

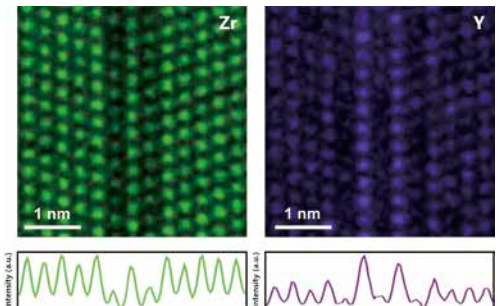
# Materia Japan

- 金属なんでもランキング! ~熱伝導率~
- ミニ特集「材料技術史から見る  
これからの技術展開Ⅱ」  
~製錬・精錬・リサイクル~
- ナノコンポジット薄膜による超伝導特性制御
- 講義ノート 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—  
I. さまざまな焼結手法

# まてりあ

Vol.58 MTERE2 58 (10) 541~592 (2019)

2019 **10**



# マテリアルズインフォマティクスによる材料ゲノムの解析との連携！ 効率的な材料内部組織の三次元可視化！

全自動シリアルセクションング3D顕微鏡 **Genus\_3D**  
Fully-automated serial sectioning 3D microscope

HDR機能  
新搭載！

新搭載！設定条件ライブラリー

設定値、動作設定、消耗品の自動選定

全自動！電解エッチング

チタン、アルミ、ニッケル、ステンレス等

NEW！純正消耗品

逐次研磨像

3D

Nakayamadenki Co.,Ltd.



組織特徴の数値化

材料情報統合システム“MIPHA”販売開始！



高度な材料組織形態解析と順・逆解析を搭載

3D ・粒径 ・体積率 ・表面積 ・数密度 ・連結性 ・分岐性 ・曲率 等  
2D ・粒径 ・面積率 ・真円度 ・凸度

国内総発売元



株式会社 新興精機

大阪営業所

大阪府吹田市広芝町7-26

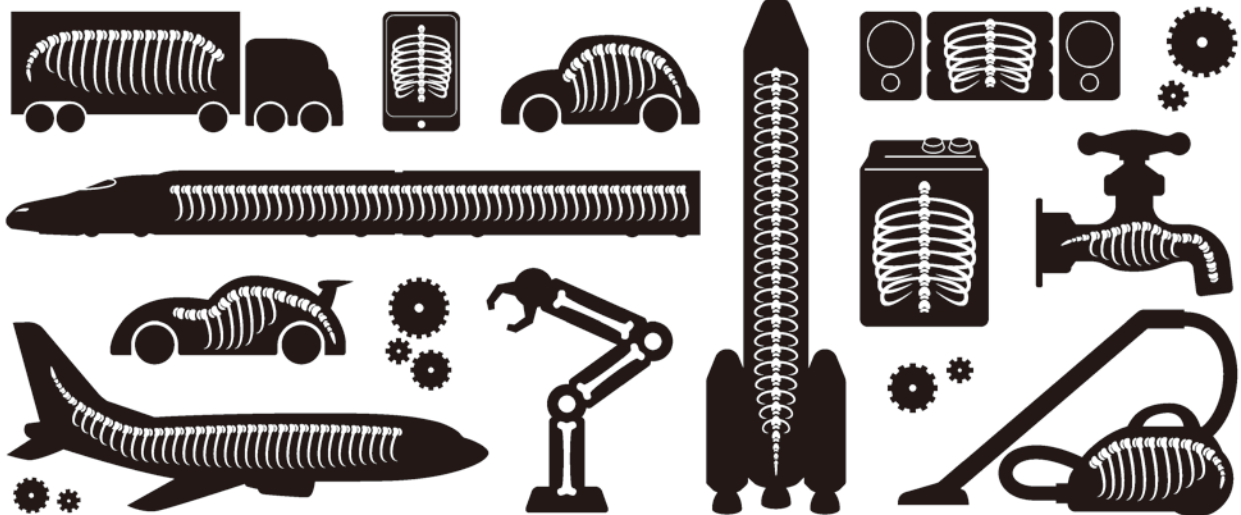
TEL : 06-6389-6220 FAX : 06-6389-6221

<http://www.shinkouseiki.co.jp>

営業窓口：池内 [ikeuchi@shinkouseiki.co.jp](mailto:ikeuchi@shinkouseiki.co.jp)

外からは見えませんが、骨のある会社です。

DAIDO STEEL GROUP  
Beyond the Special



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。

私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。

大同特殊鋼

# 10

2019  
Vol.58  
No.10

# まてりあ

◎会告原稿締切：毎月1日  
(翌月号(1日発行)掲載です。)

金属なんでもランキング！ No. 5 熱伝導率 .....541

## ミニ特集「材料技術史から見るこれからの技術展開Ⅱ ～製錬・精錬・リサイクル～」

企画にあたって 御手洗容子 北村一浩	543
鉄の精錬の歴史 樋口善彦	544
銅製錬技術の歴史と今後の技術展開 高橋純一	548
アルミニウムの製錬 村上智矢	553
貴金属の製錬・精錬・リサイクル 岡部 徹	557

最近の研究 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ナノコンポジット薄膜における磁束ピンニング制御 堀出朋哉 .....563  
パルスレーザー蒸着を用いて酸化物超伝導体中に数nmの直径を有するナノロッドを作製。ナノロッド構造とナノロッドを用いた超伝導薄膜高性能化について紹介する。

講義ノート 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—Ⅰ. さまざまな焼結手法 吉田英弘 .....570

新進気鋭 原子分解能電子顕微鏡法を用いたセラミックス粒界溶質偏析機構の解明 馮 斌 .....576

はばたく 鹿児島から世界を見据えて 小林領太 .....580

本会記事	会告 .....581	次号予告 .....588
	支部行事 .....586	新入会員 .....588
	掲示板 .....586	行事カレンダー .....589
	会誌・欧文誌10号目次 .....587	

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

【今月の表紙写真】 Σ3 粒界における偏析構造。(左) Zr マッピング、(右) Y マッピング。(馮 斌 578頁 図5)

表紙デザイン：北野 玲  
複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあつては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)  
権利委託先 一般社団法人学術著作権協会  
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp <http://www.jaacc.jp/>  
複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。



# 溶質原子の定量 メカニカルスペクトロスコピー

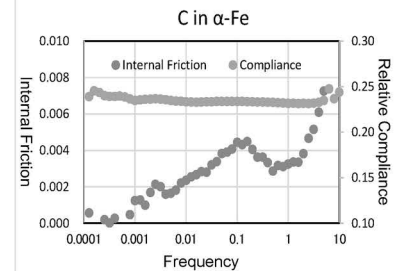
物質中の溶質原子は微量でその組織の性質を変化させます。当然ながらその含有量によって効果が異なるためにその分析測定が必要です。しかし化学分析や蛍光 X 線分析などでは析出したフリー原子も定量され、組織中に存在する溶質原子のみの定量はできません。そこで溶質原子のひずみエネルギーを検出するメカニカルスペクトロメータ MS 型（強制振動型内部摩擦測定装置）が力を発揮します。

樹脂などと違って金属やセラミックスなどで非常に高精度に適用できる装置は世界的にも弊社の MS 型のみとなっています。右のグラフの 0.1Hz 付近のピークは 30ppm の溶質 C の内部摩擦ピークです。弊社の雑居ビルという悪条件下でもこのように安定した検出を可能にしました。

汎用的な JE, JG 型や EG-HT 型だけでなく、特殊な最先端研究用の MS 型や弾性定数測定用の CC 型などを開発し、最先端の材料物性研究へのお手伝いをさせていただきます。



MS-LHT (-150°C~500°C)



Cij 測定は力学特性から組織解明を可能に

## 電磁超音波共鳴式 弾性率・弾性定数装置 CC II - シリーズ

- 異方性単結晶から多結晶体まで
- 弾性定数(弾性スティフネス Cij)も弾性率も
- 5mm 程度の立方体、直方体から円柱、円板、薄板(0.2mm)まで
- 室温用、高温用  
(常用 1000°C 最高 1200°C)
- 阪大基礎工 平尾・荻研開発

CC2-HT



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置

## 高温弾性率等同時測定装置 EG-HT

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



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置

## 自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 JE-RT (ヤング率) & JG-RT (剛性率)

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

JE-RT  
& JG



## 強制振動式内部摩擦測定装置 メカニカルスペクトロメーター MS シリーズ

- 温度一定で加振エネルギー(振動数)を変えて内部摩擦変化を測定。(温度変化による物性変化を除外)
- 従来装置に比べて高分解能、高感度、高安定
- 測定や温度制御機構の改良により液体窒素の消費量が激減。長時間測定にも無人安定
- 悪条件下でも安定測定向上



MS-LHT

共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業

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

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



# 金属なんでもランキング!

## No.5 熱伝導率

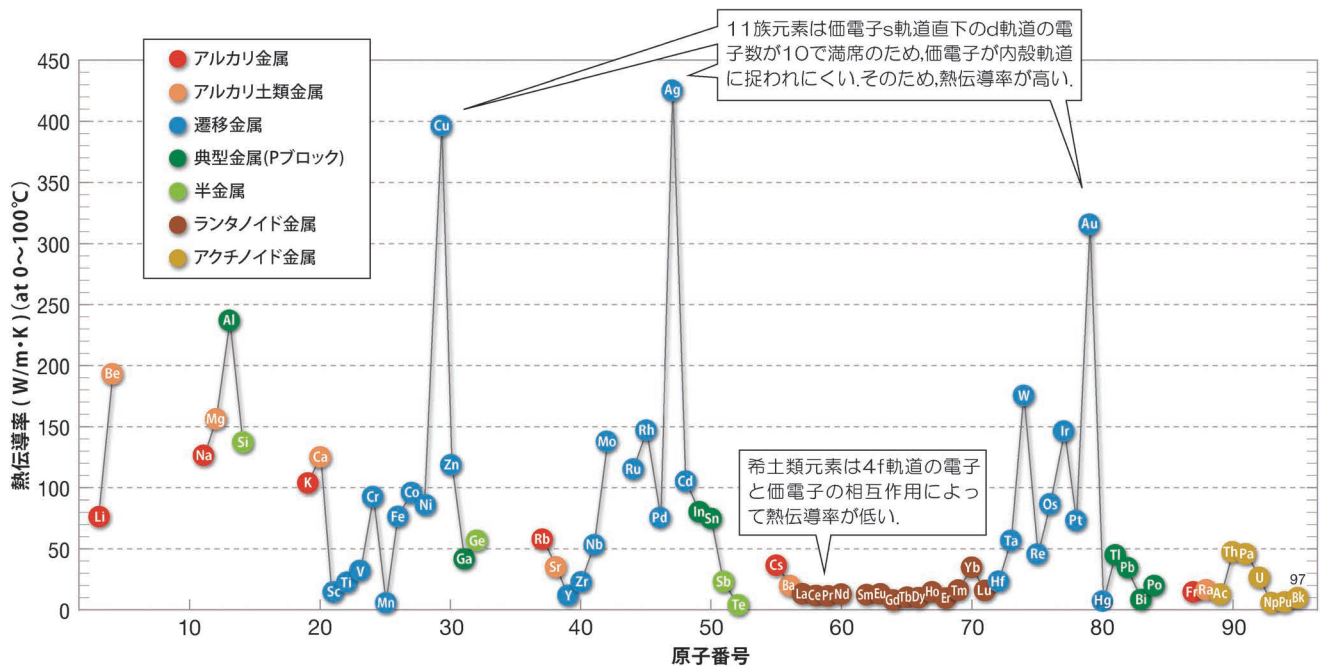


図1 各元素の熱伝導率.

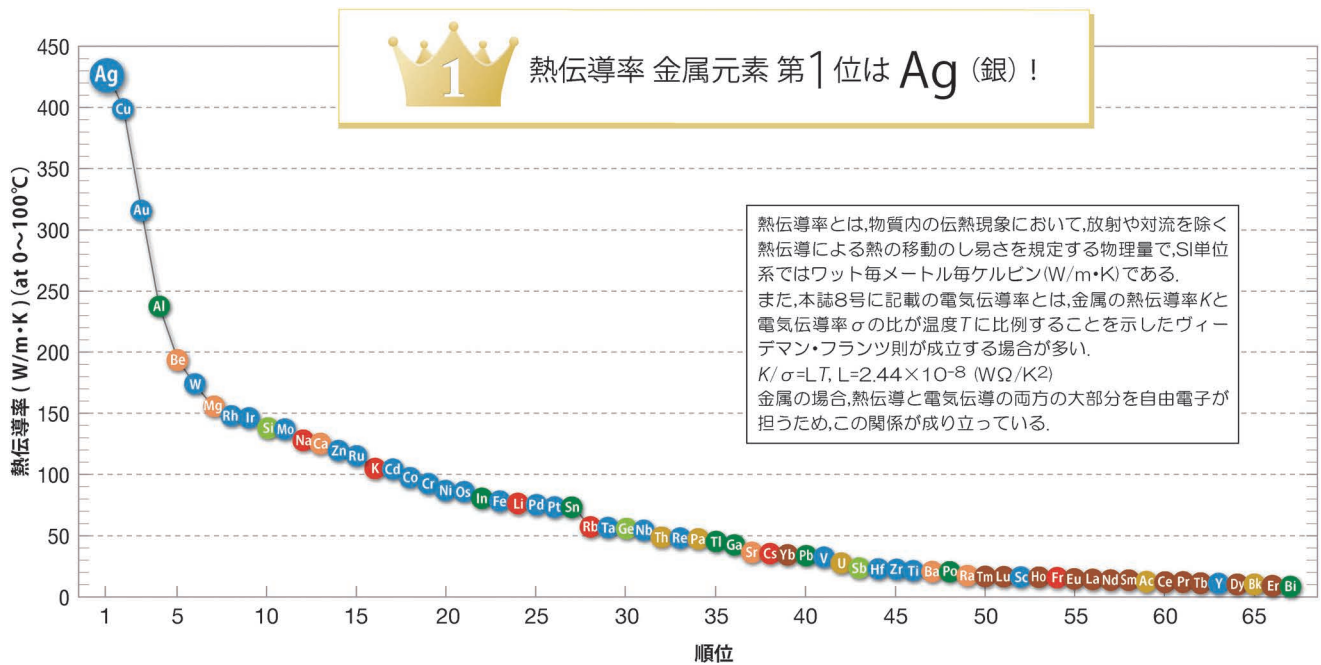


図2 金属元素の熱伝導率ランキング(67位まで).

参考文献：(1) 改定4版 金属データブック：日本金属学会編，丸善，(2004).  
 (2) Chemistry of the Elements 2nd Edition: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Butterworth-Heinemann (1997).  
 (3) 初版 元素の事典：馬淵久夫，朝倉書店，(1994).

次号！金属素描 No. 6 マグネシウム

**研磨機・切断機  
期間限定キャンペーン中!!**  
詳細はお問い合わせください。



## 自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



- φ200mmの研磨盤対応
- 重錘はφ25mm、φ30mmの試料で3個、φ38mmの試料には2個一度に研磨可能
- 研磨盤回転数は40~600rpm、1rpm毎に設定可能
- 本体、PVC製研磨盤、バフを含めて定価100万円(税別)

## 精密切断機 MINICUT 4000

- 低速で試料にストレスを与えず
- 50~1,000rpmの広い範囲での設定可能
- 切断位置はマイクロメーターで±0.01mmで設定可能
- ダイヤモンド、CBN、SIC製の切断刃を用意



## 試料埋め込み材料、アクセサリ



SCANDIA社の消耗品は極めて高い評価をいただいております。その代表作がSCANDIQUICKです。

- 試料への密着性が高い常温硬化剤。硬化時間はわずか5分
  - 構成は粉末硬化剤と液体硬化剤。これを10:6の比率で混合
- その他各種有効な消耗品を用意してございます。

## フリッチュジャパン株式会社

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

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

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

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



## 特色

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



容器がセットされる様子。

## 従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

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



フリッチュ社が開発した  
遊星型シリーズの  
パイオニア機種。



▲P-5/4

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



▲P-6

少量試料を対象にした  
パワフルな機種



▲P-7

## 全機種共通の特長

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

## フリッチュジャパン株式会社

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

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

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





## 〈刊行物のご案内〉



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

オンラインジャーナルは、全論文フリーダウンロード可能。投稿・掲載費用無料。各種データベース搭載（Web of Science, CrossRef, Chemport..）。レビュー・オーバービューの定期的な掲載。ラピッドパブリケーション、エクスプレスラピッドパブリケーション等早期公開のカテゴリも充実（受付から掲載まで最短 42 日で公開）。



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

材料系 14 学協会での共同刊行を実施。公開から 6 ヶ月経過した論文は、フリーダウンロード可能（J-STAGE）。さらに、2018 年 2 月より、公開後すぐにフリーダウンロード可能となるサービスを開始。各種データベース登載（Web of Science, CrossRef, Chemport, Materials Journal Portal Site...）。Review・Overview の定期的な掲載。Rapid Publication, Express Rapid Publication 等早期公開のカテゴリも充実（受付から掲載まで最短 43 日で公開）。



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

会員の情報交換や啓発・教育を目的とした会報誌「まてりあ」。啓発を促す「最近の研究」・「講義ノート」、若手の活躍を紹介する「新進気鋭」「はばたく」記事、大学・企業の現場を紹介する「研究室紹介」などバラエティに富んだ内容を毎月お届けしております。オンラインジャーナルでの閲覧も出来ます。是非、ご活用下さい。

## 〈学術図書類出版案内〉

- |              |                 |                 |
|--------------|-----------------|-----------------|
| ● 金属化学入門シリーズ | ● 講座・現代の金属学 材料編 | ● 講座・現代の金属学 製錬編 |
| ● 金属工学シリーズ   | ● セミナーテキスト      | ● シンポジウム予稿集     |
| ● 講演大会概要集DVD | ● 単行本           |                 |

## ◇日本金属学会春秋講演大会 開催予定◇

★2020年3月17日（火）～19日（木） 東京工業大学～大岡山キャンパス～

★2020年9月16日（水）～18日（金） 富山大学～五福キャンパス～

## 〈多彩な学会活動〉

- 講演大会（年 2 回）・調査研究活動
- セミナー/シンポジウム・研究会・若手研究グループ活動
- 支部活動（全国 7 支部）
- 表彰事業（論文賞/金属組織写真賞etc・・・）
- World Materials Day Award 事業
- 男女共同参画活動 等



熱気溢れるポスター発表

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



## 鉄の精錬の歴史

樋口善彦\*

現在では成熟産業と認識されている鉄鋼業であるが、その歴史を振り返ると、他業界と同様に破壊的イノベーション (Disruptive Innovation) を起こすゲーム・チェンジャー (Game Changer) が現れ、ゲームのルールが何度も根底から覆されてきたことがわかる。本稿では、今後の技術発展の参考にすべく、鉄の精錬の歴史を通して、ゲーム・チェンジャー登場の背景にあった要因を検討する。なお、ここでは精錬という単語に製錬の意味を含むものとして使用している。

人類による鉄器の使用が始まったのは紀元前30世紀頃と言われている。古代文明の一つであるシュメール文明の言語では、鉄は「天の金属」と呼ばれていたが、それは隕鉄として空から地上に飛来してくるものと認識されていたためと考えられる。地球上に落下した隕鉄の中で最大のものはナミビアで発見されたホバ隕鉄 (60 ton 塊) で、8万年前に飛来したと推定されている。それ以外にも、アルゼンチンのカンボ・デル・シエロ隕鉄 (37 ton)、ナミビアのギベオン隕鉄が有名であり、日本でも富山県で白萩隕鉄が発見されている。この貴重な隕鉄は日用品ではなく武器や装飾品として利用されていたことがエジプトのツタンカーメン王墓やヒッタイトのアラジャホユック遺跡の発掘結果から知られている。

鉄の供給を空からの贈物に頼らず、人類が自ら生み出すことになった時期は、現在のトルコに居住していたヒッタイト族が製鉄技術を生み出した紀元前15世紀頃にさかのぼる。当時、炭素を含有する燃料 (主に木炭) を地面の穴に敷き詰めた後に鉄鉱石を載せ、鞴 (ふいご) で送風した空気と燃料中の炭素が反応することによって発生した CO ガスで鉄鉱石中の酸化鉄を還元する処理を行っていたと考えられる。これは、燃料中の固体炭素が酸化鉄を直接還元するのではなく、燃焼で生成した CO ガスを利用することから間接還元と呼ばれている。当時、人力に頼っていた送風は風量に制約があったため、鉄の熔融温度に達することがなく、固体状態を維持したまま還元反応が生じていた。その結果として得られた金属鉄はその後の鍛冶作業によって不純物が排除され、必要な形状に整形され、利用されていた<sup>(1)</sup>。この技術を長らく秘匿し占

有していたヒッタイト帝国が滅亡した紀元前12世紀以降、製鉄技術が世界各地へ伝播していった。その結果、世界各地に古代製鉄跡が発見されている。伝播した技術はそれぞれの立地条件に応じて改良が加えられ大型化していったが、固体状態での還元という基本部分には変化がなく数百年が過ぎていった。

上述の固体状態での還元反応を利用する技術は基本的に鍛冶作業で製作可能な比較的小型の製品しか生み出せなかったが、時代が進むにつれて大型の鉄製品を製造する技術が要求されるようになった。それを実現したのが14～15世紀頃にドイツのライン河流域で始まったとされる高炉である。それまでは人力に依存していた送風が強力な水車を用いることによってその風量を増やすことが可能となり、処理温度が1200℃以上に高まった結果、還元された鉄の一部が液相になり、そこに燃料である木炭の炭素が拡散することになった。炭素濃度が上昇した鉄は融点が低下することから、さらなる液相化が進み、高炭素濃度の溶銑製造が実現したのである。液体の鉄である溶銑は鑄型に流し込むことにより大型で任意形状の造形物を容易に製作することができる。この高炉技術は欧州を中心に各地に伝播し、イギリスではサセックスの「ウィールドの森」と呼ばれる大森林地帯で15世紀末期に生産が始まった。16世紀初頭の1500年に2基だった高炉は1574年に51基まで増設され、ロンドン周辺の鉄加工工場への銑鉄供給基地として隆盛を誇った<sup>(2)</sup>。一方、「ウィールドの森」に遅れて高炉が設置されたヨークシャーのセバーン河下流の「ディーンの森」周辺は、「グロスターの針金」や「シェフィールドの刃物」で有名なイギリス中部の鉄加工業への鉄源供給基地としての地位を確立していった。高炉稼働基数を急激に増やしていったイギリスでは、17世紀以降に木炭原料を供給する森林の枯渇問題に直面し、木炭価格の急上昇に対処する必要に迫られた。炭素を含有する代替原料として、石炭に注目が集まったものの、鉄の機械的性能を劣化させる硫黄分を多く含むことなどから実用化には至っていなかった。これらの課題に対して、ダービーは石炭を蒸し焼きにする乾留処理によって硫黄分を除去したコークスを使用す

\* 産業技術短期大学機械工学科；教授(〒661-0047 尼崎市西昆陽 1-27-1)

History of Refining of Iron and Steel; Yoshihiko Higuchi (Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Amagasaki)

Keywords: ironmaking, steelmaking, refining, blast furnace, converter

2019年6月10日受理 [doi:10.2320/materia.58.544]



るコークス高炉を1709年に開発した。さらに、蒸気機関による送風強化でコークスの難燃性に対応したこと、脱硫に必要な石灰投入による低硫化が実現したことにより、コークス高炉は1790年に81基にまで拡大していった。蒸気機関を構成する鉄部品は高炉で製造された鉄を用いることから、高炉と蒸気機関が相互の発展に寄与したという歴史は興味深い。イギリス中部、バーミンガムの北西40 km のテल्フォード近くのコールブルックデールでは、周辺の炭田から産出される石炭から製造したコークス、および、地元で産出する鉄鉱石品質の優位性もあってコークス高炉が興隆していった。一方、周囲に炭田がないサセックスの「ウィールドの森」の高炉群は衰退することになった。その後、1828年にニールソンが送風用空気を予熱する技術を開発し、1857年にカウパーが耐火煉瓦を格子に組んだ熱交換方式を改善した。高炉排熱の利用を可能にしたカウパー型熱風炉のおかげで、高炉の熱効率や反応性、生産性は大きく向上することになった。

以上のようなコークス高炉興隆の象徴としては、1781年にコールブルックデールで完成した世界初の鉄橋であるIron Bridge(全長60 m)があり、1986年に世界遺産に登録され現代に残っている。この鉄橋が炭素濃度3%以上の鑄鉄製であるのは、当時は溶銑から炭素を除去する効率的な技術がなかったことが関係している。その後、各地に設置された鑄鉄橋で崩落事故が相次いで発生したのは鑄鉄の脆さが原因であり、炭素濃度の低い錬鉄や鋼の供給が望まれることになった。この鉄橋が完成した直後の1784年にコートが溶銑から炭素を除去して錬鉄を製造するパドル(puddling)法を発明した。これは、燃焼室で発生した熱を利用する反射炉で鉄を溶かし、できた溶銑を鉄棒でかき混ぜることにより空気中の酸素と接触させて炭素をCOガスとして除去する方法であり、炭素濃度が低い錬鉄が製造可能になった。このパドル錬鉄で1889年に作られたのがパリのエッフェル塔(全高324 m, 1991年世界遺産登録)である。反射炉の中で溶銑は脱炭反応により炭素濃度が低下するが、それとともに融点が増加するために途中から固体と液体が共存した流動性の低い状態に変化する。それを攪拌し続け、空気との接触を維持することで高粘度の鉄を鉄棒にからみつける作業が必要であった。このような暑熱作業が求められ、その必然的な結果としての低生産性のためにパドル錬鉄は非常に高価であった。また、大型生産物の製造が難しく、鑄造技術を利用できないという課題もあった<sup>(3)-(5)</sup>。

この状況は1856年にイギリスのベッセマーが空気を炉底から吹き込む底吹き転炉であるベッセマー転炉を発明することで打破された<sup>(6)-(8)</sup>。吹き込んだ空気中の酸素による脱炭反応で溶銑中の炭素濃度が低下して融点が増加するものの、融点を上回る温度を発生反応で得ることにより炭素濃度の低い鋼を溶融状態のまま製造することが可能になった。パドル法とは異なり、容易に鋼を製造できる転炉法は注目を集め各国で採用されたが、イギリス国内では評判がよくなかった。イギリスで産出される鉄鉱石の多くは高りん鉱石であり脱りんが必要であったが、ベッセマー転炉では脱りんができず、

外国から低りん鉱石を輸入する必要があったからである。一方、米国やスウェーデンでは低りん鉱石が採掘されるために、この問題は顕在化しなかった。溶鋼中のりん濃度を低下させるためにはりんを酸化し、生成したりん酸( $P_2O_5$ )を親和性の高い石灰( $CaO$ )で安定化する必要があった。しかし、ベッセマーの時代には転炉に内張された耐火物にはシリカ( $SiO_2$ )が主体のいわゆる酸性耐火物を使用されており、投入した石灰はシリカと結合してしまい脱りんに寄与しなかった。この課題は1878年にトーマスが  $CaO$ ,  $MgO$  系を主体とした塩基性耐火物であるドロマイト耐火物を実用化したことで解決され、あらためてトーマス転炉と名付けられた。こうして、鉄鉱石のりん含有量に応じて、ベッセマー転炉とトーマス転炉が使い分けられる状況が訪れた。

このように脚光を浴びたベッセマーとトーマスの両転炉であるが、多量の屑鉄(スクラップ)や型銑(冷銑)を溶解するほどの発熱量を有していないという課題があり、溶銑率95%以上を必要とするため、鉄源の多様化に対応できないという欠点があった。この課題を解決したのが1864年にマーチンとシーメンスによって開発された平炉である。1857年にシーメンスが考案した反射炉と排熱の蓄熱機能を組み合わせた構造にマーチンによるスクラップ溶解技術を利用したものであり、燃料を燃焼させて得た高温ガスを利用することで鉄の溶解に必要な熱源の不足を解消し、溶銑表面を雰囲気ガス中の酸素と接触させ、溶銑中の炭素との反応で脱炭する方式である。平炉も開発された当初は脱りんができなかったが、トーマス転炉に適用された塩基性耐火物を用いることでりん濃度を低減することが可能になった。また、溶鋼中の不純物元素を転炉よりも低減できるという品質上の利点もあり、平炉の生産量は1904年に両転炉の合計を上回り、製鋼における主たるプロセス装置としての地位を築き、日本にも導入されていった<sup>(9)</sup>。

平炉の弱点であった生産性の改善に寄与する周辺技術として酸素大量製造技術が登場し、平炉の発展を加速することになった。すなわち、1895年にリンデが空気液化装置を開発して酸素を分離する方法を見つけ、1925年にフランケルが蓄冷機を発明したことから純酸素が工業的に入手可能になり、1939年にカピッツァが膨張タービンを発明して、酸素大量製造時代が訪れたのである。1940年代から工業的な利用が始まった酸素を用いることで、例えば、富士製鉄(現・日本製鉄)の広畑製鉄所では、平炉の製鋼時間や燃料原単位が従来の半分以下になり、生産能率は倍増した。この目覚ましい成果を受けて平炉の時代が続くと思われたにも関わらず、1964年をピークに平炉の生産量は急減することになった。その原因は、LD(Linz-Donawitz)転炉と呼ばれる上吹き転炉の発明であり、その検討は純酸素が工業的に大量利用できる時代が見通された1930年前後からドイツで始められていた。その頃から、ベルリン工科大学のデュラーらやアーヘン工科大学のシュバルツは、ベッセマー転炉とトーマス転炉が採用していた底吹き法で純酸素を使用すると耐火物損耗が著しくなり操業が困難になることから、浸漬ランスを用いた酸

素上吹き法を研究していた。彼らの小型実験の発表をもとにフェースト社は規模を拡大した実験を複数回実施した。当初の予定通り浸漬ランスから酸素を溶鉄内部に吹き込んだ実験では、内容物が飛散し、ノズルや耐火物の損耗が著しく、不純物を除去するためのスラグが良好に形成されないという結果であった。一方、途中で浸漬ランスが溶損してしまい、結果的に酸素を溶鉄浴面上方から吹き付ける形になった実験では、飛散物が低減し、良好なスラグが形成されて鋼の高純度化が進行し、耐火物は維持されるという目覚ましい結果が得られた<sup>(10)</sup>。これを受けてフェースト社は後者の上吹き法に注目し、数トンから十数トン規模の実験を数か月の間に精力的に行い、オーストリアのリンツに実用転炉を建設することを決定した。さらに、ドナビッツでの実用転炉建設が決定され、両者は1952、1953年に相次いで稼働を開始したことから上吹き転炉はLD転炉とも呼ばれることになった。なお、上吹き転炉では、炭素と反応させるために供給する酸素は鋼浴攪拌の役割もあり、上吹き酸素ジェット運動量を確保するために超音速流を形成することができる末広形状のノズルを有するラバールランスが使用された。

上吹き転炉を平炉と比較すると、同じ炉内容積での生産速度は平炉の4-5倍であり、設備費は平炉の60-80%で済むという優位性があった。また、反射炉式の平炉と異なり、酸素の発熱反応を利用する転炉では耐火物負担が小さいというメリットもあった。さらに、平炉と同等以上の高純度化能力があることから、低P、S、O、N濃度が要求される鋼に適用されていった<sup>(11)</sup>。このような事情から、1960年代以降に平炉から上吹き転炉への転換が急速に進むことになった。1930年頃に出現した酸素大量製造技術は平炉の発展に貢献したが、最終的にその技術を最大限に生かすことができたのは上吹き転炉だったという歴史には感慨深いものがある。

平炉全盛の時代を転換した上吹き転炉ではあるが、この上吹き転炉を凌駕する新たなゲーム・チェンジャーを目指す開発が行われていた。それが底吹き転炉である。上述した上吹き転炉の浴内攪拌は上吹きガスジェットの運動量によってまかなわれているが、生産性向上を目的に大型化した上吹き転炉では攪拌力不足が顕在化しつつあった。一方、底吹き転炉では、酸素全量を転炉底部から羽口(ノズル)を通じて溶鉄内部に供給することにより強力な攪拌力を付与することが可能である。しかし、純酸素を底吹きすると耐火物の溶損が著しいという従来の常識に基づいて上吹き転炉が開発された経緯から、純酸素を用いた底吹き転炉の実現性は非常に困難であることが鉄鋼技術者の間では暗黙のうちに了解されていた。しかし、その常識に挑戦した技術者がいた。それは、鉄鋼技術者ではなく、カナディアン・リキッド・エア社の技術者であったサバードとリーであり、彼らはあらゆる種類の冷却ガスを試みた。非常識とされた試みは、予想されたように、失敗の連続であったが、ある時に二重管羽口の内管に酸素、外管に炭化水素ガスを流すという方式が試みられた。通常、酸素と炭化水素との反応は発熱反応であるが、炭化水素ガスが羽口出口に到達する前に生じる吸熱反応である熱分解を利用

し、その冷却効果で羽口を保護するという考えであった。この方法を試みた結果、酸素ガスを底吹きしたにも関わらず、羽口先端にマッシュルームと呼ばれる凝固鉄が生成していることが確認され、その有効性が立証された。1967年にドイツのマックスヒュッテ社がカナディアン・リキッド・エア社とライセンス契約を結び、20トンのトーマス転炉の底部に二重管羽口を設けた底吹き転炉をOBM(Oxygen Bottom Blown Maxhütte)と名付けて操業を開始した。また、1971年にはスウェーデンのスラハマー・ブルック社が30トンOBMを建設、1973年にはアメリカのUSスチール社が180ton大型炉を建設して、Q-BOP(Quick Refining, Quiet blowing, Quality-Basic Oxygen Process)と命名した。日本でも1977年に川崎製鉄(現JFEスチール)が230ton大型炉での操業を開始するに至った<sup>(12)(13)</sup>。報告された各種の操業結果は、底吹きガスの圧倒的な攪拌力によって突出した精錬性能が得られることを示していた<sup>(14)</sup>。この技術開発は鉄鋼製造に直接的に関係していないガス会社が底吹き転炉の革新技術を生み出したという点で異色の出来事であったといえる。この勢いのまま、底吹き転炉は新たなゲーム・チェンジャーになるかと思われたが、鉄鋼各社が上吹き転炉でガス底吹きを併用する実験を始めたところ、酸素の全量でなくても一部のガスを底吹きすることで攪拌状態が大きく改善されることが見出され、上吹き転炉への移行が急速に進み現在に至っている<sup>(15)-(18)</sup>。その結果、底吹き転炉はゲーム・チェンジャーにはならなかったが、上吹き転炉を上吹き転炉に転換(アップデート)させるきっかけを作ったという点では重要な技術開発であったと認識されるべきである<sup>(19)</sup>。

以上の鉄の精錬の歴史を振り返ると、ゲーム・チェンジャーが出現する「きっかけ」の多くには、需要課題、環境・資源問題、周辺技術の進化などが背景にあったことがわかる。すなわち、高炉法には需要課題(大量生産)と周辺技術(水車利用)、コークス高炉には、環境・資源問題(木炭枯渇)と周辺技術(蒸気機関)、ベッセマー転炉には需要課題(鋼の大量供給)、トーマス転炉には周辺技術(耐火物)、平炉には資源問題(屑鉄・冷銑対応)と需要課題(高純度鋼)、上吹き転炉には周辺技術(酸素製造)、底吹き転炉や上吹き転炉には周辺技術(部外者の発想)という「きっかけ」があった。では、今後の鉄の精錬の技術開発はどのような「きっかけ」が作用する可能性があるだろうか？

鉄鋼業に限らず全産業に対して、既存技術からの転換を促す「きっかけ」として考えられているのは環境問題であり、その中でも地球温暖化を含む気候変動に影響する二酸化炭素排出量の大幅な削減という課題は避けて通れない。自動車業界でもエネルギー源をガソリンや軽油から電気や水素へ転換することによる対応策がとられつつある。鉄鋼業でも当然のことながら、この課題への対応策が検討されており、日本鉄鋼連盟は2014年に2030年を見通した「低炭素社会実行計画フェーズII」を発表している<sup>(20)</sup>。これは最先端技術(BAT: Best Available Technology)の最大限導入でCO<sub>2</sub>を900万ト

ン削減するというもので、その内訳は、次世代コークス製造技術の導入(130万トン)、自家発電/共同火力発電の発電効率改善(160万トン)、省エネ設備増強とその高効率化(150万トン)、廃プラ等のケミカルリサイクル拡大(200万トン)、二つの革新的技術の開発・導入(260万トン)である。革新的技術の一つが Course50 であり、コークス炉ガス (COG: Coke Oven Gas) 中の水素を併用して、鉄鉱石を還元することにより CO<sub>2</sub> 排出量を削減し、それに加えて高炉ガスから発生する CO<sub>2</sub> を分離・貯蔵・利用 (CCS/CCU: Carbon Capture and Storage/Utilization) する技術である<sup>(21)</sup>。もう一つの革新的技術であるフェロコークスは、高炉内の鉄鉱石を従来よりも低い温度で高速に還元するために利用する革新的塊成物である<sup>(21)</sup>。この二つはいずれも国家プロジェクトとして開発が続けられている。鉄鋼連盟はさらに長期を見据えて 2030 年以降 2100 年までを対象とした『ゼロカーボンスチールへの挑戦』と題する長期温暖化対策ビジョンを 2018 年に発表しているが、そこでは「高炉を用いない水素還元製鉄」という項目が含まれている<sup>(22)</sup>。

次に、「きっかけ」として考えられるのは周辺技術の発達であり、その筆頭としては最近話題になることが多い人工知能 (AI, Artificial Intelligence) や IOT (Internet of Things) が挙げられる。自動車業界では人工知能が大量の画像・センサー情報を的確に処理することにより自動運転を実現するための技術開発が競われ、その実用化が目前に迫っている。また、発電タービンや飛行機に大量のセンサーを配置し、その信号処理を通じて保全診断やオペレーション改善につなげる技術も実用化され始めている。鉄鋼業界でも同様に、AI に基づいてビッグデータを処理し、IOT を通じてベテランのオペレーターが持っている操業や品質の管理ノウハウをデジタル化して次世代に継承していくことが望まれている。しかし、鉄鋼業の中でも製鉄や製鋼のような高温で精錬を行うプロセスでは、センサー類の耐熱温度の制約などがあるため、高度なデータ解析技術を適用するのに十分なデータが収集できていないとも言えない状況にある。そのため、高温環境でも温度・成分や設備稼働状況を逐次モニターできる新たなセンサー技術の開発が望まれる。また、センサー技術がどうしても及ばない領域ではリアルタイムで流体や固体の振る舞いを解析する数値流体力学 (CFD, Computational Fluid Dynamics) や離散要素法 (DEM, Discrete Element Method) などのシミュレーションを組み込むことが必要になってくる

可能性がある。

次のゲーム・チェンジャーは、CO<sub>2</sub> 低減に注力する環境対応型なのか、それとも AI や IOT を活用した周辺技術活用型か、門外漢による常識破り型なのかは予想がつかない。しかし、酸素大量生産時代を予期して純酸素を用いた新しい転炉法を検討した研究者や技術者がいた。現代においても、新時代のパラダイムシフトを睨んで革新的技術に取り組んでいる研究者や技術者達が多数おり、彼らや彼女らが新時代の扉を開けることを期待したい。

## 文 献

- (1) 永田和宏：無機マテリアル, 4(1997), 575-585.
- (2) ルードウィヒ・ベック, 中沢護人(訳), たたら書房, (1974).
- (3) 坂本和一：経済論叢, 99(1967), 203-220.
- (4) 坂本和一：経済論叢, 100(1967), 143-162.
- (5) 坂本和一：土地制度史学, 10(1968), 50-67.
- (6) 中沢護人：鋼の時代, 岩波書店, (1964).
- (7) 中沢護人：金属, 50(1980), 33-37.
- (8) 中沢護人：栄光のいばらの道—ベッセマーの溶鋼法の発明, アグネ, (1989).
- (9) 日野光元：ふえらむ, 23(2018), 43-53.
- (10) 雀部 実：鉄と鋼, 67(1981), 818-821.
- (11) 土居 襄：日本金属学会報, 1(1962), 591-598.
- (12) 江島彬夫, 三本木貢治：日本金属学会会報, 17(1978), 483-489.
- (13) 中西恭二, 三本木貢治：鉄と鋼, 65(1979), 138-147.
- (14) 数土文夫：鉄と鋼, 76(1990), 1770-1774.
- (15) 栗田満信：鉄と鋼, 79(1993), N704-N710.
- (16) 島 孝次：鉄と鋼, 76(1990), 1765-1769.
- (17) 姉崎正治, 山崎 勲：鉄と鋼, 76(1990), 1775-1778.
- (18) 岸本康夫, 齊藤敬高：鉄と鋼, 100(2014), 445-455.
- (19) 江見俊彦：鉄と鋼, 100(2014), 31-58.
- (20) 日本鉄鋼連盟：鉄鋼業界の取り組み 低炭素社会実行計画, <http://www.jisf.or.jp/business/ondanka/kouken/keikaku/>
- (21) 内藤誠章, 武田幹治, 松井良行：鉄と鋼, 19(2014), 2-30.
- (22) 日本鉄鋼連盟：日本鉄鋼連盟長期温暖化対策ビジョンの策定について, <http://www.jisf.or.jp/news/topics/181119.html>



樋口善彦

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1986年 東京大学大学院工学研究科修士課程修了  
 2009年4月 住友金属工業製鋼製鋼研究開発部長  
 2012年10月 新日鐵住金技術開発本部  
 製鋼研究開発部長  
 2015年4月- 現職  
 専門分野：高温プロセスの研究開発  
 ©鉄鋼分野、環境問題に関わる領域に挑戦中。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★



# 銅製錬技術の歴史と今後の技術展開

高橋 純 一\*

## 1. はじめに

銅は人類が最初に手にした金属のひとつであり、古代より機能材料として重要な役割を果たしてきた。電気伝導性、熱伝導性に優れた銅の需要は今日でも増加を続けている。

本報では銅の需要を支える銅製錬の発達の歴史を整理し、現在の銅製錬の問題点についてまとめた。

## 2. 現在の銅製錬プロセス

銅は日本国内で年間約150万t生産されている。主な原料は硫化鉱石(黄銅鉱： $\text{CuFeS}_2$ )で全量海外産から輸入されている。

図1は現在の銅製錬処理法(フローシート)である。鉱石中の銅濃度は0.5~2 mass%であり、それを粉碎して浮遊選鉱

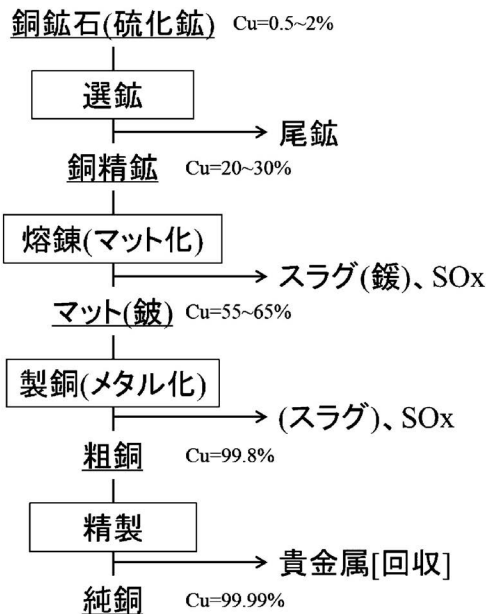
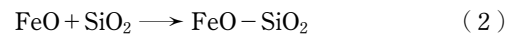


図1 銅製錬処理フロー。

を行うことで濃縮し、銅濃度20~30 mass%の精鉱としたものを輸入している。

図2は主な金属元素(M)の硫黄(S)-酸素(O)ポテンシャル図である。一般的に硫化物を大気中で酸化すると $P_{\text{SO}_2}=0.1$ で酸化が進む(図中矢印)。銅製錬における最大の不純物である硫化鉄が点aで酸化物になるのに対し、硫化銅は酸化していけば点eでメタルになることがわかる。銅製錬はこの原理を利用して、大部分の鉄を酸化してファイアライトスラグ(鍍： $\text{FeO-SiO}_2$ )で分離し、一部残留させた硫化鉄と硫化銅の化合物である、マツ(鍍)：銅濃度58~63 mass%  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ を得る。これが図1中に示す熔錬工程である。

熔錬工程での反応に伴う相の変化は以下ようになる。



製銅(精銅)工程では、若干残留した硫化銅をスラグ(鍍)除去して硫化銅(白鍍)を得、さらに酸化して粗銅(99.8

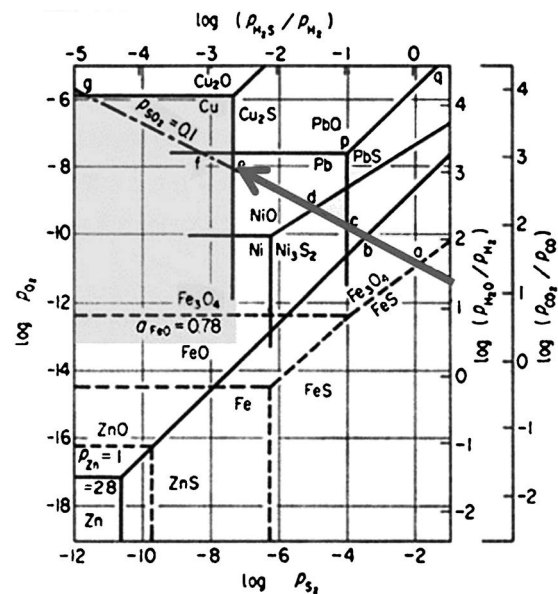
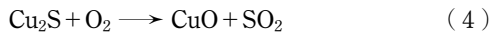
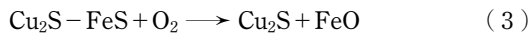


図2 M-S-O系ポテンシャル図。

\* 住友金属鉱山株式会社 技術本部 新浜研究所；研究主幹(〒792-0002 新居浜市磯浦町17-5)  
History and Future Technology Development of Copper Smelting; Jun-ichi Takahashi (Niihama Research Labs., Sumitomo Metal Mining CO., Ltd., Niihama, Ehime)  
Keywords: copper smelting, history, flash furnace, mechanism, recycling  
2019年6月24日受理[doi:10.2320/materia.58.548]

mass%)を得る.



処理を2段に分ける理由は、スラグ中に含まれる銅量を最少に抑えるためである。得られた粗銅は電解精製により99.99 mass%以上の純銅(精製銅)となる。

### 3. 日本の銅製錬の歴史

日本の銅製錬の歴史を住友の銅製錬技術の変遷を代表として示す。

銅製錬技術は、奈良時代に仏像作製のために発達したが、平安時代になると技術は廃れた。その後、戦国大名による鉱山開発をきっかけとして次第に盛んになった。江戸時代には硫化鉱石からの製錬技術が高度化し、当時日本は世界最大の銅輸出国であった。

江戸時代の製錬方法については、住友が発行した故銅図録<sup>(1)</sup>にその工程が示されている。図3にその一部を示すが、図録には採鉱から製錬工程までが絵を伴った簡単な文章で示されており、その様子が詳しくわかる。故銅図録に示された処理フローの概略を図4に示す<sup>(2)</sup>。江戸時代の住友の銅製錬は、焙焼(脱硫工程)－鉛吹(熔錬マット化工程)－真吹(粗銅化工程)－間吹(精製工程)－小吹(铸造工程)という工程で行われていた。真吹工程までは各鉱山の山元で行われていたのに対し、間吹以降の処理は、全国から粗銅が大阪に集められ幕府から指定を受けた製錬業者によって、幕府の管理下で行われていた。これは当時の日本にとって銅が最大の輸出戦略物質だったことに因るものである。

処理フローの簡単な説明を以下に示す。

住友の経営する別子銅山で採掘され手選された鉱石は、まず焼鉱窯で30日間焙焼をすることにより、鉄を酸化するとともに脱硫して焼鉱を得る。この理由は、当時の床吹き式の処理だけでは鉄の酸化と脱硫に時間がかかりすぎて効率が悪かったためである。この焙焼操作は電化と共にエアブロー方式に変化した。明治末期に至るまで続けられた。



図3 故銅図録の鉛吹(左)真吹(右)図。

続く鉛吹(熔錬)工程では、焼鉱に溶剤としての珪砂と炭を添加し、空気を供給して炭を酸化させることで熔融に必要な熱量を供給し、酸化した鉄を溶剤によって低温で熔融するファイアライトスラグ化して、マットと分離する。

鉛吹工程での生成マットは、焙焼工程で既に多くの鉄が酸化されていることから、鉄はほとんどがスラグ化しており、マットというよりもCu<sub>2</sub>S主体の白鉛<sup>しらかわ</sup>である。

また、この工程では床尻銅(粗銅：図5)が生成していた。マット共存下で平衡状態にあれば銅メタルは生成しないはずであるが、焙焼工程での局所的な過酸化やマットの局部酸化が生じたと考えられ、その際には銅メタルが生じ得る。江戸期の技術では、炉全体に渡って平衡状態を保つことは難しく、局部酸化が生じていたのである。

別子銅山の鉱石中にはPb, As, Sbなどの不純物がほとんど含まれていなかったこともあり、得られた粗銅や床尻銅の純度は非常に高かったことが最近の調査により分かっている。一例として床尻銅の化学分析値を表1に示す。

明治になると処理法の近代化が図られ、図6の別子銅山の産銅量の推移に示すように、銅の生産量は飛躍的に増大した<sup>(3)</sup>。

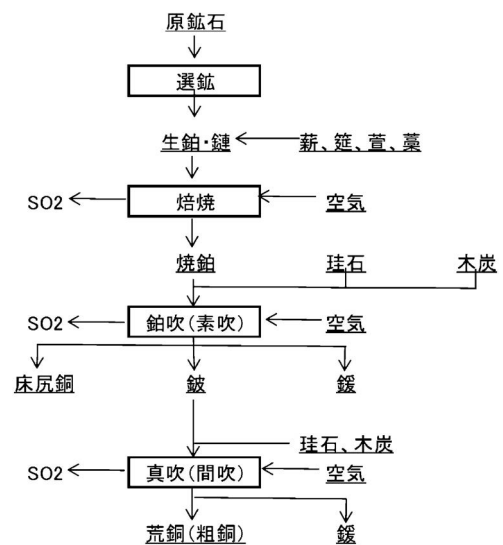


図4 故銅図録に示された江戸時代の製錬フロー。



図5 別子初の床尻銅。

表1 床尻銅の化学分析値. (単位%) N.D. 検出されず.

Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi	O
N.D.	N.D.	<0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.01	0.03	—	<0.1	0.01	*240	<0.01	0.01	*4	0.03	<0.01	0.5

住友の別子を例にすると、明治時代の最重要技術課題のひとつが耐火物寿命であった。硫黄の燃焼や鉄の酸化による発熱で、特に羽口部煉瓦の熔損が常に顕在化していた。熔錬工程では1891年に導入したジャケット式の水冷機構を有する水套炉(図7)の導入により局部過熱による煉瓦熔融が大幅に軽減され安定操業が可能になった。製銅工程では、図8に示す塩基性レンガを使用したグレートフォールス型転炉(4)を

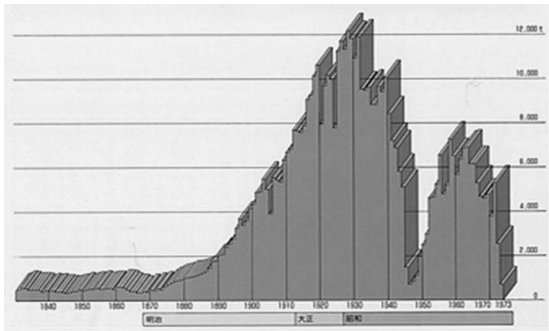


図6 別子銅山の産銅量の推移.

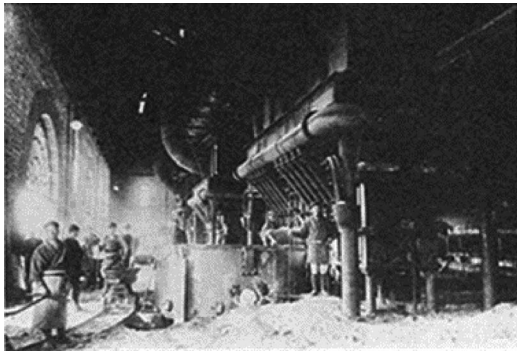


図7 長方形水套炉.

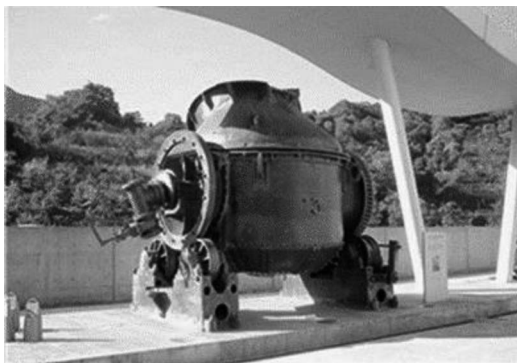


図8 グレートフォールス炉.

1922年に採用したことが、操業の安定化による生産性向上の大きな転機であった。

#### 4. 現在の銅製錬の技術課題

現代の熔錬炉には、自熔炉、MI法のS炉(4)、TSL炉等が用いられており(図9~11)、過去の溶鉱炉時代にあった羽口煉瓦の局部加熱は問題とならなくなった。一方で、世界的な鉱石不足に伴い精鉱中の銅濃度低下が著しく、同一装置で処理量を増加させる必要性が日々高まってきている。この課題へは各工場日々操業改善がなされているが、銅濃度の低下とともに生成スラグ量が増加することになり、処理コスト増とそれに伴って生じるスラグ中への銅のロス量増大が大きな課題のひとつとなっている。

##### (1) 銅ロス低減

日本国内の銅製錬で発生する熔錬スラグ量は年間約300万トンであり、その中に0.7-1.0 mass%の銅が含まれている。すなわち3万トン程度の銅が回収されずに系外に排出されているが、銅価格が70万円/トン(2019年2月)であると210

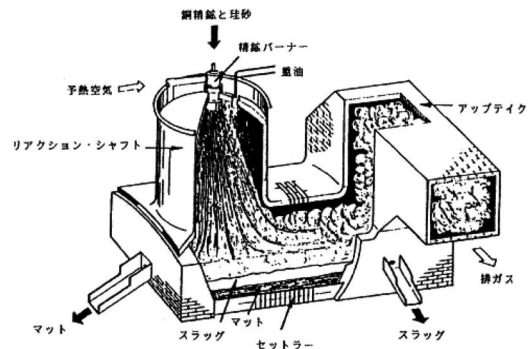


図9 自熔炉模式図.

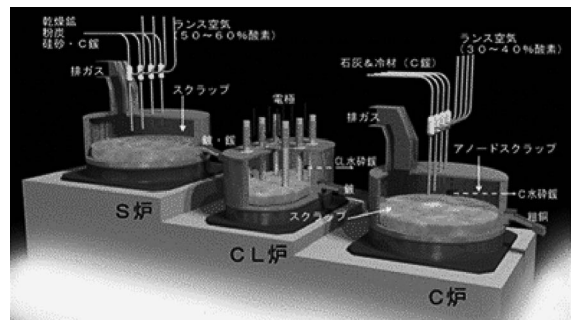


図10 MI法模式図.

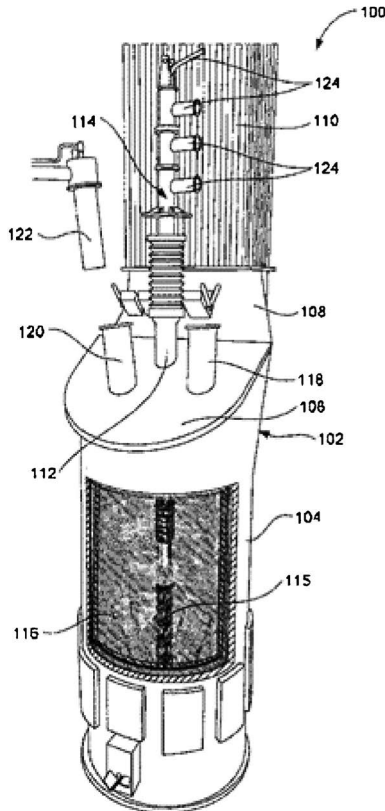


図11 TSL 炉模式図.

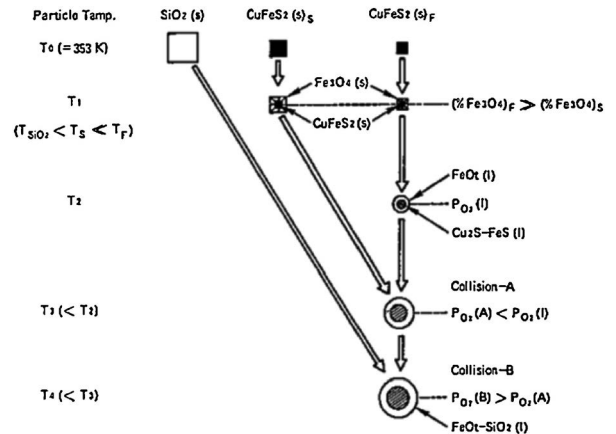


図12 自熔炉での反応メカニズム(2粒子モデル).

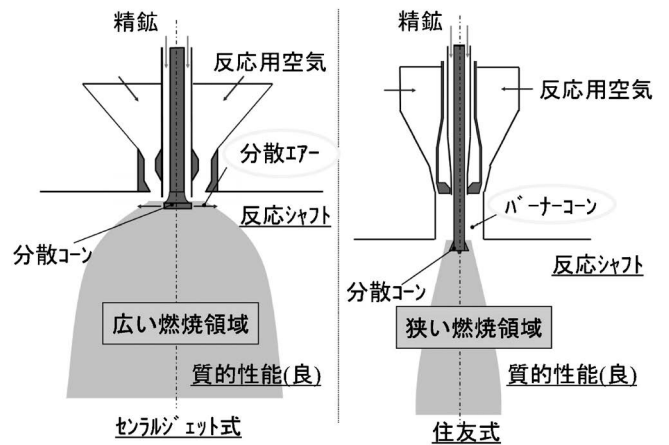


図13 自熔炉バーナー模式図.

億円/年と莫大な金額になる。

銅ロスには、スラグ中に銅が酸化物として溶け込む化学的ロスとマット粒子が物理的にスラグ中に懸垂する物理的ロスとがある。溶錬炉の最終酸素分圧には大きな変化がないので化学的ロスの変化は小さく、物理的ロスが全体のロス量を決定する。すなわち、この物理的ロス量の低減が技術開発の対象となる。

次に、世界の銅製錬所の約40%で用いられている自熔炉(図9)について説明を行う。自熔炉では精鉱を、バーナーを用いてリアクションシャフト内で燃焼させる。図12にリアクションシャフト内での精鉱粒子の反応のメカニズムを示す<sup>6)</sup>。これは2粒子モデルと呼ばれるもので、

- ① まず反応は不均一に生じる
- ② 酸素の大部分を一部の粒子(図中  $\text{CuFeS}_2(\text{s})\text{F}$ )が消費して鉄の一部はマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )になり(図2参照)残りの鉄はマット( $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ )化する
- ③ 未反応粒子(図中  $\text{CuFeS}_2(\text{s})\text{S}$ )と過酸化粒子、さらには珪砂が落下しながら衝突して均一化していきスラグ・マット相を生成する

という現象が生じていると考えられている。このメカニズムから、リアクションシャフトでは精鉱の効率的な燃焼と粒子衝突を両立させる必要があることがわかる。すなわち、精鉱は短時間で燃焼させて酸素を有効利用するとともに、粒子を早く熔融させて粒子の結合を進み易くする。また、粒子の衝突は、マット粒子の粗大化させるとともに、マグネタイトを

消滅させて  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  スラグの形成を促進させることである。

両者を達成するための最も重要な装置はバーナーである。自熔炉バーナーには図13に示すセントラルジェット式バーナーと住友式バーナーの2種類がある。セントラルジェットバーナーは量的性能に優れ、多量の鉱石を安定に処理することができる。一方住友式バーナーは、質的性能に優れた部分があり、条件のセッティングが上手く行った場合には非常に良い燃焼状態を保ちかつ衝突を促進できるという特性を有する。住友金属鉱山㈱ではコンピューターシミュレーション等を、バーナーの最適設計へ活かしている。入手する精鉱により反応性状が異なることから、常にバーナーの開発は続けていく必要がある。

マグネタイトが消滅しない時は、スラグとマット間に滞積する。マグネタイトは固体で存在し、スラグの粘性を極端に上昇させるため、マット粒子がトラップされて沈降しなくなる。図14に示するつぼ試験の結果より、200ミクロンと大きな粒子でも沈降が妨げられている。そのため、このスラグ底部に沈降したマグネタイトを消滅させる手段の開発を大学との共同研究などで行っている。



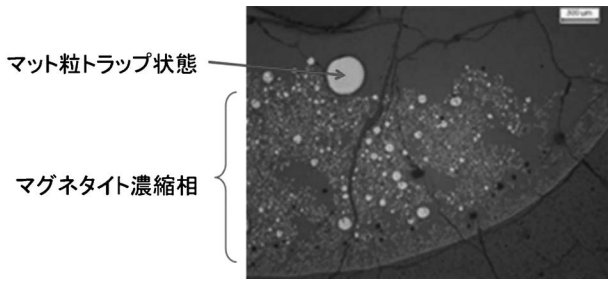


図14 マット粒子トラップ状態.

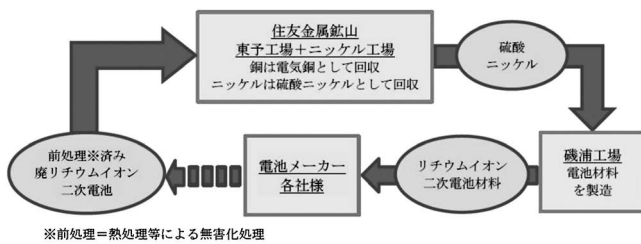


図15 廃LIB(リチウムイオン電池)リサイクルプロセス.

### (2) リサイクル量の向上

銅製錬では硫黄の燃焼熱並びに鉄の酸化熱が多量に発生し、その熱をリサイクル品の熔融に利用することができる。このプロセスは大きなリサイクル設備ともいえる。国内では年間15万tの銅をスクラップとして回収しており、これは銅生産量の約10%に相当する。また、廃基板からの貴金属回収、シュレッダーダスト処理による銅回収なども盛んに行なわれている。

この他、住友金属鉱山㈱では廃リチウムイオン電池(LIB)からの銅とニッケルのリサイクルを行っている(図15)(7)。製造工程内不良品や使用済みとなった廃LIBを転炉に投入すると銅とニッケルはマット中に分配する。電解工程にて銅はメタルとして回収され、ニッケルは別途沈殿泥として濃縮される。この沈殿泥はニッケル工場で処理され、硫酸ニッケルになる。この硫酸ニッケルを原料に正極材を作成し、バッテリー製造メーカーにて再びLIB電池になる。このようなバッテリー to バッテリーの循環プロセスが成立している。

このように、非鉄製錬各社はリサイクルを積極的に行っており、その処理量は年々増加している。しかしながら、炉を傷めるために、ハロゲン物を含むスクラップの処理は不可であり、リサイクルならではの課題が生じている。現在、小坂製錬㈱における銅精鉱を用いたTSL炉による貴金属リサイクルや三菱マテリアル㈱におけるロータリーキルンによるリサイクル炉のように、スクラップ処理に適した製錬処理プロセスが用いられ始めている。スクラップに応じたリサイクルプロセス開発がこれからの課題の一つである。

### (3) 不純物処理

銅精鉱には多種多様な元素が含まれており、その中に有害

元素(砒素, カドミウム, 鉛, 水銀など)もある。銅鉱石の不足に伴い、精鉱中の有害元素の濃度増加が問題になっている。

例として砒素について説明する。国内には年間約5,000tの砒素が入って来ている。大半の砒素はスラグ中で安定化されて溶出がない状態で系外に排出されるが、スラグ中の含有上限値に徐々に迫って来ている。

技術的には砒素の分離・固定は可能であり、例えばスコロダイト(FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)で固定する技術が確立している。しかしながらこの処理でコストが増大するばかりでなく、スコロダイトの保管場所・方法の問題も残る。チリでは精鉱を焙焼して砒素を揮発除去するプロセスが採用されているが、やはり除去後の処理法が問題となっている。

この問題の最も良い解決法は砒素の新規用途開発であり、例えばCdAsの半導体としての利用などが成されれば、不純物は一転して有価物化する。今後の新規用途開発を期待するところである。

## 5. おわりに

本稿では、銅の需要を支える銅製錬の発達の歴史を整理し、現在の銅製錬の問題点についてまとめた。

銅は今後も全世界的に需要が増加すると予測されている。その安定供給のために、非鉄製錬各社は銅濃度低下、銅ロス、リサイクル処理、不純物量増加といった技術課題の解決を図っている。

金属学会の各位におかれては有害と言われる元素の新規用途開発を進めていただきたい。

## 文 献

- (1) Masuda Tsuna: Kodo-Zuroku, Burndy Library, (1983).
- (2) 別子銅製錬技術研究会：近世住友の銅製錬技術, 泉屋博物館, (2017).
- (3) 住友金属鉱山㈱住友別子鉱山史編集委員会：住友別子鉱山史, 住友金属鉱山, (1991).
- (4) 三菱マテリアル㈱HP, (2019)  
<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/business/metals/>
- (5) 吉村久美子：愛媛県総合科学博物館研究報告, **7**(2002), 23-86.
- (6) N. Kemori, et al.: Metall. Trans. B, **20B**(1989), 327-336.
- (7) 住友金属鉱山㈱HP, (2017)  
<http://www.smm.co.jp/news/release/2017/07/post-1384.html>



高橋純一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1985年3月 東北大学工学部金属工学科 修士課程修了  
 1985年4月 住友金属鉱山株式会社入社 金属事業本部 新居浜研究所勤務  
 1995年7月 エネルギー環境事業部 技術センター勤務  
 2001年9月 東北大学金属工学科 博士課程修了  
 2002年5月 現職  
 専門分野：非鉄金属製錬プロセス開発  
 ◎非鉄各種製錬・金属リサイクル・海洋資源製錬プロセス等の開発と応用に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# アルミニウムの製錬

村上 智 矢\*

## 1. は じ め

アルミニウムは、軽量性、熱伝導性、耐食性などで優れた性能を有し、自動車材や建材、日用品など様々な用途で使用されており、現在、我々の生活には欠かすことのできない金属の一つとなっている。中国の発展とともに世界のアルミニウム新地金生産量は年々増加し、現在では60百万トンを超えている(図1)。かつては、日本国内においてもアルミニウム新地金は生産され、1970年代に160万トン生産していた

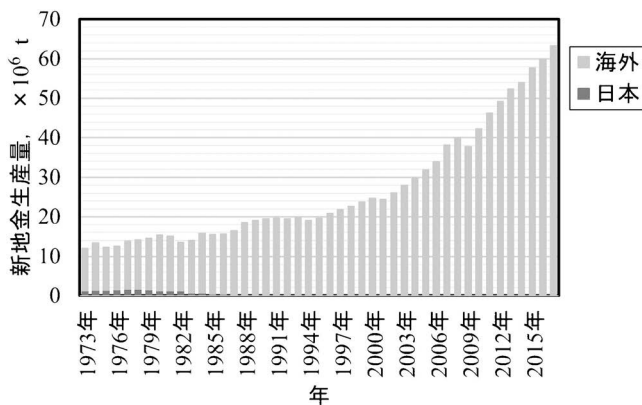


図1 アルミニウム新地金の生産量推移。

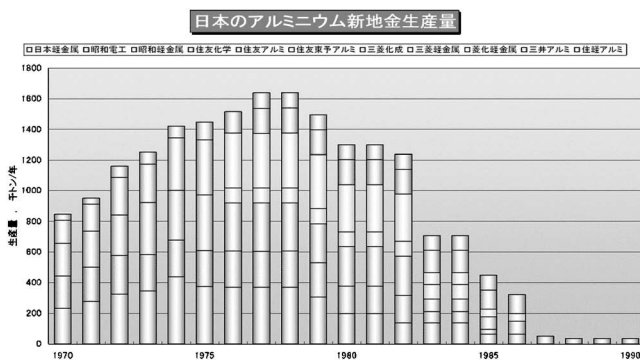


図2 国内アルミニウム新地金の生産量推移。

(図2)<sup>(1)</sup>。

しかし、1970年代後半から新地金生産量は、減少の一途を辿っている。アルミニウムは、「電気の缶詰」と呼ばれるほど電気を消費し、1トンのアルミニウムを生成するには15,000 kWhの電力を必要とする。このように膨大な電力を必要とすることから、昭和50年前後のオイルショックによる電力コストの高騰は、国内のアルミニウム製錬メーカーにとって、大打撃であった。さらに円高などにより、国際的価格競争が激化し、競争力を失った国内メーカーはアルミニウム製錬から撤退を余儀なくされた。それでも細々とはあったが、日本軽金属ではアルミニウム製錬を継続していたが、2014年に設備老朽化を理由に製錬事業から撤退し、日本国内からアルミニウム製錬工場は無くなった。

資源の点からアルミニウムを考えると、地表から10マイルまでにある元素存在比率を表すクラーク数では酸素、珪素について3番目に位置し、鉄よりも多い(図3)。実際には、アルミニウム単体として存在しておらず、ボーキサイト中に酸化アルミニウム(以下、アルミナ)という形態で存在している。ボーキサイトからアルミナを製造し、それを原料としアルミニウムが作られている。ここでは、アルミニウム製錬について紹介する。

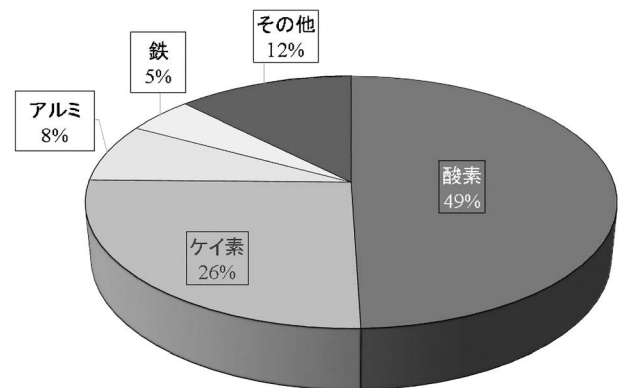


図3 主な元素のクラーク数。

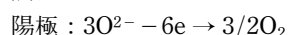
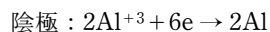
\* 日本軽金属株式会社グループ素材センター工程チーム；スラブ担当(〒421-3297 静岡県清水区蒲原161) Aluminium Reduction; Tomoya Murakami(Group Casting Center, Nippon Light Metal Company, Ltd., Shizuoka) Keywords: aluminium, alumina, reduction cell hall-heroult, pre-bake, sodberg 2019年6月10日受理[doi:10.2320/materia.58.553]

## 2. アルミニウムの歴史

アルミニウムの起源は、古代エジプトにおいてミョウバン ( $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$ ) が添加剤・医薬品として使用されていたことに端を発する。ミョウバン(alum)を語源とし、alumen, alumiun などを経て、現在の aluminum と呼ばれるようになった。1782年にフランスの科学者 A.L. ラボワジェが「ミョウバン石は金属の酸化物である可能性が大きい」という説を発表し、1807年にイギリスの電気化学者 H. デービーが、ミョウバン石を電気化学的な方法で分離を試み、金属アルミニウムの存在を確認した。その後、1855年にフランスの化学者 H.E.S.C. ドビルが化学還元法によりアルミニウム製錬を開始した。そして、1886年にアメリカ人のチャールズ・マーティン・ホールとフランスのポール・エルーが各々溶融塩を使用した電気分解によるアルミニウム製錬法を考案した。発明者の名前を取り、ホール・エルー法と呼ばれ、アルミニウム製錬が工業的な発展を遂げた。また、1887年にオーストリアの K.J. バイヤーが湿式アルカリ法によるアルミナ製造法を発明したことも現在のアルミニウム製錬の基礎を築き、今日に至っている。

## 3. アルミニウムの製錬

アルミニウムの製錬法では、前述したホール・エルー法以外にトス法やサブハライド法、溶鋳炉法など各種ある<sup>(2)-(4)</sup>。アルミニウムを使用し、副生成物として塩素ガスが発生するため、公害問題や設備大型化などに難点があり、工業的なアルミニウム製錬法としては発展しなかった。また、アルミナの熱による溶解では、融点が2054℃と非常に高温であり、炉耐火物の材質選定が困難であった。アルミナは、絶縁体であるが、ホールとエルーは各々、約1000℃の溶融氷晶石 ( $Na_3AlF_6$ ) にアルミナが溶解し、電気分解できることを発見した。この方法は、二人の名前を取り、ホール・エルー法と名付けられ、



の反応により、アルミニウムを得ることができる。

原料のアルミナは、バイヤー法によりボーキサイトから製造される。なお、ボーキサイトは、アルミナ分を51~57%含有し、製造されるアルミナはボーキサイト量の約1/2となる。ここで、バイヤー法の簡略化した工程を図4に示す。ボーキサイトは、抽出工程、分離工程、析出工程を経て、一旦水酸化アルミニウムとして取り出される。その水酸化アルミニウムを焼成し、アルミナが製造される。このときのアルミナの純度は、アルミニウム新地金の純度に大きく影響する。

次にアルミニウム製錬で使用される反応炉を図5に示す。電解炉は、陽極によりゼーダベルグとプリベークに大別できる。ゼーダベルグ炉は、陽極を電解炉自身の熱で焼成していき、陽極が消耗してくると、炉の上部より陽極の元とな

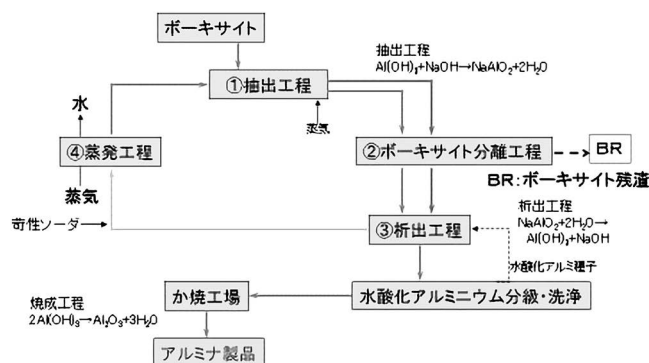


図4 バイヤー工程間略図.

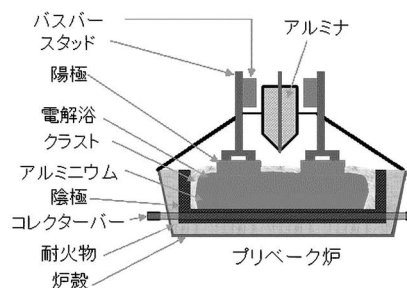
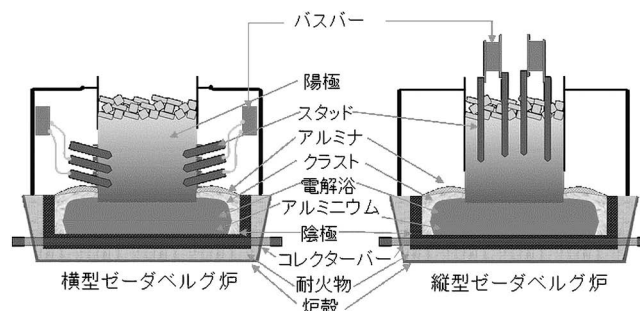


図5 電解炉の種類.

るペーストを投入する。一方、プリベークは、予め陽極を焼成し、陽極が消耗してくると交換する。ゼーダベルグ炉では、導電棒の陽極に対する挿入方向により縦型と横型に分けることができる。現在、世界で主流の電解炉は、プリベーク炉である。電解炉は、炭素で造られた陽極・陰極が配置され、陰極には鉄が埋め込まれている。陽極と陰極の間に溶融氷晶石(以下、電解浴)、アルミニウム溶湯がある。このとき、電解浴中にはある濃度範囲でアルミナを溶解させており、電気を通すことでアルミナの電気分解によりアルミニウムが生成される。図6にホール・エルー法によるアルミニウム製錬の概略を示す。ボーキサイトから製造できるアルミナは、ボーキサイト量の約1/2、アルミナから生成されるアルミニウムは約1/2である。実際にアルミニウム製錬により生成されるアルミニウムの量は、電流量によって決定する。このアルミニウムの生成量は、ファラデーの法則「析出量は、単位時間当たりの電流量に比例する」より理論的に導くことができる。図7にファラデーの第一法則から導いたアルミニ

## アルミニウム製錬法：ホール・エルー法

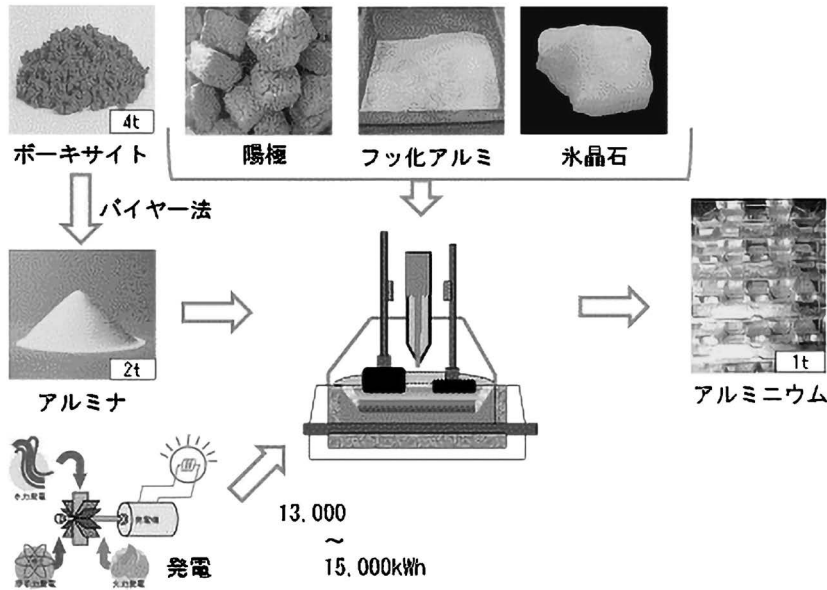


図6 ホール・エルー法によるアルミニウム製錬概略.

### アルミニウムの理論生成量

Faradayの電気分解の第1法則

「電極に析出する物質の質量は、  
通じた電流量（電流×時間）に比例する」

アルミニウムの生成量は、電流量に依存する

$$n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

$n$  : 物質重(mol)     $z$  : イオン価数(-)  
 $m$  : 質量(g)         $F$  : ファラデー定数  
 $M$  : 分子量(g/mol)     $= 9.65 \times 10^4 \text{ (C/mol)}$

例) 1A・1Hrの電流量の場合、

$$m = M \times \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = 26.98 \times \frac{1(A) \cdot 3600(s)}{3 \cdot 9.65 \times 10^4} = 0.335 \text{ g}$$

図7 ファラデーの法則から導くアルミニウム理論生成量.

ウムの理論生成量を記載する.

このように、1Aの電気を1hr流した場合、0.335gのアルミニウムを生成することができる.

また、電解炉にかかる電圧は、1炉あたり4.5V前後となっている(図8). このなかで、電解浴にかかる電圧、アルミナの電気分解に必要な電圧が操業中に変更できる電圧となる. この時、陽極下面からアルミニウム溶湯表面までの距離を極間距離と言う. 陽極がアルミナの電気分解で生じた酸素と反応し二酸化炭素として排出され消耗するため、反応の進行とともに極間距離は広がる. 何の制御もしない場合、極間距離が広がるとともに電解炉にかかる電圧は増加し、入熱と出熱のバランスが崩れ、不安定となる. そのため、極間距離を一定にする制御、つまり陽極位置を一定にする制御が行われ

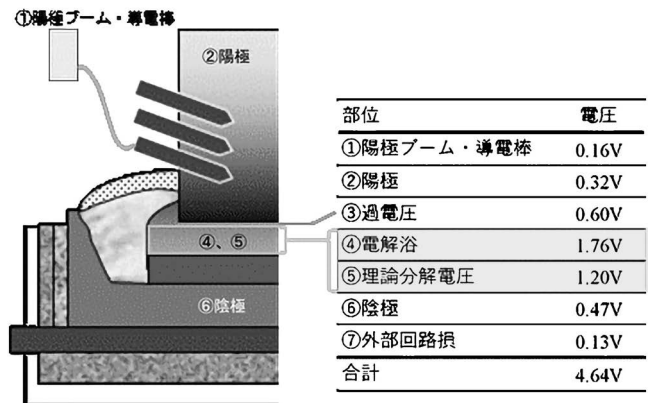


図8 電解炉にかかる電圧.

ている(図9).

電解浴は、熔融氷晶石だけでなく、弗化リチウム(LiF)や弗化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)などの弗化物を添加し、電解浴の性質改善が行われている. これは、電解浴の融点や電気伝導度などを改善する目的で添加されている. また、電解浴の組成管理をする際、電解浴中の弗化ナトリウムと弗化アルミニウムの比率で表される浴比(Cryolite Ratio)と呼ぶ数値をある所定の範囲になるように弗化ナトリウムや弗化アルミニウムを添加し管理している.

アルミニウム製錬における操業指標に、電流効率(%)や電力原単位(Kwh/t-Al)がある(図10). 電流効率は、理論生成量に対する実生成量比率であり、電力原単位は、1トンのアルミニウムを生成するのに要した電力を表す.

電解炉の配置や陽極品質の改善等により、電流効率・電力原単位は改善されている.



## 操業時の電圧制御

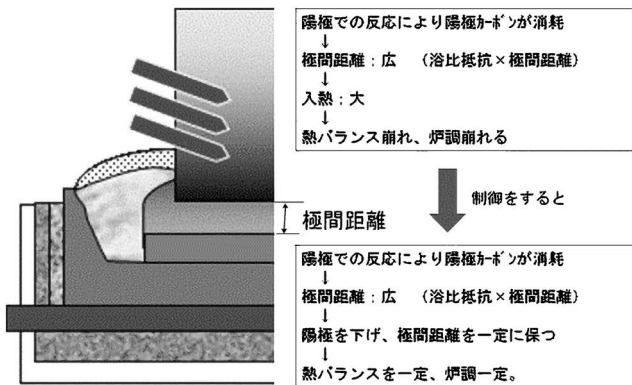


図9 電解炉の制御。

## アルミニウム製錬での操業指標

$$\text{電流効率}\eta(\%) = \frac{\text{実際の生成量}(t_{-Al})}{\text{理論生成量}(t_{-Al})} \times 100$$

\* 93~96%

$$\text{電力原単位(kWh/t}_{-Al}) = \frac{\text{製錬に使用した電力(kWh)}}{\text{実際の生成量}(t_{-Al})}$$

\* 13,000~15,000kWh/t<sub>-Al</sub>

図10 アルミニウム製錬における操業指標。

他にもコンピューターシミュレーションなどを利用し、最適な電解炉の設計等がなされ、今に至っている。

## 4. 今後の展望

アルミニウム製錬については、省エネルギー・高効率化が図られる一方で、地球温暖化に対する二酸化排出量の削減が必要である。温室効果ガス削減については、近年革新的な発

表がされている。それは、カーボンフリーの新しいアルミニウム製錬技術である。この新しい製錬技術では、排出されるガスが二酸化炭素などの温室効果ガスではなく、酸素であること、そして、従来の寿命を30倍以上も上回る陽極・陰極も含まれている。このように、アルミニウム製錬は、まだ改善される余地があり、さらなる改善を期待したい。しかし、日本では海外と同等のアルミニウム製錬工場を再び建設・稼働することは、電力コストの面などを考えると現実的ではない。そのため、アルミニウム新地金を使用する場合、現状と同じく海外から購入するしかないと考えられる。しかし、新地金ではなく、アルミニウムのリサイクルをより推進することがアルミニウム製錬工場を持たない日本のあるべき姿ではないかと考える。

現在でも各種用途に使用されたアルミニウムがリサイクルされているが、より細かく合金別に選別されれば、よりリサイクルされる用途が広がると考える。現在、リサイクルでは、レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)のレーザーによりアルミニウム合金の成分分析を行い、アルミニウム合金を識別・選別する技術がある。このようなリサイクル技術の発展により、リサイクルされるアルミニウムの使用用途が広がることを期待する。

## 文 献

- (1) 日本アルミニウム協会：現場で生かす金属材料シリーズ、(2007)、171-173.
- (2) 大澤 直：よくわかるアルミニウムの基本と仕組み、(2010)、39.
- (3) 土橋倫男：軽金属、44(1994)、406-417.
- (4) 横川晴美：熱測定、11(1984)、72-80.



村上智矢

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2006年 名古屋工業大学大学院機能工学専攻 修士課程修了

主な略歴

2006年4月 日本軽金属株式会社  
2010年1月 アルミニウム製錬操業担当  
2015年4月- スラブ鑄造の生産管理-現職  
専門分野：アルミニウム製錬操業管理

◎アルミニウム製錬の操業管理を担当。軽金属学会主催の基礎技術講座にてアルミニウム製錬の講師を長年務める。

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

# 貴金属の製錬・精錬・リサイクル

岡部 徹\*

## 1. はじめに

貴金属とは、化合物をつくりにくく希少性のある金属という条件を満たす元素の総称であり、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)の8元素を指す。

貴金属の中で生産量が最も大きいのは、銀であり、年間約30,000トンの一次地金が鉱石から生産されている。これに対し、鉱石からの金の年間生産量は、3,000トン程度である<sup>(1)</sup>。銀の価格が60円/g、金の価格が4,500円/g前後であることを考えると、それぞれの一次地金の生産に関する経済規模は、1.8兆円、および14兆円となる。金融商品としての流通やリサイクルを考慮すると、貴金属関連の経済規模はさらに格段に増大する。貴金属は、金属の中では生産規模は小さいが、経済的な規模はかなり大きく社会的に重要な元素群である。

金および銀を除く貴金属の元素群は、白金族金属(Platinum Group Metals: PGM)とよばれる。白金やパラジウム、ロジウムなどは、融点が高く、耐熱性、耐蝕性に優れ、特異な触媒特性を有することから、今では自動車用排ガス触媒、窯業の坩堝、電子部品などの様々な分野で用いられている<sup>(2)-(4)</sup>。しかし、白金族金属の中で抜きん出て生産量が多い白金やパラジウムでさえ、年間生産量は世界全体で年200トン程度と寡少である<sup>(5)-(10)</sup>。白金族金属は稀少な元素で生産量に制限があるだけでなく、一次供給源となる鉱山が南アフリカおよびロシアのごく限られた国の特定地域に偏っている<sup>(5)-(10)</sup>。このため、資源セキュリティ・安定供給の面からも信頼性の高い資源バッファを築き、長期的に循環利用できる供給ルートを確立することは重要な課題である。

貴金属については、既に幾つかの解説や特集があるが<sup>(2)(3)(11)-(14)</sup>、これらの多くは物性や用途に関するものが多く、製錬やリサイクルに関するものは限られている<sup>(15)-(22)</sup>。特に、白金族金属などの貴金属のリサイクル技術を考える上で不可欠である高温プロセス(乾式法)に関する文献は少なく、一般に広くは知られていない。このような背景から、ここでは、乾式法を中心に、白金族金属を含めた製

錬、各種リサイクル技術について解説する。さらに詳細な情報が必要な場合は、著者らの技術解説<sup>(18)-(21)</sup>を参照されたい。

## 2. 貴金属の製錬・精錬

金や銀の製錬については、すでに一般に知られているので<sup>(23)</sup>、ここでは、白金族金属の製錬を中心として概説する。

白金族金属の製錬については、鉱石や製錬所によってプロセスが異なる<sup>(22)-(33)</sup>。図1には、鉱石から製品までの白金族金属の製錬フローの代表例を示す。詳細は文献等を参照にされたいが<sup>(25)-(27)</sup>、いずれのプロセスでも、ppm オーダーの品位の鉱石から、白金族金属を抽出、濃縮して、分離精製していることがわかる。図に示すように、白金製錬ではマットとよばれる硫化物を白金族元素の抽出媒体として利用し、分離・濃縮する製錬工程が一般的である。これは、白金族金属が、同じ貴金属である金や銀と性質が類似しているだけでなく、白金族金属は鉄(Fe)やニッケル(Ni)と同族であるため、硫化物や合金の性質が鉄族とも類似していることをうま

### PGM製錬の概略とPGM品位

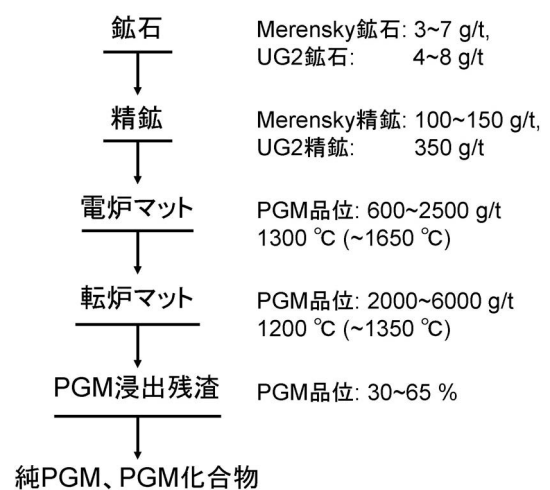


図1 白金族金属(PGM)製錬の概略。

\* 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(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1) Smelting, Refining, and Recycling of Precious Metals; Toru H. OKABE(Integrated Research Center for Sustainable Energy and Materials, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: *precious metals, smelting, refining, recycling*  
2019年6月3日受理[doi:10.2320/materia.58.557]

表1 白金の採掘・製錬の各プロセスにおけるコスト、品位、収率、処理日数(概数)。

	全コストに占める割合(%)	PGMグレード	PGM収率(%)	富化率(倍)	処理時間(日)
採鉱	65~75	5~6 g/t	N/A	N/A	N/A
粉碎 & 浮遊選鉱	9~12	100~600 g/t	80~90	30~80	2
製錬 & 転化	6	600~6000 g/t	95~98	20	7
ベースメタル精製	7	30~65%	>99	75	14
貴金属精製	4~5	>99.8%	98~99	2	30~150
トータル	100	N/A	75~85	200,000	~170

N/A: 評価不能

貴金属の生産の特徴: ①採鉱のコストが最も高い, ②多量の廃棄物が発生する, ③PGMの収率は75~80%と高い, ④製錬には非常に時間がかかる。

次田泰裕著:「白金族金属」p. 136より転載

く利用している<sup>(25)-(27)</sup>。

ロシアなどでは、白金族金属はニッケル製錬の副産物として生産されているが、生産シェアの大半を占める南アフリカでは、白金族金属は主産物として生産され、銅(Cu)やニッケル、コバルト(Co)などが副産物として回収されている。

表1に、一例として、白金族金属の採掘から製錬の主要工程における、コスト、品位、収率(歩留)、富化率(濃縮率)、処理日数の概数をまとめて示す<sup>(18)(25)</sup>。表の値は概数であり、あくまで参考値であるが、白金族金属の製造においては、製錬コストよりも採掘コストのほうが圧倒的に大きい。また、鉱石中の白金族金属の濃度は低く、一般に品位が数ppmレベルであるため、製錬にも莫大なエネルギーと数ヶ月もの長い時間を要する。なお、ここでは、白金族金属が主産物である場合の概略を述べたが、ニッケルや鉛製錬などの副産物として分離・回収されることもある<sup>(19)(20)(22)</sup>。この場合も、最終製品が生まれるまでに、長い処理時間とコストを要する。

図1や表1に示す富化率からもわかるように、白金の生産量がたとえ1トンでも、その背後では何百万トンもの資材が動き、製錬には莫大なエネルギーが使われる。採掘された鉱石や脈石のほとんどは廃棄されるため、地球環境に大きな負荷を与えている。こうした状況を考えると、使用済み製品から白金族金属を高い効率で回収することの重要性は論を俟たない。

### 3. 貴金属の精錬・リサイクル

貴金属のリサイクル手法も様々な手法が存在するが、ここでは、典型的な手法について説明する。詳細については文献を参照されたい<sup>(15)(16)(19)(20)</sup>。スクラップ中の貴金属をリサイクルする場合、鉱石を出発原料とする製錬プロセスに貴金属を含むスクラップを投入すれば、高い歩留で抽出し、回収

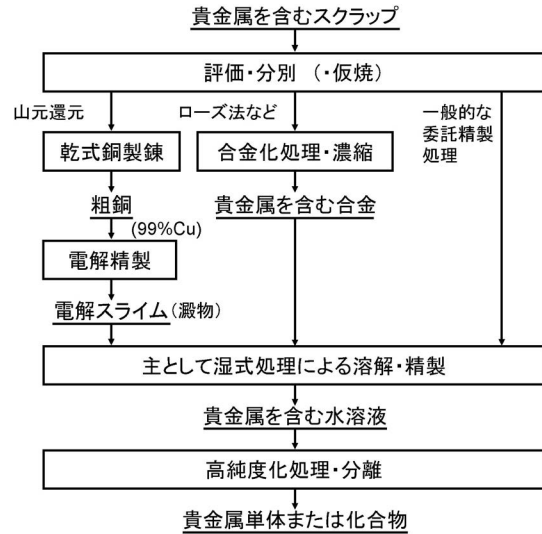


図2 貴金属を含むスクラップの主なリサイクルプロセス。

することができる。しかし、上述のプロセスの多くは立地に制約があり、鉱山の近くで操業されている場合が多い。また、リサイクルの主たる対象となる工業製品の中の貴金属は、その存在形態、濃度が製品によって大きく異なり、共存する元素も多様である。そのため、それぞれの廃棄物に見合ったプロセスを経て世界各地でリサイクルされている<sup>(24)-(32)</sup>。ここでは、日本や欧米で利用可能なリサイクル技術を中心に紹介する。

図2は、日本で行われている貴金属のリサイクルのプロセスフローの概略である。少量のスクラップから貴金属を回収する場合は、個別に仮焼(あるいは合金化処理)して、主として湿式処理により回収することが多い。また、品位が一定のまとまった量のスクラップが継続的に回収できる場合は、乾式法が利用されることが多い。乾式法を利用する場合、銅やニッケル、鉛などの融体をコレクター(吸収金属)として利用し、貴金属を金属相中に抽出して分離する。このように、乾式法では、スクラップ中の貴金属の回収は、まず高温反応により液体合金などを用いて濃縮処理して貴金属の品位を高め、続いて湿式法による分離・抽出を行う方法が主流となっている。

図3は、主として金などの貴金属の製錬に一般的に利用される山元還元とよばれる貴金属の回収プロセスのフロー図である。貴金属と銅が化学的に強い親和力を有することを利用して、金属銅や銅の硫化物を貴金属のコレクターとして用いる代表的な製錬法である。日本には、乾式銅製錬所が複数存在するため図3に示す山元還元が利用でき、貴金属を含むスクラップは金鉱石などとともに銅製錬プロセスに投入され、処理されている。山元還元で得られる粗銅の中には貴金属が含まれるため、これを水溶液中で電解精製し、貴金属を含まない高純度の電気銅(製品)を製造すると同時に、アノード(陽極)から貴金属を多量に含む電解スライム(陽極澱物)を得る。電解スライム中に濃縮する貴金属は、湿式法を中心とす

通常の貴金属製錬法により抽出分離され製品となる。山元還元は、既存の非鉄金属製錬プロセスを利用するため、処理コストが低く、また一般に収率も高い。しかし、貴金属をスクラップから分離・回収するまでのリードタイムが長いことが欠点の一つである。

図4は、鉛製錬を利用する貴金属の回収プロセスの一例である。このプロセスでは鉛を貴金属のコレクターとして利用し、貴金属を抽出・濃縮する。続いて、貴金属を含む鉛合金を酸化することによって得られる粗銀をコレクターとして利

用し、貴金属を含む銀合金としてさらに濃縮分離する。鉛製錬の特徴をうまく利用するこの手法は、古くから貴金属製錬の基本として利用されてきた。

図5に示すように、上述の銅製錬と鉛製錬の特徴をうまく活かして、これらの手法を組み合わせたプロセスが欧州で実

### 山元還元による貴金属の回収

銅の乾式製錬を利用して、貴金属を一旦、銅に吸収させ貴金属を含む粗銅から貴金属を回収することができる

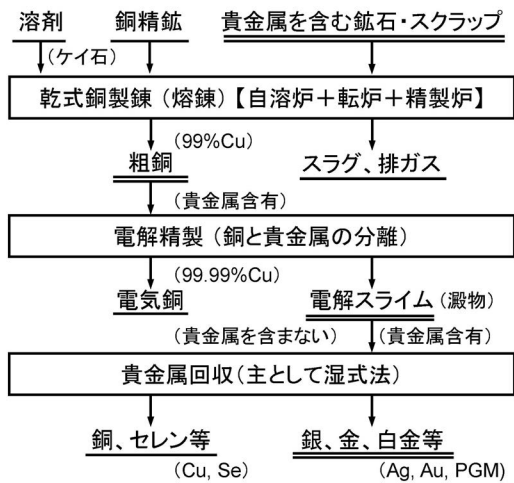


図3 乾式銅製錬(熔錬)工程を利用して貴金属を回収するプロセス(山元還元)。

### 鉛製錬を利用する貴金属の回収

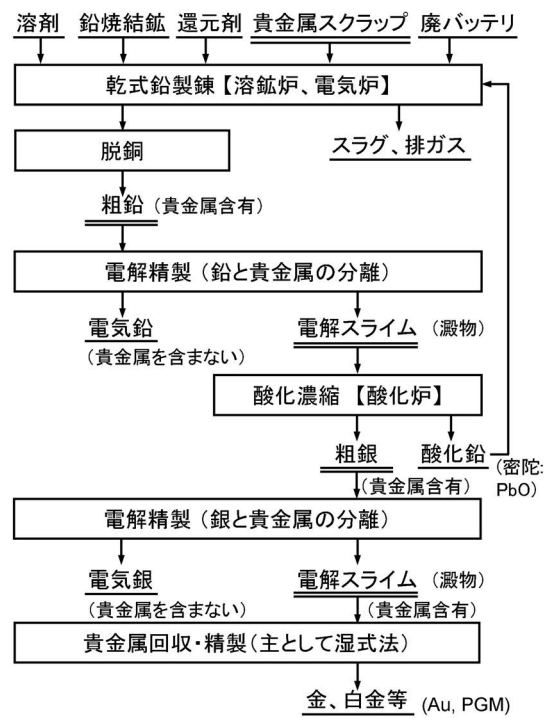
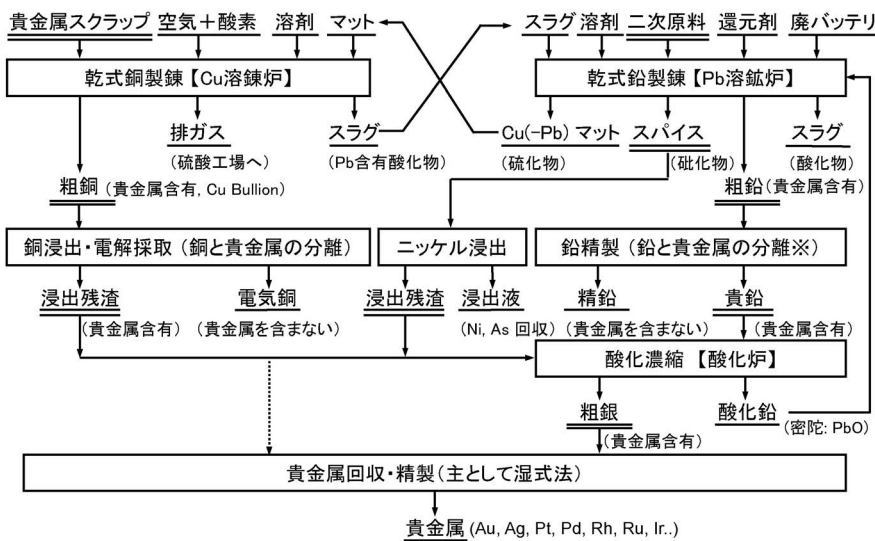


図4 乾式鉛製錬工程を利用して貴金属を回収するプロセスの一例。

### 銅製錬と鉛製錬を組み合わせる貴金属の回収



※ 鉛精製では、Harris法、Parkes法、Kroll-Betterton法などの複数の乾式製錬法により貴金属を含まない精鉛を製造する(おもな鉛の乾式精製法: ①ドロス処理: 脱鉄、② Harris法: 苛性ソーダにより錫、ヒ素、アンチモン等の除去、③ Parkes法: 亜鉛による銅、貴金属の除去、④ Kroll-Betterton法: カルシウム・マグネシウムによるビスマスの除去)

図5 乾式銅製錬と鉛製錬工程を組み合わせる貴金属を回収するプロセスの一例。



用化されている<sup>(28)(29)</sup>。図に示すように、貴金属を含むスクラップは、銅や鉛のスクラップ(二次原料)とともに乾式法により効率良く処理されリサイクルされている。このプロセスでは、貴金属は主として鉛を抽出剤(コレクター)として回収される。貴金属を含む粗鉛は、Harris法、Parkes法、Kroll-Betterton法などの複数の乾式製錬法により、貴金属を含まない精鉛と貴金属を含む亜鉛残渣に分離され、灰吹き法により得られた貴鉛から貴金属を回収している<sup>(28)(29)</sup>。図5に示すリサイクルプロセスは、多くの種類の非鉄金属元素をまとめて処理できる特徴がある。

コレクターとして、銅や鉛以外にも鉄やニッケル、亜鉛、銀あるいはこれらの合金や化合物(主として硫化物)を利用する方法も多数検討されており、一部は実用化されている<sup>(22)(25)</sup>。一般に、乾式法による非鉄金属製錬は、規模が大きい場合は、経済性を追求すると一ないし二つのプロセスに収斂するが、貴金属製錬の場合は、規模が小さく、さらに、製品の価格に比してプロセスコストが低いため、現在も多様な手法が工業的に利用されている。

日本でも、自動車用排ガス触媒から白金族金属を回収する専用のプロセスが実用化されている。自動車用の排ガス浄化触媒は、ハニカム構造のセラミックスやフォイル状の鉄合金で構成された担体に、ウォッシュコートとよばれる酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )などを含むセラミック表面層を塗布し、この酸化物表面層にナノメートルオーダーの微細な白金族金属やその化合物を分散して付着させたものが利用されている。触媒によって大きく異なるが、自動車用の排ガス触媒中の白金族金属の含有量は1~5 gPGM/個(代表値: Pt: 1.4 g/車, Pd: 2.4 g/車)程度であり、高融点でかつ化学的にも安定な金属や化合物の粒子が表面に微量分散している。

図6に示す方法は、自動車用排ガス触媒から白金族金属を回収するために、(株)日本PGMが実施しているローズ法(Rose)法とよばれる方法である<sup>(32)(33)</sup>。名前の由来はロジウム(Rh)の語源のバラ(Rose)から命名されたという。触媒のセラミック基体として使用されているコーディエライト(Cordierite,  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )など、比較的融点の高い(1300℃~)酸化物構造体表面のコート層中に分散している白金族金属を効率良く回収できるリサイクル法である。前述の山元還元と同様、液体の銅合金をコレクターとして利用する点では類似しているが、酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )もコレクターとして利用し、スラグの融点を下げる工夫がなされている点、硫化物を積極的に利用せずコレクター合金を直接酸化して貴金属を濃化する点などにおいて、既存の銅製錬を利用する方法とは異なる。先に説明した山元還元では、天然の鉱石に由来する多様な貴金属が得られるのに対し、廃触媒を処理対象とするローズ法では、得られる貴金属が投入するスクラップ由来の元素に限られるという特徴がある。

乾式法の特殊な例として、気相揮発法(塩化揮発法)も過去にいくつか検討された<sup>(34)</sup>。気相反応を利用する方法は、 $\text{Pt}_3\text{Cl}_3$ などの白金塩化物のガスを生成させて分離する方法や、蒸気圧の高いカルボニルを生成させる方法などが提案さ

## ローズ法(Rose Process)による白金族金属の回収

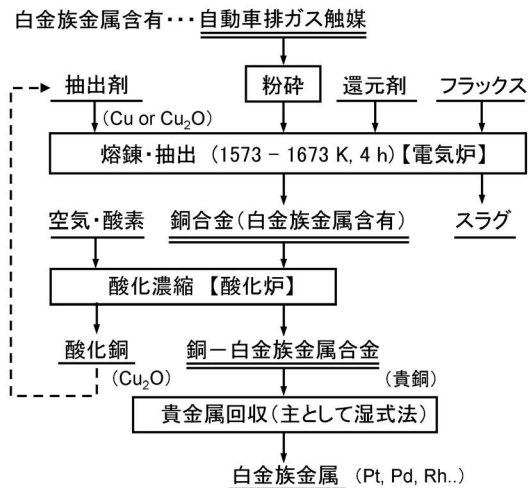


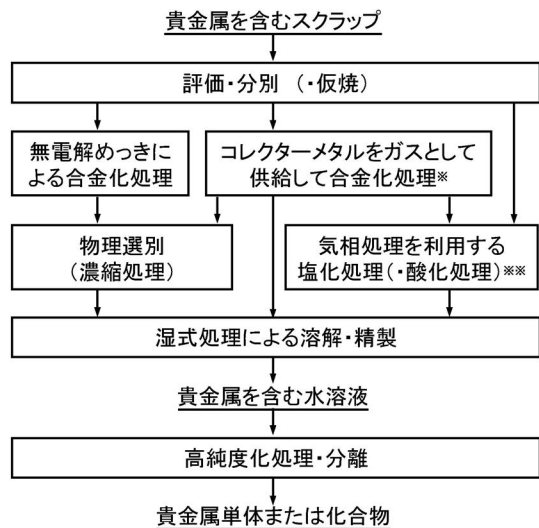
図6 ローズ法を利用して自動車廃触媒から白金族金属を回収するプロセスの一例。コレクターメタル(吸収媒体)として銅が利用されている。

れている。塩化カルボニル法は、廃触媒をCOと $\text{Cl}_2$ の混合ガス、あるいは、ホスゲン( $\text{COCl}_2$ )ガスとともに加熱処理し、白金族金属を選択的に塩化して $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ などとして分離回収する方法であるが、毒性を有する反応ガスの取り扱いが困難である。

前述の銅や鉛をコレクターとして利用する乾式法によるリサイクルプロセスは、処理速度が大きく、回収効率も高いため工業的に利用されているが、大規模な設備を必要とし、設備の立地にも制約がある。このため、比較的小規模の設備で行える湿式法によるリサイクルプロセスが過去には数多く研究されてきた。具体的には、廃棄物を直接、酸またはアルカリで溶解処理し、水溶液中の貴金属を溶媒抽出法などにより分離する方法が過去に多数検討された。

湿式法の大きな問題は、貴金属の溶解効率と処理速度が低く、対象物によっては回収率が低い点である。スクラップ中の貴金属を委託処理により個別に分離回収する場合は、小ロット処理に適している湿式法が採用されることが多いが、現時点ではその利用は限定的である。化学的に極めて安定な貴金属を酸などに溶解するためには、強力な酸化剤を用いた長時間の処理が必要である。乾式法に比べ、設備コストが小さいという利点はあるものの、処理困難な沈殿物や廃液が多量に発生するため、大型プロセスとしては実用化が進んでいない。

こうした現状を踏まえ、最近著者らは、図7に示すように廃棄物に含まれる貴金属に予め処理を施し、貴金属の回収率を向上させる新しい方法の開発を行っている<sup>(35)-(39)</sup>。その概略については、原著論文や解説を参照されたい。最近では、金属蒸気による合金化処理に加え、塩化物などの蒸気を供給し、複雑な形状をした廃棄物中の白金族金属と効率良く反応させることにより、酸に易溶性の化合物を生成させた



※ 易物理選別化、選択溶解・易溶解化処理  
 ※※ 易溶解化処理、酸および酸化剤の消費量の低減

図7 現在、著者らが取り組んでいる無電解めっきや気相処理法を利用して、複雑な形態を有するスクラップから貴金属を効率良く分離・回収する新しいプロセスの一例。

り、あるいは、気相を介して分離・精製する新しい手法の開発を行った。最近では、 $FeCl_x$  ガスなどを利用して気相を介して鉄をスクラップ中の貴金属に供給し、鉄合金化した貴金属を磁石により効率良く分離・濃縮する新技術の開発を行っている。

将来的には、環境対策として強力な酸化剤を含まない酸を用いて、スクラップ中の貴金属を選択的に効率良く溶解し、分離・回収できるような新規なプロセスの実現が望まれる。著者らは、究極的には、塩水などの溶液で簡単に貴金属が溶解でき、有害な廃液を発生しない環境調和型のリサイクルプロセスの開発を目指している。また、処理速度の速い気相処理により簡単に貴金属を分離できるような画期的なプロセスが開発されることが望ましい。

#### 4. おわりに

貴金属は資産としての価値を有するため、今後も人類は採掘と製錬、リサイクルを続けるであろう。また、一部の白金族金属は、耐熱性、耐蝕性に優れ、特異な触媒特性を有することから、電子部品、自動車用排ガス触媒をはじめとする様々な分野で用いられている。

資源や環境の保全には、代替材料の開発や使用量の低減にむけた技術開発だけでなく、リサイクル技術の研究も重要となる。現在、金や白金族金属は、高品位の鉱石でもその品位が ppm オーダーと低く、かつ貴金属を含む最終製品が高価であることから、使用済みの製品からの回収が精力的に行われている。

今後、貴金属の新たな用途や需要が増えれば、スクラップ

の特性に応じた多様な新しいリサイクル技術を開発する必要がある。日本には工業製品という形で多量の貴金属が蓄積されているため、資源の有効利用・安定供給の面からも、スクラップを効率良く循環利用するルートの確立は重要な課題の一つであろう。

本稿をまとめるにあたり、本所 リサーチフェロー 日野順三氏 (㈲ファイブコンサルタント 理事)、Umicore 社の Dr. Jeroen Heulens に貴重なコメントや情報の提供をいただいた。記して感謝する。

#### 文 献

- (1) GFMS GOLD SURVEY 2018, Rhona O'Connell *et al.*, ed., Thomson Reuters, (2018), [https://gold.tanaka.co.jp/market\\_data/gold\\_2018\\_digest.pdf](https://gold.tanaka.co.jp/market_data/gold_2018_digest.pdf)
- (2) 鈴木 平, 日黒謙次郎 監修: 貴金属の科学 基礎編, 田中貴金属工業株式会社, 東京(1985).
- (3) 本郷成人 監修: 貴金属の科学 応用編 改訂版, 田中貴金属工業株式会社, 東京(2001).
- (4) D. McDonald, L. B. Hunt: The History of Platinum and its Allied Metals: Johnson Matthey, UK (1982). (日本語訳: 田中貴金属工業株式会社, 訳, (1983))
- (5) GFMS PLATINUM GROUP METALS SURVEY 2018: Rhona O'Connell *et al.*, ed., Thomson Reuters, (2018). [https://gold.tanaka.co.jp/market\\_data/plpd\\_2018\\_digest.pdf](https://gold.tanaka.co.jp/market_data/plpd_2018_digest.pdf) (トムソン・ロイター-GFMS社「Platinum Group Metals Survey 2018」の日本語ダイジェスト版「Platinum Group Metals Survey 2018」ISSN: 2397-5784 (Print) ISSN: 2397-5792 (Online))
- (6) A. Cowley: The Pgm Market Report, Johnson Matthey, (2019). [http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm\\_market\\_reports/pgm\\_market\\_report\\_february\\_2019.pdf](http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm_market_reports/pgm_market_report_february_2019.pdf).
- (7) 岡部 徹: 金属, **76**(2006), 980-984.
- (8) 北良 行: 金属資源レポート, 2005.3 (2005), 27-41.
- (9) 次田泰弘: ふえらむ, **10**(2005), 472-478.
- (10) 近藤 敏, 武山 真, 大藏隆彦: 資源と素材, **122**(2006), 386-395.
- (11) 御手洗容子 他: 白金族金属の可能性, Boundary, コンパス社, **16**(2000), 2-35.
- (12) 御手洗容子 他: 白金族金属・合金の現状と将来—新規産業の創出を目指して—, まてりあ, **40**(2001), 205-251.
- (13) 御手洗容子, Bao Zebin, 村上秀之, 阿部英樹, 松本 達: 日本金属学会誌, **75**(2011), 10-20.
- (14) 冨塚 功 他: 旧材料科学(2004), 279-313.
- (15) 芝田隼次, 奥田晃彦: 資源と素材, **118**(2002), 1-8.
- (16) 平山勝義: 資源と素材, **113**(1997), 978-981.
- (17) 岡部 徹 他: 金属, **76**(2006), 979-1039.
- (18) 岡部 徹: まてりあ, **46**(2007), 522-529.
- (19) 岡部 徹(分担執筆): 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集—材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み・代替材料開発—, エス・ティー・エス, 東京, (2007).
- (20) 原田幸明, 中村 崇 監修: レアメタルの代替材料とリサイクル, シーエムシー出版, 東京, (2008).
- (21) 岡部 徹: 貴金属・化学工学, **74**(2010), 102-108.
- (22) 燃料電池用白金族金属需給動向調査, 平成16年度調査報告書(経済産業省・資源エネルギー庁, 資源・燃料部, 鉱物資源課, 受託調査), 日本金属経済研究所, 新日鉱テクノロジー株式会社, 住鉱コンサルタント株式会社, (2005).
- (23) 非鉄金属製錬: 日本金属学会編集, 丸善株式会社(1970).
- (24) 大藏隆彦: 金属, **76**(2006), 1030-1033.
- (25) 次田泰弘: 金属, **76**(2006), 991-997.
- (26) R. T. Jones: JOM World Nonferrous Smelter Survey, Part II:

Platinum Group Metals, JOM (J. Metals), December (2004), 59-63.

(27) J. Nell: Melting of Platinum Group Metal Concentrates in South Africa, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, August (2004), 1-6.

(28) Homepage of Umicore Precious Metals Refining, A comprehensive and unique set-up based on lead/copper/nickel metallurgy, <http://www.preciousmetals.umicore.com/process/>

(29) C. Hagelüken: Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery, World of Metallurgy - ERZMETALL, **59**(2006), 152-161.

(30) 横浜金属株: 資源と素材, **113**(1997), 1155-1157.

(31) 川代敦志, 濱田篤詩: 資源と素材, **118**(2002), 285-289.

(32) 日本ピージーエム: 資源と素材, **113**(1997), 1146-1147.

(33) 江澤信泰, 井上 洋, 高田正栄, 榊田 均: 公開特許広報, 特開平4-317423 [公開日: 1992年11月9日] (1992).

(34) C-H. Kim, S. I. Woo and S. H. Jeon: Ind. Eng. Chem. Res., **39** (2000), 1185-1192.

(35) T. H. Okabe, S. Yamamoto, Y. Kayanuma and M. Maeda: J. Mater. Res., **18**(2003), 1960-1967.

(36) 大川ちひろ, 岡部 徹: 金属, **76**(2006), 1034-1039.

(37) Y. Taninouchi and T. H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, **48**

(2017), 2866-2872.

(38) Y. Taninouchi and T. H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, **49** (2018), 1781-1793.

(39) Y. Taninouchi and T. H. Okabe: Mater. Trans., **59**(2018), 88-97.



岡部 徹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1993年 京都大学大学院博士課程修了  
1993~1995年 マサチューセッツ工科大学(MIT)博士研究員

東北大学素材工学研究所助手を経て, 2001年より東京大学生産技術研究所助教授. 09年から教授. 15年度より, 同研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター センター長. 19年度より東京大学 副学長.

◎30年以上, 一貫してレアメタルの研究に取り組んでいる. “プロセス技術がレアメタルをコモンメタルに変える”ことを夢見て, チタンなどの新製錬技術の開発を行っている. 最近, 白金族金属, レアース, レニウムなどのレアメタルの製造プロセスや新規リサイクル技術, 環境技術の研究も行っている.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ナノコンポジット薄膜における 磁束ピンニング制御

堀 出 朋 哉\*

## 1. 超伝導線材開発におけるナノ構造制御

超伝導体は抵抗がゼロになる性質を利用して超伝導マグネットや超伝導ケーブルを開発することができ、エネルギー、医療、物質科学など幅広い応用展開が期待されている。超伝導体は臨界温度( $T_c$ )以下の温度に冷却することにより超伝導の性質が観察されるため、 $T_c$ は極めて重要な特性である。1911年に超伝導現象が発見されて以来金属において超伝導が観察されてきたが、1986年銅酸化物超伝導体が発見され、2008年には鉄系超伝導体が発見された。応用においては $T_c$ が高いことが望ましく銅酸化物高温超伝導体の応用が期待されている。さらに臨界電流密度( $J_c$ )が超伝導線材の性能を決定している。 $J_c$ は超伝導体に流せる超伝導電流の最大値で、 $J_c$ を超える電流密度の電流を流すと電圧が発生する。超伝導線材としての応用を考える場合には大きな超伝導電流を流せることが求められるため、 $J_c$ の向上が求められる。酸化物高温超伝導体の中ではBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>(Bi2223)超伝導線材開発が先行して行われてきた。YBCOの $T_c$ は92 KとBi2223ほどではないが、 $J_c$ 特性が極めて優れていることからBi2223より高性能の超伝導線材としてYBCO線材の開発が進められている。

超伝導体の $J_c$ は微細組織が大きな影響を及ぼし、YBCOでは粒界が大きな影響を及ぼす<sup>(1)</sup>。YBCOでは単結晶の $J_c$ が高いが、10°程度の傾角の小傾角粒界が存在しただけでも $J_c$ が1/10に低減してしまう<sup>(1)</sup>。したがってYBCOで高い $J_c$ を達成するために粒界を除去しなければならない。このような粒界問題を解決するために、金属テープの上に二軸配向したバッファー層を作製し、その上にYBCOを成膜する手法が提案された。二軸配向の方法として主にIon beam assist-

ed deposition (IBAD)<sup>(2)</sup>とRolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS)<sup>(3)</sup>がある。またYBCOの成膜はPulsed laser deposition (PLD), Metal organic decomposition (MOD), Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)などで行われている。これらの手法を用いて単結晶並みの性能を実現し、Reel to reelプロセスを用いて数100 m以上の長尺化を達成し、コーテッドコンダクターと呼ばれるYBCOテープ線材が製造されるようになった。

しかし線材応用を考えればさらなる $J_c$ 向上が必要となる。特にマグネットなどの応用では高い磁場中 $J_c$ が必要である。図1に示したように超伝導体に磁場を印加すると量子化磁束として磁束が侵入する。電流を印加するとローレンツ力により量子化磁束が運動をはじめ、電圧が発生する。超伝導体内に非超伝導領域があれば量子化磁束が安定に存在することができ、磁束の運動を抑制することができる。これが磁束ピンニングであり、非超伝導領域をピンニングセンターと呼ぶ。磁束に関する系のエネルギーは

$$E = \sum_i U(\mathbf{R}_i(z)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{\text{int}}(\mathbf{R}_i(z) - \mathbf{R}_j(z)) + \sum_i \int \frac{\varepsilon_l}{2} \left( \frac{d\mathbf{R}_i}{dz} \right)^2 dz \quad (1)$$

で与えられる<sup>(4)</sup>。第一項はピンニングセンターによるピンポテンシャル、第二項はナノロッド間の磁束間相互作用、第三項は磁束の線張力を示す。第二項、第三項は材料固有のパラメータや外部磁場によって決まる一方、第一項はピンニングセンターによって決まる。サイズがYBCOのコヒーレンス長程度の3 nm、間隔が磁束間隔程度 $a = (\phi_0/B)^{1/2}$ のとき、効率的な磁束ピンニングが可能になる。ここで $a$ ,  $B$ ,  $\phi_0$ は磁束間隔、磁場、磁束量子( $2.07 \times 10^{-15}$  Wb)である。式(1)でエネルギーが記述される磁束システムは複雑な磁束相図を示し、 $c$ 軸相関ピン(YBCOの $c$ 軸に平行に伸びたピンニン

\* 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系；准教授(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)  
Control of Vortex Pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Nanocomposite Film; Tomoya Horide(Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)  
Keywords: YBCO, nanocomposite, film, critical current density, vortex pinning  
2019年7月17日受理[doi:10.2320/materia.58.563]

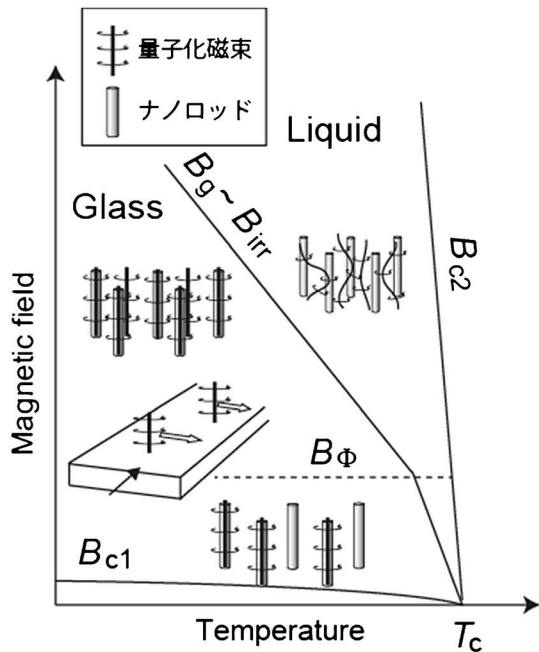


図1  $c$ 軸に平行なピンニングセンター(ナノロッドなど)を導入した超伝導体の磁気相図.  $B_g, B_{irr}, B_\phi, B_{c1}, B_{c2}$ はグラス液体転移磁場, 不可逆磁場, マッチング磁場, 下部臨界磁場, 上部臨界磁場である.

グセンター)が存在するときの磁束相図は図1のようになる. 高温では  $J_c=0$  の磁束液体状態となるのに対し, 低温ではピンニングセンターが磁束をピンニングし  $J_c>0$  のグラス状態を示す. これらのピンニングセンターを作製するにはナノスケールの構造制御技術が求められる. 転位<sup>(5)</sup>や双晶が YBCO 薄膜におけるピンニングセンターであるが, 人工的にピンニングセンターを導入する試みが2000年台前半に行われ, ナノ粒子<sup>(6)(7)</sup>, ナノロッド<sup>(8)(9)</sup>などのピンニング効果が実証された. 特に量子化磁束を全長さにわたってピンニングできるナノロッドは効果的なピンニングセンターであり,  $J_c$ 特性が大きく向上した. 薄膜作製プロセスの最適化が進められ, 現在では市販の線材にも導入されている. 著者も磁束ピンニング特性および結晶成長やナノ構造の観点から YBCO 中のナノロッドを興味深い研究対象と考え, 研究を進めてきた. 本記事では著者らがこれまでに進めてきたものを中心にナノロッドによるピンニング制御の研究を紹介し, 当該分野において発展してきた高度なナノ構造制御技術の現状と今後の可能性について議論する.

## 2. ナノロッド導入による YBCO 薄膜の $J_c$ 向上

PLD 法を用いて YBCO + BaZrO<sub>3</sub> (BZO) 混合ターゲットをアブレーションするとナノロッドが自己組織化することが Driscoll らにより報告されて以来<sup>(8)</sup>, 多くのグループがナノロッドを用いた  $J_c$  向上の研究を行ってきた. 著者らも同手法を用いて YBCO に BaMO<sub>3</sub> (BMO; M = Zr, Sn, Hf) を導入することによりナノロッドを作製してきた. 図2(a)に

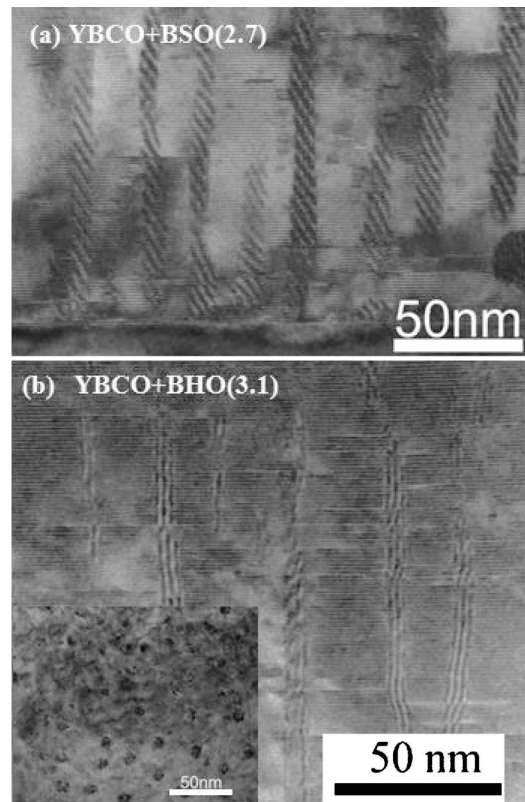


図2 (a) YBCO + BSO (2.7) の断面 TEM 像<sup>(10)</sup>. (b) YBCO + BHO (3.1) の断面 TEM 像. 挿図は平面 TEM 像<sup>(11)</sup>. Reprinted from (10) and (11), with the permission of AIP Publishing.

YBCO + BaSnO<sub>3</sub> (BSO) (2.7 vol%) 薄膜の TEM 写真を示す<sup>(10)</sup>. 直径 10 nm 程度, 間隔は 30 nm 程度のナノロッドが膜厚方向にまっすぐに成長していることがわかる. また図2(b)には YBCO + BaHfO<sub>3</sub> (BHO) (3.1 vol%) の断面 TEM および平面 TEM 写真を示す<sup>(11)</sup>. ナノロッドは直径 7 nm であり, 平面 TEM 像から求めた密度は  $1.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  であった. YBCO + BZO でも同様のナノロッドが成長することを TEM により確認している.

ナノロッドを導入した YBCO 薄膜とナノロッドを導入していない YBCO 薄膜 (pure YBCO) における 77 K の  $J_c$  磁場依存性を図3(a)に示す<sup>(10)</sup>. ナノロッドの導入により 1 T 以上の高磁場で  $J_c$  が向上し, 例えば 5 T では  $J_c$  が 10 倍以上になっている. ナノロッドを導入しない YBCO では式(1)の第二項が高磁場  $J_c$  に支配的であったが, ナノロッド導入により第一項が支配的となり磁場中  $J_c$  が大きく向上した. 図3(b)に  $F_p (=J_c B)$ : 巨視的ピン力  $-B$  曲線を示す.  $F_p - B$  曲線は 2-6 T でピークを示しており, その最大値 ( $F_{p,max}$ ) は図3(b)では 8-16 GN/m<sup>3</sup> であった.

ナノロッド材料, 添加量, 成膜温度を変化させて構造制御を行った結果, YBCO + BMO 薄膜における  $J_c$  は大きく向上してきた. 著者らのグループは YBCO + BSO において 77 K, 3 T で  $F_{p,max} = 28.3 \text{ GN/m}^3$  を報告した<sup>(12)</sup>. またナノロッドの構造を最適化することにより  $F_{p,max} = 30 \text{ GN/m}^3$  を超え



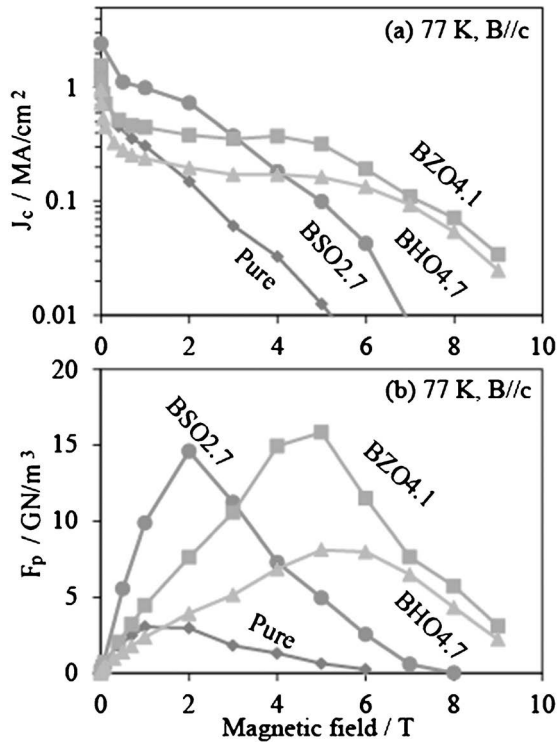


図3 YBCO+BSO(2.7), YBCO+BZO(4.1), YBCO+BHO(4.7)の77 Kにおける(a)  $J_c$  と (b)  $F_p$  の磁場依存性<sup>(10)</sup>. Reprinted from (10), with the permission of AIP Publishing.

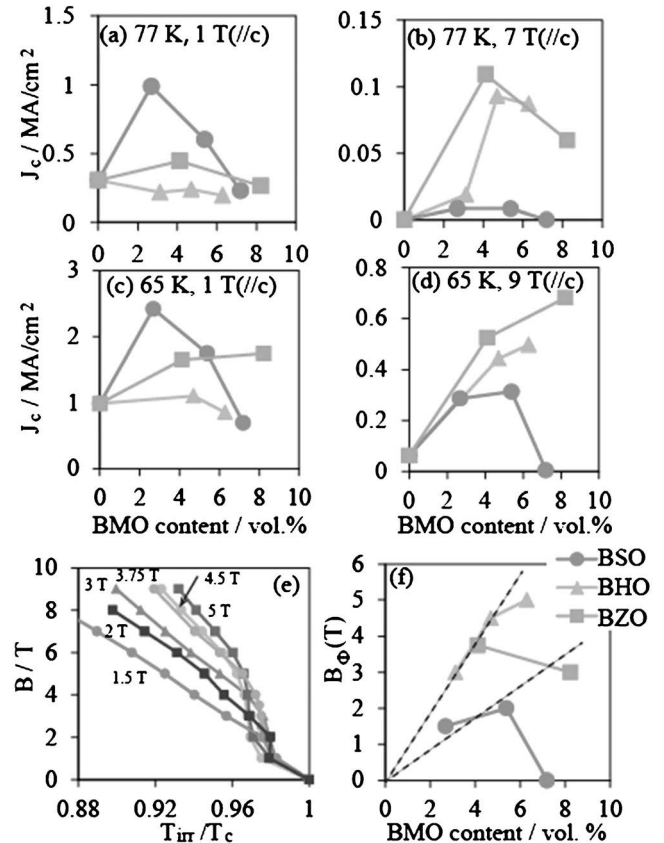


図4 (a) 77 K, 1 T, (b) 77 K, 7 T, (c) 65 K, 1 T, (d) 65 K, 9 T における  $J_c$  の BMO 添加量依存性<sup>(10)</sup>, (e) BMO 添加量を変化させて作製した YBCO+BMO 薄膜の不可逆温度 ( $T_{irr}$ ) - 磁場 ( $B$ ) 曲線<sup>(10)</sup>. (f)  $B_\phi$  の BMO 添加量依存性<sup>(10)</sup>. Reprinted from (10), with the permission of AIP Publishing.

る値を報告しているグループもある<sup>(13)</sup>. このようにナノロッド導入は YBCO 薄膜の  $J_c$  向上に極めて効果的な手法であり,  $J_c$  向上に向けたさらなる構造設計が求められている. 著者は YBCO+BMO 薄膜の  $J_c$  特性と構造を詳細に解析してきた. 著者はナノロッド密度,  $T_c$  が  $J_c$  特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしており, 次節以降はこれらのファクターが  $J_c$  特性に及ぼす影響について述べる.

### 3. ナノロッド密度の影響-マッチング磁場効果

まずは磁束ピンニング特性におけるナノロッド密度つまりマッチング磁場の重要性を議論する. 1つのナノロッドに1つの量子化磁束がトラップされている(すべてのナノロッドが量子化磁束によって埋め尽くされる)磁場をマッチング磁場と呼び,  $B_\phi = n\phi_0 \sim \phi_0/d^2$  で与えられる.  $n, d$  はナノロッドの密度, 間隔である. 図2(a)の場合には 1.5 T 程度となる. ナノロッド密度を磁場の大きさに換算したマッチング磁場をもとに磁束ピンニングを議論することができる. 図1に示したように, 磁場が  $B_\phi$  よりも小さいときはナノロッドのピンニングが支配的となるが,  $B_\phi$  より大きくなると磁束の一部がナノロッドにトラップされなくなる.  $B_\phi \sim 1.5$  T の YBCO+BSO(2.7) (図2(a))では,  $F_p$ - $B$  曲線のピーク位置(磁場)は 2 T であり(図3(b)),  $B_\phi$  と同程度であることがわかる. 測定温度を 77 K-40 K に変化させても  $B_\phi$  で  $F_p$ - $B$  曲

線のピークが観察されている<sup>(14)</sup>. このように  $B_\phi$  は磁場中  $J_c$  を議論するうえで重要なパラメータである.

添加量と材料によりナノロッド密度を制御した薄膜の  $J_c$  特性について議論するために, 図4に YBCO+BMO (M = Zr, Sn, Hf) における  $J_c$  の BMO 添加量依存性を示す<sup>(10)</sup>. なお著者らは 7-11 nm のサイズの範囲ではナノロッドのサイズが  $J_c$  に影響を及ぼさないことを実験的に示しており<sup>(11)</sup>, ここではナノロッドサイズの効果はないものと考えている. YBCO+BZO, YBCO+BSO, YBCO+BHO 薄膜では磁場によって最適な BMO 添加量が異なることがわかる. 添加量が少ない場合にはナノロッドが切れてしまい, 膜厚方向にわたってピンニングセンターを導入するには至らない. 一方, 添加量が多い場合の  $J_c$  変化を理解するには添加量によるナノロッド密度の変化を議論する必要がある.  $F_p$  のピーク磁場と同様, 不可逆磁場曲線は  $B_\phi$  で振る舞いに変化することが知られており, 不可逆磁場曲線における折れ曲り位置から  $B_\phi$  を求めることができる. 図4(e)は図4(a)-(d)で議論した試料の不可逆磁場曲線を示しているが<sup>(10)</sup>, 1.5-6 T で折れ曲りを示していることがわかる. 図4(f)に YBCO+BMO におけるナノロッド密度を示す<sup>(10)</sup>. 添加量が少ない

場合には添加量に比例して  $B_\phi$  が増加していくが、添加量が大きくなると  $B_\phi$  は減少し始める。添加量を大きくしすぎるとナノロッドが面内方向に成長し、ナノロッド構造が壊れてしまうことが報告されており<sup>(15)</sup>、図4(f)で観察された  $B_\phi$  の減少はナノロッド構造が壊れ始める兆候を示している可能性がある。図4(f)と図4(b), (d)の結果を比較すると、 $B_\phi$  が大きな試料では7 Tや9 Tの高磁場で  $J_c$  が高くなった。またナノロッド材料の違いに目を向けると、BSOでは比較的マッチング磁場つまりナノロッド密度が小さく、BZOとBHOでは高いナノロッド密度となっている。BZOやBHOでは高密度ナノロッドを作製することができたため、図3ではYBCO+BZOとYBCO+BHOにおいて高磁場(7 T, 9 T)の  $J_c$  が高くなった。

成膜温度によって  $B_\phi$  を変化させた試料の結果も述べておく。YBCO+BHO(4.7)薄膜の成膜温度を890°Cと850°Cとして  $J_c$  特性を比較した<sup>(17)</sup>。成膜温度を50°C低くすることによりナノロッドの直線性を保ったままナノロッド密度を1.5倍にすることができることがわかった。その結果、5–16 Tの高磁場中で高い  $J_c$  を実現し、40 Kで極めて高い  $F_{p,max} = 413 \text{ GN/m}^3$  を得ることに成功した<sup>(17)</sup>。成膜温度を下げると  $T_c$  が減少すること、ナノロッドが傾斜して成長すること、配向性が劣化することも報告されている。これらのトレードオフを考慮して成膜温度を決める必要があるが、磁場中  $J_c$  を向上させるためには成膜温度を低くしてナノロッドを高密度化することは極めて有効な手法であることを著者らの結果は示している。

このようにナノロッド密度、つまり  $B_\phi$  はナノロッドの磁束ピンニング制御に重要なパラメータであることが示された。 $B_\phi$  を増加させることは高磁場  $J_c$  を向上させるうえで重要であり、ナノロッド材料選択、添加量、成膜温度により  $B_\phi$  を制御する必要がある。低温高磁場特性向上に向けて、大きな  $B_\phi$  を実現できるBZO<sup>(16)</sup>やBHO<sup>(14)</sup>がナノロッド材料として用いられている。成膜温度や添加量も最適化が進められてきたが、すでに述べたとおり成膜温度低温化には限界があり、BMO添加量を大きくしても  $B_\phi$  が増加し続けるわけではない。現時点では  $B_\phi = 10 \text{ T}$  を超えるものは報告されておらず、さらなる高密度化プロセスの開発が求められる。

#### 4. ナノコンジット膜の原子スケール構造— $T_c$ と $f_p$

3節ではナノロッド密度の効果を議論してきたが、ナノロッドの導入はひずみや組成変化によりマトリックスの超伝導状態を変化させることが予測される。図5にYBCO+BZOの抵抗-温度曲線を示したが<sup>(18)</sup>、ナノロッド導入により  $T_c$  が減少している。 $T_c$  が  $J_c$  に及ぼす効果を議論するために、図5(b)にYBCO+BMO膜における  $J_c(77 \text{ K}, 0 \text{ T})$  の  $T_c$  依存性を示す<sup>(17)</sup>。BMOの種類や添加量により  $B_\phi$  が変化するが、0 Tでは磁束密度が小さいためナノロッド密度が十分に大きく、 $B_\phi$  の効果はないものと考えられる。図5(b)では  $T_c$  の減少とともに  $J_c(77 \text{ K}, 0 \text{ T})$  も減少している。ナノロッドの

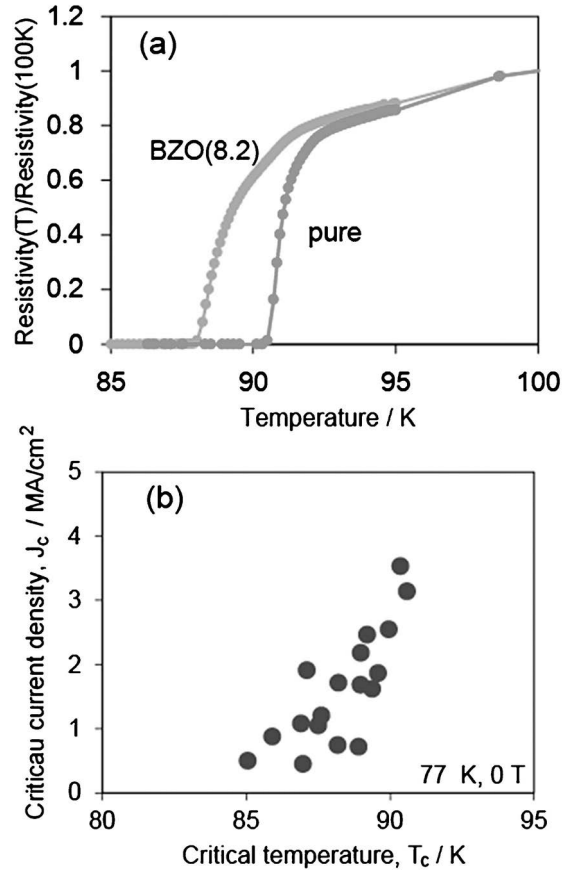


図5 (a) pure YBCO と YBCO+BZO(8.2)の抵抗-温度曲線<sup>(18)</sup>。Reprinted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society. (b)  $J_c$  (77 K, 0 T)の  $T_c$  依存性<sup>(19)</sup>。

構造設計により  $T_c$  を制御するには、YBCO+BMO薄膜の  $T_c$  機構を明らかにする必要がある。ここではYBCO+BMO薄膜におけるナノロッド、マトリックス、界面の原子スケール構造を議論する。図6(a)に示した結晶構造からわかるように、YBCOはY面、 $\text{CuO}_2$ 面、BaO面、CuO鎖から構成されているのに対し、 $\text{BaZrO}_3$ はBaO面と $\text{ZrO}_2$ 面から構成されている。YBCOとBMOがBaO面を共有していることが結晶構造の特徴である。他の材料をYBCOに導入した時の構造に目を向けてみると、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を導入した場合には基本的にはナノ粒子が形成され、添加量を大きくするとナノロッドが形成されることもある<sup>(19)</sup>。Auを導入することによりナノロッドが形成できるが、部分的にナノ粒子が共存してしまう<sup>(20)</sup>。このようにBaO面を共有することによりYBCO/BZO垂直界面が安定に形成され、ナノロッドが成長したと考えられる。

YBCOは  $a = 3.82 \text{ \AA}$  (0.382 nm),  $b = 3.89 \text{ \AA}$  (0.389 nm),  $c = 11.68 \text{ \AA}$  (1.168 nm)であるのに対し、 $\text{BaMO}_3$ は  $a = 4.1\text{--}4.2 \text{ \AA}$  (0.41–0.42 nm)であり、 $c$ 軸方向では格子ミスフィットは5–7.5%である。界面での格子ミスフィットによりミスフィット転位や弾性ひずみが生じることも予測される。図6にYBCO+BZO薄膜の走査透過電子顕微鏡法の高角環状暗

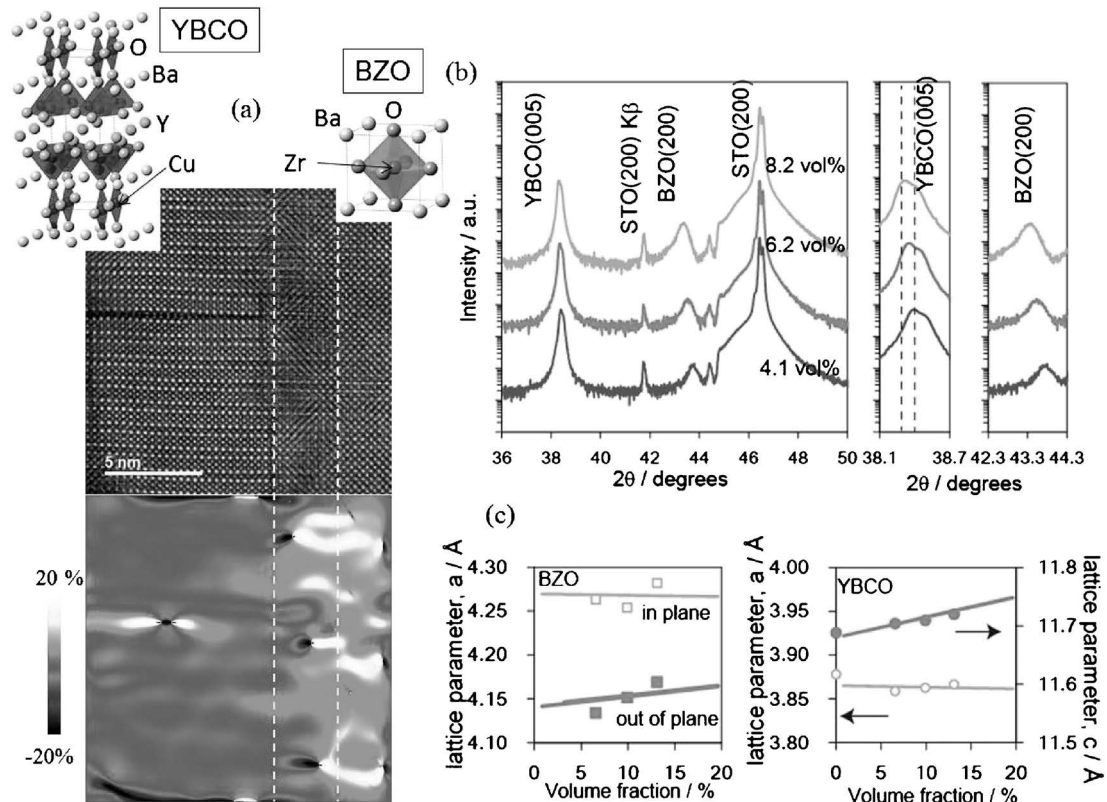


図6 (a) YBCO+BZO(8.2)のHAADF-STEM像, GPA結果( $\epsilon_{yy}$ )<sup>(18)</sup>, およびYBCOとBZOの結晶構造. 破線は界面領域を示している. (b) YBCO+BZO(4.1–8.2 vol%)の $2\theta$ - $\omega$ スキャン結果<sup>(18)</sup>. (c) YBCO+BZOの格子定数のBZO添加量依存性<sup>(18)</sup>. 点は実験結果, 線はFEM計算結果を示している. Reprinted and Adapted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society.

視野法(HAADF-STEM)像およびそのGeometric phase analysis(GPA)結果を示す<sup>(18)</sup>. YBCOとBZOでほとんどの原子面が連続的につながっている. GPA解析はYBCOの格子定数を基準に行っており, 色の変化はYBCOの格子定数に対するひずみの大きさを示している. またミスフィット転位が界面に形成されており, GPAの結果ミスフィット転位間隔( $s$ )は5.7 nmであった<sup>(18)</sup>. バーガースベクトル,  $|b| = (a_{\text{BZO}} + c_{\text{YBCO}}/3)/2 = 0.407$  nm とすると, 転位により緩和したミスフィット成分は  $f_{\text{dislocation}} = b/s = 0.071$  となる. 図6(b)には同試料のXRD結果も示した<sup>(18)</sup>. BZO添加量を増加させるとピーク位置がシフトしていることがわかる. これはナノコンポジット内でYBCOとBZOが弾性ひずみを受けていることを示している<sup>(18)</sup>. さらに逆格子マッピングを行い面内の格子定数も評価した. YBCOとBZOの格子定数のBZO添加量依存性を図6(c)に示す. BZO添加量増加とともに  $a_{\text{BZO}\perp}$  (BZO薄膜の面直方向の格子定数)と  $c_{\text{YBCO}}$  (面直方向)は増加し,  $a_{\text{BZO}\parallel}$  (BZO薄膜の面内方向の格子定数)と  $a_{\text{YBCO}}$  (面内方向)は減少していく傾向にあった. これは有限要素法弾性計算(FEM)を行った結果とよく一致しており, 薄膜のBZO添加量をターゲットのBZO添加量から補正して求めると, FEM結果と定量的に一致する<sup>(18)</sup>. FEMでフィッティングした結果,  $f_{\text{elastic}} = 0.027$ のミスフィットが弾性ひずみにより蓄積されていたことがわかった.  $f_{\text{elastic}} = 0.027$ ,  $f_{\text{dislocation}}$

$= 0.071$ なので, 全ミスフィットは  $f_{\text{elastic}} + f_{\text{dislocation}} = 0.098$  となる. FEMのフィッティングから求めたBZOの無ひずみでの格子定数は  $4.25$  Å ( $0.425$  nm)であり,  $c_{\text{YBCO}} = 11.68$  Å ( $1.168$  nm)とのミスフィットは  $0.088$  となる. なおYBCO+BZOにおけるBZOへのYの固溶を考慮すると,  $4.25$  Å ( $0.425$  nm)の格子定数は妥当なものである<sup>(21)</sup>. このようにミスフィットは弾性成分とミスフィット転位成分からなることを明らかにした.

これらの界面構造および弾性ひずみが超伝導特性を決定していると考えられる. まずは弾性ひずみが超伝導特性に及ぼす影響を議論する. YBCO+BZO, YBCO+BSO, YBCO+BHO薄膜の格子定数,  $c$ と $T_c$ の関係を図7(a)に示す<sup>(18)</sup>. 弾性ひずみが超伝導特性に及ぼす影響として,

1. 格子定数の変化が直接電子状態に及ぼす影響(圧力効果)
2. 格子定数による酸素原子の安定性の変化に伴う酸素量変化(ひずみ誘起酸素空孔形成)

が考えられる. 格子定数の変化が直接電子状態に及ぼす影響(圧力効果)に対する $T_c$ - $c$ は, 圧力実験で求められた  $dT_c/d\epsilon_{zz} = -8$  K から求めることができる<sup>(22)</sup>. またYBCOは酸素不定比性があり,  $\delta \sim 0$ の時 $T_c$ が最も高くなり,  $\delta$ (酸素空孔量)の増加とともにホール濃度が減少し $T_c$ も減少する. ナノコンポジット構造において酸素空孔量が変化すれば,  $T_c$ も変化することが予測される. 格子定数による酸素の安

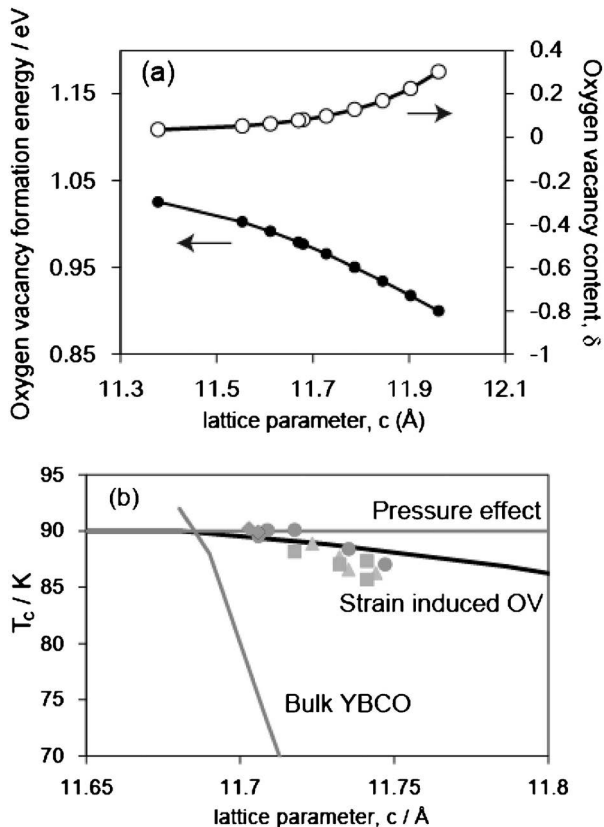


図7 (a) 酸素空孔形成エネルギー( $E_{OV}$ )と酸素量の格子定数依存性<sup>(18)</sup>. バルクでは $c=11.68$  Å (1.168 nm)のとき $\delta=0.08$ であり, これを基準として $\delta \sim \exp(-E_{OV}/kT)$ より $\delta$ を求めた. (b)  $T_c$ の格子定数,  $c$ 依存性<sup>(18)</sup>. 圧力効果は $dT_c/dc$ <sup>(22)</sup>より, ひずみ誘起酸素空孔は(a)より求めた. 酸素量を減少させて作製したバルク YBCO の格子定数と  $T_c$  の関係も示した<sup>(23)</sup>. Reprinted and Adapted with permission from (18). Copyright (2017) American Chemical Society.

定性の変化に伴う酸素量変化に対しては, 酸素空孔形成エネルギーの格子定数依存性を第一原理計算で計算し(図7(b)), バルクにおける  $T_c$ - $\delta$  の関係と組み合わせることにより  $T_c$ - $c$  を求めることができる<sup>(18)</sup>. これらと実験結果を比較すると, 図7(a)に示したように実験で得られた  $T_c$ - $c$  は, バルク YBCO の  $T_c$ - $c$  や圧力効果の  $T_c$ - $c$  とは挙動が異なり, ひずみ誘起酸素空孔形成により説明することができる. このように YBCO + BMO ナノコンポジット膜では, YBCO/BMO 界面の格子ミスフィットに起因する弾性ひずみにより酸素空孔形成エネルギーが減少した(ひずみ誘起酸素空孔形成)ために  $T_c$  が減少したことが明らかになった.

最後に, さらなる  $J_c$  向上に向けて図6(a)において観察された界面が  $J_c$  に及ぼす影響と界面構造制御の可能性について議論する. 界面構造は要素ピン力( $f_p$ )に影響を及ぼすため, ナノロッドの界面にも注目している.  $f_p$  はピンニングセンター1つ当たりのピンニング力を表しており, 低磁場( $B \ll B_\phi$ )では理想的には  $J_c \propto f_p$  となる.  $U_p$  をピンポテンシャル,

$r$  を界面で構造が乱れている領域の厚さとする,  $f_p \sim U_p/r$  で与えられる. なお構造の乱れ( $r$ )は原子位置の変異に起因するもの他に原子の結合の変化や電子状態の変化など超伝導秩序変数に影響を及ぼすものすべてを含んでいる. 図6(a)の GPA 結果は, 界面近傍の 1 nm の領域では原子位置が変化している<sup>(18)</sup>. また第一原理計算の結果では界面から 1 nm の範囲で YBCO の電子状態が大きく変化した<sup>(18)</sup>. このように  $r \sim 1$ -2 nm であると見積もられ, コヒーレンス長と同程度の範囲で超伝導秩序変数が変化していることになる. 特にコヒーレンス長が短い低温では界面での構造乱れが  $f_p$  に影響を及ぼす. さらに界面近傍のひずみ場が酸素空孔の濃度を局所的に変化させ<sup>(24)</sup>,  $f_p$  を決定している可能性も議論されている. 現時点ではナノロッドの界面構造についてはまだまだ不明な点が多いが, 今後さらなる  $J_c$  向上に向けて界面に着目した磁束ピンニング制御が必要になってくると考えられる.

## 5. まとめと今後の展開

YBCO 薄膜においてナノコンポジット構造(ナノロッド)を作製することにより磁束ピンニングを制御し  $J_c$  特性を向上させた. PLD において YBCO と BMO を同時に供給すると YBCO マトリックス中にサイズ 5-10 nm, 間隔 20-30 nm 程度のナノロッドが膜厚方向にまっすぐに伸びて成長する. これにより高磁場中の  $J_c$  は YBCO 単相膜の 2-10 倍になった. 磁場中  $J_c$  特性はナノロッド密度に大きく依存し, BMO 材料, BMO 添加量, 成膜温度によって制御することができる. さらにナノロッドのひずみが酸素空孔濃度を増大させマトリックスの  $T_c$  が減少し, その結果として  $J_c$  が減少することも示された.

10年以上にわたる多くの研究者の研究開発の結果, ナノロッドをはじめとしたナノコンポジット構造を精密に制御する技術が確立されてきた. 金属テープ上に作製した YBCO 長尺テープにナノロッドを導入する技術も開発されており, 数100 mにわたって薄膜をナノコンポジット化する技術も確立しつつある. このように超伝導線材という応用展開を明確に意識しながら, ナノコンポジット構造および磁束ピンニング制御技術開発が基礎的観点と応用的観点の両面から精力的に進められてきた. 今後のナノロッド密度, 界面等に着目した YBCO ナノコンポジット構造制御発展により, 超伝導線材高性能化および超伝導応用のさらなる発展が可能になる. また誘電体やイオン伝導体などにおいてもナノコンポジット構造を用いて特性制御できることが議論されており, YBCO のナノコンポジット構造制御技術が他分野へも広く展開されていくことが強く期待される.

本研究は九州工業大学松本要教授, 九州工業大学石丸学教授, フロリダ州立大学亀谷文健博士, 静岡大学喜多隆介教授, 九州工業大学北村貴典准教授, 九州大学吉岡聡助教との共同研究によって行われたものである.

## 文 献

- (1) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 4038–4049.
- (2) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 769.
- (3) D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales and F. A. List: *Science*, **274** (1996), 755–757.
- (4) G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur: *Rev. Mod. Phys.*, **66**(1994), 1125–1388.
- (5) B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. Greest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-Pumpin and G. Griessen: *Nature*, **399** (1999), 439.
- (6) T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen and M. Sumpston: *Nature*, **430**(2004), 867–870.
- (7) J. Gutierrez, A. Llordes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig and X. Obradors: *Nat. Mater.*, **6**(2007), 367373.
- (8) J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. A. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: *Nat. Mater.*, **3**(2004), 439–443.
- (9) A. Goyal, S. Kang, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijaduola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook and F. A. List: *Supercond. Sci. Technol.*, **18**(2005), 1533–1538.
- (10) T. Horide, K. Taguchi, K. Matsumoto, N. Matsukida, M. Ishimaru, P. Mele and R. Kita: *Appl. Phys. Lett.*, **108**(2016), 082601.
- (11) T. Horide, N. Matsukida, M. Ishimaru, R. Kita, S. Awaji and K. Matsumoto: *Appl. Phys. Lett.*, **110**(2017), 052601.
- (12) P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008), 032002.
- (13) D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, B. Maiorov, S. R. Foltyn, J. Y. Coulter and I. Apodaca: *Supercond. Sci. Technol.*, **23** (2010), 095004.
- (14) S. Awaji, Y. Yoshida, T. Suzuki, K. Watanabe, K. Hikwa, Y. Ichino and T. Izumi: *Appl. Phys. Express*, **8**(2015), 023101.
- (15) V. Selvamanickam, A. Xu, Y. Liu, N. D. Khatri, C. Lei, Y. Chen, E. Galstyan and G. Majkic: *Supercond. Sci. Technol.*, **27** (2014), 055010.
- (16) A. Xu, L. Delgado, N. Khatri, Y. Liu, V. Selvamanickam, D. Abrahimov, J. Jaroszynski, F. Kametani and D. C. Larbalestier: *APL Mater.*, **2**(2014), 046111.
- (17) 堀出朋哉, 鳥越健太, 喜多隆介, 中村亮太, 石丸 学, 淡路智, 松本 要: *日本金属学会誌*, **83**(2019), 320–326.
- (18) T. Horide, F. Kametani, S. Yoshioka, T. Kitamura and K. Matsumoto: *ACS Nano*, **11**(2017), 1780–1788.
- (19) P. Mele, R. Guzman, J. Gazquez, T. Puig, X. Obradors, S. Saini, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Matsumoto and M. I. Adam: *Supercond. Sci. Technol.*, **28**(2015), 024002.
- (20) T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: *Supercond. Sci. Technol.*, **20**(2007), 303–306.
- (21) E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia and E. Traversa: *Solid State Ionics*, **181**(2010), 1043–1051.
- (22) W. E. Pickett: *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 1960–1963.
- (23) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok: *Phy. Rev. B*, **41**(1990), 1863–1877.
- (24) C. Cantoni, Y. Gao, S. H. Wee, E. D. Specht, J. Gazquez, J. Meng, S. J. Pennycook and A. Goyal: *ACS Nano*, **5**(2011), 4783–4789.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 堀出朋哉  
 2008年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
 2008–2012年 日立製作所中央研究所  
 2012–2017年 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系, 助教  
 2017年 同准教授  
 専門分野: 超伝導材料, 薄膜材料  
 ©酸化物やカルコゲナイド薄膜における特性制御の研究に従事. ナノコンポジット構造の作製と構造デザインの研究を進めている.  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



# 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—

## I. さまざまな焼結手法

吉 田 英 弘\*

### 1.1 はじめに

焼結とは、金属やセラミック原料粉末の成形体を、主に熱エネルギーによって緻密化せしめ、相対密度および微細組織が制御された多結晶体製品を製造するプロセスである。熱エネルギーが粉末成形体に印加されると、一般的に粉末粒子間の空隙は減少(緻密化)し粒径は増加(粒成長)する。焼結の熱力学的な駆動力は、この緻密化および粒成長に伴う全界面エネルギーの減少であることについては広く受け入れられている。焼結をプロセスとして利用するためには、粉末粒子間の空隙が収縮していわゆる開気孔から閉気孔へと変遷していく過程を適切にモデル化し、緻密化挙動を記述する速度式に基づいて現象を理解することが肝要である。

本講義ノートでは、主にセラミックスを対象とした焼結について、理論的な背景から実際の焼結事例まで、最近のトピックスも交えながら概説する。今回は現在知られているさまざまな焼結手法とその原理について概観し、これらの焼結緻密化の速度論がどのように定式化されるのか、固相焼結緻密化モデルの理論的取り扱いについて次回(第2回)に述べる。また様々な緻密化メカニズムが提唱される中で、実際の焼結過程に対する定量評価と焼結モデルの適用例(焼結メカニズムマップなど)を第3回に、焼結における組織形成過程と材料特性の発現の実例や、最近新たな焼結手法として国際的に注目されている電磁場の働きを利用した焼結技術について第4回(最終回)に紹介したい。

### 1.2 各種焼結手法

多結晶材料において所定の材料特性を発揮するためには、

微細組織の高度な制御が必須であり、それを実現するためには高度な製造プロセスが不可欠である。焼結によって得られる材料製品も例外ではなく、原料粉末の性状だけでなく粉末成形体の密度・微細構造の制御が図られ、さらに粉末成形体を効率的に緻密化するためのさまざまな焼結技術が開発されてきた。主な焼結手法を図1.1に分類して示す。教科書的には、焼結手法は常圧(無加圧)焼結と加圧焼結の二つに大別される。これらに加えて近年、電磁場の働きを利用した焼結手法(電磁場支援焼結とした)の研究開発が進んでおり、後述の如く一部工業的にも実用化が始まっている。このため本稿では、主な焼結手法の一つとして電磁場支援焼結を分類に加えた。以下、各焼結法の原理と特徴について述べていく。

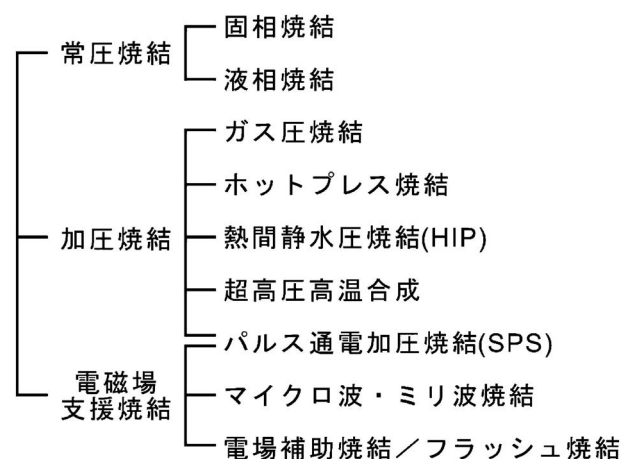


図1.1 主な焼結手法の分類。

\* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻; 教授(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)  
 Fundamentals of Sintering: —Theory and Practice —I. Various Sintering Methods; Hidehiro Yoshida (School of Engineering, Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo)  
 Keywords: sintering, powder, ceramics, high temperature, diffusion, densification, polycrystal, grain boundary  
 2018年5月31日受理[doi:10.2320/materia.58.570]

## 1・2・1 常圧焼結

### (1) 固相焼結・液相焼結

雰囲気を大気もしくは不活性ガスとして、大気圧下で焼結する手法が常圧焼結または無加圧焼結 (pressureless sintering) である。酸素分圧制御下で焼結することもしばしば行われている。常圧焼結も大まかには、添加物により高温で液相を生成させて緻密化を促す液相焼結と、液相生成を介さずに固相間での物質移動により緻密化を図る固相焼結とに分けられる。多くの焼結では、脱脂工程 (原料粉末の成形において加えられた有機物の除去) も含め、室温から炉内温度を単調増加させて焼結温度まで昇温する。プロセスとしては最も単純だが、焼結体の微細組織や機能は一般的に昇温・降温プロセスや雰囲気に大きく依存しており、高度な制御が要求される。

常圧焼結による組織微細化の手法として、二段階焼結法 (two step sintering) が知られている。この方法では、一旦通常の焼結温度まで試料を昇温させたのち直ちに降温し、より低い焼結温度で長時間保持する<sup>(1)</sup>。この温度制御により、通常焼結で得られるよりもより微細な結晶粒からなる微細組織を得ることが可能である。図1.2は粒子径30 nmの高純度

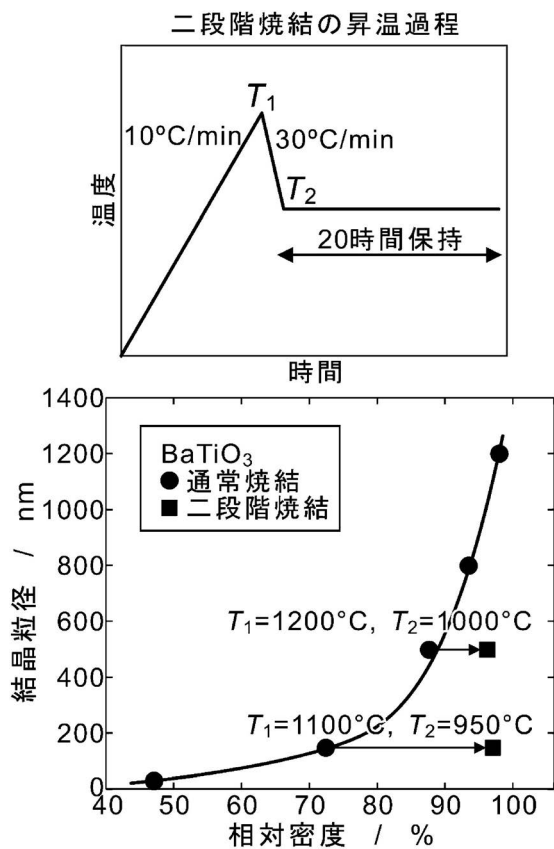


図1.2 初期粒径30 nmのBaTiO<sub>3</sub>における通常焼結と二段階焼結での相対密度と粒径の関係(データ一部省略)(wan06)。二段階焼結では、第一段階温度( $T_1$ )に到達後、ただちに第二段階温度( $T_2$ )に降温し、20 h保持している。

BaTiO<sub>3</sub>を原料粉末として、単一の焼結温度で焼結した場合と二段階焼結した場合とで、焼結体の相対密度と結晶粒径との関係を示している<sup>(2)</sup>。通常焼結では、試料の相対密度の上昇(緻密化の進行)と共に結晶粒径も粗大化する。これに対して二段階焼結では、第二段階の温度( $T_2$ :低温)での保持(20時間)の間に相対密度が96%以上にまで緻密化が進む一方、第一段階の温度( $T_1$ :高温)到達時点での粒径はほぼそのまま維持される。すなわち二段階焼結で得られた焼結体の方が、より微細な結晶粒で高い相対密度が得られていることが分かる。

### (2) 反応焼結

常圧焼結の中でも、複数種の原料を用い、高温での化学反応により材料の反応生成と焼結緻密化を同一プロセス内で行うのが反応焼結 (reactive sintering) である。例えばYAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)の焼結では、原料粉末としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、焼結過程でYAGを反応生成させながら緻密化させることで透明多結晶体を得ることが可能である<sup>(3)</sup>。またSi微粉末成形体を窒素雰囲気中で加熱・化学反応させて窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 焼結体を製造する手法としても知られており<sup>(4)</sup>、この手法で作製されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスはRBSN (reaction-bonded silicon nitride) とも呼ばれる。

## 1・2・2 加圧焼結

### (1) ガス圧焼結

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスなどにおいて、雰囲気ガスを加圧し焼結を促進する目的で用いられる手法である。例えば、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末は1気圧、約1800°Cで分解し始めるが、この分解を防ぐため、成形体を50~120気圧(5~12 MPa)のN<sub>2</sub>雰囲気下で1800~2000°Cの温度で焼結する。緻密なSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を常圧焼結法で製造する場合、通常なら数~10 mass%の焼結助剤を必要とする一方、ガス圧焼結法では焼結助剤を低減できるため、優れた特性の窒化ケイ素焼結体を得られる<sup>(5)</sup>。

### (2) ホットプレス焼結

高温で成形体に一軸圧力をかけながら焼結することで焼結性を向上させる手法をホットプレス (hot pressing または hot-press sintering) と呼ぶ。装置構成の模式図を図1.3に示す。グラファイト製ダイスに原料粉末を充填し、パンチで10~40 MPaの一軸圧縮応力を加えながら焼結温度まで昇温する。殆どの場合、発熱体にグラファイトやタングステンを用い、真空または不活性ガス等の雰囲気下での超高温焼結が行われるため、特に非酸化物の焼結緻密化に有効なプロセスである。例えば炭化ケイ素 (SiC) であれば2000~2200°C、窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) であれば1700~1800°Cといった条件で焼結が行われる。

### (3) 熱間静水圧焼結(HIP)

熱間等方圧加圧焼結 (hot isostatic pressing, HIP) は、アルゴンなどのガスを圧力媒体として100~200 MPa程度の圧力を等方的に加えながら昇温(~2000°Cまで)する焼結方法である。装置構成の模式図を図1.4に示す。上述のガス圧焼結よりもさらに圧力を高くしたものと解釈できる。ホットプ

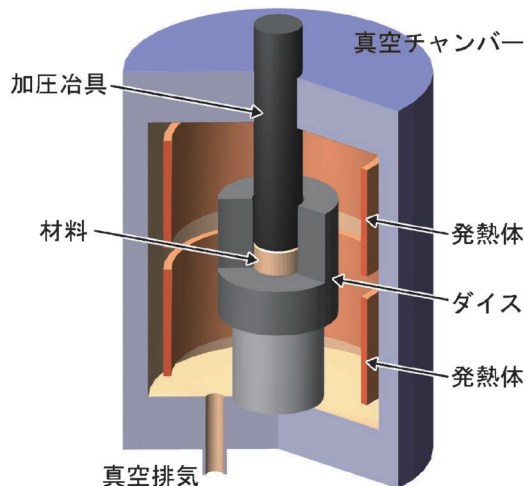


図1.3 ホットプレス装置の構成。真空チャンバー内でダイスに充填された原料粉末を一軸加圧しながら昇温する。(オンラインカラー)

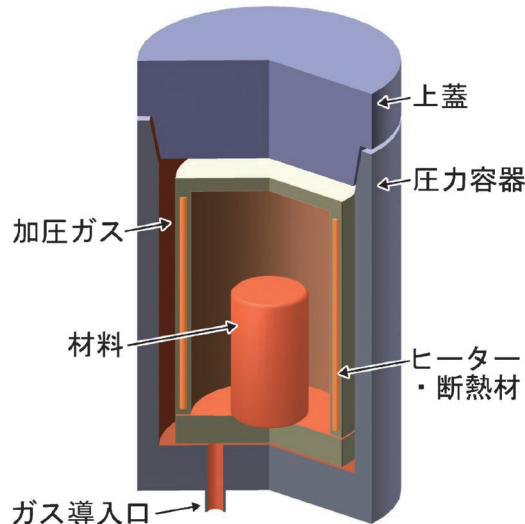


図1.4 HIP装置の構成。アルゴンなどのガスを圧力媒体として100~200 MPa程度の圧力を等方的に加えながら昇温し、焼結を行う。(オンラインカラー)

プレスに比べて形状の自由度が高く、また大型製品の製造も比較的制約が少ないという利点がある。原料粉末を容器に密封し、脱気後にHIP焼結する方法もあるが、多くの場合は他の手法で得られた予備焼結体(開気孔の無い状態にまで焼結した物)をさらに緻密化する目的で用いられる。例えば、 $Al_2O_3$ などの酸化物セラミックスを一旦常圧焼結で相対密度96%程度まで焼結させた後、さらにHIPを施すことにより残留した閉気孔を消滅させ、透明多結晶体(焼結により光の散乱源となる残留空隙をほぼ100%除去した多結晶体)を得ることができる<sup>(6)</sup>。同様の手法で $MgAl_2O_4$ や $Y_2O_3$ 、立方晶ジルコニア( $ZrO_2$ )の透明多結晶体の製造例が報告されている。また2.4 GPaの曲げ強度を達成した正方晶ジルコニア(tetragonal  $ZrO_2$  polycrystal; TZP)とアルミナの複合材(TZP-10 mass% $Al_2O_3$ )もHIPで製造されており<sup>(7)</sup>、焼結体内の残留空隙を極限まで除去することが強度向上の一要因と考えられる。このように、HIPは残留空隙の無い緻密体を得る上で極めて有効な手法である。

#### (4) 超高压高温合成

加圧焼結のうち、加える圧力を極限まで高めたものが超高压高温合成である。材料のサイズが極めて限られる等の傾向はあるものの、超高压・高温下でのみ実現するユニークな構造・物性を得ることができるという大きな利点がある。高压発生装置としてはピストン・シリンダー型装置(高压セル: 実現する圧力は1~数GPa(数十万気圧)), マルチアンビル装置(キュービックアンビル等, 等方的な加圧が可能: 数GPa~10GPa), ダイヤモンドアンビル装置(10GPa以上)などが知られている。いずれの場合も圧力媒体に材料を封入し、加圧と同時に通常500~2000°C程度の高温を発生させる。例えば、4~5 GPa程度の圧力により製造された立方晶窒化ホウ素(cBN)焼結体は、難削材切削工具などに用いられている<sup>(8)</sup>。高压・高温安定での安定構造・相構造をいかにして常圧・常温に戻したときに維持(凍結)できるかが一つの技

術的ポイントである。

### 1・2・3 電磁場支援焼結

#### (1) パルス通電加圧焼結

パルス通電加圧焼結(spark plasma sintering, SPSまたはpulse electric current sintering, PECS)は、グラファイト製のダイスおよび上下パンチ内に原料粉末を充填し、真空チャンバー内で一軸加圧しながら直流パルス通電を行うことで、材料を直接加熱する焼結手法である。装置構成の模式図を図1.5に示す。装置構造はホットプレスと共通する部分が多いが、炉内全体を加熱するホットプレスと異なり、SPSでは通電によってダイス・パンチおよび試料のみを加熱することから熱容量が小さく、それゆえ高速加熱・高速冷却(通常50~100°C/min)が可能となっている。加圧焼結と電磁場支援焼結の両方の特徴を取り入れていた技術とも言える。

SPSを用いることで、難焼結性で他の手法では緻密化が進まない材料の焼結が可能になる等、通電による焼結性向上効果が1990年代ごろから広く認識されるようになり、研究開発が急速に進められた<sup>(9)(10)</sup>。当初は、緻密化の素過程として原料の粒子-粒子間に放電プラズマが発生し、これがSPSを使用した場合のセラミックスの焼結性向上に寄与しているとされてきたが、最近ではプラズマの発生は疑問視されている<sup>(11)</sup>。以前から、製造できる材料のサイズが制限されることが問題点として指摘されていたが、最近では実用化に向けた装置開発が進められ、既にφ300 mmの大型 $Al_2O_3$ 焼結緻密体の製造が可能になっているほか、国内ではバインダーレスWC系超硬材料をはじめとした実用材料がパルス通電加圧焼結により製造されている<sup>(12)</sup>。

#### (2) マイクロ波・ミリ波焼結

マイクロ波・ミリ波の電力を誘電体に吸収させ、誘電体内

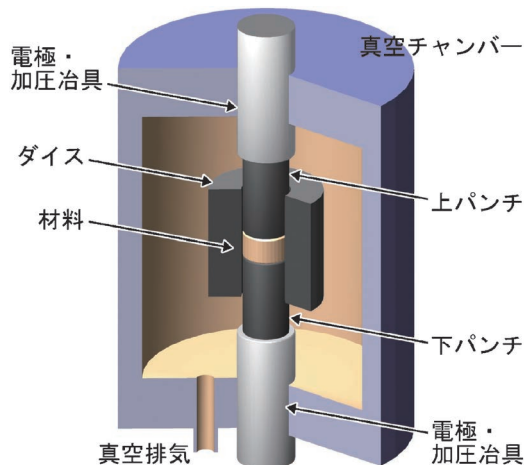


図1.5 パルス通電加圧焼結装置の模式図。電極兼加圧治具を通じてパンチ・ダイと原料粉末に直流パルス電流を流し、加圧しながら通電加熱を行う。(オンラインカラー)

部より自己発熱させ焼結せしめる方法である。材料のみを自己発熱させるため、熱伝導や輻射による従来の炉加熱方式に比べて急速加熱が可能であり、しかも熱効率が高く短時間で加熱処理が行える<sup>(13)–(15)</sup>。入力電磁波としては周波数が2.45 GHz(波長125 mm)の電磁波がよく用いられる。マイクロ波・ミリ波と誘電体との相互作用を記述する上では、誘電体に吸収されるエネルギー $P$ と電磁場の侵入深さ $D$ の二つのパラメータが重要とされる<sup>(15)</sup>。 $P$ は単位体積当たりの吸収エネルギー( $\text{W}/\text{m}^3$ )として表すと

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta |E|^2$$

ここで $f$ は周波数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は比誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接、 $E$ は電界強度である。また、 $D$ は電力が材料表面の50%になる深さ(m)で定義され、

$$D = \frac{3.31 \times 10^7}{f \sqrt{\epsilon_r \tan \delta}}$$

とされる。 $\epsilon_r \tan \delta$ は誘電損率であり、温度、周波数等に依存する。一般にセラミックスの誘電損率は常温では小さいが、温度の上昇につれて急激に増加するため、マイクロ波・ミリ波で加熱する場合、一旦加熱が始まればエネルギーの吸収効率は高くなり、より小さな入力電力で効率的に加熱できることになる。

図1.6に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の大気中常圧焼結とマイクロ波焼結(2.45 GHz)での焼結温度と焼結体の相対密度との比較を示す<sup>(16)</sup>。マイクロ波焼結における断熱材及びサセプタの配置もあわせて示す。アルミナ製容器内部の炭化ケイ素粉末は低温域のサセプタとして使われている(室温近傍で $\text{Al}_2\text{O}_3$ のマイクロ波吸収効率が低い)。  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が相対密度95%に到達するためには、通常焼結なら1600°Cの焼結温度が必要である一方、マイクロ波焼結では1400°C以下にまで焼結温度を低減でき、マイクロ波焼結を採用することで焼結プロセスの省エネ化に大きく貢献することが分かる。この他、透明多結晶体の製造も試みられており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や酸化アルミニウム

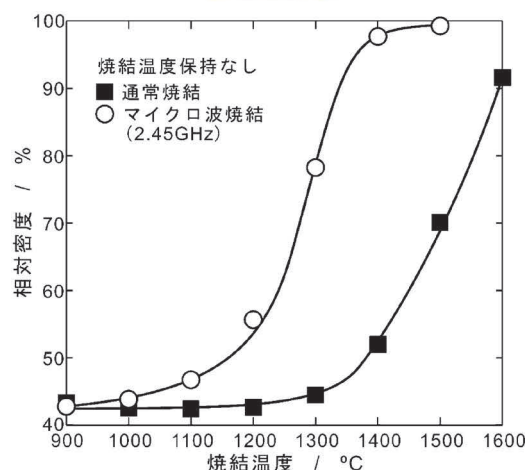
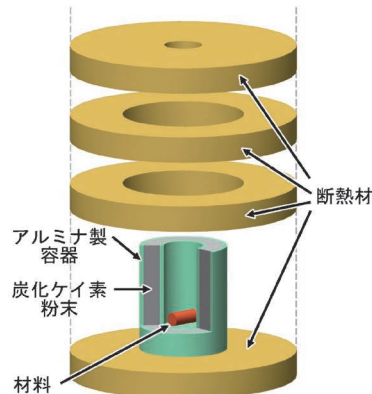


図1.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ におけるマイクロ波焼結の結果と、このとき用いられた試料、断熱材及びサセプタの配置の模式図<sup>(16)</sup>。大気中常圧焼結とマイクロ波焼結(2.45 GHz)での焼結温度と焼結体の相対密度を比較する。昇温速度は常圧焼結で10°C/min、マイクロ波焼結で45~60°C/minである。(オンラインカラー)

( $\text{AlON}$ )、スピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )において透明多結晶体の報告がある<sup>(17)</sup>。ただし誘電損失の温度依存性が大きい材料の場合、マイクロ波加熱中に局部過熱が生じ易いため、焼結体組織の不均一性や寸法の制限といった問題をいかに解決するかが実用化に向けた技術的ポイントとなる。

### (3) 電場支援焼結(FAST)/フラッシュ焼結

粉末成形体へ直接通電しながら周囲を昇温することで、通常の常圧焼結よりも低い温度で焼結緻密化が完了する電場支援焼結(electric field-assisted sintering technique; FAST)が近年、学術分野で注目されている。装置構成の一例を図1.7に示す。図では、通常の管状炉内で粉末成形体にPt線を介して電界を印加し、炉内温度を上昇させる。3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化正方晶  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP)においては、通常常圧焼結で1400°Cで数時間の焼結により緻密体が得られる一方、20 V/cmの直流電界下におかれた粉末成型体を炉内で昇温した場合、焼結温度を1300°Cに低減できる<sup>(18)</sup>。このとき材料に大電流は流れておらず、ジュール加熱の効果はむしろ限られて



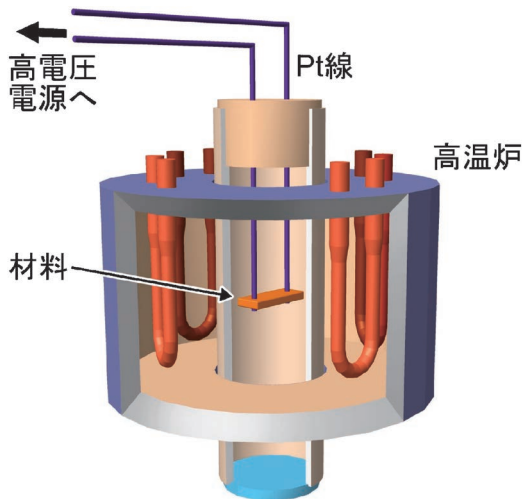


図1.7 電場支援焼結/フラッシュ焼結の装置構成の一例. この例では, 通常の管状炉内に粉末成形体を Pt 線で吊りし, Pt 線を通して成形体に直接電界を印加しながら炉を昇温する. (オンラインカラー)

おり, この焼結促進効果の起源は必ずしも明らかになっていない.

また同様の装置構成で, 粉末成形体に印加する電界強度をより高くすると, 臨界温度において急激に緻密化が開始し, ごく短時間のうちに完了してしまうという特異な現象が2010年に報告された<sup>(19)</sup>. この焼結手法はフラッシュ焼結 (flash sintering) と呼ばれている. 3Y-TZP であれば, 120 V/cm の直流電界下におかれた粉末成形体は, 炉内温度 850°C という低温で, 且つ僅か 5 秒で緻密化が完了してしまう. こうした低温・短時間での焼結は発表当初から高い関心を集め, 酸化物を中心にさまざまなセラミックスでフラッシュ焼結が起こることが明らかとなっている. 電場支援焼結およびフラッシュ焼結については第 4 回で詳しく述べる.

### 1.3 粉末混合・分散調整および成形

焼結に際し, 反応焼結の利用や第二相の分散, 焼結助剤の添加のため, 複数種の原料粉末を均一に混合し, 組成を調整する. そして原料粉末ができるだけ均一且つ高密度に充填された成形体を作製する必要がある. これら粉末調整および成形体の作製は, 焼結において相対密度の向上や高度な組織制御を実現する上では不可欠な工程であり, また焼結体の結晶配向性等のコントロールにおいて重要な役割を果たす. この節では, 粉末の混合・分散と成形について簡単に述べる.

#### 1.3.1 粉末混合・分散

複数の原料粉末を均一に混合させるには, 粒子の分散性向上が鍵であり, このため原料粉末を一旦溶媒中に分散し, 溶媒中で粒子間相互作用を制御した状態から混合・固化させる湿式プロセスがよく用いられる. 近年では原料製造技術の進

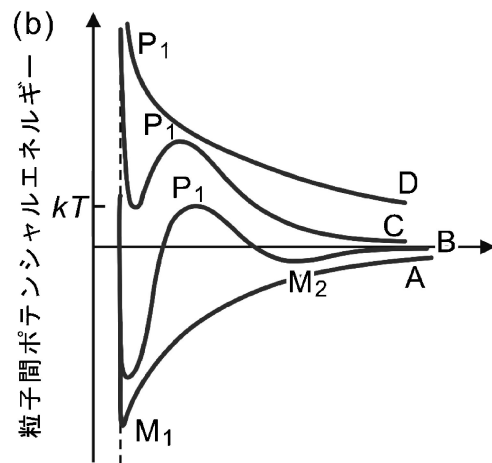
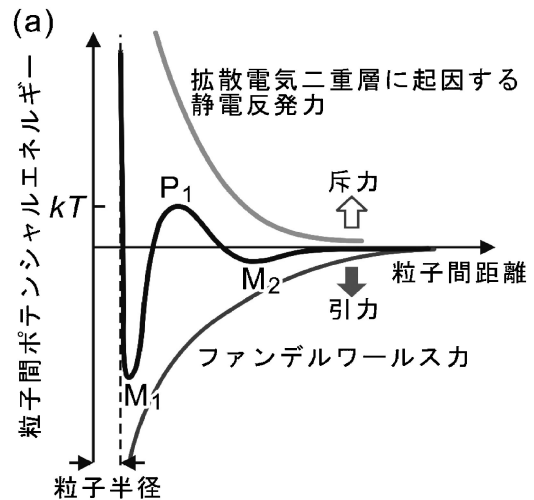


図1.8 (a) 代表的な二粒子間相互作用ポテンシャルエネルギー. (b) 斥力の変化によってあらわれる特徴的な二粒子間ポテンシャルエネルギー曲線<sup>(20)</sup>.

歩に伴い原料粉末の微細化(ナノ化)が進んでおり, 原料粉末における粒子の分散・凝集の解砕工程は重要度を増している.

二粒子間に働くポテンシャルエネルギーを模式的に図1.8 (a)に示す<sup>(20)</sup>. 一般に, 溶媒中に存在する粒子間には主にファンデルワールス力 (van der Waals attraction) と, 粒子の周囲に形成される拡散電気二重層に起因する静電反発力 (double layer repulsion) とが作用し<sup>(20)-(22)</sup>, これら引力 (ファンデルワールス力) と斥力 (静電反発力) の和が実際に粒子間に働くポテンシャルとなる. 十分距離の離れた二つの粒子が互いに近づく場合, ポテンシャル障壁 ( $P_1$ ) が十分高い場合には粒子同士はある一定距離より接近できず, 溶媒中の粒子の分散性は良好となる. 逆に  $P_1$  が低い場合, 熱振動 (熱エネルギー  $kT$ ) により障壁を越えた粒子同士は容易に凝集する ( $M_1$ ).  $P_1$  を大きくするためには, 斥力を高めるべく粒子表面の帯電を十分に高い値にすれば良い (粒子表面の電位の指標として, しばしばゼータ電位が用いられる). 図1.8(b)に四つの特徴的な粒子間ポテンシャル曲線を示す<sup>(20)</sup>. 曲線 A は斥力が殆ど作用していない例で, 粒子が容易に凝集してしまう.

曲線 B は A に比べて斥力は高く  $P_1$  が現れるが,  $P_1$  の高さが  $kT$  に対してまだ十分高くないため, 凝集してしまう恐れがある. 曲線 C は  $kT$  に対して  $P_1$  が十分高く, また曲線 D では斥力が顕著であり粒子は安定的に分散すると期待できる. ただし D では溶媒中の粒子濃度が低くなってしまう可能性がある.

### 1・3・2 粉末成形

原料粉末を所定の形状に成形する手法を分類するとおおよそ次のようになる<sup>(23)</sup>.

#### (1) 乾式成形

機械プレス, 冷間静水圧(CIP)成形など, 原料粉末を金型中で一軸加圧またはゴム容器に封入して静水圧で加圧する.

#### (2) 塑性成形

射出成型, 押出成型など, 原料粉末と(熱)可塑性有機物との均一混合体を金型に加圧して押し込み, または高圧で一定断面形状の間隙から押出すことで求める形状に加工する.

#### (3) 湿式成形

原料粉末とバインダーおよび溶媒からなる低粘度の泥漿(スラリー)から固化成形する手法. フィルム状のキャリアとブレードとの隙間から流出させシート状の成形体を得るテープキャスト, 石膏型等の吸水性の鋳型中や多孔質の鋳型に流し込み粉末堆積層を形成させる鋳込み成形, 遠心力により粒子を堆積させる遠心成形, 電界を加え帯電した粒子を移動させて電極上へ堆積させる電気泳動堆積(electrophoretic deposition (EPD)), 強磁場( $>10$  T)中で結晶配向させながら堆積させる磁場配向などが知られる.

#### (4) 三次元成形

インクジェット法(スラリーをノズルから発射し三次元構造物として印刷する), 押出材法(ノズルから押し出した粉末混合物を積層・接着する)等により三次元成形体を得る.

上述のような粉末成形工程での構造制御は, 焼結後に得られる多結晶体の熱伝導性や強度・靱性の向上に寄与する. 粉末の混合・調整および成形技術は, 優れた焼結体の製造の上では焼結技術とは切り離せない重要なプロセスとなっている.

## 文 献

- (1) I.-W. Chen and X.-H. Wang: *Nature*, **404**(2000), 168-171.
- (2) X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai, H. Zhou, W.-G. Qu, L.-T. Li and I.-W. Chen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2006), 438-443.
- (3) A. Ikesue, I. Furusato and K. Kamata: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995), 225-228.
- (4) S. Y. Kee: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998), 1262-1268.
- (5) 三友 護: 圧力技術, **30**(1992), 78-83.
- (6) A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M.P.B. van Bruggen and R. Apetz: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003), 12-18.
- (7) K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1985), C4-C-5.
- (8) 谷口 尚: 高圧力の科学と技術, **21**(2011), 292-299.
- (9) S. Grasso, Y. Sakka and G. Maissa: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **10**(2009), 053001.
- (10) 嶋田正雄: 材料の科学と工学, **53**(2016), 2-5.
- (11) D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia and A.K. Mukherjee: *Scripta Mater.*, **60**(2009), 835-838.
- (12) M. Tokita: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **85**(2006), 32-34.
- (13) W. H. Sutton: *MRS Bulletin*, **18**(1993), 22-29.
- (14) 三宅正司: まてりあ, **45**(2006), 585-588.
- (15) M. Oghbaei and O. Mirzaee: *J. Alloys Compounds*, **494**(2010), 175-189.
- (16) K. H. Brosnan, G. L. Messing and D. K. Agrawal: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003), 1307-1312.
- (17) J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang and R. Roy: *Mater. Lett.*, **56**(2002), 587-592.
- (18) S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee and R. Raj: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(2009), 1856-1859.
- (19) M. Cologna, B. Rashkova and R. Raj: *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(2010), 3556-3559.
- (20) M. N. Rahaman: *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, (2003), 206-208.
- (21) 細川益男監修, ナノパーティクルテクノロジーハンドブック 編集委員会編: ナノパーティクルテクノロジーハンドブック, 日刊工業新聞社, (2006), 233.
- (22) 鈴木 達, 打越哲郎, 目 義雄: まてりあ, **48**(2009), 321-326.
- (23) 植松敬三: セラミックス, **40**(2005), 686-702.

## 参 考 書

- (1) 守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫: セラミックスの焼結, 内田老鶴圃, (1995).
- (2) R. M. German: *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, NY, (1996).
- (3) S.-J. L. Kang: *Sintering*, Elsevier, MA, (2005).

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1997年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了  
2001年 博士号取得(論文博士(工学), 東京大学)  
1999年～2004年 東京大学大学院新領域創成科学研究科・助手

2004年～2019年 物質・材料研究機構・研究員  
2019年～現職

専門分野: セラミック材料学  
◎構造・機能セラミックスの微細組織制御と特性向上に関する研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



吉田英弘



# 原子分解能電子顕微鏡法を用いた セラミックス粒界溶質偏析機構の解明

馮 斌\*

## 1. はじめに

粒界はセラミックスや金属多結晶材料に普遍的に存在し、実用デバイスの機械特性、電気特性やイオン輸送特性など、様々な物性と密接に関連している<sup>(1)</sup>。また粒界付近では不純物や添加元素が濃化する傾向にあり(粒界偏析)、材料の巨視的な特性を劇的に変える事も報告されている<sup>(2)(3)</sup>。このような粒界局所に偏析する添加元素の性質と機能発現メカニズムを詳細に理解・制御する事は、今後の高性能材料開発を行う上で重要となる。

近年、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscope, STEM)技術のブレイクスルーにより、原子スケールにて添加元素の偏析サイト及びその粒界偏析構造の可視化が可能となった。さらに第一原理計算などの理論手法を組み合わせることで、粒界偏析現象に対する理解がより深まり、粒界偏析による機能発現メカニズムの解明にも成功しつつある<sup>(3)</sup>。しかしこれまでの研究は主に不純物偏析を対象として議論されてきた。この場合、添加元素は結晶粒内に固溶せず、粒界のみに偏析している。そのため、粒内と粒界において添加元素の濃度差が大きく、粒界では明確な添加元素の像コントラストやスペクトルが得られる<sup>(1)</sup>。一方、添加元素が結晶粒内にも固溶する溶質偏析に関しては、その現象自体は確認されているものの<sup>(4)</sup>、粒内と粒界における溶質元素の濃度差が極めて小さいため、粒界局所濃度分布を原子分解能にて可視化する事が困難であった。また、添加元素は粒内のアニオンとも結合していることから、アニオンの分布情報も溶質偏析現象を理解する上では重要な要素となる。通常、アニオンサイトは軽元素で構成されているため、その定量検出も技術的に困難であった。以上のことから、粒界溶質偏析に関する実験的知見は十分に得られて

おらず、溶質偏析メカニズムは未だに不明であった。

筆者らは、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)粒界に着目し、近年進展が目覚ましい超高感度エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて、粒界における組成解析を行ってきた。本稿では、粒界の元素分布について、ナノスケールから原子スケールまでの直接観察結果を紹介し、粒界溶質偏析のメカニズムについて議論する。

## 2. 実験方法

本研究では、まずバイクリスタル法を用いて、系統的に五つのYSZモデル粒界を作製した。 $\Sigma 3$ 、 $\Sigma 5$ (310)、 $\Sigma 5$ (210)、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 13$ 粒界を研究対象とした(ここで $\Sigma$ 値は粒界の整合性を示す指標である)。具体的には、特定方位に切り出したYSZ単結晶2枚を1600°C、15時間、大気中にて熱拡散接合することにより、粒界を含むバイクリスタルを作製した。この手法を用いると、単結晶の方位を制御する事で、粒界の性格を様々な制御する事が可能となる。得られた粒界部分を切り出し、機械研磨及びイオンミリングによってTEM観察試料を作製し、STEM-EDSを用いて組成解析を行った。

## 3. 粒界における組成分布

図1に各モデル粒界における高角散乱環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す。明るいコントラストはカチオン原子カラムの位置に対応しており、粒界構造は粒界性格に依存している事がわかる<sup>(5)</sup>。

図2に各粒界のEDSマッピングデータおよび強度プロファイルを示す。一見すると、粒界ではZrとOの強度が低下し、Yの強度が上昇する結果になる。しかしながら、一般

\* 東京大学工学系研究科総合研究機構；助教(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)  
Solute Segregation Behavior in Ceramic Grain Boundaries Investigated by Atomic-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy; Bin Feng(Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: atomic-resolution STEM, EDS, grain boundary, segregation, YSZ  
2019年3月29日受理[doi:10.2320/materia.58.576]

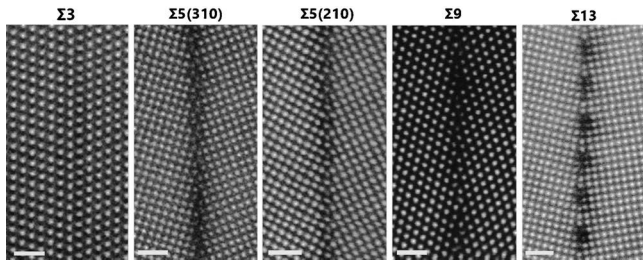


図1 各モデル粒界におけるHAADF-STEM像. スケールバーは1 nm.

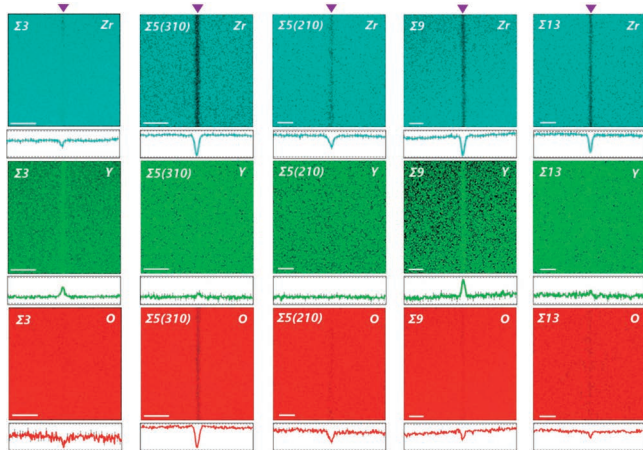


図2 各モデル粒界におけるEDS強度マッピング及び強度プロファイル. スケールバーは10 nm.

的な粒界は原子構造が乱れているために、その原子密度は粒内の完全結晶に比べ低下する事が知られている<sup>(6)</sup>。そのため、粒界における各元素の強度変化は必ずしも各元素の濃度変化に対応するとは限らない<sup>(5)</sup>。つまり粒界におけるEDS強度プロファイルから元素濃度を議論する事は困難である。そこで、各粒界における濃度分布を計算した結果を図3に示す。すべての粒界において、図2と同様にZrの濃度は低下し、Yの濃度は上昇する結果となり、この結果は、過去の報告とも一致する<sup>(9)</sup>。一方Oの濃度はΣ3粒界以外、すべての粒界において上昇する傾向が観察された。ここで注意すべきポイントとして、粒界などの欠陥は周期性が乱れた構造を有しているため、STEM-EDS解析を行う際にはアーティファクトが生じることである。本研究ではこれらの影響を考慮したうえで、上記の結論に至った(詳細は文献(7)を参照して頂きたい)。これらの結果により、一般的な傾向として、粒界においてYとO濃度は上昇している事が明らかになった。

#### 4. 一般粒界におけるY偏析メカニズムの検討

前項までに述べた結果をもとに、溶質偏析機構について検討する。YSZの様なイオン結晶粒界では、イオン間の相互作用が重要となる。まずは粒内のイオン間相互作用について考える。YSZの粒内では、Yイオンの第二近接酸素サイト

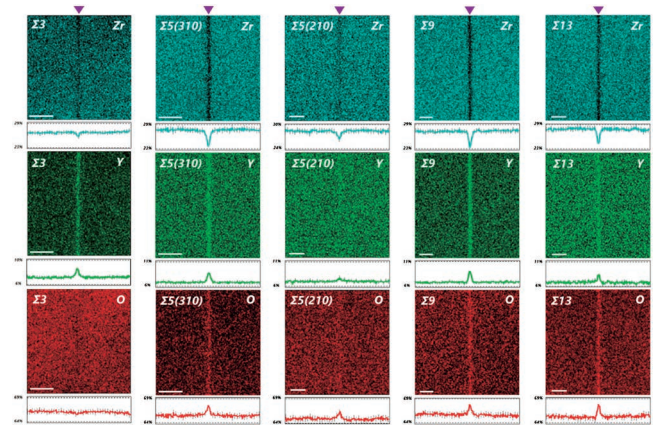


図3 各モデル粒界における元素濃度マッピング及び強度プロファイル. スケールバーは10 nm.

に酸素空孔( $V_o$ )が占有する事で、最安定な欠陥配置が形成される<sup>(8)</sup>。この原因としてまず、3価のYイオンが4価のZrサイトを置換し負に帯電するため、正に帯電する $V_o$ が近くに配置する事で、電気的中性条件が維持しやすいこと、またYのイオン半径はZrよりも大きいため、YがZrを置換した際には格子ひずみを伴い、同じく格子ひずみを伴う $V_o$ とは反発し、遠ざかる傾向にあること、この二つの相互作用のバランスにより、上記の最安定配置が形成される<sup>(8)</sup>。

次に粒界について考える。先行研究により二つの異なる偏析駆動力が提案されているものの、未だその支配的な偏析メカニズムについては議論中である<sup>(9)</sup>。一つ目の考え方として、弾性相互作用による偏析駆動力が提案されている。この理論では、粒界コアにおけるダングリングボンドや配位欠損サイトに起因した局所歪に注目している。Yが偏析する事により、そのような粒界局所ひずみが緩和され、より安定な粒界構造となるという考え方である。添加元素が粒内に固溶しない不純物粒界偏析に関しても、同様の偏析機構がしばしば提案されている<sup>(3)</sup>。またこの際、粒界の局所的な電気的中性条件を保つために、 $V_o$ はYの近傍に配置する傾向が認められ、不純物粒界偏析と同じように $V_o$ も粒界コアに偏析する。すなわち酸素濃度は粒界コアにおいて低下する<sup>(4)</sup>。図4(a)にこのモデルで予測される欠陥濃度分布を示す。このようなイオン結晶粒界における3価イオンの粒界偏析は、添加 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ を対象としたTEMによる解析や理論計算にて多数報告されている<sup>(4)(10)</sup>。

二つ目の考え方として、静電相互作用に基づいた粒界偏析駆動力も提案されている。これは電荷のバランスを考慮したスペースチャージモデルとして知られている<sup>(9)</sup>。一般的な酸化物では、粒内と比較して粒界や界面における酸素空孔の形成エネルギーが低下する。そのため、この理論では、まず粒界コアに酸素空孔( $V_{o(GB)}$ )が濃化していると仮定する。この $V_{o(GB)}$ は、粒内の $V_o$ とは異なり、粒界コアに固定していると考えられている<sup>(9)</sup>。この結果、 $V_{o(GB)}$ は正に帯電しているため、粒界コアが正に帯電する事になる。そこで負に帯電するYイオンは静電相互作用により粒界コアに偏析するが、正に帯電する $V_o$ は粒界コアから反発される。その結



果、粒界コア近傍の粒内では厚さ数ナノメートルの $V_o$ 空乏層が形成される。すなわち粒界コア近傍の酸素濃度が上昇する事になる。この場合、粒界における電気的中性条件は、粒界コアを含めた数ナノの範囲にて、帯電する粒界コア、Yの偏析層、そして $V_o$ の空乏層により保たれる。図4(b)にこの理論による欠陥濃度分布を示す。また $V_o$ は酸素イオン伝導のキャリアであるため、粒界近傍の粒内で $V_o$ 濃度が低下する事は、粒界近傍のイオン伝導が低下する事を示唆している。一連の推測は過去のインピーダンス測定結果とも一致しており<sup>(9)</sup>、粒界近傍における $V_o$ の空乏が粒界イオン伝導抵抗の起源として認識されている。以上のように、二つのモデルにおいてYは粒界に偏析するものの、酸素濃度の変化は逆となり、支配的な偏析機構については未だに議論中である。

図4(c)に $\Sigma 9$ 粒界を代表例として、本研究で得られた粒界欠陥濃度分布を示す。粒界近傍においてO濃度の上昇( $V_o$ 濃度は低下)、およびY濃度の上昇は、図4(b)に示されるスペースチャージモデルの欠陥分布と非常に類似している。しかし粒界コアのO分布については、図4(b)と異なる結果が得られている。STEM-EDSでは $V_{o(GB)}$ と $V_o$ を区別する事は出来ないが、実験では粒界コアを含めた数ナノメートルの領域においてO濃度が一様に上昇している事から、スペースチャージ理論で予測される $V_{o(GB)}$ の偏析は観察されなかった。本章最初の議論により、 $V_o$ はYに近寄る傾向があり(つまりOはYから遠ざかる傾向にある)、粒界近傍におけるO濃度とY濃度の同時上昇は、正に帯電した粒界コアによる長距離クーロン作用の結果であるとも考えられる。しかし本実験の結果を考慮すると、少なくとも粒界コアの帯電起源は $V_{o(GB)}$ ではないことが示唆される。粒界コアの帯電起源について、筆者らは現時点では明確な結論に至る事は出来ていないが、本研究を通して以下のような考察が考えられる。

ここで重要なポイントとしては、粒界近傍の欠陥濃度分布に関して唯一例外的な挙動を示す $\Sigma 3$ 粒界の原子構造が粒界コア帯電起源のヒントを与えていることである。図3の $\Sigma 3$ 粒界における欠陥濃度分布はスペースチャージモデルとは異なり、図4(a)のモデルと非常に類似している。改めて各粒界の構造(図1)に着目すると、 $\Sigma 3$ 粒界は他の粒界より配位欠損サイトの密度が低く、構造の整合性が非常に高い。粒界や転位などの欠陥における結晶構造の乱れや組成の不定比性は、欠陥局所における電荷分布の対称性を崩す原因と提案されており<sup>(11)(12)</sup>、筆者らはこのような理由で粒界が帯電する

と考えている。より詳細な解釈は今後の研究の進展が期待される。

## 5. $\Sigma 3$ 粒界におけるY偏析メカニズム

前章で述べたように、 $\Sigma 3$ 粒界における欠陥濃度分布は他の粒界と異なる挙動を示しており、特有の偏析機構が考えられる。本章では、原子レベルにてYの偏析構造を直接観察する事により、 $\Sigma 3$ 粒界におけるY偏析メカニズムについて議論する。

図5(a),(b)に原子分解能STEM-EDSを用いたZrとYマッピングの結果を示す<sup>(13)</sup>。図5(a),(b)から粒界直上にてYが特徴的な偏析構造が形成されている事が分かる。詳細な偏析構造を調べるため、粒界を跨ぐ方向のEDS強度分布を同時に示す。まずYの強度が上昇している原子層では、Zrの強度が低下している事から、Yは、粒界においてZrサイトを置換することが確認できる。次に、粒界面(対称面)直上においては、Yの濃度が低いものの、粒界面両側の第一近接原子面にYがより強く偏析している事が確認できる。また粒界面から粒内にわたって、Yの強度分布が原子レベルで濃淡を繰り返す規則的な構造が形成されていることも明らかとなった。更に、粒界面両側における偏析の強度が若干異なる非対称な偏析挙動も認められる。このようなY偏析は粒界面直上から粒内の約5, 6原子層まで進展している。

このような偏析現象を理解するために、原子サイト交換モンテカルロ計算による理論解析を行った<sup>(13)</sup>。この理論解析では粒界を含めた計算セルのY濃度を徐々に上昇させることで、偏析過程についての知見を得ることができる。図6に各Y濃度における最安定粒界構造を示す。まず図6(a)に無添加ZrO<sub>2</sub>の粒界構造を示すが、粒界直上では体積が膨張しており、L1層のZrサイトは配位欠損サイトとなっている。Yが偏析する際にはまずこの配位欠損サイトに偏析する傾向がある(図6(b))。YがL1層に偏析すると同時に、 $V_o$ はL1層の第二近接サイトであるr1層とl2層に偏析する。つまり粒界における欠陥配置は、先章で述べた粒内中の欠陥と同じ傾向を示している。更に偏析が進行すると、r1, r2層の $V_o$ が構造緩和され一つの面になり、Yは $V_o$ -Yの最安定配置を

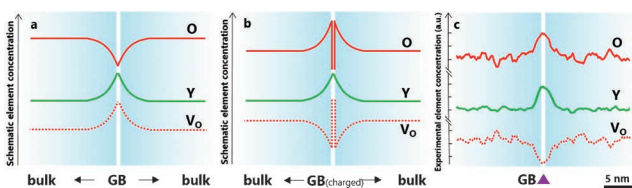


図4 各モデルにおける粒界元素濃度分布(a)弾性相互作用による偏析機構(b)静電相互作用(スペースチャージモデル)による偏析機構(c)本研究で得られた欠陥濃度分布。

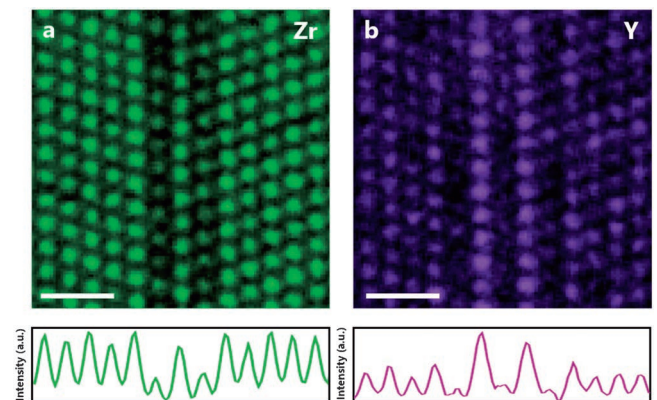


図5  $\Sigma 3$ 粒界における偏析構造。(a)Zrマッピング(b)Yマッピング。スケールバーは1 nm。

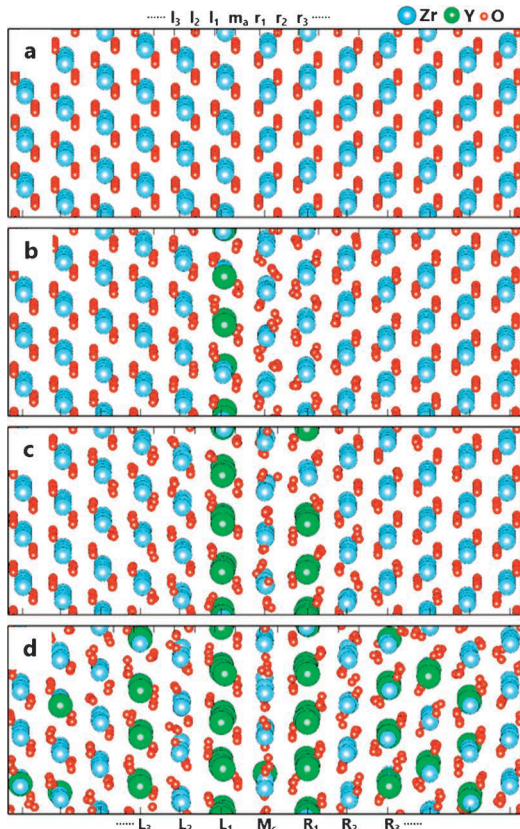


図6 各Y濃度における最安定粒界構造。

保ちながら、粒界面の逆側 R1 に偏析する。上記の偏析過程が繰り返され、最終的には実験像と一致した規則構造が形成される(図6(d))。たとえば粒界コアが帯電しなくても、周期性が乱れた原子構造に起因する弾性相互作用が、粒界偏析の駆動力となりうるのである。その結果、粒界構造、Y、V<sub>o</sub>の相互作用によって最安定な粒界偏析構造が形成される。粒界コアにおける原子構造は、常に完全結晶の原子構造と異なる。そのため、このような弾性相互作用による偏析は、前章で述べたケースも含めて一般的に存在するはずであり、粒界偏析の支配的な要因ではないと考えられる。

ところで、このような規則偏析構造は、一般的なY添加ZrO<sub>2</sub>焼結体では安定化できないパイロクロア型結晶構造と類似した構造を有していることが分かっている<sup>(14)</sup>。粒界という周期性が乱れた特殊な環境下にて、その構造が実現したと考えられる。粒界溶質偏析を制御する事ができれば、従来手法では作製する事ができない新規結晶相を材料中に作り込める可能性も期待できる。

## 6. おわりに

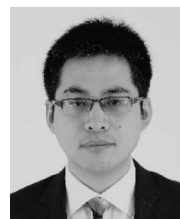
本稿では、原子分解能STEM-EDSを用いたYSZ粒界におけるY偏析機構についてこれまでに得られた知見を紹介させていただいた。粒界の偏析駆動力は主に静電相互作用に

支配されるが、弾性相互作用も影響するべきと考えられる。今後さらなる実験技術、計算機性能の発展に伴い、粒界帯電起源の解明や粒界偏析の定量化などが期待できる。また粒界溶質偏析現象に関する基礎的知見を蓄積するとともに、物性との相関性を検討していく必要がある。

昨年日本金属学会奨励賞を戴き、またこの度研究紹介の機会を戴きましたこと、改めて関係者の皆様に深く御礼申し上げます。本稿で述べた研究は、東京大学・幾原雄一先生、柴田直哉先生、Nathan Lugg博士、大阪大学・吉矢真人先生、名古屋大学・横井達矢先生、日本電子株式会社・熊本明仁博士との共同研究により遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は科学研究費補助金特別推進研究(17H06094)、若手研究(18K13982)の支援を受けて行われた成果の一部である。また本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

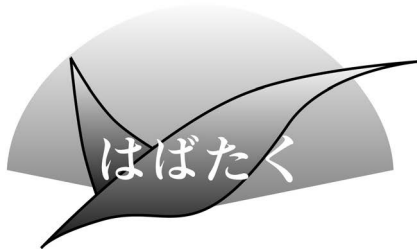
## 文 献

- (1) Y. Ikuhara: J. Electron Microsc., **60**(2001) (Supplement 1), S173-188.
- (2) G. Duscher, M. Chisholm, U. Alber and M. Ruhle: Nature Materials., **3**(2004), 621-626.
- (3) J. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science, **311**(2006), 212-215.
- (4) N. Shibata, F. Oba, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Philos. Mag., **84**(2004), 2381-2415.
- (5) B. Feng, N. Lugg, A. Kumamoto, Y. Ikuhara and N. Shibata: ACS Nano., **11**(2017), 11376-11382.
- (6) T. Oyama, M. Yoshiya, H. Matsubara and K. Matsunaga: Phys. Rev. B., **71**(2005), 224105.
- (7) B. Feng, N. Lugg, A. Kumamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara: Ultramicroscopy., **193**(2018), 33-38.
- (8) M. Zaccate, L. Minervini, D. Bradfield, R. Grimes and K. Sickafus: Solid State Ionics., **128**(2000), 243-254.
- (9) X. Guo and R. Waser: Progress in Materials Science., **51**(2006), 151-210.
- (10) Y. Lei, Y. Ito, N. Browning and T. Mazane: J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002), 2359-2363.
- (11) S. Graser, P. Hirschfeld, T. Kopp, R. Gutser, B. Andersen and J. Mannhart: Nature Physics., **6**(2010), 609-614.
- (12) N. Shibata, M. Chisholm, A. Nakamura, S. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science., **316**(2007), 82-85.
- (13) B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara and N. Shibata: Nature Communications., **7**(2016), 11079.
- (14) L. Minervini, R. Grimes and K. Sickafus: J. Am. Ceram. Soc., **83**(2000), 1873-1878.



馮 斌

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2014年10月 東京大学大学院工学研究科博士課程修了  
 2014年11月 東京大学大学院工学系研究科, 日本学術振興会特別研究員(DC2)  
 2015年4月 東京大学大学院工学系研究科, 特任研究員  
 2017年7月- 現職  
 専門分野: セラミックス界面  
 ◎原子分解能透過型電子顕微鏡を用いた結晶界面の構造解析に関する研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



## 鹿児島から世界を見据えて

鹿児島大学大学院理工学研究科総合理工学専攻；  
博士後期課程

小林 領太

### 1. はじめに

私は、鹿児島大学において学部時から物理を学び、現在は博士後期課程に在学し研究活動を行なっています。4年次の研究室配属以来、小山佳一、三井好古研究室に所属し磁性材料を研究しています。この度本稿を執筆する機会をいただきましたので、これまでの研究の振り返りと共に、今後の研究活動への意気込みを述べたいと思います。

### 2. これまでの研究

我々の研究室では強磁場を用いた材料開発を行なっています。また鹿児島大学には学部1年次より最先端の研究に触れる機会(サイエンスクラブ)があり、金属材料だけでなく、化学反応、生物の増殖など、さまざまな現象に対する磁場効果を評価してきました。特に学部2, 3年次は、鹿児島ということで、焼酎酵母の菌増殖に対する磁場効果を評価し、抑制効果があることを見出しました。またそれらのモチベーションを維持して、4年次から磁性材料の相転移に対する磁場効果として、強磁性 Mn-Al に対する磁場中熱処理効果を評価してきました。これまでに常磁性相から強磁性相への相転移に対する磁場効果は MnBi など明らかにされてきました。一方で Mn-Al は永久磁石として用いられていましたが、ネオジム磁石の開発により現在はほとんど使われていません。また Mn-Al の強磁性相は非平衡相であるために単相合成ができないことが知られています。しかし、Mn-Al にカーボンを添加することで強磁性相の安定性を向上させることがわかっています。一方でキュリー温度が100 K 低下することが欠点として挙げられます。我々は強磁性 MnBi 合成への磁場効果のように、強磁性相が磁場中で安定化することに着目してキュリー温度の低下を伴わない安定化の方法として磁場中熱処理を行ないました。強磁性 Mn-Al は、同一の組成を有する高温相から析出することが知られています。したがって高温相を急冷により取り出し、磁場中熱処理を行いました。この結果、高温相からの相転移は促進されることおよび非平衡相に伴う常磁性平衡相への相転移は抑制されることがわかりました。これらの研究成果を Mater. Trans. 58 (2017), 1511-1518 に筆頭著者として投稿できました。またこれらの研究を東北大学金属材料研究所の15 T マグネットを用いて強磁場環境下で行なったこと、試料を作製、解析、

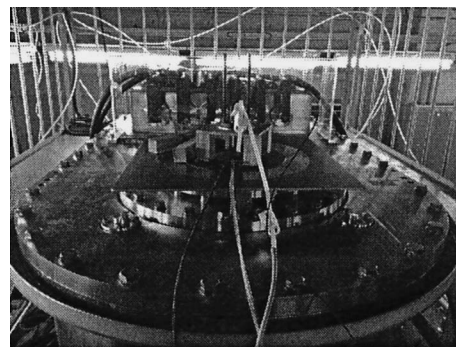


図1 世界最高磁場で使用可能な磁場中急冷炉。(東北大学金属材料研究所で実験)

考察という一連の流れを繰り返し、一定の成果が得られたことから達成感を得ることができました。私は学部時から博士課程への進学を希望しておりましたが、これらの経験がより進学へのモチベーションを向上させました。さらにこれらのデータを国際学会において英語で発表させていただく機会があり、これまでの自分の世界観は狭いと感じ、もっと視野を広げて、鹿児島から世界をリードする研究をしたいと思博士後期課程に進学しました。

### 3. 博士課程での研究

世界最強の永久磁石として知られるネオジム磁石は日本人が開発し、永久磁石の研究で多くの日本人が活躍されています。私もそのようになりたいと思い、磁場を用いた永久磁石の開発を行なっています。磁性体の諸特性に対する磁場効果は多数研究されてきていますが、磁場中での平衡状態(磁場中平衡状態図)はほとんどの物質で明らかになっていません。これまでに研究された MnBi や Fe-C においては、強磁性相から常磁性相への相転移温度が上昇することが明らかになっています。しかし、これらの物質は安定相であり、その他に非平衡相や複数の強磁性相が存在するような状態における磁場中平衡状態図の作製がなく、磁場を産業利用するには必要です。私は博士課程において磁場中平衡状態図を明らかにしていきたいと思っています。鹿児島大学には磁場中での物質の相状態を明らかにするために必要な磁場中急冷炉(図1)があります。この急冷炉で磁場中の組織を取り出すことが可能です。したがって、この装置を用いて、様々な物質の磁場中での平衡状態を明らかにしていきたいと考えています。そして、世界をリードして新たな磁場効果や磁性材料の開発につなげていければと思います。

### 4. 最後に

普段からご指導いただいている小山先生や三井先生、共同利用を受け入れてくださる先生をはじめ、これまでご指導くださった先生方、学生生活をサポートしてくれる両親、多くの方々に支えられてきました。大変感謝しております。

博士課程に進学して以降、めまぐるしく時間は経過し、気付けば一年が過ぎました。博士課程ではより自主性が必要で、やるべきことや、やりたいことがたくさん出てきました。博士課程やその後の研究を見据えて、向上心、探究心を忘れず、精進していきたいと思っています。

(2019年7月3日受理) [doi:10.2320/materia.58.580]  
(連絡先: 〒890-8580 鹿児島市郡元1-21-35)



# 本 会 記 事

会 告	第28回奨学賞の推薦校募集について	581
	2020年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	581
	(新設)第1回日本金属学会フロンティア研究助成募集	582
	日本金属学会フェロー推薦募集の案内	583
	第43回技術開発賞募集	583
	第70回金属組織写真賞作品募集	583
	2020年度代議員候補者の立候補者募集	584
	2020年度の監事候補者の立候補者募集	585
	2020年度代議員選挙管理委員会委員募集	585
	若手研究グループ集会	585
支部行事	次号予告	588
掲示板	新入会員	588
会誌・欧文誌10号目次	行事カレンダー	589

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  
 調査・研究: 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  
<https://jim.or.jp/>

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。

## 会 告 (ホームページもご参照下さい)

### 日本金属学会・日本鉄鋼協会 第28回奨学賞の推薦校募集について

奨学賞はこれまで全国大学材料関係教室協議会参加大学の学部学生を対象としておりましたが、材料分野の発展の貢献が期待できる多くの優秀な学生を幅広く奨励するため、全国大学材料関係教室協議会参加大学以外の教育機関からも広く募集いたします。下記要項によりご応募下さい。

#### 奨学賞募集要項

##### 教育機関の募集:

- ・国内の材料系の学科又はコース等を有する大学および高等専門学校
- ・同一の教育機関(1校)の応募数は、関係する材料系の学科又はコース等に拘らず1件とします。

##### 教育機関における候補者の対象:

- ・大学は学士課程4年に在学する学生。
- ・高等専門学校は専攻科2年に在学する学生。

##### 推薦校の推薦者資格:

- ・教育機関の代表専攻長(代表学科主任)  
同一教育機関の応募窓口は事前にご調整願います。
- ・下記の全国大学材料関係教室協議会の参加大学には、推薦校の資格が与えられます。

手続き: 所定の応募用紙(本会ホームページよりダウンロードできます)により必要事項を記入の上、ご応募下さい。

応募締切 2019年11月1日(金)

申込問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 奨学賞係

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

#### 2019年全国大学材料関係教室協議会の参加大学(35校)

大 学 名			
1 北海道大学	13 豊橋技術科学大学	25 大阪府立大学	
2 室蘭工業大学	14 名古屋大学	26 兵庫県立大学	
3 岩手大学	15 名古屋工業大学	27 石巻専修大学	
4 秋田大学	16 京都大学	28 千葉工業大学	
5 東北大学	17 大阪大学	29 東京理科大学	
6 茨城大学	18 島根大学	30 芝浦工業大学	
7 筑波大学	19 香川大学	31 東海大学	
8 東京大学	20 愛媛大学	32 金沢工業大学	
9 東京工業大学	21 九州大学	33 関西大学	
10 横浜国立大学	22 九州工業大学	34 近畿大学	
11 長岡技術科学大学	23 長崎大学	35 早稲田大学	
12 富山大学	24 熊本大学		

### 2020年春期講演大会の外国人特別講演 および招待講演募集

推薦書提出期日: 2019年11月20日(水)

#### 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×5日(上限日数)
- ・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して下さい)

詳細 まてりあ9号526頁

推薦書提出期日 2019年11月20日(水)

#### 照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp



## (新設!)第1回日本金属学会フロンティア研究助成募集

この度本会では、教育・研究機関での金属およびその関連材料分野の学術研究および技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的とした、金属およびその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する研究に対しての助成金を交付する事業を新設いたしました。下記の通り第1回目の助成の対象となる研究を募集いたしますので、ご検討の上、応募下さい。

募集期間：2020年2月1日(土)～3月31日(火)まで

### 募集要項

#### 応募資格

応募者(代表者)は、2020年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し、日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること。ただし、共同研究者は国外でも可とする。

応募は一人一件とします。同一研究室からの複数応募は可能ですが、新規採択は1件とします。

活動開始時には、非会員は会員になることが望ましい。

#### 助成の対象となる研究

金属およびその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する調査、試験、研究および開発とする。

**研究期間** 助成研究の実施期間は、原則2年間とする。研究開始日が年度途中となる場合は、年度をまたいだ2年間とする。

**助成件数** 年間10件以下

**助成金額** 1件あたり、150万円

#### 助成金の使途

研究等に直接必要な費用および所属組織の必要最低限の間接経費に充当すること。研究者の人件費(臨時雇用の研究補助者等の費用を除く)には充当できないものとする。

#### 助成金の交付方法および交付期間

研究助成金の交付方法は、原則として、助成実施者が所属する組織に対する奨学寄付の形とする。共同研究者が別の組織に所属する場合は、複数の組織に交付することは可能です。

研究助成金の交付期間は、原則として、理事会決定以降12月31日までの間とします。研究実施者は、速やかに助成金受領のために助成金交付の手続き(奨学寄付受付窓口の連絡等)を行うこと

#### 応募方法

(1)提出書類：所定様式の「研究助成金申請書」に必要事項を記入し、提出する。

申請書の様式は、本会のホームページからダウンロードできます。必要事項：応募者、研究題名、研究分担者(共同研究者がある場合)、予算(費目、金額)、研究目的(背景、必要性、意義、価値、成果活用の見込み等)、研究計画(実施計画、成果目標等)、報告予定、該当する分科、研究業績、金属学会での活動実績等

(2)作成要領

「研究助成金申請書」に記載された作成要領に従って日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成すること。申請書については、作成要領に明記されたページ数制限を遵守すること。制限ページ数を超えた申請は受け付けません。

(3)提出方法

作成した研究助成金申請書を、E-mailの添付ファイルで提出して下さい。なお、ファイルはMS-Word形式として下さい。Faxや紙での申請は受け付けません。

提出書類等は、採否にかかわらず返却しません。

#### 【遵守事項】

研究助成金の交付を受ける際には、研究実施者(応募者および共同研究者)は、次の事項を遵守下さい。

①助成研究は、あらかじめ本会に提出した助成研究実施計画に従って実施すること。

②助成研究の実施過程において助成研究実施計画を変更する必要がある場合(中止する場合を含む)は速やかに報告し、重大な変更については本会と対応を協議すること。

③助成実施者が所属している組織から別の組織に異動する場合は、本会と対応を協議すること。

④研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)および成果報告書を日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成し、原則としてE-mail添付にて提出すること。

なお、成果報告書は「まてりあ」への成果報告(2頁)の投稿に代えるものとする。

⑤本会から求められた場合は、実施状況を報告すること。また本会が研究施設への訪問を希望した場合は、可能な範囲で対応すること。

⑥研究実施者又は研究実施者の所属する組織は、帳簿を備え、助成研究に係わる経理を他の経理と明確に区別し、本会から照会があった場合はこれに応ずること。

⑦研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に本会の講演大会における発表2件および本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿すること。

⑧研究成果を学会・学術論文誌・新聞等に発表する場合は、事前に本会に連絡するとともに、本会から資金援助を受けたことを明記すること。

⑨実施計画に記載した研究を実施しなかった場合、提出期限後1年を経過しても研究成果(中間)報告書の提出がない場合又は研究実施者が研究中止の申し出をした場合には、研究助成金の全額又は残額を返還すること。

#### 【留意事項】

1. 機器・設備等の帰属

助成金により取得された機器・設備等は、原則として研究実施者の所属する組織に帰属します。

2. 助成研究の成果の帰属

助成研究の成果として得られた特許等の知的財産権は、原則として研究実施者に帰属します。

3. 助成研究の成果の公表等

成果報告は、この法人の会報およびホームページ上で一般の閲覧に供します。

4. 申請書記載情報の取り扱い

申請書に記載された研究情報については、審査・選考以外の目的には一切使用しません。

また、個人情報については、本会外へは一切漏洩しません。

5. その他留意事項

①採否の事由は非公開とし、これに関する問い合わせにはお答えしません。

②研究助成金の申請後、何らかの理由により研究を実施できないことが判明した場合、速やかに本会に報告すること。

**問合せ・申請先** 申請書は下記E-mailアドレスに提出下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合は、ご連絡下さい。

(公社)日本金属学会フロンティア研究助成係  
E-mail: gaffair@jim.or.jp ☎ 022-223-3685

# 公益社団法人日本金属学会フェロー推薦募集の案内

推薦締切：2019年11月29日(金)

本会では、本会の代表的会員として、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であって、自らが積極的に本会の事業に参画・活動することが期待されるものに対して日本金属学会フェローを授与いたします。下記の募集要項をご確認いただき、積極的にご推薦下さい。

## 募集要項

### 【推薦方法】

- 推薦は、フェロー、理事、代議員、支部長、各種委員会委員長、維持員もしくは候補者と所属機関が異なる3名以上の正員による。
- 所定の推薦書に、必要事項を記入の上、提出する。
- 必要事項は以下の通り。

(1)候補者

(2)フェローの責務を果たすことの承諾および活動

注：候補者本人の承諾を得た上、責務を果たすことの確認と果たすことができる責務・活動を記入する。果たすべき責務は下記【責務】に示すとおり。

(3)候補者の略歴

(4)推薦タイトルとカテゴリー

(5)業績や貢献の内容と推薦理由

(6)推薦者

### 【責務】

- フェローを得た会員は、金属およびその関連材料分野を先導し、若手研究者・技術者の目標をなすことを自覚し、当該分野の発展に一層寄与するとともに、本会の代表的会員として本会事業へ積極的に参画し、本会の目的の達成に率先して努力する責務を負うものとする。
- フェローは次のいずれかの活動を行うものとする。
  - (1)若手研究者および若手技術者の啓発・人材育成
    - あたりあへの入門講座・講義ノート・実学講座・新製品技術裏話等の啓発記事の執筆
    - あたりあへの若手研究者・技術者を対象とした論文執筆のコツ・テクニク・注意事項等の啓発記事の執筆
    - 学校・企業等への出前講義等
  - (2)知識・技術の伝承
    - 本会機関誌へのレビュー・オーバービュー・解説の執筆
    - 教科書等の書籍の執筆
    - 講演会・講座・セミナー・シンポジウム・チュートリアル講演等の講師

- フェローは必要に応じて、技術相談、論文執筆相談、機関誌の特集記事の企画提案、研究費申請相談の活動を行うものとする。
- フェローは、当該年度の活動報告および次年度の活動計画を作成するものとする。
- フェローは、本会正員として会費を支払うものとする。  
注：フェローとして活動するに際しては、本会の謝礼規程および旅費支給規程に従って謝礼や旅費の支払を受けることができるものとする。

### 【フェローの要件】

- フェローの対象となる者は、フェローの責務を積極的に負える者であって、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であること。

### 【フェローの数】

- フェローの人数は本会正員の1%を上限とする。

### 【審査・認定】

- フェローの選考は、フェロー選考委員会あたり、理事会で授与候補者を決定する。
- 授与を決定した者に、春期講演大会時に開催される表彰式でフェローを授与する。
- 授与者にはフェローの認定証書を贈呈する。
- 適切な候補者がいない場合は、その年度は授与しない。

### 【任期】

- フェローの任期は5年とする。ただし、再任することができる。
- フェローが本会会員でなくなったとき、あるいは名誉員や永年会員となった場合はフェローを返上するものとする。
- フェローの責務を果たすことが困難等の理由で、本人から返上の申し出があったときは、フェローの称号の返上を認めるものとする。

申請先：申請書(ホームページよりダウンロードして下さい)を下記E-mailアドレスに送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。

問合先：(公社)日本金属学会 フェロー係

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

## 第43回技術開発賞 「新技術・新製品」記事募集

応募締切：2019年11月1日(金)

賞の名称 第43回公益社団法人日本金属学会技術開発賞

賞の対象 あたりあ「新技術・新製品」記事に掲載された記事が選考対象となります。

表彰 2020年9月の秋期講演大会

原稿問合先 あたりあ係 E-mail: materia@jim.or.jp

詳細 あたりあ 8号472頁 or ホームページ：本会賞の募集

申込 URL <https://gijyutsu.jim.or.jp/entry>

技術開発賞の問合先

(公社)日本金属学会各賞係

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

## 第70回金属組織写真賞作品募集

応募締切：2019年11月1日(金)

賞の名称 第70回日本金属学会金属組織写真賞

募集部門

「写真賞部門」

1. 光学顕微鏡部門
2. 走査電子顕微鏡部門(分析, EBSD等を含む)
3. 透過電子顕微鏡部門(STEM, 分析等を含む)
4. 顕微鏡関連部門(FIM, APFIM, AFM, X線CT等)

注：光学顕微鏡と透過電子顕微鏡写真、走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡写真等の組写真を応募する場合、応募者が最も適切と判断する部門を選択すること。

申込要領 応募は、下記URLの申込フォームにより説明文を入力し、写真作品データを提出する。

### 【写真作品】

- ①写真データの解像度は、A2版サイズを前提に400dpi以上とする。
- ②写真データはPDFまたは画像ファイル(jpgなど)で提出すること。(それ以外はプレビュー表示出来ない)
- ③写真と図の組み合わせでも提出は可(写真、図への挿入文字は小さすぎないこと)。
- ④作品には、応募者名、共同研究者名を記載しない。
- ⑤応募作品数には制限を設けない。
- ⑥他学協会等の同様の賞を受賞してない作品であること。

詳細 あたりあ 8号473頁 <https://picture.jim.or.jp/entry>

送付・問合先 (公社)日本金属学会 金属組織写真賞係

☎ 022-223-3685

E-mail: award@jim.or.jp

**公益社団法人日本金属学会の  
2020年度代議員候補者の立候補者募集**

会長 乾 晴行

代議員の選挙を次の要領で実施しますので、代議員候補者の立候補を募ります。

なお、2021年度から代議員の全数を2年おきに改選することに改訂したことに伴い、2020年度選出の代議員の任期は1年となります。

**1. 地区別および本部枠代議員候補者改選数**

地区	定員	非改選数*(留任)	改選数**(新任)
北海道地区	3名	2名	1名
東北地区	10名	2名	8名
関東地区	37名	18名	19名
東海地区	11名	7名	4名
北陸信越地区	5名	3名	2名
関西地区	18名	8名	10名
中国四国地区	6名	3名	3名
九州地区	5名	2名	3名
本部枠	4名	2名	2名
総計	99名	47名	52名

**地区別代議員の定員**

事業年度末の当該地区の居住の正員数を40で割り、端数を四捨五入して算出(細則第3条代議員定員)

(各地区の選挙定員は2019年2月28日現在の会費納入正員数に基づいて決定しています)

**代議員の任期**

\*非改選：定時社員総会の選任日(2018年4月23日)から、2回目に終了する事業年度に関する定時社員総会の終結まで。

\*\*改選：定時社員総会の選任日(2019年4月23日予定)から、1回目に終了する事業年度に関する定時社員総会の終結まで。

**2. 立候補受付期間 2019年10月1日～10月25日(当日消印有効)**

**3. 立候補応募方法**

所定の用紙(ホームページにあります)の候補地区名等の欄に、地区名、本部枠の区分を記載し、住所、氏名(押印)、勤務先および連絡先(TEL, FAX, E-mail)をご記入の上、上記期日までに郵送下さい。

**4. 応募先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32**

公益社団法人日本金属学会「代議員選挙管理委員会 御中」

**5. 注意事項**

- 1) 本会ホームページの「情報公開」の「主要規程」に公開してある「代議員選挙規程」を予め承知願います。
- 2) 次の方は代議員に立候補出来ません。  
留任代議員(2019年度選任)、学生員、外国会員、2020年度会費未納者、会員資格停止中の者。本部枠代議員は、維持員から正員資格付与者として指名された正員以外の者。
- 3) 代理人(本会の正員、本部枠代議員は維持員の連絡担当者に限る)が立候補を届出する場合は、代理人の住所、氏名(押印)、勤務先および連絡先(TEL, FAX, E-mail)もご記入下さい。
- 4) FAXやE-mailなどの文書以外の手段による届出は無効であり、受け付けません。
- 5) 選挙投票用紙の立候補者名は受け付け順に記載されます。

6. 問合せ 公益社団法人日本金属学会 代議員選挙管理委員会  
事務局 斎藤 E-mail: gaffair@jim.or.jp

◇代議員選挙日程(予定)◇

2020年度の代議員選挙は2019年12月1日～12月31日を予定しております。

**2020年度代議員に加えない方  
◎代議員候補者の対象に加えない方**

下記の2020年度留任代議員および2期継続就任代議員の方は立候補できません (細則第4)

**北海道地区**

上田幹人 北海道大学 三浦誠司 北海道大学

**東北地区**

高梨弘毅 東北大学 田中俊一郎 東北大学

**関東地区**

池田昌則 (株)神戸製鋼所	枝川圭一 東京大学
遠藤裕寿 日立金属(株)	王 昆 日本冶金工業(株)
岡本和孝 (株)日立製作所	川岸京子 物質・材料研究機構
葛巻徹 東海大学	児島明彦 日本製鉄(株)
小林能直 東京工業大学	齋藤哲治 千葉工業大学
篠嶋 妥 茨城大学	下条雅幸 芝浦工業大学
高井健一 上智大学	高橋 聡 (株)IHI
土谷浩一 物質・材料研究機構	堤 祐介 物質・材料研究機構
寺嶋和夫 東京大学	中尾 航 横浜国立大学
廣澤渉一 横浜国立大学	藤居俊之 東京工業大学
藤田敏之 東芝エネルギーシステムズ(株)	船川義正 JFE スチール(株)
御手洗容子 物質・材料研究機構	森田一樹 東京大学
山口 周 大学改革支援・学位授与機構	山本知之 早稲田大学

**東海地区**

植田茂紀 大同特殊鋼(株)	岡本 力 日本製鉄(株)
小山敏幸 名古屋大学	斎藤尚文 産業技術総合研究所
西川友章 愛知製鋼(株)	西野洋一 名古屋工業大学
前田千芳利 トヨタ自動車(株)	三浦博己 豊橋技術科学大学

**北陸信越地区**

岸 陽一 金沢工業大学	榊 和彦 信州大学
佐藤一則 長岡技術科学大学	福元謙一 福井大学
松田健二 富山大学	

**関西地区**

渥美寿雄 近畿大学	乾 晴行 京都大学
岡崎喜臣 (株)神戸製鋼所	金野泰幸 大阪府立大学
河野佳織 日本製鉄(株)	竹中俊英 関西大学
田中敏宏 大阪大学	林田隆秀 日鉄日新製鋼(株)
山末英嗣 立命館大学	

**中国四国地区**

小林千悟 愛媛大学大学院	田中康弘 香川大学
陳 中春 鳥取大学	森戸茂一 島根大学

**九州地区**

田中將己 九州大学	連川貞弘 熊本大学
-----------	-----------

**本部枠**

清水哲也 大同特殊鋼(株)	須齋京太 古河電気工業(株)
---------------	----------------

公益社団法人日本金属学会  
2020年度の監事候補者の立候補者募集

定時社員総会(2020年4月24日開催予定)で選任される監事の候補者は、細則で立候補制で正員による選挙を実施することができるものと定めており、監事選挙を次の要領で実施しますので、立候補希望者は応募願います。なお、2021年度から2年おきに全数を改選することに改訂したことに伴い、2020年度選出の監事の任期は1年となります。

1. 監事候補者選挙数：1名
2. 監事候補者対象地区：東北地区以外
3. 任期：定時社員総会の選任日(2020年4月24日予定)から、1回目に終了する事業年度に関する定時社員総会の終結まで。

4. 監事の職務および権限(定款第25条)

第25条 監事は、理事の職務の執行を監査し、法令で定めるところにより、監査報告を作成する。

- 2 監事は、いつでも、理事および使用人に対して事業の報告を求め、この法人の業務および財産の状況の調査をすることができる。
- 3 監事は、理事会に出席し、必要があると認めるときは、意見を述べなければならない。
- 4 監事は、理事が不正の行為をし、若しくはその行為をするおそれがあると認められるとき、又は法令若しくは定款に違反する事実若しくは著しく不当な事実があると認めるときは、これを理事会に報告しなければならない。
- 5 監事は前号の報告をするため必要があるときは、会長に理事会の招集を請求することができる。ただし、その請求があった日から5日以内に、2週間以内の日を理事会とする招集通知が発せられない場合は、直接理事会を招集することができる。
- 6 監事は、理事が社員総会に提出しようとする議案、書類その他法令で定めるものを調査し、法令若しくは定款に違反し、又は著しく不当な事項があると認めるときは、その調査の結果を社員総会に報告しなければならない。
- 7 監事は、理事がこの法人の目的の範囲外の行為その他法令若しくは定款に違反する行為をし、又はこれらの行為をするおそれがある場合において、その行為によってこの法人に著しい損害が生ずるおそれがあるときは、その理事に対し、その行為をやめることを請求しなければならない。
- 8 監事は、監事に認められた法令上の権限を行使することができる。

5. 立候補受付期間：2019年10月1日～10月25日(当日消印有効)

6. 立候補応募方法：

所定の用紙(ホームページにあります)に「日本金属学会監事立候補者」と記載し、住所、氏名(押印)、勤務先および連絡先(TEL, E-mail)をご記入の上、上記期日までに郵送下さい。

7. 応募先：〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

公益社団法人日本金属学会「監事選挙管理係 御中」

8. 注意事項

- ①監事候補者は東北地区以外が対象です。
- ②立候補届出時に2020年度正員会費を納入していない正員の届出は無効になります。
- ③郵送以外のFAXやE-mailでの届出は無効です。
- ④選挙投票用紙の立候補者名は受付順に記載します。

9. 問合せ先：公益社団法人日本金属学会 監事選挙係  
(gaffair@jim.or.jp)

◇監事選挙日程(予定)◇

2020年度の監事選挙は2019年12月1日～12月31日を予定しておりますので、ご承知お願います。

公益社団法人日本金属学会の  
2020年度代議員選挙管理委員会委員募集

受付期間 2019年10月1日～10月25日(当日消印有効)

応募方法 応募用紙(ホームページに公開します)に「日本金属学会の代議員選挙の選挙管理委員会委員に応募します」と記載し、住所、氏名、勤務先および連絡先(TEL, E-mail)をご記入の上、郵送で上記期日までにご応募下さい。

募集人数 3名

応募先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

公益社団法人日本金属学会「代議員選挙管理委員会」

問合せ先 公益社団法人日本金属学会 代議員選挙管理委員会  
事務局 斎藤 E-mail: gaffair@jim.or.jp

若手研究グループ集会

若手研究グループ No.03

第4回若手研究グループ

「多様な先端観察・測定法を用いた組織の定量と力学特性解析への適用」

現在、各種先端観察・測定法が開発され、それぞれの分野でさらなる高度化とその適用範囲の拡大が進められています。本研究会では、構造用材料に対して各手法を相補的に適用し、新たなシナジー効果を創出する為の基礎指針の確立を検討しています。第4回研究会では、新規材料での測定結果の報告やまとめを行います。また、今後の連携について議論し、研究グループの活動を総括します。参加ご希望の方は下記までお申込み下さい。

日時 2019年11月25日(月)10:00～12:00(幹事会)、  
14:00～19:00(研究会, 受付開始13:30)

場所 プロム松山市駅前3会議室(〒720-0012 松山市湊町4-11-2 第7コートエルビル2F ☎089-941-0033)  
アクセス 伊予鉄環状線松山市駅東 徒歩1分

プログラム

14:00～14:10

(1) 挨拶・研究会趣旨説明 金沢大理工 宮嶋陽司

14:10～15:10 座長 古賀紀光

(2) 招待講演

低炭素鋼マルテンサイト鋼で見られる低温焼き戻し脆性とその応力遮蔽効果に基づく理解(60) 九大工 田中将己

15:20～16:20 座長 宮澤知孝

(3) 招待講演

アルミニウム合金の引張変形中における転位密度変化に及ぼす結晶粒径、固溶原子、析出粒子の影響(60) 兵庫県立大工 足立大樹

16:30～17:25 座長 高田尚記

(4) X線ラインプロファイル解析による高炭素マルテンサイト鋼の転位密度解析(30) 九大工 増村拓朗

(5) 極低炭素鋼におけるリュウダース変形の2方向観察(25) 弘前大理工 紙川尚也

17:30～19:00 座長 宮嶋陽司

(6) 総合討論

企画責任者 宮嶋陽司(金沢大)、宮澤知孝(東工大)

参加費 無料

申込・問合せ先 11月15日(金)までにE-mailにて氏名・所属・電話番号・メールアドレスを明記してお申し込み下さい。  
E-mail: miyazawa.t.ab@m.titech.ac.jp

## 支部行事



### 北陸信越支部令和元年度総会・連合講演会 開催のご案内

令和元年度日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部総会・連合講演会を開催いたしますので、ご案内申し上げます。

日時 2019年11月30日(土) 8:30~19:30

場所 新潟大学 五十嵐キャンパス(新潟市西区五十嵐2の町8050)総合教育研究棟

#### 日程

9:00~9:05 開会挨拶  
9:10~12:00 一般講演  
13:00~13:15 支部総会  
13:15~14:00 本多光太郎記念特別講演  
力学的生体適合性に着目した骨代替インプラント構成材料  
日本金属学会フェロー 名城大理工 特任教授 新家光雄  
14:10~17:00 一般講演  
17:30~19:30 懇親会 新潟大学生協第一食堂  
参加費(概要集代含む) 2,000円(正会員, 学生会員ともに)  
懇親会会費 正会員 4,500円, 学生会員 2,000円  
講演申込締切 2019年10月11日(金)  
講演概要提出締切 2019年10月21日(月)  
概要提出先 <http://jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp/> から受付。  
PDF ファイルにて提出。  
ファイル名は第一著者のローマ字のフルネーム:  
kinzoku tarou.pdf  
第一著者の講演が2件以上のときは, kinzoku tarou.2.pdf のようにファイル名の後に番号を付けて下さい。

参加登録締切 2019年11月20日(水)  
※当日も受付しますが, 可能な限り事前登録をお願いします。  
懇親会参加申込締切 2019年11月20日(水)  
申込方法 <http://jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp/> より申込下さい。  
\*連合講演会の詳細・最新情報もこの Web ページに掲載しますので是非ご覧下さい。

問合せ 〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町8050  
新潟大学理学部化学科 大鳥範和  
☎/FAX 025-262-6212  
E-mail: [committee@jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp](mailto:committee@jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp)



### 第67回回材質制御研究会 「利用する環境を考慮した材料開発の 最新動向」

利用する環境によって材料特性および耐久性は大きく変化する。特に温度は材料の相安定性に影響を与え, 材料特性および耐久性を維持するためには利用する温度での相安定性を考慮した材料開発が必要である。また, 原子炉・核融合炉のように照射損傷が起こる環境では耐照射性を考慮した材料開発が必要である。本研究会では, 利用する環境を考慮した材料開発の最新動向について情報を提供する。(企画世話人 広島大 松木一弘 佐々木元 杉尾健次郎 崔龍範)

共催 マルチマテリアル化を指向した革新的製造プロジェクト研究センター

日時 2019年10月21日(月) 13:00~15:00

場所 広島大学工学部 A1-141会議室(〒739-8528 東広島市鏡山1-4-1)

#### プログラム

13:00~13:10 開会の挨拶 広島大学院工 松木一弘

座長: 松木一弘(広島大)

13:10~13:50

Bi 系高温鉛フリーはんだの開発とサーキュラーエコノミーへの展開  
神戸大学院経営学 末次憲一郎

座長: 崔 龍範(広島大)

13:50~14:30

高温構造用材料への応用のためのセラミックス基複合材料の展開  
東義科学大 李 文熙

—休憩 10分—

座長: 杉尾健次郎(広島大)

14:40~15:20

核融合エネルギーの実現に向けた一歩; ITER 用の材料  
韓国国家核融合研究所 金 思雄

座長: 佐々木元(広島大)

15:20~15:40 総合討論 閉会挨拶

参加申込 当日参加も大歓迎ですが, 人数を把握したく思いますので, 10月17日(木)迄に E-mail で氏名・所属・連絡先(TEL・E-mail アドレス)を下記までお知らせ下さい。

参加費 無料

申込・問合せ 崔 龍範(広島大学 大学院工学研究科)

FAX 082-424-5752

E-mail: [ybchoi@hiroshima-u.ac.jp](mailto:ybchoi@hiroshima-u.ac.jp)

## 掲 示 板

### 〈公募類記事〉

無料掲載: 募集人員, 締切日, 問合せのみ掲載。

有料掲載: 1/4頁(700~800文字)程度。

・「まてりあ」とホームページに掲載; 15,000円+税

・ホームページのみ掲載; 10,000円+税

〈その他の記事〉 原則として有料掲載。

・原稿締切・掲載号: 毎月1日締切で翌月号1回掲載

・原稿提出方法: 電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)

・原稿送信先: FAX 022-223-6312 E-mail: [materia@jim.or.jp](mailto:materia@jim.or.jp)

## 集 会

### ◇レアメタル研究会◇

■主 催 レアメタル研究会

■主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹

■協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)

■共 催 東京大学マテリアル工学セミナー

レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会

東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター

東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付

研究部門(JX 金属寄付ユニット)

■協 賛 (公社)日本金属学会他

■開催会場 東京大学生産技術研究所 An 棟 2F コンベンション

ホール 〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1

(最寄り駅: 駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)

<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>

■参加登録・問合せ

岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子

([okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp](mailto:okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp))

2019年度 レアメタル研究会のご案内(予定) (2019.8.7現在)

■第88回 2019年11月15日(金)(2019年度 第3回)

★チタン関係シンポジウム★(合同開催)

(関連シンポジウム: 寄付ユニット特別シンポジウム

11月28日(木))

■第89回 2020年1月10日(金) 鉄門記念講堂@本郷

(2019年度 第4回)

★貴金属シンポジウム(第6回)+新年会★(合同開催)

■第90回 2020年3月6日(金)(2019年度 最終回)

令和元年度 レアメタル研究会のご案内 (2019.8.7現在)

■第88回 2019年11月15日(金)14:00~ An棟2F コンベンションホール

★チタン関係シンポジウム★(合同開催)

テーマ:チタンの過去, 現在, 未来, そして私の夢

時間:午後2:00~

講演:

- 東邦チタニウム株式会社の過去, 現在, 未来, そして私の夢(仮)  
(40分) 東邦チタニウム株式会社 代表取締役社長 西山佳宏 講師
- チタン事情(仮)(40分) アドバンストマテリアルジャパン株式会社  
代表取締役社長 中村繁夫 講師

• チタンに関する最近の話題(仮)(30分)

東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師

• ロシアにおけるチタン事情(仮)(40分)

(一社)ロシアNIS貿易会 研究員 渡邊光太郎 講師

• 中国におけるチタン事情(仮)(40分)

(一社)日本チタン協会コンサルタント 伊藤喜昌 講師

• 大阪チタニウムテクノロジーの過去, 現在, 未来, そして私の夢(仮)(40分)

株式会社 大阪チタニウムテクノロジー 技術部 部長

兼 生産技術開発グループ長 山口 誠 講師

• ポスター発表者によるショートプレゼン(希望者)

午後6:30~ ポスター発表 兼 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\*

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

## 日本金属学会誌掲載論文

Vol. 83, No. 10 (2019)

### —論文—

低炭素鋼における焼入れ後の50°C時効に伴う炭素の存在状態と機械的性質の変化

潮田浩作 高田 健 高橋 淳 木下恵介 澤田英明

電析 Zn 鋼板の Zn と Fe の結晶方位関係に及ぼす鋼板表面性状の影響

今谷祐貴 大上 悟 小林亜暢  
高橋武寛 後藤靖人 中野博昭

Ni 基耐熱合金への拡散バリアコーティングの形成とサイクル酸化特性

齋藤 繁 林 重成 成田拓郎  
加藤泰道 大塚元博 荒 真由美 成田敏夫

Al-Cu-Mg 3 元系状態図の熱力学的解析

林 直宏 中島一喜 榎木勝徳 大谷博司

浸炭焼入れしたSAE4320鋼の転動疲労に伴うホワイ トバンド形成のメカニズム

金谷康平 潮田浩作

## Materials Transactions 掲載論文

Vol. 60, No. 10 (2019)

### —Overview—

The Effect of Severe Plastic Deformation on Thermoelectric Performance of Skutterudites, Half-Heuslers and Bi-Tellurides

Gerda Rogl, Michael J. Zehetbauer and Peter F. Rogl

Interphase Precipitation and Application to Practical Steels

Yoshimasa Funakawa

—Special Issue on Development and Application of Advanced Electron Microscopy Techniques for Materials Science—

Electron Vortex Beams and Their Control

Ken Harada, Teruo Kohashi and Masanari Koguchi

Charged Domain Walls and Crystallographic Microstructures in Hybrid Improper Ferroelectric  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$

Hiroshi Nakajima, Koji Shigematsu, Yoichi Horibe, Shigeo Mori and Yasukazu Murakami

In-Situ Electric Field Observation of Small Precipitates in  $\text{BaTiO}_3$  Multilayer Ceramic Capacitors

Naoyuki Kawamoto, Hiroyuki Ono, Yasuhiro Terasaki, Yoshinori Fujikawa, Yasukazu Murakami and Daisuke Shindo

Electron Holography Study of Secondary Electron Distribution around Charged Epoxy Resin

Takafumi Sato, Naoya Tsukida, Mitsuaki Higo, Hideyuki Magara, Zentaro Akase, Daisuke Shindo and Nobuhiko Ohno

Effects of Dynamical Electron Diffraction on Phase Shift Detected by Electron Holography

Zentaro Akase and Daisuke Shindo

### —Regular Article—

Microstructure of Materials

Microstructural Evolution of Vacuum Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy during Solution Treatment

Qingliang Wang, Yi Han and Shoumei Xiong

A Novel Composite from Nanodispersed Silica and an Organic Ferroelectric of Diisopropylammonium Bromide: Preparation, Characterization and Dielectric Properties

Bich Dung Mai, Hoai Thuong Nguyen and Duc-Quang Hoang

Mechanics of Materials

Bendability of Weld Metal —Development of Application Technology of Tailor-Welded Blanks 1st Report—

Masahiro Saito, Yoshiaki Nakazawa, Kenichiro Otsuka, Masanori Yasuyama, Masatoshi Tokunaga and Tohru Yoshida

Microstructure and Mechanical Properties of A7075 Alloy with Additional Si Objects Fabricated by Selective Laser Melting

Yuki Otani, Yuji Kusaki, Kazuyuki Itagaki and Shinya Sasaki



**In-Situ Observation and Acoustic Emission Monitoring of the Initiation-to-Propagation Transition of Stress Corrosion Cracking in SUS420J2 Stainless Steel** Kaige Wu, Fabien Briffod, Kaita Ito, Ippei Shinozaki, Pornthep Chivavibul and Manabu Enoki

**Anisotropy of Tensile and Fracture Behavior of Pure Titanium after Hydrostatic Extrusion**

E.C. Moreno-Valle, W. Pachla, M. Kulczyk, I. Sabirov and A. Hohenwarter

**Materials Processing**

**Mechanical Properties of Titanium Diboride Sintered with Iron Aluminide Additive**

Masashi Yoshida

**Engineering Materials and Their Applications**

**Effects of Surface Vanadium Species on the Hydrogen Permeability through Vanadium Membrane without Palladium-Catalyst Overlayer**

Yuya Shirasu, Tomonori Nambu, Kaori Omata, Hiroshi Yukawa and Yoshihisa Matsumoto

**In-Field Heat Treatment Effect on Nitridation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$**

Masahira Onoue, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Rie Y. Umetsu, Yoshiya Uwatoko and Keiichi Koyama

**Vanadium Hydride as Conversion Type Negative Electrode for All-Solid-State Lithium-Ion-Battery**

Yasuhiro Matsumura, Keiji Takagishi, Hiroki Miyaoka and Takayuki Ichikawa

**Fabrication and Morphological Control of Ni-Based Nanowires by Self-Assembled Solution Synthesis**

Satoshi Tsukuda and Takahisa Omata

**Phase Formation of a Solid-Liquid Mn-Ga Diffusion Couple under a Magnetic Field**

Yumi Watanabe, Toshiaki Hagio, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui and Keiichi Koyama

**Distribution of Alloying Quadrivalent Zirconium in  $\text{TiO}_{2-x}$  Magnéli Phase**

Takeshi Teramoto, Yutaka Takai, Hiroki Hashiguchi, Eiji Okunishi and Katsushi Tanaka

**Effect of Nb Addition on Oxide Formation on Ti-xNb Alloys**

Yuya Ogawa and Eri Miura-Fujiwara

**Very High-Cycle Fatigue and High-Cycle Fatigue of Minor Boron-Modified Ti-6Al-4V Alloy**

Masuo Hagiwara, Tomonori Kitashima, Satoshi Emura, Satoshi Iwasaki and Mitsuharu Shiwa

**Environment**

**The Improvement of Platinum Recovery Ratio in the Recycling Process Using “Dry Aqua Regia”**

Akihiro Yoshimura and Yasunari Matsuno

—Technical Article—

**Simulation of Microstructure Evolution during Static Recrystallization of Ultrafine-Grained Purity Copper**

Xiang Ji and Ren Li

Announcement

まてりあ 第58巻 第11号 予告

[受賞者紹介]

[金属素描] No. 6 マグネシウム  
特集「金属および酸化物の高温融体物性」

[講義ノート] 焼結の基礎—理論的背景から実際まで—II 焼結緻密化の速度論— ……………吉田英弘

—他—

—編集の都合により変更になる場合がございます—



(2019年7月23日～2019年8月20日)

**正 員**

川上 遼 愛知製鋼株式会社      松本 修 株式会社コベルコ科研  
城戸 修 JFE テクノリサーチ株式会社      三好 崇夫 虹技株式会社

**学 生 員**

尾上 尊 大阪府立大学  
妹尾 和樹 神戸大学

**外国一般会員**

Febry Muhammad JFE スチール株式会社

**外国学生会員**

Yan Han Hunan 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	問合せ先	締切
<b>2019年10月</b>				
3~4	第10回社会人のための表面科学ベーシック講座(東京理科大)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/	9.26
4	関東支部 工場見学会(さいたま)(7号413頁)	日本金属学会関東支部	<b>nakaya@wood3-staff.t.u-tokyo.ac.jp</b>	<b>9.2</b>
6	2019年度秋期第74回学術講演会「先端技術・材料にフォーカスした矯正歯科治療のさらなる可能性を探る!」(長崎大)	日本歯科理工学会	TEL 03-3947-8891 gakkai30@kokuhoken.or.jp	
7	第29回学生による材料フォーラム開催のお知らせ(名大)	東海支部	名古屋大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻内日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部事務局	9.13
7	2019年度溶接工学専門講座(大阪)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 50名
9~11	ADMETA Plus 2019(Advanced Metallization Conference 2019: 29th Asian Session)(東大)	ADMETA 委員会・吉田	TEL 03-6801-5685 jimukyoku@admeta.org	
9~11	第38回電子材料シンポジウム(EMS-38)(榎原)	電子材料シンポジウム運営・実行委員会	TEL 082-424-7649 ytominag@hiroshima-u.ac.jp http://ems.jpn.org/	
10	第239回西山記念技術講座 資源・環境・エネルギー問題から見た製鉄技術の進歩と今後の展開(早稲田大)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/mun6c7d2k	
10~11	JISSE16 (16th Japan International SAMPE Symposium and Exhibition) Satellite Meeting: Symposium on bioinspired design of advanced materials: active and sensing materials, energy-harvesting materials, micro-nano-soft-robotics and hierarchical composite designs in Honor of the 75th Birthday of Prof. Minoru Taya(東京理科大)	SAMPE JAPAN	http://www.sampejapan.gr.jp/jisse/jisse16/	9.20
11	第80回技術セミナー: Q & A で学ぶ電子機器・部品の腐食評価と防食技術(東京)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/	
11	2019年秋季講演会(大分)(9号529頁)	日本金属学会九州支部	<b>TEL 097-553-2282</b> <b>yokoi.47n.tatsuo@jp.nipponsteel.com</b>	定員 150名
11	第38回エレクトロセラミックスセミナー「超音波周辺技術とその展開」(川崎)	日本セラミックス協会電子材料部会	TEL 03-3362-5231 e-seminar@cersj.org	
12~13	第70回塑性加工連合講演会(習志野)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp/	
15	第3回EBSD法による損傷評価講習会	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	8.23
15~16	第7回フラクトグラフィ講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	10.1
15~18	第5回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
16	日本材料学会 腐食防食部門委員会第330回例会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
17~18	第35回初心者のための疲労設計講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 36名
18	第16回 機械・構造物の強度設計, 安全性評価に関するシンポジウム(京都)	日本材料学会	design16@jsms.jp jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.1
18~19	第81回塑性加工技術フォーラム「プレス自動化に向けた計測・搬送技術の最新動向」(諏訪圏工業メッセ見学および記念講演聴講付き)(諏訪)	日本塑性加工学会他	http://www.jstp.or.jp	定員 70名
19	日本機械学会関東支部山梨講演会(山梨大)	日本機械学会関東支部	TEL 055-220-8445 tsuyoshi-s@yamanashi.ac.jp http://society.me.yamanashi.ac.jp/jsme/2019/	
19~20	日本銅学会第59回講演大会(関西大)	日本銅学会	TEL 03-6803-0587 dou-gakkai@copper-brass.gr.jp https://www.copper-brass.gr.jp/	
20~25	第12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リゼーションに関する国際シンポジウム(京都)	日本学術振興会 マイクロビームアナリシス第141委員会	alc19@alc.jsps141.org https://alc.jsps141.org/alc19	
21	第67回材質制御研究会「利用する環境を考慮した材料開発の最新動向」(広島大)(本号586頁)	日本金属学会中国四国支部	<b>FAX 082-424-5752</b> <b>ybchoi@hiroshima-u.ac.jp</b>	参加 10.17
23~25	第9回構造物の安全性・信頼性に関する国内シンポジウム(東京)	日本学術会議	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp	
23~25	第60回高圧討論会(札幌)	日本高圧力学会	TEL 070-5545-3188 tounonkai60@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/60forum/	講演 7.9
24~25	第51回溶融塩化学討論会(北大)	電気化学会溶融塩委員会	072-751-9426 mscj@electrochem.jp http://msc.electrochem.jp/touron.html	
27~11.1	The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies(PACRIM13)(沖縄)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 jim-ask@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/pacrim13/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
28～30	第40回日本熱物性シンポジウム(長崎)	日本熱物性学会	TEL 03-5734-2435 jstp@op.titech.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2019/index.html	事前参加 8.30
30～11.1	第48回結晶成長国内会議(JCCG-48)(阪大)	日本結晶成長学会	TEL 070-5047-3339 jccg-48@jacg.jp http://www.jacg.jp/jp/event/conference.html	
<b>2019年11月</b>				
1	第405回講習会 加工変質層を極める—加工変質層の基礎から評価・利用まで(東理大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www.2.jspe.or.jp/	定員 80名
1～3	軽金属学会第137回秋期大会(東京農工大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	参加予約 9.30
1～4	The 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics(つくば)	日本実験力学学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp http://jsem.jp/	
5	2019年度溶接工学企画講座 ～「建築鉄骨を支える最近の溶接技術」～(東京)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 50名
6	日本希土類学会第37回講演会(横浜)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	10.16
6	第240回西山記念技術講座 資源・環境・エネルギー問題から見た製鉄技術の進歩と今後の展開(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/mun6c7d2k	
6～7	表面科学セミナー2019「実践! マテリアルインフォマティクス 実際の作業を通して身につける材料データ科学」(阪大)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/	
7	第239回塑性加工技術セミナー「複雑変形の塑性と損傷—単軸引張からの脱却—」(名工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
7	第16回ヤングメタラジスト研究交流会(川崎)(9号528頁)	日本金属学会関東支部	<a href="https://forms.gle/nhuE3Phr2zw36ASa7">https://forms.gle/nhuE3Phr2zw36ASa7</a>	
8	微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング(軽井沢)(6号342頁)	日本金属学会研究会 No. 82	<a href="https://www.nims.go.jp/group/sdg/micromech-jim/">https://www.nims.go.jp/group/sdg/micromech-jim/</a>	
11	金属学会シンポジウム「ハイエントロピー合金の材料科学」(東京)(8号481頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	事前 10.28
14～15	第16回ノートパソコンで出来る原子レベルのシミュレーション入門講習会～分子動力学計算と電子状態計算～(大阪)	日本材料学会	075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp	
14～15	第36回初心者のための疲労設計講習会(広島)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	11.1
15	第48回 薄膜・表面物理 基礎講座 界面物理と摩擦の科学～ナノトライボロジー入門～(東京理科大)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会	TEL 03-3828-7723 igarashi@jsap.or.jp http://www.jsap.or.jp/	定員 100名
15	第88回レアメタル研究会(東大生産技研)(本号586頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
16	第18回日本金属学会東北支部研究発表大会「21世紀を支える構造材料」(名取)(8号475頁)	日本金属学会東北支部	TEL 022-381-0378 jim.tohoku2019(at)gmail.com	講演 10.5 参加 11.11
11～14	NACE EAP Conference 2019 腐食科学と防食技術(横浜)	NACE EAP	http://www.nace-tokyosection.org/	
17～22	国際ガスタービン会議2019Tokyo (IGTC2019 Tokyo)(東京)	日本ガスタービン学会	http://www.gtsj.org/english	
18	実用表面分析セミナー2019(神戸大)	日本表面真空学会 関西支部	http://www.sssj.org/Kansai/kansai_jitsuyou22.html	
18～19	2019年度溶接入門講座(岡山)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 80名
20～22	第19回破壊力学シンポジウム(福島)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
21～22	電気加工学会全国大会(2019)(金沢大)	電気加工学会	TEL 0538-45-0127 goto.akihiro@sist.ac.jp http://www.jseme.or.jp	
22	第22回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
25	第4回若手研究グループ「多様な先端観察・測定法を用いた組織の定量と力学特性解析への適用」(松山)(本号585頁)	日本金属学会・若手研究グループ No. 03	<a href="mailto:miyazawa.t.ab@m.titech.ac.jp">miyazawa.t.ab@m.titech.ac.jp</a>	11.15
25～27	第40回 超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム(明大)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp	講演 8.9
25～27	EcoDesign 2019国際会議(横浜)	エコデザイン学会 連合他	ecodesign2019_secretariat@ecodenet.com http://ecodenet.com/ed2019/	
26～27	第29回 傾斜機能材料シンポジウム(阪大)	傾斜機能材料研究会	fgms2019@jwri.osaka-u.ac.jp http://www.fgms.net/?p=1722	11.1

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
26~28	第45回固体イオニクス討論会(九大)	日本固体イオニクス学会	TEL 092-802-6711 atakagak@cstf.kyushu-u.ac.jp http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/ionics/	
26~28	第2回 材料機能特性のアーキテクチャー研究会 (@南紀白浜)開催のご案内(8号474頁)	日本金属学会研究会 No. 81	TEL 052-789-3366 anaka@nagoya-u.jp http://j3www.materia.titech.ac.jp/mishima-kimura/architecture.html	10.11
27	産業技術総合研究所エネルギー・環境シンポジウムシリーズ エネルギー技術シンポジウム2019 エネルギー材料開発・エネルギーシステム評価のための先端計測技術(東京)	産業技術総合研究所	TEL 029-861-7247	
28	第71回白石記念講座 地震と鋼材—阪神・淡路大震災から25年を過ぎて—(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/mu8ne0d9y	
28~29	第52回安全工学研究発表会(長岡)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp	
28~29	粉末冶金基礎・実用講座(京都工芸繊維大)	粉末粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp	
28~30	第46回炭素材料学会年会(岡山大)	炭素材料学会	FAX 03-5227-8632 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2019/	
29	関西支部第21回塑性加工基礎講座「塑性加工シミュレーションに役立つ基礎知識」(同志社大)	日本塑性加工学会関西支部	TEL 090-9280-0383 kansosei@mail.doshisha.ac.jp	11.15
29~30	日本顕微鏡学会第62回シンポジウム(さいたま)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://www.microscopy.or.jp/sympo/62nd/entry.shtml	
30	北陸信越支部 令和元年度総会・連合講演会(新潟大)(本号586頁)	日本金属学会北陸信越支部	TEL/FAX 025-262-6212 committee@jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp	懇親会参加 11.20
<b>2019年12月</b>				
3~4	溶接構造シンポジウム2019「デジタル技術が拓く溶接構造化技術の革新」(阪大)	溶接学会溶接構造研究委員会	TEL 03-5825-4073 s_kogure@tt.rim.or.jp http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~conf/wmd2019/	
5~6	2019年度磁性流体連合講演会(名古屋)	磁性流体研究連絡会	TEL 052-735-7542 jsmfr@jsmfr.on.arena.ne.jp http://jsmfr.on.arena.ne.jp/jsmfr2019.html	
6	第23回生体関連セラミックス討論会(北大)	日本セラミックス協会	http://www.ceramic.or.jp/bseitai/symposium/23th_Symp.html	
10~14	日本 MRS 創立30周年記念国際会議(横浜)	日本MRS	TEL 045-263-8538 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2019.jmru.org	
11	第406回講習会日本が誇る精密計測・計測標準の真髄!—精密計測の基礎・基本・ノウハウから最先端の計測標準,精密加工計測まで—(上智大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/	定員 60名
19	電気加工学会 電解加工講習会(静岡理工大)	電気加工学会	TEL 0538-45-0127 goto.akihiro@sist.ac.jp http://www.jseme.or.jp/	
<b>2020年1月</b>				
9~10	第58回 セラミックス基礎科学討論会(愛知)	日本セラミックス協会基礎科学部会	funntai@crl.nitech.ac.jp http://www.ceramic.or.jp/bkiso	事前 12.20
10	第89回レアメタル研究会(東大 鉄門記念講堂)(本号586頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
28~29	第27回超音波による非破壊評価シンポジウム(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 http://www.jsndi.jp/ nakamura@jsndi.or.jp	
28~29	第26回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』シンポジウム(横浜)	スマートプロセス学会他	TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/	
<b>2020年3月</b>				
6	第90回レアメタル研究会(東大生産技研)(本号586頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
8~11	COMPSAFE2020(第3回安心・安全・環境に関する計算理工学国際会議)(神戸)	COMPSAFE2020実行委員会	secretary@compsafe2020.org http://www.compsafe2020.org	
17~19	日本金属学会春期講演大会(東京工業大学大岡山キャンパス)(東京)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	
<b>2020年6月</b>				
29~7.3	PTM2020(8th International Conference on Solid-Solid transformations in Inorganic Materials)(中国西安)	中国金属学会	ptm2020@csm.org.cn http://www.ptm2020.com	
<b>2020年10月</b>				
19~22	The 8th conference of Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT8) 第8回アジア結晶成長・結晶技術国際会議(宮崎)	アジア結晶成長および結晶技術学会他	TEL 06-6879-8730 yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp https://www.opt.miyazaki-u.ac.jp/hikari/	
<b>2020年12月</b>				
8~29	Mate2020第26回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』シンポジウム(横浜)	スマートプロセス学会他	TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/	



～ハイエントロピー合金の材料科学～

近年、ハイエントロピー合金と呼ばれる新たな範疇の合金に注目が集まっている。従来合金では達成し得ない強度、延性などに優れた新たな合金開発への期待が高まり、世界各地で立て続けに多数の国際会議が開催されるほど世界的に隆盛な研究分野と成っている。本シンポジウムでは、ハイエントロピー合金に関する最新の研究開発動向を紹介するとともに、新たな用途開拓についても議論を深める。

(企画世話人 京大 乾 晴行 京大 辻 伸泰 阪大 尾方成信 名大 小山敏幸 東北大 加藤秀実 東北大 古原 忠)

日 時 2019年11月11日(月)9:30～17:00

場 所 エッサム神田ホール2号館401(〒101-0047 東京都千代田区内神田3-24-5)

募集定員 120名

事前申込締切 2019年10月28日(月)着信(テキストの事前送付有り)当日申込可

プログラム

9:30～9:40	挨拶	
9:40～10:20	(1)ハイエントロピー合金研究の現状と展望	京大 乾 晴行
10:20～11:00	(2)平均価電子濃度による高エントロピー合金の構造制御	東北大 竹内 章
11:10～11:50	(3)ハイエントロピー合金における拡散と熱力学	名大 小山敏幸
11:50～12:30	(4)ハイエントロピー合金ナノ粒子の作製と触媒機能への展開	京大 北川 宏
14:00～14:40	(5)ハイエントロピー合金の力学特性のモデリングとシミュレーション	阪大 尾方成信
14:40～15:20	(6)加工熱処理によるハイエントロピー合金のナノ/マイクロ組織制御	京大 辻 伸泰
15:30～16:10	(7)強加工と相変態によるハイエントロピー合金の組織制御	物材機構 土谷浩一
16:10～16:50	(8)電子ビーム積層造形によって作製されたハイエントロピー合金の組織と強度	東北大 千葉晶彦

詳 細 まてりあ8号 481頁 or ホームページ: イベント→シンポジウム



2019, 2020年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委 員 長	大塚 誠						
副 委 員 長	竹田 修						
委 員	池尾直子	石本卓也	井田駿太郎	上田恭介	梅津理恵	大石 郁	
	大野直子	小幡亜希子	木口賢紀	北村一浩	小島淳平	小柳 禎彦	
	近藤亮太	齊藤信雄	齊藤敬高	佐々木秀顕	佐藤 紘一	佐藤 豊人	
	杉浦夏子	芹澤 愛	高島克利	高山直樹	田中秀明	趙 研	
	佃 諭志	堤 祐介	圓谷貴夫	寺西 亮	寺本武司	土井康太郎	
	徳永透子	轟 直人	永井 崇	長岡 亨	中村篤智	野山義裕	
	長谷川 誠	春本高志	藤枝 俊	細川裕之	本間智之	三井好古	
	宮崎秀俊	宮澤知孝	宮部さやか	盛田元彰	森戸春彦	諸岡 聡	
	山中謙太	山本剛久	横山賢一	吉矢真人	吉年規治	李 海文	

まてりあ 第58巻 第10号 (2019) 発行日 2019年10月1日 定価(本体1,700円+税)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

## 分子／結晶模型モデル (組み立て用キット)

プラスチックの原子と結合を使った教育学習用の分子／結晶構造のモデルです。原子は色で区別され、正しい角度に設定された分枝を持ち、決められた長さの結合長で繋ぎ合わされます。直径1cmと6mmの原子を使う2種類のモデルサイズがあります。

### 基本セット

■Basic Structure (1cmモデル) Class Set ¥10,000.-  
硫酸、塩化ナトリウム、ダイヤモンド、グラファイト、金属、酸と塩基、洗剤、ナイロン、アモルファス構造の学習用(原子515個)

■Lattice (1cmモデル) Class Set ¥10,500.-  
ダイヤモンド、グラファイト、塩化ナトリウム、8および12配位金属、塩化セシウム、セ閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、ルチル、氷構造の学習用(原子380個)

■Organic and Inorganic Chemistry (1cmモデル) Class Set ¥8,800.-  
アルカン、アルケン、アルキン、環構造、酸素／窒素／硫黄／リンの官能基、ベンゼン環、ポリマー、複素結晶の学習用(原子500個)



### 結晶セット

■Carbon Nanotube

(原子150個) ¥3,100.-

■Diamond (原子450個) ¥7,000.-

■Beta-Quartz (原子1,400個) ¥13,600.-

■Mica (原子1,550個) ¥25,200.- その他、多数あり

(製作: Cochranes of Oxford Ltd.)

化学プロセス用の物性データベース

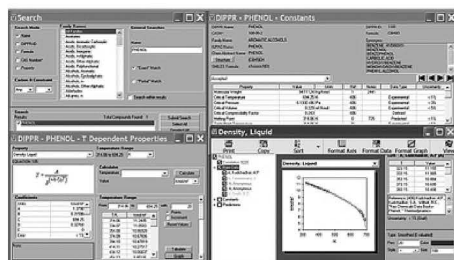
## DIPPR with DIADEM pro (Design Institute for Physical Property Data)

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)

28,500件のセラミックス状態図データベース

## ACerS-NIST

Phase Equilibria Diagrams, Version 4.3

価格(税別) ¥160,000.- マルチユーザー ¥260,000.-

### 検索条件

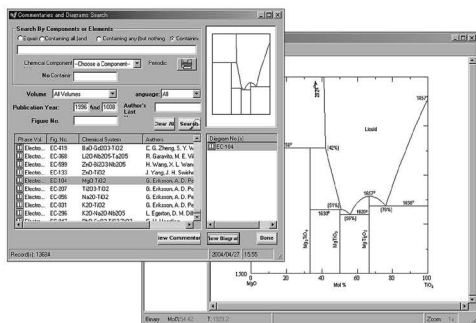
- 成分系、元素記号
- 著者、出典誌名、出版年
- 状態図番号

### データ表示

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

データソース/新データ2,500件を追加

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

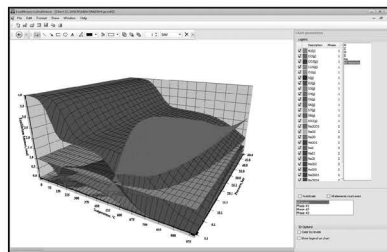


システムプラットフォーム: Windows XP/Vista/7

化学反応/平衡計算ソフトウェア

## HSC Chemistry for Windows, Ver.9.8

価格(税別) ¥650,000.-/¥280,000.- (一般/教育)



### HSC Chemistryトレーニングクラス(講習会)

**日時** 11月11日 HSC Basicコース  
11月12日 Equilibrium Courseコース  
11月13日 HSC Sim Basicsコース

**会場** コートヤード銀座東武ホテル(マリオット)ロジェドル(B1F)  
(東京都中央区銀座6-14-10 電話03(3546-0111))

- ※講師はOutotecのMr. Matti Hietala、日本語の通訳(逐次通訳)付き
- ※1日目終了後に懇親会
- ※要ラップトップPC(HSC Chemistryのテンポラリーライセンスをトレーニング用に支給)
- ※参加費用(6万円(500 Euro)/1日あたり/税別)

システムプラットフォーム: Windows 7/8/10  
(Outotec 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>



# 超高温・高速昇温・超高温複合材料・耐熱合金等の熱処理！

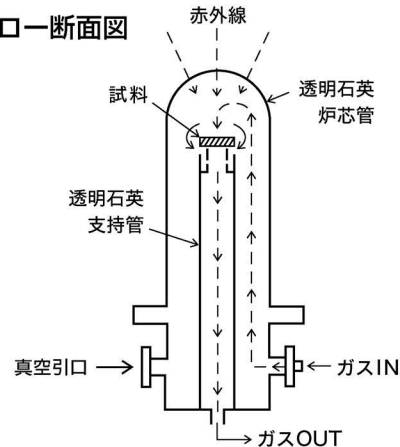
## 超高温スーパーRTA装置 SR1800G



### 特長

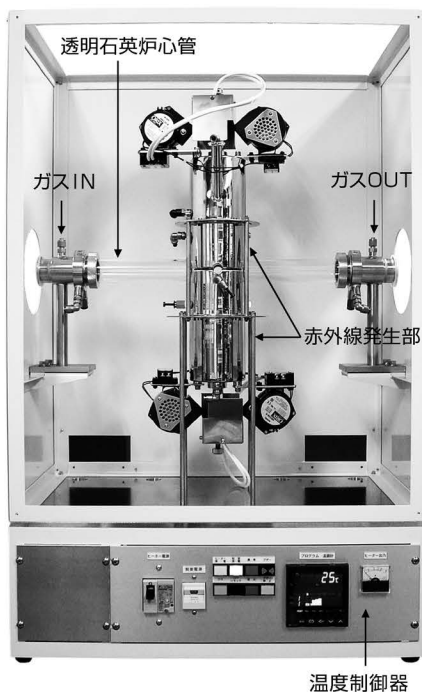
- ◆超高速昇温 1800℃まで1分以内
- ◆真空、ガスパージ、ガスフロー中熱処理
- ◆赤外線ランプ電力わずか2kWの省エネです

### ガスフロー断面図



雰囲気ガスの流れは試料表面に放射します。試料は上方から赤外線の集光放射を受け、短時間で超高温度に到達します。

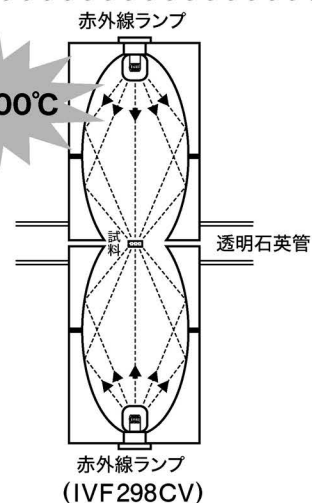
## 対面照射式 赤外線真空炉 IVF298CV



### 特長

- ◆超高温・超高速熱処理 1700℃
- ◆立体状試料も均一加熱
- ◆連続昇降温制御可能

MAX1700℃



透明石英管内試料に上下両面から赤外線を照射・昇温。クリーン加熱ができます。真空・ガス中の昇温もできます。

★昇温試験も受け付けております。詳細はホームページをご覧ください。

サーモ理工

株式会社 **サーモ理工**

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



# 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	99.9%	粉末	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	マグネシウム	Mg 50%	約800gインゴット
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
ポロクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ポロアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	コバルト	Co 10%	〃
ビスマス	99.99%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	ニッケル	Ni 30%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	鉄	Fe 10%	〃
電解コバルト(従来品)	99.9%	フレーク状	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	Ti 50%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	インジウム	99.999%	粒状100g入	ジルコニウム	Zr 50%	〃
金属クロム	99%	塊状	インジウム	〃	約100g塊	ボロン	B 2%	粒状
電解クロム	99%	薄片状	マンガン	99.999%	薄片状	アルミ	Cu 40%	約5~7kgインゴット
クロム粉	99%	粉末500g入	錫	99.999%	粒状100g入			
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	〃	約100g塊	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MP)	99.9%	小片状	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミニッケル	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミクロム	Cr 5%	〃
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	亜鉛	99.999%	粒状100g入	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kgインゴット
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	〃	約100g塊			
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミシリコン	Si 25%	〃
マグネシウム	99.9%	約200g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミコバルト	Co 5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
モリブデン粉	99.9%	粉末	チタン	99.9%	5φ×150mm塊	アルミタンゲステン	W 2.5%	〃
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	<b>レアアースメタル</b>			アルミニ鉄	Fe 50%	塊状
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	ランタン	〃	〃	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
レニウム粉	99.99%	粉末	プラセオジウム	〃	〃	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	ネオジウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
アンチモン	99.9%	塊状	サマリウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
金属シリコン(中国産)	99%	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	テルビウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	ジスプロシウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	約1.5kgインゴット
錫粒	〃	粒状	ホルミウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	エルビウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
タンタル粉	〃	粉末	ガドリニウム	〃	〃			
テール	99.99%	小球状	ツリウム	〃	〃			
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ルテチウム	〃	〃			
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	セリウム	〃	〃			
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	ユーロピウム	〃	〃			
バナジウム粉	〃	粉末	ミッシュメタル	TRE > 97%	5.4φ×6mm 200g入			
タンゲステン粉	99.9%	〃						
タンゲステンスクラップ	99%	板状						
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット						
亜鉛粒	〃	粒状						
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊						
			<b>フェロアロイ</b>					
			フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状			
			フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm 〃			
			フェロバナジウム	V 80%	3~15mm 〃			
			フェロボロン	B 20%	1~30mm 〃			
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			
						<b>Uアロイ(低融点合金)</b>		
						Uアロイ 47	融点47±2℃	約500gインゴット
						Uアロイ 60	60±2℃	〃
						Uアロイ 70	70±2℃	〃
						Uアロイ 78.8	78.8±2℃	〃
						Uアロイ 91.5	91.5±2℃	〃
						Uアロイ 95	95±2℃	〃
						Uアロイ 100	100±2℃	〃
						Uアロイ 124	124±2℃	〃
						Uアロイ 150A	150±2℃	〃

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

「社名」または「大学名」、および「所属と名前」、個人の方は「名前」  
 「郵便番号・住所・電話・FAX」・「商品名・純度・形状・希望数量」  
 見積・注文でお急ぎの場合は「至急」と明記して下さい。

FAX (03)  
**3294-9336**

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

商品の詳細はホームページでご覧になれます。  
<http://1921seizaemon.jp/>

●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

# 日本金属学会誌投稿の手引き

日本金属学会誌への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

- (1) 和文であり、未掲載および他のジャーナルに投稿中でないことかつオリジナリティがあること(日本金属学会誌審査及び査読規程に定める範囲において、重複を認める場合がある)。
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 投稿規程に合致するものであること。
- (4) 別に定める執筆要領に準拠して作成された原稿であること。
- (5) 論文の著作権を本会に帰属することに同意すること。
- (6) 掲載が決定した場合は、この規程に定める投稿・掲載料を支払うこと。
- (7) 研究不正行為および研究不適切行為をしないことならびに研究不正行為をした場合は本会の定めるところにより処分を、研究不適切行為をした場合は本会の定めるところにより措置を受けることに同意すること。
- (8) 投稿原稿を作成する基となった生データ、実験・観察・研究ノート、実験試料・試薬等の研究成果の事後の検証を可能とするものを論文掲載後5年間保存することに同意すること。

## 1. 日本金属学会誌に投稿可能な論文

### (1) 学術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の理論、実験並びに技術などに関する学術上の成果を報告し、考察した原著論文で、科学・技術的に質の高い、新規な興味ある内容(結果、理論、手法等)が十分含まれている論文。

Materials Transactions の Regular Article または Express Rapid Publication に Web 掲載後1年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

### (2) レビュー(15頁以内)

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

### (3) オーバービュー(15頁以内)

単なる一般的な review ではなく、執筆者独自の考えに立って review し、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。Materials Transactions に Web 掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions 掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

### (4) 技術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の実験技術、製造技術、設備技術、利用技術など、技術上の成果、基準、標準化、データベースなど、及び関連する事柄の調査、試験結果を報告した原著論文。

Materials Transactions に Web 掲載後1年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。

### (5) 速報論文(4頁以内)

速報を要する短い論文。すなわち、新規性のある研究成果、技術開発に関する新知見、新アイデア、提案等。最短2週間で審査を完了する。

### (6) オピニオン(2頁以内)

日本金属学会誌に掲載された論文に対する意見、討論またはそれに対する著者からの回答とする。科学・技術的な発展に貢献できる内容であること。

### (7) その他理事会で決議した分類

## 2. 投稿の方法

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

## 3. 原稿

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

### 3.1 記載内容

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

### 3.2 単位

SI 単位を使用する。

### 3.3 引用文献・脚注

通し番号で<sup>1,2)</sup>、あるいは<sup>3-6)</sup>のように表し、本文の末尾に一括記載する。著者名、誌名はすべて英語表記する(特に決まっていなものはローマ字表記する)。

## 4. 審査

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

## 5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

## 6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用は、無料とする。(別刷の寄贈はありません。)

6.2 カラー図掲載を希望する場合は実費を負担する。(1図表当り1,000円)

※オンラインジャーナルのみ(冊子・別刷はすべてモノクロ表示)。

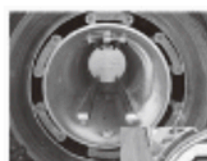
6.3 学術論文の迅速掲載費用：1万円

6.4 別刷購入希望の場合は、別途費用を負担する。

# 高温真空 3000℃への挑戦

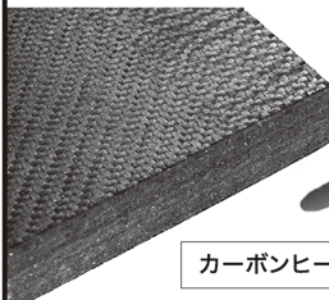
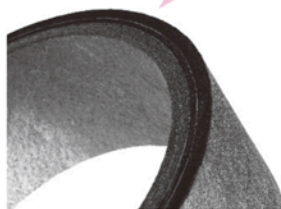
URL: <http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- MGR回転式脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造



炉の改修

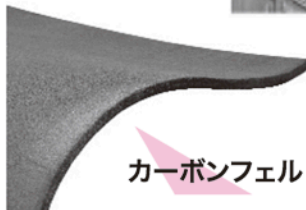
ハイブリット成形断熱材



6面シート  
貼り



カーボンフェルト



高断熱+省エネ

カーボンヒーター、カーボン断熱材、高温真空炉内治具、消耗品等のご相談はスペシャリストにお任せください。



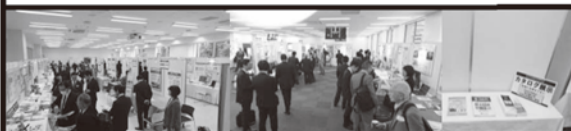
## メカニカルカーボン工業株式会社

本社: 247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680  
工場: 新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所: 郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡  
お問い合わせEメール [mck@mechanical-carbon.co.jp](mailto:mck@mechanical-carbon.co.jp)

世界の材料科学・工学をリードする第一線の研究者・技術者に向けて

### 付設展示会 大会プログラム広告 ランチョンセミナー

#### 募集のご案内



付設展示会 (機器・ソフトウェア・書籍)

・1コマ ¥140,000 (税別)

大会プログラム広告

・1色1頁 ¥70,000 (税別)

・1色1/2頁 ¥40,000 (税別)

ランチョンセミナー

・1枠 ¥100,000 (税別)

日本金属学会・講演大会 開催予定

2020年春期 (第166回) 講演大会  
3/17 (火) ~ 3/19 (木)  
東京工業大学 大岡山キャンパス

2020年秋期 (第167回) 講演大会  
9/16 (水) ~ 9/18 (金) (予定)  
富山大学

ご出展・広告掲載のお問い合わせ・お申込み

**MEIHOSSHA**  
ADVERTISING AGENCY

### 株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座七丁目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) ホームページ [www.meihosha.co.jp](http://www.meihosha.co.jp)



## 技術で世界を輝かせる。

世界が求めるニーズはより多様化し、複雑に進化し続けています。  
私たちはその一つひとつの声を叶えるために、技術を磨いてきました。  
そのなかで培われた、世界をリードする素材・機械ビジネス。  
私たちは、いち早くニーズに応えるというだけでなく、  
技術で驚きや感動を与えることを大切にしています。

私たちがつくる、より強くしなやかな素材から、新たな価値が生まれる。  
私たちがつくる、より低燃費の機械が働くことで、  
ある国の礎が築かれる。

私たちは技術で社会や人を繋げ、より輝く世界へと、  
導いていくために、挑み続けていきます。

<http://www.kobelco.co.jp/>

**KOBELCO**