

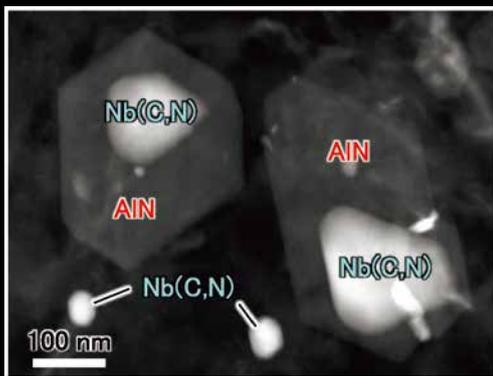
Materia Japan

まてりあ Vol.60

MTERE2 60 (8) 459 ~ 534 (2021)

No.8

2021



- ・ 金属なんでもランキング! ~融解熱~
- ・ 時効硬化型アルミニウム合金における Guinier-Preston ゾーンの核生成の原子論的モデリング
- ・ 共有結合・イオン結合の発達した合金系まで包括したヒューム・ロザリー則の電子論

講義
ノート 金属製錬の熱力学 (第2回)

実学
講座 金属材料実験の手引き 1. 組織観察
1-3 走査型電子顕微鏡を用いた分析手法 (EDS)

- ・ ファラデーの研究態度と金属研究

**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

フリツシュ・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
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2

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
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

8

2021
Vol.60
No.8

まてりあ

金属なんでもランキング! No. 15 融解熱	459
プロムナード イノベーションを導くカタリストとプロデュース理論について 桜庭大輔	461
最近の研究 時効硬化型アルミニウム合金における Guinier-Preston ゾーンの核生成の原子論的モデリング 君塚 肇 三好 宙 石井明男 尾方成信	467
原子論に基づいた Al-Cu 合金の時効過程に対するモデリングにより、温度・組成に依存して変化する GP ゾーンの核生成・成長のクライテリアを定量的に解明。	
共有結合・イオン結合の発達した合金系まで包括したヒューム・ロザリー則の電子論 水谷宇一郎 佐藤洋一	475
干渉効果と軌道混成効果の同時評価で遷移金属等を含み共有・イオン結合性が発達した系まで含めヒューム・ロザリー電子濃度則の統一的な解釈に成功した。	
新進気鋭 炭素鋼中における複合析出物の析出挙動 齊藤元貴	486
講義ノート 金属製錬の熱力学(第2回) 月橋文孝	492
高温での化学反応によって目的金属を得る金属製錬反応の解析のために必要な化学熱力学の使い方について述べる。第2回は活量、溶液、相平衡について説明する。	
実学講座 金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-3 走査型電子顕微鏡を用いた分析手法 1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法(EDS)による元素分析 横江大作	498
材料科学のハイオン7たち ファラデーの研究態度と金属研究 金見絃征	507
偉大な業績の鍵は自己研鑽による研究態度にあり。研究をいかに進めたかを合金鋼開発と不動態研究の経過を追いつながり紹介。学びたいファラデーの研究者魂。	
科学館めぐり 大阪市立科学館(大阪市) 池尾直子	515
スポットライト 教科書のイオン化傾向から考えられる起電力の逆転現象 山本史佳 柚谷篤紀	517
本会記事 会告	519
次号予告	530
掲示板	527
新入会員	531
書評	528
行事カレンダー	532
会誌・欧文誌 8 号目次	529

今月の表紙写真 抽出レプリカ法による鋼中析出物の HAADF-STEM 観察結果(1250°C鍛造模擬加熱後の試料)。(齊藤元貴 著 487頁 図3(a)より掲載)

表紙デザイン: ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

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

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 trio 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、タンガステンカーバイド、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

金属なんでもランキング!

No.15 融解熱

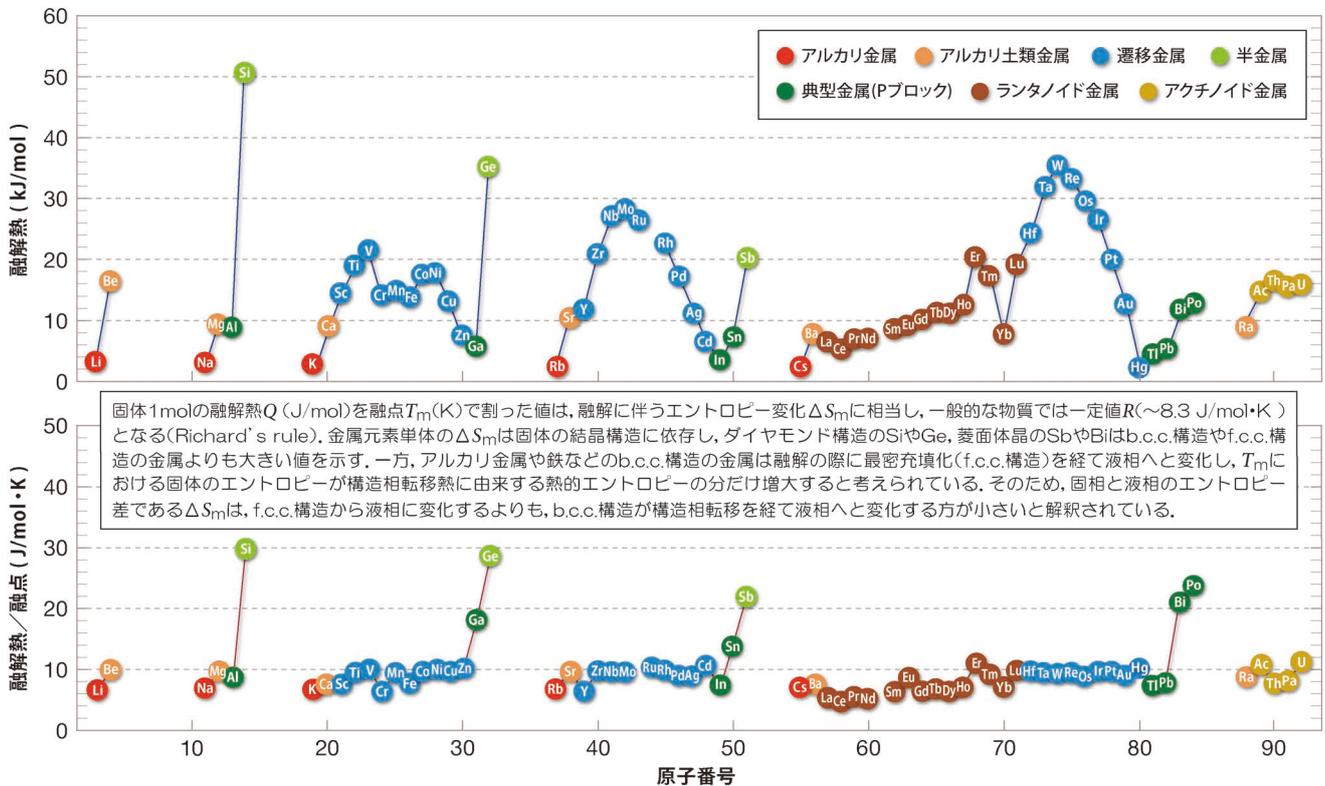


図1 各元素の融解熱.



図2 金属元素の融解熱ランキング(35位まで).

- 参考文献：(1) 改定4版金属データブック：日本金属学会編，丸善，(2004).
 (2) 元素大百科事典：監訳 渡辺 正，朝倉書店，(2007).
 (3) 竹内 栄：日本金属学会誌，52(1998)，1039-1042.

次号！金属素描 No.18 ニオブ

2021年 秋期
第169回
講演大会

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

会
期

2021年

9月14日(火)~17日(金)

オンライン開催

参加方法の詳細は
ホームページで公開

共同セッション演題登録締切 2021年 6月18日(金)

演題登録締切 2021年 7月2日(金)

事前参加申込締切 2021年 8月27日(金)

公
募
シ
ン
ポ
ジ
ウ
ム

- S1: 機能コアの材料科学II**
New Materials Science On Nanoscale Structures and Functions of Crystal Defect Cores, II
- S2: ミルフィーユ構造の材料科学IV**
Materials Science of Mille-feuille Structure IV
- S3: ハイエントロピー合金の材料科学(VI)**
Materials Science and Technology in High-Entropy Alloys (VI)
- S4: 材料変形素過程のマルチスケール解析(IV)**
Multi-scale analysis of elementary processes in plasticity (IV)
- S5: 超高温材料の科学技術II**
Science and Technology of Ultra-High Temperature Materials II
- S6: ナノ・マイクロスペーステイリングVI**
Tailoring of Nano/Micro-Space for Advanced Functions VI
- S7: 水素エネルギー材料IX**
Hydrogen Energy Materials - IX
- S8: コロナ禍の記録とポストコロナの材料戦略**
Activity records of experiments, education and industries under the COVID-19 disaster and material strategy in post-corona society
- S9: ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセスIII**
Materials Science and high temperature processing of widegap materials III
- S10: マテリアルズ・インテグレーション(IV)**
-社会実装に向けた取り組み-
Materials Integration (IV)- Endeavors toward social implementation-

企
画
シ
ン
ポ
ジ
ウ
ム

- K1: 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II**
Innovations in materials chemistry and their effects on industry II
- K2: 次世代パワエレクトロニクス実用化に向けた酸化物軟磁性材料の現状と課題**
~さらなる性能向上に向けたマテリアルデザイン~
Current states and issues of soft magnetic oxide materials for next-generated power electronics devices
~ Material design for further performance improvement ~
- K3: 若手科学者へ贈る研究のヒントIV**
~未踏領域へ到達するために~
Gifts from pioneers to young scientists IV: ~ To hitch your wagon to star ~
- K4: 自動車の大変革を担う材料技術の最新動向**
The latest trend of the materials R&D for the revolution of the Automotive

(金属学会単独開催)

オンライン懇親会開催案内

参加
無料

開催日時 9月14日(火) 18:30~

開催方法 オンライン会議ツールRemo(予定)

参加登録期間 事前登録(5月25日(火)~8月27日(金))および当日申込

登録方法 大会参加申込みの際、「懇親会に参加する」で申してください。
申込者へは、9月上旬に会場URLと参加方法の案内を配信します。

※この懇親会で、ホスター賞の発表(表彰)を行います。



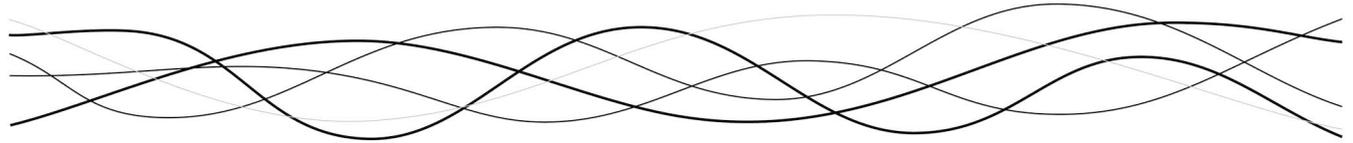
問合せ先

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/>





イノベーションを導くカタリストと プロデュース理論について†

桜庭大輔*

私は、平素は公務員として霞ヶ関で働かたわら、ZESDA という NPO 法人を約10年前に設立して活動しています。ZESDA は、Zipangu Economic System Design Association (日本経済システムデザイン研究会)の略で、文字通り、日本の経済システムをデザインするために活動しています。東京一極集中型、内需主導型の経済システムでもう日本はもちません。なので、ずばり、日本の地方が海外から直接おカネを稼げるような経済システムをデザインするべく、様々なプロジェクトを行っています。

なかなか大きなテーマを掲げている団体ではあるのですが、活動は地道なことを行っています。例えば石川県奥能登「春蘭の里」の地方創生に取り組むプロジェクトでは、外国人観光客がますます来てくれるよう、英語のホームページや動画を作ったり、英語のメールのやり取りを手伝ったり、サイクリング好きの外国人向けに自転車を整備したり、古民家改修のクラウドファンディングを成功させたり、社会課題を考える実習のフィールドとして大企業に紹介したり、といった地に足の着いた活動を積み上げてきています。

1. プロデュースとは何か

さて、こうした活動を行うなかで、私たち ZESDA が中心にしている方法論があります。それは「プロデュース」です。「有名パティシエがプロデュースしたケーキ」「アイドルをプロデュースするゲーム」などなど、巷ではプロデュースという言葉がよく用いられ、なんとなく意味がわかったような気がしていますが、そもそも、プロデュースとは何でしょうか。調べた限りでは、どうやら決まった定義はなさそうです。

私たちの定義する「プロデュース」とは何か。それは、一言でいうと、「何かをやりたいと思っている人に、必要な

「資源」を注ぎ込むこと」です。資源とは、お金だけではなく、モノや経験・知見・情報・スキルや人脈・人材・信用等々様々です。しかし、私たちが展開するプロデュース理論では、こうした資源の種類はほとんど問いません。それより、資源がイノベーターに注ぎ込まれていく「経路」に着眼します。

例えば、ZESDA は、春蘭の里も「プロデュース」しています。春蘭の里には、豊かな自然、海山の美味しい食材、そして里の永久の繁栄を願う地元のリーダーがいます。しかし、それだけでは、仕事は生まれません。おカネを稼ぎ続けられません。若い人が子育てできません。補助金が配られたとしても、それだけでは、一時的に消費されてしまうだけです。他方で少し目線を上げると、人口が1億人を切っていく国内に対して世界には中流階級が30億人いると言われています。マーケティングの原則からすれば、市場を海外に求めるのが自然です。しかし、海外進出には、英語や IT や海外マーケティングや経営ノウハウといったスキルや情報、地域を海外と繋げる都会や海外の人材などを組み合わせていくことが必要となります。しかし、地域の人々にはそれがなかなか困難です。そこで、ZESDA が地域のイノベーターに資源を注ぐ「プロデュース」を行っているわけです。

さて、ここまで、なぜ金属学会で地方創生の話を聞かされなくちゃいけないのだろうとお感じの方も多いと思います。一方で、少しピンと来られた方もいらっしゃるのではないかと、とも想像します。

そう、異分野融合研究においても、研究者に対して、人材や情報などの様々な研究資源が注ぎ込まれていく経路のマネジメントがきっと重要なのです。

イノベーターである研究者個人が、独力で必要な研究資源をかき集めるには限界があります。異分野融合ともなればバ

* NPO 法人 ZESDA ・代表(〒104-0061 東京都中央区銀座 1-22-11)
The Catalysts of Innovation and Their Production Theory; Daisuke Sakuraba (*NPO ZESDA, Tokyo)
Keywords: *catalyst, innovation, inspire, introduce, produce, multi-literacy, management, entrepreneurship*

† 本記事は、2020年12月に開催された「第3回 日本金属学会第7分野講演会」にて基調講演をされた内容を基に執筆されている。
2021年3月11日受理[doi:10.2320/materia.60.461]

ートナー選びからして大変です。では、誰がどうやって、イノベーターをプロデュースすればいいのか…。

そこで、じゃあ日頃プロデュースがどうたらとか言っている桜庭さんの話を聞いて、いっちょイメージを持ってみようじゃないか、というのがこの度私に講演・寄稿を依頼した当学会事務局関係者の思惑なわけです。

2. なぜ「カタリスト」が大事か

さて、話を戻します。資源をアントレプレナーに注ぐ経路をマネジメントする存在。それを私たちは、総称して「カタリスト(catalyst)」と呼んでいます。「媒介者」という意味です。

私たちが勉強した範囲では、2000年代に入ってから、英語圏では、カタリストの機能を分析する学術論文が増えています(1)。

それまでは、イノベーションを興すのは起業家やイノベーターが興すものだ、というものの見方が当たり前であったように思われます。イノベーターという「主役」が頑張っ、色々な人にアプローチし、たくさん学んで、必要な資源を獲得して事業を成し遂げてきたというストーリーとしてイノベーションを捉えるわけです。当然と言えば当然でしょう。多くの成功者もそういう英雄譚を語ります。これを「起業家中心主義的イノベーション・エコシステム観」と呼びたいと思います(図1)。

しかし、近年は、そのような起業家を主語とした物語は、イノベーションのプロセスの事実実体を正しく描写しているのだろうか、という問いが立てられているわけなのです。スティーブ・ジョブズもマーク・ザッカーバーグも、最初から凄いイノベーターで、徹頭徹尾彼らの主導で事業が成功したのでしょうか。おそらく違います。色々な人々の世話になりながら大きくなったはずです。そして、彼らを世話したのは、投資家だったりコンサルタントだったり、と、イノベーターが成功することに強いインセンティブや主体性を伴ってコミットしてきた人や、乞われて力を貸したというより見返りを求めて進んで世話した人も多かったはずです。ならば、イノベーションのプロセスの主語は、イノベーターのみならず、エコシステム上の様々なアクターも含まれてくるのではないのでしょうか。

イノベーションとは、カタリストたちが、イノベーターに様々な価値を注ぎ込んできた群像劇としてこそ語られるべきなのではないでしょうか。私たちはこうしたものの見方を「カタリスト主導型イノベーション・エコシステム観」と名づけました(図2)。

ちなみに、こうしたものの見方の変化が訪れているのは、おそらく、情報氾濫と専門分化が行き過ぎるなかで、イノベーターにとってコミュニケーションコストが高過ぎる周期に入って来たからではないか、という仮説を私は個人的に持っています。カタリストの介入コストが相対的に高まれば、またイノベーターのリーダーシップへの依存度が高まってくる

Entrepreneurship Centralism

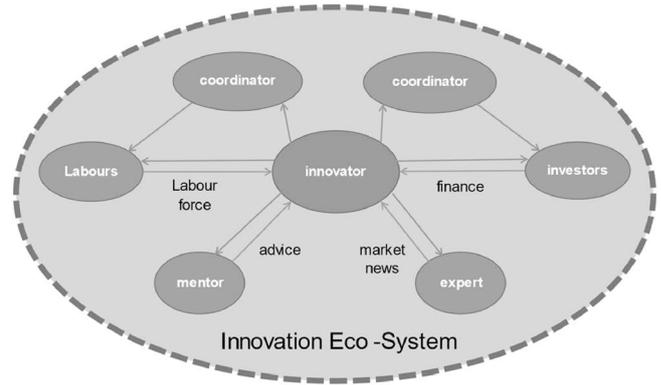


図1 起業家中心主義的イノベーション・エコシステム観。

Catalysts Oriented Innovation Eco-System

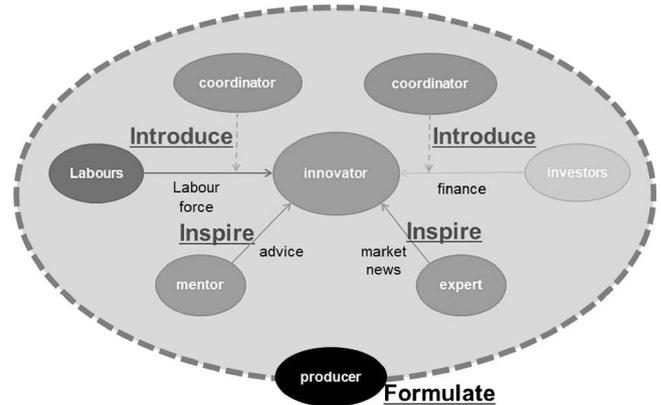


図2 カタリスト主導型イノベーション・エコシステム観。

かもしれません。

いずれにせよ、今、このカタリスト主導型イノベーション・エコシステム観から日本社会を眺めなおした時、異分野研究等のイノベーションを促進するには、イノベーター育成もさることながら、カタリストたちの自覚促進や活性化にも、もっと力を入れるべきであろうと私たちは考えます。

3. 価値の流通経路をマネジメントする

冒頭にも少し述べたように、真にイノベティブなカタリストたちが行っているのは、価値の流通経路のマネジメントです。資金や人材やアイデアなど、研究者が必要としている価値は多種多様です。普通の研究者は独力ではそれらを容易に手に入れられません。そこで、適切なタイミングとクオリティの資源がイノベーターに注がれていくように、流通経路を整えるのがカタリストです。そして、価値の流通経路のマネジメント方法は、理論上、①直接型と②間接型と両者の③組み合わせ型の3種類に整理できます。

① 直接提供型：Inspire(=「チエ」を使う)

1つ目は「直接型」の価値提供です(図3)。イノベーター



- ・カタリストは価値を、自ら、直接、イノベーターに提供する。
 - ・価値 (V) = 資金、人材、情報など。様々なAから様々なVを集めることもある。
 - ・カタリストは「人」と「人」を引き合わせない。
 - ・価値はカタリストを介して移動する。
- ・カタリストは価値を加工して変容させることもある。ex. 収集情報→分析結果
- ・カタリストは**通訳や加工等**で付加価値を出す。

図3 直接提供型 (Inspire 型)。

に必要な価値を、カタリストが直接提供するタイプです。イノベーターが必要としている価値を、カタリストは、どこから調達して提供します。

例えば、研究者 B 氏が行き詰った時に、「医療工学の A 准教授の最新理論を、B 博士の研究に導入すると良さそうだ。だが全体は難解長大で関係ないところが多い。そこで B 博士の友人 C 氏が、A 准教授の理論の必要箇所だけ B 博士に伝えたりすることが、この典型です。また、世界中を飛び歩いている C 氏が、各業界・企業の (A, A', A''...) のニーズや認識について、とりまとめて B 博士に報告するというような場合も含まれます。

これらの例のように、カタリスト C 氏が資源を B 氏に直接提供する行為を、私たちは Inspire と呼んでいます。Inspire 型カタリストは、研究者にとって適切な形に資源を加工 (翻訳, 解説, 編集, 総合等) します。メンター的に自分自身の経験や情熱や愛情をチエに乗せて注ぐこともあるでしょう。これらも Inspire 機能に含まれてきます。Inspire 型カタリストの腕の見せ所は資源の形質を B 氏にとって最適化するべく「価値変換」を行うところにあります。ここにチエを凝らして付加価値を出すわけです。

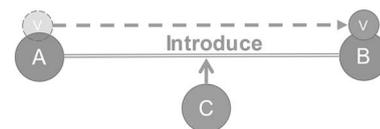
先行研究を見ると、例えば10か国276人の R&D 関連の研究者を調査したところ、Inspire 型カタリストの知り合いを持つ研究者は、持たない研究者よりも、特許申請数が多いことが定量的に示されています⁽²⁾。

また、電気機器業界における Inspire 型カタリストの働きを定量的に分析した研究では、複数の業界や組織をまたがって活動する彼等がイノベーションをもたらすアイデアを豊富に有していることを指摘すると同時に、Inspire 型カタリストとの繋がりや存在それ自体が「財産 (social capital) である」と述べつつ、Inspire 型カタリストの知り合いが多い人材の方が組織内でもより昇進していることも立証されたりしています⁽³⁾。

ちなみに、Inspire 型の資源提供においては、A 氏と B 氏は直接会うことは想定されていません。Inspire 型カタリストは、敢えて二者を引き合わせず、間に入ることで、自分の存在価値を演出することすらあります。

② 間接提供型：Introduce (= 「コネ」を使う)

2つ目の価値流通のタイプは「間接型」です (図4)。A 氏が持っている資金やスキルなどの資源を、研究者 B 氏が必要としている時、カタリスト C 氏は、A 氏を B 氏に紹介する



- ・カタリストは価値を、人を介して、間接的に、イノベーターに提供する。
 - ・価値 = 資金、人材、情報など
 - ・カタリストは「人 (A)」と「人 (B)」を引き合わせる。= 信頼性を付与。
 - ・価値はカタリストを介さずに移動する。
- ・カタリストは価値の形質を変容させない。
- ・カタリストは A と B の出会いに **win-win** を見出し、**信頼性を与えること**などによって付加価値を出す。

図4 間接提供型 (introduce 型)。

ことで、資源の受け渡しを導くパターンです。

例えば、B 氏のプロジェクトが大きくなるにつれて、追加資金が必要になったり、煩雑な事務手続が必要になったりします。その際に、出資企業やアシスタントなど適切な人材や組織を紹介するわけです。これらのケースで B 氏に注がれる資源は、情報に限らず、資金や人材など、多岐にわたります。この時、カタリスト C 氏は、A 氏を通じて「間接的」に B 氏に資源を流し込んでいると言えます。換言すると、カタリスト C 氏自身は、A 氏との繋がり、A 氏からの信頼 (「コネ」) という価値を用いて、B 氏に資源を提供していると言えます。これを私たちは、文字通り、Introduce (紹介) と呼んでいます。

Introduce 型カタリストが付加価値を発揮するポイントは、自分の信用力 (コネ) の付与にあります。「C さんの紹介であればきっと、適切な人なんだろう」「C さんはいつも私のメリットを考えてピンポイントで人を紹介してくれる。だから、忙しいけれども時間をつくって会おう」と、B 氏からも、A 氏からも、思われていることが重要になります。

Thomas らは、このような競争力を生む協働パートナーを紹介する存在をインターメディアリィ (intermediary) と呼び、政府主導の紹介システムが、委託契約結んだ専門コンサルタントらの知見を用いて、自らのネットワークのなかから企業を紹介してイノベーションを促進する事例を紹介しています。公的機関が有する公益性・中立性・信頼性が、パートナー探しの判断や検索コストを補っているのです⁽⁴⁾。また、Gianiodis は、2003年以降のオープン・イノベーション関連の論文を分析し、企業の経営戦略を、問題解決法を提案する企業、問題解決法を買う企業、その両方を行う企業、問題解決を提案する企業と買う企業を繋ぐ企業の4つに分類整理し、紹介 (Introduce) を行うカタリスト機能を経営戦略のひとつとしても位置付けています⁽⁵⁾。

そして、A 氏と B 氏の新結合が成功するためには、カタリスト C 氏の人格的な信用力や実績、また人と人の相性を見繕う能力、紹介する現場で上手に A 氏と B 氏の関係がうまくいくように取り計らうファシリテーション能力などが、資源が流通する経路をマネジメントするカギになってきます。

③ 組み合わせ型：Produce (= 資源がイノベーターに注がれる仕組みをつくる)

カタリストが、価値を、

・直接的に提供



・間接的に提供

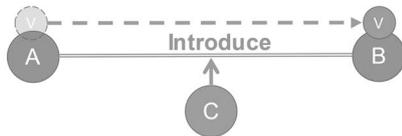


図5 カタリストの基本動作は2種類に尽きる。

資源の流通経路は、原理的には、上記の直接型と間接型の2種類に尽きます(図5)。これらはカタリストが付加価値を生む上での基本動作とも言えます。しかし、実際のカタリストが行うInspireやIntroduceは、カタリストそれぞれの個性やスタイルが滲んでおり、奥が深いです。アートと言ってもよいでしょう。そして、InspireにIntroduceを、IntroduceにInspireを添えるなど、両者が同時に行われることは当然見受けられてくるわけですが、これをどんどん組み合わせることで、研究者に資源が注がれていく仕組みを構築することができます。これが第3の類型Produce型です。私たちはこのProduce型カタリストを(狭義の)プロデューサーと定義しています。プロデューサーは、より複雑な価値の流通経路を取り扱うため、単発でIntroduceやInspireを行うカタリストよりも、一段高い構想力やマネジメント能力が求められます。

4. 2つの次元のProduce

このProduceには少なくとも2種類の意味があります。1つ目は、「座組み」を創出するProduceです。すなわち、様々なカタリストや、価値を持っている人々が、ひとつのチームや組織やシステムやコミュニティを形成して、イノベーターに価値が注がれていく仕組み(エコシステム=生態系)を創出することです。

例えば、映画やアニメのプロデュースが典型的です。脚本家や広告代理店や俳優やスポンサーなどを揃えて、イノベーターである映画監督に、アイデアや労働力や資金などが注がれていくように、制作チームや製作委員会といった座組みを組織することは、プロデューサーの重要な役割です。

なお、このエコシステムの全貌は、映画やアニメの制作/製作のように関係者全員に見える化されている場合もあれば、プロデューサーにしか見えていない場合もあると思います。とにかく膨大な知見と人脈がありそう、という「底知れなさ」を影響力の源にしているプロデューサーもしばしば見受けられます。いずれにせよ、プロデューサーの行うProduceの類型として、まず、立体的に人間関係を構築する「三次元のProduce」の存在を指摘できます(図6)。

それから、さらに一歩進んだプロデューサーは、時間軸においても、Produceを展開します。

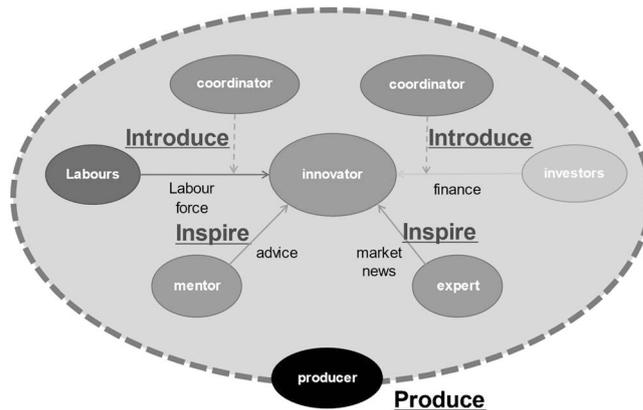


図6 三次元のProduce: エコシステムを組み立てる。

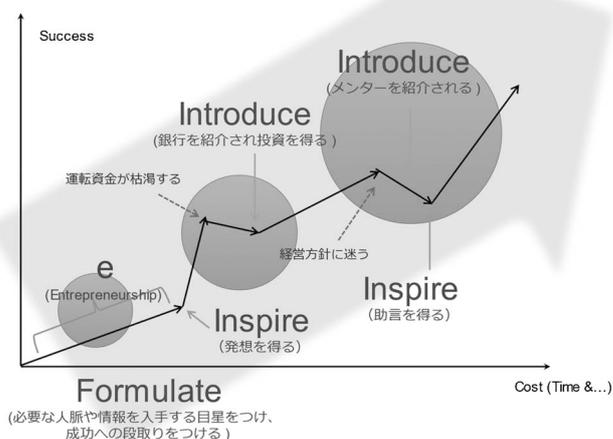


図7 四次元のProduce: 成功までの段取りをつける。

例えば、新規企画の担当者や芸術家を含め、イノベーターやアントレプレナーが行き詰った時に、彼らに適切なInspireをくれる人材を手配する。しばらくして今度は、運転資金が枯渇したら、銀行や投資家をIntroduceする。というように、主人公が様々な困難とぶつかるたびに必要となる価値が、将来適切な段階で手に入るよう、ある程度の段取りをつけておいたり、様々なコストの投下の見通しを立てておいたりして、優れたプロデューサーは、豊富な選択肢を用意しています。それが可能になるよう、選択肢を絶えず更新・拡大する努力も日頃から怠りません。これは言うならば、三次元に時間軸を加えた「四次元のProduce」とも言えるでしょう(図7)。

このように、カタリストは、価値の流通経路のマネジメント手法に応じて、Inspire型、Introduce型、Produce型の3類型に整理できます。それぞれ、チエを用い、コネを用い、両方を複数組み合わせます。InspireとIntroduceは、カタリストが付加価値を生む上での基本動作となりますが、組み上げてエコシステムを創出(Produce)することができるようになると、資源の流通経路全体をマネジメントする力やイノ

ベーターへの影響力は飛躍的に高まります。このようなプロデューサーはイノベーションの行方を左右する存在になります。プロデューサーはいわば「キング・オブ・カタリスト」です。

例えば、Brownらは、ベンチャー・キャピタルが、シリコン・バレー地域内のあらゆるネットワーク、あらゆるコミュニティをまたいだ関係性を持っていることの強みを生かして、蓄積した知見や経験や人脈を提供しながら、地域クラスター内で Produce 型カタリストとしての機能を果たしている様子を描いています⁽⁶⁾。

5. 島田一雄プロデューサーの事例

それから、金属学会の皆様のヒントになりそうなので、日本の誇る大プロデューサーである島田一雄氏をご紹介したいと思います。島田プロデューサーは、東京都立航空工業高等専門学校長等を歴任された「衛星設計コンテスト」の創始者です。

島田プロデューサーは、かつては、関係機関が単発的に関係する程度の繋がりしかなかった宇宙工学業界(図8)において、衛星設計コンテストを継続的に開催することで、まずコンテストのOBOGをコミュニティ化しました。そして、「宇宙工学人材を育成する」という問題意識をJAXAはじめ宇宙工学系の企業含め、関係機関の間で共有することで、宇宙工学系人材のコミュニティ全体をプロデュースしました。結果として、このコミュニティのなかで、宇宙工学系のあらゆる研究者は、様々な人材や情報に容易にアクセスすることができるようになり、結果として企業や組織を横断したコラボレーションが星の数ほど生まれています。衛星コンテストのOBOGである、という先輩後輩の絆が、ポジションを超えた協働関係を生み出し、全体をエコシステムとして機能させていったのです(図9)。

島田プロデューサーの卓越した手腕の詳細は、2021年7月出版予定(販売予約開始済)の「プロデューサーシップのススメ」(紫洲書院)に記述されています。金属業界においても

かなり参考になる事例なのではないでしょうか。

6. カタリストの条件:「マルチ・リテラシー」

さて、ここまで3種類のカタリストについて紹介してきましたが、どうしたら、そのような真の付加価値を生めるカタリストになれるのでしょうか。コミュニケーション能力や、ビジネスセンス、イノベーションへの意欲など、通り一遍の能力はさておいて、ここでは、カタリスト特有の能力要素について触れたいと思います。それは、ずばり、複数の分野について、少しずつ知っていること、すなわち、「マルチ・リテラシー(multi-literacy)」があること、だと私は考えます。Inspireにせよ、Introduceにせよ、イノベーターが挑戦している分野や、イノベーターが必要としている情報や人材の分野など複数(multi)の分野について、専門知識(expertise)までは持っていなくても、良し悪しがわかる程度の見識(literacy)は必要です。リテラシーとは、どの業界ではどの人がどのくらい優れているか(“Who knows What”)。必要な水準をクリアしているか、調達コストは割安か割高か、がわかるというレベルの見識です。

例えば、「中東で一番有名な日本人」と呼ばれる日本・中東間の貿易コンサルタント等を営む鷹鳥屋明氏は、中東ではどの日本アニメが人気かどうかを知っていると同時に、日本国内でどのアニメの著作権は高いか安いかわかっています。同様に、食品やテクノロジー等の分野においても、中東マーケットのニーズと、日本側の供給サイドの状況についてもよく知っています。もちろん、彼よりも日本アニメの著作権に詳しい人材、食品やテクノロジーに詳しい人材、また中東に詳しい人材は他にいるでしょう。しかし、十分に優れた「マルチ・リテラシー」を有するので、彼のチエとコネが高い付加価値を発揮できる日本・中東間のマーケットを見極めながら、InspireやIntroduceを縦横無尽に展開するカタリストとして大活躍しています。

宇宙工学系の関係機関が散発的に関係していた

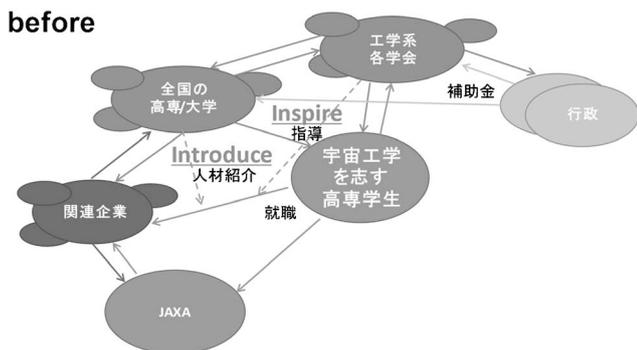


図8 島田一雄氏プロデュース前の宇宙工学業界。

「衛星コンテスト」を契機に宇宙工学系の関連機関群が高専学生を中心としたエコシステムに育成される

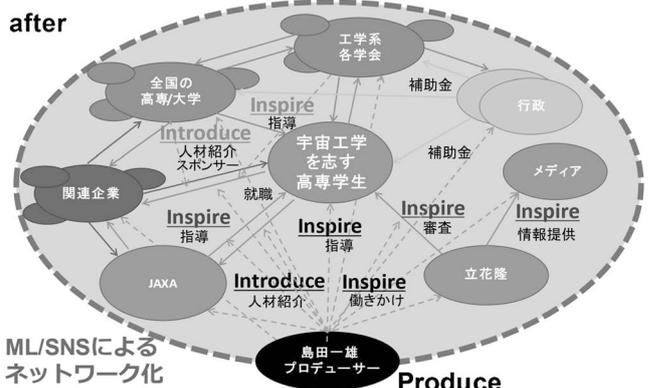


図9 島田一雄氏プロデュース後の宇宙工学業界。

時効硬化型アルミニウム合金における Guinier–Preston ゾーンの核生成の 原子論的モデリング

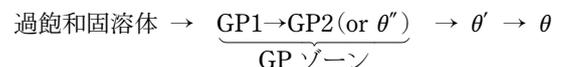
君塚 肇* 三好 宙₁₎** 石井明男₂₎** 尾方成信₃₎**,**

1. はじめに

時効硬化とは、溶体化処理された合金を焼き入れ後、常温または加熱下で保持することにより時間の経過とともに硬度・強度が増加する現象であり、アルミニウム合金を始めとする種々の実用金属材料に対する主要な強化法の一つである。時効硬化中は合金内部で様々な準安定析出物の核形成と消滅が順次に生じ、特定の析出物の成長に伴って硬さは鋭敏に変化する。アルミニウム合金の時効熱処理の過程では、母相中の溶質原子がもとの格子構造を大きく変化させることなく拡散・凝集し、母相と整合した状態において局所的な集合体(クラスター)を形成する。このナノサイズの析出物は発見者の名前から Guinier–Preston (GP) ゾーン⁽¹⁾⁽²⁾と呼ばれている。

時効硬化型合金の強化挙動は、溶質原子が構成するナノ析出物(GP ゾーン等)の種類や数密度、規則度等に大きく依存する。図 1 (a) は、種々の溶質濃度の Al–Cu 合金を 130°C (403 K) で時効処理した際の、時効硬化曲線および合金内部で形成する析出物の種類の時間変化⁽³⁾を表している。Cu 濃度 4.5 wt% (2.0 at%) では、硬化が始まったとき合金内部では GP1 ゾーンの核生成・成長が観察される。GP1 ゾーンは図 1 (b) に示す模式図のように、溶質原子が{100}面に集積し

た nm サイズの円盤状クラスターである。時間が経過すると GP2 ゾーンが成長し始め、硬さはさらに増加する(図 1 (a))。このとき GP1 ゾーンは見られなくなる。GP2 ゾーンは図 1 (c) に示すように、2 枚の GP1 ゾーンが面外法線方向に 4 原子層分離した位置で配列した構造をもつ。さらに時間が経過すると、半整合析出物である θ' 相(図 1 (d)) が現れ、GP2 ゾーンは見られなくなる。このとき硬さはピークを迎え、その後減少に転じる。多くの実験観察から、Al–Cu 合金の時効処理過程において各析出物が現れる順番は、



(1)

であることが知られている^{(4)–(6)}。ここで、 θ は、Al 母相と異なる結晶格子をもつ平衡相である。一方、図 1 (a) が示すように、Cu 濃度 2.0 wt% (0.9 at%) の合金を時効処理した際には、最初から GP2 ゾーンが核生成・成長し始め、硬さが増加する。その後、 θ' 相が成長し始め GP2 ゾーンは見られなくなる。さらに、同様の溶質濃度の Al–Cu 合金をわずかに高温の 190°C (463 K) で時効処理した場合、Cu 濃度 4.5 wt% では GP2 ゾーンが、2.0 wt% Cu では θ' 相が最初から析出することが確認されている⁽³⁾。

このように、合金内部では組成、処理温度、時効時間等に依存して出現する析出物が変わり、時効硬化挙動は非線形的

* 名古屋大学大学院工学研究科；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 大阪大学大学院基礎工学研究科；1) 大学院生，現在：三菱電機(株) 2) 講師 3) 教授

*** 京都大学構造材料元素戦略研究拠点；拠点教授

Atomistic Modeling of Nucleation of Guinier–Preston Zones in Age-Hardenable Aluminum Alloys; Hajime Kimizuka*, Hiroshi Miyoshi**, Akio Ishii** and Shigenobu Ogata**,** (*Department of Materials Design Innovation Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya. **Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. ***Center for Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: nano-precipitates, Guinier–Preston zones, Al–Cu alloys, multi-body interactions, intercluster interactions, density functional theory, atomistic kinetic Monte Carlo method, classical nucleation theory

2021年4月5日受理[doi:10.2320/materia.60.467]

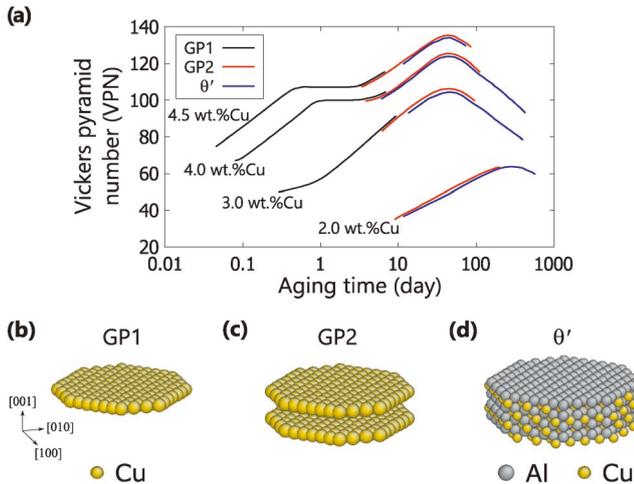


図1 (a) 時効過程における Al-Cu 合金の硬度の変化と析出物の関係 (J. M. Silcock ら⁽³⁾の報告に基づく)。(b-d) 各析出物の原子構造の模式図。

に変化する。そのため、従来から時効硬化型合金の設計・開発には試行錯誤的な実験によるプロセス探索が欠かせない。合金の時効硬化挙動を理解し予測するためには、種々の析出物が合金の力学特性に与える影響を把握することに加えて、析出物の形成メカニズムを解明し、硬化に寄与する析出物の核が優先的に生成する温度・組成の条件を原理・原則から明らかにする必要がある。特に Al-Cu 合金は時効硬化型合金の代表例として古くから精力的に研究が進められ⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾、その硬化挙動や析出物の構造・形態等について豊富な知見が蓄積されているものの、上述のように非線形的な振る舞いを見せる析出現象の微視的メカニズムについては未だ明らかにされていない部分が多い。

筆者らは、第一原理電子状態計算を活用して、合金中のナノ析出物の形成を支配する溶質原子間の相互作用を識別・同定するとともに、溶質原子の規則化・クラスター化の原子描像を明らかにしてきた⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。最近では、原子レベルの速度論と熱力学の詳細情報を採り入れて、置換型合金中のナノ析出物の核生成過程を記述することができるアプローチを構築している⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。本稿では、代表的な時効硬化型アルミニウム合金である Al-Cu 合金を対象に、時効硬化過程において重要な役割を果たす GP ゾーンの核生成過程を原子論的情報に基づいてモデル化するとともに、温度・組成に依存して変化する GP ゾーンの核生成・成長のクライテリアを予測的に獲得した結果について紹介する。

2. 電子状態計算による Al-Cu 合金中の溶質原子間相互作用の解析

(1) 溶質原子間の多体相互作用：GP1 ゾーン形成の駆動力

本解析では、GP1 ゾーンの基本構造を {100} 面上において成長する Cu 単原子層クラスターとみなし、クラスター化の発現要因として母相 Al 結晶中の溶質 Cu 原子間に働く相互

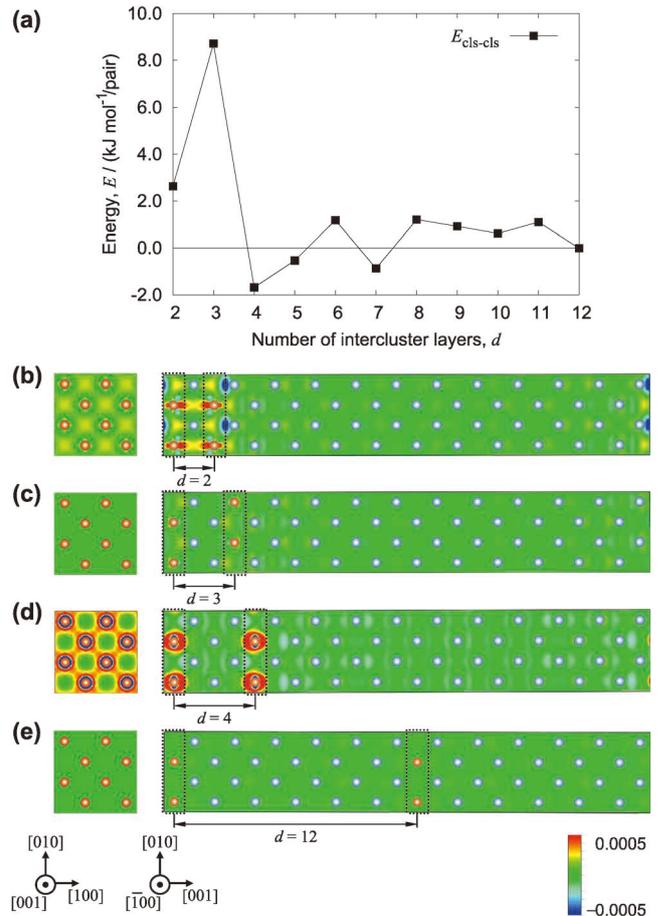


図2 Al 結晶中の 2 枚の Cu 単原子層クラスター ({100} 面) におけるクラスター間相互作用エネルギー ($E_{\text{cls-cls}}$) および差電荷密度。 d はクラスター間距離 (層数) を表す。文献 (15) から一部転載 (公益社団法人日本金属学会)。

作用に注目する。Al-Cu 合金の時効過程の初期において、溶質である Cu 原子は Al 結晶中を拡散し、Cu 原子同士が接近する状況が生まれる。この際、Cu 原子間の相互作用により Cu 原子が束縛し合い、{100} 面上に選択的に集積することで GP1 ゾーンを形成する描像を考える。

Al-Cu 系における GP ゾーンの形成に関しては、弾性論に基づく介在物の形状に関する議論 (例えば文献 (19)) から、原子半径の小さい Cu 原子によって誘起される弾性ひずみエネルギーが最小となるよう、最も弾性的に柔らかい {100} 面上に板状に析出するといった解釈が従来よりなされている。一方、現実には、GP ゾーンは単原子～数原子層で構成される原子スケールの不均一構造を持つことから、内在する化学的結合エネルギーの影響と弾性ひずみエネルギーの影響を明確に分離することは本質的に難しい。特に、GP ゾーンの核のようなナノクラスター領域に注目する場合、溶質 Cu 原子が集積することによって顕著な局所ひずみが誘起され、そのひずみエネルギーを緩和するために各原子が変位し、その結果として溶質 Cu 原子周辺の電子構造が変化するというように、化学的相互作用の効果と局所ひずみの効果は相互に連成していると考えるのが自然である。

筆者らは、局所ひずみの効果が加味された形での溶質原子間の多体相互作用を、時効過程の初期において溶質原子の偏析・規則配列化をもたらす主たる駆動力として捉えている。電子状態計算の結果、Al結晶中で2個のCu原子が隣接する場合は第1近接関係がエネルギー的に好まれること、さらにもう1個のCu原子が隣接した3体間では第1近接結合角が90°となる直角三角形の配置が最も大きなエネルギー利得を示すことが明らかとなった⁽¹⁵⁾。この配置は{100}面上でのみ構成可能であるため、時効初期におけるGP1ゾーンの形成過程においては、このような局所配置が多く含まれるように溶質原子が{100}面に集積し、規則化することが予想される。

(2) クラスタ間相互作用：GP2ゾーン形成の駆動力

Al-Cu合金の常温時効過程においてGP1ゾーンが形成・成長した後さらに時効を継続すると、GP1ゾーンの成長は飽和し、その後GP2ゾーンが形成・成長するのに伴いGP1ゾーンの割合は減少に転じる現象が確認されている⁽³⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾。時効初期において準安定なGP1ゾーンが前駆的に形成された後、GP1ゾーンに属するCu原子がよりエネルギーの低い配置を求めて脱離・拡散することでCuの再分配が生じ、結果として2枚のGP1ゾーン間に3枚のAl原子層が挟まれた構造を持つGP2ゾーンに遷移すると考える。この際、GP1ゾーン間に働く何らかの相互作用が、GP2ゾーン形成を発現させる鍵になっていると予想する。

電子状態計算により得られた、Al結晶中で2枚のCu単原子層クラスタが近接することによるエネルギー変化(すなわち、クラスタ間相互作用)を図2(a)に、差電荷密度分布を図2(b-e)に示す。図2の(b-e)はそれぞれ、クラスタ間距離 d が2, 3, 4および12層のモデルに対する結果である。図2(e)を参照すると、 $d=12$ の場合は電子の再分配はほとんど見られず、個々のクラスタは化学的に独立した状態にあることが分かる。これは、図2(a)においてクラスタ間相互作用エネルギーがほぼ零に収束していることにも対応している。一方、図2(d)を参照すると、 $d=4$ の場合では、クラスタ内のCu原子間に顕著な電子の局在化が見られる。このことは、2枚のCu単原子層が3層のAl原子層を挟んで存在する場合、クラスタ内のCu原子間における結合の状態が変化し、系のエネルギー変化に影響を与えることを示唆している。実際に、図2(a)を参照すると、 $d=4$ の場合ではクラスタ間相互作用エネルギーは負値を示し、この溶質原子クラスタの規則配置において大きなエネルギー利得が得られることを表している⁽¹⁵⁾。

以上より、GP1ゾーンの基本構造であるCu単原子層クラスタはそのクラスタ間距離に応じてCu原子間の電子状態が変化し、特にAl原子層を間に3枚挟んだ配列においてクラスタ間に引力的な相互作用が発現することが分かった。このようなGP1ゾーン間の相互作用が、GP2ゾーンの形成に影響を与えていると予想される。

3. 動的モンテカルロ法によるAl-Cu合金中のGP1ゾーンの形成過程の解析

時効硬化過程で析出するGPゾーンは準安定構造であり、そのサイズや形態は温度に応じて時間とともに変化する。本節では、Al-Cu合金におけるGPゾーン形成の時間発展を予測的に評価するための理論的アプローチ⁽¹⁷⁾について述べる。

Al-Cu合金等の置換型合金(固溶体)内部には常に一定の割合で空孔が存在し、その空孔を介して原子の移動・拡散が生じる。空孔を介した原子移動の一つ一つは、所要の自由エネルギー障壁を乗り越える原子レベルの事象(イベント)として捉えられる。この原子の移動事象が連続的に生じることで、系の原子配列と自由エネルギーが変化する。この過程で、前節で示したような溶質原子間の引力的な相互作用が駆動力として働くことで、溶質原子が集積し析出物の形成が進行する。そのため、析出物の原子レベルの形成過程を速度論的に評価するためには、連続的に発生する原子の移動事象を記述することが求められる。

原子配置の時間発展を記述する手法には、代表的なものに分子動力学法がある。しかし、本手法で捉えることのできる時間スケールはナノ秒からマイクロ秒のオーダーに限られ、一連の原子拡散過程により生じる過渡的な構造変化を追跡することは高温条件を除くと一般に困難である。そのため本研究では、長時間の時間発展を捉えることが可能な動的モンテカルロ(KMC)法を採用した。KMC法は、統計力学と確率過程論を基礎とした、複数の事象の組み合わせからなる多体系の時間発展を解析するための手段である。本手法を用いることで、一般的な分子動力学法では追跡することが困難な、原子拡散に伴って生じる合金内部の微視的構造変化を捉えることが可能となる。

置換型合金において、空孔を介した原子移動の頻度は $\Gamma_{X,V} = \nu_X \exp(-E_a/k_B T)$ として表される。ここで、 ν_X は最近接関係にある元素Xの原子と空孔Vとの交換過程の頻度因子、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E_a は交換過程の活性化エネルギーを表す。各状態遷移における平均停留時間は $\Gamma_{X,V}$ の総和の逆数によって対応付けられる。なお、原子拡散過程の活性化エネルギーおよび頻度因子は第一原理計算に基づいた反応経路探索解析によってあらかじめ評価しておく。KMC計算において、[100]、[010]、[001]方向を座標軸とした一辺 $10a_{Al}$ (a_{Al} はAlの格子定数)の立方体セルを解析対象とし、計4000点の面心立方格子サイト上にAl原子を配置した後、そのうち80個をCu原子に、1個を空孔にランダムに置換したものを初期状態とした(Cu濃度は2.0 at%、空孔濃度は0.025 at%に相当)。空孔と最近接原子との交換を有限温度下(250~450 K)において繰り返し、各遷移の平均停留時間を積算することで、Cu原子の配置・分布の時間発展を解析した。なお、系のポテンシャルエネルギーは、2体、3体、および多体項で構成される希薄Al-Cu-空孔系の原子間ポテンシャルモデルを第一原理計算データに基

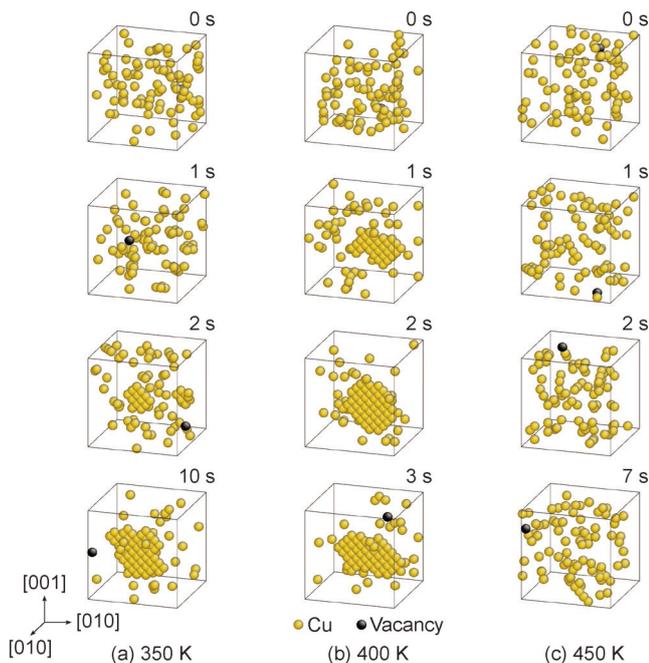


図3 KMC法により得られた(a) 350, (b) 400, (c) 450 KにおけるAl-Cu-空孔系のスナップショット. Cu原子(黄色球)および空孔(黒色球)のみを表示. 文献(17)から転載(Elsevier).

づいて構築することで評価した⁽¹⁷⁾.

KMC計算により模擬したAl-Cu-空孔系の有限温度下における時間発展(スナップショット)を図3に示す. 各温度における熱平衡化過程において, Cu原子は最近接Cu原子と結合して徐々にクラスター化し, 時間経過とともに{100}面に偏析する挙動が確認された. 結果として, Al-Cu合金の高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)像および高角度円環状検出器暗視野走査型透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)像⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾において認められるような, GP1ゾーンの構造的特徴を有したCu単原子層クラスターが形成した. Cuクラスターの形成・成長は温度の上昇とともに加速し, 400 Kでは0.4秒後にはクラスターの形成が確認された一方, 450 Kでは7秒間の状態遷移中においてクラスターは形成されなかった. Cuクラスターの核生成までの潜伏時間を特定するため, 図4に示すように, 系内でクラスター化したCu原子の割合を様々な温度において分析した. その結果, Cuクラスターの形成は温度が250 Kから400 Kに上昇するにつれて速く進行するようになるものの, 温度が400 Kを超えると遅くなっていくことが示された. このことは, クラスターが臨界核サイズを超えて成長するための最適温度が存在することを示している.

臨界核サイズに相当するCuクラスターでは, Cu原子がクラスターに付着する頻度と, Cu原子がクラスターから脱離する頻度は釣り合う. この特徴を利用して, GP1ゾーンの形状を有したサイズの異なるCuクラスターをあらかじめ系に埋め込み, KMC計算を様々な温度で実行してサイズの変化を見ることで, Cuクラスターの臨界核サイズの温度依

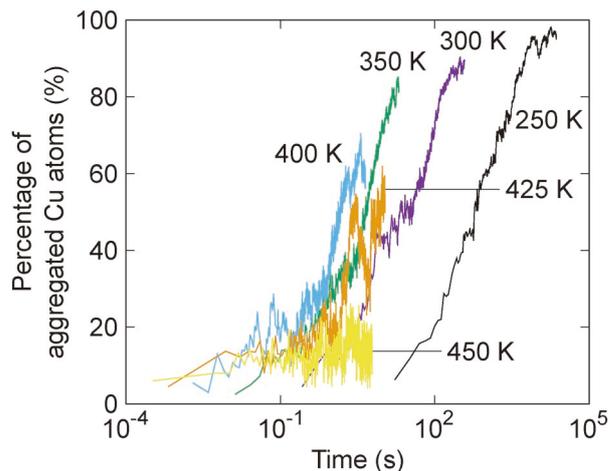


図4 Al-2.0 at% Cu系においてクラスター化した溶質原子の割合の時間変化. 文献(17)から転載(Elsevier).

存性を評価した. 初期構造として, n 個のCu原子からなる1個のクラスターの周囲に, 系のCu濃度が2.0 at%となるように余りのCu原子と1個の空孔(0.025 at%に相当)をランダムに配置した. 各クラスターサイズに対して20ケースの初期構造を用意し, KMC計算の全実行結果からCuクラスターが成長したケースと縮小したケースを計数して両者のケース数が等しくなるクラスターの構成原子数 n (統計量のため非整数)を求め, これを臨界核サイズとした. 本解析の結果, GP1クラスターの臨界核サイズは温度が上昇するにつれて大きくなるものの, 250~450 Kの温度範囲で5~16原子と見積もられた. 従って, GP1ゾーンの核生成は, 原子数個から数十個程度の非常に小さなスケールで生じる現象であることが分かる.

KMC計算によって得られた各温度のCuクラスターの形成過程を確認したところ, 350 Kでは, 空孔の移動に伴って拡散するCu原子が徐々にクラスターの縁に付着して結合することで, クラスターは時間とともに継続的に肥大した. その結果, Cuクラスターは1.1秒で臨界核サイズに達し, その後より大きく成長していった. ここで, クラスターの成長に伴って系のエンタルピーは明確に減少するが, 系のエンタルピーを2体, 3体, および多体の相互作用項に分解したところ, Cu原子の初期の凝集は2体相互作用によって引き起こされる一方, その後のCuクラスターの成長は3体(および多体)相互作用によって支配されることが分かった⁽¹⁷⁾. 400 Kでは, Cuクラスターは0.4秒で臨界核サイズに達し, その後も安定的に成長した. 400 Kにおいて350 Kの場合よりもクラスター形成が速く進んだのは, 温度上昇によって原子拡散が促進されたためである. 一方, 450 Kでは, 7秒後でも臨界核サイズを超えるような大きいクラスターは観察されなかった. これは, この温度条件下では配置のエントロピーの効果が優勢となり, 核生成障壁が上昇して臨界核サイズ未満のクラスターの生存・安定化が妨げられたためである. このように, 400 K以下の温度域ではクラスターの形成はCu

原子間の引力的相互作用(エンタルピー効果)によって駆動され、クラスターの成長速度は主に原子拡散によって支配される。対照的に、400 K以上の温度域では、クラスターの縁に付着したCu原子はエントロピー効果のために脱離しやすい傾向にあることから、クラスターが成長するためには極短時間に臨界核サイズを超えるような局所的な溶質濃度のゆらぎを必要とする。よって、クラスターの成長速度は核生成障壁によって支配される。このようなエンタルピー効果とエントロピー効果の競合は、核生成障壁と原子拡散速度の関係によって決まるクラスター成長の最適温度(すなわち、ノーズ温度)を導くものと考えられる。

4. 古典核生成理論モデルに基づく Al-Cu 合金中の GP ゾーンの核生成挙動の解析

図1に示した通り、Al-Cu合金の時効過程では処理温度と溶質濃度に依存して最初に出現する析出構造が変わり、硬化挙動が変化する。この現象を原理的に理解するためには、各析出物の核生成障壁を明らかにし、それぞれが優先的に析出する温度・濃度条件を定量的に明らかにすることが重要である。核生成障壁は、固溶体中の溶質原子を駆動して臨界核サイズに匹敵するクラスターを形成するために必要な自由エネルギーに対応する。臨界核サイズを超えたクラスターは自発的に成長する傾向があり、臨界核サイズより小さいクラスターは収縮する傾向がある。

本研究では、溶質原子クラスターの成長の温度・濃度依存性を捉えるため、古典核生成理論に基づくモデルを構築した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。GPゾーン等の溶質原子クラスターの形成自由エネルギーは $\Delta G(n) = \Delta H(n) - T\Delta S(n)$ のように表される。ここで、 $\Delta H(n)$ と $\Delta S(n)$ は、それぞれ n 原子の溶質クラスターの形成エンタルピーと形成エントロピーである。クラスターサイズは、クラスターに含まれる溶質原子の数 $n(n \geq 1)$ として定義される。Bragg-Williams近似に従って、GPゾーン等の板状のクラスターの $\Delta S(n)$ は実質的に以下のように表される⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾。

$$\Delta S(n) = k_B [(n-1) \ln x + \ln W_{rot}] \quad (2)$$

ここで、 x は溶質濃度、 W_{rot} は、結晶学的に等価な面上に形成される、板状クラスターの回転による独立した配置の数を表している。式(2)の第1項は、 n 原子クラスターの形成による系の配置エンタルピーの減少を、第2項はクラスターの配向に由来するエントロピーの増加を表す。

原子レベルの溶質原子クラスターの核生成過程において平衡状態が仮定されるとき、クラスター成長の反応速度は対応する逆過程(クラスターの分解)と $K^+(n-1)C(n-1) = K^-(n)C(n)$ のように釣り合う。ここで、 $K^+(n)$ は n 個の溶質原子からなるクラスター(n 原子クラスター)に単一原子が付着する頻度、 $K^-(n)$ は n 原子クラスターから単一原子が脱離する頻度である。また、 $C(n)$ は n 原子クラスターの数密度を表す。 $K^-(n) = K^+(n)$ を満たすサイズ n は臨界核サイズ n^* に対応する。このとき、溶質原子の付着と脱離の頻

度が釣り合い、次の関係が成り立つ。

$$\left. \frac{\partial \Delta H(n)}{\partial n} \right|_{n=n^*} = k_B T \ln x \quad (3)$$

この式は、エンタルピー効果とエントロピー効果が釣り合う際のクラスターのサイズ、温度、および溶質濃度の関係を表している。核生成障壁は形成自由エネルギーの極大値に相当することから、 $\Delta G(n^*)$ と書ける。これらに基づいて、温度と溶質濃度に依存したクラスターの形成自由エネルギーを記述するとともに、対象とする温度・溶質濃度における臨界核サイズと核生成障壁を評価した。

まず、第一原理計算結果からパラメータ化された多体原子間ポテンシャル⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾に基づいて、GP1およびGP2クラスターの形成エンタルピー(それぞれ $\Delta H_{GP1}(n)$ および $\Delta H_{GP2}(n)$)を評価した(図5)。 n 原子からなるGP2クラスターは、2枚の $n/2$ 原子からなるGP1クラスターで構成されているため、その直径は n 原子のGP1クラスターの直径の $1/\sqrt{2}$ 倍として定義される。これは、GP2クラスターの中心領域にある、配位数が4で構成されるCu原子の数が、同じサイズのGP1クラスターの数よりも少ないことを意味している。図5に示すように、 $\Delta H_{GP1}(n)$ は、 n が小さい範囲では $\Delta H_{GP2}(n)$ よりも明瞭に低い値を示している。これは、高い配位数を持つCu原子間に働く多体相互作用がクラスターを安定化させることを表している。 $\Delta H_{GP1}(n)$ と $\Delta H_{GP2}(n)$ は n の増加とともに単調減少するが、 $\Delta H_{GP2}(n)$ は $n=101.0$ 付近で $\Delta H_{GP1}(n)$ を下回る。結果として、 n が大きい範囲ではGP2クラスターはGP1クラスターよりもエネルギー的に安定となることが分かる。比較のため、クラスター間相互作用エネルギーを含まないGP2クラスターの形成エンタルピー曲線を図5に描いている。クラスター間の相互作用を考慮しない場合のGP2クラスターの形成エンタルピーは、3本の曲線の中で最も高いことは注目し得る。これは、クラスター内に働く多体相互作用よりも、2枚の

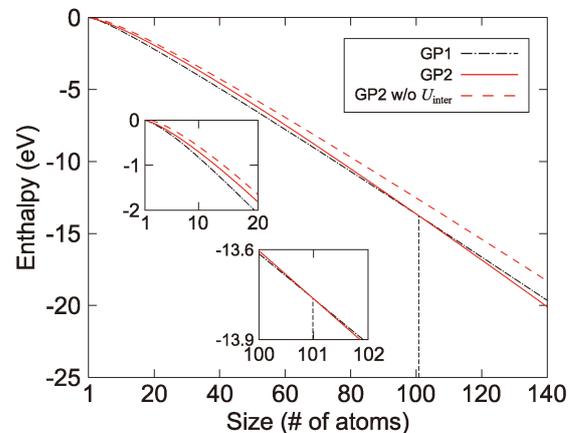


図5 GP1 および GP2 クラスターの形成エンタルピーのサイズ依存性。比較のため、クラスター間相互作用(U^{inter})を除いた場合のGP2クラスターの値(点線)を併せて示している。文献(18)から一部転載(Springer Nature)。(オンラインカラー)

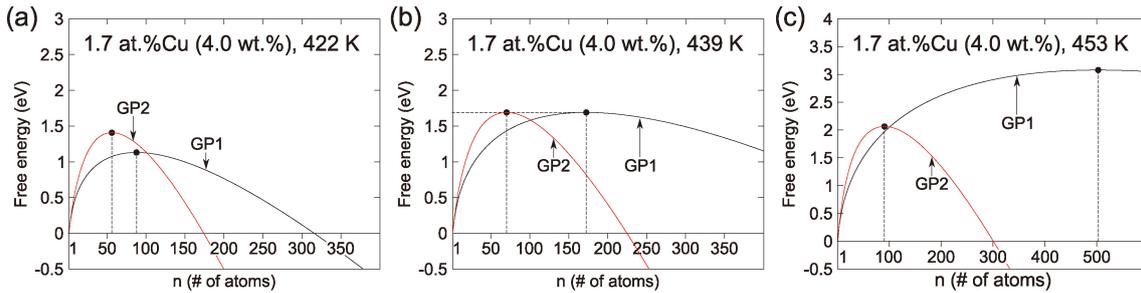


図6 Al-1.7 at% Cu 合金における GP1 および GP2 クラスターの形成自由エネルギー. 文献(18)から一部転載(Springer Nature). (オンラインカラー)

Cu 単原子層間に働くクラスター間相互作用の方が、GP2 ゾーン型のクラスターの安定化に顕著に寄与することを意味する。

GP ゾーンの核生成の優先性を調査するため、GP1 および GP2 クラスターの形成自由エネルギー(それぞれ $\Delta G_{GP1}(n)$ および $\Delta G_{GP2}(n)$) を評価した. 図6(a-c)は、Cu 濃度 1.7 at% (4.0 wt%) における、様々な温度条件下での $\Delta G(n)$ の結果を表している. GP1 および GP2 ゾーンの核生成障壁(形成自由エネルギーの極大値)は、温度の上昇とともに増加するものの、両者の間の大小関係は温度によって明らかに変化する. GP1 ゾーンと GP2 ゾーンの核生成障壁が等しく、頻度因子がほぼ同じとみなせる場合、両者は等確率で核生成すると考えられる. 式(3)に基づくと、 $n_{GP1}^* = 172.4$ および $n_{GP2}^* = 70.1$ のときのみ $\Delta G_{GP1}(n_{GP1}^*) = \Delta G_{GP2}(n_{GP2}^*)$ の関係が維持される. このとき核生成障壁は 1.69 eV という共通の値を持つ.

また、本条件を満たす温度と Cu 濃度の組み合わせは、式(3)に従って変化する. 1.7 at% の場合、図6(b)で示されているように、439 K で $\Delta G_{GP1}(n_{GP1}^*)$ と $\Delta G_{GP2}(n_{GP2}^*)$ は等しくなる. これは、2つの GP ゾーンの核生成速度の関係が 439 K で逆転すること、すなわち GP1 および GP2 クラスターは、それぞれ 439 K より下および上で優先的に核生成することを示している. Hardy⁽³³⁾⁽³⁴⁾ と Hirano⁽³⁵⁾ は、それぞれ時効硬化曲線と熱測定を使用して、Al-1.7 at% Cu 合金の時効過程における GP ゾーンの析出の潜伏時間を調査した. その結果、彼らは、GP1 ゾーンと GP2 ゾーンの潜伏時間がこの合金では 438~442 K で等しくなることを報告した. この温度は、本解析の結果である 439 K とよく一致していることは注目に値する.

図6(a-c)では、2つの GP ゾーンの形成自由エネルギー曲線が $n = 101.0$ で交差していることが分かる. 図6(a)のように、低温域において n_{GP1}^* が 101.0 より小さい場合、GP1 クラスターは障壁の低さのため優先的に核生成するが、101.0 のサイズを超える成長過程で GP2 ゾーンに変態すると予想される. 一方、図6(c)のように、高温域において n_{GP1}^* が 172.4 より大きい場合、GP2 ゾーンは GP1 ゾーンの前形成なしに直接核生成して成長する可能性がある. なお、両者の形成自由エネルギー曲線が交差する $n = 101.0$ における GP1

クラスターの直径が約 4 nm であることは興味深い. これは、報告されている GP1 ゾーンの直径の平均値とおおよそ一致している⁽³⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾. 時効過程において GP1 ゾーンの大きさが一時的に飽和する挙動は、 $n = 101.0$ での形成自由エネルギーの交差に関係しており、このサイズを超えると GP1 ゾーンは GP2 ゾーンに変態することで再び成長し始めることを示唆している.

図7(a)は、GP1 および GP2 クラスターの核生成障壁の温度と溶質濃度との関係を表したダイアグラムである. 特定の溶質濃度における核生成障壁の温度依存性は、図7(b-d)のように、このダイアグラムの断面を抽出することによって得られる. 核生成障壁は低温域では温度とともに徐々に増加するものの、高温域では急激に増加することが分かる. ここで、クロスオーバー温度 (T_c) を GP1 クラスターと GP2 クラスターの核生成障壁が一致する温度として定義する. すなわち、 T_c の下では GP2 クラスターよりも GP1 クラスターの方が、 T_c の上では GP1 クラスターよりも GP2 クラスターの方が析出しやすくなる. また、 T_c は Cu 濃度の増加とともに増加する (0.9, 1.7, および 2.0 at% において、それぞれ $T_c = 374, 439, および 453$ K). さらに、臨界核サイズは温度の上昇とともに無限大に発散するため、クラスター形成の上限温度 (T^*) が定義できる. 本モデルでは、形成エンタルピー曲線の傾きの極限 ($n \rightarrow \infty$) をとることで、 T^* の値を求めた. 例えば Al-1.7 at% Cu 合金の場合、図7(c)のように、GP1 および GP2 クラスターはそれぞれ 472 K および 550 K を超えると不安定になり、縮小・分解する傾向にある.

得られた T^* は、GP ゾーンの生存が許される温度の上限であり、概念的に GP ゾーンのソルバス温度(溶解度線)に対応する. 図7(b-d)のように、 T_c は常に GP1 ゾーンの T^* よりも低い. これは、GP1 ゾーンと GP2 ゾーンのどちらが優先的に核生成するかは、GP1 ゾーンのソルバス温度よりも低い温度域で切り替わることを意味する. この見解を検証するため、図8のように T_c と T^* の Cu 濃度依存性を実験結果と比較した. 大きなプロットは Al-Cu 合金において時効過程に最初に検出された構造⁽³⁾⁽²⁴⁾⁽³⁶⁾ を、小さなプロットは GP ゾーンのソルバス⁽³⁷⁾⁻⁽⁴⁰⁾ を表している. 図8から明らかのように、予測した T_c 曲線が、GP1 ゾーンと GP2 ゾ

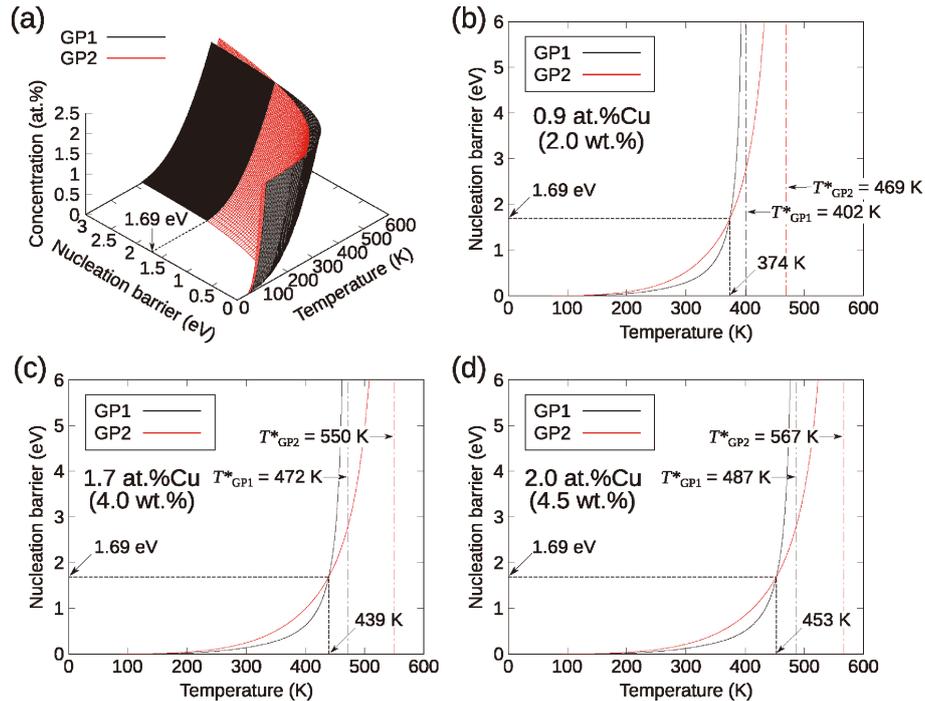


図7 Al-Cu合金におけるGP1およびGP2クラスターの核生成障壁の温度・溶質濃度依存性。(a)は核生成障壁の温度-溶質濃度ダイアグラムを、(b)、(c)、(d)は溶質濃度がそれぞれ0.9, 1.7, 2.0 at%のときのその断面を表す。縦の一点鎖線はGPゾーン形成の上限温度(T^*)である。文献(18)から転載(Springer Nature)。

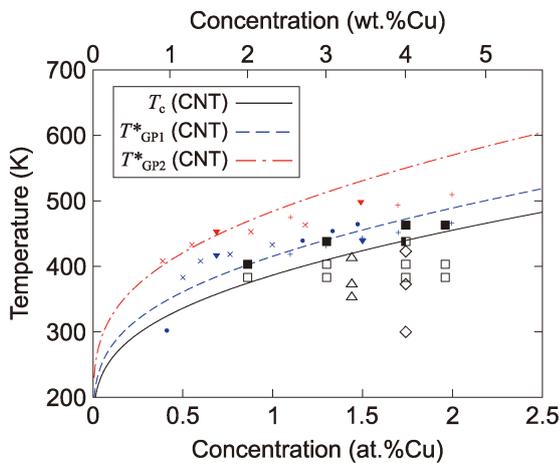


図8 GPゾーン形成のクロスオーバー温度(T_c)と上限温度(T^*)の溶質濃度依存性。 T_c (実線)はGP1およびGP2クラスターの核生成障壁が等しくなる温度を、 T_{GP1}^* (点線)と T_{GP2}^* (一点鎖線)はそれぞれGP1とGP2ゾーンが存在し得る上限の温度を表している。時効過程で最初に検出された析出構造に対する実験データは四角(白抜きはGP1, 黒塗りはGP2)⁽³⁾, 菱形(GP1)⁽²⁴⁾, 三角(GP1)⁽³⁶⁾の記号で、GPゾーンのソルバス温度に対する実験データは加号⁽³⁷⁾, 十字⁽³⁸⁾, 逆三角⁽³⁹⁾, 丸⁽⁴⁰⁾の記号で表されている。文献(18)から転載(Springer Nature)。

の核生成の境界を明瞭に捉えていることは注目値する。さらに、得られたGP1およびGP2ゾーンの T^* は、実験値とよく一致している。このことは、単層および二層のGPゾーン(それぞれGP1およびGP2ゾーン)の核生成の優

先性が、クラスター内およびクラスター間の相互作用の競合に由来した形成エンタルピー曲線の交差に支配されることを示唆している。

5. まとめ

時効硬化型合金におけるナノ析出物の核生成機構を明らかにすることを目的として、溶質原子および空孔間に働く相互作用、ならびに空孔を介した原子拡散過程のエネルギー論を第一原理電子状態計算により非経験的に評価するとともに、多元系を対象とする有効多体ポテンシャルを構築することで、一般的な置換型合金中の溶質原子クラスターの形成の時間発展を記述することができる速度論的解析の枠組みを構築した。事例としてAl-Cu合金を採り上げ、当該合金の時効硬化において重要な役割を果たすGPゾーンの核生成と成長過程の原子描像を明らかにした。さらに、古典核生成理論モデルを活用することでGPゾーンの形成自由エネルギーのサイズ依存性を記述し、温度と溶質濃度によって変化するGPゾーンの臨界核サイズ、核生成障壁を定量評価するとともに、GPゾーンの核生成のクロスオーバー温度と上限温度を実験結果と整合する形で予測した。

本アプローチは経験的パラメータを必要とせず、ナノ析出物の形成における個々の相互作用の寄与を識別しながら、種々の置換型合金における溶質原子の偏析・規則化(クラスター化)の支配因子を同定することができる。現在、Al-Mg-Si系における溶質原子クラスターの析出過程についても適用を進めており、クラスター成長に伴う構造・組成の変化を捉え

共有結合・イオン結合の発達した合金系まで包括した ヒューム・ロザリー則の電子論

水谷 宇一郎* 佐藤 洋一**

1. 序 論

(1) ヒューム・ロザリー電子濃度則の歴史

我々は2006年から2007年にかけて「Hume-Rothery 電子濃度則と複雑金属間化合物の相安定化機構」と題して6回にわたりまてりあ入門講座を執筆した⁽¹⁾。この頃、実験グループは真あるいは擬ギャップの成因を、回折スペクトルから推定した干渉条件をヒューム・ロザリー電子濃度則(以後、HR 則)に結びつけた議論を展開していたのに対して、理論グループは線形化されたマフィンティン軌道法(Linearized Muffin-Tin Orbital Method)を使って軌道混成効果を議論していた。このため、両者の議論は噛み合っていたとは言えなかった。この執筆から15年の歳月を経た今日、HR 則の電子論は干渉効果と軌道混成効果を同時に評価することで遷移金属元素や希土類元素を含み共有結合性とイオン結合性が発達した系まで含めて議論出来る段階に達した。

Hume-Rothery は1920-60年代に活躍したイギリスの冶金学者で、今日も物性物理学の分野で注目されているHR 則を提案した人物である⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。1926年、貴金属にZn, Ga, Geのような多価元素を添加した合金系の組成をat.%ではなく、1原子あたりの平均の最外殻電子数(以後、average number of outermost electrons per atom を略して e/a と記す)で表現すると、添加元素の種類によらず、合金単相が得られる組成域は相毎に特定な e/a 値で指定されるという経験則を導いた。その後、この経験則の背後にある物理学に強い関心が集まった。その最初は、Mott and Jones (1936)による金属電子論の教科書で紹介された⁽⁷⁾。彼らの理論は量子力学が完成

してまもない近代物理学の黎明期に生まれたが、それ以降80年以上が経過した今日でも本質をついた理論として輝いている。しかし、Mott and Jones 理論は自由電子模型に基づいており、遷移金属元素や希土類元素を含む系には適用出来なかった。20世紀には、多くの研究者によりMott-Jones 理論を越える挑戦が試みられたが成功には至らなかった。我々もこの難題に挑戦してきており、最近、その研究成果を論文(8)にまとめた、本稿では、そのエッセンスを紹介する。HR 則の適応範囲が単純金属とその合金系に限られるという「常識」を打ち破り、1.(3)節で述べるように、遷移金属、希土類元素を含む系まで拡張した上でその適用限界を明確にしたことを強調しておく。

(2) HR 則の背後にある物理学

HR 則のエッセンスは結晶を特長づける周期ポテンシャルと伝導電子の干渉効果にある。干渉効果がフェルミ準位近傍の電子状態に引き起こすファンホープ異常(van Hove singularity)に着目して、我々はFLAPW-Fourier 理論を確立してきた⁽¹⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。2017年には小川により独自の視点でヒューム・ロザリー電子濃度則に関して解説が試みられた⁽¹⁴⁾。

FLAPW は Full-potential Linearized Augmented Plane Wave method の略称で、第一原理電子構造計算プログラム・パッケージを指す。この計算法の特長は格子の周期性に着目して結晶を Wigner-Seitz セルに分割した上で、各 Wigner-Seitz セルの中心に半径 R_{MT} の原子球を与えることである。FLAPW 波動関数 $\psi^j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ (j : バンド指数)は、原子球内では動径波動関数と球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_n)$ の積の重ね合わせとして、

* 名古屋産業科学研究所; 上席研究員, 名古屋大学名誉教授(〒457-0008 名古屋市南区外山2-12-6) ** 愛知教育大学名誉教授
The Hume-Rothery Electron Concentration Rule Extended to Alloys and Compounds whose Ionic and/or Covalent Bondings are Increased; Uichiro Mizutani* and Hirokazu Sato**(* Nagoya Industrial Science Research Institute, Nagoya. ** Aichi University of Education, Kariya)

Keywords: *electron theory of metals, Hume-Rothery electron concentration rule, interference and orbital hybridization-induced effects, nearly-free electron-like versus tight binding-like, FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)-Fourier theory, metallic, covalent and/or ionic bondings*

2021年3月26日受理[doi:10.2320/materia.60.475]

$$\psi^j(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n \in uc} \sum_{\mathbf{G}_p} C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j \exp\{i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p) \cdot \mathbf{R}_n\} \sum_{\ell m} [A_{\ell m, \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j u_{\ell}^m(E_{\ell}, \mathbf{r}_n) + B_{\ell m, \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j u_{\ell}^m(E_{\ell}, \mathbf{r}_n)] Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_n) \quad (1)$$

で与えられる。また、その外側の中間領域では

$$\psi^j(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_p} C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\{i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p) \cdot \mathbf{r}\} \quad (2)$$

で与えられる⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。強調したい点は、逆格子ベクトル \mathbf{G}_p で平面波展開された式(2)の中で我々はその最大のフーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{\max}^2$ の電子状態に着目することである。これこそが本研究が採用する「ほぼ自由電子模型」(Nearly Free Electron model)を略してNFE近似)のよって立つ根拠である。我々は、原子球内の情報から近接原子間の軌道混成効果、中間領域から干渉効果を抽出して遷移金属元素及び希土類元素さらにその化合物までHR則の物理を統一的に議論することを可能にした。すでに指摘したように、真あるいは擬ギャップの成因には干渉効果と軌道混成効果があるが、我々はその識別に力点をおくことでHR則の理解を深めた。

鍵となるパラメータは「電子濃度」であり、二通りの使われ方が知られている。一つは価電子帯に含まれる1原子あたりの電子数で、VEC(valence electron concentration)の略)であり、もう一つは1原子あたりの遍歴電子数で、 \mathbf{e}/\mathbf{a} (number of itinerant electrons per atom)である。本研究では、後者の電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} が主役を演じる。我々は4種類の \mathbf{e}/\mathbf{a} パラメータ(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}, (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}, (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{av}, (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{itin}を導入した。対象とする系の価電子帯が局在性の強いd-あるいはf-電子を含む場合に、その分散関係は自由電子模型から大きく外れるが、NFE近似することで求まる電子濃度が(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}である。このNFE近似法はd-やf-バンドに含まれる局在電子を排除して遍歴電子のみを抽出する「重心法」と呼ばれ、この電子濃度こそがHR則で主役を演じる⁽¹⁰⁾。その詳細は文献(8)及び(10)-(13)に述べられている。 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{local}}$ は、価電子帯に局在性の高いd-電子が閉殻を形成している貴金属及びその化合物群に対して重心法を適用せずフェルミ準位においてフェルミ直径の大きさを直接読み取ることで求める。周期律表のほとんどの元素に対して(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}あるいは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}を決定することが可能となる^{(8)(11)(12)†}。構造がわかっている化合物の場合には、その電子構造を計算することで(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}あるいは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}を得る。3つ目は電子濃度(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{av}であり、化合物の構成元素の(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}あるいは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}の組成平均値である。この電子濃度(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{av}はその化合物に対して得られた(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}あるいは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}と±10%の範囲で一致する。3節で述べるように、中間領域で平面波展開された波動関数の最大のフーリエ係数が0.2以上の値を持つ電子を遍歴電子とみなす。最後の(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{itin}は1原子

あたりの遍歴電子数である。具体的には、価電子帯を構成する全ての波動関数をその最大のフーリエ係数の大きさ順に並べて、最大のフーリエ係数の値が0.2以上の波動関数の数を求める。ここで、しきい値0.2は多くの系のデータ解析から我々が最適として選んだ経験値である。

(3) 結合形態で変化する電子構造の特長

共有結合度X, イオン結合度Y, そして金属結合度Z (X + Y + Z = 100%)を定義することで、各結合度が100%の場合を正三角形の頂点とする図の中に任意の化合物の結合形態を示すことが出来る。これはvan Arkel-Ketelaarの三角図と呼ばれている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。本研究では、2元系等比化合物に対してAllenの電気陰性度を利用してX, Y, Zの大きさを評価した⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。金属結合度100%の頂点Mの近傍では自由電子近似が成り立つので、そこでHR則が成り立つことはMott and Jonesの証明で明らかである。周期律表で15族のP, As, Sb, Bi, さらには16族のS, Se, Teを含む化合物群ではイオン結合性が増大する。また、遷移金属元素を添加した系では、共有結合性、イオン結合性ともに増大する。このように添加元素を選択することで、イオン結合性と共有結合性を高め頂点Mから離れた化合物に対して \mathbf{e}/\mathbf{a} の概念がどこまで通用し、HR則がどこまで成立するか、その限界を明らかにすることが我々の目的である。

(4) 電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} と価数

これまで述べてきた電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} は逆格子空間で定義したフェルミ球に含まれる1原子あたりの電子数を意味するので、構成元素毎ではなくその結晶に固有な値として求まる。二元系の等比化合物ABの場合、van Arkel-Ketelaar三角図上で2つの構成元素A, Bの共有結合度とイオン結合度はそれぞれ電気陰性度の平均値と差により与えられる⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。従って、構成元素の電気陰性度の差が大きい程、イオン結合性は大きい。これよりイオン結合性の高い化合物では、構成元素間の電荷移動の結果として、電荷密度分布は不均一となり、 \mathbf{e}/\mathbf{a} の議論だけでは不正確になる。

2個以上の異なる元素の組み合わせで得られる化合物の場合、実空間で価数(valence)を定義してその値を \mathbf{e}/\mathbf{a} と比較することが可能である。構成元素の価数はWIEN2k-FLAPWプログラムを使って電荷密度分布を作成することで評価される⁽⁸⁾。一例として、大きな電荷移動の存在が知られているNaTl(cF16)の場合、Na, Tlの価数はそれぞれ0.85, 3.15と求まる。この平均値は2.0であるが、それは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE} = 2.1 + 0.1に誤差の範囲で一致する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。このように価数と \mathbf{e}/\mathbf{a} の関係をチェックすることは、イオン結合が発達した化合物において重要である。

† 遷移金属元素, 希土類元素を除くグループ1, 2, 11-15の元素に対して, FLAPW-Fourier法で求まる(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{NFE}あるいは(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{local}はHume-Rotheryらがこれまで使ってきた1原子あたりの最外殻電子数 \mathbf{e}/\mathbf{a} と一致する⁽¹¹⁾。グループ16, 17の元素の内ではS, Cl, Brの \mathbf{e}/\mathbf{a} に関しては(11)を参照。

(5) ヒューム・ロザリー型相安定化機構

結晶(準結晶を含む)では、回折スペクトルは一連の Bragg ピークからなりそれは干渉効果で説明される。これは結晶に固有の周期ポテンシャルを生み出す長距離相互作用の結果である。一方、イオン結合性、共有結合性に特長的なのは隣接原子間の軌道混成効果である。現実の化合物結晶では、干渉効果と軌道混成効果が共存する。干渉効果を使って相の安定化機構を論ずる際には \mathbf{e}/a が大切な役割を演じるので、それはしばしばヒューム・ロザリー型相安定化機構として引用される。固体である限り、sp/d-あるいは sp/sp-等の軌道混成効果が働くが、その大小によらず、 \mathbf{e}/a は大切な役割を演ずる。

2. WIEN2k-FLAPW 第一原理電子構造計算法

WIEN2k プログラムパッケージは Blaha らにより開発され、市販されていて、密度汎関数法の枠組みで相対性効果が考慮されている⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。我々は交換相関エネルギーに対して、GGA-PBE(Generalized Gradient Approximation-Perdew, Burke and Ernzerhof)法を採用した。FLAPW-Fourier 法は WIEN2k プログラム・パッケージを使って 2009 年以降に Mizutani and Sato⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾により開発されてきた。

我々は計算にあたって、SCF(Self-Consistent Field)サイクルを全エネルギーが 0.0001 Ry 以下に収束するまで続けた。また、カットオフ変数 $R_{MT}K_{max}$ は特に指定しない限り、0.7を採用した。ここで R_{MT} は単位胞内の構成元素の最小の原子球半径であり、 K_{max} は最大の逆格子ベクトルである。化合物の構造の情報はもっぱら Pearson's Handbook⁽¹⁷⁾から集め、Fe, Co, Ni を含めて全て非磁性状態を対象とした⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。

3. FLAPW-Fourier 理論

(1) 拡張ゾーン形式の分散関係

電子濃度 \mathbf{e}/a は拡張ゾーン形式の分散関係 $E^j = f(|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p|^2)$ から求める。ここで E^j は指数 j のバンドにおけるエネルギー固有値、 \mathbf{k}_i は N_k 個のセルに分割された第 1-Brillouin zone (BZ) で各セルを指定する波数ベクトル、 \mathbf{G}_p はその系の逆格子ベクトルである。エネルギー固有値 E^j と電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\rangle\}_{E^j}^2$ の関係を拡張ゾーン形式の分散と呼ぶ。

1.(2)節で述べたように、我々は最大の Fourier 係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ を持つ FLAPW 波動関数に着目する。これまでに、(1) Hume-Rothery プロット、(2) $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ プロット、(3) FLAPW-Fourier スペクトルを開発した。この 3 つのグラフが FLAPW-Fourier 理論の柱となる。

(2) Hume-Rothery プロット

このプロットは、エネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j$ と最大の Fourier 係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ を持つ電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\rangle\}_{E^j}^2$ の関係を

グラフ化する。1.(2)節で述べたように、 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ が 0.2 以上であれば、遍歴電子(NFE-like)とみなす。NFE-like な電子が支配する系の分散は価電子帯の底を通るほぼ直線となる。フェルミ準位においてその電子状態はフェルミ球の直径の 2 乗を与えるので、この値を次式(3)に代入することで電子濃度 \mathbf{e}/a が求まる

$$(\mathbf{e}/a)_{NFE} \text{ or } (\mathbf{e}/a)_{local} = [\pi\{(2k_F)^2\}^{3/2}]/3N \quad (3)$$

ここで N は単位胞内の原子数である。立方晶の場合、フェルミ直径 $2k_F$ は $2\pi/a$ (a : 格子定数)の単位を使う。HR 則の鍵となる電子濃度 \mathbf{e}/a が求められるこのグラフは Hume-Rothery プロットと呼ばれる。

最大のフーリエ係数を持つ電子状態 $\{E^j, \{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\rangle\}_{E^j}^2\}$ は固有値の数だけある。最大フーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ が 0.2 以上を遍歴電子(NFE-like)と呼ぶのに対して、0.2 以下の電子を局在電子(Tight-Binding, TB-like)と呼ぶ。Hume-Rothery プロットは、遍歴電子(NFE-like)と局在電子(TB-like)を色分けし、前者を緑ドット、後者を黄ドットで示す。得られたプロットに部分状態密度を重ねることで、sp/d や sp/sp 等の軌道混成効果がどのように作用しているかを一目で知ることが出来る。遍歴電子系は緑ドット一色になるが、局在系では、緑ドットと黄ドットがほぼ分離してまだら模様を作る。この分布から、構成元素の組み合わせで決まる軌道混成効果の強弱が判定出来るのである。なお、遍歴電子と局在電子が混在する系やギャップを持つ系でも、重心法によりほぼ直線的な分散関係が得られる。それがフェルミ準位を切る位置において式(3)より電子濃度 $(\mathbf{e}/a)_{NFE}$ を決めることが出来る⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。

(3) $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ プロット

各 FLAPW 波動関数はそれが持つ最大のフーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ でラベル付け出来るので、その大きさ順に並べることが出来る。価電子帯に含まれる単位胞あたりの電子の数を Q_{uc} とすると、 Q_{uc}/N は 1 原子あたりの価電子数 \mathbf{VEC} に収束する。横軸に各波動関数の最大のフーリエ係数 $|C_{\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p}^j|_{max}^2$ を取り、この値の大きい順に波動関数の総和を縦軸に Q_{uc}/N としてプロットする。このグラフから最大のフーリエ係数が 0.2 以上の遍歴電子の数 Q_{uc}/N を読み取ることが出来る。これは 1 原子あたりの遍歴電子数であり、1.(2)節で述べたように、 $(\mathbf{e}/a)_{itin}$ を与える。遷移金属及びその化合物では、d-バンドが始まるエネルギー付近は NFE-like な電子が支配するので、 $(\mathbf{e}/a)_{NFE}$ と $(\mathbf{e}/a)_{itin}$ は一般に一致しない。特に、貴金属元素並びにその化合物では両者の識別が重要となる⁽⁸⁾。

比 $(\mathbf{e}/a)_{itin}/\mathbf{VEC}$ は価電子帯に含まれる NFE-like な電子の割合を定量的に評価出来るので、干渉効果と軌道混成効果の相対的な強度を評価する際に重要な役割を演ずる。この比が 1 に近い程、その化合物は NFE-like である。このような系では波動関数から計算した電荷密度は中間領域でより高くなり、HR 則が保証される。逆に、この比がゼロに向かって低下すると、電荷密度は原子球内により集中して電子構造は

TB-like となり、軌道混成効果がより支配的となる。4節以降で述べるように、比 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{int}}/\text{VEC}$ が0.5以下になると、HR 則が破綻する場合が観測されるようになる[†]。

(4) FLAPW-Fourier スペクトル

このスペクトルは干渉効果を引き起こす格子面群を特定する逆格子ベクトルを引き出すために開発された。波数ベクトル \mathbf{k}_i を第1-BZの対称点(面心立方格子ならば, Γ, L, X 点)に選び、最大のフーリエ係数を持つ電子状態を $[E^j, \{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\}|_{\mathbf{k}_i}^2]$ プロットする。これは特定な格子面群と干渉を起こす電子状態に着目することに他ならず、その電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\}|_{\mathbf{k}_i}^2$ は逆格子ベクトルの組 $|\mathbf{G}|^2$ に一致する。干渉条件がフェルミ準位で成立すると、そこに真のギャップあるいは擬ギャップが生成し得ることになる。従って、フェルミ準位の電子が干渉効果を起こす条件は次式(4)

$$(2k_F)^2 = |\mathbf{G}|^2 \quad (4)$$

あるいはこれと等価な

$$\mathbf{e}/\mathbf{uc} = (\mathbf{e}/\mathbf{a}) \cdot N = \frac{\pi \{|\mathbf{G}|^2\}^{3/2}}{3} \quad (5)$$

が成り立つ。ここに、 \mathbf{e}/\mathbf{uc} は単位胞あたりの遍歴電子数である。式(4)及び(5)は干渉条件と呼ばれる。また、FLAPW-Fourier スペクトルには全ての電子状態 $[E^j, \{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p\}|_{\mathbf{k}_i}^2]$ を緑と黄のドットで示す。ドットが存在しないエネルギー域はエネルギーギャップが開いている証拠となる。

4. 結 果

(1) cP12 化合物群 (As_2Si , P_2Si , MgTe_2 , MgO_2 , MX_2 : $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$, $\text{X} = \text{S, Se, Te}$)

空間群 $\text{Pa}\bar{3}$ でピアソン記号 cP12 化合物には真のギャップあるいは擬ギャップを持つ系が多い^{††}。それらは VEC が $14/3$ と $20/3$ の化合物群に分かれる。前者には As_2Si , P_2Si ,

MgTe_2 , MgO_2 , 後者には MX_2 ($\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$, $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) が含まれる。

図1(a)と(b)はそれぞれ P_2Si と FeS_2 化合物の Hume-Rothery プロットに緑と黄ドット及び関連する部分状態密度を加えて示す⁽⁸⁾⁽¹³⁾。 P_2Si は擬ギャップ系, FeS_2 は真のギャップ系である。赤線は重心法で求めた $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$ を決める NFE-分散曲線である。 P_2Si では、緑ドットが全エネルギー範囲で赤色の NFE-分散の周りにはほぼ均一に分布しており、極めて遍歴的な電子構造を持つ。 $\text{P}-3p/\text{Si}-3p$ 軌道混成効果は弱く、擬ギャップは干渉効果で開くと理解出来る。これに反して、 FeS_2 では、 $\text{Fe}-3d$ と $\text{S}-3p$ の DOS が -7.5 eV から $+4$ eV の範囲で重なり、緑ドットで示す NFE-like な電子と黄ドットで示す TB-like な電子がきれいに模様分けされる。これは $\text{Fe}-3d/\text{S}-3p$ の軌道混成効果が強く働いていることに他ならず、結合/反結合サブバンドに分裂してその谷間でのギャップ生成を促す。なお、NFE 曲線では、構成原子種の影響が消されており、HR 則が固溶体合金にも適用可能なことが強く示唆される。

このように軌道混成効果の強度が大きく異なる P_2Si 及び FeS_2 化合物であるが、それぞれの FLAPW-Fourier スペクトルから、いずれの化合物でも $|\mathbf{G}|^2 = 11, 16, 17$ による干渉効果がフェルミ準位をはさんで共通に起きていることが確かめられている⁽¹³⁾。但し、 FeS_2 には d-バンドに伴う高次の干渉効果がフェルミ準位以下のエネルギー域から現れる(類似な例として図7及び10を参照)。

図2は一連の cP12 化合物群に対して得られた $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$ の $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{int}}/\text{VEC}$ 依存性を示す。比 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{int}}/\text{VEC}$ が0.2近傍の極めて TB-like な化合物群からその比がほぼ1に近い極めて NFE-like な化合物群まで、その電子構造は構成元素の組み合わせにより幅広く変化する。それにもかかわらず、 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$ の値は 4.41 ± 0.31 と緑の枠で囲んだ狭い範囲に収

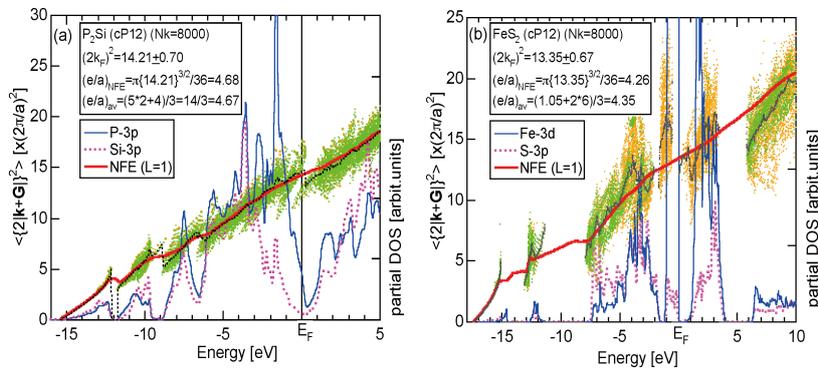


図1 (a) P_2Si (cP12), (b) FeS_2 (cP12) 化合物の Hume-Rothery プロット⁽⁸⁾⁽¹²⁾。(オンラインカラー)

[†] d-電子あるいはf-電子が価電子帯を占めるグループ11(Cu, Ag, Au), グループ12(Zn, Cd, Hg), 希土類元素では $(\text{VEC})_{\text{Cu}} = 11$, $(\text{VEC})_{\text{Zn}} = 12$, $(\text{VEC})_{\text{Gd}} = 10$ 等と大きな値となる。そのため、遍歴性が高い場合でも比 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{int}}/\text{VEC}$ が0.5以下の小さな値となる。(4.2)節及び481頁の脚注を参照)。

^{††} ピアソン記号(cPN)は、c=立方晶, P=単純格子, N=単位胞に含まれる原子数を表す。

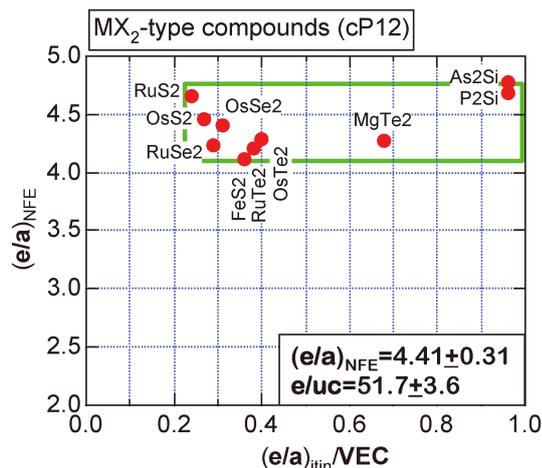


図2 MX₂型(cP12)化合物群における $(e/a)_{NFE}$ の $(e/a)_{itn}/VEC$ 依存性⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

まっている。P₂SiとFeS₂の $(e/a)_{itn}/VEC$ の値はそれぞれ0.96と0.36と大きく異なり、van Arkel–Ketelaar 三角図では、前者は頂点Mの近く、後者はIC軸(I: イオン結合度100%, C: 共有結合度100%)のかかなり近くに存在するはずである。このように多彩な軌道混成効果を示す一連のcP12化合物群であるが、TB-likeな電子構造を持つ化合物まで含めて $e/a = 4.41 \pm 0.31$ のHR則が成り立つことは驚きである。

(2) cF8, cF12, cF16化合物群

我々はcF8, cF12, cF16に属する面心立方晶群を系統的に調べてきた。単位胞内に含まれる原子数Nが8, 12, 16によらず、絶縁体ではエネルギーギャップ、金属ではフェルミ準位に擬ギャップを持ち、全てが共通の干渉効果でそのギャップを生成することを示した⁽⁸⁾。

図3には{220}-及び{222}-Large Brillouin Zones (LBZ)を示す⁽⁸⁾。図中にて緑色で示される斜方12面体の{220}-LBZはbcc相の第1-BZと相似形であり、この体積は1原子あたり4個の電子を収容する。赤色で示される{222}-LBZは正8面体で1原子当たり8個の電子を収容する。Si(cF8)は $e/a = 4.0$ であり、{220}-LBZが電子で満たされて絶縁体となる⁽⁸⁾。このLBZの頂点Pはこの多面体内で最も高いエネルギーをとり、それは{222}-LBZの正三角形の面の中心 Γ 点と一致する。絶縁体の場合、{220}-LBZの対称点Xから次のゾーンへ電子が励起することで伝導帯が始まることになる。

cF4, cF8, cF12, cF16構造は全て格子定数 a の面心立方格子の頂点と面心の原子を結んで得られる平行6面体をその単純単位胞(primitive cell)として持つが、基底原子(basis atom)の数が異なる⁽⁸⁾。そのため、関与するBZは共通であるが、第1-BZに収容出来る電子数 $N_{1st-BZ/atom}$ が異なる。この化合物群の代表的な元素あるいは化合物が持つ e/a との関係を表1にまとめる。

図4(a)はAlLiSi(cF12)化合物のHume–Rotheryプロットを示す。Al-3p, Li-2p, Si-3p部分状態密度は互いに重なり合

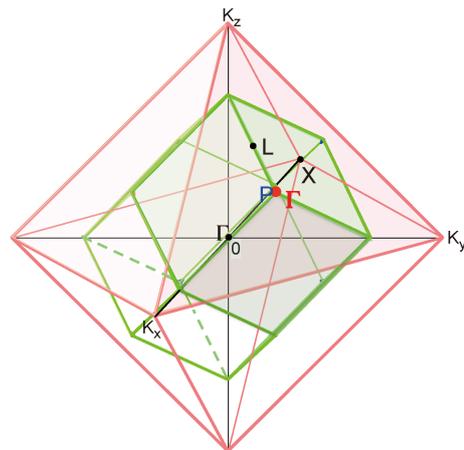


図3 cF8, cF12, cF16化合物群に共通の{220}-LBZ(緑)と{222}-LBZ(赤)⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

表1 ピアソン記号cFN(N=4, 8, 12, 16)系の単純単位胞と基底原子、そのブリルアンゾーンと e/a の関係⁽⁸⁾。

	cF4	cF8	cF12	cF16
単純単位胞の体積	$a^3/4$	$a^3/4$	$a^3/4$	$a^3/4$
基底原子数	1	2	3	4
$N_{1st-BZ/atom}$	2	1	2/3	2/4(=1/2)
e/a	3 for Al	4 for Si	8/3 for AlLiSi	2 for BiLi3
$(e/a)_{N_{1st-BZ/atom}}$	3/2	4	4	4

い軌道混成効果を起こしているが緑ドットは価電子帯全体に様に分布し、黄ドットはほとんど現れない。これは軌道混成効果に伴う結合/反結合分裂が弱くNFE-likeな電子構造を維持していることを意味する。重心法により $(e/a)_{NFE} = 2.77$ を得るが、この値は $(e/a)_{Al} = 3.0$, $(e/a)_{Li} = 1.0$, $(e/a)_{Si} = 4.0$ の組成平均である $(e/a)_{av} = 8/3 = 2.67$ とほぼ等しい。これらの値は表1に示すように、cF12化合物の第1-BZに8/3個の電子が収容出来る事実をよく反映している。図4(b)は $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^i|^2_{max}$ プロットである。 $VEC = 8/3 = 2.67$ の全ての価電子が $|C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^i|^2_{max} > 0.2$ を満たし遍歴電子であることを示す。この化合物では $VEC = (e/a)_{itn}$ が成り立つ。

図5はAlLiSi(cF12)のFLAPW-Fourierスペクトルである。緑ドットの分布からフェルミ準位に0.12 eVのエネルギーギャップが生成しており絶縁体であることがわかる。このエネルギーギャップを支えている干渉効果は $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ であり、すなわち、{220}-, {311}-, {222}-格子面群が担っている。{311}面の中心は図3のL点である。また、第1-BZのX点における $|\mathbf{G}|^2 = 4$ の干渉効果(図5: 緑棒)で $-7.7 < E < -5.7$ eVにギャップが生成する。このBZには1原子当たり2/3個、すなわち、0.66個の電子が詰まっている。

次に、cF12化合物の中で2種類の遷移金属元素を含み

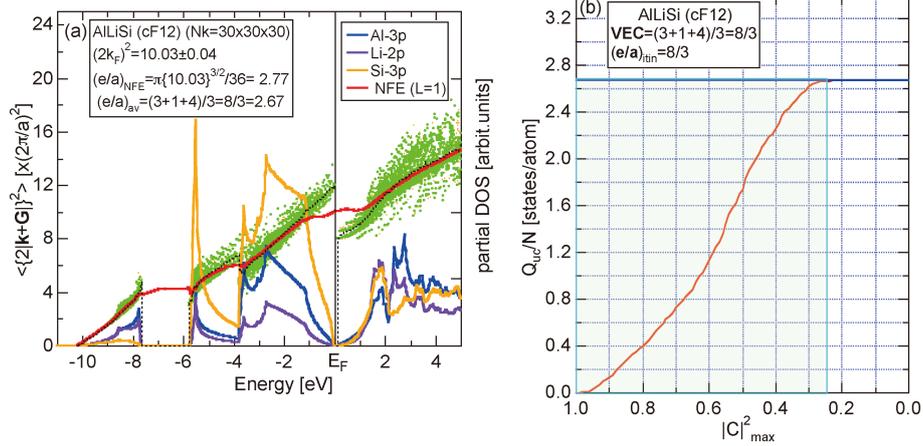


図4 AlLiSi(cF12)化合物の(a) Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{\max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

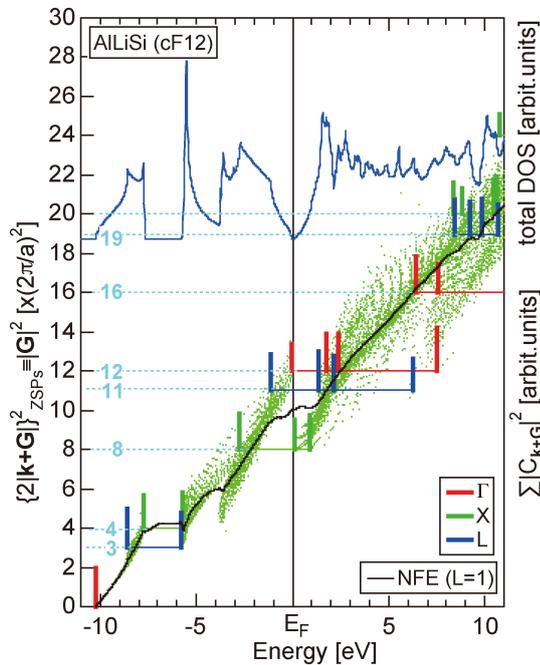


図5 AlLiSi (cF12) 化合物の FLAPW-Fourier スペクトル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

TB-like な電子構造を持つ CoHfSb 化合物を調べる. 図6 (a), (b)はそれぞれ, Hume-Rothery プロット, $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}|_{\max}^2$ プロットを示す. CoHfSb はエネルギーギャップ 1.2 eV の絶縁体である. (a)に示す赤線は重心法で求めた NFE 分散でフェルミ準位との交点より $(e/a)_{NFE} = 2.68$ を得る. Co と Hf の 2 種類の遷移金属元素を含むにも関わらず, この値はノミナル値 $e/a = 8/3 = 2.67$ とよく合う. しかし, Co-3d/Hf-5d/Sb-5p の電子状態は互いに強く混成する結果, NFE-like な緑ドットと TB-like な黄ドットはギャップを挟んで分裂し, 軌道混成効果はその電子構造に強い影響を与える. ところが, フェルミ準位近傍では NFE-like な電子が多く, これが $e/a = 8/3$ を実現する原動力となっているものと考えられる. (b)の薄緑領域は NFE-like な電子で $(e/a)_{\text{itin}} = 2.87$, 薄黄領域は TB-like な電子でその数は

$VEC - (e/a)_{\text{itin}} = 6.0 - 2.87 = 3.13$ であり, 後者は Co-3d 及び Hf-5d 状態の局在電子である.

図7は CoHfSb (cF12) 化合物の FLAPW-Fourier スペクトルを示す. ギャップを担う主な干渉効果は $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ であり, すでに述べた Si (cF8) 及び AlLiSi (cF12) と同じである. $(e/a)_{\text{itin}} = 2.87$ と $(e/a)_{NFE} = 2.68$ がほぼ一致する事実から, CoHfSb (cF12) のエネルギーギャップ生成は図3に示した $e/a = 8/3$ を収容する $\{220\}$ -LBZ をほぼ満たすことで実現していると言える. 黒線で示す NFE-line の上側にも緑と黄ドットで示す電子状態が沢山存在する. $|\mathbf{G}|^2 = 16, 19, 20$ のような高次の干渉効果は d-バンドの存在によりフェルミ準位以下にまで下がることを FeS₂ (cP12) ですでに指摘した. この高次の干渉効果は, 後述の AlFe₂V (cF16) においても観察される. これら拡張ゾーン形式を使う際の注意点は5節にまとめて議論する.

図8には真あるいは擬ギャップを有する cF12 化合物群における $(e/a)_{NFE}$ の比 $(e/a)_{\text{itin}}/VEC$ 依存性を示す. Be₂C (cF12, 空間群 $Fm\bar{3}m$) 以外は 1:1:1 の ABC 型等比化合物(空間群 $F\bar{4}3m$) である. 記号(●)は AlLiSi のように非遷移金属元素のみで構成する系, (◇)は CoHfSb のように 2 種類の遷移金属元素を含む系, (▽)はグループ-11 (Cu, Ag, Au) あるいはグループ-12 (Zn, Cd, Hg) の元素を含む系, そして(□)は希土類元素を含む系である. 比 $0.25 < (e/a)_{\text{itin}}/VEC < 1$ にわたり, 緑の四角枠で囲んだ $e/a = 8/3$ を中心とする $2.48 \leq (e/a)_{NFE} \leq 2.86$ の領域には分類した全てのグループの化合物が含まれており, 極めて NFE-like な系から極めて TB-like な系まで広範囲に分布する. これらの化合物群は $(e/a)_{NFE} = 2.67 \pm 0.19$ を満たしており, 誤差 $\pm 7.1\%$ で $e/a = 8/3$ の HR 則が成り立つ.

図8において遷移金属元素を含む化合物群(◇)には, $(e/a)_{NFE}$ が 2.48 以下で四角枠から下に外れる NiSnZr 等の化合物が存在する. これらは $0.39 < (e/a)_{\text{itin}}/VEC < 0.5$ の範囲にあり, 極めて TB-like な電子構造を持つ. これらの化合物群では $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ の干渉効果に加えて, 元素間の軌道混成効果が支配的である. 黄色の楕円枠で囲った系では軌道

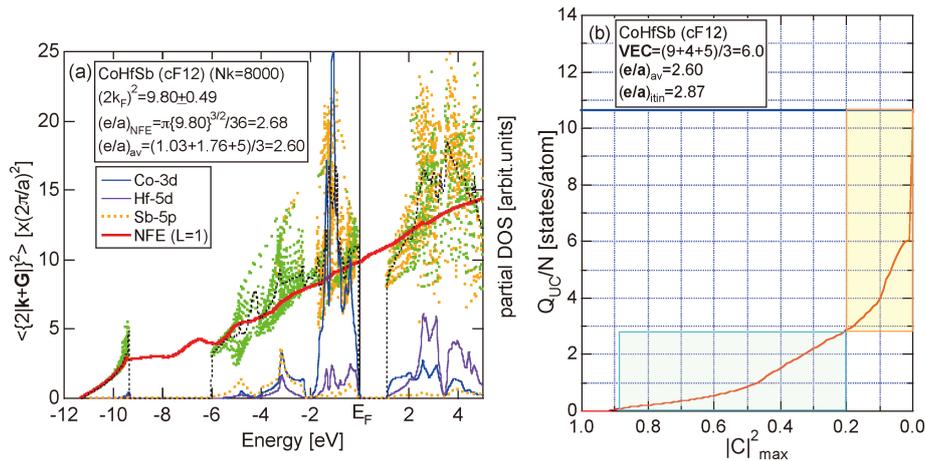


図6 CoHfSb(cF12)化合物の(a) Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

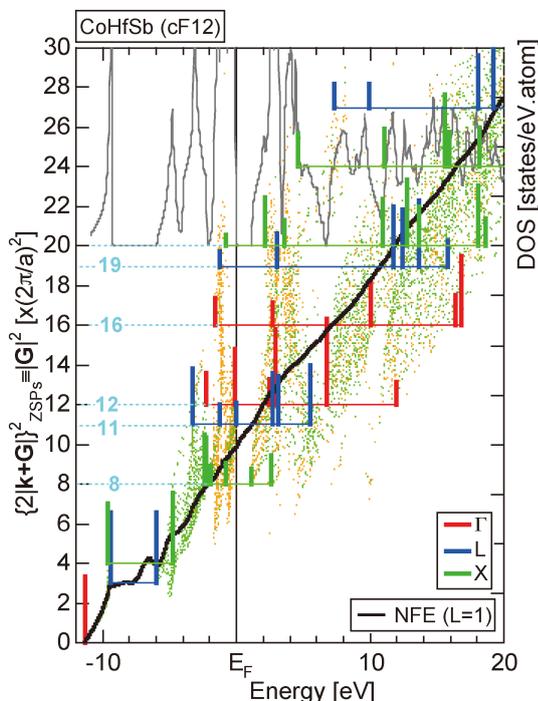


図7 CoHfSb (cF12) 化合物の FLAPW-Fourier スペクトル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

混成効果による結合/反結合分裂がギャップ生成に大きな役割を果たしている。なお、この枠内の化合物の多くは構成元素に Sn が含まれているのは興味深い⁽⁸⁾。

図8において記号(□)は Gd から Lu までの重希土類元素, Ni, Pt のような遷移金属元素, そして4個ないし5個の元素 Sn, Pb, Sb, Bi を含む cF12 等比化合物群である。これらは全て四角の枠内に存在し $e/a = 8/3$ の HR 則を満たしている。ここで注目したい点は3元素を1:1:1で含む系で希土類元素を除く2つの元素の e/a の和が5あるいは6に近いかどうかという合金環境により, $(e/a)_{av} = 8/3$ を満たすように希土類元素の $(e/a)_{RE}$ が3あるいは2となることである。この観点からも cF12 化合物群は $e/a = 8/3$ で安定化する機構が働いていることがわかる。正に、ヒューム・ロザリー型安

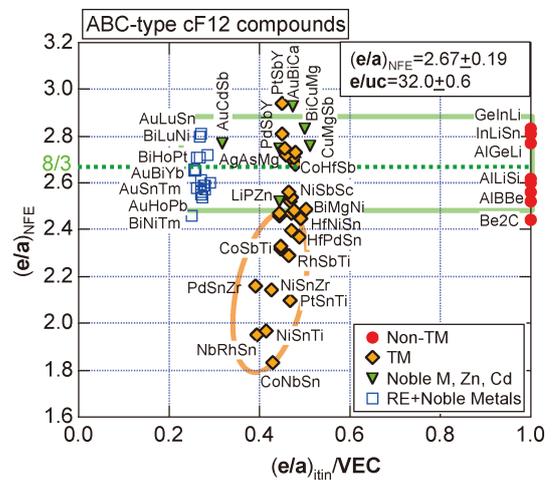


図8 ABC型 cF12 化合物群における $(e/a)_{NFE}$ の $(e/a)_{lin}/VEC$ 依存性⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

定化機構が顕在化している典型的な例である。なお、VEC の計算には局在性の高い4f電子を含めるため、図8において希土類系化合物群の比 $(e/a)_{lin}/VEC$ は遍歴性が高いにも関わらず、0.25付近に集まった。これらの化合物はむしろ NFE-like な電子構造を持つ[†]。

この節の最後に cF16 化合物群を議論する。AlFe₂V (cF16) はフェルミ準位に深い擬ギャップを持つ金属である。図9(a), (b)にはそれぞれ Hume-Rothery プロットと $Q_{uc}/N - |C_{k+G}|_{max}^2$ プロットを示す。(a)では、NFE-like な緑ドット, TB-like な黄ドットそして Al-3p, Fe-3d, V-3d の部分状態密度に注目する。遍歴電子は -10 ~ -2.5 eV に集中するが、局在傾向の強い黄ドットはフェルミ準位を挟んで -4 ~ +2.5 eV に分布する。この系は CoHfSb (cF12) と同

[†] 例えば、AuLuSn (cF12) を例にとる。1原子あたりの価電子数 (VEC)_{Au} = 1, (VEC)_{Lu} = 3, (VEC)_{Sn} = 4 を使えば、(VEC)_{av} = 8/3 となり、比 $(e/a)_{NFE}/VEC = 2.81/2.67 = 1.05$ となる。希土類元素, 貴金属元素を含む系は遍歴性が高いにもかかわらず、比 $(e/a)_{lin}/VEC$ が 0.5 以下になる。これは d-バンドや f-バンドが価電子帯に含まれるため、VEC が大きな値となるからである。

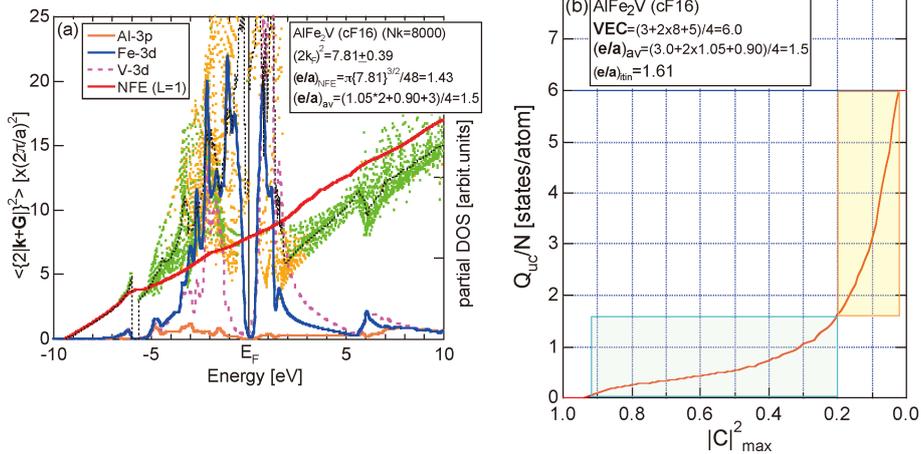


図9 AlFe₂V(cF16)化合物の(a)Hume-Rothery プロットと(b) $Q_{uc}/N - |C|_{\max}^2$ プロット⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

様に、緑と黄ドットがきれいに色分けされて分布する。Fe-3d, V-3d, Al-3p が同一エネルギー域に存在することからこれらの電子間の軌道混成効果により結合/反結合分裂を起こし、-10から-6 eV の高い結合エネルギー域は NFE-like な電子、-4 eV からフェルミ準位を越えて+2.5 eV までの反結合エネルギー域は TB-like な電子が支配する。このように強い軌道混成効果を呈するにもかかわらず、 $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ の干渉効果は依然として重要である(図10参照)。こうして求まる $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}} = 1.43$ は構成元素の $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{Al}} = 3.0$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{Fe}} = 1.05$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{V}} = 0.90$ の平均値 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{av}} = 1.50$ と 4.5% の範囲で一致している。図 9 (b) は AlFe₂V (cF16) 化合物に対する $Q_{uc}/N - |C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^j|_{\max}^2$ プロットである。遍歴条件 $|C_{\mathbf{k}_i+\mathbf{G}_p}^j|_{\max}^2 > 0.2$ を満たす薄緑の領域には $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itn}} = 1.61$ 個の遍歴電子が含まれる。薄黄色の領域は主に Fe-3d 及び V-3d からなる TB-like な電子であり、その数は $\text{VEC} - (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itn}} = 6.0 - 1.61 = 4.39$ である。 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{av}}$, $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itn}}$ は全て 1.5 ± 0.1 の精度で一致しており、AlFe₂V 化合物の \mathbf{e}/\mathbf{a} はかなり正確に求めることが出来た。

図10は AlFe₂V (cF16) 化合物の FLAPW-Fourier スペクトルである。沢山の干渉効果が存在するが、フェルミ準位付近には $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ を持つ格子面群との干渉効果が確かに存在する。これら $\{220\}$ -, $\{311\}$ -及び $\{222\}$ -格子面群との干渉効果に加えて、 $|\mathbf{G}|^2 = 16, 19, 20, 24, \dots$ の干渉効果がフェルミ準位以下の価電子帯に現れる。高次の干渉効果は5節で改めて議論する。

図11は真あるいは擬ギャップを有する cF16 化合物群に対する $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}}$ の比 $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itn}}/\text{VEC}$ 依存性を示す。緑の四角枠は $1.98 \leq (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}} \leq 2.19$ の範囲に入る化合物である。表1に示すように、cF16 化合物群は $\mathbf{e}/\mathbf{a} = 2.0$ で $\{220\}$ -LBZ を満たすので、四角枠の化合物群は $\pm 5\%$ の範囲で $\mathbf{e}/\mathbf{a} = 2.0$ の HR 則を満たす。図9及び10で議論した AlFe₂V (cF16) をはじめてとして黄色の楕円で囲んだ範囲に入る化合物群は緑の四角枠から大きく外れる。これらの系は Ti, V, Nb, Mo, W のような前期遷移金属元素 (early transition metal elements) と

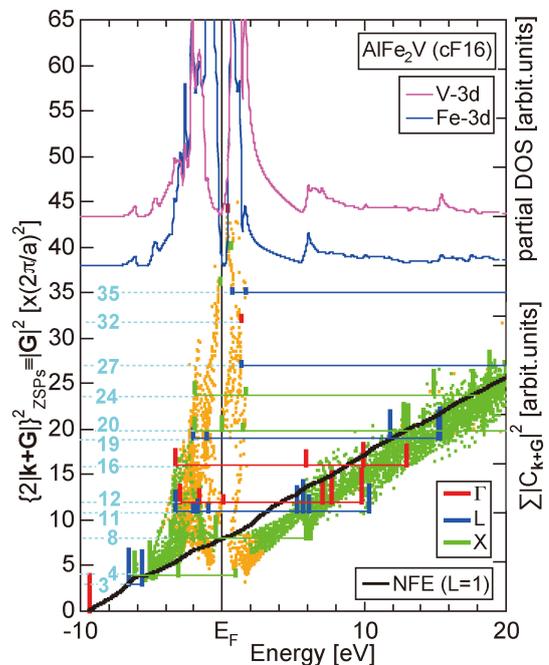


図10 AlFe₂V (cF16) 化合物の FLAPW-Fourier スペクトル⁽⁸⁾. (オンラインカラー)

Mn, Fe, Ru のような後期遷移金属元素 (late transition metal elements) に Al あるいは Sn を加えた等比化合物群である。これらの化合物は $0.27 \leq (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{itn}}/\text{VEC} \leq 0.37$ と小さな比を持ち、軌道混成効果が発達して TB-like な電子構造を持つ系である。そのため、 \mathbf{e}/\mathbf{a} は表1から期待される値2よりもかなり低い値 $1.38 \leq (\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}} \leq 1.76$ を占める。これらの化合物群では軌道混成効果が勝っており HR 則が破綻する。

(3) 干渉効果によるギャップ生成機構

干渉効果によるギャップ生成機構を議論する。立方晶の場合、フェルミ面は等価な LBZ のゾーン面に同時に接触するので、単位胞に含まれる原子数 n^3 (これまでピアソン記号にない N と表記してきた) が大きい程、LBZ 上の全ての等

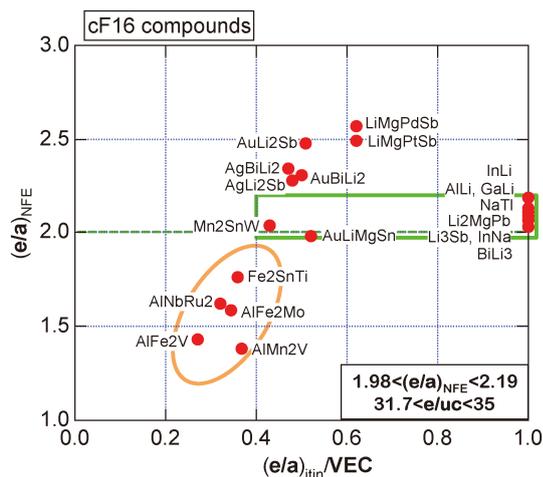


図11 cF16化合物群における $(e/a)_{NFE}$ の $(e/a)_{itin}/VEC$ 依存性⁽⁸⁾。(オンラインカラー)

価な対称点で同時に干渉効果が期待され、より深い擬ギャップが生成すると考えられる。これは、準結晶がフェルミ準位に深い擬ギャップを形成して安定化するというこれまで提唱されてきた考えと整合する。 e/uc と単位胞に含まれる原子数 n^3 の間に

$$e/uc = \left(\frac{\pi Z}{3}\right) n^3 \quad (6)$$

が成り立つことが小川により提唱された⁽¹⁴⁾。ここに Z はギャップ系に観察される平均の価電子数 VEC である。水谷と佐藤らがこれまで報告してきたデータ⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾から Z の平均値が2.1であるとして小川は $e/uc = 2.2 \times n^3$ を得た。

筆者がこれまで干渉効果で説明してきた多くのギャップ系化合物群の中から、文献(8)ではガンマ相化合物群(cI52, cP52)、スクッテルダイト化合物群(cI32)、MX₂化合物群

(cP12)、そしてcF8, cF12, cF16化合物群を選んで、HR則を議論した。本稿ではこれらの系に近似結晶など巨大単位胞金属間化合物(■)の文献(14), (18)を加え、式(6)の $e/uc - n^3$ と式(5)の干渉条件 $e/uc - |G|^2$ の関係を図12(a)と(b)に両対数グラフを使って比較した。図12(a)及び12(b)の赤線はそれぞれ $e/uc = 2.2 \times n^3$ と干渉条件を表す $e/uc = \left(\frac{\pi}{3}\right) |G|^2$ である。図12(a)では式(6)からのずれが若干認められるものの見事な直線関係が成り立つ⁽¹⁴⁾。

図12(b)では、HR則に従う系が式(5)の干渉条件を表す傾き3/2の赤線上にさらに美しく収束することがわかる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。 $e/uc = n^3 \times e/a$ の関係から、 e/a が果たしている役割がよく理解出来る。なお、干渉条件から±5%以上外れる系は軌道混成効果が強くTB-likeな特性が増大してHR則が破綻する系なので図12から除いた。

最後に、 $n^3 = 52$ のガンマ相化合物群(cI52, cP52)に注目する。図12(a)では、 e/uc の違いで3つのグループ(■, ■, ■)に分かれる。その中で、Cu₅Zn₈, Ag₅Zn₈, Al₄Cu₉, In₄Ag₉の4つのガンマ相合金(■)は全て $|G|^2 = 18$ を持ち、 $(e/a)_{local} = 1.61$, すなわち、 $e/uc = 83$ の一点に集中し、図12(b)で干渉条件を完璧に満たす傾き3/2の赤線に乗る。ところが、全く同一構造にもかかわらず、Ag₅Li₈(cI52)(■)⁽¹⁹⁾とAl₈V₅(cI52)(■)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は、それぞれ、 $|G|^2 = 14$ と22となり、18からずれた位置で傾き3/2の赤線に乗る。この事実は同一構造であっても、構成元素の組み合わせに依存して異なる生成機構が起き得ることを教える。Hume-Rothery⁽²⁰⁾は1962年に出版した本でAg₅Li₈(cI52)に言及し、“If lithium were divalent, the above composition would be nearly that required for the 21/13 ratio.”と述べているのは興味深い。Ag₅Li₈化合物はフェルミ準位に擬ギャップはな

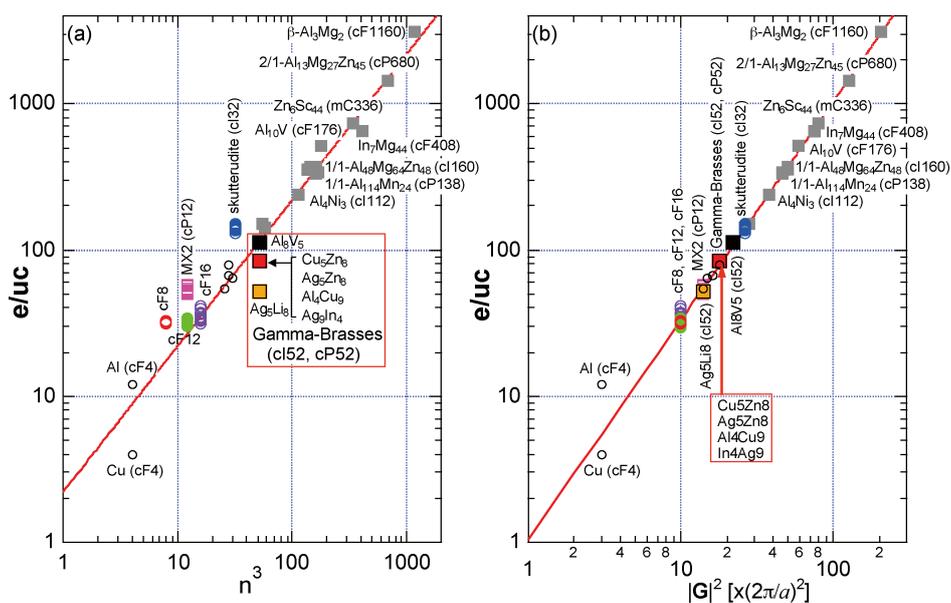


図12 cP12, cF8, cF12, cF16, cI32, cI52, cP52及び巨大単位胞を持つ近似結晶等の化合物群に対する(a) $e/uc - n^3$ と(b) $e/uc - |G|^2$ プロット。cP12系でギャップ生成を担う $|G|^2$ は11, 16, 17であり、その平均値として $|G|^2 = 14$ とした⁽¹³⁾。また、cF8, cF12, cF16系では、ギャップ生成を担う $|G|^2$ は8, 11, 12であり、その平均値 $|G|^2 = 10$ とした⁽⁸⁾。(オンラインカラー)

い⁽¹⁹⁾。その相安定化機構は遍歴電子の干渉効果でないことは明らかである。

5. 還元ゾーン形式と拡張ゾーン形式

すでに紹介した Hume-Rothery プロット法は拡張ゾーン形式であるため、多価金属合金のフェルミ球が第1-BZを越える系でも \mathbf{e}/\mathbf{a} の決定を容易にしている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。波数ベクトル $\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p$ を使うことで NFE-like な分散をゾーンで折り返すことなく表示出来るためである。これまで拡張ゾーン形式はあまり使われて来なかったため、この節ではその注意点を整理したい。

教科書によく引用されているように、空格子周期ポテンシャル場における電子の分散関係を逆格子ベクトル \mathbf{G} だけ平行移動して得られる放物線の集合を Bloch の定理で第1-BZ内に折り畳むことにより、還元ゾーン形式が得られる。ゾーン境界のエネルギーギャップがゼロである限り両者は等価である。ところが、エネルギーギャップが有限な系では、そのフェルミ面がゾーンの境界に近づき球から歪み始めたり、あるいは、d-バンドが混じるとその電子構造は異方的となる。この時、エネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i}$ において、式(2)で与えられる真の波動関数は多くの逆格子ベクトルを含むようになる。しかし、拡張ゾーン形式は、このエネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}_i}$ において最大のフーリエ係数を持つ電子状態 $\{2|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}_p|\}_{E_{\mathbf{k}_i}}$ に対応させる NFE 近似を行う。我々はこのことを念頭において得られた結果を注意深く解析しなくてはならない。

図5に示した AlLiSi (cF12) の場合、価電子帯のほとんど全ての電子は NFE-like な遍歴電子である。にもかかわらず、かなりの数の緑ドットが NFE-line を越えて分布している。このように、拡張ゾーン形式の分散関係を用いると、NFE-line を越える電子状態が避けられなく存在することになる。しかし、得られた $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{NFE}} = 2.77$ は $\mathbf{e}/\mathbf{a} = 8/3 = 2.67$ を収容する {220}-LBZ をほぼ満たしており、FLAPW-Fourier 法の正当性が確かめられる。

価電子帯に d-バンドを含む FeS₂ (cP12)、CoHfSb (cF12) 及び AlFe₂V (cF16) の場合、図3に示す $|\mathbf{G}|^2 = 8, 11, 12$ で指定される格子系との基本干渉効果の他に $|\mathbf{G}|^2 = 16, 19, 20, \dots$ に対応する高次の LBZ による干渉効果がフェルミ単位以下の価電子帯内にすでに現れる。局在性の高い d-電子は主に原子球内に分布する。そのため、中間領域では平面波の重ね合わせで作られる波動関数の強度は弱く、従って、最大のフーリエ係数も自ずと小さい。しかし、 $|\mathbf{G}|^2$ が大きくなる程、指定される LBZ 多面体の面の数が一般に多くなり、その面の数だけの定在波が生成する。我々は、これら d-バンドに起因する高次の干渉効果はギャップ生成機構の議論の対象から外した。

逆格子空間で絶縁体を定義する場合、第1-BZの整数倍が電子で完全に占有されていると論理的には言うことが出来る。しかし、現実の化合物・合金に対して求めた Hume-Rothery プロット上で干渉条件(5)式を満たす $|\mathbf{G}|^2$ から、

絶縁体を保証する100%電子で満たされたLBZを探すことは NFE 近似が入り、厳密さに欠けることになるので、注意が必要である。

LBZ を使って電子構造を最初に議論したのは Jones⁽²¹⁾ である。Cu₅Zn₈ ガンマ相合金は1926年にその単位胞に52個の原子を含む巨大単位胞結晶 (cI52) としてその構造が明らかにされた⁽³⁾。Jones は最大強度を示す回折線が24枚の{411}面と12枚の{330}面からなる36面体 LBZ を構成することを示し、その体積 $45 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ を得た。これが bcc 格子の第1-BZ の体積 $2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ の整数倍でないことを指摘し、彼はその LBZ を incomplete と呼んだ。なお、Cu₅Zn₈ を始めとする4つのガンマ相合金(■)は全てフェルミ準位に擬ギャップを持ち、HR 則に従う金属である。一方、4.(2)節の図3に関連して{220}-LBZ が $\mathbf{e}/\mathbf{a} = 4$ を収容することを指摘したが、Si (cF8) が $\mathbf{e}/\mathbf{a} = 4.0$ の絶縁体であることからこの LBZ は complete である。ここで、LBZ の体積の計算は NFE 近似を使っていないので正確である。

6. ま と め

与えられた相の安定化の議論は競合相との相対的な議論が必要なため、一般にむずかしい。我々がギャップ系を選んだ理由は、最大の運動エネルギーを持つフェルミ単位上の電子が削られることが安定化に作用するとの立場をとったからである。本稿では、これまでに報告してきたデータの中から、真あるいは擬ギャップを持つ cP12, cF8, cF12, cF16, cI32, cI52, cP52, さらに近似結晶等の巨大単位胞を持つ化合物群に焦点を絞り、FLAPW-Fourier 理論で得られる HR 則の物理を紹介した。多くの読者が最も知りたいことは「FLAPW-Fourier 法で決めた遍歴電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} の信頼度は?」、「遷移金属系に対する重心法の信頼度は?」、「特定な電子濃度 \mathbf{e}/\mathbf{a} で特定な相が安定化する現象は普遍的か、あるいは限られた現象か?」、「 $\mathbf{e}/\mathbf{a} =$ 一定の許容範囲は?」等であろう。

文献(11)の表8.6には周期律表の54個の元素に対する FLAPW-Fourier 法で求めた \mathbf{e}/\mathbf{a} 値を掲げた。その表にある \mathbf{e}/\mathbf{a} は原子の最外殻電子数と符合しており、FLAPW-Fourier 法の確かさを確信させている。重心法を使って求めた遷移金属元素に対するその値は FLAPW-Fourier 法が生み出した核心的な成果であり、他の元素との整合性はしっかりと確かめられている⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。希土類元素に関しては文献(8)及び本稿で紹介した。

4.(3)節で扱ったガンマ相化合物群 (cI52, cP52) は残り二つへの回答を与える。Cu₅Zn₈, Ag₅Zn₈, Al₄Cu₉, Ag₉In₄ はいずれもフェルミ準位に深い擬ギャップを持つ。その擬ギャップは $|\mathbf{G}|^2 = 18$ を持つ {330} + {411} 格子面群と遍歴電子の干渉効果に起因すること、そして4つの化合物に対して共通に $(\mathbf{e}/\mathbf{a})_{\text{local}} = 1.61$ が得られることを示した。従って、ここでは干渉効果が擬ギャップを生成することで安定化し、HR 則が

炭素鋼中における複合析出物の析出挙動

齊藤元貴*

1. はじめに

この度は、第30回日本金属学会奨励賞をいただき、改めて関係者の皆様に感謝申し上げます。また、このような寄稿の機会をいただき大変光栄に存じます。これまで私は、ナノ材料をはじめとする機能性材料の合成や電子顕微鏡による構造解析に取り組んできました。最近、鉄鋼材料中の微細析出物の析出挙動解明に取り組んでおります。この分野では、歴史的に多くの研究が既になされており、偉大な研究者の方々がおられる中ではございますが、本稿では、炭素鋼中の複合析出物の析出メカニズムについて、最近得られた知見をご紹介します。

2. 炭素鋼の組織制御と析出物

炭素鋼は自動車や建設機械の部品等に多く用いられており、これらの結晶粒組織制御のため、鋼中に合金元素を微量添加し(マイクロアロイング)、熱処理によりこれらを微細なピン止め粒子として分散析出させる方法が有効である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。代表的な析出物として、AlN、Nb(C,N)、TiNが挙げられる。近年は、複数の合金元素を組み合わせる多成分のマイクロアロイングが一般的である。この場合、析出した窒化物や炭化物は個別に分布するのではなく、例えば、先に析出した炭化物を核として窒化物が後に析出する等、析出形態はより複雑である。状態図計算や、抽出残さ法による化学分析では、このように複合化した析出形態の推定や分析は困難である。そこで著者らは、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いて、複数の合金元素を微量添加した炭素鋼における微細析出物の析出メカニズムの解明を試みてきた。本稿では、高温浸炭用鋼と

して使用されるJIS SCM420肌焼鋼にAlとNbを添加した鋼を対象とした研究結果を紹介する。

歯車や軸受などの部材は、疲労特性や耐磨耗性の改善のために浸炭焼入れ処理が施される。大型の歯車類は、素材である丸棒を熱間鍛造後、焼ならしによりフェライト・パーライト組織とした後、歯切り、浸炭焼入れ処理を経て製造される。ガス浸炭は炭素の拡散を利用するため時間を要し、例えば1mmの浸炭深さを得るために930°Cでは12時間もの加熱が必要となる。このため、浸炭処理時間の短縮化のため、浸炭温度の高温化が図られており、例えば1050°Cの浸炭温度ではわずか3時間で1mmの浸炭深さが得られる。一方、浸炭温度を高温化すると、結晶粒の粗大化が問題となる。特に、周囲の結晶粒と比べて著しく大きな異常粒の発生は部品精度の悪化や疲労特性、衝撃特性などの機械的特性の低下を引き起こす。高温下での結晶粒の粗大化抑制のため、AlNとNb(C,N)がオーステナイト(γ)粒界のピン止め粒子として利用されている⁽⁴⁾。ピン止め効果をより高めるには、これらの析出物がいつ、どこに析出するかを理解し、熱処理条件を最適化する必要がある。そこで、本研究では、熱間鍛造温度、鍛造後の冷却速度およびその後の焼ならしがAlNおよびNb(C,N)の固溶・析出挙動に与える影響を調査した。さらに、これに伴う浸炭加熱後の γ 粒組織の変化も調査した。

3. 鍛造温度の影響調査

JIS SCM420肌焼鋼にAlを0.035 mass%，Nbを0.032 mass%添加した素材を真空溶解後に直径30mmの丸棒に鍛伸した。この材料に対し熱間鍛造を模擬して、1150°Cまたは1250°Cで1時間加熱し、0.6~0.7°C/minの冷却速度で炉冷した。これらの試料に対し、1070°Cで3時間の焼ならし、1050°Cで5.5時間のガス浸炭の後、油冷した(図1)。

* 名古屋大学大学院工学研究科；助教(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Precipitation Behavior of Combined Precipitates in Carbon Steels; Genki Saito(Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: precipitate, case hardening steels, carburization, forging temperature, austenite grain size, cooling rate, pinning, combined precipitates, transmission electron microscopy

2021年3月2日受理[doi:10.2320/materia.60.486]

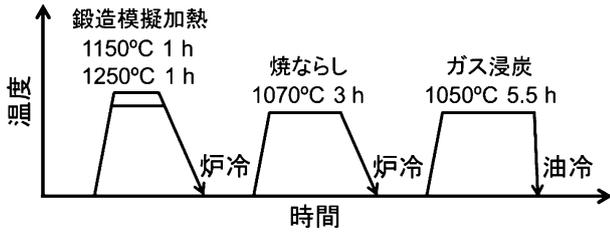


図1 ヒートパターン⁽⁵⁾.

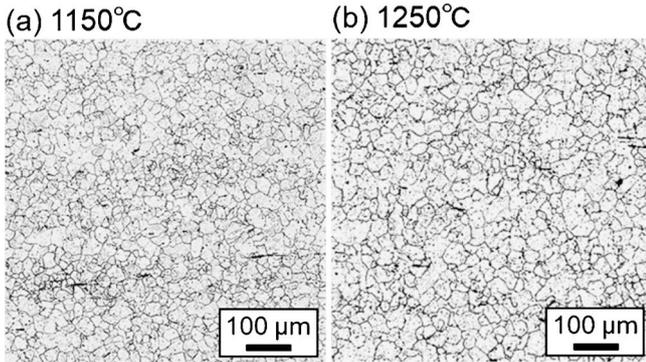


図2 異なる鍛造模擬加熱温度(1150°Cまたは1250°C)におけるガス浸炭後の試料内部の γ 粒組織⁽⁵⁾

図2は、ガス浸炭後の、浸炭表面から離れた試料内部の γ 粒組織をピクリン酸で顕出後に光学顕微鏡で観察した結果である。鍛造模擬加熱温度が高いほど γ 粒が粗大化し、その平均直径は1150°Cでは28 μm 、1250°Cでは36 μm である。焼ならしやガス浸炭の条件が同じであるにも関わらず、鍛造模擬加熱温度の違いが、ガス浸炭後の γ 粒組織に大きく影響する原因として、 γ 粒界をピン止めする析出物の分布に違いがあることが考えられる。そこで、鋼中に存在する析出物のサイズや体積分率をTEMにより分析し、析出物のピン止め力の定量評価を試みた。

4. TEMによる鋼中析出物の分析

鋼中析出物の分析法として、まずカーボン抽出レプリカ法を用いた。この方法は、非水溶媒電解液中での定電位電解により母相の鋼を溶解して析出物を試料表面に露出させた後、カーボン蒸着を行い、得られたレプリカ膜をTEM用のグリッドに回収する方法である。レプリカ試料はTEM観察時に鋼の磁性の影響を受けず、析出物からの電子回折図形の取得やEDS分析が可能である。図3(a)は、1250°C鍛造模擬加熱、焼ならし、ガス浸炭後の試料中の析出物のHAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field Scanning TEM, 走査透過型電子顕微鏡法の円環状検出器による暗視野法)による観察結果である。この観察法では、像コントラストは原子番号の約2乗に比例するため、より明るいコントラストを持つ部分は、周囲より平均の原子番号が大きいか、より厚い可能性がある。EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy)

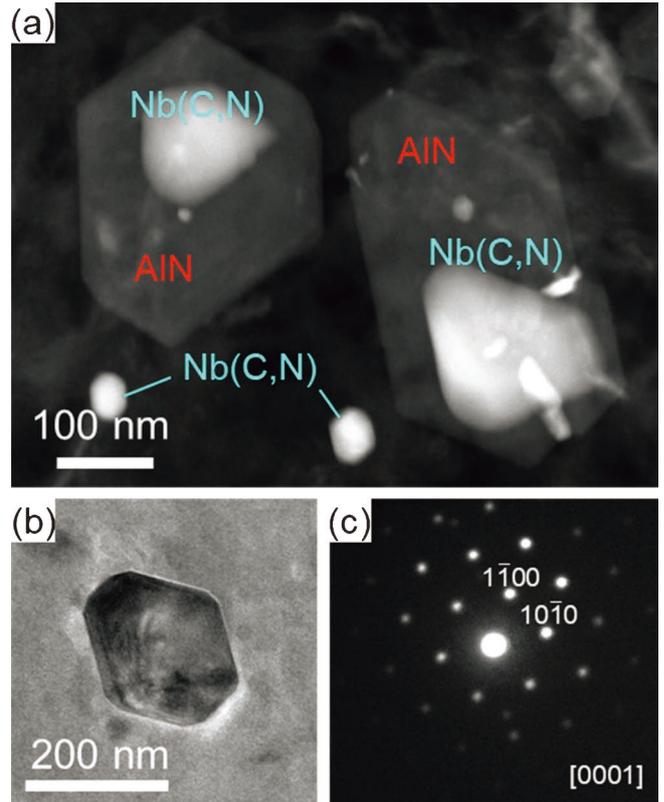


図3 (a)抽出レプリカ法による鋼中析出物のHAADF-STEM観察結果(1250°C鍛造模擬加熱後の試料)、(b)平板状AlNのTEM観察結果、(c)(b)から得られた電子回折図形。

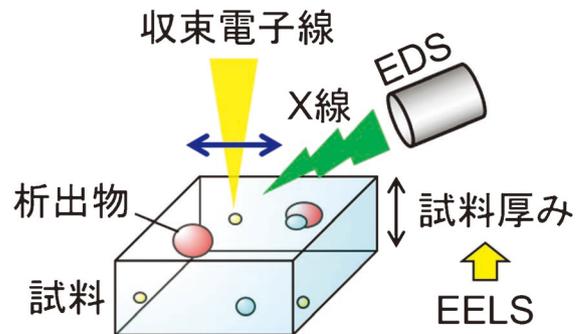


図4 析出物の体積分率の分析方法。

および電子回折による分析の結果、これらの析出物は平板状のAlN、AlN表面に付着し複合化したNb(C,N)、単独で存在するNb(C,N)、と同定された。別の観察位置では、他の析出物と複合化していない単独のTiNも観察された。図3(b)は平板状AlNのTEM観察結果であり、図3(c)に示す電子回折図形の解析から、六角形の平板状に析出したAlNは六方晶のウルツ鉱型の構造を有し、平板の面は(0001)面に対応した。一方、Nb(C,N)とTiNはNaCl型構造であった。

抽出レプリカ法は簡便であり、析出物の結晶構造の同定に有用であるものの、各析出物の体積分率の評価が困難であ

る。そこで本研究では、図4に示すように、薄膜試料の厚さをできるだけ正確に評価して観察領域の体積を求め、析出物の体積分率を求めることを試みた。鋼の試料をそのまま薄膜化すると磁性の影響が大きくTEM観察が困難なため、試料を0.5 mm厚の平板状に研磨し、両側にMo板を貼り合わせた後にスライスし、これにMo単孔グリッドを貼り付けて機械研磨、ディンプル研磨を行った後、イオンミリング(Gatan, PIPSII)で鋼部分を薄膜化し、TEM試料を作製した。これにより、ある程度磁性の影響を軽減した薄膜試料を作製できた。次に、各観察位置の試料厚みを電子エネルギー損失分光スペクトル(Electron energy-loss spectroscopy, EELS)により求め、観察領域の体積を算出した。一方、各析出物の長辺と短辺の長さを計測し、円換算直径を求め、析出物の体積を計算した。合計の析出物体積を観察領域の体積で割ることで、析出物の体積分率を計算した。析出物のTEM観察法は当初、HAADF-STEM法を検討したが、Nb(C,N)が母相と近いコントラストを有すること、焼入れ材では回折の影響が大きく析出物を判別できないこと、焼ならし材では炭化物と析出物の区別ができないこと、等の問題があり、各観察位置をSTEM-EDSマッピングした。装置はTitan³ G2 60-300を用い、電流をできるだけ大きくした上で、1.8 μm × 1.8 μm (456 × 456 pixel, 約4 nm/pixel)の領域を200~400秒かけて分析した。

図5は、析出物のSTEM-EDSマッピングによる観察結果を示す。Al, Ti, Nbをそれぞれ別の色で示し、重ねて1枚の画像として示している。1150°C, 1250°CともにAlN-Nb(C,N)複合粒子が観察され、鍛造模擬加熱温度が高いほど複合析出物が粗大化している。一方で、50 nm程度のTiNや、図中には示していないが、AlNと複合化していない単独のNb(C,N)も観察された。Thermo-Calcによる状態図計算⁶⁾によると、AlNとNb(C,N)の完全固溶温度はそれぞれ1198°Cと1218°Cである。鍛造模擬加熱前の素材中にはある程度微細な析出物が既に存在しており、1150°Cでは析出物は完全には固溶しないため、未固溶の析出物が多数残り、それらが冷却時に析出するAlNの核形成サイトとなり、微細なAlN-Nb(C,N)複合粒子が高密度に析出すると推察され

る。一方、1250°CではAlNとNb(C,N)が一度完全に固溶した後、冷却速度が0.6~0.7°C/minと遅いため、冷却過程で粗大に析出する可能性がある。これら観察された各析出物のピン止め力の解析を次に試みる。

5. 析出物のピン止め力の計算

析出物によるγ粒界のピン止め力の解析には、Zenerの式⁷⁾やGladmanの式⁸⁾をはじめとする様々なモデルが提唱されている。今回は、複数種類の析出物がγ粒組織に与える影響を定量的に評価するために、以下の式(1)に示されるZenerの式による解析を試みる。

$$R = K \frac{r}{f_v} \quad (1)$$

ここで、 r はピン止め粒子の平均半径、 f_v は体積分率、 R は結晶粒の平均半径、 K は定数で、Zenerモデルでは4/3である。粒子径の異なる複数の析出物が存在する場合は、析出物ごとのピン止め力を計算する必要がある。この場合、ピン止め力 ΔP_{pin} は以下の式(2)のように表される⁹⁾。

$$\Delta P_{\text{pin}} = -\frac{3\sigma}{2} \left(\frac{f_{\text{AlN}}}{r_{\text{AlN}}} + \frac{f_{\text{Nb(C,N)}}}{r_{\text{Nb(C,N)}}} + \frac{f_{\text{TiN}}}{r_{\text{TiN}}} \right) \quad (2)$$

ここで、 f は各析出物の体積分率、 r は各析出物の平均半径である。 σ はγ粒界の界面エネルギーであり、この系では0.5 J/m²の値が多く用いられている¹⁰⁾。

式(2)を用いて各析出物のピン止め力を求めるため、図5に示したようなマッピング画像をランダムに30~60視野分析し、析出物の平均径や体積分率を求めた。なお、粒子径が大きいほどTEMによる計測数が減少することや、析出物の形状を楕円体と仮定したことなどにより、求めた体積分率にはある程度の誤差が含まれることに注意を要する。図6(a)によると、AlNとNb(C,N)の複合粒子を一つの粒子とみなして計測した平均直径は、鍛造模擬加熱温度が高いほど大きい。一方、TiNは40~50 nmと微細であり、鍛造模擬加熱温度の影響を大きく受けていない。図6(b)に示す各析出物の体積分率を見ると、AlNが最も大きな体積分率を持っており、これは平衡状態図の計算結果と符合した。TiNは他の析出物と複合化していないが、Nb(C,N)の多くはAlNと複合化している。図6(c)は、計算により得られた各析出物のピン止め力である。AlN-Nb(C,N)複合粒子のピン止め力が最も大きく、TiNの体積分率は小さいが微細なため、比較的大きなピン止め力を持つことがわかる。得られたピン止め力から、Zenerの式を用いてγ粒径を見積り、実験で得られたγ粒径と比較した結果を図7に示す。ピン止め力から計算される結晶粒径と実験で観察される粒径が比較的良好一致することがわかる。別な鋼種においても同様の調査を行い、ピン止め力の計算から見積もった結晶粒径が実験値と比較的良好一致すること、およびピン止め力がさらに小さい場合は異常粒成長が生じることが明らかとなっている⁵⁾。

以上の結果から、熱間鍛造前の素材中にはある程度微細な析出物が既に存在し、鍛造加熱温度が高いほどこれらの析出

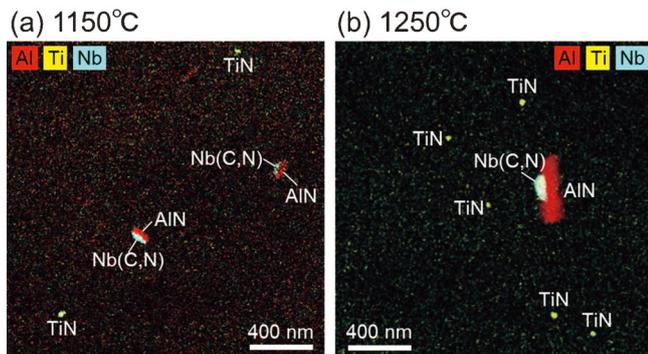


図5 鍛造模擬加熱温度が異なる試料中の析出物のSTEM-EDSマッピングによる観察結果⁵⁾。Al, Ti, Nbをそれぞれ別の色で示し、重ねて示している。

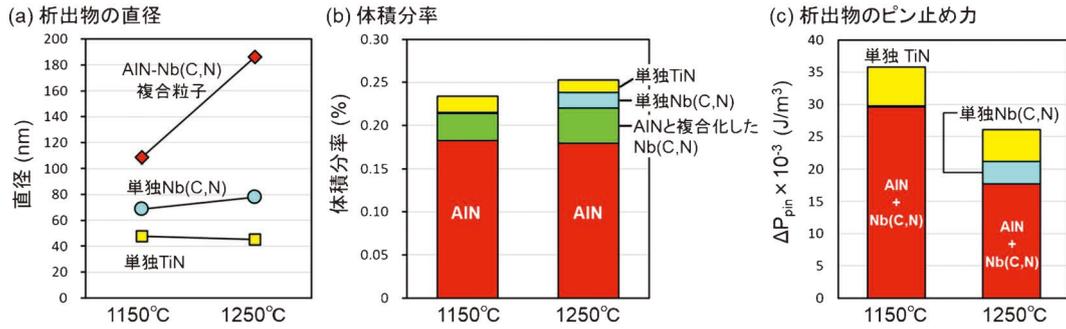


図6 (a) 析出物の直径⁽⁵⁾, (b) 析出物の体積分率⁽⁵⁾, (c) 析出物のピン止め力⁽⁵⁾.

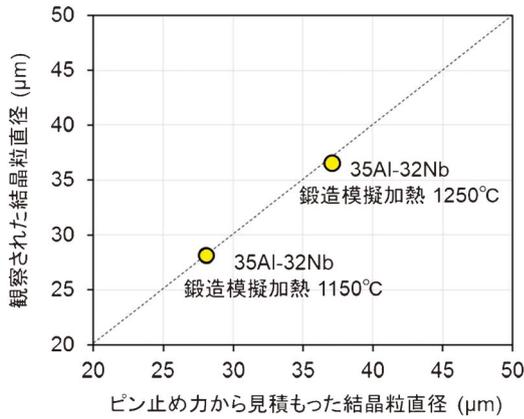


図7 観察された結晶粒直径とピン止め力から見積もった結晶粒直径の比較⁽⁵⁾.

物がより多く固溶し、その後の冷却速度が0.6~0.7°C/minと遅いため、冷却過程でこれらの析出物が粗大に再析出するといえる。鍛造温度が高く、析出物が一旦固溶する場合でも、冷却速度をより大きくすることで冷却過程での粗大析出を抑制し、析出物の微細化を図れないか、次に検討した。

6. 鍛造後の冷却速度の影響

鍛造模擬加熱後の冷却速度が浸炭時の結晶粒組織および析出物分布に与える影響を調査するため、素材を1250°Cで1時間加熱後、水冷および炉冷した。炉冷は16°C/min, 4°C/min, 0.7°C/minのそれぞれの冷却速度で室温まで行った。次に、1070°Cで3時間焼ならし後、20°C/minで室温まで炉冷し、高温浸炭を模擬して1050°Cで5時間加熱した後、水冷した。図8は模擬浸炭後に水冷した試料のγ粒組織の観察結果であり、鍛造後の冷却速度が速いほどγ粒組織は微細化する。この結果は、鍛造後の冷却速度が析出物分布に影響することを示唆する。そこで、析出物のTEM観察を実施した。1250°Cの鍛造模擬加熱後に水冷した試料では、微細なTiNのみが観察され、AINやNb(C,N)は観察されなかった。この結果は、先に述べたこれらの析出物の完全固溶温度の状態図計算結果と符合する。鍛造温度から16°C/minで冷却した場合、微細なNb(C,N)の析出が認められ、AINは析出しな

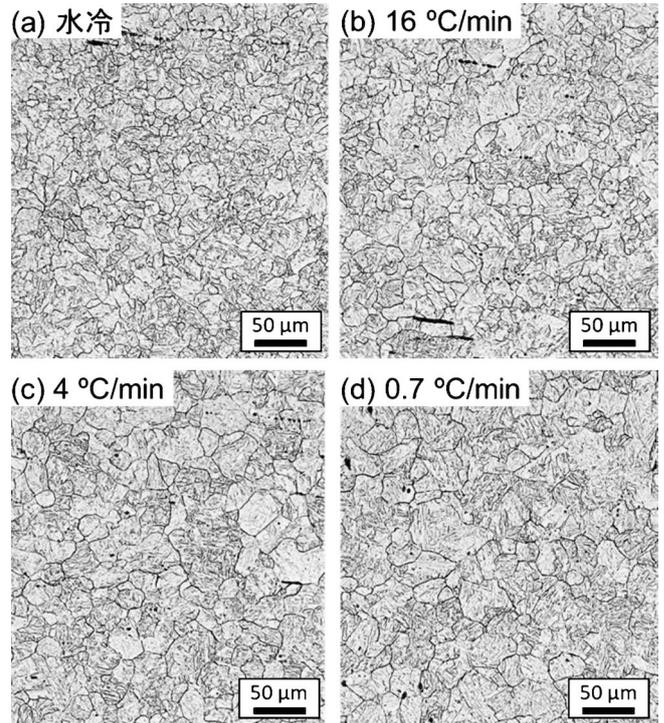


図8 1250°Cで1時間加熱後、異なる速度で室温まで冷却した後、焼ならし、模擬浸炭後の組織観察結果⁽¹¹⁾.

かった。冷却速度4°C/minでは、単独のNb(C,N)に加えて、Nb(C,N)と複合化したAINが少量析出した。冷却速度を0.7°C/minまで遅くすると、AIN-Nb(C,N)複合粒子が粗大に析出した。各析出物の体積分率を求めた結果、Nb(C,N)は16°C/minの冷却速度から析出し、4°C/minではほぼ全量が析出するのに対し、AINは16°C/minの冷却速度では析出せず、0.7°C/minではほぼ析出が完了する。この結果は、AINの冷却過程での析出速度がNb(C,N)と比較して遅いという過去の報告と一致する⁽⁴⁾。

図9はこれらの材料を1070°Cで4時間焼ならした後の析出物のSTEM-EDSによる観察結果であり、焼ならし後は単独AINおよびAIN-Nb(C,N)複合粒子が多く析出することがわかる。鍛造後の冷却速度が速いとき、AINが鋼中に過飽和固溶する。この過飽和固溶したAINは、その後の焼

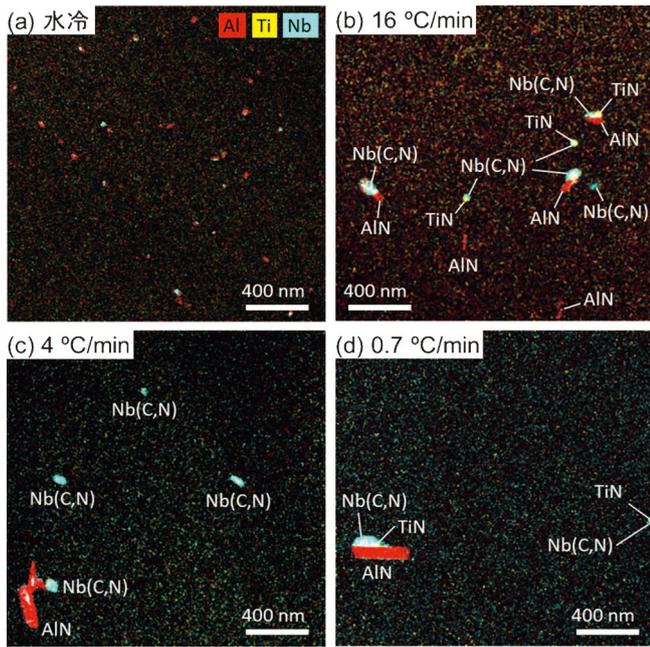


図9 1250°Cで1時間加熱後に異なる速度で室温まで冷却した後、焼ならしを施した後の析出物のSTEM-EDSマッピング結果⁽¹¹⁾。

ならし温度へ向けての加熱過程および焼ならし中に微細に析出し、この結果、ピン止め力が大きくなり、 γ 粒径が微細化すると推察される。実際、焼ならし後のAlN-Nb(C,N)複合粒子の平均径は、水冷では33 nmであり、0.7°C/minの炉冷の207 nmと比べて著しく微細に析出しており、その結果、鍛造後の冷却速度が速いほど γ 粒組織は微細化した⁽¹¹⁾。従って、高温の熱間鍛造後は比較的早い冷却を行って析出物を過飽和固溶させ、焼ならしの過程で微細析出させることが良策といえる。さらに熱処理プロセスを最適化するには、焼ならし温度の影響についても調査が必要である。一方で、熱間鍛造後の冷却過程や、焼ならしに向けての加熱および保持過程のいつ、どこで析出物が析出するかは未解明であり、今後調査が必要であると考えられる。

7. AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造

上述のように、AlとNbを添加した肌焼鋼中ではNb(C,N)が先に析出し、続いて析出するAlNの核形成サイトとなる可能性が示された。析出物間での安定な界面および化学結合の存在により、複合析出が優先的に発生する可能性があるため、AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造をHAADF-STEM法により調査した。図10は抽出レプリカ法で作製したサンプル中のAlN-Nb(C,N)複合粒子の界面の高分解能HAADF-STEM像である。図10(a)と(b)はそれぞれ観察した入射方位の異なる別の粒子である。六方晶ウルツ鉱型構造のAlNの(0001)面に対し、NaCl型構造のNb(C,N)の(111)面が平行であり、これらが高い整合性を有する界面を形成している。サンプルから抽出残さを回収してXRDにより各析

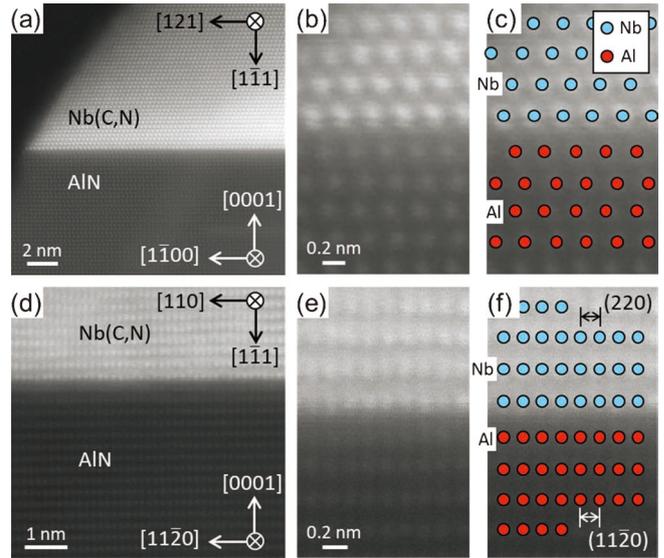


図10 AlN-Nb(C,N)複合粒子の界面構造⁽¹¹⁾。(a),(d) HAADF-STEM像、(b),(e)拡大図、(c),(f)原子構造モデル。

出物の格子定数を精密化した結果、AlNの(11 $\bar{2}$ 0)面の格子面間隔が0.1557 nm、Nb(C,N)の(220)面の格子面間隔が0.1575 nmであり、これらの整合性が高い。このような安定した界面の形成が、両者の複合化を容易にした一因であると推察される。

8. おわりに

本稿では、AlとNbを添加した肌焼鋼において、鍛造温度および鍛造後の冷却速度が、AlNおよびNbCの固溶・析出挙動に与える影響を調査し、各析出物のピン止め力を求めることで γ 粒組織との対応関係を議論した。鍛造温度が1250°Cのとき、棒鋼の製造過程で析出した既存のAlNやNb(C,N)が固溶する。鍛造後の冷却速度が4°C/minより遅い場合は、まずNb(C,N)が析出し、それを核として続いてAlNが粗大に再析出するが、冷却速度が16°C/minの場合は、Nb(C,N)は冷却過程で析出するもののAlNは過飽和固溶して析出せず、その後の焼ならしの過程でAlNが単独に微細析出する。すなわち、鍛造過程で析出物を固溶させた後、早く冷却することで過飽和状態とし、焼ならし時の加熱過程で微細析出できることが示唆された。

一方で、熱間鍛造後の冷却過程におけるNb(C,N)の核形成サイトや、焼ならし中の単独AlNの核形成サイトは未だ不明である。これらを解明することで、熱処理プロセスをさらに最適化できる可能性がある。析出物の核形成サイトの解明のためには、EDSによる組成分析だけでなく、局所領域の結晶方位解析が必要と考えられる。今後は、母相と析出物の結晶構造やその方位関係に関する解析にも取り組む予定である。

金属製錬の熱力学(第2回)

月橋 文孝*

8. 活 量

(1) 活量の定義

成分 i のみからなる純粋な液体の化学ポテンシャルを μ_i° とする. 添字「 $^\circ$ 」は, ある標準圧力, 通常 1 atm, ある温度 T での標準状態の物質についての量であることを表す. この液体に別の成分を添加した溶液の成分 i の化学ポテンシャルは μ_i° より減少する. この減少の割合の指標を活量 a_i として

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (43)$$

で表す. R は気体定数である.

溶液の成分 i の化学ポテンシャルは式(43)のように, 右辺第一項の成分 i に固有の値である標準状態での純粋な i の化学ポテンシャルと, 右辺第二項の溶液中成分 i の組成に依存する項の和として表される. すなわち活量は溶液組成の関数である. 標準状態の定義によらず成分 i の化学ポテンシャル μ_i は一定であるので, 活量 a_i の値は第一項の標準状態の値 μ_i° に依存して変化する.

標準状態をどのような状態に取るかは任意であるが, この先しばらく, 純物質を標準状態として説明する.

ある温度 T で, 液体 A は成分 i のみからなり気相と平衡しているとし, その蒸気圧を P_i° とする. また溶液 B は成分 i を含む溶液であり, この溶液が気相と平衡していて, その蒸気圧を P_i とする. 溶液 A, B はそれぞれの気相と平衡しており, 気相と液相の化学ポテンシャルは等しいので, 標準状態の気体を基準として各溶液相の化学ポテンシャルは式(44), (45)で表される. これより式(46)が得られる. これは純物質 i の液体 A を基準とした溶液 B の成分 i の化学ポテンシャルを表している.

ここで添字 g, l は気相, 液相を表す.

$$\mu_i^{\text{Al}} = \mu_i^{\text{Ag}} = \mu_i^{\text{g}\circ} + RT \ln P_i^\circ \quad (44)$$

$$\mu_i^{\text{Bl}} = \mu_i^{\text{Bg}} = \mu_i^{\text{g}\circ} + RT \ln P_i \quad (45)$$

$$\mu_i^{\text{Bl}} = \mu_i^{\text{Al}} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (46)$$

すなわち, 式(47)の形で表され, 式(43)から活量は蒸気圧により式(48)で表される.

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^\circ} \right) \quad (47)$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (48)$$

化学ポテンシャルと活量の間関係が式(43)により表されるので, Gibbs-Duhem の式(式(28))は活量を用いて

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln a_i = 0 \quad (49)$$

で表される.

先に述べたように, 成分 i の化学ポテンシャル μ_i は一定であるので, 標準状態での値 μ_i° の選び方が変われば活量の値 a_i も μ_i° の値に依存して変化する.

活量は, ある状態が標準状態に対して化学ポテンシャルがどの程度異なっているかを表す指標であるので, どのような標準状態を用いるかは任意であり, 一般的には Raoult 基準の活量と Henry 基準の活量の二つの基準が使われている.

溶液中の成分 i のモル分率を x_i とする. 溶液中の成分がランダムに分布しており, 成分間の相互作用が同等である溶液を理想溶液という. 理想溶液ではどの構成成分も同じ挙動をするので, すべての組成範囲で溶液中成分 i の蒸気圧は式(50)で与えられる. これを Raoult の法則という.

$$P_i = x_i P_i^\circ \quad (50)$$

溶液中の溶質成分 i の濃度が小さい場合, 希薄溶液という. 溶質成分は溶媒成分から同等な相互作用を受けるので, その蒸気圧は成分 i のモル分率に比例する. これを Henry の法則といい, 式(51)で与えられる.

$$P_i = k x_i \quad (51)$$

図5に, 純粋物質からなる液体の活量を1とした基準で, 活量と成分組成の関係を模式的に示す. 理想溶液は傾き

* 東京大学名誉教授

Thermodynamics of Metal Smelting (II); Fumitaka Tsukihashi (Emeritus Professor, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: thermodynamics, metal smelting, chemical potential, equilibrium, activity, solution, phase diagram, chemical potential diagram, basicity, capacity of slag

2020年10月16日受理[doi:10.2320/materia.60.492]

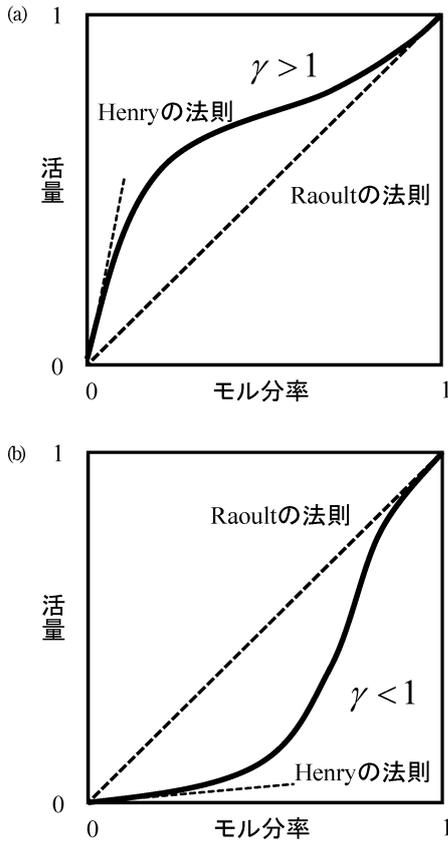


図5 活量とモル分率の関係。

1の直線となるが、通常の溶液では全組成範囲にわたって理想溶液であることは少なく、溶液の構成原子、分子間の相互作用により理想溶液から正または負の方向に偏倚した活量線となる。理想溶液からのずれの指標として活量係数 γ を用いる。活量係数は式(52)で定義され、図5からわかるように成分組成の関数である。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (52)$$

成分間で反発力を示す相互作用のある溶液では、活量線が理想溶液より正に偏倚し活量係数は1より大きい(図5(a))。成分間で親和力を示す相互作用のある溶液では、活量線は負に偏倚し活量係数は1より小さくなる(図5(b))。また、活量線図上で成分濃度の小さい領域(図の左側)では活量はHenryの法則(傾き k の直線)に従い、成分濃度の大きい領域(図の右側)ではRaoultの法則(傾き1の直線)に従う。

活量は活量係数と組成(モル分率)を用いて表現できるので(式(52)), Gibbs-Duhemの式(式(49))は活量係数を用いて

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (53)$$

で表される。二元系では式(54)となり、モル分率で表すと式(55)となる。

$$n_1 d \ln \gamma_1 + n_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (54)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (55)$$

この関係を用いて、たとえば、二元系で第一成分の活量係数がわかっていると、第二成分の活量係数を求めることができる。

(2) Raoult 基準の活量

これまで述べてきたように、ある温度、圧力での純物質を標準状態すなわち活量 $a_i = 1$ とするのがRaoult基準の活量である(式(56))。濃厚溶液の場合にRaoult基準を用いて活量を表すことが多い。モル分率が1に近づくと活量係数は1になるので、式(57)が成り立つ。添字(R)はRaoult基準の値を表す。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln a_i^{(R)} \quad (56)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^{(R)} = 1 \quad (57)$$

また、溶質濃度が小さい希薄溶液の領域ではHenryの法則より活量係数は溶液の組成によらず一定値 $\gamma_i^{\circ(R)}$ となり(式(58))、活量はモル分率に比例する(式(59))。ここで γ_i° は無制限希薄での活量係数であり、ここでの添字「 \circ 」は前述の説明とは異なり、一定値の活量係数を γ° で表す。

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{(R)} = \gamma_i^{\circ(R)} \quad (58)$$

$$a_i^{(R)} = \gamma_i^{\circ(R)} x_i \quad (59)$$

(3) Henry 基準の活量

金属製錬における不純物元素を除去する場合のように、金属製錬では目的金属以外の溶質元素の濃度が小さいので、溶質濃度の小さい希薄領域の溶液を扱うことが多く、希薄溶液の濃度範囲で活量がモル分率や質量%濃度の値となるHenry基準の活量を用いることが便利である。

濃度をモル分率で表す場合には式(60)が成り立つ。 $\mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})}$ は無制限希薄領域でのHenryの法則に従う成分 i の活量の直線をモル分率 $x_i = 1$ へ外挿したときの成分 i の標準状態の化学ポテンシャルである。 $x_i = 1$ で活量は1となる。無限希薄溶液のときに活量がモル分率に等しくなり式(61), (62)となる。化学ポテンシャルの値はRaoult基準とHenry基準の活量基準の取り方によらないので、式(63)が成り立つ。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} + RT \ln a_i^{(H, \text{mole fraction})} \quad (60)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i^{(H, \text{mole fraction})} = x_i \quad (61)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{(H, \text{mole fraction})} = 1 \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} + RT \ln a_i^{(H, \text{mole fraction})} \\ &= \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln a_i^{(R)} \end{aligned} \quad (63)$$

式(63)より、それぞれの標準状態の化学ポテンシャルの関係は式(64)となり、モル分率で表したときのRaoult基準とHenry基準の間の変換式となる。

$$\mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} = \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln \gamma_i^{\circ(R)} \quad (64)$$

溶媒中に微量溶質成分 i およびその他の微量溶質成分 $j_1 \sim j_c$ がある場合、成分 i のモル分率 x_i と質量%([mass% i])の関係は式(65)で近似される。ここで M_i は i 成分の原子量、分子量である。式(65)より、希薄領域ではモル分率 x_i と質量%([mass% i])は比例すると近似できるので、簡便のた

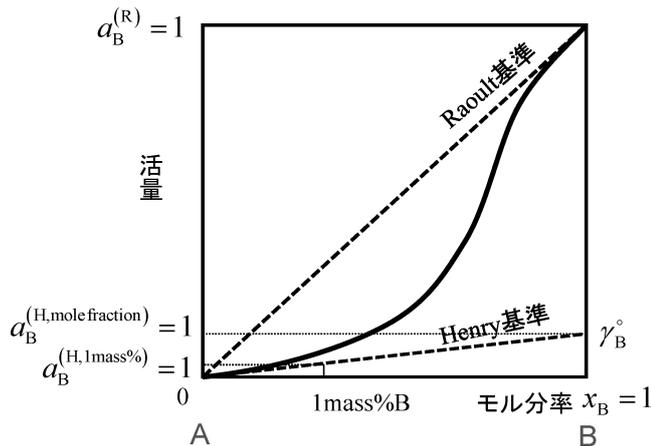


図6 Raoult 基準の活量と Henry 基準の活量の関係.

め, [mass%*i*]の数値を活量として扱うことが行われる.

濃度を質量% ([mass%])で表す場合, 式(66)が成り立つ. $\mu_i^{\circ(\text{H, mass\%})}$ は無限希薄領域での Henry の法則に従う成分 *i* の活量の直線を 1 mass% へ外挿したときの成分 *i* の標準状態の化学ポテンシャルである. 1 mass% で活量は 1 となる. 無限希薄溶液のときに活量が [mass%*i*] の値に等しくなり式(67), (68)となる. この場合の Henry 基準の *i* 成分の活量係数は f_i で示されることが多い. Raoult 基準と質量%での Henry 基準の間の変換式は式(69)となる.

これらの関係を図示すると図6となる.

なお, この場合, 活量は [mass%] の値となるが, 定義からわかるように活量には単位はないので, 活量の値に単位をつけて○mass%と表記しないように注意する必要がある.

$$x_i = \frac{\frac{[\text{mass\%}i]}{M_i}}{\frac{100 - [\text{mass\%}i]}{M_{\text{solvent}}} + \frac{[\text{mass\%}i]}{M_i} + \sum_{j=1}^c \frac{[\text{mass\%}j]}{M_j}} \approx \frac{[\text{mass\%}i]M_{\text{solvent}}}{100M_i} \quad (65)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(\text{H, mass\%})} + RT \ln a_i^{(\text{H, mass\%})} \quad (66)$$

$$\lim_{\text{mass\%}i \rightarrow 0} a_i^{(\text{H, mass\%})} = [\text{mass\%}i] \quad (67)$$

$$\lim_{\text{mass\%}i \rightarrow 0} f_i^{(\text{H, mass\%})} = \lim_{\text{mass\%}i \rightarrow 0} \frac{a_i^{(\text{H, mass\%})}}{[\text{mass\%}i]} = 1 \quad (68)$$

$$\mu_i^{\circ(\text{H, mass\%})} = \mu_i^{\circ(\text{R})} + RT \ln \frac{\gamma_i^{\circ(\text{R})} M_{\text{solvent}}}{100M_i} \quad (69)$$

金属製錬反応においては, 不純物元素濃度が非常に小さいため, 1 mass% を基準とした Henry 基準の活量を用いるのが便利であり, 実用的には金属中の微量不純物元素の質量% (mass%) の数値が活量として用いられている. この基準で測定された活量, 活量係数のデータが多数報告されている.

(4) 多成分系の活量係数

製錬反応では鉄などの溶媒中に多種の元素が溶解している

多元系の溶液を取り扱うので, それぞれの元素の存在が相互に各元素の活量に影響する相互作用がある.

溶媒 1 中に希薄な溶質 2, 3, …*c* が溶解しているとき, 溶質 2 の活量係数は, 温度, 圧力が一定のとき, 溶質濃度の関数である. 溶質濃度が 0 (溶媒のモル分率 $x_1 = 1$) の近傍で Taylor 展開した形で式(70)となり, 希薄溶液であることから 2 次以上の偏微分係数項を無視すると, 近似的に式(71)を得る. ここで ε_i^j は式(72)で定義され, 一次の相互作用母係数という.

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\circ} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_4} + \dots + x_c \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_c} + \sum_{i=2}^c \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i^2} x_i^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial x_i^3} x_i^3 + \dots \right)$$

$$+ \sum_{i=2, j=3}^c \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j \right) + \dots \quad (70)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\circ} + \varepsilon_2^2 x_2 + \varepsilon_2^3 x_3 + \dots + \varepsilon_2^c x_c \quad (71)$$

$$\varepsilon_i^j = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (72)$$

金属製錬反応で実用上よく用いる質量%濃度で表した Henry 基準の活量係数についても, 同様に相互作用助係数 e_i^j を用いて式(73), (74)のように表される.

$$\log f_2 = \log f_2^{\circ} + e_2^2 [\text{mass\%}2] + e_2^3 [\text{mass\%}3] + \dots + e_2^c [\text{mass\%}c], f_2^{\circ} = 1 \quad (73)$$

$$e_i^j = \lim_{[\text{mass\%}i] \rightarrow 100} \frac{\partial \log f_i}{\partial [\text{mass\%}i]} \quad (74)$$

三成分系で溶媒 1 に溶質 2 と 3 が希薄に溶解している溶液を考える. そのとき相互作用母係数と相互作用助係数には式(75)~(77)の関係が成り立つ.

$$\varepsilon_2^3 = 230 \frac{M_3}{M_1} e_2^3 + \frac{M_1 - M_3}{M_1} \quad (75)$$

$$\varepsilon_3^2 = \varepsilon_3^2 \quad (76)$$

$$e_2^3 = \frac{M_2}{M_3} e_2^3 + \frac{1}{230} \frac{M_3 - M_2}{M_3} \quad (77)$$

ここで M_1 は溶媒の原子量, 分子量, M_2, M_3 は溶質 2, 3 の原子量, 分子量である.

溶鉄や溶銅中の種々の元素の相互作用母係数, 相互作用助係数はデータ集にあるので, 各々の元素の活量係数を計算することができる. ここで述べた相互作用母係数, 相互作用助係数は溶質濃度が希薄な場合の値であるので, 溶質濃度が大きい場合には, 二次以上の相互作用母係数, 相互作用助係数も用いる必要がある. 相互作用母係数, 相互作用助係数を, 活量係数を求めるときの一次近似式の係数として適用範囲を吟味せずに用いている報告が散見されるが, 相互作用母係数, 相互作用助係数を用いて活量係数を求める際には, 相互作用母係数, 相互作用助係数の値を適用できる溶質の濃度範囲に十分注意する必要がある.

特に, 鉄鋼製錬において, 炭素飽和溶鉄中の種々の元素の活量係数を求めるときには, 炭素濃度が 4~5 mass% となるので, 溶鉄についての相互作用係数を外挿して用いることはできず, 炭素飽和鉄に対して求めた相互作用係数を用いる必

要があり注意しなければならない。また、脱酸反応の解析においても、相互作用の非常に大きい元素による二次以上の相互作用を考慮する必要性があり、適用には注意が必要である。

9. 溶 液

(1) 理想溶液

溶質、溶媒がランダムに分布し相互作用が同等で、各成分が全組成範囲で Raoult の法則に従う溶液を理想溶液という。理想溶液では Raoult の法則 ($\gamma_i=1$)、が成り立つので、部分モル Gibbs エネルギーは

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i = G_i^\circ + RT \ln (\gamma_i x_i) = G_i^\circ + RT \ln x_i \quad (78)$$

となる。混合による第 i 成分の部分モル Gibbs エネルギー変化は

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln x_i < 0 \quad (x_i < 1) \quad (79)$$

となる。混合による溶液の Gibbs エネルギー変化は

$$G^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{G}_i^M = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i < 0 \quad (80)$$

となる。体積については同様に

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial P} \right)_{T, x_i} = V_i^\circ \quad (81)$$

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_i^\circ = 0 \quad (82)$$

より、混合による溶液の体積変化は

$$V^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{V}_i^M = 0 \quad (83)$$

であり、理想溶液では混合による体積変化はない。

エンタルピーについては

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, x_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{G_i^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, x_i} = H_i^\circ \quad (84)$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_i^\circ = 0 \quad (85)$$

であり、理想溶液では混合による溶液のエンタルピー変化は

$$H^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{H}_i^M = 0 \quad (86)$$

となり、混合による発熱、吸熱はない。

エントロピーについては

$$\bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial T} \right)_{P, x_i} - R \ln x_i = S_i^\circ - R \ln x_i \quad (87)$$

$$\bar{S}_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \ln x_i > 0 \quad (x_i < 1) \quad (88)$$

であり、混合による溶液のエントロピー変化は

$$S^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{S}_i^M = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i > 0 \quad (89)$$

となり正となる。

圧力 P 、温度 T が一定で、 c 成分系の $1, 2, \dots, c-1$ 成分が理想挙動をすれば c 成分も理想挙動をすることが示される。

$1, 2, \dots, c-1$ 成分が理想挙動をするので、化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (i=1, 2, \dots, c-1) \quad (90)$$

となる。Gibbs-Duhem 式を用い、 $x_c=1$ のとき $\mu_c = \mu_c^\circ$ (純物

質)であるから

$$\mu_c = \mu_c^\circ + RT \ln x_c \quad (91)$$

となり、第 c 成分も理想挙動をする。

溶質成分が希薄であるような希薄溶液では、溶質成分について Henry の法則

$$a_i = \gamma_i^\circ x_i \quad (59)$$

が成り立つ。理想溶液の場合と同様に、 c 成分系 $1, 2, \dots, c-1$ 成分 (溶質) が希薄溶液挙動をすれば第 c 成分 (溶媒) は理想挙動をする。

(2) 過剰量

実在溶液の部分モル量と理想溶液の部分モル量の差を過剰部分モル量といい、添字 E で表す。たとえば、過剰部分モル Gibbs エネルギーは式 (92) で表される。

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^E &= \bar{G}_i - \bar{G}_{i, \text{ideal}} = (G_i^\circ + RT \ln a_i) - (G_i^\circ + RT \ln x_i) \\ &= RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (92)$$

(3) 正則溶液

正則溶液は、ランダムに溶媒、溶質は分散している (理想溶液と同じ) が、構成分子、原子間の相互作用が同等でない溶液であり、混合によるエントロピー変化が理想溶液と同じになる溶液である。混合による i 成分のエントロピー変化は

$$\bar{S}_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \ln x_i > 0 \quad (x_i < 1) \quad (93)$$

で理想溶液と同じであるので、

$$\bar{G}_i^M = \bar{H}_i^M - T \bar{S}_i^M = \bar{H}_i^M + RT \ln x_i \quad (94)$$

また

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (95)$$

より、部分モルエンタルピー変化は

$$\bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i \quad (96)$$

となる。 $\gamma_i > 1$ のとき $\bar{H}_i^M > 0$ で吸熱、 $\gamma_i < 1$ のとき $\bar{H}_i^M < 0$ で発熱である。また、

$$-\bar{S}_i^M = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^M}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \bar{H}_i^M}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i \quad (97)$$

となる。

$$\bar{S}_i^M = -R \ln x_i \quad (98)$$

であるので

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^M}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (99)$$

となる。よって、正則溶液では \bar{H}_i^M は温度によらず一定値となるので、 $\bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i$ の関係を用いて、ある温度での活量係数の値から別の温度での活量係数が推定され、正則溶液近似といわれる。

溶液の化学ポテンシャル μ_i は活量係数と組成 (モル分率) (式 (100)) で表されるので、熱力学的平衡の見積もりでは溶液成分の活量係数の値を知ることが必要である。

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (100)$$

二成分系の溶液について考える。第一成分について $RT \ln \gamma_1$ が第二成分のモル分率 x_2 の関数として

$$RT \ln \gamma_1 = A_2 x_2 + B_2 x_2^2 + C_2 x_2^3 + \dots \quad (101)$$

と表されるとする。同様に第二成分について

$$RT \ln \gamma_2 = A_1 x_1 + B_1 x_1^2 + C_1 x_1^3 + \dots \quad (102)$$

と表されるとする (Margules 展開). 両式で定数項は, Raoult の法則から 0 となる. 活量係数についての Gibbs-Duhem の関係式 (55) から

$$RT \ln \gamma_1 = \left(B_2 + \frac{3}{2} C_2 \right) x_2^2 - C_2 x_2^3 + \dots \quad (103)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \dots \quad (104)$$

となる. ここで 4 次以上の項を無視し, $C_2 = 0$ とおくと,

$$H_1^M = RT \ln \gamma_1 = B_2 x_2^2 \quad (105)$$

$$H_2^M = RT \ln \gamma_2 = B_2 x_1^2 = B_2 (1-x_2)^2 \quad (106)$$

となる. このような溶液を対称溶液という. 混合のエントルピー変化は

$$H^M = x_1 H_1^M + x_2 H_2^M = B_2 x_1 x_2 = B_2 x_2 (1-x_2) \quad (107)$$

となる.

二元系溶液において, 定圧で原子 1 と 2 が混合され, 溶液中でランダムに分散している状態を考える. ここで, N : アボガドロ定数, z : 配位数, x : モル分率, $\epsilon_{11}, \epsilon_{12}, \epsilon_{22}$: 1-1, 1-2, 2-2 のペアの結合エネルギーとする.

混合前のエネルギーは

$$U_1^0 + U_2^0 = \frac{Nz x_1}{2} \epsilon_{11} + \frac{Nz x_2}{2} \epsilon_{22} \quad (108)$$

混合後のエネルギーは

$$U = Nx_1 \frac{zx_1}{2} \epsilon_{11} + Nx_1 zx_2 \epsilon_{12} + Nx_2 \frac{zx_2}{2} \epsilon_{22} \quad (109)$$

であるので, 混合による内部エネルギー変化は

$$\begin{aligned} U^M &= U - (U_1^0 + U_2^0) = Nz \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right) x_1 x_2 \\ &= \Omega x_1 x_2 \end{aligned} \quad (110)$$

となる. 一定圧力での混合によるエネルギー変化は, 最近接原子のエネルギーの変化によるもののみとすると,

$$H^M \approx U^M = \Omega x_1 x_2 \quad (111)$$

と近似でき, 式 (107) と比較すると,

$$B_2 = \Omega = Nz \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right) \quad (112)$$

と表される.

$\epsilon_{12} < \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ならば $H^M < 0$ で発熱反応であり, 混合に

よって原子 1 と 2 が引き合い安定状態になる. $\epsilon_{12} > \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ならば $H^M > 0$ で吸熱反応であり, 原子 1 と 2 が反発して分かれて存在する方が安定となる.

二元系対称溶液についてまとめると

$$H^M = \Omega x_1 x_2 \quad (113)$$

$$S^M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (114)$$

$$\begin{aligned} G^M &= H^M - TS^M = \Omega x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= \Omega(1-x_2)x_2 + RT((1-x_2)\ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (115)$$

であり, $\Omega = 0$ なら理想溶液となる.

G^M を x_2 の関数として式 (115) を図示すると, Ω と T の関係から図 7 のようになる.

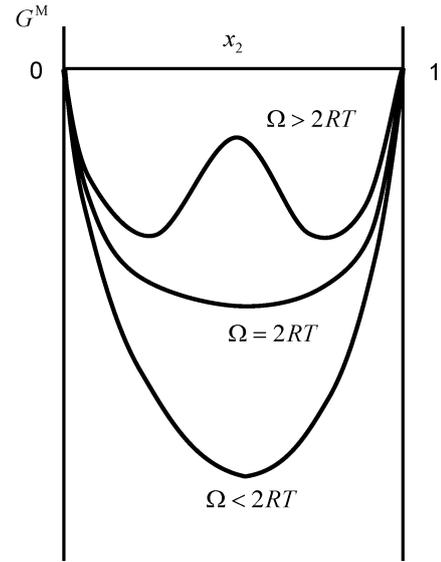


図 7 相安定と相分離.

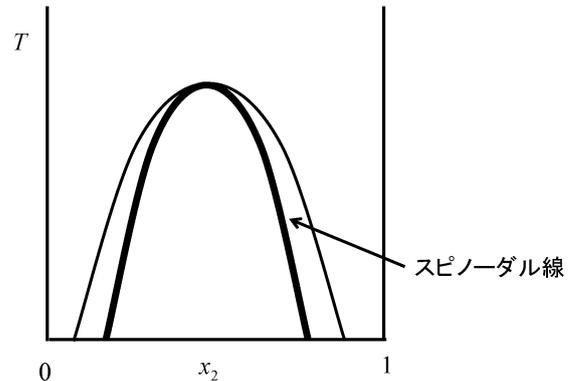


図 8 スピノーダル分解による相分離.

$\Omega < 2RT$ のときは安定に存在するが, $\Omega > 2RT$ のときは二相に分離した方が安定な組成領域がある.

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial x_2} \right)_{P,T} = \Omega(1-2x_2) + RT \ln \left(\frac{x_2}{1-x_2} \right) = 0 \quad (116)$$

これは, 二液相分離線の温度と組成の関係を示す式である. 図 7 において

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} \right)_{P,T} < 0 \quad (117)$$

の組成範囲では不安定状態では揺らぎによりスピノーダル分解による相分離がおこる.

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} \right)_{P,T} = -2\Omega + \frac{RT}{x_2(1-x_2)} = 0 \quad (118)$$

より

$$T = \frac{2\Omega x_2(1-x_2)}{R} \quad (119)$$

がスピノーダル分解がおこる境界の温度と組成の関係を示す式である (図 8).

実学講座

金属材料実験の手引き



1. 組織観察

1-3 走査型電子顕微鏡を用いた分析手法

1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法 (EDS) による元素分析

横江大作*



1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法 (EDS) による元素分析

1-3-1-1 はじめに

一般に EDS や EDX と呼称されるエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, 以下, EDS) は, 試料に電子線を照射したときに生じる特性 X 線のエネルギー値を半導体検出器を用いて検出することで, 試料を構成する元素の定性および定量解析を行う手法です。点分析や線分析, マッピングを行うことで, どの領域にどのような元素が存在しているかを簡便に知ることが可能です。本稿では, EDS の原理や測定条件の考え方, 解析時の注意点などについて解説します。なお, 本稿では SEM を用いた EDS 分析を前提とします†。

1-3-1-2 元素分析の仕組み

① 特性 X 線とは⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾

十分なエネルギーを有する電子が原子に入射すると, 非弾性散乱する過程において, 内殻電子が弾き飛ばされ, その準位に空位が生じた励起状態となります。励起した原子は, その後直ちに, より高いエネルギー位置にある電子がその空位へ落ち込むことで定常状態に戻ります。この現象を遷移と呼び, 電子が空位に落ち込むことで放出されるエネルギーは, 電磁波 (X 線) として放射されます (図 1)。この X 線を特性 X 線と呼びます。遷移間のエネルギー差は元素固有の値となるため, 特性 X 線のエネルギーを知ることで元素の種類を知ることができます。特性 X 線を発生させるためには, 内殻電子の励起エネルギー (内殻電子を弾き出すためのエネ

ルギー)が必要であるため, 電子線の加速電圧は少なくとも目的のエネルギー値以上に設定しなければなりません。

このような特性 X 線には, 電子が遷移するときの軌道間の違いに依存して数多くの種類が存在します (図 2)。特性 X 線の名称は, 電子が遷移する先の軌道名称を用いて, K 線, L 線などと呼称され, さらに, 遷移前の軌道によって, α_1 , α_2 , β_1 などのように呼称されます。例えば, L_{III} 軌道から K 軌道, M_{III} 軌道から K 軌道に遷移したときに発生する特性 X 線は, それぞれ $K\alpha_1$ 線, $K\beta_1$ 線と呼ばれます。また, 各 α_1 線および α_2 線, β_1 線および β_2 線をまとめて $K\alpha$ 線, $K\beta$ 線, または, 各 α 線と β 線をまとめて K, L, M 線と呼ぶ

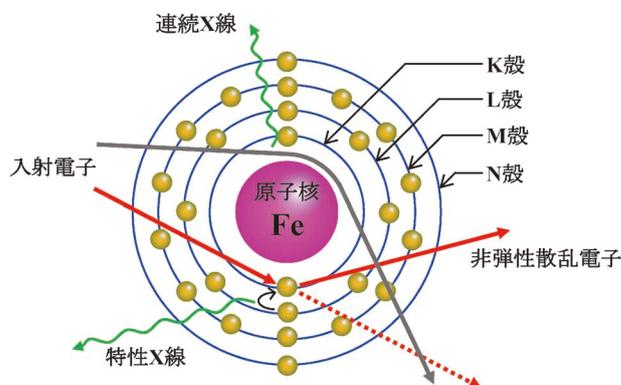


図 1 鉄 (Fe) 原子モデルにおける X 線の発生。
十分なエネルギーを有する電子が原子に入射すると, 内殻電子が弾き飛ばされ (図中赤点線), その空位へより高いエネルギー位置にある電子が落ち込みます。この時に放出される電磁波が特性 X 線です。また, 照射電子が原子内を通過する際 (図中灰色線) に原子核の静電場によって曲げられて減速するときに発生するエネルギーは連続 X 線として放射されます。連続 X 線は測定時にバックグラウンドとして検出されます。

* 非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC) ナノ構造研究所 電子顕微鏡基盤 G ; 上級技師兼) 材料技術研究所材料評価・試作 G ; 1 級技能技師 (〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1)

Keywords: scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, characteristic X-ray (走査型電子顕微鏡, エネルギー分散形 X 線分光法, 特性 X 線)

† 特性 X 線を用いる分析手法としては, 特性 X 線の波長を用いる波長分散形 X 線分析 (Wavelength dispersive spectrometry : WDS) 法も知られています。EDS は, この WDS に対して, (1) 検出感度が高い, (2) 小さいプローブ電流で分析が可能のため試料損傷が少ない, (3) 短時間で多元素の同時分析が可能, 等の利点があります。逆に, WDS は EDS に比べて, (1) エネルギー分解能が高い (10~20 eV), (2) 検出限界が高い (~0.01% 程度), といった利点があります。

2021年5月14日受理 [doi:10.2320/materia.60.498]

こともあります。特性 X 線のエネルギーは、 $K\beta$ 線が最も大きく、 $K\alpha$ 線、 $L\beta$ 線、 $L\alpha$ 線、M 線の順に小さくなります。一方、電子が散乱する過程では、特性 X 線のほかに連続 X 線も発生します。これは、図 1 で示すように入射した電子が原子内を通過する時に原子核の静電場によって曲げられて減速する際に発生するエネルギーが X 線として放射されることに起因しています。連続的に変化するエネルギーを有しているため元素固有の値にはなりません。この連続 X 線は、図 3 に示すようなバックグラウンドとして検出されます。そのため、定量解析を行う際にはこのバックグラウンドを除いた X 線強度を用いる必要があります。

② 特性 X 線の測定原理と検出素子の種類⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽¹¹⁾

特性 X 線のエネルギー値と強度の検出には、半導体検出器(Solid State Detector : SSD)が用いられています。近年では、より入射強度の高い X 線にも対応できるシリコンドリフト検出器(Silicon Drift Detector : SDD)も普及しつつあります(計数率が高いと表現します。計数率は、検出器が一秒間に処理できる X 線数です)。図 4 に示すように、SSD は、

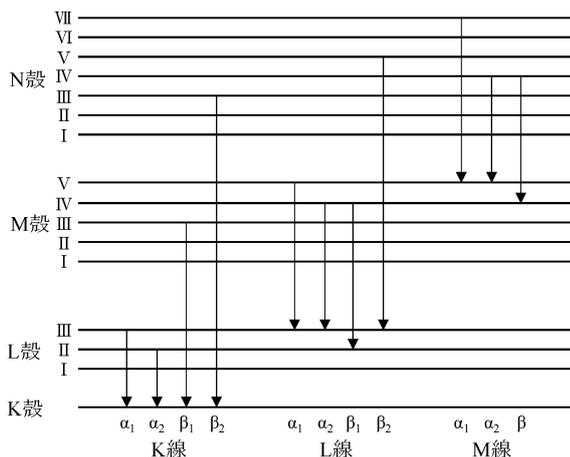


図 2 主な特性 X 線の種類とその名称。特性 X 線の名称は、電子の遷移先の軌道名称と遷移前の軌道をもとに呼称されます。例えば、 L_{III} 軌道から K 軌道、 M_{III} 軌道から K 軌道に遷移したときに発生した特性 X 線は、それぞれ $K\alpha_1$ 線、 $K\beta_1$ 線と呼ばれます。

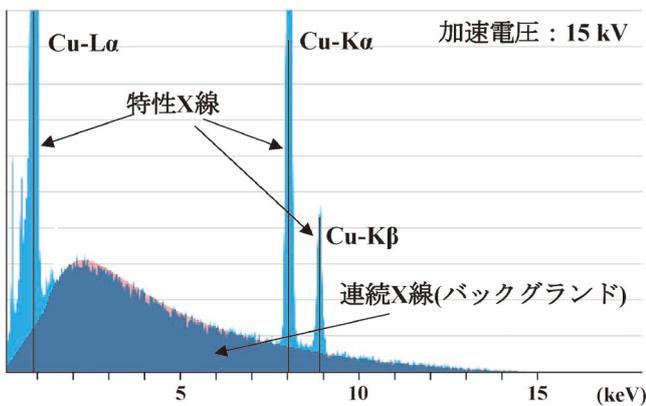


図 3 EDS 分析時に得られる X 線スペクトルの例(Cu 試料)。線幅の小さい鋭いピークは Cu に由来する特性 X 線のピークです。バックグラウンドは、主に連続 X 線によって構成されています。

p 形単結晶 Si に、ドナーとなる Li^+ イオンを拡散させることで、アクセプタ(p 形不純物、 B^- など)が中和された電荷の存在しない i 層(真性層)が形成された Si 検出素子を用いています。この i 層に X 線が入射すると、そのエネルギーに比例した一定数の電子・正孔対が発生します。逆バイアス電界[†]を用いて、この電子・正孔対をそれぞれの電極に移動させることで、X 線を検出するための信号電流を作り出します。i 層は、数 mm 程度の十分な厚さに調整されていますので、数 100 eV~数 10 keV の幅広いエネルギー範囲の X 線を検出できます。検出素子で発生した信号電流は、電界効果型トランジスタ(field effect transistor, FET)で電圧に変換され、比例増幅器で信号が増幅されたのちに、マルチチャンネル波高分析器(多重波高分析器 ; pulse height analyzer, PHA)に送られます。マルチチャンネル波高分析器は、信号パルスの波高をエネルギーごとに検出(マルチチャンネルウィンドウ)することで入射した X 線のエネルギー値と個数のふり分けを行います。一方、SDD(前出の SSD と混同しないようにして下さい)は、X 線検出に関する基本的な原理は SSD と同様です。ただし、図 5 で示すように、検出素子の形状が異なっています。同心円状に電極が設置され、それぞれに電位勾配を付けています。この特殊な電極構造によって、素子の静電容量を小さくできるために、X 線検出時の高速応答が実現できます。SSD とエネルギー分解能自体は同程度ですが、計数率は 1桁以上も高く($>1 \times 10^5$ cps)なります。そのため、より強度の高い X 線を用いた分析が可能

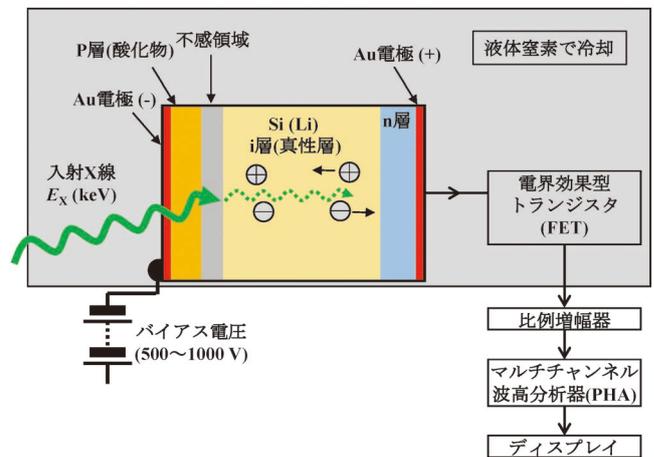


図 4 Si(Li)半導体検出器(SSD)の動作原理。Si 検出素子に特性 X 線が入射すると、そのエネルギーに比例した一定数の電子と正孔の対が発生します。逆バイアス電界[†]を用い、この電子と正孔の対をそれぞれの電極に移動させることで、X 線を検出するための信号電流が得られます。検出素子で発生した信号電流は、電圧に変換後、増幅されてマルチチャンネル波高分析器に送られ、エネルギーごとの個数(強度)を振り分けられ、図 3 のようなスペクトルとして出力されます。

[†] 逆バイアスとは、半導体検出器に X 線が入射された際に発生する電子と正孔をそれぞれ n 層、p 層に移動させるためにアノード(陽極)側に負の電圧を印加することです。実際には逆バイアスを印加することで n 層には正孔が、p 層には電子が注入され、それぞれの領域でキャリアが不足します。不足されたキャリアを補うために新たに発生した電子が n 層に、正孔が p 層に移動します。

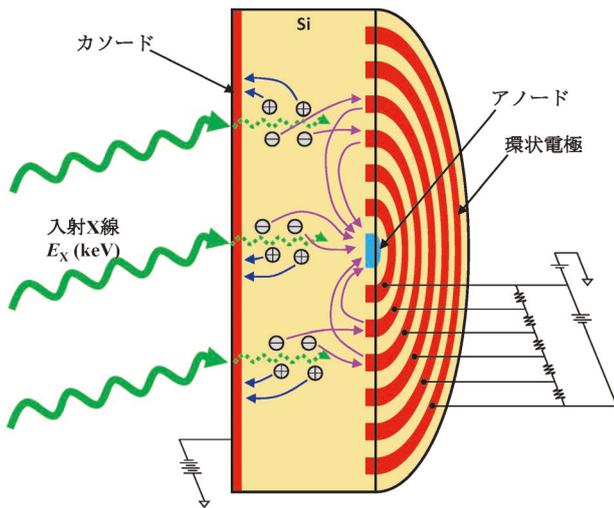


図5 シリコンドリフト検出器(SDD)の動作原理。同心円状に電極が設置され、それぞれに電位勾配が付けられています。この特殊な電極構造によって、素子の静電容量を小さくできるために、X線検出時の高速応答が実現できます。より強度の高いX線(電子線の電流量が高い場合など)を用いた分析が可能となります。

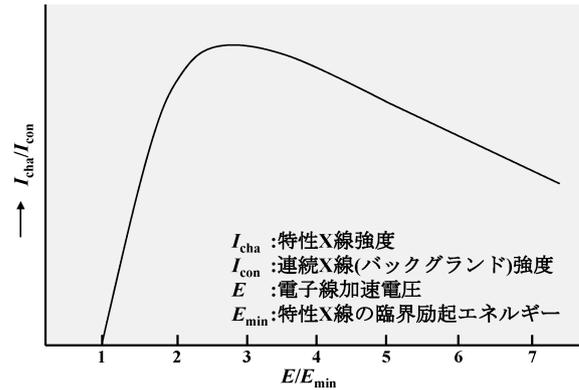


図6 特性X線強度と電子線加速電圧の関係。特性X線を取得するためには、取得したい特性X線の励起エネルギー以上の加速電圧が必要となります。また、この加速電圧は特性X線とバックグラウンドとの強度比にも影響します。ここに示した関係から、S/N比の良い特性X線を取得するためには、2~3程度となる E/E_{min} が適していることが分かります。

となります。一般的なSSDではSi半導体にドーピングしたLiの拡散やFETの熱ノイズを抑えるために液体窒素冷却が必要です。対して、SDDでは、静電容量が小さいため熱ノイズが小さいことや電極間の電界も小さいため、Liの拡散も低減できることから、ペルチェ素子冷却(-15°C程度)で十分であり、検出器自体を小型軽量化できます。

1-3-1-3 分析時に配慮すべきこと

① 加速電圧の選択とその影響⁽¹⁾

特性X線は、その励起に必要な最小のエネルギー値(臨界励起エネルギー、 E_{min})が決まっています。例えば、Fe-K α 線(6.398 keV)を取得するためには、6.398 keV以上の加速電圧(E)が必要となります。また、加速電圧は、特性X線強度とバックグラウンド強度との比(S/N比)にも影響します。S/N比は、 E/E_{min} の値に対して図6のような関係となることが知られています。図6から、Fe-K α 線を効率的に取得するための加速電圧は、10~15 kVの範囲が適していることがわかります。実際の分析では、構成元素は必ずしも1種類ではないため、予想される複数の特性X線に対して、できるだけ図6の条件を満たせるような、もしくは、注目する特性X線が最も効率よく検出できるような加速電圧範囲を選択することが重要です。

② 分析時の空間分解能

分析時の空間分解能は、観察時の分解能よりも低くなります。これは、X線の発生領域が電子線の侵入散乱領域よりも広くなることに起因しています。このような電子が侵入散乱する時の様子は、モンテカルロ法というシミュレーション計算によって容易に推定することが可能です(フリーソフト等で可能⁽¹³⁾)。一例を図7に示します。加速電圧が高い場合には侵入散乱領域は拡大し、分析時の空間分解能が低下することが分かります。このような電子の侵入散乱領域からの特

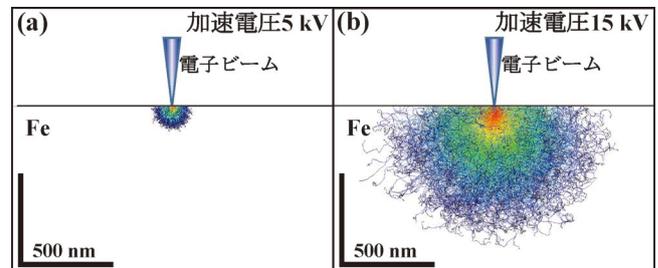


図7 Feに対する電子線侵入散乱領域のモンテカルロシミュレーション。(a)加速電圧5 kV、(b)加速電圧15 kV。加速電圧が高いほど、より深く、より広く侵入散乱することが分かります。このようなシミュレーションは、フリーソフト⁽¹³⁾等で実施可能です。

性X線の発生をより詳しく述べると、その領域は特性X線の種類にも依存します(図8)。表面から侵入した電子は、エネルギーを失いながら内部へと侵入していきますので、特性X線が発生する範囲は、その臨界励起エネルギーに電子が達するまでの領域(一次励起X線発生領域)となります。例えば、K線(L線)の発生領域は、L線(M線)の発生領域よりも小さくなります。ところで、前述したように、Fe-K α 線の場合には、臨界励起エネルギーが約7 kVであり、効率的に取得するためには10~15 kVの加速電圧が適していることを述べました。空間分解能を向上させたい時には、この加速電圧を低く設定すればいいので、Fe-K α 線ではなく、Fe-L α 線(0.705 keV)を用いることも考えられます。ただし、この時にも、図6で述べたように、Fe-L α 線を効率的に取得するために加速電圧を1~3 kVの範囲で選定しましょう。ここまで述べたように分析時の空間分解能には種々の要因が関与しますが、空間分解能を検討する際の特性X線発生領域は一般に次式で近似的に求めることが可能です⁽⁶⁾。

$$R_{sx} = \frac{1}{40} \frac{AV^{1.7}}{\rho Z}$$

R_{sx} : X線有効発生深さおよび径(μm) A : 平均原子量
 ρ : 平均密度 Z : 平均原子番号 V : 加速電圧(kV)

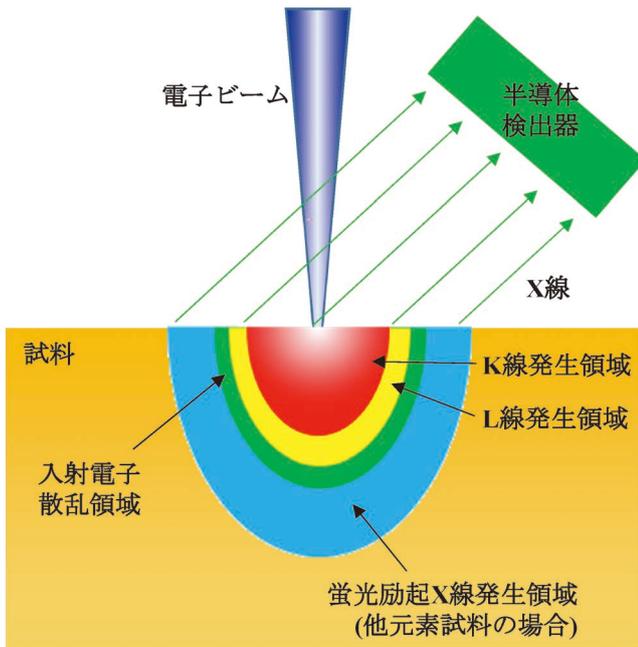


図8 試料内部でのX線発生領域。

SEMの場合、入射した電子線は試料表面から内部へと侵入散乱します。その深さや範囲は加速電圧に依存します。この侵入領域やその周囲からX線が発生しますので、分析時の空間分解能に配慮することが必要となります。電子線はエネルギーを失いながら内部へと侵入していきます。従って、特性X線の発生領域は、臨界励起エネルギーに達するまでの領域(一次励起X線発生領域)と考えられ、K線(L線)の発生領域は、L線(M線)の発生領域よりも小さくなります。

試料の構成元素にもよりますが、空間分解能は数10～数100 nm程度が限界と考えましょう。また、軽元素(B, C, N, O等)を対象に加速電圧10 kV程度以上で分析を行う場合は、試料を薄膜(~500 nm程度)にすることで、試料内の電子線の広がりや抑えられて空間分解能を向上できます。

③ Dead Time(不感時間)

X線の波高分析には、エネルギー値や個数を演算するための僅かな時間が必要です。多量のX線が検出器に入射すると、この演算が追い付かなくなり、入射したX線の数え落としが生じます。Dead Timeはこの数え落としの割合を示しています。検出器に入射したX線全てを計測できている時にはDead Timeが0%と表示されます。Dead Timeが高すぎると、定量解析に誤差が生じ、後述するサムピークが発生しやすくなります。電子線の加速電圧やプローブ電流、分析ソフトにて時定数[†]を調整し、Dead Timeは20%程度を超えない範囲となるようにしましょう。

④ 試料形状と半導体検出器の相対位置の影響

分析時には、試料と半導体検出器との位置関係にも配慮する必要があります。分析を行う面が平坦であれば特に問題はありませんが、分析面が凹凸である場合には、半導体検出器の位置によっては図9(a)に示すように凸部が邪魔となり、

[†] 時定数は一つのX線光子が検出素子に入射したときのエネルギー計測時間を示します。一般に時定数が大きいとエネルギー分解能が向上しますが計数率が低くなります。逆に、時定数が小さいと計数率は高くなりますがエネルギー分解能は落ちます。

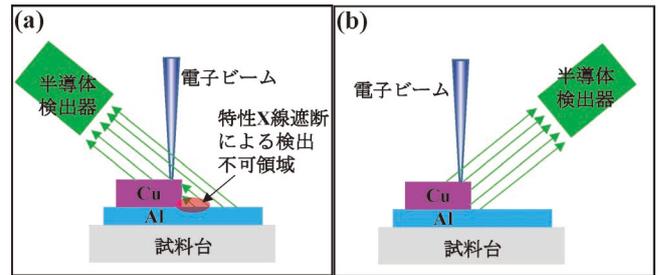


図9 X線検出に及ぼす試料表面の凹凸形状と半導体検出器の位置関係の影響。試料凹凸と検出器の位置関係が、(a)不適切および(b)適切。

(a)では、凸部が邪魔となり半導体検出器に特性X線が届かない領域が存在しています。分析時には、分析面の凹凸具合と半導体検出器との位置関係を十分に検討して、可能であれば図(b)で示すような、どの領域からも特性X線が取得可能な位置関係で分析を行うことが必要です。

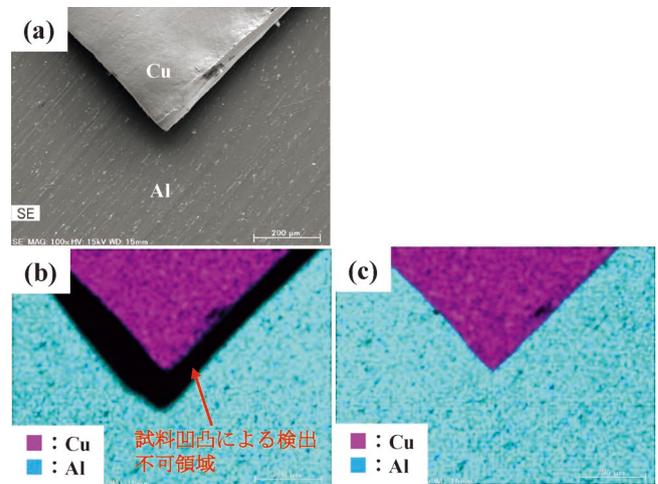


図10 Alの上にCuを置いた状態(凸凹に対応)でのEDSマッピング結果。(a) EDS分析領域のSEM像、(b)試料の凹凸と検出器位置が不適切なときおよび(c)試料凹凸と検出器位置が適切なときのEDSマッピング像。

(b)では、試料凹凸と検出器位置が不適切な配置であるため、検出不可の領域がEDSマッピング像中に黒く現れています。適切な位置関係である(c)ではそのような領域は存在していません。

特性X線が検出できない領域が現れてしまいます。そのため、予め分析面の凹凸具合と、半導体検出器との位置関係を十分に検討して、可能であれば図9(b)で示すような、どの領域からも特性X線の取得が可能な位置関係で分析を行うことが必要です。一例を図10に示します。試料には、図10(a)に示すように、Al上にCu板を置いたものを用いました。まず、図9(a)のような不適切な位置関係の場合、図10(b)のように、発生した特性X線の一部がCu板の凸部により遮断されてしまい検出不可能となる領域が暗い影として存在しています。それに対し、図9(b)のような適切な位置関係であれば、図10(c)のように、凹凸の影響を大きく低減できます。対物レンズ直下に挿入する円環状の半導体検出器の場合には、ここで述べたような影響を軽減できます。

⑤ Working distance (WD)との関係

WDは、ピントが合っている時の対物レンズ下面から試料表面までの距離となります。組織観察時の分解能向上のために小さいWDを設定すると、試料面と対物レンズ下端の距離が短くなるため、特性X線の検出効率(試料より発生した全X線量に対する検出されたX線量の割合)が低下してしまいます。分析時に用いる推奨WD値が指定されている場合がありますので、一度、この値を確認しておきましょう。この設定は、定量解析時の精度にも関係してきます。

⑥ 疑似X線ピーク⁽¹⁾⁽⁸⁾

試料を構成する元素由来の特性X線や連続X線以外に、分析の障害となる以下のような疑似X線ピークが検出されることがあります。

エスケープピーク：入射X線が検出素子のSiを励起してしまい、自身はそのエネルギーを失った位置にピークを形成してしまう疑似ピークです。例えば、Fe-K α (6.398 keV)が、Si-K α (1.739 keV)を励起してしまうと、その励起エネルギーが失われたエネルギー値である4.66 keVにFe-K α が疑似ピークとして現れます。ただし、多くのEDS分析ソフトには、このようなエスケープピークを除去する機能が付属されているため、近年ではそれほど気にする必要はありません。

サムピーク：マルチチャンネル波高分析器での演算時間内に、偶然、二種類のX線が入射してしまうと、それぞれが加算されたエネルギー位置に疑似ピークが現れます。これをサムピークと呼びます。例えば、Al₂O₃を例にすると、O-K α (0.525 keV) + O-K α のサムピークが1.05 keV程度の位置に、O-K α + Al-K α (1.486 keV)のサムピークが2.00 keV程度の位置に、Al-K α + Al-K α のサムピークが2.97 keV程度の位置にそれぞれ発生してしまいます(図11)。サムピークは、分析時のプローブ電流が過大で、検出器に多量のX線が入射するときに生じます。プローブ電流を減少させて、X線量を低減させることで抑制できます。EDS分析ソフト上に表示されるDead timeを20%程度までに抑えることでサムピークの抑制を低減できます。

システムピーク：反射電子やX線が試料台表面や試料室壁面などを励起してしまうことで生じる不要なX線をシステムピークと呼びます。Al試料台に固定したCuの分析例を図12に示します。Cuの他に、試料台由来のAlのX線ピークも確認できます。試料測定位置、表面形状、検出器との位置関係で改善できる場合もあります。いずれにせよ、データの解析時には十分な配慮が必要です。

⑦ 試料の帯電(チャージアップ)⁽¹⁾⁽⁸⁾

入射電子によって、試料表面が帯電する現象がしばしば生じます。チャージアップが発生すると、●画像が局所的に非常に明るい、もしくは暗いコントラストとなる、●電子線の走査方向に非常に明るい、もしくは、暗い線状のコントラストが現れる、●画像に歪みが生じる、●凹凸感の欠落した画像となる、●試料がドリフトする、などの現象が発生します。帯電の防止策としては、加速電圧やプローブ電流等を低下させるか、試料表面にC、Au、Pt、Os等の導電膜を蒸着します。ただし、導電膜を形成した場合には、分析時にその

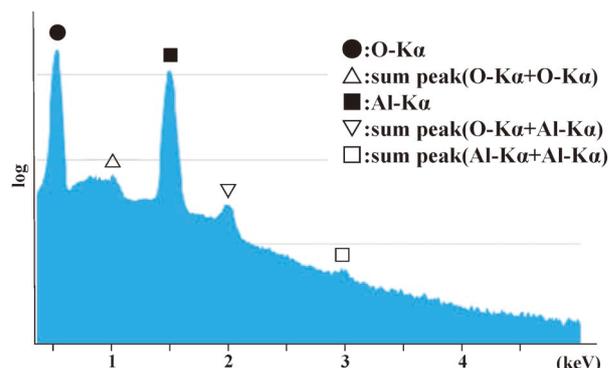


図11 Al₂O₃ 試料における疑似X線ピーク(サムピーク)の例。マルチチャンネル波高分析器でのX線ふるい分けのタイミング内に、偶然、二種類のX線が入射してしまうと、それぞれのX線から発生する電荷量(電子-正孔対)を正しく分離できなくなります。その結果、それぞれが加算されたエネルギー位置に疑似ピークが現れます。これをサムピークと呼びます。図中黒で示したAl-K α 、O-K α 以外に、白で示したO-K α (0.525 keV) + O-K α のサムピークが1.05 keV程度に、O-K α + Al-K α (1.486 keV)のサムピークが2.00 keV程度に、Al-K α + Al-K α のサムピークが2.97 keV程度に発生しています。

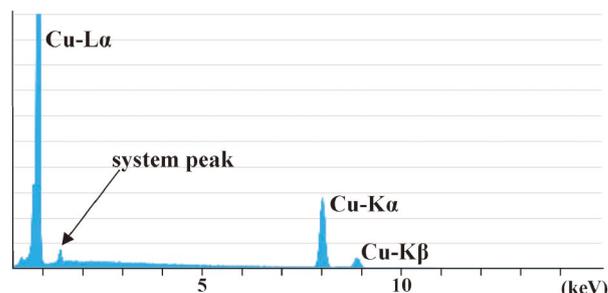


図12 Al試料台に固定したCu試料のX線スペクトル。Cu由来の特性X線以外に、図中矢印で示す位置に試料台由来のAlの特性X線が確認されています。試料での分析位置や試料形状を適切に調整すると、システムピークを減少させることができます。

成分も検出されますので、目的とする特性X線との分離が可能か否かについて十分検討してから導電膜を選択して蒸着する必要があります。また、試料ドリフトについては、EDS分析ソフトに付属しているドリフト補正機能を利用することもできます。一例として、図13にドリフト補正未使用時と使用時のCu粉末のEDS元素マッピング結果を示します。図13(a)のSEM像に対し、ドリフト補正未使用時の元素マップ(図13(b))では、測定中のチャージアップによる試料ドリフトの影響でCu粉末のマッピング像がぼけていることが分かります。ドリフト補正を使用している図13(c)では、Cu粉末の輪郭と元素マップが対応しています。

⑧ 試料汚染(コンタミネーション)の影響

コンタミネーション(コンタミ)は、試料周辺の炭化水素系のガス分子が電子線照射によって重合、架橋して、Cを主成分とする膜が試料表面に固着する現象です。分析後に、分析箇所を確認すると、他の領域とは異なるコントラストで観察されることがあります。これは、分析中に生じたコンタミに

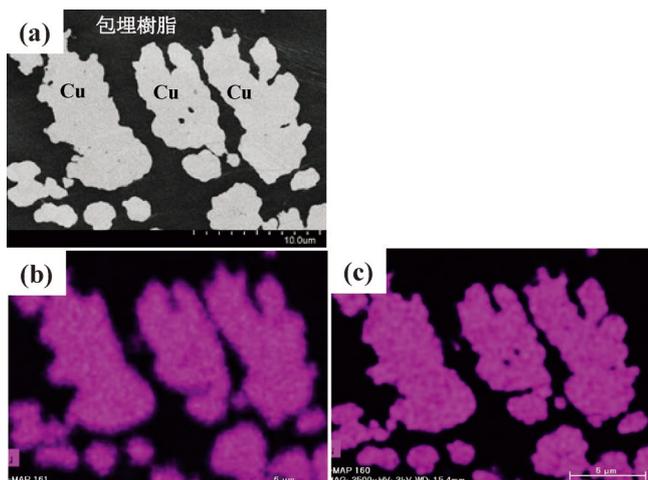


図13 Cu粉末のEDSマッピング像に及ぼすドリフト補正機能の効果。(a) EDS分析領域のSEM像, (b)ドリフト補正未使用時, (c)ドリフト補正使用時。測定中に生じた試料のチャージアップによるドリフトの影響で, (b)ではぼけた像となっています。(c)では, ドリフト補正を使用しているため, SEM像で確認できるCu粉末の輪郭とEDSマッピング像の輪郭が対応できています。

起因しています。コンタミを構成するCの特性X線が検出されたり, コンタミで表面がカバーされたりすることにもなりますので, 試料由来のX線信号量も低下します。コンタミを低減させる方法として, ・試料室内の残留ガス分子を減らす(真空度を良くする), ・導電性ペーストや導電性テープの使用量をできるだけ少なくする, ・試料台に試料固定後, 60°C程度で数時間加熱して試料および固定剤の脱ガスを行う, ・コールドトラップを用いて試料近傍を冷却する, ・樹脂埋め試料等の場合には, 樹脂部分に電子線を照射しない, などが挙げられます。また, コンタミが堆積すると, 表面状態が経過時間ごとに変化するため, 前述したドリフト補正機能がうまく動作しなくなることも起きます。これは, ドリフト補正のための基準画像と, コンタミが堆積していくリアルタイム画像とに大きな違いが生じるためです。

1-3-1-4 定性解析

付属の分析ソフトで対応できます。ただし, ピークを検出するための条件設定がありますので, 必ず確認しておくことを勧めます。条件設定に依存して定性解析結果は大きく変化します。少なくとも, 何も考えずに定性解析結果を鵜呑みにすることは禁物です。また, EDSのエネルギー分解能(Mn-K α 線で定義)は125~140 eV程度であるため近接するピークの分離性は高くありません。原子番号が隣り合う元素のK α 線とK β 線のピークが重なる場合(Ti-K β とV-K α , Fe-K β とCo-K α , V-K β とCr-K α , Co-K β とNi-K α , Cr-K β とMn-K α 等)や, 軽元素のK線と重元素のL線またはM線とが重なる場合(Na-K α とZn-L α , Si-K α とSr-L α , S-K α とMo-L α およびPb-M α , Ti-K α とBa-L α 等)など多数生じます。互いに近接しない特性X線を選択する必要があります。例えば, FeとCo両方を含む試料の分析時には,

Fe-K β とCo-K α を用いるのではなく, Fe-K α とCo-K β を用いることが適しています。比較のための標準試料を用意して, そのピーク強度比(ピーク形状)を把握しておき, 測定試料からのデータと比較する方法も考えられます。

1-3-1-5 定量解析⁽¹⁾⁽⁸⁾

SEMを用いたEDS分析の定量解析では, 未知試料中の元素Aの濃度 C_A は, そのX線強度 I_{AU} と標準試料のX線強度 I_{AS} の比 I_{AU}/I_{AS} から単純に求める(Ratio法)ことはできません。その理由は, ・試料の平均原子番号(Z)に依存して, 特性X線の発生状況が変化してしまうZ効果, ・試料内で発生した特性X線が試料外に脱出するまでに自己吸収(Absorption)を受けるA効果, ・ある特性X線が他のX線によって励起(蛍光励起, Fluorescent Excitation)されるF効果, を考慮しなければならないためです。未知試料中の元素Aの濃度 C_A は, それぞれの効果に対する補正(ZAF補正)を考慮し, 次式を用いて求めます。

$$C_A = I_{AU}/I_{AS} \cdot Z \cdot A \cdot F$$

分析ソフトには, この計算プログラムが内蔵されていますので, 測定者は, I_{AU}/I_{AS} の測定精度の向上に努めるだけで構いません。また, ZAF補正を基本として, さらに, X線発生深さ分布関数(ϕ) (吸収補正と原子番号補正で重要となるX線発生関数), 密度(ρ), 平均原子番号(Z)を, 実験値に対してさらに最適化させたPhi-Rho-Z法(ファイローゼット法)が利用できる分析ソフトもあります。軽元素を含む定量解析において特に効果があるとされています。その他, 標準試料による特性X線強度データベースを利用することも可能です。

定量解析をより高い精度で行うには, ・図6の関係を考慮, ・試料(または目的領域)以外で発生したX線への配慮, ・X線発生領域が目的の分析領域(広さ, 深さ)以内である, ・できるだけX線発生領域を小さくする, ・試料表面をできるだけ平坦にする, ・疑似X線などが含まれていない, などの要件を満たす必要があります。また, 軽元素はX線吸収係数が大きいので, X線発生領域が深くなってしまいう高い加速電圧は適していません。軽元素と他元素を含む試料では, 特性X線の発生領域に大きな違いが生じて定量精度を低下させる原因となるために注意が必要です。なお, 試料を構成する元素やその元素の分散状態, 測定時の電子線加速電圧等条件によっても異なりますが, 定量分析精度は数%程度, 検出限界は0.1~1 mass%とされています。分析ソフトにもよりますが, 定量計算を実行すると, 定量値に対する誤差も算出されます。これは特性X線ピークをガウス分布と仮定して解析を行う際に, 得られたX線スペクトルからバックグラウンドの除去やピーク分離を行います。この時に発生するフィッティング時の誤差です。通常数%程度に抑えられていると良好な解析が行えていると言えるでしょう。

1-3-1-6 分析手順

はじめに

試料測定面形状は可能な限り平坦であることが望まれます。

す。次に、できるだけ測定面に対して垂直に電子線が照射されるような条件を考慮しましょう。これは、分析時のアライメント設計がこの条件を前提としていることが多いからです。次に、分析箇所など周辺も含めて一度組織を観察しておきましょう。チャージアップ、ドリフト、SEM 像に時間経過による変化がないことを確認します。準備ができれば、どのような分析を行うかを検討します。分析元素が未知の場合には、加速電圧を15~20 kV に設定し、低倍率(~数百倍)にて試料の広い領域から特性 X 線を取得し、元素の特定を行うと良いでしょう。次に分析方法を決めます。電子線の位置を固定して(一点の分析箇所)分析を行う点分析、線状で分析する線分析、面状で分析する面分析と呼称します。面状での分析では、一点、一点電子線を移動、停止させて分析を行い、元素の分布状況を調べるのがマッピングですが、停止させることなく連続的に移動させて指定した領域全体に含まれる元素を分析することもできます。この場合には、像を観察するスキャンモードで X 線を収集していきます。分析方法の検討が終了したら加速電圧の検討を行い、プローブ電流と時定数を調整し、Dead Time を20%程度(最大でも40%程度)に設定し、分析を開始します。以下、図14に示すシート状の Cu, Ni, Cu-Ni 合金を樹脂で張り合わせた試料を例として説明していきます。

① 分析領域の確認

分析領域の確認を行います。SEM 観察に適した条件(電子線加速電圧やプローブ電流値、さらには WD 等の試料位置)と分析に適した条件は必ずしも一致しないため、分析を行う領域の鮮明な像を事前に取得しておくことをお勧めします。分析後ではコンタミが顕著となることもあります。

② 分析最適位置への試料移動

試料を分析に最適な位置に移動させます。・最も特性 X 線の検出効率が良い WD (もしくは試料分析面) の設定、
・WD を小さくしなければならぬ時には、半導体検出器を分析のための規定位置まで挿入したときの試料ステージや試

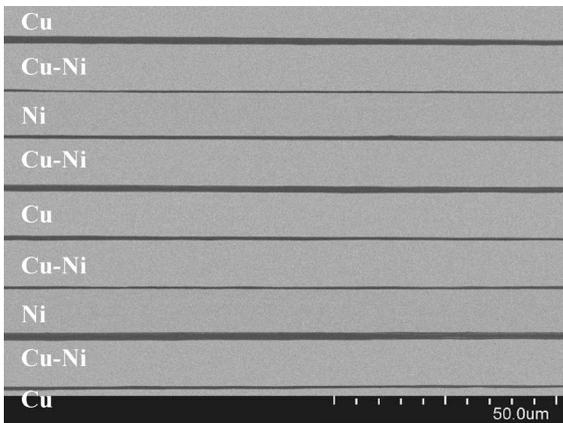


図14 Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の断面 SEM 像。

モデルサンプルとして、Cu, Ni, Cu-Ni 合金のシートを樹脂で張り合わせたものを作製しました。各シートの暗いコントラスト領域には、接着に用いた樹脂が存在しています。

料との接触の確認、
・試料に凹凸がある場合には、半導体検出器との位置関係を確認し、特性 X 線検出不可領域が生じるか否かの確認、これらを把握して、試料を最適な位置に移動させます。

③ 点分析、広領域分析および定性解析

試料を最適位置へ移動させたら、いよいよ EDS 分析を行います。まず、分析を行う領域全体からの X 線を取得し、分析領域に存在する元素の確認を行います。図15に示すように、金属シートを構成する元素である Cu, Ni および樹脂の主な構成元素である C, O の特性 X 線ピークが確認されました。次にそれぞれの金属シート領域において点分析を行います。図16にそれぞれの領域から取得された X 線スペクトルを示します。それぞれの金属シートが Cu, Cu-Ni, Ni で構成されていることがわかります。このように適宜点分析や広領域分析を行い、定性解析結果を参考に、対象とする分析元素の情報を収集します。

④ 定量解析

1-3-1-5の定量解析に記述した内容に注意しながら、点もしくは広領域から X 線を取得し、分析ソフトに搭載されて

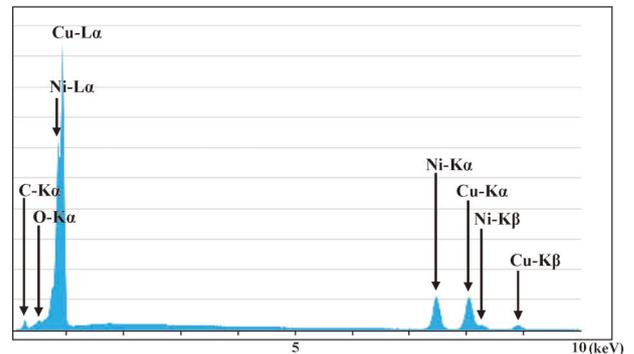


図15 Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の広領域から取得した X 線スペクトル。
金属シートを構成する元素である Cu, Ni および樹脂の主な構成元素である C, O の特性 X 線ピークが確認されます。

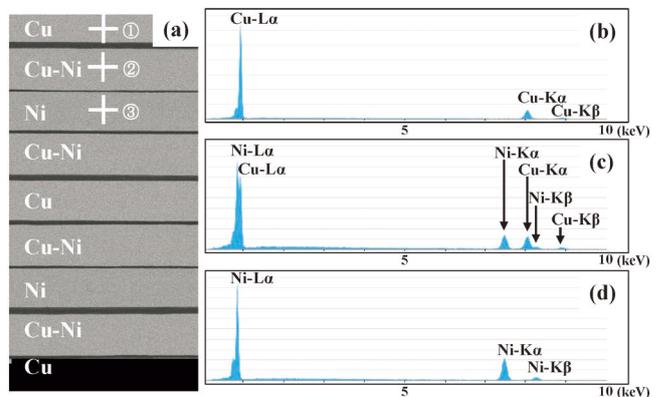


図16 (a) Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の断面 SEM 像と点分析領域①~③, (b), (c), (d)は(a)に示した①, ②, ③の箇所から取得した X 線スペクトル。各領域より取得した X 線スペクトルにより、それぞれの金属シートが Cu, Cu-Ni, Ni により構成されていることがわかります。

いる定量解析機能を使用してZAF補正を用いた手法で解析を行います。今回は、加速電圧の違いによる定量解析結果への影響も検討してみます。電子線加速電圧を5kVと15kVの条件で実施した定量解析結果を表1に示します。今回分析に使用したCu-Ni合金のカタログ値「Ni:42~48%, Cu:balance, その他微量元素有り」と比較すると、加速電圧15kVでの定量結果は精度が高く、誤差の値も1桁に抑えられた分析です。これに対して、加速電圧5kVでは、定量結果に大きなずれが現れています。この原因として、加速電圧5kVでは、X線の強度が低いCu-L α 線、Ni-L α 線しか検出できないため、連続X線によるバックグラウンドの影響や、CuとNiのL α 線の分離が不十分であったことが要因と考えられます。バックグラウンドの除去については、連続X線の影響が強くなるエネルギー範囲の特性X線を使用しないことや、十分な計測時間を確保することが重要な条件となります。

⑤ 線分析

図17に線分析の一例を示します。Cu, Niの分布が認められ、かつ、各金属シート間に樹脂成分であるCが確認されています。このように直線状での特性X線強度変化を確認することで、今回のような層構造を有する試料や、例えば、複合材料における元素分布などを確認することができます。ここで注意点として、線分析ではバックグラウンド除去やピーク分離が行われずに分析結果が表示される分析ソフトが多いため、S/N比が十分でない場合や、ピークの重なりがあるときには正しい元素分布が得られない可能性があることに注意しましょう。精度を向上させるためには計測時間を増加させることが最も手取り早い方法です。

⑥ 面分析

面分析(マッピング)は、試料の組織と元素の分布とを対応づけられる有効な分析手法です。図18はその一例です。指定した元素ごとに特性X線が高い領域は明るく、弱い領域は暗く表示されます。これをマッピング像と呼びます。図18に示したマッピング像は特性X線の強度で表示していますが、各測定点に対して定量解析を実施し組成として表示することもできます。定量解析表示の場合には、定量解析時の誤

表1 分析時の加速電圧を変えた時に得られるCu-Ni合金シートのEDS定量解析結果。

加速電圧	対象元素	特性X線	mass%	Error
	5kV	Cu	L α	72.426
Ni		L α	27.574	8.969
15kV	対象元素	特性X線	mass%	Error
	Cu	K α	56.814	6.425
	Ni	K α	43.186	4.719

加速電圧15kVでは、Cu-Ni合金はカタログ値(Ni:42~48%, Cu:balance, その他微量元素有り)に近いですが、加速電圧5kVでは大きく異なっています。5kVでは、連続X線によるバックグラウンドの影響を大きく受ける領域に現れる特性X線しか解析に使用できなかったことや、Ni-L α とCu-L α のピーク分離が不十分であったことが大きな要因と考えられます。

差を小さくするために、十分な計測時間を確保する必要がありますが、より正確な組成の違いを反映することが可能となります。マッピング像が得られたら、予め取得しておいた鮮明なSEM像と対応させて、元素分布に関する情報を確認しましょう。十分な強度の蓄積はより正確な情報のための基本的な指針です。ところで、前述した線分析と同様に、分析ソフトの基本的な処理方法を確認しておきましょう。

⑦ 微小領域分析(点分析)

数 μm 以下の組織から定性解析を行う微小領域分析の注意点を説明します。図19は、金属シート張り合わせ試料の樹脂領域の点分析結果です。樹脂層の厚みは厚いところで1.5 μm 程度の厚みになります。加速電圧5kVでは樹脂由来のCおよびOの特性X線ピークが確認されていますが、加速電圧15kVでは、CとOに加えて、Ni-L α , Cu-L α の特性

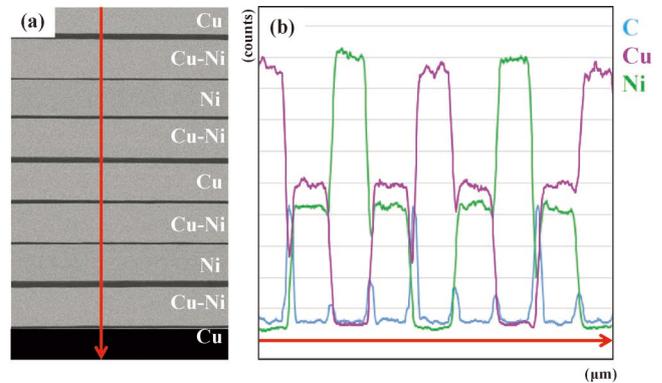


図17 Cu, Ni, Cu-Ni合金シート張り合わせ試料の(a)SEM像および線分析領域(矢印で示した領域)および(b)線分析結果。

Cu金属シート領域ではCuの特性X線強度が強く、合金シート領域ではCuおよびNiの特性X線強度が中間程度の強度、Ni金属シート領域ではNiの特性X線強度が強く確認できます。また、各金属シートの間の領域にて樹脂成分であるCの特性X線が確認されています。

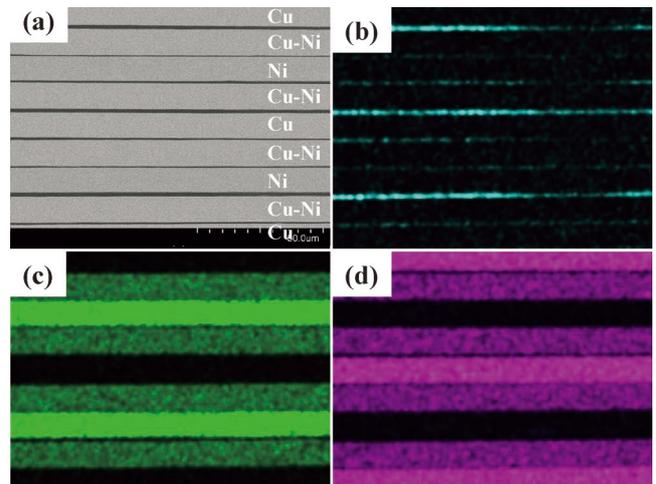


図18 Cu, Ni, Cu-Ni合金シート張り合わせ試料の(a)断面SEM像, (b)C, (c)Ni, (d)Cuのマッピング像。

強度表示の場合には、特性X線強度の高い領域が明るく、強度の弱い領域は暗く表示されます。樹脂領域ではCが検出されています。

ファラデーの研究態度と金属研究

金 見 紘 征*

1. ま え が き

どの学問分野も先人の業績の積み重ねの上に成り立っている。ところが、我々は往々にして結果のみを学び、どのようにして得られてきたかを知ることが少ない。過去の知見は常に陳腐になるのが宿命であるが、得られた経緯を知ることが研究の仕方を学ぶ観点から常に大切であると考え、ファラデー(Michael Faraday, 1791-1867)はイギリスの実験科学者で電磁気学と電気化学の分野で大発見をした⁽¹⁾。彼が金属研究をしていたことは顕著な他の業績に隠れてあまり知られていないが、紛れもなくその分野の先駆者であった。

彼が行った金属研究としては磁気材料研究もあるが、本稿では誰もが試みなかった多くの添加元素による合金鋼開発をしたことと酸化薄膜の生成が成因であると仮説を打ち立てた鉄の不働態研究を取り上げる。彼がどのような態度で研究に臨み、いかに研究を進めて成果を得たか、その足跡をたどる。今も彼の研究者魂から多くのことを学び取ることができるのではないだろうか。

2. 研 究 態 度⁽²⁾

ファラデーの学問的業績のみならず、その研究態度には深い感銘を覚える。自己研鑽の努力と信仰心に基づく真摯な研究態度であったからこそその学問的業績とも思える。彼のその資質が反映された研究全体に臨む態度および具体的に研究する時の流儀について述べる。

彼は鍛冶屋に生まれ初等教育しか受けなかったことを自覚し、20代は科学研究の傍ら、基礎学力をつけるため勉強サークルに入って自己研鑽した。自ら学び、自ら点検し、自ら改善することを科学実験で実践した。言い換えれば、科学実

験の遂行を自己研鑽のプロセスとする研究態度であった。22歳の時に王立研究所でカリウムなど6個の元素発見者であるDavyの助手に採用された。初めて論文を書いたのが25歳の時で、30歳前後までが初期研鑽過程である。それから10年間でより高度な研鑽過程である。40歳の時、Philosophical Transactions誌に、その後20年余りで30編続くシリーズ論文、Experimental Researches in Electricityを書き始めて研鑽期間を終えた。もっとも彼は研鑽は一生涯続くという認識であった。

一方、生活信条としてはキリスト教に対する信仰心が篤く、失敗を取り繕わない正直さ、特許申請しない金銭の無欲さ、爵位を断る謙虚さなど、自らに厳しい身の処し方を研究態度に反映させた。

後の論文集⁽³⁾の中の講演録“Observations on Mental Education”で彼の教育観、研究観を知ることができる。人は自己研鑽すべきであると言い、次のように述べた。他人の意見に盲目的に従わない。さりとて、好ましい意見ばかり探して反対意見を無視するのはよくない。正しいかどうかは自ら点検する。自らを疑うべきである。

教育は論ずるものではないと考えていた。指導者は指導される者より賢いわけではない。教育の最重要事項は判断力を磨くことであり、それを自己研鑽によって達成すべきである。判断を間違うのは判断力不足による。我々の感覚は素晴らしいが、感覚だけで判断すると間違う。情報不足の段階で判断するのがよくない。慌てて判断する必要はない。判断に絶対はないので、どのような判断も保留状態にあると考えるべきである。彼は科学研究をすることが思考を研ぎ澄まし、その科学的思考法自体が社会に役立つと考えていた。

彼の研究態度に基づく具体的な研究流儀には際立った以下の特徴がある。

* 秋田大学名誉教授(〒010-8502 秋田市手形学園町1番1号)

Faraday's Research Attitudes and Metallurgical Researches; Hiroyuki Kaneko (Emeritus Professor of Akita University, Akita)

Keywords: Faraday's diary, Wootz steel, meteoric iron, alloy steel, noble metal, James Stodart, Robert Hadfield, passivity, passive film, galvanic corrosion, Christian Schoenbein

2021年3月1日受理[doi:10.2320/materia.60.507]

(1) 克明な研究ノートの作成⁽⁴⁾

彼は記録して残すことにこだわった。1831年、40歳の時、それまでの試行錯誤の後に、実験ノートの記述法を一新し、まとまった文章の段落に通し番号を付け始めた。本稿の不働態研究の付録で実例を示す。最終番号は68歳の時の16041番に達する。彼自身は Experimental Notes と称したが、実験結果のみならず、研究計画、必読論文、実験方法、考察などを含むから研究ノートであり、以下研究ノートと称する。後々までも自らの研究の歩みの証として取り扱っている。大発見の舞台裏がよくわかる貴重な資料である。実験ノート、研究ノートはいかにつけるべきか、実験科学者はいかに研究すべきか、論文作成の準備はいかにすべきかなどの手本である。現在、全7巻の“Faraday’s Diary”⁽⁵⁾として刊行されている。

(2) 誠実で正直な対応

宗教的良心に基づき、データを一切ごまかさなかった。実験の失敗に際しては誠実で正直な対応をした。筆者は彼の電気分解の研究について研究ノートと発表論文のデータを比較検証した⁽⁶⁾。彼の研究ノートと論文のデータには全く食い違いはなく、取捨選択もほとんどしていない。論文で使わなかったデータは彼自身が不確かと判断したデータに限っている。失敗対応の例としてはアンチモンの電解に関する発表結果について Berzelius から批判された時、自ら実験法を改良し再実験して先に発表した実験結果は誤りであったと訂正文を出した。間違いを言い訳せずに率直に認めた。

(3) 多種類の実験試料を使用

彼が行った研究を鳥瞰すると、誰もがその幅の広さに圧倒される。電気分解の研究に限っても、手に入るありとあらゆる化学物質を電気分解した。水溶液だけでなく、熔融塩、固体なども電気分解した。電極も金属だけでなく、黒鉛、二酸化鉛などの非金属も材料として用いた。本稿で紹介する合金鋼の開発においても白金の外にパラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウムなどの特殊な白金族元素と鉄との合金化を試みている。限定された物質の結果だけから判断すると、物質の多様な挙動を発見できず、その物質の特殊な性質を一般的な性質と見間違ふ可能性があるかと危惧したに違いない。

(4) 多彩な実験手法

彼は固定的な実験手法を用いることを嫌い、常に実験法を改善した。電気分解の法則を発見した際に用いた電解槽も次々と7種類のものを考案した⁽⁷⁾。ガラス器具の作製に熟練していてその技術習得が化学者には大事であると強調した。同じ条件、同じ手法による再実験を行わなかった。同じ手法ではその手法特有の癖を排除できないと考えていた。

また、できるだけ小規模実験で知見を得ようとするのが彼の流儀である。本稿で紹介する不働態実験においても、平底の容器ではなく試験管で実験を行い、この方法を推奨した。

最近、なるべく少量の試料、溶液を使用して化学実験を行うマイクロスケールケミストリーが教育現場で推奨されているが、ファラデーはその先駆けである。

(5) 単独研究

実験作業を手伝う助手1名を雇ったが、実質的には単独研究であった。したがって発表論文の一切に精通していた。彼が単独研究をしたのは、他人のペースと合わなかったためと発表内容に強い責任感を持っていたためと推測する。同じ現象を観察しても人それぞれ別と感じていると言っている。共著論文としては、Phillips と行った塩化炭素の発見、ストダートと行った次の合金鋼の開発があるだけである。彼は若い頃は Davy に論文添削してもらっていたが共著論文はない。

3. 合金鋼の開発

鉄は他の金属をまとめて非鉄と称するように、最重要金属である。「鉄は国家なり」という言葉もある。ちょうど産業革命期で鉄を幅広く研究開発することが求められていた。鉄に炭素が含有されると特性が著しく変化することは認識されていた。さらに他の物質を添加して有用な特性を得ようとするのは当然の帰結であった。ただし、ファラデーが添加物の影響を計画的に調べようとするまでは本格的な合金研究は行われていなかった。彼がどのようなやり方で合金鋼開発にチャレンジしたかは、金属研究者の研究の仕方の源流とも思えるので紹介したい。なお、ファラデーの合金鋼に関しては鈴木⁽⁸⁾、田中⁽⁹⁾による解説もある。

(1) 以前の研究

イギリスでは、1740年に Huntsman によつてるつばに鋼材を密封して加熱溶解するつば製鋼法が開発された。そして、早くから鉄の製錬が行なわれていたシェフィールドが鉄の街としてより発展した。Davy は1812年に出した著書⁽¹⁰⁾で当時に知られていた金属の性質を詳しく記している。それによれば、鉄の性質は炭素含有量によって顕著に変化すること、熱処理の効果なども定性的にわかっていた。有用合金としてはスズ鋼について述べている。ファラデーは多くの金属の添加を行ったが、それらは発見されてからまだ日が浅かった。ニッケルは1751年、チタンは1795年、クロムは1797年に発見された。白金族のパラジウムは1802年、ロジウムは1803年にいずれも Wollaston によって、イリジウム、オスミウムは1803年に Tennant によって発見された。

ファラデーは、刃物製造に適したインド産のウーツ (Wootz) 鋼と錆びない鉄として知られた隕鉄に着目した。ウーツ鋼からダマスカス刀が作製された。その木目模様はダマスカス模様と呼ばれた。先行研究としては、1795年、Pearson がウーツ鋼の金属学的特徴を他の鋼と比較して調べた⁽¹¹⁾。18世紀末、王立協会関係者に世界各地から隕石・隕鉄が持ち込まれ、関心が広がった。宇宙からの隕鉄は昔から興味もたれ、エジプト、メソポタミアなどではそれから短剣、刃

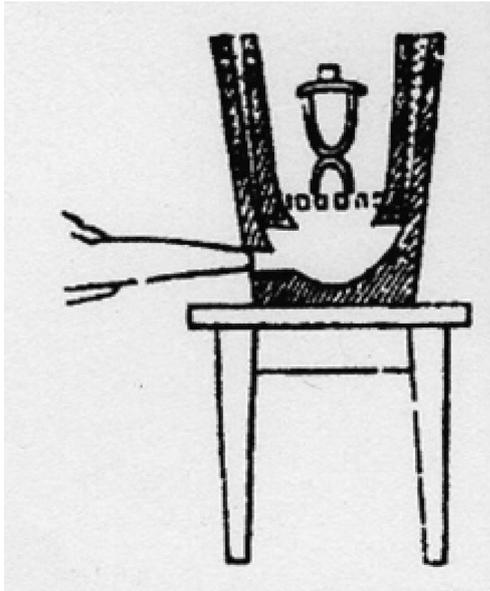


図1 研究用つぼ製鋼炉(文献14より).

物などが作製された⁽¹²⁾. 隕鉄はニッケル鋼であると認識されてニッケル含有量も分析された⁽¹³⁾.

(2) 研究経過

(a) 実験環境

ファラデーを取り巻く実験環境は今とは比べようもないが、彼が所属した王立研究所は当時としては最適な実験環境であった。彼は化学実験書“Chemical Manipulation”⁽¹⁴⁾の中で炉の取り扱いについて詳しい説明をしている。高温の火を取り扱う研究者は *philosopher by fire* と呼ばれていたそうである。危険で高度な仕事に従事している専門家として敬意を払われていたのであろう。王立研究所には図1に示すふいごで空気を強制対流させる研究用つぼ製鋼炉があった。外側と内側と二重の容器で作られており、外側の大きい容器は高さ18インチ(46 cm)、外径13インチ(33 cm)の寸法である。容器は黒鉛と粘土を混ぜて作製する。内側の容器の底に上部から火格子を入れて、その上に試料をつぼを置く。つぼの回りに燃料を詰める。特定の産地の粘土つぼ以外に黒鉛つぼ、白金つぼも使用された。高温ではつぼを二重にしてその間に粘土を詰めたりした。燃料はコークスであるが、コークスと木炭の混合も有効とした。

彼の論文には温度測定法の記述はないが、水銀温度計で測れる以上の高温では粘土の焼結による収縮を尺度とする Wedgwood 温度計が使用されており、さらに白金棒の熱膨張を尺度とする Daniell 温度計も考案されていた。1821年、Seebeck が熱起電力を発見したが、まだ温度測定に実用化されていなかった。

(b) 研究経過

ファラデーの研究の一大特徴は前述したように単独研究であることである。ただし、この研究はストダート(James Stodart, 1760-1823)との共同研究であり、共同でなければ

なし得なかった研究である。ストダートは医療器具の製造・販売を行い、王立研究所に出入りしていた。そして、彼自身、鋼の熱処理に精通し、研磨とか表面被覆に関する論文を発表していた。彼はウーツ鋼の模擬も試みたがまだ成功していなかった⁽¹⁵⁾。一方、ファラデーは鍛冶屋の生まれであるから、金属の取り扱いには慣れていて、鍛冶場と鍛冶に関することが好きであると言っている。1819年にお互い意気投合してストダートがファラデーに試料提供したのが共同研究のきっかけである。刃物鋼として知られるウーツ鋼、錆ない鉄である隕鉄の特性を調べ、それを参考に新規な添加金属で刃物鋼と耐食鋼を開発し、金属製造業者と連携して実際に製品を製造する研究プロジェクトを実施した。役割分担し、ファラデーが主として研究と論文作成を行い、ストダートは材料の調達と作製した鋼の刃物加工をした。1823年9月にストダートが死亡すると、ファラデーは翌年6月末でこの研究も終了した。彼はそれ以降には合金鋼に関する研究はしなかった。発表した論文は次の3報である。

- (i) M. Faraday, “An Analysis of Wootz or Indian Steel”, (1819)⁽¹⁶⁾
- (ii) J. Stodart, M. Faraday, “Experiments on the Alloys of Steel, made with a View to its Improvement” (1820)⁽¹⁷⁾
- (iii) J. Stodart, M. Faraday, “On the Alloys of Steel”, (1822)⁽¹⁸⁾

(3) 研究成果

(a) 論文(i)の成果

3頁の簡単な報告であり、研究目的はウーツ鋼には鉄と炭素以外にどのような物質が含まれているかを明らかにすることであった。切れ味の良いことで知られたダマスカス刀の原料であるインドのウーツ鋼、それとは出所の異なるインド鋼と地元のイギリス鋼がストダートから提供された。ファラデーは詳しく分析法を述べている。試料を硝酸塩酸混合液で加熱溶解した。化学分析した結果、ウーツ鋼にはアルミナ、シリカが含まれていた。インド鋼にはシリカが入っておらず、イギリス鋼にはどちらも入っていなかった。

(b) 論文(ii)の成果

このような(i)の成果を踏まえ、ウーツ鋼を模した合金を製造すること、さらに優れた特性を有する合金開発を目指した。その研究目的は2つあり、1つは刃物に使える鋼の開発、2つ目は酸化しにくい鋼を開発することとし、さらに反射鏡にも使える金属の組み合わせを調べることも付け加えた。その成果を論文(ii)に発表した。

始めて鉄の合金化実験をしようとするれば、なるべく身近に知られた金属との合金化を図るのではないだろうか。ところが、ファラデーは労力を惜しまず、何事も徹底するのが流儀で特殊な白金族を含むできるだけ多種類の材料を用いた。鉄、鋼に添加実験して調べた金属は、銅族の銅、銀、金、遷移金属のニッケル、クロム、白金族のイリジウム、オスミウム、パラジウム、白金、ロジウムおよびチタン、スズの12

種類である。白金族ではルテニウムだけがないが、まだ発見されていなかった。貴金属が多いのはそれ自体酸化しにくい金属で耐食鋼開発に役立つと期待したに違いない。貴重で普通には入手が難しい白金族を使用できたのは、Wollaston から提供してもらったからである。彼はパラジウム、ロジウムを発見した著名な学者で、その他にも研究の各段階で助言を受けたと感謝している。

ウーツ鋼を合成することを試みたが、多くの実験は無駄になった。その実験過程で鉄と木炭を長く高温保持すると 1/8 インチ (0.32 cm) 以上の幅の板状高結晶性のものが得られ、分析すると 94.36%Fe + 5.64%C (筆者注: $\text{Fe}_{3.6}\text{C}$ に相当、百分率は mass%, 以下同様) の炭化鉄であった。アルミナを添加した試料ではダマスク模様が現れた。以前にストダートの発表論文で酸化の程度の差によるのではないかと化学者で雑誌編集者の Nicholson はコメントしたが⁽¹⁵⁾、この模様は結晶模様であると判断した。

つぎに腐食しないことが知られていた隕鉄に着目した。シベリアからの隕鉄を有名な化学者で親しかった Children に分析してもらった。3 回の分析結果の平均値は鉄に 8.96% ニッケル含有であった。そこで、それを模擬すべく、3%Ni, 10%Ni 含有鋼を合成しているが、記録に現れた最初のニッケル鋼の成功である。鋼がニッケルを含むと酸化防止に有効であったが、逆にニッケルに鋼を含むとニッケルのときよりも腐食することを確認した。

銀と鉄が固溶しないことは今ではよく知られているが、当時は何の知見もなかった。彼によれば、銀と鋼を反応させると奇妙なことが起こった。高温保持では合金になっているが冷却すると表面に針状の銀が析出し、美しかった。鉄と銀の割合を 500:1 にすると表面に銀が見られず合金化したと判断した。銀と合金化した刃物はロジウムと合金化したものよりわずかに特性は劣るが、価格を考慮すれば、こちらがよい。ロジウムと鋼の合金は固く、刃物に適している。ウーツ鋼より 30°F、イギリス鋼より 40°F 高い温度で焼きなます必要があると言っている。ファラデーは熱処理の重要性を認識しており、厳密な温度管理を行った。彼は著書⁽¹⁴⁾で熱浴を詳しく説明している。取り扱いに注意すれば水銀浴を広範囲の温度域で使用できると推奨した。

白金の添加は有効であり、どんな割合でも合金化する。重量比で白金 50、鋼 50 の合金は美しく、磨くと曇らない鏡になる。金、銅、スズの添加については簡単にしか述べていない。銀鋼は刃物にもダイスにも有効だろう。実験室ではせいぜい 2000 グレイン (130 g) までのもので行った。小さい規模でうまくいっても、大規模にしてうまくいくとは限らないが、やってみる価値があると締めくくっている。

実際に作製した証拠として合金の比重を図 2 に示している。2 個の試料で混合比による計算比重と測定値を比較している。示されている元素の%ないし比率は混合した成分の重量 (質量) の割合であり分析値ではない。彼は実験前の混合総重量と実験後の総重量が一致すれば分析せずとも問題ないとした。開発途中における臨機応変の判断である。後述するハド

Table of Specific Gravities of Alloys, &c., mentioned in the preceding Paper.

Iron, unhammered,	7.847
Wootz, unhammered, (Bombay)	7.665
Wootz, tilted, (Bombay)	7.6707
Wootz, in cake, (Bengal)	7.730
Wootz, fused and hammered, (Bengal)	7.787
Meteoric iron, hammered,	7.965
Iron, and 3 per cent. nickel,	7.804
Iron, and 10 per cent. nickel,	7.849
Steel, and 10 per cent. platinum, (mirror)	8.100
Steel, and 10 per cent. nickel, (mirror)	7.684
Steel, and 1 per cent. gold, hammered,	7.870
Steel, and 2 per cent. silver, hammered,	7.808
Steel, and 1.5 per cent. platinum, hammered,	7.732
Steel, and 1.5 per cent. rhodium, hammered,	7.795
Steel, and 3 per cent. nickel, hammered,	7.750
Platinum 50, and steel 50, unhammered*,	9.862
Platinum 90, and steel 20, unhammered†,	15.88
Platinum, hammered and rolled,	21.25

図 2 合金の比重(文献17より).
原注: *混合計算比重: 11.2723
†混合計算比重: 16.0766

フィールドが分析したものでは、図 2 で重量比 Fe50, Pt50, 比重 9.862 と記されたものは Fe51.00, Pt48.60, C0.18, 比重 9.83 でよく一致していて、判断の妥当性を認めている。

(c) 論文(iii)の成果

この論文では(ii)論文で得られた学術的結果を踏まえて実用化を目指した。そして得られた合金の腐食特性を調べた。新しくパラジウム、イリジウム、オスミウム、クロムの添加実験をした。るつぼの取り扱いには苦勞している。ファラデーが用いた実験炉なら純鉄を 12~15 分で溶解できたし、ロジウム、白金の溶融にも役立った。ただし、チタンを高温還元しようとしたが、高温に耐えずにるつぼが損傷してしまい、還元できなかった。失敗の報告であるが、チタンの炭素直接還元が至難であることを知らしめた意義がある。

合金の化学分析、また腐食試験の見地から多くの酸を使って反応を調べている。白金鋼を硝酸に溶かした溶液を加熱すると爆発すること、水銀の上にその液を垂らすと 400°F (204°C) で爆発することなどを記している。普通には試みそうもない実験である。腐食試験では次のような事例をあげている。純鉄の代わりに鋼を用いると合金が酸化しにくくなるのは奇妙である。鋼と白金鋼を硫酸に浸すと、白金鋼の方が激しくガス発生をしていて、白金鋼ではボルタ結合になって鉄の腐食が加速すると示唆した。合金化すると腐食しにくいと言っているが、彼は異種金属の接触によるガルバニック腐食を認識していた。

ポーキサイトの発見者でもあるフランスの Berthier がクロムを添加すると耐食性が増すことを発見したことを引用し、クロム添加が有効であることは確認したが、深くは追及しなかった。Berthier 自身はファラデーの合金研究に刺激を受けたと言っている⁽¹⁹⁾。ファラデーは懇意になっていたジ

ユネーブの De la Rive に自分の研究を手紙で伝え、彼がそれを仏訳して知られていた⁽²⁰⁾。3元系では銅、イリジウム、オスミウムの場合だけ行っている。さらに研究する価値があるが、骨の折れる仕事で時間と忍耐が必要である。新化合物の応用範囲を広げるには金属の純度を上げること、完全に溶解させること、熱管理が必要であると述べて、この論文を締めくくっている。

その後、ファラデーは関連した研究で論文を発表したことはなかったが、ずっと関心を持っていた。有名な「ロウソクの科学」の原本第2版⁽²¹⁾には70歳の時に行った講演録“Lecture on Platinum”が付いているが、付いている訳本はない。白金の製錬について説明してから白金、鉄、アンチモンをボルタ電池による通電加熱、酸水素炎などの燃焼加熱で溶解のしやすさを実演した。大変な準備が要るが、彼の科学講演は常に実演付きであった。

(4) ハドフィールドによる検証⁽²²⁾

ハドフィールド (Robert A. Hadfield, 1858–1940) は、シェフィールド出身の金属学者で、マンガン鋼、ケイ素鋼の開発で著名である。彼は、ほぼ1世紀前のファラデーの論文内容を詳しく検討した。幸い、ファラデーの残した試料箱にあった79個(1個を予備試験に使用)の実験試料、また現在も一部は展示されているがロンドンの科学博物館に提供された若干の試料、作製されたナイフ試料などを化学分析し、硬度、金属顕微鏡観察、腐食試験などを行った。ファラデーの純鉄を分析すると、当時としては低炭素の0.07% C 純鉄があった。ファラデーは硬さ測定をしなかったが、当時の鋼を用いるブリネル硬さ測定より高硬度測定で優れているダイヤモンド圧子で測定してブリネル硬さに換算すると、ガラスに傷を付けられる600以上の硬さの試料が14個あった。

全体的にファラデーが調べた結果は妥当であることを確認し、彼の仕事を高く評価した。ファラデーの功績は、どんな合金が作製可能か全くわからない時代に、合金鋼の開発プロジェクトを組んで果敢に挑戦して後に続く研究者に指針を示したことである。ハドフィールドがファラデーを「鋼と合金のパイオニア」と称したゆえんである。

4. 不動態研究

鉄は一般には酸中で腐食するが、濃硝酸中では不動態化する。1836年、ドイツのシェーンバイン (C. H. Schönbein, 英字表記は Schoenbein, 1799–1868) の手紙で、鉄に加熱処理を施せば本来不動態化しない濃度の硝酸中에서도不動態化状態を保持できることを報じたことがきっかけでファラデーは研究を開始した。彼がシェーンバインにどのように接したか、またどのような追実験をしたかは、研究者のあり方、また研究の仕方について示唆に富むので紹介したい。なお、不動態研究の歴史については Uhlig の講演録⁽²³⁾を参考にされたい。

(1) 以前の研究

ファラデーはそれ以前の関連研究について簡単にまとめている⁽²⁴⁾。1833年に発表された天文学者の Herschel の論文⁽²⁵⁾について、発表された時に読んだがすっかり忘れていたと断ってその重要性を再認識している。1790年に Keir が濃硝酸、発煙硝酸中では鉄は不動態化し、銀の溶液中でも銀を析出しなかったと報じた⁽²⁶⁾。1832年に Westlar が、また1833年に Herschel はその現象を電気力によると説明したが、Herschel の研究はすでに1825年の個人雑誌に載っているから Herschel の方が先であると述べている。ファラデーは研究の先行性にこだわりがあった。彼は投稿日の記載がルーレ化されていない時代に日付を記して投稿した。シェーンバインの研究については、“reobserved”と位置付けている。

(2) 研究経過

シェーンバインはバーゼル大学教授であり、オゾンの発見者として知られる。イギリス滞在の経験があり、英語は堪能だった。ファラデーとは終生、親密な関係を持った⁽²⁷⁾。

シェーンバインからファラデーへの1836年5月17日付の手紙で、自分は新発見をしたので、その投稿を助けてほしいと依頼があった。そして、私の発見した現象に興味があるなら、あなたの研究目的にしてください、と言っている。当時は誰かへの手紙の形式で論文掲載されることがよくあり、この手紙も公開承知の手紙であった。ファラデーはその手紙に自分の研究結果を添えて Philosophical Magazine 誌の編集者に送り、一緒に掲載された⁽²⁸⁾。それによれば、1, 2週間前に自分のところに来た手紙は価値があり、2, 3の語句の訂正はしたが、よりよく記述されているので彼の言った部分については付け加えることはなく、ただ、自分が行ったその他の結果について書き添えると述べた。

シェーンバインは、「普通の鉄線を比重1.35の硝酸に浸すと、激しく反応することはよく知られているが、鉄線の一方の端を赤熱させてから冷ましてその硝酸に浸すと鉄線のその部分だけでなく他の部分も反応しない」と言っている。それ以前から濃硝酸下では鉄が不動態化することは知られていたが、加熱処理をすれば不動態化させることができるとは彼が言い出すまでは誰も気付かなかった。彼はさらにいったん不動態化した鉄に触れた鉄はつきつき不動態化することを示した。彼が新発見であると言った意義はそこにある。鉄を陽極として通電すると不動態化した。彼が調べた他の金属、銀、銅、スズ、鉛、カドミウム、ビスマス、亜鉛、水銀では酸素が発生してもそのようなことは起こらなかったため、「鉄の異常な振る舞いは酸素に対する親和性の程度で取り扱うのではなく、何か他のものを見つけなければならない」と結論づけた。

ファラデーは5月26日に実験を始め、5月31日で一旦実験を終え、また6月13日から始めて一連の実験を6月17日に終えた。実質2週間の実験であった。6月16日の日付の脱稿で、今のような論文形式ではなく、ファラデーも時系列的に

論述していくスタイルであったので手早くできたが、それにしては電光石火の執筆である。

このような素早い対応ができたのはその準備が予めできていたことにもよる。彼は1833-1834年に電気分解の法則を発見した後、ボルタ電池の発現の原因を調べるために各種の金属を組み合わせて電池を構成し、接触した時の電極の反応を調べていた。鉄を電極とした時の特性についても調べていたから、シェーンバインの手紙を受け取った時、すぐに手紙の内容を理解し、躊躇なく実験を開始できたと思われる。

関連論文は次の手紙形式の3報である。

- (i) On a peculiar voltaic condition of iron, by Professor Schoenbein, of Bale; in a letter to Mr. Faraday: with further experiments on the same subject, by Mr. Faraday, communicated in a letter to Mr. Philips (1836)⁽²⁸⁾
- (ii) Prof. Schoenbein, Remarks on Faraday's hypothesis with regard to the cause of the neutrality of iron in nitric acid (1837)⁽²⁹⁾
- (iii) Note from Professor Faraday to Mr. Richard Tailor on the preceding Paper (1837)⁽³⁰⁾

(i)の前半はシェーンバインの手紙形式の論文で後半がファラデーのそれに関する検証と彼自身の知見をまとめた論文である。(ii)と(iii)は一对のコメントであり、(ii)はファラデーの仮説に関するシェーンバインのコメントであり、(iii)はファラデーによる返事である。

(3) 研究成果

ファラデーは、自らの実験計画を立てて、鉄の不動態現象を調べた。ファラデーの1836年5月26日付の研究ノートによれば、シェーンバイン教授の自分への硝酸また他の金属に対する鉄の関係についての手紙に関連して、今朝、いくつかの実験をしたという書き出しで始まっている。5月26日の研究ノートの内容を付録に記す⁽³¹⁾。

このような研究ノートを作成しているが、それをまとめて論文(i)のシェーンバインの手紙に付け加えた。その内容を簡単に述べる。シェーンバインの実験を確かめながら、シェーンバインと異なるのは付録<3032>に記したように、種々の金属と鉄を組み合わせた時、導線間の磁針の振れの傾きから電流の流れの方向を検知して電位の高低を調べたことである。このようにして、付録<3041>にも記しているように、ガルバノメータ(磁針による検流計)を用いて鉄と銀を組み合わせた時には電流の向きが変わること、すなわち、正極と負極が入れ替わる電位振動現象を観察している。当時はまだ電位差を測定できず、Poggendorffが電位差計を発明したのは1841年である。シェーンバインの実験の詳しい検証は5月30日に加熱酸化した鉄、通常の鉄、白金を組み合わせて行い、研究ノート<3063>で図解している(図3)。

ファラデーは鉄の不動態化は目には見えないが薄い酸化鉄膜の形成によるという仮説を立てた。正確には、「私の強い印象は金属表面が酸化される、または金属の表面粒子が電解

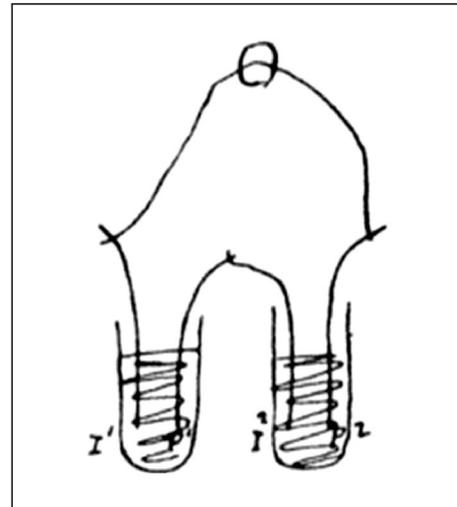


図3 シェーンバインの実験の検証図(文献5第3巻7より)。
(I¹: 加熱酸化した鉄; I²: 通常の鉄; P¹, P²: 白金)

質中の酸素とあたかも酸化したのと同じような関係にある」と述べた。そして、酸化膜の厚さがどんな厚さかは問題ではなく、「特異的な条件による」と言い、酸素の金属との特異的な結合を暗示した。

研究ノートによれば、研究を休んだ土曜日、日曜日を挟んだ3日目の5月30日<3053>で、酸化薄膜生成の着想を得ている。また付録<3028>に記したように、平底の容器ではなく試験管で実験を行い、この方法を推奨した。できるだけ少量の溶液を使って実験をするのが彼の流儀であった。

この論文の発表後、シェーンバインとファラデーは何度も手紙で意見を交換した。その結果を対のコメントとして発表した。シェーンバインはコメント(ii)で、ファラデー説に敬意を表したが、酸化している気配が見えないと言って、末尾で、「鉄の不動態化状態に関するファラデーの見解はその状態を満足に説明していない」と言って納得しなかった。これに対して、ファラデーはコメント(iii)をした。(i)で彼が述べた言葉、「金属の表面粒子が電解質中の酸素とあたかも酸化したのと同じような関係にある」という意味は実際の酸化ではなくアマルガム化した亜鉛と酸素の関係のようなものと例えた。(筆者注: 当時アマルガム亜鉛は酸中で腐食しないことは知られていたが、酸素の寄与ではない。)また、現象が明確になっていない現状を踏まえ、ファラデーの見解は「その状態を満足に説明していないと言ったシェーンバインの意見に私は完全に同意する」であった。なお、酸化厚さを着色変化の程度で判別するNobiliの論文⁽³²⁾を引用し、シェーンバインにも注意を喚起している。

同じ実験をして鉄の不動態現象を調べたにも関わらず、2人の見解には大きな差があり興味深い。シェーンバインはこの現象は酸素の寄与では説明がつかないと言い、ファラデーはまさに酸素の働きによるとした。また、シェーンバインは酸素の効果なら見えるはずだがそうは見えないと言い、ファラデーは見えなくてもあるのだと主張した。ファラデーは主

張はしたが、慌てて判断する必要はないと考えていたために、まだ満足な説明ではないという批判に同意したのである。

このような経過をたどって鉄の不動態に関する研究は終わった。この後も鉄の不動態に関する意見交換は続き、シェーンバインは論文を発表した。しかし、ファラデーは時たま鉄の不動態に関する実験をしたことはあったが、まとまった論文としては発表しなかった。

(4) 不動態関連研究のその後

ファラデーはこの実験の2年後、関連研究を発展させた。各種の溶液中の異種金属間でどのような化学反応で電池が発現できるか、逆に接触すればガルバニック腐食でどちらの金属が腐食するかを調べた⁽³³⁾⁽³⁴⁾。

各種の金属を組み合わせた電池を作製し、ガルバノメータで検知した電流の流れる方向から電位の高低を調べた。そして金属の電位列を各種の溶液で調べて表を作成した。特定の条件で調べた研究者は他にもいたが⁽³⁵⁾、彼は現在ガルバニクス系列、腐食電位列と呼ばれる表作成の先駆者である。調べた金属は、銀、銅、アンチモン、ピスマス、ニッケル、鉄、スズ、鉛、カドミウム、亜鉛の10金属、調べた水溶液は、希硝酸、希硫酸、濃硝酸、塩酸、水酸化カリウム水、無色と黄色の硫酸水素カリウム水の7種類である。この他に、電極として、金、白金、ロジウム、パラジウムなども用いた。過酸化鉛、過酸化マンガン、黒鉛などの非金属も電極として調べた。その結果、電位の順序はその金属に固有のものではなく、溶液によっても変化することを明確にした。極端な例としては、硫酸水素カリウム水では他の溶液とは異なり、鉄と銀の電位は逆転した。

また、腐食の原因となる温度差電池、溶液濃度差による濃淡電池の特性について詳しく考察した。このように、ファラデーは金属腐食研究の分野でも先駆的研究を行った。

5. ま と め

ここで紹介したファラデーの金属研究の2テーマはアプローチの仕方にそれぞれ特徴があった。今でも彼のアプローチの仕方から学ぶことは多いと思われる。

合金鋼の開発：ファラデーにとっては珍しい共同研究であり、ストダート、シェフィールドの金属関係者などの協力を得た産学共同プロジェクトである。開発目標を医療用にも使える刃物鋼の開発、錆ない鉄を目指す耐食鋼の開発に定めた。開発のためのアプローチとして考え抜かれた手法を取っている。まず、有名なダマスカス刀に使われる鋼の化学成分を調べて、それを模倣したこと、次に錆ないことが知られていた隕鉄の化学分析結果を模倣したニッケル鋼を製造したこと、そして、図2に記したように、誰も試みたことのない一連の白金族元素を添加して新たな可能性を調べたことである。チタンを普通に高温にただけでは炭素還元できないことも示した。鋼にいろいろの添加金属の成分比を変えて組織的研究をすれば画期的に特性を変えられる可能性のあること

を明らかにし、その後の合金鋼の開発の指針となった。

不動態研究：シェーンバインから特異的な現象を見つけたので、それをイギリスの論文誌に投稿する推薦をしてほしいと依頼されたことがきっかけである。その内容に興味を持ち、自分でもその現象を新たな手法で確かめた。硝酸中で鉄と組み合わせる種々の金属との間の電位の高低を調べ、銀と鉄では電位の逆転振動現象が起こることなどを発見した。

そしてシェーンバインと意見は対立したが、目には見えないが、鉄が酸化物薄膜で被覆されて不動態になったのだと仮説を示した。この知見は、後の不動態研究に多大の貢献をした。1か月余りの短期間の実験であり、研究ノートを読めると日々凝縮した研究をしていたことがわかる。彼が行った研究のスピード感は常人には真似のしようもないが、研究とはこういう風にするものだということを実感させられる。

本稿を終えるにあたり、学生時代以来金属学を指導いただいた東京工業大学名誉教授、斎藤安俊氏、合金鋼の開発に関して助言をいただいたかつての同僚、秋田大学名誉教授、泰松齊氏、筆者のファラデー談話に快く付き合ってくれた助言をいただいた畏友、大日方克人氏に感謝いたします。

文 献

この中の1900年以前のすべての著書、雑誌はインターネットの無料サイト、royalsocietypublishing.org.archive.org, biodiversitylibrary.org, gallica.bnf.fr を選んで閲覧できる。

- (1) J. M. Thomas: Michael Faraday, IOP Publishing Ltd. (1991); 千原秀昭, 黒田玲子訳: ファラデー天才科学者の軌跡, 東京化学同人(1994).
- (2) 金児紘征: Review of Polarography, **63**(2017), 109–118.
- (3) M. Faraday, D. Wood, Edward J Goetz: Experimental Researches in Chemistry and Physics, Richard Tayler and William Francis (1859). 463–491.
- (4) 金児紘征: 現代化学, **526**(2015), 42–46.
- (5) M. Faraday: Faraday's Diary of Experimental Investigation, edited by Thomas Martin, 2nd edition, www. Faraday's Diary.com (2008).
- (6) 金児紘征: Electrochemistry, **83**(2015), 119–132.
- (7) M. Faraday: Philos. Trans., **124**(1834), 77–122.(図は巻末に載っている)
- (8) 鈴木隆志: ステンレス鋼発明史, アグネ技術センター(2000), 10–18.
- (9) 田中和明: まてりあ, **55**(2016), 160–165.
- (10) H. Davy: Elements of Chemical Philosophy, Bradford and Inskeep (1812), 389–394.
- (11) G. Pearson: Philos. Trans., **85**(1795), 322–346.
- (12) T. A. Richard: The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, **71**(1941), 55–66.
- (13) E. Howard: Philos. Trans., **92**(1802), 168–212.
- (14) M. Faraday: Chemical Manipulation, John Murray, London (1827), 84–148.: 第2版(1830), 第3版(1842).
- (15) J. Stodart: J. Natural Philosophy, Chemistry and the Arts, **7**(1804), 120–122.
- (16) M. Faraday: Quarterly Journal of Science, **7**(1819), 288–290.
- (17) J. Stodart, M. Faraday: Quarterly Journal of Science, **9**(1820), 319–330.
- (18) J. Stodart, M. Faraday: Philos. Trans., **112**(1822), 253–276.
- (19) M. Berthier: Annales de Chimie et de Physique, **17**(1821), 55–64.
- (20) F. James: The Correspondence of Michael Faraday vol. 1, In-

科学館めぐり

大阪市立科学館(大阪市)

文責：神戸大学 池尾直子

(2020年11月訪問)

今回は大阪市北区中之島にある、大阪市立科学館を紹介する(図1)。本館は、1937年に設立された「日本最初の科学館」である大阪市立電気科学館を継承して1989年に開館した。「宇宙とエネルギー」をメインテーマとする科学館である。本館の展示は、宇宙から科学史まで取り扱う「宇宙とその発見」、金属やプラスチック、薬品などに関する「身近に化学」、発電・送電の仕組みなどの「電気とエネルギー」と多岐に渡る。

材料分野関連では、元素周期表の展示があり、各元素がどのように使用されているか実際の例を紹介している。また、「鉱物からできるもの」という展示では、鉱物そのものの紹介に加えて、金属アルミニウムなどの、鉱物から抽出・製造される身の回りにある材料を説明している。「金属とその利用」では、銅など6種類の金属がその利用例とともに展示されており、各金属の特徴を考えさせる展示となっている。さらに、1台のバイクを構成する各部品にどのような素材が使用されているのかを学ぶ展示がある。そのほかにも、自然が作り出す美しい結晶として宝石などを紹介するとともに、水晶や岩塩などの結晶の形についても説明している。

科学館で見つけた金属材料！ “江戸時代の銅製錬”

日本は、17世紀末には世界一の産銅高を記録するなど⁽¹⁾、世界有数の銅産出国であった。その銅製錬・精錬を担ったのが、大坂にあった「銅吹屋」である。大阪市立科学館では、銅吹屋のなかで、日本の総生産の三分の一の銅製錬を担った「住友長堀銅吹所」について紹介している。パネル展示では、銅鉱山での作業、および、「住友長堀銅吹所」で当時行われていた間吹/合吹、「南蛮人」から聞いた原理をもとに開発された、純度99.9%以上という高純度の精錬を可能とした南蛮吹⁽²⁾などの工程を展示している。それと対比させる形で現代の転炉や電解反応を利用した製錬工程も展示している。さらに、本コーナーでは、近年の発掘調査で出土した、江戸時代のるつぼや棹銅、中間生成物なども展示されており、純度99.9%以上という高純度の銅を作り出した当時の技術に思いをはせることができる(図2)。

銅製錬の展示がある「大阪の科学史」コーナーでは、他に、江戸時代の大阪での天文学の発展が紹介されており、当時の観測機器や、教科書を見ることができる。また、化学や



図1 大阪市立科学館の外観。



図2 住友長堀銅吹所についての展示。

物理の公的な教育機関であった「大阪舎密局」の紹介も行われている。同じフロアには、20世紀に使用された実験機器として、Kikuchi patternを発見した菊池正士博士が使用したコッククロフトウォルトン加速器をはじめとして、真空管電子顕微鏡やX線回折装置など、過去に研究機関で使用されていたものが展示されている(図3)。

今回は、展示場を中心に紹介したが、大阪市立科学館にはもう一つ魅力的な展示物として、多彩な投影プログラムが準備された、プラネタリウムがある。前身の大阪市立電気科学館は、日本で最初にプラネタリウムを導入した施設であり、1937年の開設当時使用されていたカールツァイスII型投影機も展示されている。新型コロナウイルス感染症拡大防止のため、利用が一部制限されているが、実験を行いながら、



図3 真空管電子顕微鏡.

「ふしぎ」な現象を科学的に解説する「サイエンスショー」も行われている。そのほか、体験型展示も多数あるので、ぜひ足を運んで頂き、大阪市立科学館を楽しんで頂きたい。なお、大阪市立科学館が有する YouTube アカウントでは、館

内で行われる、サイエンスショーのライブ配信が定期的に行われている。新型コロナウイルス感染症拡大防止策の徹底が必要となる現在、これらの動画も「科学館の展示」としてご覧頂きたい。

文 献

- (1) 今井典子：鼓銅図録 世界レベルの江戸の技術書。
<https://www.sumitomo.gr.jp/act/public-relations/magazine/kodou> 【2021/05/06】
- (2) 住友グループ広報委員会：南蛮吹き。
<https://www.sumitomo.gr.jp/history/chronology/05/> 【2021/05/06】
(2021年5月6日受理)[doi:10.2320/materia.60.515]

大阪市立科学館へのアクセス

- *Osaka Metro：四つ橋線・肥後橋駅3号出口から西へ約500 m
：御堂筋線・淀屋橋駅7号出口から西へ約1000 m
- *JR：JR 大阪環状線福島駅から南へ約1000 m, JR 東西線新福島駅
2号出口から南へ約900 m
- *阪神：福島駅3号出口から南へ約800 m
- *京阪：中之島線・渡辺橋駅2号出口から南西へ約400 m
- *京阪本線：淀屋橋駅7号出口から西へ約1000 m

(〒530-0005 大阪市北区中之島4-2-1
<https://www.sci-museum.jp/>)



スポットライト

第4回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

教科書のイオン化傾向から考えられる 起電力の逆転現象

兵庫県立宝塚北高等学校3年(2021年3月卒業)

山本史佳(大阪大学薬学部; 学生)

柚谷篤紀(大阪大学工学部; 学生)

宝塚市は大阪と神戸の間にあるベッドタウンで、手塚治虫記念館や宝塚歌劇団、その養成校である宝塚音楽学校などが有名です。この街の高台に私たちの通う宝塚北高校があります。本校は普通科・演劇科・グローバルサイエンス科(理数科に相当)の3科からなり、私たちグローバルサイエンス科の生徒は全員がグループでそれぞれの興味のあることに関して課題研究を行います。今回発表した私たちの研究は1年生の夏に行った探究基礎実習の中の一つの課題「3種の金属を見分ける」から始まりました。この課題は、Al, Zn, Cuのいずれからなる3枚の異なる金属板をそれぞれ同定するというものです。私たちが使っている教科書にはイオン化傾向が紹介されており、「AlはZnよりもイオンになりやすい」と記載されています。つまり、この2つの金属で電池を作ると正極になるのはZn、負極になるのはAlとなるはずですが。私たちも含めて多くの班は2つの金属のイオン化傾向を利用して電池を作りました。電解液は、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(NO₃)₂水溶液および $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO₃水溶液を用いました。そして、電流の向きから金属を同定しようと試みました。実験では、AlからZnの向きに電流が流れました。このことから、Alが正極、Znが負極になり起電力の逆転現象が生じたと判断しました。また、Zn電極は黒く変色しました。そこで実習後、希望者を中心として夏休みなどを活用してさらに深く研究することになりました。

まずはこの現象(以下、起電力の逆転と呼称する)が起こる条件を調べました。水溶液の濃度や電解質水溶液につける表面積などを変化させることで起電力が逆転する要因を調べていく中で、水溶液の種類が起電力の逆転に深く関係しているということが分かりました。また、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩酸、あるいは $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩化カリウム水溶液を利用して電池を作製したところ、起電力の逆転が確認されました。しかし、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水酸化ナトリウム水溶液に変えて実験を行ったところ起電力の逆転が起きないことが分かりました。

そこで、pHが起電力の逆転に関係していると考えて、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩酸にビュレットやマイクロピペットを用いて $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHメーターで測定しながらpHを調整してAlとZnとの間で生じ

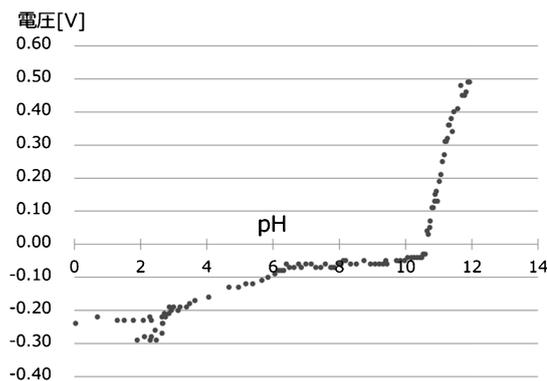


図1 電圧計の+端子にZn板、-端子にAl板を接続し、水溶液のpHを変化させたときの起電力。

表1 一方の電極をCuやMgで固定し、もう一方の電極をAlとZnを用いた電池の起電力。電解質水溶液は塩酸(pH=0.33)のものを使用。

No.	電圧計の+側	電圧計の-側	pH	起電力(V)
1	Cu	Al	0.33	0.24
2	Cu	Zn	0.33	0.63
3	Al	Mg	0.33	0.99
4	Zn	Mg	0.33	0.66

る電圧を測定する実験を行いました(図1)。また、AlとZnのどちらが起電力の逆転に影響を与えているか確かめるために、標準電極⁽¹⁾を用いて測定しようとしたのですが、標準電極を準備できなかったため、常温で一方の電極をCuやMgで固定し、もう一方の電極をAlとZnを用いた電池の電圧を測定する実験を行ったり(表1)、電解質水溶液を塩酸と水酸化ナトリウム以外の水溶液を用いた電池の電圧を測定する実験を行ったりしました。塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を加える実験では、pH 10~11で起電力が逆転することがわかりました。CuやMgを電極に固定した実験では、金属の組み合わせによらず起電力の逆転が起こることがわかりました。塩酸と水酸化ナトリウム以外の水溶液を使った実験では、酸性条件下では常に起電力の逆転が起こることがわかりました。これらの結果から私たちは起電力の逆転はpH 11以下で起こることを明らかにしました。

また、私たちはpHによって変わる金属の性質について文献調査をしたところ、金属水酸化物の溶解度に関する文献⁽²⁾が見つかり、AlとZn溶解度の大きさがpH=8付近でAl<ZnからAl>Znに変わることがわかりました。このことから、起電力の逆転の原因の1つが溶解度であると考え、10 mLの $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO₄水溶液に10 mLの $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄水溶液を加えた混合液を、メスフラスコを用いて亜鉛イオン濃度[Zn²⁺]が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように蒸留水で希釈し、pH=1.27の酸性水溶液を調製しました。その水溶液を $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄水溶液を加えながら10倍ずつ希釈し[Zn²⁺]を $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とし、pH=1.10~1.40となるように調製しました。その溶液を用い

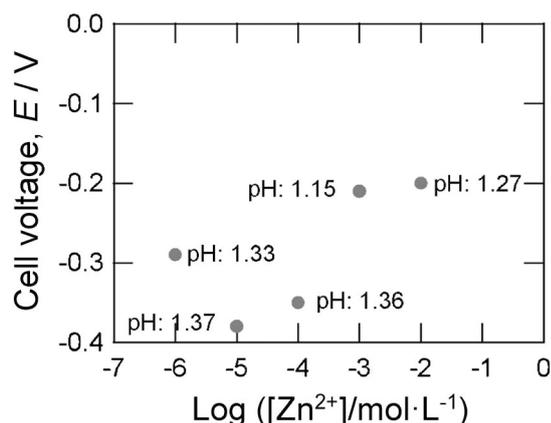


図2 電圧計の+端子にZn板, -端子にAl板を接続し, 水溶液の亜鉛濃度[Zn²⁺]を変化させたときの起電力.

て, 電圧計の+端子にZn板, -端子にAl板を接続し, 各濃度における電池の起電力を測定しました. その結果, いずれのZn²⁺濃度においても電圧の値は負でしたがZn²⁺濃度の増加に伴い電圧はゼロに近づき, 仮説を裏付ける結果を得ることができました(図2). しかし新型コロナウイルス感染症拡大の影響で学校が休校となりAlの濃度を変えたときの実験は十分に行えませんでした. さらに実験を行い, 仮説の検証をする必要があると考えています. 今回, 私たちは手持ちのデータだけで最後の論文を提出するため, 起電力が逆転する原因が他にもあるのではないかと考え, 助言を求めて, 金属学会に参加させていただきました. 春の学会は中止となり, 初めての学会参加がリモートという中で上手く私たちの研究を伝え, 議論を行うことができるか不安でしたが, たくさんの方に助言を頂くことができました. 私たちにはなかった視点からの助言が多く, 自分たちの未熟さを痛感すると同時に, まだまだこの研究テーマについて深めることができる

と確信できました.

この2年半, 探究実習や課題研究を通してたくさんのごことを学ぶ事ができました. これらの実験をする際, 使用する金属板は毎回紙やすりで擦ったり, 電解質水溶液につける面積も揃えたりするなど, 教科書には載っていない気を付ける部分がたくさんあることに気付くことができました. また, 他的高校ではできなかったであろう本格的な課題研究活動だけでなく, ポスターや発表の指導, 文献の読み方, 現在活躍されている研究者のお話を聞く機会などたくさん学ぶ機会がありました. さらに, 課題研究活動においては, 5人それぞれが自分の意見や疑問を出し, 意見が衝突することも少なくありませんでしたが, それら全てと丁寧に向き合い, 議論を重ねることで研究を深める事ができました. そして, 今回の発表では割愛しましたが, 自作の光学顕微鏡や近隣の大学での電子顕微鏡で反応前後の金属板の表面を観察するなどいろいろな可能性を検討するために多くの高校・大学の先生方に協力していただきました. 今回, ポスター優秀賞を頂けたのは, 沢山の方々の御協力のおかげだと思います. この研究者へのしっかりとした土台を作ることができた素晴らしい環境に感謝するとともに, 受賞者として恥じないような社会に貢献できる研究者になることを目指して, それぞれ進学先でも精一杯頑張っていきます.

文 献

- (1) 北村房男: 電気化学, **70**(2002), 295-298.
- (2) 水浄化フォーラム—科学と技術—「pHと金属イオンの溶解度」
http://water-solutions.jp/tech_basic-2/neutralizing/ph_metal-ion-solubility/(2020.7.3閲覧)

(2021年3月29日受理)[doi:10.2320/materia.60.517]

(連絡先: 〒665-0847 宝塚市すみれガ丘4-1-1

(宝塚北高校 担当木村))



本 会 記 事

会 告	2021年秋期(第169回)講演大会ご案内と参加申込について	519
	第10回女性会員のつどいご案内	521
	オンライン学生キャリアサポートセミナー開催のご案内	522
	第19回 World Materials Day Award 募集中止のご案内	522
	2022年春期講演大会企画/公募シンポジウムテーマ提案募集	522
	2022年度若手研究グループ申請募集	522
	「研究会」新規・継続更新申請募集	523
	電子ジャーナル機関購読のご案内	523
	永年会員制度について	524
	終身会員制度について	524
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	524
	第45回技術開発賞「新技術・新製品」記事募集	525
	第72回金属組織写真賞作品募集	526
掲示板		527
新入会員		531
会誌・欧文誌 8号目次		529
行事カレンダー		532
次号予告		530

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

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2021年秋期(第169回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

秋期講演大会は、9月14日(火)から17日(金)までオンラインにて開催いたします。

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

<日 程>

日 時	行 事
9月14日(火)	ポスターセッション, 高校生・高専学生ポスターセッション, 懇親会(ポスター賞発表)
9月15日(水) 9:00~17:00	学術講演
9月16日(木) 9:00~17:00	学術講演
9月17日(金) 9:00~17:00	学術講演, 女性会員のつどい

2021年秋期講演大会 開催予定の各種シンポジウム

公募シンポジウム10テーマ

- S1 機能コアの材料科学Ⅱ
- S2 ミルフィーユ構造の材料科学Ⅳ
- 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(Ⅳ)
- S5 超高温材料の科学技術Ⅱ
- S6 ナノ・マイクロスペーステイラリングⅥ
- S7 水素エネルギー材料Ⅹ
- S8 コロナ禍の記録とポストコロナの材料戦略
- S9 ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセッシングⅢ
- S10 マテリアルズ・インテグレーション(Ⅳ)—社会実装に向けた取り組み—

企画シンポジウム4テーマ

K1 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II

Innovations in materials chemistry and their effects on industry II

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し、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ことを趣旨として、2020年度よりシリーズ化している。今年度も、前年度と同様の企画シンポジウムを開催する。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、基盤となる学理を発展させるヒントや、産学官の連携強化のきっかけとした。

K2 次世代パワエレクトロニクス実用化に向けた酸化物軟磁性材料の現状と課題

～さらなる性能向上に向けたマテリアルデザイン～

Current states and issues of soft magnetic oxide materials for next-generated power electronics devices ~Material design for further performance improvement~

SiC, GaN といった次世代パワー半導体を利用したパワーエレクトロニクスデバイスの実用化に向けて、それらのデバイスに組み込むための既存および新規軟磁性材料に関して、現状と課題を整理しながらそれらの材料開発を進めていくことが強く望まれている。本シンポジウムでは、パワエレクトロニクス一端を担っていくことが期待される酸化物軟磁性材料として、その代表材料であるソフトフェライト(バルクから薄膜まで)に焦点を当てる。ソフトフェライト材料の特長および最新動向を整理しながら、さらなる性能向上に向けたマテリアルデザインの視点での課題を整理するとともに、また、若手研究者へ新たに本材料の研究に参加しやすい動機付けを提供したい。加えて、デバイス応用の視点から、本材料を含めた軟磁性材料について話題を提供する。

K3 若手科学者へ贈る研究のヒントIV～未踏領域へ到達するために～

Gifts from pioneers to young scientists IV: ~To hitch your wagon to star~

第3回までは第1, 第2分野と共同で開催を行ってきた、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の第4弾であり、今回はさらに第3, 第8分野とも共同で開催する。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、転機をどのように向かえ成功へ導くのか、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である。講演では、講演者ご自身の研究に触れつつ、研究者としての心構えや外部資金の獲得に関する話題など、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。講演後は双方向性の仕掛けとしてパネルディスカッションを設ける。

K4 自動車の大変革を担う材料技術の最新動向

The latest trend of the materials R&D for the revolution of the Automotive

近年の自動車を取り巻く環境は、従来からの課題である環境負荷低減、軽量化、燃費などに加え、電動化、安全性、自動運転などに代表される革新技术への対応も求められ、より複雑化、高度化している。日本金属学会では、多くの材料を利用し日々進化している自動車技術に焦点を当て、その技術の革新を基盤から支える材料技術における最新の動向について、日本鉄鋼協会、自動車技術会と合同でシンポジウムを2018年度から企画してきた。本シンポジウムでは日本金属学会からの講演者に加え、自動車技術会および日本鉄鋼協会から自動車および鉄鋼メーカーの製造関係者ならびに材料研究者も迎えて最新の研究動向を講演していただき、自動車用材料技術の方向性を共有するとともに、講演大会参加者の研究における一助となることを目的とする。

参加申込要領

インターネットによる大会参加申込期間および URL :

(事前申込) 2021年 5月25日～8月27日 <https://www.jim.or.jp/convention/2021autumn/>

(後期(当日)申込) 2021年 9月2日～9月17日 https://www.jim.or.jp/convention/2021autumn_after/

参加申込締切後、参加方法や講演概要ダウンロードについては、下記をご参照下さい。なお、領収書は、決済完了後に申込画面から各自印刷して下さい(WEB画面:講演大会 MyPage よりダウンロード)。

◆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。

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

会 員 資 格	事前参加申込 (締切日: 8月27日)	後期(当日)申込 (9月2日～会期最終日) クレジット決済のみ
正員・維持員会社社員、シンポジウム共催・協賛の学協会会員・鉄鋼協会会員 (本会非会員)	10,000円	13,000円
個人会員で2021年3月1日時点で65歳以上の方*	無 料	無 料
学生員**	6,000円	7,000円
非会員*** 一般	24,000円	27,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000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年間の会員資格を付与します。ただし特典は重複して付与いたしません。

◆支払方法

事前申込のお支払いはクレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けますが、後期(当日)申込はクレジット決済のみとさせていただきます。また、入金後のご返金は致しかねます。事前予約申込は8月27日(金)の入金日をもって事前参加申込完了となります。

◆参加方法および講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は、大会 2 週間前の2021年 8 月31日(火)です。

講演大会公開サイトにログイン後、講演概要の閲覧ができます。特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

(事前参加申込みの方)参加申込みをされ、参加費を納入された方へは、概要公開日にオンライン参加に必要な参加者個別認証 ID とパスワードを配信いたします。

(後期(当日)申込の方)参加申込受理通知に記載の「登録番号」および「パスワード」が講演概要閲覧に必要な個別認証 ID とパスワードになります。

◆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。

◆オンライン懇親会開催案内(金属学会単独開催)

開催日時 9月14日(火) 18:30~

開催方法 オンライン会議ツール Remo(予定)

参加費 無料

参加登録期間 事前登録(5月25日(火)~8月27日(金))および当日申込

登録方法 大会参加申込みの際、「懇親会に参加する」で申込下さい。

申込者へは、9月上旬に会場 URL と参加方法の案内を配信します。

*この懇親会で、ポスター賞の発表(表彰)を行います。

参加申込・問合先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32 (公社)日本金属学会

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



日本金属学会・日本鉄鋼協会 第10回女性会員のつどいのご案内

日本金属学会と日本鉄鋼協会は、2007年に男女共同参画合同委員会を設置し、学会期間中の託児室合同設置、若い会員向けのキャリアパスを考えるランチョンミーティング、合同ホームページや育児・男女共同参画等の情報交換をするためのメーリングリストの開設を行うなど、金属・材料分野における女性会員の活動を支援し、女性会員の増強を目指しています。

秋期講演大会期間中に開催していた、「女性会員の集い」を今年はオンラインで行います。女性会員同士、気軽に意見交換をして楽しいひとときを過ごしませんか。

内 容 女性会員の交流・人脈作り。キャリアデザイン意見交換。仕事場や上司・部下への困ったこと等本音トーク。学会への要望。などなど

参加資格 金属学会・鉄鋼協会女性会員、学生さん

参加申込 申込みは不要です。当日直接、オンラインで入場して下さい。多くの方のご参加をお待ちしております。

問 合 先 梅津理恵(東北大学)

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

主 催 日本金属学会・日本鉄鋼協会男女共同参画合同委員会

日 時 2021年 9月17日(金)12:00~13:00

開 催 法 オンライン

オンライン学生キャリアサポートセミナー開催の案内

2021年秋期講演大会の最終日(9月17日)にオンライン学生キャリアサポートセミナーを開催します。本セミナーは就職活動開始前に企業を知ってもらう機会を設け、今後の進路選択や就職活動に役立ててもらうことを目的に開催するものです。各企業30分ずつ、会社の概要、研究開発動向、今後の採用情報、インターンシップの情報等を説明していただきます。学生会員であれば、講演大会参加者でなくても参加できますので、奮って参加下さい。

併せて、講演大会期間中に自由に視聴することができる企業の紹介動画も公開します。

開催日時 2021年9月17日(金)13:00-19:00

開催場所 zoom(2021年秋期講演大会のWebページに掲載されるurlより参加下さい)

参加資格 日本金属学会学生員

参加企業 文部科学省、合同製鉄㈱、住友化学㈱、住友重機械工業㈱、住友金属鉱山㈱、DOWAホールディングス㈱、東邦チタニウム㈱、㈱UACJ他

動画配信 日亜化学工業㈱、文部科学省、住友化学㈱、DOWAホールディングス㈱、東邦チタニウム㈱、㈱UACJ他

問合せ先 (公社)日本金属学会

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

第19回 World Materials Day Award 募集中止の案内

新型コロナウイルス感染の状況を考慮し、2021年秋期講演大会(2021年9月14日~9月17日)は、オンラインで開催いたします。

現地開催中止に伴い、World Materials Day Award 応募作品の展示及び審査ができないため、作品の募集を中止いたします。何卒ご理解下さいますようお願い申し上げます。

2022年春期講演大会 企画シンポジウム テーマ提案募集

提案期限：2021年8月31日(火)

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60巻7号446頁またはホームページ→講演大会→お知らせ

問合せ・照会先 (公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

E-mail: stevent@jim.or.jp

☎ 022-223-3685

2022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：2021年8月31日(火) 期日厳守

会員の研究活動の一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしてあり、活況を呈しております。明年の春期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照のうえ、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60巻7号446頁またはホームページ→講演大会→お知らせ

問合せ・照会先 (公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

E-mail: stevent@jim.or.jp

☎ 022-223-3685

公益社団法人日本金属学会 「2022年度若手研究グループ」申請募集

申請締切：2021年9月1日(水)

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
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 2022年3月1日～2024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(必要な場合は説明頂く)。
 - 活動終了後、6ヶ月以内にまてりあに研究会の活動に関する記事を投稿する。
- *まてりあ記事掲載：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 2022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 まてりあ60巻7号447頁またはホームページ
- (9)申請・問合せ先 申請書を下記E-mailアドレスに送信して下さい。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 若手研究グループ係
E-mail: stevent@jim.or.jp ☎ 022-223-3685

- (6)研究会の審査 調査研究委員会で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
- ・2022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。
 - ・2022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・申請先 下記宛E-mailで送信して下さい。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

公益社団法人日本金属学会
「研究会」新規・継続更新申請募集

申請締切：2021年9月1日(水)

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

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

【実施要領】

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

- 年間運営費 100,000円
- 活動期間 新規申請の場合1期5年間以内、継続更新の場合は、延長期間1期3年以内。
最長活動期間は2期8年以内
- 新規申請書の内容 ①研究会名称、②活動目的、③活動期間、④代表世話人、⑤世話人(複数可)、⑥構成員名簿
- 継続更新申請書の内容 ①研究会名称、②継続理由、③延長期間、④代表世話人、⑤世話人、⑥構成員、⑦これまでの成果報告、⑧今後の活動計画書
- 年間採択数 新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内

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、本会事務局宛お問い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事に諮り、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

終身会員制度について

入会歴が40年に満たないために永年会員となっていただけない方に、満60歳以上満65歳以下の会員が70歳までの会費を前納いただくことで終身会員の称号を贈り、以降の会費を免除いたします。前納会費の額は70歳までの会費の総額に比べて割安となっておりますので、ぜひご利用下さい。

年齢(2022年1月1日時点)	前納会費	(70歳までの通常会費)
60歳	80,000円	(110,000円)
61歳	70,000円	(100,000円)
62歳	65,000円	(90,000円)
63歳	55,000円	(80,000円)
64歳	50,000円	(70,000円)
65歳	40,000円	(60,000円)

ご希望される方は、**11月30日**までに、氏名、会員番号、生年月日を添えて下記連絡先にご連絡下さい。前納会費の請求書をお送りします。

問合せ先 (公社)日本金属学会 会員サービス係
☎ 022-223-3685 E-mail: member@jim.or.jp

欧文誌編集委員会からのお知らせ

特集企画の投稿募集

■Frontier Research on Bonding and Interconnect Materials for Electric Components and Related Microprocessing —Part III—(電子実装材料およびそれらの微細加工技術に関するフロンティア研究 —Part III—)

Society 5.0の実現を支える各種電子機器や電子部品に使用される配線・実装・マイクロ接合材料には、銅、アルミニウム、ニッケル、金、錫などの金属材料から導電性接着剤にいたるまで様々な材料が利用されている。電子部品の接合用材料として主として使用されてきたはんだ材料は、鉛フリーはんだの普及が進み、一般的な電子機器への適用が進められた。また、配線および電極材料には、微細めっき技術が適用されてきた。これらの材料については、車載用デバイスやパワー半導体用などのより高温環境への対応が求められている。そのため、高温鉛フリーはんだ、銀ナノペースト、液相拡散(TLP)接合材、導電性接着剤などの候補材料の研究開発が進められている。また、実装材料の多様化に伴い、生成する異相界面における機械的・熱的・電気的特性の調査、それらの特性の損失評価、界面における物理化学的現象および信頼性評価に関する研究も重要になっており、異相界面科学の研究も進められている。さらに、2.5D/3D実装、プリンティッドエレクトロニクスおよび微小電気機械システム(MEMS)に使用される材料やそれらの微細加工も電子部品の実装には欠かせない技術となっている。これらの背景を踏まえ、本特集では、電子実装材料およびその接合・微細加工に関する最先端の研究およびオーバビュー論文を広く募集する。内容としては、以下のものを想定している。

- 電子実装材料の材料組織および諸特性
 - 接合および積層界面の構造および界面の特性と信頼性
 - 界面における物理化学的現象
 - 2.5D/3D、プリンティッドエレクトロニクスおよびMEMS用材料およびその微細加工技術
 - 電子実装材料に関する理論・計算・シミュレーションなどの研究
- 上記テーマに関する特集を、Materials Transactions 63巻6号(2022年6月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいますようお願いいたします。

掲載予定号：第63巻第6号(2022年)

原稿締切日：2021年12月20日

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

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
(公社)日本金属学会 欧文誌編集委員会
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
E-mail: editjt@jim.or.jp
https://jim.or.jp/

第45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：2021年11月1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。

技術開発賞募集要綱

1. 賞の名称 第45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、例えば燃料、耐火物、半導体、複合材料等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) 2022年6月末日までに受賞者を内定する。

(2) 2022年秋期講演大会において授賞する。

(3) 受賞者には賞状と副賞(楯)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45回の受賞記念講演は2022年秋期講演大会(9月予定)の折りに行う。

7. 受賞決定までの流れ

応募(11月1日締切)→まてりあ掲載(61巻(2022年)1号から)→選考・受賞決定(2022年6月)→授賞(2022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) 2021年11月1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、下記Webサイトから申込む。

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(Webサイトにてダウンロード可能)

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・説明も含め全て日本語とする)

・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. 掲載された記事の著作権を本会に委譲すること。

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」記事を参考にすること)

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(Zip形式でアップロードする)

8. 申込・送信先

(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」記事の問合せ先

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：2021年8月2日(月)～11月1日(月)

1. 募集部門

下記4部門で行う。

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する。

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る。ただし、該当する作品がないときは授賞しないことがある。

「写真賞部門」

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

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

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する。

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)

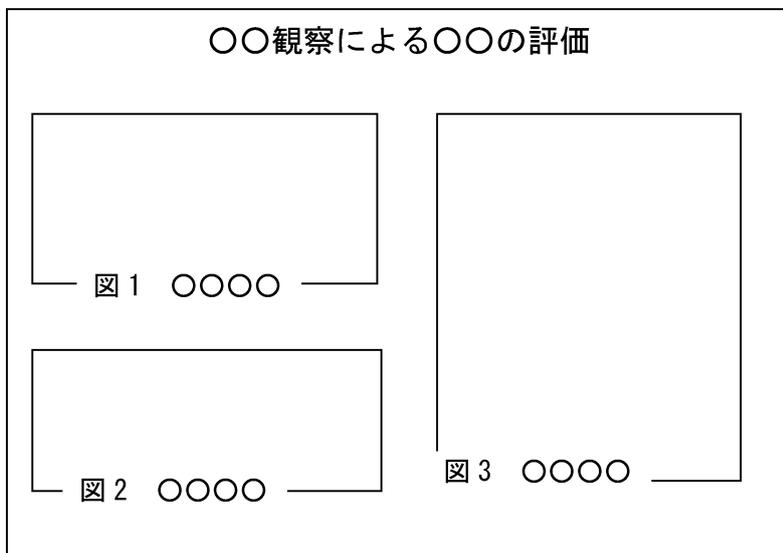
- ⑤技術的価値(試料、試料作製、写真処理において新規性、独自性について記入)
- ⑥組織写真の価値(組織写真作品としての新規性や優れた点など、特記事項を記入)
- ⑦材料名
- ⑧試料作製法
- ⑨観察手法
- ⑩作品の出典(作品はオリジナルまたは本会帰属の写真で使用許可のあるものに限る。)
- ⑪応募者・共同研究者
- ⑫連絡先

【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。

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

◇龍谷大学先端理工学部(教授・准教授・講師)公募◇

公募人員 教授，准教授あるいは講師 1名
所 属 応用化学課程
専門分野 無機・セラミックス系分野
担当講義 特別研究(学部生・大学院生の研究指導)，アドバンスト物理学I，半導体材料，エネルギー変換工学などの予定
応募資格 1) 博士の学位を有し(着任時まで取得見込みの方を含む)，教育と研究に熱意のある方
 2) 大学院生の研究および論文作成の指導ができる方
着任時期 2022年4月1日(予定)
任 期 任期なし，定年は教授の場合68歳
応募書類 1) 履歴書(様式1，写真貼付)
 2) 教育業績・職務実績書(様式2)，研究業績書(様式3，著書や論文などカテゴリに分けて記載して下さい)
 3) 主要論文別刷り(5編以内，コピー可，各3部)
 4) 現在までの研究概要(様式5，図表を入れて2000字程度)
 5) 教育と研究に関する抱負(様式6，1000字程度)
 6) 本人に関する所見を求めうる人(二人)の氏名・所属および連絡先
書類送付先 〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5
 龍谷大学先端理工学部応用化学課程
 課程主任 藤原 学
 *封筒の表には「助教応募書類」と朱書き，簡易書留にて郵送して下さい。
応募期限 2021年8月31日(火)必着
問合せ先 応用化学課程 課程主任 教授 藤原 学
 ☎ 077-543-7472
 E-mail: fujiwara@rins.ryukoku.ac.jp
 待遇などの詳細は直接メールにてお問合せ下さい。
 書式(様式)については，
<https://www.ryukoku.ac.jp/employment/index.html> よりダウンロードして下さい。

◇理化学研究所 主任研究員公募◇

公募人員 主任研究員2名(以下の分野の研究室主宰者，各1名)

新しい科学の創出をめざす有機化学

新しい科学の創出を目指し，物質創生の観点から理研発の革新的な基礎反応や合成技術，機能分子などを開発する新規研究室を主宰していただきます。有機物と無機物の境界も含む幅広い分子群を対象にした，既存の方法や概念と異なる発想による研究を期待します。

持続可能社会のための広義の無機化学

持続可能社会の実現に向けて，物質創生の観点から理研発の革新的な物質群や機能を開発する新規研究室を主宰していただきます。有機物と無機物の境界も含む幅広い物質やシステムを対象にした，既存の方法や概念と異なる発想による研究を期待します。

採用された方には，開拓研究本部の主任研究員として，長期的ビジョンに基づき自らの研究を自由に推進するとともに，研究分野や組織の壁を超え，新たな科学の創成を目指していただきます。

所 属 理化学研究所開拓研究本部(埼玉県和光市)
応募資格 すぐれた研究業績を有し，上記研究分野を国際的に牽引する実力のある方。国籍不問。
任 期 無期雇用職員(60歳定年)。65歳までの再雇用制度あり。審査を経ることで，65歳まで研究室を主宰し続けることが可能です。

応募締切 2021年9月22日(水)正午
 そのほか，詳細及び応募方法は，以下のURLでご確認下さい。

有機分野
https://www.riken.jp/careers/researchers/20210623_2/index.htm
無機分野
https://www.riken.jp/careers/researchers/20210623_1/index.html

集会

◇レアメタル研究会◇

■主 催 レアメタル研究会
 ■主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹
 ■協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
 ■共 催 東京大学マテリアル工学セミナー
 レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
 東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター
 東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)

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

- 2021年度 レアメタル研究会等の今後の予定 (6.11現在)
- 第97回 2021年9月10日(金)
- 第98回 2021年11月5日(金) (2021年度 第3回)
★チタン関係シンポジウム★(合同開催)
(関連シンポジウム:寄付ユニット特別シンポジウム
2021年11月26日(金))
(会場:SHIBUYA QWS(渋谷キューズ)を予定:会場変更の可能性あり)
- 第99回 2022年1月7日(金) (2021年度 第4回)
★貴金属シンポジウム(第9回)+新年会★(合同開催)
- 第100回 2022年3月11日(金)(2021年度 最終回)

- 第97回 2021年9月10日(金) 14:00~
An棟2階 コンベンションホール
★リアル講演会+講演のネット配信(Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会
テーマ:ニッケルやコバルトの現状,将来

- 午後2:00~
司会 東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門 特任教授 岡部 徹
講演(各35分+5分質疑応答)(敬称略)
•ニッケルやコバルトを中心とする資源の調達や国の戦略等について

- 経済産業省 資源エネルギー庁 資源・燃料部
鉱物資源課長 小林和昭
- ニッケルやコバルトの資源状況や探査の潮流について
独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 JOGMEC
資源探査部探査第一課 課長 吉川竜太
- ニッケルやコバルトの製造と市場について
住友金属鉱山株式会社 金属事業本部
ニッケル営業原料部長 丹羽祐輔
- 電池ビジネスの課題と戦い方(仮)
プライム プラネット エナジー&ソリューションズ株式会社
代表取締役社長 好田博昭

- 〈パネルディスカッション〉
モデレーター 東京大学 生産技術研究所 特任教授 黒川晴正
東京大学 生産技術研究所 シニア協力員 中村 崇
午後6:00~
研究交流会・意見交換会(←Webでの開催を企画予定)
研究会ホームページ:
https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html



書評

統計力学 講義ノート

掛下知行 福田 隆 寺井智之 共著

統計力学は系の平衡状態における巨視的な状態を電子, 分子, 光子といった粒子の振る舞い(微視的状态)を記述する物理法則から導き出す学問である. 現象論的な熱力学の法則を力学の原理から導くことを一つの目的としている.

本書は材料系の学部3年生が習得する統計力学の内容を15回に分けて講義ノート形式でわかりやすく説明している. 統計力学は大学で習う他の物理系科目とは少し異なり, 問題を解けるようになるだけでなく, 概念を文章と式を使って自分で説明できるようになる必要がある. 著者がまえがきで述べているように, 物理量の時間平均がアンサンブル(集合)平均に置き換えられる概念や, 3つのアンサンブルの違いにより統計的な計算方法が異なる点など, 習得するのに最初は誰でも苦労するのではないかと思う. 私も十数年前に統計力学の授業を受けた際は, 後半で分配関数を使って具体的に物理量を導出できるようになってから, 学習が楽しくなった記憶がある.

本書ではミクロカノニカル, カノニカル, グランドカノニカルという3つのアンサンブルでの統計的な計算方法の違いについて理解が進むように, 第1回で概略を説明し, その後, 理想気体と調和振

動子を3つのアンサンブルを使って解く例が示されている. 第13~15回では基礎的な演習問題が解答付きで掲載されている. ここでは2原子分子の振動運動の分配関数を用いて振動エネルギーと熱容量を求めること, 系の回転に関する分配関数を用いてヘルムホルツ自由エネルギー, 比熱, エントロピーなどを量子論から導くことができる. このような平衡状態における巨視的状态を, 体積, 粒子数, 温度, エネルギーといった熱力学変数により記述することは, 物質・材料の研究に取り組む読者にとって有益であると思う. また本書は全体を通して式展開が省略されることなく詳細に記載されているため, 読者が手を動かして計算を確かめながら読み進められるように配慮されている. 授業や輪講で熱力学と統計力学との対応(熱力学量の物理的意味)を伝える際に特に本書をお薦めしたい.

(熊本大学大学院先端機構/熊本大学先進マグネシウム
国際研究センター 圓谷貴夫)
(2021年 A4版 内田老確圃 170頁 2800円+税)

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 85, No. 8 (2021)

——特集「貴金属のリサイクル関連技術の最前線II」——

特集「貴金属のリサイクル関連技術の最前線II」によ
せて (Preface) 谷ノ内勇樹 岡部 徹

JX 金属㈱における貴金属・レアメタルのリサイクル
(レビュー) 佐々木康勝 大塚教正

㈱アステック入江における都市鉱山からの資源回収
(レビュー) 高橋宏幸 井上英二 井上信宏
小森裕司 古西政和 野田瑞季 水江太一

松田産業㈱における貴金属材料とリサイクル (レビ
ュー) 鈴木岳彦 仲野幸健 萱沼義弘 新藤裕一朗

白金族金属リサイクル技術の開発動向：易溶化プロセ
スと物理濃縮プロセス (レビュー) 谷ノ内勇樹 岡部 徹

貴金属の溶解及び溶存錯体の同定に関する研究動向
(レビュー) 鈴木智也 粕谷 亮 成田弘一

貴金属のアノード電析を用いた新規リサイクル手法
(レビュー) 大内隆成 岡部 徹

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 62, No. 8 (2021)

——Regular Article——

Materials Physics

Segregation of Carbon in α -Fe Symmetrical Tilt
Grain Boundaries Studied by First-Principles
Based Interatomic Potential

Thi Dung Pham, Tien Quang Nguyen, Tomoyuki Terai,
Yoji Shibutani, Masaaki Sugiyama and Kazunori Sato

Microstructure of Materials

Interfacial Microstructure and Mechanical
Properties of Fluxless Arc Brazing of Aluminum
Alloy to Steel with the Aid of Milling

Wei Cong, Huibin Xu, Yongqiang Deng, Pengyu Gao,
Song Tang, Pan Tan and Xiaxia Chen

Effect of Vanadium Contents on Microstructure
and Mechanical Properties of Ti-6Al-xV Compo-
nents Produced by Wire + Arc Additive Manufac-
turing

Feipeng An, Binbin Zhang, Yangyang Yan and Lin Wang

Ex-Situ Electron Microscopy Study of Solid Elec-
trolyte Interphase Formed by Charge-Discharge
Reaction of Silicon Negative Electrode in Lithium-
Ion Secondary Battery

Yutaka Shimauchi, Sachi Ikemoto, Shigekazu Ohmori and
Takaomi Itoi

NO + CO Reaction on Polycrystalline Palladium
Foils with Specific Surface Crystallographic
Orientation: A New Approach to Develop Foil
Catalysts Based on Texture Control

Kenta Hayashi, Satoshi Kameoka and An-Pang Tsai

Mechanics of Materials

Evaluation of Non-Basal Slip Activity in Rolled
Mg-Li Alloys

Haruka Miyano, Keisuke Takemoto,
Masayuki Tsushida, Hiromoto Kitahara and Shinji Ando

Interfacial Properties of Bonded Dissimilar
Materials Fabricated via Spark Plasma Sintering

Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Kenta Goto and
Yoshinobu Shimamura

Dislocation Cell Structures Formed inside Dislo-
cation Channels of Rapid-Cooled and Tensile-
Deformed Aluminum Single Crystals

Shinnosuke Tsuchida, Kazushige Tokuno,
Masatoshi Mitsuhara, Ryoma Fukuoka, Ryo Tsuboi,
Junji Miyamoto and Masahiro Hagino

Numerical Simulation and Fatigue Properties of
Laser Spot Weld-Bonding DP590 Dual-Phase Steel
Joints

Junqian Zhao and Kai Zeng

Prediction of Work-Hardening Behavior under
Various Loading Paths in 5083-O Aluminum Alloy
Sheet Using Crystal Plasticity Models

Takayuki Hama, Ryota Namakawa, Yasuhiro Maeda and
Yasushi Maeda

Effect of Hydrogen on the Notch Tensile Strength
of JIS SNCM439 Steel

Hironobu Arashima and Satoru Masada

Materials Chemistry

Reduction of Volatile Impurities in Zinc Chloride
Melt with Metallic Iron and Its Effect on Vacuum
Separation Behavior

Gen Kamimura and Hiroyuki Matsuura

Microstructure and Joint Strength of Magnetic
Pulse Welded Aluminum/Aluminum-Coated Steel
Joint

Mitsuhiro Watanabe, Yusei Kawamura and Shinji Kumai

Improving the Pitting Corrosion Resistance of
AA1050 Aluminum by Removing Intermetallic
Particles during Conversion Treatments

Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yoshiyuki Oya,
Takahiro Momii, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara

Materials Processing

Development of Strip Lateral Movement Simulator
for Temper Rolling

Shinichiro Aoe, Takuya Kitamura, Tomoyoshi Ogasahara
and Masaru Miyake

Amorphization at the Welded Boundary between 5052 Aluminum Alloy and Zirconium by Friction Stir Diffusion Bonding

Tokujiro Yamamoto, Takashi Kodama, Yoshimasa Takayama and Hideo Watanabe

Experimental and Numerical Analyses of Wavy Interface Formation and Local Melting Phenomena at the Magnetic Pulse Welded Al/Fe Joint Interface

Jiedi Li, Shinji Muraishi and Shinji Kumai

Influence of Free Nitrogen on Tendency of Chill Formation in Spheroidal Graphite Iron Castings

Haruki Itofuji, Yutaka Miyamoto and Masayuki Itamura

Engineering Materials and Their Applications

Swelling-Pressure and Hydraulic Conductivity of Compacted Clays Focusing on the Clay-Mineral Type

Masanori Kohno

Effect of Si Concentration of a Brazing Precursor on the Bonding Strength of Aluminum Foam Bonded via Foaming Bonding

Ryosuke Suzuki, Yoshihiko Hangai, Yusuke Asakawa, Ikuo Shohji, Hidetoshi Fujii and Masaaki Matsubara

Magnetic Properties and Magnetic Domain Observation of Nd-Fe-B Sintered Magnets Treated by Grain Boundary Diffusion Process with Dy-Al Co-Sorption

Masaru Uenohara, Hiroaki Nishio, Kentaro Toyoki, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani and Ken-ichi Machida

Reduction of Spatter Generation Using Atmospheric Gas in Laser Powder Bed Fusion of Ti-6Al-4V

Hiroki Amano, Yusuke Yamaguchi, Takuya Ishimoto and Takayoshi Nakano

Producing CrFeCoNiSi-Based High Entropy Alloy by Spark Plasma Sintering

Hiroaki Nakajo and Akio Nishimoto

Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of FeCrAl-ODS Alloy Claddings

Yasuhide Yano, Takashi Tanno, Satoshi Ohtsuka, Takeji Kaito and Shigeharu Ukai

Change in Electrical Resistivity in Nickel Processed by Accumulative Roll Bonding

Yoji Miyajima, Taro Ueda, Hiroki Adachi and Toshiyuki Fujii

Environment

Recycling of Steelmaking Slag in Seawater as an Iron Supplier: Effects of Slag Composition, Carbonation and Usage of Gluconic Acid

Xiao Yang, Yuta Sakurai, Yuta Hisaka and Fumitaka Tsukihashi

—Technical Article—

Evaluation of Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Photo-Absorber from Quantum Efficiency in Thin-Film Solar Cell by Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy

Nur Syazwana Abd Rahman, Kento Matsui, Shigeru Yamada and Takashi Itoh

—Current Trends in Research—

Recent Development of Joining and Conductive Materials for Electronic Components

Tatsuya Kobayashi and Tetsuya Ando

Erratum

Announcement



まてりあ 第60巻9号 予告

[金属素描] No. 18 ニオブ

特集「IoT時代における熱電材料の深化と先鋭化」

<一般>

[講義ノート] 金属製錬の熱力学(第3回)

……………東大名誉教授 月橋文孝

[新進気鋭] 極細ピアノ線の高強度化に有効なメゾスケール構造とマイクロ組織 ……………物材機構 権藤詩織

—他—

—編集の都合により変更になる場合もございます—

新 入 会 員

(2021年5月21日～2021年6月21日)

正 員

今西功一 株式会社神戸製鋼所
遠藤孝志 新日本電工株式会社

小林真 核融合科学研究所
館山慶太 株式会社神戸製鋼所

韓久慧 東北大学

学 生 員

MOREAU Louis 国立研究開発法人物質・材料研究機構
赤谷一 東北大学
綾健太 九州大学
荒木祐一 熊本大学
安藤一斗 東京工業大学
安藤滉基 同志社大学
安野利希 大阪府立大学
伊井駿登 龍谷大学
猪飼一輝 関西大学
五十嵐直 富山県立大学
石原歩樹 大阪市立大学
入江俊介 関西大学
岩井廉 関西大学
岩田拓也 芝浦工業大学
岩村和哉 鹿児島大学
浦方政典 秋田大学
遠藤良 北見工業大学
大澤雅弥 北海道大学
大住崇一郎 熊本大学
大西隆文 芝浦工業大学
岡田和也 関西大学
岡野直輝 名古屋大学
押切智哉 北海道大学
尾中朱莉 鹿児島大学
垣花久遠 大阪市立大学
笠原大樹 関西大学
楯本竜生 関西大学
加藤謙吾 大阪大学
赦康薇 東京工業大学
久郷純奈 筑波大学

楠和樹 大阪大学
久世大起 富山県立大学
國枝真衣 名古屋大学
久保瑛史 群馬大学
江目皓祐 東京大学
木暮明勇輝 群馬大学
小島和也 筑波大学
小林直登 大阪大学
西條陽斗 弘前大学
崎啓人 名古屋大学
澤田涉 北海道大学
菅原大空 長岡技術科学大学
梶岡桐吾 群馬大学
鈴村隆介 弘前大学
高井智史 北海道大学
高尾陸 熊本大学
高岡大晴 鹿児島大学
高橋興世 関西大学
武田慎弥 北見工業大学
館佳純 北見工業大学
谷川慎太郎 近畿大学
辻川皓太 九州大学
出口岬 九州大学
寺田圭汰 京都大学
豊岡優理 筑波大学
中川魁人 金沢大学
中澤公佑 芝浦工業大学
中島美里 熊本大学
永田美豊 熊本大学
中西翔 芝浦工業大学

長山航平 弘前大学
南部洸太 九州大学
西尾翔太 関西大学
馬天沢 九州大学
原智也 九州大学
平岡貴行 関西大学
平野拓馬 芝浦工業大学
福田賢人 早稲田大学
古田侑希 関西大学
別所幹太 関西大学
星崎航太郎 東北大学
星原暁天 富山県立大学
増永隆佑 熊本大学
松尾優太郎 東北大学
松尾祐哉 群馬大学
松原立樹 九州大学
松本愛香 高知工科大学
松本流 香川大学
緑川壺丸 早稲田大学
村上諒 東北大学
門田優哉 大阪大学
八島航平 九州工業大学
山崎和太郎 北海道大学
山崎康平 群馬大学
山崎涼太 名古屋大学
山本真央 芝浦工業大学
渡邊大樹 熊本大学
渡會和己 群馬大学

外国一般会員

Bahador Abdollah 大阪大学
BOLYACHKIN Anton 国立研究開発法人物質・材料研究機構

Bulgarevich Dmitry 国立研究開発法人物質・材料研究機構
Chandiran Elango 東北大学

Chong Yan 京都大学
GUO BAOQI 京都大学

外国学生会員

A・K・Srinithi 国立研究開発法人物質・材料研究機構
BORNOWSKY Lucille 東北大学

YOON Sungmin 名古屋大学
黄欧瑾 大阪大学

宋子碩 九州大学
趙嘉 広島大学



行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2021年8月				
2～31	第71回表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」(Web開催)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@sss.jp https://www.jvss.jp/jpn/activities/04/detail.php?eid=00009	定員 100名
3～5	第27回結晶工学スクール(2021年)(Web開催)	応用物理学会	TEL 03-3828-7723 fukui@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/kessho	参加 7.12
6	表面分析実践講座2021～実践! 最新走査電子顕微鏡実習 実際の作業を通して身につける最新技術～(東京)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 kain@jvss.jp https://www.jvss.jp	7.21
19	2021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	
19～20他	第43回安全工学セミナー(化学品を扱うプロセスの災害防止)(Web開催)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
23～25	第18回日本熱電学会学術講演会(Web開催)	日本熱電学会	TEL 06-4256-5530 jimu@thermoelectrics.jp http://www.thermoelectrics.jp/conference.html	
25～27	日本実験力学会2021年度年次講演会(弘前大)	日本実験力学会	TEL 0172-39-3553 annual21@jsem.jp http://www.jsem.jp/	
26, 9.2, 9.16	サマースクール2021「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(Web開催)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	8.10
30～31	第37回初心者のための疲労設計講習会(Web開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 60名
30～31	第51回初心者のための有限要素法講習会(演習付き)(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	7.7
2021年9月				
1～3	第24回 XAFS 討論会 (Web開催)	日本 XAFS 研究会	jxafs24@gmail.com https://conference/jxafs.org/	
1～3	日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム(Web開催)	日本セラミックス協会	TEL 03-3662-5232 fall34@ceramic.or.jp https://fall34.ceramic.or.jp/	
2～4	第23回日本感性工学会大会(Web開催)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/taikai/jske23	
6～7	第15回プラズマエレクトロニクス・インキュベーションホール(Web開催)	応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会	TEL 053-478-1064 matsui.makoto@shizuoka.ac.jp http://annex.jsap.or.jp/plasma/PE_files/PE_SS_2021/	定員 60名
8～9	KISTEC 教育講座「“つける”と“はがす”の新技术—分子接合と表面制御コース」(川崎)	神奈川県立産業技術総合研究所	TEL 044-819-2033 manabi@kistec.jp https://www.kistec.jp/learn/researcher/molecular-bonding/	
8～10	2021年度工学教育研究講演会(信州大)	日本工学教育協会・川上	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp http://www.jsee.or.jp/	
10	第97回レアメタル研究会(リアル講演会+Web開催)(本号528頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
13～17	第9回対称性・群論トレーニングコース(つくば)	日本結晶学会	TEL 029-864-5196 tyoshimi@post.kek.jp http://pfwww.kek.jp/trainingcourse/	定員 20名
14～16	2021年度資源・素材関係学協会合同秋季大会(Web開催)	資源・素材学会	TEL 03-3402-0541 info@mmij.or.jp	
14～17	日本金属学会秋期講演大会(オンライン開催)(本号519頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	事前参加申込 8.27
17～18	SPRING-8 シンポジウム2021(Web開催)	SPRING-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 他	TEL 0791-58-2785 sp8sympo2021@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2021/sp8sympo2021/	
21～23	第34回計算力学講演会(Web開催)	日本機械学会	https://www.jsme.or.jp	
28	腐食防食部門委員会第338回例会(Web開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp	
29～30	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(Web開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 80名
2021年10月				
1, 12.2～3	2021年度粉末冶金講座(ハイブリッド開催)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 https://www.jspm.or.jp/	
5	第7回統合的の先端研究成果発表会(ハイブリッド開催)	軽金属奨学会	TEL 06-6271-3179 lm-foundation@nifty.com http://www.lm-foundation.or.jp/	
7～8	第55回 X 線材料強度に関するシンポジウム(Web開催)	日本材料学会	TEL 053-478-1035 sakaida.yoshihisa@shizuoka.ac.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.23

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
12~13	第8回フラクトグラフィ講習会(京都・Web開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	9.30
12~15	第7回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5325 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp	
13~14	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 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 60名
13~14	第49回日本ガスタービン学会定期講演会(福岡)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	
18~20	第62回高圧討論会(姫路)	日本高圧力学会	TEL 070-5658-7626 touronkai62@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/62forum/	web参加 10.8
25~27	第42回日本熱物性シンポジウム(北大 or Web開催)	日本熱物性学会	TEL 086-251-8046 jstp@okayama-u.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2021/index.html	事前参加 9.10
25~27	第42回 超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム(浜松)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp	
27~29	第50回結晶成長国内会議(JCCG-50)(Web開催)	日本結晶成長学会	TEL 070-5047-3339 jccg-50@jacg.jp https://www.jacg.jp/jp/event/2021/jccg-50/	
29~30	第72回塑性加工連合講演会(Web開催)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.or.jp/	
2021年11月				
3~6	The 16th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (Vietnam)	日本実験力学会・小林(新潟大)	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp http://isem16.imech.ac.vn/	
4~6	ICMaSS2021持続性社会のための材料とシステムに関する国際会議2021(Web開催)	ICMaSS2021 未来材料・システム研究所	TEL 052-581-3241 icmass2021@intergroup.co.jp http://www.icmass.imass.nagoya-u.ac.jp/	
5	第98回レアメタル研究会(東京)(本号528頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
5~6	第57回 X線分析討論会(福岡大)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 092-871-6631(内線6218) xbun57@fukuoka-u.ac.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no57.html	
8	2021年度溶接工学企画講座 ~産業分野のものづくりのトレンド~「自動車関連材料の溶接・接合技術自」~(Web開催)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	
9	2021年度 溶接工学専門講座 溶接疲労強度評価の基礎と応用(Web開催)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	
10	日本希土類学会第39回講演会(横浜)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	
12~14	創立70周年記念軽金属学会第141回秋期大会(Web開催)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	事前 11.11
15~18	The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2022)(富士吉田)	粉体工学学会	http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2022/index.html iccci2022@ynu.ac.jp	
17	第79回固体イオニクス研究会(Web開催)	日本固体イオニクス学会	TEL 092-802-6967 proton@ifrc.kyushu-u.ac.jp	
22~24	第20回破壊力学シンポジウム(和歌山県西牟婁郡)	日本材料学会	TEL 075-761-5325 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
25~26	電気加工学会全国大会(2021)(Web開催)	電気加工学会	zaikawa.kouichi@fitc.pref.fukuoka.jp TEL 093-691-0260 http://www.jseme.or.jp/	
28~12.2	The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(高松)	日本表面真空学会	iss9@jvssjp https://www.jvss.jp/iss9/	
30~12.1	シンポジウム「先進自動車製造技術における接合技術2021」(Web開催)	溶接学会軽構造接合加工研究委員会	TEL 075-315-8472 jaa@secretari.jp https://jaa.secretari.jp/reg2021/guide/index.html	
2021年12月				
1~3	第48回炭素材料学会年会(那覇)	炭素材料学会	TEL 03-5389-6359 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2021/index.html	
1~3	EcoDesign2021(奈良)	エコデザイン学会連合	ecodesign2021_secretariat@ecodenet.com http://ecodenet.com/ed2021/	
8~10	第47回固体イオニクス討論会(徳島)	日本固体イオニクス学会	TEL 088-656-7577 nakamura.o.koichi@tokushima-u.ac.jp https://www.ssi-j.org/symp/ssij47/index.html	
9~10	2021年度 溶接入門講座~新入社員・構造部材設計技術者のための~(Web開催)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
9, 10, 16	2021年度計算力学技術者(CAE技術者)1・2級の認定試験	日本機械学会	TEL 03-4335-7616 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/cee/	
9~10	第20回キャビテーションに関するシンポジウム(Web開催)	日本学術会議 第三部(予定)第20回キャビテーションに関するシンポジウム実行委員会	TEL 022-217-5229(直通) cav20-sendai@grp.tohoku.ac.jp http://www.ifs.tohoku.ac.jp/cfs/cav20/index.html	
13~17	Materials Research Meeting 2021(MRM2021)(横浜)	日本MRS	TEL 03-6264-9071 info_mrm@jmru.org https://mrm2021.jmru.org/	
2022年1月				
7	第99回レアメタル研究会(東大生産技研 or Web開催)(本号528頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
8~9	第60回セラミックス基礎科学討論会(熊大)	日本セラミックス協会基礎科学部会	kiso60@chem.kumamoto-u.ac.jp http://www.ceramic.or.jp/bkiso	
2022年3月				
11	第100回レアメタル研究会(東大生産技研 or Web開催)(本号528頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
15~17	日本金属学会春期講演大会(東京大学駒場キャンパス)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	
2022年9月				
4~8	第18回アルミニウム合金国際会議(ICAA18)(富山)	軽金属学会	http://www.icaa18.org/	
21~23	日本金属学会秋期講演大会(福岡工業大学)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	



事務局からのお知らせ

- 永年会員制度・終身会員新制度についてお知らせしております(本号524頁)。
- 「技術開発賞」「金属組織写真賞作品」の募集がはじまります。今年も多くのご応募をお待ちしております。

2021, 2022年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委員長	竹田 修					
副委員長	田中 秀明					
委員	池尾直子	石川史太郎	井田駿太郎	植木 洸輔	宇部 卓司	大塚 誠
	大野直子	岡田周祐	川西 咲子	木口賢紀	北村一浩	國枝知徳
	小嶋隆幸	小島淳平	小柳 禎彦	小山元道	齊藤雄太	近藤亮太
	齊藤信雄	篠原百合	佐々木秀顕	佐藤豊人	芹澤 愛	鈴木賢紀
	鈴木真由美	田辺 栄司	高島克利	高山直樹	堤 祐介	趙 研
	塚田 祐貴	寺本武司	圓谷 貴夫	寺西 亮	轟 直人	土井康太郎
	徳永透子	長岡 亨	豊木研太郎	永井 崇	長谷川 誠	永瀬丈嗣
	袴田昌高	本間智之	春本高志	藤井 進	松本洋明	松浦昌志
	松垣あいら	宮崎秀俊	眞山 剛	三井好古	諸岡 聡	宮部さやか
	盛田元彰	山本剛久	山崎由勝	山中謙太	吉年規治	山本知一
	横井達矢	李 誠鎬				

まてりあ 第60巻 第8号(2021) 発行日 2021年8月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町10-10

日本金属学会誌投稿の手引き

日本金属学会誌への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

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

1. 日本金属学会誌に投稿可能な論文

(1) 学術論文(10頁以内)

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

Materials TransactionsのRegular ArticleまたはExpress Rapid PublicationにWeb掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

(2) レビュー(15頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況および今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(3) オーバービュー(15頁以内)

単なる一般的なreviewではなく、執筆者独自の考えに立ってreviewし、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(4) 技術論文(10頁以内)

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

Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。

(5) 最近の研究動向(10頁以内)

特集企画や受賞論文等を対象にした最近の研究動向について、関連論文を引用し、Graphical Abstract等を利用しながら、その概要をわかりやすく紹介する論文。

(6) 速報論文(4頁以内)

速報を要する短い論文。すなわち、新規性のある研究成果、技術開発に関する新知見、新アイデア、提案

等。最短2週間で審査を完了する。

(7) オピニオン(2頁以内)

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

(8) その他理事会で決議した分類

2. 投稿の方法

日本金属学会誌への投稿は<https://data.jim.or.jp/cgi-bin/jim/jentrytest1.cgi>にて原稿を提出する。

英文掲載済み論文の和訳論文の場合には、英文掲載済み論文PDFも送付する。

3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し、指定のファイル形式に変換したものを提出する。

3.1 記載内容

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

3.2 単位

SI単位を使用する。

3.3 引用文献・脚注

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

4. 審査

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

5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用は、無料とする。(別刷の寄贈はありません。)

6.2 カラー図掲載を希望する場合は実費を負担する。(1図表当り1,100円(税込))

※オンラインジャーナルのみ(冊子・別刷はすべてモノクロ表示)。

6.3 学術論文の迅速掲載費用：11,000円(税込)

6.4 別刷購入希望の場合は、別途費用を負担する。

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	燐	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム粉	99.7%	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%	粉状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
ボロンクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ボロンアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10X10X1mm	コバルト	Co 10%	〃
ビスマス	99.99%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25X25X2mm	ニッケル	Ni 30%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.93%	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25X25X10mm	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	アルミ銅	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	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電気銅	99.99%	約25X50X10mm	錫	〃	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MP)	99.9%	小片状	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミクロム	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	〃	〃
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	垂	99.999%	粒状100g入	アルミシリコン	Si 25%	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	垂	〃	約100g塊	アルミコバルト	Co 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	垂	99.9999%	粒状100g入	アルモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	垂	〃	約100g塊	アルミタングステン	W 2.5%	〃
マグネシウム100	99.9%	約100g塊	チ	99.9%	5φX150mm	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
電解マンガン	99.9%	薄片状	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミ鉄	Fe 50%	塊状
モリブデン粉	99.9%	粉末	レアアースメタル			アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	イトリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	ランタン	〃	〃	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
電気ニッケル	99.99%	25X25X10mm	プラセオジウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	ネオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
レニウム粉	99.99%	粉末	サマリウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
アンチモン	99.9%	塊状	テルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	約1.5kgインゴット
金属シリコン(中国産)	99%	〃	ジスプロシウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ホルミウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	エルビウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
錫粒	〃	粒状	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
タンタル粉	〃	粉状	セリウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	ルテリウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
チタン板	99.9%	250X250X1mm	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φX6mm 200g入	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
バナジウム	99.7%	3~10mm小塊	フェロアロイ			Uアロイ 95	95±2°C	〃
バナジウム粉	〃	粉末	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	Uアロイ 100	100±2°C	〃
タングステン	99.9%	〃	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm	Uアロイ 124	124±2°C	〃
タングステンスクラップ	99%	板状	フェロバナジウム	V 80%	3~15mm	Uアロイ 150A	150±2°C	〃
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロボロン	B 20%	1~30mm			
亜鉛粒	〃	粒状	カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

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

FAX (03)
3294-9336

株式会社 **平野清左衛門商店**

〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03)3292-0811

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

●土曜・日曜・祭日休業 ●手形取引はいたしません
 ●輸出はせず国内取引のみ

高温真空 3000°C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

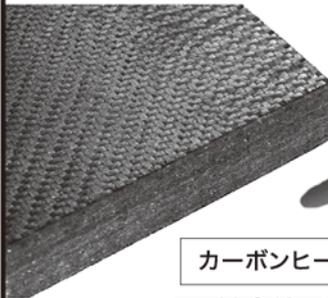


炉の改修

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

ダメージのない高品質のTEM/SEM用試料の作製に！

米国E.A.Fischione社製イオンミリング装置 TEM Mill M1051/SEM Mill M1061



<https://www.newmetals.co.jp/cat04/cat0401/list.html>

・加速電圧0.1kV~10kV

各種オプション

- ・真空トランスファーカプセル (M1051用/M1061用共にデモ機有り)
- ・液体窒素冷却
- ・モーター駆動によるミリング角度の調整

国内デモ機ございます！

お問合せ・お申込み先・・・



株式会社ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション 機械部
本社：〒104-0031 東京都中央区京橋1-2-5 京橋TDビル
TEL：03-3231-8600 東日本担当 柴田 shibata@newmetals.co.jp
06-6202-5108 西日本担当 谷野 tanino@newmetals.co.jp



国立研究開発法人 物質・材料研究機構

若手国際研究センター 研究員募集

National Institute for Materials Science (NIMS)
International Center for
Young Scientists (ICYS)

**Researcher Position
Available**

NIMSの最先端研究設備をフルに活用し、
独自の発想でイノベティブな材料研究を!

Enables innovative materials science research based
on your unique ideas with NIMS advanced facilities

量子マテリアル、電池材料、磁性材料、
構造材料、データ科学、有機材料、バイオ
関連材料、etc.

Quantum Material, Battery Materials, Magnetic
Materials, Structural Materials, Data Science, Organic
Materials, Biomaterials, etc.

PDレベルでは国内最高ランクの給与(535~588万円/年)
Annual Salary (one of the highest rank in Japan): 535~588M JPY/year

研究費: 200万円/年

Research Budget: 200M JPY/year

NIMSの材料エキスパートによるメンタリング制度
Mentorship by highly qualified NIMS professionals

契約期間: 2-3年(産休・育休取得可)

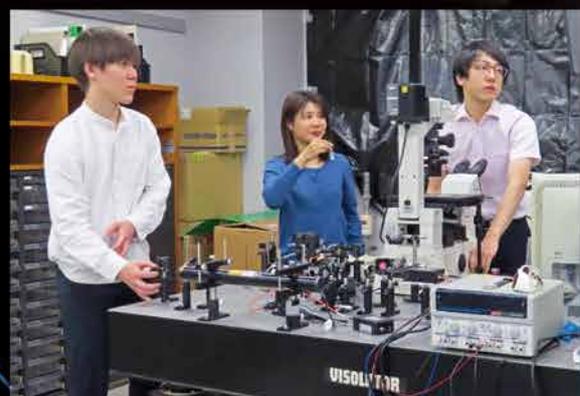
Term of Contract: 2 - 3 years (Maternity leave / Child care leave available)

NIMS定年制研究者応募時の優遇措置あり

Advantage given when applying to NIMS permanent researcher position

募集期間: 2021年8-9月、2022年2-3月

Application Period: August - September, 2021 / February - March, 2022



<https://www.nims.go.jp/icys/>