挙動制御と生体組織との力学特性一致まで拡張された。それに伴い1990年代後半から2000年代にかけて、骨組織と同等のヤング率を持つ合金開発が盛んに進められた<sup>(8)</sup>。医用デバイス使用時に外部から加わる荷重に対し骨組織と材料間で変形量が異なると、固定部でのマイクロモーションや負荷荷重低減による骨吸収が生じるからである。一方、血管ステントでは、心拍により常に拍動荷重が加わるため、血管壁とステント間の力学的特性の違いからステントによる機械的刺激が血管壁に加わり、結果として内膜肥厚や再狭窄を生じると考えられている。それゆえ、狭窄部位拡張により生じた血管壁損傷が修復された後には生体内で溶解・消失する、生体吸収性ステントの開発が求められるようになった。生体吸収性材料の適用は、血管ステントに限らず再生医療における足場材料(スキャフォールド)についても進められている。実用化された生体吸収性材料の代表的なものとしてポリL乳酸(PLLA)・ポリカプロラクタム(PCL)等の高分子材料、リン酸三カルシウム(TCP)等のセラミックス材料がある。今世紀に入り、金属材料についてもマグネシウムや鉄、亜鉛などの耐食性の低い金属の合金を生体吸収性材料として用いる試みが進められ、ごく最近、Mg-4%Y-3%

RE(REは希土類元素混合物を意味する)合金製ステント、外反母趾用中空スクリューが上市された。

### 3. 生体機能性評価から再生組織評価への変遷

細胞培養技術ならびに分子・細胞生物学的手法の発展に伴い、生体適合性の評価指標として細胞毒性(細胞死・増殖阻害)だけでなく、様々なエンドポイントが用いられるようになった。例えば、試料上で培養した骨芽細胞のアルカリフォスファターゼ(ALP)活性やコラーゲン生成量、あるいはこれらの遺伝子(mRNA)発現量などである。これらは、従来の生体適合性、すなわち埋入した際の炎症反応の強さを調べるのではなく、隣接組織である骨の形成能を推測しようとするものであり、いわば材料の機能性評価にあたる。しかしながら、これらの指標が、実際の埋入時の骨形成能と相関しているか否かは確認されていない。実験動物の骨組織でこれらの酵素活性やタンパク質産生が認められているため、骨形成においては、これらの活性・産生が必要であり、そのためには関連遺伝子の発現が必須である、との仮定に基づいている。実際、このような細胞レベルでの材料の機能性評価は、医用デバイスの生物学的評価ガイドラインには加えられてはいない。

しかし、この(細胞内の状態を詳細に調べる)流れは留まるどころか、拡張し続けている。その理由の一つとして、分子・細胞生物学分野における各種マーカー分子の解明と、その測定系の汎用化があげられるだろう。近年のDNAマイクロアレイの発展により、容易に細胞内の遺伝子発現状況を広範囲で調べることが可能になり、材料上で培養された細胞についても調べられている<sup>(11)</sup>。しかし、現状では試料上で培養した細胞の遺伝子発現プロファイルと患者体内における埋入周辺組織の発現プロファイルの相関は確認されておらず、どのような情報が重要で、また遺伝子発現を調べるタイミングをどう設定すればよいのかも判明していない。

細胞培養において、様々な評価指標が導入されるもう一つの理由に、再生医療や組織工学の出現があげられるであろう。これまで、人工材料では代替できない組織・機能について移植医療が実施されてきたが、ドナー不足や拒絶反応抑制という課題がある。そこで自身の細胞、あるいは免疫型の一致した(拒絶反応のおきない)細胞を用い、患者の体内もしくは組織工学的手法により体外で構築した組織を移植する治療法が注目を集めている。その際、ある程度の大きさを有する組織を構築するためには足場となる材料が必要であり、生体適合性に優れた医用材料の適用が進められている。特に体外で特定の組織を構築する場合には、構築された組織の機能・特性評価が求められており、移植後も正常に機能し続けることを確認する必要がある。そのため、材料上で培養した細胞について実に様々な指標が調べられており、「正常な」組織であることを実証する試みが続けられている。同時に、足場材料上で細胞の機能発現を誘導するための最適培養条件の探索研究が数多く報告されている。このような混沌とした

状況は、再生した組織の評価法・安全性確認方法が定まっていないうえと言えよう。

このような培養細胞についての詳細な評価指標の導入は、材料の評価指標として適切であろうか。ここで、前章にて述べた医用デバイス開発当初に生体適合性評価に求められた視点——人体に埋入しても材料が許容されるか否かの確認——に立ち戻ってみたい。現状の生体適合性評価法は、この原点とも言える要望に応えられてはいない。ISO10993シリーズにて示された生物学的試験の多くは相対評価であり、絶対評価ではない。他の材料と比較してどちらがよいかを示すことはできるが、特定のデバイスとして使用可能かどうかを示すことはできない。例えば直接接合法による細胞毒性試験において、細胞が死滅してしまう材料は使用できないと思われるかもしれない。しかし、ISO10993-5で定められた試験条件は生体内における実際の使用条件を反映していないため、デバイスの使用環境によっては問題なく材料を使用できる場合がある(Mg合金が一例である)。つまり、現在の試験法や評価指標の多くは未だ発展途上であり、医用材料の生体適合性・機能性評価として活用するためには、*in vivo*との相関性や試験条件、有用な指標の絞りこみなど、必要条件を見定めるプロセスが必須である。

### 4. 今後の展望

人工関節等医用デバイスの埋入成績が向上するに従い、長期埋入後の感染症発生という問題が生じてきた。異物が長期間体内に存在すると、患者の免疫力が低下した際にその表面が感染叢となり、感染症を発生するリスクは避けられない。その対応として、抗菌剤固定化とその有効性の確認が細菌を用いた抗菌性試験により検討されるようになった。感染症対策が難しいのは、製造時の抗菌性評価だけでなく長期埋入後の有効性確認が必要なことである。しかし、生体内環境下での長期暴露やその後の材料特性の評価手法はほとんど検討されていない。

先述したように、材料上で培養された細胞・組織についての評価法は色々検討されているが、その際材料側に生じる変化を調べる研究は少ない。316Lステンレス鋼<sup>(12)</sup>やMg合金<sup>(13)</sup>について、培養細胞が耐食性に及ぼす影響が調べられているのみである。新たに開発された材料が求められる仕様を満たしているかどうかを確認するためには、材料の特性評価は必須であり、材料開発とその特性評価はいわば車の両輪である。材料開発を推進するためには、評価法開発の促進も必要である。医用材料の場合、究極的には人体内に埋入後10年、20年を経てどうなるかを評価しなければならない。動物実験においてもこれだけ長期間の埋入実施は困難であり、材料特性評価という観点からは大きな挑戦であると言える。

材料の生体適合性評価手法は、医用材料だけでなく、他の分野へも応用されている。金属イオンの細胞毒性データは、環境中の金属元素のリスク推定にも利用されている。個々の

金属イオンの細胞毒性データをもとに、複数種の金属イオンが共存する場合の複合毒性をコンピュータシミュレーションにより推測する手法の開発が試みられている。また、ナノ材料の工業利用に際して、肺毒性の機序解明に培養細胞を用いた試験が実施されている。

本稿で振り返ったように、医用デバイスの開発は人体が持つ許容性を見極め、それを活用する形で進められてきた。色々な評価手法や指標が利用可能になっても、結局は人体による許容、生体組織との協奏(ハーモナイゼーション)なしに十分機能するデバイスの実用化は考えられないであろう。勿論既存デバイスの改良・改善は重要ではあるが、医療の現場にはまだ解決法の見出されていない、様々な課題が残されている。現在よりも再生医療研究が発展し、実用化が進んだとしても、それだけで医療における全ての問題が解決できる訳ではない。人体組織の許容性を最大限に引き出し利用するというコンセプトのもと、再生医療とは違ったアプローチで新たな医用デバイスを研究・開発する試み、それを支援する仕組みが必要ではないか。

およそ9000年前に北アメリカに生存していたケネウィック人("Kennewick Man")は、骨盤に槍の先端(石)が埋まった状態で発見された<sup>(2)</sup>。もちろん、槍の先端は意図的に埋入された訳ではないが、ケネウィック人はこの大怪我の後も生存していたことが判明しており、人類の体が異物を許容していたことが確認できる、おそらく最古の例である。我々の体の内部の仕組みは、この時代から大きく変わってはいない。医用デバイス・材料と我々の体・組織の関係も、本質は変わっていないと思うが、いかがだろうか。

## 文 献

- (1) 奥野 攻: 角田方衛他編, 金属系バイオマテリアルの基礎と応用, アイビーシー, (2000), 11-18.
- (2) B. D. Ratner: Biomaterials Science (B. D. Ratner et al. ed., 2<sup>nd</sup> ed.), Elsevier, San Diego, (2004), 10-19.
- (3) 中村晃忠他: (厚生省薬務局医療機器開発課監修) 医療用具および医用ザイルの基礎的な生物学的試験のガイドライン 1995解説, 薬事日報社, (1996), 25-46.
- (4) H. Kawahara, A. Yamagami and M. Nakamura: Int. Dent. J., **18**(1968), 443-467.
- (5) A. Yamamoto, R. Honma and M. Sumita: J. Biomed. Mater. Res., **39**(1998), 331-340.
- (6) T. Rae: J. Bone Joint Surg., **57-B**(1975), 444-450.
- (7) A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res., **68A**(2004), 244-256.
- (8) 成島尚之: バイオマテリアル—生体材料, **23**(2005), 86-95.
- (9) 林 正男: 新細胞接着分子の世界. 東京, 羊土社, (2001), 12-114.
- (10) 山本玲子: バイオマテリアル—生体材料, **23**(2005), 37-42.
- (11) 花方信孝: バイオマテリアル—生体材料, **28**(2010), 116-123.
- (12) S. Hiromoto and T. Hanawa: J of Royal Soc. Interface, **3**(2006), 495-505.
- (13) M. Bobby Kannan, A. Yamamoto and H. Khakbaz: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **126**(2015), 603-606.



山本玲子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
1993年 国際基督教大学大学院理学研究科修士課程修了  
同年 科学技術庁金属材料技術研究所 入所  
1998年 博士(工学)取得(京都大学)  
2001年 独立行政法人 物質・材料研究機構(改組)  
2015年 国立研究開発法人 物質・材料研究機構(移行) 現在に至る  
専門分野: 生体材料学  
◎材料—生体組織間相互作用の in vitro 評価を中心に  
研究中。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

## 第5分科(社会基盤材料)

## 社会基盤材料のこれまでと将来展望

中村 貴宏<sup>1)</sup> 和田 武<sup>\*\*</sup> 森戸 春彦<sup>\*\*</sup>  
 佐藤 和久<sup>\*\*\*</sup> 赤瀬善太郎<sup>2)</sup>

「水素は究極のクリーンエネルギーですが、水素で走る自動車を作ろうとするとダンプカーの何倍もの大きさになると思います。」これは、今から30年ほど前に著者が小学校の社会の時間に担任教師から聞いた言葉である。今となってはその真意を測ることは難しいが恐らく当時の技術では水素の取り扱いが難しかったことに基づいた発言ではなかったかと推察される。今日巷には燃料電池を搭載した水素自動車走り、各地に水素ステーションが設置されている。上記のように一昔前には夢物語と考えられていたことが現実になりつつあるのはひとえに科学技術の進歩によるものであり、その中で材料開発ならびにプロセス開発の果たしてきた役割は大きい。金属学会第5分科が扱う「社会基盤材料」は基礎、応用、分析の3グループから構成されており、まさに上述したような社会からの要求に応えると同時に潜在的なシーズを発掘する役割をも担っている。金属学会創立80周年を迎え「材料科学の変遷と展望」について本誌において特集を組むにあたり、第5分科からは上記3グループから各分野でご活躍の第一線の先生方に御執筆頂いた。基礎に関する記事は以下の2編である。まず「金属材料の水素脆化と今日の課題」では水素利用社会システム実現のための課題として挙げられる高強度鋼の水素脆化について、歴史的な背景と今日の取り組みについて紹介されており、広く一般にも理解しやすい内容にまとめられている。また「第一原理計算に基づく材料研究の新展開」では、第一原理計算から得られる結果が、実験結果と比肩するに至るまで発展していることが示され、同手法の材料探索のツールとしての大なる可能性について述べられている。応用からは普遍的な材料である鉄鋼材料と最近のトピックである三次元プリンターを用いた金属造形についての2編である。「社会基盤を支える鉄鋼材料の進化」では社会基盤用鋼材の製造プロセスの進歩と鋼材開発例、大入熱溶接熱影響部の組織制御技術に加え、過去10年間の社

会基盤用鋼材に関わる出来事について紹介され大変興味深い内容となっている。また、「軽金属プロセス全般に関わる3Dプリンターの変遷と展望」では、近年広がりを見せている3Dプリンターを用いた軽金属造形について、歴史的な背景から実加工例、さらには将来展望について紹介されており、読者にとっても現在の自身の研究との関連について考える機会を与えるものとなっている。分析からは「透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望」について、いずれも材料分析手法の強力なツールである「電子分光」と「超高分解能イメージング」のご寄稿を頂いた。「電子分光」では、電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いたナノ領域の化学結合状態分析の基礎と、内殻準位励起EELS測定によって元素選択的な磁性情報を抽出できる電子磁気円二色性(EMCD)に関する最新の研究が紹介されている。さらに「超高分解能イメージング」では透過電子顕微鏡法における飛躍的な分解能向上のきっかけとなった球面収差補正装置の原理と進展について、さらには収差補正STEMとエネルギー分散型X線分光法や電子エネルギー損失分光法を用いた実例が示されており、読者が圧倒されるような内容となっている。いずれの記事も、これまでの歴史を振り返りつつ現在における材料科学の課題と今後の展望について述べられており、現在において夢物語と考えられていることを現実のものとする科学技術の可能性を示すものとなっている。お忙しい中ご執筆頂いた皆様方にお礼申し上げますとともに、本企画が読者の皆様にとって社会基盤材料ならびに関連する材料科学の課題と展望を考える一助となることを期待する。



中村貴宏 和田 武 森戸春彦 佐藤和久 赤瀬善太郎

\* 東北大学多元物質科学研究所; 1) 准教授 2) 講師(〒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)

\*\*\* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター; 准教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1)

Past and Future Perspectives of Social Infrastructure Materials; Takahiro Nakamura\*, Takeshi Wada\*\*, Haruhiko Morito\*\*, Kazuhisa Sato\*\*\*, Zentarō Akase\*(\*\*Tohoku University, Sendai. \*\*\*Osaka University, Ibaraki)

Keywords: social infrastructure materials, hydrogen energy, ab-initio calculation, steel, 3D printing, transmission electron microscopy

2016年12月21日受理[doi:10.2320/materia.56.229]

# 金属材料の水素脆化と今日の課題

秋山 英二\*

## 1. はじめに

今日、水素利用社会システム利用を目指した取り組みが進められている。2016(平成28)年3月に公表された経済産業省の「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」によれば<sup>(1)</sup>、燃料電池自動車の普及目標が「累計で、2020年までに4万台程度、2025年までに20万台程度、2030年までに80万台程度」、水素ステーションの整備目標が「2020年度までに160箇所程度、2025年度までに320箇所程度」とされている。少数ながら既に水素燃料電池車は商用となって公道を走り、水素ステーションの数も増え、普及へのステップが踏み出されている。

水素利用の普及が進められるためにはコストを抑えられる材料の選択肢が増えることが必要であるが、高圧ガス環境中で用いられる材料に取り込まれた水素は水素脆化による損傷を引き起こすことが懸念され、水素燃料電池車や水素ステーションに用いられる材料の信頼性を確保することが大きな課題となっている。水素ガス中では乖離吸着した吸着水素を経て水素が金属に取り込まれるが、腐食による金属の溶解に伴う還元反応によって生成する吸着水素もまた水素源となる。高強度鋼の水素脆化感受性は強度にともなって増加することが知られており、今日様々な金属材料の高強度化が進む中で、高強度ボルトやワイヤ、あるいは自動車等に用いられるばねや高張力鋼板などでもまた水素脆化は大きな課題である。

水素が関与する金属材料の損傷の古い例では、1911年に始動したハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成の試験工場での反応管はじめ各種部品の破損がある<sup>(2)-(4)</sup>。この合成は、水素と窒素のガスに触媒添加し高温高圧で行われるが、試験工場では200 atm、500–600°Cの条件で鉄鋼中の炭素がメタンとなって脱炭素し反応管が脆くなったことが原因と考えられており、水素侵食と呼ばれる<sup>(5)-(8)</sup>。水素侵食

は、先にあげた高圧ガス環境や腐食により金属材料に侵入した水素による水素脆化とは機構的に異なるものであるが、ここでは広義に解釈して取り上げる。

アンモニア合成のための高温高圧装置の製作にはカール・ボッシュ(Carl Bosch)が携わったが、ボッシュは軟鉄を内張りにし、圧力を維持できる有孔鋼鉄で外側を覆った「二重管」を用いてその問題を解決し、彼の勤めるBASF社は1913年にアンモニア工業化に成功している<sup>(9)</sup>。ボッシュはその後もメタノール合成や石炭液化に代表される成果をあげて1931年にノーベル化学賞を受賞した。ボッシュはシャルロッテンブルク工科大学(現：ベルリン工科大学)で冶金学と機械工学を学び、ライプツィヒ大学で有機化学を学んだ後にBASF社に入社するという経歴を持つが<sup>(10)</sup>、材料科学の観点から問題を克服し、20世紀初頭の化学工業の発展の礎を築いた先駆者の一人となったと言っても良いだろう。

材料科学が発展した現在は当時とは状況が大きく異なるものの、これまで身近には使われていない高圧水素ガスの利用を普及させるためには、使用材料の信頼性の確保が不可欠であるのに変わりはない。これまで高圧水素ガス利用には水素脆化が起こりにくい鋼種の使用に制限することで安全が確保されていたが、水素エネルギーの普及に向けてはコスト削減が必須であり、使える材料を把握することが不可欠である。また、高圧水素環境のみならず、高強度化が進む中で高強度鋼の水素脆化特性の理解とその克服は重要課題である。本稿では、水素が関わる金属材料の損傷と材料科学の変遷を概観することにする。

## 2. 様々な材料での水素脆化

鋼の水素脆化としては、先の水素侵食に続いて古くから見出されたものは第一次世界大戦時に見出された白点状欠陥(白点)<sup>(5)(11)(12)</sup>があげられる。鉄鋼用語(熱処理)(JIS G

\* 東北大学金属材料研究所；教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)  
Hydrogen Embrittlement of Metallic Materials and Recent Subjects; Eiji Akiyama (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: hydrogen, hydrogen energy, hydrogen embrittlement, hydrogen induced cracking, delayed fracture  
2016年9月12日受理[doi:10.2320/materia.56.230]

0201)1210によれば、白点は、「鋼材の破面に現れる白色の光沢をもったはん点。備考1. 以前には、低合金鋼の大形鍛鋼品などにしばしば認められた。2. 熱間加工後の冷却過程で生じる変態応力、水素の析出に伴う内部応力などで誘発される内部き裂と考えられる。」とされている。「以前には」とあるように、現在では見られなくなったためかあまり研究対象になっていないようであるが、この発生が水素に影響されることが分かったことによって鋼材の損傷における水素の役割が重要視されるきっかけとなった<sup>(13)</sup>。

1940年代はじめには高温で抽出した水素含有量と白点発生感受性の関係などについても検討されている<sup>(13)</sup>。白点を含む水素脆化現象については1971年の鉄と鋼に掲載された下川による技術資料に詳しく<sup>(12)</sup>、白点発生は鋼中水素量のみによるものでなく、冷却応力、変態応力、特に偏析による局所変態応力あるいは組織などによって著しく発生傾向が変わることが明らかであるとされている。

水素が引き起こす鉄鋼材料の劣化としてはまた、硫化水素を含む湿潤環境(サワー環境)、めっきや酸洗によって生じるふくれ(Blistering)、水素誘起割れ(Hydrogen Induced Cracking, HIC)や硫化物割れ(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC または Sulfide Stress Cracking, SSC)、溶接の低温割れ(Cold cracking)などがあげられる。HICやSSCCは1940年代末よりサワー環境の石油精製機器やラインパイプで問題化し、1972年にペルシャ湾に敷設されたラインパイプでHICが発生し原油が流出したのを契機として、さらに精力的に研究が行われるようになった<sup>(14)</sup>。NACE(National Association of Corrosion Engineers)が1943年に設立された背景にも、このサワー環境での腐食や割れの問題を解決する目的があった<sup>(14)</sup>。

HICは炭素鋼や低合金鋼で見られる現象で、表面のふくれ、伸展した非金属介在物を起点とした内部の割れや、階段状に連結した割れなどの形態を示す。HICの発生機構としては、非金属介在物と母相との界面に析出する分子状の水素の内圧によると考えられている<sup>(15)</sup>。Zapffeらは、前述の白点などの欠陥が材料内の不均一部分に析出した水素ガスとそれによって生じた内部応力に起因することを指摘しており<sup>(16)</sup>、機構の類似性が見られる。外部応力の作用しない場合をHICと呼び、外部応力の作用している場合を硫化物割れと呼んでいる。SSCCはHICと同様にサワー環境の溶接部など硬化した部位に起こりやすく、内部の欠陥など応力集中部を起点として発生し、応力方向に垂直に進展する。SSCCもまた水素脆化によるとする説が有力である<sup>(17)(18)</sup>。

サワー環境で用いられる鋼材の損傷の抑制は、硫黄をはじめとする不純物元素の低減、低偏析や介在物の形状を制御した耐サワー環境用鋼材の製造方法が飛躍的に進んだことや、パイプラインの脱水、インヒビターの利用や水素侵入モニタリングなどの技術の導入によって抑制が進められた<sup>(14)(15)</sup>。

金属材料の水素脆化としては、ジルコニウム合金<sup>(19)</sup>やチタン<sup>(20)</sup>のように脆弱な水素化合物の生成が損傷に寄与する水素化合物脆化や、銅の場合共晶としてCu<sub>2</sub>Oが存在すると水素を含む還元性のガス中の加熱により侵入した水素がCu<sub>2</sub>Oを還元して金属Cuと高圧の水蒸気が生じ、微小なバブルの形

成や表面のふくれを生じる<sup>(21)(22)</sup>など、材料により様々なタイプの現象があるが、次には鋼の水素脆化として代表的なものとして、高力ボルトなどの水素脆化を取り上げる。これは、応力を負荷した後に時間を経てから破壊が生じるために、「遅れ破壊」とも呼ばれる。高強度鋼が遅れ破壊に敏感であることは、1950年代の航空機に始まり、1960年代の橋梁・建築構造物、1980年代の自動車などでの破壊で知られてきた<sup>(23)</sup>。建築に用いられる高力ボルトは、1960年代に13T級(引張強度>130 kgf/mm<sup>2</sup>)までがJIS化されたが、遅れ破壊が起きたことからJIS規格から外され、各強度等級の引張強度に上限が定められた。その後遅れ破壊が起きないと思われていた11T級のボルト(100~130 kgf/mm<sup>2</sup>)でも破壊が生じ、1979年のJIS改定では11Tを使用しないよう勧告がなされた<sup>(24)(25)</sup>。工期短縮や資源節約の他、新たな建築設計への期待もあり、高力ボルトの高強度化の需要は高いが、引張強度が1200 MPa程度を越えると強度向上ともなって水素脆化感受性が増すために<sup>(23)(25)</sup>、新規材料の開発や、より水素侵入を招く厳しい腐食環境において使用される場合には重要な問題となる。

このような高力ボルトの遅れ破壊の事例は最近でも見られており、2013年にカリフォルニアで新しく作られたThe San Francisco-Oakland Bay Bridgeで、耐震用の衝撃吸収機構に用いられる溶融亜鉛めっきしたアンカーボルトの96本中の32本が破断した<sup>(26)(27)</sup>。これによる開通の遅れで64億ドルの損害もたらされた。

先にあげた水素侵食や、水素侵入が著しいサワー環境で発生するHIC、SSCCとは異なり、上記のような高強度鋼の水素脆化(遅れ破壊)は大気腐食中の比較的マイルドな環境で発生する。高強度鋼に見られる水素脆化は古くから研究が進められていく中で数々の機構が提案されている<sup>(16)(23)(25)(28)-(32)</sup>。その中にはHIC同様に水素分子の圧力が寄与するとする水素ガス圧説も含まれるが、現在のところ、水素脆化の機構として国内で主に取り上げられているのは、金属原子の結合力が水素によって低下し破壊が生じるHydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)<sup>(35)-(37)</sup>、水素と転位の相互作用により局所的な塑性変形が助長されるHydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)<sup>(33)(34)</sup>、水素が塑性変形による空孔生成を助長して延性的な破壊を引き起こすHydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy (HESIV)<sup>(31)(38)</sup>の3つが主と思われる。いずれの機構にしても金属中の原子状の水素が寄与している。

水素脆化の研究の進展には、鋼中に取り込まれた水素の昇温脱離分析の普及が寄与している。水素の昇温脱離分析は80年代より用いられるようになり、チャージされた水素量や水素トラップサイトの解析に用いられるようになった<sup>(39)-(43)</sup>。これともなって、遅れ破壊発生限界拡散性水素量<sup>(41)(42)(44)(45)</sup>が遅れ破壊感受性を評価する指標として用いられるようになった。近年鋼構造協会から出された高力ボルトの遅れ破壊評価法ガイドラインにも水素量基準の評価法が用いられている<sup>(46)</sup>。最近では、高井らにより開発された低温からの昇温が可能な水素昇温脱離分析装置によって、比較的弱いトラップサイトの分析もできるようになり水素の存

在状態や役割の理解が進みつつある<sup>(47)(48)</sup>.

また、金属材料中の水素を可視化する手法として、1960年代よりトリチウムオートラジオオートラジオグラフィ<sup>(49)</sup>が、1980年代はじめより水素マイクロプリント法<sup>(50)</sup>や銀デコレーション法<sup>(51)</sup>、二次イオン質量分析法(SIMS)<sup>(52)</sup>が取り入れられ、金属組織中の水素の存在位置や拡散パスに関する理解が進んだ。最近では、3次元アトムプローブを用いたナノサイズの析出物にトラップされた水素の観察が報告され<sup>(53)(54)</sup>、またケルビンプローブを用いた表面電位測定から水素観察を行う方法が開発されるなど<sup>(55)</sup>、水素の挙動の研究が発展しつつある。

水素脆化(遅れ破壊)は今も機構に関する議論が続いている状態であり、また鋼種によっても破壊の形態が異なることなどから、機構に基づいた統一的に用いられる評価手法の確立が難しいところである一方、今日高強度化の進む自動車用の薄板など種々の材料の水素脆化特性評価<sup>(56)(57)</sup>に対する要望も高まっており、研究の進展が期待されている。

### 3. 水素ガス環境中の水素脆化と取り組み

水素ガス環境での水素脆化が大きく取り上げられる契機となったのはNASAのスペースシャトル開発の頃と思われ、高温強度、耐酸化性が優れるものの水素脆化感受性が大きいNi基超合金の水素脆化の研究が行われた。日本でもロケットの液体水素エンジンに用いられるNi基超合金に関する研究が行われ、室温から高温の高圧ガス中<sup>(58)</sup>あるいはオートクレーブ中で水素を吸収させた試験片を用いた引張試験が行われた<sup>(59)</sup>。アメリカでは、1993年のクリントン大統領の提唱や、エネルギー省主導のFreedom CAR 9で、水素燃料電池自動車に関連した技術開発が推進されたことも後押しした<sup>(60)</sup>。

日本では、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WENET)研究開発」(1994-2002年度)および「水素安全利用等基盤技術開発」(2003-2007年度)のプロジェクトで水素エネルギー利用のための安全技術開発が進められた。後者プロジェクトでは、45 MPaの高圧水素ガス雰囲気下においてSUS304やSUS304Lでは延性や疲労特性が劣化するが、アルミニウム合金A6061-T6とSUS316Lについてはそれが見られないことなど、種々の金属材料の高圧水素ガス中での水素脆化特性のデータが集積され<sup>(61)</sup>、続く「水素社会構築共通基盤整備事業」(2005-2009年度)では規制見直しのためのデータ取得が行われた。

NEDOの水素関連事業は、「水素先端科学基礎研究事業」(2006-2012年度)、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」(2008-2014年度)、「水素利用技術研究開発事業」(2013-2017)へと続いて現在に至るが、これらのプロジェクトで得られた技術開発成果は解説<sup>(62)</sup>に詳しいのでそちらを参照されたい。2006年には産総研と九州大学が共同で運営する水素材料先端科学研究センター(HYDROGENIUS)が設立され、基礎研究から評価手法、100-140 MPa水素ガス中での金属材料の低速引張特性、疲労寿命、疲労き裂進展特性

および水素拡散特性などのデータベースが構築など、実用のための水素利用技術に取り組む研究拠点となっている。

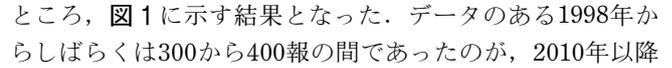
2000年頃から開発が進められた35 MPaの水素ステーションでは、水素中の低ひずみ速度引張試験で引張強度、降伏点、伸びおよび絞り、疲労寿命、疲労進展速度が大気中と同程度の「水素の影響がない材料」のみが認められたが、2010年頃からの70 MPa水素ステーションでは「水素の影響が少ない材料」へと使用範囲が拡大され、2013年からはさらに「ある程度水素の影響を受けるが安価な材料」へと拡大が進められた。

高圧水素中で用いる強度設計に関しては、特集記事<sup>(63)</sup>に詳しいのでそちらを参照されたい。設計基準を設けるためのバックグラウンドとなる多くの試験が行われ、水素ガス中でのき裂先端近傍の狭い領域における滑りの局在化により、き裂が開口せず鋭いまま進展する水素誘起継続き裂進展モデルが提案され<sup>(64)</sup>、SUS304も安全に用いられるとする基準の提案へと鋼種拡大の取り組みがなされている。さらに、水素の影響が懸念され国内では用いられていない溶接継手の安全な使用に向けた研究も行われている<sup>(63)</sup>。

最初に示したように、水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版<sup>(1)</sup>では普及目標が目前に迫っている。安全性と経済性を両立させたシステムの普及には、水素の効果を把握した上での基準の確立が重要であろう。

### 4. おわりに

最初に例をあげた水素侵食も含めて振り返ると、水素に起因する問題との付き合いは長く、金属材料の水素脆化課題は材料の用いられる環境に応じて種々の損傷事例を経験し、材料の損傷への対処と材料科学の進展はともにあった。現代では安全重視のため、事前に安全の確保をすべくより厳しい評価基準、規制が設けられがちであるが、実使用条件では設計上十分安全を見極めた上で用いられる材料の選択肢を広げられる、妥当で精度のある評価方法を確立することもまた重要な取り組みであろう。また、それを支える理論構築が、新規な材料を生み出す際の指針になると考えられる。

さて、試みにScienceDirectでkeywordがhydrogen embrittlement(水素脆化)の1年間の論文数の推移を見てみたところ、1に示す結果となった。データのある1998年からしばらくは300から400報の間であったのが、2010年以降単調増加し、2015年には800を超えた。この顕著な増加からも、最近の水素脆化への関心の高まりと取り組みの多さ、さらに水素ガス環境で用いられる材料やより強度の高い材料への社会からの要求が増していることが見て取れ、それだけ水素脆化の克服が将来の社会への寄与が大きいことを示すものと思われる。

本稿では長い歴史を大まかに振り返っているのですが、説明不足のところ、また独断に偏ったところもあるかと思うが、参考になれば幸いです。

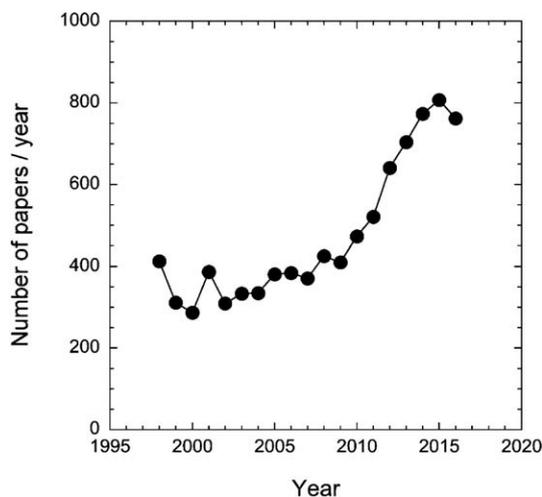


図1 Scopusにより“hydrogen embrittlement”で検索して見つける論文数の年間あたりの最近の推移。

## 文 献

(1) 「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」をとりまとめました。 <http://www.meti.go.jp/press/2015/03/20160322009/20160322009.html> (accessed 2016-07-16).

(2) 江崎正直: 化学誌研究, **22**(1995), 15-49.

(3) 江崎正直: 化学誌研究, **22**(1995), 197-225.

(4) 江崎正直: 化学誌研究, **23**(1996), 15-53.

(5) H. C. Rogers: *Boushoku-Gijutsu*, **12**(1963), 32-35.

(6) K. Yokogawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **21**(1982), 783-791.

(7) H. Tsubakino and K. Yamakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), 1070-1076.

(8) Y. Hasegawa: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **56**(1987), 393-400.

(9) 高圧技術とノーベル化学賞. BASF. <https://creator-space.basf.com/content/basf/creatorspace/ja/celebrating-150/basf-history/1865-1944/high-pressure-technology.html> (accessed 2016-07-17).

(10) Wikipedia: Carl Bosch. [https://en.wikipedia.org/wiki/Carl\\_Bosch](https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Bosch) (accessed 2016-07-19).

(11) S. Mitui: *Tetsu-to-Hagané*, **29**(1943), 636-648.

(12) Y. Shimokawa: *Tetsu-to-Hagané*, **57**(1971), 1792-1819.

(13) S. Mitsui: *J. Jpn. Inst. Met.*, **6**(1942), A250-A265.

(14) H. Asahi: *Zairyo-to-Kankyo*, **49**(2000), 201-208.

(15) A. Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 792-802.

(16) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, **56**(2007), 343-352.

(17) A. E. Schuetz and W. D. Robertson: *Corrosion*, **13**(1957), 33-54.

(18) H. E. Townsend Jr.: *Corrosion*, **28**(1972), 39-46.

(19) F. Nagase, S. Seino, K. Komatsu and T. Furuta: *JAERI-Review*, **95-012**(1995).

(20) H. Fujii: *Zairyo-to-Kankyo*, **60**(2011), 248-253.

(21) G. R. Caskey Jr., A. H. Dexter, M. L. Horzworth, M. R. Louthan Jr and R. G. Derrick: *Corrosion*, **32**(1976), 370-374.

(22) H. Suzuki and S. Kobayashi: *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Jpn*, **3**(1990), 39-46.

(23) S. Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 679-684.

(24) S. Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), 903-912.

(25) 松山晋作: *遅れ破壊*, 日刊工業新聞社, (1989).

(26) San Fransisco bay Area Toll Bridge Seismic Retrofit and Regional Measure 1 Programs, Toll Bridge Program Oversight Committee, Department of Transportation, (2013).

(27) <http://www.presselegram.com/article/LB/20150528/NEWS/150528220> (accessed 2016-07-19).

(28) N. Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **60**(1974), 304-316.

(29) M. Iino: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 776-785.

(30) M. Iino: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 601-608.

(31) M. Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, **56**(2007), 382-394.

(32) 南雲道彦: *水素脆性の基礎* 水素の振るまいと脆化機構, 内田老鶴圃, (2008).

(33) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A*, **176**

(1994), 191-202.

(34) A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis and I. M. Robertson: *Acta Mater.*, **60**(2012), 5182-5189.

(35) L. B. Pfeil: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **112**(1926), 182-195.

(36) C. J. McMahon, Jr.: *Eng. Fracture Mech.*, **68**(2001), 773-788.

(37) M. Yamaguchi, K. Ebiara and M. Itakura: *Corros. Rev.*, **33**(2015), 547-557.

(38) M. Nagumo: *Mater. Sci. Technol.*, **20**(2004), 940-950.

(39) W. Y. Choo and J. Y. Lee: *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 1930-1938.

(40) W. Y. Choo and J. Y. Lee: *Metall Trans A*, **13**(1982), 135-140.

(41) T. Miyagawa and N. Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), S1518.

(42) K. Hirai, K. Wakiyama and N. Uno: *J. Struct. Constr. Eng., AIJ*, **490**(1996), 215-222.

(43) K. Hirai and N. Uno: *J. Struct. Constr. Eng., AIJ*, **560**(2002), 197-204.

(44) N. Suzuki, N. Ishii, T. Miyagawa and H. Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **79**(1993), 227-232.

(45) S. Yamasaki and T. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), 454-459.

(46) 日本鋼構造協会: *高力ボルトの遅れ破壊評価法ガイドライン, JSS IV 10-2014*(2014).

(47) N. Abe, H. Suzuki, K. Takai, N. Ishikawa and H. Sueyoshi: *Proc. of Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2011, MS and T'11*, 1277-1284.

(48) M. Kaneko, N. Abe, H. Suzuki and K. Takai: *Proc. of Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2013, MS and T 2013*, 2329-2336.

(49) Y. Iijima and K. Hirano: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **17**(1978), 42-51.

(50) S. Kuramoto and M. Kanno: *Zairyo-to-Kankyo*, **49**(2000), 265-270.

(51) T. Schober and C. Dieker: *Metall. Trans. A*, **14A**(1983), 2440-2442.

(52) K. Takai: *Zairyo-to-Kankyo*, **49**(2000), 271-276.

(53) J. Takahashi, K. Kawakami and T. Tarui: *Scripta Mater.*, **67**(2012), 213-216.

(54) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui: *Scripta Mater.*, **63**(2010), 261-264.

(55) S. Evers, C. Senoz and M. Rohwerder: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **14**(2013), 014201.

(56) S. Takagi, Y. Hagihara, T. Hojo, W. Urushihara and K. Kawasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 1315-1321.

(57) T. Chida, Y. Hagihara, E. Akiyama, K. Iwanaga, S. Takagi, H. Ohishi, M. Hayakawa, D. Hirakami and T. Tarui: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 1298-1305.

(58) S. Fukuyama, K. Yokogawa, Y. Yamada and T. Iida: *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 860-869.

(59) M. Hasegawa, M. Osawa and A. Natori: *Tetsu-to-Hagané*, **65**(1979), 1213-1218.

(60) E. Akiyama: *Materials Science Outlook, National Institute for Materials Science*, (2005), 147-150.

(61) M. Tamura and K. Shibata: *J. Jpn. Inst. Metals*, **69**(2005), 1039-1048.

(62) T. Yamamura: *Zairyo-to-Kankyo*, **63**(2014), 483-490.

(63) J. Yamabe, H. Matsunaga and S. Matsuoka: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **85**(2016), 332-336.

(64) S. Matsuoka, J. Yamabe and H. Matsunaga: *Eng. Fracture Mech.*, **153**(2016), 103-127.



秋山英二

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1991年 東北大学大学院理学研究科化学第二専攻博士課程前期2年の課程修了  
 1991年 東北大学金属材料研究所助手  
 1999年 金属材料技術研究所研究員  
 2001年 物質・材料研究機構研究員  
 2016年4月- 東北大学金属材料研究所教授  
 専門分野: 腐食科学, 電気化学, 水素脆化  
 ◎構造材料の信頼性評価に関する研究に従事。  
 高強度鋼の水素脆化挙動の解明, 評価法開発を中心に活動中。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 第一原理計算に基づく材料研究の新展開

田中 功\*

## 1. はじめに

物質中の電子の状態を、実験的に知られている物性値など経験値を参照することなしに、量子力学の原理に基づいて計算する手法のことを第一原理計算と呼ぶ。その特長は、経験値を参照する計算手法と対比させることで際立つ。たとえば多くの大規模分子動力学計算では、経験値を参照することで構築した原子間ポテンシャルを用いて、ニュートン力学に基づいて物質中の原子の挙動をシミュレーションする。このような計算は、原子間ポテンシャルを作る際に参照した原子配列や元素の組み合わせから逸脱したときに予測能が乏しいことが難点である。第一原理計算には、そのような問題はない。

何らかの単位胞と原子配列を与え、その電子系について第一原理計算を実施すると、電子状態が求められるだけでなく、電子系の全エネルギーと、各構成原子に及ぼされる力、および単位胞に及ぼされる応力が求められる。この3つの量は、材料研究において極めて有用である。たとえば原子配列最適化という手続きは、想定している圧力(たとえば1気圧)のもとで、各構成原子に及ぼされる力をできるだけゼロに近づけるように行われる。

第一原理計算と一括りにしても、電子系の多体問題を近似的に解く手法や基底関数に応じて、計算負荷や精度が大きく異なる。現在、金属・無機材料分野で広く用いられているのは、密度汎関数法(DFT)に基づく、平面波基底による擬ポテンシャル法やPAW法である。これらの方法が開発され、安定して動作するように様々な改良が重ねられた。また計算機の演算性能や記憶容量が飛躍的に増大し、上述の全エネルギー、力と応力が、PCレベルの計算機によっても手軽に高

精度で計算できるようになった。それが材料科学における第一原理計算の役割を大きく変えた。今や、材料科学における諸問題を解決するための不可欠なツールになったのである。特筆すべきは、材料科学が依拠する統計熱力学と第一原理計算とを定量的に結び付けることが可能になったことである。本稿では、そのような最近の流れについて紹介する。

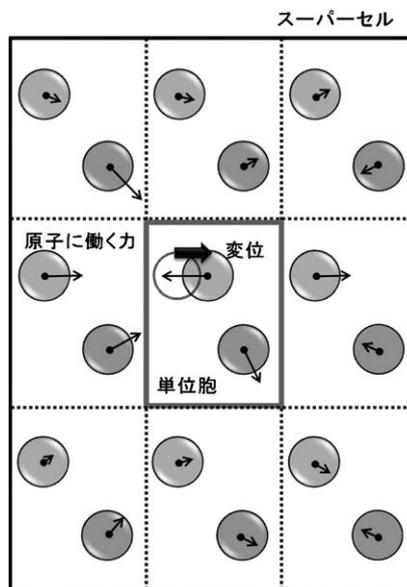


図1 拡張単位胞(スーパーセル)中の1つの原子に微小変位を与えたときに、当該原子および周囲の原子に働く力。

\* 京都大学大学院工学研究科；教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)  
 New Approaches to Computational Materials Science Using First Principles Methods; Isao Tanaka (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)  
 Keywords: *phonon, thermal properties, structure evolution diagram, phase transition pathway, phonon anharmonicity, lattice thermal conductivity, materials informatics*  
 2016年3月29日受理[doi:10.2320/materia.56.234]

## 2. 第一原理計算に基づいたフォノン状態

図1に示すように、構造最適化した結晶に対し、1つの原子をある方向に微小変位させると、一般に全エネルギーは増大し、当該原子が元の位置(平衡位置)に戻ろうとする復元力が働く。周囲の原子にも、原子配列の乱れに対応した力が働く。最近の第一原理計算では、この復元力を高精度に求めることができるため、調和近似のもとで運動方程式から原子の振動数を求めることができる。このような計算を結晶の対称性に基づいて系統的に実行すると、フォノンの分散曲線や状態密度を求めることができる。フォノン状態が求められると、ポーズ・アインシュタイン統計にしたがって、調和近似の範囲で定積比熱や、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピーの温度依存性を評価することが可能となる。さらに準調和近似、すなわち結晶の体積が温度によって変化するとき、それぞれの体積においてフォノン状態に調和近似が成り立つと近似すると、フォノンの体積依存性の系統的な計算から定圧比熱や熱膨張係数が簡便に求められる(図2)。このようなフォノン計算のためのプログラムの1つが、東後が開発した phonopy (フォノパイ)<sup>(1)</sup> であり、現在、世界中で広く利用されている。いまフォノン計算は、単純構造の結晶であれば、最近のPCクラスターを利用してルーチン的に実行することが可能である。我々は結晶構造データベース ICSD

に収録されている多数の物質についてのフォノン計算結果をデータベース phonondb<sup>(2)</sup> として公開している。電子状態の第一原理計算のデータベースが米国の Materials project<sup>(3)</sup> や aflowlib<sup>(4)</sup> などとして、すでに公開されているのに対し、フォノン状態のデータベースは、本稿の執筆時点では、phonondb が唯一である。このようなデータベースは、後章で述べる材料インフォーマティクスによる材料探索に極めて有用となる。

## 3. 虚数振動モード解析に基づく構造探索

前章で述べたように、一般に結晶中の原子を任意の方向に微小変位させると、全エネルギーは増大し、原子に対して平衡位置に戻ろうとする復元力が働く。これを動的(機械的)安定条件と呼ぶ。この条件は、調和近似のもとでは、すべてのフォノン振動数が正の実数であることと等価である。一方で、実際に存在しないような仮想的な結晶についてフォノン計算を行うと、この動的安定性条件を充足せず、ある特定の方向に原子を微小変位させることで全エネルギーが減少することがある。この場合、フォノン振動数は虚数となる。虚数振動モードは、仮想的な結晶が、どのような原子の協調運動と関連して構造変化するかを明確に示している。これを利用すれば、構造相転移に伴う原子の移動経路、応力下での未知構造探索やせん断応力下での塑性変形の素過程など、材料科

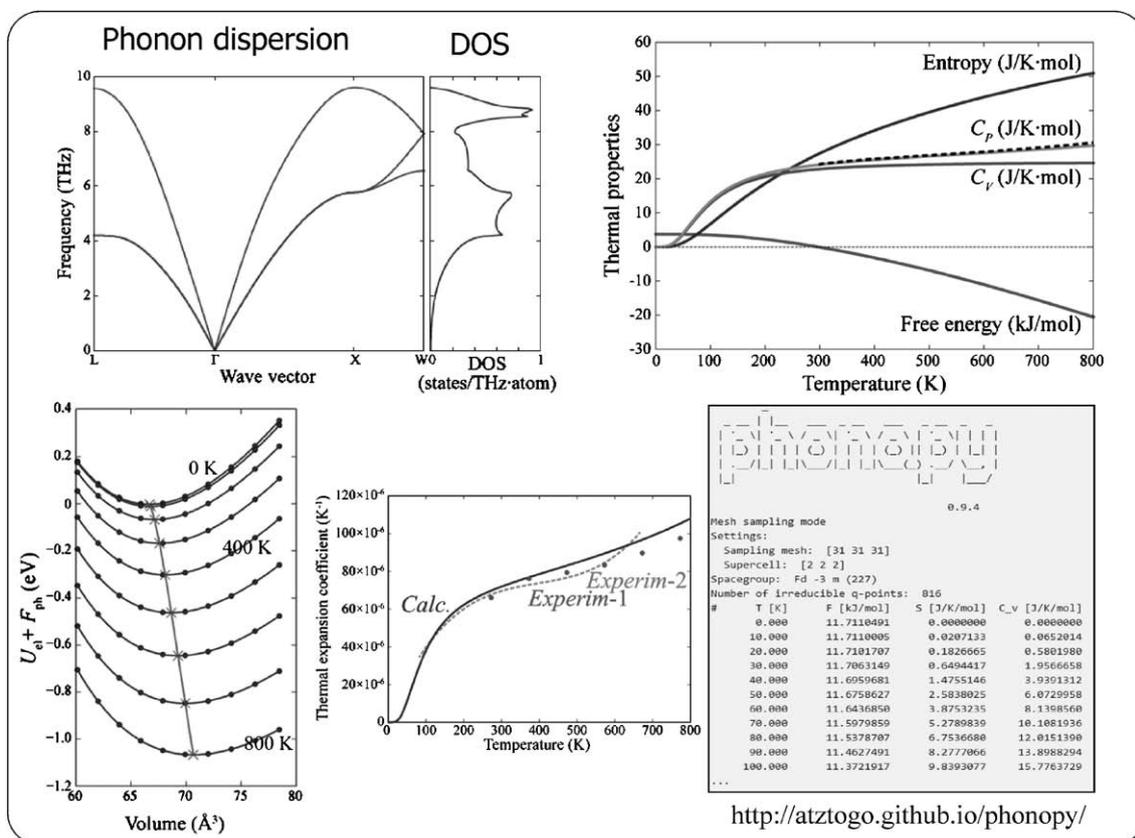


図2 phonopy コードの出力例: Al (FCC) について、調和近似のもとで計算したフォノン分散曲線、状態密度と様々な熱的性質。

学のような問題に解決の糸口を与えることができる。このようなアプローチは、高精度のフォノン計算が多数実行できるようになって初めて可能になったものであり、今後、様々な問題への適用例が増えると期待される。

図3には、Cuを対象に単純立方(SC)構造を出発として、様々な結晶構造が形成される過程を虚数振動モード解析によって追究した結果を示す<sup>(5)</sup>。図中の白抜きシンボルは、動的不安定な構造に対応する。これらは不安定構造であり、準安定構造ではない。Cuで動的安定であるのは、FCCとHCPだけである。HCPの方がFCCよりもわずかにエネルギーが高く、HCPは準安定構造である。図中で2つの構造が線分で結ばれている場合は、両構造が線分の横に示した空間群のもとでエネルギー障壁なしに、虚数振動モードに従って遷移可能であることを示している。この図のことを、evolution diagramと呼んでいる。

SC-Cuについてのフォノン分散曲線は、図3の挿入図にあるように、波数ベクトルのM点( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )とX点( $\frac{1}{2}, 0, 0$ )において虚数の振動数を持つ。SCが空間群 $Pm\bar{3}m$ であるのに対し、M点の虚数振動モードに対応させた微小変位を与えるためには、単位胞サイズを $2 \times 2 \times 1$ と拡張し空間群を $P4/mmm$ とする必要がある。この空間群 $P4/mmm$ の下で構造最適化を行うと、エネルギー障壁なしにBCT構造に至り、これも動的不安定構造であるために、空間群 $Cmcm$ のもと、最終的に動的安定構造であるHCPに至る。一方X点では振動モードは2重に縮退しており、そのうちの1つの経路は、SC→SH→ $\omega$ → $P31m$ →FCCという経路を取る。もう一方の経路は、空間群 $Cmcm$ のもと、FCC構造に至る。このevolution diagramから、様々な情報が得られる。たとえばFCCとHCPのエネルギーは、Cuではごく僅かしか違わないが、これらの構造間の相転移を図中の経路に沿った原子の集団運動の結果として起こすには、鞍点として $\omega$ 構造にまでエネルギーを0.08 eV/atom増加させなければならない、これは1000 K近い温度に相当する。HCPからFCCへの相転移を原子の集団運動の結果として起こすのは容易でないことがわかる。

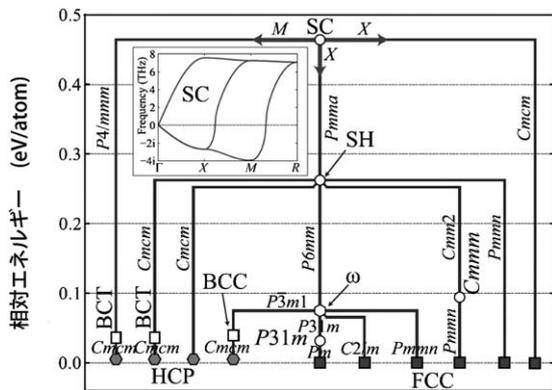


図3 Cuについて、単純立方(SC)構造を出発として計算により構築したevolution diagram<sup>(5)</sup>。

このHCP-FCCの相転移経路上にBCCが存在することも興味深い。CuではBCCは動的不安定構造であるが、Feの場合は強磁性(FM)の場合のみならず、キュリー温度770°C以上の常磁性(PM)状態でも動的安定である<sup>(6)</sup>。このBCC(FM)-Feに400°C以下で静水圧を加えるとHCPに相転移するのに対し、BCC(PM)-Feに静水圧を加えると、FCCに相転移することが実験的に知られている。フォノン計算の結果、BCC(PM)-Feに静水圧を加えると、BCCから $\omega$ 構造に至るフォノンモードが著しくソフト化し、BCC→ $\omega$ →FCCという構造相転移が容易に生じることが明らかとなっている<sup>(6)</sup>。

#### 4. フォノンの非調和性と格子熱伝導度

第2章で述べたのは、調和近似のもとでのフォノン計算であった。実験的に知られている多くの結晶では、高温を除く広い温度域でこの近似により熱的性質を適度に算出することができる。しかし、本質的に調和近似や準調和近似では導出できない物性値もある。代表的なものが格子熱伝導度である。格子熱伝導の抵抗は、フォノン同士の散乱に起因する。調和フォノン同士は相互作用しないため、調和近似のもとでは、格子熱伝導度は無限大になる。格子熱伝導度には、フォノンの非調和性が本質的である。フォノンの非調和性の最大成分となる3次の力定数を求めるためには、図1のスーパーセル内で、2つの原子を同時に変位させる必要がある。これにより、フォノンの寿命が求められ、ボルツマン方程式を使うことで格子熱伝導度が算出できる。これは、調和近似でのフォノン計算に比べて桁違いに多い計算量となるが、東後の開発したphono3py<sup>(7)</sup>を利用すると、自動的に計算が実行できる。図4には、この手法で第一原理計算によって求めた300 Kでの格子熱伝導度を、実験結果と比較して示す<sup>(8)</sup>。計算結果は、実験結果と精度が比肩できるレベルになっていることが見てとられる。

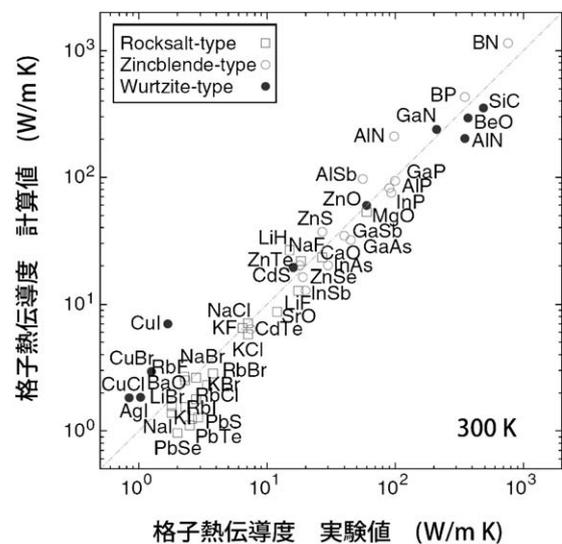


図4 第一原理計算による300 Kにおける格子熱伝導度の実験値と計算値の比較<sup>(8)</sup>。

5. 仮想スクリーニング法による低格子熱伝導度物質の探索

図4に示した格子熱伝導度の第一原理計算は計算コストが高いため、現状では多数の物質を網羅する計算を実施することは難しい。そこで、材料インフォマティクスの一つ的手法である仮想スクリーニング法を適用し、低格子熱伝導度物質を効率よく探索した<sup>(8)</sup>。格子熱伝導度の計算をまず101種類の結晶について実施し、そのデータをもとに、ガウシアンプロセス回帰に基づいたベイズ最適化(クリギング)により、構造既知の無機物質ライブラリ全54779件の範囲から物質探索を行ったのである。格子熱伝導度が低いと予測された化合物の上位7種について、再び格子熱伝導度の第一原理計算を行って検証したところ、図5に示すようにすべて300 Kにて0.3 W/mKという極めて低い値になることが判明した。これらは従来知られている低熱伝導度物質に比べて、1桁以上低い超低熱伝導物質であり、構造材料における熱遮蔽体のみならず、熱電変換材料の開発において、材料の選択肢を大幅に増大させた重要な成果として注目できる。

6. おわりに

PCレベルの計算機で、高精度の第一原理計算が多数実行できるようになってきた。いま第一原理計算は、電子状態解析に留まることなく、得られる膨大なエネルギーや力などの情報を材料研究の問題にどのように適用するか、知恵を絞る

時期となっている。フォノン計算を通して統計熱力学と第一原理計算とを定量的に結び付けることは、一つの重要なアプローチである。また仮想スクリーニングのような材料インフォマティクスの手法を的確に活用すると、材料探索に新展開が期待できる。

文 献

(1) A. Togo and I. Tanaka: Scr. Mater., **108**(2015), 1.  
 (2) <http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/>  
 (3) <https://www.materialsproject.org/>  
 (4) <http://afloplib.org/>  
 (5) A. Togo and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **87**(2013), 184104.  
 (6) Y. Ikeda, A. Seko, A.Togo and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **90**(2014), 134106.  
 (7) A. Togo, L. Chaput and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **91**(2015), 094306.  
 (8) A. Seko, A. Togo, H. Hayashi, K. Tsuda, L. Chaput and I. Tanaka: Phys. Rev. Lett., **115**(2015), 205901.



田中 功

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1982年 京都大学工学部卒業  
 1984年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了  
 1987年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了(工学博士)  
 1987年 大阪大学助手(産業科学研究所)  
 1993年 京都大学助手(工学部冶金学科)  
 2003年 京都大学大学院教授(工学研究科材料工学専攻)現在に至る  
 専門分野：材料物性学、セラミックス材料学、金属材料学  
 ©第一原理計算を活用した機能材料から構造材料に及ぶ幅広い材料科学研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

ランキング	スコア	化合物	熱伝導度 計算結果 (W/m・K)
1	1.90	PbRbI <sub>3</sub>	0.10
2	1.76	PbIBr	0.13
3	1.56	PbRb <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	0.08
4	1.56	PbICl	0.18
5	1.56	PbClBr	0.09
7	1.44	PbI <sub>2</sub> (R $3m$ )	0.29
8	1.43	PbI <sub>2</sub> (P $6_3mc$ )	0.29

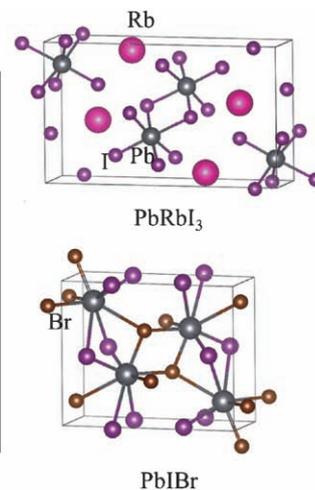
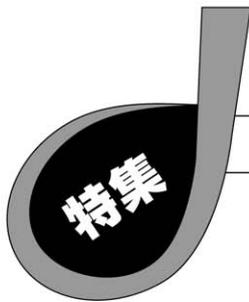


図5 Materials Project データベース<sup>(3)</sup>掲載の無機物質全54779件についての仮想スクリーニングによるランキングの上位と、実際に第一原理計算によって確認された低熱伝導度物質<sup>(8)</sup>。



# 社会基盤を支える鉄鋼材料の進化

三田尾 眞 司\*

## 1. はじめに

私たちの現代都市生活を支える社会基盤用鋼材に求められる第一の機能は、構造物の安心・安全の確保であり、必要な強度とともに、破壊に対して抵抗を有すること、すなわち、十分な靱性が求められる。

近年、輸送の効率化のためのコンテナ船の大型化、大空間を可能にする建築構造物の大型化など、構造物の大型化が進み、鋼材も厚肉・高強度化している。しかし、高強度化は、一般には靱性の低下を招く。また、厚肉・高強度化を達成するためには、通常は多くの合金元素の添加が必要となり、溶接に際して予熱が必要になるなど、溶接施工性を大きく低下させる。また、鋼材が厚肉であるほど、その溶接には多大な労力を要し、厚肉鋼材を高効率で溶接する大入熱溶接を用いると、母材はおびただしい熱影響を受け、組織が粗大化して靱性が劣化してしまう。このように、鋼材の厚肉・高強度化は、靱性の確保という観点からは不利な方向性である。現実的に構造物の大型化が可能になっている背景には、厚肉・高強度でも、十分な靱性を確保できる鋼材の開発がある。

表1に、近年開発された社会基盤用鋼材の例を示す<sup>(1)</sup>。特徴・機能としては、高強度、高靱性、優れた溶接継手性能、特に大入熱溶接が可能な鋼材の開発に関するものが多い。また、それを達成する製造プロセスとしてはTMCP(加工熱処理: Thermo-Mechanical Controlled Process)が多く、近年の鋼材開発に対する寄与の大きさが伺われる。本稿では、TMCPと大入熱溶接HAZ(熱影響部: Heat Affected Zone)の組織制御技術の進歩について概説するとともに、耐破壊性能に関わる鋼材開発例を中心にポイントを述べる。最後に、激動と言えるこの10年間に起きた社会構造用鋼材に関わる出来事を振り返り、今後の展望を考えたい。

## 2. TMCPの進歩

図1に、厚鋼板製造プロセスにおける連続化の足跡を年代とともに示す<sup>(1)</sup>。圧延素材のスラブ製造は1960年代後半から連続鑄造の適用が進み、1980年代中ごろには連鑄比率が90%超に達した。

厚板圧延プロセスにおける連続化の第一歩は、焼きならし(焼準)(N: Normalizing)に対する制御圧延(CR: Controlled Rolling)の開発である。Nは900°C程度のオーステナイト( $\gamma$ )域に加熱後放冷し、微細 $\gamma$ から変態した微細な組織により、強度および靱性を向上させるプロセスである。CRは圧延温度を一般に低温側に制御することにより再結晶 $\gamma$ 粒を微細化し、その後の変態生成組織を微細化する手法である。NとCRの大きな違いは、CRの場合は圧延条件の制御によって、冷却前の $\gamma$ の状態を制御する自由度があることである。冷却前の $\gamma$ の制御は圧延後に加速冷却(AcC: Accelerated Cooling)を行う場合に更に重要となり、ベイナイトなどの低温変態組織の活用と微細化により、一層の高強度、高靱性化を図ることができる。TMCPは、CR、AcCをオンラインで組み合わせた組織制御プロセスの技術体系であり、本格的に普及したのは、世界で初めて日本において厚板加速冷却設備

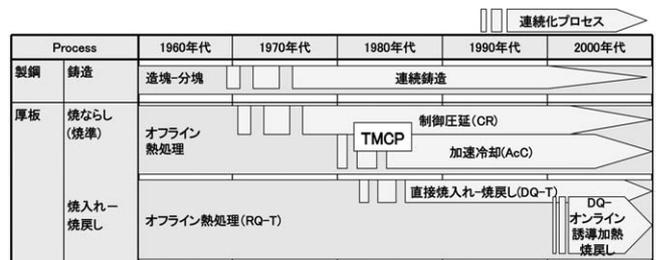


図1 厚鋼板の製造プロセスにおける連続化<sup>(1)</sup>。

\* 株式会社豊田中央研究所; 主監, 材料・プロセス1部; 部長(〒480-1192 長久手市横道41-1) Advance in Steel Materials for Social Infrastructure Supporting People's Modern Lives; Shinji Mitao (Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute) Keywords: steel plates, TMCP, shipbuilding, brittle crack arrestability, building, offshore structure, large heat input welding 2016年7月4日受理[doi:10.2320/materia.56.238]

表1 近年の厚板新商品開発例(文献(1)より抜粋).

分野	商品	製造プロセス	特徴, 機能, 備考
造船	大型コンテナ船用 YP 355-460 MPa 級鋼	TMCP	大入熱
	大型コンテナ船用 YP 390 MPa 級鋼	TMCP	大入熱 アレスト 大入熱・アレスト
	大型コンテナ船用 YP 460 MPa 級鋼	TMCP	大入熱 大入熱・アレスト
	耐疲労鋼	TMCP	
	耐食鋼		
海構	YP 500 MPa 級鋼	TMCP	-10°C継手 CTOD†
	YP 385 MPa 級鋼	TMCP	低 YR, 非大入熱, 大入熱
	YP 440 MPa 級鋼	DQ-Q'-T DQ-Q'-T DQ-Q'-T	低 YR, 高溶接性, 大入熱 低 YR, 高溶接性 低 YR, 耐火
建築	YP 630 MPa 級鋼	CR-AcC=誘導加熱 N-Q'-T DQ-N'-T	低 YR, オンライン製造 鋼管, 低 YR 鋼管, 低 YR
	TS 1000 MPa 級鋼		高 YR
	YP 500, 700 MPa 級鋼	TMCP	低 Pcm
橋梁	耐摩耗鋼 HB 360級	TMCP	-40°C靱性保証
	耐摩耗鋼 HB 500級	TMCP	-40°C靱性保証
	高加工性耐摩耗鋼		高加工性
建産機	ハイテン YP 685 MPa 級鋼	TMCP オースフォーム- 急速焼戻	-40°C靱性保証 -40°C靱性保証
	ハイテン YP 960 MPa 級鋼	オースフォーム- 急速焼戻	-40°C靱性, 耐水素脆化
	ハイテン YP 1100 MPa 級鋼	オースフォーム- 急速焼戻	-40°C靱性, 耐水素脆化
エネルギー	ハイテン TS 550- 610 MPa 級鋼	TMCP オースフォーム- 急速焼戻	低 Pcm, 低温靱性, 大入熱 高靱性
	TS 610, 950 MPa 級鋼	オースフォーム	予熱フリー, 高靱性
	V 改良型 2.25Cr-1Mo	QT-PWHT	高靱性, 耐水素脆化
	スーパー 9Ni 鋼	Q-Q'-T	厚肉・高靱性
	9Ni 代替 6Ni 鋼		低コスト

† CTOD(Crack Tip Opening Displacement) : 亀裂先端開口変位.  
CTOD 試験は破壊靱性試験のひとつであり, 各試験温度において不安定破壊に至る直前の亀裂先端開口量(限界 CTOD 値)で評価する.

が実用化された1980年以降である.

一方, バイナイト, マルテンサイトなどの低温変態組織を活用した, 概ね TS(引張強さ(Tensile Strength))  $\geq 600$  MPaの熱処理プロセスとして, 焼入れ-焼戻し(RQ-T: Re-

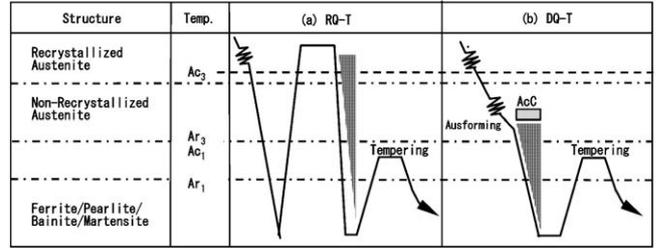


図2 RQ-T と DQ-T の熱加工履歴の比較(1).

heating, Quenching and Tempering)がある. これに対し, 熱間圧延後の  $\gamma$  域から直接焼入れ, 焼戻すプロセスが DQ-T(直接焼入れ-焼戻し(Direct Quenching and Tempering))である. RQ-T と DQ-T の熱加工履歴を図2に比較して示す. DQ-T は, RQ-T における  $\gamma$  域への再加熱処理を省略したプロセスと見ることができ, DQ-T では熱間圧延条件の制御によって, 焼入れ前の  $\gamma$  の状態を制御できる自由度がある. 焼入れ性が十分に高い鋼に対して, 未再結晶  $\gamma$  域での圧延後, AcC することにより, 低温変態組織中に極めて微細な下部組織が形成され, その後の焼戻しによって微細な炭化物が分散されるため, 強度とともに靱性も向上する(オースフォーム).

2000年代に入り, DQ-T の焼戻しプロセスを誘導加熱によりオンラインで行う, DQ-オンライン誘導加熱プロセスが実用化された(2)-(4). このプロセスは, DQ-T のバッチ焼戻し熱処理を連続化したプロセスと見ることができ, 焼戻し(再加熱)前の組織を制御できるという自由度がある. 冷却停止温度-再加熱開始温度の制御により, 新しい組織制御技術が見出され, 例えば, 従来, 3回のバッチ熱処理を経ないと得られなかった TS  $\geq 600$  MPa の高強度, かつ低降伏比の鋼材が, オンラインで製造できるようになった(5)(6).

このように, TMCP をベースとする製造プロセスの連続化によって, オフライン熱処理を省略しつつ, 高性能鋼材が数多く開発されており, プロセス合理化と鋼材高機能化の両立が達成されている. プロセスの連続化は, 前工程のばらつきを次工程で受け継ぎ, 次工程のばらつきとともに拡大させる傾向にあるため, 種々のばらつきを極限にまで低減させるプロセス開発は極めて重要である. 1990年代後半以降の TMCP のバリエーションの増加に対するプロセス技術開発の寄与は非常に大きい. 至近の5年間では, 制御圧延時の温調冷却を強冷化するプロセスが新たに開発され, 高性能鋼開発と生産性向上に威力を発揮している(7).

### 3. 高性能社会基盤用鋼材

ここでは, 造船, 建築, 海洋構造物の各分野にスポットを当て, 最近の高性能鋼材について概説する.

#### (1) 造船用アレスト鋼

表1にも示されているが, 造船用鋼板の耐破壊性能の向

上技術として注目されるのは、脆性亀裂伝播停止特性，すなわち，アレスト性に優れた鋼板である。

コンテナ船は，荷役の利便性を確保するため，開口部が大きく，船体の縦剛性を上部構造で確保する特殊な構造を有する．コンテナ積載数の増大にともない，上部構造には板厚 50 mm 以上の厚肉高強度鋼板が用いられるようになった．

板厚 40 mm 以下では，溶接部から発生した亀裂は残留応力の影響で母材側に逸れ，船体破断は免れると考えられてきたが，板厚 50 mm 以上の厚肉鋼板では，脆性亀裂が溶接ボンド部を直線的に伝播することが報告された<sup>(8)-(10)</sup>．溶接ボンド部を直進してきた脆性亀裂を母材で停止させる(アレストする)ためには，脆性亀裂伝播停止靱性( $K_{ca}$ )  $\geq 6000$  N/mm<sup>3/2</sup>が必要であることが明らかにされた<sup>(10)-(12)</sup>．

アレスト性を向上させるためには，母材靱性の向上と集合組織制御によるセパレーション発生促進が有効である．母材靱性と  $K_{ca}$  値と関係の一例を図 3 に示す<sup>(13)</sup>． $K_{ca} \geq 6000$  N/mm<sup>3/2</sup> とするためには  $vTrs \leq -80^\circ\text{C}$  の高い靱性が必要である．また，低温 CR など TMCP の最適化により，(100)面の面集積度を高め，マイクロクラックによる亀裂先端の応力

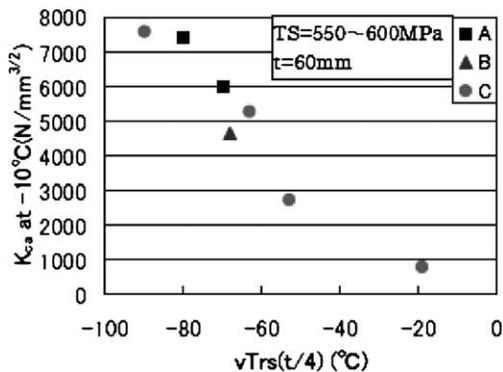


図 3 母材靱性と  $K_{ca}$  の関係<sup>(13)</sup>．

緩和効果，ならびに亀裂の屈曲により，アレスト性を高められることが報告されている<sup>(14)(15)</sup>．加熱温度の狭レンジ制御による初期  $\gamma$  粒径の微細化と合金元素溶体化，CR 温度の低温高精度制御，CR 後の均一強冷却など，最先端の TMCP 技術が駆使され，降伏点 (YP: Yield Point) 390~460 MPa 級のアレスト性に優れた厚肉高強度鋼板が開発されている<sup>(14)(16)-(18)</sup>(表 1)．

## (2) 建築用高張力鋼板

この10年ほどの間に，低 YR (降伏比 (Yield Ratio) = YP/TS)，高溶接性，大入熱溶接性等を特徴とする YP 385 MPa 以上の高張力鋼板が開発されている(表 1)．

建築用鋼板には，大規模地震における建築構造物の倒壊を抑えるため，破断するまでに大きく変形して地震のエネルギーを吸収する機能が求められる．1994年に規格化された SN 鋼 (JIS G 3136) は，その要求に応えるものであり， $YR \leq 80\%$  のほか，降伏点の狭レンジ化，衝撃特性，溶接性に関して炭素当量 ( $C_{eq}$ )，溶接割れ感受性組成 ( $P_{CM}$ ) が規定されている．

その後，1995年の阪神・淡路大震災では，いくつかの建築物において脆性的な破断が確認され<sup>(19)</sup>，柱梁接合部にはより高い靱性が要求されるようになった(「鉄骨柱梁溶接接合部の脆性的破断防止ガイドライン」<sup>(20)</sup>)．柱梁を想定した炭酸ガス多層盛り溶接部に対し， $0^\circ\text{C}$ における衝撃吸収エネルギー ( $vE_0$ )  $\geq 27, 70$  J となる鋼材成分の目安が，それぞれ，次式のように示されている<sup>(21)</sup>．

$$f_{HAZ} = [C + Mn/8 + 6(P + S) + 12N - 4Ti]$$

$$vE_0 \geq 27 \text{ J}; f_{HAZ} \leq 0.63\%$$

$$vE_0 \geq 70 \text{ J}; f_{HAZ} \leq 0.58\%$$

(ここで，C, Mn 等は各元素の mass% である) (1)

建築構造用鋼の製造プロセスとマイクロ組織，強化機構について図 4 に整理して示す<sup>(22)</sup>．鋼材の低 YR 化には，ミクロ

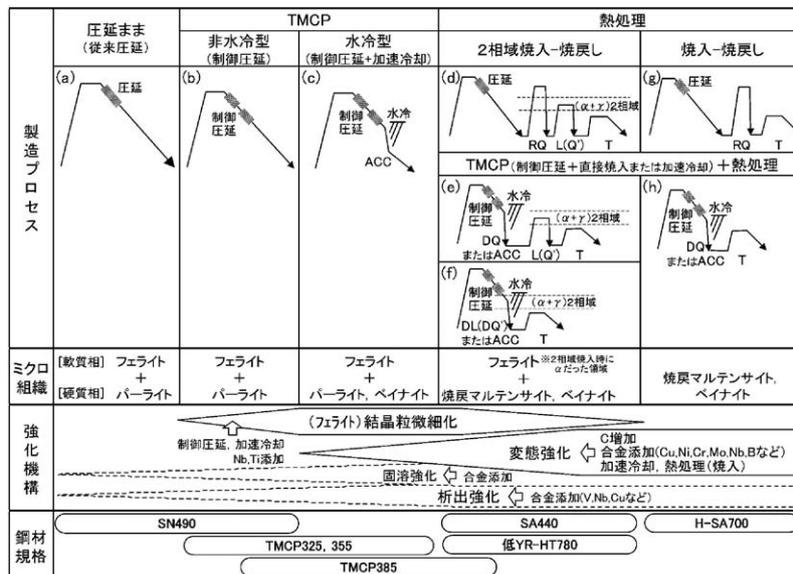


図 4 建築構造用鋼の製造プロセスとマイクロ組織，強化機構<sup>(22)</sup>．

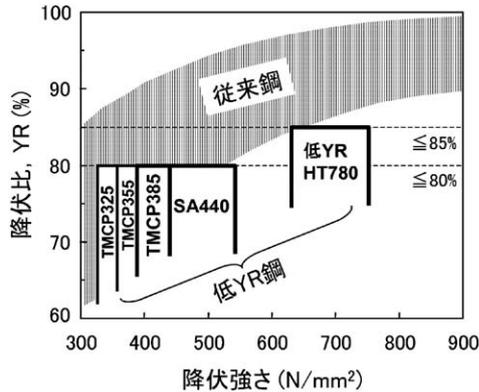


図5 鋼材の降伏点と降伏比の関係<sup>(22)</sup>。

組織を軟質相(例えばフェライト( $\alpha$ ))と硬質相(例えばパーライトやベイナイト)の混合組織とすることが有効である。

図5<sup>(22)</sup>に、鋼材のTSとYRの関係を示すが、概ねTS $\geq$ 600MPaの高強度鋼では、構成組織として $\alpha$ を活用しにくくなるため、AcCままやRQ-TなどでYR $\leq$ 80%を得ることは難しい。そのため、例えば、図4(e)DQ-L(Q)-Tのような複数の熱処理プロセスを経て、高強度低YR鋼を製造している。先に紹介したDQ-オンライン誘導加熱プロセスを活用すれば、オンラインで低YR-HT780鋼を得ることができる<sup>(5)(6)</sup>。なお、図4中のH-SA700は、次に述べる新構造システム設計に適用されるハイテンであり、YR $\leq$ 98%であって、焼戻しマルテンサイトやベイナイトの単一組織である。

2004年からスタートした「革新的構造材料による新構造システム建築物の開発」プロジェクト<sup>(23)(24)</sup>では、主要構造部材は弾性に保ち、ダンパー等の制震デバイスによって地震のエネルギーを吸収して、震度7の地震に耐える「新構造システム設計法」が提案された。H-SA700は、新構造システム設計に対応した鋼材の一例で、YP $\geq$ 700MPaの高強度とYR $\leq$ 98%が規定されており、低YRの基準が大きく緩和されている。さらに高強度のTS1000MPa級鋼も実用化されている<sup>(25)</sup>。

一方、制震ダンパーとしての機能を付与するブレース、間柱としては、低YP鋼(YP100, 225MPa級鋼)が用いられている。低YP鋼は純Feに近い成分組成であり、破断伸びは40~50%、あるいはそれ以上と大きく、溶接性等はTS400MPa級鋼と変わらない。最近では、低サイクル疲労特性の改善によって、制震ダンパーの性能余裕度を大幅に改善し、大地震および度重なる余震によるダンパー性能の劣化を抑え、交換頻度を大幅に低減できるFe-Mn-Si系合金が開発・実用化された<sup>(26)</sup>。熱弾性マルテンサイトによる可逆的な変形により、弾塑性変形による地震エネルギー吸収を長期間持続させることができる。

### (3) 海洋構造物用鋼材

エネルギーの採掘・生産・運搬・貯蔵には種々の性能を有する鋼材が用いられており、社会基盤用鋼材がエネルギーに

関連して果たす役割は、今後、益々、重要になると考えられる。ここでは、一例として、海洋構造物用鋼材について、近年の動向を簡単に述べる。

表1には、 $-10^{\circ}\text{C}$ の低温継手靱性を保証したYP500MPa級鋼の開発が挙げられているが、海洋構造物用鋼材に求められる代表的な特性は、厚肉、高強度、低温靱性である。1980年に北海で発生した掘削構造物施設アレキサンダー・キーランド(Alexander Kielland)の転倒事故で120名を超える犠牲者を出した反省をもとに、特に溶接継手に対する厳格な低温靱性が要求される。

海洋構造物は、掘削構造物と生産構造物に大別される。掘削構造物は場所を変えて試掘を繰り返すため、移動可能な構造であり、浅い海域ではジャッキアップリグが用いられる。掘削設備、居住設備を載せたプラットフォームと、それを昇降させる脚(レグ)、昇降装置から成り、レグ周りなどにはYP690MPa級の極厚高張力鋼が用いられる。

深い海域の生産構造物には、浮遊式のFPSO(Floating Production, Storage and Off-loading)などがあり、主要構造体にはYP315~355MPa級鋼板が使われてきたが、近年の大型化・深海化に伴い、YP420MPa級の厚肉高強度鋼板が用いられるようになった。

海洋構造物用鋼の主な開発課題は、YP420~550MPa級の高強度と、例えば $-40^{\circ}\text{C}$ の低温継手靱性の確保である。多層盛り溶接HAZ組織の粗大化と再熱による脆化組織の生成を抑制するため、①高温でも安定な微細粒子(TiN, Ca(O, S)など)の分散 ②析出物制御などにより有効な粒内 $\alpha$ 核生成サイトを設けること ③低 $C_{eq}$ 設計、特に、C, P, Siを低減した成分設計等の手段が取られる。

掘削構造物レグ周りに用いられるYP690級極厚鋼板は、焼入れ性を付与するためのCr, Mo, BやNiの添加、およびP, Sの低減が重要であり、RQ-Tで製造される。

## 4. 大入熱溶接HAZの組織制御技術

厚肉鋼材の溶接に大入熱溶接を採用することにより、溶接能率が格段に向上し、構造物の製造コスト低減に直接寄与する。しかしながら、入熱の増大によって母材への熱影響は顕著となり、継手靱性が著しく低下してしまう。表1の造船、建築用鋼の特徴として多く現れる「大入熱」は、大入熱溶接を行っても継手靱性を確保できる鋼材である。

図6<sup>(27)</sup>に大入熱溶接HAZの靱性低下を引き起こすミクロ組織的要因について模式的に示す。靱性劣化要因として、①溶接金属に隣接した粗粒域における粒成長が著しく、また、粗粒域の幅が広いこと、②冷却速度が遅く、粗粒域が、硬質なM-A(Martensite-Austenite constituent)を含む上部ベイナイトに変態すること、③粗大な $\gamma$ 粒界に沿って、粗大なフェライトサイドプレートが生成すること、が挙げられる。

これらの対策として、①高温でも安定な微細粒子を分散させて $\gamma$ 粒界をピン止めし、粗粒域の粒成長を抑制するとともに、粗粒域幅を狭める、②粒内に有効な $\alpha$ 核生成サイトを

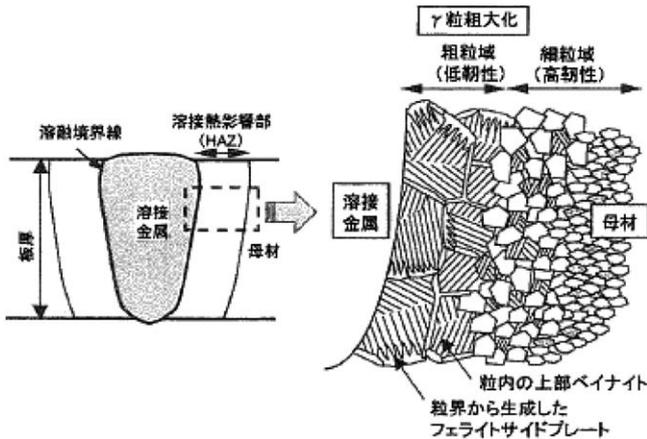


図6 大入熱溶接 HAZ 靱性を低下させるマイクロ組織的要因<sup>(27)</sup>.

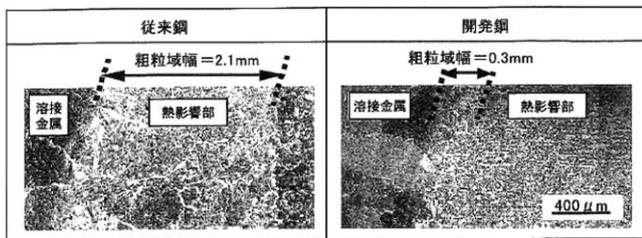


図7 大入熱溶接ボンド付近のマイクロ組織<sup>(27)</sup>.

分散させ、粗大 $\gamma$ 粒を微細粒内 $\alpha$ からなる微細組織に変態させる、③低 $C_{eq}$ 設計とし、M-Aの生成を抑制する、④N低減、Ni添加等による母材靱性の向上、等の手段が取られる。ここでは、①、②について述べる。

① 高温でも安定な微細粒子：TiNが比較的古くから用いられている<sup>(28)</sup>。TiNの活用等により、大入熱溶接 HAZ粗粒域幅を格段に小さくした開発例を図7<sup>(27)</sup>に示す。また、TiNよりも高温で安定して $\gamma$ 粒界のピン止め効果を発揮する粒子として、REM(O, S)<sup>(29)</sup>や、さらに微細なMgあるいはCaの酸硫化物が効果的<sup>(30)(31)</sup>であると報告されている。

② 粒内変態核による組織の微細化： $\alpha$ の有効な核生成サイトになり得る介在物として、TiN、REM(O, S)、BN、Ca(O, S)、 $Ti_2O_3$ などが報告されている。図8<sup>(32)</sup>は、TiNを核に生成した $\alpha$ の例である。

介在物が粒内 $\alpha$ 変態核として機能するメカニズムとしては、介在物/母材 $\gamma$ の熱膨張率差により生ずる歪、格子整合性、また、Mn欠乏層の生成が議論されている。例えば、鋼中のTi酸化物はMnを吸収して、その周囲にMn欠乏層を生成すると報告されている<sup>(33)</sup>。Mn欠乏層の生成により、 $\alpha$ 変態の駆動力が増大し、変態を促進すると考えられる。

## 5. この10年間に起きた社会基盤用鋼材に関わる出来事

2005年からの10年間は、特にエネルギー経済・政策にお

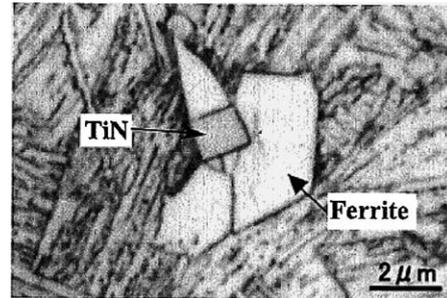


図8 TiNを核に生成したフェライト<sup>(32)</sup>.

いて大きな変化があった激動の10年であった。米国サブプライムローンの信用問題に端を発し、世界同時不況に発展したリーマンショック(2008年9月)、東日本大震災(2011年3月)、シェール革命などは、現在も各方面で様々な影響を及ぼし続けている出来事である。ここでは、この10年を振り返り、社会基盤用鋼材と安心・安全、エネルギー、自然災害、そして自然環境について考えたい。

① ハリケーン「カトリーナ」：2005年8月に米国メキシコ湾岸を直撃。石油関連施設は激甚な被害を受け、一時、メキシコ湾の石油生産の約9割が停止に追い込まれた。原油供給に対する危機感が高まり、災害前に1バレル当たり約60ドルだった原油価格は、約70ドルに高騰した。

② メキシコ湾原油流出事故：2010年4月、メキシコ湾沖合の「Deepwater Horizon」において、逆流天然ガスに引火・爆発炎上する事故が発生。2日間炎上後、水没し、12名が行方不明となった。海底近くで掘削パイプが折損したため、原油流出の食い止め作業は困難を極め、封止の目途が立つまでの約3か月間に流出した原油は、約490万バレル(約78万kl)に達した<sup>(34)</sup>。1989年にアラスカ沖で発生した、タンカー「Exxon Valdez(エクソンバルディーズ)」号の座礁事故(原油流出量約24万バレル(約4万kl))、1997年に島根県隠岐沖の日本海で発生した重油タンカー「Nakhodka(ナホトカ)」号の重油流出事故(重油流出量約6千kl)と比べても、その規模の大きさが伺える。リーマンショック後、原油価格は上昇し、投資意欲も旺盛であったが、シェール革命による米国での原油・天然ガス増産などの影響もあり、2014年以降、原油価格が大きく下落、深海海底油田開発を取り巻く環境も変化している。

③ 東日本大震災(東北地方太平洋沖地震)：2011年3月11日午後2時46分、三陸沖を震源とするマグニチュード9.0の巨大地震が発生。巨大津波が東北・関東の太平洋沿岸を襲った。巨大津波に襲われた福島第一原発は外部電源、非常用電源等を喪失、INES(国際原子力・放射線事象評価尺度)の評価レベル7(チェルノブイリ原発事故と同等)の原子力事故となった。クリーンエネルギー源としての原子力発電の風向きは、この日を境に大きく変化した。クリーンで発電コストが低いというメリットの一方で、放射性廃棄物の再処理・最終処分の問題、事故発生時のリスク等を抱え、適正な原発依存度に向けた検討が進められている<sup>(35)</sup>。



# 軽金属プロセス全般に関わる 3Dプリンターの変遷と展望

岡 根 利 光\*

## 1. 緒 言

積層造形技術は、CADデータを元に一層ずつ繰り返し積み上げて造形する手法で、3Dプリンターとも呼ばれている。従来の加工プロセスの制約にとらわれず、複雑な3次元形状を一体で作成可能なプロセスである。

ここ10年では低価格の3Dプリンターも発売され普及が進み、クリス・アンダーソンが著書「Makers」で示したパーソナルなものづくりへと展開されることが期待される一方、3Dプリンターによるものづくりの変革を目指す産業用途の積層造形装置も進化が著しい。従来の試作、形状確認、機能評価といった用途から、金型としての活用や工業部材の製造など、生産技術への展開が図られている。

2012年のオバマ大統領の演説とともに Additive Manufacturing による米国の競争力を強化する組織である America Makes が設立され研究開発が加速するとともに、欧州、そして日本でも「三次元造形技術を核としたものづくり革命プログラム」、「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)」による開発が進められている。

なお、名称について、積層造形、Rapid Prototyping (RP)、Additive Manufacturing (AM) など様々に呼ばれているが本稿では3Dプリンターとして統一したい。

## 2. 3Dプリンターの種類

積層造形技術による3Dプリンターは、かつてはラピッドプロトタイプング(Rapid Prototyping, RP)とも呼ばれ、1980年に小玉博士が最初の特許を出願して1987年頃からアメリカの企業による実用化が開始された。図1は様々な3D

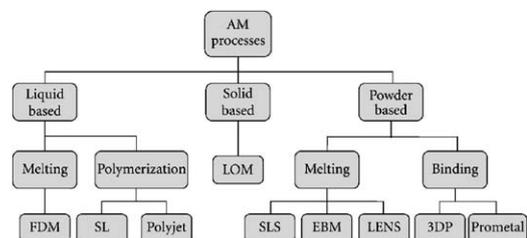


図1 3Dプリンターの種類。

プリンターのプロセスを材料別、プロセス別に分類した図である<sup>(1)</sup>。

3Dプリンター技術の嚆矢となった光造形技術から始まり、シート積層法(LOM)、溶融堆積法(FDM)などがこれまでのRP用途における代表的な技術であった。これらの技術では、近年基本特許の保護期間終了に伴い、低価格な装置の普及が進んでいる。

## 3. RPからAMへ

上述の様に、これまでは迅速試作技術として光造形法を中心に、樹脂素材を造形し、形状確認や設計上の機能評価に用いられてきた。しかしながら、光造形では形状精度や表面粗さでは優れるものの、光硬化性樹脂を使用するという制限から、射出成形樹脂やエンジニアリングプラスチックに比べて強度が低く、実用部材としては用途が制限されていた。

近年は粉末を原料に加熱して溶融凝固させ、金属や樹脂の3D形状の最終製品を得る方法が著しく進化している。原料の粉末を50 μmから100 μm程度の厚みに敷き、その上から最終形状の部分だけレーザーや電子ビームを照射して粉末を溶融凝固させ、図2に示すような複雑形状の造形物を得る

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 製造技術研究部門；研究員(〒305-8564 つくば市並木1-2-1)  
Progress and outlook of 3D Printers Related to Light Metal Processing; Toshimitsu Okane(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba)  
Keywords: additive manufacturing, 3D-printing, powder bed fusion, directed energy deposition, casting, automotive, aircraft  
2016年10月24日受理[doi:10.2320/materia.56.244]



図2 EBWプロセスで造形したチタン合金人工骨部材。

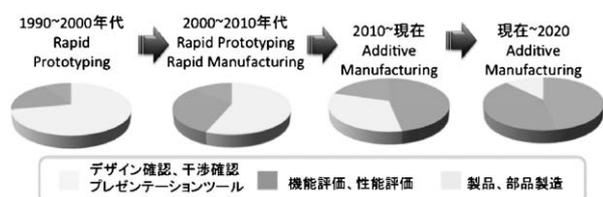


図3 試作から製造へシフトする活用域。

ことができる。この方法は、粉末床溶融結合(Powder Bed Fusion, PBF), 加熱源の種類により SLM(Selective laser melting)や EBW(Electron beam melting)等と呼ばれている。

従来は成形品の密度も低く、素材として十分な強度が得られなかったものの、近年はファイバーレーザーの活用等により、100%近い密度が達成されるようになってきている。それとともに鋳造品や射出成形品、一部では鍛造品、圧延材からの機械加工品などと比べても遜色ない材料特性(機械的性質、疲労特性など)が得られている。

このことは、金属や樹脂の3Dプリンター造形品が、そのまま実用部材に使えるようになることを示す。積層造形技術の近年の大きなジャンプであり、現在注目されている一つの要因である。それに伴い呼称もこれまでのRPからAM(Additive Manufacturing, 付加製造)へと変化している。

図3は、定性的であるが、3Dプリンター装置メーカーが考える用途の変遷を示す。これまでのRP成形品では、デザイン確認、干渉確認等のモデリング用途から始まり、例えば冷却水路の設計において有効性を確認する等の機能評価・性能評価、これらの用途が主であった。しかしながら、CADビューアー、AR(仮想現実)技術の進化によるモデリングの補完、構造解析・流動解析CAE等の進化による試作前段でのスクリーニングや試作レスの試みも進んでおり、3Dプリンターの従前の用途は将来減少することも懸念される。

自ずと3Dプリンターには新たな用途展開が求められている。一つの方向性として、生産技術としての活用、即ち製品や部品製造への用途展開が期待される。

#### 4. 金属造形3Dプリンターの活用と課題

##### (1) 粉末床溶融法(PBF)の特徴

光造形の実用化に続き、3Dプリンターによる金属部材製造の試みも始められ、1987年テキサス大学オースティン校

の Prof. Beaman らによって報告されている<sup>(2)</sup>。続いて1989年にドイツ EOS 社が設立され、金属粉末を直接レーザーにより溶融焼結(Selective laser sintering, SLS)・凝固(Selective laser melting, SLM)させる造形技術が開発された<sup>(3)</sup>。1997年にはスウェーデン ARCAM 社が設立され、電子ビームを熱源とする造形(EBW)が始められている。

上述の様に近年では高出力ファイバーレーザーの普及、金属粉末の品質向上や制御技術の発達により、密度がほぼ100%の造形が可能になっている。加えて急速加熱・急速冷却のプロセスであることから結晶粒微細化の効果もあり、鋳造品、一部では鍛造品を超える機械的性質が得られている<sup>(4)</sup>。

レーザー、電子ビームそれぞれの熱源の特徴から造形方法、造形物にもそれぞれ特徴がある。電子ビームは、大出力・高速スキャン可能・真空中造形といった特徴から、造形面全体を700℃~800℃程度まで予熱した中で造形が可能であり、低い残留応力が特長である。造形速度、表面精度、造形品質、適応材料の広さ等その他の点については装置メーカーのポリシーに負うところも大きいですが、一般的に電子ビーム造形は、造形速度及び造形品質に優れている。

適用材料としては、電子ビーム、レーザーといった加熱源の特長から高融点金属の溶融に向き、鋳造の難しい材料でかつ高付加価値という点から軽量構造部材としてのTi合金、耐熱部材としてのNi基合金、生体適合材料としてのCo-Cr合金による造形の実用化が先行して進められている。装置の普及が進んだ近年では、自動車やその他の用途拡大を目指してAl合金、Cu合金の造形事例も報告されている。

図4はTi合金におけるレーザー、電子ビームの表面状態を比較した物である。図4からもわかるように、造形物の表面性状は、素材の金属粉末の粒径及び積層ピッチに依存しており、表面性状の向上は課題である。特に、例えば金型の内部冷却構造など、後加工が不可能な内面に対しても、より平滑な表面性状が要求される場合がある。マシニングセンタと融合して、積層造形中に加工を加えて内面を平滑化する技術が実用化されている(図5)。

##### (2) 指向性エネルギー堆積法(Directed energy deposition, DED)の特徴

レーザーやアークを熱源として、金属粉末やワイヤー等の材料を供給しながら、選択的に溶融凝固させて堆積を繰り返して造形する方法が指向性エネルギー堆積(DED)法である。代表的な例としてはレーザークラディング、Laser

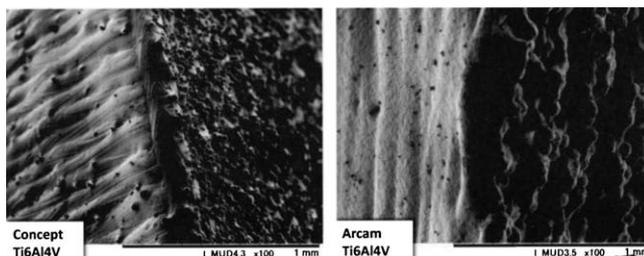


図4 SLMとEBWの表面状態の比較。

metal forming, LENS プロセスとして行われてきた。PBF に比べて表面粗さに劣るが、近年では粉末供給とレーザー、シールドガスを同軸化したノズル開発が Fraunhofer ILT 研究所によりなされ(Laser metal deposition, LMD) (図6)<sup>(5)</sup>、加工機と組み合わせた装置が実用化されている。

加工と交互に造形することにより造形物内面の表面性状を平滑・高精度にできるほか、多種類の粉末を供給できるノズルを用いることにより局所的に材質を変化させる多層化の実現が容易、配合を変化させながら造形することによる傾斜構造化が容易、熱流の制御により造形が高速であるという特徴がある。

また近年、アークを熱源、溶接ワイヤーを材料とし、MIG 溶接トーチを制御ステージと組み合わせて肉盛溶接を制御しながら堆積する造形方法も開発されている<sup>(6)</sup>。表面性状は上記と同様に PBF に比べて劣るが、アークの熱源が安価な点、様々な合金種の溶接ワイヤーが安価に供給されている点、大型化が容易な点、造形が高速な点に特徴がある。

### (3) 金属造形 3D プリンターの課題と展望

この10年間の技術開発によりこれまで述べてきたような様々な技術が開発されて一部では実用化が進んでいる。今後も積層法については新たな原理での造形技術の開発と改良が進むとともに、活用先として様々な部材が開発され、更なる実用化が進んでゆくと期待される。金属造形 3D プリンターの活用方法として大きく以下の2点が挙げられる。

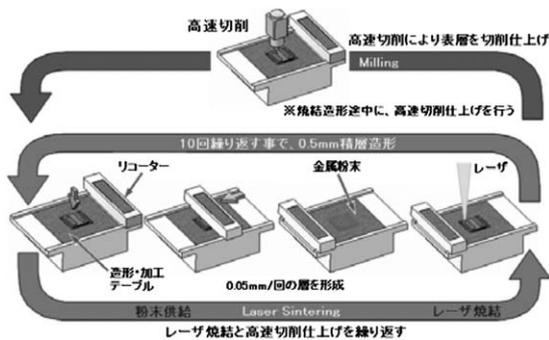


図5 PBFとNC切削加工複合化。

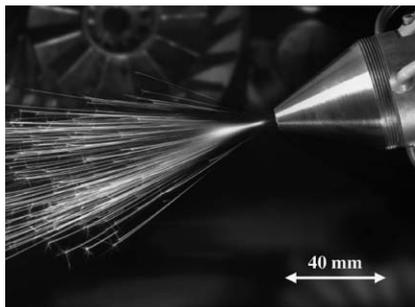


図6 LMD プロセスのための同軸ノズル。

### (a) 工法置換による高性能化

従来鋳造品や鍛造、機械加工により製作していた部材に対して金属造形 3D プリンターによる工法置換や形状付与により、例えば軽量化、高機能化、短納期、オーダーメイド、コストダウンを目指すものである。例として、航空機エンジンのブレード、ロケットのノズル、歯のクラウン、少量生産自動車の部材等が挙げられる(図7)。

ここで求められるのは従前の装置における製造制約の縮小(高速化・大型化・高精度化・サポートフリー・材料選択の拡大・装置コスト・ランニングコストの低廉化)や信頼性の向上(緻密化・高品質化・材料の品質向上・安定化)である。特に信頼性の向上にあたっては、従前の部材と同等の機械的特性・信頼性が求められる場合も多く、欠陥発生に対して造形姿勢や形状依存性の影響の大きい本プロセスにおけるCAEを駆使した設計ツールの確立が望まれる。同時に、CT等の欠陥評価技術の高度化と連携も不可欠である。

そのためにも、粉体溶融のモニタリング及びその予測と制御技術、抜熱(凝固)の高速化と制御技術、熱応力の予測と制御技術等の研究開発が望まれる。

### (b) 新たな形状及び材料特性の創出による新機能部材の開発

新たな形状に起因する機能付与や、高速凝固や凝固の異方性といった特徴を生かした新たな材料特性によりこれまでに無い機能部材創製を目指すものである。例として、ラティス構造による断熱特性を生かしたロケット姿勢制御用噴射ノズル、患者の負担を減らせる脊椎インプラント等を試作した例(図8)が挙げられる。これまでの報告では、凝固組織は高速凝固に伴う微細な溶接組織となっており、より高速の領域である Absolute stability<sup>(7)</sup>には至っていないようである。即



図7 工法置換による金属 3D プリンターの活用例。(国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構・株式会社由紀精密・株式会社コイワイ提供)



図8 チタン製脊椎インプラント。(秋田県立脳血管研究センター脊椎椎外科診療部 部長菅原卓先生提供)

ち今のところ凝固速度としては拡散が支配する領域であり、これまでの基本的な理論が適用できる範囲である<sup>(7)</sup>。その上で展伸材、鋳造材の枠組みを超えた金属3Dプリンターに適した新たな材料開発とその組織制御による新たな機能発現と理論構築が期待される。

上記の研究開発に加えて少量で高品質の粉末を製造できる合金開発環境を整えるとともに、場所毎に合金組成を変化させる複層化・傾斜組成・構造化技術、高温勾配・高速凝固下における凝固組織予測と制御に関する研究開発が望まれる。

## 5. 鋳造技術における3Dプリンターの活用

### (1) 模型と鋳型の製作

大量生産を目指した軽金属プロセスとして鋳造での3Dプリンター活用にも触れておきたい。鋳造とは、金属を溶解し、鋳型に注湯・凝固させることによって、目的の形状に成形する加工方法である。軽金属においては自動車エンジン、航空機部材等、輸送機器を中心に用いられている。鋳造のプロセスでは、製品と同形状の模型、模型から鋳型、鋳型から鋳造品へと、型を利用して型を作り、複数回の転写工程を経て鋳造品を製作する。3Dプリンターが目指す、3Dデータからの直接・迅速造形、複雑形状の一体成形などの特徴は、いずれの段階の型の製作においても有効である。そのため、鋳造と3Dプリンター技術の親和性は高く、その黎明期から活用されてきた。

### (2) 精密鋳造

精密鋳造はチタン合金など高融点金属の鋳造に適した技術であり、Ni基合金の一方向凝固・単結晶材は耐熱性に優れ、航空機エンジンのブレードに用いられている。通常は金型もしくはゴム型を用いてワックス型を取る。さらにワックス型から鋳型、鋳型から鋳造品を製作する。精密鋳造のワックス型もしくはその代替品を3Dプリンターで製作することが行われており、マテリアルジェット法によるワックス材の直接造形、**図9**に示すような光造形法を用いたワックス型代替品の製作が行われている。金型を用いないことから、アンダーカットのある形状の成形、金型コスト低減、リードタイム低減が可能である。

### (3) インクジェット砂型積層造形

砂を積層し、その上にバインダを選択的にインクジェットして積層造形するバインダジェット法(BJ)による3Dプリンター鋳造型技術が実用化されている(**図10**)<sup>(8)</sup>。

通常の砂型鋳造の鋳型では、多数の模型から転写して組み合わせる鋳型とするのに対し、3Dプリンターによる鋳型の造形では一体化して造形できることから、迅速生産、より複雑な形状の実現、鋳型精度の向上による薄肉軽量化の実現に効果がある。

本造形技術のもう一つの特徴は、熱プロセスではなく、ビーム走査が不要なことから装置の大型化が可能で、他の積層造形技術に比べて100倍もしくはそれ以上の高速化が可能である。

将来的な展望として、現在の主な課題は更なる高速化である。3Dプリンターの複雑形状を生かした鋳造品を月産数千～数万個、大量生産する計画が示されている。**図11**の例では大型の装置内に約650個のターボチャージャー用鋳型が含まれている。高速化により造形～鋳造が1日で完了するサイクルタイムにより上記目標は実現可能であり、それを目指し

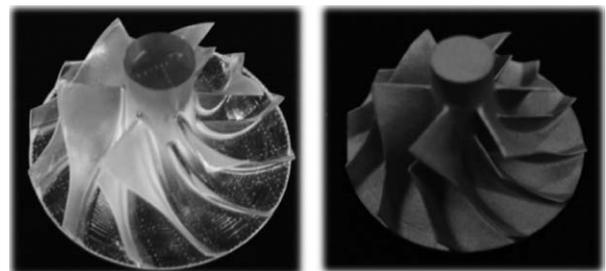


図9 光造形による模型と精密鋳造品。

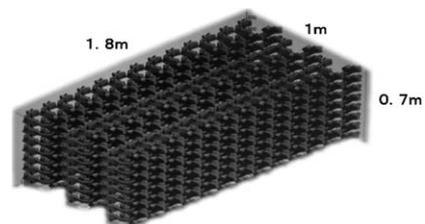


図11 積層造形砂型の量産対応。

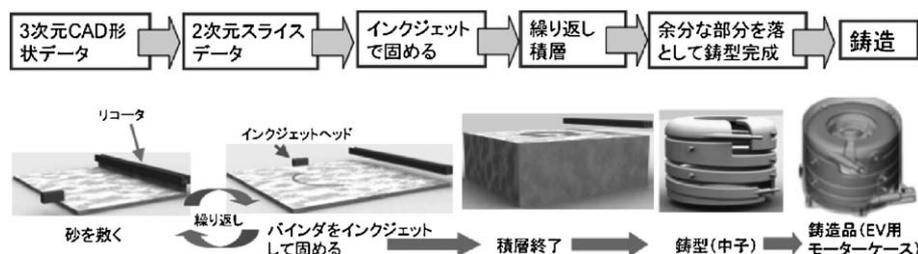


図10 バインダジェット法による砂型積層造形。

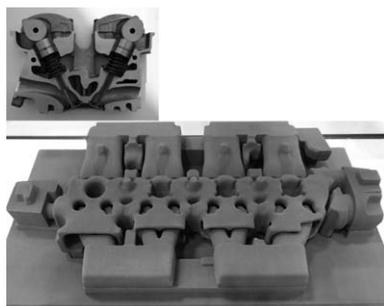


図12 シリンダヘッドとシリンダヘッド鋳型.

て現在開発が進められている.

自動車では、燃費及び走行性能の向上を目的に、車体の軽量化、エンジン自身の効率向上、パワーステアリング電動化、ダウンサイジングターボ、HEV/PHEV/EV/FCV化等が進められており、いずれも鋳造品が中核部材として用いられている.

図12は、乗用車用エンジンのシリンダヘッドの鋳型を試作した例である。特に、冷却水の流路を形成するウォータージャケット中子では、燃焼室を取り囲むような配置と鋳造品の薄肉化により、効率の向上、軽量化、コンパクト化が図られる。今後、装置の高速化により月産数千台への適用が実現し、一般量産車への適用も期待される。

## 6. 結 言

3Dプリンターによる工法置換、新たな形状及び材料特性の創出による新機能部材の開発により、従来のプロセスにとられない形状への設計革新、さらには材料転換、プロセス転換が期待される。各国で現在進められている各プロジェクトの成果も現れてくるであろう。少量生産から大量生産ま

で、その活用範囲は広大であり、今後の益々の発展を期待したい。

本稿では、株式会社コイワイならびにシーメット株式会社より貴重な造形品の写真を提供いただいた。ここに深謝の意を表する。

## 文 献

- (1) K. V. Wong and A. Hernandez: A Review of Additive Manufacturing, ISRN Mechanical Engineering, (2012), 10.
- (2) C. R. Deckard, J. J. Beaman: Recent Advances in Selective Laser Sintering, Proc. 14\*Conf. on Prod. Res. and Technology, (1987), 447-451.
- (3) U. Behrendt and M. Shellbear: The EOS rapid prototyping concept, Computers in Industry, 28(1995), 57-61.
- (4) 漆崎幸憲, 上出義和: 金属光造形複合加工法による機能射出成形金型製作 SOKEIZAI, 53(2012), 9, 48.
- (5) I. Kelbassa, P. Albus, J. Dietrich and J. Wilkes: MANUFACTURE AND REPAIR OF AERO ENGINE COMPONENTS USING LASER TECHNOLOGY, Proceedings of the 3 Pacific International Conference on Application of Lasers and Optics, (2008).
- (6) 村田秀和: アーク溶接金属 3D プリントによる造形事例, 公益財団法人溶接接合工学振興会 第27回セミナー資料.
- (7) W. Kurz: Solidification Microstructure-Processing Maps: Theory and Application, ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 3(2001), 7, 443.
- (8) 岡根利光ら: 砂型積層造形装置の開発, 日本鋳造工学会第166回全国講演大会講演概要集, (2015).



岡根利光

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1990年3月 東京大学大学院工学系研究科修士課程 修了  
 1990年4月 株式会社ニコン入社  
 1993年4月 東京大学工学部金属工学科 助手  
 2000年4月 博士(工学)取得 論文博士・東京大学  
 2002年4月 現職  
 専門分野: 凝固組織形成, 鋳造技術  
 ◎凝固組織形成およびその予測に関する研究に従事.  
 3Dプリンターの鋳造への適用を中心に活動.  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



# 透過電子顕微鏡法の最新技術動向と 将来展望(電子分光)

武藤俊介\*

## 1. はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)に付随する各種の分光技術は、収差補正技術によって原子サイズにまで絞った電子プローブを試料上で走査するデジタル技術(走査 TEM(STEM))の進展とともに、さらに原子レベル分解能での材料物性可視化ツールへと変貌しつつある。

本稿では上記のような現状を踏まえ、高エネルギー電子を利用した S/TEM-電子エネルギー損失分光法(EELS)によるナノ領域化学結合状態解析の基礎とともに、中でも最近進展著しい磁気角運動量測定に焦点を絞って現状と未来展望を概観する。

## 2. TEM-EELS 分析の現状

### (1) X線吸収分光法との比較

EELSによる分光を考察するに当たり、まず同じ固体内電子遷移を取り扱う X線吸収分光法(XAFS)と比較しよう。次式で表される XAFS 吸収断面積<sup>(1)</sup>：

$$\sigma_{\text{XAFS}} = 2\pi\hbar\omega \sum_{i,f} |\psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (1)$$

に対し、EELSでは小角散乱近似( $q \ll 1$  または双極子近似： $q \cdot \mathbf{r} \ll 1$ )の範囲内で、非弾性散乱微分断面積<sup>(2)</sup>：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} &= \frac{4(1-\beta^2)}{a_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} |\psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \\ &= \frac{4(1-\beta^2)}{a_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{q}, E) \end{aligned} \quad (2)$$

によってスペクトルプロファイルが表される。ここでは詳細には触れないが、二つの式の電子遷移確率を表す行列要素は同じ形をしていることに注目していただきたい。これは双極子遷移選択則を表し、始状態と終状態の波動関数の軌道角運

動量が±1だけ異なる遷移のみが許される。デルタ関数部分は特定のエネルギー準位のときのみ値を持つので、XAFS または EELS の内殻準位励起スペクトルは、選択則を満たす非占有軌道(伝導帯)状態密度(部分状態密度：PDOS)にほぼ対応し、励起元素の周囲の化学環境を敏感に反映した微細構造を示す。また XAFS における入射 X 線の偏光ベクトル  $\boldsymbol{\varepsilon}$  は EELS における運動量移送ベクトル  $\mathbf{q}$  (回折面上における透過波(逆格子点原点または入射波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ )から検出器位置(非弾性散乱電子の波数ベクトル  $\mathbf{k}_f$ )へと張られるベクトル<sup>(2)</sup>)と等価である。この対応関係から、XAFS における偏光を利用した各種電子状態測定(電子状態の異方性や後で述べる磁気角運動量測定)を S/TEM-EELS を利用してサブナノメートル領域で行うための実験配置を設定できる<sup>(3)</sup>。

### (2) STEM による原子コラム毎分析と動力的電子回折効果

本特集の次章で詳細に取り上げられると思われるが、収差補正技術の開発によって電子プローブサイズが 0.1 nm 以下にまで絞ることが可能になったため、原子コラム毎分析が可能となった。ただし原子コラム像を取得できる低次晶帯軸入射条件では動力学散乱に伴う電子波の広がり(デチャネリング)のために、ある程度以上(構成元素によるがおおよそ 20 nm 以上)の厚い試料から得られたスペクトルマップは、必ずしも各原子コラムの情報の直接投影となっていない<sup>(4)</sup>。EELS ではさらに損失エネルギーの大きさと検出器の張る取り込み立体角に依存する電子状態の「非局在効果」<sup>(5)</sup>によって原子レベル元素マップの解釈には注意が必要である。

電子波動関数がブロッホ波として試料中を伝播する様子は、回折条件(電子入射方向)によって目まぐるしく変化する。このような電子チャネリング現象を積極利用する定量分析法は Atom Location by Channelling-Enhanced Microanalysis (ALCHEMI) 法<sup>(6)</sup>と呼ばれ、その後装置の自動化に伴っ

\* 名古屋大学未来材料・システム研究所 高度計測技術実践センター；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)  
Current Technology Trends of Transmission Electron Microscopy and Their Future Perspective (Electron Spectroscopy); Shunsuke Muto(Advanced Measurement Technology Center, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)  
Keywords: scanning/transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, spectral imaging, multivariate analysis, dynamical electron inelastic scattering, chemical state analysis, electron magnetic circular dichroism, electron channeling  
2016年3月24日受理[doi:10.2320/materia.56.249]

てさらに洗練化された High Angular Resolution Electron Channeled X-ray Spectroscopy (HARECX)法へと発展し<sup>(7)</sup>, エネルギー分散 X 線分析 (EDX) と組み合わせた置換型格子欠陥の原子サイト占有率の正確な導出に威力を発揮した<sup>(7)-(9)</sup>. この手法はさらに EELS 利用によるサイト選択的電子状態分析に拡張されている<sup>(10)-(12)</sup>. 原子コラム毎の元素/状態マッピング法に比べ, 収差補正機を必要とせず, 比較的厚い試料での定量分析に適している点で, 目的に応じてそれぞれ相補的に使い分けたい.

### 3. 混合動的構造因子とナノ領域磁性の測定

#### (1) 電子磁気円二色性による磁気角運動量測定の発展経緯

円偏光 X 線によって内殻電子遷移の磁気量子数に対する選択則が生じることを利用した磁気角運動量(軌道角運動量とスピン角運動量)測定は, 右回りと左回りの二つの円偏光による XAFS スペクトルの差をとることから X 線磁気円二色性 (XMCD) と呼ばれている<sup>(13)</sup>. 2.(1)節で述べたように, TEM-EELS では等価な測定を二つの運動量移送ベクトルをもつ非弾性散乱電子を位相干渉させることによって実現できる<sup>(14)(15)</sup> (これを電子磁気円二色性または電子磁気カイラル二色性 (EMCD) と呼ぶ). 収差補正 STEM プローブを利用した測定によって結晶粒界, 析出物界面などのサブナノ領域での磁性測定が期待される.

フォトンの左右旋回円偏光ベクトル演算子は, 大きさが等しく互いに  $\pi/2$  位相のずれた二つの直交する偏光ベクトルを基底とする一次結合  $\epsilon_x \pm i\epsilon_y$  で表現される. これと等価な状況を作り出すために, 図 1 に示すように結晶試料を入射電子に対して二波励起条件(一つのブラッグ反射が強く励起される条件)に設定し, 透過波とブラッグ反射スポットを直径とする円 (Thales 円) の上に EELS 検出器の入射絞りを置く. 運動学的近似では透過波に対してブラッグ回折波は位相が  $\pi/2$  ずれており, 各反射から Thales 円上の検出器へ向かう運動量移送ベクトルは直交するので,  $\mathbf{q}_x \pm i\mathbf{q}_y$  (複号は図 1 の  $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_1', \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_2'$  に対応する) という運動量移送ベクトルの

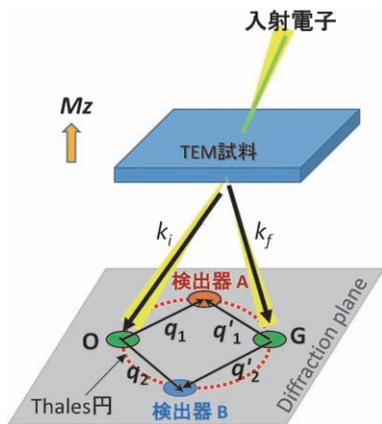


図 1 EMCD 測定のための実験配置模式図.  $M_z$  は試料の磁化方向を示す. 二つの検出器位置 A, B から得られたスペクトルの差を取る.

一次結合が実現し, まさしく XMCD と等価な状況となる<sup>(14)(15)</sup>. このように複数の  $\mathbf{q}$  がある場合, 式(2)の動的構造因子  $S(\mathbf{q}, E)$  は混合動的構造因子 (MDFF)  $S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)$  と呼ばれる<sup>(16)</sup>.  $\mathbf{q}$  が小さいときに双極子近似<sup>(16)</sup> が成り立つことを利用すると, 図 1 の配置での MDFF は次式のように簡略化される<sup>(17)</sup>:

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \propto \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}' N(E) + i(\mathbf{q} \times \mathbf{q}')_z M_z(E) \quad (3)$$

ここで  $E$  は損失エネルギー,  $N(E)$  および  $M_z(E)$  はそれぞれ非磁性スペクトル(たとえば遷移金属の  $L_{2,3}$  ホワイトライン)および EMCD 信号である. ただし測定試料は TEM 内の対物レンズ磁場(光軸方向,  $z$  軸にとる)によって磁化飽和していると仮定している. 式(3)右辺第二項から図 1 のような実験配置が EMCD 信号を最大化することがわかるが, 式(2)においてスペクトル強度自体は  $q^{-4}$  に比例し, 検出器位置が逆格子点(ブラッグ反射位置)から離れるにしたがい急速に減衰する. このような実験配置を今では Intrinsic または Classical EMCD 測定法と呼ぶ.

図 2 に具体的なスペクトル例を示す. 二つの検出器位置から取得した鉄の  $L_{2,3}$  端吸収スペクトル(2p 内殻準位から 3d 非占有状態への遷移)には,  $L_3$  および  $L_2$  ピークの相対強度変化が生じている. この二つのスペクトルの差  $\Delta\sigma$  が EMCD 信号である<sup>(15)</sup>. この二色性スペクトル  $\Delta\sigma = \mu^+ - \mu^-$  に次のような総和則を適用して, 軌道角運動量とスピン角運動量を定量的に求めることができる<sup>(18)</sup>:

$$\int_{L_3} \Delta\sigma dE - 2 \int_{L_2} \Delta\sigma dE = K \left( \frac{2}{3} m_S + \frac{7}{3} \langle T_z \rangle \right) \quad (4)$$

$$\int_{L_3+L_2} \Delta\sigma dE = K \frac{1}{2} m_L \quad (5)$$

ここで  $m_L, m_S, \langle T_z \rangle$  はそれぞれ軌道角運動量, スピン角運動量および磁気双極子モーメントの期待値の磁化軸方向の成分を表し, 係数  $K$  は動学的電子回折を通じて試料厚さに依存する項である. 立方対称性を持つ結晶では  $\langle T_z \rangle$  は消失し, 式(4)と式(5)の比をとって複雑な動力学項を相殺した軌道角運動量とスピン角運動量の比  $m_L/m_S$  を実験スペクトルから定量的に求めることが通例である.

EMCD 測定の初めての原理検証実験以来<sup>(15)</sup> 10年が経過す

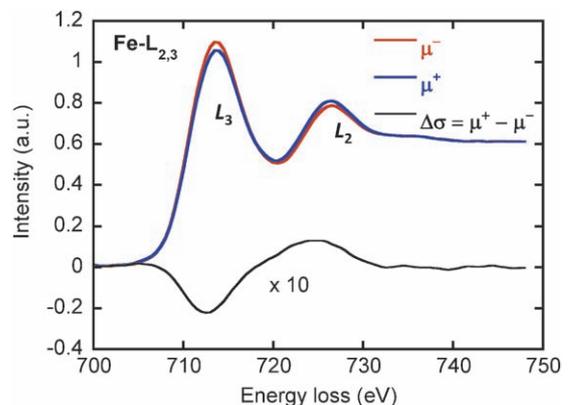


図 2 図 1 の二つの検出器位置で得られた BCC 鉄の実験スペクトル ( $\mu^+, \mu^-$ ), およびその差をとって得られた EMCD 信号  $\Delta\sigma$ <sup>(20)</sup>.

るが、その歴史はノイズに埋もれた小さい信号強度を検出するための戦いと言っても過言ではない。上記の EMCD 測定原理は運動学的近似に基づいたコヒーレントな電子位相干渉に拠っている。したがって実際の試料では動力学的電子回折効果によって EMCD 信号強度およびその回折面上の分布は複雑に変化する<sup>(17)</sup>。図 3 (a)に異なる試料厚さの BCC 鉄の 200 反射二波励起条件における EMCD 信号の回折面上の分布を示す<sup>(19)</sup>。また図 3 (b)には  $L_3$  吸収端位置でのピーク強度に対する EMCD 信号強度割合を試料厚さの関数として示す<sup>(20)</sup>。電子位相は動力学散乱(多重散乱)の影響を受けるため、磁気信号強度は試料厚さに対して振動的振る舞いを示す。実際に Classical EMCD 法で定量的な測定をするためには使用するブラッグ反射の消衰距離の半分以下の試料厚さが望ましい。

このような厳しい制限の下でナノメートル領域の定量測定のための理論・実験両面における様々な努力が続けられ、磁性多層膜<sup>(21)</sup>および磁性微粒子の測定<sup>(22)</sup>、エネルギーフィルター電子回折データからの信号抽出<sup>(19)(23)</sup>、高い加速電圧の利用による動力学回折効果の抑制(図 3 (b)参照)<sup>(24)</sup>などの結果が報告された。しかし XMCD 測定に比べ未だ一般に普及した技術といえるほどには定着していない。

## (2) EMCD 測定の新たな展開

最近の洗練された統計的情報抽出法の進展<sup>(19)</sup>により、

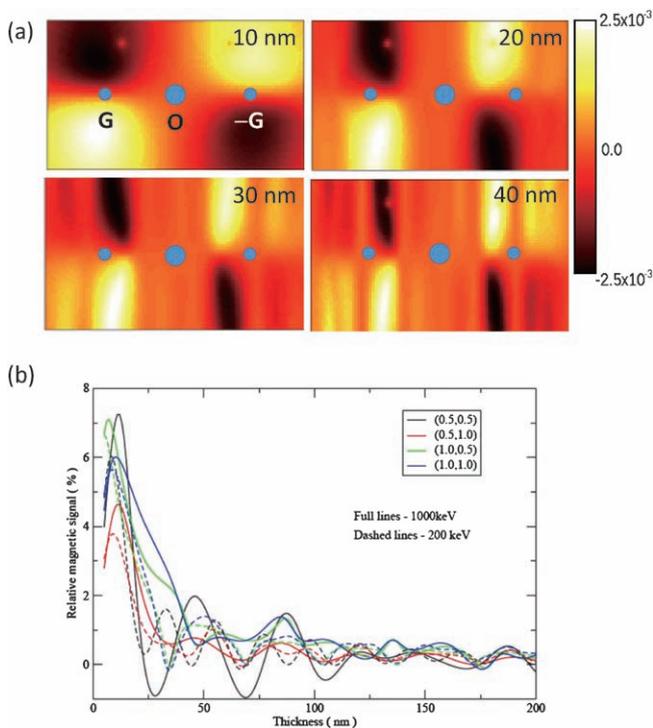


図 3 (a) BCC 鉄,  $G = 200$  の二波励起条件での回折面上の EMCD 信号強度の試料厚さ依存性。試料厚さは各図の右上隅に表示。 (b) 加速電圧 100 keV および 200 keV に対して理論計算された EMCD 信号強度の試料厚さに対する変化のプロット<sup>(20)</sup>。各ラインは逆空間上の異なる位置に置かれた検出器に対応する。ただし (1, 0) は逆空間上の (G, 0) 位置を表す。

EMCD 測定は新たな展開を迎えつつある。式 (3) に従って分布している回折面(逆空間)の任意の場所でのスペクトルは、式 (3) を非磁性信号強度(一般にはスペクトルの高エネルギー側バックグラウンド強度)で規格化することによって

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \propto N(E) \pm f(\mathbf{q}, \mathbf{q}') M_z(E) \quad (6)$$

と単純化される。ただし  $f$  は回折面座標に依存する一価関数である。そこで Classical 法で回折条件および検出器位置を厳密に制御した一対のスペクトルから EMCD 信号を取り出す代わりに、回折面上の任意の位置で取得した多数のスペクトルの差スペクトルを積算して磁気信号の S/N 比を上げることが発案された<sup>(20)</sup>。

さらに EMCD の利点を最大化するためには高い空間分解能での磁気角運動量の定量的空間マッピングを実現させることが重要である。我々のグループでは磁気トンネル接合(MTJ)を模擬した MgO(100) 基板上 BCC 鉄エピタキシャル蒸着膜の断面試料のナノビーム STEM-EMCD 法による磁気角運動量空間マッピングを試みた<sup>(25)</sup>。図 4 にその測定配置の模式図を示す。詳細は刊行論文に譲るが<sup>(26)</sup>、1 nm 径の電子プローブを 2 nm 間隔で試料上を走査し、Robust Principal Component Analysis (RPCA)<sup>(27)</sup> と呼ばれる統計解析法によって二つの検出器位置で得た Fe- $L_{2,3}$  ホワイートラインデータのノイズ除去および信号抽出を行った。最終的に総和則式(4), (5)を適用して求めた  $m_L/m_S$  値の空間分布を図 5 に示す。ここで重要なのは Fe/MgO 界面付近で  $m_L/m_S$  値が有意に上昇していることである。密度汎関数理論(DFT)を拡張した Dynamical Mean Field Theory (DFT-DMFT)<sup>(28)</sup> に基づく Fe/MgO 界面での磁気角運動量のシミュレーションと比較すると、鉄原子と酸化物基板の界面での相互原子混合の無いシャープな界面のみが実験結果をうまく説明することが示された<sup>(25)</sup>。

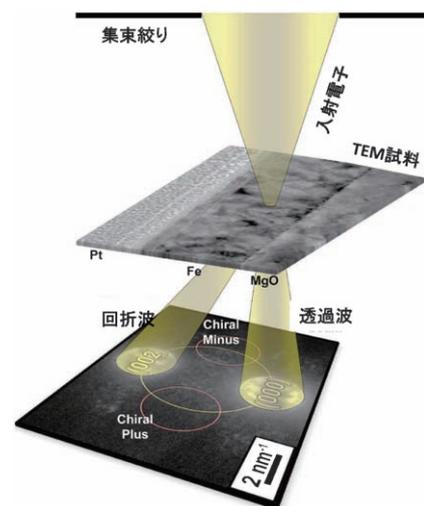


図 4 BCC-Fe/MgO 基板エピタキシャル多層膜の断面のナノビーム STEM-EELS スペクトラムイメージによる EMCD 測定の模式図。二つの EELS 検出器位置 (Chiral plus/minus) において同じ場所を二回走査することで  $\mu^+$  および  $\mu^-$  スペクトルのデータキューブが得られる。

### (3) 原子面分解能 EMCD 測定法の開発

Classical EMCD 測定法は，XMCD 法の測定原理を TEM-EELS 法に焼き直したものと捉えることができるが，現実の試料で図 1 に示したような回折条件，検出器位置などを正確に設定することは，平行電子照射および検出器取り込み角の制限を意味しており，空間分解能と信号強度に対してトレードオフの関係にある．しかし TEM/STEM の利点を生かしたサブナノメートル分解能 EMCD 測定のためには，小さく収束させた高輝度電子プローブを使うことが必須となる．

図 6(a) のような三波対称励起収束電子回折条件を考える．ここでも詳細は省くが，収束電子による回折ディスクの重なり合いによる位相干渉を利用する．このときの EELS

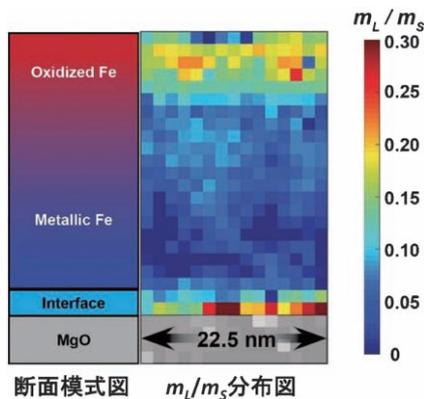


図 5 試料断面模式図(左)，最終的に得られた軌道角運動量  $m_L$ /スピン角運動量  $m_S$  の比の空間分布図(中)および  $m_L/m_S$  値のカラースケール(右)．MgO 基板との界面付近の値上昇に注目されたい．

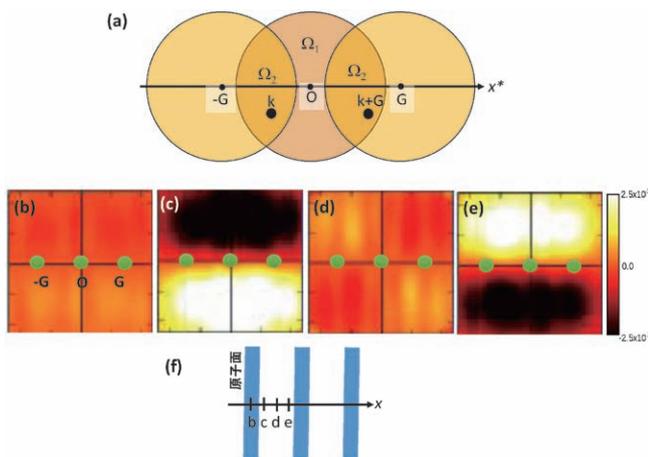


図 6 (a) 収束電子による  $\mathbf{G}$ ， $\mathbf{0}$ ， $-\mathbf{G}$  対称三波励起条件での回折ディスクの模式図．領域  $\Omega_2$  は透過波ディスクと回折波  $\mathbf{G}$  または  $-\mathbf{G}$  ディスクと透過波ディスクとの重なり部分，領域  $\Omega_1$  は透過波ディスクの重なりが無い部分．(b)-(e) ナノ電子プローブの原子面に対する相対位置に依存して変化する回折面上の理論 EMCD 信号強度分布．各図における実空間ナノプローブ位置は図(f)中の各座標位置と対応．

微分散乱断面積の磁気信号成分は MDFF を使って

$$\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right|_{\text{magnetic}} = C^2 \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1, \Omega_2} [2T_{\mathbf{G}} \text{Im}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{G}, E)]] + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} C^2 [2\sin(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \times \text{Im}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{G}, E)]] + (\text{higher order terms}) \quad (7)$$

と表すことができる<sup>(29)</sup>． $T_{\mathbf{G}}$  は回折波ディスク  $\mathbf{G}$  の透過係数， $\text{Im}[*]$  は  $*$  の虚数部を表す．右辺第一項は Classic EMCD に対応する．一方右辺第二項はディスクの重なり部分の任意の点における二波干渉(位相差  $\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}$ )によって生じる磁気信号成分で，双極子近似のもとで

$$\sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} 2C^2 \sin(G\Delta x) \frac{GM_x q_y}{q^2(q^2 + G^2 - 2q_x G)} \quad (8)$$

と書き換えることができる．式(8)から，回折面において系統反射列  $\mathbf{G}-\mathbf{0}-\mathbf{G}$  の両側に符号の異なる強い磁気信号が広がり，その振幅は空間座標( $\Delta x$ )に伴う正弦関数の形で正負に振動することがわかる．BCC 鉄の  $\mathbf{G}=110$  対称励起条件で収束角を最適化した場合について，図 6(f) に示した各電子プローブの実空間位置に対する理論磁気信号強度の回折面上分布を(b)-(e)に示す．これらから図 7(b) に枠線で示した位置に矩形の検出器絞りを挿入してサブナノ電子プローブを走査すると，STEM 像(図 7(a))の一次元格子像に垂直な方向に正負の磁気信号を含むスペクトル( $\mu^+$ ， $\mu^-$ )が順次現れ，STEM 像のコントラスト極大位置から格子間隔の四分の一ずつ磁気信号強度が正弦波振動することが予測される(図 7(c))．このことは実験によって検証され，原子面分解能 EMCD が定量的に測定可能であることを示した<sup>(29)</sup>．従来法では検出器位置を変えた二回の測定が必要であったが，この手法では微小領域の一回の電子走査によって正負の磁気信号

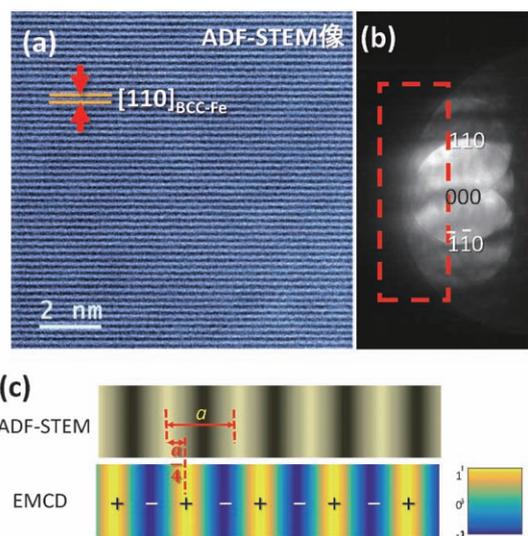


図 7 (a) 厚さ 20 nm の BCC 鉄試料において  $\mathbf{G}=110$  の三波条件で得られた ADF-STEM 像．(b) 電子回折図形．赤枠部分に EELS 検出器の矩形絞りを挿入する．(c) 式(8)から予測される ADF-STEM 像プロファイルと EMCD 信号の実空間にける分布．



# 透過電子顕微鏡法の最新技術動向と 将来展望(超高分解能イメージング)

幾原 雄 一\*

## 1. はじめに

今世紀に入って透過電子顕微鏡法の分解能は、球面収差補正装置の出現とあいまって飛躍的な向上をとげている。現時点での走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)の分解能は45 pm<sup>(1)</sup>、高分解能電子顕微鏡法(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)の分解能は44 pm<sup>(2)</sup>に達しており、いずれも日本が世界記録を有している(2016年12月時点)。従来は電子顕微鏡の分解能といえばHRTEMが主体で、1996年に独のMPIが超高压電子顕微鏡によって1 Åの分解能を達成して以降、この値が長らく電子顕微鏡の最高分解能とされてきた。それまでの歴史的な変遷については既に多くの文献で報告されているので<sup>(3)-(6)</sup>、本報では、主に、今世紀に入ってから普及したレンズ収差補正技術による分解能向上の変遷とそれに伴う技術革新、材料研究への応用について紹介する。さらに最近急速に進展しつつある、低加速電圧電子顕微鏡法や微分位相コントラスト法の展開についても言及する。

## 2. 収差補正電子顕微鏡の出現と分解能

1990年代に実現した収差補正装置の開発は電子顕微鏡分野を大きく変革させた。しかし、そのアイデアはScherzerによって既に1947年に提案されていた<sup>(7)</sup>。Scherzerは多極子レンズを組み合わせることで球面収差が補正できることを提案している。図1(a)に4極子と8極子レンズの模式図を示す。図中、N極とS極が形成する磁場とそれにより電子線が偏向(発散と収束)する方向(太い矢印)を示してある。この二つの多極子レンズを上手く組み合わせることによって、

電子線を偏向しては元に戻すという複雑な過程を繰り返しながら球面収差を補正することが可能となる<sup>(8)</sup>。このように回転対称な電子レンズでは不可能な収差補正を回転非対称なレンズを組み合わせることによって可能になることが提案され、過去にも、4極子レンズ、8極子レンズ、6極子レンズ、12極子レンズなどの回転非対称なレンズの試作や検証が行われてきたが、なかなかその実現には至らなかった。これは、レンズ設計の精度、加工技術、電氣的安定度、など種々の複合的な問題に起因していたようである<sup>(5)</sup>。その開発の過程で、Hawkesは6極子が負の球面収差を生み出すことを初めて指摘し<sup>(9)</sup>、その後、Beck<sup>(10)</sup>とCreweら<sup>(11)</sup>が6極子を用いた球面収差補正を提唱したが、実用化には至らなかった。しかし、1990年にRoseは、2段の6極子レンズと転送レンズを組み合わせるという独自のアイデアにより最初にTEM用の収差補正装置を考案し<sup>(12)</sup>、これを基に、1995年にCEOS社のHeiderらが実用可能な球面収差補正装置を初めて開発した<sup>(13)</sup>。図1(b)にHeiderらによって開発されたRose型6極子球面収差補正装置の模式図を示すが、現在各社より市販されている収差補正装置のほとんどがこの方式となっている。一方、4極子—8極子収差補正装置<sup>(8)</sup>は、1999年にNion社のKrivanekらによりSTEM用として開発された<sup>(14)</sup>。これら一連の収差補正装置の原理および概要については沢田ら<sup>(15)</sup>および阿部<sup>(16)</sup>による優れた解説に詳しく記載されているのでそちらを参照されたい。また、我国においては、2008年に、日本電子株式会社のHosokawa, Sawadaらが、二つの六極子場(12極子)レンズの厚さが異なり、転送レンズの焦点距離も異なる独自の収差補正装置を開発し、300 kVのTEMに搭載することに初めて成功している<sup>(17)(18)</sup>。

上述したように、Haiderらは、1995年の論文で、グラフ

\* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構；教授，(財)ファインセラミックスセンターナノ構造研究所；主管研究員(〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16)

Recent Technical Trend and Future of Transmission Electron Microscopy (Atomic Resolution Imaging); Yuichi Ikuhara (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: STEM, spherical aberration correctors, atomic resolution, annular bright field, light element visualization, interface characterization  
2016年8月5日受理[doi:10.2320/materia.56.254]

だけではあるが、 $C_s=0$  を実証しており<sup>(13)</sup>、収差補正の実現という意味では、1995年が起点となっていると言える。一方、STEM への応用を考えると、1999年の Krivanek らの報告が最初と考えられ<sup>(14)</sup>、実際の STEM 像で分解能の向上を示した<sup>(19)</sup>。近年の STEM の優位性、STEM コレクターと分析電子顕微鏡法の組み合わせによる発展を考慮すると、STEM への収差補正の導入が、STEM のその後の革新的な普及につながっていったものと思われる。

収差補正装置の発展に伴い、分解能が大幅に向上したが、図 2 に 2000 年以降の分解能向上のグラフを示す。2002 年に Krivanek のグループが、収差補正装置を STEM に導入することにより  $1 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm}$ ) 以下のプローブが形成できる可能性を示し、STEM が今後材料解析に極めて有用であることを示した<sup>(19)</sup>。しかし、この論文で示された STEM 像は

$\text{Ge}_{30}\text{Si}_{70}$  [110] の  $136 \text{ pm}$  を分解する像であった。実際に  $1 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm}$ ) 以下の分解能を最初に達成したのは、2004 年の Pennycook らが示した Si [112] の  $78 \text{ pm}$  であると推定されるが、これは Nion 社の収差補正措置を用いた  $300 \text{ kV}$  の STEM 機 (VGHB603U) で達成したものである<sup>(20)</sup>。その後 2007 年に、日本の JST のプロジェクトで日本電子の沢田らが、GaN [211] で  $63 \text{ pm}$  の分解能を達成したが<sup>(21)</sup>、これは前述したように日本が独自に開発した収差補正装置を適用している。しかし、米国は国家プロジェクト TEAM を推進し、2008 年にはじめて分解能  $50 \text{ pm}$  を切る分解能を実験像の FFT で確認し<sup>(22)</sup>、Ge [114] の  $47 \text{ pm}$  の観察で実証した<sup>(23)</sup>。2009 年には日本電子も同じ分解能を達成している<sup>(24)</sup>。それ以降最近まで、その分解能の更新はなされなかったが、2014 年に東京大学・日本電子の研究グループは STEM では現在でも世界最高分解能となる  $45 \text{ pm}$  を Si [114] のダンベル構造を観察することによって達成している<sup>(1)(25)</sup>。このように収差補正装置の発展に伴い、今世紀に入って飛躍的に分解能が向上してきたが、分解能競争はほぼ飽和しつつあるというのが現状である。一方、このような分解能の向上に伴い、これまでブラックボックスであった種々の材料現象や界面・粒界の原子構造が明らかになりつつあり、材料科学の分野に大きなブレークスルーを与えて続けている<sup>(26)-(29)</sup>。

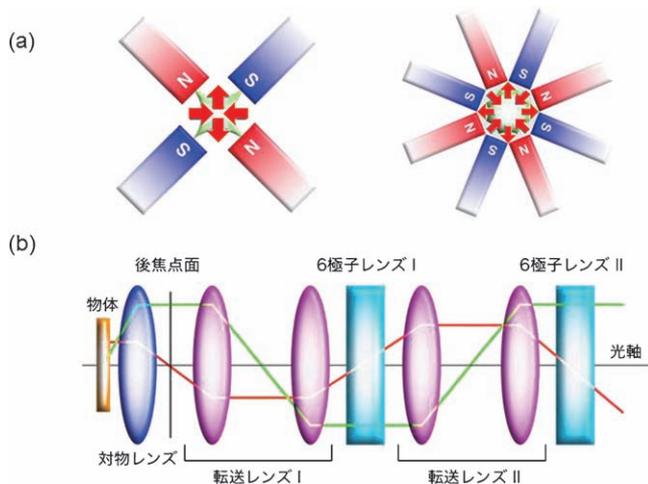


図 1 収差補正装置の概要。(a)4 極子および 8 極子レンズによる磁場と電子線の偏向、(b)2 段の 6 極子レンズと転送レンズを組み合わせた収差補正装置。

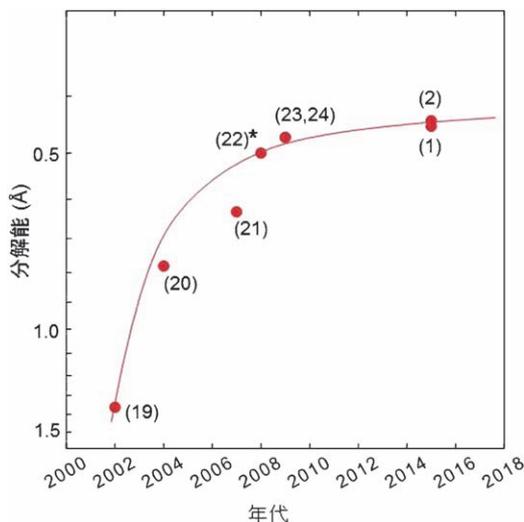


図 2 収差補正装置導入後の分解能の向上(2000年以降)  
\*は FFT データによる。

### 3. STEM 法(HAADF と ABF)

STEM 法は、 $1 \text{ nm}$  以下に絞った電子プローブを試料上で走査し、各プローブ位置における散乱電子を試料下部の環状暗視野検出器 (Annular Dark Field (ADF) detector) で収集し、プローブの走査と同期させてモニター上に像を形成する手法であり、1960 年代後半に Crewe により実用化された<sup>(30)(31)</sup>。この際、電子プローブを原子カラム間隔以下にまで絞り込むと原子分解能の像を得ることが可能となる。本手法の特徴は、デフォーカス及び試料厚みの変化に伴う像コントラストの反転現象が少なく、原子カラムの位置を像から直接決定できることにある。この優れた特徴は、特に粒界・界面や格子欠陥等の局所的に構造が乱れた領域の原子構造を決めるにあたって、非常に有用となる。また前述したように、1990 年代後半に、STEM 法をレンズ収差補正技術と組み合わせられることにより、分解能が大幅に向上し、現在では  $0.05 \text{ nm}$  ( $50 \text{ pm}$ ) を切るプローブ径を得ている<sup>(1)</sup>。

STEM 像は、結像に用いる散乱電子により異なるコントラストを呈する。図 3 に STEM の概略を示す。電子銃から出た電子線が、電子レンズ(対物レンズ)によって、試料上にプローブを形成する。この際、収差補正装置を用いると  $0.1 \text{ nm}$  以下の極細プローブを得ることができる。このプローブを試料上で走査させて像を得るが、試料を透過した電子線は中間レンズ、投影レンズ系を経た後、電子線検出器によって検出される。検出器には、散乱された電子が入射するが、高角度に散乱された電子線を検出する手法を HAADF (High Angle ADF) STEM 法と呼び、原子番号  $Z$  のおよそ 2 乗に

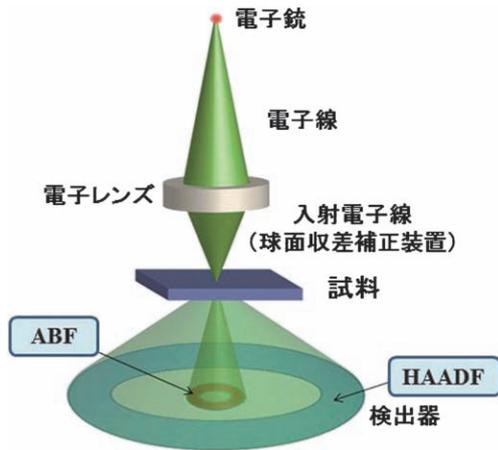


図3 STEMにおけるHAADFとABF検出器の関係。

比例した像コントラストを得ることができる<sup>(26)(32)</sup>。この際、検出する散乱角度を選択するために検出器は円環状の構成となっている(図3)。検出器を低角度側に設定したときは弾性散乱電子が、高角度側に設定したときは熱散漫散乱(Thermal diffuse scattering: TDS)電子がそれぞれの像の強度を支配する<sup>(26)(32)</sup>。

上述したように、HAADF STEMでは、検出器の内角を大きく(通常プローブ収束角の2倍程度以上)とり、高角散乱された電子のみを選択的に検出するよう設定する。しかし、電子散乱能の小さい軽元素原子からの信号は非常に弱く、特に重い原子と隣接する場合、軽元素原子からの信号は重元素原子からの信号により検出し難くなるため、HAADF STEM法は軽元素原子観察には向いていない。これを克服する観察手法として、2009年に東京大学と日本電子の共同研究グループは、環状明視野(ABF (Annular Bright Field)) STEM法を提唱した<sup>(33)–(35)</sup>。図3にはABF STEM観察における検出器の配置についても示している。ABF法では、検出器の外角をプローブ収束角と同程度に設定し、検出器内角をその半分程度にすることで、明視野領域の透過散乱電子を選択的に検出するよう設定する手法である。図4に、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )結晶を[110]方向から観察した(a)HAADFおよび(b)ABF STEM像を示す<sup>(33)–(35)</sup>。これより、HAADF像では、Ti原子カラムとSr原子カラムは観察されるが、酸素原子カラムは観察できないことが分かる。一方、ABF像は、明視野像であるため、HAADF像とはコントラストが逆転しているが(原子カラムが黒く観察される)、SrおよびTiの原子カラムに加えて、酸素原子カラムが明瞭なコントラストとして観察されていることが分かる。図中には結晶構造モデルおよびシミュレーション像も示しているが、酸素原子カラムとSrおよびTi原子カラム位置を各コントラストから直接同定できる。ABF STEM像では、全ての原子カラム位置が暗コントラストとして結像されることになる。ABF法の理論計算によると、特殊な条件下においては、その像コントラストが広範な元素に対しておよそ原子番号の3分の1乗( $Z^{1/3}$ )に比例することが報告されてい

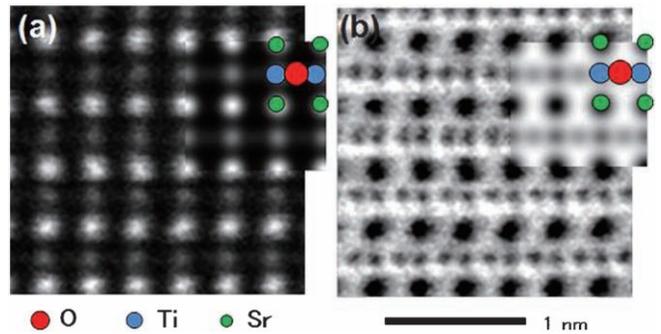


図4 チタン酸ストロンチウム結晶の[110]方向からのSTEM像。(a)HAADF STEM像および(b)ABF STEM像。各挿入図は原子構造モデルとシミュレーション像<sup>(33)</sup>。

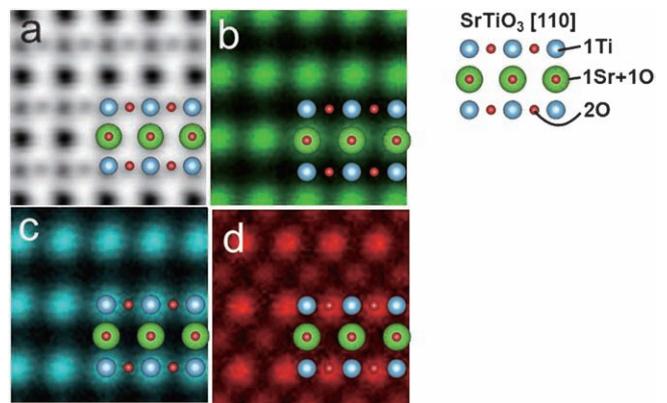


図5 チタン酸ストロンチウム結晶の[110]方向からの(a)ABF STEM像、(b)Sr-L線マッピング像、(c)Ti-K線マッピング像、(d)O-K線マッピング像(東大 熊本らによる)。

る<sup>(33)–(35)</sup>。

一方、最近では収差補正STEM法とエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDSあるいはEDX)や電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)を組み合わせることにより、原子分解能での組成分析や状態分析も可能になってきている。その一端は本特集号にも紹介されているので(本特集号武藤俊介氏の記事参照)、ここでは、原子分解能STEM法をEDS法と組み合わせて、局所領域の組成分布を原子分解能で分析した結果について示す。STEM-EDSにおいては、大検出面積を有するSiドリフト検出器(SDD)の普及により原子分解能での原子配列および組成分布の同時可視化が可能となってきた。図5は $\text{SrTiO}_3$ の[110]方向からのABF STEM像とこれに対応する各Sr-L線、Ti-K線、O-K線を用いてマッピングした像である。これより、ABF STEM像中の暗コントラストがどの元素に対応するかが明瞭に分かる。ただし晶帯軸方向から観察すると、電子線のチャネリングにより、測定されるX線の強度は必ずしも定量的ではないことに注意する必要がある。

#### 4. 収差補正電子顕微鏡の普及と材料解析への応用

前述したように、収差補正装置の開発は、1990年代後半からドイツ、米国で開始されたが、日本は開発当初で大きな遅れをとった。その結果、TEMもSTEMも日本の電子顕微鏡メーカーの収差補正装置には、ドイツCEOS社のRose型6極子球面収差補正装置が導入されている。現在でも200kV級電子顕微鏡のほぼ全てにCEOS社の収差補正装置が搭載され市販されている。しかし、1995年から12年後の2007年ではあるが、日本電子が、前述した独自の収差補正装置を開発し、300kVTEMに搭載した<sup>(17)</sup>。同社はさらに2009年、3段の12極子と転送レンズを高度に組み合わせたデルタ型収差補正装置を低加速電圧電子顕微鏡に搭載した<sup>(36)</sup>。後述するが、低加速電圧電子顕微鏡では、電子線照射損傷を軽減することにより、カーボンナノチューブなどソフトマターへ適用でき、30kVの低加速電圧においてもSi[110]で0.136nmの分解能を達成している<sup>(37)</sup>。

次に収差補正電子顕微鏡の材料への応用について述べる。収差補正を用いた最初の報告は、1998年に、収差補正TEMで初めてCoSi<sub>2</sub>/Si界面を観察したHaiderらの結果である<sup>(38)</sup>。一方、収差補正STEMによる最初の観察は、2002年のBatson and Krivanekが金の微粒子を観察した論文であろう<sup>(19)</sup>。また、2004年にはUrbanらのグループが、負の球面収差を利用したHRTEMというユニークな観察法により、軽元素である酸素原子カラムの観察に成功している<sup>(39)</sup>。

一方我国における収差補正電子顕微鏡の最初の導入は、2001年から開始した文部科学省の科学技術振興調整費による研究課題“アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立”にさかのぼる。本研究プロジェクトは、(財)ファインセラミックスセンター(JFCC)、名古屋大学、東京大学が連携した国家プロジェクトであったが、これを起点として、2002年から2005年にかけてCEOS社のイメージング収差補正装置が名古屋大学の200kV透過電子顕微鏡(日本電子JEM 2100F)に、プローブ収差補正装置が東京大学の同型の200kV透過電子顕微鏡(2100F)に導入された<sup>(5)(40)(41)</sup>。それ以降、CEOS社の収差補正装置を既存の電子顕微鏡に装着するという方式で普及しはじめたが、2008年に日本電子が収差補正装置一体型の原子分解能電子顕微鏡(JEM ARM 200F)の市販に至り、現在までに我国において約60台、海外へは約100台が導入され普及しているようである。一方FEI社は2005年の段階で既にTITAN 80-300 Seriesとして収差補正装置一体型商用機の販売を開始していた。

さて、本節では、現段階の収差補正STEMでどこまで材料の解析が可能なのかについて二つの代表的な例を紹介したい。最初は結晶内の原子1個の観察が可能になったこと、次にABFによる軽元素の直接観察について述べる。まず、結晶内のドーパント一個の観察について、Ceをドープした立方晶窒化ホウ素(cBN)の観察結果について示す<sup>(42)</sup>。この材料は青色発光を示すことが知られている(図6(a))。Ce(Z

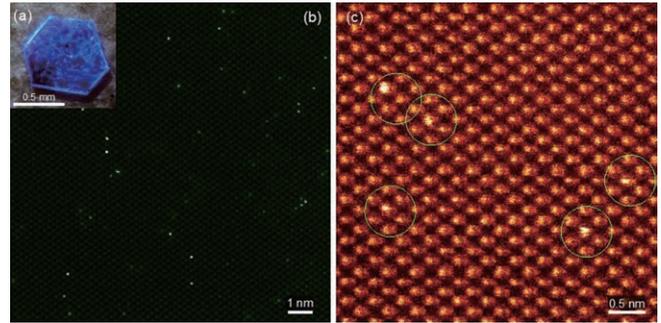


図6 (a)青色発光を示す単結晶の立方晶窒化ホウ素、(b)HAADF STEM像：単原子状態でCeが分散している様子が分かる。(c)(b)の拡大像：ダブルの左側がやや明るく、左：窒素、右：ホウ素の原子位置を示している。丸で囲んだ明るいコントラストはCeの原子位置を表しており、窒素サイトを占有している<sup>(42)</sup>。

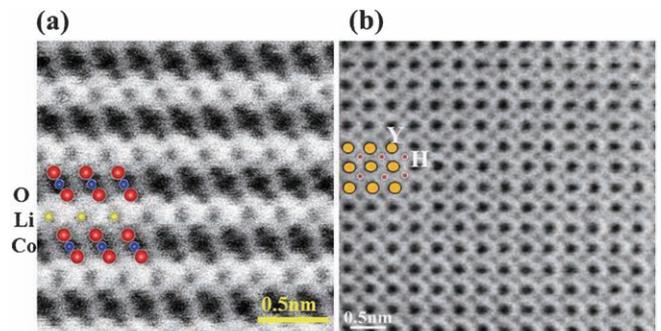


図7 (a)LiCoO<sub>2</sub>結晶のABF-STEM像(リチウム原子カラムが観察できる)、(b)YH<sub>2</sub>結晶のABF-STEM像(水素原子カラムが観察できる)。

=58)は重元素であるため、HAADF-STEM像では明るい原子像として映し出され、図6(b)に示すようにCeが単原子状態でランダムに分布していることが明瞭に観察できる。さらに高い倍率で観察すると、図6(c)に示すように、①0.09nmの距離に並んだホウ素(Z=5)と窒素(Z=7)のダブルが分解していること、②原子番号の近いホウ素と窒素がコントラストから区別可能なこと、③添加されたCeはすべて窒素サイトを占有していることが確認できる<sup>(42)</sup>。さらにEELSによるドーパント1個からのEELS分析を行ったところ、窒素サイトのCeは3価であることが分かった。一般に添加元素が陽イオンである場合、局所的な電気的中性を保つために陽イオンサイトを置換するが、観察されたCeは陰イオンである窒素サイトを置換しており、Ce原子が安定に存在するためには周囲に原子空孔が導入される必要があることが予測される。系統的な第一原理計算によりその固溶状態を計算した結果、Ceと配位している4つすべてのホウ素が原子空孔を作ることによって大きな空間を形成し、サイズの大きなCeが窒素サイトに安定に固溶していることが明らかとなっている<sup>(42)</sup>。

一方、軽元素の直接観察についてであるが、多くの機能材

料は、酸素、炭素、窒素などの軽元素で構成されており、しばしば軽元素の挙動がその機能特性と密接に関係している。上述した ABF-STEM 法を用いることで酸素が観察されることは上述したが、ここではさらに軽い元素が観察できるかどうかについて述べる。まず原子番号 3 番のリチウム原子の観察に着目する。その観察対象としてリチウムイオン電池材料を用いた。図 7(a)は、層状構造を有する  $\text{LiCoO}_2$  結晶中を  $[11\bar{2}0]$  方向から観察した ABF-STEM 像である。強い黒コントラストを有するコバルト (Co: 原子番号 27 番) 原子列に加えて、リチウム (Li: 原子番号 3 番) 原子列が酸素 (O: 原子番号 8 番) 原子層の間に明瞭に観察されていることが分かる<sup>(43)</sup>。この図は、8-25 mrad の検出角度で観察した像であるが、軽元素も重元素も同時に観察できている。図 7(b)は水素化イットリウム ( $\text{YH}_2$ ) 結晶を  $[001]$  方向から観察した ABF 像である。 $\text{YH}_2$  は Y 原子による副格子が面心立方構造を有しており、その四面体空隙を H が占有する構造となっているが、図に示すように、Y 原子間に存在する H 原子カラムの存在位置に弱い暗コントラストが観察されていることが分かる。このようなコントラストが H 原子カラムの存在に起因する信号に由来することは、Bloch wave 法によって計算したシミュレーション像によって既に確認されている<sup>(44)</sup>。すなわち、図 7(b)の ABF-STEM 像は、水素原子カラムが直接観察できていることを実証した像である。このように、ABF-STEM 法は軽元素の直接観察に優れ、現段階では最小の原子である水素原子カラムの観察までもが可能な域に達している<sup>(44)(45)</sup>。

## 5. 今後の新展開—低加速・高分解能化・新検出器

カーボンナノチューブやグラフェンなどカーボン系材料やソフトマターは電子線照射に弱く、低加速で観察することが望ましいが、電子顕微鏡の低加速・高分解能による研究も大きく進展しつつある<sup>(36)(46)</sup>。電子顕微鏡の低加速化は試料のノックオンダメージ(はじき出し)を抑えるのにも非常に効果的であり、たとえばフラーレン分子やグラフェンのエッジ原子の場合は、ダメージを抑えるために加速電圧 35 kV 以下で観察することが望ましいとされている<sup>(46)</sup>。低加速電圧においても原子分解能を実現するためには収差補正技術の高性能化が必要となる。これを克服するために、末永らは上述したデルタ型収差補正装置を低加速電圧電子顕微鏡に搭載した<sup>(46)</sup>。その結果、加速電圧 60 kV において 82 pm、30 kV において 111 pm と波長比においては世界最高の空間分解能を得ているが<sup>(46)(47)</sup>、最近ではさらに分解能が向上し、波長比の分解能で 15 倍程度が達成されている<sup>(48)</sup>。低加速電圧の場合でも電子線を細く絞ることができ、分子構造などを破壊することなく十分な散乱信号の取得が可能であるため、効率的にナノカーボン材料などの原子レベル観察および分析が実現されている。また、紙面の関係で、色収差補正については述べなかったが、情報限界と関係する色収差補正技術も大きく進展しつつあり、さらなる原子分解能の向上が期待されて

いる<sup>(49)</sup>。

一方、局所領域の電場や磁場を観察する手法としての微分位相コントラスト (DPC) 法においても大きな進展があった。最近、柴田らは原子分解能観察対応の多分割 STEM 検出器を開発し<sup>(50)-(52)</sup>、検出器上での位置・角度に依存した複数の原子分解能 STEM 像を 1 回のスキャンにより同時計測することに成功している。このような検出器を用いれば、入射電子のわずかな軌道変化を捉えることができ、原子レベルの電磁場を直接計測することも可能となり、原子構造のみならず電磁場の局所構造が解明できる。この原子分解能 DPC STEM 法は今後益々進展していくことが期待できる。究極的には、化学結合状態や電子雲の直視も可能となることが期待され、筆者は、5 年後には現在の多くの原子レベルの解析が本手法にとって代わるものと予測している。

## 6. ま と め

本稿では今世紀に入って大きな進展があった収差補正 TEM および STEM によるイメージングを中心に、その歴史的経緯、分解能の向上、新しい観察法の登場、収差補正器の急速な普及と材料科学への応用について、概観した。

歴史的な記述もあるので、本分野に精通した複数の研究者に年代の記述など、注意深く確認を頂いた。日本電子株式会社の沢田英敬博士、東京大学の阿部英司博士、柴田直哉博士、石川 亮博士に謝意を表す。

## 文 献

- (1) H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata and Y. Ikuhara: *Microscopy*, **64**(2015), 213.
- (2) T. Akashi, *et al.*: *Applied Physics Letters*, **106**(2015), 074101.
- (3) D. A. Muller: *Nature Materials*, **8**(2009), 263-270.
- (4) H. Rose: *J. Elect. Microsc.*, **58**(2009), 77-85.
- (5) 原田嘉晏, 富田正弘: *電子顕微鏡*, **46**, 別冊, No.3 (2011), 1-47.
- (6) 黒田光太郎: *材料の科学と工学*, 日本材料学会, **48**(2011), 221-226.
- (7) O. Scherzer: *Optik*, **2**(1947), 114-132.
- (8) G. D. Archard Br.: *J. Phys.*, **5**(1954), 294-299.
- (9) P. W. Hawkes: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **257**(1965), 479-552.
- (10) V. Beck: *Optik.*, **53**(1979), 241-255.
- (11) A. V. Crewe and D. Kopf: *Optik*, **55**(1980), 1-10.
- (12) H. Rose: *Optic*, **85**(1990), 19-24.
- (13) M. Haider, G. Braunshausen and E. Schwan: *Optic*, **99**(1995), 167-179.
- (14) O. L. Krivanek, N. Delby and A. R. Lupini: *Ultramicroscopy*, **78**(1999), 1-11.
- (15) 沢田英敬, 三宮 工, 細川史生: *セラミックス*, **40**(2005), 908.
- (16) 阿部英司: *科学技術動向*, **11**, 科学技術・学術政策研究所出版(2010), 9-22.
- (17) H. Sawada, *et al.*: *Ultramicroscopy*, **108**(2008), 1467-1475.
- (18) F. Hosokawa, H. Sawada, Y. Kondo, K. Takayanagi and K. Suenaga: *Microscopy*, **62**(2013), 23-41.
- (19) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek: *Nature*, **418**(2002), 617-620.
- (20) P. D. Nellist, *et al.*: *Science*, **305**(2004), 1741.

- (21) H. Sawada, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **46**(2007), L568.
- (22) C. Kisielowski, *et al.*: Microsc. Microanal., **14**(2008), 469–477.
- (23) R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 096101.
- (24) H. Sawada, *et al.*: J. Elect. Microsc., **58** (2009), 357–361.
- (25) 日本経済新聞, 2014/9/3付け, 夕刊1面, 電子版  
http://www.nikkei.com/article/DGXLASGG31H07\_T00C14A9MM0000/.
- (26) S. J. Pennycook and P. D. Nellist (Ed): Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis, Springer, (2011).
- (27) N. Tanaka (Ed): Scanning Transmission Electron Microscopy of NanoMaterials—Basics of Imaging and Analysis—, Imperial College Press, (2014).
- (28) 幾原雄一: 応用物理, **81**(2012), 753–759.
- (29) Y. Ikuhara: J. Elect. Microsc., **60**(Supplement 1) (2011), S173–S188, doi:10.1093/jmicro/dfr049.
- (30) A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore: Science, **168**(1970), 1338.
- (31) 山口まり: 日本物理学会誌, **70**(2015), 51–53.
- (32) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Ultramicroscopy, **37**(1991), 14–38.
- (33) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 191913.
- (34) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara: Ultramicroscopy, **110**(2010), 903–923.
- (35) 柴田直哉, フィンドレイ スコット, 幾原雄一: 顕微鏡, **46**(2011), 55.
- (36) H. Sawada, *et al.*: J. Electron. Microsc., **58**(2009), 341–347.
- (37) T. Sasaki, *et al.*: J. Electron. Microsc., **59**(2010), S7–S13.
- (38) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban: Nature, **392**(1998), 768.
- (39) C. L. Jia and K. Urban: Science, **303**(2004), 2001.
- (40) 平山 司, 幾原雄一, 田中信夫: まてりあ, **41**(2002), 598–603.
- (41) 田中信夫: 顕微鏡, **46**(2010), 175–180.
- (42) R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara: Phys. Rev. Lett., **110**(2013), 065504.
- (43) R. Huang, T. Hitosugi, S. D. Findlay, C. A. J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Lett., **98**(2011), 051913.
- (44) S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Express, **3**(2010), 116603.
- (45) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and E. Abe: Nat. Mater., **10**(2011), 278.
- (46) 末永和知ら: 顕微鏡, **45**(2010), 31.
- (47) K. Suenaga and M. Koshino: Nature, **468**(2010), 1088.
- (48) H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa and K. Suenaga: Phys. Rev. Lett., **114**(2015), 166102.
- (49) F. Hosokawa, H. Sawada, Y. Kondo, K. Takayanagi and K. Suenaga: Microscopy, **62**(2013), 23–41.
- (50) N. Shibata, Y. Kohno, S. D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara: J. Electron. Microsc., **59**(2010), 473–479.
- (51) N. Shibata, S. D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara: Nature Physics, **8**(2012), 611.
- (52) 柴田直哉, S. D. Findlay, 幾原雄一: 固体物理, **48**(2013), 55–63.



幾原雄一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1988年3月 九州大学大学院・総合理工学研究科・博士課程修了(工博)

同年7月 財団法人ファインセラミックスセンター研究員

1993年7月 同センター統括部長代理, 主幹研究員

1996年7月 東京大学大学院工学系研究科・材料学専攻・助教授

2003年1月 同研究科・総合研究機構・教授・ナノ工学研究センター長

財団法人ファインセラミックスセンター・主管研究員(兼任), 東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授(兼任)

専門分野: 結晶界面学, 先端透過電子顕微鏡法

◎先端透過電子顕微鏡法の材料科学への応用と結晶界面に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 本 会 記 事

会 告	2017年春期(第160回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて	260	
	2017年春期講演大会概要集 DVD の販売について	260	
	第3回ランチョンセミナー開催	260	
	第9回男女共同参画ランチョンミーティング開催	261	
	日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講のお知らせ	261	
	H29年度春季 全国大学材料関係教室協議会 講演会	261	
	2017年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集	261	
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	261	
	新設研究会のお知らせ	262	
	金属学会シンポジウム開催報告	268	
共催行事	263	次号予告	267
支部行事	263	新入会員	269
掲示板	264	行事カレンダー	270
会誌・欧文誌3号目次	266		

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。
- ・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 E-mail の受信をご希望される方は、本会ホームページの [\[会員マイページ\]](#) → [\[会員情報の変更届\]](#) にて手続きして下さい。

## 会 告 (ホームページもご参照下さい)

### 2017年春期(第160回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期 2017年3月15日(水)～3月17日(金)  
会 場 首都大学東京南大沢キャンパス  
(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)  
各種賞贈呈式 2017年3月15日(水)午前9時より  
首都大学東京南大沢キャンパス 6号館110  
懇親会 2017年3月15日(水)18:00～20:00  
会 場 首都大学東京南大沢キャンパス  
[国際交流会館内レストラン「ルヴェソソヴェール」](#)  
参加申込 当日受付(事前受付終了)  
講演発表 本号付録およびホームページ掲載  
詳細 ホームページ→講演大会をご参照下さい。

### 2017年春期講演大会概要集 DVD の販売について

2017年春期講演大会の概要集 DVD を販売いたします。  
ご購入希望の方は下記をご記入の上、E-mail または FAX で下記要領をご記入の上お申し込み下さい。

- ①件名「2017年春期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」,
  - ②申込者氏名, ③会員資格(会員番号併記), ④申込数,
  - ⑤送付先住所
- 3月1日の発行後、請求書を添えて送付いたします。ホームページに申込書があります。

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

申込先 E-mail: [ordering@jim.or.jp](mailto:ordering@jim.or.jp) FAX 022-223-6312

## 第3回ランチョンセミナー開催

春期講演大会の会期中に、第3回ランチョンセミナーを開催いたします。このセミナーは、参加者の皆様に講演大会の昼食時間を利用して昼食をとって頂きながら、企業による最新の技術情報を聴講いただく企画です。参加無料です。多くの皆様のご参加をお待ちしております。

主 催 公益社団法人日本金属学会  
企 画 株式会社 明報社  
日 時 2017年3月16日(木) 12:10～12:50  
会 場 首都大学東京南大沢キャンパス 1号館(講演会場)  
参加費 無料 昼食を無料提供いたします。  
<ランチョンセミナー開催企業・講演テーマ・演者>

- A 会場(1階101教室)  
**株式会社 TSL ソリューションズ**  
「In-Situ 実験装置を用いた EBSD 観察法のご紹介」
- F 会場(2階201教室)  
**オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社**  
「EBSD 分析システム AZtecHKL の最新情報のご紹介」
- M 会場(2階209教室)  
**日本テクノプラス株式会社**  
「弾性率と内部摩擦測定の実状と将来」 児玉 功
- J 会場(2階205教室)  
**株式会社日立ハイテクノロジーズ**  
「電子顕微鏡による相関観察/その場観察」
- H 会場(2階203教室)  
**日本エフイー・アイ株式会社**  
「Xe-ビーム加工が可能にする大面積 EBSD 解析および高精度三次元イメージング」 村田 薫

※講演テーマ、演者は、変更となる場合がございます。予めご了承下さい。  
参加方法 3月16日(木)8:30より参加券を「機器展示会場(1号館1階)」にて配布致します。  
金属学会、または鉄鋼協会の大会参加証をご提示下さい。引き換えにご希望のセミナー参加券をお渡しします。  
時間になりましたら、参加券をご持参の上、セミナー会場までお越し下さい。

※予定数に達し次第、配布は終了致します。

※ランチョンセミナーは同業者様等のご入場(セミナー参加券をお持ちの場合でも)をお断りする場合がございます。予めご了承下さい。

## 第9回男女共同参画ランチョンミーティング開催

### 「金属材料分野での多様なキャリアパス」

「金属材料分野でのキャリアパスとしてどのようなものがあるでしょうか。企業、大学、独法研究機関など様々です。また、一言で企業といっても様々な分野で活躍可能です。金属材料を学んだ先輩達がどのような進路で活躍しているか話を聞いてみませんか。

仕事の事、キャリアの積み上げ方、家庭の事、気になるいろいろなことを、お昼を食べながら、気楽に質問してみてください。学生さん、若手の研究者、技術者の方、若い方にエールを送りたい方、大勢の方のご参加をお待ちしております。

**主催** 男女共同参画委員会日本金属学会・日本鉄鋼協会

**協賛** 男女共同参画学協会連絡会

**日時** 2017年3月17日(金)12:00~13:00

**会場** 首都大学東京南大沢キャンパス 6号館402(鉄鋼協会第18会場)(東京都八王子市南大沢1-1)

**参加費** 無料 弁当30人分までは無料提供。  
(講演大会参加申込の有無にかかわらず、このミーティングに参加できます!!)

#### プログラム

司会 御手洗容子(物材機構)

12:05~12:10 開会の挨拶

男女共同参画委員会委員長 東大 醍醐市朗

12:10~12:40 働く妻を持つ大学における男性研究者

東工大大学院総合理工 助教 宮嶋陽司

12:40~12:50 総合討論

12:50~12:55 閉会の挨拶

男女共同参画委員会副委員長 東北大 梅津理恵

## 日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会の相互聴講のお知らせ

本会と日本鉄鋼協会との連携強化の一環として、相互聴講を実施しております。

#### 申込方法：当日受付

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

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

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

発表は(鉄鋼)で かつ (金属の聴講)のみの場合



参加登録は(鉄鋼)です。相互聴講手続きは(金属)です。

発表は(金属)で かつ (鉄鋼の聴講)のみの場合



参加登録は(金属)です。相互聴講手続きは(鉄鋼)です。

#### 料金

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

## 平成29年度春季 全国大学材料関係教室協議会講演会のご案内

**日時** 2017年3月17日(金) 15:00~16:00

**場所** 首都大学東京南大沢キャンパス 国際交流会館 中会議室

**講演会** 材料科学分野の論文ステータス分析

東北大学大学院工学研究科副研究科長・金属フロンティア工学専攻教授

長坂徹也

**聴講料** 無料

## 2017年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、毎年6月と12月に開催される国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については分科会運営委員会で決定いたします。つきましては2017年秋期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

#### 特別講演

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

#### 招待講演

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

#### 推薦用紙

所定様式(ホームページからダウンロード)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

推薦書提出期日 2017年5月31日(水)

照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

日本金属学会 国際学術交流委員会宛

☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

## 日本金属学会主催国際会議企画提案募集

本会が主催する国際会議につきまして、ダイナミックな国際化の動きに即したタイムリーな企画を選定するため、次の方針で提案募集を行います。2019年度以降開催の国際会議が対象です。ご参照の上、期日までに有意義な企画をご提案下さいますようお願いいたします。

提案締切日 2017年5月31日(水)

提案要項 下記事項を記載した文書(A判)をもって、会長宛に申請して下さい。

- (1) 会議の名称(和文名・英文名)
- (2) 会期
- (3) 開催地・会場予定
- (4) 会議の目的・特徴
- (5) 日本開催の経緯と意義
- (6) 計画概要
  - a. 協賛、後援団体
  - b. 主要準備日程
  - c. 使用語

- d. 参加予定国(国名・国数)
- e. 参加予定者数(国内外)
- f. 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
- g. パラレルセッション数およびポスターセッションの有無
- h. プロシーディングスの出版(出版元・予定頁数、製作部数・頒価・配布方法)
- i. 予算(収入・支出明細)

(7) 準備委員会委員(氏名・所属・役職)

(8) 提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

提案書送付先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

(公社)日本金属学会 国際会議募集係

一公益社団法人日本金属学会主催国際会議実施方針(2013年12月改訂抜粋)一

## 1. 基本的要件

- (1) 開催要望が国内外で高まっており、かつ本会会員からも要望されていること。
- (2) 関係国内学協会の協賛が得られること。
- (3) 会議の計画内容が本会主催の会議としてふさわしいと認められること。
  - 1-1 会議の構成、主要題目、日程、使用語が適切である。
  - 1-2 参加国数および国外参加者が10カ国50名以上予定されていること。
  - 1-3 参加予定国および参加予定者は確実な根拠に基づいて推定されていること。
  - 1-4 当該分野における国内外の代表的研究者の参加が予定されていること。
- (4) 会議のProceedingsを刊行する場合は、多重投稿等ミスコンダクトが生じないように対策をとること。実施する対策を事前に届け出て本会の承認を得ること。

## 2. 本会主催国際会議の区分と規模

- (1) JIMIS：国際シンポジウム—参加者150名未満
- (2) JIMIC：国際コンファレンス—参加者150名以上
- (3) その他の国際会議—国際的要請に基づいて主催する国際集會等

## 3. 開催頻度

必要に応じて随時開催する。

## 4. テーマの公募、選定方法

- (1) 「まてりあ」会告で定期的に企画提案を募集する。
- (2) 提案された企画案は、まず分科会運営委員会において検討、優先順位を付けて、国際学術交流委員会に提示する。
- (3) 国際学術交流委員会において実施企画、会議の区分、貸与金(内定)を決定して、理事会に答申する。
- (4) 理事会において正式決定し、提案責任者に対して文書により決定通知と開催準備推進の依頼を行う。

## 5. 財源

- (1) 参加費
- (2) 文部科学省補助金
- (3) 地方公共団体補助金
- (4) 民間財団補助金
- (5) 本会国際学術交流資金からの貸与金(上限100万円会議後返却)
- (6) 寄付金

## 6. 業務処理の会計処理

本会の「国際会議開催準備マニュアル」と「国際会議会計処理マニュアル」に準拠する(これらの資料は採択決定後に提案責任者に送付する)。

本年3月から新たに下記の研究会が発足いたします。メンバーとして登録を希望される方は、氏名、勤務先、連絡先(E-mail address 含む)を明記の上、世話人宛にお申込み下さい。研究会の活動期間は1期5ヶ年以内です。継続更新の場合は、延長期間1期3年以内、最長活動期間は2期8年以内です。

(研究会新設募集：7号会告予定/申請締切日：9月1日)

### ■78. 触媒材料の金属学研究会

活動期間 1期5年間(2017年3月～2022年2月)

触媒はグリーン・イノベーションのキーマテリアルであり、近年、脱貴金属化や貴金属代替合金触媒の開発は最重要課題の一つとなっている。触媒材料として金属・合金は古くから利用されてきた。特に、合金化による触媒性能の向上は枚挙に暇がない。しかし、意外なことにこれら合金化効果と触媒機能に関する原理・原則は未だ確立されていない。その最大の要因は、金属・合金触媒において金属学の視点で深く議論されることが無かったからである。そこで、本研究会では、金属・合金の触媒作用を金属学の観点から理解するとともに、新たな触媒材料の学理を構築し実際の調製法に繋げることを目的とする。金属材料分野を中心として幅広い分野(触媒化学、材料物性・解析、物性理論、表面・電気化学など)との融合を図り、研究者間での意見・情報交換、活発な討論を行い、その研究成果を金属学会のシンポジウム、欧文誌特集号などを積極的に企画し広く発信していく。

※金属材料と触媒化学の研究者コミュニティの交流を目指して2009年より活動してきた「触媒材料研究会」(2期計6年間：2009.03-2012.02(代表世話人：蔡安邦)、2012.03-2015.02(代表世話人：西村睦))のうちバルク型金属・合金触媒材料にフォーカスしその学理構築にこだわった比類のない金属学会ならではの研究会を目指す。

代表世話人 亀岡 聡  
 東北大学多元物質科学研究所 准教授  
 ☎ & ☒ 022-217-5723  
 Email: kameoka@tagen.tohoku.ac.jp

### ■79. 金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会

活動期間 1期5年間(2017年3月～2022年2月)

結晶性材料の高性能化において組織制御の重要性は言を俟たない。輸送機器構造材のマルチマテリアル化が叫ばれ、金属に限らず、高分子材料の重要性も高まっている。近年部材に要求されるより高度な性能向上は、等方性・均一性を前提としない、組織の異方性と不均一性の最適化に求められつつある。すなわち、材料のパフォーマンスを高める構造は配向組織制御あるいは複相組織の不均一性制御によるものであり、結晶性材料ならば結晶方位解析がそのベースとなる。そこで、結晶方位解析に基づき、集合組織制御のみならず結晶方位差によるひずみ評価、分散相の結晶方位解析、界面近傍構造解析等の応用技術を駆使して結晶性材料の高性能化を目指した研究活動を展開することを目的とする。結晶方位解析技術としては、XRD, EBSD, TEM, 放射光をも含めたあらゆる技術を対象としたい。材料は金属、セラミックスの他、結晶性高分子材料などすべての結晶性材料が対象となる。その他「結晶方位」をキーワードとする応用技術課題を歓迎する。公募形式の研究発表会を中心にして活動を行っていくので、興味のある方には是非メンバー登録をお願いしたい。

代表世話人 高山善匡  
 宇都宮大学大学院工学研究部 循環生産研究部門 教授  
 ☎ 028-689-6033  
 E-mail: takayama@cc.utsunomiya-u.ac.jp

## 共催行事

### 平成29年度日本学術会議公開シンポジウム 「材料工学から見たものづくり人材育成の課題と展望」

- 日時 2017年4月22日(土)13:00~17:15  
会場 日本学術会議講堂(東京都港区六本木7-22-34, アクセス:東京メトロ千代田線 乃木坂駅5番出口)  
主催 日本学術会議材料工学委員会材料工学将来展開分科会  
共催 (一社)日本鉄鋼協会, (公社)日本金属学会,  
(公社)セラミックス協会, (一社)軽金属学会,  
日本銅学会, (一社)資源・素材学会,  
(一社)日本塑性加工学会, (公社)日本材料学会,  
(公社)日本バイオマテリアル学会, (一社)日本MRS,  
(一社)溶接学会, (公社)日本铸造工学会,  
粉体工学会, 全国大学材料関係教室協議会,  
(一財)金属系材料研究開発センター  
趣旨 我が国のものづくりは国際競争力が低下しつつあり, 我が国のものづくり産業を強化発展させるためには, 産学連携によるイノベーションの創出と人材育成が求められる。そのためには, ものづくりのための産学連携, 大学・高校におけるものづくり・材料工学の教育を強化すると共に, 女子学生, 女性研究者のものづくり・材料工学への進出を促進することが喫緊の重要な課題となっている。本シンポジウムではこれらのものづくり人材育成の課題と展望を討論し, 我が国のものづくりの将来の発展に資することを目指す。

#### プログラム 開会の挨拶

日本学術会議会員将来展開分科会委員長・

(公財)若狭湾エネルギー研究センター所長 中嶋英雄

大学における人材育成の課題 芝浦工業大学学長 村上雅人  
素材開発・製造業における人材育成の課題

極東貿易顧問, ㈱IHI 元副社長 中川幸也

高校における材料工学の知識の普及と啓発活動 —アンケート結果を基にして— 奈良女子大学教授 吉田信也

ポジティブ・アクションの実効性

日本学術会議連携会員・京都大学名誉教授 戸部 博

材料工学における女子学生, 女性研究者・技術者の人材育成

日本学術会議連携会員・豊橋技術科学大学教授 中野裕美

総合討論

司会 日本学術会議連携会員・物質材料研究機構特命研究員 長井 寿  
閉会の挨拶

日本学術会議会員・東京大学名誉教授 吉田豊信

総合司会 日本学術会議連携会員・東京大学教授 小関敏彦

問合せ・申込先 公開シンポジウム事務局  
(若狭湾エネルギー研究センター内)  
☎ 0770-24-2300 FAX 0770-24-5605  
E-mail: simpo@werc.or.jp

\*氏名, 所属, 連絡先(FAX, 電子メール)を記載して, FAXまたは電子メールで申し込み下さい。

\*受付票は発行しません。定員に達して参加頂けない場合のみ, ご連絡します。

参加費 無 料

## 支部行事



### 平成29年度 第1回支部会議(総会)開催のご案内

日時 2017年4月25日(火)12:00~13:30  
場所 東北大学工学研究科マテリアル・開発系 教育研究棟  
(B01)会議室(2階202号室)  
(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

仙台駅からのアクセス

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/profile/campus/01/aobayama/areab.html>

#### 【議題】

- (1) 平成28年度事業報告および決算報告について
- (2) 平成29年度事業計画案および予算案について
- (3) 支部役員について
- (4) その他

ご出席の方は, 4月10日(月)までに, 下記の支部事務局までE-mailでお知らせください。

連絡先 日本金属学会 東北支部事務局

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02

東北大学工学研究科マテリアル・開発系 貝沼研究室

☎/FAX 022-795-7323

E-mail: kamakura@material.tohoku.ac.jp



### H29年度春季講演会

日時 2017年3月13日(月)13:15~16:35  
場所 九州工業大学戸畑キャンパス 附属図書館4階AVホール(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)

共催 日本鉄鋼協会九州支部

13:15~14:05 湯川記念講演会

耐食性及び耐摩耗性溶射皮膜開発の研究事例

九工大 恵良秀則

14:15~16:35 講演討論会

テーマ 「環境・エネルギー問題に 대응する溶射技術の現状と進展」

(1) 溶射粒子の状態制御によるプロセス開発

物材機構 黒田聖治

(2) 電力設備での溶射適用事例について

九電産業 今泉幸男

(3) 環境・エネルギー分野における溶射技術開発の動向

三菱重工 榊原紀幸

(4) 特異応力場の強さに注目した溶射被膜のはく離強度評価

九工大 野田尚昭

参加費 無 料

定員 70名

問合せ 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1

九州工業大学大学院 工学府物質工学専攻

マテリアル工学コース 石丸 学

☎ 093-884-3371

E-mail: ishmaru@post.matsc.kyutech.ac.jp

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員，締切日，問合せのみ掲載。  
 有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。  
 ・「あたりあ」とホームページに掲載；15,000円＋税  
 ・ホームページのみ掲載；10,000円＋税  
 〈その他の記事〉 原則として有料掲載。  
 ・原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載  
 ・原稿提出方法：電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)  
 ・原稿送信先：FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

◇物質・材料研究機構 ポスドク研究員 公募◇

**募集分野** ポスドク研究員(任期制)  
**募集人数** 1名  
**所 属** 磁性・スピントロニクス材料研究拠点  
**研究内容** 透過型電子顕微鏡によりトンネル磁気抵抗素子や巨大磁気抵抗素子などのスピントロニクスデバイスの界面の原子レベル構造解析を行うことにより，スピン依存伝導と微細構造の関係の解明，並びにデバイスの更なる高性能化のための知見を得ることを目指す。  
**応募資格** 1. 博士号取得者または取得見込みの方  
 2. 材料科学または応用物理の知識を有し，透過型電子顕微鏡のための試料作製と構造解析の経験を有する方。  
**着任時期** 2017年4月(相談可)  
**任 期** 1年度ごとの更新(審査により更新可，最長5年)  
**勤 務 地** 国立研究開発法人物質・材料研究機構 千現地区  
**勤務時間** 1日7時間45分，週5日(裁量労働制有)  
**休日・休暇** 土，日，祝祭日，その他当機構の基準に準ずる。  
**給与・待遇** 当機構の任期制職員給与規定に基づく。社会保険適用有り。  
**応募方法** 1. 履歴書(NIMS指定，写真貼付)  
 2. 業績リスト  
 3. これまでの研究概要  
 4. 本人の研究活動に関して意見を求められる方の連絡先(2名以上)。  
 応募書類をkazuhiko.hono@nims.go.jp，件名：post doc application と記載してE-mailで送付。応募に関していただいた書類は選考目的以外には一切使用しません。  
**応募締切** 適任者が見つかり次第終了  
**選考方法** 書類選考および面接  
**問合せ先** 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
 国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
 磁性・スピントロニクス材料研究拠点  
 宝野和博  
 kazuhiko.hono@nims.go.jp  
 ☎ 029-859-2718  
 http://www.nims.go.jp/mmu/index\_j.html

◇大阪大学大学院工学研究科 教員 公募◇

**募集人員** 教授1名  
**所 属** マテリアル生産科学専攻 材料エネルギー理工学講座  
 材料設計・プロセス工学領域  
**教育・研究の内容** 分子動力学法，有限要素法，フェーズフィールド法などの数値シミュレーションや第一原理計算による材料物性・機能予測に基づく材料設計から，様々な革新的プロセスを駆使した新材料の創製と構造化に至るまでの教育と研究を行う。材料設計・プロセスに関する優れた教育・研究実績を持つことが望ましい。着任後は，異方性カスタム設計・AM(3Dプリンター)研究開発センターの教員を兼務し，革新的設計生産工学に関する研究の推進とモノづくり教育に従事する。  
**担当科目** (学 部)材料プロセス工学など  
 (大学院)(博士前期)材料設計・プロセス工学など，(博士後期)材料エネルギー理工学特論など  
**応募資格** (1) 博士の学位を有すること  
 (2) 「3. 教育・研究の内容」および「4. 担当科目」に記載した専門分野に研究業績があり，大学院博士後期課程の研究指導を担当できること  
**着任予定時期** 2017年9月1日以降できるだけ早い時期  
**応募書類** (1) 履歴書(写真添付)  
 (2) 業績リスト([1]査読付き研究論文(学術誌等に掲載)，[2]国際会議論文，[3]総説・解説，[4]著書，[5]特許，[6]その他に分類し，[1]～[3]については全著者名・題目・雑誌名・巻号・発行年・ページを明記)  
 (3) 代表的な査読付き研究論文5編以内の別刷りまたはコピー  
 (4) 所属学会・国際会議・社会における活動状況の説明書  
 (5) 受賞とその内容・授与団体の説明書  
 (6) 最近5年間の各種研究助成金の取得状況(代表・分担の別を明記)の説明書  
 (7) 現在までの教育と研究の概要(A4用紙2ページ以内)  
 (8) 着任後の教育に関する抱負と研究に関する構想(A4用紙2ページ以内)  
 (9) 可能ならば，応募者についての参考意見を求めうる方3名とその連絡先リスト  
**応募締切** 2017年5月8日(月)17時必着  
**書類提出** 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1  
 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻  
 マテリアル科学コース コース長 山下弘巳  
 \*応募書類は，原則としてA4用紙を使用し，封筒の表に「教員応募書類」と朱書の上，簡易書留にて上記に郵送して下さい。尚，提出書類の返却には応じられません。  
**選考方法** 書類審査による第一次選考の後，必要に応じて第二次選考を行い，面接あるいはセミナーをお願いすることがあります。  
**問合せ先** 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1  
 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻  
 マテリアル科学コース コース長 山下弘巳  
 ☎ 06-6879-7457/FAX 06-6879-7457  
 E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp  
**その他** 大阪大学は男女共同参画を推進しています。

## ◇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 岡部 徹 教授  
 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 東京都目黒区駒場 4-6-1)  
 (最寄り駅: 駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)  
 ■参加登録・お問い合わせ  
 東京大学 生産技術研究所  
 岡部研究室 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子  
 E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp

〈平成28年度 レアメタル研究会のご案内〉(2017.2.1現在)

- 第75回 2017年3月10日(金)(平成28年度 最終回)←次回  
 ★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75回 2017年3月10日(金)14:00~ An 棟 2F コンベンションホール  
 ★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)

テーマ: 中村崇先生の研究と活動, 非鉄業界と研究の将来展望

時 間: 午後2:00~

講 演:

- 非鉄製錬の教育と研究の新しき途を尋ねて(60分)  
 岩手大学理工学部物理・材料理工学科 教授 山口勉功 講師
  - 鉄の循環使用の考え方-資源から LCAまで-(60分)  
 新日鐵住金株式会社 常務執行役員 高松信彦 講師
  - 非鉄製錬の研究と業界に対する取り組みと将来展望(仮)(60分)  
 東北大学 多元物質科学研究所 教授  
 東京大学 生産技術研究所 特任教授 中村 崇 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](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  
<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/>

〈H29年度 レアメタル研究会開催予定のご案内〉(2017.2.1現在)

- 第76回 2017年7月28日(金)
- 第77回 2017年9月29日(金)または9月15日(金)
- 第78回 2017年11月17日(金)または11月24日(金)
- 第79回 2018年1月12日(金)
- 第80回 2018年3月9日(金)



— ~日本金属学会誌, Mater. Trans. へ投稿しませんか? ~ —

- ◎日本金属学会誌および Mater. Trans. は, 会員, 非会員問わず投稿することができます。  
 掲載論文充実化のため, レビュー, オーバービュー, 技術論文など多くの種別を取り入れております。会誌の投稿・掲載費用は無料です。  
 詳細は, 本会ホームページ → [会誌](#) or [Mater. Trans.](#) のページをご覧ください。  
 皆様のご投稿をお待ちしております。

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 81, No. 3 (2017)

—論文—

桃山時代に制作されたと伝えられる貨幣型恩賞品の制作技法

桐野文良 大野直志 田口智子 根津暁充 横山亮一

金属表面状態がエポキシ樹脂—金属界面特性に与える影響

松嶋道也 加藤裕太 武知佑輔 福本信次 藤本公三

大気中におけるステンレス鋼の孔食発生に及ぼすMgCl<sub>2</sub>液膜の濃度および厚さの影響

廣畑洋平 太田博貴 春名 匠 野田和彦

Ti-6Al-4V レーザ積層材の組織と機械的特性

櫻井勇也 筧 幸次

CALPHAD 法による熱空孔の取り扱い

阿部太一 橋本 清 下野昌人

工業的プロセスにより作製した純銅鋳物の変形挙動と電気伝導率に対する影響因子

後藤育壮 麻生節夫 大口健一 小栗 颯  
黒沢憲吾 鈴木寛之 林 博之 塩野谷純一

SiAlON と耐熱合金のろう付け接合

徳永透子 越山将行 黒川一哉 大野宗一 松浦清隆

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 58, No. 3 (2017)

—Special Issue on New Proposals on Titanium Production and Molten Salts—

PREFACE

Ryosuke O. Suzuki

Aspects of the Application of Electrochemistry to the Extraction of Titanium and Its Applications (Review)

Derek Fray and Carsten Schwandt

Design, Test and Theoretical Assessments for Reduction of Titanium Oxide to Produce Titanium in Molten Salt

K. Ono, T.H. Okabe and R.O. Suzuki

Titanium Sponge Production Method by Kroll Process at OTC

Kotaro Nakamura, Takahiro Iida,  
Nobuo Nakamura and Tadao Arai

Effect of the Changed Electrolytic Cell on the Current Efficiency in FFC Cambridge Process

Meilong Hu, Qu Zhengfeng, Bai Chenguang, Di Hu and  
George Z. Chen

Electrochemical Preparation of Porous Ti-13Zr-13Nb Alloy and Its Corrosion Behavior in Rin-ger's Solution

Tang Yu, Huayi Yin, Yi Zhou,  
Yining Wang, Hua Zhu and Dihua Wang

Direct Extraction of Titanium Alloys/Composites from Titanium Compounds Ores in Molten CaCl<sub>2</sub>

Xingli Zou, Shangshu Li, Xionggang Lu, Qian Xu,  
Chaoyi Chen, Shuqiang Guo and Zhongfu Zhou

Reduction of CaTiO<sub>3</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub> - as Basic Understanding of Electrolysis

Ryosuke O. Suzuki, Hiromi Noguchi, Hiromasa Hada,  
Shungo Natsui and Tatsuya Kikuchi

Dissolution of Calcium Titanate in Calcium Chloride Melt and Its Application to Titanium Electrolysis

Toshihide Takenaka, Kakeru Shimokawa,  
Kazuyoshi Nishikawa, Haruka Okada and Taiki Morishige

Hydrogen Assisted Magnesiothermic Reduction (HAMR) of Commercial TiO<sub>2</sub> to Produce Titanium Powder with Controlled Morphology and Particle Size

Yang Xia, Z. Zak Fang, Ying Zhang,  
Hyrum Lefler, Tuoyang Zhang, Pei Sun and Zhe Huang

Reduction of Titanium Dioxide to Metallic Titanium by Nitridization and Thermal Decomposition

Ichiro Seki and Shin-ichi Yamaura

Calcium Reduction of TiS<sub>2</sub> in CaCl<sub>2</sub> Melt

N. Suzuki, M. Tanaka, H. Noguchi, S. Natsui, T. Kikuchi  
and R. O. Suzuki

Electrolytic Reduction of V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub>

Takahiro Matsuzaki, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi and  
Ryosuke O. Suzuki

Electrochemical and Chemical Behaviors of Titanium in AlCl<sub>3</sub>-BMIC Melt

Cunying Xu, Yawei Liu, Yixin Hua, Jian Li and Qibo Zhang

Molten Salt Synthesis of Different Ionic Radii Metallic Compounds Doped Lithium Titanate Used in Li-Ion Battery Anodes

Qingjun Guo,  
Qiang Wang, Gang Chen, Miao Shen and Bing Li

Electrodeposition of Titanium in a Water-Soluble KF-KCl Molten Salt

Yutaro Norikawa, Kouji Yasuda and Toshiyuki Nohira

The Effects of NdF<sub>2</sub> on Current Efficiency of Nd Extraction from NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Melts

Xiaolong Liu, Chao Huang and Bing Li

Electrochemical Recovery of Rare Earth Elements from Magnets: Conversion of Rare Earth Based Metals into Rare Earth Fluorides in Molten Salts

Aida Abbasalizadeh, Annelies Malfliet,

Seshadri Seetharaman, Jilt Sietsma and Yongxiang Yang

Electrochemical Behaviour of Dissolved Titanium Oxides during Aluminium Deposition from Molten Fluoride Electrolytes

Geir Martin Haarberg

**Materials Physics**

**Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Electroless Nickel Plating and Magnetic Separation**

Yu-ki Taninouchi, Tetsuo Watanabe and Toru H. Okabe

**Effect of Cooling Rate on the Microstructure of Colloidal Glass**

Yongzhe Wang, Lidan Qu, Hongge Li, Hao Zhang, Yilin Wang and Yunzhuo Lu

**Plasticity Improvement of Zr-Based Bulk Metallic Glasses by Adjusting Oxygen Content and Cooling Rate**

Z.J. Ma, S.B. Lei, Lugee T. Li Yeung, P. Wang, Y.C. Guo, Z. Yang, J.P. Li and P.H. Gao

**A Theoretical Study on Atomic Motion during Twinning for Magnesium**

Jiejun He and Lushu Wu

**Microstructure of Materials**

**Surface Morphology Analysis Using Fractal Theory in Micro Electrical Discharge Machining**

Wujun Feng, Xuyang Chu, Yongqiang Hong and Daxiang Deng

**Mechanics of Materials**

**Deformation Microstructure and Fracture Behavior in Creep-Exposed Alloy 617**

Shigeto Yamasaki, Masatoshi Mitsuhashi and Hideharu Nakashima

**Materials Chemistry**

**Reassessment of Solid Solubilities and Thermodynamic Properties of Magnesium and Calcium in Silicon**

Sakiko Kawanishi and Takeshi Yoshikawa

**Conductive Atomic Force Microscopy Measurements of Localized over Dark Current along Pyramidal Ridge Lines of Intrinsic Hydrogenated Amorphous Silicon Layer on Textured Crystalline**

Hiroyuki Miwa, Satoshi Nishida, Masato Kanematsu, Shizuma Kuribayashi, Htay Win, Norimitsu Yoshida and Shuichi Nonomura

**Adhesive Force of Laminations of Titanium Untreated and Polycarbonate Homogeneously Irradiated by Low Potential Electron Beam Prior to Assembly and Hot-Press**

Masataka Tomizawa, Michael C. Faudree, Chisato Kubo, Masae Kanda, Itaru Jimbo and Yoshitake Nishi

**Effect of the Added Polyethylene Glycol Molecular Weight and Calcination Heating Rate on the Morphology of TiO<sub>2</sub> Films Formed by Sol-Gel**

Kumpon Leelaruedee, Patama Visuttipitukul and Niti Yongvanich

**Materials Processing**

**Effects of As Cast Holes on Cooling Patterns in Directional Solidification of Plate Castings**

Ikuzo Goto and Setsuo Aso

**Improvement of Calculation Stability for Slow Fluid Flow Analysis Using Particle Method**

Naoya Hirata and Koichi Anzai

**Outflow Liquid Falling Position Control Considering Lower Pouring Mouth Position with Collision Avoidance for Tilting-Type Automatic Pouring Machine**

Atsushi Ito, Yoshiyuki Noda, Ryosuke Tasaki and Kazuhiko Terashima

**Design and Fabrication of Wire Grid Polarizer by Nanoimprinting and Glancing Angle Deposition Processes**

Hyungjun Jang, Ga-Young Shin, Ho-Young Jang, Jonghyun Ju, Jiseok Lim and Seok-min Kim

**A “Mold Filling” Model from Viscosity Measurements in a Strengthened Injection-Molded Reduced Glass Fiber Length Polyester Bulk Molding Compound**

Michael C. Faudree, Yoshitake Nishi, Takashi Asaka and Michael Gruskiewicz

**Engineering Materials and Their Applications**

**The Synthesis, Characterization and Optical Properties of Nanocrystalline Cerium Dioxide by the Hydrothermal Method**

I-Tsan Liu, Min-Hsiung Hon and Lay Gaik Teoh

**Effects of Growth Conditions on AlN Layer Grown by Ga-Al Liquid Phase Epitaxy**

Masayoshi Adachi, Ryuta Sekiya and Hiroyuki Fukuyama

**Anisotropic Analysis of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Treated by Homogeneous Electron Beam Irradiation**

Shohei Kudo, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Yoshitake Nishi and Masayuki Takashiri

—Rapid Publication—

**Enhanced Wear Resistance of Zr-Based Bulk Metallic Glass by Thermal Oxidation Treatment**

Kun Zhou, Shujie Pang, Chen Chen, Ying Liu, Wei Yang and Tao Zhang



まてりあ 第56巻 第4号 予告

ミニ特集「科学技術界を取り巻く様々な立場からの倫理観」  
企画にあたって……………田中秀明 北村一浩 池田大亮  
教育と倫理——「人格の完成」をめぐる……………宮村悠介  
「技術者倫理」に関する倫理的考察……………勢力尚雅  
技術(者)倫理——組織とのかかわりを考える……………杉本泰治  
技術者の流動化と知的財産権、そして技術者倫理……………池田大亮

〈一般記事〉  
〔材料教育〕 児童や生徒の金属に対する興味・関心を醸成するビスマス結晶づくり……………中野英之 他  
〔入門講座〕 中性子線による金属材料の組織と弾塑性変形挙動の解析(Ⅲ)～弾塑性変形その場測定～……………友田 陽一 他—

編集の都合により変更になる場合がございます。

## 金属学会シンポジウム開催報告

### データサイエンスと材料研究開発

(セミナーシンポジウム委員会企画)

開催日 2017年1月20日(金)

場 所 エッサム神田ホール(東京)

近年、データサイエンスと材料科学・工学を融合し、材料開発の高効率化を実現しようとする新たな枠組みの構築が種々のプロジェクトにて進展している。本シンポジウムでは、材料研究開発にデータサイエンスを適用している多くの事例の中で、これからの材料工学に貢献するであろう手法に焦点を当てた。具体的には、仮想スクリーニング、ニューラルネットワーク解析、フィルタ理論、アジョイント法(4次元変分法)、およびスパース学習に着目し、材料学に本当にマッチしたデータサイエンスとは何かについて議論するとともに、今後の材料科学・工学のインフォマティクスが進むべき方向性について討論した。(1月20日、エッサム神田ホール、参加者数57名)。

世古敦人(京大)は、「第一原理計算データに対する機械学習手法の応用」にて、第一原理計算の多重実行と機械学習手法を組み合わせた原子間ポテンシャルの構築について述べ、エネルギーだけでなく、原子に働く力場も高精度に予測できることを示した。また機械学習法を用いた材料探索・構造探索について、仮想スクリーニングの威力を紹介した。さらに、機械学習では記述子の選定が非常に重要であるが、新たに提案した、化合物に対する一般的な記述子(単位胞内の原子数に寄らない記述子)の有用性を示した。

足立吉隆(鹿児島大)は、「ディープラーニングによる組織識別・検出の可能性の検討」において、複雑な鉄鋼材料組織の自動認識に対し、畳み込みニューラルネットワークを活用した試みについて述べ、材料組織画像の自動認識が、現在、飛躍的に向上していることを示した。さらに鉄鋼材料の力学特性(応力-ひずみ曲線)を材料組織やプロセスに関する記述子を用いてニューラルネットワーク学習させることにより、材料強度の支配因子を定量化できることを述べた。独自開発した材料組織の機械学習ソフトウェアについても一部紹介された。

山中見徳(東農工大)は、「アンサンブルカルマンフィルタによるパラメータ推定」にて、まずフィルタ理論とはいかなるものかについて、詳細な説明を行った(従来、フィルタ理論の説明は抽象的でわかりにくい場合が多いが、材料学を題材に非常に理解しやすい内容であった)。続いて、フェーズフィールド法に用いられる緩和係数の値を、アンサンブルカルマンフィルタによって推定する例題が説明され、シミュレーションとフィルタ理論を用いたパラメータの逆問題式推定法の重要性が示された。

伊藤伸一(東大)は、「フェーズフィールドモデルに資する4次元変分法データ同化」と題し講演し、シミュレーションの初期値に対する、アジョイント法による推定の有用性を示した。この手法は、推定したい値に大自由度がある場合に適した手法である。さらに、近年提案された、推定値の誤差までも見積もることができる、さらに進んだ2nd-orderアジョイント法についても紹介があり、不確実性の定量化に関する最新の計算理論が示された。

小山敏幸(名大)は、「材料工学におけるスパース学習の重要性」において、まずJMAK(Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov)の式を題材にスパース学習の基礎について説明し、最小二乗法(制約なし)、Ridge回帰( $L_2$ ノルム制限)、およびLasso回帰( $L_1$ ノルム制限)の相違点について述べた。続いて、一般化したJMAKの式を用いた成長曲線の近似を例に、スパース学習が、重要データの選別だけでなく、材料挙動のメカニズム選択にも活用できることを示し、材料工学におけるスパース学習の有用性について言及した。

総合討論においては、まず材料インフォマティクスに関する留意事項として、材料工学の観点からのインフォマティクスの定義、およびインフォマティクスが威力を発揮できる条件について確認した後、最近のデータサイエンスの手法と従来の統計的手法との相違点をまとめた。最後に材料工学におけるインフォマティクスの恩恵として、以下の7点が総括された。(1)パラメータ推定に対する逆問題の活用、(2)特性を支配する因子分析・感度解析、(3)仮想スクリーニングの材料探索への適用、(4)データを認識・分類する精度・効率の向上、(5)検量線(現象論・理論・計算)の非線形内挿の精度向上、(6)必要なデータの識別、および(7)不要なデータや間接データの重要性。

(文責：小山)

(企画世話人：名古屋大 小山敏幸)

# 新 入 会 員

(2016年12月21日～2017年1月20日)

## 正 員

趙 子 寿 東京大学  
後 藤 光 宏 住友電気工業株式会社  
矢 部 洋一 三菱化工機株式会社  
森 重 雄 大阪冶金興業株式会社

菅 原 和 幸 公益財団法人電磁材料研究所  
安 倍 健 太 郎  
小 峰 重 久 株式会社勝島製作所  
多 田 直 哉 岡山大学

伊 藤 啓 太 東北大学  
井 上 修 次 アイシン精機株式会社

## 学 生 員

石 原 雅 人 東海大学  
徳 田 慎 平 東北大学  
佐 藤 翼 東北大学  
木 村 和 誠 名古屋工業大学  
近 藤 政 孝 九州大学  
大 宮 正 仁 東北大学  
中 村 忠 暉 九州大学  
砂 沢 俊 哉 東北大学  
小 田 原 雅 司 大阪大学  
原 田 健 太 郎 東北大学  
西 岡 剛 志 大阪大学  
王 曉 瑜 東北大学  
坂 本 史 明 兵庫県立大学  
高 先 純 也 千葉工業大学  
鈴 木 聡 東北大学  
井 上 紅 花 東北大学  
上 山 僚 介 東京大学  
鈴 木 琢 巳 東北学院大学  
伊 藤 美 優 茨城大学  
松 村 卓 哉 熊本大学  
植 木 翔 平 熊本大学  
笹 川 大 揮 茨城大学  
毛 文 奇 京都大学  
増 井 聖 弥 茨城大学  
佐 藤 広 崇 芝浦工業大学  
椎 木 政 人 早稲田大学  
橋 本 篤 明 東京理科大学  
伊 代 田 浩 太 東北大学  
村 瀬 直 人 名古屋大学  
石 寺 瑛 彦 東京理科大学  
樋 口 隆 幹 大阪大学  
酒 向 志 乃 北海道大学  
坂 田 将 啓 大阪大学  
瓦 田 一 郎 京都大学  
漆 谷 建 治 神戸大学  
宮 崎 史 帆 芝浦工業大学  
中 西 陽 平 大阪大学  
和 田 悠 佑 東北大学  
青 島 大 地 学習院大学

高 口 麟 太 郎 九州工業大学  
中 川 真 惟 子 茨城大学  
長 内 大 輔 東京工業大学  
大 竹 陽 介 大阪大学  
神 戸 貴 史 東京工業大学  
金 重 諒 彦 東海大学  
澤 田 龍 伍 東北大学  
林 田 武 士 名古屋工業大学  
横 岩 佑 城 北見工業大学  
山 下 慎 平 北見工業大学  
岩 井 秀 磨 岐阜工業高等専門学校  
渡 邊 学 東北大学  
山 崎 拓 生 東京工業大学  
吉 村 祐 貴 同志社大学  
牧 山 尚 平 熊本大学  
勝 又 淳 友 茨城大学  
柴 田 悠 河 北見工業大学  
兼 子 奈 都 実 東京工業大学  
邊 見 蓉 子 徳島大学  
山 崎 翔 平 東京大学  
平 田 俊 太 郎 東京工業大学  
坂 口 了 太 東京大学  
大 沼 克 也 茨城大学  
高 橋 宏 幸 東京大学  
湯 澤 翔 京都大学  
永 田 高 大 熊本大学  
伊 藤 清 佳 法政大学  
服 部 裕 也 東京大学  
森 岡 直 矢 愛媛大学  
中 謙 大 大阪府立大学  
小 林 凌 也 京都大学  
吉 川 晃 平 大阪府立大学  
奥 野 慎 京都大学  
松 本 義 規 東京工業大学  
浅 倉 誠 仁 京都大学  
上 垣 内 梓 首都大学東京  
関 口 雄 毅 関西大学  
遠 藤 恵 太 信州大学  
豊 田 晃 大 北海道大学

長 谷 川 涼 東北大学  
伊 藤 孝 郁 東北大学  
城 戸 光 一 東北大学  
中 山 明 日 香 大阪大学  
鎌 田 拓 也 長岡技術科学大学  
平 敷 大 地 琉球大学  
佐 次 田 頌 琉球大学  
戸 田 晋 太 郎 大阪府立大学  
片 山 晃 太 郎 長岡技術科学大学  
村 上 宏 明 岩手大学  
野 村 宣 徳 東京工業大学  
山 路 幸 毅 東京工業大学  
住 友 望 千葉工業大学  
加 納 達 也 兵庫県立大学  
鈴 木 裕 太 北海道大学  
上 田 駿 東京大学  
干 場 太 一 神戸大学  
山 田 豊 大阪大学  
野 原 一 晟 兵庫県立大学  
青 木 舞 九州大学  
黒 尾 健 太 東北大学  
前 田 智 哉 神戸大学  
木 内 隼 人 早稲田大学  
山 本 鴻 司 宇宙科学研究所  
日 高 純 真 大分高等専門学校  
福 山 貴 義 京都大学  
門 田 信 幸 京都大学  
石 井 佑 典 筑波大学  
山 川 若 菜 大阪大学  
鈴 江 瞭 平 東北大学  
範 太 坤 大阪大学  
永 島 涼 太 東京工業大学  
蓬 田 貴 裕 東北大学  
福 西 亮 太 大阪大学  
福 島 峻 平 愛媛大学  
中 川 寛 淑 早稲田大学  
キャットサクスイー シャッサリット 京都大学  
中 村 晃 貴 千葉大学  
広 田 逸 彦 長岡工業高等専門学校

## 外国一般会員

Deng Guanyu Kyoto University  
GAO Jin Kyoto University

BHATTACHARYA SOMESH KUMAR  
National Institute for Materials Science

S. Aghamiri S. Mohammad Hokkaido University  
CHEN Wei Kyoto University

## 外国学生会員

VU DINH HUY 長岡技術科学大学  
Novian Hermiana Gita National Taiwan University of  
Science and Technology

延 在 鳳 大阪大学  
黄 錫 永 京都大学  
趙 枢 東北大学

Morrall Daniel Kyoto University  
Lee Kyujung Pukyong National University  
Ahn jaehy eon Pukyong National University

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
<b>3月</b>				
2	第69回塑性加工技術フォーラム「プレスおよび金型におけるセンシングとIT技術の可能性」(刈谷)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
3	第12回SPring-8金属材料評価研究会/第11回SPring-8先端利用技術ワークショップ(東京)	SPring-8利用推進協議会他	TEL 0791-58-2785 suishin@spring8.or.jp	定員 70名
3	第32回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織入門編(状態図と組織)」(第6回)(早大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
3	第42回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」(東京)	材料技術教育研究会	TEL 047-431-7451	2.24
6	第222回塑性加工技術セミナー「塑性加工屋にわかる材料知識—非鉄系編—」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
6~10	第5回対称性・群論トレーニングコース(つくば)	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所他	http://pfwww.kek.jp/trainingcourse/5th/	定員 50名
8~10	熱測定スプリングスクール2017(第78回熱測定講習会)(早稲田大)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com	
9	ウィンタースクール「トポロジー最適化の基礎〜積層造形によるものづくりへの応用〜」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jscs.org/	3.3
9~10	第20回 磁粉・浸透・目視部門・電磁気応用部門・漏れ試験部門合同シンポジウム「表面探傷技術における現場と研究の融合」(岡山)	日本非破壊検査協会・中村	TEL 03-560-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	参加 2.17
10	第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—応用編(加工・熱処理による組織変化)」(第2回)(名古屋大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
10	第75回 レアメタル研究会(東大生産技研)(平成28年度最終回)(本号265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/rc40_j.html	
13	H29年度春季講演会(九工大)(本号263頁)	九州支部	TEL 093-884-3371 ishimaru@post.matsc.kyutech.ac.jp	
13	第57回海水環境構造物腐食防食研究会(平塚)	日本海水学会 海水環境構造物腐食防食研究会	TEL 0465-47-3161 corrosion@swsj.org http://www.swsj.org/research/research-02.html	
13~14	安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム(函館)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	
14	日本金属学会春期講演大会における企業説明会(首都大学東京南大沢キャンパス)(2号93頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 secngl@jim.or.jp	2.10
14~15	2016年度量子ビームサイエンスフェスタ(つくば)	高エネルギー加速器研究機構, J-PARCセンター他	qbs-festa-office@pfiqst.kek.jp http://qbs-festa.kek.jp/2016/	
15~17	日本金属学会春期講演大会(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号260頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 http://www.jim.or.jp/convention/2017/spring	
16	第64回応用物理学会春期学術講演会 分科企画シンポジウム・エナジーハーベスティングの最新動向:IoT時代の実現に向けて(横浜)	応用物理学会	hayashik@crystal.apph.tohoku.ac.jp	
16	第3回ランチョンセミナー(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号260頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
17	第9回男女共同参画ランチョンミーティング「金属材料分野での多様なキャリアパス」(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号261頁)	日本金属学会・日本鉄鋼協会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
17	平成29年度春季 全国大学材料関係教室協議会講演会(首都大学東京)(本号261頁)	全国大学材料関係教室協議会		
<b>4月</b>				
17~19	第15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(関西大)	環境資源工学会, KIGAM・KIRR	murayama@kansai-u.ac.jp http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Shigen/15thksymp.htm	参加 2.28
22	平成29年度日本学術会議公開シンポジウム「材料工学から見たものづくり人材育成の課題と展望」(東京)(本号263頁)	日本学術会議材料工学委員会材料工学将来展開分科会	TEL 0770-24-2300 FAX 0770-24-5605 simpo@werc.or.jp	
25	日本金属学会東北支部 平成29年度第1回支部会議(総会)(東北大)(本号263頁)	東北支部	TEL/FAX 022-795-7323 kamakura@material.tohoku.ac.jp	4.10
<b>5月</b>				
14~19	第8回先端的な電子顕微鏡に関する国際会議(沖縄)	EDGE2017 Organizing Committee	TEL 03-5452-6320 EDGE2017@nims.go.jp http://www.nims.go.jp/EDGE2017/	
15~16	第33回希土類討論会(鳥取)	日本希土類学会(阪大内)	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.20

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
15~17	トライボロジー会議2017春 (東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp	4.28
16~17	第87回(平成29年)マリンエンジニアリング学術講演会(東京海洋大)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-6453-9453 staff@jime.jp http://www.jime.jp	講演 1.25
19~21	軽金属学会第132回春期大会(名大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	予約申込 4.20
26	第2回マルチスケール材料力学シンポジウム(第22回分子動力学シンポジウム・第10回マイクロマテリアルシンポジウム)(名城大)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	講演 2.17
30~6.1	日本顕微鏡学会第73回学術講演会(札幌)	日本顕微鏡学会	TEL 011-272-2151 jsm73@c-linkage.co.jp http://www.c-linkage.co.jp/jsm73/	
31~6.2	第22回計算工学会講演会(さいたま)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/koenkai/22/	
<b>6月</b>				
8~10	平成29年度塑性加工春季講演会(岐阜)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
14~15	第22回動力・エネルギー技術シンポジウム(豊橋)	日本機械学会	TEL 03-5360-3505 sakurai@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/pes/Event/symposium.html	講演 2.17
<b>7月</b>				
6	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2017「水素の挙動と物質科学—最近の展開—」(阪大)	日本真空学会関西支部・日本表面科学会関西支部(関西学院大)	TEL 079-267-4921 moritani@eng.u-hyogo.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/	7.5
19~21	サーモテック2017 一第7回 国際工業炉・関連機器展—(東京)	日本工業炉協会	TEL 03-3262-8446 info@thermotec-expo.com	
27~28	第51回X線材料強度に関するシンポジウム(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp	講演 3.10
28	第76回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号265頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
<b>8月</b>				
17~19	2017年真空・表面科学合同講演会 第37回表面科学学術講演会・第58回真空に関する連合講演会(横浜市大)	日本表面科学会, 日本真空学会	taikai17@sss.org http://www.sss.org	
27~9.1	The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)(京大)	日本MRS	TEL 045-263-8538 meeting@iumrs-icam2017.org http://www.iumrs-icam2017.org/	
<b>9月</b>				
6~8	日本金属学会秋期講演大会(北海道大学)(札幌)	日本金属学会	<b>annualm@jim.or.jp</b> <b>TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312</b>	
29 or 15	第77回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号265頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
<b>10月</b>				
11~13	1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO <sub>2</sub> Reduction in the Steel Industry (EMECR2017)(神戸)	日本鉄鋼協会	emecr2017@issjp.com	
<b>11月</b>				
1~4	The 12th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (12th ISEM '17-Kanazawa)	日本実験力学学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp www.jsem.jp	
5~10	第18回材料集合組織国際会議 18th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 18)(St George, Utah, USA)	ICOTOM 18・井上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp http://event.registerat.com/site/icotom2017	アブストラクト 2016.11.15
12~16	第11回亜鉛および亜鉛合金めっき表面処理鋼板に関する国際学会(Galvatech2017) 11th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech2017)(東京)	GALVATECH2017・事務局	TEL 03-5657-0777 galvatech2017@jtbcom.co.jp http://www.galvatech2017.jp/	
17 or 24	第78回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号265頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
20~24	Plasma Conference 2017(姫路)	応用物理学会他	TEL 052-735-3185 mnhmt@meijo-u.ac.jp	
<b>12月</b>				
3~8	第11回新物質及び新デバイスのための原子レベルキャラクターゼーションに関する国際シンポジウム(ハワイ)	日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会	<b>alc17@jsps141.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp</b> <b>http://alc.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/alc17/</b>	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
2018年1月				
12	第79回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号265頁)	レアメタル研究会・宮嵩(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
2018年3月				
9	第80回 レアメタル研究会(東大生産研)(本号265頁)	レアメタル研究会・宮嵩(東大生産研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	

### ～2017年度の会費お払込について～

2017年度の会費お払込のお手続きはお済みでしょうか。会員の皆様には、既にご請求のご案内をお送りいたしておりますが、お手続きが未だの方は、ご対応をお願いいたします。

尚、本会ホームページの会員専用ページからは支払いの確認や、クレジットカード決済などができます。また、ご連絡先住所の変更もこのページからできますのでご利用下さい。

JIM ホームページ → [会員マイページ](#) → ID & パスワード入力 → 会費決済 or 各種変更届手続きへ



### 事務局からのお知らせ

- 本号は、会報編集委員会が最近10年の材料研究に関わるトピックス等について協議し、各分科の企画によりまとめた本会の創立80周年記念特集号です。会員の皆様をはじめ、より多くの読者にお届けできるよう販売もしておりますので、どうぞ活用下さい。
- 2017年3月31日をもって梶原義雅特別顧問が退職となります。  
「長い間大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。皆様のご健勝と益々のご活躍を祈念いたします。(梶原)」

### 2015, 2016年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委員長	御手洗容子						
副委員長	大塚 誠						
委員	赤瀬善太郎	浅野耕太	池田賢一	池田大亮	石本卓也	上田恭介	
	梅津理恵	大津直史	大野直子	大場洋次郎	大森俊洋	北村一浩	
	小泉雄一郎	齊藤敬高	佐藤和久	佐藤幸生	下島康嗣	下田一哉	
	杉浦夏子	芹澤 愛	千星 聡	染川英俊	高橋 淳	高林宏之	
	滝沢 聡	竹田 修	武田雅敏	田中真悟	田中秀明	田中康弘	
	多根正和	田村友幸	垂水竜一	堤 祐介	寺田大将	寺西 亮	
	戸高義一	中村貴宏	長谷川誠	畠山賢彦	藤枝 俊	府山伸行	
	堀内寿晃	堀部陽一	本間智之	松尾元彰	水本将之	宮岡裕樹	
	村石信二	森戸春彦	山田高広	山室佐益	横田智之	湯蓋邦夫	
	吉矢真人	和田 武	渡辺博行				

まてりあ 第56巻 第3号 (2017) 発行日 2017年3月1日 定価(本体1,700円+税)送料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 発行人 山村英明  
〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 印刷所 小宮山印刷工業株式会社  
TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 発売所 丸善雄松堂株式会社  
〒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	最先端のスピネレク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—磁石材料の微細構造と保磁力—	(110)	1,429 + 税	2,381 + 税	360	
1152	材料における拡散—基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象	(111)	1,700 + 税	2,800 + 税	360	
1153	半導体における点欠陥と拡散 — 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						
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	
1778	チタン合金の研究・開発最前線2017	2016-1	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1779	データサイエンスと材料研究開発	2016-2	1,000 + 税	1,000 + 税	270	
1780	高温物性値測定技術の最前線とものづくりへのアプローチ	2016-3	1,000 + 税	1,000 + 税	270	

# ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
<b>純金属</b>			<b>高純度金属</b>			<b>中間合金</b>		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	燐	P>14.5%	粒状
アルミニウム	99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム粉	99.99%	粉末	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	マグネシウム	Mg 50%	〃
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	〃
ボロンクリスタル	99.4%	小塊状	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ボロンアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10X10X1mm	コバルト	Co 10%	〃
ビスマス	99.99%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25X25X2mm	ニッケル	Ni 30%	〃
コバルト	99.3%	粒状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	鉄	Fe 10%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25X25X10mm	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	Ti 50%	〃
金属クロム	99%	塊状	インジウム	99.99%	粒状100g入	ジルコニウム	Zr 50%	〃
電解クロム	99%	薄片状	インジウム	〃	約100g塊	ボロン	B 2%	粒状
クロム粉	99%	粉末500g入	インジウム	〃	薄片状	アルミ	Cu 40%	約5~7kgインゴット
電気銅	99.99%	約25X50X10mm	錫	99.999%	粒状100g入			
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	錫	〃	約100g塊			
電解鉄(アトミロンYL)	〃	〃	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	アンチモン	〃	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テレル	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	テレル	〃	約100g塊	アルミクロム	Cr 5%	〃
ハフニウム	99.8%	スポンジ小塊	垂鉛	99.999%	粒状100g入	アルミチタン	Ti 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	垂鉛	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
マグネシウム	99.9%	約200g塊	垂鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミコバルト	Co 5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	垂鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
モリブデン	99.9%	粉末	垂鉛	〃	約100g塊	アルミタングステン	W 2.5%	〃
ニオブグラニュー	99.9%	小塊	チ	99.9%	5φX150mm	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
ニオブ	〃	粉末				アルミ鉄	Fe 50%	塊状
電気ニッケル	99.99%	25X25X10mm	<b>レアアースメタル</b>			アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニッケルベレット	99.97%	球状	イトリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
レニウム	99.99%	粉末	ラエンタム	〃	〃	アルミバナジウム	V 50%	小塊状
ルテニウム	99.99%	〃	セリウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
ルアンチモン	99.9%	塊状	ブラセオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
金属シリコン	99%	〃	ネオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	塊状
錫	99.99%	約1kgインゴット	サマリウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	〃
錫	〃	粒状	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	約1.5kgインゴット
タンタル	99.9%	小塊状	テレルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	塊状
タンタル	〃	粉末	ジスプロシウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
テス	99.99%	小球状	ホルミウム	〃	〃			
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	エルビウム	〃	〃			
チタン	JIS 1種	250X250X1mm	ガドリニウム	〃	〃			
バナジウム	99.7%	小塊状	ユーロピウム	〃	〃			
バナジウム	〃	粉末	ツリウム	〃	〃			
タングステン	99.9%	〃	ルテチウム	〃	〃			
タングステンクラップ	99%	板状						
亜鉛	99.99%	約2kgインゴット						
亜鉛	〃	粒状	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm 200g入			
ジルコニウム	99.6%	スポンジ塊						
			<b>フェロアロイ</b>					
			フェロモリブデン	Mo 60%	塊状	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
			フェロニオブ	Nb 60%	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
			フェロバナジウム	V 80%	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
			フェロボロン	B 20%	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
						Uアロイ 95	95±2°C	〃
						Uアロイ 100	100±2°C	〃
						Uアロイ 124	124±2°C	〃
						Uアロイ 150A	150±2°C	〃
						<b>Uアロイ(低融点合金)</b>		

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

「社名」または「大学名」、および「所属と名前」、個人の方は「名前」

FAX (03)

「郵便番号・住所・電話・FAX」・「商品名・純度・形状・希望数量」

3294-9336

株式会社 **平野清左衛門商店**

〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03) 3292-0811

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

# 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](mailto:mck@mechanical-carbon.co.jp)

# EAG

LABORATORIES

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——

**NAN** 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](mailto: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>



# 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。