

Materia Japan

- 金属なんでもランキング! ~磁化率~
- 多価カチオンを用いた蓄電デバイス研究
- 磁場中反応を利用した選択的磁性材料合成
- 先達からのお便り 落合庄治郎先生(京都大学名誉教授)
- 新企画 よくわかる! ピンポイント講座

まてりあ

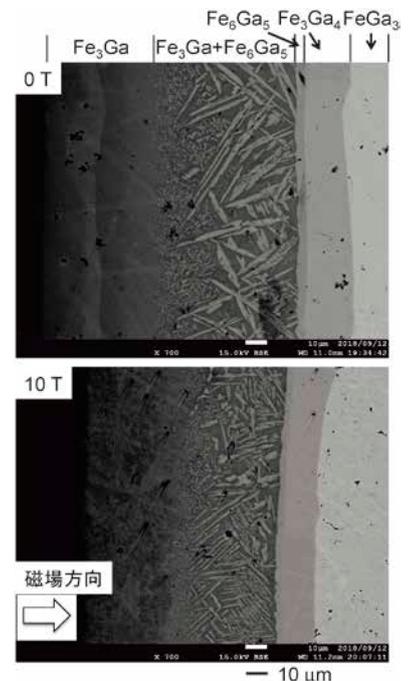
Vol.59 MTERE2 59 (8) 411~462 (2020)

2020

8

<https://jim.or.jp/>

<https://www.jim.or.jp/journal/m/>(←まてりあ記事オンライン)



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

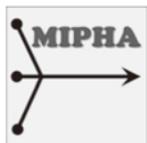
3D

Nakayamadenki Co.,Ltd



材料情報統合システム“MIPHA¹⁾”および“shinyMIPHA²⁾”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

公益社団法人
日本金属学会

The Japan Institute of Metals and Materials

2020年
秋期 **第167回講演大会**

付設展示会（オンライン版） 8月上旬～公開

関連製品、ソフトウェア等の最新情報を大会ホームページにて掲載致します！

技術セミナー 9/16（水）、17（木）、18（金） お昼時間帯

関連各社の技術情報をオンラインで解説致します！

詳細は、下記までお問合せ下さい。

株式会社 明報社 TEL : 03-3546-1337

www.meihosha.co.jp

8

2020
Vol.59
No.8

まてりあ

金属なんでもランキング! No. 10	磁化率	411
最近の研究	多価カチオンを利用した新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究 李 弘毅 下川航平 岡本範彦 市坪 哲	413
	マグネシウムをはじめとする多価カチオンを利用した蓄電池研究開発を紹介。協奏的效果などの新たな学理を解明し、新規蓄エネルギーデバイスを模索する!	
	磁場中反応を利用した選択的磁性材料合成 三井好古 尾上昌平 小山佳一	422
	磁場を利用した、磁性材料合成における反応制御について紹介。選択的に強磁性相への反応を促進。	
新進気鋭	水素化物超リチウムイオン伝導材料の開発と次世代蓄電池への応用 金 相侖	429
企画にあたって	連載「よくわかる!ピンポイント講座」について 編集チーム	434
よくわかるピンポイント講座	逆格子はどこからきたのか 田中克志	435
先達からのお便り	材料と共に~材料は愛おしい, 材料学と医学の宿命, 複合材料メゾメカニクス事始め, 次代への期待~ 落合庄治郎	438
"あのことろ"のまてりあ	七つの話題「国産鋼材は輸入品に比して優秀であるか」について 佐々木秀顕	441
はばたく	鉄鋼材料の耐食性に関する研究を通して 門脇万里子	447
科学館めぐり	造幣博物館(大阪市) 石本卓也	448
本会記事	会告 450 次号予告 459 掲示版 456 行事カレンダー 460 会誌・欧文誌8号目次 457 新入会員 462	

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 Fe/Ga 拡散対の 0 T と 10 T 中で 1023 K 24 時間熱処理した試料の反射電子像。(本論文文献(41)参照)
(三井好古 尾上昌平 小山佳一 著 425 頁 図 5 より掲載)

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。

ALLOYS & METALS

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

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

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

**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、パフを含めて定価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

金属なんでもランキング!

No.10 磁化率

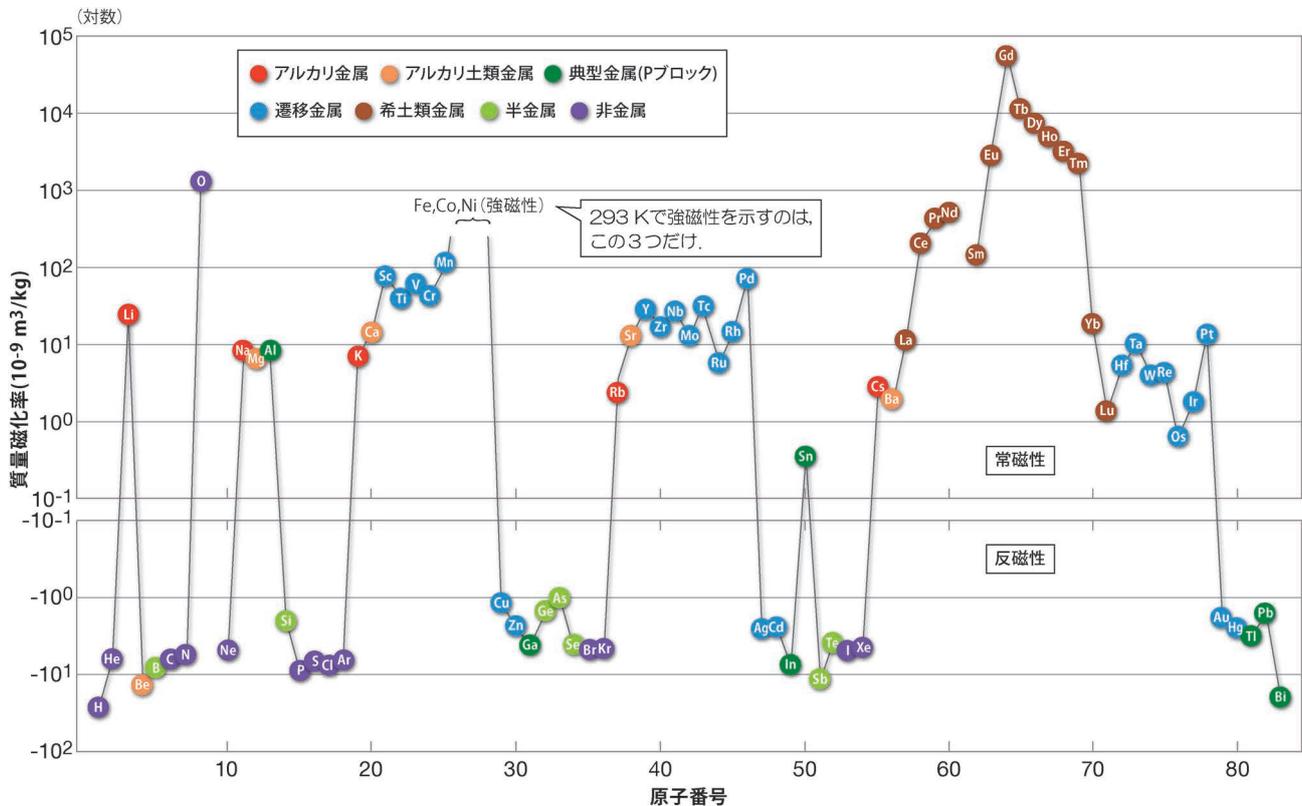


図1 各元素の磁化率。

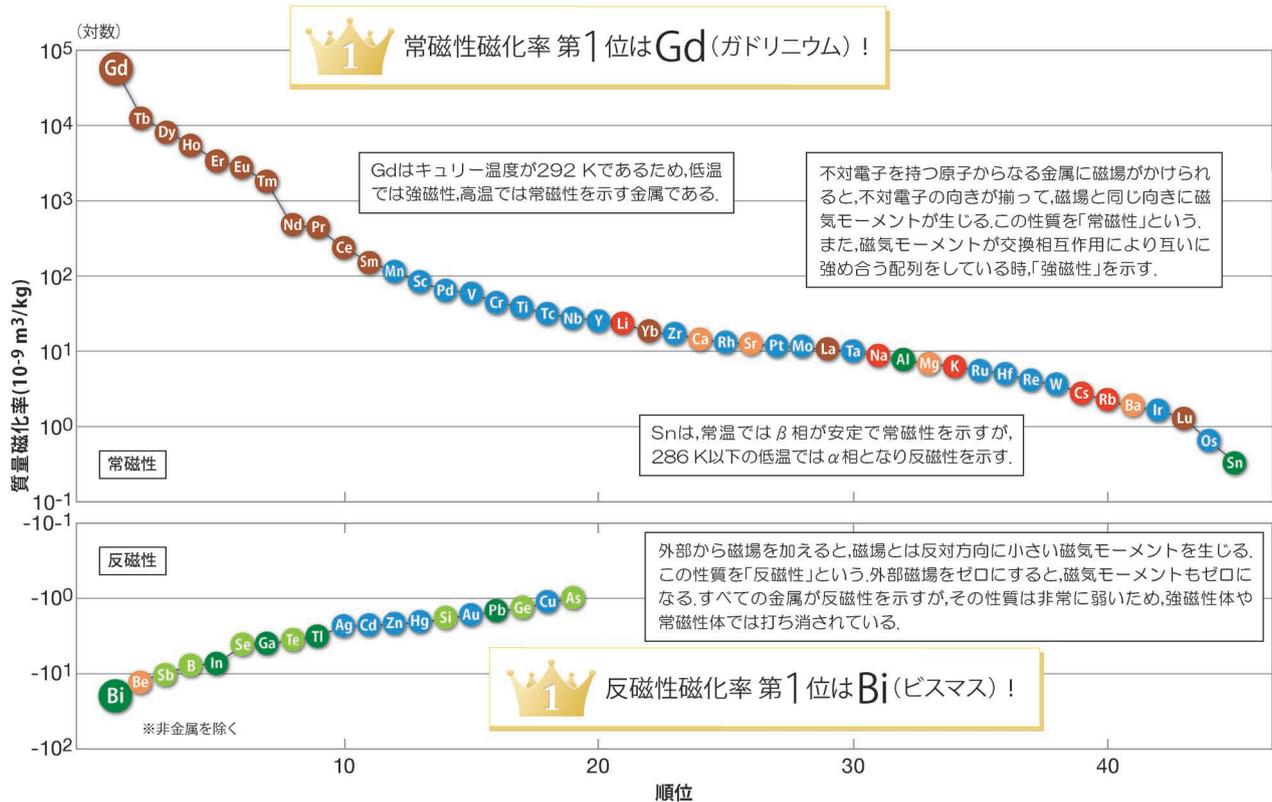


図2 金属元素の磁化率ランキング(45位まで)。

参考文献：(1) 改訂4版 金属データブック：日本金属学会編，丸善，(2004)。(2) 初版 元素大百科事典：渡辺 正 他，朝倉書店，(2007)。(3) 第3版 基礎無機化学：F.A. コットン，P.L. ガウス，G. ウィルキンソン共著，中原勝儼訳，培風館，(1998)。

未来を先導する
領域を開拓し、
世界に発信する

公益社団法人

日本金属学会

The Japan Institute of Metals and Materials

2020年
秋期

第167回講演大会

会期

2020年
9月15日(火)~18日(金)
オンライン開催

演題登録締切

2020年
7月3日(金) 17時

※「一般講演」に限り、
2件申込可能となりました

事前参加
予約締切

2020年
8月31日(月)

参加方法の詳細はホームページで公開

主なシンポジウムテーマ

- S1: ミルフィーユ構造の材料科学Ⅲ
- S2: 機能コアの材料科学Ⅰ
- S3: ハイエントロピー合金の材料科学(Ⅳ)
- S4: 材料変形素過程のマルチスケール解析(Ⅲ)
- S5: ナノ・マイクロスペーステイラリングⅣ
- S6: 材料技術史から見るこれからの技術展開Ⅲーアルミニウム合金
- S7: 超高温材料の科学技術Ⅰ

- K1: 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅱ)~光を用いる生体情報イメージング~
- K2: スピントロニクスとテラヘルツ光技術の融合と応用展開
- K3: 高機能軟磁性材料の開発動向~5G時代の高周波デバイス応用に向けて~
- K4: 若手科学者へ贈る研究のヒントⅢ~未踏領域へ到達するために~
- K5: 材料化学におけるイノベーションの役割と工業製品への展開

問合せ先

公益社団法人 日本金属学会 講演大会係
〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32
TEL:022-223-3685 E-mail:annualm@jim.or.jp

詳しくはホームページをご覧ください

<https://jim.or.jp/>



多価カチオンを利用した 新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究

李 弘毅¹⁾ 下川航平^{**} 岡本範彦²⁾ 市坪 哲³⁾

1. はじめに

クリーンエネルギーを安全に供給できるようにすることは持続可能な開発目標(SDGs)の一つであり、そのためには、太陽光、風力、地熱などの再生可能エネルギーの利用が重要となっている。これらの自然エネルギー源は、時間帯、地形、気候などに強く依存し、恒常的・安定的な供給をすることは難しい。そのため、AIやIT技術を活用し、エネルギー貯蔵・消費をバランスさせるスマートグリッドの構築が推進されている⁽¹⁾。化石燃料に基づいた従来の電力システムと比べ、エネルギー貯蔵に関する技術がますます重要になり、安全性、コスト、性能がともに優れた蓄電デバイスの開発が求められている。

エネルギー変換の簡便さから、電気化学反応によって電気エネルギーを収納・放出できる化学電池は古くから利用され、今日に至っては日常生活に不可欠な存在まで発展してきた。1991年にソニーによってLi-ion電池が商品化されて以来、定置用電源のほか、電気自動車やドローン、スマートフォンなどのポータブルデバイスは著しい発展を遂げている。John B. Goodenough氏、M. Stanley Whittingham氏および吉野彰氏の3氏が受賞した2019年のノーベル化学賞の紹介文に書かれたように、Li-ion電池は私たちの生活に革命をもたらし、ワイヤレスで化石燃料を必要としない社会にむけた基盤技術の一端を築いてくれたといえる⁽²⁾。

一般に、Li-ion電池は正極(Cathode)に遷移金属複合酸化物(例えばLiCoO₂)、負極(Anode)に炭素系材料(主にグラファイト)を活性物質として使用している。図1(a)に示すように、正極・負極における電荷担体(以下、キャリアと称す。この場合キャリアはLi⁺イオン)の挿入・脱離がいわゆるイ

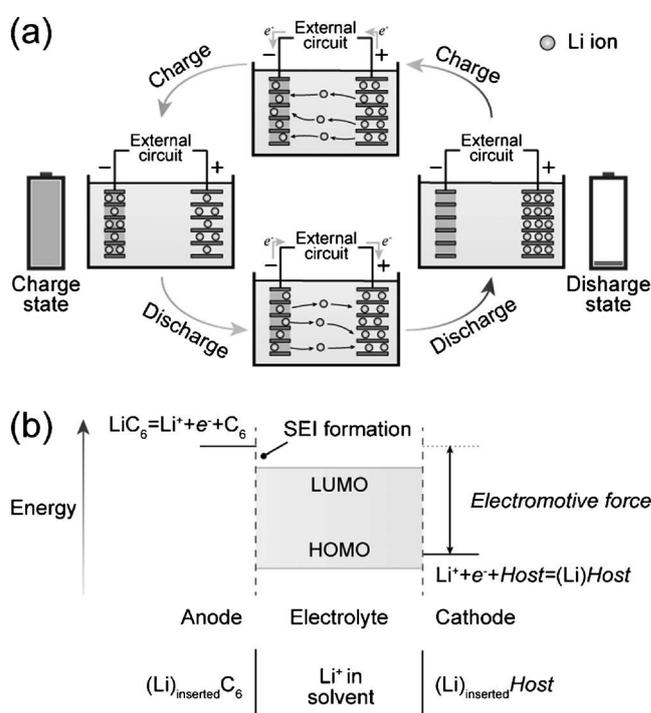


図1 Li-ion電池の(a)充放電過程および(b)電池反応の模式図。

ンターカレーション機構によりLi-ion電池の電極反応が起こる。電極活性物質はキャリアを収容する「宿主」であり、キャリアの脱挿入に伴う体積変化が少ないと、構造安定性が高く、サイクル寿命も長くなる傾向がある。充放電過程においては、Li⁺イオンは正極・負極間を行き来し、電解液は、単にLi⁺イオンの伝導パスとして機能するため、キャリアイオンの濃度や組成変化がほとんど生じない。このような電

* 東北大学金属材料研究所; 1) 特任助教 2) 准教授 3) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学学際科学フロンティア研究所; 助教

Fundamental Study towards Development of Energy Storage Devices Utilizing Multivalent Cations; Hongyi Li*, Kohei Shimokawa**, Norihiko L. Okamoto* and Tetsu Ichitsubo* (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai)

Keywords: multivalent cation batteries, solid-phase diffusion, energy storage materials, concerted interaction

2020年5月27日受理[doi:10.2320/materia.59.413]

池構造は「ロッキングチェア型」とよばれ、電解液の量を最小限に減らすことができるため、高いエネルギー密度を得ることができる。逆に、電解液は非常に量が少ないため、高い化学安定性が求められる。一般的に、その安定性(電位窓の広さ)は、図1(b)に示す溶質や溶媒の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)のエネルギーから評価される。HOMOとLUMOの間では、電解液が反応に関与しないため、各電極反応の電位がこの範囲に収まることが理想的であるが、実際には負極の還元分解に耐えられる電解液はほとんど存在せず、Solid-Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれる被膜によって過剰な分解が抑制され、負極と電解液が守られるケースが多い。

Li-ion電池は、これまで長年の改良を積み重ねてきた結果、そのエネルギー密度は理論上の限界に近づいている。これからの再生可能エネルギーの導入拡大やワイヤレスデバイスのさらなる発展を実現するため、現状のLi-ion電池よりも高性能な蓄電池技術の開発が求められている。蓄電池の電極エネルギー密度は、次式のように、主に電極材料の作動電位差(電極反応の起電力)と容量(単位質量や体積に保存される電荷量)の積に比例する。

$$\text{エネルギー密度} \propto [\text{正極電位} - \text{負極電位}] \times \left[\frac{1}{\frac{1}{\text{正極容量}} + \frac{1}{\text{負極容量}}} \right]$$

この式から、電極間電位差と容量が大きいほど、高エネルギー密度が得られることがわかる。負極電位および容量の観点からは、Li金属(3861 mAh g⁻¹)はグラファイト(340 mAh g⁻¹)より10倍以上の容量を有し、前者を負極活性物質として利用することが最も好ましい。しかし、充電の際に、負極上においてLi金属のデンドライト状析出が起これ、電池の内部短絡を引き起こすという問題がある。そのため、現状の電解液を用いたセルではLi金属負極の実用化は困難であり、Li⁺イオンのインターカレーション反応を利用したグラファイト負極が実際に利用されている。一方、図2に示すようにMg, Ca, Alなどの多価カチオン元素は金属負極としての容量が高く、さらに重要なこととして、これらの多価イオン金属は、充電時にデンドライト電析が起これにくい傾向があるため⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、ポストLi-ion電池の候補として、多価カチオ

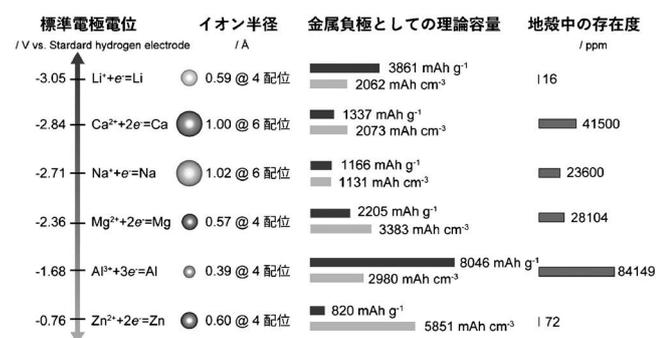


図2 キャリアカチオンの標準電極電位, イオン半径, 金属負極としての理論容量および地殻中の存在度.

ン電池研究が盛んに行われている。多価カチオン電池は、一般に、負極に金属負極そのものを利用し、正極に多価カチオンが挿入・脱離されるホスト材料が想定されている。金属負極の使用によって高い容量を得られる上、Li-ion電池同様のロッキングチェア型の電池構造を実現できる。さらに、これらの多価カチオン元素は資源量が多いため、蓄電池へ応用できれば、製造コストの低減が期待できる。しかし、多価カチオンの電荷密度や結合性の違いは、多価カチオン電池の電極特性に大きく影響を及ぼすので、高性能な蓄電デバイスを開発するには、電極反応の基礎的な理解とデバイス設計を包括的に行うことが重要である。本稿では、著者らのグループがこれまで取り組んできたMg²⁺イオンをキャリアに利用する正極材料の開発や新規蓄電デバイス設計に関する研究を紹介する。

2. 多価カチオン電池開発における課題

一般に、多価カチオンは結晶中においてクーロン相互作用による束縛が強く、電極反応の速度論的過程や電極材料の構造安定性に大きな影響を及ぼす。図2に示したように、Li, Mg, ZnやNa, Caはそれぞれイオン半径が近いものの、価数が異なるために多価カチオンの電荷密度は顕著に大きくなる。そのため、一価カチオンと比べて、多価カチオンにおいては正極活性物質内や電解液中におけるイオン伝導や(脱溶媒和などの)界面移動過程における活性化エネルギーが大きくなる。また、特に正極材料においては、カチオンの挿入・脱離に伴う電荷補償によって、ホストの遷移金属元素の電子状態が大きく変わるため、ホスト構造の安定性も課題になっている。以下、多価カチオン電池の開発における主な課題を具体的に述べる。

(1) 金属負極の不動態化

金属負極の電極電位が低いほど、電池は高い作動電圧を得られやすい。図2に示したように、キャリアとして考えられる金属元素の標準電極電位は低い方からLi < Ca < Na < Mg < Al < Zn (< H)の順番になる。これらの金属は還元性が高いため、電解液に浸すと、アニオンや溶媒が還元され、金属の表面に被膜が生成する。被膜は主に共有結合性あるいはイオン結合性の化合物によって構成されるため、電子伝導性がほとんどなく、一旦金属の表面が覆われると、分解反応が止まり、電解液の安定性は保たれる。電池の高性能化の観点から、被膜の生成は容量低下やガス生成の原因の1つであるので回避すべきことではあるが、現状では負極から正極までの広い電位範囲において酸化・還元反応を起こさないような広い電位窓を有する電解液がほとんどないため、電極反応を妨げないような被膜性質の最適化が求められる。

特に重要なのは被膜のイオン伝導性である。Li-ion電池の場合、前述のように負極上のSEI被膜は高いLi⁺イオン伝導性を有するため、安定な電極反応は可能である。一方、Mg²⁺などの多価カチオンはクーロン束縛が強く、被膜をイオン伝導で通り抜けることが難しい(つまり不働態膜になる)

ので、多価カチオンの析出・溶解に高い過電圧が必要となる。Mg 蓄電池の場合、Mg 金属負極は充電時にデンドライト成長せずに平滑な形態で電析し、また放電時には円滑なアノード溶解が起こらなければならない。図 3(a)に示すように、充電時における Mg 金属の電析形態は平滑になることが分かっており、これは負極として利用する点において有利である。一方、図 3(b)に示すように、電解液分子の LUMO と Mg 金属負極の価電子のエネルギー準位の差によって、電解液が還元分解され、電極表面に被膜が形成され Mg 金属負極が不働態化すると、放電反応における負極の酸化電位が上昇する。これが(Mg²⁺ イオンの拡散律速に起因する過電圧を含めた)正極の電位以上になると、事実上、放電反応が起こらなくなる。

金属負極が不働態化せずに可逆的な還元析出・酸化溶解反応を円滑にさせるためには、電解液中の溶媒和状態や被膜の組成制御が有効である。Mg 蓄電池に関しては、Cl⁻ アニオンの添加による Mg-Cl 錯体の形成や、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミドアニオン(TFSA⁻)、テトラキス(ヘキサフルオロイソプロピル)ボラートアニオン([B(hfip)₄]⁻)などのカチオンと結合が弱い大きいアニオンを含むんだ塩を使用することによって、析出・溶解特性が改善されると報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。TFSA アニオンは耐熱性にも耐酸化性にも優れるため、電解液の構成分子としてはよく利用される。しかし、TFSA アニオンは、Mg 金属表面を不働態化する性質を有しており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、TFSA アニオンの溶媒和構造を変えることによって分子の自由度を制御し、(Mg 電析を目的とした)充電時における TFSA の還元分解を抑制させることが可能となり⁽⁶⁾、また、高濃度化することにより TFSA アニオンを束縛することにより、Mg 不働態化を防ぐことも可能であることが報告されている⁽⁷⁾。このように、多価カチオン蓄電デバイス構築にあたり、電解液開発は非常に重要であり、現状では、多価カチオン電池の金属負極の不働態化が克

服されつつあるという状況になってきている。

(2) 正極での遅い固体内拡散

インターカレーション型正極材料では、放電・充電過程においてキャリアイオンが宿主構造の格子間(interstitial)サイトに挿入・脱離される。一般的に、電荷密度やイオン半径が大きいカチオンのほど、サイト間を移動する際の活性化エネルギーは高く、宿主構造の体積変化(歪み)も大きい。従って、図 3(b)に示したように、正極における Mg²⁺ イオンなどの多価カチオンの挿入・脱離は大きな過電圧を伴うことが多い。場合によって、正極材料の宿主構造が劣化し、不可逆な容量・電位の損失が生じてしまい、電極活物質の寿命は著しく低下する。これまで Mg²⁺ イオンが挿入・脱離できる材料がいくつか報告例があるものの、室温における良好なサイクル性を有するのはシェブレル化合物 Mo₆S₈のみである⁽¹¹⁾。しかし、たとえシェブレル化合物であっても、上述した固体内拡散の影響もあり、放電電圧は~1.1 V、容量は~80 mAh g⁻¹(理論容量: ~120 mAh g⁻¹)程度に低下し⁽¹²⁾、現状の Li-ion 電池の正極材料の性能(例えば、LiCoO₂、電位~3.8 V vs. Li、容量~130 mAh g⁻¹)を超えるまでに至っていない。そこで良く用いられる一般的な打開策として、(i)活物質のナノ粒子化(拡散パスの短縮)や、(ii)作動温度の上昇(拡散頻度の向上)が考えられる。著者らはスピネル型酸化物に着目し、Mg²⁺ イオンの挿入・脱離機構を調査し、150°C前後で作動する Mg 蓄電池用正極開発に成功したので、それを紹介する。

3. スピネル⇄岩塩相転移を利用した Mg 蓄電池正極材料の開発

(1) インターカレーション型正極

インターカレーション型正極材料には、無機化合物の場合、主に遷移金属酸化物や硫化物が使用されている。金属負極を用いた電池を放電すると、負極から金属が酸化溶解し、電子は外部回路から正極に移動し、酸化されたキャリアイオンは電解液に放出される。キャリアイオンは電解液を通過して、イオンのままで正極宿主に挿入され、宿主構造にある遷移金属元素は外部回路を通過してきた電子によって還元される。負極と正極における電子のエネルギー差(あるいは各電極活物質内におけるキャリア原子の化学ポテンシャルの差)によって電池反応の起電力が決まる。

Li-ion 電池用に開発された LiCoO₂(層状岩塩)、LiMn₂O₄(スピネル型)や LiFePO₄(オリビン型)の正極材料は電位や安定性などの面において性能が優れたため、多価カチオン電池の正極材料の開発においても、類似の酸化物系活物質の実用可能性が注目されてきた。多価カチオンへの応用に向けて、熱力学的な相安定性および速度論的な拡散過程の2点がかつとも重要だと考える。例えば、Mg の場合、安定な層状岩塩化合物が少なく、NiO₂(層状岩塩構造の LiNiO₂ から Li を脱離させた物質)などに Mg を挿入されると、宿主構造に相転移が起こり、Mg の脱離が難しくなる。構造安定性

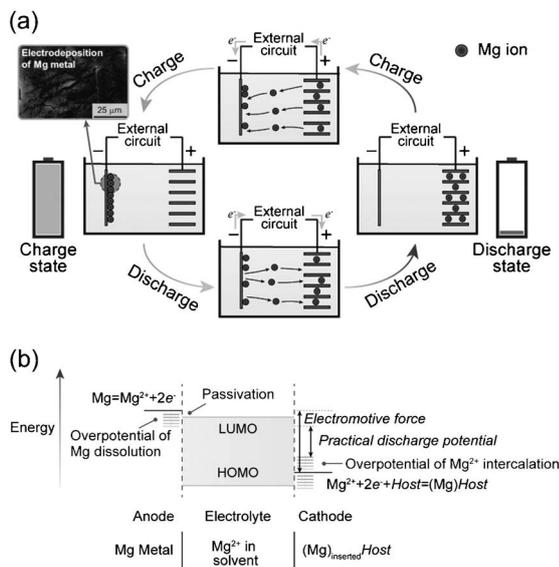


図 3 Mg 蓄電池の (a) 充放電過程および (b) 電池反応の模式図。

の観点から、 $MgAl_2O_4$ のようなスピネル型化合物は安定であることが知られており、酸化還元反応ができる遷移金属元素(Transition Metal: TM)が含まれる $MgTM_2O_4$ (TM=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)は正極材料への応用が期待されている。しかし、 $MgTM_2O_4$ は逆共沈法やSol-gel法などによって、安定な単相のナノ粒子を合成できるものの、室温ではスピネル相からの Mg^{2+} イオンの脱離・挿入が依然として難しい。 $MgMn_2O_4$ の場合、作動温度を $150^\circ C$ 程度に上げると、 $Mg_{0.5}Mn_2O_4$ あたりまでMgは脱離できるが、Mgサイトが欠陥になったホスト構造は相安定性が悪く、可逆的な挿入・脱離が難しい⁽¹³⁾。

(2) Intercalation and push-out 機構

図4(a)の左にスピネル型酸化物 AB_2O_4 の結晶構造を示す。この構造は空間群 No. 227 (Fd-3m)に属しており、カチオン四面体サイト(8a)、カチオン八面体サイト(16d)、および酸素サイト(32e)によって構成される。また、隣接する8aサイトの間に、八面体サイト(16c)が存在するが、両者は近接しているため、8aサイトと同時にカチオンに占有される確率は非常に低い。電極材料に用いるスピネル型酸化物は主に、8aサイトがキャリアイオン、16dサイトが遷移金属元素カチオンに占められる。上述したように、8aサイトからMgを脱離させると、ホスト構造の安定性が悪くなり、特に $150^\circ C$ のような昇温状態では劣化が激しい⁽¹³⁾。一方、スピネル相にさらにMgが挿入される際に起きるスピネル⇄岩塩相転移反応は比較的すぐれた電極特性を示した。図4(a)に示すように、理想的には、スピネル相にMgが挿入されると、8aにある原子が押し出され、8aサイトが空になり、その周りの16c(八面体)サイトが占められる。この相転移は、酸素アニオンの配置(32e)は不変であり、挿入されたカチオンにより隣接のカチオンが押し出されるように他のサイトに移動して新相を形成するというSemi-Coherentな相転

移を有するという特徴を有しているため、我々はこのような反応機構をintercalation and push-out機構と名付けた⁽¹⁴⁾。 $MgTM_2O_4$ (TM=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)系では、 $MgCo_2O_4$ はもっとも優れた容量を示しており、3V vs. Mgあたりの電位で作動できるMg蓄電池の酸化物正極として初めて発見したものである。図4(b)に $MgCo_2O_4$ の定電流放充電曲線を示す。放電曲線には電位の平坦部が見られており、Mgの挿入に伴うスピネル相と岩塩相の二相反応を示している。1サイクル目では、 150 mAh g^{-1} の容量が得られたものの、2サイクルから容量が低下してしまう。これは主に2つの原因が考えられ、1つは電解液の酸化安定性が低く、充電反応より電解液の分解が起こり、充電(Mg脱離)が不完全であることと、もう一つは、岩塩相の16cサイトにおいて Mg^{2+} イオンが安定化され、脱離しにくくなり、その結果として不可逆容量が生じてしまうことである。具体的には、以下の通りである。岩塩相 $Mg_2TM_2O_4$ では、遷移金属(TM)が2価に還元され、Mgと同じ価数になっている上、同様に八面体サイトを占める。スピネル相におけるMg拡散の第一原理計算では、Mgに対して四面体サイトと八面体サイトは同程度のポテンシャルエネルギーであることが示されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、一旦、岩塩構造になると準安定的に存続することになり、Mg脱離後もスピネル構造へ完全に戻ることが容易ではないと考えられる。

(3) サイクル性の向上

Mg蓄電池においては正負極の組み立て段階で、Mg金属負極はアノード溶解をし、正極酸化物はMgの挿入を受け入れる立場にあるので、Li-ion電池系のように正極は初期構造においてMgを含んでいる必要がない。Mg以外の他の元素からなる複合酸化物を考えることが可能であるが、ここで選んだZnはMgとイオン半径が近く、 $ZnTM_2O_4$ 系スピネル化合物は高い相安定性を有することが期待できる。また、共有結合性の強いZnは八面体より四面体サイトのほうを非常に好むため、Mg挿入により一旦岩塩構造が形成されたとしても、Mgが脱離される際にスピネル構造へ戻り易いと考えられる。そこで、Mg脱離に伴う岩塩相からスピネル相の回復を容易にするため、著者らはMgの代わりにZnが8aサイトを占有する $ZnTM_2O_4$ (TM=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)系に着目した⁽¹⁶⁾。 $ZnTM_2O_4$ 系では $ZnFe_2O_4$ が最も優れたサイクル性を観測した。図4(c)にその定電流放充電曲線を示す。10サイクルでも曲線の変化が少なく、 $MgCo_2O_4$ と比べ、サイクル性が顕著に改善できたことがわかる。もう一つ特筆すべき点は $ZnFe_2O_4$ スピネル相と、Mgが挿入された $MgZnFe_2O_4$ 岩塩相との格子定数がほとんど変わらないところである。Mgの挿入・脱離に伴う構造歪が低減できるため、ホスト構造の安定性が高く、サイクル性の向上につながっていると考えられる。このように、Semi-Coherentなスピネル⇄岩塩相転移反応を利用することにより、Mg蓄電池正極材料の性能向上が可能であり、実用的な材料開発も期待できる。

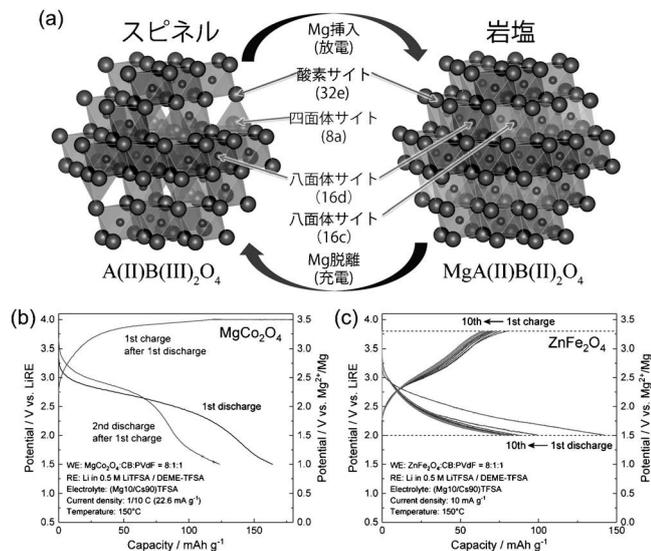


図4 (a)スピネル⇄岩塩構造変化の模式図。(b) $MgCo_2O_4$ の充放電曲線。(c) $ZnFe_2O_4$ の充放電曲線。

4. 協奏的な相互作用を用いたデュアルカチオン電池

(1) 異なるキャリアイオンを併用する新規蓄電デバイス

前節で述べたスピネル化合物において Mg の脱離挿入は可能であることは、我々の研究で初めて示されてきた。しかし、その作動温度は150°C程度であり、より低温度での電池反応が求められる。本節からは、多価カチオンを用いるために、著者らが取り組んだもう1つのアプローチであるデュアルカチオン電池に関して紹介する。

Li 金属の充電中のデンドライト成長や Mg²⁺ イオンの遅い固体内拡散のように、キャリア元素の固有の性質に起因する課題が蓄電池の性能向上を妨げている。これらの重要な克服すべき課題は、単一キャリアに着目した従来のアプローチでは解決することが難しいと考える。そこで、著者らは、特性が異なる一価カチオンと多価カチオンを併用する新規蓄電デバイスを考案した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。2種類の異なるカチオンをキャリアに用いたことから、このような蓄電池をデュアルカチオン電池と名付けた。デュアルカチオン電池は金属負極とインターカレーション型正極による構成を想定しており、Li-ion 電池と高い類似性をもっている。

異なるキャリアイオンを併用する場合、電極反応は各キャリア元素の熱力学的性質に依存する。Li と Mg を併用した Li-Mg デュアルカチオン電池では、Li は相対的に低い標準電極電位を有するため、より酸化還元電位が高い Mg が充電中に優先的に析出し、充電電位が Li の析出電位を下回らない限り、Li が負極に析出することはない。正極では、各キャリアイオンの挿入・脱離電位によって、2つの可能性が考えられる。Li の反応電位が Mg より高い場合、放電中 Li が優先的に挿入される。このような電極反応では、負極反応では Mg が、正極反応では Li がキャリアとして振る舞う。一方、正極での Mg の挿入・脱離電位が Li よりも高い場合、放電過程において、Mg が熱力学的に優先的に挿入される傾向がある。しかし、Mg は固体内拡散が遅く、過電圧が

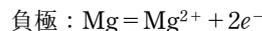
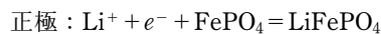
大きいため、実際には Li と Mg が同時に挿入・脱離されることも考えられる。

このようなデュアルカチオン系蓄電池は、筆者らが先駆けて提案したものであり、現在では多くの研究者が追随しているものの⁽¹⁹⁾⁻⁽³⁰⁾、これまでに異なるキャリアイオンが共存する蓄電池系でのインターカレーション反応や金属負極反応に関する知見はほとんどなかったため、著者らはデュアルカチオン電池系における電極特性を調査し、これらの新規蓄電デバイスの実現可能性を検討してきた。次節において、これらの結果を紹介する。

(2) ダニエル型デュアルカチオン電池

図5に Li と Mg 同時にキャリアイオンとして用いた Li-Mg デュアルカチオン電池の模式図を示す。電極反応を担うキャリアイオンの違いによって、上述したようにデュアルカチオン電池はダニエル型とロッキングチェア型に2種類に分けることができる。

ダニエル型電池は、19世紀にジョン・フレデリック・ダニエルが発案した Cu-Zn 電池に由来し、正極と負極がそれぞれ異なるキャリアイオンが反応を担う電池構造がその特徴である。図5(a)に示すように、Li-Mg デュアルカチオン電池はそれぞれ正極に Li、負極に Mg が電極反応を担う。LiFePO₄ を正極に使用する場合、電池反応は下記の通りである⁽¹⁷⁾。



このように、放電・充電過程において、正極では Li⁺ イオンの挿入・脱離、負極では Mg の溶解・析出が起きる。正極反応について、FePO₄ ホストへの Mg²⁺ イオンのインターカレーション反応が困難なため、Li の挿入・脱離のみが正極に起こり、Mg の遅いキネティクスによる性能低下が回避される。一方、負極反応では、Li は Mg より卑なため、

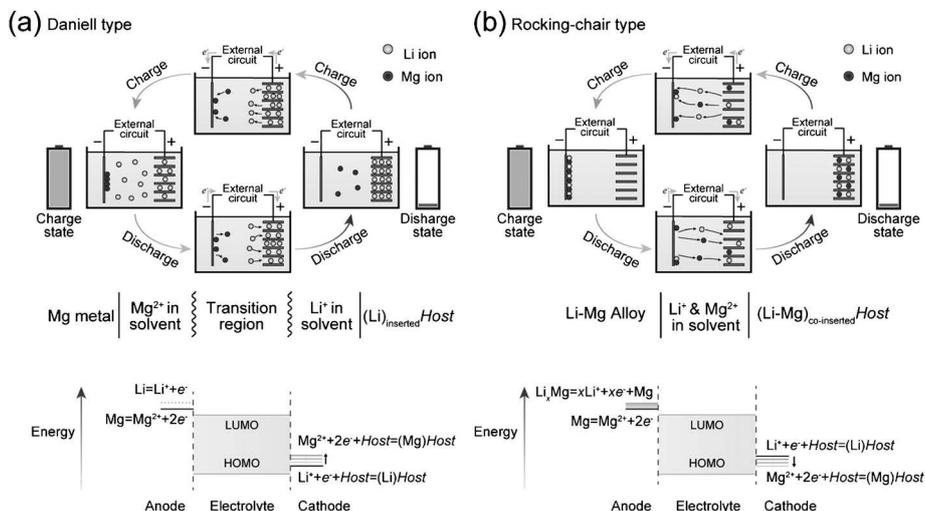


図5 Li-Mg デュアルカチオン電池の模式図。(a)ダニエル型 (b)ロッキングチェア型。

電解液における両者のイオン濃度が極端に異なる限り、充電中は Mg が優先的に析出し、デンドライト成長しやすい Li の析出を避けられる。一方、Li の析出電位を下回る大きな過電圧がかかる場合、負極上に Li と Mg の合金析出が起き、Li-Mg 固溶体合金を形成すると考えられる。ピーカーセルで Li と Mg が同時に析出する -0.5 V vs. Li で電析実験を行った結果、Li のデンドライト析出が起こらず、平滑な形態が得られることを見出した⁽¹⁷⁾。このように、ダニエル型デュアルカチオン電池は Li と Mg それぞれの長所を活かし、安全な金属負極蓄電池を構築できることが期待される。また、Li-Mg 以外には、Li-Ca、Li-Zn や Li-Al などの組み合わせも考えられる。このように、ダニエル型電池では Li と Mg がそれぞれ正極と負極反応を担うことにより、サイクル性が良好な Li-ion 電池正極と安全かつ高容量な Mg 金属負極を併用できる。しかし、現状の Li-ion 電池より高いエネルギー密度を得ることは難しい。その理由は使用する電解液の量にある。図 5(a) に示すように、各キャリアは片方の電極反応にしか関与しないため、電解液中に常に片方の電極のキャリアが保存されており(例えば、図 5(a) に示すように完全に放電状態あるいは充電状態でも一方のキャリアイオンが電解液中に存在するようになる)、キャリア濃度の劇的な変化を避けるため、必要とする電解液量が多く、その結果として電池エネルギー密度が低下してしまう。従来技術の組み合わせにより安全性は確保できるものの、飽和電解液などの手法を用いない限り現状の Li-ion 電池より高いエネルギー密度を得るのが依然として困難である。

(3) ロッキングチェア型デュアルカチオン電池

デュアルカチオン電池のエネルギー密度を向上させるには、電解液の量を最小限に抑えられる Li-ion 電池と類似なロッキングチェア型の電池構造が必要である。ロッキングチェア型電池では放電・充電過程において、キャリアのほとんどが正極と負極内に収納されているため、高エネルギー密度の蓄電池に適する。ロッキングチェア型のデュアルカチオン電池を構築するには、2 種類のカチオンが同時に正極・負極反応の両方を担う必要があり、図 5(b) に示す充放電過程が想定される。充電過程では、正極から Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンが放出され、負極上に合金析出する。一方、放電過程では、負極上に析出した Li-Mg 合金が溶解し、また正極に挿入される。このような構造が実現できれば、ロッキングチェア型のデュアルカチオン電池が成立できる。

電池の構築にあたって、著者らは特に 2 つの反応過程に着目し、研究を進めてきた。その 1 つは、充電過程における Li-Mg 合金の析出形態である。Li が負極上に電析する条件では Li 金属のデンドライト成長を抑制しないと、電池の安全性は担保されない。前節に述べたように、同時電析する場合には熱力学的に安定な固溶体相が形成されると考えられる。ピーカーセルにおける同時電析実験では、固溶体が平滑な形態を有することを確認しており⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Li-Mg 合金負極を安全に使えることを確認している。もう 1 つの反応過程は、インターカレーション型正極における Li と Mg の挿

入・脱離挙動である。ロッキングチェア型構造にするため、正極には Li だけでなく、Mg も収納・放出できることが必須である。次節では、シェブレル化合物を使ったカチオンの共挿入に関する研究について紹介する。

(4) Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンが同時に関与する電極反応

正極における挿入・脱離挙動の調査にあたって、Li と Mg の両者が室温で挿入・脱離可能なシェブレル化合物 Mo_6S_8 をモデル電極として用いて、デュアルカチオン系における電極特性を調査した。 Mo_6S_8 は最大 4 電子分のレドックス反応が可能であり、Li と Mg のどちらでも容量 (122 mAh g^{-1}) と挿入サイトが同じだと報告されている⁽³¹⁾⁽³²⁾。Mg 蓄電池の正極材料として、 Mo_6S_8 は室温で良好なサイクル性で作動できる唯一のものであるが、緒言でも述べたように、Mg の固体内拡散の遅さに起因して、その実性能が低下し、容量は $\sim 80\text{ mAh g}^{-1}$ 、放電電位は $\sim 1\text{ V vs. Mg}$ 程度である⁽¹¹⁾。

図 6(a) に Li-Mg デュアルカチオン電解液中の Mo_6S_8 作用極の Cyclic Voltammetry (CV) 実験の結果を示す。CV の結果から 1.5 V から 4 V vs. Li の電位範囲で Mo_6S_8 が $\sim 100\%$ のクーロン効率で放電・充電できることがわかった⁽³³⁾。また、図 6(b) に示した定電流放電実験を行ったところ、デュアルカチオン電解液を用いて理論容量まで放電した Mo_6S_8 電極には、Li と Mg が約 1 : 1 で挿入されていることが ICP 分析の結果で明らかとなった。さらに、Mg のみの電解液中の放電曲線と比べ、デュアルカチオン系での放電電位が高く、Mg 挿入にかかる過電圧が低減されたことが示唆された。これらの結果から、正極材料は Li と Mg を同時に収納・放出できることを確認できた。さらに、図 5(b) の電池模式図に示したように、負極上に Li-Mg 合金の析出・溶解が実現できれば、想定する充放電過程が成り立つ。

Li-Mg 合金負極は、析出する Li と Mg の比率によって、電極電位がシフトすることが考えられる。Li と Mg は標準電極電位がそれぞれ -3.04 V と -2.36 V vs. SHE (標準水素電極) であり、また二元状態図に見られるように bcc および hcp 相において固溶体合金を形成するため、合金析出の電位は Li と Mg 単体の電極電位の間位置すると推測できる。図 6(c) に正則溶体モデルを用いて、Li-Mg 二元系合金の電極電位を計算した結果を示す⁽³⁴⁾。計算の結果から、全組成範囲の Li-Mg 合金において、Li は Mg より析出・溶解電位が低いことがわかる。充電過程において合金が電析されるためには、負極の電位は Li の析出電位(図 6(c) の実線)より低い値が必要である。一方、電池を放電すると、電位が低い Li が優先的に溶解し、正極に挿入される。Li-Mg 合金が Mg-rich な状態になると、Mg の溶解が進み、正極へ挿入される割合が増えると考えられる。

デュアルカチオン電池の充電過程における負極上の合金析出形態を図 6(d) に示す。これは、Li および Mg が 1 : 1 で挿入された $\text{Li}_{1.27}\text{Mg}_{1.27}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正極を用いたコインセルを定電流条件で充電実験を行い、Cu 箔集電体上に析出された Li-Mg 合金を SEM で観察したものである。また、比較実

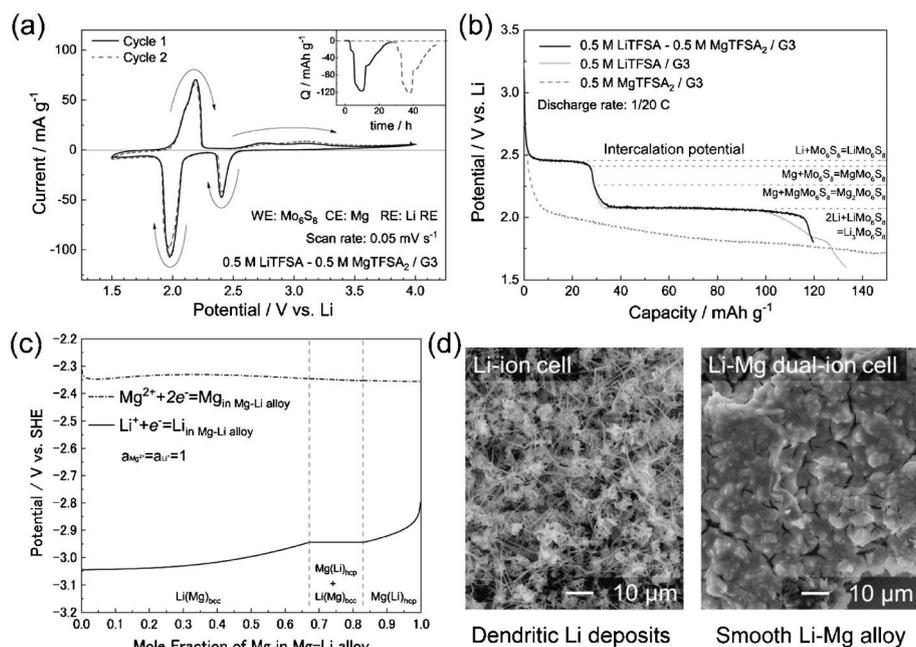


図6 ロッキングチェア型 Li-Mg 蓄電池の電極特性. (a) Mo_6S_8 正極の CV. (b) Mo_6S_8 正極の定電流放電曲線. (c) 正則溶体モデルに基づく Li-Mg 合金負極の電極電位. (d) Li 金属負極電池と Li-Mg デュアルカチオン電池の充電後の負極電析形態.

験として、 LiFePO_4 正極を用いた Li-ion 電池についても同様な実験を行った。写真からも明らかなように、Li イオン単体のみを含む Li-ion 電池と比べ、Li-Mg デュアルカチオン電池の充電過程では Li-Mg 合金のデンドライト成長が抑制されており、安全な合金負極として使用できることがわかった⁽³³⁾。以上のように、Li と Mg の 2 種類のキャリアを併用することによって、正極および負極の両方の電極反応において相乗効果を発揮し、高性能な蓄電池を構築する可能性を示した。

5. 多価カチオンの固体内拡散の促進現象

デュアルカチオン電池は従来の単一キャリア系ではみられない新たな電極特性を示すことが実験的に明らかとなった。これまでの研究結果において特に興味深いのは、デュアルカチオン系における Mg の挿入過電圧が低減される現象である。一般的に、固体内拡散は 1 つのキャリアカチオンがホスト材料の格子間サイトを移動する活性化過程などで評価される。キャリアの挿入に伴い、格子間サイトが占有され、ブロッキングやパーコレーションパスの減少によって、拡散過程が難しくなると考えられてきた。しかし、Li-Mg デュアルカチオン系の結果では、キャリアイオンが空のホストより、Li が先に挿入されたホストのほうが Mg は挿入されやすく、固体内拡散が促進されるメカニズムが存在することが示唆された。本節では、第一原理計算を用いて、デュアルカチオン系における固体内拡散過程を研究した結果について述べる。

Mo_6S_8 ホストは Li と Mg に対して、inner site と outer site の 2 種類のカチオンサイトがある。図 7 に Mo_6S_8 の結

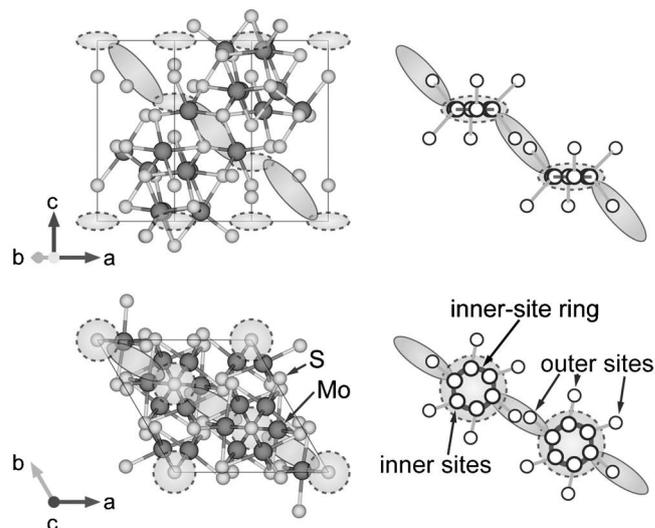


図7 シェプレル相 Mo_6S_8 の結晶構造(左)とカチオンサイト(右)。

晶構造とカチオンサイトを示す。Inner site と outer site はそれぞれ 6 つの等価サイトがあり、カチオンはまず比較的に安定な inner site に挿入される。6 つの inner site を含む inner-site ring では各サイトの占有率が最大 1/6 で、言い換えれば、1 つの inner-site ring にカチオンが最大 1 個挿入されることができ(組成は LiMo_6S_8 と MgMo_6S_8 に相当する)、それ以上に挿入されるカチオンは outer site を占有することになる。拡散パスにおいて、inner-site ring (図 7 の破線で囲んだ円形や楕円形) と outer site (図 7 の実線で囲んだ楕円形) が交互に分布している。

異なる電解液系における固体内拡散挙動の違いを比較する

ため、電気化学実験の結果に基づいて計算モデルを作成し、Nudged Elastic Band (NEB) 法⁽³⁵⁾を用いて、拡散過程の活性化エネルギーを求めた。計算の結果では、LiやMg塩のみの系でもデュアルカチオン系でも、inner siteが占有された組成前後で大きな活性化エネルギーの変化がみられた。図8(a)に Mo_6S_8 ホストにおけるMgやLiの拡散過程、および LiMo_6S_8 ホストにおけるMgの拡散過程の活性化エネルギーの計算結果を示す⁽³⁶⁾。計算において、1つのinner-site ringに位置するLiやMgがouter siteを通過して、隣接しているinner-site ringに移動する過程に着目した。Liと比べ、 Mo_6S_8 でのMg拡散の活性化エネルギーが高く、放電過程において高い過電圧が生じることに一致している。一方、Liが先にinner siteを占めてから、Mgが挿入されホストを移動する場合には、Mg拡散の活性化エネルギーが顕著に低減されることが分かった。図8(b)に第一原理計算で得られた LiMo_6S_8 ホストにおけるLiとMgの協奏的な拡散挙動を示す。LiとMgはおおよそ一定の距離を保ちながら拡散する挙動が見られる。このような協奏的な拡散挙動はデュアルカチオン系におけるMg拡散の活性化エネルギーが低減される原因と考えられる。

同様な活性化エネルギーの低減は、 LiMo_6S_8 ホストでのLiの拡散や MgMo_6S_8 ホストでのMgの拡散など、単一キャリアの場合でも見られており、ホストのキャリア濃度の増加に伴って一般的に起こりうる普遍的な現象だと考えられる。拡散が早いLiの場合、固体内拡散は電池反応全体の律速過程になることが少なく、協奏的な拡散挙動は特に重要でないかもしれないが、Mgなど多価カチオンを用いる蓄電池系では、固体内拡散が律速過程になる場合が多く、希薄なホ

ストでの高い活性化エネルギーが電池反応の進行を妨げる。著者らが提案しているデュアルカチオン電池系では、希薄なホストに拡散しやすい一価カチオンが先に挿入され、その後、多価カチオンが一価カチオンとの協奏的な相互作用により、固体内拡散が促進され、異なるカチオンが同時に挿入・脱離されることを実現できる⁽³⁶⁾。

この現象の一般性について、スピネル型 $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ を用いて調査を行った。作製した LiMn_2O_4 をLiのみの電解液で充電してLiを半分脱離されるものと全部脱離させるものの2種類のサンプルを準備して(図8(c))、Mgのみの電解液中に放電実験を行った(図8(d))。空の $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ ホストに比べ、Liが半分残っている $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ホストのほうが放電電位と容量がともに高く、 Mo_6S_8 と同じ傾向がみられた。これは、熱力学的には空のホストに挿入される電位の方が高いはずであるが、速度論的な理由で過電圧が大きくなり、結局挿入電位が低くなってしまったことを意味している。このような拡散挙動の促進現象は、今後、多価イオンをキャリアとして使う蓄電池構築のために重要な鍵となることが期待される。

6. まとめと今後の展望

エネルギー・環境問題の解決に向けて、新規蓄電デバイスの開発は重要な課題である。Liと比べ、Mg, Ca, Znなどの多価カチオン元素は入手しやすく、大規模な応用に適している。多分野が融合している蓄電池技術の開発において、正極、電解質、負極の開発が並行に推進することが求められている。本稿では、著者らが研究を開始した当初ではほとんど研究がなされていなかった多価カチオンを用いる蓄電池、特

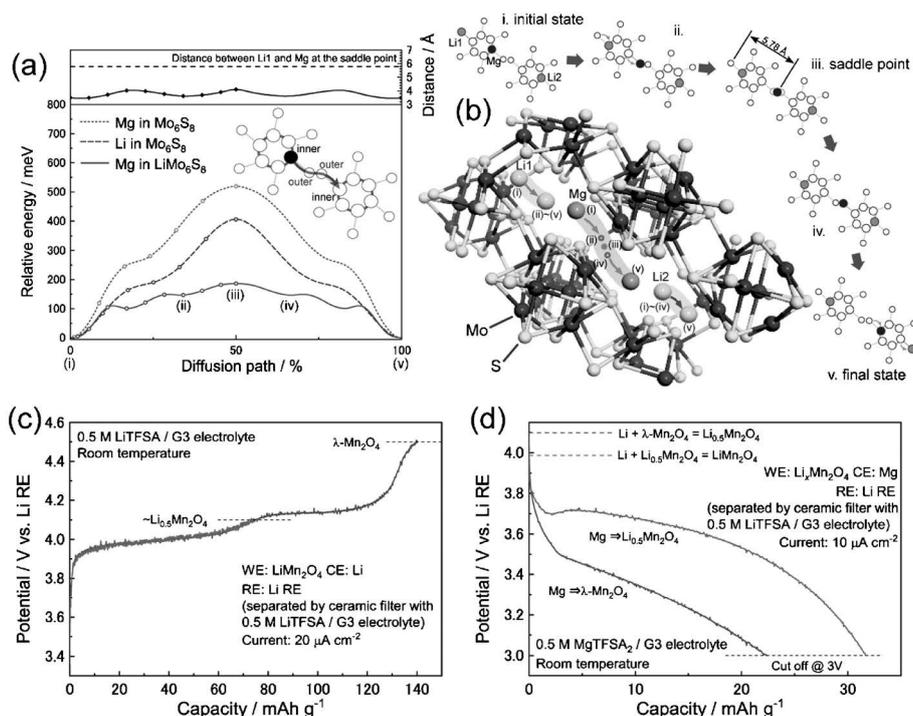


図8 第一原理計算で得られた(a) Mo_6S_8 ホストにおける拡散過程の活性化エネルギーおよび(b) LiMo_6S_8 ホストにおけるMgとLiの協奏的な拡散挙動。(c)Li電解液での LiMn_2O_4 電極の定電流充電実験および、その後(d)Mg電解液での定電流放電実験の結果。

磁場中反応を利用した選択的磁性材料合成

三井好古¹⁾ 尾上昌平^{**} 小山佳一²⁾

1. はじめに

磁場を用いた材料プロセスにおいては、ローレンツ力による対流抑制効果⁽¹⁾や、磁気力による磁気分離⁽²⁾、磁気異方性を有する結晶に対する配向効果や異方的な結晶成長が期待できる。磁場はシリコン単結晶育成⁽¹⁾や、異方性磁石を作製するための磁場配向、アルニコ磁石の異方的結晶成長⁽³⁾に利用されている。最近では、磁場中における組織や配向の制御によって永久磁石の保磁力⁽⁴⁾、磁気熱量効果⁽⁵⁾、磁歪特性⁽⁶⁾、熱電特性⁽⁷⁾や機械特性⁽⁸⁾の向上が報告されている。

磁場中プロセスは、鉄鋼材料をはじめとした強磁性相を含む状態図、拡散現象や相変態・反応に対しても有意に影響する。これまでに、相変態温度への磁場効果⁽⁸⁾⁽⁹⁾や磁場中状態図^{(10)–(15)}、異種金属拡散対を用いた拡散/反応^{(16)–(19)}、磁場中熱処理による組織制御^{(20)–(22)}に対する研究が行われてきた。

相変態温度や状態図が磁場で変化することが明らかになったが、磁場中における磁性相のエネルギー利得は10 T級の強磁場を印加したとしても0.1 kJ/mol から1 kJ/molのオーダーである。この利得は、熱処理温度に対して小さく、合成する相を選択できるほど大きくないと考えられる。しかしながら最近我々は、磁性材料の固相反応、固液反応及び気相反応に対する磁場効果を評価し、強磁場と強磁性を組み合わせ、磁気エネルギー利得を最大限得ることで、有意に合成促進できることがわかってきた。

本稿では、まず相変態温度の観点から定常磁場によって得られる強磁性相のエネルギー利得について概説する。また、近年国内外で行われている定常磁場を用いた磁場中反応に関する研究について述べる。そして、著者らの最近の成果である、磁場を用いた1) 固相反応 2) 固液反応及び3) 気相-固相反応について紹介する。

2. 磁場によるエネルギー利得と反応への効果

(1) 磁場によるエネルギー利得

$1 \mu_B$ の磁化を有する強磁性体は1 Tの磁場中においては、磁気エネルギーによって0.67 K程度の利得が生じる。一般には、圧力及び磁場による自由エネルギー変化 dG は、圧力 p 、体積 V 、磁化 M 、外部磁場 H を用いて、

$$dG = pdV - MdH \quad (1)$$

で表されることから、磁場によるエネルギー利得 E_{mag} は、化学量論あたりの磁化及び磁束密度 $\mu_0 H$ [T] を用いて

$$E_{\text{mag}} = \mu_0 \int_0^H M dH \quad (2)$$

で表される。図1に E_{mag} の磁場依存性の概略図を示す。強磁性体の E_{mag} はキュリー温度 T_C を境にし、強磁性領域と常磁性領域で異なる。強磁性領域 $T \ll T_C$ では、磁化は磁場印加によって容易に飽和磁化 M_s となるため、 $E_{\text{mag}} = M_s H$ となり、 H に比例する。 $T > T_C$ では常磁性領域であるため、 $M = \chi(T)H$ ($\chi(T)$: 常磁性磁化率) となる。図1(b)に示すように $E_{\text{mag}} = (1/2)\chi H^2 = (1/2)MH$ であり磁場の2乗に比例する。強磁性 MnBi ($3.9 \mu_B/\text{f.u.}$, $T_C = 720 \text{ K}$) の磁気特性をもとに、分子場計算によって得られた E_{mag} を図2に示す⁽¹⁴⁾。300 Kにおいては、 E_{mag} は磁場に対して線形となるのに対し、900 Kにおいては、磁場の2乗に比例する。無冷媒超伝導マグネットが発生される10 T程度の磁場では、強磁性領域では、0.1 kJ/molのオーダーで E_{mag} が得られる。

一方、外場を利用した合成として、高圧環境を用いた研究が行われている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。そこで、磁場と圧力の相変態に対する効果を Fe を例に比較する。Choi らは、 αFe と γFe の磁化率からそれぞれのエネルギー利得の差 ΔE_{mag} を評価し α - γ 変態温度への磁場効果を報告した⁽¹¹⁾。 α - γ 変態温度では αFe 、 γFe はともに常磁性であるが、 αFe の磁化率が γFe よ

* 鹿児島大学大学院理工学研究所；1)准教授 2)教授(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35)

** 鹿児島大学研究推進機構 研究支援センター；技術専門職員

Selective Synthesis of Magnetic Materials by Reaction under Magnetic Fields; Yoshifuru MITSUI*, Masahira ONOUE** and Keiichi KOYAMA* (*Kagoshima University, Kagoshima)

Keywords: magnetic field annealing, reactive sintering, solid-phase reaction, gas-solid reaction, ferromagnetic alloys

2020年6月15日受理[doi:10.2320/materia.59.422]

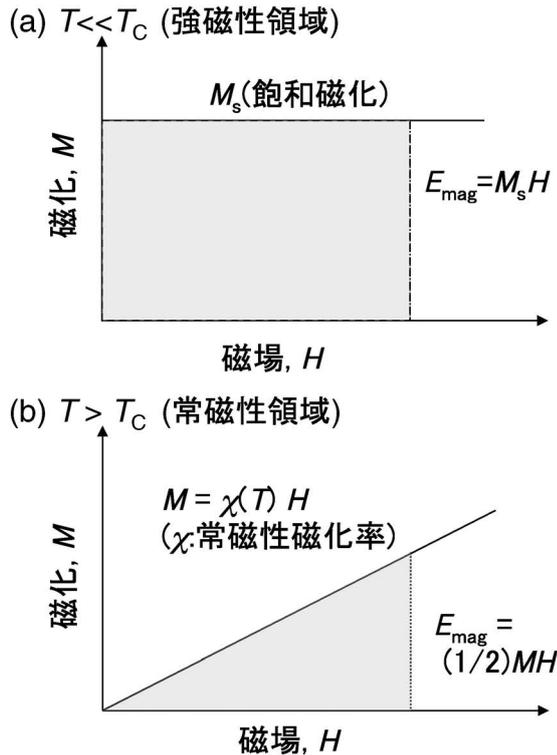


図1 磁化の磁場依存性と E_{mag} の関係. (a)強磁性領域 (b)常磁性領域.

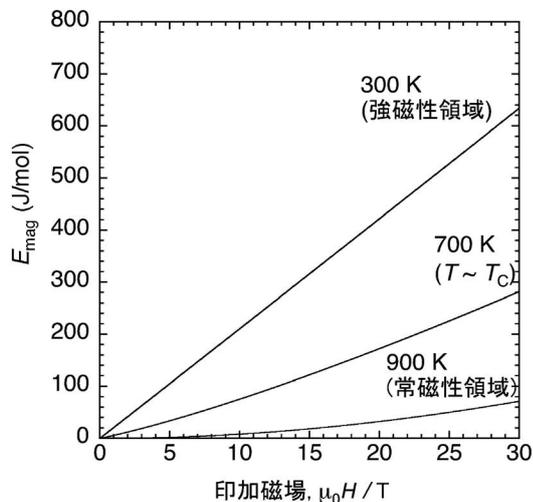


図2 分子場計算によって得られた MnBi ($3.9 \mu_B/\text{f.u.}$, $T_C = 720 \text{ K}$) の E_{mag} の磁場依存性⁽¹⁴⁾.

り大きい磁場中では α - γ 変態温度は上昇する. 70 T 印加による α - γ 変態温度の上昇で, γ 相が非平衡相になることが示唆された. 一方, 高圧下では γ 相が安定化し, α - γ 変態温度は低下する⁽²⁵⁾. 従って Fe の α - γ 変態においては, 磁場と圧力では相平衡へ与える効果が逆になる. また, 磁場は磁気異方性に作用し, 結晶配向や異方的な組織形成を誘起することができることから磁場をパラメータとした独自の合成や結晶成長が期待できる.

(2) 拡散・反応への磁場効果

拡散や反応が磁場によって抑制/促進することが報告されている. 拡散対を用いた磁場中実験が多く行われている. これらの磁場効果は, 反応の速度定数 k について, 頻度因子 k_0 , 活性化エネルギー Q , 気体定数 R を用いた以下の速度式

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

を用いて速度論的に議論されている. Ni-Al や Mg-Al といった系について, 反応生成物の厚さは磁場によって減少する. これは, 頻度因子の低下によると報告されている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. この磁場効果の起源として, 原子が空孔移動する際にローレンツ力による障害によるモデルが提案されている⁽¹⁸⁾. また, αFe 及び γFe 中への炭素の拡散に対する磁場効果について, αFe への炭素の拡散が磁場で抑制され, 抑制度は磁場強度に比例することが報告された⁽²⁶⁾. この磁場による抑制効果は, Ni-Al や Mg-Al と同様に頻度因子の減少による. 頻度因子の減少の起源は強磁性 $\alpha\text{-Fe}$ の磁歪によって bcc 格子に侵入する炭素の侵入過程が変化するモデルが提案された.

一方で, 磁場が活性化エネルギーへ作用する場合もある. これまでに, Fe 基アモルファスからの $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化に対する磁場効果が報告されている. Fujii ら⁽²⁷⁾ や Onodera ら⁽²⁸⁾ によって, Fe 基アモルファスの結晶化に対する磁場効果が調べられており, 強磁性 αFe の核生成が促進されることが報告された. Yardley らによって熱力学計算が行われ, 6 T で得られる結晶相のエネルギー利得では, 磁場誘起の結晶相の増大効果は得られないことが示された⁽²⁹⁾. その後, 核生成の促進は, 結晶化の活性化エネルギー Q 及び臨界核半径が結晶相 αFe の磁気エネルギー利得によって低下すると考えられた⁽²⁷⁾.

以上のことから反応や合成に対し, 磁場は反応の頻度因子及び活性化エネルギーの両方に作用する可能性がある. また反応物と原料の磁性にも関係することが想定される. 次節では, 磁場中反応と磁性の関係について, 我々が最近得た3つの系(固相反応, 固液反応, 気相-固相反応)の成果について紹介する.

3. 固相反応への磁場効果 —MnBi の反応焼結⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾—

まず, 固相反応への磁場効果として, 強磁性体 MnBi の反応焼結を紹介する. MnBi は, 六方晶 NiAs 型を有する強磁性体である. Bi-Mn 状態図⁽³⁴⁾によれば, 平衡相の化合物は, 低温相 MnBi 及び高温相 $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ だけである. どちらの化合物も室温以上のキュリー温度を有し, かつ強い一軸の結晶磁気異方性を有している.

MnBi は包晶反応によって合成されるため, Mn の偏析によって純良な試料の合成が困難である. 磁石特性に関する研究では, 液体急冷法によるアモルファスを母合金とする合成が行われている⁽³⁵⁾.

MnBiの強い一軸の磁気異方性に着目し、磁場中プロセスが試みられてきた。Bi-rich液相中での磁場中結晶成長により、異方的な組織形成や、それに伴う磁気特性制御に関する研究が行われている^{(2)(36)–(38)}。MnBiの合成に対し、磁気エネルギー利得の観点からは、構成元素であるMnとBiはともに非強磁性体であり反応物であるMnBi相は強磁性であることから、原料と反応相の間に大きな磁気エネルギー利得が得られる。すなわち、固相反応に対する有意な磁場効果が期待できる。

図3に磁場中反応焼結したMnBiのX線回折パターン⁽³¹⁾を示す。ゼロ磁場中では、MnBi相の生成は微量で、反応したMnBi相は9 wt%である。15 Tを印加することで82 wt%に反応率が向上する。また、Scherrerの式から求めた結晶子サイズはゼロ磁場で34 nm、15 Tで63 nmとなり、磁場中熱処理によるMnBi相の粗大化が確認された。また、図3(b)に示す、磁場中熱処理試料のバルクX線回折測定では、00*l*回折線だけが観測され、一軸の結晶配向したMnBi相が生成したことがわかる。

組織観察及び反応率の熱処理時間依存性から磁場による反応促進効果及び結晶配向効果については以下のように考えられる。まず、反応焼結において、生成率*f*は熱処理時間*t*を用いて、

$$1 - (1 - f)^{1/3} = kt^{1/2} \quad (4)$$

で進行する⁽³⁹⁾。複数の温度での固相焼結が困難であるため、式(3)における*k*₀及び*Q*の絶対値は評価されなかった。しかし、強磁性MnBiの*E*_{mag}利得(～0.25 kJ/mol)により*Q*が低下することが予想される。*k*₀が磁場による影響を受けないと仮定した場合、*Q*が4 kJ/mol程度低下することが示された⁽³³⁾。

図4に電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)で観

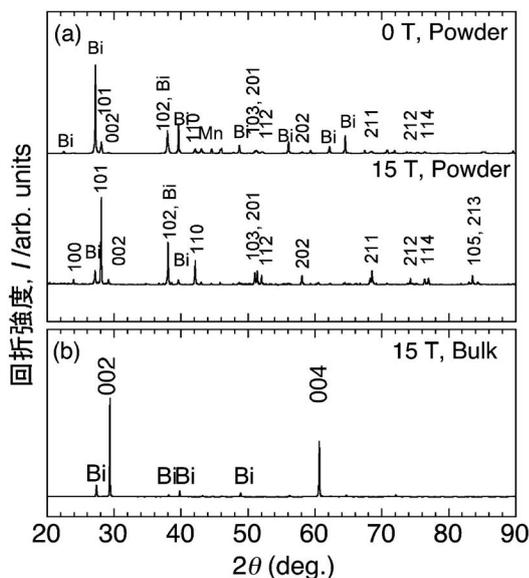


図3 固相反応焼結によって作製したMnBiのXRDパターン⁽³¹⁾。(a) 0 T(粉末試料)、15 T(粉末試料)及び(b) 15 T(バルク試料)のXRDパターン。

察した0 T及び10 T磁場中で3 h反応させたMnBi圧粉体の組織を示す。ゼロ磁場中で反応させた場合に比べ10 T中で反応させることで、Mn粒あたりのMnBiの反応サイトが増加していることがわかる。すなわち、磁場は反応初期におけるMnとBiの粒界での反応を促進していることが示された。

また、上記のMnとBiの粒界での初期の反応促進が磁場効果の発現に対し支配的であることが明らかになった。表1に磁場中熱処理条件と反応率の関係を示す。ゼロ磁場中熱処理試料は、磁場中熱処理を施した他の2つの試料に対し反応率が著しく低い。一方、3 h、10 T熱処理後、9 hゼロ磁場熱処理した試料と、12 h、10 T熱処理した試料では、生成したMnBiの相分率が同等であることがわかった。

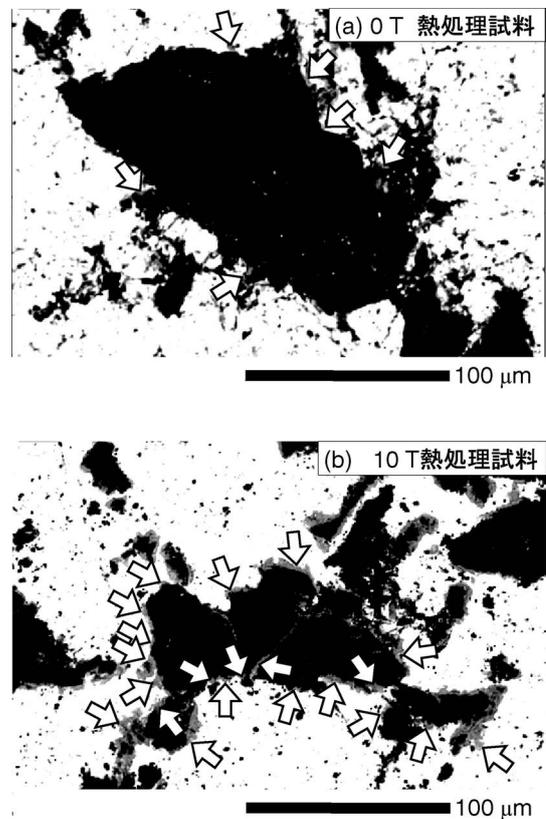


図4 (a) 0 T、(b) 10 T中で合成した固相反応焼結初期におけるMnBi試料の反射電子像⁽³²⁾。523 K、3 hの熱処理を行った。黒はMn粒、白はBi、グレーが生成したMnBi相であり、MnBi相が生成した部分を矢印で示している。

表1 磁場中反応焼結によって得られたMnBi相の生成率*f*⁽³²⁾。

熱処理条件	MnBi相生成率 <i>f</i> (%)
0 T-12 h	1.78
10 T-12 h	12.6
10 T-3 h+0 T-9 h	12.1

磁場による結晶配向効果については、反応初期では結晶配向度が低く、熱処理時間の増加とともに向上することがわかった。これは磁場方向に配向した MnBi 粒が優先的に粗大化することに起因すると説明された⁽³³⁾。

以上のことから、非強磁性から強磁性への反応である MnBi の反応焼結は磁場で著しく促進すること、及び MnBi の強い一軸磁気異方性に由来し結晶配向した試料が合成されることがわかった。この磁場効果は、1) 反応促進効果は初期の粒界における反応サイトの増加 2) 結晶配向効果は結晶成長過程における粗大化に起因すること、が明らかになった。

4. 固液反応への磁場効果 —Ga と遷移金属の固液反応^{(40) (41)}—

前項では、磁場が強磁性への反応を促進させる効果について紹介した。本項では磁場が反応を抑制する効果について紹介する。

磁場による拡散現象・結晶成長に対する影響は、拡散対を用いた固相反応や、凝固過程に対して調べられてきた。我々は、固液反応の磁場効果を明らかにするため、Ga と遷移金属(Fe, Mn)について固液界面を作成し、その結晶成長に対する磁場効果を評価した。特に、Fe-Ga 系では α -Fe の磁性と反応に対する磁場効果の関係を明らかにするために、973 K(強磁性領域)、1023 K(キュリー温度付近)、1073 K(常磁性領域)での磁場中熱処理を行った。磁場中熱処理した Fe-Ga, Mn-Ga について、EPMA による組織観察を行った。

図 5 に 1023 K で磁場中反応させた Fe/Ga の組織を示す⁽⁴¹⁾。4 つの合金相と 1 つの共析領域が得られた。10 T 磁場中熱処理試料では Fe_3Ga 相や共析領域の厚さが減少していることがわかる。973 K 及び 1073 K での反応についても、磁場による反応の抑制が観察された。すなわち、 α -Fe の磁性によらず Fe/Ga 固液反応は抑制されることがわかった。反応抑制効果に対する磁性の影響について速度定数 $k(T, H)$ の比 $k(10 \text{ T})/k(0 \text{ T})$ によって評価された。973 K, 1023 K, 1073 K における $k(10 \text{ T})/k(0 \text{ T})$ は、それぞれ 0.53, 0.40, 0.43 となり、強磁性領域でわずかに大きい。しかし、973 K では測定誤差が大きく、磁性が反応に与える影響について明瞭ではない。ただし、上記のように強磁性が反応抑制効果を低減する要因となる場合、Fe-Ga α 相が有する磁歪⁽⁴²⁾による可能性がある。

表 2 に式(3)から評価した Fe_3Ga と $\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ 共析領域の 2 相の反応の頻度因子と活性化エネルギーを示す⁽⁴¹⁾。磁場中では式(3)の頻度因子 k_0 は大きく低下し、活性化エネルギー Q の大きな変化は見られなかった。これは、これまでに報告されてきた Mg-Al⁽¹⁶⁾ や Ni-Al^{(17) (18)} の固相反応と同様の傾向である。

Mn-Ga の場合、Fe-Ga と異なる磁場中熱処理効果が得られた。0 T, 5 T 中で 773 K, 12 h 熱処理を施した Mn/Ga の元素マッピング像を図 6 に示す。3 つの合金相(MnGa₃,

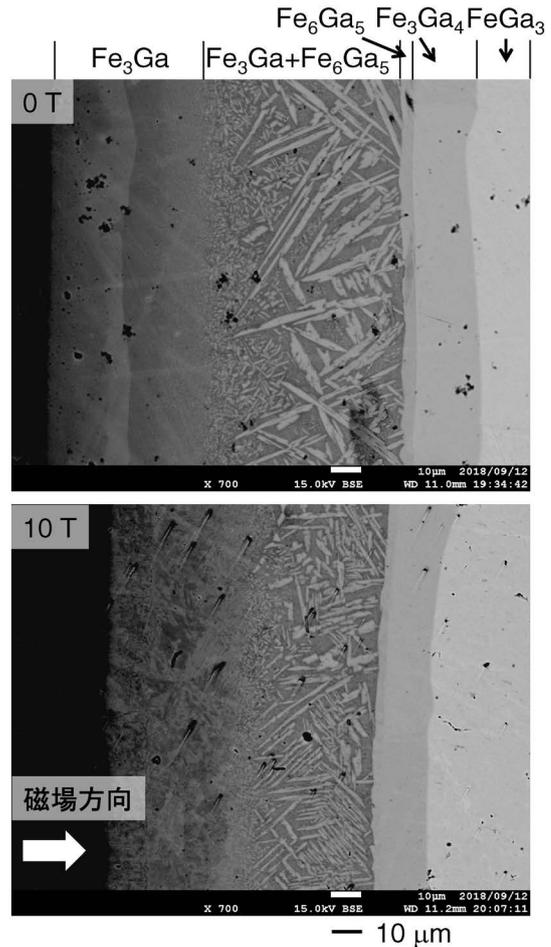


図 5 Fe/Ga 拡散対の 0 T と 10 T 中で 1023 K 24 時間熱処理した試料の反射電子像⁽⁴¹⁾。

表 2 Fe_3Ga と $\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$ 共析領域の磁場に対する頻度因子 k_0 と活性化エネルギー Q ⁽⁴¹⁾。

相	磁場(T)	k_0 ($\times 10^3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Q (kJ/mol)
Fe_3Ga + 共析相	0	25.0	336
($\text{Fe}_3\text{Ga} + \text{Fe}_6\text{Ga}_5$)	10	1.32	318

Mn_2Ga_5 , MnGa) が明瞭に観察された。反応相の厚さは、磁場の有無によって有意な差がないことがわかった。磁場効果が現れなかった原因を式(3)をもとに議論する。反応の頻度因子 k_0 は Fe-Ga の場合と同様に磁場によって減少する。一方、Mn-Ga 系では T_C が高い強磁性 MnGa 相が反応相として存在するため MnBi の場合と同様に反応の活性化エネルギーも下がると考えられる。その結果、 k_0 と Q の両方が低下したことで、結果的に反応の速度定数 k に対する磁場効果が明瞭に現れなかった、と考察された。

一方で、磁場効果の発現には、相変態を考慮する必要がある。Co/Si の場合、hcp 構造から fcc 構造への相変態が磁場効果に大きく影響する⁽⁴³⁾。磁性と磁場の関係の他にも、磁

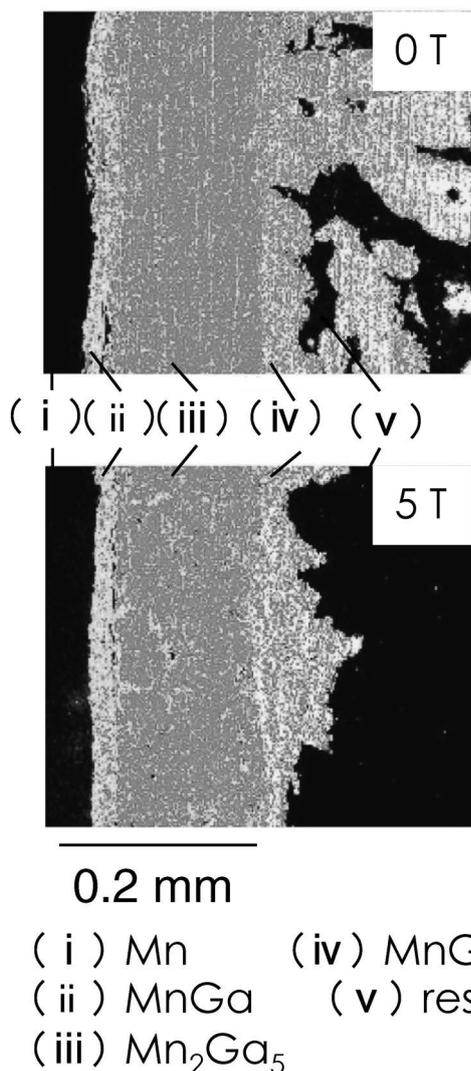


図6 0 T及び5 T中で773 K, 12 h熱処理したMn/Ga拡散対の元素マッピング像⁽⁴⁰⁾.

場効果に影響を及ぼす要因を考慮する必要がある。図6で観察された相は Mn_2Ga_5 や $MnGa_3$, $MnGa$ 相と、Ga-rich側が主であったが、反応過程で生成すると考えられるMn-rich相には770 K程度の高いキュリー温度を有し、 $D0_{22}$ 相- $D0_{19}$ 相間の結晶変態が存在するフェリ磁性 Mn_3Ga 相⁽⁴⁴⁾が存在する。これらの磁性相の結晶変態や磁気変態が反応に対する磁場効果に影響することも考えられる。

以上のことから、強磁性である αFe とGaの反応は、Feの磁性に関わらず反応が抑制されることがわかった。一方、反応化合物に強磁性相を含むMn-Gaの反応では、明確な磁場効果が現れなかった。ただし、この2つの実験では印加した磁場強度が異なる。これらの系では、磁場強度や相変態の影響をもとにした議論が望まれる。

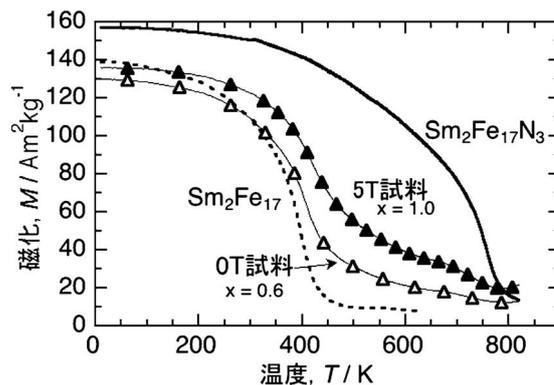


図7 磁場中空化された $Sm_2Fe_{17}N_x$ 試料の熱磁化曲線⁽⁴³⁾。比較のため、 Sm_2Fe_{17} 及び $Sm_2Fe_{17}N_3$ の磁化曲線も掲載した。

5. 気相-固相反応への磁場効果 — $Sm_2Fe_{17}N_3$ の窒化反応⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾—

気相反応に対する磁場効果は、これまでに、 $LaCo_5$ の水素化に関する研究⁽⁴⁸⁾や、強磁場化学気相法によって成膜された高温超伝導膜⁽⁴⁹⁾や、磁場中パルスレーザー成膜によるスピノーダル分解に対する磁場効果に関する研究が行われてきた⁽⁵⁰⁾。

我々は、永久磁石材料である $Sm_2Fe_{17}N_3$ の窒化反応に着目し、磁場が窒化を促進することを明らかにした。

$Sm_2Fe_{17}N_3$ は、菱面体 Th_2Zn_{17} 型を有する母相 Sm_2Fe_{17} 相に窒素原子が侵入する窒化反応によって生成する。このとき体積膨張とともに、 T_C が396 Kから746 Kへと上昇し、磁化は1.5倍に増大し室温で1.51 Tを示す。

すなわち、母相の T_C 以上での熱処理で、大きな磁気エネルギー利得による反応促進効果が期待できる。

図7にゼロ磁場及び5 T中で窒化した $Sm_2Fe_{17}N_x$ の熱磁化曲線を示す⁽⁴⁵⁾。 Sm_2Fe_{17} と $Sm_2Fe_{17}N_3$ の磁化曲線を共に示している。ゼロ磁場窒化した試料と磁場中空化した試料を比較すると、400 K付近と750 K付近に2つのキュリー温度が存在し、磁化及び400 K付近のキュリー温度が上昇しているように見える。2つのキュリー温度は、窒素量 x の相と $x=3$ の相が2相共存していることを示唆している。ゼロ磁場では $x=0.6$ に対し、5 Tでは、 $x=1.0$ となり磁場中熱処理によって窒化が促進することが示された。これは、窒化温度における Sm_2Fe_{17} と $Sm_2Fe_{17}N_3$ の E_{mag} の差 ΔE_{mag} によるものと考えられる。図8に磁場による窒素量の増大量 Δx と、窒化温度の関係を示す。図中に ΔE_{mag} の窒化温度依存性をともに示している⁽⁴⁷⁾。 ΔE_{mag} は温度を低下させると上昇し、窒化促進効果の増大が期待される。しかしながら、実験においては、温度低下とともに Δx は低下した。すなわち、磁場による窒化促進効果は ΔE_{mag} の効果だけでは説明ができない。

そこで、 Sm_2Fe_{17} の2つの窒化プロセスそれぞれに異なる

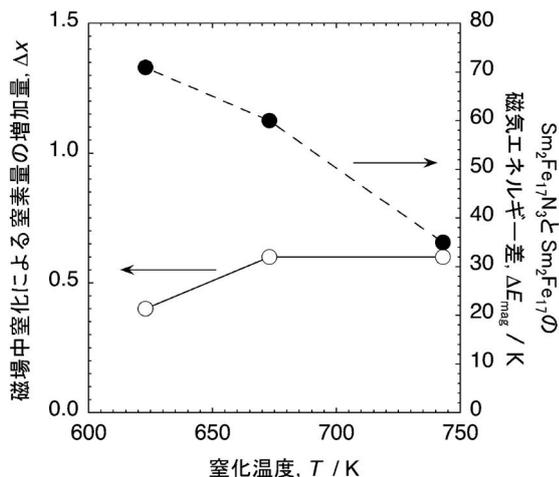
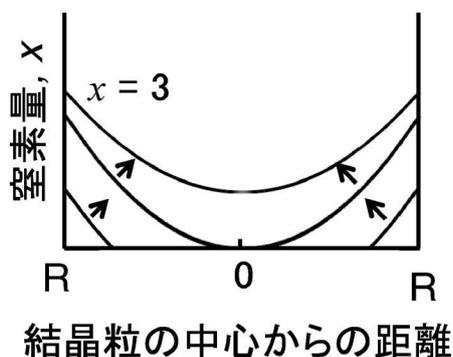


図8 窒化温度と磁場による窒素量の増加量 Δx 及び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁気エネルギー差 ΔE_{mag} の窒化温度依存性⁽⁴⁵⁾.

(a) 窒素拡散プロセス



(b) 相成長プロセス

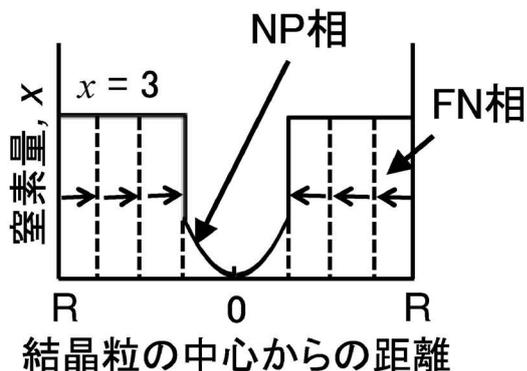


図9 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化プロセスの概略図⁽⁴⁴⁾. (a) 窒素拡散プロセスおよび (b) 相成長プロセス.

磁場効果が作用することを考える. 図9に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化プロセスの概略図を示す⁽⁴⁶⁾⁽⁵¹⁾. まず, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒表面から窒素が拡散し, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相 (NP相) が生成する (窒素拡散プロセス). その後, NP相から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の化合物相

(FN相) が成長する (相成長プロセス). $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相への相変化において, NP相への窒素の拡散とFN相の成長が同時に進行する.

ここで, 窒化プロセスはその初期の段階で, 粒内への窒素の拡散が支配的であると報告されている⁽⁵¹⁾. 前節で述べた Fe-Ga のように拡散プロセスが磁場によって抑制された場合, FN相の成長は侵入した窒素量が少ないことで制限されてしまう. つまり, 磁場による拡散抑制によって十分に窒素が供給されないことで, 磁場によるFN相の成長促進効果が十分に現れないと考えられる. 今後, 拡散抑制効果を抑制しつつ成長促進効果を最大限得られる条件の最適化が必要である.

6. まとめと今後の展望

強磁性相の選択的な合成を促す強磁場プロセスについて紹介した.

強磁性相を合成する反応は, 磁場によって促進する. つまり, 選択的に強磁性相を合成可能であることが示された. 一方, 拡散プロセスは磁性によらず磁場によって抑制されることが固液反応の結果によって示された.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化反応のように, この2つの効果は同時に起こる可能性がある. 反応促進効果及び拡散の抑制効果は磁場に依存することから, 狙った効果を最大限発揮できる磁場強度の最適化が必要である.

一方, MnBi の固相反応のように反応初期は反応促進効果, 後期では結晶配向効果と磁場が作用しているプロセスを分離することができれば, より効果的な磁場中プロセスの活用が期待できる.

本研究の遂行にあたり, JSPS 科研費 (課題番号26820281, 16H04547, 16K14374), 第26回日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成, 池谷科学技術振興財団研究助成 (0301019-A) の支援を受けました. また, 強磁場中の熱処理は, 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの共同利用によって行われました. 磁化測定は, 東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター及び, 東京大学物性研究所の共同利用で行われました. 電子線プローブマイクロアナライザによる組織観察は鹿児島大学機器分析施設で行われました. 本稿で紹介した結果について, 東北大学金属材料研究所の梅津理恵教授, 高橋弘紀先生, 名古屋大学 水口将輝教授, 東京大学物性研究所の上床美也教授にご協力, ご助言いただきました. ここに, 感謝いたします.

文 献

- (1) 布施川泉, 太田友彦, 長澤 繁: 低温工学, **33**(1998), 54-59.
- (2) Q. Wang, C. Lou, T. Liu, N. Wei, C. Wang and J. He: J. Phys. D: Appl. Phys., **42**(2009), 025001.
- (3) 佐川真人, 浜野正昭, 平林 真 編: 永久磁石—材料科学と応用—: アグネ技術センター (2007), 170-172.

水素化物超リチウムイオン伝導材料の開発と次世代蓄電池への応用

金 相 侖*

1. はじめに

電気自動車やスマートグリッドなどの大型エネルギーデバイスを社会普及させるための重要課題のひとつは、電気を蓄える蓄電池の高性能化である。その実現のためには、安全性・エネルギー密度・充放電速度などにおいて、現在のリチウムイオン電池を超える次世代蓄電池の開発が必要となる。

全固体電池は固体状の電解質(固体電解質)を用いる次世代蓄電池であり、液体状の電解質(液体電解質)を用いる現在のリチウムイオン電池と比較して安全性が大幅に向上する。さらに、液体電解質では使用が困難であったリチウムや硫黄などの高エネルギー密度電極への適用可能性が広がるため、蓄電池の高エネルギー密度化も期待される。

全固体電池のキー材料は固体電解質であり、そのデバイス特性を決定づけるのは固体電解質の伝導率と安定性である。固体電解質材料の選択肢が豊かになるほどエネルギーデバイスの用途に合わせた電池設計の自由度が高くなるため、様々な材料系に基づいた全固体電池の研究開発が活発に進められている。錯体水素化物は、温度上昇による相転移現象とそれに誘起される超イオン伝導特性に関する報告から、全固体電池の新しい固体電解質として注目されるようになった。著者は、この錯体水素化物について、錯イオンの構造の観点から新規物性を開拓し、伝導性と安定性の両側面の高機能性を兼ね備える錯体水素化物を創成する研究に取り組んでいる。本稿では、錯体水素化物の構造相転移に伴う超イオン伝導特性に加えて、リチウム負極に対する高い電気化学的安定性と錯体水素化物固体電解質を用いた高エネルギー密度型全固体電池に関する研究成果について紹介する。

2. 高温相への構造相転移と超リチウムイオン伝導特性

錯体水素化物は $M_x(M'_yH_z)$ (M は金属カチオン, M'_yH_z は中心元素 M' とそれを取り巻く水素が共有結合した錯イオンを表す) と表される材料であり、金属カチオンと錯イオンから構成されるイオン結晶である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。錯イオンの中心元素としては、B, C, N などの非金属元素のみでなく、Al や Ni, Fe などの金属元素まで数多く存在する。

代表的な錯体水素化物の一つである $Li(BH_4)$ は、120°C 付近で低温相(斜方晶, 空間群 $Pnma$) から高温相(六方晶, 空間群 $P6_3mc$) へと構造相転移する(図1)⁽⁴⁾。この構造相転移に伴って電気伝導率は3桁も増大し、120°C で $10^{-3} S cm^{-1}$ 以上の伝導率を示す。120°C 付近で 7Li NMR スペクトルが先鋭化することおよびスピン-格子緩和時間(T_1) から見積もられるリチウムイオンの拡散係数を用いて計算した伝導率が上述の実測した電気伝導率とよく一致することがわかった。さらに、直流測定から電子伝導の寄与がほとんどないことが確認された。これらの結果から $Li(BH_4)$ はイオン輸率が1のリチウムイオン伝導体であり、高温相において $10^{-3} S cm^{-1}$ 以上の超リチウムイオン伝導率が得られることが明らかとなった。

第一原理分子動力学計算により、 $Li(BH_4)$ の高温相における超リチウムイオン伝導について以下のメカニズムが提案されている(図2)⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

- (1) 錯イオン $[BH_4]^-$ が自由回転に近い再配向をすること(すなわち、錯イオンが動的に無秩序状態になること)により、リチウムイオンが $\pm c$ 軸方向に変移してダンベル型に分布する。

* 東北大学金属材料研究所; 助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Next-generation Rechargeable Batteries Using Hydride Lithium Superionic Conductor; Sangryun Kim (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: complex hydride, phase transition, high-temperature phase, superionic conduction, solid electrolyte, lithium metal, all-solid-state battery
2020年3月2日受理[doi:10.2320/materia.59.429]

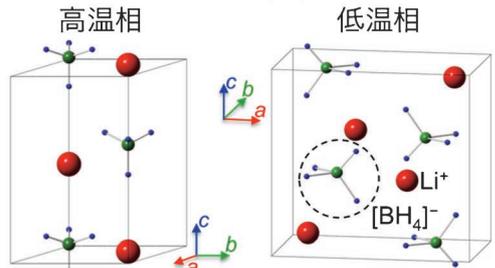
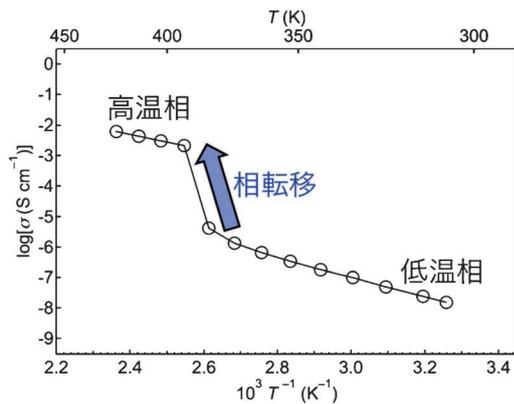


図1 Li(BH₄)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットと相転移前後の低温相と高温相の結晶構造。(オンラインカラー)

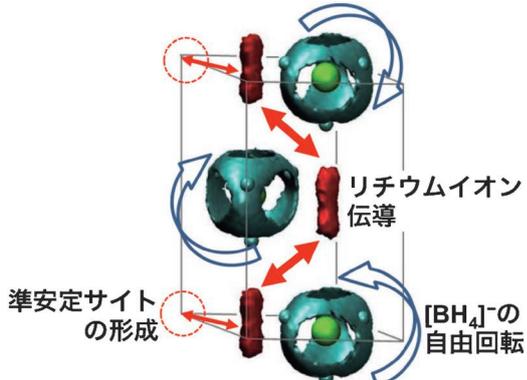


図2 第一原理分子動力学計算から求めたLi(BH₄)の高温相での熱振動による原子分布。(オンラインカラー)

- (2) ダンベル型分布中心と同一 *ab* 面内に準安定サイトが形成される。
- (3) 準安定サイトにリチウムイオンが移動することで空孔が導入される。
- (4) リチウムサイトと空孔を繋げるイオン伝導チャンネルが形成され、リチウムイオンが拡散する。

3. クロソ系錯体水素化物

(1) イオン伝導特性

クロソ系錯体水素化物は、[B₁₂H₁₂]²⁻、[CB₁₁H₁₂]⁻、[CB₉H₁₀]⁻などの大きな籠状のクロソ系錯イオンを有する

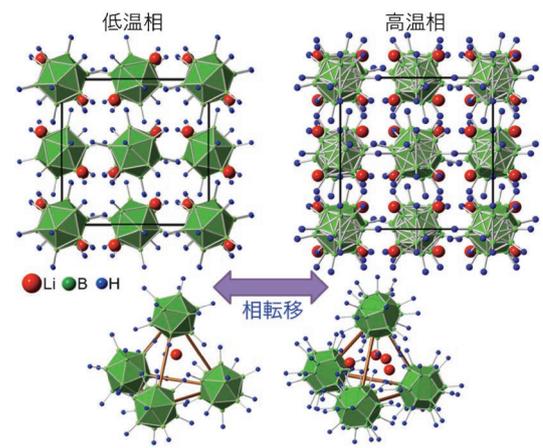


図3 Li₂(B₁₂H₁₂)の相転移による結晶構造の変化。(オンラインカラー)

材料である⁽³⁾⁽⁷⁾。‘クロソ’とはケージという語源のラテン語であり、Li(BH₄)系錯体水素化物と異なるクロソ系錯体水素化物の最も重要な特徴は、錯イオンが複数の中心原子により構成されることである(図3)⁽⁸⁾。この特殊な構造により、優れたイオン伝導特性が発現されるとともに、Li(BH₄)系材料では困難であった新しい材料設計が可能となる。クロソ系錯体水素化物の構造とイオン伝導特性の特徴を以下に纏める。

- (a) フラーレン類似の閉じた多面体型の分子構造を取り、またイオン半径が[BH₄]⁻の3倍程度になる([BH₄]⁻: 2.0 Å, [B₁₂H₁₂]²⁻: 5.8 Å)。
- (b) Li(BH₄)と同様に、温度上昇に伴い高温相への相転移を示す。
- (c) Li(BH₄)系材料と比べて、イオン伝導チャンネルが遥かに大きくなり、さらにはリチウムイオンと錯イオン間のクーロン力も低下するため、優れたイオン伝導特性が期待できる。実際に、Li(BH₄)は構造相転移後の伝導率が10⁻³ S cm⁻¹程度であることにに対し、クロソ系の材料では2桁も高い10⁻¹ S cm⁻¹に近い伝導率が得られる。
- (d) 多数の共有結合(B-B, C-B, B-H, C-H)の混成に起因する錯イオンの優れた化学的構造安定性により、原子置換や原子欠損のような結晶構造制御も可能となる。

クロソ系錯体水素化物の代表的な材料の一つであるLi₂(B₁₂H₁₂)は、355°C付近で低温相(立方晶、空間群Pa-3)から高温相(立方晶、空間群Pa-3)へと構造相転移する(図3)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。高温相では、[B₁₂H₁₂]²⁻が高速再配向する結果、4つの[B₁₂H₁₂]²⁻で形成される四面体サイト内でリチウムイオンが無秩序化し、三次元のイオン伝導チャンネルが形成される。交流インピーダンス法を用いてLi₂(B₁₂H₁₂)のリチウムイオン伝導率の温度変化を測定した結果、室温付近では10⁻⁸ S cm⁻¹程度の低い値を示すが、昇温すると355°Cでイオン伝導率は急激に10⁻¹ S cm⁻¹以上まで増大する。

(2) クロソ系錯体水素化物の高温相の室温安定化

全固体電池の実用的な電池作動のためには、室温(25°C)

で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上(実用化されている液体電解質)の超リチウムイオン伝導率が求められる。Li(BH₄)系の材料において、高温相の室温安定化や複数の錯イオンを用いる構造制御などにより室温伝導率を向上させる試みがなされているものの、その伝導率は最大で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。一方で、近年クロソ系錯体水素化物の高温相の室温安定化により、錯体水素化物における室温での超リチウムイオン伝導率が初めて達成された⁽³⁾。そのアプローチ法を以下に纏める。

- (a) 低い構造相転移温度(90°C)と高温相での高い伝導率(110°C で $8.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)から、ターゲット材料としてLi(CB₉H₁₀)を用いる。
- (b) 高温相の室温安定化のために、[CB₉H₁₀]⁻の一部をほかのクロソ系錯イオンに置換する。錯イオンとしては、[CB₉H₁₀]⁻と類似の構造および同じ価数を有する[CB₁₁H₁₂]⁻を用いる。
- (c) [CB₉H₁₀]⁻を[CB₁₁H₁₂]⁻で部分置換することにより結晶構造を意図的に無秩序化し、高温相を室温で安定化させる。

Li(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)を用いて、固溶の効果を検討した結果、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)において構造無秩序高温相の室温合成が可能であることが明らかになった。0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のX線回折測定結果はLi(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)の低温相とは異なる新しいプロファイルを示した。このプロファイルはLi(CB₉H₁₀)の高温相と同様の空間群(六方晶, *P3₁c*)で指数付けされた。0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)の化学式当たりの体積($V/Z = 219 \text{ \AA}^3$)はLi(CB₉H₁₀)($V/Z = 205 \text{ \AA}^3$)より大きい値を示した。[CB₁₁H₁₂]⁻は[CB₉H₁₀]⁻より大きなイオン半径を示すことから、Li(CB₉H₁₀)とLi(CB₁₁H₁₂)の固溶体の形成が示唆

される。

図4にLi(CB₉H₁₀)と0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットと、[CB₉H₁₀]⁻と[CB₁₁H₁₂]⁻の構造を示す。90°C以上の温度で、0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)の伝導率はLi(CB₉H₁₀)の高温相の伝導率とよく一致することが確認された。さらに、Li(CB₉H₁₀)の高温相の伝導率が室温まで維持され、25°Cにおいて $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超リチウムイオン伝導率が得ら

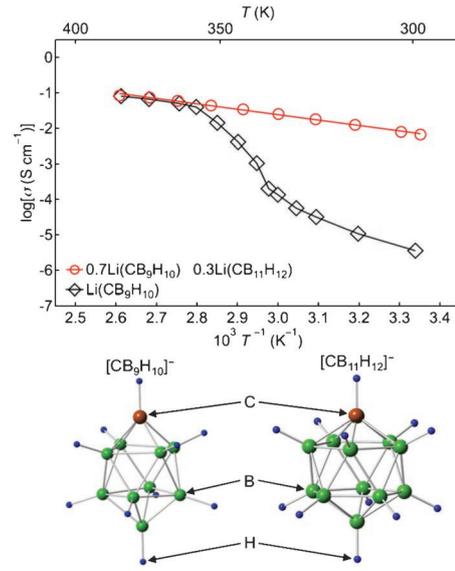


図4 Li(CB₉H₁₀)と0.7Li(CB₉H₁₀)-0.3Li(CB₁₁H₁₂)のリチウムイオン伝導率のアレニウスプロットおよびクロソ系錯イオン[CB₉H₁₀]⁻と[CB₁₁H₁₂]⁻の構造。(オンラインカラー)

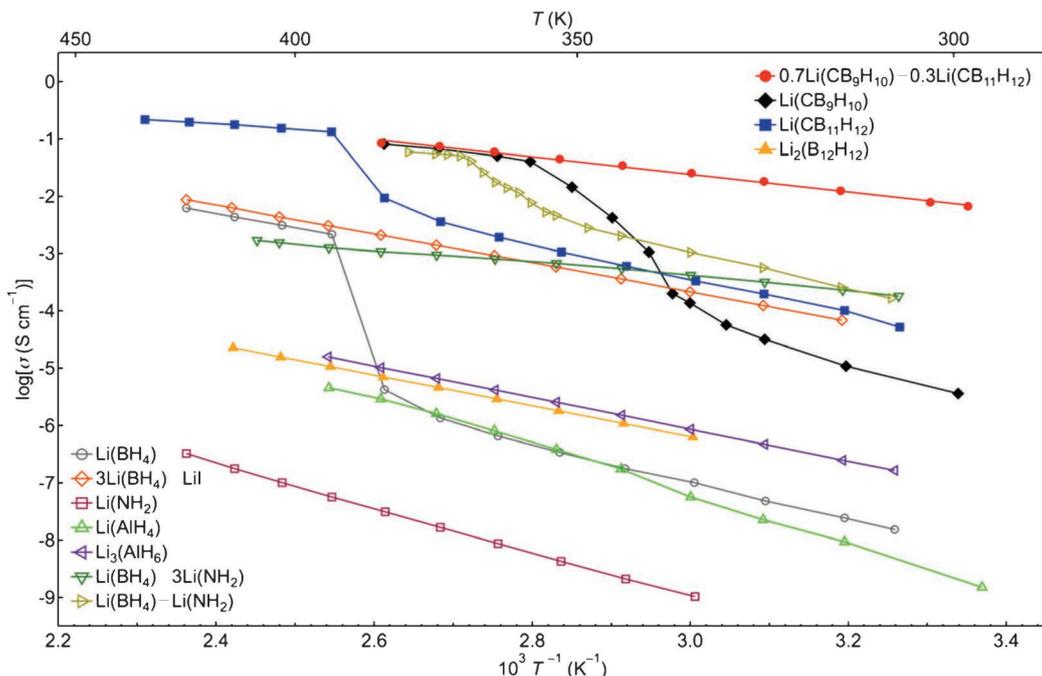


図5 様々な錯体水素化物でのリチウムイオン伝導率のアレニウスプロット。(オンラインカラー)

れた。以上の結果から、 $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ と $\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の固溶により、 $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ の高温相が室温付近で安定化されたことが明らかになった。 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ の室温伝導率は、これまで報告されてきた錯体水素化物のなかで最も高い値であり(図5)、液体電解質の伝導率にも匹敵する。

4. 錯体水素化物の低電位電気化学安定性

錯体水素化物において優れたリチウムイオン伝導特性が示されたことを契機に、これらを固体電解質として適用した全固体電池への実装が進められるようになった。錯体水素化物は固体電解質としての電池応用において以下の特徴を有する。

- (1) リチウム金属負極に対して安定である。
- (2) 低密度で軽量である($\text{Li}(\text{BH}_4)$: 0.7 g cm^{-3})。
- (3) 成形性に優れ、室温での一軸成形のみで容易に緻密体を作製可能である。
- (4) 熱安定性に優れる($\text{Li}(\text{BH}_4)$ の分解温度: 350°C 以上)。
- (5) 硫化水素などの有毒ガスを発生しない。

リチウム金属は、最も高い容量(3860 mAh g^{-1})と最も低い反応電位(水素標準電極に対して -3.04 V)から究極の高エネルギー密度負極材料として知られている⁽¹¹⁾。しかしその高い還元性/反応性によって、様々な固体電解質や電解液に

対して容易に化学・電気化学反応を起こし、電解質の分解を促す。そのため、多くの硫化物系や酸化物系固体電解質はリチウム金属に対する低い安定性によって、高いイオン伝導率を有しているながらも、リチウム金属を用いた全固体電池用の固体電解質としては適用できない課題を抱えている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。一方で、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ は種々の化学プロセスにおいて還元剤として用いられるように還元力が強く⁽¹⁾、最も低い反応電位を有するリチウム金属と安定な界面を形成することができる。

錯体水素化物固体電解質のリチウム負極に対する安定性について、 $\text{Li}(\text{BH}_4)$ を固体電解質として用い、両極にリチウム金属を用いた対称セルを作製し、電流密度 0.2 mA cm^{-2} を正と負それぞれの方向で30分ずつ印加させたサイクル試験によってリチウムの溶解/析出の可逆性を調べた。図6に示すように、サイクルを重ねても一定のセル電圧を示しており、可逆的にリチウムの溶解/析出が起きていることが確認された。同様に $3\text{Li}(\text{BH}_4)-\text{LiI}$ および $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ を固体電解質として用い、低温環境下における測定を行なった場合においても、セル電圧が一定の値を示すことがわかった。

5. 高エネルギー密度型全固体電池への応用

上述した超リチウムイオン伝導率とリチウム負極に対する高い安定性により、リチウム負極を用いる様々な全固体電池への錯体水素化物固体電解質の適用可能性が期待される⁽³⁾⁽¹⁵⁾。高いエネルギー密度化を実現可能な正極材料である硫黄(理論容量: 1672 mAh g^{-1} , 反応電位: $2.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)に着目し、リチウム金属負極および $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ 固体電解質を用いた全固体電池が $25\sim 60^\circ\text{C}$ の室温付近で優れた充放電特性を示すことが明らかとなった。 25°C , 0.03C (1C は、1時間で充電または放電が可能な条件を表す)のレートで充放電試験を行ったところ、2サイクル目の放電容量はS正極の理論容量の96.8%に相当する 1618 mAh g^{-1} であった(図7(a))。レートを 1C まで上げて 0.03C の73.4%もの放電容量が得られた(図7(b))。また、温度を 60°C に上げて、 5C の放電、 1C の充電の条件下で充放

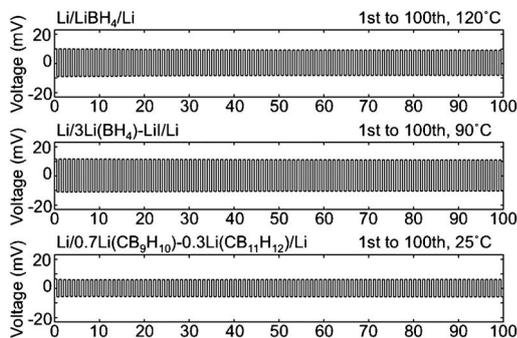


図6 Li/錯体水素化物固体電解質($\text{Li}(\text{BH}_4)$, $3\text{Li}(\text{BH}_4)-\text{LiI}$, $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$)/Li の 0.2 mA cm^{-2} の電流密度下でのリチウム溶解析出試験の測定結果。

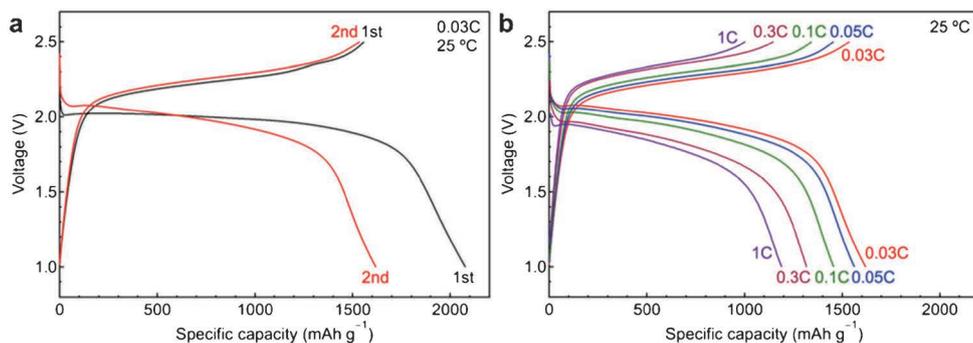


図7 全固体電池 $\text{S}/0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})-0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})/\text{Li}$ の (a) 25°C , 0.03C での充放電曲線と (b) 25°C でのレート特性。(オンラインカラー)

電試験を行った結果、100サイクル後でも 1000 mAh g⁻¹ 以上の放電容量が維持され、全固体 Li-S 電池として最高レベルのサイクル安定性が得られた⁽¹⁶⁾。正極と固体電解質間の界面設計によっては、更なるサイクル安定性の向上も期待できる⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。

6. おわりに

本稿では、錯体水素化物の固体電解質としての研究動向について紹介した。錯体水素化物は、高温相での高いイオン伝導率、リチウム金属電極に対する高安定性、優れた成形性などの特有の材料特性により、今後の電池応用において高い優位性が期待される。全固体電池の充放電速度のみでなく、エネルギー密度や寿命などの電池特性の飛躍的な向上を図るためには、超リチウムイオン伝導率および高い電気化学安定性を兼ね備える固体電解質材料の創出が必要である。一方で、錯体水素化物の室温超リチウムイオン伝導率は最近発見されたばかりであり、基礎・応用の両面の研究において検討必要な課題が山積している。イオン伝導率の向上に向けては、複数の錯イオンの共存、他の陰イオンによる置換、錯イオン内の原子置換・原始欠陥などの錯イオンの構造制御が効果的であることが見出されており、全く新しい錯イオンによる新たな伝導特性の開拓も期待される。リチウムをはじめとする高エネルギー密度電極に対する反応性に関しては、固体電解質の電気化学安定性の向上と電極/固体電解質界面での反応性制御の両面からの体系的な研究開発が求められる。実用電池に向けては、材料の大量合成や大気安定性、電池のスケールアップなど課題も残されており、今後のより一層の研究開発が望まれる。

昨年日本金属学会奨励賞を戴き、またこの度研究紹介の機会を戴きましたこと、改めて関係者の皆様に深く御礼申し上げます。本稿で紹介した研究内容は、東北大学・折茂慎一先生、高木成幸先生、大口裕之先生、木須一彰先生、池庄司民夫先生、河村純一先生、桑田直明先生、Dorai Arunkumar 先生、原田健太郎氏、高エネルギー加速器研究機構・大友季哉先生、東京工業大学・菅野了次先生、平山雅章先生、鈴木耕太先生、三菱ガス化学株式会社・野口敬太氏、島田昌宏氏、田沢 勝氏、野上玄器氏の協力を受けて遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は科学研究費補助金研究活動スタート支援(17H06519)、若手研究(19H15666)の支援を受けて行われた成果の一部である。

文 献

- (1) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107**(2007), 4111-4132.
- (2) R. Mohtadi and S. Orimo: Nat. Rev. Mater., **2**(2017), 16091.
- (3) S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura and S. Orimo: Nat. Commun., **10**(2019), 1081.
- (4) M. Matsuo, S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 224103.
- (5) T. Ikeshoji, E. Tsuchida, K. Ikeda, M. Matsuo, H. Li, Y. Kawazoe and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., **95**(2009), 221901.
- (6) T. Ikeshoji, E. Tsuchida, T. Morishita, K. Ikeda, M. Matsuo, Y. Kawazoe and S. Orimo: Phys. Rev. B, **83**(2011), 144301.
- (7) S. Kim, N. Toyama, H. Oguchi, T. Sato, S. Takagi, T. Ikeshoji and S. Orimo: Chem. Mater., **30**(2018), 386-391.
- (8) M. Latroche, D. Blanchard, F. Cuevas, A. El Kharbachi, B. C. Hauback, T. R. Jensen, P. E. de Jongh, S. Kim, N. S. Nazer, P. Ngene, S. Orimo, D. B. Ravnsbak and V. A. Yartys: Int. J. Hydrogen Energy, **44**(2019), 7875.
- (9) M. Paskevicius, M. P. Pitt, D. H. Brown, D. A. Sheppard, S. Chumphongphan and C. E. Buckley: Phys. Chem. Chem. Phys., **15**(2013), 15825-15828.
- (10) W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, H. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo and T. J. Udovic: Energy Storage Materials, **4**(2016), 79-83.
- (11) D. Lin, Y. Liu and Y. Cui: Nat. Nanotechnol., **12**(2017), 194-206.
- (12) Y. Mo, S.P. Ong and G. Ceder: Chem. Mater., **24**(2012), 15-17.
- (13) L. Cheng, E. J. Crumlin, W. Chen, R. Qiao, H. Hou, S. Franz Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Chen and M. Doeff: Phys. Chem. Chem. Phys., **16**(2014), 18294-18300.
- (14) Y. Zhu, X. He and Y. Mo: ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**(2015), 23685-23693.
- (15) S. Kim, K. Harada, N. Toyama, H. Oguchi, K. Kisu and S. Orimo: J. Energy Chem., **43**(2020), 47-51.
- (16) X. Yang, J. Luo and X. Sun: Chem. Soc. Rev., **49**(2020), 2140-2195.
- (17) K. Kisu, S. Kim, R. Yoshida, H. Oguchi, N. Toyama and S. Orimo: J. Energy Chem., **50**(2020), 424-429.



金 相命

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2013年12月 東京工業大学大学院総合理工学研究科
 博士課程修了
 2014年3月 韓国科学技術院(KAIST), 博士研究員
 2016年6月 東京工業大学物質理工学院, 客員研究員
 2017年3月- 現職
 専門分野: イオン伝導, 固固界面, 二次電池
 ◎二次電池材料の新規物性開拓に関する研究に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

連載「よくわかる！ピンポイント講座」について

編集チーム 轟 直人¹ 趙 研² 圓谷貴夫³ 寺西 亮⁴ 寺本武司⁵
永井 崇⁶ 長岡 亨⁷ 長谷川誠⁸ 本間智之⁹

大学を卒業し、技術者や研究者としていざ現場で材料開発に取り組んでいると、大学の講義で学んだはずのことが理解できていなかった、という経験がよくあるかと思います。産業界の方は学会主催の技術者向けセミナー、アカデミックの方は大学内のゼミや内輪の勉強会などで専門的なことを学ぶ機会を得られますが、その分野の初歩的な事項となると今更人には聞きにくく、また本質的に重要なことこそ疎かにしがちです。学生の皆さんにとっては、学部や大学院の講義で単位を取得できる程度には理解したものの、いざ人に聞かれると上手く答えられない、ということもあるのではないのでしょうか。

本企画、「よくわかる！ピンポイント講座」は、材料科学の分野で頻出する用語・概念を基礎から平易に解説し、読者の皆様の“再履修”の機会として頂くことを目的としております。毎回1つのテーマに絞り、当該分野の専門家の皆様にご解説頂きます。関連用語に派生することなく、根っこの部分から理解する、“ピンポイント”講座です。本企画を通じ、皆様の材料科学という学問へのより一層の理解の一助となれば、編集チーム一同幸いです。



轟 直人



趙 研



圓谷貴夫



寺西 亮



寺本武司



永井 崇



長岡 亨



長谷川誠



本間智之

本企画世話人：¹ 東北大学大学院環境科学研究科 ² 大阪大学大学院工学研究科 ³ 熊本大学大学院先端機構
⁴ 九州大学大学院工学研究院 ⁵ 神戸大学大学院工学研究科 ⁶ 千葉工業大学工学部 先端材料工学科
⁷ 大阪産業技術研究所 ⁸ 横浜国立大学大学院工学研究院 ⁹ 長岡技術科学大学
2020年6月15日受理[doi:10.2320/materia.59.434]

逆格子はどこからきたのか

田中克志*

1. ま え が き

多くの方は結晶学や固体物理、X線回折の講義などで「逆格子」を考え…と聞いたことがあるのではないかと思います。今回、逆格子がどこからやってきて、どのような意味があるのかについて、なぜ逆格子なる概念が導入されたのかを中心に筆者の講義ノートから抜き出してみる。あらかじめお断りしておくが、以下は筆者自身が納得した考え方であり、このような考え方が歴史的に正しいのかどうかについては自信が無い。これまでにも、また本稿をまとめるにあたり、いろいろな教科書⁽¹⁾⁽²⁾を読んでみたが逆格子の起源はこれだという記述は見つけることができなかった。本稿と違うご意見をお持ちの先生方も多数いらっしゃると思うがそこはご容赦いただければ幸いである。以下ではX線結晶学の教科書⁽³⁾を参考に、結晶中を伝播する波の散乱(回折)の表式から逆格子の導出に関する部分を抜き出してみる。

2. 波 の 散 乱

逆格子が使われる多くの場面で何らかの「波」例えばX線、電子線などが関係する。そこで、まず結晶中を伝播する波を数式で記述する。一般的に三次元空間を伝播する平面波の空間位置 \mathbf{r} 、時刻 t における波の振幅 $\Phi(\mathbf{r}, t)$ は次の式で表すことができる。

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = A \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1)$$

ここで A は波の振幅を表す定数、 \mathbf{k} は波数ベクトルで $\mathbf{n} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ が波の進行方向を表す単位ベクトルとなる。波数ベクトルの大きさ $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ (λ は波の波長) は単位長さあたりの波の位相の回転角を表す。また ω は角振動数を表す。波数ベクトルの大きさ $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$ と定義する場合もある。この場合式(1)は

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = A \exp [2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \nu t)] \quad (1')$$

となり、 ν は振動数である。この定義を用いた場合は、以下の式において係数 2π が付加または削除されることに注意されたい。本稿では式(1)の定義にしたがって話を進める。

この波が結晶中を伝播すると、結晶を構成している原子核や電子、または何らかのポテンシャルの不均一性によって散乱を受ける。小さな点の散乱源で生じた散乱波は球面波となって拡がるが、ここではある方向、 \mathbf{k}' 方向へ散乱される波を散乱源から十分遠く離れた所で観察することを考える。散乱源から十分遠く離れた所では散乱波は平面波と考えることができ、さらに弾性散乱の場合はエネルギー変化が無いことから波数ベクトルの大きさは変化せず $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ である。図1(a)では2つの散乱源を考える。2つの散乱源からの散乱波は観測位置によって異なる位相で観察されることは明らかである。図1(b)では散乱源の一方を原点 O に起き他方を位置 \mathbf{r}_0 に置く。また、観測位置 \mathbf{r} を散乱源から十分遠くに置くことで散乱波の \mathbf{k}' 方向に進む成分を平面波として考える。この時、 \mathbf{k}' 方向の位置 \mathbf{r} で観測される散乱波の位相は、散乱源の位置 \mathbf{r}_0 の関数となる。原点 O で散乱された散乱波との

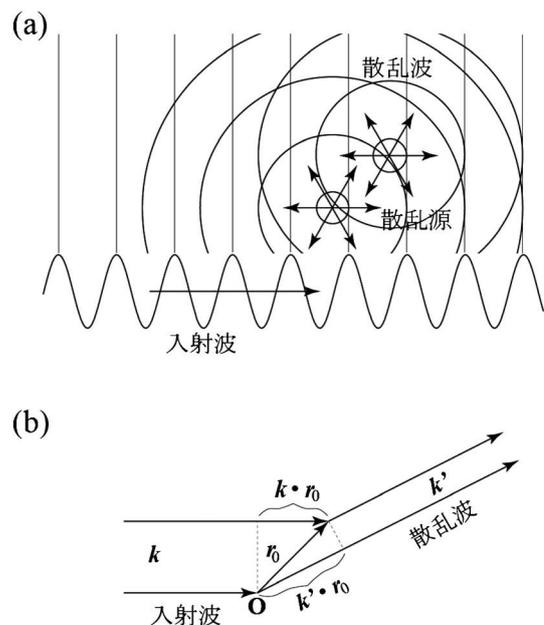


図1 平面波が入射した時の複数の散乱源から散乱される波の位相差の考え方。

* 神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻；教授(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1) 2019年11月18日受理[doi:10.2320/materia.59.435]

位相差は

$$\Phi_s(\mathbf{r}) \propto A \exp \{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0 + \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \omega t]\} \quad (2)$$

と表される。指数関数中の第一項は、入射波の原点 \mathbf{O} から位置 \mathbf{r}_0 までの位相差、第二項は散乱波が原点 \mathbf{O} と位置 \mathbf{r}_0 で生じた時の観察位置 $\mathbf{r} (\gg \mathbf{r}_0)$ までの位相差を表している。式 (2) を書き直すと

$$\Phi_s(\mathbf{r}) \propto A \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_0] \exp [i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3)$$

となる。

次に散乱源が点ではなく空間に分布し、それぞれの位置 \mathbf{r}_0 における散乱の強さ(散乱能)が $\rho(\mathbf{r}_0)$ で表せるとすると、 \mathbf{k}' 方向へ散乱される波は散乱能を持つ全ての位置 \mathbf{r}_0 で散乱される波の重ね合わせとなる。したがって、散乱源が存在している体積を V とすると

$$\Phi_s \propto A \exp [i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \int_{\mathbf{r}_0 \in V} \rho(\mathbf{r}_0) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_0] d\mathbf{r}_0 \quad (4)$$

と空間 V にわたる積分の形で記述することができる。積分の前の指数関数項は式 (1) と同じ形であり、時間平均を取ると波の強度に影響を与えないことから省略する。さらに散乱ベクトル $\mathbf{K}' = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ を定義すると

$$\Phi_s \propto A \int_{\mathbf{r}_0 \in V} \rho(\mathbf{r}_0) \exp (i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0 \quad (5)$$

となる。

3. 結晶による波の散乱

この式 (5) は波の散乱の一般式である。空間 V を無限に大きく取ると、数学的には式 (5) は散乱能 $\rho(\mathbf{r}_0)$ のフーリエ変換となっている。まずは一次元の結晶に対してこのフーリエ変換を適用し、その意味を考える。結晶はその並進対称性で定義することができることから、図 2 のように格子間隔 a で周期的に配列している散乱源を考える。図 2 では位置 \mathbf{r}_0 の関数としての散乱能 $\rho(\mathbf{r}_0)$ に破線で書かれた波数 π/a , $2\pi/a$, $3\pi/a$, $4\pi/a$ の波を掛け合わせた結果を実線で書いている。実線を空間方向に積分すると散乱強度 Φ_s になる。掛け合わせる波の波数 \mathbf{K}' が π/a , $3\pi/a$ の時は実線のグラフでは正負が交互に現れることからその積分値は 0 になり、 $2\pi/a$, $4\pi/a$ では積分値は値を持つことが分かる。これらの中間の波数では周期は大きくなるが、やはり掛け合わせた値が正の部分と負の部分が現れ、十分大きな空間で積分するとその積分値は 0 になる。このように一次元結晶では波数 \mathbf{K}' が $2\pi/a$

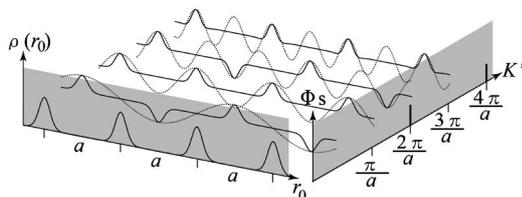


図 2 一次元結晶における周期分布した散乱能 $\rho(\mathbf{r}_0)$ のフーリエ変換の考え方。

の整数倍で散乱(回折)強度を持つことが分かる。次にこれを三次元に拡張する。

図 3 に示すように散乱源の位置ベクトル \mathbf{r}_0 を次のように分解して考える。

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{u}_i + \mathbf{p}_j + \mathbf{q}^{(j)} \quad (6)$$

ここで \mathbf{u}_i は i 番目の単位格子の位置ベクトル、 \mathbf{p}_j は単位格子中の j 番目の原子の原子座標、 $\mathbf{q}^{(j)}$ は j 番目の原子の中に分布する散乱源の、原子座標から散乱源までのベクトルである。並進対称性より、散乱源の密度 $\rho(\mathbf{r}_0)$ は全ての \mathbf{u}_i に対して等しいことに注意すると式 (5) の空間 V にわたる積分は単位格子内を積分範囲とする積分とその和に分解することができる。すなわち、

$$\Phi_s \propto A \sum_{\mathbf{u}_i \in V} \exp (-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{u}_i) \int_{\mathbf{p}_j + \mathbf{q}^{(j)} \in \text{Unit}} \rho(\mathbf{p}_j + \mathbf{q}^{(j)}) \exp [i\mathbf{K}' \cdot (\mathbf{p}_j + \mathbf{q}^{(j)})] d\mathbf{v} \quad (7)$$

となる。また、この式 (7) の積分項は $\mathbf{q}^{(j)}$ の積分範囲を j 番目の原子全体とした

$$f_j(\mathbf{K}') = \int_{\mathbf{q}^{(j)} \in \text{ATOM}} \rho(\mathbf{q}^{(j)}) \exp (i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{q}^{(j)}) d\mathbf{v} \quad (8)$$

なる原子散乱因子(原子形状因子) $f(\mathbf{K}')$ を定義すると、

$$\Phi_s \propto A \sum_{\mathbf{u}_i \in V} \exp (-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{u}_i) \sum_{\mathbf{p}_j \in \text{Unit}} \exp (-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{p}_j) f_j(\mathbf{K}') \quad (9)$$

となる。この式 (9) の第一項を記述するのが逆格子である。第二項は結晶構造因子と呼ばれることはよく知られている。

4. 逆格子

式 (9) が 0 でない値を持つためには第一項、第二項がそれぞれ 0 でない値を持たなければならない。ここでは第一項が 0 でない値を持つために必要な条件を考える。単位格子を指定する \mathbf{u}_i は結晶格子の格子ベクトルを \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} とすると

$$\mathbf{u}_i = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} (h, k, l \text{ は整数}) \quad (10)$$

と書けるので式 (9) の第一項は

$$\sum_{\mathbf{u}_i \in V} \exp \{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{u}_i\}$$

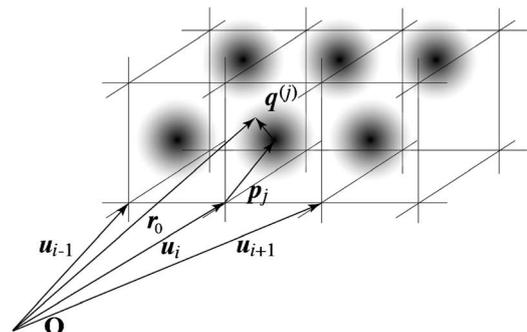


図 3 三次元結晶における位置ベクトル \mathbf{r}_0 の並進対称性を考慮した分解方法。

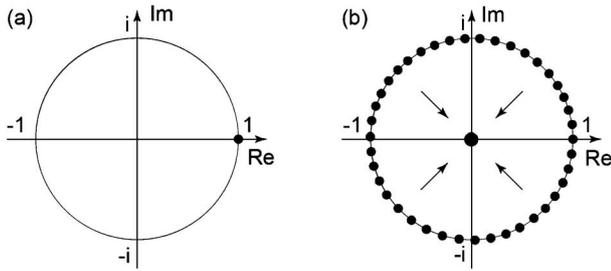


図4 $\exp(-in\alpha)$ の和の考え方. (a) $\alpha=0$ の時, (b) $\alpha \neq 0$ の時. (a)では全ての n に対して1となるが, (b)では n によって値が単位円上に分布し, その和は0となる.

$$= \sum_{h,k,l} \exp\{-i\mathbf{K}'(h\mathbf{a}+k\mathbf{b}+l\mathbf{c})\}$$

$$= \sum_h \exp(-ih\mathbf{K}'\cdot\mathbf{a}) \sum_k \exp(-ik\mathbf{K}'\cdot\mathbf{b}) \sum_l \exp(-il\mathbf{K}'\cdot\mathbf{c}) \quad (11)$$

となる. ここで結晶が無限に広がっていると考えると, h, k, l に対するそれぞれの和が値を持つためには指数関数内の $\mathbf{K}'\cdot\mathbf{a}, \mathbf{K}'\cdot\mathbf{b}, \mathbf{K}'\cdot\mathbf{c}$ の全てが 2π の整数倍と離散的かつ周期的な値を持たなければならない. もし 2π の整数倍からずれた値, 例えば $2\pi+\alpha$ であると式(11)の第一項は $\exp(-ih\alpha)$ の和を取ることになり, それは0となる(図4). したがって, 式(11)が値を持つためには \mathbf{K}' も離散的かつ周期的なベクトルでなければならないことが分かる. そこで

$$\mathbf{K}' = h^*\mathbf{a}^* + k^*\mathbf{b}^* + l^*\mathbf{c}^* \quad (h^*, k^*, l^* \text{は整数}) \quad (12)$$

と書くと, 式(11)が値を持つ条件は

$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a}, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}, \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b}, \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}$ の全てが 2π の整数倍となることとなる. これを満たす $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ として

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} &= 2\pi, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a} = 0, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a} = 0, \\ \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b} &= 0, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b} = 2\pi, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b} = 0 \\ \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c} &= 0, \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c} = 0, \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c} = 2\pi \end{aligned} \quad (13)$$

という条件を考える. この条件によると, 例えば \mathbf{a}^* は格子ベクトル \mathbf{b} と \mathbf{c} との内積が0, すなわち \mathbf{b} と \mathbf{c} と直交するので

$$\mathbf{a}^* // \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

となる. さらに $\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} = 2\pi$ を満たすように大きさを規格化すると

$$\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{|\mathbf{b} \times \mathbf{c}|}$$

よって

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (14)$$

が得られる. 同様に計算して

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})}, \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})} \quad (15)$$

のよく知られた逆格子の定義を得ることができる. このように $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を取ることで, 散乱ベクトル \mathbf{K}' が式(12)で表される離散的な値を取る場合に結晶が散乱(回折)強度を持つことが分かる. 式(12)から明らかなように, 結晶が散乱(回折)強度を持つ散乱ベクトル \mathbf{K}' は格子を作る. ただし \mathbf{K}' は m^{-1} の次元を持つので \mathbf{K}' の格子は逆格子と呼ばれる.

このように逆格子は結晶が波を特定の方向に散乱(回折)する条件から得られる. ただし, 各逆格子点において波がどれほどの強度で散乱(回折)されるかは式(9)の第二項(結晶構造因子)に依存している. しばしば結晶構造因子が0になり, その逆格子点が散乱(回折)能を持たない場合があることはよく知られている(消滅条件). 実質的な逆格子の形にはこの消滅条件を考慮しなければならないことに注意する必要がある.

5. おわりに

以上のように逆格子は結晶における波の回折現象を記述する便利な考え方である. 波の回折が関係する現象は, 結晶学のみならず固体物理においても多くあり, それゆえ逆格子は広い分野で用いられている. これを機会に逆格子が出てくる場面ではその背景にどのような回折現象が潜んでいるかを考えてみると, 現象の理解が一段と深くなるのではないだろうか. また, 本稿をまとめるにあたり, 編集委員の方々から様々なご指摘をいただき, 筆者の理解も一段と深くなったと思う. ここに記して謝意を表する.

文 献

- (1) Edited by E. Prince: International Tables for Crystallography Volume C, Wiley, (2006), 2-3.
- (2) C. Kittel: 固体物理学入門第7版〈上〉, 丸善, (1998), 30-60.
- (3) 桜井敏雄: X線結晶解析の手引き, 裳華房, (1983), 7-21.

先達からのお便り

材料と共に ～材料は愛おしい，材料学と医学 の宿命，複合材料メゾメカニクス 事始め，次代への期待～

京都大学名誉教授 落合庄治郎

1. はじめに

先達からのお便りの原稿依頼をいただき，歳月の過ぎ行く速さを実感しております．何を書こうかと悩みましたが，構造材料を例として，歳を取ってますます感じる材料への愛おしさ(第2章)，研究雑感：材料学と医学の宿命(第3章)，研究の思い出：複合材料メゾメカニクスを提唱したときの趣旨，苦勞，問題点(第4章)，今後の研究への期待(第5章)を随想的にまとめてみました．現役世代の皆様にとっては，単なる老人の回顧文，妄想文かもしれません．筆者の希望としては，古希を越えてから，再度読んでいただければ幸いです．歳を取ることで共感いただける点が出てくるのではと存じます．また，現時点から再読時への時間の流れでの学問・技術の進歩，研究対象や手法の変化なども実感いただけるのではと思います．

2. 材料は愛おしい

金属，セラミック，ポリマー，複合材料など多彩な構造材料の組織観察，特性評価試験，解析，モデル化，シミュレーションなどを行ってきました．その結果，特に歳を取ってからは，物質・材料は本来的に壊れることを避けるよう行動する，危険な状況になると，身を挺して防ごうとすると実感しています．金属を例にとると，応力が一定以上負荷されると，転位，双晶，変態等を生じさせ，応力を緩和することで，身を守ろうとしています．加工硬化は外力に対する抵抗力を上げています．セラミックでは，部分的に小さく壊れることでエネルギーを解放して，本体は壊れにくくしている例がかなり見られます．複合材料では，界面剥離で応力集中を軽減し，繊維架橋で一定程度外力を負担できるようにし，繊維プルアウト(引き抜け)などでエネルギー解放して，耐えようとしています．これらの現象を見ていますと，体に傷(生じた欠陥や傷ついた組織)は生じるが生命がなくなる(材料破断)には至らないように，一定の能力が与えられ，精一杯生きています．このような人間にも共通する姿を見るたびに，愛おしさを感じます．

愛おしさや共感を持つもう一例として，材料はその生き様から人間社会の特徴を見せていてくれるとも言えることを紹介します．後述(第3章)のように，筆者らは，「複合材料メ

ゾメカニクス」研究を行い，繊維強化複合材の強度特性に及ぼすさまざまな因子の影響を調べてきました．得てきた結果は，やはり材料への思いを深くするものでした．多数の事例がありますが，ここでは，界面と複合材特性との関係を取り上げ，変形破壊挙動と人間社会との相関を記します．

繊維強化複合材料内では，繊維破断や界面剥離などのメゾ事象がバラツキをもって各所に生じ，負荷応力の増加と共に集積・成長しながら，相互に影響を及ぼしあって，全体としての挙動を決定します．そのプロセスでは，界面が多体間の相互作用に重要な役割を果たしています．

界面接着の強弱と複合材料特性の関係は，多様な個性の人間(民族，国)の協力現象(相互作用・多体問題)の結果生じる人間社会の特徴に通じるものがあります．例えば，文化や歴史の異なる国や人種の違いは衝突の一因となります．当事国間では憎悪を媒介として強い接着を持っているため，国境(界面)を越えて侵略(クラック伝播)に至る例はたくさんあります．衝突を避けるには，鎖国(関係を断ち切る：界面剥離)も候補になりますが，孤立すると国力は伸びません(低強度・低靱性しか得られません)．第3国に仲介を頼む(コーティング)あるいは当事国同士の交渉・親善(界面反応)が解決候補ですが，度を過ぎると独自性(Identity)を失い，文化(繊維・マトリックスの固有の性質)が失われてしまいます．適切な国際外交(適切な界面制御)が必要です．過去・現在の政治や国際情勢に鑑みて示唆的です．このように人間社会と材料世界には共通感があり，その点でも，材料に強い共感が湧いてきます．

3. 材料学と医学の宿命

歳を取るにつれ，材料に愛おしさや共感をより強く感じるようになったこともあり，材料研究者・技術者は，材料の設計者，作製者および医者として，人間と材料との共生に貢献する役割・義務があると感じています．

材料が災難にあって，傷ついたり，破断したりした際に，組織を調べ，原因を突き止めることは，医療診断に例えられます．さらに，診断結果に基づき，材料が，より強靱に，より長く生きられるように材料設計を行うことは，処方箋作りをしているとも言えます．材料には危機に曝されると一定の抵抗能力はありますが，能動的に危険を避ける機能も，自らの組織を最適化する機能もありません．そのため，平常時・非常時の点検・診断が，材料から，生き残れるように，あるいは次の世代がより強靱に生きられるように，人間に情報を知らせ，対応を依頼できる場になっています．

人間と材料との関係は，人間が設計・製造・設置・点検・診断・処方箋作成・修復・次世代設計して材料を支援し，材料が人間の安全社会の構築・維持を支援する共生の関係にあります．人間が材料に最適な材料組織を導入したり，稼働中に状況を診断して危機を避けたり，修復したりする役割を果たすことは，共生している人間と材料の共通の願いであり，人間の遂行すべき義務であると思います．

材料学も医学も，安全・安心社会を支える基盤です．壊れない，死者を出さないことが究極の目標ですので，社会的要

求や安心基準は極めて高度なものになり、研究スタートから社会実装までの時間は長くなります。構造材料では10年、20年かかる場合もあります。医学でも、治療薬の開発に10年以上かかる例も多数あります。材料学も医学も、社会基盤を支え、人命に直結するものだけに、社会実装には長期にわたる準備・点検・改善が求められる点が共通しています。安全性・信頼性を確立しなければならない点で、両学間は共通の宿命を背負っています。

しかしながら、この宿命は、社会的に理解・認知されているとは言えません。緊急の社会的要請に全力疾走で応えることはもちろん重要ですが、それとともに、大地震、大台風など(医学では突然変異ウイルス感染症など)の発生確率は低くても、いつかは必ず起こることを認識し、備えることも重要です。目の前の投資効率だけに拘泥せず、安全性・信頼性を極限まで追求することの重要性・必然性を社会全体で理解・共有し、緊急的な短期研究と極限追求型長期研究の両方に取り組めるシステムを構築していくことが望まれます。

筆者の個人的経験から、極限追求型長期研究が花開いたと実感した例を紹介します。炭素繊維強化ポリマー基複合材料(CFRP)は、既に40年前には先進国で製造されていました。私のドイツ宇宙航空研究所留学時(1979-1980)の研究テーマは、軽量・高強度の航空・宇宙材料として開発され、エアバスの垂直尾翼としての搭載が計画されていた積層型CFRPの破壊研究でした。当時ヨーロッパ諸国で積極的に研究が行われ、多くの研究者に会いましたが、みんな意気軒昂で、高揚した雰囲気の中で研究が進められていました。いい経験をさせてもらったと今も感謝しています。この材料は、様々な難関を突破し、1983年にエアバスの垂直尾翼として実装されました。

待ち望んでいたCFRPの実装が現実のものとなった1983年当時、多くの方がその後の飛行機へのCFRP搭載の急増を予測しました。しかしながら、そうはなりません。そのようななかで、力学特性研究はもちろん、様々な部位や様々な作製段階での新たな材料プロセッシング研究等が地道に丹念に進められました。この努力が実り、今から10年前にボーイング787で重量比の50%以上にCFRPが使われるようになりました。この大量実装に至るまで、創成期から30年以上かかっています。振り返ってみると、CFRP応用が予想よりも進んでいなかった時代に、課題を抽出し、克服していった地道な研究の成果が現在の隆盛に繋がっています。新たなアイデアや技術を素早く進展させたいとだれもが願っていますが、そうはいかない場合が多いのが現実です。本例は、学問・技術の王道に則り、課題に真正面からじっくりと取り組むことが重要であることを示しています。

4. 複合材料メゾメカニクス事始め

繊維強化複合材料では、作製・使用中に高温に曝されると、ミクロのnmからマクロのmm, cmの長さ領域に至るメゾ領域(原子スケールのミクロと材料全体のマクロの間長さ領域)で繊維とマトリックスの反応により界面にメゾスケール組織や欠陥が形成されます(図1(a))。負荷応力下で

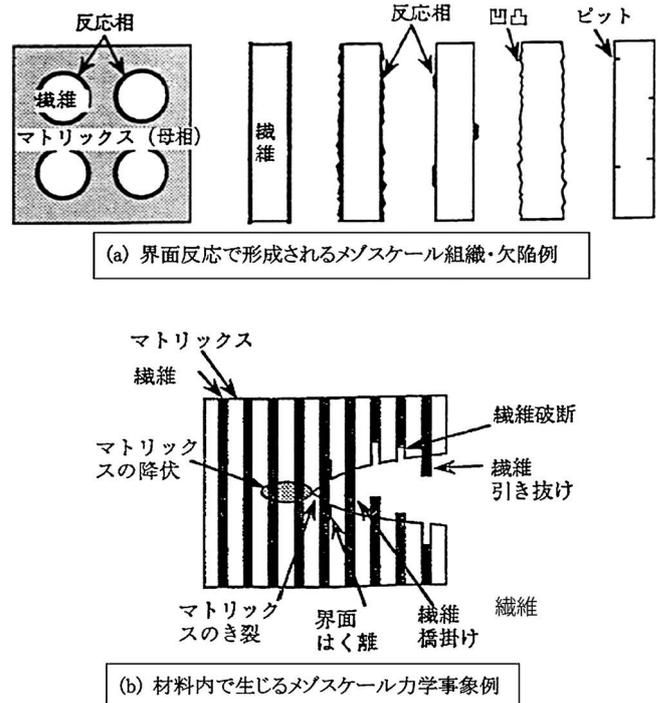


図1 繊維強化複合材料におけるメゾスケール事象例。

の変形・破壊プロセスでは、繊維・マトリックスの種類・量や界面状態等によって異なりますが、繊維破断、繊維引き抜け、繊維橋掛け(架橋)、界面反応層破断、界面剝離、マトリックスの塑性変形やクラッキング等のメゾスケール力学事象が生じます(図1(b))。これらメゾ事象は、それぞれ独自の発生・成長機構を持ち、集積していくとともに、お互いに影響し合って複合材料全体の变形・破壊を進めていきます。この破壊プロセスには、構成材そのものの力学的性質(ヤング率、剛性率、降伏応力、靱性、強さとそのバラツキ、熱膨張率等)、界面状態(接着強さ、界面反応の有無・程度等)、幾何学的因子(繊維や界面反応生成物のサイズ・形態とそれらのバラツキ、空間的存在状態等)、さらに残留応力の有無や程度などが、影響します。

筆者らは、「メゾ事象の素過程」および「メゾ力学事象の集積・相互作用」の観点から、金属・金属間化合物・ポリマー・セラミックをマトリックスとする繊維強化複合材料の力学特性について、実験的に調査し、モデルを組み立て、シミュレーション法で再現することを通じて、体系的把握を目指してきました。そのなかで、上記コンセプト、手法、方向性を「複合材料メゾメカニクス」研究と名付け、1992年に京都大学に設立されたメゾ材料研究センターで研究を進めました。このコンセプトや研究結果を、論文や国際会議で発表したり、欧米の複合材料研究者の研究室で講演したりしたところ、“New Approach”, “Wonderful” と好評だったことを思い出します。世界的にも早いメゾメカニクス研究の立ち上げであったと思います。

研究を始めたころは、計算や実験で得た原子レベルのミクロ域での情報をマクロ特性評価の計算やシミュレーションに

直接取り込める状況ではありませんでした。そこで、計算・シミュレーション方法については、以下のような工夫をしました。

メゾ事象の集積・協力現象の定量表現に向けて、シミュレーションでは、空間的に分布した多体問題を解ける計算法として、空間的にメッシュを切って位置情報を持たせた試験片を使って、NASAの数学者によって開発されたシアラッグアナリシス(Shear Lag Analysis 以下、SLAと略称)と呼ばれる方法における連立微分方程式を、差分方程式に変換して、用いました。なお、開発されたままのSLAでは、(1)繊維直径は一定、繊維配列は規則的な場合が取り上げられており、実材料では必ず存在する繊維径や配列の不均一性が扱えない、(2)マトリックスは応力伝達媒体としてのみ働くと考えられ、繊維軸方向へのマトリックス応力は無視されていたため、ポリマーや極めて柔らかい金属がマトリックスの場合は良い近似として適用可でしたが、高強度金属やセラミックがマトリックスの場合は適用できない、残留応力が組み入れられない、などの応用上の制約がありました。筆者らはこれらの問題を解決した修正連立方程式と差分方程式を導出して使用しました。

計算・シミュレーションでは、各メゾ事象の発生、成長は、それぞれの閾値に達すると起こるとしました。与えられた試料負荷ひずみのもとで、試料内で局所的に1個のメゾ事象が発生または成長すると、再配分された試料全体の応力状態を求め、再配分応力状態下でその事象がさらにその局所で継続するか、他の局所で他のメゾ事象が発生あるいは成長するか、その変位ではそれ以上のメゾ事象の発生・成長は起こらないか等をその都度吟味し、起こる場合は発生毎に応力状態の再計算を行い、同様の吟味を繰り返しました。もちろん、プログラムなど販売されていませんので、計算やシミュレーションに用いたプログラムはすべて工夫しながら手作りしました。

開発した計算法、シミュレーション法で、金属基、セラミック基、ポリマー基の複合材の様々な作製条件下での変形破壊挙動、強度、破面形態が再現でき、さらに界面強度、界面反応、繊維への人工コーティングなどの影響もほぼ捕らえることができました。しかし、精度や効率性の向上をはじめ今後に残された課題も多くあります。今後の新たなコンセプトや手法の創出を期待しています。私個人としては、以下の5章で述べる課題の遂行に興味と期待を持っています。ぜひ挑戦していただきたいと存じます。

5. 残された課題、今後への期待

筆者らのメゾメカニクス計算・シミュレーションでは、変形・破壊プロセスに関与・貢献するメゾ事象(繊維破断、界面剥離、繊維引き抜けなど)が発生する長さ領域から、それらが成長、合体し、材料全体が破壊するまでを取り扱っています。組織の不均一さ・空間分布は、構成材(繊維・マトリックス)の強度の空間分布で置き換えています。例えば、繊維はその内部で不均一な組織や欠陥を有していますが、その影響は繊維強度のばらつき、複合材内での破壊位置に反映さ

れます。そこで、様々な長さの多数の繊維試料の引張試験を行って、強度の分布関数(例えばワイブル分布)を得て、それとモンテカルロ法を使って強度の空間配備を行っています。こうすることで、力学計算法であるSLAが適用でき、メゾ事象の発生、成長、相互作用、試料全体の応力-ひずみ曲線およびマクロ特性を結び付けて表現できるようにしています。力学的見地からはこの方法でよい近似になっていることを確認しています。

しかし、材料学的には、マイクロ組織形成を出発点として変形・破壊を記述したいところです。今後、特に、原子レベルのマイクロでの組織形成から界面反応層(数ナノメートルから数ミクロン)や繊維径レベル(数ミクロンから数十ミクロン)の長さ領域での組織形成および上記各メゾ事象の発生・シミュレーションができるようになれば、それをより大きなメゾスケールでの多体間相互作用を記述可能な例えば筆者らの計算・シミュレーション法と結合させれば、原子レベルのマイクロからマクロな材料全体の力学特性の記述ができ、精度も高まります。研究の進展に期待しています。

メゾメカニクスでは、特に多体間相互作用の評価が重要と思っています。当時の評価法では、上述のように、メゾ事象が局所的に生じたり成長したりする毎に試料全体の応力の再配分を計算しています。そのため、計算やシミュレーションでは、膨大な時間がかかりました。試料毎に、また同一試料内でも局所毎に、不均一性の状況は異なっています。不均一性に由来する多体間相互作用とその材料特性値に及ぼす影響の評価には、試料全体のシミュレーションをやるしかない判断し、異なる乱数列を使って、異なる不均一性を内部に持たせた多数の試料を用いました。この問題は、以下の統計課題と通底しています。

構造材料としての複合材料は建物、自動車、飛行機、宇宙船等に使われ、人間社会に貢献しています。今後とも、人間社会が希求している「高安全・高信頼社会構築」に向けて、さらなる高性能材料の創発と応用が期待されています。そのなかでは、強度や靱性などの特性の向上はもちろん、安全性を保障する材料を作ることが求められています。材料の組織・特性は均一ではありません。程度の差はあれ、必ず不均一になっています。特性値の平均値が著しく上がっても、分布幅が大きいと、安全とは言えません。平均値を上げることは必要条件ですが、十分条件ではありません。

強度を決める因子等はずいぶん研究されてきましたが、組織の不均一性と強度の不均一性の関係を原理から記述するには至っていません。統計的表現法、多体間相互作用計算への統計情報のインプット法、試料サイズの決め方など、開拓が必要です。組織中での元素やクラスターの種類、サイズ、量、存在位置は試料内で異なり、また、その分布状態は試料ごとに異なりますので、大変な仕事になりますが、是非、この課題を解決する方法を開拓し、安全性・信頼性をも予測できるようにして欲しいと願っています。これが可能になると画期的な進展です。挑戦に期待しています。

(2020年5月18日受理)[doi:10.2320/materia.59.438]

“あのころ”のまてりあ

七つの話題 『国産鋼材は輸入品に比して優秀であるか』

近藤正男 著 日本金属学会会報 第1巻(1962)第4号 284頁

案内人 愛媛大学 佐々木秀顕

私たちの世代は「日本の製造業は高い技術力を有する」と教えられてきました。このため、今回紹介する記事のタイトルは、一見すると「高品質と言われる日本製品に疑いの目をむける」という主旨かとも感じられます。しかし、そうではありません。この記事が掲載された1962年頃は、「日本の技術も随分進歩したが、欧米と比べてはまだまだ」と言われていたようです。

少し話が逸れますが、80年代に制作された米国映画『Back to the Future』シリーズでは、日本製の自動車やカメラが「高品質なもの」として登場します。主人公のマーティはタイムマシン(通称デロリアン)に乗って1985年から1955年の世界へ行き、そこでは日本の製品が「低品質なもの」と世間で認識されていることを目の当たりにします。日本の技術力に対する外国からの評価が時代ともに大きく変遷したことを利用して、タイムトラベルしたことを巧みに印象づけているシーンとなっています。

ただし終戦直後の日本のメーカーも、甘んじて外国メーカーの後塵を拝していたわけではないと思われれます。1954年に大同製鋼株式会社(現・大同特殊鋼株式会社)の技法広報誌『電気製鋼』に掲載された記事では、自動車用特殊鋼および軸受鋼を例にとり、日本の特殊鋼の品質が世界水準に達してきたことが報告されています[錦織清治, 電気製鋼, 25巻, 2-7]。

しかし、その一方で、今回紹介する記事で話題としている高速度工具鋼(以下、高速度鋼)に関しては、1962年当時においても日本が他国を追いかける立場にいました。高速度鋼はもともと19世紀後半にタングステン系の鉄合金として発明され、第二次世界大戦中に供給不安のあるタングステンをモリブデンで代替するべくドイツや米国で活発に研究された背景があります。モリブデン系高速度鋼としてM1やM2が開発され、大戦後に米国を中心として急速に普及しました。

本記事では、加工メーカーが国産のモリブデン系高速度鋼を使用した際に実際に不具合を体験し、国産材を輸入品よりも低く評価していたことが書いてあります。はたして当時、本当に国産素材の品質が劣っていたのでしょうか? 著者は、輸入品と国産材の比較試験により、それを確かめました。そ

の結果、ユーザー側において国産材で見られた不具合は必ずしも素材メーカーの技術力が低いことが理由ではなく、代理店を経由する流通システムによって素材メーカーが特定できなくなる点など、日本特有の問題があったことが見えてきます。

日本における高速度鋼の生産量は60年代に大きく伸び、1970年時点での生産量は15,000 tとなりました[清永欣吾, 精密機械, 39巻, 877-887]。工具鋼を使う側からの観点では、長持ちする鋼材が開発されれば、より多数の部品を加工できるのでコスト削減につながります。自動車メーカー・機械メーカーからの厳しい要求に素材メーカーが応え、高度経済成長を支えたことは間違いありません。

モリブデン系高速度鋼の普及からJISも見直され、1968年にはSKH 52, 53, 54, 55, 56, 57と多種のモリブデン系合金が規格化されました。それから現代に至るまで、粉末冶金法や表面処理法の開発など、高速度鋼については数々の技術革新があったことを本誌読者の皆様はよくご存じだと思います。また、原料である鉄スクラップの品位が高くなったことも、特殊鋼の品質向上につながっています。一方で、ユーザーが代理店を経由して規格品の素材を購入する流通システムは現在も大きく変わってはいませんが、素材メーカーは独自のブランド鋼も販売しており、ユーザーはそれを指定して購入することができます。

しかし近年でも、材料の信頼性が問題となり、世間を騒がせることがあります。私たちはデロリアンに乗って過去に戻ることはできませんが、“まてりあ”に載った記事を読み、過去に思いを馳せることができます。本記事は、芝居の台本のように台詞が書いてある点も面白く、日本のメーカーが高い品質と信頼性を誇れるまでに至った歴史を再認識するのに大変良いのではないのでしょうか。

(2019年11月18日受理)[doi:10.2320/materia.59.441]



七つの話題

国産鋼材は輸入品に比して優秀であるか

近 藤 正 男*

1. は し が き

本会はわが国でもつとも権威のある学会であるから、その論文執筆に当つては明窓浄机、筆硯を新たにすることになっている。ところが本年から会報が出されることになり、論文とはほど遠い“七つの話題”の一文をものすることになった。読み捨てにする巷間の雑誌とは異なるだけに、この一文それ自体が七つの話題として御寛容を願う次第。

2. 盲点を追え

4月20日 U重工業 第3技術課長席 快晴で窓からはかげろうの燃える野原がつづき、彼方に淡く遠山が見えている明るい部屋。

A君「課長、この図面のスライド面×××が、たった1ヶ月で0.05mmも磨耗してしまいました。この部分は設計通りに出来ていることを確認して来ましたが、この面の相対磨擦速度、磨擦加速度、荷重、潤滑剤も再チェックしましたが間違いありません」

課長「材料は指定通りのものが使つてあるか？」

A君「材料受入から納入までしらべたのですが、指定通りです。——やはりA社のPX材を輸入して使えば、よかつたですね」

課長「材料メーカーへ行つて、心当たりがないか、調べて来てくれないか」

A君「では、早速行つて来ます。」

×

4月21日 X特殊製鋼工場長室

A君「先程来、御説明したような次第ですが、この材料の試験成績はどのようでしょうか」

K課長「この材料の成績表はここにあります。とくにこのものは磨耗試験も行なつてありますが、輸入のPX材より良い結果が出ています。この材料は輸入海綿鉄を使ったものでもあり、当社の製鋼法は御承知のように、ドイツ××社のやり方をよく研究しているので、万々間違いはないはずですが……」

×

4月25日 U重工業 検査第三部長席 春雨と

はいつでも今日の雨は薄ら寒く窓を打つている。

S研究課長「この試験報告を御覧いただくと、問題のスライド面の仕上げがよくなくて、相当ひどいビビリがあると判断されます」

A君「成程、このスライド面の端にビビリの著しい個所が残っているのですが、摺動面の部分は磨耗でわからなくなつてしまつたので、よく注意してみないとわからないほど残っているだけです」

S課長「ここに段がついていますから、そう考えてよいと思います」

3. 俺は懲りているよ

E氏「まあ聞いて下さい。そりや日本の技術も随分進歩したがね。しかし、欧米と比べてはまだまだですよ。いままでの経験でわかつています。もう30年も苦勞して来たからね。きょうや昨日の試験結果とはわけが違ふよ。こりているよ。例えばね、これを見て下さい。この端面ね、こちらは国産だがね、同じいつものように焼きを入れてこの通り、こんな粗いものが使えますか」

I 商社員「これは、何時入つたものでしょうか」

E氏「これはこの前だから、5月のものだね、全部返したよ。うちはS国のメーカーのEEも使っているが、いままでにこんなのは入つたことはないね」

I「五月のものでしょうか？ エート、じつはまつたく申しわけないのですが、それはいつものT社のものではないのでして、丁度T社のあのサイズが切れたものですか、同一サイズで丁度都合のついたKメーカーのものを入れたわけですよ。JISの規格品でもあるし、Kは歴史の古い会社でもあるので、現に他へも随分出しているのですが——」

E氏「それから、このグラフを見て下さい。これはT社御自慢のTXなんだがね、特殊成分でね値段もM2の2倍近くだがね、S国のM2と比較して、こんなに悪いのではね」

I「なるほど、段付軟鋼の皮削り試験ですね。——国産もこの頃は全くよくなりましたが、よくなつてまだあまり年がたつていないので、まだ信じていただけない向きが多いようです。輸入と比べて成績のよいものも随分

* 不二越鋼材工業株式会社技術研究所所長

ふえました。

一寸待つて下さい——先程のグラフとよく似たのを昨日T社でもらつて来ましたから——これです。——これは硬いニッケル-クロム鋼の連続切削試験の結果ですが、このグラフではTXがM2より良くなっています。TXはM2より硬くて耐摩性はうんと良いのですが、脆いので段付軟付には不向きで、硬質材の切削用にしていたいただきたいのですが」

4. 比較要因の分析

敗戦直後の泥のようなスクラップ、脆い耐火煉瓦、不安定な電力と労働事情、軍放出物資の圧迫による需要の僅少、一般工業の疲弊などの悪条件の中から再出発したわが国の特殊鋼に対して、いままでの一つ一つが進歩改良の一步一步であつたのであるから、過去に指摘された欠点は現在の欠点ではなくなっているが、いままで悪い印象を与えたことは著しく多く、そのために関係者に悪いという観念がしみこんでいることは否定出来ない。しかし、わが国の製鋼技術も著しく進んで、外国の一流品に比べて遜色のないものも多くなつた。両者が比較されるときに要点を列挙して、問題点を明らかにしてみよう。

(1) 国産メーカーが全部同一の品質のものを出していないのに、同一に論ぜられる混乱がある。品質の進歩の著しいメーカーもあれば、そうでない会社も多い。現在わが国のいくつかのメーカーでは製造方法、品質管理の技術が著しく向上しているが、品質が云々されるときは、その内の優秀なメーカーについて輸入一流品と比較しなければならない。JIS合格品だから同一だというわけにはゆかない。外国のメーカーでも優劣の差が多いものである。

(2) 同一メーカーでも鋼種によつて得意のもの、そうでないものがあり、多量に出している流れ品ならば自信があるが、製造経験の少い鋼種では思わしくない場合も起る。製造量の少いものはメーカー自身多少品質の低いことが感ぜられても、とくに欠陥がなければ出荷するだろうということは容易に想像出来る。それは外国でも同様である。品質を問題にするときには、この点もよく注意する必要がある。

(3) わが国鋼材の流通機構から来る問題であるが、代理店制度をとつている関係で、メーカー不明の鋼材が多くある。品質を問題にする場合には、優秀メーカーのものをとくに指定し、いくつかのメーカーのものが混合しないようにしなければならない。とくに少量を時々使う場合には、とくにあるメーカーを指定して熔製させることが出来ないから問題が起り易い。

(4) 改良新品種の開発状況を比較すれば、わが国が後

進性を持つている分野の多いことは否定出来ない。しかし、本多博士を始めとして磁石鋼、電磁気材料では多くのわが国の先達の発明・改良によつて、輝く成果をあげており、工具関係でもわが国独自の開発を行なつている。外国一流会社と肩を並べて改良進歩を進めるには、その改良進歩に、長い利潤を生まないで育てる期間が必要であるが、わが国経済の底の浅さは、その危険を冒す決意を経営者や金融関係者に与え難い。

(5) 何か事故が起つたときに、その部分の仕上状況や使用環境、使用方法をよくしらべないで、材料不良のせいにされることが多い。仕上面が粗らかつたり、塵芥の多い所で使用されたりすると、磨耗が著しいことがよく知られている。工具鋼でも衝撃の大きくなつた機械に使用されると、磨耗が早いような現象を呈することがある。原因不明で破損したとき、事故のあとでは遡つて原因をつかめないことが多いので、そのようなとき、最も弱い立場にある材料が責任の地位に立たされることが多い。そのような時に、先入観を捨ててしらべると、当然行なうことになつている機械加工や使用法のミスによる場合の多いことが実証されている。技術の進歩のためには大いに心すべきことである。

(6) 工具鋼にしても、ステンレス鋼にしても、使用状況によつてその優劣が逆になることがある。試験方法や使用法の一例によつて、拡大解釈をして優劣を判断することは間違ひである。数年前わが国の代表的メーカーが各々で試験機を使用して、ある部品の寿命向上を試みたことがあつた。その時、中立の立場にあつた機械試験所のある技官が次のような意見をもらつたことがあつた。

「A社もB社も、いや各社それぞれ、自社で使用している試験機で寿命試験をして、自社製品が第一位になつている。よくしらべてみたが、各社間違つた試験をしているのではない。各社が自分の処にある試験機で、よい結果が出るように品質を向上させたので、その努力には敬意を表するが、考えさせられる問題である」

5. ある事故の例

これは、ある電鉄会社で起つた六角ボルトの折損である。ボルトを取りつけてから2ヶ月後に数本のボルトが折損した。ボルトの寸法は長さ296mm、直径22mm。ナットで締めたネジの第一谷から亀裂が進行した。ねじの形状、ねじ面に異常がなく、ねじ底の丸味もかなり大きく、ねじ仕上面も滑らかで亀裂の原因になりそうなクラックは見当らない。レッド・チェックの検査も合格である。鋼種の指定はS25C(JIS G 3102(1956))である。ボルトの残部から引張試験片(JIS 4号)を作り試験をした結果は第1表の通り、規格値に対して引張強さが低く40.9 kg/mm²であり、顕微鏡組織はフェライトの多い

ものであった。分析値でも Si は規格を外れている。

このように規格外れのものが使われたことがわかったので、今度は使用予定の鋼材から試験片をとつたが、同

第1表

	引張強さ (kg/mm ²)	伸び(%)	絞り(%)	硬さ(HB)	
試験結果	40.9	38.0	65	103	
規格	45以上	27以上	—	123~183	
	C	Si	Mn	P	S
成分(%)	0.23	0.03	0.48	0.007	0.023
規格(%)	0.20~ 0.30	0.15~ 0.40	0.30~ 0.60	0.035 以下	0.040 以下

様に試験した結果、第2表のように、これは引張強さが著しく高く、伸びが低くすぎる。炭素量がC0.38%でこれも規格を外れていた。

第2表

	引張強さ (kg/mm ²)	伸び(%)	絞り(%)	硬さ(HB)	
試験結果	80.11	8	18	241	
規格	45以上	27以上	—	123~183	

この事故は、外国品との比較ではないが、S25Cがキルド鋼と指定されているのに、第1表のものはリムド鋼の疑いがある。

S25Cに対してとくにむつかしい性質を要求しているのではないが、指定品種に外れたものを平気で使用しておつて事故を起した例である。この場合でも関係者は輸入品を使つておれば、このようなトラブルは起きなかつたらうと、漠然と思つていであろう。これは輸入品との比較以前の状態である。

6. 輸入高速度鋼の比較試験の一例

輸入品との比較では、工具鋼が槍玉にあがることが多い。モリブデン高速度鋼の開発がわが国では遅れていて、一部の人は輸入のそれが珍重がられているような

第4表 化学成分(%)

記号	C	W	Mo	Cr	V	Co	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Sn	As	Ti	Zr
Q2	0.96	7.30	4.71	4.43	2.09	8.47	0.30	0.29	0.010	0.005	0.28	0.09	0.036	0.005	0.0015	なし
M3	1.20	6.35	5.02	4.36	3.36	0.30	0.41	0.27	0.025	0.006	0.19	0.13	0.029	0.024	0.002	〃
K3	1.20	6.37	4.82	4.03	3.12	4.85	0.42	0.24	0.020	0.007	0.22	0.13	0.027	0.023	0.0018	〃
N	1.33	5.68	4.27	4.32	3.98	0.10	0.29	0.24	0.008	0.004	0.09	0.10	0.022	0.004	0.002	〃

話を最近に聞いたが、実際のところわが国のモリブデン高速度鋼は輸入一流品と同等の安定した品質のものが生産されており、もう全部その国産に切り換えて問題のないメーカーがある(それ程技術の進歩は著しい)。最近の輸入一流品を種々の角度から試験した結果でも、現在の

国産品と比べて同等と見てよい。その一部を簡単に御紹介したい。

6-6タイプのモリブデン高速度鋼は性能が良いので、このタイプは近年著しく生産量が増して来た。従つてこのタイプを主として第3表に示す各種のものを試験し

第3表

鋼種記号	メーカー	成分型式				寸法(径) (mm)
		Mo	W	V	Co	
M1-1	外国M社	8	1.5	1	0	16
K2-1	〃	6	6	2	5	〃
K2-2	〃	〃	〃	〃	〃	100
Q2	〃 B社	6	6	2	10	〃
M3	〃 M社	6	6	3	0	〃
K3	〃	6	6	3	5	〃
N	〃 V社	6	6	4	0	〃
K4	〃 M社	3	10	3	10	〃
B3	〃 B社	6	6	3.5	0	145
B5	〃	18	4	2	5	185
B6	〃	13	4.5	2	5	〃
E	〃 E社	19	4.5	15	6	175
B2	〃 B社	5	6	2	10	112
S5	〃 S社	13	4	4	5	145
K3-2	国産N社	18	4	1	5	170
K4-2	〃	18	4	1	11	170
K9	〃	5	7	2	0	170

た。第3表には鋼材記号、メーカー、成分型式、寸法をあげた。

(1) 試験項目

化学成分、地疵試験、素材硬さ、マクロ組織、ミクロ組織、脱炭程度、非金属介在物、比重、焼入試験(焼入温度、焼入温度保持時間、焼戻温度、焼戻時間、焼戻硬さ、結晶粒度、焼戻硬さ)、脆性試験(衝撃試験、曲げ強さ)、繰返疲労強度、切削試験(軟鋼不連続切削、硬質連続切削)。

(2) 化学成分

第4表にその一部を示す。主要成分は勿論であるが、不純物も現在の国産材に比べてとくに異なっている点は見当らない。

(3) 地疵試験

100mmφ材8鋼種について、外周約1.5mmを削り、仕上面粗さ20~40Sに仕上げ、肉眼で巾60mmを検し、ルーペでその面にある地疵の長さをはかつた。K2, Q, M3に長さ1mmを越える地疵が認められた(第5表)

(4) 素材硬さ

この試験に使用したものはブリネル硬さ 217~298に

第5表 地 疵 数

記号	0.2 mm 以下	0.2を越え 0.5以下	0.5を越え 1.0以下	1.0を越え 1.5以下	1.5を越え 2.0以下	最大長さ (mm)
K2-2	1	9	3	1	2	1.8
Q2	1	1	3	1	1	1.7
M3	9	9	2	2	0	1.2
K3	4	11	7	0	0	0.9
N	8	18	6	0	0	0.8
K4	11	12	3	0	0	0.85

あり、国産のものとはほぼ同等であつた。

(5) マクロ組織

試験片断面を研磨し、85°C 1:1 塩酸水溶液で50分エッチングして、マクロ組織を検した。結果は第6表のように輸入品にも随分不均質なものがある。

第6表 マクロ組織

記号	マクロ組織	脱炭深さ (mm)
M1-1	ピットが多い	1.0
K2-1	ク	0.5
K2-2	マクロ組織良好	1.2
M3	ピットやや多い	0.8
K3	マクロ組織良好	0.8
N	クルソフォームが認められる 芯部に偏析あり	—
Q2	インゴット・パターン明瞭	0
K4	マクロ組織良好	0.3

(6) ミクロ組織

ミクロ組織においても、径の大きい輸入品には随分不均質が認められるが、小径のものは均質である。国産でも小径のものは均質である。

(7) 非金属介在物

試験片を焼入硬化して、縦断面について JIS 試験法に準じてはかつた。第7表はその結果であるが、表中の国

第7表 非金属介在物量 (a 60×400)

外国品		国産品 (第3表リストにないものであるが、比較のためにのせる)		
記号	非金属介在物量	記号	非金属介在物量	鋼材径 (mm)
M1-1	0.037	M3	0.029	13
K2-1	0.020	K2	0.033	140
K2-2	0.025	K3	0.016	ク
M3	0.033	K4	0.016	ク
Q2	0.029	K9	0.012	ク
K3	0.037	M3	0.012	ク
N	0.012			
K4	0.008			

産材と比較して同様である(検鏡視野数 60, 検鏡倍率 400倍)。

(8) 比重 特に問題ないので省略

(9) 焼入試験

各試料について、焼入温度を 20°C 間隔にとつたものと、焼入温度一定で、保持時間を3種類にかえたものについて、焼入後のミクロ組織、オーステナイト結晶粒度と硬さとをしらべた。

各鋼種について、焼入温度-硬さ曲線、焼入温度-結晶粒度曲線、焼戻温度-硬さ曲線、保持時間-硬さ曲線ととり、また (A) 十分な焼戻硬さの得られる最低焼入温度、(B) ミクロ組織を見て、過熱組織の認められる最低焼入温度、(C) 焼入温度 A~B の間で、最高焼戻硬さを示す焼戻温度とその焼入焼戻硬さを求めた。この焼入焼戻試験の結果を要約すると、

(i) 16 mmφ 試料では、結晶粒度は均一であつて、焼入温度の上昇とともに粗くなるが、100 mmφ 以上では相当混粒しており、焼入温度とともに急激に粗くなる。

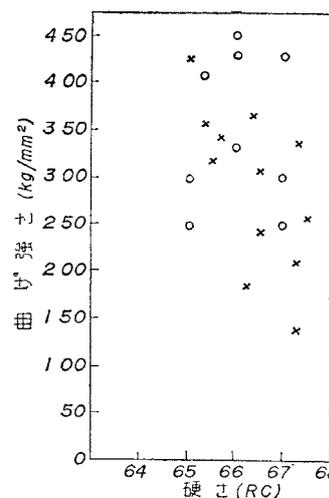
(ii) 焼戻硬さに及ぼす焼入温度の影響は 16 mm M1 では敏感であるが、他の試料はいずれもそれほど敏感ではなかつた。

(iii) いずれの試料も加熱時間 100~300 秒では焼戻硬さに対する影響はほとんど認められなかつた。

焼入試験の結果は国産品と比べて全く同様の結果であつた。

(10) 焼入焼戻後の曲げ強さ

焼入焼戻して、硬さロックウエル C 64 以上としたものでは、曲げ試験において、曲げ変形量と荷重とは、破断まで直線的関係になつていて、衝撃抵抗に対して平行

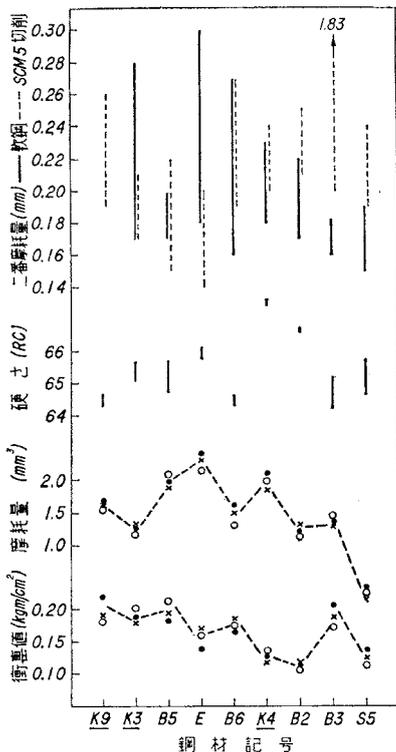


の関係にある。従つて曲げ強さで、その脆性を比較することが出来ると考えられている。試験片は 16 mm 試料では 4×10×50 mm、100 mm 以上では 5×10×50 mm の寸法で、試料は荷重支持点間隔 40 mm とし、その中央に径 5 mmφ のローラーで荷重をかけた。この荷重をかけるローラーの方向が、試験片をとつた鋼材の軸方向と一致するように、試験片の材料取りを予め行なつておいた。第1図は試験片の曲げ強さを硬さとの関係で示してある。曲げ強さとし

ては、試験片の破断までの歪が完全に応力に比例するとして計算したときの曲げ部分の最大応力をとっている。第1図にはK2の例だけをあげた。ただここに注意を要するのは、硬さと曲げ強さとは、この硬さの範囲内ではほとんど相関がないということである。他の鋼種も同様で、国産と輸入との差は認められない。

(11) 衝撃値

第2図に5kg-m容量のシャルピー衝撃試験機で試験した結果を示した。焼入試験の結果、最適と思われる



第2図 切削試験結果・磨耗試験・衝撃値
(径112mm~185mm材, アンダーライ
ンは国産材)

焼入温度を選び、焼戻温度を20°C間隔で3種類とつたものを示した。

(12) 耐磨耗性

衝撃試験をした試片を用いて、スコダ式の磨耗試験を行なった。スコダ式とは超合金円板を一定回転速度で回転して、試験片の平面に一定荷重で押しつけ、一定時間で磨耗した試験片の体積で比較するものである。冷却水をかけているから焼けのおそれはない。

(13) 切削試験結果

第2図に切削試験をして、試験片の磨耗量を比較した結果の一部を示した。試験片を用いて10mm角のバイト(横逃げ60°, 2番角6°)を作り、焼入焼戻試験で最適熱処理条件を求めて、その熱処理を行なった。第2図には2種類の切削試験結果が示してある。

(1) 軟鋼不連続端面旋削

軟鋼(ブリネル硬さ152)の端面に中心を通り幅6mmの溝を作り、中心40mmから始めて切込0.5mm, 送り0.32mm/revで外周(外径225mm)まで切削したときのバイトの2番面の平均磨耗幅を求めた。円周速度72m/min 切削は乾式。

(2) SCM5連続端面旋削

SCM5(硬さブリネル320)外径110mm, 回転数84rpm(周速30m/min), 中心から25mmの箇所から始めて外周へ切込0.5mm, 送り0.30mm/rev(dry)で切削して同様にバイト2番面の平均磨耗幅をとつた。

第2図には国産材の結果も併記してあるが、この結果では差がない。径の大きいものは品質の差がよく現われるはずであるから、とくに衝撃値と切削試験では比較的大径のものについて記した。

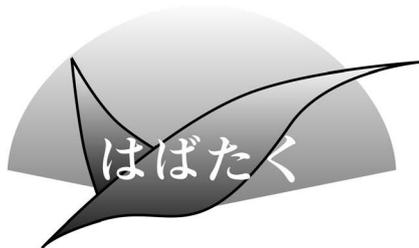
7. むすび

国産品或いは輸入品と一口にいつてもピンからキリまでである。技術の進歩が早く、また品質管理の行きとどいておるメーカーの、製造に馴れている鋼種ならば、国産品でも一流の優秀品として安心して使用出来る。漠然と国産品の品質として需要者の持っている概念の中には、流通機構なり取扱いなりの点で指定鋼種と異なつたものが使われたり、異なつたメーカーのものが区別しないで使われた場合のトラブルがあるようである。そのような対策としては、折に触れて、鋼材知識の一般普及をさらに浸透させることが必要であろう。

顧みれば、いままで我々は品質の回復と向上のために著しい努力をして来た。その過程では現在と比べて品質が低かつたことは否定出来ない。しかし、現在はここまで来たのであるから、今後その一般的水準を維持向上させることは勿論であるが、メーカーが各特徴を持つてその特徴を伸ばし、どこの国へ出しても超一流で通る独自の鋼種を發展させて行く心構えを、技術者も、経営者も為政者も、持つことが必要ではないだろうか。

原因不明の事故の原因が材料に帰せられて、泣き寝入りになるのは工業全体の発展のためには決して好ましいことではないが、設計・工作・使用法の不備までも逆にカバーするようなものを作り出して行こうとする気概を持つてことに当るのは有意義なことであろう。

常に研究し、品質の向上を計り、必要な新品種を作り出して行くのでなければ、技術の進歩のはげしい現在において同等の品質を保つているということにはならない。この点では我々学会員の責任は重大であつて、この一文の主題である“国産品と輸入品の比較”は、今後の我々の研究とその製品に対する成果如何にかかっているものということも出来る。



鉄鋼材料の耐食性に関する研究を通して

東北大学大学院工学研究科
知能デバイス材料学専攻；博士後期課程3年
門脇万里子

私は、東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻 博士後期課程に在籍しており、武藤泉教授、菅原優准教授、原信義理事・副学長の指導の下で鉄鋼材料の腐食に関する研究を行っております。この度、本稿執筆の機会を頂きましたので、現在取り組んでいる研究内容および今後の抱負について述べたいと思います。

鉄鋼材料では、その用途に応じた機械的特性を得るため、ミクロ・ナノレベルで複雑な金属組織制御が行われています。鉄鋼材料の金属組織は耐食性に影響をおよぼすと考えられてきましたが、詳細は未解明です。その原因は、ミクロ・ナノレベルのような微視的な視点から腐食反応を解析する方法が確立されていないことにあります。博士前期課程・後期課程を通して、そのような微視的な視点からの腐食発生・進行過程の解析に取り組んでいます。現在は、(1)電気化学計測および(2)コンピュータ・シミュレーションの二つの視点から研究を行っているため、その内容について以下に述べたいと思います。

私が所属している武藤研究室では、これまでにマイクロ電気化学計測手法の開発が進められてきました。耐食性の調査には電気化学計測が広く用いられますが、その際の電極面は10 mm四方程度であるのが一般的でした。この従来の電気化学測定手法では、電極面積が大きいこと、電極面内には複数の金属組織(フェライト、パーライト、マルテンサイトなど)が含まれることとなります。そのため、得られるのは複数の金属組織による腐食反応の平均値的データであり、個々の金属組織ごとの耐食性を調査することが困難でした。一方、マイクロ電気化学計測では、電極面積がおおよそ100 μm 四方以下であるため、従来の手法と比較して、微小な領域の腐食挙動を調査することが可能です(図1参照)。

博士前期課程の研究では、このマイクロ電気化学計測手法を用いて、代表的な鉄鋼材料の金属組織ごとの耐食性の調査に取り組みました。その結果、鉄鋼材料の金属組織が異なると、耐食性が大きく異なることがわかりました。具体的には、異相界面や粒界などの金属組織境界部に存在する硫黄やリンなどの合金元素偏析は腐食の発生起点となること、固溶炭素を含む金属組織は耐食性が高いことなどの知見が得られました。さらに、より詳細に研究を進めるため、現在は既存のマイクロ電気化学計測手法を改良し、より微細な領域について電気化学計測を行う手法の開発に取り組んでいます。

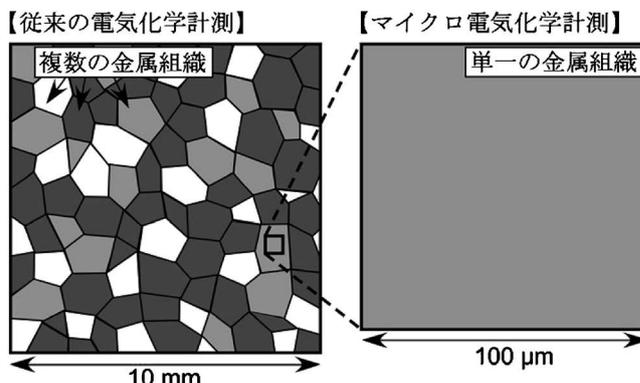


図1 電気化学計測に用いる電極面。

具体的には、微小な電極面の作製方法の検討および電気化学測定中に電極面のその場観察を行う際の解像度の向上に着手することで、最終的にはナノレベルの金属組織的な要素が耐食性におよぼす影響の解明を目指したいと考えております。

上記の電気化学計測に加え、博士後期課程1年次より、東北大学大学院工学研究科 ファインメカニクス専攻 陳迎教授、Arkapol Saengdeejing 特任助教の下で第一原理計算によるコンピュータ・シミュレーションに取り組んでいます。博士前期課程の研究より、マルテンサイトなどの固溶炭素を含む金属組織は耐食性が高いことを明らかにしましたが、その高耐食化メカニズムは未解明です。そこで、第一原理計算を用いることで原子レベルから固溶炭素が腐食反応におよぼす影響を解析することとしました。これまでに行った第一原理計算を通して、原子レベルの視点から解析を行うことで、状態密度をはじめとした実験では得ることのできない多くの情報を得ることができました。第一原理計算を行う中で、得られるデータは膨大な量ですが、その中からどのような特性が腐食反応に関係するのかを考え、系統的に研究の方針をたてるということが重要であると感じました。今後は、第一原理計算の条件をより現実に近づけ、また、電気化学計測で得られた知見を組み合わせることで、固溶元素による耐食性向上メカニズムをより詳細に解析することを目指しております。

上述したこれまでの研究を通して、様々な金属組織を有する材料を研究対象としていく中で、鉄鋼材料の金属組織の複雑さや、耐食性をはじめとした諸特性に対する金属組織制御の重要性についても学ぶことができました。今後は、解明した腐食メカニズムを基に、材料の耐食性を高めるにはどのような金属組織が適しているのか、また、その際に、強度や靱性をはじめとした機械的特性と耐食性を両立することができるのかということに留意しながら、博士論文の執筆に向けて研究を進めていきたいと考えております。将来は、電気化学的な視点だけでなく、金属組織学的な視点、第一原理計算による原子レベルからの視点など、幅広い視点から研究を行えるようになりたいと思います。また、現在は鉄鋼材料の腐食に関する研究を行っておりますが、異なる材料を含めて広く腐食・電気化学に関する研究課題を扱えるようになりたいと考えております。最後になりますが、私の研究に関しまして、ご指導を頂いております先生方ならびにご協力を頂いております関係者の方々に、この場を借りて心より感謝申し上げます。

(2019年12月5日受理) [doi:10.2320/materia.59.447]
(連絡先: 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

造幣博物館(大阪市)

文責：大阪大学 石本 卓也

今回は、大阪市北区天満にある造幣博物館を紹介する。造幣博物館は、独立行政法人造幣局構内にあり⁽¹⁾、元は明治時代の終わりに動力の電化のため火力発電所として建設されたレンガ造りの建物である(図1)。造幣局は貨幣製造事業の他、勲章・褒章やオリンピック入賞メダル等を製造する装金事業、貴金属の品位証明等を行う試験検定事業を行っており、さらに造幣技術向上や信頼性確保のため独自に研究開発も実施している。造幣博物館は、造幣局の「純正画一で偽造されない貨幣を、合理的な価格で安定的かつ確実に供給すること」という使命の下で、明治4(1871)年の創業以来150年近くに渡って培われてきた高度な技術力とその進化の歴史を窺い知ることのできるユニークな博物館である。

館内2階展示の中心は、貨幣製造と品質保証に関わる機械類である。明治初期に使用されていた、金・銀・銅貨幣の計数に使用された手まわし計数機(実物)や、金貨などの製造貨幣の重さを量る天秤(実物)が、当時の状態のまま展示されている。これらは、工作方技師の大野規周によって製作され



図1 造幣博物館の外観。

た機械である。その後天秤は自動化され、1枚ずつ重さを計測し、適正重量の円形(模様を圧印する前のまっさらの円盤の状態)のみを選別し次の圧印工程に送ることができるようになった。この自動天秤の実物も展示されている。さらに、パンタグラフの原理を応用し大きな石膏型から貨幣サイズに縮小しつつ精緻に模様を鋼材に写し取る縮彫機の導入は、貨幣の模様の複雑さと精密さを劇的に向上させるとともに、画一的な貨幣の大量生産に重要な役割を果たした。円形に模様を圧印するための金型(ハンコのようなもの、図2右参照)である「極印」を複製することが可能になったためである。展示(実物)されているのは1925年に導入された縮彫機であるが、現在も同じ原理で貨幣が製造されている。現行の100円貨幣を例にしてセットしてあり、5~6倍径の縮彫原版から実寸の種印への彫刻の様子が再現されており、貨幣デザインの繊細さ、そして機械の精巧さを実感することができる。

それでは、縮彫機の導入以前には、どのようにして極印を作っていたか?造幣局創業当時は、タガネを用いて原寸大で模様を鋼材に手彫りしていた。当時、造幣局立ち上げのため多くの外国人技術者の助けを借りていた中で、彫金師の加納夏雄がその卓越した技術力で見事な彫刻により極印を作り上げた(図2左:極印から円形に圧印後の二十円金貨の拡大写真。まてりあ第57巻第8号⁽²⁾もご参照下さい)。中央の円はわずか直径2cm程であり、その中に繊細に龍の彫刻が施されている。こうした日本の技術力が、日本独自の貨幣の誕生を実現させた。ところで、取材時に筆者は1つの疑問を抱いた。この貨幣に模様をつけるための金型を「刻印」ではなくなぜ「極印(コクイン、もしくはゴクインと読む)」と呼ぶのか?それには、単に「^は刻った」のではなく、日本の最高の技術を結集して繊細な彫刻を「極めた」というプライドが表現されているのであろう、そのように筆者は、150年前の彫金師の情熱に思いを馳せた。

後に事典で調べると、極印とは、金銀貨等に品質証明や偽造防止のために打刻する印のことを意味するそうである。元々は大判小判に小さく打刻されていたものが、明治以降、貨幣の中心を飾るようになった。国を象徴するデザインを美しく彫り込むことが、貨幣として不可欠な品質の高さと偽造され難さにつながるとともに、開国間もない日本において、外貨としての地位の確立にもつながっていったのであろう。

この加納夏雄の極印に始まり、現在の日本の貨幣の偽造防



図2 左:加納夏雄が作製した極印によって圧印された二十円金貨のオモテ面の写真。右:現行500円貨幣の極印(展示)。

止技術はまさに精緻を極めている。例えば、現行の500円貨幣(図2右)には、オモテ面に微細な点や線を加工されており、裏面の2つのゼロの中には見る角度によって数字が見え隠れする潜像加工が、側面には斜めギザが施され、偽造を極めて困難にしている。結果として、500円貨幣の偽造発生率は、例えば2ユーロ硬貨の数十～百分の一と、非常に低い。さらに、2021年度に発行予定の新500円貨幣には、新たな偽造防止技術が搭載されるそうだ。加えて、多彩な潜像加工技術やカラー化技術が記念貨幣等においては駆使されており、その高い技術力は世界に誇れるものである。実際に、諸外国の貨幣の製造を、一般流通貨幣も含めて多数受注した実績がある。

そして貨幣製造のクライマックスは、圧印工程である。圧印工程では、前述の極印を円形に押し当て、模様とともに側面のギザを写し取る。圧印工程で用いられるのが圧印機であり、創業期にイギリスのワット社(有名な蒸気機関製造会社)から6台、フランスのトネリ社から2台、ドイツのユロル社から10台の圧印機を導入し、貨幣の量産体制を確立していった。ただし、圧印能力は1分間に60枚程度であったようだ。こうした圧印機の縮小模型が館内には展示されており、さらに屋外には、圧印機の実物が展示されている(図3)。当時の動力であった蒸気機関から動力を受け取る大きなはずみ車特徴的である。この迫力のある巨大な体で直径4cm程の貨幣を圧印していた。500円等の現在の流通貨幣では、1分間に約750枚という圧印能力を持つ圧印機で、多数の貨幣を製造している。博物館では歴史的に重要な展示が成されている一方で、最先端の技術を駆使した実際の製造の様子は造幣局の工場で見学することができる。博物館と同時に工場見学もされることで、造幣局の技術が、古い伝統を活かしつつ最先端の技術を融合して進化し続けていることを体験することができる。

今回は、貨幣製造に関わる機械類を中心に紹介したが、博物館には他にも、造幣局の歴史や活躍した人物の紹介、富本



図3 造幣局創業時に活躍したトネリ社製の圧印機(屋外展示)。

錢から現行貨幣に至る日本の貨幣、記念貨幣や世界各国の様々な貨幣、オリンピック入賞メダル、国民栄誉賞桶等、多数の興味深い展示がある。館内には職員の方が常駐しており、丁寧に対応していただける。改元、東京オリンピック・パラリンピック開催、新500円貨幣の発行、そして2025年の大阪万博の開催と、重要なイベントが目白押しの今、会員の皆様も、また小中高生の皆さんも、造幣局・造幣博物館に是非足を運んで頂きたい。

科学館で見つけた金属材料“新500円貨幣の偽造防止技術”

2021年度に発行予定の新500円貨幣には、さらなる偽造抵抗力強化のため、素材と形状に関して、高度な偽造防止技術が採用されます⁽³⁾。素材については、現行500円貨幣はニッケル黄銅の単一素材で作られています。新500円貨幣では、白銅と銅とのクラッド材及びニッケル黄銅という、3素材からなり表面には2種の素材を露出させた、バイカラー・クラッド(二色三層構造)が導入されます。形状については、縁の内側に新たな微細文字加工と、縁には日本独自に開発した「異形斜めギザ」と呼ばれる、場所によってギザの形状を変えたデザインが、通常貨幣として初めて採用されます。素材、形状ともに、複雑化・微細化することで複製をより困難としています。ちなみに、新500円貨幣に用いられる白銅とニッケル黄銅は常磁性、銅は反磁性を示し、これらの組合せにより磁場中での磁束分布が調整できます。自動販売機ではこうした磁力を検出することで貨幣を認識することができますが、バイカラー・クラッド化は、デザイン性や復元しにくさだけでなく、金属材料の物理的特性を利用した自動販売機での偽造硬貨の検出を非常に簡単に(偽造をより困難に)するのに役立っています。

文 献

- (1) 造幣局のあゆみ編集委員会：造幣局のあゆみ 改訂版，(2010)，https://www.mint.go.jp/WP_Vjp4V33Q/wp-content/uploads/2017/07/ayumi.pdf.
- (2) 巻頭 貨幣をつくる金属材料：まてりあ，57(2018)，369-372.
- (3) 財務省ホームページ「新しい日本銀行券及び五百円貨幣を発行します」，(2019)，<https://www.mof.go.jp/currency/bill/20190409.html>。(2019年12月訪問)
(2020年3月5日受理)[doi:10.2320/materia.59.448]

造幣博物館へのアクセス

- 大阪メトロ堺筋線・谷町線「南森町」駅下車，徒歩約15分
- JR 東西線「大阪天満宮」駅下車，徒歩約15分
- JR 環状線「桜ノ宮」駅下車，徒歩約15分
- 大阪シティバス「桜の宮橋」停留所下車すぐ
(〒530-0043 大阪市北区天満 1-1-79)
- https://mint.go.jp/enjoy/plant-osaka/plant_museum.html



本 会 記 事

会 告	2020年秋期(第167回)講演大会ご案内と参加申込について	450
	2021年春期講演大会公募/企画シンポジウムテーマ提案募集	452
	2021年度「若手研究グループ」申請募集	452
	2021年度「研究会」新規・更新申請募集	453
	電子ジャーナル機関購読のご案内	453
	永年会員制度について	453
	第44回技術開発賞「新技術・新製品」記事募集	454
	第71回金属組織写真賞作品募集	455
掲示板		456
行事カレンダー		460
会誌・欧文誌 8号目次		457
新入会員		462
次号予告		459

事務局 渉外・国際関係: secgnl@jim.or.jp
 会員サービス全般: account@jim.or.jp
 会費・各種支払: member@jim.or.jp
 刊行物申込み: ordering@jim.or.jp
 セミナー・シンポジウム参加申込み: meeting@jim.or.jp
 講演大会: annualm@jim.or.jp
 総務・各種賞: gaffair@jim.or.jp
 学術情報サービス全般: secgnl@jim.or.jp
 調査・研究: stevent@jim.or.jp
 まてりあ・広告: materia@jim.or.jp
 会誌・欧文誌: editjt@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会
 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
 TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312
<https://jim.or.jp/>

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2020年秋期(第167回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期: 2020年9月15日(火)～9月18日(金) (※期間が4日間になりました。)

会 場: オンライン開催 (※開催方法が変更になりました。)

日 程

日 時	行 事
9月15日(火)	ポスターセッション, 高校生・高専学生ポスター発表
9月16日(水) ～9月18日(金)	学術講演会

各賞贈呈式、懇親会は中止となりました。

大会参加予約申込締切: 2020年8月31日(月) 参加申し込みは、すべてインターネット申込となります。詳細は、申込要領をご覧ください。

企画シンポジウム5テーマ

K1 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅱ)～光を用いる生体情報イメージング～

Frontier in development of biomaterials and medical devices (Ⅱ): Biomedical Photography and Imaging

半導体材料をベースに研究開発されている紫外・可視からマイクロ波までの広帯域における光源と、それを用いる測定系や様々な次元での解析法を総括しながら、生体材料開発から医療現場における光源の役割と展開を議論する。第2分野と第7分野が連携し、生体情報イメージングに必要な光源・検知器と生体・医療における材料研究のこれからを模索する。

K2 スピントロニクスとテラヘルツ光技術の融合と応用展開

Wedding of Spintronics and Terahertz-wave technology for Practical Applications

2019年3月に開催した旧第3分科討論会を皮切りに、日本金属学会発のテーマとして「スピントロニクスとテラヘルツ光技術を融合させた新規技術」構想を進めてきた。2019年春期講演大会企画シンポジウムなどを通して、それぞれの研究分野が現在対象としているエネルギー、時間空・空間スケールに着目する議論がなされ、従来デバイスに材料の多様性(磁性もしくはテラヘルツフォノン)を付加することで、高速化だけでなく新たなセンシングへの展開や、テラヘルツ光を用いた独自の計測技術(生体認証技術など)とスピントロニクスにより可能になる情報処理(高速同時情報処理など)を融合させることによる新規な技術イメージを提案しつつある。本企画シンポジウムでは、テラヘルツ技術から最近の生体認証の暗号が技術(富士通研究所)、スピントロニクスからスピン依存現象とテラヘルツ光堅守技術などを紹介頂き、総合討論として上記の提案技術の有効性について広く議論したい。

K3 高機能軟磁性材料の開発動向～5G時代の高周波デバイス応用に向けて～

Development of high functional soft magnetic materials ~Toward high frequency devices in the 5G era~

軟磁性材料は、インダクタ・トランスなどにおける主要機能を担う機能性材料である。しかしながら、磁気機能を支配している材料特性に関しては不明確であり、現状と課題と整理しつつ、新規デバイス開発に向けた材料開発を進める必要がある。第2分野では、このような観点に基づいて、硬磁性材料と両輪をなす軟磁性材料に関しても、系統的かつ継続的な取り組みを進めている。本シンポジウムでは、特に、第五世代移動通信(5G)における高周波デバイスや電磁波ノイズ抑制体の創製に向けて、これらのデバイスや抑制体を担う薄膜・微粒子形状の軟磁性材料の設計・開発に焦点を当てる。これまで、これらの材料のデバイス応用に向けた現状と課題を把握する機会ほとんどなく、本シンポジウムでは、次世代高周波デバイスや抑制体の創製に向けた高機能軟磁性材料の開発動向(現状と課題)について主に産業界から話題を提供していただき、金属学会に関わる研究者が貢献可能な課題を発掘するための一助とする。

K4 若手科学者へ贈る研究のヒントⅢ～未踏領域へ到達するために～

Road to Smart Society ~State-of-the-art and prospectus of materials in smart device~

第2分野提案、第1分野と共同で開催する人材育成を趣旨とする啓蒙的な内容の企画シンポジウム。昨年の秋期大会に続く第3回目の開催。独創的な研究成果に到達するためには、どのような姿勢で研究に臨むべきか、また、国費をファンドする観点からは何を取捨選択すべきか、著名なベテランにご講演頂き、そのヒントを得ることを目的とする。会員、特に若手研究者への刺激になれば幸い。講演では、ご自身の研究に触れつつ、研究者としての心構えや組織・国からの視点について述べて頂き、シンポジウム全体として独創的な研究成果に到達するための必要条件を浮き彫りにする。講演1方向の欠如モデル型だけでなくサイ・コミュ型の双方向性の仕掛けとして、基調講演後に総合討論を設ける。

K5 材料化学におけるイノベーションの役割と工業製品への展開

Innovations in materials chemistry and their effects on industry

この企画シンポジウムは、毎年春の講演大会で開催している「水溶液腐食」「高温酸化」「陽極酸化」「めっき・化成処理」「触媒」の各学術分野を包括した公募シンポジウムと対をなすものである。工業製品としての金属材料の開発・生産の最前線における「材料化学」の役割と研究・開発事例や課題を、主に企業研究者に講演していただくものである。材料化学は、溶液や気体などと金属表面との化学反応を扱う学問分野であるが、応用範囲は、めっき、化成処理、腐食、高温酸化、触媒など広範囲にわたっている。そこで、各産業分野で直面している課題や将来展望を議論することで、基盤となる学理を進展させるヒントや、産学官の連携強化のきっかけとしたい。

公募シンポジウム 7テーマ	S5 ナノ・マイクロスペーステイラリングⅣ
S1 ミルフィーユ構造の材料科学Ⅲ	S6 材料技術史から見るこれからの技術展開Ⅲ—アルミニウム合金
S2 機能コアの材料科学Ⅰ	S7 超高温材料の科学技術Ⅰ
S3 ハイエントロピー合金の材料科学(Ⅳ)	
S4 材料変形素過程のマルチスケール解析(Ⅲ)	

参加申込要領

インターネットによる事前の大会参加申込み申込締切：8月31日(月)

大会参加申込み URL <https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn/>

予約申込締切後、大会参加証、講演概要ダウンロードについては、下記をご参照下さい。事前申込のみとなります。

◆**大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります。**

※学生員の2020年度会費、2020年秋期講演大会参加費を免除いたします。

参加費・懇親会の消費税扱については、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

予約申込締切日	8月31日(月)(申込および入金期日)
会員資格	予約申込 (インターネット申込・事前支払い)
正員・維持員会社社員	10,000円
個人会員で2020年3月1日時点で65歳以上の方*	無 料
学生員**	※無料(今回のみ)
非会員*** 一般	24,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	14,000円

• お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

* **65歳以上の個人会員**：会員情報に生年月日のご登録がない場合は、課金されますのでご注意ください。会員情報に生年月日をご登録させていただきますので、**大会参加登録の前に annualm@jim.or.jp** まで会員番号・お名前・ご連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

** **学生員**：卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に**会員種別の変更手続き**を行ってから、大会参加をお申込下さい。

*** 非会員の(有料)参加申込者には、1年間「まてりあ」を寄贈するとともに、会員価格でイベント等(講演大会以外)に参加できる特典を付与いたします。
ただし特典は重複して付与いたしません。

◆**懇親会は、中止いたします。**

◆**講演概要の WEB 公開**

講演概要の公開日は、大会2週間前の2020年9月2日(水)です。事前予約をされ、参加費を納入された方へは、概要公開日に概要ダウンロード用のIDとパスワードを送付いたします。

特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

◆**講演概要集購入について**

講演概要集 DVD は作成いたしません。全講演概要は、本大会 Web サイトで公開をします。これまで概要集 DVD のみ購入をされていた方も、通常の参加登録をして頂き、概要の閲覧をお願いします。

参加申込・問合せ

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
 (公社)日本金属学会
 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
 E-mail: annualm@jim.or.jp



2021年春期講演大会公募シンポジウム テーマ提案募集

提案期限：2020年8月31日(月) 期日厳守

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

詳細 までりあ59巻7号400頁またはホームページ→講演大会→お知らせ

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

2021年春期講演大会企画シンポジウム テーマ募集

提案期限：2020年8月31日(月) 期日厳守

最新の研究や技術を発信し、多くの研究者・技術者が集い交流する魅力ある講演大会を目指して、2017年秋期講演大会より企画シンポジウムを実施しています。従来の公募シンポジウムとは違い、企業の方に積極的に講演頂くため、講演概要原稿の提出は問いません。講演発表は、一般(応募)講演枠は設けず、依頼講演および基調講演に限定いたします。

次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマおよび他学会との連携企画等積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

詳細 までりあ59巻7号401頁またはホームページ→講演大会→お知らせ

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jim.or.jp
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

公益社団法人日本金属学会 2021年度「若手研究グループ」申請募集

申請締切：2020年9月1日(火)

若手および調査・研究事業を活性化することを狙いとして、若手主体の研究グループを2018年度より設置しております。若手研究グループの登録申請を希望される方は下記を参照の上、若手研究グループ申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

【実施要領】

- (1) 概要・研究会又は新規研究テーマの開拓に向けた課題の抽出や目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。
 - ・目的・目標・活動計画を明確にし、機関誌等での活動報告を義務化した上で、活動費を支給する。
- (2) 対象者・申請者および構成員は40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。
 - ・申請時には、構成員は5名以上であり、非会員を構成員とすることができるが、過半数は正会員であること。
 - ・構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていることが望ましい。
 - ・活動開始時には、非会員の構成員は会員になること。
- (3) 活動費 年間50万円を上限とする。(税金分を含む)
- (4) 活動期間 2021年3月1日～2023年2月28日の2年間とし、原則として延長は認めない。
- (5) 活動報告・研究成果報告として、講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。
 - ・1年経過後および活動終了後に報告書を調査研究委員会に提出する(必要な場合は説明いただく)。
 - ・活動終了後、6ヶ月以内にまでりあに研究会の活動に関する記事を投稿する。

*までりあ記事掲載：種別は「最近の研究(6～8頁)」とし、研究会の活動および学術的な研究成果を含む内容とする。報告数が複数件の場合は、特集企画としてまとめて掲載をする。
- (6) 採択件数・2021年度の採択数は5件以内とする。
- (7) 応募方法・名称、申請代表者、構成員、申請理由、活動の概要、活動計画、予算、成果の報告予定、関連分野を記載した申請書を提出する。
- (8) 詳細 までりあ59巻7号402頁またはホームページ
- (9) 申請先 申請書を下記E-mailアドレスに送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
- (10) 申請・問合せ先 (公社)日本金属学会 若手研究グループ係
E-mail: stevent@jim.or.jp
☎ 022-223-3685



公益社団法人日本金属学会
2021年度「研究会」新規・更新申請募集

申請締切：2020年9月1日(火)

研究会の登録を希望される方は研究会実施要領および規則をご参照の上、お申込下さい。

新規申請の研究会は新規申請用紙、継続延長申請の研究会は継続更新申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

【実施要領】

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

- (1) 年間運営費：100,000円
- (2) 活動期間：新規申請の場合1期5年間以内、継続更新の場合、延長期間1期3年以内。
最長活動期間は2期8年以内
- (3) 新規申請書の内容：①研究会名称、②活動目的、③活動期間、④代表世話人、⑤世話人(複数可)、⑥構成員名簿
- (4) 継続更新申請書の内容：①研究会名称、②継続理由、③延長期間、④代表世話人、⑤世話人、⑥構成員、⑦これまでの成果報告、⑧今後の活動計画書
- (5) 年間採択数：新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内
- (6) 研究会の審査：調査研究推進委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- (7) 審査基準：
 - ・学術貢献出来る研究会が望ましい。
 - ・類似の研究会に属しない。
 - ・構成員は適切か。
 - ・そのテーマの研究会が必要か。
 - ・研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画しているか。
- (8) 現在活動中の研究会の留意事項
 - ・2020年2月に終了する研究会で、過去に継続(延長)の申請をしている研究会は、現在の活動期間で終了となります。
 - ・2020年2月に終了する研究会で、これまで継続(延長)の申請をしていない研究会は、1期3年の継続(延長)の申請が出来ます。ただし、研究会の審査により2件以内の採択となります。
- (9) 問合せ・申請先：申請書を下記E-mailアドレスに送付して下さい。2、3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
(公社)日本金属学会 研究会係
E-mail: stevent@jim.or.jp
☎ 022-223-3685

電子ジャーナル機関購読のご案内

機関(IPアドレス)認証による電子ジャーナルのご購読が可能となっております。是非ご利用下さい。

対象誌 日本金属学会誌, Materials Transactions

年間購読料金 別途お知らせいたします。お問合せ下さい。

対象期間 大学類, 独立行政法人, 企業等

問合せ先 〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18 国際浜松町ビル

丸善雄松堂株式会社 学術情報ソリューション事業部

外国雑誌・eリソースセンター

☎ 03-6367-6114 FAX 03-6367-6184

E-mail: epro-j@maruzen.co.jp

永年会員制度について

本会では長年にわたり本会の発展に尽された会員の労に報いるため、永年会員制度を設けております。自己申告制となっておりますので、該当すると思われる方は、はがき、FAX又はE-mailにて会員番号、生年月日およびおおよその入会年を記入の上、本会事務局宛お問合わせ下さいませようお願いいたします。

申し出られた方について調査確認し、該当者については理事会に諮り、承認の上ご案内申し上げます。

永年会員制度 会員歴が継続して40年以上でかつ満71才以上の会員に対し「永年会員」の称号を贈る。永年会員は正員会費を免除する。

受付締切 毎年9月30日

永年会員資格付与 毎年1月1日

問合せ先 (公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

E-mail: member@jim.or.jp



第44回公益社団法人日本金属学会技術開発賞
「新技術・新製品」記事募集
応募締切：2020年11月2日(月)

[本賞の趣旨]

本会は創意あふれる開発研究を推奨する目的で、金属工業に関する独創性に富む新技術・新製品の技術開発に優れた実績を取めた技術者に対し、本賞を授賞するものである。

- (注1)本賞は、当該年度の日本金属学会会報「まてりあ」“新技術・新製品”の欄に掲載された記事が、選考対象となる。
(注2)本賞受賞業績は、日本学術振興会卓越研究成果公開事業/卓越研究データベース「発明と発見のデジタル博物館」(<https://dbnst.nii.ac.jp/>)に登録され、広く周知されます。

技術開発賞募集要綱

1. 賞の名称 第44回公益社団法人日本金属学会技術開発賞

2. 対象となる業績と区分など

(1) 次の部門およびそれらにまたがるものとする。

- ①材料基礎技術部門
- ②素材製造・評価技術部門
- ③素材応用技術部門
- ④新素材開発部門
- ⑤その他

(2) 評価は次の諸点について行われる。

- ①独創性のある技術か
- ②技術、システムあるいは製品に関する有用な発明、考案、改良(有用性)であるか
- ③技術上の問題解決に役立ち、あるいは新製品の開拓をさらに促す可能性(将来性)があるか
- ④新技術・新製品の開発に優れた実績があるか
- ⑤生産実績や適用実績はあるか

(3) いわゆる「金属」のみでなく、その周辺の材料、たとえば燃料、耐火物、半導体、複合材料などに関するものでもよい。
(4) 応募の時点で、他の公募制の褒賞(発明協会賞、大河内賞など)を受けていない斬新な主題であることが望ましい。

3. 応募者の条件

(1) 1件につき10名以内のグループまたは個人
直接開発に関与した技術者であって、単なる職制上の管理者や代表者を含まないことが望ましい。

4. 選考

(1) 受賞者の選考は選考委員会で行う。選考委員は本会理事会が毎年選任し、会長が委嘱する。
(2) 理事会が授賞該当無しと認めた場合は、その年度は授賞しない。
(3) 選考に当たって、特許係争等が問題となった記事は授賞対象から除外する事がある。

5. 授賞

(1) 2021年6月末日までに受賞者を内定する。
(2) 2021年秋期講演大会において授賞する。
(3) 受賞者には賞状(全員)と副賞(1賞牌)を贈呈する。受賞者が非会員の場合には、1年間の会員資格を与える。

6. 技術開発賞受賞記念講演

技術開発賞受賞をより意義深いものとするため、受賞記念講演をお願いする。

第44回の受賞記念講演は2021年秋期講演大会(大学、9月予定)の折りに行う。

7. 受賞決定までの流れ

応募(11月2日締切)→まてりあ掲載(60巻(2021年)1号から)→選考・受賞決定(2021年6月)→授賞(2021年9月)

まてりあ「新技術・新製品」記事への応募の方法

1. 応募・原稿締切

(1) 2020年11月2日(月)
(2) 申し込み受理順を参考に会報「まてりあ」に第1号から第3号まで(予定)掲載する。

2. 応募記事は編集委員会の査読を経て、日本金属学会会報「まてりあ」に掲載する。

掲載記事が技術開発賞の選考対象となる。

掲載が決まった場合には、刷り上がり1ページ当たり28,000円の投稿料を納入すること。

ただし、掲載号1冊、掲載記事のPDFファイル、別刷100部を無料とする。

3. 応募記事の記述に当たっては、次の各項に留意されたい。

- (1) 社名、商品名その他、商業用呼称を用いることは差し支えないが、その内容が一般に理解できるよう説明を付すこと。
- (2) know-howに属する事項を記述する必要はないが、新技術・新製品の特色などが理解できるようなデータを含めること。
- (3) 現在までの実績、経済性、特許関係など「技術開発賞」選考に参考となる項目をなるべく含めること。
- (4) 特許関係等についての記述は十分に注意すること。

4. 原稿作成について

(1) 原稿は本文、図(写真)および表を含めて刷り上がり3頁以内(約6,700字)とする。

(2) 原稿は図・表の説明を含めて全て日本語とする。物理量の単位はなるべくSI単位系による。

(3) 原稿はレイアウトの体裁にあわせて作成する。

(4) 応募はホームページから申込下さい。

URL <https://gijutsu.jim.or.jp/entry>

ホームページから直接入力→原稿をZip形式ファイルでアップロード→受理mailの発行→受付完了。

原稿ファイルの提出;本文、図表、レイアウトを別個に作成し、Zip形式でまとめる

①レイアウト用紙(ダウンロードできます)

②図(写真)・表

・図と写真は区別せず図1、図2…のように、表は、表1、表2…のようにそれぞれ通し番号とする。

・写真にはスケールを入れる。

・それぞれキャプションを付すること。

(記述は横軸・縦軸・説明も含めすべて日本語とする。)

・カラー原稿にはカラー印刷の有無を必ず明記する。

・カラー印刷は刷り1頁あたり35,000円を著者が負担する。

5. 本会では、まてりあに掲載の著作物の著作権を本会に帰属させていただきます。

6. まてりあ一般記事の要領に従うこと。(まてりあ掲載「新技術・新製品」記事を参考にして下さい)

7. 提出資料

①レイアウトされた原稿

②本文テキスト

③図表原稿

◎①～③のデータファイルを上部応募ページで(Zip形式)アップロードする。

8. 申込・送付先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会各賞係

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

9. 「新技術・新製品」記事の問合先

まてりあ係 E-mail: materia@jim.or.jp

Web フォームによる申込です!!

～ とっておきの作品(一枚)を後世に ～

応募期間：2020年8月3日(月)～11月2日(月)

1. 募集部門

下記4部門で行っております。

各部門とも試料，方法，結果などにオリジナリティーのある高い学術的価値が認められるもの，試料処理，写真処理他において技術的価値が高く，また，オリジナルな技術が含まれるもの，教材や写真集の編集などの際に利用できるような典型的な組織写真であるものを選考対象とします。

それぞれ，優秀賞および奨励賞作品を選考授賞し，各部門の優秀賞から特に優れた作品について最優秀賞を贈ります。ただし，該当する作品がないときは授賞しないことがあります。

「写真賞部門」

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

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

2. 申込要領

応募は，下記URLの申込フォームにより説明文を入力し，写真作品データを提出して下さい。

URL <https://picture.jim.or.jp/entry>

【申込フォーム】

- ①応募部門：4部門の該当する部門を選択する。
- ②題目
- ③作品の説明
- ④学術的価値(新規性，波及効果について世界の情勢に照らして記入)

- ⑤技術的価値(試料，試料作製，写真処理において新規性，独自性について記入)
- ⑥組織写真の価値(組織写真作品としての新規性や優れた点など，特記事項を記入)
- ⑦材料名
- ⑧試料作製法
- ⑨観察手法
- ⑩作品の出典(作品はオリジナルまたは本会帰属の写真で使用許可のあるものに限る。)
- ⑪応募者・共同研究者
- ⑫連絡先

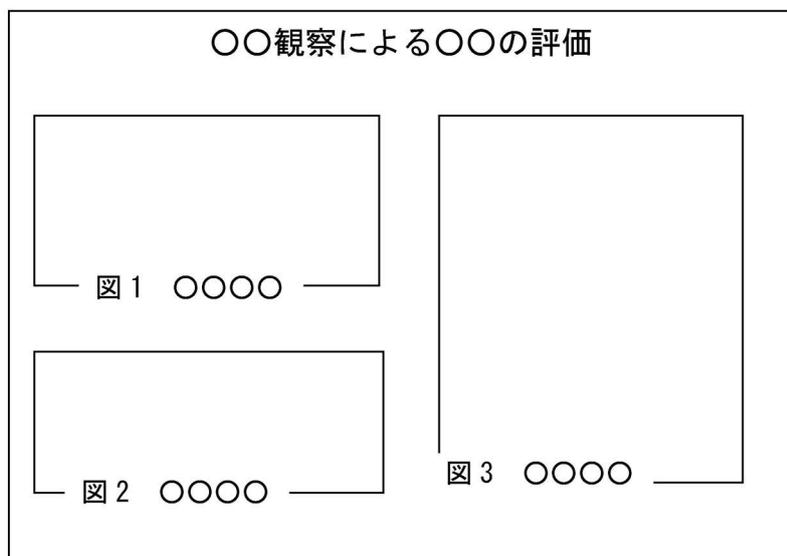
【写真作品】

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

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 金属組織写真賞係
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
E-mail: award@jim.or.jp

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

【作成例】写真解像度：A2版サイズを前提に400dpi以上
(写真見本)



(申込フォーム：入力項目)

- ①応募部門(1. 2. 3. 4.)
- ②題目
- ③作品の説明
- ④学術的価値
- ⑤技術的価値
- ⑥組織写真の価値 (特記事項等)
- ⑦材料名
- ⑧試料作製法
- ⑨観察手法
- ⑩作品の出典
- ⑪応募者・共同研究者
- ⑫応募者連絡先

〈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、ミクロ・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

2020年8月31日(月)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・プロシーディング、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(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_at_imr.tohoku.ac.jp(_at_を@に変えて下さい)

公募

◇東北大学金属材料研究所 先端分析科学に関わる研究部門 教授公募◇

公募人員

東北大学金属材料研究所 教授 1名

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

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

所 属

先端分析科学に関わる研究部門

専門分野

先端分析・解析手法を用いた先進的材料開発や新現象の発見および物性・機能発現の理解の深化、先端的な電子顕微鏡や放射光等を用いた革新的分析手法の開発、新規かつ高感度/高精度/高速度な分析技術開発、などの研究に意欲的に取り組める方。

公募資格

博士の学位を有する方

着任時期

2021年4月以降のなるべく早い時期

公募締切

2020年11月20日(金)必着

提出書類

- (1)履歴書(写真添付)
- (2)研究業績リスト
 - ・原著論文(ScopusあるいはWeb of Scienceのいずれかによる論文リスト、およびそれ以外のもの)
 - ・国際会議の発表・プロシーディング
 - ・著書
 - ・競争的資金獲得状況
 - ・論文被引用度データ等
- (3) 主要論文別刷10編(コピー可)
- (4) これまでの研究概要(2,000字程度)
- (5) 着任後の研究計画(2,000字程度)
- (6) 推薦書、または照会可能者2名の氏名と連絡先

応募情報送付先

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
 東北大学金属材料研究所 所長宛

(*封筒表面に「教授応募書類(先端分析科学に関わる研究部門)在中」と朱書きし、CDあるいはDVDなどの電子情報媒体にPDF形式で保存し、書留にて郵送して下さい。それらの媒体には、必ず氏名とメールアドレスを記載して下さい。また、これらの応募に関わる媒体などの返却はいたしませんのでご了承下さい。)

問合せ先

教授 市坪 哲
 E-mail: tichi_attmk_imr.tohoku.ac.jp(_attmk_を@に変えて下さい)

公募

東京工科大学工学部機械工学科 教員公募

職 種

教授・准教授または講師 1名

所 属

東京工科大学工学部機械工学科(八王子キャンパス)

職務内容

サステナブル工学分野の教育と研究、ならびに機械工学科の運営に関わる業務

応募締切

2020年8月24日(月)

問合せ先

東京工科大学工学部機械工学科 学科長 古井光明
 E-mail: furuimtak@stf.teu.ac.jp

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 84, No. 8 (2020)

—論文—

Mg-Sc 形状記憶合金の加工熱処理による集合組織形成と超弾性特性に及ぼす影響

山岸奎佑 安藤大輔 須藤祐司 小川由希子

積層クラッドと熱処理を用いた Nb-Al 系金属間化合物の作製におけるインサート Ti が及ぼす反応拡散への影響

新野邊幸市 武田大地

中性子ラジオグラフィ・トモグラフィによる純パラジウム中の水素濃度解析

清水一行 戸田裕之 平山恭介 藤原比呂 松本佳久
伊藤大介 齊藤泰司 鎌田康寛

—技術論文—

深層学習を用いたアルミニウム合金の結晶分類

坂 知樹

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 61, No. 8 (2020)

—Special Issue on Nanostructured Functional Materials and Their Applications III—

PREFACE Tomoyuki Yamamoto, Masato Yoshiya and Hoang Nam Nhat

Review

Nanomaterials for Organic Optoelectronic Devices: Organic Light-Emitting Diodes, Organics Solar Cells and Organic Gas Sensors

Nguyen Nang Dinh, Tran Si Trong Khanh, Lam Minh Long, Nguyen Duc Cuong and Nguyen Phuong Hoai Nam

Computational Materials Science

Automated Identification of Facet Pair Orientations

Yoyo Hinuma, Takashi Kamachi and Nobutsugu Hamamoto

Ab-Initio Study on Structural and Magnetic Properties of Fe-Doped MnCoGe

Kaho Nagano, Yuri Okubo, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama and Shinpei Fujii

Structural, Electronic and Mechanical Properties of Few-Layer GaN Nanosheet: A First-Principle Study

Vu Ngoc Tuoc, Le Thi Hong Lien, Tran Doan Huan and Nguyen Ngoc Trung

Electronic Properties of $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor by Mean of DFT Investigations

Thi Ly Mai and Vinh Hung Tran

Adsorption of Acetone and Toluene on Single-Vacancy Silicene by Density Functional Theory Calculations

Van On Vo, Trong Lam Pham and Van An Dinh

Numerical Solution for the Counterions Distribution in a Hexagonal DNA Lattice within Mean Field Theory Using Finite Element Method

Le Thi Hai Yen, Tran Thanh Tuyen, Nguyen Viet Duc, Nguyen Quang Bau and Toan T. Nguyen

Reduced-Shifted Conjugate-Gradient Method with Seed Switching for Calculating X-ray Absorption Spectra

Hidekazu Ikeno and Masato Urasaki

Theoretical Study of the Influence of Confined Phonons and a Strong Electromagnetic Wave on the Hall Effect in an One-Dimensional Cylindrical Quantum Wire GaAs/GaAsAl

Pham Ngoc Thang, Do Tuan Long and Nguyen Quang Bau

Magnetic Materials

Magnetic Properties of Weak Itinerant Electron Ferromagnet Au_4V

Anna Tanaka, Soshi Yoshinaga, Yoshifuru Mitsui, Hiroe Sasaki, Takeshi Kanomata and Keiichi Koyama

Magnetic Measurements of Narrow-Gap Semiconductor FeSb_2 under High Pressure

Takuya Deguchi, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Takehide Koyama, Takao Kohara, Hiroyuki Nakamura, Yoshifuru Mitsui and Keiichi Koyama

Effect of Temperature on Structure of $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ ($y = 0.1$ and 0.3)

Vuong Van Hiep, Hoang Nam Nhat, Huynh Dang Chinh, Ngac An Bang, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh

Pressure Effects on Magnetic and Transport Properties in CoFe-Based Spin Valve

Akihiro Mitsuda, Motoki Kaneda, Kanta Matsutomo, Takashi Kimura and Hiromi Yuasa

Magnetic Field Effect on Nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

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

Effects of Substituted Elements on Spin Reorientation in $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_{1-y}\text{Sn}_y$

Kohei Noguchi, Yoshifuru Mitsui, Masahiko Hiroi, Rie Y. Umetsu, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko and Keiichi Koyama

Magnetocaloric Effects of $\text{La}_{0.8}\text{R}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ ($\text{R} = \text{Y, Ho and Yb}$) Compounds in Low Applied Magnetic Field

Vuong Van Hiep, Ngac An Bang, Huynh Dang Chinh, Dinh Van Chau and Do Thi Kim Anh

Advanced Functional Oxides

Crystal Structure Refinement of the A-Site-Ordered Double-Perovskite Oxide $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Hayato Togano, Ikuya Yamada and Shogo Kawaguchi

Magnetotransport Property for the Magnetoplumbite-Derived Oxide BaCo₆O₁₁

Fumito Toda, Ikuya Yamada and Shogo Kawaguchi

Electrocatalytic Activity of Tetravalent Fe–Co Mixed Oxide for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions

Masaya Kinoshita, Ikuya Yamada, Shogo Kawaguchi, Kengo Oka and Shunsuke Yagi

Development of Yttrium Titanate / Nickel Nanocomposites with Self Crack-Healing Ability and Potential Application as Thermal Barrier Coating Material

Son Thanh Nguyen, Tadachika Nakayama, Masatoshi Takeda, Nguyen Ngoc Hieu and Tsuyoshi Takahashi

Metal-Insulator Transition in (La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.98}Co_{0.02}O₃)_{1-x}(BaTiO₃)_x Multiferroic

Le Thi Anh Thu, Nguyen Long Tuyen, Nguyen Ngoc Dinh, Bach Huong Giang, Tran Dang Thanh, Nguyen Khac Man and Bach Thanh Cong

Oxygen Evolution Catalysis for Iron Oxides with Various Structures

Yuichi Okazaki, Ikuya Yamada and Shunsuke Yagi

Carbon and Organic Materials

Effect of Maleic Anhydride Grafted Ethylene Vinyl Acetate Compatibilizer on the Mechanical, Thermal Properties and Weathering Resistance of Polyamide 11/Bamboo Fiber Composite

Mai Duc Huynh, Tran Huu Trung, Do Van Cong, Thai Hoang, Eric Dantras, Colette Lacabanne and Nguyen Vu Giang

Plasma-Assisted Preparation of MoS₂/Graphene/MOF Hybrid Materials and Their Electrochemical Behaviours

Dang Nhat Minh, Hong Phong Duong, Le Hoang, Phuc Dinh Nguyen, Phong D. Tran and Phan Ngoc Hong

Development of NH₃ Gas Sensors at Room Temperature Based on Modified Carbon Nanotubes

Duong V. Truong, Bui T. Linh, Nguyen M. Kien, Luu T. L. Anh, Nguyen C. Tu, Nguyen D. Chien and Nguyen H. Lam

Preparation of Electromagnetic Shielding Coating Based on Natural Rubber

Nguyen Thu Ha, Cao Hong Ha, Do Le Viet Hung, Nguyen Pham Duy Linh, Tran Thi Thuy, Phan Trung Nghia, Seiichi Kawahara and Toshiaki Ougizawa

Advanced Fabrication and Applications of Cellulose Acetate Aerogels from Cigarette Butts

Ngoc Do Quyen Chau, Tram Tran Ngoc Nghiem, Huong Ly Xuan Doan, Nga Hoang Nguyen Do, Viet Tan Tran, Son Truong Nguyen and Phung Kim Le

Field Emission Properties of Vertically-Aligned Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition

Nguyen Khac Hiep, Dang Nhat Minh, Nguyen Thanh Hai, Nguyen Dinh Dung, Luong Nhu Hai, Phan Ngoc Hong and Nguyen Tuan Hong

Optical Materials

Facile Catalyst-Free One-Pot Synthesis and Optical Properties of MgO Nanocrystals with Different Morphologies in Atmospheric Air

Geun-Hyoung Lee

Preparation and Optical Properties of La₃PO₇:Eu³⁺ Nanophosphors Synthesized by Combustion Method

Ngo K. K. Minh, Tran B. Luan, Lam T. K. Giang, Nguyen T. Thanh, Tran T. K. Chi, Dariusz Hreniak, Ngo Q. Luan and Nguyen Vu

Upconversion Luminescence Properties of Gd₂O₃:Er³⁺ Nanospheres and Gd₂O₃:Er³⁺@Silica Nanocomposites

Tran Kim Anh, Tran Thu Huong, Nguyen Thanh Huong, Vu Thi Thai Ha, Dang Van Thai, Wieslaw Strek, David Hui and Le Quoc Minh

Characterization of Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanocomplexes Conjugate with IgG for the Identification of CEA Tumor Cells

Pham Thi Lien, Vu Duc Tu, Lai Ngoc Diep, Nguyen Thanh Huong, Hoang Thi Khuyen, Nguyen Thi Ngoc Anh, Vu Xuan Nghia, Tran Kim Anh, Robert Tomala and Le Quoc Minh

—Regular Article—

Microstructure of Materials

Effects of Carbonization on Electrophysical Properties of Cellulose-Based Nanocomposites with Triglycine Sulfate

Hoai Thuong Nguyen, Minh Thuyen Chau, Nhan Thi Luu and Nguyen Van Anh

Interpretability of Deep Learning Classification for Low-Carbon Steel Microstructures

Tatsuya Maemura, Hidenori Terasaki, Kazumasa Tsutsui, Kyohei Uto, Shogo Hiramatsu, Kotaro Hayashi, Koji Moriguchi and Shigekazu Morito

Mechanics of Materials

Effectiveness of Ultrasonic Shot Peening on Stainless Cast Steel SCS6 Containing a Fatigue Crack

Jinta Arakawa, Yoshiichirou Hayashi, Hiroyuki Akebono and Atsushi Sugeta

Intergranular Fracture of Al-5%Mg Alloys Containing a High Amount of Sodium and Its Suppression by Bismuth or Indium Additions

Keitaro Horikawa, Shintaro Kitahata, Sairi Kumeuchi and Hidetoshi Kobayashi

Mechanical Property and Fracture Characteristic of Ti-Cu-Ni-Al_x Bulk Metallic Glasses under Different Strain Rates

Kuo-Chin Hsu, Tao-Hsing Chen, Te-Hua Fang and Yu-Kai Hsu

Surface Microstructure Modifications of Low Carbon Steel Welds Produced by Low-Heat-Input Friction Stir Processing

Hajime Yamamoto, Tomohiro Nishiura, Hitomi Nishibata, Mitsuharu Yonemura, Kazuki Fujiwara, Kaori Kawano and Kazuhiro Ito

Prediction Mechanical Strength of Sand Mold Samples Fabricated by Three-Dimensional Printing

Guili Gao, Weikun Zhang, Zhimin Du, Qingyi Liu, Yanqing Su and Dequan Shi

Materials Chemistry

Effect of Aqueous Antimony Species on Corrosion of Pb-Sn-Ca Alloy in Copper Electrowinning

Hidehiro Sekimoto, Sou Sugawara and Jinnosuke Nosaka

A Method for Core Reorientation Based on Rock Remanent Magnetization: Application to Hemipelagic Sedimentary Soft Rock

Tatsuhiro Sugimoto, Yuhji Yamamoto, Yuzuru Yamamoto and Weiren Lin

Enhanced Pyrophyllite Flotation Performance Using Sodium Oleate as an Anionic Collector in the Presence of Ammonium Ion

Joobeom Seo, Junhyun Choi, Wantae Kim, Sang Bae Kim and In-Kook Bae

Low Temperature Electrodeposition of Titanium in Fluoride-Added LiCl-KCl-CsCl Molten Salt

Kazuhiro Kumamoto, Akihiro Kishimoto and Tetsuya Uda

Materials Processing

Structures and Hardness of Materials Formed by Melting and Liquid Diffusion of Mg Alloy Substrate with Pure Al Surface

Fumitaka Otsubo

Numerical Simulation of Grain Growth of Directionally Solidified DZ4125 Alloy under Varied Blade Orientations

Bingxing Wang, Yue Xia, Guohuai Liu, Chao Yin, Zhaodong Wang and Guodong Wang

Microstructure and Oxidation Behavior of Pt and Pt-Ir Diffusion Coatings on Ni-Based Single Crystal Superalloy

Dao Chi Tue, Te-Kang Tsao, Akira Ishida, Hideyuki Murakami and Le Thi Hong Lien

Immobilization of Fluorine in Reduced Slag by Addition of Crystalline Hydroxyapatite and Glassy Calcium Phosphate Using a Calcining Process

Akira Saitoh, Hirokazu Goto, Yoshihisa Tamada, Yuki Ogawa and Hiromichi Takebe

Engineering Materials and Their Applications

Development of Lead-Free High-Strength Copper Alloy

Koichi Suzuki, Hiroki Goto and Keiichiro Oishi

Microstructure Evolution during Isothermal Aging for Wrought Nickel-Based Superalloy Udimet 520

Yoshiya Yamaguchi, Mayumi Abe, Ryotaro Tajima and Yoshihiro Terada

Effects of Size and Crystallinity of CaCu₃Fe₄O₁₂ on Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction

Shunsuke Yagi, Kouhei Wada, Junichi Yuuki, Wei Liu and Ikuya Yamada

—Express Rapid Publication—

Continuous Foaming of Multiple Aluminum Foam Precursors by Combining Conveyor and Optical Heating

Yoshihiko Hangai, Masataka Ohashi, Ryohei Nagahiro, Kenji Amagai, Takao Utsunomiya and Nobuhiro Yoshikawa



まてりあ第59巻9号 予告

[金属素描] No. 11 鉄

特集「素材プロセス分野の産学連携による研究開発と人材育成」
住友金属鉱山共同研究ユニットにおける産学連携

.....東北大 打越雅仁
非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)における産学連携

~非鉄金属業界初のアウトリーチ指向の人材育成型寄付講座~
.....東大 岡部 徹

京都大学における非鉄製錬分野の産学連携~非鉄製錬学講座の取り組み.....京大 谷ノ内勇樹 宇田哲也
大阪大学における産学連携の特徴と材料基礎分野での産学連携

.....阪大 杉山昌章

鉄鋼業における炭酸ガス削減の産学連携.....九大 斉間 等

[入門講座] 微小領域における金属材料の材料力学

I. 電解めっきによる金属材料の材料組織解析

.....曾根正人

<一般>

[新進気鋭] 金属二次資源の再溶融リサイクルプロセスにおける不純物除去性の熱力学解析.....東北大 LU XIN

—他—

—編集の都合により変更になる場合もございます—



欧文誌編集委員会からのお知らせ

Materials Transactions 論文フリーアクセス公開サービス(Open Choice)について

『公開後すぐに、できるだけ多くの読者に読んでもらいたい!!』というご要望に応えるため、投稿・掲載費用に、追加費用(3万円)をお支払いいただければ、半年間の認証期間を設けることなく、公開即フリーダウンロードを可能とするサービス(Open Choice)を行っております。是非ご利用下さい。

是非ご利用下さい。詳細は、ホームページ：刊行物 → 欧文誌 をご参照下さい。

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
2020年8月				
21	2020年茨城講演会(茨城大)	日本機械学会関東支部	TEL 0294-38-5046 ibakouen@ml.ibaraki.ac.jp	
24	金属第60回・鉄鋼第63回中国四国支部講演大会(オンライン会議)	中国四国支部	uemori@okayama-u.ac.jp	
25~26	第50回初心者のための有限要素法講習会第2部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.15
26~28	日本実験力学会2020年度年次講演会(都城)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 annual20@jsem.jp http://www.jsem.jp/event/Annual20/index.html	
2020年9月				
2	関西支部第22回塑性加工基礎講座「入門 塑性加工シミュレーション」(同志社大)	日本塑性加工学会関西支部	TEL 090-9280-0383 kansosei@mail.doshisha.ac.jp	定員 50名
2~4	第7回若手研究者および技術者のための高温強度講習会(実習付き)(兵庫県加古郡)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	申込 7.3
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 http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/33/	
3~4	第12回「役に立つ真空技術入門講座」(大阪電気通信大)	日本表面真空学会関西支部	TEL 06-6605-2738 office@jvss-kansai.jp https://www.jvss.jp/	定員 100名
8~10	資源・素材2020(仙台)	資源・素材学会	info@mmij.or.jp	
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 https://www.jsee.or.jp/	
9~11	第23回 XAFS 討論会(東広島)	日本 XAFS 研究会	jxafs23@hiroshima-u.ac.jp	
9~11	第22回日本感性工学会大会(中央大)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/taikai/jske22	
14~16	第26回結晶工学スクール(2020年)(東大)	応用物理学会	TEL 03-3828-7723 igarashi@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/kessho	8.31
15~18	日本金属学会秋期講演大会(オンライン開催)(7号396頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	参加予約 8.31
15	日本金属学会第4回ポスターセッション「高校生・高専学生ポスター発表」(オンライン開催)(7号397頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 https://www.jim.or.jp/convention/2020autumn	
16~19 開催中止	The 15th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (Slovenia)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp https://www.jsem.si/15th-ISEM2020-Ljubljana/	
17~18	第13回トライボロジー入門西日本講座(関西大)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp	9.4
18	SPring-8 シンポジウム2020(兵庫県)	SPring - 8 ユーザー協同体(SPRUC)他	TEL 0791-58-2785 sp8sympo2020@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2020/sp8sympo2020/	
24~25	第45回複合材料シンポジウム(北大)	日本複合材料学会	TEL 03-5981-6011 jscm@asas-mail.jp https://www.jscm.gr.jp	
25	第92回レアメタル研究会(東大生産技研)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
30	第338回塑性加工シンポジウム「金属積層造形技術の最前線」—高機能・高付加価値製品の開発—(刈谷)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	80名
2020年10月				
2	第2回粉末冶金入門講座(名大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 https://www.jspm.or.jp	
6	第72回白石記念講座—進化するポリマー—自動車における金属材料との共存共栄—(早稲田大)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
13	第4回EBSD法による損傷評価講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	9.4
13~14	第13回材料の衝撃問題シンポジウム(京都)	日本材料学会	http://www.jsms.jp impact13@jsms.jp	
13~16	第6回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp	
14	第241回西山記念技術講座 最近の電気炉技術の進歩—平成30年を振り返る—(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
14~15	第38回初心者のための疲労設計講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	10.7
14~15	第48回日本ガスタービン学会定期講演会(Web)	日本ガスタービン学会	gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
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	
15	第16回フラクトグラフィシンポジウム(京都)	日本材料学会	fractosym@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.31
19~22	The 8th conference of Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT8) 第8回アジア結晶成長・結晶技術国際会議(宮崎)	アジア結晶成長および結晶技術学会他	TEL 06-6879-8730 yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp https://www.opt.miyazaki-u.ac.jp/hikari/	
22	第242回西山記念技術講座「最近の電気炉技術の進歩—平成30年を振り返る—」(早稲田大)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
24~25	日本銅学会第60回記念講演大会(東工大)	日本銅学会	TEL 03-6803-0587 dou-gakkai@copper_brass.gr.jp	
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	
28~29	第56回 X線分析討論会(大阪市立大)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 072-823-9361 nagai@ourstex.co.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no56.html	講演 7.31
28~30	第41回日本熱物性シンポジウム(相模原)	日本熱物性学会	TEL 086-251-8046 jstp@okayama-u.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2020/index.html	
2020年11月				
6	第93回レアメタル研究会(東大生産技研)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
6~8	軽金属学会第139回秋期大会(東京都立大)	軽金属学会	http://www.jilm.or.jp/	予約申込 9.30
11~13	トライボロジー会議2020秋(別府)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp	
14~15	第71回塑性加工連合講演会(鳥取大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp/	
15~19	The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(高松)	日本表面真空学会	iss9@jvss.jp https://www.jvss.jp/iss9/	参加 9.22
22	日本機械学会関東支部山梨講演会(山梨大)	日本機械学会関東支部	TEL 055-220-8471 http://society.me.yamanashi.ac.jp/jsme/2020/	8.18
25~27	第41回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(阪大)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp https://www.use-jp.org/	講演 8.21
26~27	第2回粉末冶金基礎講座(名大), 第2回粉末冶金実用講座(京都工芸繊維大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650	定員 各100名
2020年12月				
1~2	第30回 傾斜機能材料シンポジウム(徳島大)	傾斜機能材料研究会	http://www.fgms.net/	10.30
7~11	Materials Research Meeting 2020 (MRM2020)(横浜)	日本 MRS	TEL 03-6264-9071 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2020.jmru.org	
8~11	COMPSAFE2020(第3回安心・安全・環境に関する計算理工学国際会議)(神戸)	COMPSAFE2020実行委員会	secretary@compsafe2020.org http://www.compsafe2020.org	
9~11	第47回炭素材料学会年会(沖縄)	炭素材料学会	TEL 03-5227-8632 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2020/index.html	
2021年1月				
8	第94回レアメタル研究会(東大生産技研)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
2021年2月				
2~3	Mate2021第27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/	
2022年3月				
12	第95回レアメタル研究会(東大生産技研)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
27~31	The International Conference on Sintering 2022 (Sintering 2022国際会議)(岐阜)	Sintering 2022 国際会議組織委員会	https://www.sintering2022.org	
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	

新 入 会 員

(2020年5月21日～2020年6月19日)

正 員

河村浩志 NTN株式会社

谷 淳一 地方独立行政法人大阪産業技術研究所

丸山貴三 株式会社黒木工業所

学 生 員

石井大貴 名古屋大学
石倉裕太 熊本大学
今井陽一 東京都立大学
今田翔太 高知工科大学
今村晃大 関西大学
呉 斐征 京都大学
宇佐見進哉 北見工業大学
王 文苑 名古屋大学
大田滉貴 京都大学
金子太一 熊本大学
北村嘉規 福井大学
金 美賢 東北大学
木脇広大 熊本大学

小林直弘 東北大学
佐藤健士朗 室蘭工業大学
白坂 仁 熊本大学
杉本佳彦 中部大学
鈴木聖也 中部大学
辻 創太 京都大学
寺西莉那 山梨大学
内藤江児 京都大学
中田海渡 大阪市立大学
中野寛隆 東京工業大学
能登 望 北海道大学
野々村真誉 京都大学
萩倉淳平 北見工業大学

萩原 彰 大阪市立大学
林 亮佑 九州工業大学
東 史弥 筑波大学
福井真音 福井大学
古川 翔 熊本大学
前田信行 熊本大学
三浦海斗 九州大学
森上雄尊 大阪市立大学
山口順平 熊本大学
山下徹哉 京都大学
山田裕太 熊本大学
吉川大空 東京理科大学
渡邊充哉 大阪府立大学

外国学生会員

Cui Chen Jiangnan University
SUN BINXUAN 京都大学

チー シン 名古屋大学
BI Peng 北海道大学

リー ルオチー 名古屋大学



- ◆2020年秋期講演大会の参加申込締切日は、8月31日(月)です。ご参加をお待ちしております。
- ◆各賞贈呈式、懇親会、World Materials Day Awardは中止となります。ご了承下さい。

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8号 (2020) 発行日 2020年8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

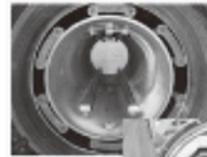
発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

高温真空 3000℃への挑戦

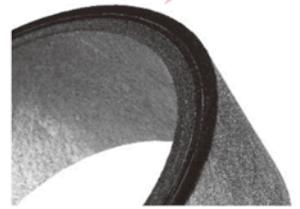
URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 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

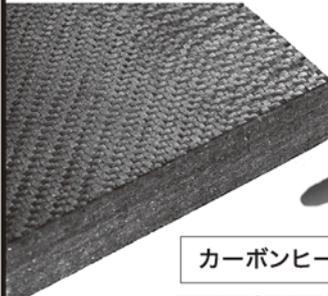


炉の改修

ハイブリット成形断熱材



高断熱+省エネ



6面シート
貼り



カーボンフェルト



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

日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ(会報)

前付) 1色1P ¥100,000 1/2P ¥60,000

後付) 1色1P ¥95,000 1/2P ¥55,000

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 1/2P ¥40,000

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

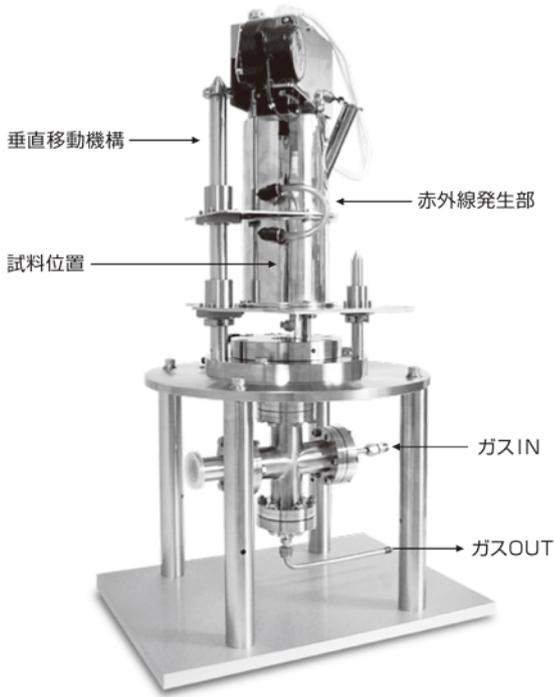
〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

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

超高温・高速昇温・超高温複合材料・耐熱合金等の熱処理！

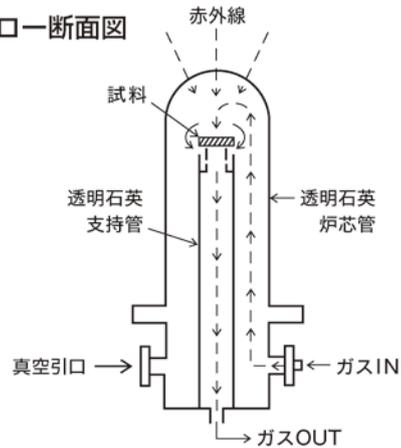
超高温スーパーRTA装置 SR1800G



特長

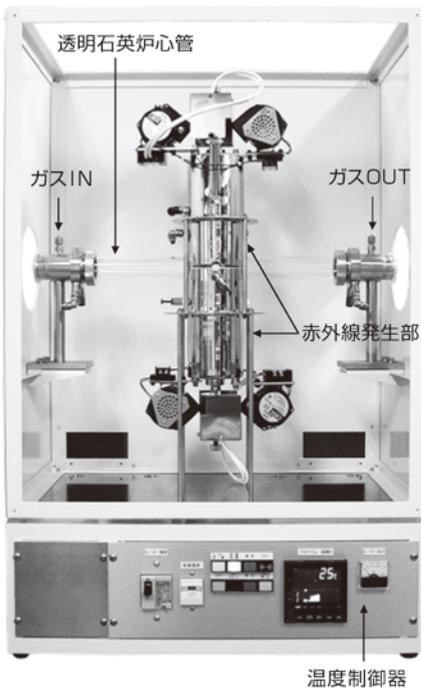
- ◆超高速昇温 1800℃まで1分以内
- ◆真空、ガスパーズ、ガスフロー中熱処理
- ◆赤外線ランプ電力わずか2kWの省エネです

ガスフロー断面図



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

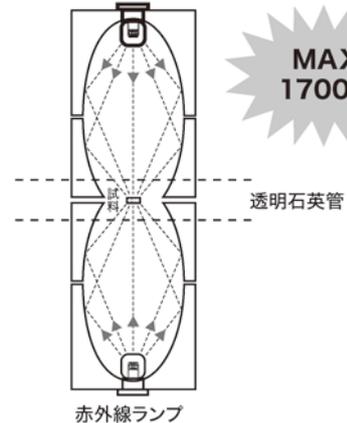
対面照射式 赤外線真空炉 IVF298CV



特長

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

赤外線ランプ



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

★昇温試験も受け付けております。詳細はホームページをご覧ください。

サーモ理工

株式会社 **サーモ理工**

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

