

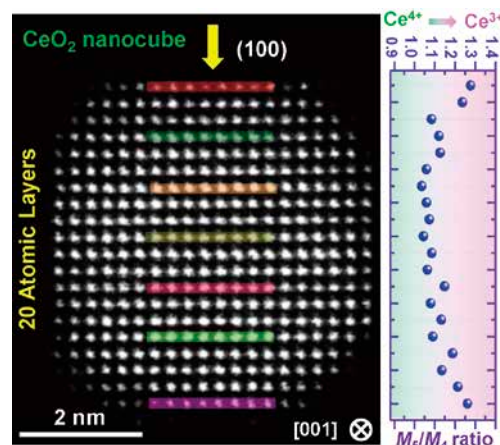
# Materia Japan

- 金属なんでもランキング!  
～イオン化エネルギー～
- 科学・技術と社会の関係を考える  
—4. 科学技術者の責任—
- ODS 鋼のナノ酸化物粒子形成機構・安定性
- 磁気キャパシタンス効果の新展開
- 有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成
- 新企画 “あのこと” のまてりあ

# まてりあ

Vol.59 MTERE2 59 (4) 177~228 (2020)

2020  
4



# 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

材料情報統合システム“MIPHA<sup>1)</sup>”および“shinyMIPHA<sup>2)</sup>”販売開始！

1)MIPHA: スタンドアロン, 2)shinyMIPHA: クラウドシステム



高度な材料組織形態解析と順・逆解析を搭載

・MIPHA: 機械学習型画像処理、連結性、分岐性、曲率解析、metric特徴量

・shinyMIPHA: パーシステントホモロジー、二点相関関数、豊富な順・逆解析

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

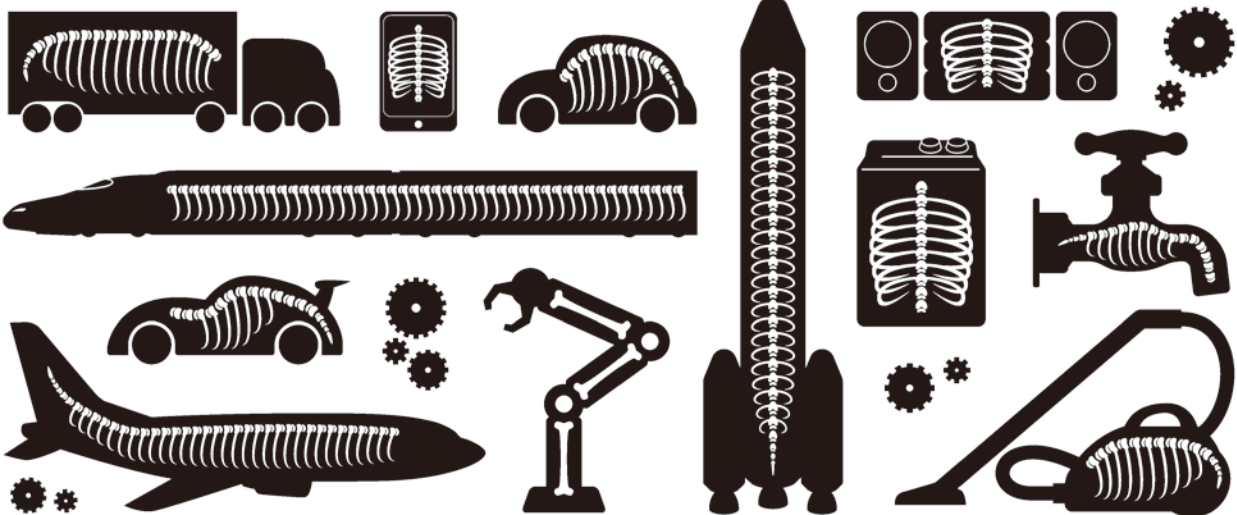
TEL : 06-6389-6220 FAX : 06-6389-6221

<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

# 4

2020  
Vol.59  
No.4

# まてりあ

金属なんでもランキング! No. 8	イオン化エネルギー	177
プロムナード	科学・技術と社会の関係を考える —4. 科学技術者の責任— 柴田 清	179
最近の研究	ODS 鋼のナノ酸化物粒子形成機構・安定性 大野直子	183
	酸化物分散強化(ODS)鋼中のナノ酸化物粒子の析出・高温での成長について、複数の分析手法から丁寧に追究した結果を紹介。	
	磁気トンネル接合における電圧誘起磁気キャパシタンス効果 海住英生	191
	磁場によりキャパシタンス(=電気容量)が変化する磁気キャパシタンス効果について最新の研究成果を紹介。磁気トンネル接合において新たな展開が期待!!	
	有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成 高見誠一	199
	金属酸化物ナノ粒子の水熱合成法・表面修飾法を紹介。その利用方法や、反応過程の理解による形状・サイズ分布・複合構造の制御についても。	
新進気鋭	小角電子回折を用いた磁性体の磁場応答の観測 中島 宏	207
はばたく	博士課程に進学して 徳田慎平	211
企画にあたって	連載「あのころ」のまてりあについて 編集チーム	212
「あのころ」のまてりあ	「日本金属学会会報発刊の辞」について 竹田 修	213
科学館めぐり	札幌市青少年科学館(札幌市) 徳永透子	216
美しい金属の写真	Mater. Trans., 56(2016), 513-518; Figure 5	217
スポットライト	動け! 私のものづくり 神谷幸佑	218
本会記事	会告 219 次号予告 226 掲示板 223 新入会員 226 会誌・欧文誌4号目次 225 行事カレンダー 227	

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** CeO<sub>2</sub> ナノ粒子のSTEM像およびEELSスペクトルより評価した粒子内部におけるCe<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>比。  
(高見誠一 著 202頁 図8より一部改変して掲載)

表紙デザイン: 北野 玲  
複写をご希望の方へ

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

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈構造材料実験機器・製品〉

## 精密試料の自動仕上げ専用機 ISPP-1000

### 0.5インチまでの小さな試料に対応

小さな部品の研磨での課題は、削り過ぎてしまう、ダレてしまう、面が揃わない、直角・平行が出せない、斜め研磨ができない、人によって仕上がりに差が出ることです。これらの問題を自動化することで、技術者の負担を減らします。



人の手による研磨の限界をIS-POLISHERが改善します

- 斜め研磨の角度が出にくい
  - EBSD像を出すのに時間を要する
  - ミクロン単位で削りたいが、削り過ぎてしまう
  - 手研磨をやめて自動化したい
  - 人によって仕上がりの差が出る
  - 技術継承、習得に時間を要する
  - 包埋の時間を短縮したい
- 価格(税別) : 2,980,000円～  
※オプションは別途です。

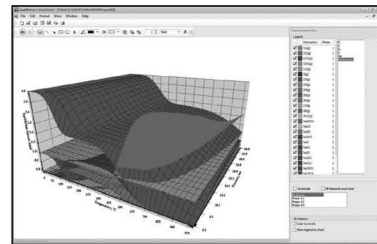
### 株式会社 池上精機

〒223-0057 横浜市港北区新羽町543-1-2F  
TEL 045-717-5136 URL: <http://www.ikegamiseiki.co.jp>  
e-mail: [sales3@ikegamiseiki.co.jp](mailto:sales3@ikegamiseiki.co.jp)

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 化学反応／平衡計算ソフトウェア HSC Chemistry for Windows, Ver. 10.0

約28,000種についてのエンタルピー、エントロピー、熱容量のデータベースを基に化学反応の計算やGIBBSルーチンによる化学平衡を計算します。反応、熱平衡、分子量計算などの一般的なモジュールの他、電気化学セル平衡と相安定性、腐食の研究に使われるEh-pH (プルベ) 状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。Ver.9.4から3元状態図作成のツールが付いています。



年間使用料(税別)  
¥290,000(一般)  
¥100,000(教育)

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

### 株式会社 デジタルデータマネジメント

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

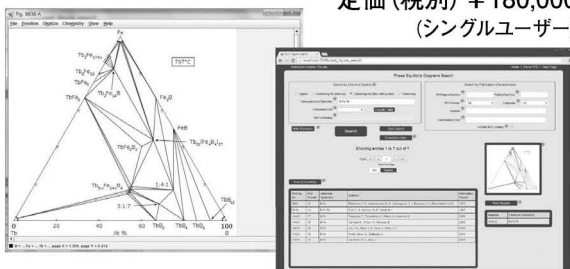
〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

約30,000件のセラミックス状態図データベース

## ACerS-NIST

Phase Equilibria Diagrams, Version 4.4

定価(税別) ¥180,000  
(シングルユーザー)



- データソース : Phase Equilibrium Diagrams for Ceramics, Vol. 1 (対応書籍) XIV, Annual 91-93, High-Tc Superconductors I-II, Zirconium and Zirconia System, Electric Ceramics I
- 検索項目 : 元素、成分系、コメントテキスト、PED Volume、Figure Number、刊行年、Authors
- 検索条件 : Inclusive, Exact, Not (partially)
- データ出力 : PDF, PNG (Portable Network Graphics)
- システム構成 : Windows 8/10, Java 7 Runtime Environment, PDF Reader (Javaはサムネイル画像の拡大に必要) (American Ceramic Society)

### 株式会社 デジタルデータマネジメント

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

### ■次回予定

本年9月号には2021年度科学研究費補助金選定のための製品ガイドを掲載予定にしております。

## 2021年度 科研費選定関連 製品ガイド

企画・製作 株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7丁目12番4号(友野本社ビル)  
TEL 03(3546)1337(代) FAX 03(3546)6306  
URL <http://www.meihosha.co.jp>  
E-mail: [info@meihosha.co.jp](mailto:info@meihosha.co.jp) 担当/後藤

**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。

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

**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7-2-7

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

# FRITSCH “NANO 領域”

## 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。



#### 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合わ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バイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

#### 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、窒化ケイ素、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の国際基準をクリア



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

### 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7-2-7

URL <http://www.fritsch.co.jp>  
E-mail [info@fritsch.co.jp](mailto:info@fritsch.co.jp)

TEL 045-641-8550 FAX 045-641-8364  
TEL 06-6390-0520 FAX 06-6390-0521

# 金属なんでもランキング! No.8 イオン化エネルギー

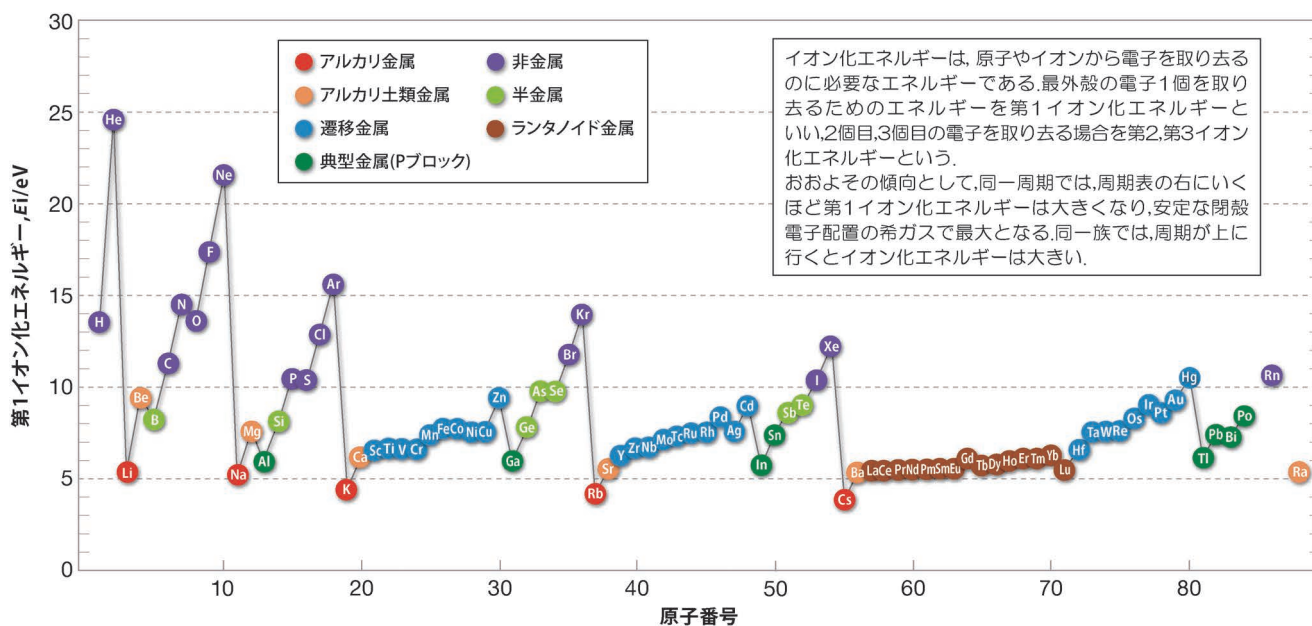


図1 各元素の第1イオン化エネルギー。

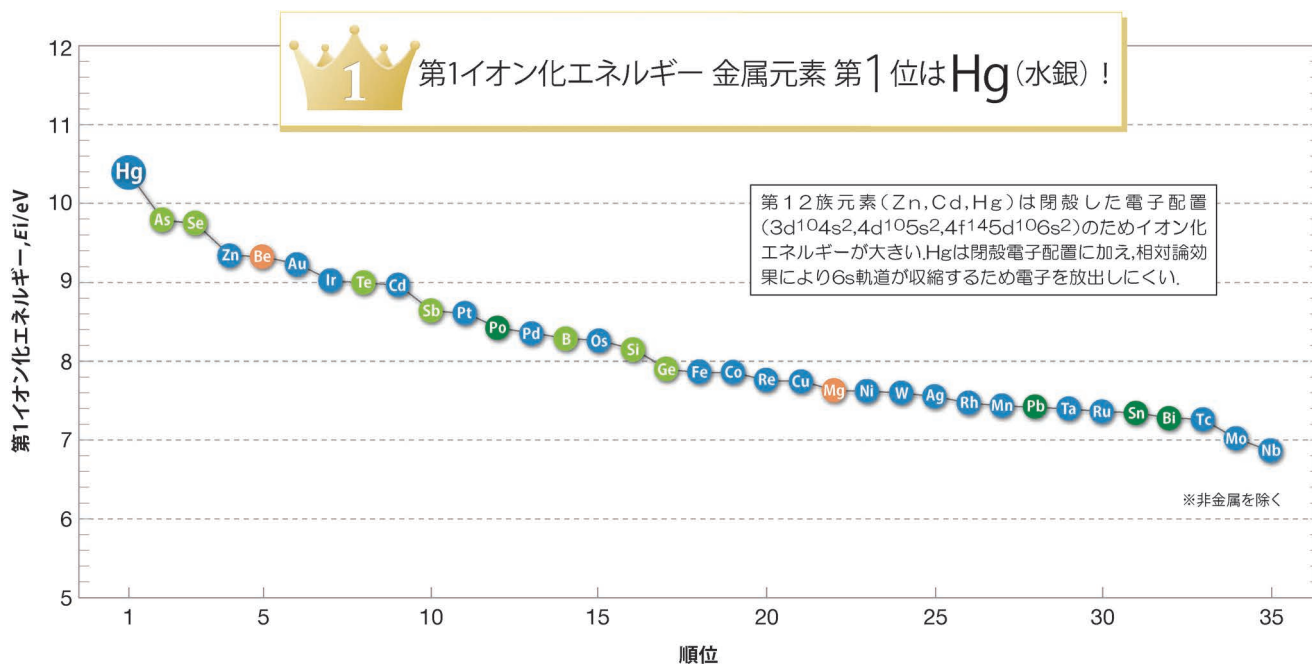


図2 第1イオン化エネルギーランキング(35位まで)。

参考文献：改訂5版 化学便覧 基礎Ⅱ：日本化学編，丸善（2004）。

次号！金属素描 No. 9 ガリウム



## 公益社団法人日本金属学会への入会のおすすめ

公益社団法人日本金属学会は、本多光太郎先生のご提唱により1937年2月14日に創設され、金属及びその関連材料分野の学術および科学技術の振興を目的として、学術誌や学術図書の刊行、講演会や講習会の開催、調査・研究、表彰・奨励の事業を行っています。社会基盤材料をはじめエネルギー材料、エコマテリアル、電子・情報材料、生体・福祉材料、材料と社会等の分野でご活躍の研究者、技術者、学生の皆様、当該分野に関心のある方の入会をお待ちしております。

会報「まてりあ」は、会員のみを提供されます。さらに、会員には、講演大会への会員参加費での参加及び登壇費の免除、刊行物の会員価格での購入、本会主催のセミナー・シンポジウム・講演発表会等への会員割引価格の参加等の特典があります。

### 最新の研究や技術の動向をいち早く得ることができます

- 会報「まてりあ」が毎月無料で配付されます(電子ジャーナルも閲覧できます)。まてりあでは、専門外の方のための入門講座や講義ノート、解説記事で分野の基礎を学ぶことができます。
- 和文論文誌「日本金属学会誌」を会員価格で購読できます(電子ジャーナルの閲覧は無料です)。
- 英文論文誌「Materials Transactions」を会員価格で購読できます(刊行半年後からの電子ジャーナル閲覧は無料です)。
- 最新の研究成果が発表される年2回の講演大会に会員参加費で参加できます。
- 最新の研究や技術に関するシンポジウムに参加できます。
- 最先端の研究を討議する研究会が開催する研究集会に参加できます(新たな研究会を設立することも可能です)。

### 多様な研究者や技術者と交流ができます

- 様々な場で大学や企業の研究者や技術者と学術・技術の交流ネットワークを作ることができます。
- 各分野の専門家集団で構成される分科の活動に参加することができます。
- 最新の研究成果を発表する、春と秋の年2回開催される講演大会へ会員参加費で参加できます(参加費には講演概要集が含まれています)。
- 講演大会概要集を会員価格で購入できます。
- 全国に8つの支部があり、身近な研究者や技術者と交流できます。

### 研究成果を発表、討議して、研究を深めることができます

- 講演大会で研究成果を発表して、分野の専門家と討議できます(非会員が講演するには大会参加費および登壇料が必要になります)。
- 研究成果を論文として日本金属学会誌や Materials Transactions 誌に発表できます。投稿された論文は分野の権威による査読を受けることができます。
- Materials Transactions の投稿料の割引が受けられます(日本金属学会誌の投稿は無料です)。

### 技術者・学生の能力開発や進路選択への支援が受けられます

- 教科書、データブック、セミナーテキスト等の学術図書類を会員価格で購入できます。
- 本会主催または本会協賛のセミナーや講習会、見学会等に会員価格で参加できます。
- 学生員は本会主催の企業説明会(春期講演大会に併せて開催予定)に参加できます。

### 表彰を受けられます

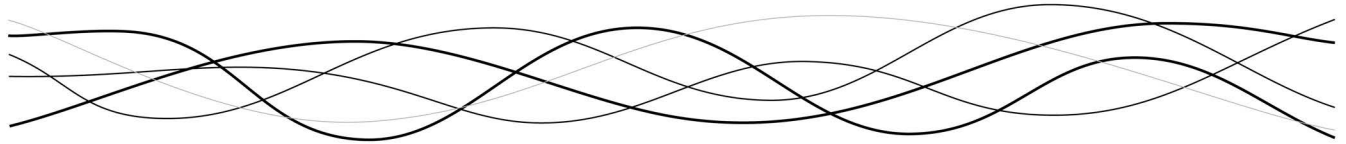
- 表彰・奨励制度があります。
- 本会外の表彰へ推薦することができます(各種の学術賞や奨励、助成等の候補の推薦団体に指定されています)。

## [入会するには(入会手続き)]

本会ホームページの入会ページ(下記 URL)から入会申し込み下さい。

<https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php>





# 科学・技術と社会の関係を考える

## —4. 科学技術者の責任—

柴田 清\*

本連載においては科学・技術の歴史的な変遷、科学的知識の正統性、科学技術の制御についてみてきた。今回はそのうえで科学技術の専門家の果たすべき役割と、科学と技術の今後について考慮すべきことを確認していきたい。

### 1. 研究者の社会的責任論

日本学術会議は2013年に科学者の基本的責任を、「科学者は、自らが生み出す専門知識や技術の質を担保する責任を有し、さらに自らの専門知識、技術、経験を活かして、人類の健康と福祉、社会の安全と安寧、そして地球環境の持続性に貢献するという責任を有する。」と定めている<sup>(1)</sup>。社会に対して貢献する責務を明確に意識している点は、Scienceという言葉が生まれた頃とはかなり違ってきている。

近年、科学技術者の不正行為が批判される事件が後を絶たない。福島原発事故後には、科学者の言説の混乱が市民の科学不信を招いた。現在の科学者は、具体的にどのような役割を果たせばよいのだろうか。

科学者の責任を考えると、科学的知識は価値中立であり、その善悪は使い方によって分かれ、責任を負うべきなのはその知識を利用する者であるという考え方がある。1957年に始まるパグウォッシュ会議では、科学者が自らの研究成果の利用に関する責任を意識し始め、核兵器開発につながる可能性のある原子核研究などの科学的知識の非軍事化と民主的管理を目指した。そのなかに、科学研究は基本的に善であり、その悪用を防ごう、という素朴な二元論もあったと言える。それに対し、科学知には本質的に悪として働くものがあり、科学者には悪の側面が利用されないように注意する責任があるという考え方もある。原子核研究は核兵器を生み出す能力があり、そもそも悪としての性質を有する。そのような

ものを生み出してしまった責任を意識して行動すべきだというものである。また、現代の科学はその活動を支援する研究資金出資者などに依存しており、それらの負託に対して応えるべきだという責任の捉え方もある。これは技術者倫理によく見られる責任論である。科学活動が政府の資金に基づく場合には、その原資は税金であるので、国民全体に対する責任を意識すべきであるということになる。藤垣によれば、科学者の責任を分類すると、外部の社会に対して研究の自主・自由を守るために科学者共同体内部を律する研究遂行上のルールを守る責任(品質管理責任)、研究成果が社会に与える影響に配慮あるいはその後始末に関わる責任(製造物責任)、ステークホルダーからの問い掛けに応じる責任(応答責任)があるという<sup>(2)</sup>。

これらの責任を果たすためには、科学技術が社会実装された後、どのように展開し、どのような影響が発生するかを意識し、社会における研究の位置付けを考える能力が必要である。さらに、研究予算の公的資金からの予算化の仕組みや、科学技術人材育成や一般向け理科教育のあり方、科学技術のガバナンスへの市民参加、科学について市民がどのようなイメージを持っているかなど、科学の社会的役割についての理解も求められる。また、厳密さを損なわずに分かりやすい説明をする能力も必要である。

### 2. 科学研究における不正

前節で述べたように、科学者・研究者の責任としてはいくつかの立場があるが、それらの共通的な基本となるのは、研究実務上の不正行為防止である。

研究上の不正行為としてまず採り上げられるのが、実在しないデータ・研究結果を報告する捏造(Fabrication)、デー

\* 千葉工業大学社会システム学部：教授(〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1)  
Interaction among Science, Technology and Society —4. Responsibility of Science and Technology Experts; Kiyoshi Shibata (Chiba Institute of Technology, Narashino)  
Keywords: *social responsibility, research integrity, dual use, ELSI (ethical, legal and social implications), open science*  
2020年1月14日受理[doi:10.2320/materia.59.179]

タや結果に変更を加える改ざん(Falsification：流用，使いまわし，および重複利用を含む)，他者のアイデア，結果，著作などを適切な引用標記無く流用する盗用(Plagiarism)の通称 FFP であり，これらに関して多言は要しないであろう．その他にも，二(多)重投稿や分割投稿(サラミ論文，ポローニャ出版)，恣意的なデータの取捨選択，偏った先行研究の引用，実験方法の不十分な公開，業績の誇張，他者の成果の誹謗，論文における不適切な共著者の掲載(ギフトオーサーシップ)，さらには法令上の禁止事項や届け出義務，臨床研究における倫理的手続きに関する遵守違反，ハラスメントなどの背徳行為，空出張や研究費目的外使用などの不正(Dishonest)など，好ましくない研究行為は数多くリストアップできる．研究上の慣行は分野によって異なるし，時代によっても変化するので，その許容境界線の設定は難しい．世界におけるこれらの事例については，白楽のサイト<sup>(3)</sup>が詳しい．

外部の経済主体との共同研究が重視されるようになった現在，利益相反に留意した中立性・客観性の確保も重要である．研究上の過失や過誤，先行研究の不十分な調査や不正確な引用，不明瞭な文章表現などを無くす努力も欠かせない．

ところで，なぜこれらの行為が「不正」とされるかということを考えてみると，基本的に前節で述べた研究者としての責任を果たしていないためだが，社会に対する責任(研究者集団の信頼性の確保)と，科学者集団に対する責任(研究者の権利確保)が混在している．なかでも，社会に与える危害を防ぐための研究成果の品質保証や製造物責任，あるいは科学の進歩を阻害する要因の排除よりも，他の研究者の権利を損なわずに，科学者集団の自立性を確保するための集団内でのルールを遵守するという面が出ているようで気になる．

松澤によれば，研究不正事件はライフサイエンス関係に多い<sup>(4)</sup>．もっとも研究者自体も発表論文数もこの分野は多いので，それだけでライフサイエンス分野に不正が起りやすいとは言えない．しかし，学術分野ごとに不正の傾向は違いがあるようで，人文社会系では盗用が多い．これは研究や論文執筆のスタイルとして，文献引用が多く，オリジナリティが不明確になりやすいこと，単著の論文が主体であるため発表前のチェックの機会が無いことが原因と考えられる．一方で，自然科学系では捏造・改ざんが多い．実験でデータを生成する研究スタイルが中心であるところに，研究資金や安定的な職位獲得のために研究成果公表へのプレッシャーがかかることが推察できる．人文社会系ではベテラン研究者が多く，自然科学系では若手が多い傾向にも，このような背景があると理解できる．不正が行われるのは，もちろんそれによって，研究業績の獲得や研究期間の短縮などのメリットが得られるためだが，公表される研究結果に違いが無いのであれば手段は問わないという結果主義的な研究者の態度もあると考えられる．

従来，研究不正の防止は研究者の責任と考えられてきたが，近年では組織レベルで対処するよう，研究者の責任意識を高めるための教育や研究組織としての規約制定などの対応

を求める傾向にあるようだが，それが防止策として妥当で有効である保証は無い．単に研究倫理やそのための手続きの教育だけでなく，科学研究活動の特性，特に社会への影響を理解させた上での正/不正判断能力を養うことが重要であろう．

### 3. 科学ジャーナル共同体・学会の役割

「ジャーナル共同体」という概念については連載の前々回<sup>(5)</sup>において紹介した．多くのジャーナルでは同じ分野の専門家(ピア)による査読(ピアレビュー)がなされ，掲載の可否が判断される．査読は投稿された論文の真偽の判断をするのではなく，掲載に値する内容，つまりその共同体にとって価値ある新しい知見が含まれているかを判断するものだという考え方が一般的である．まして，前述のような不正が査読で見抜けるかは期待薄である．

科学的不確実性があり，当該分野の学会内部でも意見の一致が得られないときに，その学会は社会の意思決定を支援するようなひとつの見解を出すべきだろうか．福島原発事故の際の政府や多くの学会による情報や見解の提示は中途半端に統一されたもので，批判を招いた．行動指針となるような統一見解を示すのと，多様な見方の存在を示し，幅のある助言をして，選択を委ねるのとでは，後者の方が科学の役割として相応しく，責任を果たすことになるのではないだろうか．

そもそも，事実認定や現象説明の論理についての議論が定まっていない「作動中の科学」については，その(暫定的な)結論に関する責任はどう問えば良いのか．「作動中」という認識が無くても，結論が定まったと思える場合でも，後世においてその結論が誤りであることが判明することも少なくない．ある時点での科学的に最善の知見に基づいた判断が，何年か後の時点の知見から見て間違っていた場合の責任はどうするのか．原発事故裁判では過去の科学的知見の誤りについて責任が問われた一方，薬害エイズ裁判では，過去の時点での科学的知識の不十分さはやむを得ないものとされた．割り切れないものが残る．

### 4. デュアルユース

大学機関の軍事技術研究協力(軍学共同)に関する是非の議論でデュアルユースが俎上に上るが，そもそも民生技術が軍事転用(スピノン)されることも，逆に軍事技術が民生に転用(スピノフ)されることも，それぞれ事例は数多い．むしろ，そのような二面性(両義性)は技術にとっては当たり前のことと言える．軍事転用の可能性がある技術は研究対象としなかったら，出来ることはほとんどなくなってしまふ．特に，材料技術のように上流に位置し，多様な用途をもつ技術はその性格が強い．それでも，軍事研究に関係すれば，研究の方向性や成果の公開など科学研究としての自律性が損なわれることになる可能性は高い．軍からの研究助成は受けない<sup>(6)</sup>というのは一つの矜持の示し方であろう．

技術の悪用あるいは誤用による被害発生は軍事利用に限ら

ない。Winnyの開発者は、違法コピー幫助の意図の有無とは無関係に、使用実態の主目的が違法コピーではなくファイル共有であるということで無罪となった。このように、開発の責任を限定する考えもあるが、一方で、マンハッタン計画で原爆開発に関わった科学者の中には、非人道的兵器使用に対する自責の念を抱いた者が少なくはない。2011年に強毒性鳥インフルエンザウィルス H5N1 の哺乳類への感染メカニズムに関する論文がバイオテロに悪用される恐れがあるとして公表の差し控えを求められ、一時的であるにせよ、ウィルス改変研究の自粛に至った事件があった。人間の悪意による行為は根絶できないであろうが、悪用されないために何をすべきか。遺伝子組み換えのモラトリアムを決めた1975年のアシロマ会議のような叡智に期待するしかないのかもしれない。

## 5. ELSI

ELSI(Ethical, Legal and Social ImplicationsあるいはIssues)とは、科学技術の社会実装に伴う倫理的、法的、社会的な問題のことである。1990年に、DNAの構造解析によってノーベル賞を受賞したワトソン(James D. Watson)がヒトゲノム計画の責任者となった際に、この分野に総研究費の3%を割くと表明し、有名になった<sup>(7)</sup>。欧州ではELSA(Ethical, Legal and Social Aspect)と言っているが、ELSIとの間に本質的な違いはない。新技術の実用化によって発生し得る問題を予見し、その対策を検討するという意味では、前回<sup>(8)</sup>でも触れたテクノロジーアセスメントと問題意識を共有している。多様なアクターの連携のもとに、新技術導入の早期に、望ましくない副作用を発見し、最小化することが求められる参加型や構築型のテクノロジーアセスメントと似ている。

ヒトゲノム研究では、個人のゲノム情報がその人の疾病発症可能性などのプライバシーに関わるものであることから、その管理の在り方や健康の向上のためにどのような研究がなされるべきかといった対応策が課題となった。また、ゲノム科学の発展が社会をどのように変えるかや、新たな政策や規制の具体策なども研究の対象となり、生命科学の専門家だけでなく、人文社会科学分野の様々な立場の人々の参画が求められた。その後、材料科学関連では2000年頃からナノテクノロジーのELSIが議論されたことがあり<sup>(9)</sup>、多岐にわたる分野で採り上げられている。

## 6. RRI

RRI(Responsible Research and Innovation)は「責任ある研究とイノベーション」と訳される。そういうと研究開発における不正の排除を思い浮かべてしまうが、もちろんそれを含むものの、重点は研究やイノベーションが招く社会的影響にしっかりと対応していこうということにある。Responsible という単語は、責任と訳されることが多いが、そもそ

もは response に能力を示す ble が付いたもので、応答能力とでもいうべき意味である。人々からの問い掛けに対してきちんと応答をしていくことが RRI の根底にある。

RRIはEUの科学技術政策の基本計画である「HORIZON2020」の柱の一つとして「社会と共にある/社会のための科学(Science with and for Society)」プログラムの中心的な概念になっている。科学技術の成果が適切に社会に定着するために、社会的受容性や持続可能性、社会的欲求に関して、社会の諸アクターとイノベーターとの間の透明で相互作用のあるプロセスと定義されている。その背景には、英国におけるBSE：牛海綿状脳症(狂牛病)やGM：遺伝子組換えに関する欠如モデル(科学技術に対する市民の不安や抵抗は科学的知識の不足が原因であり、正しい知識を与えればそれらは解消され、科学技術の受容も進む、という考え方)に基づく理解増進や社会的受容促進の失敗から、市民関与(Public engagement)への転換、および多国籍企業がCSR実現のための情報公開を求められたことなどがあると思われる。

平川はR. Owenを引用し、次のようにRRIの特徴をまとめている<sup>(10)</sup>。

- 熟議的であること(Deliberative)：研究・イノベーションを進める目的・動機、将来のインパクトや社会像、取り組むべき問題点・課題等について、一般市民も含む多様なステークホルダーとの対話を通じて、幅広い観点から検討する。
- 先見的であること(Anticipatory)：研究・イノベーションで意図されているインパクト(経済・社会・環境その他に対する正負な様々な影響)と非意図的なインパクト、それらの複数のシナリオを推測・分析する。
- 反省的であること(Reflective)：研究・イノベーションの前提にある目的・動機、潜在的なインパクト、既知のことと未知のこと、不確実性、リスク、知識の欠如、仮定、問題、ジレンマについて吟味・検討し、研究・イノベーションに反映させる。
- 応答的であること(Responsive)：より良い技術や社会の実現を目指して、これら(熟議・先見・反省)の再帰的(Reflexive)なプロセスを通じて、研究者・政策立案者・事業者・ステークホルダーが互いの期待・懸念に応えあい、研究・イノベーションの方向付け・軌道修正を図る「応答のプロセス」である。

ELSIとの対比で言えば、ELSIがイノベーションの最終段階で倫理的・法的な根拠によって科学技術を抑制しがちなものに対し、RRIでは研究やイノベーションの早い段階で正と負の規範的課題を取り扱う点に違いがある。また、RRIではイノベーションのポジティブな効果を高めるために、関係者の熟慮・熟議を通して科学技術の専門家側に社会的責任を意識させることを制度化しようという動きのように見られる。日本の第5期科学技術基本計画(2016-2020)における「共創的科学技術イノベーション」というコンセプトもRRIと類似のものとみなせる<sup>(11)</sup>。

RRIが理想を語る精神的規定にとどまるのか、標準規格



# ODS 鋼のナノ酸化物粒子形成機構・安定性

大野直子\*

## 1. はじめに

酸化物粒子分散強化(ODS)鋼は、鉄母相中に数 nm~十数 nm の高温で安定な酸化物粒子を $10^{23} \text{ m}^{-3}$  程度のオーダーで緻密に分散させた材料で、酸化物粒子-母相界面が転位をピン止めすることから優れた高温強度を発揮し、更に原子炉環境では同界面が点欠陥シンクとなって中性子照射による劣化を防ぐため、次世代の原子力材料として有望である。これまでに原子炉燃料被覆管用・核融合炉壁用の ODS 鋼作製過程における酸化物粒子形成は高分解能、走査透過を含む各種透過電顕(TEM, HRTEM, STEM)<sup>(1)-(7)</sup>, 中性子または X 線小角散乱(SANS/SAXS)<sup>(8)-(12)</sup>, 3D アトムプローブ(3DAP)<sup>(13)-(20)</sup>, X 線吸収分光(XAFS)<sup>(21)-(26)</sup>によって分析されてきた。しかし多くの研究は焼結温度である $850^\circ\text{C}$ ~ $1150^\circ\text{C}$ 加熱後の試料を観察しており、酸化物粒子の形成初期に着目して観察した研究が少ない。また、近年原子炉の過酷事故に対応した炉心材の開発が求められており、事故時の高温に晒された場合の材料評価が次世代原子炉用材料においても行われてきている。本稿では酸化物粒子の析出初期過程と高温における成長に着目し、筆者のここ数年の研究から ODS 鋼の作製に有用な知見を紹介する。

## 2. $\text{Y}_2\text{O}_3$ の分解とナノ粒子の形成

これまでの先行研究により、メカニカルアロイング(MA)の衝撃によって添加した $\text{Y}_2\text{O}_3$ の結晶性が消失しアモルファス構造に変化すること<sup>(27)</sup>, 1 mass%以下の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加では Y, O は鉄合金マトリクス中に存在すること<sup>(28)</sup>, MA は $\text{Y}_2\text{O}_3$ の分解とその後のナノクラスター核形成を促し、クラスター形成は MA による衝撃の強さに関係なく起こること<sup>(29)</sup>が分かっている。図1は筆者が Fe-15Cr-2W-0.2Ti-

0.35  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (単位は mass%)のプレミックス粉末を準備し、遊星型ボールミルを用いて300 rpm, Ar 雰囲気, 48 h の MA を施し, その後, 真空炉( $\sim 10^{-3}$  Pa)において各温度で 4 h 熱処理した後の粉末を SPring-8 の放射光を用いて SAXS 分析した結果である<sup>(30)</sup>。MA 直後の段階では熱処理粉末のようなナノ粒子由来の散乱ピークは見られない。この傾向は非 ODS と ODS の MA 試料の SAXS プロファイルと比較した Alinger らの報告<sup>(8)</sup>と類似しており, MA の段階では酸化物粒子が形成していないことを示す。図1には $600^\circ\text{C}$ 以上の熱処理粉末にナノ粒子由来のピークが見られ, 従来の焼結温度よりも遥かに低い温度から粒子が形成することが明らかとなった。図2は図1に用いた粉末と同じバッチから採取した MA および $600^\circ\text{C}$ 熱処理試料の 3DAP 元素マップ<sup>(30)</sup>である。

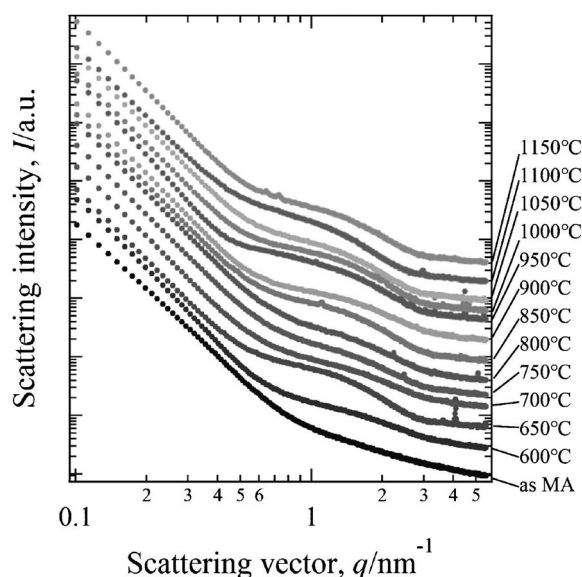


図1 Fe-15Cr-2W-0.2Ti-0.35  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の MA 後・熱処理粉末の SAXS プロファイル<sup>(30)</sup>。

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

Nano-oxide Particle Formation Mechanism and Stability in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Steel; Naoko Oono-Hori (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: ODS steel, nano-oxide particles, nucleation, high-temperature stability, reactive elements, small-angle X-ray scattering (SAXS)/X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), 3D atom probe

2019年10月11日受理[doi:10.2320/materia.59.183]

MAのみを施した試料においてY, Oは観察範囲全体に分布し, 所々緩やかに濃化した部分が存在する. 600°C熱処理試料中ではMAのみ試料の場合よりもY, Oの濃淡がはっきりと表れ, 下段右端の高倍率元素マップからはクラスターの形成が明らかである. 同600°C熱処理試料のSTEM-EDS元素マップを図3に示す<sup>(30)</sup>. HAADF像から, 600°Cの熱処理ではMAの衝撃によって導入された粒界および亜粒界が残存することが分かる. 図2と図3を見比べると, Y, O, Tiは主にこれらの粒界または亜粒界に分布しているといえる. この結果は室温~焼結温度においてFe中のY, Oの固溶限がほぼ0であることを考えると合理的で, MAの段階で結晶性を失ったY-O複合体(またはY, O原子)が主に導入された粒界・亜粒界上およびその近傍に緩やかに分布していると推測できる. 600°C, 4hの場合, 体拡散の文献値<sup>(31)</sup>からFe

中のY(およびTi)の拡散距離を $L = \sqrt{Dt}$ として概算すると0.5~5.2 nmの間であり, Yがマトリクス中を長距離移動してクラスターを形成することは難しい. しかしMAによって導入された粒界・亜粒界の短回路拡散を介すれば計算値よりも遥かに長い距離を移動可能で, クラスター形成が十分に可能であるといえる. 同粉末の700°C熱処理試料からは一時再結晶粒が観察され, ナノ粒子が粒内に緻密に存在することが確認された<sup>(30)</sup>. 以上からナノ粒子はMAによって導入された粒界・亜粒界上に形成するが, ODS鋼の製造温度である850°C以上では一時再結晶が起こり, MA時に導入された欠陥は消失すると考えられる. 焼結材において欠陥のないマトリクス中に酸化物粒子が緻密に分散しているように見えるのは以上のメカニズムによる.

図4に, 図1と同じ試料を用いてXRD測定を行った結果を示す<sup>(30)</sup>. 0.35 mass%程度の少ないY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では, 酸化物由来のピークはバックグラウンドに埋もれる程度の大きさで見分けることが難しいが, 元となるイメージングプレート of 輝線から酸化物の有無を読み取った. 図4より, 700°C以上1000°C未満の熱処理では単斜晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(空間群No. 12: C2/m<sup>(32)</sup>)が形成することが分かる. 同じバッチから採取した試料のHRTEM解析より, この単斜晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はマトリクスと整合であることを確認している<sup>(30)</sup>. 単斜晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出は幾つかの先行研究の結果と一致する<sup>(19)(22)(25)(26)(33)(34)</sup>. より低温の熱処理において立方晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(空間群No. 206: Ia $\bar{3}$ <sup>(35)</sup>)やY<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(空間群No. 227: Fd $\bar{3}m$ <sup>(36)</sup>)ではなく単斜晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成する理由としては, 析出物の種類による弾性歪エネルギーおよび界面エネルギーの差を考慮しなくて良いほど小さな析出の場合, 密度がより大きいものが析出しやすいこと(単斜晶, 立方晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびY<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の密度はそれぞれ5448 kg/m<sup>3</sup>, 5032 kg/m<sup>3</sup>, 4980 kg/m<sup>3</sup>)<sup>(37)(38)</sup>, また単斜晶Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の最小格子ミスフィットは他の酸化物に比べて小さく, 酸化物粒子が三次元立体

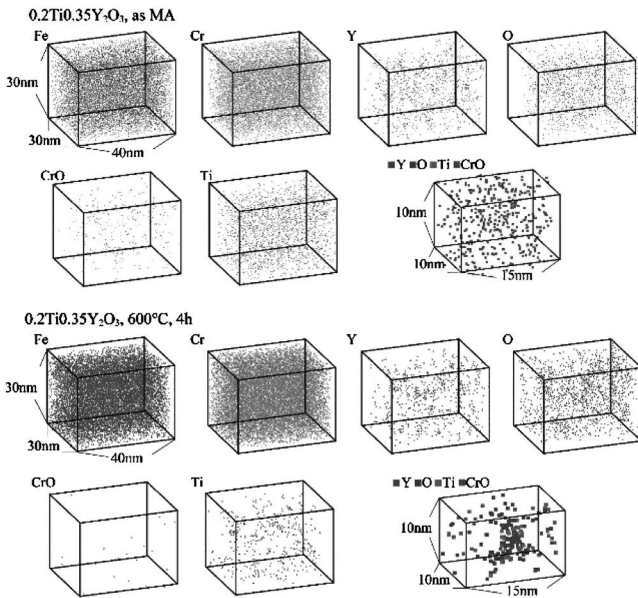


図2 図1と同じ試料のMA直後および600°C, 4h熱処理試料の3DAP元素マップ<sup>(30)</sup>.

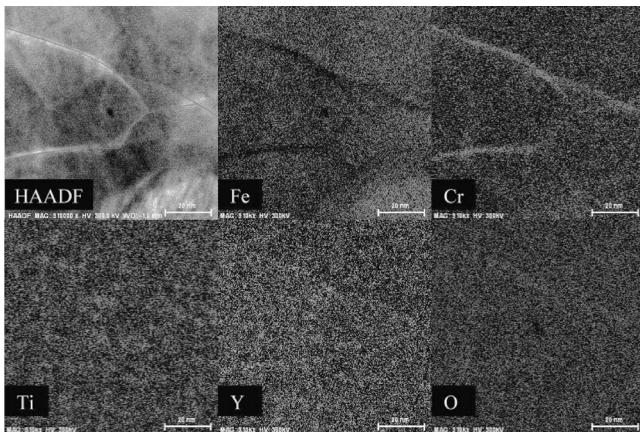


図3 図1と同じ試料の600°C, 4h熱処理試料のHAADF像(最上段左)と対応するSTEM-EDS元素マップ<sup>(30)</sup>(スケールバーは20 nm).

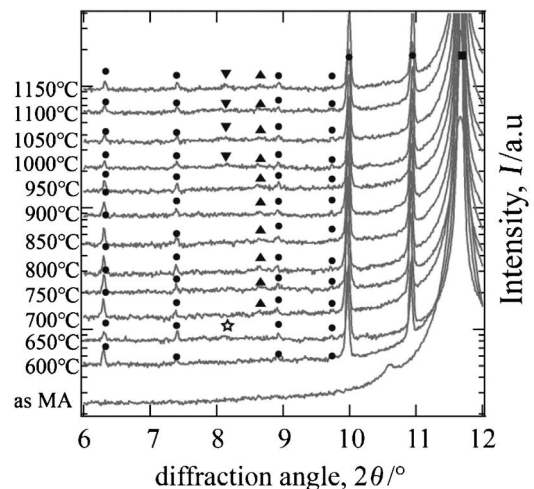


図4 図1と同じ粉末のXRDプロファイル<sup>(30)</sup>.

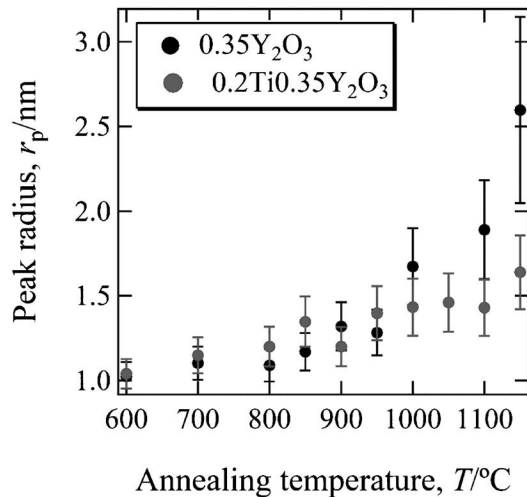


図5 図1の SAXS プロファイルのフィッティングから見積もったナノ粒子サイズの温度依存性<sup>(30)</sup>。

構造の他の面(非整合)の影響が出る大きさになるまでは弾性歪エネルギーが一番小さくなること<sup>(30)</sup>が挙げられる。図5は図1で示した SAXS プロファイルから求めたピーク粒子半径の温度変化であり、同実験で行った Ti 無添加の試料から得られた結果も共に示している<sup>(30)</sup>。図5を見ると、Ti 添加による酸化粒子微細化効果が顕著に表れるのは1000°C以上の熱処理を施した後であることが分かる。1000°C以上の熱処理後は、Ti 無添加試料においては立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、Ti 添加試料において Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が析出する<sup>(30)</sup>。Ribis ら<sup>(7)</sup>の supersphere approach による界面エネルギー計算では、(100)面で鉄マトリクスと接する Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面エネルギーはそれぞれ 260 mJ/m<sup>2</sup>、350 mJ/m<sup>2</sup>で、Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 酸化粒子は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化粒子よりも成長しづらい。ODS 鋼に Ti を添加すると酸化粒子が微細になることは広く知られており、これは Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造に由来するものであると考えられる。

### 3. 酸化粒子形成に及ぼす活性元素添加の効果

ODS 鋼には高温での耐酸化性を確保する目的でしばしば Al が添加される。しかし、ODS 鋼に Al を添加すると、Al が粗大な Y-Al 複合酸化物の形成を促し、分散強化応力を低下させてしまう<sup>(39)</sup>。Al 添加による ODS 鋼の強度低下を抑えるには、Hf, Zr といった酸化物形成エネルギーが Al のそれよりも低い活性元素の添加が有効である<sup>(39)</sup>。軽水炉用事故耐性燃料被覆管として開発されている FeCrAl-ODS は Zr を少量添加し、Y-Al 複合酸化物よりも Y-Zr 複合酸化物の形成を促すことで強度の低下を抑えている<sup>(38)</sup>。筆者は活性元素(Ti, Al, Zr)が Y との複合酸化物を形成するメカニズムに興味を持ち、これを明らかにするため、Ti, Al, Zr を別々に添加したモデル合金を作製し、酸化粒子形成の模擬実験を行った。

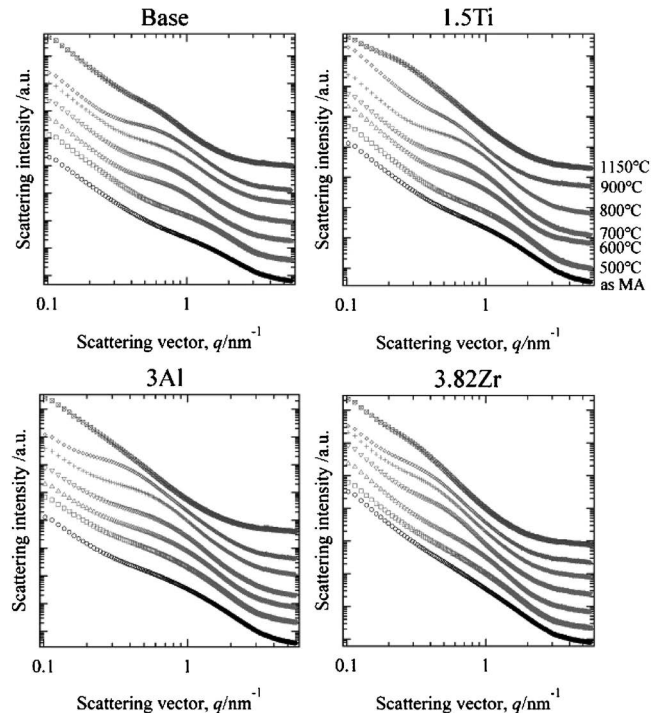


図6 Fe-15Cr-2W-(0, 1.5Ti, 3Al, 3.82Zr)-3.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の MA 後・熱処理粉末の SAXS プロファイル<sup>(40)</sup>。

図6/図7は筆者が Fe-15Cr-2W-3.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (単位は mass%) を基本組成として 1.5Ti, 3Al, 3.82Zr をそれぞれ添加したプレミックス粉末を準備し、2節と全く同じ手法で試料を作製し SAXS/XRD 測定した結果である<sup>(40)</sup>。形成した酸化物の種類を検出しやすくするため、通常の10倍の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加している。図6の SAXS プロファイルには、どの組成においても、MA 後熱処理なしの粉末から既にナノ粒子に由来するピークが存在する。図7の MA 試料のプロファイルに存在する 2θ = 10.6° のピークは三方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (空間群 No. 164 : P $\bar{3}m1$ <sup>(41)</sup>) の (012) 面または (102) 面に相当する。この結果は通常の10倍の量を添加すると Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が完全には分解しないが、立方晶から三方晶に変化するほど激しく歪むことを示唆する。Zr 添加試料には MA 後熱処理前から既に Y-Zr 複合酸化物に相当するピークが見え始める。Y-Zr 複合酸化物には Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (空間群 No. 227 : Fd $\bar{3}m$ <sup>(42)</sup>) や Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (空間群 No. 148 : R $\bar{3}$ <sup>(43)</sup>) など複数の結晶構造が存在し、これらのピークは非常に近接しているため、図7から同定することは難しい。その他の MA 後熱処理前試料には他の酸化物に由来する明瞭なピークは見られないが、2θ = 7.5° ~ 9.3° の間に緩やかな盛り上がりが見られ、特に基本組成の試料においては熱処理温度の上昇とともに盛り上がりが大きくなる。この角度範囲には単斜晶および立方晶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相当するピークが含まれている。Ti 添加試料においては 800°C 以上の熱処理後に Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Al 添加試料においては 900°C 以上の熱処理後に六方晶 YAlO<sub>3</sub> (YAH, 空間群 No. 194 : P6<sub>3</sub>/mmc<sup>(44)</sup>)、1150°C の熱処理後にペロブスカイト型の YAlO<sub>3</sub> (YAP, 空間群 No. 62 : Pnma<sup>(45)</sup>) および Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

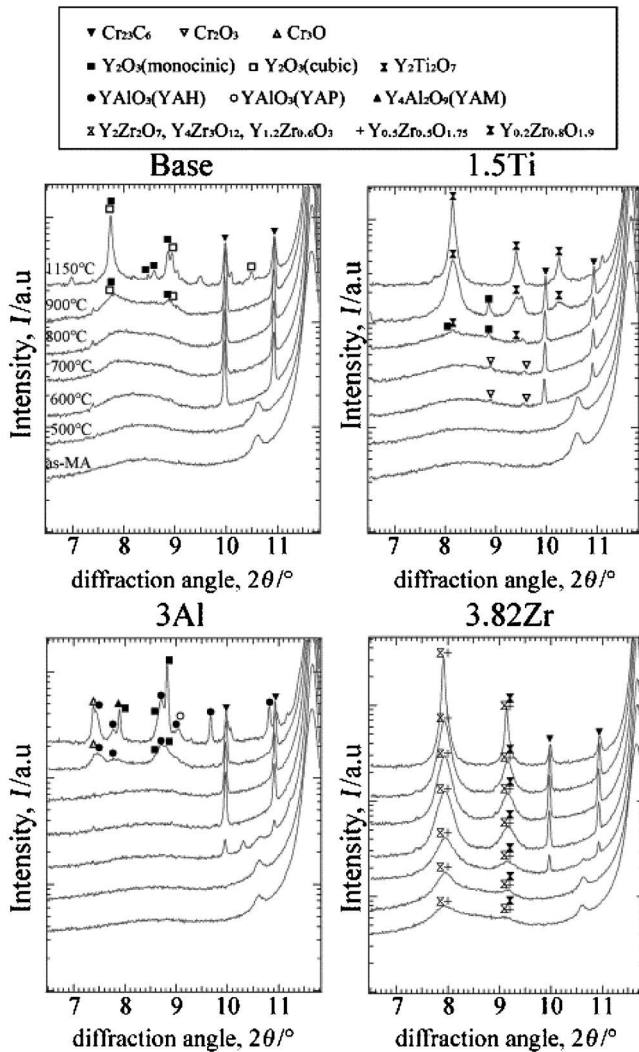


図7 図6と同じ粉末のXRDプロファイル<sup>(40)</sup>.

(YAM, 空間群 No. 14 :  $P2_1/c$ <sup>(46)</sup>)に相当するピークが見られる。図8は600°C熱処理後のAl, Zr添加試料の3DAP元素マップである<sup>(40)</sup>。Zr添加試料においてY, O, Zrが酸化物を形成することはXRDの結果からも予測できるが、600°Cの熱処理ではXRDプロファイルに酸化物のピークが生じないAl添加試料においても、Y, Oの分布とAlの分布は類似しており、Alがクラスター中に濃化することが分かる。

酸化物粒子の大きさは2つの要素に影響される。1つは核形成頻度で、もう1つは成長速度である。核形成頻度は臨界核の平衡分布と、そこへさらに一個の原子が加わる確率から成り、このうち臨界核の平衡分布は析出が始まる臨界半径 $r^*$ での核形成自由エネルギーを $\Delta G^*$ として $\exp(-\Delta G^*/RT)$ に比例する( $R$ は気体定数,  $T$ は温度)。核形成自由エネルギー $\Delta G$ は以下の式から成る:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3}(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

ここで $r$ は粒子(またはクラスター)半径,  $\Delta G_V$ は酸化物形成の化学的駆動力,  $\Delta G_S$ は粒子の弾性歪エネルギー,  $\gamma$ は粒

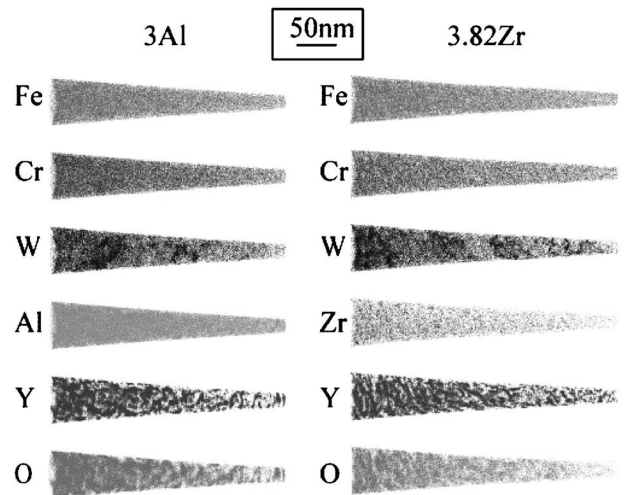


図8 600°Cで熱処理したAl, Zr添加試料の3DAP元素マップ<sup>(40)</sup>.

子マトリクスの界面エネルギーである。 $\Delta G_V$ は平衡における粒子構成元素の過飽和度から求めることができる<sup>(40)</sup>。平衡のときの $\Delta G_V$ はギブスの自由エネルギー $\Delta^0 G$ に相当し、例えばYAMの場合は以下のように表される:

$$\Delta^0 G_{YAlO_3} = RT \ln \left( \frac{c_Y^p \cdot c_{Al}^p \cdot c_O^p}{c_Y^{\alpha} \cdot c_{Al}^{\alpha} \cdot c_O^{\alpha}} \right) \cdot \frac{\rho_{Y_4Al_2O_9}}{m_{Y_4Al_2O_9}} \quad (2)$$

ここで $c^{p \text{ or } \alpha}$ は粒子中またはフェライトマトリクス中の各酸化物構成元素の濃度,  $\rho$ は酸化物の密度,  $m$ は酸化物のモル重量である。式(1)の $\Delta G_S$ は $G_S = 4\mu\delta$ (3)で表される。ここで $\mu$ はマトリクスの剛性率,  $\delta$ は粒子とマトリクス界面の格子ミスフィットで、粒子とマトリクスの面間隔をそれぞれ $d_p, d_M$ とおくと、 $\delta = (d_p - d_M)/d_M$ である。式(1)の $\gamma$ はリードショックレーの式を用いて

$$\gamma = E_0 \cdot \theta (\alpha - \ln \theta) \quad (4)$$

$$\theta = \frac{b}{h} = \delta \quad (5)$$

で表される。ここで $E_0 \sim 0.1 \mu b$ (6)であり,  $b$ はマトリクスに生じる転位のバーガースベクトルである。 $\alpha$ は定数で、個々の転位のコアエネルギーに依存する。式(1)~(6)のうち,  $\rho, m, \mu, b$ は文献から求められる。 $c^{p \text{ or } \alpha}$ は図8の元素マップから最小クラスター法により、クラスター中・マトリクス中の各元素濃度を解析することで得られる。 $\delta$ はHRTEMによる酸化物粒子-マトリクスの結晶方位解析から得ることができる。 $\alpha$ を1とおき、各物性値にいくつかのY-Al, Y-Zr複合酸化物の値を代入し、600°Cにおいて式(1)の $r$ と $\Delta G$ の関係を表したグラフを図9に示す(物性値のリストは参考文献<sup>(40)</sup>に掲載)。図9において $Y_4Zr_3O_{12}$ は非常に小さな $r^*$ と $\Delta G^*$ を持つのに対し、 $Y_4Al_2O_9$ および $Y_2Zr_2O_7$ の $\Delta G_V$ は臨界値をとらずに発散する。この計算は図7においてZr添加試料のみがMA後から既にY-Zr複合酸化物を形成する結果を支持しており、Zr添加が酸化物粒子サイズの縮小に貢献する理由が、 $Y_4Zr_3O_{12}$ の核形成のし



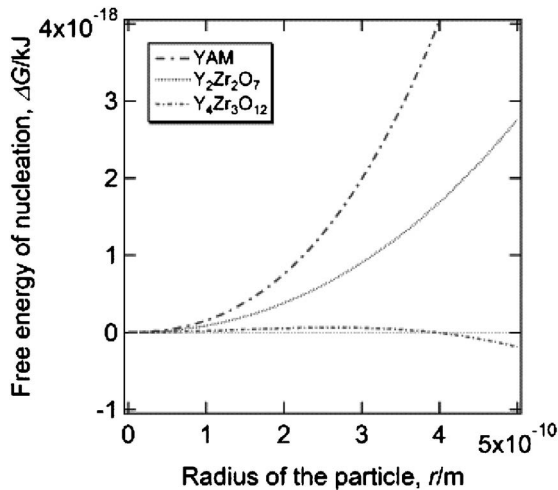


図9 600°Cにおける酸化物粒子核形成自由エネルギーと臨界半径の関係<sup>(40)</sup>.

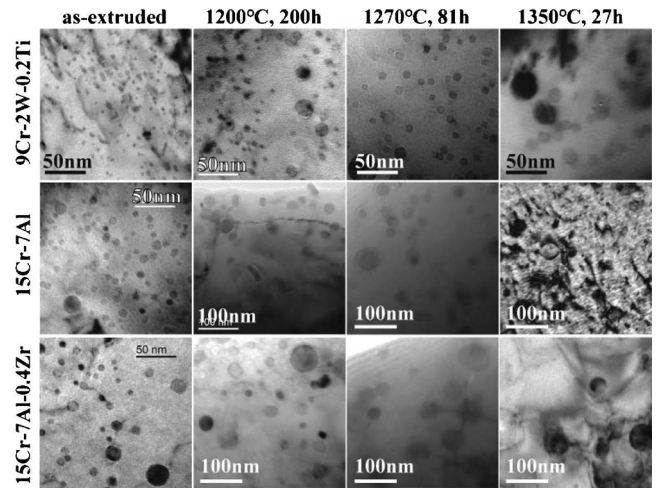


図10 高温保持した ODS 鋼の酸化物粒子概観<sup>(53) (54)</sup>.

易さにあることを示唆している。勿論、今回行った計算は界面エネルギー $\gamma$ に含まれる異種界面の化学的結合の影響を無視しており、その点で厳密であるとはいえない。HRTEM解析を中心とした研究から酸化物粒子/マトリクスの結晶方位関係が明らかとなってきたので<sup>(47)-(49)</sup>、今後、与えられた結晶方位関係を基に第一原理計算によってこれらの正確な界面エネルギーが求められることが望ましい。

#### 4. 高温における酸化物粒子の安定性

福島原発の事故以来、過酷事故時の高温において炉心溶融を防ぐ燃料被覆管の開発が国内外で進められている。著者の所属する研究グループでは ODS 鋼の事故耐性を調査しており、これまでに FeCr(Al)-ODS 鋼の1000°C以上の高温強度、FeCrAl-ODS 鋼の1500°Cまでの耐酸化特性を明らかにしてきた<sup>(50),(51)</sup>。例えば軽水炉の過酷事故時には1300°C程度の高温が数十時間続くことが想定される<sup>(52)</sup>。Y 酸化物は一般に融点が高く、ODS 鋼の製造温度である~1150°Cまでは安定に存在するが、それ以上の温度域における酸化物粒子の安定性については研究報告が無かったため、筆者は FeCr(Al)-ODS 鋼を用いて模擬的な高温保持試験を行い、これを解析することで酸化物粒子の高温における安定性を調査した<sup>(53) (54)</sup>。

Ti 添加 ODS 鋼として Fe-9Cr-2W-0.2Ti-0.13C-0.35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al 添加 ODS 鋼として Fe-15Cr-7Al-0.5Ti-0.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al および Zr 添加 ODS 鋼として Fe-15Cr-7Al-0.5Ti-0.4Zr-0.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を準備した(単位は全て mass%)。これらの ODS 鋼はプレアロイ粉末、金属粉末、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末をアトライターにて Ar 雰囲気、220 rpm、48 h メカニカルアロイングし、その後1150°Cで熱間押出したものである。押出棒からブロック状の試験片を切り出し、~10<sup>-3</sup> Pa の真空炉において1200°C~1350°C、3 h~200 h の高温保持を行った。この後

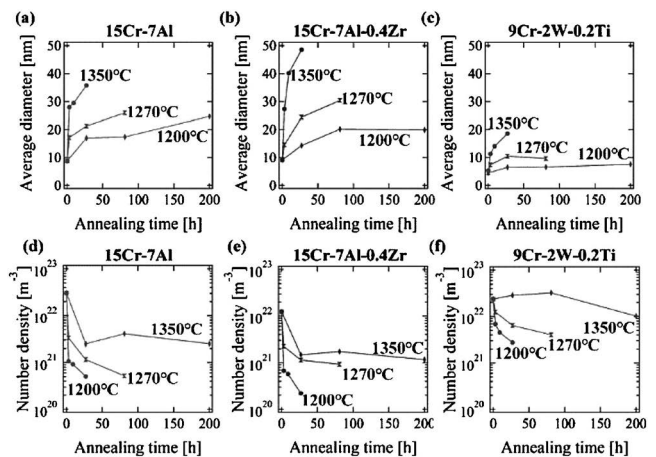


図11 酸化物粒子サイズ・数密度の保持温度・時間による変化<sup>(54)</sup>。

保持前後の試験片から 3 mmφ の TEM ディスクを作製し、粒子の成長挙動を TEM により解析した。図10は高温保持試験後の酸化物粒子概観である<sup>(53) (54)</sup>。1, 2 節で説明した通り、Ti 添加 ODS 鋼には Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Al 添加 ODS 鋼には Y-Al 複合酸化物である YAP および YAM、Al, Zr 添加 ODS 鋼には Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> が主に含まれていることを確認している。図10のうち、Ti 添加 ODS 鋼のみスケールバーが小さいことに注意すると、Al および Zr 添加 ODS 鋼の1350°C、27 h 高温保持後は、Ti 添加 ODS 鋼に比べて双方とも酸化物粒子が大きく成長していることが分かる。図11は図10の観察結果より解析した酸化物粒子サイズと数密度の保持温度・時間による変化である<sup>(54)</sup>。Zr は Al 添加による酸化物粒子の粗大化を抑制する元素として知られているが、図11(a)と(b)を見比べると、1270°C以上では Al 添加試料よりも Zr 添加試料において酸化物粒子がより成長していることが分かる。どの試料においても高温保持によって数密度は最大 2 桁まで低下し、酸化物粒子がオストワルド成長をしたことを意味する。得られた粒子平均サイズをもとに、オストワルド成長に

おける拡散の活性化エネルギーを以下の通り求めた。オストワルド成長式は<sup>(55)</sup>：

$$r^n - r_0^n = k \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t \quad (7)$$

ここで  $r$  と  $r_0$  はそれぞれ酸化粒子の成長後半径と初期半径、 $k$  は成長速度定数、 $Q$  は拡散の活性化エネルギー、 $t$  は時間である。 $n$  は拡散機構に依存する整数で、 $n=3$  のときは格子拡散、 $n=4$  のときは粒界拡散、 $n=5$  のときは転位拡散である。式(7)の両辺の対数をとると：

$$\ln(r^n - r_0^n) = A + \ln t \quad (8)$$

$$A = -(Q/RT) + \ln k \quad (9)$$

式(8)の  $r$ ,  $r_0$ ,  $t$  は測定値から得ることができ、図12(a)のように特定の  $n$  について  $\ln(r^n - r_0^n) \sim \ln t$  のグラフを作成しフィッティングを行うことで、拡散機構を推定することができる。本研究では Ti 添加, Al 添加 ODS 鋼において  $n=5$ , Zr 添加 ODS 鋼において  $n=4$  であった。 $n$  の値を式(7)に代入して作成した  $r^n - r_0^n \sim t$  のグラフを図12(b)に示す。この図の傾きを  $\alpha = k \cdot \exp(-Q/RT)$  とおいて両辺の対数をとると以下の式が導かれる：

$$\ln \alpha = -Q/RT + \ln k = -Q/R \cdot (1/T) + \ln k \quad (10)$$

図12(b)では各温度において  $\alpha$  の値が得られるため、 $\ln \alpha \sim 1/T$  のグラフを図12(c)のように作成すると、最終的に近似直線の傾きから  $Q$ , 切片から  $k$  を算出できる。以上のような解析によりそれぞれの試料の活性化エネルギー  $Q$  は、Ti 添加, Al 添加, Zr 添加試料についてそれぞれ 891 kJ/mol, 480 kJ/mol, 747 kJ/mol となった<sup>(54)</sup>。オストワルド成長の拡散を律速するのは、酸化物構成元素のうちマトリクス中で一番拡散の遅い元素であり、ここではすべての試料において Y が相当する。しかし  $\alpha$ -Fe 中の Y の拡散の活性化エネルギーは格子拡散の場合でも 299 kJ/mol<sup>(56)</sup> であり、本研究で求めた  $Q$  はこれよりも遥かに大きい。 $Q$  が大きくなる理由としては、Y 系酸化物の強い共有結合性が考えられる。酸化物の安定性を拡散の活性化エネルギーにパラメータとして直接加えることは難しいが、例えば  $Y_2O_3$  の熱力学関数を基にして計算される 1350°C におけるギブスエネルギーは -2218 kJ/mol<sup>(57)</sup> で、これは酸化物が高温においても非常に安定であることを意味する。

また、Zr は優先的に  $Y_4Zr_3O_{12}$  を形成することで Al 添加による酸化粒子粗大化を抑制するはずが、本研究では寧ろ

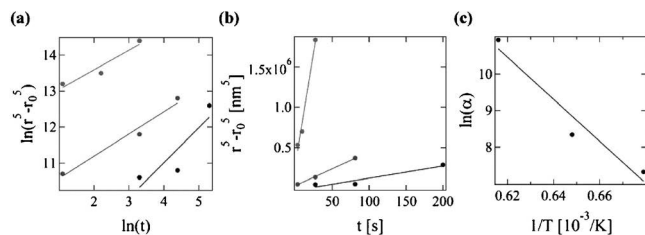


図12 図11の測定値からオストワルド成長の拡散機構、拡散の活性化エネルギーと反応速度定数を求めるために作成したグラフの例(図11(a)より計算)<sup>(54)</sup>。

Y-Al 複合酸化物よりも粗大化する結果が得られた。式(7)で与えられたオストワルド成長式を書き下すと以下の通り表される<sup>(55)</sup>：

$$r^n - r_0^n = a \{ (DC_0 \gamma (V_m)^2) / (RT) \} t \\ = a \{ (C_0 \gamma (V_m)^2) / (RT) \} \cdot D_0 \exp(-Q/RT) \cdot t \quad (11)$$

式(11)において  $a$  は主に酸化粒子が転位や粒界に接する数に依存した係数で、拡散機構によって異なる。 $D, D_0$  は拡散係数と前指数項、 $C_0$  は酸化物構成元素のマトリクスへの固溶限、 $\gamma$  は粒子-マトリクスの界面エネルギー、 $V_m$  は粒子のモル体積である。図13に1350°C, 27 h 高温保持した試料の HRTEM 解析からミスフィットを算出し計算した  $\gamma$  の値と粒子サイズの関係を示す<sup>(54)</sup>。この図から1350°Cにおいては粒子サイズと  $\gamma$  の間に相関は見られないといえる。式(11)に示されるパラメータのうち、残るは  $C_0, D, V_m, a$  であるが、 $a$  の値を正確に求めることは大変困難であるため、ここでは  $C_0, D, V_m$  に言及する。 $Y_2Ti_2O_7$ , YAP, YAM,  $Y_4Zr_3O_{12}$  の  $V_m$  はそれぞれ  $7.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $3.06 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $1.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $1.56 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$  で、 $Y_4Zr_3O_{12}$  の値が一番大きい<sup>(40)</sup> (YAP のみ<sup>(58)</sup>より計算)。また、 $C_0$  および  $D$  はそれぞれ一番低い元素(ここでは Y)に律速されるので試料ごとの差は無いはずであるが、前述のとおり  $D$  は  $Q$  を含むため、各酸化物の保持温度における安定性が  $D$  の値に影響し、式(10)を支配する可能性がある。熱力学関数から求められる  $Y_2Ti_2O_7$ , YAP, YAM,  $Y_4Zr_3O_{12}$  の 1300°C におけるギブスエネルギーはそれぞれ -4515 kJ/mol, -2080 kJ/mol, -6515 kJ/mol, -275.8 kJ/mol で、 $Y_4Zr_3O_{12}$  の値が  $Y_2Ti_2O_7$ , YAP, YAM に比べて著しく高い<sup>(57)(59)(61)</sup>。酸化物の平衡状態図からも、 $Y_2Ti_2O_7$ , YAP, YAM が 1350°C より遥か上の温度まで安定であるのに対し、 $Y_4Zr_3O_{12}$  は 1387°C で分解することが分かっており<sup>(57)(59)(61)</sup>, 1270°C 以上の高温保持において Zr 添加試料の酸化粒子が最も大きくなった理由の有力な候補として、 $Y_4Zr_3O_{12}$  の熱力学的不安定性があると考えられる。

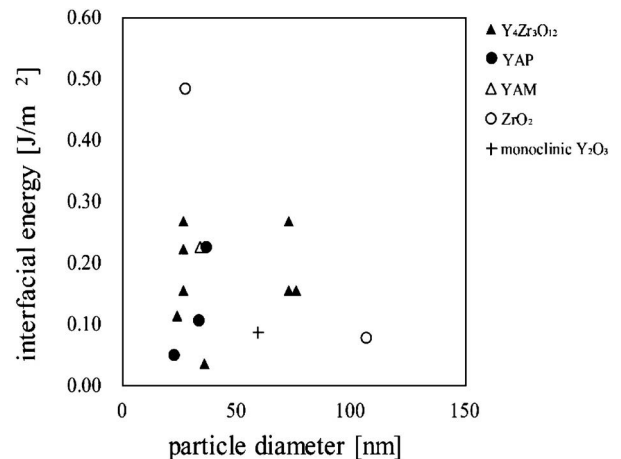


図13 HRTEM 解析から見積もった1350°Cにおける酸化粒子の界面エネルギーと粒子サイズの関係<sup>(54)</sup>。

## 5. ま と め

本稿では、筆者のここ数年の酸化物粒子析出・成長についての研究から、ODS鋼の固化成形時に起こる酸化物粒子形成メカニズム、粒子形成に及ぼすTi, Al, Zr添加の効果、原子炉過酷事故時に想定される高温環境での酸化物粒子の安定性を論じた。SAXS/XRD, TEM, 3DAPを同時に駆使し、幅広い温度範囲で系統的な熱処理を行って粒子の形成過程を追跡してきたが、酸化物粒子の形成温度は合金中に含まれる酸素量や酸化物構成元素の添加量によっても容易に変化し、粒子サイズや分散状態に影響する。3節の元となる論文では、通常の10倍量の $Y_2O_3$ および活性元素の添加によって、酸化物粒子を微細化させる元素であるはずのTi, Zrが逆に粒子を粗大化させる結果が得られている。また、高温においては酸化物自体の安定性が粒子の成長に大きく影響する可能性が4節の研究により示唆された。ODS鋼の酸化物粒子形成・成長メカニズムについては考慮すべきパラメータが多数存在することから、作製条件・その後の加工熱処理条件によってどの要素が支配的となるかを見極める必要がある。析出・成長解析に必要なパラメータはしばしば正確な値を得ることが難しい。3節で用いた析出時の自由エネルギーを求めるとは溶解度積の計算が必要で、これには3DAP測定が有効である。4節の式(11)中の $a$ はTEMによる微細組織解析から直接測定することは不可能ではないが、統計的な値を得るのに膨大な時間と労力が必要であるため、適切な画像解析技術が発達することが待たれる。また本稿では界面エネルギーをHRTEM解析による格子ミスフィットの算出により求めたが、第一原理計算により化学的結合を考慮したエネルギーを求めることが期待される。

最後に、本研究はJSPS科研費(課題番号JP26820325)、文部科学省の原子力システム研究開発事業(H25-28年度「事故時高温条件での燃料健全性確保のためのODSフェライト鋼燃料被覆管の研究開発」)の支援を受けたものである。放射光分析はSPring-8のBL19B2(課題番号2014B1666, 2015A1669)、3DAP測定は東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(H26, 27)の共同利用支援を受けて行われた。TEM/HRTEM/STEM-EDS解析は北海道大学(共同利用施設:ナノ・マイクロマテリアル分析研究室, 超高圧電子顕微鏡室)において「北海道大学マテリアル分析・構造解析共用ユニット」および「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」の技術的支援を受けて行われた。本稿の元となる論文の共著者である(以下、所属は当時のもの)北海道大学の鶴飼重治名誉教授、富永桂太氏、中村顕氏、林重成准教授、東北大学の海老澤直樹氏、戸村恵子氏、原子力機構の大塚智史氏、皆藤威二氏、京都大学の木村晃彦名誉教授、日本核燃料開発株式会社の鳥丸忠彦氏、坂本寛氏に感謝申し上げる。

## 文 献

- (1) A. J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B. Panigrahi, R. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C. Sundar, S. Lozano-Perez and C. Grovenor: *Acta Mater.*, **97**(2015), 223-233.
- (2) A. Hirata, T. Fujita, Y. Wen, J. Schneibel, C. Liu and M. Chen: *Nature Mater.*, **10**(2011), 922-926.
- (3) H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry and Y. de Carlan: *J. Nucl. Mater.*, **417**(2011), 229-232.
- (4) H. Chang, H. Cho and J. Kim: *J. Alloys Comp.*, **653**(2015), 528-533.
- (5) X. Boulant, M. Perez, D. Fabregue, S. Cazottes and Y. de Carlan: *Acta Mater.*, **107**(2016), 390-403.
- (6) D. T. Hoelzer, K. A. Unocic, M. A. Sokolov and T. S. Byun: *J. Nucl. Mater.*, **471**(2016), 251-265.
- (7) J. Ribis and Y. de Carlan: *Acta Mater.*, **60**(2012), 238-252.
- (8) M. J. Alinger, G. R. Odette and D. T. Hoelzer: *Acta Mater.*, **57**(2009), 392-406.
- (9) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57**(2009), 5571-5581.
- (10) C. Heintze, F. Bergner, A. Ulbricht, M. Hernandez-Mayoral, U. Keiderling, R. Lindau and T. Weissgarber: *J. Nucl. Mater.*, **416**(2011), 35-39.
- (11) S.-W. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue and M. Ohnuma: *Mater. Trans.*, **50**(2009), 917-921.
- (12) M. Dumont, L. Commin, I. Morfin, F. DeGeuserd, F. Legendre and P. Maugis: *Mater. Char.*, **87**(2014), 138-142.
- (13) M. K. Miller, K. Russell and D. T. Hoelzer: *J. Nucl. Mater.*, **351**(2006), 261-268.
- (14) I. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz and K. Miyahara: *ISIJ International*, **43**(2003), 1640-1646.
- (15) D. T. Hoelzer, J. Bentley, M. A. Sokolov, M. K. Miller, G. T. Odette and M. J. Alinger: *J. Nucl. Mater.*, **367-370**(2007), 166-172.
- (16) C. A. Williams, E. A. Marquis, A. Cerezo and G. D. W. W. Smith: *J. Nucl. Mater.*, **400**(2010), 37-45.
- (17) A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley and J. T. Busby: *J. Nucl. Mater.*, **407**(2010), 2-9.
- (18) A. A. Aleev, N. A. Iskandarov, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Moslang, A. A. Nikitin, S. V. Rogozhkin, P. Vladimirov and A. G. Zaluzhnyi: *J. Nucl. Mater.*, **409**(2011), 65-71.
- (19) V. de Castro, E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, R. Pareja and M. L. Jenkins: *Acta Mater.*, **59**(2011), 3927-3936.
- (20) M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre: *J. Nucl. Mater.*, **409**(2011), 80-85.
- (21) P. He, T. Liu, A. Moslang, R. Lindau, R. Ziegler, J. Hoffmann, P. Kurinskiy, L. Commin, P. Vladimirov, S. Nikitenko and M. Silveir: *Mater. Chem. Phys.*, **136**(2012), 990-998.
- (22) M. Pouchon, A. Kropf, A. Froideval, C. Degueldre and W. Hoffelne: *J. Nucl. Mater.*, **362**(2007), 253-258.
- (23) S. Kim, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Yamashita, M. Inoue, T. Asayama and T. Shobu: *J. Nucl. Mater.* **417**(2011), 209-212.
- (24) H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C. Williams, A. London, K. Dawson, Z. Hong, M. Gorley, C. Grovenor, G. Tatlock, S. Roberts, M. Reece, H. Yan and P. Grant: *J. Nucl. Mater.*, **464**(2015), 61-68.
- (25) J.-L. Bechade, D. Menut, M.-L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P. Solari and I. Llorens: *J. Nucl. Mater.*, **428**(2012), 183-191.
- (26) D. Menut, J.-L. Bechade, S. Cammelli, S. Schlutig, B. Sitaud and P. L. Solari: *J. Mater. Res.*, **30**(2015), 1392-1402.
- (27) Q. Zhao, L. Yu, Y. Liu and H. Li: *Adv. Powder Tech.*, **26**(2015), 1578-1582.
- (28) M. Saber, W. Xu, L. Li, Y. Zhu, C. C. Koch and R. O. Scattergood: *J. Nucl. Mater.*, **452**(2014), 223-229.
- (29) M. Laurent-Brocq, F. Legendre, M.-H. Mathon, A. Mascaró,

- S. Poissonnet, B. Radiguet, P. Pareige, M. Loyer and O. Leseigneur: *Acta Mater.*, **60**(2012), 7150–7159.
- (30) N. Oono and S. Ukai: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 1651–1658.
- (31) D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar and C. S. Sundar: *J. Nucl. Mater.*, **419**(2011), 208–212.
- (32) V. Skrikanth, A. Sato, J. Yoshimoto, J. H. Kim and T. Ikegami: *Cryst. Res. Tech.*, **29**(1994), 981–984.
- (33) M. Loyer–Prost, J.–S. Merot, J. Ribis, Y. le Bouar, L. Chaffron and F. Legendre: *J. Nucl. Mater.*, **479**(2016), 76–84.
- (34) J. Shen, Y. Li, F. Li, H. Yang, Z. Zhao, S. Kano, Y. Matsukawa, Y. Satoh and H. Abe: *Mater. Sci. Eng. A*, **673**(2016), 624–632.
- (35) B. Antic, M. Mitric and D. Rodic: *J. Magn. Magn. Mater.*, **145**(1995), 349–356, 1995.
- (36) J. D. Ault and A. J. E. Welch: *Acta Crystall.*, **20**(1966), 410–412.
- (37) Y. H. Guo, Y. Q. Chang, J. Zhang, J. Z. Li, S. Ukai and F.R. Wan: *Sci. Tech. Weld. Join.*, **23**(2018), 50–57.
- (38) S. Ukai, N. Oono, K. Sakamoto, T. Torimaru, T. Kaito, A. Kimura and S. Hayashi: *Proc. ICAPP2017, Fukui, (2017)*, ID: 17599.
- (39) A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata, H. Kishimoto, C. H. Zhang, J. Isselin, P. Dou, J. H. Lee, N. Muthukumar, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and T. F. Abe: *J. Nucl. Mater.*, **417**(2011), 176–179.
- (40) N. H. Oono, S. Ukai, K. Tominaga, N. Ebisawa and K. Tomura: *J. Mater. Sci.* **54**(2019), 8786–8799.
- (41) M. Foex and J. Traverse: *CR Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **261**(1965), 2490–2493.
- (42) V. P. Buntushkin, I. V. Romanovich and N. I. Timofeeva: *Inorg. Mater.*, **7**(1971), 1456–1457.
- (43) V. P. Red'ko and L. M. Lopato: *Inorg. Mater.*, **27**(1991), 1495–1497.
- (44) F. Bertaut and J. Mareschal: *Comp. Rend. Hebd.*, **257**(1963), 867–870.
- (45) I. H. Ismailzade, G. A. Smolenskii, V. I. Nesterenko and F. A. Agaev: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **5**(1971), 83–89.
- (46) Y. Zhou H. Xiang, X. Lu, Z. Feng and Z. Li: *J. Adv. Ceram.*, **4**(2015), 94–102.
- (47) P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and F. Abe: *Acta Mater.*, **59**(2011), 992–1002.
- (48) P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and F. Abe: *J. Nucl. Mater.*, **444**(2014), 441–453.
- (49) P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe, S. Jiang and Z. Yang: *J. Nucl. Mater.*, **485**(2017), 189–201.
- (50) Y. Yano, T. Tanno, H. Oka, S. Ohtsuka, T. Inoue, S. Kato, T. Furukawa, T. Uwaba, T. Kaito, S. Ukai, N. Oono, A. Kimura, S. Hayashi and T. Torimaru: *J. Nucl. Mater.*, **487**(2017), 229–237.
- (51) T. Maeda, S. Ukai, S. Hayashi, N. Oono, Y. Shizukawa and K. Sakamoto: *J. Nucl. Mater.*, **516**(2019), 317–326.
- (52) K. A. Terrani, S. J. Zinkle and L. L. Snead: *J. Nucl. Mater.*, **448**(2014), 420–435.
- (53) N. Oono, K. Nakamura, S. Ukai, T. Kaito, T. Torimaru, A. Kimura and S. Hayashi: *Nucl. Mater. Energ.*, **9**(2016), 342–345.
- (54) N. H. Oono, S. Ukai, S. Hayashi, S. Ohtsuka T. Kaito, A. Kimura, T. Torimaru and K. Sakamoto: *J. Nucl. Mater.*, **493**(2017), 180–188.
- (55) M. J. Alinger: UCSB, Ph. D thesis (2004).
- (56) C. Hin, B. D. Wirth and J. B. Neaton: *Phys. Rev. B.*, **80**(2009), 134118.
- (57) M. Zinkevich: *Prog. Mater. Sci.*, **52**(2007), 597–647.
- (58) R. Diehl and G. Brandt: *Mater. Res. Bull.*, **10**(1975), 85–90.
- (59) Y. Du and N. Clavaguera: *J. Alloy. Comp.*, **237**(1996), 20–32.
- (60) O. Fabrichnaya, H. J. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger and A. Navrotsky: *Scand. J. Metall.*, **30**(2001), 175–183.
- (61) T. A. Schaedler, O. Fabrichnaya and C. G. Levi: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **28**(2008), 2509–2520.



大野直子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2008年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
 2008年4月–2011年3月 京都大学エネルギー理工学  
 研究所 特定研究員  
 2011年4月–現職  
 専門分野：原子力材料工学，金属材料工学  
 ◎2011年より酸化物分散強化(ODS)合金の開発と照  
 射効果の研究を続けている。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# 磁気トンネル接合における 電圧誘起磁気キャパシタンス効果

海住 英生\*

## 1. はじめに

近年、磁場によりキャパシタンス(=電気容量  $C$ )が変化する磁気キャパシタンス(MC)効果は、高感度磁気センサ、省エネメモリ、大容量蓄電材料への応用が期待されていることから、国内外で大きな注目を集めている。MC効果は時間反転対称性と空間反転対称性が破れている系で観測されることから基礎物理学の観点からも興味深い。これまでにMC効果はマルチフェロイック材料<sup>(1)-(4)</sup>、スピントロニクスデバイス<sup>(5)-(11)</sup>、磁気スーパーキャパシタ<sup>(12)(13)</sup>、有機ヘテロ接合<sup>(14)-(17)</sup>など、様々な物質・材料・デバイスにおいて発見されてきた。本稿では、まず初めにそれらのMC効果について紹介する。次に、著者がこれまで推進してきた磁気トンネル接合(MTJ)におけるトンネル磁気キャパシタンス(TMC)効果について、その発見から高性能化に至るまで概説し、その後、最近見出した電圧誘起TMC効果について紹介する。最後に、今後の展望について述べる。

## 2. 種々の材料におけるMC効果

MC効果は、上述のように、近年様々な系で見出されている。中でもマルチフェロイック材料は、MC効果を示す最も代表的な材料の1つであり、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{TbMnO}_3$ などの強磁性と強誘電性が共存する系がその一例である<sup>(1)(2)</sup>。特に、当該研究分野は2003年の木村らの発見を契機に著しい発展を遂げた。一方で、磁場を印加することにより強誘電分極を誘起する材料の1つである $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、無磁場下では強誘電性を示さないことから純粋なマルチフェロイック材料とは言え

ないが、磁場により誘電率が変化する事、そして、当該材料においてMC効果が初めて見出され、その延長線上にマルチフェロイックが存在することから、マルチフェロイック材料の1つとして分類される場合が多い<sup>(18)-(21)</sup>。なお、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は1959年にジャロシンスキーにより電気磁気(ME)効果の発現<sup>(18)</sup>が予測された材料であり、その後1960年にアストロフによりME効果(=電場により磁化が変化する現象)<sup>(19)</sup>が、1961年にラドラにより磁気誘電効果(MC効果に相当)<sup>(20)</sup>が実験的に観測された。マルチフェロイック材料は強磁性を示し、かつ、その結晶構造が空間反転対称性を破っているため、MC効果の発現要請を満たしている。表1に示すように、このような材料群は“Magnetic polar”と呼ばれている<sup>(22)</sup>。なお、強磁性を示すが空間反転対称性が破れていない材料は“Magnetic nonpolar”と呼ばれ、MC効果の発現要請を満たさない。また、空間反転対称性を破っているが強磁性を示さない材料は“Non-magnetic polar”と呼ば

表1 磁気キャパシタンス(MC)効果の発現要請。(オンラインカラー)

	Magnetic nonpolar	Non-magnetic polar	Magnetic polar	Magnetic interface
時間反転対称性?	No	Yes	No	No
空間反転対称性?	Yes	No	No	No
MC効果?	No	No	Yes	Yes
材料・デバイス			マルチフェロイックス	スピントロニクス

\* 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科; 准教授(〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Voltage-induced Magnetocapacitance Effect in Magnetic Tunnel Junctions; Hideo Kaiju\* (Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama)

Keywords: *spintronics, magnetocapacitance, magnetic tunnel junction, thin film, DF (Debye-Fröhlich) model, dielectric property, relaxation time, voltage-induced phenomenon*

2019年10月24日受理[doi:10.2320/materia.59.191]

れ、本系でも MC 効果の発現要請を満たさない。

一方、近年、MC 効果を示すデバイスとして、スピントロニクスデバイスも大きな注目を集めている。スピントロニクスとは、電子の電荷とスピンの2つの自由度を利用した新たな研究分野であり、今世紀に入り輝かしい発展を遂げてきた。その中で、MTJ<sup>(5)-(7)(23)-(26)</sup>、磁気ナノグラニューラー<sup>(8)(9)</sup>、強磁性単電子トランジスタ(SET)<sup>(10)</sup>、分子スピンバルブ素子<sup>(11)</sup>など様々な系でここ数年相次いで MC 効果が見出されており、スピントロニクス研究分野においてホットな話題の1つとなっている。これらの材料は、磁性体と絶縁体(あるいは、分子)の複合薄膜デバイスであり、磁性体と絶縁体(あるいは、分子)の界面(interface)で空間反転操作を行うと、その対称性を破っている。したがって、MC 効果の発現要請を満たしている。表1に示すように、このようなデバイス・材料群は“Magnetic interface”と呼ばれている<sup>(22)</sup>。

他にもカーボンマイクロチューブに Fe, Co, Ni コア/シェル磁気微粒子を分散させた磁気スーパーキャパシタではローレンツ力に由来した MC 効果が発現する<sup>(12)(13)</sup>。室温で40%程度の比較的大きな MC 比が得られており、磁石を遠近させることで蓄電容量を向上できることから、高性能蓄電材料への応用が期待されている。また、電子輸送有機材料(例えば、2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl) thiophene (BBOT) など)と正孔輸送有機材料(例えば、N,N'-diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)benzidine(TPD) など)、そして、透明絶縁ポリマー(例えば、Polymethyl methacrylate(PMMA) など)を混合させてデバイス構造化した有機ヘテロ接合では、照射時のみ MC 効果が観測される興味深い現象が報告されている<sup>(14)-(17)</sup>。MC 効果の原理としては、現在のところ未解明な部分は多いが、シングレット/トリプレット励起子の生成確率が磁場により変化するメカニズムで説明されている。

このように、MC 効果は種々の材料で見出されており、その動作原理も様々である。その中で、筆者はスピントロニクスデバイスの MTJ に注目し、これまで研究を進めてきた。その理由として、(1)巨大な MC 効果が期待できること、(2)低磁場で駆動すること、そして、(3)室温で動作可能であることが挙げられる。次節以降、MTJ における TMC 効果について、その発見から最近の成果に至るまで概説する。

### 3. TMC 効果の発見とメカニズムの解明

2つの磁性層の間に極薄の絶縁層(膜厚:数 nm)が挟まれた MTJ (図1(a))は室温にて巨大なトンネル磁気抵抗(TMR)効果を示すことから国内外で盛んに研究が進められてきた。TMR 効果とは、両磁性層の磁化が平行であるとき抵抗  $R$  が小さくなり、反平行であるとき  $R$  が大きくなる現象であり、その抵抗変化率は TMR 比と定義される。1995年に、絶縁層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた MTJ が開発され、18%の TMR 比が観測された<sup>(27)(28)</sup>。それ以来、当該研究分野は急速に発展し、2004年には  $\text{MgO}$  を用いた MTJ において

200%を超える TMR 比が観測された<sup>(29)(30)</sup>。現在では最大で604%の TMR 比が得られている<sup>(31)</sup>。

一方で、筆者は MTJ のキャパシタンスに着目することにより、2002年に TMC 効果を発見した<sup>(23)</sup>。TMC 効果とは、両磁性層の磁化が平行であるときキャパシタンス  $C$  が大きくなり、反平行であるとき  $C$  が小さくなる現象である。この発見を契機に、国内外では TMC に関する研究が精力的に進められた<sup>(24)(25)(32)-(34)</sup>。しかし、約10年間 TMC 比は伸び悩み、最大でも50%程度に留まっていた。また、TMC 効果のメカニズムには不明な点が多かった。

このような中、2014年に磁気ナノグラニューラーにおいて TMC 効果が見出された<sup>(8)</sup>。磁気ナノグラニューラーとは絶縁体中に磁性ナノ粒子が分散した材料である。ここでの TMC 比は3-6.2%程度と小さい値を示すが、興味深いことに、実験結果がデバイ-フレリッヒ(DF)模型を用いた理論計算により定量的に説明できることが報告された。DF 模型とは、電気双極子の誘電分散を記述する模型であり、絶縁体、半導体、金属、有機分子液体などの様々な系への適用が実証されている<sup>(35)-(38)</sup>。筆者はこの模型が極薄絶縁層を有する MTJ にも適用可能であると考えた。一般に、MTJ の等価回路はトンネル抵抗  $R$  とキャパシタンス  $C$  の並列回路で表すことができる(図1(b))。この  $C$  の算出に DF 模型を用いた。本模型によれば、複素誘電率は

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (1)$$

で表される<sup>(39)</sup>。ここで、 $\varepsilon_\infty$  と  $\varepsilon_0$  は、それぞれ高周波での誘電率と静的な誘電率である。 $\omega$  は角周波数で、 $\tau$  は電気双極子の緩和時間である。 $\beta$  は緩和時間の分散を表すパラメータ ( $0 < \beta \leq 1$ ) である。なお、この  $\beta$  の導入により上述の様々な系への適用が可能になった<sup>(35)-(38)</sup>。複素誘電率の実部は  $C$  に比例する。したがって、MTJ の両磁性層が磁化平行、反平行状態となるときのキャパシタンスをそれぞれ、 $C_P$ 、 $C_{AP}$  すると、

$$C_{P(AP)}(f) = \text{Re} \left[ C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + (i2\pi f\tau_{P(AP)})^\beta} \right] \quad (2)$$

で表すことができる。ここで、 $C_\infty$  と  $C_0$  は、それぞれ高周波でのキャパシタンスと静的なキャパシタンスである。 $f$  は周波数で、 $\tau_{P(AP)}$  は磁化平行(反平行)状態のときの磁性層/絶

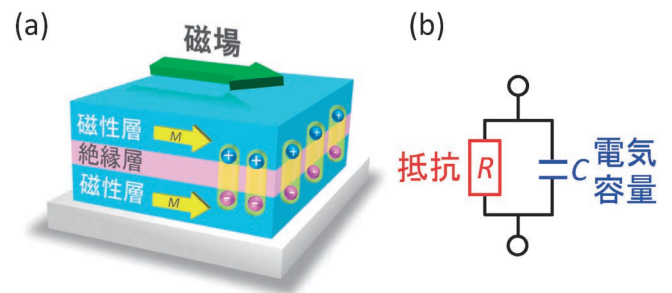


図1 磁気トンネル接合の(a)概略図と(b)等価回路。(オンラインカラー)

縁層界面に形成される電気双極子の緩和時間である。ジュリエの式より、 $\tau_P$  と  $\tau_{AP}$  の関係は、

$$\tau_{AP} = \frac{1+P^2}{1-P^2} \tau_P \quad (3)$$

で与えられる<sup>(8)(40)</sup>。ここで、 $P$ は磁性層のスピンの分極率である。TMC比は

$$\text{TMC ratio} = \frac{C_P(f) - C_{AP}(f)}{C_{AP}(f)} \quad (4)$$

で定義されるため、式(2)と式(3)の  $C_\infty$ 、 $C_0$ 、 $\beta$ 、 $\tau_P$ 、 $P$  を決定することで、TMC比の周波数特性を計算することができる。実際に、式(2)-(4)を用いてTMC比の周波数特性を計算し、従来の実験結果<sup>(23)</sup>と比較した。その結果を図2に示す。用いた計算パラメータはそれぞれ  $C_\infty = 5 \text{ nF}$ 、 $C_0 = 455 \text{ nF}$ 、 $\beta = 0.97$ 、 $\tau_P = 0.7 \mu\text{s}$ 、 $P = 15.6\%$  である。ここで、 $C_\infty$ 、 $C_0$  は、キャパシタンスの周波数特性における高周波側と低周波側の外挿値から求めることができる。また、 $P$  は第一原理バンド計算、あるいは、実験的には点接触アンドレーエフ反射法<sup>(41)</sup>から算出することができる。したがって、フィッティングのための計算パラメータは  $\beta$ 、 $\tau_P$  となる。図2からわかるように、従来の実験結果と計算結果が良い一致を示すことがわかる。ここでは示していないが、他の実験結果も概ねこの理論計算により説明できることがわかった。

このことからTMC効果の物理的描像を明らかにすることができる。図1(a)に示したように、交流電場下ではMTJの磁性層/絶縁層界面に正孔と電子からなる電気双極子が形成され、振動する。この双極子の動的な振る舞いが式(1)、あるいは、式(2)に示したDFモデルに従う。すなわち、低周波領域では外部電場の速度が遅いため、双極子は電場の変化に追従する。これは電気分極が大きいのことを意味する。したがって、図3(a)に示すように誘電率が大きくなり、キャパシタンスが大きくなる。一方、高周波領域では、その逆で、外部電場の変化が速いため、双極子は電場に追従することができず、電気分極が小さくなる。したがって、誘電率が小さ

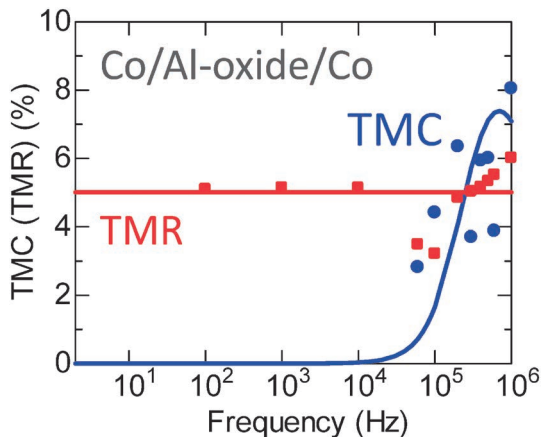


図2 TMCとTMRの周波数特性。プロットはTMC効果を発見したときに取得した実験データ、実線はDFモデルによる計算結果。(オンラインカラー)

くなり、キャパシタンスが小さくなる。ここで、式(3)より、磁化平行状態では緩和時間が短く、反平行状態では長いいため、キャパシタンスの周波数特性は磁化平行状態では高周波側にシフトし、反平行状態では低周波側にシフトする。このシフトした領域でMC効果が生じる(図3(b))。

つまり、周波数を固定した場合、磁化平行状態のときは、緩和時間が短いため、双極子の振動が俊敏となる。このとき、双極子は交流電場に対して追従する。したがって、電気分極は大きくなるため、誘電率(=キャパシタンス)が大きくなる(図4(a))。一方、反平行状態のときは、緩和時間が長いため、双極子の振動が緩慢となる。したがって、電気分極が小さくなるため、誘電率(=キャパシタンス)は小さくなる(図4(b))。これが約10年間未解明であったTMC効果のメカニズムである。

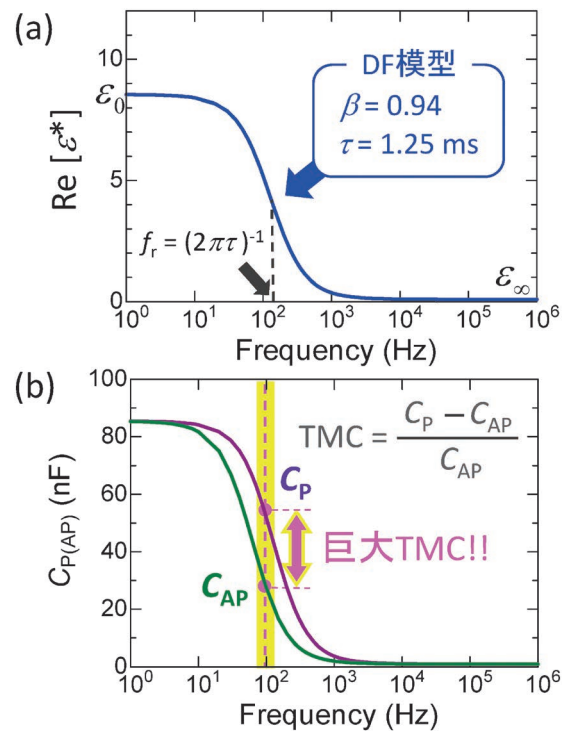


図3 (a)誘電率の実部と(b)MTJにおける磁化平行状態と反平行状態のときのキャパシタンスの周波数特性。(オンラインカラー)

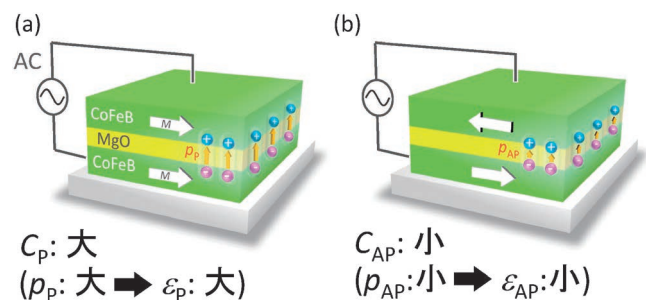


図4 TMCのメカニズム。(a)磁化平行状態と(b)反平行状態におけるキャパシタンス。(オンラインカラー)

#### 4. 巨大 TMC 効果の観測

TMC 効果のメカニズムが明らかになったので、巨大な TMC 効果の発現可能性について検討した。図 5 に TMC の計算結果を示す。計算パラメータはそれぞれ  $C_\infty = 0.95$  nF,  $C_0 = 85.5$  nF,  $\beta = 0.94$ ,  $\tau_p = 1.25$  ms,  $P = 58\%$  とした。図 5 からわかるように、300 Hz 付近で TMC が 150% 程度の大きな値を示すことがわかる。スピン分極率  $P$  が 58% であるとき、ジュリエの式<sup>(40)</sup>を用いて TMR を計算すると、TMR は 100% となることから、TMC は TMR よりも大きくなることもわかる。

そこで、DF 模型による理論予測のもと、MgO ベースの MTJ を作製し、TMC の周波数特性を調べた。図 6 に作製した MTJ の概略図を示す。膜構成は  $\text{SiO}_2/\text{Ta}$  (5 nm) /  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (2 nm) /  $\text{IrMn}$  (15 nm) /  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (2 nm) /  $\text{Ru}$  (0.8 nm) /  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$  (3 nm) /  $\text{MgO}$  (2 nm) /  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$  (3 nm) / コンタ

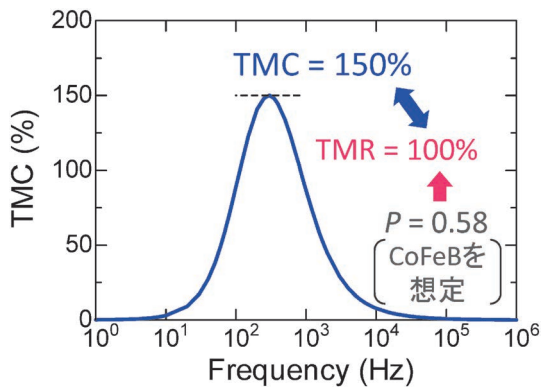


図 5 DF 模型による TMC の計算結果。(オンラインカラー)

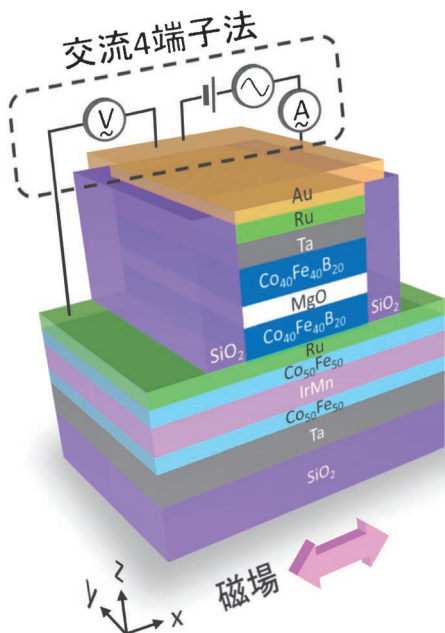


図 6 作製した MTJ の概略図。(オンラインカラー)

クト層である。成膜にはマグネトロンスパッタ法を用いた。最高到達真空度は  $2 \times 10^{-8}$  Torr である。スパッタ中の Ar ガス圧力は 1.0 mTorr 程度とした。MTJ の微細加工にはフォトリソグラフィと Ar イオンミリング法を用い、接合面積は  $1800 \mu\text{m}^2$  とした。素子作製の最終工程として、 $1 \times 10^{-6}$  Torr,  $310^\circ\text{C}$ , 4 h の条件で磁場中熱処理 ( $H = 4.5$  kOe) を行った。TMR と TMC の測定には磁場中交流 4 端子法を用いた。最大磁場は 1.4 kOe, 周波数帯域は 50–1 MHz, 交流振幅電圧は  $0.26$  mV<sub>rms</sub> とした。

作製した MTJ の TMR 効果を図 7(a) に示す。測定周波数は 200 Hz である。典型的な TMR 曲線が観測され、TMR 比は 108% であった。これらの結果は直流 4 端子法により得られた結果と良い一致を示した。図 7(b) に TMC 効果を示す。TMC 効果では磁化平行状態のときに  $C$  が大きくなり、反平行状態のときに  $C$  が小さくなる。その変化率である TMC 比は 155% となり、従来の最大値である 50% を大きく超えた。また、前節の理論予測の通り、TMR よりも TMC の方が大きくなることがわかった。

次に、TMC 効果が DF 模型により定量的に説明できることを明らかにするため、TMC の周波数特性を調べた。図 8 に TMC 比と TMR 比の周波数依存性を示す。図中の実線は式(2)–(4)による計算結果である。計算パラメータは、それぞれ  $C_\infty = 0.95$  nF,  $C_0 = 84.55$  nF,  $\beta = 0.95$ ,  $\tau_p = 1.25$  ms,  $P$

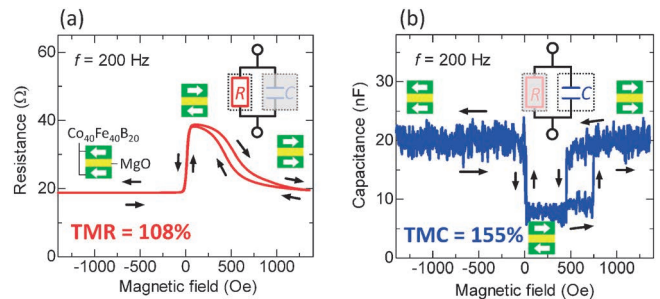


図 7 MTJ の (a) TMR 効果と (b) TMC 効果。(オンラインカラー)

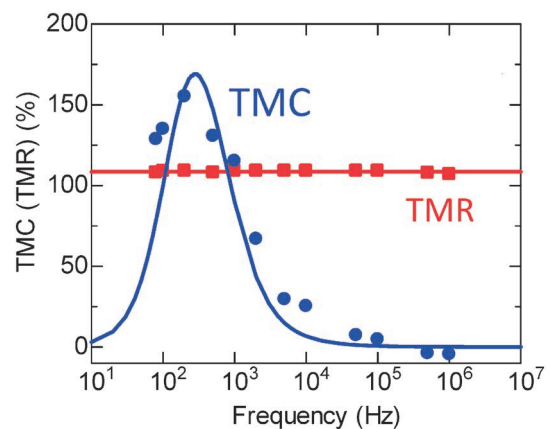


図 8 TMC 比と TMR 比の周波数特性。(オンラインカラー)



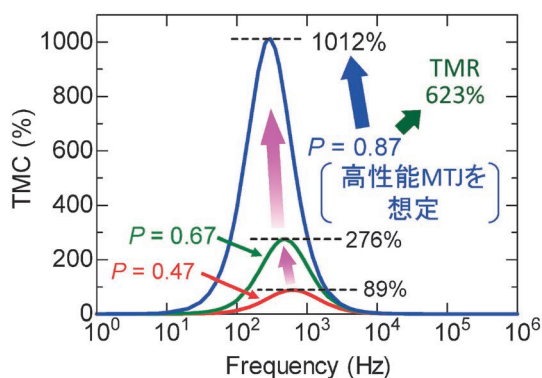


図9 巨大TMCの理論予測。(オンラインカラー)

=59.3%とした。図8より計算結果と実験結果が良い一致を示すことがわかる。これはTMC効果がDF模型により定量的に説明できたことを意味する。

このDF模型を用いて、更に巨大なTMC効果の発現可能性について検討した。図9にTMC比の周波数特性に関する計算結果を示す。計算には、上述と同様、式(2)-(4)を用いた。計算パラメータは、それぞれ $C_{\infty}=0.85$  nF,  $C_0=30$  nF,  $\beta=1.0$ ,  $\tau_p=0.5$  msとした。図9より、 $P$ が大きくなるに従い、TMCの最大値が大きくなることわかる。特に、 $P=87\%$ ではTMCは1012%に達することがわかる。 $P=87\%$ では、ジュリエ模型によるとTMRは623%と見積もることができることから、TMRが623%であるMTJを用いれば、原理的にはTMCは1000%を超えることがわかった。TMRが600%程度のMTJは、技術的には作製可能<sup>(31)</sup>であることから、このような高性能MTJを用いれば、TMCは1000%を超えるものと期待できる。

## 5. 電圧誘起TMC効果の観測

前節において、TMRよりもTMCの方が理論的には大きくなることを述べた。ここで、磁気センサや磁気ヘッドへのデバイス応用を考える。応用を見据えた場合、信号(Signal)に相当するTMRやTMCのみならず、雑音(Noise)も重要な物理量となる。一般に感度の指標であるS/N比(=Signal-to-Noise比)は $20 \log V_S/V_N$ で表される。ここで $V_S$ は信号電圧、 $V_N$ は雑音電圧である。MTJに定電流を流し、その両端の電位差を検出する方式では、抵抗検出の場合、 $V_S$ は $TMR \times V_{DC}$ で表され、キャパシタンス検出の場合、 $TMC \times V_{DC}$ と表される。 $V_{DC}$ はMTJに印加される直流電圧である。一方で、MTJにおける $V_N$ は主にショット雑音となるため、 $\sqrt{V_{DC}}$ に比例する。したがって、S/N比は抵抗検出の場合、 $TMR \times \sqrt{V_{DC}}$ に比例し、キャパシタンス検出の場合、 $TMC \times \sqrt{V_{DC}}$ に比例する。つまり、感度を向上させるためには、TMRやTMCを大きくすると同時に、 $V_{DC}$ も大きくする必要がある。実際に、磁気ヘッド、センサ、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)は数100 mVの直流電圧が印加され駆動している<sup>(42)</sup>。

一方、よく知られているように、 $V_{DC}$ を大きくするとTMRは低下する<sup>(29)(43)</sup>。これはジャンの理論によると磁化反平行状態のときにホットエレクトロンの影響でスピンのフリップすることに起因する<sup>(44)</sup>。つまり、 $V_{DC}$ に対して感度は極大値をもつことになる。それに対し、TMCでは、 $V_{DC}$ に対するロバスト性が報告されている。すなわち、TMRと比較すると、電圧に対するTMCの低下は緩やかとなる。これは、 $V_{half}$ (=ゼロバイアス付近のTMC比が1/2となる電圧)が大きくなることに相当する<sup>(6)(25)</sup>。例えば、 $Co_{70}Fe_{30}/MgO/Co_{40}Fe_{40}B_{20}$  MTJでは、TMRの $V_{half}$ は0.35 Vであるのに対し、TMCの $V_{half}$ は0.7 Vとなる<sup>(25)</sup>。また、 $Fe/AIO/Fe_3O_4$  MTJでは、電圧を印加すると、TMRは減少する一方、TMCは増加する<sup>(6)</sup>。つまり、TMCの $V_{half}$ は定義できないほど大きく、TMCは電圧に対してロバストであることを示している。

このロバスト性は応用工学の観点のみならず、基礎物理の観点からも興味深い。前節で述べたように、これまで他のグループによる従来のTMCの最大値は50%であった。しかし、ここではTMCのバイアス電圧依存性は調べられていなかった。TMCのバイアス電圧依存性が調べられ、かつ、ロバスト性を示すTMCの最大値はこれまで最大で17%であった<sup>(25)</sup>。それに対し、筆者らのグループは100%程度のTMCを示すMgOベースのMTJの開発に成功している。つまり、このMTJを用いれば、従来値を凌駕できると予想した。そこで、当該MTJにおけるTMCの電圧依存性を調べ、電圧誘起TMC効果の観測、並びに、最大TMCの達成を目指した<sup>(7)</sup>。

前節で示した同様の作製方法でMgOベースのMTJを作製した。初めに、ゼロバイアスでのTMCとTMRの周波数特性を調べた。その結果、TMRは周波数に依存せず一定で105%を示した。一方で、TMCは60 Hzで最大値となり、96%を示した。そこで、周波数を60 Hzに固定し、TMCの電圧依存性を調べた。図10にTMRとTMCの電圧依存性を示す。電圧が大きくなるに従い、TMRは減少する。 $V_{half}$ は184 mV程度である。一方で、TMCはゼロバイアス付近では下がるが、高バイアスでは上昇する。すなわち、電圧に対してロバスト性を示すことがわかる。これは電圧誘起TMC効果の観測に成功したことを意味する。また、TMCは最大で102%に達し、従来の最大値である17%を大きく超えた。

次に、この電圧誘起TMCのメカニズムを明らかにするため、理論的な検討を行った。 $V_{DC}$ を印加すると、絶縁層中のバリア高さが変化し、実効的な絶縁層膜厚 $d_{eff}$ が変化する。これによりキャパシタンスが変化すると考えられる。本計算では4次関数バリア近似(QBA)を用いた。QBAは交流電場下でのバリア形状を記述するための良い近似<sup>(8)</sup>とされている。QBAを用いると、磁化平行状態でのポテンシャルバリア $\phi_P$ は

$$\phi_P(x) = 16\phi_0px^4 - 8\phi_0px^2 + \phi_0p + eV_{DC}(1-2x)/2 \quad (5)$$

と表すことができる。 $x$ はバリア中心からの距離、 $\phi_0p$ は電圧が印加されていないときの $x=0$ のときのバリア高さ、 $e$

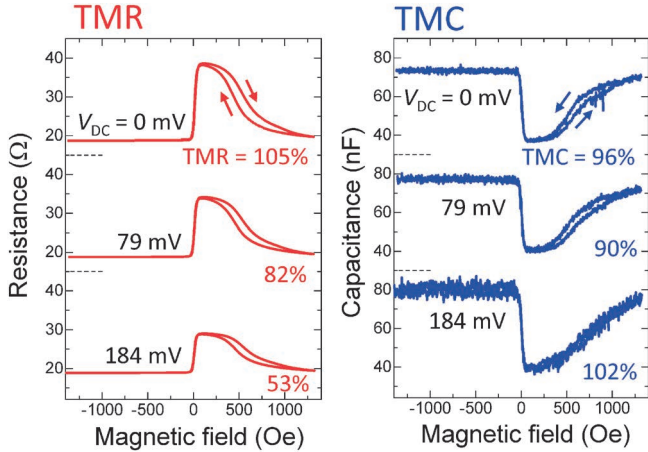


図10 TMR と TMC の電圧依存性. (オンラインカラー)

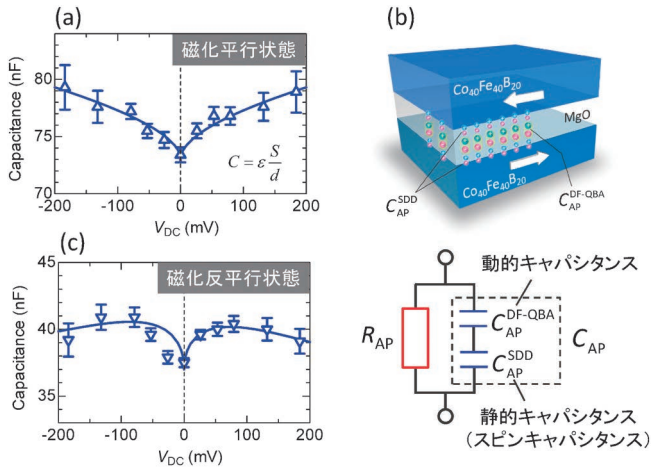


図11 (a) 磁化平行状態のキャパシタンス, (b) 磁化反平行状態のスピキャパシタンスと動的キャパシタンス, (c) 磁化反平行状態のキャパシタンス. (オンラインカラー)

は電気素量である. 式(5)からわかるように,  $V_{DC}$ を印加すると, 実効的な絶縁層膜厚  $d_{eff}$ は薄くなり, これによりキャパシタンスが大きくなる.  $\phi_P(x) = eV_{DC}$ の解はカルダノ法により求めることができる. したがって, 実効的な絶縁層膜厚  $d_{eff}$ を計算することができる. これにより磁化平行状態のときのキャパシタンス  $C_P$ は

$$C_P(f, V_{DC}) = \frac{d}{d_{eff}(V_{DC}, \phi_{0,P})} \left[ C_{\infty,P} + \frac{C_{0,P} - C_{\infty,P}}{2} \left( 1 - \frac{\sin h[\beta_P \ln(2\pi f \tau_P)]}{\cos h[\beta_P \ln(2\pi f \tau_P)] + \cos(\beta_P \pi/2)} \right) \right] \quad (6)$$

と計算することができる. 式(6)において,  $d$ は電圧が印加されていないときの絶縁層膜厚,  $C_{\infty,P}$ と  $C_{0,P}$ は, それぞれ磁化平行状態での高周波キャパシタンスと静的キャパシタンス,  $\tau_P$ と  $\beta_P$ は, それぞれ磁化平行状態での緩和時間とその分散を表すパラメータである.  $C_{\infty,P} = 1.45$  nF,  $C_{0,P} = 630$  nF,  $\beta_P = 0.998$ ,  $\tau_P = 7.5$  ms,  $f = 60$  Hz,  $\phi_{0,P} = 2.15$  eV とすると, 図11(a)に示すように, 実験結果と計算結果が良い一致を示す

ことがわかる.

磁化反平行状態のときは, 互いの磁性層における同スピン同士の化学ポテンシャルに差が生じることから, スピン蓄積が生じる. このスピン蓄積によるキャパシタンスはスピキャパシタンスと呼ばれる. スピキャパシタンスはスピン依存ドリフト拡散模型により記述できる. 詳細は文献(7)(10)(22)を参照して頂きたい. ここでは結果のみを記すと, スピキャパシタンスは

$$C_{AP}^{SDD}(V_{DC}) = eS \frac{n_{0,AP} \lambda}{\kappa V_{DC}} \quad (7)$$

で表すことができる. ここで,  $S$ は接合面積,  $n_{0,AP}$ は磁化反平行状態における磁性層/絶縁層界面のキャリア電荷密度,  $\lambda$ はキャリアの特性長,  $\kappa$ は全キャパシタンス中のスピキャパシタンスが寄与する割合である. スピキャパシタンスは, 図11(b)に示すように, DF模型で記述できる動的キャパシタンスに対して直列で繋がることから, 全キャパシタンスは

$$C_{AP}(f, V_{DC}) = \left( \frac{1}{C_{AP}^{DF-QBA}(f, V_{DC})} + \frac{1}{C_{AP}^{SDD}(V_{DC})} \right)^{-1} \quad (8)$$

となる. ここで, 磁化反平行状態での動的キャパシタンスは, 式(6)と同様にして,

$$C_{AP}^{DF-QBA}(f, V_{DC}) = \frac{d}{d_{eff}((1-\kappa)V_{DC}, \phi_{0,AP})} \left[ C_{\infty,AP} + \frac{C_{0,AP} - C_{\infty,AP}}{2} \left( 1 - \frac{\sin h[\beta_{AP} \ln(2\pi f \tau_{AP})]}{\cos h[\beta_{AP} \ln(2\pi f \tau_{AP})] + \cos(\beta_{AP} \pi/2)} \right) \right] \quad (9)$$

で表すことができる. 式(7)-(9)において,  $C_{\infty,AP} = 1.5$  nF,  $C_{0,AP} = 590$  nF,  $\beta_{AP} = 0.977$ ,  $\tau_P = 7.5$  ms,  $P = 0.46$ ,  $f = 60$  Hz,  $\kappa = 0.1$ ,  $S = 1800 \mu\text{m}^2$ ,  $\lambda = 0.1$  nm, 正(負)の電圧  $V_{DC}$ に対して,  $\phi_{0,AP} = 0.144$  (0.153) eV,  $n_{0,AP} = 0.94$  (0.92)  $\times 10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$  とすると, 図11(c)に示すように, 実験結果と計算結果が良い一致を示すことがわかる. このとき200 mVの高い電圧では  $C_{AP}$ は下がる. この減少がスピキャパシタンスに由来する. これにより, 図12に示すように, 高バイアスではTMCが上昇する. さらに, この電圧誘起TMCを利用すると, 図13(a)に示すように, 最大で1100%のTMCが得られることも理論計算により明らかになった. また, その巨大なTMCは, 緩和時間が短くなると, 高周波側( $\sim$ MHz)にシフトすることもわかった(図13(b)).

以上のように, MTJでは, 100%を超える磁気キャパシタンス比が得られ, 室温で動作し, かつ, 磁場に対する感度も高い. また, TMRと比較すると, 電圧に対しTMCはロバスト性を示す他, 理論計算によるとTMRよりもTMCの方が大きくなり, TMCは1000%を超える. また, 最近の報告によるとTMCは温度に対してもロバスト性を示す<sup>(26)</sup>. このようにTMRとの差異が徐々に現れ始めており, ここからブレイクスルーが生み出される可能性は高い. 今後更なる発展が期待できる.

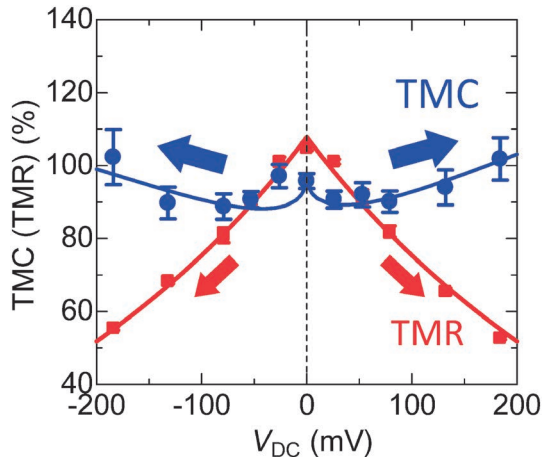


図12 TMC比とTMR比の電圧依存性。(オンラインカラー)

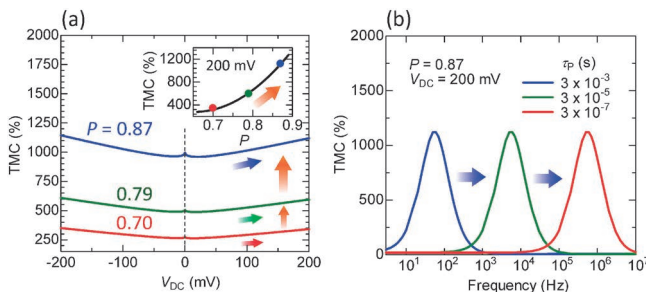


図13 電圧誘起TMCの計算結果。(a)電圧依存性, (b)周波数特性。(オンラインカラー)

## 6. おわりに

MC効果は、MTJやマルチフェロイック材料のみならず、ここ数年で、磁気ナノグラニューラー、強磁性SET、分子スピバルブ素子、磁気スーパーキャパシタ、有機ヘテロ接合などの様々な系で相次いで見出されている他、強磁性ナノシートとペロプスカイトナノシートの多層膜から構成される人工超格子<sup>(45)</sup>や通常の絶縁体とトポジカル絶縁体の積層膜から構成されるトポジカル超格子<sup>(46)</sup>においても発見されており、材料の観点から見ても大きな広がりを見せている。また、学術的な観点からも、これらの現象は空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた系で見出されていることから普遍的な物理を議論する上でも興味深い<sup>(22)</sup>。さらに、研究分野としても、物理分野のみならず無機・有機化学分野を専門とする方々の参入も増えており、学術的な垣根を超えた新たな融合研究領域が立ち上がろうとしている。

工学的な観点からも、これまでの磁気センサでは、磁気ヘッド等で代表される「抵抗( $R$ )検出」や、アモルファスワイヤ<sup>(47)</sup><sup>(48)</sup>やフラックスゲートセンサ<sup>(49)</sup><sup>(50)</sup>等で代表される「インダクタンス( $L$ )検出」が利用され、幅広くその実用化が成功されてきた。その一方で、「キャパシタンス( $C$ )検出」に関する研究はまだ芽が出てきて間もない基礎的段階、かつ

未踏の領域にある。そのような状況の中、本稿で述べたように、キャパシタンス検出では高感度化が期待できることから、将来産業応用化に至る可能性は極めて高い。今後、当該研究が更に広がることを期待するとともに、筆者自身も当該分野の更なる発展に貢献していきたいと考えている。

本研究を推進するにあたり、慶應義塾大学の椎木一夫名誉教授、松本佳宣教授、伊藤公平教授、ブラウン大学のGang Xiao教授、北海道大学の西井準治教授、長浜太郎准教授、三澤貴浩博士、武井将志氏、東北大学の北上修教授、茨城大学の小峰啓史准教授には多大なるご協力、並びに、ご助言を頂きました。また、本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B)、挑戦的研究(萌芽)、「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」、「物質・デバイス領域共同研究拠点」、「スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク」拠点整備事業共同研究プロジェクト、「慶大スピントロニクス研究開発センター」共同研究プロジェクト、及びブラウン大学National Science Foundationの支援を受けて実施されました。ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- (1) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature*, **426**(2003), 55–58.
- (2) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh: *Science*, **299**(2003), 1719–1722.
- (3) Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura and T. Kimura: *Nat. Mater.*, **9**(2010), 797–802.
- (4) M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara and N. Furukawa: *Nat. Commun.*, **6**(2015), 5878.
- (5) H. Kaiju, M. Takei, T. Misawa, T. Nagahama, J. Nishii and G. Xiao: *Appl. Phys. Lett.*, **107**(2015), 132405.
- (6) H. Kaiju, T. Nagahama, S. Sasaki, T. Shimada, O. Kitakami, T. Misawa, M. Fujioka, J. Nishii and G. Xiao: *Sci. Rep.*, **7**(2017), 2682.
- (7) H. Kaiju, T. Misawa, T. Nagahama, T. Komine, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii and G. Xiao: *Sci. Rep.*, **8**(2018), 14709.
- (8) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi and S. Maekawa: *Nat. Commun.*, **5**(2014), 4417.
- (9) K. Ikeda, N. Kobayashi, K.-I. Arai and S. Yabukami: *J. Magn. Magn. Mater.*, **446**(2018), 80–86.
- (10) T.-H. Lee and C.-D. Chen: *Sci. Rep.*, **5**(2015), 13704.
- (11) J. Y. Hong, S. H. Chen, W. C. Chiang and M.-T. Lin: *SPIN*, **4**(2014), 1440015.
- (12) J. Zhu, M. Chen, H. Wei, N. Yerra, N. Haldolaarachchige, Z. Luo, D. P. Young, T. C. Ho, S. Wei and Z. Guo: *Nano Energy*, **6**(2014), 180–191.
- (13) S. Pal, S. Majumder, S. Dutta, S. Banerjee, B. Satpati and S. De: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**(2018), 375501.
- (14) L. He, M. Li, A. Urbas and B. Hu: *Adv. Mater.*, **26**(2014), 3956–3961.
- (15) L. Luan, K. Wang, L. Xu and B. Hu: *Org. Electron.*, **49**(2017), 300–304.
- (16) L. Luan, K. Wang and B. Hu: *J. Mater. Chem. C*, **6**(2018), 4671–4676.
- (17) K. Kanemoto and T. Nakajima: *Polyhedron*, **136**(2017), 61–63.
- (18) I. E. Dzyaloshinskii: *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, **33**(1959), 881–882



# 有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成

高見 誠 一\*

## 1. はじめに

ナノ粒子とは直径が1~100 nmの固体であり、量子サイズ効果に代表されるように様々な物性がサイズに応じて変化することが知られている<sup>(1)(2)</sup>。「超微粒子」とも表現され、バルクや原子と異なる機能を持つことが期待されたため、金属ナノ粒子を中心として精力的な研究が行われた。さらに、ナノテクノロジーに対する関心の高まりの中、合成手法に加え精製や観察技術の発展も相まって液相還元法やゾルゲル法・噴霧熱分解法など液相中で多彩な金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子を合成するプロセスが発達してきた<sup>(3)(4)</sup>。筆者らは加熱された水と金属イオンとの反応である水熱合成反応に注目し、液相プロセスでは比較的高温な数百℃という条件で金属酸化物ナノ粒子の合成を行うとともに、様々なアプリケーションを想定してナノ粒子の表面に有機分子を結合させるプロセスの開発を行ってきた。さらに、ナノ粒子の生成過程を精密に制御できる流通式水熱合成装置を活用した材料合成にも取り組んでいる。本稿では有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子の水熱合成について、筆者らの最近の成果を中心に紹介したい。

## 2. 金属酸化物ナノ粒子の水熱合成

### (1) 水熱合成プロセス

水熱合成とは、上述のように金属イオンを含む水溶液を加熱することで金属酸化物を生成する反応である<sup>(5)</sup>。遷移金属の酢酸塩・硝酸塩水溶液を加熱すると、図1に示すように水中で解離した金属イオンが水と反応して水酸化物を生成し、

さらに高温において脱水反応が生じて酸化物となる。水酸化物から反応を開始して酸化物を合成することも可能である。100℃以上の条件で行うことが多いが、溶媒である水が気化して失われる事を防ぐためオートクレーブなど密閉した容器を用い、温度により決まる水の平衡蒸気圧下で反応を進行させる。化学的に不活性なテフロンなどの樹脂を容器の一部に用いる場合、合成温度は二百数十℃程度に限られてしまうが、筆者らはインコネル合金製の反応容器を用いることで、最高500℃での水熱合成を行なっている。反応後は、生成した金属酸化物ナノ粒子が副生成物である酢酸水溶液や硝酸水溶液中に分散した形で得られる。典型的にはナノ粒子の大きさは数~数十 nm であり、単結晶として得られる。アルカリ金属やアルカリ土類金属の場合、水中で脱水反応が生じにくい酸化物の合成は困難であるが、他の多くの金属について酸化物を得ることができる。水熱合成法は、硝酸塩など安価な無機塩を原料として利用できること、水を反応溶媒とするため安全かつ廃液処理が容易であること、比較的高温での合成のため高い結晶性を実現できることなどのメリットを有している。これまでに筆者らは表1に示す様々な金属酸化物のナノ粒子を合成しており、遷移金属酸化物に加え希土類酸化物や複酸化物などが得られている<sup>(6)(7)</sup>。また、原料水溶液に還元剤を加え反応場で還元することで、イオン化傾向が比較的小さな金属のナノ粒子を合成することも可能である<sup>(8)</sup>。多くの場合で反応率は100%に近く、得られる金属酸化物ナノ粒子の量は原料水溶液の金属イオン濃度と反応器に封入す

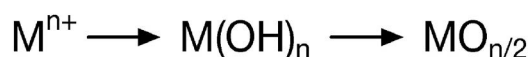


図1 水熱合成反応。

\* 名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻；教授（〒464-8603 名古屋市中種区不老町）  
Hydrothermal Synthesis of Organic Modified Metal Oxide Nanoparticles; Seiichi Takami (Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)  
Keywords: *nanocrystal, metal oxide, hydrothermal synthesis, surface modification, flow-type reactor*  
2019年12月9日受理[doi:10.2320/materia.59.199]

表1 合成したナノ粒子.

TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>
ZnO	HfO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NiO	CeO <sub>2</sub>	ITO, IZTO
CuO	VO <sub>2</sub>	GdVO <sub>4</sub>
Cu <sub>2</sub> O	RuO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> : Nb-Co
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	AlOOH
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ga(OH) <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	Pt
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	

る水溶液体積で決まる。筆者が用いている内容積 5 mL の回分式反応器の場合、典型的には 1 つの反応器で数十 mg 程度のナノ粒子が合成される。

## (2) 機能、アプリケーションとハンドリングの重要性

このように合成された金属酸化物ナノ粒子に対して、様々なアプリケーションが期待されている。そもそも金属酸化物は、磁性や誘電性・蛍光特性・触媒作用など多彩な性質を持つことが知られている。そこで金属酸化物のナノ粒子を合成し、半導体デバイスなどにおける機能材料として用いる試みや生体分子と複合化して診断・治療に用いる研究が進められている<sup>(9)</sup>。筆者は、これらに加えてナノコンポジット材料も金属酸化物ナノ粒子をうまく活用できる分野だと考えている。ナノコンポジット材料(図2(a))とはプラスチックなどのマトリックス中にナノメートルサイズのフィラーを分散させたものであり、これまでに粘土鉱物の複合化による機械的特性の向上やガスバリア性の改善が実現されている<sup>(10)</sup>。金属酸化物ナノ粒子をフィラーとして用いれば様々な機能をマトリックスに付与することができ、「可塑性のある高誘電体」など新奇な材料の実現が期待できよう。また、ナノ粒子を液体中に高濃度分散したナノフルイド(図2(b))も、機能の宝庫である金属酸化物のナノ粒子を活用する方法である<sup>(11)</sup>。磁性ナノ粒子を高濃度で分散させた磁性流体はその1例だが、その他にもセラミックス材料の3Dインクジェット印刷や伝熱媒体への応用が期待できる。

このようにプラスチックや溶媒中への金属酸化物ナノ粒子の分散には多彩な応用、用途が期待できるが、実際には分散は困難であり限られた応用しか実現されていなかった。その1つの理由はナノ粒子の凝集である。ナノ粒子は体積あたりの表面積が大きいため、その挙動は表面化学特性に大きく左右され、分散媒との親和性が低いとナノ粒子同士が凝集してしまう。上述したナノ粒子の用途において凝集が好ましくないものも多く、分散媒中におけるナノ粒子の分散を何らかの方法で制御する必要がある。従来、溶媒中に粒子を分散させるため各種の分散剤が用いられてきた。溶媒中に溶解した分

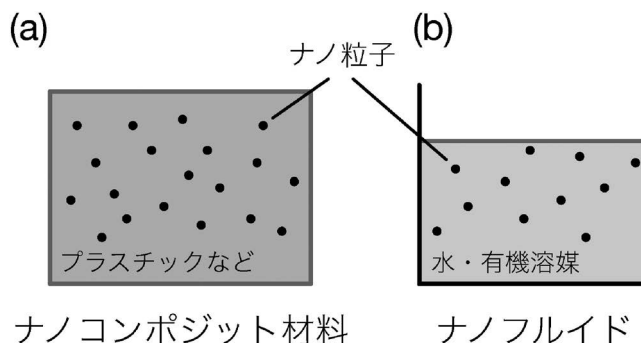


図2 (a) ナノコンポジット材料, (b) ナノフルイド.

散剤は、その一部が粒子表面に吸着することで粒子の表面化学特性を変化させ、溶媒との親和性を向上させる。ナノ粒子に対しても分散剤が有効なケースは多いが、同じ分散濃度でもサイズが小さいと表面積が大きくなり必要となる分散剤の量も大きくなる。場合によっては 10 wt% 程度に達することもあり<sup>(11)</sup>、分散剤がナノフルイドやコンポジット材料の物性に影響を与える可能性が出てくる。また、ナノ粒子合成後、コンポジット材料を形成する過程で凝集が進み、分散剤を用いても良分散が実現できない問題点も存在した。そこで筆者らは、金属酸化物のナノ粒子の合成過程において有機分子を表面に結合させ、分散性の向上などハンドリングを良くする手法の開発に取り組んだ。

## (3) 表面修飾と形状・結晶面制御

通常、水熱合成された酸化物ナノ粒子の表面は水酸基で終端されている。水が分散媒の場合、pHの制御などで分散性の向上を図れるが、ナノコンポジット材料や非水系分散媒中では難しい。そこで、分散媒と親和性の高い有機分子をナノ粒子表面に化学結合させることで、ナノ粒子の表面化学特性を制御して分散性を向上させるアプローチを考えた。様々な検討の結果、粒子表面と結合しうる有機分子の共存下で水熱合成を行うことで、ナノ粒子表面に有機分子を修飾できることを見出した(図3)<sup>(12)</sup>。例えば硝酸セリウム水溶液や水酸化セリウム分散液を400°Cで加熱すると酸化セリウムナノ粒子が得られるが、デカン酸(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOH)などのカルボン酸を加えて同様の合成を行うと、ナノ粒子表面に存在するCe原子にデカン酸がC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COO<sup>-</sup>の形で配位するデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子が生成した<sup>(13)(14)</sup>。有機分子の存在様態は赤外分光分析や走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察<sup>(15)</sup>より明らかとなり、ナノ粒子表面におけるデカン酸分子の密度は熱重量分析より4~5分子/nm<sup>2</sup>であると見積もられた。結晶構造から計算したCe原子の表面密度は7.1個/nm<sup>2</sup>であり、かなり高密度の表面修飾が実現されている。このように合成したデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子は、いくつかの有機溶媒中に高濃度で分散する(図4)。例えばシクロヘキサン中には23 vol%程度まで分散しており<sup>(16)</sup>、他にもトランスデカリン中でも高濃度分散が可能であった。

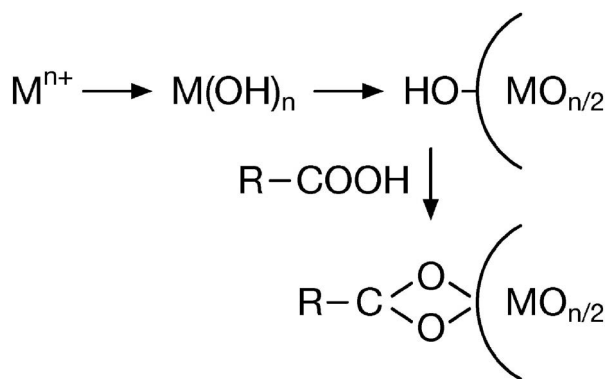


図3 表面修飾酸化ナノ粒子の合成機構例.

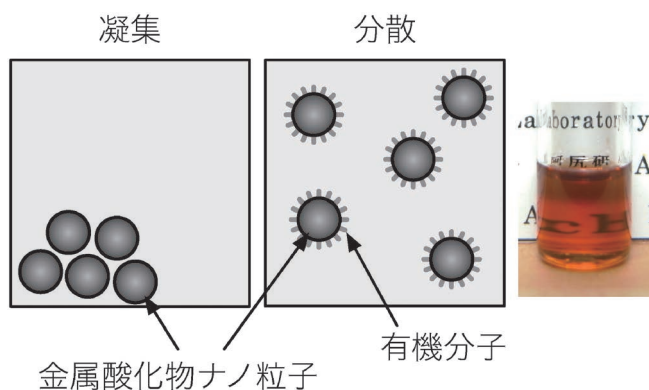


図4 表面修飾ナノ粒子の溶媒中分散。(オンラインカラー)

粒子表面と結合しうる有機分子の存在下で水熱合成を行い、生成するナノ粒子に有機分子を結合させるアプローチは他の金属酸化物でも有効であり、ZnO<sup>(17)</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>(12)(18)</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>(19)</sup>、HfO<sub>2</sub><sup>(20)(21)</sup>、CoAlO<sub>3</sub><sup>(22)</sup>、ITO<sup>(23)</sup>、YAG<sup>(24)</sup>、GdVO<sub>4</sub><sup>(25)</sup>など様々な系で有機表面修飾金属酸化物ナノ粒子を実現している。さらに、有機分子の結合が合成されたナノ粒子に影響を及ぼすことも明らかとなってきた。先の例で取り上げた酸化セリウムナノ粒子の場合、結晶構造はCaF<sub>2</sub>構造をとるため{111}面が安定面であり(図5(a))、通常は正8面体のナノ粒子が生成される(図6(a))。一方、デカン酸の存在下で合成される表面修飾ナノ粒子は立方体の形状を有していた(図6(b))。立方体ナノ粒子を終端する{100}面はCe面とO面が交互に存在する極性面であり、熱力学的には不安定である(図5(b))。それにも関わらず{100}面が表出したナノ粒子が生成したのは、デカン酸の配位によりこの面が安定化されたため、もしくはデカン酸に修飾されることで成長速度が遅くなり{100}面が表出したためであると考えている。この{100}面は熱力学的には不安定であるため、触媒作用など化学的に活性であることを期待して様々な評価を行った。加熱処理により有機分子を除去後、触媒能に関する1つの指標である酸素吸蔵能を評価した所、不定形粒子と比べて大きい酸素吸蔵能を持つことがわかった(図7)<sup>(26)</sup>。酸素吸蔵能とは、文字通りO<sub>2</sub>を吸蔵・放出する能力であり、

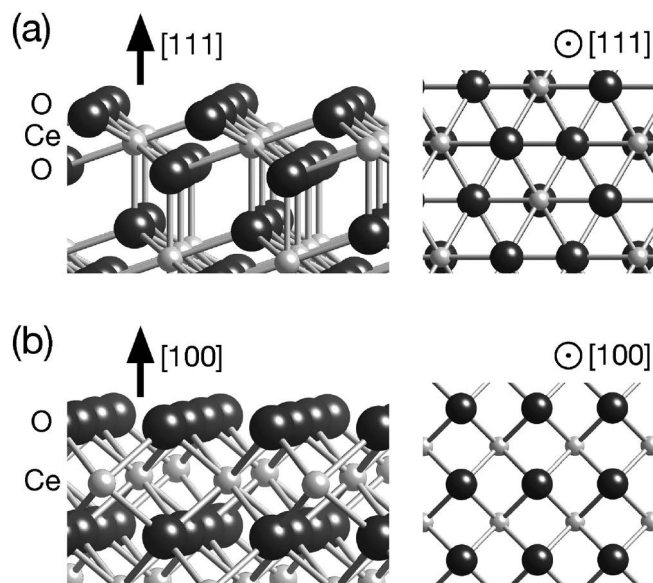


図5 CeO<sub>2</sub>(a){111}面、(b){100}面の表面構造.

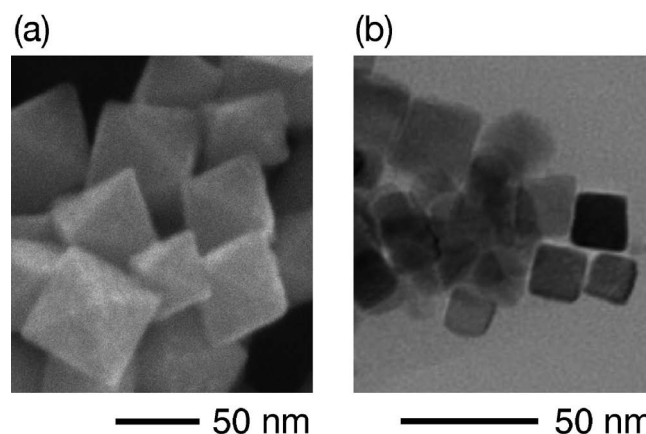


図6 カルボン酸(a)非存在下、(b)存在下で合成したCeO<sub>2</sub>ナノ粒子.

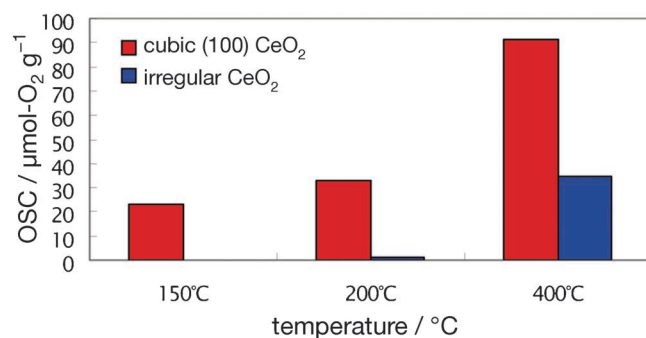
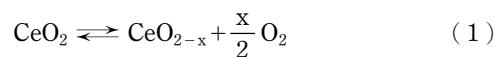


図7 立方体、不定形CeO<sub>2</sub>の酸素吸蔵能<sup>(26)</sup>。(オンラインカラー)

CeO<sub>2</sub>の場合はCeがCe<sup>3+</sup>とCe<sup>4+</sup>の価数を行き来しやすいことに起因し、以下の化学反応式を伴い実現される。



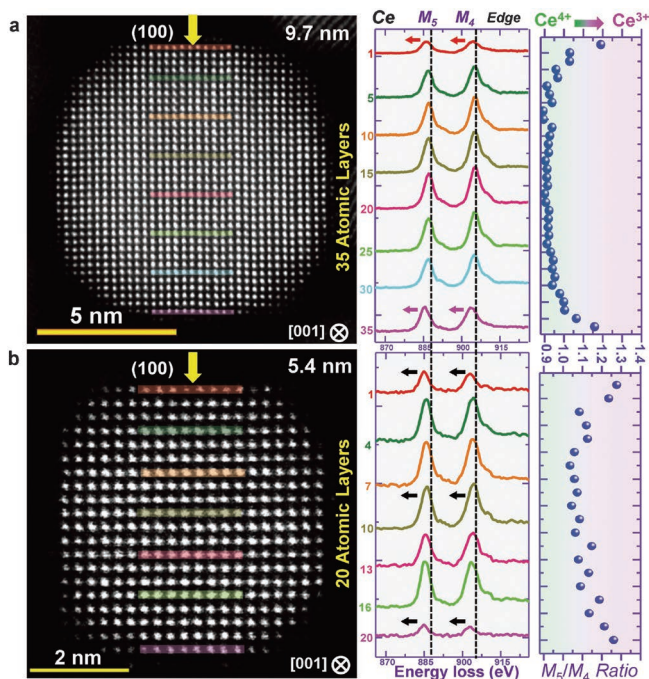


図8 (a) 9.7 nm, (b) 5.4 nm の CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の走査型透過電子顕微鏡像および EELS スペクトルより評価した Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 比<sup>(27)</sup>.

図7に示すように{100}面を呈示した立方体 CeO<sub>2</sub> は大きな酸素吸蔵能を持つことが明らかとなったが、O<sub>2</sub> の放出は CeO<sub>2</sub> 内における酸素欠陥の形成および Ce<sup>3+</sup> 種の生成を伴う。そこでナノ粒子内部における Ce<sup>3+</sup> の分布を評価するため STEM を用い電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析を行った。ナノ粒子内部の各位置における EELS スペクトルより Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 比を評価した所、7.3 nm 以上の立方体粒子では表面近傍に Ce<sup>3+</sup> が偏在する一方、6.1 nm 以下の立方体粒子ではナノ粒子内部にも表面同様に Ce<sup>3+</sup> が存在していることが明らかとなった(図8)<sup>(27)</sup>。この結果は、ナノ粒子の表面近傍に Ce<sup>3+</sup> と酸素欠陥が形成しやすいこと、ナノ粒子のサイズが小さくなるとそれらが結晶全体で形成されることを示している。酸素吸蔵反応は Ce<sup>3+</sup> と Ce<sup>4+</sup> の行き来であり、顕微鏡測定下の Ce<sup>3+</sup> の分布と酸素吸蔵能の大きさ、速さとの関係、さらには{111}など他の面方位での状況は不明であるが、さらに詳細な検討を行っていきたい。

### 3. 合成プロセスの制御

以上に紹介した金属酸化物ナノ粒子の合成と表面修飾は、オートクレーブに代表される回分式反応器で行なったものである。筆者らはこれに加えて、流通式合成装置を用いたナノ粒子の合成も行っている。化学工業で用いる装置には槽型反応器と管型反応器という代表的な形状が存在するが、回分式反応器は槽型反応器に、流通式合成装置は管型反応器に類する装置である。流通式合成装置の概要を図9に示す。この装置では高圧ポンプで送液された水をヒータにより数百℃程度

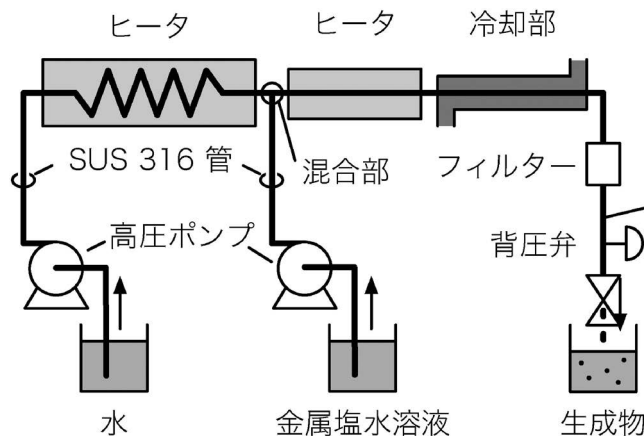


図9 流通式水熱合成装置。

まで加熱し、別の高圧ポンプを用いて送液された原料水溶液と管内で混合することで原料水溶液を加熱する。混合された原料水溶液は均熱帯を通過後に冷却され、系全体の圧力を調整する背圧弁より排出される。筆者が用いる流通式合成装置では外径 1/8 inch の SUS316 管を反応管としている。この装置では混合部から冷却部までの滞在時間が反応温度に相当し、数秒～数十秒という水熱合成としては極めて短い時間で合成を可能にしている。この流通式合成装置を用いる1つの理由は、大量合成である。同様の機構を持ちポンプ・ヒータをスケールアップした装置には、10 ton/year の合成量を実現したものもある。さらに筆者らは、流通式合成装置のメリットが合成量のみならず、制御性良くナノ粒子を合成できることにありとありと考え、様々な新規材料合成に取り組んできた。以下に例を紹介する。

#### (1) 混合状態の理解による合成条件の設定

上述のように、流通式水熱合成装置では原料水溶液を加熱された水と混合することで反応を進行させるが、生成する粒子のサイズやその分布が混合部の形状や重力の向き、混合の仕方でも異なることが知られていた<sup>(28)</sup>。混合前の流体は室温および数百℃の水であり、例えば400℃、25 MPa の水の密度はおよそ0.2 g/cm<sup>3</sup>程度と、室温の水と大きく異なる。これらが管内で混合するため、重力の方向や混合部の形状が混合状態、そして水熱合成反応に影響を与えることは容易に予想されるが、どのように混合されるかは不明であった。透明な流路を用いた観察や計算機シミュレーションも可能だが、前者は400℃、300気圧などという条件に耐える材料がないという問題が、後者は水の臨界点では比熱が尖点を持ち微分を定義することができず、臨界点近傍でも比熱の温度依存性が十分尖っていることから、計算はできてはいても実験で妥当性を示さなくてはならないという問題があった。そこで筆者らは、中性子ラジオグラフィを用いた流通式水熱合成装置における混合状態の観察に取り組んだ<sup>(29)</sup>。

中性子ラジオグラフィとは、内部を可視化したい物体に中性子線を照射し、透過率の2次元分布を得るものであ



る。中性子線は Gd, B, H など良く減衰される一方, Fe, Cr, Ni は透過しやすい。具体的には, 熱中性子線に対し 1 mm の常温常圧の水と 3 mm の SUS316 が同程度の減衰能を持つ。従って, 筆者らが用いている SUS316 製の T 字型混合部の内部流路における水分子の密度分布を明らかにできると考える。同じ圧力下において室温の水と 400°C の水の密度が大きく異なることは既に述べた通りであり, この密度差を観察するために筆者らは流通式水熱合成装置を京都大学原子炉実験所(現 複合原子力科学研究所)に持ち込み, 中性子ラジオグラフィー測定を行った(図10)。観察では原料水溶液に代わり純水を流し, 温度が異なる水の混合過程を可視化した。その例を図11に示す。このように内径 2.3 mm の T 字型流路において密度の高い室温水と密度の低い高温水が混合している様子を観察することに成功した。管内の流速を考慮すると, 0.1 s という極めて短い時間内に混合・加熱が完了していることがわかる。これより, 流通式合成装置が合成時間の精密な制御, 反応速度定数の評価などに適した装置であることを確認できる。さらに筆者らは, 超臨界水と室温水を流しつつ混合部を回転できる装置を製作し, 中性子線 CT 観察を行なった<sup>(30)</sup>。その結果, 上から高温水を流した時と横

から高温水を流した時で混合状態が大きく異なる様子も明らかとなった。同様の混合様式で酸化セリウムナノ粒子を合成すると, 横から高温水を流した時の方が, 上から流した時と比べ粒径分布が広いことがわかった(図12)。そこで, 観察した水密度分布を再現するように流体シミュレーションを行い混合部近傍の流れに注目すると, 横から供給された高温水の密度が低いため, 混合部から上方に流れて渦を形成することが明らかとなった<sup>(31),(32)</sup>。この渦の形成により原料の滞在時間分布が生じて広い粒径分布に至ったと考えている。このように混合部における水の温度分布を可視化することで, 混合状態の評価および均一なナノ粒子を合成するための指針を確認できた。

## (2) 異種元素の高濃度ドーピング

中性子ラジオグラフィーより, 流通式水熱合成装置では原料水溶液の昇温がおおよそ 0.1 s 程度で完了することが明らかとなった。一方, オートクレーブなどを用いて外部から熱伝導により加熱する場合, 昇温には 4~5 分程度を要する。この昇温速度の大きな違いにより, オートクレーブでは合成できない物質でも流通式水熱合成装置を用いて合成できる可能性があり, 一例として, 酸化物への異種元素ドーピングを挙げたい。

CeO<sub>2</sub> が高い酸素吸蔵能を持つことは既に述べたが, 遷移金属など異種元素のドーピングで酸素吸蔵能が増加することが報告されている。そこで Cr をドーピングした CeO<sub>2</sub> の合成を試みた<sup>(33)</sup>。モル比が 9 : 1 の Ce(OH)<sub>4</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> を原料とし, 立方体の CeO<sub>2</sub> を合成するためデカン酸を共存させた条件下で回分式装置を用いて 400°C で合成すると, Cr を 4 mol% 程度含む CeO<sub>2</sub> ナノ粒子が合成された。しかし, モル比が 7 : 3 の原料を用いても CeO<sub>2</sub> 中の Cr 濃度は 6 mol% と, ほぼ同じであった。その原因を探るため 400°C への昇温途中でオートクレーブを冷却して反応溶液中の Ce, Cr 濃度を評価すると, まず Cr 濃度が減り始め, 続いてこれより高い温度で Ce 濃度が減少することが明らかとなった。つまり Cr イオンの反応温度が低く先に固体を形成するため, CeO<sub>2</sub> へのドーピングが進まないことが明らかとなった。反応時間

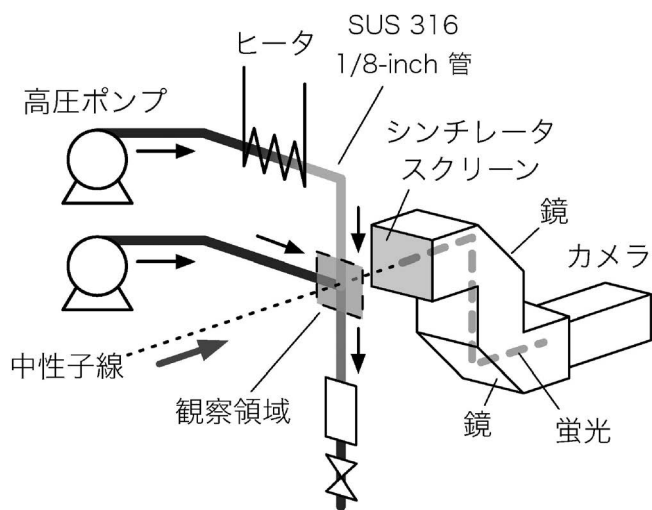


図10 中性子ラジオグラフィー測定の模式図。

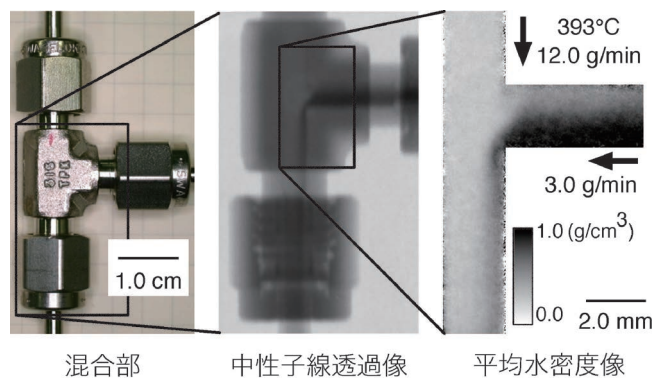


図11 混合部の中性子ラジオグラフィー測定の結果。(オンラインカラー)

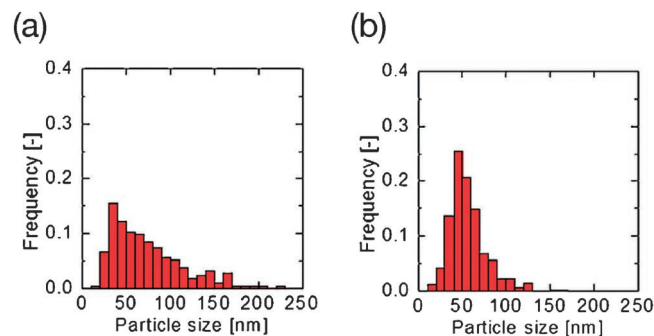


図12 (a)横から, (b)上から超臨界水を供給して合成した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子のサイズ分布<sup>(32)</sup>。(オンラインカラー)

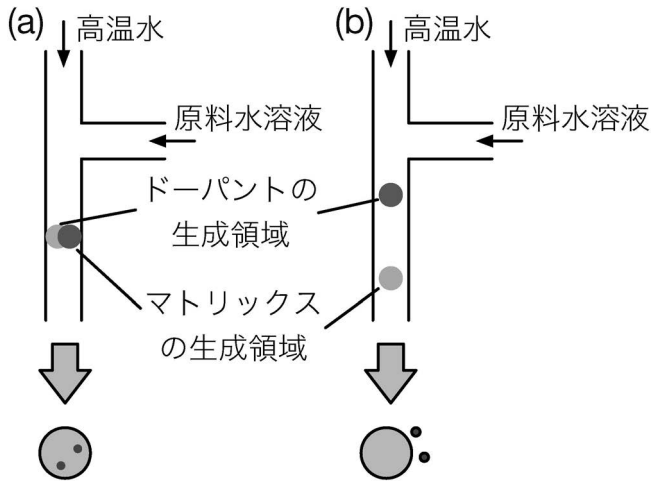


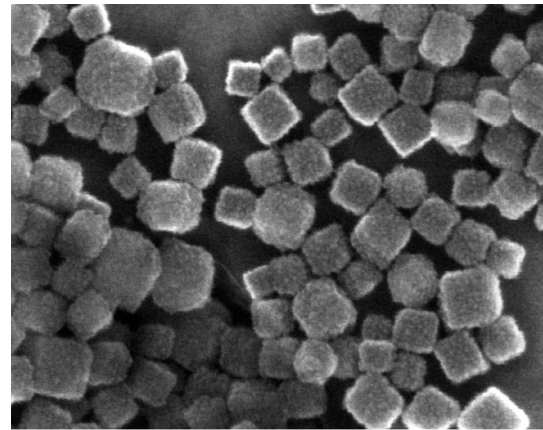
図13 マトリックスとドーパントの生成する領域が(a) 同じ、(b)異なる場合の生成物予想。

を十分に長くすれば、溶解・再析出を経て平衡組成に近づくことも期待できるが、上述した特徴をもつ流通式水熱合成装置を用い、プロセスによる解決を試みた。流通式水熱合成装置を用いた典型的な合成条件では、0.1 s 以下という極めて短い時間で原料水溶液が反応温度まで昇温されるため、Ce, Cr イオンから固体が生成される反応時間、つまり反応管内での固体生成位置がかなり近くなる(図13(a))。これに対し、仮に原料水溶液が徐々に加熱され、さらに Ce, Cr イオンの反応温度が大きく異なる場合、これらのイオンから固体が生成される位置は異なり、生成物として2種の酸化物の混合物が予想される(図13(b))。この考察より、急速加熱などにより固体が生成させるタイミングを合わせることが Cr イオンの高ドーピングに対する1つの解であると考えられる。実際にモル比が9:1のCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を原料として急速加熱が実現できる条件で実験を行うと、Crが9 mol%程度ドーピングされたCeO<sub>2</sub>が生成した。さらに、モル比が7:3の原料を用いたところ、23 mol%までCrが添加されたCeO<sub>2</sub>ナノ粒子を合成することに成功した。このように合成されたCrドープCeO<sub>2</sub>ナノ粒子は高い酸素吸蔵能を示すことも明らかとなった<sup>(33)</sup>。

### (3) 複合化ナノ構造の合成

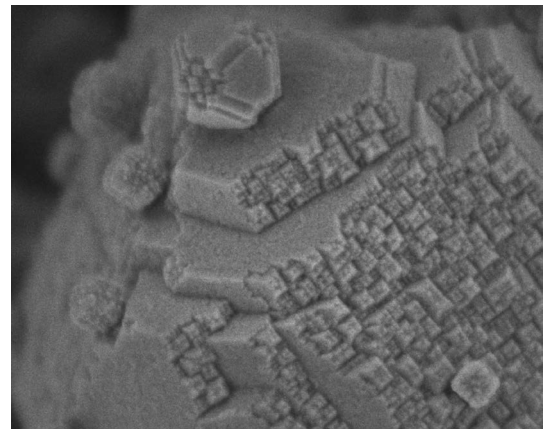
このように合成場を精密に制御できる手段として流通式水熱合成装置を活用することで、従来は得られなかった物質の合成やメカニズムの解明が可能となった。本項では別の例を紹介したい。

先に示したように、酸化物ナノ粒子の表面と結合しうる官能基を持つ有機分子の存在下で水熱合成を行うと、有機分子が表面に結合した金属酸化物ナノ粒子が合成された。では、両端に官能基を持つ有機分子を用いると、どのような生成物が得られるであろうか。この疑問のもと、流通式水熱合成装置を用いジカルボン酸の1つであるアジピン酸(HOCO-



— 50 nm

図14 アジピン酸存在下で合成したCeO<sub>2</sub>集積構造<sup>(34)</sup>。



— 100 nm

図15 成長したCeO<sub>2</sub>集積構造<sup>(35)</sup>。

(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH)の共存下で酸化セリウムナノ粒子の合成を行なった<sup>(34)</sup>。その結果、図14に示すように表面に凹凸構造を持つ立方体に近いナノ粒子が得られた。既に述べたように、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子は正8面体の形状を好み、デカン酸などカルボン酸の共存下で合成すると立方体ナノ粒子となる。アジピン酸共存下で合成した粒子の場合も同様の理由で立方体に近い形状を持つと考えたが、表面の凹凸構造も含め形状を詳細に評価するため透過電子顕微鏡を用いて観察した所、正8面体のナノ粒子が向きを揃えて集合し、立方体のナノ粒子を形成していた。さらに高分解能の走査電子顕微鏡を用い、大きく成長した生成物の表面構造を観察すると、正8面体が辺を共有する形で配列している様子が明らかとなった(図15)<sup>(35)</sup>。この生成物が形成される理由として、両端にカルボキシル基を持つアジピン酸が接着剤の役割を果たしてナノ粒子同士を結合し、配列させた可能性が挙げられる。そこで、アジピン酸に加え、アミノ酸の1つであり分子内に2つのCOOH基を持つグルタミン酸を共存分子として用い、数秒の単位で合成時間を変えつつ合成を行った。走査電子顕微鏡を用いて生成物の構造を観察すると、図16に示すように40

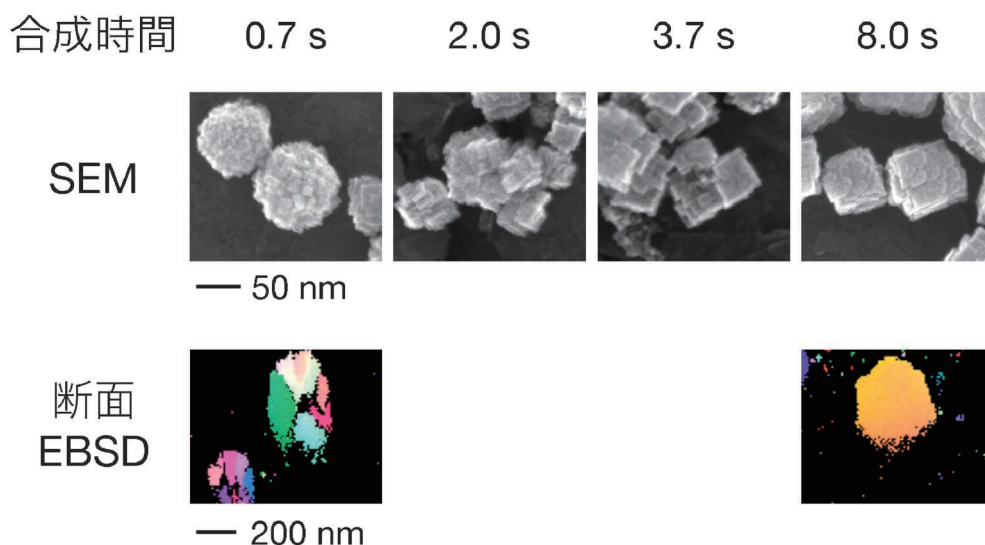


図16 グルタミン酸存在下で合成した  $\text{CeO}_2$  の走査電子顕微鏡像および断面の EBSD 像<sup>(36)</sup>.

～100 nm 程度の集積構造が得られること、合成時間の経過に伴い球状から立方体状に変化することが明らかとなった。その内部構造を明らかにするため Ar イオンビームを用いて上記集積構造よりやや大きい生成物の断面を加工し、電子線後方散乱回折法 (EBSD) による結晶方位解析を行った所、合成時間 0.7 s では断面に複数の結晶方位ドメインが存在していたが、合成時間が 8.0 s になると断面の全領域が同じ結晶方位を共有していた。この結果は、合成時間が短い段階ではナノ粒子がドメインごとに方位を揃えて集積しているのに対し、合成時間が長くなると単結晶体のようにナノ粒子の方位が集積構造全体において揃ったことを示している<sup>(36)</sup>。この過程は数秒という時定数で生じており、流通式水熱合成装置を用いることではじめて明らかにすることができたと考えている。今後、原子配列が揃う過程、つまり結晶化過程との類似点・相違点を明らかにするとともに、他のコロイド結晶と速度過程の比較を進めていきたい。

#### 4. おわりに

本稿では、金属酸化物ナノ粒子の水熱合成と、その表面への有機分子修飾に関して筆者らの研究を中心に紹介した。既に述べたように金属酸化物は多岐にわたる機能を持っており、そのナノ粒子を合成して様々なマトリックスと複合化することで、従来は存在しなかった材料を実現して一層広い応用を開拓できると考える。また、その実現のため有機分子修飾を開発し、形状・物性の制御など酸化物ナノ粒子の新しい物性を引き出しうることを明らかにした。そのような材料を制御性良く合成する材料合成プロセスの開発・解明を通じて、これまでに無かった材料合成への道を開くことができると考えている。

酸化セリウムナノ粒子の STEM 像, EELS スペクトルは,

陝西科技大学 郝曉東君, 東北大学材料科学高等研究所 陳春林先生, 井上和俊先生, 東京大学・日本電子産学連携室 斎藤光浩先生, 東京大学総合研究機構 幾原雄一先生との共同研究で観察・測定されたものです。

#### 文 献

- (1) C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas and P. P. Edwards: *Chem. Soc. Rev.*, **29**(2000), 27–35.
- (2) W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben and A. Hafner: *Chem. Soc. Rev.*, **44**(2015), 5793–5805.
- (3) B. L. Cusing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor: *Chem. Rev.*, **104**(2004), 3893–3946.
- (4) R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston: *Chem. Rev.*, **108**(2008), 845–910.
- (5) A. Rabenau: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**(1985), 1026–1040.
- (6) 高見誠一, 南 公隆, 北條大介, 有田稔彦, 阿尻雅文: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**(2009), 550–556.
- (7) T. Adschiri, Y.-W. Lee, M. Goto and S. Takami: *Green Chem.*, **13**(2011), 1380–1390.
- (8) G. Seong, S. Takami, T. Arita, K. Minami, D. Hojo, A. R. Yavari and T. Adschiri: *J. Supercrit. Fluids*, **60**(2011), 113–120.
- (9) Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**(2003), R167–R181.
- (10) A. Okada and A. Usuki: *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(2006), 1449–1476.
- (11) 高見誠一, 相田 努, 佐藤 優, 鈴木 明, 成基 明, 青木 宣明, 北條大介, 阿尻雅文: *化学工学*, **80**(2016), 164–167.
- (12) S. Takami, T. Sato, T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu and T. Adschiri: *Mater. Lett.*, **61**(2007), 4769–4772.
- (13) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama and T. Adschiri: *Adv. Mater.*, **19**(2007), 203–206.
- (14) M. Taguchi, N. Yamamoto, D. Hojo, S. Takami, T. Adschiri, T. Funazukuri and T. Naka: *RSC Adv.*, **4**(2014), 49605–49613.
- (15) X. Hao, C. Chen, M. Saito, D. Yin, K. Inoue, S. Takami, T. Adschiri and Y. Ikuhara: *Small*, **14**(2018), 1801093.
- (16) M. Z. Hossain, D. Hojo, A. Yoko, G. Seong, N. Aoki, T. Tomoai, S. Takami and T. Adschiri: *Colloids Surf. A*, **583**



# 小角電子回折を用いた磁性体の 磁場応答の観測

中 島 宏\*

## 1. はじめに

磁性は結晶中の磁性元素(遷移金属元素, 希土類元素等)の電子スピンの誘発する量子現象であり, 物性物理, 固体物理学の分野において活発に研究されている。磁性体が社会に与える影響は大きく, 古くはフェライト永久磁石によるインダクタンスやモーターへの利用を始めとして磁気記録媒体等に用いられ, 日常生活に不可欠な材料となっている。磁気的な物性は, 磁性体内部の磁区構造に影響を受けていることが多い。それゆえ, 磁性体内部の磁区構造やその外場による応答を解明することは, 物性物理学の理解だけでなく応用の観点からも重要である<sup>(1)</sup>。

磁区構造を観察する手法としては, 磁気光学効果(ファラデー効果, カー効果)を利用した光学顕微鏡やX線磁気円二色性, スピン偏極走査電子顕微鏡, 透過電子顕微鏡などがある。透過電子顕微鏡におけるローレンツ顕微鏡法は, 他の手法に比べて高い空間分解能を有しているだけでなく, 温度・磁場・応力などの環境を変化させて磁区構造を観察することが可能である。

ローレンツ顕微鏡法における磁区構造観察手法<sup>(2)</sup>として, フレネル法, フォーコー法<sup>(3)</sup>, 電子線ホログラフィー<sup>(4)</sup>, 微分位相コントラスト法<sup>(5)</sup>, 小角電子回折などが用いられている。フレネル法は, フォーカスをインフォーカスからずらすことによって磁壁を可視化することができ, 簡便であることから透過電子顕微鏡観察においてよく利用されている。しかし, フレネル法では, 像の明暗のコントラストの解釈が問題になる場合がある。そこで, 磁区構造の解析では, フレネル像に加えて磁気偏向スポットや磁区に由来する回折スポットを観測, 解析することが重要である。一般的に磁場による電子線の偏向角は小さく, 飽和磁束密度が1.5 Tの磁性体にお

いて, 加速電圧200 kV, 試料厚さ50 nmの場合の偏向角は $4.5 \times 10^{-5}$  radである。そのため, このような小さな偏向角を有するスポットを観測するためには, 長距離のカメラ長(試料面から検出器までの距離)を利用する小角電子回折が必要となる<sup>(6)-(8)</sup>。小角電子回折では, 解析スポットから磁区構造に関する知見が得られるだけでなく, スポットを絞りで選択することで, そのスポットを生じさせている領域を実空間で可視化できる利点がある(フォーコー法)<sup>(9)</sup>。

筆者らのグループでは, 小角電子回折を取得できる電子光学系を構築し, 磁性体の観察に応用してきた<sup>(10)-(13)</sup>。本稿では, 小角電子回折とブラッグ反射の両方が取得できるように構築した光学系とそれを用いた磁区構造及び磁区の磁場応答を観測した結果について紹介する<sup>(14)</sup>。

## 2. 電子光学系

図1は対物レンズをオフにした状態での(a)電子回折と(b)暗視野法の光学系である。本光学系は, 対物レンズをオフにした状態でコンデンサーレンズと対物ミニレンズによって制限視野絞りにクロスオーバー(回折面)を形成している。小角電子回折では中間レンズ1(上段)を強励磁することで数十~数百 mにカメラ長を設定している。一方, ブラッグ反射を観測する場合は, 中間レンズ1の電流値を下げてカメラ長を数十 cmに設定する。また, これにより中間レンズ1下の固定絞りにブラッグ反射が遮断されることを防いでいる。本光学系では中間レンズ2(中段)と3(下段)によりカメラ長の制御が可能であり, 制限視野絞りでブラッグ反射(磁気偏向)スポットを選択することで暗視野像(フォーコー像)が得られる。また, 対物レンズを弱励磁することで試料に光軸方向の磁場を印加することができる。

本光学系の一例を次に示す。図1(c)は, 上記の光学系を

\* 九州大学大学院工学研究院; 学術研究員(〒819-0395 福岡市西区元岡744)  
Magnetic Domains and Their Magnetic-field Response Observed Using Small-angle Electron Diffraction Optics; Hiroshi Nakajima (Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka)  
Keywords: magnetic materials, transmission electron microscopy, small-angle electron diffraction, phase transition, magnetic domains  
2019年12月16日受理[doi:10.2320/materia.59.207]

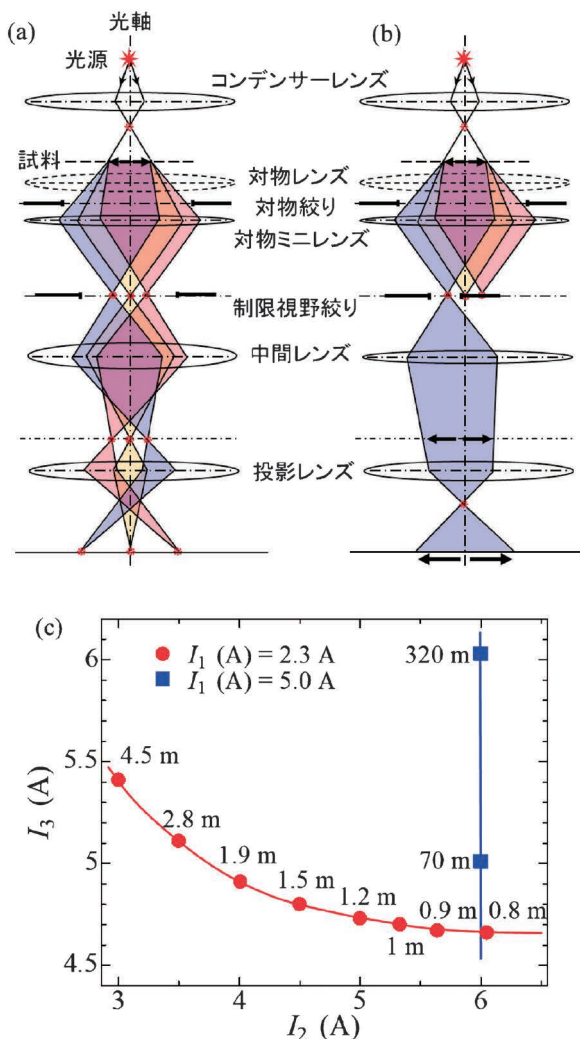


図1 対物レンズをオフにした状態での(a)電子回折と(b)暗視野法の光学系。(c)中間レンズに対するカメラ長。 $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ は中間レンズ1(上段), 2(中段), 3(下段)の電流値。(オンラインカラー)

透過電子顕微鏡(JEM-2010)で構築した時の、中間レンズ2のレンズ電流(励磁電流)値 $I_2$ に対するカメラ長の変化を示したグラフである。長距離のカメラ長(70 m~320 m)を用いる場合は中間レンズ1の電流 $I_1$ は強励磁(5.0 A)で使用される。一方、ブラッグ反射を観測する数十 cmのカメラ長では $I_1$ は長距離のカメラ長の場合よりも弱励磁(2.3 A)で使用される。中間レンズ2の電流を上げた場合、クロスオーバーを制限視野絞り位置からずらさないために中間レンズ3の電流は増加させる。それと同時にカメラ長は4.5 mから0.8 mまで制御することが可能である。

### 3. 磁区構造観察結果

上記の光学系を用いてM型ヘキサフェライト( $\text{BaFe}_{10.35}\text{Sc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ )の観察を行った。図2はc面における(a)220反射を用いた暗視野像と(b)電子回折図形である。暗視野像では磁区構造も同時に観察するためにデフォーカスを与えている。このような像では、磁区構造と結晶ドメインに相関がある場合、その相関を観察することができる。(a)では、結

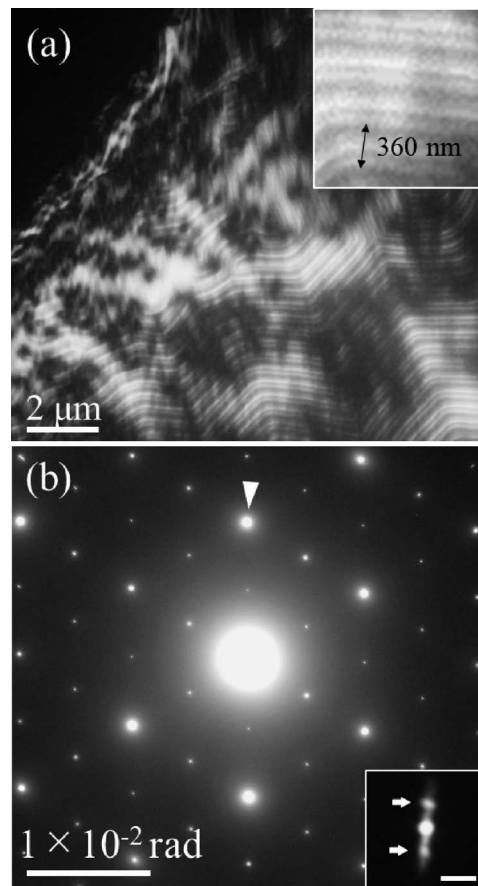


図2 M型ヘキサフェライトのc面における(a)暗視野像(挿入は拡大図)(b)電子回折図形。(b)における矢頭は暗視野像(a)に用いた反射スポット。(b)におけるカメラ長は1 m。(b)における挿入は、透過波の小角電子回折(スケールバー 10  $\mu\text{rad}$ , カメラ長 320 m)。矢印は周期スポットを示す。

晶の励起があっている領域が明るく、真空と結晶の励起が合っていない領域が暗く可視化されている。そして、結晶の歪とは関係なくストライプ磁壁が存在していることが観察されている。通常の電子光学系では対物レンズを使用し対物絞りで回折スポットを選択する必要があるため、磁区構造と結晶ドメインの相関像を取得することが出来ない。また、この領域から取得した小角電子回折図形には、磁区の周期(360 m)に由来したスポットの周りに直線状のストリークが存在し、磁壁がプロホ磁壁であることが確認できる。

本光学系を用いて、超格子反射の外部磁場応答を観測する実験を行った。図3は、Y型ヘキサフェライト( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ )における00L反射の回折図形の磁場依存性である。外部磁場を印加していない場合(0 mT), 図3(b)のように(0, 0,  $3\delta$ )で表される不整合超格子反射 $\delta \sim 0.23$ が存在している。本物質におけるこの超格子反射は、プロパー型のらせん構造(図3(e))に由来する<sup>(15)</sup>。その状態から磁場を印加すると110 mTでは図3(c)のように不整合超格子反射とともに(0, 0, 1.5)で記述される整合反射が観測されている。さらに、磁場を増大させると185 mTでは(0, 0, 1.5)だけが観測され、磁場誘起相転移が起こっていることがわかる。なお、(0, 0, 1.5)超格子反射は縦円錐型らせん磁性(図3(e))であり、この相では強誘電性が生じることが報告されてい

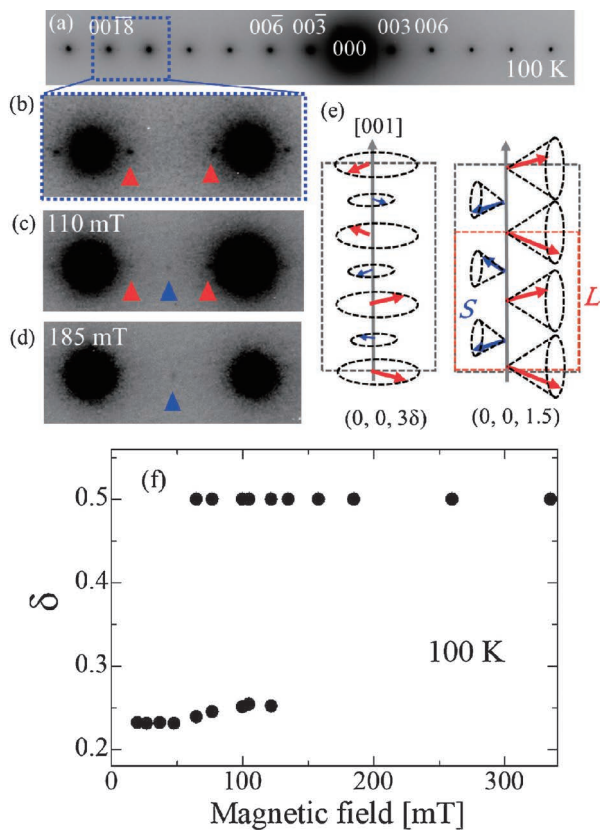


図3 (a) Y型ヘキサフェライト ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) における  $00L$  反射の電子回折図形。下部は (b) 0 mT, (c) 110 mT, (d) 185 mT における拡大図。0 mT では青枠で囲った領域を拡大し超格子反射強度を上げるためにコントラストを調整している。温度は 100 K。青と赤の矢頭はそれぞれ不整合反射  $(0, 0, 3\delta)$  および整合反射  $(0, 0, 1.5)$  を示す。 (e) 波数  $(0, 0, 3\delta)$  と  $(0, 0, 1.5)$  における磁気構造の模式図。  $L$  及び  $S$  は大きさの異なる 2 つの磁気モーメントである。黒破線は結晶構造の単位胞, 赤破線は磁気構造の単位胞。 (f) 100 K でのらせん波数の磁場依存性。昇磁過程で測定。(オンラインカラー)

る<sup>(16)</sup>。

図 3(f) は、様々な外部磁場下において測定されたらせん波数の磁場依存性である。らせんの波数  $\delta$  は 0.23 から磁場の増大とともに 0.25 に変化している。波数が 0.25 になるとともに 0.5 で表される  $(0, 0, 1.5)$  反射が出現している。不整合反射と  $(0, 0, 1.5)$  反射が 80~120 mT の間で共存しているが、これは本相転移が 1 次相転移であるためと考えられる。このようならせん磁性の波数の磁場依存性は先行研究<sup>(17)</sup>でも観測されており、本光学系を用いて外部磁場を制御して電子回折を観測できていることがわかる。

本光学系によって、同一領域で暗視野像とフーコー像が取得できることを示すために  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  の磁区観察を行った(図 4)。フレネル像では明線と暗線が存在し磁壁が形成されていることがわかる。図 4(b) の挿図に示すように、この領域から取得した電子回折図形はブラッグ反射スポットが分裂している。分裂したスポットの 1 つを用いた暗視野像では図 4(b) のように帯状に明暗が存在している。これは強磁性マルテンサイト  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  で見られる双晶ドメイン(バリエント)であり、強弾性の起源であると考えられている。100 m のカメラ長を用いて透過スポットを拡大したところ 4 つ

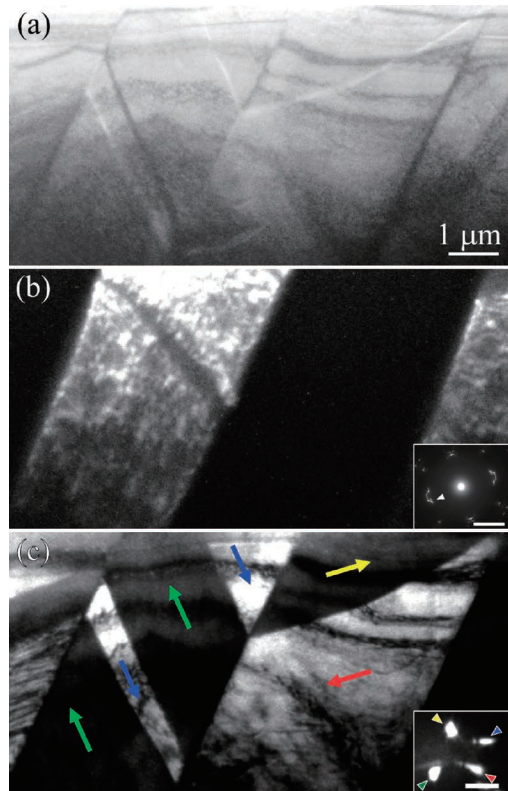


図4  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  における (a) フレネル像(アンダーフォーカス) (b) 暗視野像と電子回折図形(スケールバー 10 mrad, カメラ長 1 m)。矢頭は暗視野に用いた回折スポット。(c) フーコー像と小角電子偏向パターン(スケールバー 50  $\mu\text{rad}$ , カメラ長 100 m)。フーコー像に用いた偏向スポットは右側の 2 つ矢頭で示されている。(オンラインカラー)

に分裂した磁気偏向が観測された。つまり、この領域において  $90^\circ$  磁壁と  $180^\circ$  磁壁を形成していることがわかる。また、分裂の幅は、大よそ  $3.5 \times 10^{-5}$  rad であり、磁気偏向角  $\beta = e\lambda Bt/h$  により試料内部の磁束密度  $B$  は、0.72 T と見積もられる。ここで、 $e, \lambda, h$  はそれぞれ電気素量、電子線の波長、プランク定数であり、試料厚さ  $t$  は 80 nm と仮定した。図 4(c) 挿図に示した右側 2 つのスポットを絞りで選択したフーコー像では、2 つの磁化方向を持つドメインが可視化された。暗視野像とフーコー像を比較すると  $180^\circ$  磁壁は同一バリエント内に形成されるが、 $90^\circ$  磁壁は異なるバリエント間で形成されている。このように本光学系では同一視野で暗視野像と電子回折図形およびフーコー像と小角電子回折図形が取得できる。そして対物レンズをオフにしたまま磁区構造を壊すことなく暗視野法が可能である。

最後に、磁場中での小角電子回折の応用例として FeGe におけるスキルミオン<sup>(18)(19)</sup>の観察結果を示す。図 5(a) は 260 K において磁場を印加した状態でスキルミオンを形成<sup>(20)</sup>させたのち、温度を下げ 140 K で観察したスキルミオン格子のフレネル像である。スキルミオンが  $6 \mu\text{m}^2$  以上に亘って存在しておりスキルミオンが長距離の秩序を有していることがわかる。図 5(b) はこの領域から取得した小角電子回折図形である。磁気回折スポットの位置は  $3.9 \times 10^{-5}$  rad であり、 $(65 \text{ nm})^{-1}$  に相当する。この距離はスキルミオンの格子間隔  $d = \sqrt{3} a_{\text{sk}}/2 \sim 65 \text{ nm}$  に対応しており、観測されている

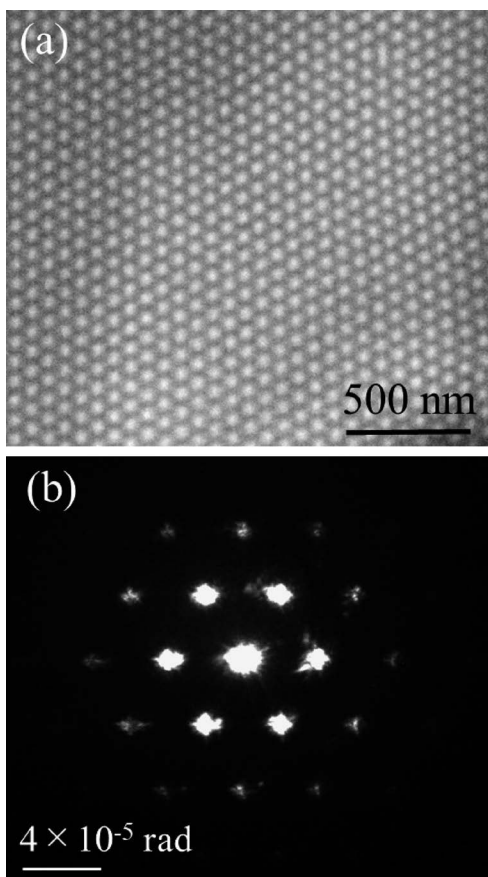


図5 140 K, 88 mT におけるスキルミオンの(a)フレネル像, (b)小角電子回折図形. カメラ長は 95 m.

スポットが周期的な磁気構造に由来していることが確認できる. ここで  $a_{sk} \sim 76$  nm は 2 つのスキルミオン間の距離である. 260 K では 1 次の回折スポットしか観測されていなかったのに対し<sup>(20)</sup>, 図 5 (b) では, 1 次反射だけでなく高次反射が観測されている. 回折スポットの強度は, 試料内部の磁化(磁気モーメント)の大きさに比例するため, この結果は低温でスキルミオンを構成している磁気モーメントが増大していることを示唆している. 低温での磁気モーメントの増大は実際に電子線ホログラフィー実験でも確認されている<sup>(21)</sup>.

#### 4. おわりに

本稿では, 小角電子回折とともにブラッグ反射が観測可能な電子光学系とそれを用いた磁区構造の観察, 磁場応答の観測結果について紹介した. 本光学系による小角電子回折は, 装置の改良を必要となく, レンズ電流の設定をすることで既存の透過電子顕微鏡において利用でき, 従来の手法では難しかった逆空間での磁区構造の解析を可能にする. 小角電子回折は, 小角中性子(X線)散乱と同様の解析を可能にすることが示されており, 磁性体のみならず合金, ポリマーやナノ粒子の解析にも適用できる<sup>(22)-(24)</sup>. また最近では, 本手法は入射電子線を周回照射して小角電子回折を行うホロコーンフォーコー法へと発展している<sup>(25)</sup>. 今後, 本手法を用い

て様々な磁性体の磁区構造及び磁場応答の解明がなされいくと期待できる.

本稿で紹介した研究は, 大阪府立大学森茂生教授, 理化学研究所原田研博士と共同で遂行されました. ここに深く感謝の意を表します. 本研究は, 科学研究費補助金(16H03833, 15K13306)の支援により実施されました.

#### 文 献

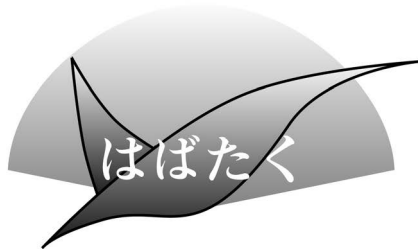
- (1) A. Tonomura: Electron Holography, Springer, (1999).
- (2) J. N. Chapman: J. Phys. D. Appl. Phys., **17**(1984), 623-647.
- (3) 原田 研: 顕微鏡, **50**(2015), 118-125.
- (4) E. Völkl, L. F. Allard and D. C. Joy: Introduction to Electron Holography, Springer Science & Business Media, (2013).
- (5) 柴田直哉: まてりあ, **58**(2019), 433-439.
- (6) M. J. Goringe and J. P. Jakubovics: Philos. Mag., **15**(1967), 393-403.
- (7) R. H. Wade: Phys. Status Solidi, **19**(1967), 847-854.
- (8) Y. Togawa: Microscopy, **62**(2013), S75-S86.
- (9) Y. Taniguchi, H. Matsumoto and K. Harada: Appl. Phys. Lett., **101**(2012), 93101.
- (10) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada, Y. Ishii and S. Mori: Microscopy, **65**(2016), 473-478.
- (11) A. Kotani, H. Nakajima, K. Harada, Y. Ishii and S. Mori: Phys. Rev. B, **94**(2016), 024407.
- (12) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada and S. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., **58**(2019), 55006.
- (13) 中島 宏, 小谷厚博, 原田 研, 森 茂生: 顕微鏡, **52**(2017), 134-138.
- (14) H. Nakajima, A. Kotani, K. Harada and S. Mori: Microscopy, **67**(2018), 207-213.
- (15) T. Kimura: Annu. Rev. Condens. Matter Phys., **3**(2012), 93-110.
- (16) T. Kimura, G. Lawes and A. P. Ramirez: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 137201.
- (17) T. Asaka, X. Z. Yu, Y. Hiraoka, K. Kimoto, T. Hirayama, T. Kimura and Y. Matsui: Phys. Rev. B, **83**(2011), 130401.
- (18) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura: Nat. Mater., **10**(2011), 106-109.
- (19) N. Nagaosa and Y. Tokura: Nat. Nanotechnol., **8**(2013), 899-911.
- (20) H. Nakajima, A. Kotani, M. Mochizuki, K. Harada and S. Mori: Appl. Phys. Lett., **111**(2017), 192401.
- (21) K. Shibata, A. Kovacs, N. S. Kiselev, N. Kanazawa, R. E. Dunin-Borkowski and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett., **118**(2017), 87202.
- (22) A. G. Fitzgerald: Phys. Status Solidi, **20**(1973), 351-357.
- (23) R. W. Carpenter, J. Bentley and E. A. Kenik: J. Appl. Crystallogr., **11**(1978), 564-568.
- (24) G. S. Y. Yeh and P. H. Geil: J. Mater. Sci., **2**(1967), 457-469.
- (25) K. Harada, A. Kawaguchi, A. Kotani, Y. Fujibayashi, K. Shimada and S. Mori: Appl. Phys. Express, **12**(2019), 42003.



中島 宏

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2014年3月 大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了  
 2017年3月 大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
 2017年4月 九州大学大学院工学研究院, 学術研究員-現職  
 専門分野: 物性物理学, 透過電子顕微鏡  
 ◎透過電子顕微鏡を用いて物性現象を観察・解明する研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★





## 博士課程に進学して

東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻；  
博士課程後期2年

徳田 慎平



図1 留学先の University of Virginia のキャンパス。

### 1. はじめに

私は、東北大学において材料科学を学び、現在は博士課程後期に在学し研究活動を行っております。同大学にて武藤泉教授、菅原優准教授、原信義理事・副学長のご指導の下、金属材料の腐食防食に関する研究に日々励んでおります。また、日本学術振興会と東北大学リーディング大学院マルチディメンション物質理工学リーダー養成プログラム(以下 MD プログラム)の支援を受け、企業や海外でのインターンシップなどの活動を行ってきました。本稿では、インターンシップを含めたこれまでの研究活動や研究生活について述べたいと思います。

### 2. 腐食の研究

私は負荷応力下でのオーステナイト系ステンレス鋼の腐食挙動の研究を行っております。「腐食」という言葉を聞くと、古い建物の屋根や自転車に見られる「赤いさび」を想像される方が多いのではないかと思います。どちらかというと地味な印象もありますが、腐食というのは、見栄えが悪くなるだけでなく、材料の性能劣化や材料の強度低下、ひいては材料の破壊に繋がる可能性も含んでいる重要な研究領域です。またステンレス鋼は、その優れた耐食性から広く利用される重要な耐食材料ですが、塩化物イオンを含む環境では孔食やすき間腐食、応力腐食割れといった局部腐食が発生する場合があります。中でも応力腐食割れは、材料に応力が負荷された状況で発生し、割れ状の形態をとるため、材料の破壊とも関連する重要な腐食現象です。応力腐食割れは材料、環境、応力の三因子がそろった特定の環境でのみ発生することが知られています。裏を返せば、これら三因子が絡み合った非常に複雑な現象であり、応力腐食割れの機構の全容解明に向け、現在も世界的に研究がなされています。応力腐食割れの全容解明が困難な要因として、負荷応力下での材料の電気化学挙動が不明であることが挙げられます。応力腐食割れは塩化物環境では孔食を起点として発生し、また孔食は硫化物系介在物を起点として発生することが知られております。そこで私達は、負荷応力下でオーステナイト系ステンレス鋼および硫化物介在物の電気化学測定を行い、鋼と介在物の溶解挙動に及ぼす応力の影響を調査することで、応力腐食割れの機構を解

### 3. MD プログラムでの活動

MD プログラムの支援を受け、企業・学内・海外でのインターンシップを行いました。何れのインターンシップでも、接合や材料の組織制御を行うことで材料を作製し、その耐食性を調査する研究を行いました。自分の専門から半歩ずれた研究を行うことができ、見識を広げることができたと感じております。中でも海外インターンシップではアメリカに留学し、研鑽を積みました(図1)。滞在先は、とても小さな田舎町でしたが、緑や花が多く、とてもきれいな町でした。研修先では自分の研究ではなく、大気腐食の研究に取り組みました。どちらの研究室も材料工学専攻なのですが、所属研究室はどちらかという材料側から腐食を研究し、インターン先では電気化学の立場から研究しているように感じました。同じ腐食現象を違ったアプローチで研究するのは、とても新鮮で、大変良い勉強になりました。研修先の研究室は、アメリカ人だけでなく、様々な国から学生が集まっており、とても刺激的でした。また、日本の文化や福島第一原発事故のことをよく聞かれたのが印象的で、もっと日本のことを知っておかなければならないと反省しました。何れのインターンシップでも自分の研究室を長期間離れ、自分を俯瞰的に見ることができ、多くのことを吸収できたのではないかと思います。

### 4. 最後

私は MD プログラムに在籍し博士課程に進学したことで、自分自身を成長させることができたと感じております。国際学会での口頭発表やアメリカへの留学、国内企業での長期インターンシップなど、修士で修了していたら体験できなかったであろう数多くの貴重な体験ができました。苦労や困難な壁に直面することも多々ありますが、先生方や家族、友人の支えもあり、元気に研究活動に勤しんでおります。大学での研究も残りわずかとなりましたが、少しでも自分自身を成長させられるように博士課程を修了する日まで努力したいと思います。最後になりますが、この度は「はばたく」への寄稿という大変貴重な機会を与えてくださり、誠にありがとうございます。編集委員の皆様にも心より感謝申し上げます。

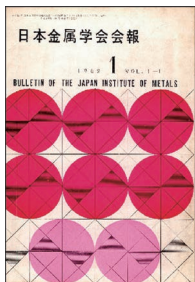
(2019年12月5日受理)[doi:10.2320/materia.59.211]  
(連絡先: 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

## 連載「“あゝころ”のまてりあ」について

編集チーム 井田駿太郎<sup>1</sup> 齊藤信雄<sup>2</sup> 三井好古<sup>3</sup> 宮部さやか<sup>4</sup>  
小柳禎彦<sup>5</sup> 佐々木秀顕<sup>6</sup> 近藤亮太<sup>7</sup> 竹田 修<sup>1</sup>

本企画では、過去に掲載された「まてりあ」の記事を再掲し、現在と比較しながら紹介致します。若い読者にとっては、古い記事、特に、何十年も前の記事を読む機会は、ほとんどないのではないのでしょうか。しかし、先人の知恵や提言は現代でも通じるものが多く、これらを見つめ直すことは非常に価値があると考えます。温故知新という言葉がありますが、まさにこの言葉通りの企画です。本企画を通じ、会員の皆様の研究の一層の展開、本会と金属材料系分野のさらなる発展に繋がることを祈って、本企画をお届け致します。

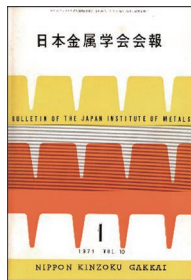
1巻～2巻(B5判)



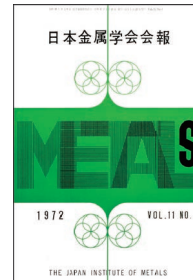
3巻～5巻



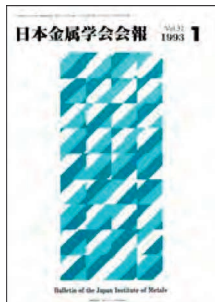
6巻～9巻



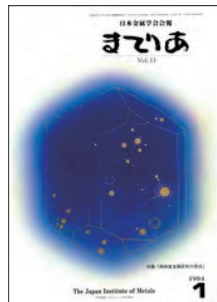
10巻～31巻(毎年色を変更)



32巻(A4判に変更)



33巻～38巻



39巻～56巻



57巻～現在



井田駿太郎



齊藤信雄



三井好古



宮部さやか



小柳禎彦



佐々木秀顕



近藤亮太



竹田 修

本企画世話人；1 東北大学大学院工学研究科；2 長岡技術科学大学；3 鹿児島大学大学院理工学研究科；4 大阪大学大学院工学研究科；  
5 大同特殊鋼株式会社；6 愛媛大学大学院理工学研究科；7 関西大学科学学生命工学部  
2019年11月19日受理[doi:10.2320/materia.59.212]

# “あのころ”のまてりあ

## 『日本金属学会会報発刊の辞』

巻頭 大日方 一司 著 日本金属学会会報 第1巻(1962)第1号 2~3頁

案内人 東北大学 竹田 修

日本金属学会会報は、1962年(昭和37年)に創刊されました。今から58年前のことです。当時の編集委員会委員長は竹内榮先生(東北大学)でした。創刊号には日本金属学会第13代会長 大日方 一司<sup>おおひなた いちじ</sup>先生(東北大学)が祝辞を寄稿されました。企画“あのころ”のまてりあ 第1回ではその記事(次頁)をご紹介します。

日本金属学会が発足したのは1937年(昭和12年)であり、同年日本金属学会誌が創刊されました。欧文誌 Transactions of the Japan Institute of Metals が創刊されたのは1960年(昭和35年)で、会報が一番若い歴史を持つということになります。それまでは、日本金属学会誌に学術論文以外の会員サービスの記事が掲載されていましたが、学会規模の拡大と共に会員サービスの記事を会報へと発展的に集約し、刊行物の機能分化が進みました。会報の充実には編集委員会、事務局はじめ、多くの会員の負担・尽力が必要であり、そのことに対して大日方先生は労をねぎらっておられます。一方で、当時、学会会員が9千人に達して、各分野における一流の学者・技術者を抱えており、会報の権威発揮に強い確信を有していることが読み取れます。

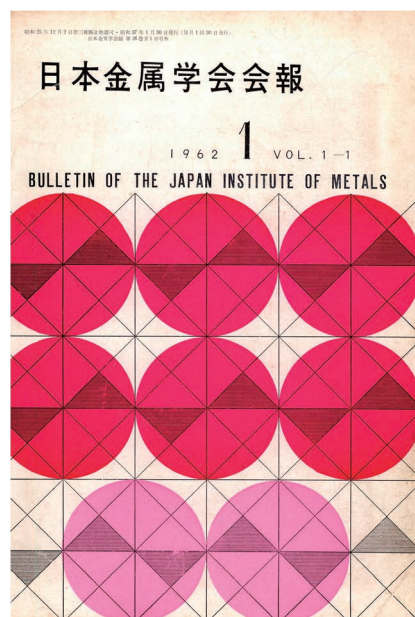
記事では、会報の当初の編集計画が分かります。内容を抜粋すると、第1部 時評、随筆、随想、総説、論説；第2部 解説、進歩総説、技術資料、技術解説等；第3部 技術相談室、ニュース、メモ、新製品紹介等；第4部 外国文献、論文概要、新刊紹介、特許；第5部 編集後記、です。個人的に面白いと思うのは、第3部で「座談会」というジャンルがあることです。座談会については、今後、この企画で取り上げますのでご期待ください。

感心させられるのは、会報創刊の準備として、会報のあり方について会員にアンケートをとり、多くの意見を取り入れたという事実です。意見の詳細は記事を読んで頂きたいのですが、どの意見も真摯かつ建設的なもので、会報内容の学術的水準を高く保つことを求めています。大日方先生はそれを汲み取り、会報の充実に向けた強い決意を示されています。

一方で、内容がアカデミックになりすぎることを懸念されています。個人的には、学問に寄りすぎて産業から離れすぎないように、また、専門家ばかり想定して初学者や異分野の研究者への門戸を狭めないようにとのメッセージと解釈しています。当該のバランスをとることは、今も昔も編集委員会にとって悩ましい課題です。ただ、会報は会員全員で作上げるものであり、頼りがいのある会員皆様のお力を借りながら、よりよい誌面を希求してゆきたいと思っています。

先見の明のある記事、ぜひ一読を。

(2019年11月5日受理)[doi:10.2320/materia.59.213]



■記念すべき第1巻第1号は、B5版の大きさで始まりました。

# 日本金属学会会報発刊の辞

会 長 大 日 方 一 司



1962年の年頭、日本金属学会会報創刊に際し、会員各位に新春の御祝詞を述べる機会を得ましたことは、まことに光栄でございます。また昨春会長に就任以来、大過なく職責が遂行出来ましたことも、一重に会員各位の御声援、御指導の賜でありまして、この機会に深甚の謝意を表したいと思ひます。

さて本年度から新たに本誌、すなわち日本金属学会会報 (Bulletin of the Japan Institute of Metals) が創刊の運びとなりました。従来の日本金属学会誌 (Journal of the Japan Institute of Metals) はそのまま継続して発行され、学術論文のみの掲載が行われることとなります。本会にはこのほかに、一昨年から発行され始めた欧文誌 (季刊) “Transactions of the Japan Institute of Metals” がありますので、合計3種の定期刊行物を発行する運びとなりました。本会創立当時からみますと、大きな発展であります。このことはわが国金属関係の科学、技術の進展に即応する必然の企画であるといえましょう。しかしながら、この新しい企画を完遂することは、学会にとっては、まことに大きな負担であります。ことに編集委員会および事務局に課せられる責務は甚だ大なるものがあります。幸いに編集委員長始め、委員並びに事務局の各位は、その職責の重大な事実をよく認識して、これが対処に万全を誓つておられます。この機会に、会員の皆様方と共に編集関係の方々に対し、深甚な謝意を表したいと思ひます。

会報には次のような内容の記事が順次に掲載されると聞いております。

部 門	概 頁	内 容 項 目
第 1 部	2	時評・随筆・随想・総説・論説
第 2 部	40	解説・進歩総説・技術資料・技術解説・集録・研究総合論文・最近の研究・研究展望・調査報告
第 3 部	7	技術相談室・ニュース・メモ(新用語解説)・新製品紹介・国際会議等紹介・工業統計・工場・研究所紹介・他学会研究グループ等紹介・講演会催物など・会員消息・支部活動・分科会活動・掲示板・談話室・座談会
第 4 部	20	外国文献・論文概要・新刊紹介・特許
第 5 部	1	編集後記



これらの記事の多くは、予め編集委員会の企画に基づいて、会員の中から、それぞれの分野の権威者または経験者を選んで執筆を依頼することとなるわけでありますから、皆様方の御協力なくしては優れた内容のものとはなり得ないわけであります。幸い、金属学会はすでに9,000に及ぶ会員を擁し、各分野に渉る多くの権威者、経験者をもうらしておりますので、これらの知識を反映して、立派な内容の会報を発行し得るものと信じて疑いません。

会報には、日本金属学会誌に掲載された学術論文の内容の抜粋が掲載されることになっております。短時間のうちに、本会における学術研究の動向を把握し得るでありましょう。また前掲内容項目中、第3部門担当の欄は、誌上を通じて会員相互の関係を密にすることが出来る企画であると思えます。

なお、本会報発行以前に、編集委員会はその内容のあり方についてアンケートを求め、会員多数の方々からの御回答を戴いております。その回答の中には、建設的な貴重な御意見が多数見出されましたが、例えば会報内容のレベルの点については、学会誌従来程度のよく、市販の技術雑誌までレベルを下げることなく、会報の権威を保ち、通俗化することは反対であるとの回答が多数を占めておりましたことを付言いたします。そのほか、外国文献欄を強化せよとか、技術解説、総合論文、講義などは羅列式、教科書的でなく、重点的なほり下げが必要であるとか、基礎的な講義はたとえそれがくり返えしであつても、掲載すべきである等々の御意見もありました。別な事柄ですが「遅刊させるな」の御回答には、まことに恐縮し、それぞれ関係方面に努力方を要望しておきました。

本会報編集委員の多数は、金属に関する科学、技術の研究に専念しておられる方々であります。従つて本会報を、上記御要望のレベルに押えることは、むしろ容易であると考えます。私は逆にアカデミックになり過ぎることを恐れるものでありますが、いづれにしても、新刊誌のあり方は抽象的にはどう議論されても、問題はその実績をみて初めて具体化されることになりましょう。会員の皆様と共に、会報今後の進展を見守り、あくまでも皆様の会報となるよう、逐次改善を重ねて行きたいと考えます。

会報創刊に際し、いささか所見を述べて発刊の辞といたします。

# 科学館めぐり

## 札幌市青少年科学館(札幌市)

文責：青森県量子科学センター 徳永透子

今回は、北海道札幌市厚別区にある札幌市青少年科学館を紹介する(図1)。本科学館は、宇宙から地球、北海道の成り立ちまで幅広く取り扱う「天文・地球科学コーナー」、雪の結晶についての「雪・氷コーナー」など多数の展示がある。常設のプラネタリウムは世界最高水準の投影機「ケイロンⅢ」を用いており、北海道内で最大規模である。本記事では、材料分野関連の展示に加え、積雪寒冷地の科学館として特徴的で、かつ結晶科学的にも興味深い「雪・氷コーナー」に関する展示を中心にご紹介する。

### 科学館で見つけた金属材料!“金属の重さ比べ!”

材料分野関連の展示としては「金属の重さ比べ」がある。鉛、アルミニウム、鉄の3種類の材料を持ち上げて、重さの違いを体験できる。フェライト磁石、アルニコ磁石、サマリウムコバルト磁石、ネオジウム磁石の展示では、4種類の磁石に鉄製のチェーンを近づけることで、それぞれの磁力の違いを体感することができる(図2)(取材当時の企画展にて)。また、残留磁化が大きく、保持力が大きいMK鋼を使用した永久磁石の展示もある。磁石の他には制振合金を使った銅鑼の展示がある。金属なのに叩いても大きな音が出ない、という性質を体感することができる。制振合金としてはマグネシウムや高純度鉄などが知られている。これら制振合金は振動エネルギーをよく吸収することで、機械や構造材料の振動や騒音を防止することができる。詳しくは文献(1)を参照されたい。さらに、銅と鉄をクーラーやヒーターに接触させて、温度を温度計で見ることができる展示もある。銅と鉄の熱伝導率の違いをはっきりと見ることができる。

「雪・氷コーナー」では世界的にも珍しい人工降雪装置が展示されている。これは、自然の状態を再現して雪を降らせる展示物であり、1日に数回、雪を降らせる実演がある。ここで見られる雪は、冬に通常見られる白い塊状ではなく、キラキラと細かく輝いており、非常に癒される展示である。雪の結晶の形は気温と水蒸気量で決定されるが、本コーナーの「スノーデザインラボ」では気温と水蒸気量を自由に変化させ、自分オリジナルの雪の結晶を仮想的に作成する体験ができる。北海道では雪と氷に関する研究が盛んであり、本コーナーでは雪と氷に関する詳細な解説がなされている。特に、雪と氷の科学の世界で世界的な権威である中谷吉郎博士が



図1 札幌市青少年科学館の外観。



図2 様々な磁石の展示(左からフェライト磁石、アルニコ磁石、サマリウムコバルト磁石、ネオジウム磁石)(企画展にて)。



図3 人工雪成長装置の展示。

作成した、雪の形と気象条件の関係を系統的に整理した「中谷ダイアグラム」や博士が作製した人工雪成長装置(図3)の展示は非常に興味深い。また、マイナス10℃に保たれた「低温展示室」には、氷の薄片(図4)や南極の氷の展示がある。「南極の水河水」や「単結晶の水」など様々な氷の結晶

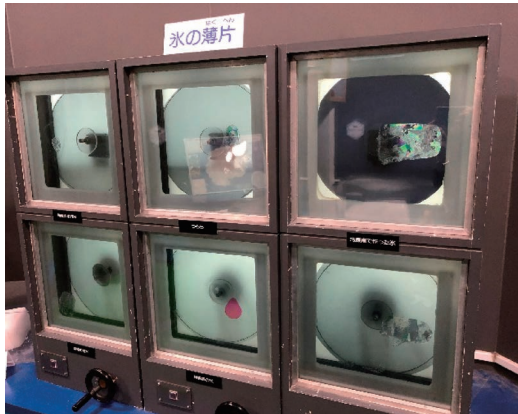


図4 氷の薄片の展示.

を見ることができる. 展示室内では過冷却状態の霧を用いて作成した樹氷を見ることができる.

また, 本科学館の名誉館長である山崎直子宇宙飛行士のコーナーでは, 山崎直子宇宙飛行士が実際に宇宙へ持って行ったもの, 身に着けていた被服等を見ることができる. また, ミュージアムショップでは実際に宇宙食を購入することも可能である.

今回は「雪・氷コーナー」の展示や材料関連分野の展示を主に紹介したが, 生命・環境・電気・ロボットに関する展示なども多数ある. また, かつて実際に使用されていた札幌市の地下鉄車両や北海道警察のヘリコプターの実物展示など地域に根ざした展示も多く, 北海道・札幌について幅広く学ぶことができる. 札幌市青少年科学館は, 会員の皆様に興味を持って楽しんでいただける展示内容がたくさんあるので, ぜひ足を運んでいただきたい.

## 文 献

- (1) 日本金属学会編: 非鉄材料 講座・現代の金属学 材料編5, (2008).

(2019年8月27日受理) [doi:10.2320/materia.59.216]

### 札幌市青少年科学館へのアクセス

- \* 地下鉄東西線 新さっぽろ駅1番出口正面
- \* JR 千歳線 新札幌駅からサンピアザ経由徒歩5分  
(\*〒004-0051 札幌市厚別区厚別中央1条5-2-20  
<https://www.ssc.slp.or.jp/>)



## ~美しい金属の写真~

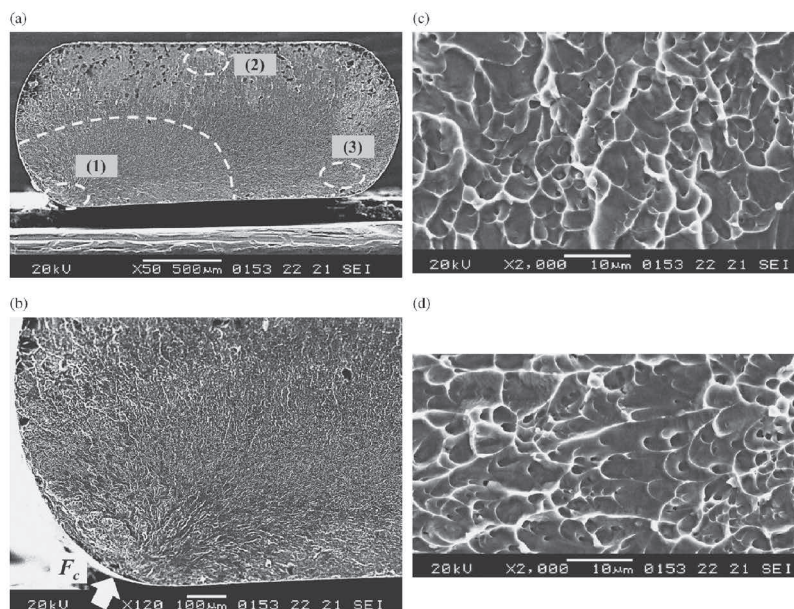


Fig. 5 SEM photographs of fracture surface of USP tape with  $d = 0.8$  mm and  $c = 4000\%$  for  $\varepsilon_a = 1.64\%$  and  $N_f = 6788$ : (a) whole fracture surface, (b) crack initiation part (1), (c) middle part of unstable fracture (2), and (d) final unstable fracture part (3).

<Kohei Takeda, Ryosuke Matsui, Hisaaki Tobushi, Shinichi Homma and Kanehisa Hattori :  
“Enhancement of Fatigue Life in TiNi Shape Memory Alloy by Ultrasonic Shot Peening”  
Mater.Trans., 56 (2016), 513-518 より転載>

# スポットライト

～第17回 World Materials Day Award<sup>†</sup> 部門賞～

## 動け！ 私のものづくり

愛知教育大学中等教育教員養成課程技術専攻 4年；  
神谷 幸佑

私たちが所属している愛知教育大学中等教育教員養成課程技術専攻・北村研究室は、中学校技術科の教員を養成する技術専攻の中で主に機械工学に関する研究を行っています。現在、研究室には大学院修士課程2年生1名、学部4年生3名、学部3年生3名が所属しており、金属加工に関する教材開発や教育法、金属物性の研究などを行っています。

形状記憶合金は、眼鏡のフレームやシャワーの温度調節など、様々な用途で利用されている金属材料です。しかし、学校等で教えられることが少ないことから、その名称や特性はあまり認知されていません。そこで、私たちはこのような状況を改善すべく、形状記憶合金について知ってもらう活動として、今回第2部門賞を受賞した「動け！ 私のものづくり」を行いました。本実践は、愛知教育大学で行われた大学祭の出展として行いました。対象者は、愛知教育大学大学祭に来場していただいた4歳から70代の数十名の方です。

来場者の方には、形状記憶合金を用いたおもちゃの「ものづくり」を体験していただくことで、形状記憶合金について体験的に知っていただきました。おもちゃについては、3Dペンと樹脂材料、形状記憶合金を材料に製作しました。3Dペンは、3Dプリンタの樹脂(PLA(ポリ乳酸)樹脂やABS樹脂)のエクストルーダ(押出機)部分を独立させて、手で持てるようにした道具です。「3Dペン」の名称は、3Dプリンタと同じ樹脂材料を用いて立体物を造形することから付けられています。3Dペンは、樹脂を加熱しながらノズル(材料の射出口)から押し出し、ステージ上に材料を積み上げ凝固させることにより立体物を造形します。本実践では、オブジェクトの作製と、おもちゃに用いる部品を接着する目的で3Dペンを使用しました。

実践ではまず、3Dペンを用いて好きな形のオブジェクトを、ラミネート板に印刷したシルエットを3Dペンでなぞることによって造形していただきました(図1)。次に、3Dプリンタで事前に製作した土台と造形したオブジェクトを、直線記憶した形状記憶合金ワイヤ材(直径0.3mm、長さ40mm、動作開始温度60℃)でつなぎ、固定します(図2)。形状記憶合金をドライヤーで加熱すると、図3のように造形したオブジェクトが起き上がります。



図1 3Dペンによるオブジェクト作製の様子。

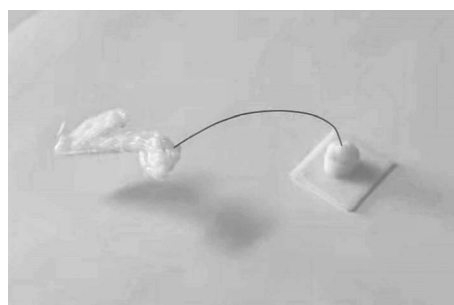


図2 本実践で製作したおもちゃ。

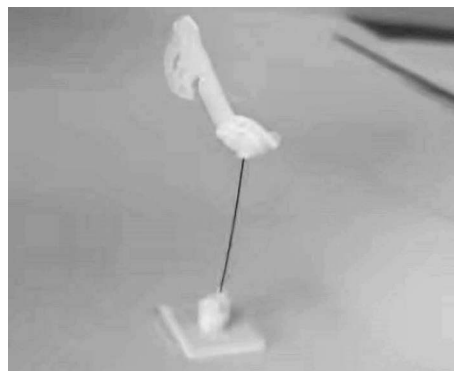


図3 加熱により起き上がったおもちゃ。

おもちゃ製作した来場者からは、「不思議」「もう一度作ってみたい」などの感想があり、本実践を通して形状記憶合金について一般の方々に広く知っていただくことができたと感じています。

今後とも、本研究室で同様の実践を継続して行い、形状記憶合金について深く知ってもらう活動を続けていきたいと考えます。

(2020年1月10日受理) [doi:10.2320/materia.59.218]  
(連絡先: 〒448-8542 刈谷市井ヶ谷町広沢1)

<sup>†</sup> World Materials Day Award ; 材料系国際学協会連携組織であるIOMMMSでは、材料系分野のプレゼンス向上のため「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献した学生を顕彰している。



# 本 会 記 事

会 告	2020年春期講演大会の開催中止について	219
	第84回定時社員総会開催案内	220
	第62回技術賞, 第79回功績賞, 第60回谷川・ハリス賞, 第27回増本量賞受賞候補者推薦依頼	220
	第52回研究技能功労賞受賞候補者の推薦依頼	222
	2020年秋期講演大会の外国人特別講演・招待講演募集	222
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	222
	第48回日本金属学会論文賞について	222
掲示板	新入会員	223 226
会誌・欧文誌 4号目次	行事カレンダー	225 227
次号予告		226

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

・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。

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/>

会 告 (ホームページもご参照下さい)

## 2020年春期講演大会の開催中止について

2020年 2月28日  
公益社団法人日本金属学会  
会 長 乾 晴行  
講演大会委員長 中野貴由

新型コロナウイルス(COVID-19)感染の拡大を鑑みて、会員および関係各位の健康と安全を第一として、2020年春期講演大会(3月17日~19日, 東京工業大学大岡山キャンパス)の開催を中止いたしました。講演者及び参加予定者の皆様にはご不便、ご迷惑をお掛けいたしました。ご理解、ご了承の程よろしくお願い申し上げます。

1. 2020年春期講演大会および付随する全ての行事を取りやめました。
2. 講演大会の開催中止により口頭発表(ポスター発表を含む)および質疑応答は行われませんでした。講演概要(Web公開)を3月3日付で発行したことにより公知となったことから、本講演大会での講演発表は成立いたしました。これにより、他の論文等での引用、研究業績などへの記載等は可能となっています。また、特許法第30条1項の発明の新規性の喪失の例外が適用されます。
3. 講演発表は成立したものとみなすとともに、事前参加申込者には講演概要のダウンロード用パスワードをメールにてお送りしましたので、参加費、登壇費の返金はいたしません。ただし、参加費と別にお支払いいただいた懇親会費は、懇親会が催行されないことから、返金いたします。
4. 講演申込者で参加費をお支払いいただいていない方は、参加費をお支払い下さい。
5. 講演大会中止に伴う旅費、宿泊費のキャンセル料等の費用は一切負担いたしかねます。  
お問合せについては、講演大会担当(annualm@jim.or.jp)宛てにメールにてお知らせ下さい。電話での対応は致しかねますので何卒ご了承下さい。

なお、今後の情報につきましては、適宜、本会ホームページ(<https://jim.or.jp/>)および講演大会ホームページ(<https://confit.atlas.jp/guide/event/jim2020spring/top>)ならびにメールまたは会報の会告にてご案内いたします。

## 第84回定時社員総会開催案内

第84回定時社員総会を下記の通り開催いたします。  
社員総会の構成員は定款上の社員である「代議員」となります。

日時 2020年4月24日(金) 13:00～13:45

場所 エッサム神田ホール1号館4階「大会議室401」(東京都千代田区神田鍛冶町3-2-2)

### 報告事項

1. 2019年度事業報告及び事業報告の附属明細書の報告の件

### 協議事項

- 第1号議案 2019年度決算承認の件
- 第2号議案 2020年度代議員及び補欠代議員承認の件
- 第3号議案 2020年度理事及び補欠理事一括選任承認の件
- 第4号議案 2020年度理事及び補欠理事選任の件
- 第5号議案 2020年度監事選任の件
- 第6号議案 定款改訂の件
- 第7号議案 会員に関する規程改訂の件

問合先 (公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685 E-mail: secgnl@jim.or.jp

## 第62回技術賞, 第79回功績賞, 第60回谷川・ハリス賞, 第27回増本量賞 受賞候補者推薦依頼

～Webフォームによる推薦になりました～

技術賞, 功績賞, 谷川・ハリス賞, 増本量賞の各受賞候補者の推薦をお願いいたします。本会では多数の優秀な候補者を表彰し奨励に資したいという考えから, 広く一般会員からの推薦(3名連名の正員)を求めています。下記要領により積極的にご推薦下さい。

\*候補者本人による推薦書の提出は認めておりません。

推薦を求める賞(2021年3月に授賞予定)

技 術 賞(第62回) 功 績 賞(第79回) 谷 川・ハリス賞(第60回) 増 本 量 賞(第27回)

推薦締切 各賞共通 2020年6月29日(月)

候補者 各賞共通 個人を対象とします。

推薦資格 各賞共通 本会代議員1名または, 正員3名による推薦

推薦方法 Webフォームより推薦内容を入力下さい。

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 各種賞係

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

### ■第62回技術賞 推薦要領

主 旨 金属およびその関連材料に関する工業技術の進歩発展に貢献した者に授賞するものです。受賞対象者は所属および年齢に制限が設けられております。

候補者の対象 2021年の5月31日時点で46歳以上かつ勤務先が民間企業の研究者・技術者。

推薦資格 本会代議員1名または, 正員3名による推薦

推薦方法 下記URLの推薦フォームにより入力して下さい。

#### 1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は, 全て必須。
- 最終学歴: 卒業年次および学校名(学部名)を入力, また, 大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献: 本会の委員会, シンポジウム企画, セミナー企画, 論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。

2. 業績の概要と推薦理由: 1,000字以内にまとめ, 入力する。

#### 3. 論文リストおよび特許リスト

①論文リスト: 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し, 論文題目, 発表誌名, 巻号頁, 共著者を入力する。

②特許リスト: 特に主要な取得済特許の番号, 題目, 発明者, 登録日を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は, 下記の通り

- (1) 工業技術の改良進歩などに大きな業績を残したか
- (2) 工業技術の改良進歩などに大きく貢献する特許を取得したか
- (3) 有用な技術を実用化したか
- (4) その技術の社会への影響度は大きいのか
- (5) その技術は社会に広まっているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2020年6月29日(月)

推薦URL <https://gijutsushou.jim.or.jp/entry>

### ■第79回功績賞 推薦要領

**主 旨** 金属およびその関連分野の学術または工業技術の進歩発展に寄与する有益な論文を公表したもまたは有益な特許を取得したもので、しかも将来を約束されるような新進気鋭の研究者・技術者に授賞するものです。「学術」部門の受賞対象者には年齢制限が、「技術」部門の受賞対象者には所属の制限が設けられています。

**候補者の対象** 「学術」部門：受賞年度の2021年の5月31日時点で45歳以下の研究者。

「技術」部門：企業の研究者または技術者

**対象部門** 学術部門、技術部門の2部門

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

#### 1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 応募部門：2部門から該当する部門を選択する。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。

#### 2. 業績の概要と推薦理由：1,000字以内にまとめ、入力する。

#### 3. 論文リストおよび特許リスト：

- ①論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計15編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。
- ②特許リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

※技術部門は、論文リストおよび特許リスト計15編以内を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

学術部門

- (1) 創造性・独創性に富み、卓越した研究業績を上げているか
- (2) 学術の進歩につながる学術上特に優れた成果(論文等)を上げたか
- (3) 工業技術の発展につながる有益な発明をしたか
- (4) 将来更なる研究の発展が見込まれ、世界をリードする研究者に成長すると期待されるか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

技術部門

- (1) 新規性・進歩性の高い卓越した業績を上げているか
- (2) 工業技術の発展につながる特に優れた製品や製造方法等を開発したか
- (3) 工業技術の発展につながる有益な発明をしたか
- (4) 将来更なる発展が見込まれ、世界をリードする技術者に成長すると期待されるか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2020年6月29日(月)

**推薦 URL** <https://kouseki.jim.or.jp/entry>

### ■第60回谷川・ハリス賞 推薦要領

**主 旨** 次の各号に該当する優れた研究業績で構造材料分野または高温プロセスに関連する金属および関連材料分野の学術または工業技術の発展に貢献することが大であると認められた者に授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられています。

- (1) 鉄鋼、非鉄金属の製錬・精錬
- (2) 金属材料の熱処理に関する研究
- (3) 金属および非金属の耐熱材料に関する研究

(4) 構造材料分野またはその高温プロセスにおける金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

**候補者の対象** 2021年の5月31日時点で46歳以上の研究者。

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

#### 1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
  - 入力項目は、全て必須。
  - 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
  - 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。
- #### 2. 業績の概要と推薦理由：1,000字以内にまとめ、入力する。
- #### 3. 論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

- (1) 構造材料分野で金属および関連材料の学術および工業技術に関して格段の業績をあげたか
- (2) 高温に関連する製錬・精錬、熱処理、耐熱材料、高温物性、高温における金属学等における金属および関連材料の学術および工業技術に関して格段の業績をあげたか
- (3) 当該分野で学術または技術の進歩発展に貢献したか
- (4) 当該分野で学術上の意義が大きい論文を発表したか
- (5) 当該分野で効果が大きい重要な発明をしたか
- (6) 金属学会の活動に貢献しているか

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2020年6月29日(月)

**推薦 URL** <https://tanikawa-harris.jim.or.jp/entry>

### ■第26回増本量賞 推薦要領

**主 旨** 機能材料分野で卓越した新素材の創出または発見により貴重な研究業績を挙げ、同分野に関する学理または技術の進歩発展に貢献することが大であると認められた者に授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられています。

**候補者の対象** 2021年の5月31日時点で46歳以上の研究者。

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

#### 1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
  - 入力項目は、全て必須。
  - 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
  - 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。
- #### 2. 業績の概要と推薦理由：1,000字以内にまとめ、入力する。
- #### 3. 論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

- (1) 機能材料分野で卓越した新素材の発明・発見をしたか
- (2) 当該分野で学理または技術の進歩発展に貢献したか
- (3) 当該分野で学術上の意味が大きい論文を発表したか
- (4) 当該分野で効果が大きい重要な発明をしたか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2020年6月29日(月)

**推薦 URL** <https://masumoto.jim.or.jp/entry>

## 第52回研究技能功労賞※受賞候補者の推薦依頼

※「研究技能功労賞」は「研究技能功労賞」に名称変更となります。

推薦締切日 2020年6月29日(月)

**主 旨** 多年にわたり卓越した技術により金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作、試料調整、測定および分析などを通じて他の方々の研究成果に大いに貢献し、しかも研究論文などに協力者として名前も出ないいわゆる「かげの功労者」に対して授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられています。

**候補者の対象**

- 通算30年以上実務に従事した方。
- 2021年の5月31日時点で50歳以上の方。
- 研究遂行上「かげの功労者」として多年にわたり功績著しい方。「かげの功労者」とは、金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作、試料の調整、測定および分析などを通じて研究者の研究成果に大いに貢献した方。
- 企業体において経営者およびそれに準じない人。
- 管理職(民間企業および行政職の公務員では「課長」以上)でない人が望ましいが、管理職の場合には事情説明書を添付する。

**推薦資格** 本会代議員または支部長

**提出書類**(様式は下記 URL にてダウンロードして下さい。)

- ①推薦書：候補者の要件を確認の上、ご推薦願います。
- ②推薦理由ならびに実務における功労：  
A4版1頁(1,000字程度)にまとめ、別紙として下さい。

**送付方法**

- 「研究技能功労賞候補者推薦」と明記の上、下記宛にて Word 添付書類で送信下さい。

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**問 合 先** (公社)日本金属学会 各種賞係

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

**推薦書 URL** <https://data.jim.or.jp/kenkyu-ginou/>

## 欧文誌編集委員会からのお知らせ

### 特集企画の投稿募集

■SIP Materials Integration Project(SIP マテリアルズインテグレーションプロジェクト)

第1期SIPにおける「革新的構造材料」に引き続き、第2期SIP「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」において、マテリアルズインテグレーションの開発が進められています。本特集企画では、これまでの成果やこれからの展開についての Overviewに加え、SIP発のマテリアルズインテグレーションに関する成果についての一般論文も募集いたします。皆様のご投稿をお待ちしております。

上記テーマに関する特集を、Materials Transactions 61巻11号(2020年11月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいませようお願いいたします。

**掲載予定号** 第61巻第11号(2020年)

**原稿締切日** 2020年5月1日(金)

- 投稿に際しては、日本金属学会欧文誌投稿の手引・執筆要領(本会 Web ページ)に従うこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会で採否を決定する。
- 著者は、投稿・掲載費用をご負担願います。

**問合せ先** 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 欧文誌編集委員会

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: editjt@jim.or.jp <https://jim.or.jp/>

### 第48回日本金属学会論文賞について

Materials Transactions JIM, Vol.40, No.12(1999), pp.1382-1389に掲載された下記の論文(1)は、適正な審査を経て第48回日本金属学会論文賞(物性部門)を受賞しましたが、論文中に誤りがあったことに加えて著者から撤回の申し出があったため2019年3月25日付で撤回されました。これにより論文賞の対象となる論文が存在しなくなったため、著者から論文賞返納の申し出があり、その申し出を受理して、受賞の記録を削除しました。

(1) Mechanical Properties of Bulk Amorphous Zr-Al-Cu-Ni-Ag Alloys Containing Nanoscale Quasicrystalline Particles; Akihisa Inoue, Tao Zhang, Min Wei Chen and Toshio Sakurai

## 2020年秋期講演大会の 外国人特別講演・招待講演募集

**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、講演大会期間中に滞在中、滞在補助費が不要の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下さい)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

**推薦書提出期日** 2020年5月29日(金)

**照会・推薦書提出先**

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

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

**詳 細** までりあ59号3号(168頁)

ホームページ：講演大会→2020年秋期講演大会のご案内

〈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

公 募

◇東北大学金属材料研究所 助教 公募◇

公募人員 助教 1名

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

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

所 属 材料放射工学研究部門

専門分野 照射損傷の基礎学理や広い意味での原子力関連材料等の研究を、マイクロ・ナノ構造や照射欠陥の先端解析手法(例えば、電子顕微鏡、3次元アトムプローブ、陽電子消滅法等)に特徴を持って、意欲的に取り組んで頂ける方。研究は主として金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(大洗)にて行う。これまでの専門分野は問わない。

公募資格 博士の学位を有する方、あるいは着任予定時期までに博士の学位を取得見込みの方

任 期 任期7年(審査により再任1回3年可)

公募締切 令和2年4月30日(金)必着

着任時期 決定後、できるだけ早い時期

提出書類 ①履歴書(写真貼付)

②研究業績リスト(原著論文、国際会議の発表・プロシエディング、著書・解説、特許、招待講演、競争的資金獲得状況、論文引用度データ等)、論文データベース個人ID(例えばResearchID)があればリストの初めに記載。

③主要論文別刷5編(コピー可)

④これまでの研究・研究支援の概要(1,500字程度)

⑤着任後の抱負(1,500字程度)

⑥推薦書または照会可能者2名の氏名と連絡先

書類送付先 〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田2145-2

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター  
教授 永井康介

※応募書類の封筒表面には「材料放射工学研究部門 助教 応募書類」と朱書きし、書留にてお送り下さい。

※応募書類の返却はいたしませんのでご了承下さい。

※履歴書は本応募の用途に限り使用し、個人情報とは正当な理由なく第三者へ開示することは一切ありません。

問合せ先 教授 永井康介

☎ 029-267-3181 FAX 029-267-4947

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

募集人員 助教 1名(テニユア教員育成制度適用)

<http://ts.adm.ehime-u.ac.jp/>

専門分野 物理化学を基礎とする金属製錬プロセス・資源リサイクル及び無機材料(ガラス、セラミックス)の開発に関する研究

担当科目 物理や数学の演習科目および講義科目、物理学実験やPBLなどの実験実習科目

応募資格 (1)博士あるいはPh.D.の学位を有する方または取得見込みの方

(2)機能材料工学に関する優れた研究業績を有する方

(3)工学科材料デザイン工学コースおよび物質生命工学専攻・機能材料工学コースの教育および管理運営に熱意がある方

着任時期 2020年10月1日

雇用条件 給与は、年俸制を適用する。

提出書類 (1)履歴書

(2)研究業績

(3)教育業績

(4)その他の業績

(5)今後の活動の抱負

(6)これまでに獲得した研究助成一覧

(7)主要な研究業績の別刷(5編以内)

(8)応募者について所見を求め得る方3名以内の氏名・役職・連絡先

\*公募の詳細については、必ず以下のホームページを参照すること  
<https://www.eng.ehime-u.ac.jp/kougaku/about/kyoinkoubo/>

応募期限 2020年5月15日(金)必着

面接審査 一次審査(書類選考)の合格者に対して2020年7月頃に実施予定。なお、面接審査に伴う旅費の支給はありません。

書類送付および問合せ先

〒790-8577 松山市文京町3番

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻  
機能材料工学コース

教授 武部博倫

E-mail: takebe.hiromichi.mk@ehime-u.ac.jp

☎ 089-927-9712

※封筒に「教員応募書類在中」と朱書の上、簡易書留にて送付して下さい。

※(1)～(6)は、郵送とは別に電子ファイル(Word)を上記メールアドレスへ提出。

材料デザイン工学コースホームページ

<https://www.mat.ehime-u.ac.jp/>



掲示板は、ホームページにも掲載しております。ご利用下さい。

<https://jim.or.jp/> : 掲示板

◇第61回本多記念賞、第17回本多フロンティア賞  
及び第41回本多記念研究奨励賞受賞者◇

公益財団法人 本多記念会

本多記念会は、令和2年1月31日開催の第175回理事会において、令和2年度の第61回本多記念賞、第17回本多フロンティア賞、第41回本多記念研究奨励賞の受賞者を決定しましたので、お知らせいたします。

なお、贈呈式は、令和2年5月28日(木)13時20分より、東京・神田 学士会館で行う予定です。

## 1. 第61回本多記念賞(本賞 金メダル, 副賞 200万円)

受賞対象研究	ナノ構造制御による先進金属材料の開発
氏名	Ph.D. <small>ほうの かずひろ</small> 宝野 和博
現職	(国研)物質・材料研究機構フェロー

## 2. 第17回本多フロンティア賞(褒賞金 各50万円)

受賞対象研究	磁気対称性に基づく非相反物質機能の開拓
氏名	博士(理学) <small>ありま たかのぶ</small> 有馬 孝尚
現職	東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

受賞対象研究	シンクロトロン放射光 CT を利用した 3D/4D 材料科学の創成
氏名	博士(工学) <small>とだ ひろゆき</small> 戸田 裕之
現職	九州大学大学院工学研究院教授

## 3. 第41回本多記念研究奨励賞(褒賞金 各30万円)

受賞対象研究	生体に適した金属材料の微細組織および表面の創製
氏名	博士(工学) <small>うえだ きよひさ</small> 上田 恭介
現職	東北大学大学院工学研究科准教授

受賞対象研究	IoT 社会を支える微小温度差発電技術の研究
氏名	博士(科学) <small>たかねのり</small> 高際 良樹
現職	(国研)物質・材料研究機構主任研究員

受賞対象研究	オーステナイト逆変態を活用した鉄鋼材料の強靱化に関する研究
氏名	博士(工学) <small>なかだ のぶお</small> 中田 伸生
現職	東京工業大学物質理工学院准教授

受賞対象研究	金属製錬における分散相および融体界面の動力学モデルに関する研究
氏名	博士(工学) <small>なついで しゅんご</small> 夏井 俊悟
現職	東北大学多元物質科学研究所助教

受賞対象研究	界面磁性の電氣的制御に関する研究
氏名	博士(工学) <small>みつわ しんじ</small> 三輪 真嗣
現職	東京大学物性研究所准教授

◇2020年度 技術研究助成 募集要項◇  
公益財団法人 JFE21 世紀財団

## 1. 助成対象となる研究

**鉄鋼技術研究**：鉄鋼材料、製造プロセス、鉄鋼副産物を対象とする基礎/応用研究

計測・制御・分析・計算科学・数値解析等で鉄鋼を対象とする関連技術や生産技術の研究を含む。

**地球環境・地球温暖化防止技術研究**：地球環境保全と地球温暖化防止を目的とした技術開発を対象とするエンジニアリング(工学)に関する基礎、応用技術の研究

\* 研究分野の範囲は、財団 HP 掲載の募集要項別紙「研究分野分類表」をご覧ください。

## 2. 助成件数と助成金額

件数 22件(原則) (200万円/件)	鉄鋼技術研究 地球環境・地球温暖化防止技術研究	概ね10~12件 概ね10~12件
-------------------------	----------------------------	----------------------

## 3. 研究期間

原則1年間(2021年1月研究開始・同年12月終了・2022年1月報告書提出)。但し、1年間を上限として延期・延長は可(その場合2023年1月報告書提出)

## 4. 応募資格者

日本の国公立大学または公的研究機関に勤務(常勤)する研究者であって国籍は問わない。なおグループでの研究の場合、代表研究者以外の共同研究者は3名以内で、大学院生および外国の大学、日本の他の大学や公的研究機関に所属する研究者も可とする。2017~2019年度の本研究助成を代表研究者として受領した者は、代表研究者としての応募はできない。

## 5. 申請の手続き

本財団ホームページ(HP)の申請様式に記入し、HP内の申請画面から財団に送信する。

財団 HP : <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/>  
受付開始：4月20日(月) 締切：6月19日(金)

## 6. 審査・選考と助成研究(者)の公表

7月~9月に財団審査委員会で審査・選考を行い、9月末に応募者に結果を通知する。同時に財団 HP 等で、助成研究者と研究テーマを公表する。

\* 詳細は財団 HP : <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/> をご覧ください。

\* お問合せ先(財団事務局)：☎ 03-3597-4652

E-mail: [zai21c@jfe-21st-cf.or.jp](mailto:zai21c@jfe-21st-cf.or.jp)

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 84, No. 4 (2020)

—論文—

1723 Kにおける  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグに懸垂した白金とパラジウムの回収能に及ぼす銅系抽出剤の形態の影響  
村田 敬 山口勉功

電子らせん波とその制御について  
原田 研 孝橋照生 高口雅成

新たな *In Situ* 圧子圧入法としての改良型顕微インデントーション法の開発と応用  
峯田才寛 三浦誠司 岡 和彦 宮島達也

—技術論文—

多分割反射電子検出器を搭載した走査電子顕微鏡による結晶粒形状の評価  
大塚岳志 大竹祐香 原 昌也 太田康則 宮澤 聡

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 61, No. 4 (2020)

—Special Issue on Materials Science on High-Entropy Alloys—

PREFACE Haruyuki Inui

Microstructure and Mechanical Behavior of Ti-25Nb-25Zr Alloy Prepared from Pre-Alloyed and Hydride-Mixed Elemental Powders  
Bhupendra Sharma, Sanjay Kumar Vajpai, Mie Kawabata, Takayoshi Nakano and Kei Ameyama

Development of Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W and Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W-Ag High-Entropy Alloys Based on Co-Cr-Mo Alloys  
Takeshi Nagase, Mitsuharu Todai and Takayoshi Nakano

Effect of Elemental Combination on Microstructure and Mechanical Properties of Quaternary Refractory Medium Entropy Alloys  
Qian He, Shuhei Yoshida, Hideyuki Yasuda and Nobuhiro Tsuji

Effect of Cobalt-Content on Mechanical Properties of Non-Equiatomic Co-Cr-Ni Medium Entropy Alloys  
Shuhei Yoshida, Takuto Ikeuchi, Yu Bai and Nobuhiro Tsuji

Characterization of Growing Dendrites in CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy by Time-Resolved and *In-Situ* Tomography  
Keita Nakano, Taka Narumi, Kohei Morishita and Hideyuki Yasuda

An Atomistic Modeling Study of the Relationship between Critical Resolved Shear Stress and Atomic Structure Distortion in FCC High Entropy Alloys - Relationship in Random Solid Solution and Chemical-Short-Range-Order Alloys -  
Md. Lokman Ali, Shuhei Shinzato, Vei Wang, Zeqi Shen, Jun-ping Du and Shigenobu Ogata

Thermal Vacancies in High-Entropy Alloys  
Taichi Abe

Doping of Interstitials (H, He, C, N) in CrCoFeNi High Entropy Alloy: A DFT Study

Jingming Shi, Yu Lei, Naoyuki Hashimoto and Shigehito Isobe

—Regular Article—

Materials Physics

Hydrogenation Character and Crystal Structures of Hydrides in  $\text{RMgNi}_4$  (R = Nd, Gd, Er)  
D. K. Li and Q. A. Zhang

Microstructure of Materials

Microstructure and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Block-Reinforced Aluminum Matrix Composite  
Fei Gao, Yongbum Choi, Kazuhiro Matsugi and Gen Sasaki

High Temperature Deformation and Microstructure Evolution of Ni-Co Base Superalloy TMW-4M3  
Takaaki Hara, Toshiki Ishida and Katsunari Oikawa

Online Roll Force Model for Non-Oriented Electrical Steel Considering Temperature-Transformation-Roll Force Coupling Effect  
Chao Liu, Anrui He, Zhenli Mi, Wenquan Sun and Yong Song

High-Temperature Plastic-Deformation Behavior of Mg-(Y/Zn) Supersaturated Solid-Solution Alloys and the Resulting Dislocation Structures  
Kaichi Saito, Yoshihiko Uchiyama, Katsuhiko Sato, Mitsuhiko Kimura, Hiromi Ishida and Kenji Hiraga

Preparation of High-Coercivity Magnetic Powder via Heat Treatment of a Rapidly Quenched Amorphous Starting Compound with a  $\text{ThMn}_{12}$  Structure  
Tomoko Kuno, Takahide Yamamoto, Kimiko Urushibata, Kurima Kobayashi and Satoshi Sugimoto

Effect of Co and P on the Discontinuous Precipitation Behavior in High Concentration Corson Alloy  
Hiroyasu Horie, Kazuki Kammuri, Yuki Imozuka, Yumemaru Tsuji and Chihiro Watanabe

Changes in States of Carbon and Mechanical Properties with Aging at 50°C after Quenching in Low Carbon Steel  
Kohsaku Ushioda, Ken Takata, Jun Takahashi, Keisuke Kinoshita and Hideaki Sawada

Mechanics of Materials

Work-Hardening Mechanism in High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel  
Takuro Masumura, Yuki Seto, Toshihiro Tsuchiyama and Ken Kimura

Comparative Three-Point Bending Flexural Test of Dental Ceramics Using Standard and Self-Adjustable Specimen Support Fixtures  
Thepparat Khemaleelakul, Pavisuth Kanjantra, Siripong Sirimongkolwattana, Weeranuch Thong-ngarm, Teerapong Mamanee and Narin Sirikulrat

Composition-Processing-Property Correlation Mining of Nb-Ti Microalloyed Steel Based on Industrial Data  
Siwei Wu, Jian Yang and Zhenyu Liu

Nonlinear Multiple Regression Model and Optimization of Process Parameters for Weld Bonding of DP780 High Strength Steel  
Jinquan Yi, Kai Zeng, Xiaocong He, Baoying Xing and Yuyang Feng

### Influence of Strain Rate on Mechanical Behaviours of Gradient-Structured Copper

Jinxu Zhang, Yang Cao, Hongliang Gao, Xu Yang, Baipo Shu, Yuntian Zhu, Bhupendra Sharma, Kei Ameyama and Xinkun Zhu

### The Influence of Carbon Nanotubes on the Properties of Sn Solder

Kai-kai Xu, Liang Zhang, Lei Sun, Nan Jiang, Meng Zhao and Ming-yue Xiong

### Microstructure and Mechanical Property Improvement of Laser Additive Manufacturing Ti-6Al-4V via the Niobium Addition

Chenyang Wang, Chun Shang, Guojian Xu, Zhicheng Jing, Jin Liu and Yunhai Su

### Materials Processing

### Molding and Mold Properties of Spherical Artificial Sand Coated with Inorganic Binder

Yasuhiro Nagai, Yuuki Hatori and Toshimitsu Okane

### Additive Manufacturing Technology by Furan Sand Mold Using Sintered Artificial Sand Coated with Solid Catalyst

Yasuhiro Nagai, Kosuke Takeshita and Toshimitsu Okane

### Possibility of As-Cast Applications on $\beta$ -Type Titanium Alloys Proposed in the Newly Expanded Area of $Bo_t$ - $Md_t$ Diagram

Xi-Long Ma, Kazuhiro Matsugi, Zhe-Feng Xu, Yong-Bum Choi, Ryohei Matsuzaki, Zi-Feng Lin, Xin-Gang Liu and Hao Huang

### Molecular Dynamics Simulation of Nucleation from Undercooled Melt of Nickel-Aluminum Alloy and Discussion on Polymorphism in Nucleation

Shunsuke Orihara, Yasushi Shibuta and Tetsuo Mohri

### Development of a New Titanium Powder Sintering Process with Deoxidation Reaction Using Yttrium Metal

Akihiro Iizuka, Takanari Ouchi and Toru H. Okabe

### Engineering Materials and Their Applications

### Effects of Size of the Largest Crack and Size Difference among Cracks on Critical Current of Superconducting Tape with Multiple Cracks in Superconducting Layer

Shojiro Ochiai and Hiroshi Okuda

### Design of Zirconium Quaternary System Alloys and Their Properties

Maki Ashida, Yusuke Tsutsumi, Kou Homma, Peng Chen, Masayuki Shimojo and Takao Hanawa

### Magnetic Properties of Nd-Fe-B Sintered Magnets Produced by Reduction-Grain Boundary Diffusion Process with Heavy Rare-Earths Compounds and Ca Metal Vapor

Masaru Uenohara, Zheng Hanlin, Hiroaki Nishio and Ken-ichi Machida

### Temperature- and Catalyst-Dependent Transformation from Reaction Rate-Limited to Diffusion Rate-Limited Hydrogenation of Mg with $Nb_2O_5$ Catalyst

Yoshihiro Shimizu, Moeno Otowaki, Takahito Imai, Kenshiro Shirai and Manshi Ohyanagi

### Technical Article

### Effect of the Pulse Duty Cycle on the Microstructure and Properties of a Jet Electrodeposited Nanocrystalline Copper Coating

Hui Fan, Yangpei Zhao, Jie Jiang, Shankui Wang, Wei Shan and Zhijing Li

### Express Rapid Publication

### Fabrication and Enhanced Vickers Hardness of Electrodeposited Co-Cu Alloy Film with High Composition Gradient

Hiroyuki Hagiwara, Yoshihisa Kaneko and Makoto Uchida

Erratum

Announcement

### まてりあ 第59巻5号 予告

[紹介] 2020年春受賞者紹介  
[学会受賞記念講演]

希土類鉄(R-Fe)磁石は世界を支える……佐川眞人

[本多記念講演] 医療と金属材料……………埴 隆夫  
—他—

～編集の都合により変更になる場合がございます～



(2020年1月21日～2020年2月20日)

### 正 員

石田 幸平 株式会社野村鍍金  
胡木 政登 田中貴金属工業株式会社  
遠田 義晴 弘前大学  
Chiu Wan-Ting 東京工業大学  
クケ谷将太 住重フォーミング株式会社

柴山 卓真 株式会社高純度化学研究所  
高岡 慧 古河テクノリサーチ株式会社  
辻元 裕貴 ダイハツ工業株式会社  
西山 昭雄 株式会社野村鍍金  
日比野真也 川崎重工業株式会社

平光 規行 株式会社榎屋  
真崎 邦崇 株式会社IHI  
水谷 行隆 日立金属株式会社  
渡辺 祐里 株式会社アライドマテリアル

### 学 生 員

大野 晃嗣 弘前大学  
鈴木 絢子 島根大学

沼田 尚也 弘前大学  
藤野 竣也 富山大学

松田 瑠香 東北大学

### 外国学生会員

QIngzhong Zhao  
North China University of Science and Technology

YAO Hongwei 京都大学




# 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>2020年4月</b>				
24	第84回定時社員総会(東京)(本号220頁)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685</b> <b>secgnl@jim.or.jp</b>	
<b>2020年5月</b>				
19~20	新時代 Active Materials 自己治癒するセラミックス・金属—その特性と応用(神奈川)	神奈川県立産業技術総合研究所	TEL 044-819-2033 ed@newkast.or.jp <a href="https://www.kanagawa-iri.jp/learn/researcher/edu_r02/ed02_seminar_2/">https://www.kanagawa-iri.jp/learn/researcher/edu_r02/ed02_seminar_2/</a>	
19~20	第36回希土類討論会(札幌)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp <a href="http://www.kidorui.org/">http://www.kidorui.org/</a>	発表 1.24
16~11.7 (全7回)	セラミックス大学2020(CEPRO2020)(東工大他)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org <a href="http://www.ceramic.or.jp/">http://www.ceramic.or.jp/</a>	定員 120名
21	「介護・福祉工学の最前線一人の動作を知り、助ける!」(東大生産技研)	精密工学会他	TEL 03-5226-5191 <a href="https://www2.jspe.or.jp/">https://www2.jspe.or.jp/</a>	定員 60名
22~24	軽金属学会第138回春期大会(香川大)	軽金属学会	<a href="http://www.jilm.or.jp/">http://www.jilm.or.jp/</a>	参加 4.16
25~27	トライボロジー会議2020 春 東京(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp <a href="http://www.tribology.jp">http://www.tribology.jp</a>	
25~27	日本顕微鏡学会第76回学術講演会(大阪)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp <a href="http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2020/index.html">http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2020/index.html</a>	
27~29	ナノ学会第18回大会(横浜国大)	ナノ学会	nano18@mtg-officepolaris.com <a href="http://mtg-officepolaris.com/nano18/">http://mtg-officepolaris.com/nano18/</a>	
29	第5回マルチスケール材料力学シンポジウム(電気通信大)	日本材料学会	<a href="http://www.jsms.jp/">http://www.jsms.jp/</a>	講演 2.3
<b>2020年6月</b>				
4	日本海水学会70周年記念「日本海水学会第71年会シンポジウム」(東京)	日本海水学会	TEL 0465-47-2439 office@swsj.org	
10~12	第25回計算工学講演会(北九州)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org <a href="https://www.jsces.org/koenkai/25/">https://www.jsces.org/koenkai/25/</a>	
11~12	第13回核融合エネルギー連合講演会(八戸)	プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会	TEL 0175-71-6690 <a href="http://rengo13.roku.qst.go.jp">http://rengo13.roku.qst.go.jp</a>	
12~14	2020年度塑性加工春季講演会(名工大)	日本塑性加工学会	<a href="https://www.jstp.or.jp">https://www.jstp.or.jp</a>	
18~19	第25回動力・エネルギー技術シンポジウム(北大)	日本機械学会	TEL 03-5360-3505 <a href="https://www.jsme.or.jp/">https://www.jsme.or.jp/</a>	
28~7.3	炭素材料国際会議(CARBON2020)(京都)	炭素材料学会, 日本学術会議	TEL 03-6824-9376 CARBON2020@bunken.co.jp <a href="http://www.tanso.org/carbon2020/">http://www.tanso.org/carbon2020/</a>	
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 <a href="http://www.ptm2020.com">http://www.ptm2020.com</a>	
<b>2020年7月</b>				
7~9	第57回アイソトープ・放射線研究発表会(東大)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujutsu@jrias.or.jp <a href="http://www.jrias.or.jp/">http://www.jrias.or.jp/</a>	
16~17	第54回 X線材料強度に関するシンポジウム(東北大)	日本材料学会	TEL 078-795-3212 nishida@kobe-kosen.ac.jp <a href="http://www.jsms.jp/">http://www.jsms.jp/</a>	講演 3.27
<b>2020年9月</b>				
2~4	日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム(北大)	日本セラミックス協会	TEL 03-3662-5232 fall33@cersj.org <a href="http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/33/">http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/33/</a>	
9~11	2020年度工学教育研究講演会(北大)	日本工学教育協会 北海道工学教育協会	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp <a href="https://www.jsee.or.jp/">https://www.jsee.or.jp/</a>	
16	The 15th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (Slovenia)	日本実験力学学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp <a href="https://www.jsem.si/15th-ISEM2020-Ljubljana/">https://www.jsem.si/15th-ISEM2020-Ljubljana/</a>	
16~18	日本金属学会秋期講演大会(富山大学五福キャンパス)(富山)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312</b> <b>annualm@jim.or.jp</b>	
<b>2020年10月</b>				
14~16	VACUUM2020真空展(東京)	日本真空工業会他	TEL 03-3459-1228 autumnfair@media.nikkan.co.jp	
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 <a href="https://www.opt.miyazaki-u.ac.jp/hikari/">https://www.opt.miyazaki-u.ac.jp/hikari/</a>	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
27～30	第1回地球環境のための炭素の究極利用技術に関するシンポジウム(奈良)	日本鉄鋼協会	TEL 075-223-2311 http://web.apollon.nta.co.jp/CUUTE-1/ cuute-1@nta.co.jp	
2020年11月				
15～19	The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(高松)	日本表面真空学会	iss9@jvssjp https://www.jvss.jp/iss9/	参加 9.22
2020年12月				
7～11	Materials Research Meeting 2020 (MRM2020)(横浜)	日本MRS	TEL 03-6264-9071 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2020.jmru.org	
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/	
2022年7月				
5～8	The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022)(富士吉田)	粉体工学会	http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2022/index.html iccci2022@ynu.ac.jp	

 事務局より

- 2020年度の会費お払込みのお忘れはありませんか。新年度が始まっておりますので今一度ご確認をお願いいたします。
- 住所変更等のお手続きは、ホームページ：入会・会員 → 会員マイページをご利用下さい。
- 2021年春賞の受賞候補者推薦募集を行っております(本号会告220頁)。沢山のご推薦をお待ちしております。



### 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59巻 第4号 (2020) 発行日 2020年4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

# 日本金属学会会報「まてりあ」への投稿について

会報「まてりあ」をより多くの皆様にご活用していただけるよう投稿記事を歓迎いたします。  
投稿規程、執筆要領および下記要領によりご投稿下さい。

～会報編集委員会～

## (1) 種別(規定掲載頁)(規定字数内)

- 1. 入門講座**(4頁)(9,340字)  
金属のみならずセラミックス、高分子を含めた材料一般に関して境界領域の材料や物づくりの実際などの講義を通して広く会員に情報を提供する。
- 2. 講義ノート**(6頁)(14,500字)  
材料に関する基礎学問分野についてわかりやすく講義してもらう。
- 3. プロムナード**(4頁)(9,340字)  
金属・材料に関する話題にかぎらず、社会、経済、歴史などを含む多くの分野からの「比較的短くて分かりやすく」「会員が教養として知って置くべき事柄」「提言」「トピックス的な話題」など。
- 4. 解説**(7頁)(17,100字)  
新しい特定の問題を取り上げて、専門外の会員にも分かるように解説したもので、さらに勉強しようとする人のために参考となる文献も示しておく。
- 5. 最近の研究**(8頁)(19,700字)  
最近の重要な研究のうち、比較的せまい範囲のテーマを取り上げて、国内外の最近の研究成果を紹介する。各分野の現状、現在の問題点などを取り上げて、総括的に分かり易く記述したもので、その分野の研究を進める上で参考となる内容とする。
- 6. 技術資料**(8頁)(19,700字)  
直接実務に利用できるもので、実際に行う場合に必要となる条件、装置の説明、あるいは技術的データの収集等により参考資料として役立つもの。
- 7. 集録**(9頁)(22,300字)  
文献を主眼として問題点を論じ、批判するもので今後の方針を示唆することをねらいとする。文献のみを集録し解説を行うものも含む。
- 8. 実学講座**(4頁)(9,340字)  
特許取得、ベンチャー企業の設立、研究開発マネジメント、教育法、学習法などについて記事にする。
- 9. 材料科学のバイオニアたち**(5頁)(11,900字)  
材料科学に携わった先人たちの偉業を紹介する。
- 10. 新進気鋭**(4頁)(9,340字)  
“はばたく”は大学院修士課程修了者以上を対象とし、ここでは30歳前後の若手研究者を対象として研究・仕事の紹介と将来展望について紹介してもらう。執筆は単独名とする。
- 11. 材料教育**(4頁)(9,340字)  
材料教育に関する話題。
- 12. トピックス(制限頁;2頁)**(4,150字)  
最近の情報を手短かに紹介するもので、話題は限定しない。
- 13. 物性・技術データ最前線**(4頁)(9,340字)  
形式は問わず、情報量は少なくとも、多く読者が必要とするタイムリーな最新の物性、技術データを紹介する。
- 14. 材料ニュース**(2頁)(4,150字)  
新聞で発表された材料関連ニュースを新聞内容よりは詳しくできるだけ迅速に記事にする。
- 15. プロジェクト研究報告(有料)(原則35頁)**  
特定研究A、B、未来開拓、戦略基礎などの公的資金補助によるプロジェクト研究成果を有料掲載する。

- 16. 産官学交差点**(1頁)(2,200字)  
材料に関連した産官学の情報交流の場を設ける。
- 17. 材料発ベンチャー**(2頁)(4,150字)  
材料関連ベンチャー企業の経験者に経験談等を記事にしてもらう。
- 18. 新技術・新製品裏話**(2頁)(4,150字)  
金属学会新技術・新製品技術開発賞を獲得したグループに開発にあたっての苦労、裏話を紹介してもらう。
- 19. 談話室**(1頁)(2,200字)  
気軽な意見の発表、学会に対する質疑応答、情報交換等。
- 20. はばたく**(1頁)(2,200字)  
大学院生など新鋭の方々が、著者自身の研究への取り組み方などについて述べる。
- 21. 紹介**(1頁)(2,200字)  
組織変更・改革、産業界の動向その他。
- 22. 学会・研究会だより**(1頁)(2,200字)
- 23. 研究室紹介**(1～2頁)(2,200～4,700字)
- 24. 委員会だより**
- 25. スポットライト**

## (2) 投稿の方法

- 種別の1～15については、執筆要領に定める方法で作成し、制限頁以内にまとめた原稿とその論文または記事のねらい(200字～300字)をフォーマット用紙に記述して会報編集委員会までご送信下さい。審議の上、受付の可否を決定します。
- 種別の16～25については、執筆要領に定める方法で作成し、制限頁以内にまとめた原稿をお送り下さい。但し、原稿の採否や掲載号は会報編集委員会にご一任下さい。

## (3) 投稿の要件

- 和文であり論文又は記事として未投稿、未掲載でかつオリジナリティがあること、規定頁を超えないこと、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等、ホームページに掲載している会報投稿規程を参照して下さい。

## (4) 著作権の帰属

- 会報に投稿された論文および記事の著作権は、この法人の著作権規程により、この法人に帰属します。

## (5) その他留意事項

- 原稿は、専門外の読者にも分かるようにご執筆下さい。
- 原稿は、会報編集委員会にて審査いたします。その結果、場合によっては掲載をお断りする場合があります。また、掲載号等についても、本編集委員会が決定いたします。
- 図表の引用に関しては、著作権者への転載許可手続きを著者ご自身で行ってください。
- 詳細は会報投稿規程をご覧ください。

## (6) 会報投稿規程と執筆要領

- ホームページ：[「まてりあ」](#) → まてりあへの投稿 をご覧ください。

## (7) 原稿送付・問合せ先

〒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 会報編集委員会  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.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	99.99%	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
ボロンクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ボロンモルファス	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	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	亜鉛	99.999%	粒状100g入			
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミコバルト	Co 5%	〃
マグネシウム	99.9%	塊状200g	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミタングステン	W 2.5%	〃
モリブデン粉	99.9%	粉末	チタン	99.9%	5φ×150mm塊	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
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	Fe 50%	塊状
ニオブ粉	〃	粉末				アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	<b>レアアースメタル</b>			アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	イトリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
レニウム粉	99.99%	粉末	ランタン	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
ルテニウム粉	99.9%	〃	プラセオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
アンチモン	99.9%	塊状	ネオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	サマリウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	約1.5kgインゴット
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	テルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
錫粒	〃	粒状	ジスプロシウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ホルミウム	〃	〃			
タンタル粉	〃	粉末	エルビウム	〃	〃			
テール	99.99%	小球状	ガドリニウム	〃	〃			
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ツリウム	〃	〃			
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	ルテチウム	〃	〃			
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	セリウム	〃	塊状のみ			
バナジウム粉	〃	粉末	ユーロピウム	〃	〃			
タングステン粉	99.9%	〃	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm 200g入			
タングステンスクラップ	99%	板状						
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	<b>フェロアロイ</b>					
亜鉛粒	〃	粒状	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	<b>Uアロイ(低融点合金)</b>		
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm 〃	Uアロイ 47	融点47±2℃	約500gインゴット
			フェロバナジウム	V 80%	3~15mm 〃	Uアロイ 60	60±2℃	〃
			フェロボロン	B 20%	1~30mm 〃	Uアロイ 70	70±2℃	〃
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状	Uアロイ 78.8	78.8±2℃	〃
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状	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

# 高温真空 3000℃への挑戦

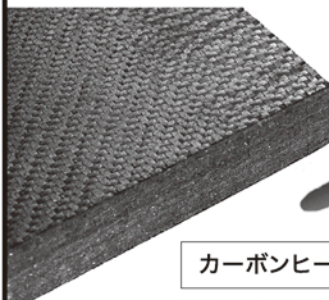
URL: <http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 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

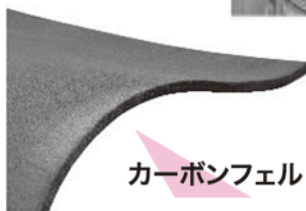
ハイブリット成形断熱材



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。



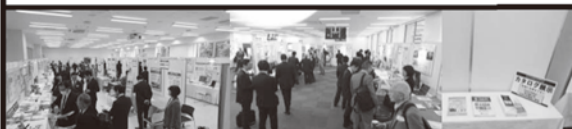
## メカニカルカーボン工業株式会社

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)

#### 大会ホームページバナー広告

・1枠 ¥50,000 (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年秋期 (第167回) 講演大会  
9/16 (水) ~ 9/18 (金) (予定)  
富山大学・五福キャンパス

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)

# 溶質原子の定量 メカニカルスペクトロスコピー

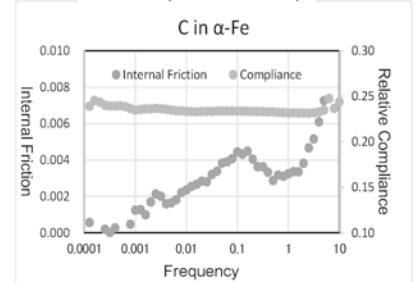
物質中の溶質原子は微量でその組織の性質を変化させます。当然ながらその含有量によって効果が異なるためにその分析測定が必要です。しかし化学分析や蛍光 X 線分析などでは析出したフリー原子も定量され、組織中に存在する溶質原子のみの定量はできません。そこで溶質原子のひずみエネルギーを検出するメカニカルスペクトロメータ MS 型（強制振動型内部摩擦測定装置）が力を発揮します。

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)

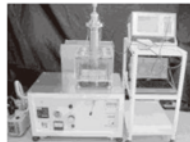


## Cij 測定は力学特性から組織解明を可能に

### 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