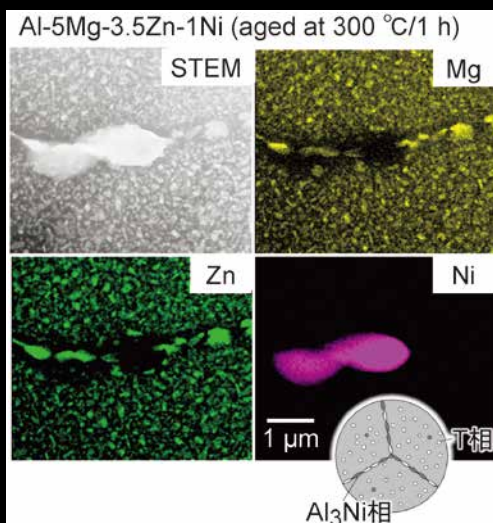


# Materia Japan

まてりあ Vol.61

MTERE2 61 (4) 189 ~ 246 (2022)

No.4  
2022



巻頭  
記事

鉄道の足元を支えるクロッシング

- 金属なんでもランキング! 海水中の元素存在量
- 計算状態図に基づく軽量耐熱合金設計
- 地球進化における鉄の水素化と硫黄の影響
- 安定化ジルコニアの電極過電圧理論

実学  
講座

金属材料実験の手引き 1. 組織観察  
1-5 組織写真のデジタル画像処理の基礎

# ボールミルといえば、レッチェ 全13種類

レッチェでは掲載製品のほかにも多数のボールミルを取り扱っております。必要な容量や粒度に合わせてお選びいただけます。



www.retsch.jp

温度重視



冷却も加熱もできる  
レッチェ ミキサーミル MM500 コントロール

-100℃ ~ 100℃の温度コントロール

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

パワー重視



ミキサーミル最大級 35Hzの粉砕力  
レッチェ ミキサーミル MM500 NANO

長時間粉砕（最長 99 時間）にも対応しメカノケミストリー、メカノケミカルなどの反応系の用途に最適

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

処理量（少）重視



複数サンプル同時粉砕  
レッチェ ミキサーミル MM500 VARIO

\* 2 個架けタイプの MM400/200 もございます

粉砕ジャーを最大 6 個同時にセット。生体試料や細胞破壊にも適しています。

▶ 粉砕ジャーのサイズ：1.5 ml ~ 50 ml

温度重視



凍結粉砕に特化  
レッチェ 凍結粉砕機 クライオミル

液体窒素で常に -196℃の凍結粉砕

▶ 粉砕ジャーのサイズ：5 ml ~ 50 ml

パワー重視

温度重視



メカニカルアロイングやナノレベルの微粉砕に最適  
レッチェ 高エネルギーボールミル Emax

水冷式クーリングシステムの採用で、試料の過熱を防ぎながら、強力なエネルギーで連続的に粉砕。

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

処理量（中〜多）重視



ボールミルのクラシック  
レッチェ 遊星ボールミル PM 100

\* 2 個架け PM200、4 個架け PM400 もございます

公転と自転を組み合わせた遠心力で、従来のボールミルでは実現不可能な強力な粉砕力

▶ 粉砕ジャーのサイズ：12 ml ~ 500 ml

## 切断・埋込・研磨 / ポリッシング・硬さ試験機のことなら



www.qatm.jp

### 自動研磨機

### Qポル XL

Qポル XL は、Φ 300 ~ 350 mm の作業ホイールを使用できる堅牢な自動研磨およびポリッシング装置です。特に大型サンプルの研磨・ポリッシング作業に適した構造および機能が充実しています。

本体イメージ



特長

- Φ 300 ~ 350mm 作業ホイールの使用が可能なパワフルな行動
- ステンレス鋼で保護された作業領域
- 正確で効率の良い作業を可能にする研削量測定システム
- プロセス中に左右に往復移動可能なポリッシング・ヘッド
- 最適な研磨剤供給システムの構築が可能なモジュール方式  
・マグネチック・スターラー  
・研磨液量監視
- 大型サンプルに対応できる広範囲の荷重 (50 ~ 750N)
- プロセスの効率化を推進する自動サンプル洗浄システム (オプション)
- 研磨剤を均一に供給する可動式供給アーム
- 自動で開閉する安全フード
- 作業ホイールの汚れを低減させるスピン・サイクル機能
- 装置の状況をモニタリングできるシグナル・タワー (オプション)
- 管理が容易な循環冷却システム / 沈殿槽 (オプション)
- 作業領域内の清掃を容易にするスパイラル式洗浄ホース

仕様

作業ホイール寸法	Φ 300~350mm
作業ホイール数	1 面
回転速度	作業ホイール：50~600rpm ポリッシングヘッド：50~350rpm
回転方向	反時計方向 (ポリッシングヘッドのみ時計方向)
荷重	中央荷重：20~400N

サンプルホルダー (数)	Ø159 - 204 mm
研磨剤自動供給 (オプション)	4- ダイヤモンド懸濁液、1- 潤滑剤、1- 酸化物研磨剤
電源	三相 220-240V / 50/60Hz 接続ロード：6kVA
寸法 (W)x(D)x(H)	901x710x265mm
重量	~ 420kg



## ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社

東京本社 〒160-0022 東京都新宿区新宿5-8-8  
TEL: 03-5367-2651 FAX: 03-5367-2652  
info@verder-scientific.co.jp

大阪営業所：〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号  
TEL: 06-6655-0003 Fax: 06-6629-8080

名古屋営業所：〒460-0003 愛知県名古屋市中区錦2-9-14 伏見スクエアビル5F  
TEL: 03-5367-2651 (東京本社) Fax: 03-5367-2652 (東京本社)

名古屋営業所へのQATM製品に関するお問い合わせは：  
090-9002-5421 (名古屋営業所 所長 赤星)

4

2022  
Vol.61  
No.4

まてりあ

巻頭記事	鉄道の足元を支えるクロッシング	189
金属なんでもランキング!	No. 18 海水中の元素存在量	193
最近の研究	計算状態図を基にした耐熱アルミニウム鍛造合金の設計と組織制御 高田尚記 鈴木飛鳥 小橋 眞	195
	計算状態図を活用した新規な耐熱アルミニウム合金の設計と熱処理による金属間化合物相の析出制御を紹介. 従来材料よりも優れた高温強度を実現!!	
	金属鉄の水素化反応に硫黄が及ぼす影響と地球核の進化過程 飯塚理子 鍵 裕之	202
	核が形成される原始地球を模擬した高温高压下中性子回折その場観察実験から, 鉄の水素化に硫黄が与える影響を明らかにした. 地球核に含まれる軽元素の謎にせまる実験的なアプローチを紹介.	
	安定化ジルコニア固体電解質における電極過電圧理論と諸問題への応用 小林 清	210
	固体内イオン輸送理論と整合する電極過電圧モデルについて, 安定化ジルコニアに適用した理論を紹介. さらに, このモデルから導出される諸現象を解説.	
実学講座	金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-5 組織写真のデジタル画像処理の基礎 小林俊介	218
科学館めぐり	鉄の歴史館(岩手県釜石市) 竹田 修	225
はばたく	金属材料の「見方」を学んで 段野下宙志	228
スポットライト	パイプを炙った結果, 音が出ました~熱音響機関を身近に~ 森本紗羽	229
	亜酸化銅被膜と金メッキによる銅の青色着色の研究 遠藤隼介 菅原冬羽雅 山木大河 伏見慶太 渡邊 歩 池田 禮	231
本会記事	会告	233
	次号予告	243
	掲示板	239
	行事カレンダー	244
	書評	241
	新入会員	245
	会誌・欧文誌4号目次	242
	訂正	245

【今月の表紙写真】 Al-5Mg-3.5Zn (mol%) 合金への Ni 添加による粒界上における  $Al_3Ni$  相の生成.  
(高田尚記 鈴木飛鳥 小橋 眞 著 199頁 図6, 図7より改変)

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.



# 鉄道の 足元を支える

写真提供：PIXTA

# クロッシング

長く伸びる鉄道の軌道の先には、必ず分岐点がある。  
軌道の上を走る列車を目的の方向へ、安全に導く重要部品が「分岐器」であり、  
それを構成する部位の一つが「クロッシング」である。  
鉄道の高速化や快適性を足元で支えるクロッシングには、  
どのような材料技術が生かされているのだろうか。



## 行き先へと導く クロッシングの役割

鉄道では軌道の上を列車が走るが、一つの軌道を二つ以上の軌道に分けるために設けられる軌道構造は分岐器と呼ばれる。分岐器があるからこそ、列車は駅等で待機中の別の列車を追い越したり、路線別に行き先を変更したりすることができる。分岐器は数々の部位より構成されているが、その中でもクロッシングは軌道が交差する箇所に設置される重要部位である(図1)。

クロッシングにはいくつかの種類があるが、構造によって「固定クロッシング」と「可動クロッシング」の2つに分類される(図2)。

固定クロッシングには、交差部を列車が通過する際に、交差部に車輪のフランジが通過するための欠線部が設けられている。また、列車が分岐する際に、左右両側の車輪が異なる軌道に進入しないように、反対側の軌道にガードレールが設けられている(図3)。列車が欠線部を通過する時には“ガタン”と衝撃が伴うため、通過速度はあまり上げることができない。

一方、可動クロッシング(本稿ではノーズ可動クロッシングを指す)は、可動レールと呼ばれる特殊なレールが左右に動く構造をしている。可動レールが動くことにより列車が進む方向に軌道につながるため、固定クロッシングのような欠線部が無い。そのため、通過時に衝撃が無く、高速でも安定して走行することができるという特徴がある。

JRの場合、固定クロッシングは在来線を中心に多く使われ、可動クロッシングは新幹線の分岐部に多く使用されている。

図1 分岐器の構成<sup>(1)</sup>

分岐器は、ポイント、リードレール、クロッシング、ガードなどの部位から構成される。

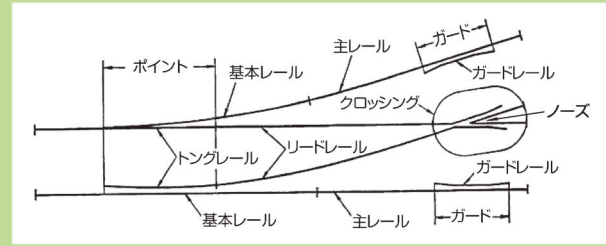


図2 固定クロッシングと可動クロッシング<sup>(1)</sup>



固定クロッシング



可動クロッシング

## 大きな荷重に耐える クロッシング

軌道には、車輪とレールの接触部に常に車両から大きな荷重がかかり、また、レールとレールの間の継目では、とくに大きな荷重がかかる。クロッシングにはこの両方の荷重がかかる。クロッシングの欠線部はレール間の継目より幅が大きいため、かかる荷重はより大きくなる。クロッシングを通過する車輪は、車輪の内側と外側とで直径の異なる2箇所がクロッシングに接することで、クロッシングは2つの異なるすべり接触を受けることになる。

クロッシングに生じる損傷の一つに、衝撃

荷重とすべり接触を受けて起こる「挫壊<sup>ざかい</sup>\*

がある。挫壊は放置すると重大な損傷となる可能性があるため、発見されたら経過観察や計画的な交換が必要となる。挫壊を起きにくくするために、クロッシングの耐衝撃性の確保は極めて重要である。

## 耐衝撃性に優れた 高マンガン鋼製クロッシング

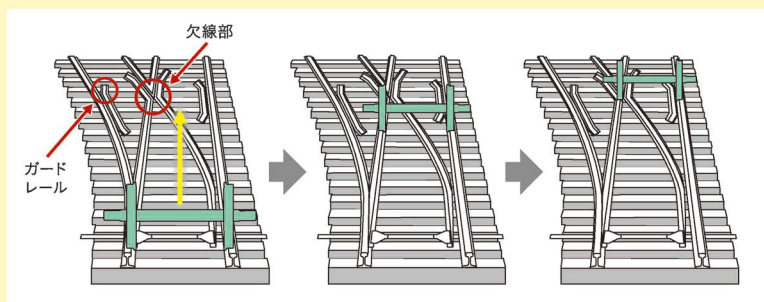
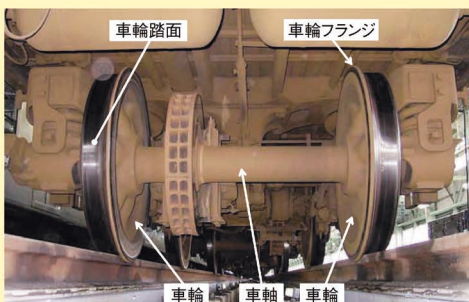
クロッシングには、車輪からの大きな衝撃にも耐えられる材料として、高マンガン鋼とレール鋼が用いられる。

高マンガン鋼の合金主成分はC0.90~1.20 mass%, Mn11.00~14.00 mass%

\*挫壊: 固定クロッシングにおいて形成される損傷の呼称で、車輪からの衝撃荷重によりレール頭頂面に数ミリ単位の塑性変形が生じ、はく離が生じる損傷形態のことである。

図3 固定クロッシング上の車輪の動き

列車の車輪を前から見ると、内側にフランジが付いた形状をしている。車輪はレールにかかりながら回転するため、軌道から逸脱することなく走行できる。固定クロッシング上には軌道が一部切れた欠線部が設けられており、車輪はここでクロッシングを横切って、分かれた軌道へ進路を変える。





である (JIS G5131 高マンガン 鋳鋼品 SCMnH3)。高マンガン鋼は、レール鋼と異なりオーステナイト組織を有し、耐摩耗性に優れる、き裂に対する安全度が高い、列車の荷重を受けると表面が加工硬化する、などクロッシングに適した特徴を發揮する (表1)。

高マンガン鋼製のクロッシングは鋳造で製造される。クロッシングは長尺のため、電気炉で溶解した高マンガン鋼を、安定した流れで素早く鋳型に流し込む必要がある。また、鋳造のままでは組織内に炭化物が析出し、脆くなってしまう。そこで、靱性および耐衝撃性を高めるために、約 1050 °C の固溶化温度に加熱した後に水中で急冷する熱処理 (水靱処理) を施すことにより、オーステナイト組織とする。

## 圧延材から作られる レール鋼製クロッシング

レール鋼は、高炭素鋼で 0.72~0.82 mass% の C を含む パーライト鋼 (JIS E1120 HH340) であり、耐摩耗性と強度に優れる。レール鋼のクロッシングは、所定のレール形状に圧延されたレールを、分岐器メーカーにおいてクロッシングの形状に加工し、熱処理により表面の硬さを高める。かつては、加工したレールを組み立てていたが、溶接技術の進歩によりレール同士を

表1 高マンガン鋼クロッシングと炭素鋼レールの機械的性質<sup>(2)</sup>

	降伏点 (N/mm <sup>2</sup> )	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )
高マンガン鋼クロッシング	400~440	780~980	40~80	200~300
炭素鋼レール(生)	400~490	≥800	≥10	20~50
炭素鋼レール(HH)*	700~780	≥1100	≥8	5~20

\*頭部全断面熱処理レール

接合して一体化したレール鋼製のクロッシングが増えている。

## 保守作業の負担を 減らす試み

現在、新幹線のクロッシングには、主に高マンガン鋼製の可動クロッシングが使用されている。可動クロッシングであれば、直線部を速度制限なく走行することができる。しかし、高マンガン鋼は鋳鋼品であるため、金属組織内部にできる鑄巣 (微細な空隙) を完全に除去することは難しい。鑄巣をはじめ組織内部の欠陥の状況を非破壊で把握する方法の一つに超音波探傷検査があるが、高マンガン鋼は結晶粒サイズが鋳造凝固時のままのため大きく、超音波が散乱反射するために適用が非常に困難である。そのため、代替として外観検査をこまめに行う

ことが必要となる。特に細かい検査が必要なのは、可動クロッシングの可動レールである。可動レールは、万一破損すると大事故につながりかねない重要部品である。

また、可動レールは、進行方向によって左もしくは右のウィングレールに押し付けられる。可動レールが押し付けられた時のウィングレールとの隙間はわずか 1 mm 未満と決められており、接触面には高精度の加工が求められる。一般的に可動クロッシングは半年ごとに解体され、表面キズの検査が行われる。新幹線の可動クロッシングの場合は特に厳しい検査が行われ、交換の目安を累積通過トン数 (通過した車両の重量を累積した数値) 1.8 億 t としており、これは通過本数が多い箇所では 4~5 年程度通過したトン数にあたる。

このような軌道の検査・保守作業は鉄道会社にとって大きな負担となるが、交換後の部品はまだ使用可能な状態であることが多く、使用期間を伸ばすことが検討されている。

実は新幹線のレールは、開業当初の 50kgT レール (53.3 kg/m) から現在は 60kg レール (60.8 kg/m) へと置き換わっている\*。これはレールの縦剛性及び横剛性をより高める目的からレールの断面積が

\*50kgT レールと 60kg レール：一般にレールは 1m 当たりの重量で呼ばれる。50kgT レールは東海道新幹線開業当初に新幹線用として設計されたものである。60kg レールは山陽新幹線 (新大阪~岡山) に使用するレールとして設計され、その後は新幹線のみではなく、在来線でも使用されている<sup>(3)</sup>。

### 日本最大の分岐器

高崎駅から北へ約 4 km、上越新幹線と北陸新幹線の下り線の分岐点に敷設されたノーズ可動式 38 番分岐器は、全長約 135m に及ぶ純日本製かつ国内最大の分岐器であり、直線側 (新潟方面) へは 240 km/h 以上で、分岐線側 (長野方面) へは 160 km/h で通過できる。



写真提供：東日本旅客鉄道 (株)



## 鉄道システムに不可欠な「クロッシング」



及川 祐也 さん  
(公財) 鉄道総合技術研究所  
軌道技術研究部 軌道構造研究室  
研究室長

日本全国に張り巡らされた鉄道システムの中で、クロッシングは重要な役割を果たしている。もしクロッシングが無かったら、列車は同じ軌道の上を行き来するしかない。クロッシングが行き先を確実に切り替えることにより、多様な運行を実現している。元々は全てが固定クロッシングであったが、新幹線では主に高マンガン鋼製の可動クロッシングが使用されている。可動クロッシングは、直線を速度制限無く走行できるメリットがあるが、超音波によ

る内部の検査が出来ないため、半年ごとに解体して検査している。クロッシングは複雑な構造を持つが、限られた時間で確実に検査し、保守作業を行うことが必要である。鉄道会社にとっては負担が大きく、今後は保守省力化につながる技術開発が大きな課題となってくる。その一つがレール鋼を用いた可動クロッシングの開発であり、今後は信頼性やコストなどを含めた検討が進むことを期待している。

増加したもので、これに伴いレールの保守周期は長くなり、周辺部材の使用期間も長くなっている。

クロッシングの保守作業の負担を減らすための取り組みの例として、レール鋼を用いた可動クロッシングの開発がある<sup>(4)</sup>。可動クロッシングの材料にレール鋼を用いれば超音波探傷検査の実施が可能となり、これまでの検査の手間を減らす方法として検討されている。

### クロッシングへの要求に応える技術開発

鉄道の高速化が進められる中、騒音や振動の低減、乗り心地向上を図るため、レールの継目部を溶接したロングレールの採用が一般的になっている。このような中で、新幹線や高密度線区などでは、高マンガン鋼

クロッシングとレールとを溶接したいという要望が高まっている。しかし高炭素鋼のレールと高マンガン鋼のクロッシングは材料組成も組織も全く異なり、溶接は難しい。少し具体的に言うと、レール鋼は焼入れ硬化性があるため、溶接後に急冷すると異常硬化組織が形成されて硬く脆い性質となる。そのため溶接時には、ワークを予熱して冷却速度を下げなければならない。一方、高マンガン鋼では、溶接後の冷却速度が遅いと冷却中に炭化物が析出し、脆化する。これを防ぐには冷却速度を上げなければならない。つまり、クロッシングとレールにおいて最適な冷却速度は、全く反対である。

性質の異なる材料を接合するための方法として、ステンレス鋼系の中間材をレールと高マンガン鋼クロッシングの間に挟み、フラッシュバット溶接で接合する技術がヨーロッパで開発され、日本でも一部導入されているが、コスト高などの課題がある<sup>(5)</sup>。

古くから軌道の弱点といわれてきたクロッシングは、製造方法や材料選定、使用場所に応じた材料の開発など、弱点を克服すべく発展してきた。これからも、安全、快適な交通インフラを支えるための技術開発が進められることだろう。

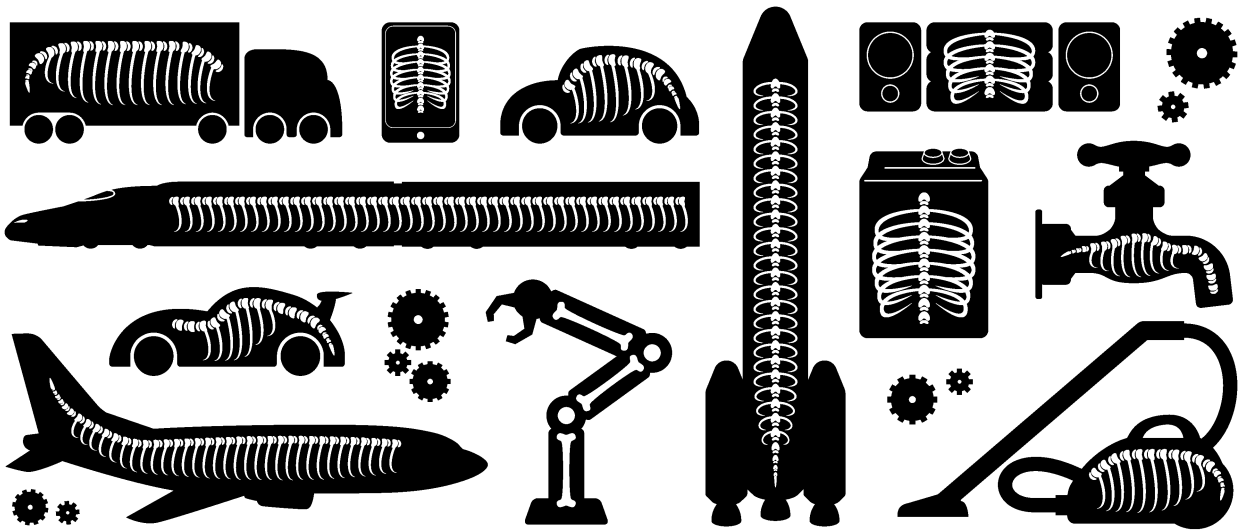
(取材協力：(公財) 鉄道総合技術研究所)

### 文 献

- (1) 及川祐也：Railway Research Review, 73(2016), 28-31.
- (2) 長尾貴文：新線路, 8(2018), 49-51.
- (3) 新版軌道材料編集委員会：新版軌道材料, 鉄道現業社, (2011.5).
- (4) 及川祐也, 原田茂幸, 伊藤太初, 兼松義一：Railway Research Review, 71(2014), 16-19.
- (5) 梅村孝雄：特殊鋼, 61(2012), 26-28.

# 安全と経済性の 両立を目指して

外からは見えませんが、骨のある会社です。



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。  
私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。



# 日本金属学会発行誌 広告のご案内

## まてりあ（会報）

前付) 1色1P ¥100,000 (税別) 1/2P ¥60,000 (税別)

後付) 1色1P ¥95,000 (税別) 1/2P ¥55,000 (税別)

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

## 春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 (税別) 1/2P ¥40,000 (税別)

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

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



# 金属なんでもランキング! No.18 海水中の元素存在量

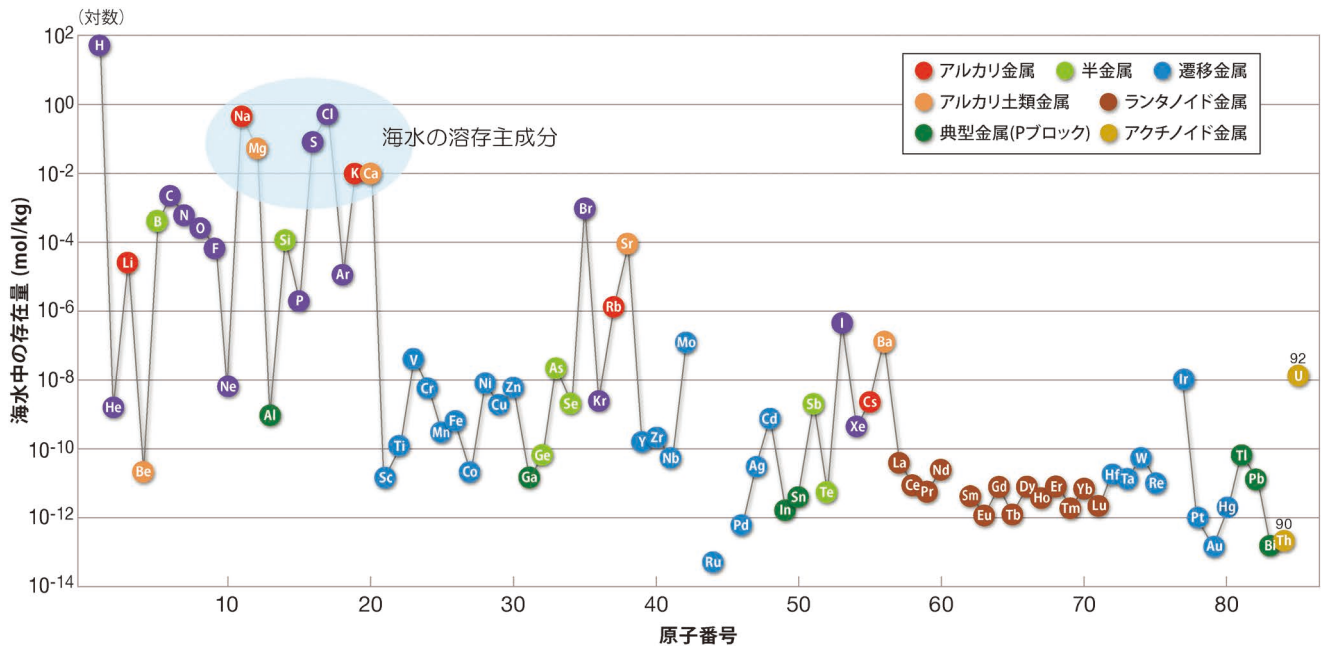


図1 各元素の海水中の存在量.

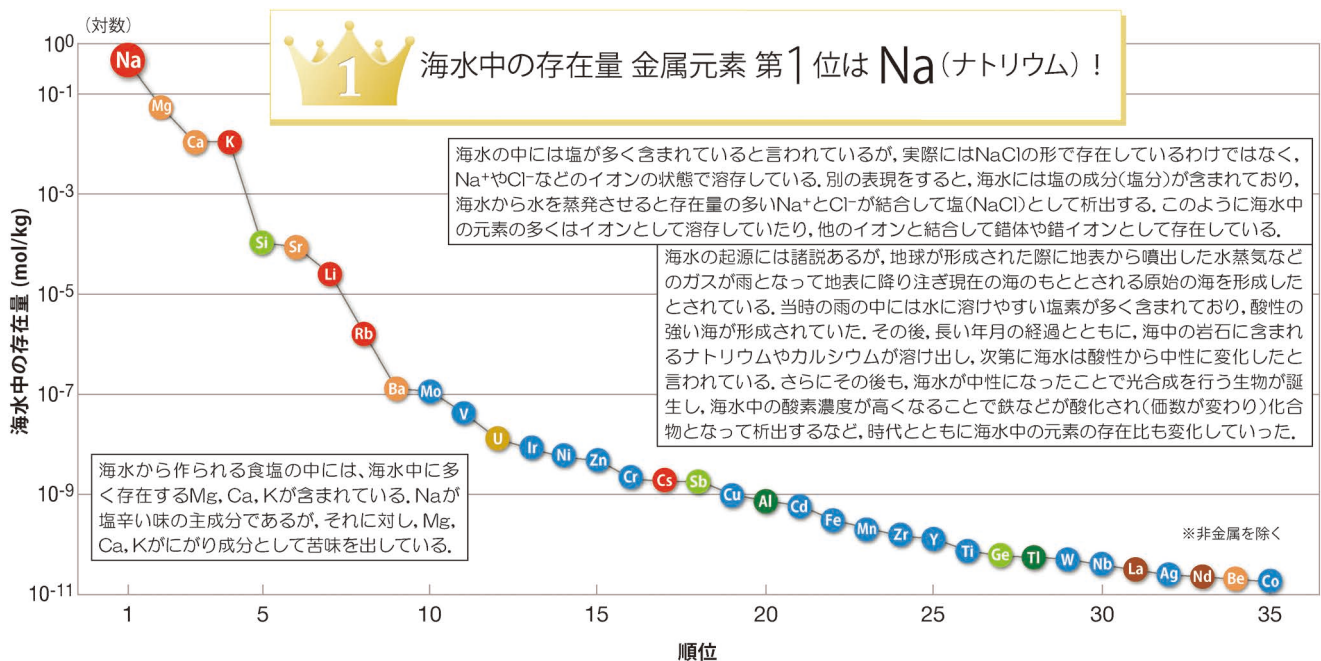


図2 金属元素の海水中の存在量ランキング(35位まで).

参考文献：(1) 海水の科学と工業：日本海水学会，ソルト・サイエンス研究財団共編，(1994)，668。  
 (2) 石川匡子：日本醸造協会誌，113(2018)，126-132。

# FRITSCH “NANO 領域”

## 遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

### モデル P-7

**新型**

#### 特色

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



#### 従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

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



フリッチュ社が開発した遊星型シリーズのバイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

#### 全機種共通の特長

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



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

### フリッチュジャパン株式会社

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

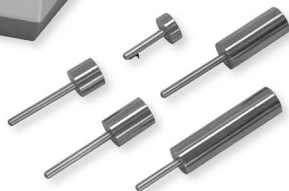
本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252  
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7

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



**研磨機・切断機  
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



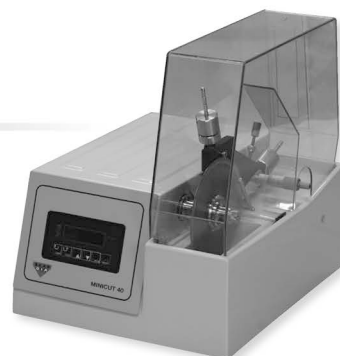
**自動研磨機 SCANDIMATIC 33305**

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

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

**精密切断機 MINICUT 4000**

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



**試料埋め込み材料、アクセサリ**



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

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

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



## 公益社団法人日本金属学会への入会のおすすめ

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

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

### 最新の研究や技術の動向をいち早く得ることができます

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

### 多様な研究者や技術者と交流ができます

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

### 研究成果を発表、討議して、研究を深めることができます

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

### 技術者・学生の能力開発や進路選択への支援が受けられます

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

### 表彰を受けられます

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

## [入会するには(入会手続き)]

本会ホームページの入会ページ(下記 URL)から入会申し込み下さい。

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



# 計算状態図を基にした 耐熱アルミニウム鍛造合金の設計と組織制御

高田尚記<sup>1)</sup> 鈴木飛鳥<sup>2)</sup> 小橋 眞<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

現状、アルミニウム(Al)合金の高温部材への適応は限られているが、耐熱性Al合金に分類される2218合金(Al-4Cu-2Ni-1.5Mg (mass%))や2618合金(Al-2.3Cu-1.2Mg-1.1Fe-1.0Ni (mass%))または354鋳造合金(Al-9Si-1.8Cu-0.5Mg (mass%))が自動車用エンジンのターボチャージャにおける圧縮機内部のインペラ等々に使用されている<sup>(1)</sup>。例えば、今世紀に入り環境規制の厳格化によって普及した燃費の良いディーゼルエンジンは、トルク・出力の向上、排気ガスクリーン化を目的としてターボチャージャが搭載されている。更なるエンジン高効率化には、圧縮機内部の高温・高圧化による圧縮比向上が効果的であり、インペラ部材の高温強度の向上が要求される。

現状主に使用されている合金(2618)の適応限界温度は200°C以下であり、Alの融点 $T_m$ の半分以下に相当する。図1に、既存のアルミニウム合金の温度に伴う強度の変化<sup>(2)</sup>を示す。これらの合金は規格化されている熱処理温度(T6人工時効処理温度:160°C~200°C)以上の温度で著しい強度低下を示す。これは時効処理により析出した強化相の高温(使用温度)における粗大化に起因する。既存の熱力学データベースを用いて2618合金の構成相の温度に伴う変化を解析すると<sup>(3)</sup>、本合金は時効処理により析出するS-Al<sub>2</sub>CuMg相<sup>(4)</sup>(体積率:約5%)によって強化されると考えられ、実際200°Cの時効処理においては準安定相であるS'相が析出する<sup>(5)</sup>。したがって200°C以上の使用温度において、準安定相は安定相(S相)に相変態し、それに伴って析出物が著しく粗大化し、顕著な弱화를招く。したがって、(1)限られた強化

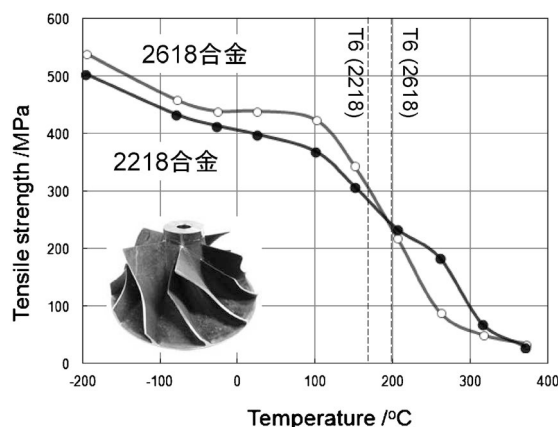


図1 既存のAl-Cu系合金(2618合金および2218合金)の温度に伴う引張強度の変化。

相の体積率、(2)強化相の不安定性(準安定相の使用)が既存のAl合金の高温強度の問題点として挙げられる。

一方、融点の6割の温度域(0.6 $T_m$ )以上で使用されるニッケル(Ni)基超合金は鍛造合金、鋳造合金ともに多く存在し、優れた高温強度を示す<sup>(6)</sup>。Ni基合金はAl合金同様、熱処理を用いて組織制御される。溶体化処理( $\gamma$ -Ni(fcc)単相化)後、強化相である金属間化合物相(主にL1<sub>2</sub>構造を有する $\gamma'$ 相)を微細均一に析出させる。多くのNi基合金において強化相の体積率は非常に高い(一般の鍛造Ni基合金の体積率は10~20%、鋳造合金は50%~70%)<sup>(6)</sup>。熱力学的に安定な平衡相( $\gamma$ 母相と平衡する $\gamma'$ 相)による強化は、高温の安定な組織形態を維持し、優れた高温強度を実現する。本研究は、同じfcc母相を有するAl合金に耐熱材料(特にNi基合金)の組織形態を再現できれば、高温強度の飛躍的向上が可

\* 名古屋大学 大学院工学研究科 物質プロセス工学専攻; 1)准教授 2)助教 3)教授  
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町1 工学部5号館605号室)

Design and Microstructural Control of Heat-Resistant Aluminum Wrought Alloys Based on Calculated Phase Diagrams; Naoki Takata, Asuka Suzuki and Makoto Kobashi (Department of Materials Process Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: alloy design, aluminum alloy, high-temperature material, microstructure, thermodynamic calculation, precipitation, intermetallics  
2021年12月17日受理[doi:10.2320/materia.61.195]

能ではないか？ という着想に基づくものである。本着想に基づき、著者らは計算状態図を活用し、全く新たな耐熱 Al 合金を設計した<sup>(7)</sup>。本稿では、実際に製造した設計合金の組織形態や高温強度、また更なる高強度化・高温クリープ長寿命化に向けた合金の改良設計の取り組みを紹介する。

## 2. Al-Mg-Zn 3 元系耐熱合金の設計

まず、高温鍛造成型可能な耐熱 Al 合金を見据え、熱処理プロセスを用いて体積率10%以上の金属間化合物相(平衡相)により強化される新たな Al 合金の成分系を考えた。図 2 に、種々の Al-X 2 元系状態図<sup>(8)</sup>に基づく  $\alpha$ -Al (fcc) 相と平衡する金属間化合物相の種類と結晶構造(化合物相を生成しない系は括弧書きにて平衡相を示す)と平衡状態における  $\alpha$ -Al 相中の X 元素の最大固溶濃度(固溶限)を周期律表に基づいて整理したものを示す。これまで、Sc などの元素を微量添加し、母相との整合性の高い  $Al_3Sc$  相 ( $L1_2$  構造)を用いた析出強化は、高温でも比較的微細な形態を維持するため高温強度の向上にも作用することが知られている。近年では、Zr や Er を添加し  $Al_3Sc$  相の安定性を高めた耐熱合金の開発

がなされている<sup>(9)</sup>。しかしながら、これらの元素の  $\alpha$ -Al 母相の固溶限は 1%以下(図 2(b))であり、強化相である金属間化合物相の体積率が低い。そのため、限られた析出強化能しか持たない。また1980年代、Fe などの遷移金属元素を用いて微細な金属間化合物相により強化される耐熱 Al 合金の研究<sup>(10)</sup>が盛んに行われた。過飽和に合金元素を含む急冷凝固粉末を用いた成型体(焼結体や押出材)は微細な金属間化合物相により強化され、優れた高温強度を示す<sup>(10)</sup>。しかし、急冷凝固粉末成型体は二次加工性に乏しく、製造プロセスの観点からほとんど実用化に至っていない。

鍛造合金(展伸材)の開発を念頭に置き、熱処理を利用し高い体積率の強化相の組織に制御するためには、Al 合金系において高温(溶体化処理時の)  $\alpha$ -Al 母相の小さい固溶限(図 2(b))が本質的な問題である。そこで図 2(b)を基に、 $\alpha$ -Al の固溶限を拡大させる汎用元素(固溶限の大きい合金元素)として Mg と Zn を選択した。(他にも Li や Ag 等の合金元素が可能性として挙げられる)これは、従来の7000系に分類される合金系と一致する。Al-Mg-Zn 3 元系合金の製造プロセス条件は確立しており、実機部材製造の障壁も小さいと考え、既報の熱力学データベース<sup>(11)(12)</sup>を基にした計算状態図を用

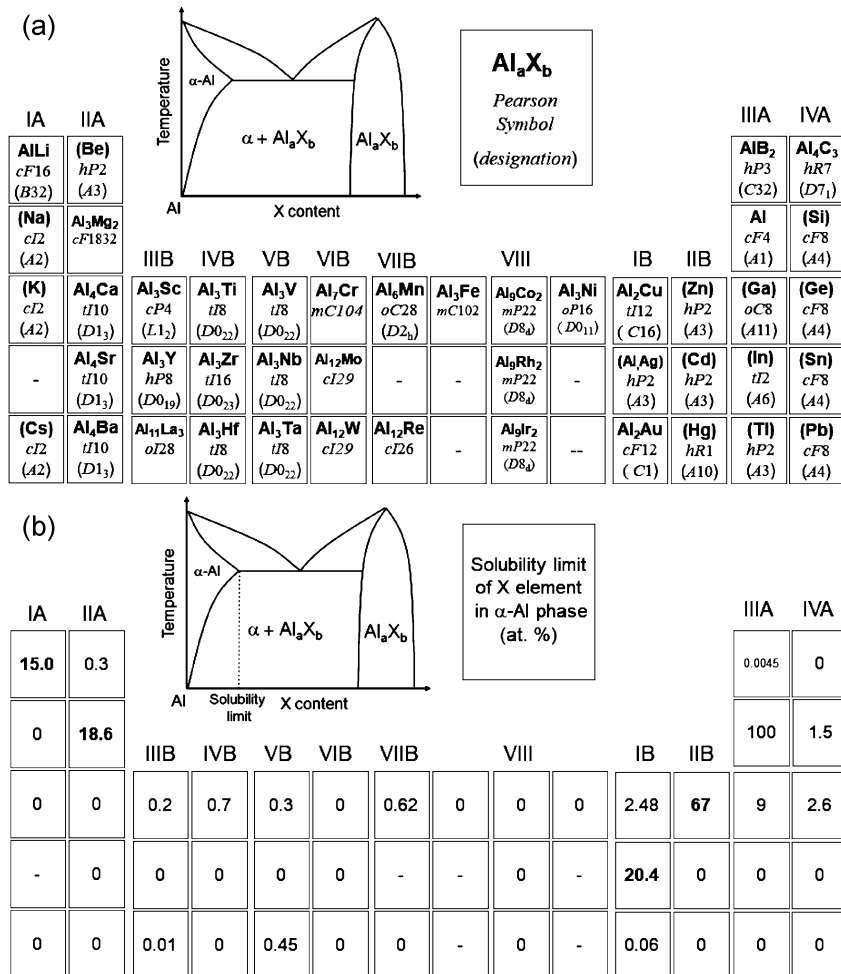


図 2 Al-X 2 元系における (a)  $\alpha$ -Al (fcc) 相と平衡する金属間化合物相の種類と結晶構造(化合物相を生成しない系は括弧書きにて平衡相を示す)および (b) 平衡状態における  $\alpha$ -Al 相中の X 元素の最大固溶濃度(固溶限)



いて Al-Zn-Mg 3 元系合金の設計を行った。

本研究は、Al-Zn-Mg 3 元系状態図に存在する T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub>相<sup>(13)</sup> (立方晶 cI162, (Al, Zn)<sub>49</sub>Mg<sub>32</sub>相<sup>(14)</sup><sup>(15)</sup>とも呼ばれる)に着目した。その結晶構造を、図 3 (a)に示す。本 3 元系において大きな相領域を有する T 相は α-Al 相と平衡し、広い T 相/α-Al<sub>2</sub> 相領域を示す。これは、T 相/α-Al 二相組織制御の大きな可能性を示す<sup>(16)</sup>。本着想に基づき、計算状態図を活用して T 相/α-Al 二相組織を有する Al-5Mg-3.5Zn (at%) の合金を設計した。図 3 に、Al-Zn-Mg 3 元系

状態図における 480°C、300°C および 200°C の等温断面図を示す。また、設計合金組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) の平衡状態における構成相の相分率の温度に伴う変化を併せて示す。

Al-Mg-Zn 3 元系計算状態図は、高温で広い α-Al 単相域(図 3 (b))を示し、温度低下に伴って縮小することを示す(図 3 (c), d))。したがって、設計合金は高温の溶体化処理(480°C)により α-Al 単相化し、低温の時効処理により高い体積率の T 相が析出する。Al-5Mg-3.5Zn 合金の平衡状態における T 相の体積率(熱力学計算で求められる相分率はモ

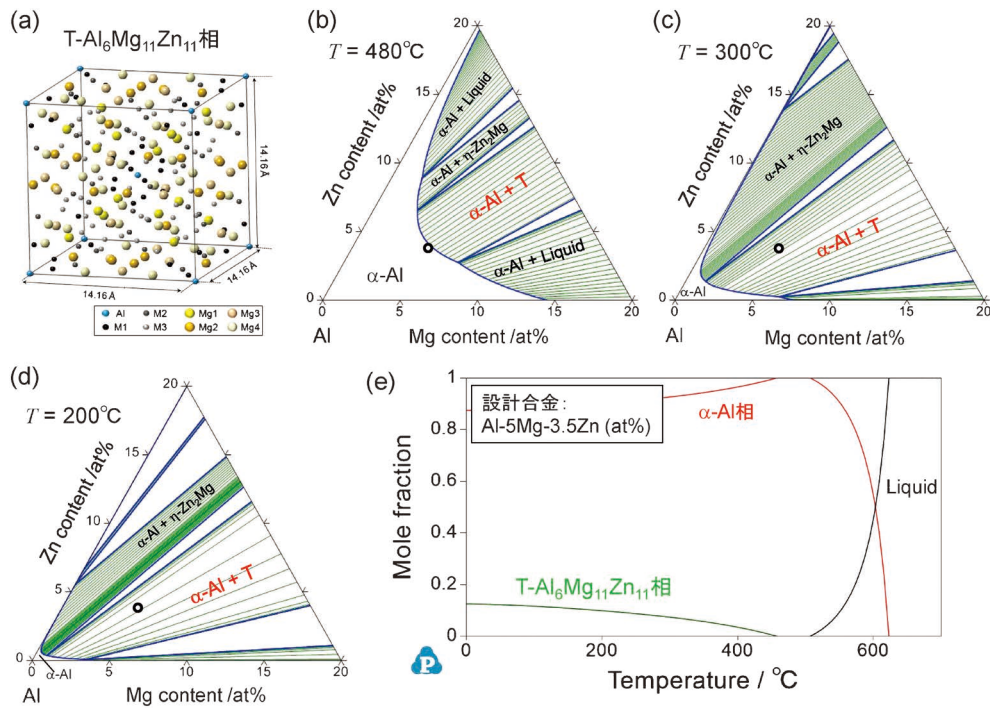


図 3 (a) T 相の結晶構造, (b), (c), (d) Al-Zn-Mg3 元系状態図における 480°C, 300°C および 200°C 等温断面図と (e) 設計合金組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) の平衡状態における構成相の相分率の温度に伴う変化(参考文献 7 から引用改編)。

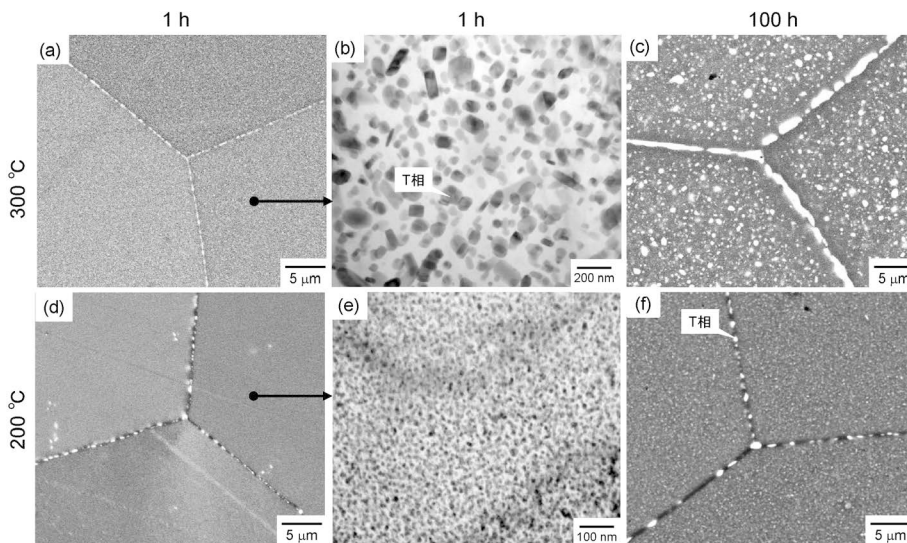


図 4 480°C 溶体化処理を施した設計合金 (Al-5Mg-3.5Zn (at%)) における時効処理に伴う T 相の析出形態を示す (a), (c), (d), (f) SEM 像と (b), (e) TEM 像: (a), (b) 300°C/1 h, (c) 300°C/100 h, (d), (e) 200°C/1 h, (f) 200°C/100 h.

ル分率であるが、結晶構造から見積もられる T 相と  $\alpha$ -Al 相の 1 原子当たりの体積は数%程度の差であるため、ここではモル分率を体積率と等価とみなす)は、実機使用想定温度に相当する 200°C において約 10% と予測される(図 3(e)). これらの熱力学計算結果は、480°C 溶体化処理による  $\alpha$ -Al 相単相化後、200°C 時効処理を施すことによって、設計合金を約 10% の体積率を有する T 相を用いた析出強化が可能であることを予測する。

設計合金を 480°C において溶体化処理を施すと  $\alpha$ -Al 相単相組織を呈する<sup>(7)</sup>。これは計算状態図(図 3(b))の結果と良く一致し、本設計合金は計算状態図を基に熱処理温度を選定可能であることを示す。溶体化処理を施した設計合金に 300°C および 200°C の時効後の組織を、図 4 に示す。T 相は  $\alpha$ -Al 母相の粒界に優先的に析出し、粒内から析出する T 相は微細均一な形態を示す(図 4(a), (b))。より低温である 200°C 時効後、析出相は粒界・粒界とも微細な形態(図 4(d), (e))を呈するが、結晶粒界に沿った明瞭な無析出帯(粒界に沿ったコントラストの暗い領域)が観察される(図 4(d), (f))。また、設計合金の硬さは 200°C の温度保持に伴って大きく低下し、析出相の熱的安定性(準安定 T' 相の生成と推察される)に課題が残ることも見出された。これらの組織の結晶学的特徴や本合金の TTP (Time-Temperature-Precipitation) 図などの析出の速度論の詳細については、別報<sup>(7)</sup>で述べられている。

200°C, 1 h の人工時効を施した本設計合金の温度に伴う 0.2% 耐力の変化(引張試験によって測定された値)を、既存の耐熱性合金である 2618 合金と同じ合金系である 7075 合金と比較したものを、図 5 に示す。Al-5Mg-3.5Zn 合金は 150°C 以上の高温域において既存の Al 合金より優れた降伏強度(図 5)だけでなく引張強度<sup>(17)</sup>を示す。また、本合金は比較的良好な室温延性<sup>(17)</sup>や高温の良好な押出成形性を示し、既存合金に代替可能な新たなインペラ部材としての大き

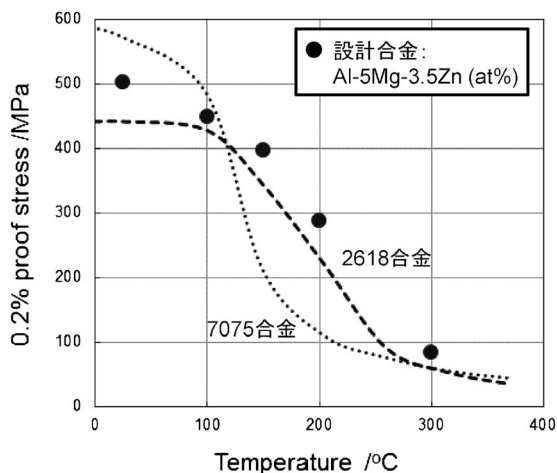


図 5 200°C, 1 h の人工時効を施した Al-5Mg-3.5Zn 合金の温度に伴う 0.2% 耐力の変化と既存の耐熱性合金である 2618 合金と同じ合金系である 7075 合金の比較(参考文献 7 から引用改編)。

な可能性を示す。なお、T 相の強化相としての有効性は、T 相の体積率を 50% 以上に高めた Al 鋳造合金<sup>(18)(19)</sup>においても検証されている。

### 3. 第 4 元素添加による改良合金設計

3 元系設計合金の更なる高強度化および高温クリープ長寿命化を実現する手法のひとつとして、第 4 元素の添加が考えられる。例えば、7000 系合金の時効に伴う析出(時効硬化)に及ぼす Cu 添加の影響は古くから研究されており、Cu 添加は時効処理に伴う析出を促進し、高強度化に有効であることは周知の事実である。特に、Al-Mg-Cu 3 元系平衡状態図<sup>(20)</sup>においても T-(Al, Cu)<sub>49</sub>Mg<sub>32</sub> 相が存在するため、Cu は T 相に分配し、熱力学的に安定化させると推察される。また、Al 合金の耐熱性を向上させる合金元素のひとつとして Ni が知られている。Ni は、既存の耐熱性合金である 2618 合金にも添加されている。Al 合金の Ni 添加は Al<sub>3</sub>Ni 相(斜方晶 *oP16*)<sup>(21)</sup>の生成を促進し、高温における高強度化とクリープ抵抗向上に寄与すると考えられている<sup>(22)</sup>。本設計合金への Ni 添加は T 相と異なる安定な金属間化合物相を生成させ、高温強度の向上が期待される。

図 6 に、Al-Mg-Zn-Cu 4 元系と Al-Mg-Zn-Ni 4 元系計算状態図の断面図<sup>(23)</sup>とそれらに生成する化合物の結晶構造、および期待される材料組織の模式図を示す。両断面図における横軸の原点は 3 元系設計合金組成の Al-5Mg-3.5Zn (at%) である。Al-5Mg-3.5Zn 合金へ Cu 元素の添加は、200°C 以上の温度域において  $\alpha$ -Al/T の 2 相域を  $\alpha$ -Al/ $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg の 2 相域に遷移させる(図 6(a))。この相領域の変化は、添加された Cu 元素が T 相よりむしろ  $\eta$  相に分配することを示し、 $\eta$  相の析出を促進すると推察される。なお、時効温度に対応する 300°C 以下の温度域において Cu 元素の分配係数  $k_{Cu}^{\eta}$  は 600 以上と計算された。これらの計算結果は、Cu 添加が粒内析出相( $\eta$  相)の安定化と体積率向上に寄与することを示唆する。また Ni 元素の添加は  $\alpha$ -Al 相、T 相および Al<sub>3</sub>Ni 相の広い 3 相域を出現させ、その相領域は 200~400°C の温度域において Ni 濃度に依らず変化しない(図 6(b))。また、時効温度に対応する 300°C 以下の温度域にて  $\alpha$ -Al 相および T 相における Ni 元素の固溶限は 0.1 at% 以下と計算された。これらの計算結果は、Ni 元素は強化相である T 相に分配せず、 $\alpha$ -Al 母相内において Al<sub>3</sub>Ni 相を独立して生成させることを示す。また、溶製過程において液相から Al<sub>3</sub>Ni 相は晶出すると予測されるため、 $\alpha$ -Al 母相の粒界に存在すると予測される。Al<sub>3</sub>Ni 相は  $\alpha$ -Al 母相の粒界を被覆し、高温におけるクリープ抵抗(粒界析出強化<sup>(24)(25)</sup>)として期待される。以上の 4 元系計算状態図を基に、本研究では 3 元系合金に Cu と Ni を 1 at% 添加した合金を設計した。

これらの 4 元系改良合金(Al-5Mg-3.5Zn-1Cu 合金および Al-5Mg-3.5Zn-1Ni 合金)を溶製し、3 元系合金同様、480°C 溶体化処理後、300°C の時効処理に伴う析出過程を調査した。その代表的な結果として、300°C/1 h 時効を施した Cu

添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Cu) および Ni 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Ni) の析出形態を示す STEM-HAADF 像と EDS 分析による元素分布図<sup>(23)</sup>を、**図 7** に示す。Cu 添加合金の STEM 像(図 7(a))において、図中矢印に示すようにコントラストの異なる析出相が観察された。HAADF 像のコントラストは元素の原子番号に依存し、重い元素ほど明度は高くなるため、明るいコントラストを持つ析出相は原子番号の大きい Zn 元素を高濃度に含む。これは EDS 元素分析によって検証され(図 7(a)), Zn 元素が濃化した析出相において Al 濃度が低いことが確認された<sup>(23)</sup>。これらの結果は、明るいコントラストを持つ析出相が  $\eta$ -Zn<sub>2</sub>Mg 相であり、やや暗いコントラストを持つ析出相が T-Al<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>Zn<sub>11</sub> 相である

ことを示す。なお、両相の存在は X 線回折測定によって確認された<sup>(23)</sup>。また、添加された Cu 元素は  $\alpha$ -Al 母相の粒内析出相である  $\eta$  相と T 相の双方に分配し、相安定性の向上に寄与していると考えられる。この結果は、Al-Mg-Zn-Cu 4 元系の計算状態図(Cu 添加合金の組成は 300°C において  $\alpha$ -Al 相と  $\eta$  相の 2 相領域に位置する)とやや異なる(図 6 (a))。これは、熱力学計算に用いた Al 多元系データベース (PanAluminum<sup>(26)</sup>)における T 相の相安定性が過小評価されていることを示し、300°C 以下の低温における T 相の熱力学データベースの修正が必要であると考えられる。一方、Ni 添加合金において Ni 元素が濃化した比較的粗大な化合物相が粒界に観察され、Mg と Zn が濃化した微細な析出相は

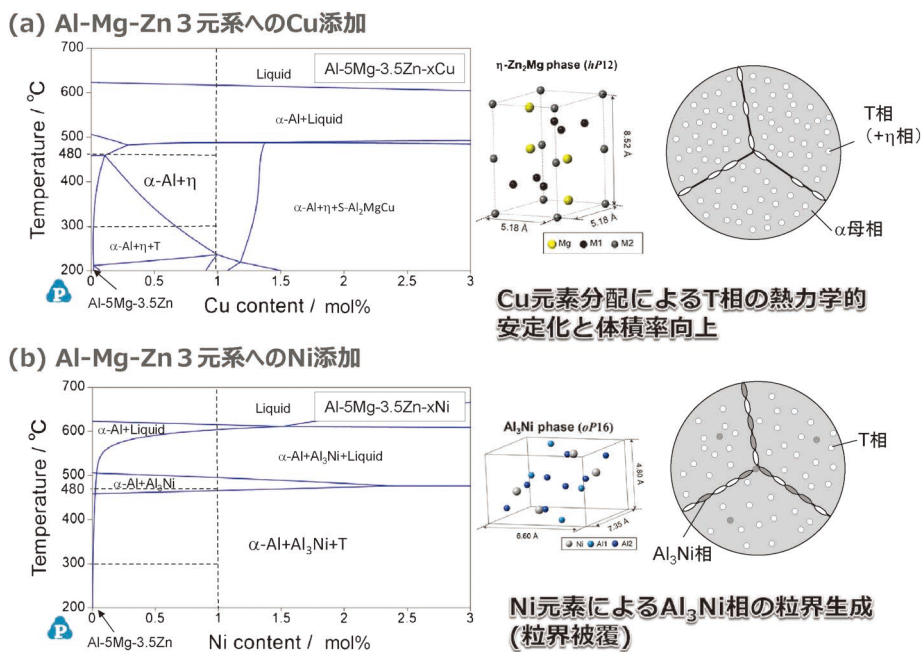


図 6 (a) Al-Mg-Zn-Cu 4 元系および (b) Al-Mg-Zn-Ni 4 元系計算状態図の断面図(横軸の原点は 3 元系設計合金の組成に対応する)とそれらに生成する化合物の結晶構造、および期待される材料組織の模式図(参考文献23から引用改編)。

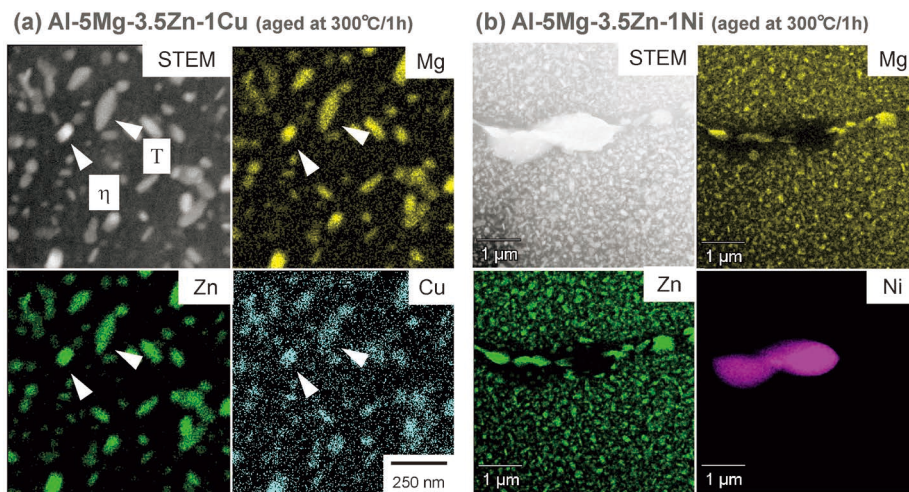


図 7 (a) Cu 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Cu) および (b) Ni 添加合金 (Al-5Mg-3.5Zn-1Ni) の 300°C/1h 人工時効処理後の析出形態を示す STEM-HAADF 像と EDS 分析による元素分布図(参考文献23から引用改編)。



粒界および粒内に分布する(図7(b)). これらの相は  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相と T 相に対応する.  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相は溶体化処理で残存したものが粒界に偏在し, 粒内には T 相のみ析出すると考えられる. T 相内部に Ni 元素は検出されず, Ni 元素は析出した T 相にほとんど分配しない. したがって, 3 元系基本合金の組織形成に役割が異なると予測される第 4 元素 (Cu および Ni) を添加した結果は, 計算状態図で予測された効果 (図 6) と良く一致することが実験的に示された. すなわち, Cu 添加は粒内析出相である  $\eta$  相および T 相に分配し, 高温における安定性を向上させ, Ni 添加は  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相の粒界上に生成に寄与し, 高温クリープ抵抗として作用することが期待される.

#### 4. 更なる改良設計に向けた取り組み

これまで示した実験・計算結果に基づくと, Al-Mg-Zn 3 元系基本合金への Cu および Ni の複合添加 (5 元系合金への改良設計) は, 粒内に析出する T 相 (および  $\eta$  相) の安定性を高めるとともに, 粒界上に安定に存在する  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相による強化を実現可能と期待される. しかし, 実験に基づいた信頼性の高い Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系の熱力学データベースは報告されていないのが現状である. Al-Cu-Ni 3 元系平衡状態図で認められる  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  相 (その結晶構造を図 8 (a) に示す<sup>(21)</sup>) は 5 元系合金においても生成すると予想されるが,  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  相を再現したデータベースは現状 Al-Cu-Ni 3 元系<sup>(27)</sup> のみである. したがって, 更なる合金の改良設計に現状の計算状態図を用いることはできない. そこで, Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系改良合金設計に資する高温における相平衡 (特に  $\alpha$ -Al 母相と平衡する金属間化合物相) の実験的同定を試みた. Al-5Mg-3.5Zn 3 元系合金を基本組成として Cu と Ni の添加量を系統的に変化させた合金を溶製し, 480°C の溶体化処理 (240 h 平衡化処理) を実施し, 5 元系合金の  $\alpha$ -Al 相に平衡する金属間化合物相を調査した. 本研究で

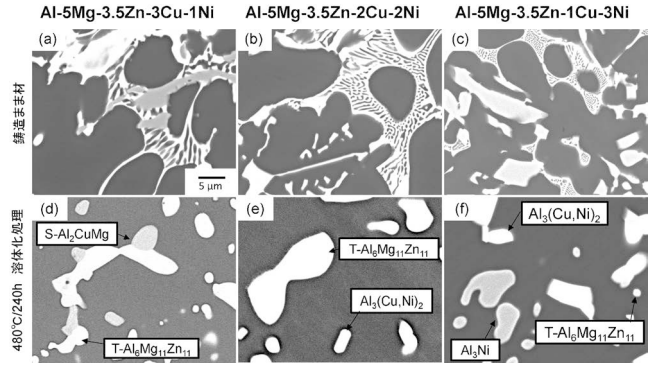


図 9 (a), (d) Al-5Mg-3.5Zn-3Cu-1Ni, (b), (e) Al-5Mg-3.5Zn-2Cu-2Ni および (c), (f) Al-5Mg-3.5Zn-1Cu-3Ni (at%) 合金の (a)-(c) 溶製まま材と (d)-(f) 480°C/240 h 平衡化処理を施した組織の SEM 像.

溶製した合金の組成を 5 元系状態図の 480°C 等温断面図上にプロットしたものと実験的に同定された相領域を図 8 (b) に示す. この断面図の原点は, 3 元系基本合金の組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) である. また図 9 に, 本研究で作製した Al-5Mg-3.5Zn-3Cu-1Ni, Al-5Mg-3.5Zn-2Cu-2Ni および Al-5Mg-3.5Zn-1Cu-3Ni (at%) の合金の溶製まま材と 480°C/240 h の溶体化処理を施した組織の SEM 像を示す. 480°C/240 h の溶体化処理材の組織形態 (図 9 (d)-(f)) は, 溶製材の凝固組織形態 (図 9 (a)-(c)) とは大きく異なり, 粗大化していた. したがって, 480°C における平衡状態の組織形態であると判断し, XRD 測定および EDS 元素分析を用いて構成相を同定した. その結果, Cu 濃度の高い合金 (図 9 (d)) において  $\alpha$ -Al 母相中に T 相だけでなく S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  相が検出された. Ni 濃度の増加に伴って, S 相は消失し,  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  相が  $\alpha$ -Al 相と平衡することがわかった (図 9 (e)). 更に Ni 濃度を増加させると  $\text{Al}_3\text{Ni}$  相も平衡することがわかった (図 9 (f)). この結果に基づいて Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系における相領域を大まかに同定した結果を, 図 8 (b) に示す. 本実験結果を基に,  $\alpha$ -Al 母相, T 相 (粒内析出相) および  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  相 (粒界被覆相) の 3 相組織を制御した 5 元系合金の設計に現在取り組んでいる. 今後, 時効処理温度に対応する低温の相平衡も再現できる 5 元系熱力学データベースの構築が, 計算状態図に基づく 5 元系合金への改良設計には不可欠と考えられる.

#### 5. 今後の展望

本稿では, 自動車エンジン用ターボチャージャーの圧縮機インペラ部材に適用可能な Al 鍛造合金 (展伸材) の開発を見据え, 熱処理を利用し高い体積率の強化相の組織制御を目指した, 計算状態図に基づく新たな耐熱 Al 基合金の設計原理を紹介した. 実際に製造した設計合金の組織形態や高温強度, 更なる高強度化・高温クリープ長寿命化に向けた合金の改良設計の取り組みを述べた. 今後, Al-Mg-Zn-Cu-Ni 5 元系の相平衡を再現可能な新たな熱力学データベースの構築が改

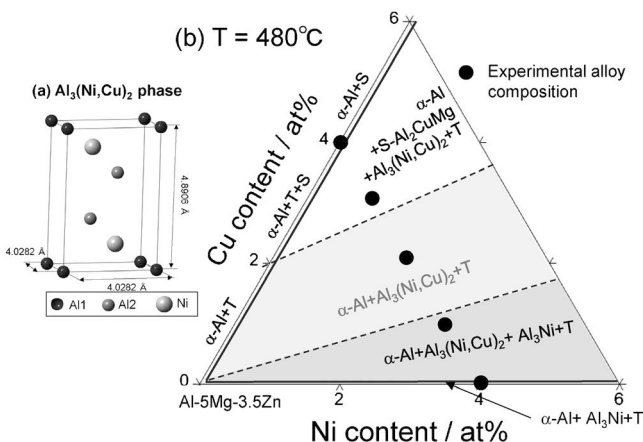


図 8 (a) Al-Cu-Ni 3 元系に存在する  $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  相の結晶構造と (b) 5 元系状態図の 480°C 等温断面図に示した本実験で作製した合金組成と実験的に同定された相領域 (断面図原点は, 3 元系基本合金の組成である Al-5Mg-3.5Zn (at%) を示す)



# 金属鉄の水素化反応に硫黄が及ぼす 影響と地球核の進化過程

飯塚理子<sup>1)</sup>\*\* 鍵裕之<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

### (1) 原始地球の成り立ち

「まてりあ」の読者で地球科学を専門とする方は少ないかもしれないが、地球内部、特に鉄を主成分とする地球核の理解は金属学の知識無しにあり得なかったと言っても過言ではない。このことを説明するために、まずは地球史における鉄と軽元素の関係から書き始めたい。

およそ46億年前、小惑星(微惑星)が衝突や合体を繰り返し集積することで次第に大きくなり、原始地球が誕生した。このときの衝突エネルギーと重力エネルギーの解放により原始地球の内部温度は上昇し、大気中に散逸した大量の水蒸気が温室効果ガスとして地球の表面を温めることで、熱いマグマの海(マグマオーシャン)ができた(図1)。その深さは1000 kmにも及んだと考えられている。やがて、マグマオーシャンの中で密度が高い金属部分(鉄が主成分、後述)が重力分離し、原始地球の深部へと沈み込み中心部に核(コア)が形成された。その後、ジャイアントインパクトや隕石の衝突を繰り返し受け、やがてプレートテクトニクスが始まり、現在の地球の姿へと至ったと考えられている。現在の地球のマントルには密度の低い岩石が残り、様々なケイ酸塩鉱物(シリケート)、氧化物の高温高压相が深さに応じて分布している。一方、核は主に鉄とニッケルの合金から成り、地震波観測の結果から液体の外核、固体の内核ともに数%程度、純鉄に比べて密度が小さいと報告されている<sup>(1)</sup>。これは核に軽元素が溶け込んでいるためと考えられ、鉄との親和性が高い硫黄や炭素、酸素、ケイ素、水素などが候補として挙げら

れ<sup>(2)</sup>、四半世紀以上前から様々な高温高压実験による検証や理論計算による推測がなされてきた。このうち最も軽い元素である水素が鉄に固溶した場合、わずかな量でも鉄の密度を低下させることが予想される。さらに、固体であるマントルと液体である外核との境界における温度は、純鉄の溶融温度よりも有意に低いため、鉄に溶け込むことで融点を大きく下げた水素が外核における軽元素候補として有力視されてきた<sup>(3)</sup>。鉄と水素の反応に関して、高温高压下で鉄水素化物が生成されることが報告されていたが(例えば<sup>(4)</sup>)、後に述べるように常圧下で水素は鉄中に極微量しか溶け込まず、また気体状態の水素は地球の重力圏では保持されないため、これまで地球核の鉄に水素が溶け込むプロセスや量はよく分かって

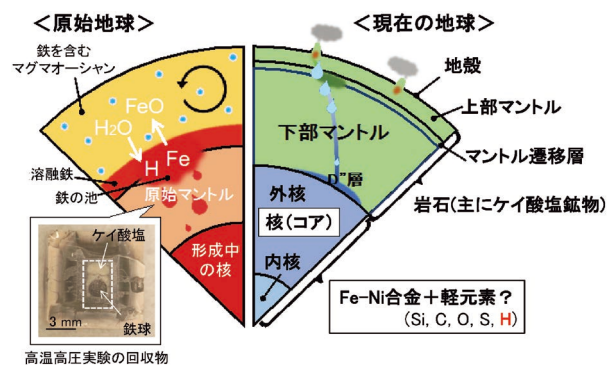


図1 原始地球と現在の地球の断面図。高温高压下で試料が融けると、左下写真のように、鉄は表面張力によって球になって集まり、反応で残ったケイ酸塩と重力分離を起こして(核-マントル分化)底に沈んだ状態で回収される。(オンラインカラー)

\* 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設；1)客員共同研究員 2)教授(〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

\*\* 米国ハーバード大学地球惑星科学専攻；日本学術振興会海外特別研究員 RRA

Effect of Sulfur on Hydrogenation of Metallic Iron and Evolution of the Earth's Core; Riko Iizuka-Oku<sup>\*,\*\*</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>\*</sup>(\*Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo. \*\*Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, USA.)

Keywords: high pressure, high temperature, in-situ neutron diffraction, iron hydride, hydrogenation, hydrogen, light elements, water, sulfur, Earth's evolution

2022年1月11日受理[doi:10.2320/materia.61.202]



いなかった。Fukai<sup>(5)</sup>は、水素の代わりにケイ酸塩と水を加えても鉄の水素化が起きることを理論的に示し、原始地球の形成期に集積した隕石に含まれた水分から水素が供給され、地球核に取り込まれるというシナリオを発表した。高温高圧実験で回収試料を観察しても、熔融した鉄は表面張力によって球となって凝集し、周りのケイ酸塩と重力分離を起こして試料の底に沈んだ状態で回収される(図1左下)。これは地球のマントルと核の分離(分化)プロセスそのものであり、その形成過程に水素(水)が大きく影響していることを示している。我々は、核に存在する軽元素の有力候補として、水素(水)が高温高圧下の鉄に及ぼす影響について研究を行ってきた。

## (2) 鉄の高温高圧相転移と水素化

次に、地球深部に相当する高温高圧下での鉄の状態と水素の取り込みについて説明する(図2)。純鉄の常温常圧相であるbcc(体心立方格子)相( $\alpha$ 相)は、水素を極微量(ppmオーダー)しか取り込めない。圧力3.5 GPa(約3.5万気圧に相当)を越えてbccからhcp(六方最密充填構造)相( $\epsilon$ 相)へ相転移すると、急激に水素を取り込み始め鉄水素化物( $\text{FeH}_x$ ,  $x$ は水素固容量)となる。水素化物の生成によって相境界は著しく変化し、融点も数百度低くなる。水素は鉄原子間の隙間に入り込む侵入型固溶体となって安定化し、hcp相の水素量が多くなるとdhcp(二重六方最密充填)構造( $\epsilon'$ 相)へと変わる。さらに高温の状態になるとfcc( $\gamma$ 相)が卓越し、水素は八面体サイトのみならず四面体サイトも占有することが知られている<sup>(6)</sup>。しかし、常温常圧に戻すとbcc相は水素を保持できず放出してしまうため、水素化した鉄を常圧に回収できないことが鉄水素化物の研究を難しくさせていた。

鉄への水素固容量 $x$ は、従来は高温高圧下での放射光X線回折実験で求められてきた。次式(1)のように、水素固容量 $x$ は水素化物の格子体積 $V(\text{FeH}_x)$ が同じ温度圧力条件下での純鉄の格子体積 $V(\text{Fe})$ からどれだけ膨らんだかを、水素1原子あたりの体積増加 $\Delta V_H$ で割ることで求められる。

$$X = \{V(\text{FeH}_x) - V(\text{Fe})\} / \Delta V_H \quad (1)$$

$\Delta V_H$ は、金属の結晶構造および水素原子の占有サイトに依

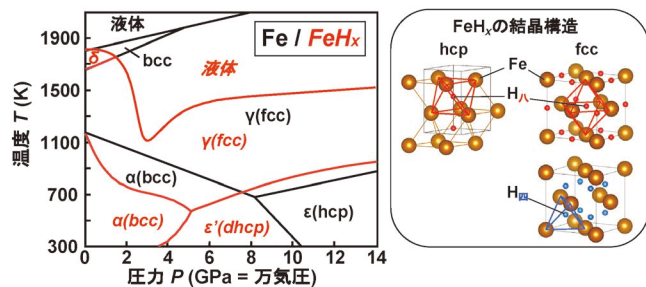


図2 純鉄と水素化鉄の相図。Fe<sup>(29)</sup>およびFeH<sub>x</sub><sup>(30)(31)</sup>の相境界をそれぞれ黒線、赤線で示す。高温高圧下で鉄に取り込まれた水素は、右の高温高圧相fcc, hcp構造の鉄原子の隙間(赤色の八面体および青色の四面体サイト)に侵入する形で安定化する。(オンラインカラー)

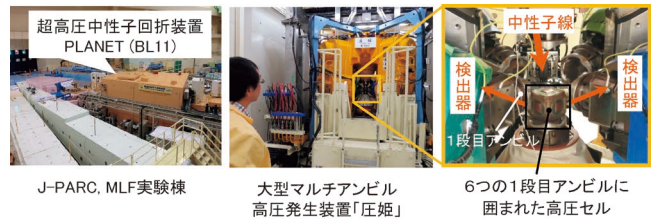


図3 (写真左)茨城県東海村の大強度陽子加速器施設J-PARCの物質・生命科学実験施設MLFに設置された超高温中性子回折装置PLANET。大型高圧発生装置「圧姫」(写真中央)とJ-PARCの Pulsed Neutron Lineを組み合わせることで地球深部に相当する高温高圧条件下で鉄に取り込まれた軽元素の振る舞いを観察することができる。(右写真)入射中性子線がアンビルの隙間を通り試料に照射され、試料からの回折中性子は90度方向に設置された2つの検出器によって検出される。(オンラインカラー)

存するため、実際には決定されていないことも多い。特にfcc鉄については類似の構造をもつ他の水素化物との比較から $\Delta V_H$ の値が見積もられていた。高温高圧下で水素が溶け込んだ熔融鉄を瞬時に急冷減圧することで、水素が発泡した痕のサイズから水素量を見積もった研究例<sup>(7)</sup>もあるが、これも種々の仮定が立てられている。

そもそも、X線は原子中の電子と相互作用するため、電子数が1の水素は検出できないという実験上の制約がつかまとう。ここで、軽い水素を捉えるにはX線の代わりに原子番号によらずに物質と相互作用をする中性子を用いた高温高圧下中性子回折のその場観察が有効な手段となる。大強度陽子加速器施設J-PARC、物質・生命科学実験施設(MLF)の高圧実験専用ビームラインPLANET(BL11)では、Pulsed Neutron Sourceと高圧プレスを組み合わせることにより、数十万気圧もの高圧下での中性子その場観察が行える(図3)<sup>(8)(9)</sup>。Machidaら<sup>(6)</sup>は、Fe-D<sub>2</sub>系で高温高圧中性子実験を行い、回折パターンのリートベルト解析から、fcc構造の鉄への水素固容量とそのサイト占有率、 $\Delta V_D$ の値を直接的に決定した。中性子回折実験では、軽水素(<sup>1</sup>H)は非干渉性散乱による高いバックグラウンドを与えるため、重水素(<sup>2</sup>H)化させた試料で実験を行うことが通例である。Ikutaら<sup>(10)</sup>では、Fe-H<sub>2</sub>系の中性子回折実験を行い、fcc鉄水素化物の様々な温度圧力条件下の水素量と、重水素置換した実験<sup>(6)</sup>と誤差範囲で一致した $\Delta V_H$ の値を報告している。我々は、原始地球を模擬した鉄-ケイ酸塩に重水を加えた系で同様にfcc鉄中の水素固容量を求めた<sup>(11)</sup>。これらの研究成果は、全てPLANETで遂行された実験に基づくもので、鉄-水素系の高温高圧領域での研究において、中性子の利用が必須となりつつあることを表している。

## (3) 硫黄が及ぼしうる影響と本研究の目的

我々の先行研究<sup>(11)</sup>では、含水鉱物から脱水した水と鉄とが酸化還元反応を介した水素化反応を起こし、固体鉄に水素が取り込まれることを明らかにした。核には複数の元素が共存していると考えられることから、純鉄ではなく鉄水素化物

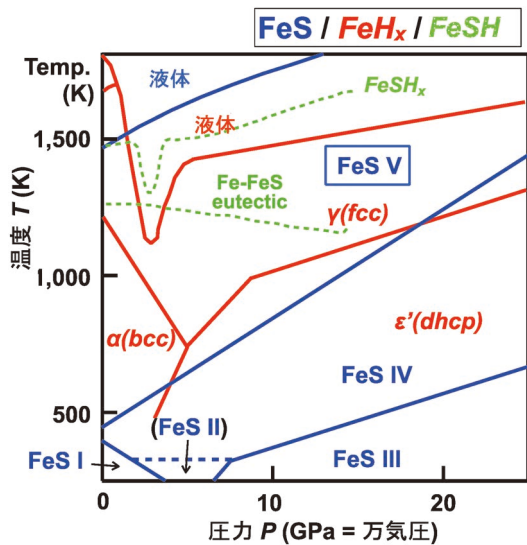


図4 FeSの相図. 本実験では、高温高圧下でFeとSが反応してできたFeSの高温高圧相FeS-V相が観察された. FeS<sup>(13)</sup>とFeH<sub>x</sub><sup>(30)(31)</sup>の相境界をそれぞれ青線、赤線で示す. FeSH<sub>x</sub>の融解曲線およびFe-FeSの共融点を緑色で示す<sup>(12)</sup>. (オンラインカラー)

とシリケートとの間での他の軽元素との反応や分配を調べることが重要になってきた.

そこで本研究では、水素に加えて、固体鉄の融点を大きく下げる硫黄に着目した. 地球の始源物質である隕石や火星をはじめとする惑星の核にはFe-S化合物が多く含まれている. Fe-FeSの2相系では共融点温度が約1220 Kで、鉄水素化合物の熔融温度よりもさらに低い<sup>(12)</sup>. 図4は、FeSの相図とFeHの相図を重ね合わせたものであり、FeSには複数の多形が知られている<sup>(13)</sup>. Fe-S系での水素化実験からは、高温高圧下で固体の鉄にも硫黄が僅かながらに溶け込むことが報告されている<sup>(14)(15)</sup>. また、FeSの水素化が約3 GPaで起こり<sup>(12)</sup>、この圧力は10 GPa以上の圧力で水素化が始まるFeSiに比べて比較的低压である<sup>(16)</sup>. しかし、ここでは、FeS単相と水素源として高温でH<sub>2</sub>を放出するLiAlH<sub>4</sub>が用いられており、我々の実験のような鉄-含水ケイ酸塩系での脱水反応を介して硫化鉄の水素化が起こりうるかは調べられていなかった. そこで我々は、原始地球を模擬した鉄-含水シリケート試料にさらに硫黄を加えた系において高温高圧下中性子回折その場観察を行い、原始地球の進化過程で起きうる現象の解明を試みた<sup>(17)</sup>. 本稿ではその内容を紹介するとともに、今後の研究の展望を述べる. 地球科学分野における物質科学の重要性を少しでも知っていただければ幸いである.

## 2. 高温高圧下での中性子実験

### (1) 高圧セルの改良

高温高圧実験は、PLANET ビームラインの大型マルチアンビルプレス「圧姫 ATSUHIME」を用いて実施した. この装置は6軸プレスとも呼ばれ、上下2方向、水平4方向

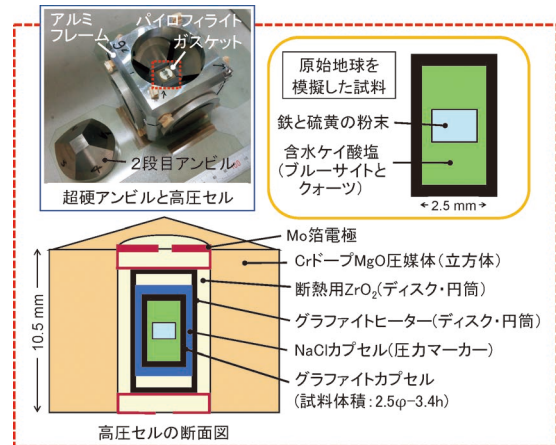


図5 中性子実験用のセル(左上写真の赤点線部分)とその断面図. 右上図は試料カプセル内の拡大図. ほとんどのパーツは工作旋盤等で作製する. (オンラインカラー)

の合計6つの油圧ラムが独立で動き、それぞれの先端につけた超硬(炭化タングステン, WC)でできた1段目アンビルで、立方体試料(セル)部分を数ミクロンの精度で等方的に圧していくことができる、非常に繊細な装置である(図3). PLANETでは入射ビームがスリットで絞られ、90度方向に設置された2つの検出器の手前に試料からの回折中性子だけが見込めるラジアルコリメーターが装着されている. 試料の周辺物質からの散乱を取り除き、試料のみからの回折パターンを得ることによって、精度の高い構造解析が可能となった.

我々は、6-6タイプと呼ばれる2段加圧型のアンビルセルをアレンジし、長時間測定が必要な中性子回折実験において安定に高温を発生でき、ブローアウト(急激な減圧)の頻度を減らし、試料を損傷することなく回収することに成功した<sup>(11)(18)(19)</sup>. 今回用いたセル構成を図5に示す. スチール鋼で焼き嵌めされた超硬WC製の2段目アンビルがアルミ合金製のフレームにしっかりと嵌められており、その中心の立方体の隙間にセルを仕込んだ. セル内部には、中性子をよく透過させるCrドープMgOとZrO<sub>2</sub>の焼結体を圧媒体として、断熱材のZrO<sub>2</sub>スリーブの中に円筒と円板で作ったグラファイトヒーターが入っている. モリブデン箔の電極からアンビルを通して、ヒーターに電流が流れ、試料が加熱される. 試料カプセルは、生成する水素と水の両方を閉じ込めるためにNaClとグラファイトとの二重構造になっている. 2段目アンビルの先端サイズ(Truncation Edge Length: TEL)が小さいほど、同じ荷重で高い圧力を発生させることができる. 今回は、鉄の複数の高温高圧相を観察するために、2種類の先端サイズ(TEL=7 mm, 10 mm)を持つアンビルを用いて、6-7 GPa, 850-1000 Kと10-12 GPa, 750-1200 Kの圧力温度範囲で実験を行った. 図6に実験を行った温度圧力経路を示す.

### (2) 出発試料

太陽系における存在度が最も高い水素は、水として地球に

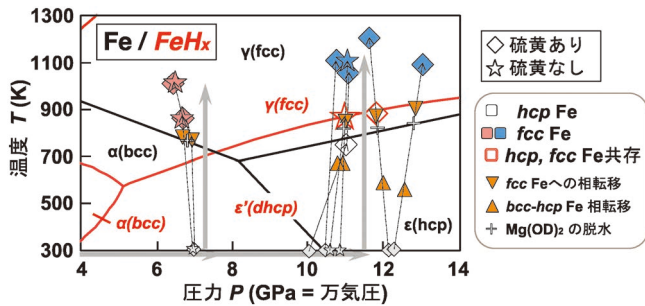


図6 実験の温度圧力パスと観察された反応・相転移。ダイヤおよび星印の温度圧力点で長時間測定を行い、鉄化合物中の水素固溶量を求めた。(オンラインカラー)

も多く存在する。しかし水が地球にいつどのくらいの量もたらされたかはまだはっきりと分かっていない。地球の原料となった始原物質であるコンドライト隕石、すなわちエンスタタイトコンドライトとCIコンドライトを用いると、現在の地球に近い元素組成や同位体比が説明できる。CIコンドライト中には10 mass%<sup>(20)</sup>、現在の地球には3000 ppmの水が含まれていると言われている<sup>(21)</sup>。本研究では鉄を水素化するのに十分な水分量(～8 mass%)を想定して実験を行った。

試料は、コンドライト組成(鉄とエンスタタイトに水を加えた系)の始原物質を見立てて、鉄粉末、水素源に水酸化マグネシウム、石英の粉末(モル比でFe:SiO<sub>2</sub>:Mg(OD)<sub>2</sub>=2:1:1)を用いた。水酸化マグネシウムは、中性子実験で水素に由来するバックグラウンドを下げるために重水素置換したもの(Mg(OD)<sub>2</sub>)を使用した。硫黄と水の有無の比較するために4種類の出発試料を用意し(表1)、それぞれで複数回の実験を行った。硫黄を含む系では5-10 mass%の硫黄粉末を鉄粉末と混合し、ペレットに成形した。無水条件の実験では、Mg(OD)<sub>2</sub>の代わりにMgOを用いた。グラファイトカプセルの内壁が鉄と反応しないよう、試料の中心に鉄・硫黄のペレットを仕込み、周りをSiO<sub>2</sub>とMg(OD)<sub>2</sub>の混合粉末で埋めた(図5)。

### (3) 実験の概要(その場観察、回収試料の分析)

いずれの温度圧力経路においても、室温条件で加圧した後短時間で(毎分50～100 K程度)加熱していく過程で反応

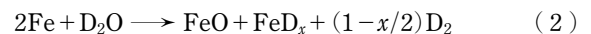
を観察し、一定温度を保持しながら水素化した鉄の長時間測定(10～12時間)を行った。発生温度は、セルの中心に通したPt-Pt<sub>87</sub>Rh<sub>13</sub>(R型)またはW<sub>97</sub>Re<sub>3</sub>-W<sub>75</sub>Re<sub>25</sub>(D型)熱電対で予め温度校正の実験を行い、投入電力と温度の関係式から制御した。発生圧力は、反応前の鉄及び試料の上下に装填したNaClの格子定数の変化から状態方程式を用いて求めた。

重水素化させた鉄の高温高压相(hcp相とfcc相)と硫化鉄FeSの中性子回折パターンを取得し、GSAS<sup>(22)</sup>というソフトウェアを用いたリートベルト解析によって構造精密化を行い、それぞれの相の水素量を決定した。リートベルト法とは、粉末X線回折実験や中性子回折実験で測定した回折パターンから、構造情報を得る解析手法の一つである<sup>(23)</sup>。具体的には、結晶構造(結晶格子の大きさや原子の位置)に関するパラメータをモデル化して得られる仮想の回折パターンと、実際に実験データとして得られた回折パターンとを比較しながら、結晶構造やピーク形状などに関するパラメータを精密化することで、原子の占有サイトの情報も得ることができる。また、中性子実験後に回収した試料の微小部X線回折測定と走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、反応生成物の組成や元素分布を詳細に調べた。

## 3. 中性子実験の結果

### (1) 高温高压下で起こる反応

実験条件とその反応生成物について、表1にまとめた。図6の相図と照らし合わせながら、高温高压下で起きた反応や相関係について説明する。含水試料では、6-7 GPa、800 K付近で鉄のbccからfccへの相転移とほぼ同時にMg(OD)<sub>2</sub>の脱水反応(Mg(OD)<sub>2</sub>→MgO+D<sub>2</sub>O)が起こった。10-12 GPa、600 Kでbccからhcp鉄への相転移が起き、800 KでのMg(OD)<sub>2</sub>の脱水に続いて850 K付近でfcc相へ相転移した。脱水して生成した水と鉄(fccまたはhcp相)から次の酸化還元反応を経て水素化合物が生成した。



ここで(重)水素量xは式(1)のxに相当する。硫黄を含む系では、fcc鉄の安定領域でFeS-V(FeSの高温高压相の一つであるV相)の生成が確認された。本実験では、鉄に溶け込む水素量が低いために、全ての系においてdhcp相は観察さ

表1 本実験の条件と結果のまとめ。

オリビン:(Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, パイロキシン:(Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, エンスタタイト:MgSiO<sub>3</sub>.

試料タイプ	初期試料	圧力 (GPa)	温度 (K)	その場観察した鉄の相	回収されたケイ酸塩鉱物
含水	硫黄なし Fe, Mg(OD) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	6.5 - 12	850 - 1200	fcc, hcp FeH <sub>x</sub> , FeO	鉄に富むオリビン パイロキシン
	硫黄あり Fe, S, Mg(OD) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	6.5 - 11	850-1100	fcc, hcp FeH <sub>x</sub> , FeS, FeO	
無水	硫黄あり Fe, S, MgO, SiO <sub>2</sub>	6.5	850-1000	fcc Fe, FeS, FeO	エンスタタイト 余剰のSiO <sub>2</sub>
	硫黄なし Fe, MgO, SiO <sub>2</sub>	11-12	700-1200	fcc, hcp Fe, FeO	



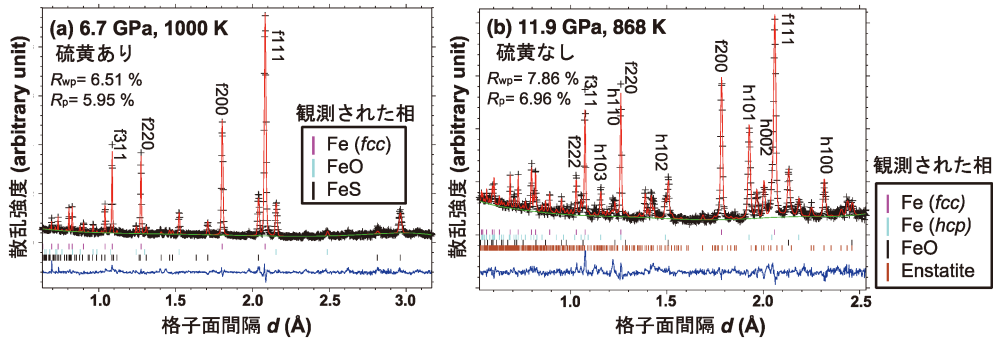


図7 (a) 6.7 GPa, 1000 Kでの硫黄を含む試料, (b) 11.9 GPa, 868 Kでの硫黄を含まない試料から得られた中性子回折パターンをリートベルト解析した一例. f; fcc, h; hcpの後に指数  $hkl$  を表している. 多相解析のために  $R$  ファクターは6~8%にとどまった. それぞれの回折パターンの下には観察された相のピーク位置とフィッティングの残渣を示した. (オンラインカラー)

れなかった. 水を含まない系では, 当然ではあるが脱水も水素化も観察されなかった. これ以降は含水試料のみ議論する.

### (2) 回折パターン: 鉄中の水素量の決定

得られた中性子回折パターンをリートベルト解析した一例を, 図7に示す. 鉄水素化合物やFeSの他に, 鉄の表面にできた酸化鉄FeOが共存し, さらに中性子ビームの発散により鉄の周辺部に存在するシリケートも少し引っ掛けて観測された. 図7(a)に示す硫黄を含む系の6.7 GPa, 1000 Kのデータでは, 図2のfcc鉄の結晶構造中の赤い八面体サイトと青い四面体サイトの水素原子の占有率はそれぞれ0.06, 0.03で, 水素量は $x=0.12(2)$ と求められた. 一方, リートベルト解析ではFeSの結晶構造中で水素が存在しうるサイトの占有率が負の値を示した. さらに, 後述する長時間測定の間でFeSの格子体積の膨張も見られなかったことから, FeSの水素化は起きていなかったと判断した. 図7(b)に示す硫黄を含まない系では, 図7(a)より高い11.9 GPa, 868 Kで, fcc鉄中の水素は八面体サイトを0.19, 四面体サイトを0.03の割合で占有し, 水素量は $x=0.25(2)$ と多くなった. 共存するhcp鉄中の水素は $x=0.10(2)$ で, fcc鉄よりも低い値を示した.

### (3) 水素量の温度圧力依存性

図8に得られた水素量を温度に対してプロットした. それぞれのプロットの横には圧力値を添えてあり, 無水実験のデータは省いた. 同様の温度圧力条件で水素化実験を行った先行研究<sup>(6)(10)</sup>の値と比べると, かなり低い水素量であることが分かった. この理由は, 我々の実験では含水鉱物から脱水した水を水素源としており, 酸化還元反応の進行が遅く十分な水素圧が達成されなかったためだと考えられる.

また, 得られた水素量は温度の上昇とともに増加し, 圧力に対しても正の相関を示すことが分かった. Hiroiら<sup>(24)</sup>はfcc鉄への水素溶解反応が, 4 GPaと5 GPaを境に, 吸熱反応から発熱反応へと変化することを報告している. 4 GPa以下で温度が上がると水素量が増え, 吸熱反応が起きている. 一方, 5 GPa以上では温度上昇とともに水素量は減

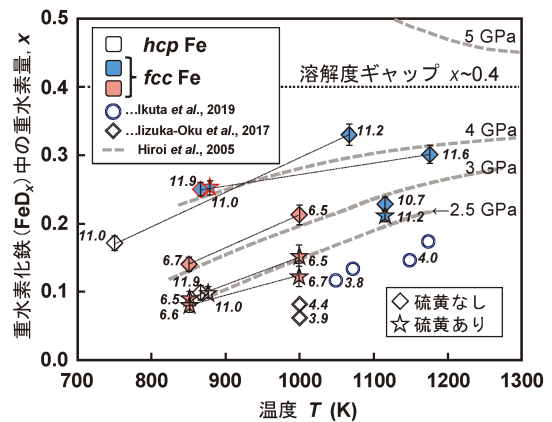


図8 鉄のhcpとfcc相の(重)水素量と温度圧力の関係. 圧力値(GPa)をそれぞれのプロット横に示した. マークは図6と同様である. 先行研究の報告値(青い二重丸は鉄-水素系でのデータ<sup>(10)</sup>, 赤いダイヤは鉄-含水ケイ酸塩系のデータ<sup>(11)</sup>)も比較として載せた. グレーの点線は圧力-水素量-温度の関係を示す理論曲線<sup>(24)</sup>である. 本結果がHiroiら<sup>(24)</sup>の miscibility gap である  $x \sim 0.4$  を超えないことが予想される. (オンラインカラー)

り, 発熱反応が起きている. 一般に固溶体中の水素原子のエンタルピーは, 水素が固溶する際の溶解熱を反映し, 大きくなるほど水素量が減少する関係にある. Niを10%含む鉄の水素化実験においては, 3 GPaですでに発熱反応の傾向(負の溶解熱)が示されている<sup>(25)</sup>. これは, Niの効果によって溶解エンタルピーが下がり, 1-2 GPaですでに吸熱-発熱のギャップがあった<sup>(26)</sup>と考えられる. このHiroiら<sup>(24)</sup>の理論曲線(図8のグレー点線)と比較すると, 本研究で得られた水素量の変化は, 彼らの低い圧力での水素溶解の温度依存性の挙動(すなわち吸熱反応)とよく似ていた. ただし, Hiroiら<sup>(24)</sup>と同じ温度圧力条件(例えば6 GPa, ~1000 K)では, 0.6~0.7ほどの水素量になることが予想されるが, 硫黄を含まない試料で11.2 GPa, 1067 Kで得られた $x=0.33$ が本実験で得られた最大水素量だった. さらに, 温度や圧力をこれ以上上げて外挿しても,  $x \sim 0.4$  付近の miscibility gap を超えることができないことが予想される. 本研究で先行研究よりも小さい水素量が得られた理由は, 先に述べたように, 水

を介した酸化還元反応のプロセスを経由することにより、鉄の水素化が顕著には進まなかったためだと考えられる。

#### (4) 鉄の水素化反応への硫黄の影響

水と硫黄を含む試料は、硫黄を含まない場合に比べて低い水素量を示した(図8)。このことから、硫化鉄 FeS の生成によって、鉄の水素化が抑制されたことが分かる。図9に副生成物である FeS の格子体積の時間依存性を示すが、いずれの実験においても水素を取り込んだことによる有意な体積の膨張は見られず、FeS の水素化は起きていなかった。したがって、共存する Fe の水素化反応が優先して進行し、それが完了するまでは FeS は水素を取り込まないことが予想される。Shibazaki ら<sup>(12)</sup>の FeS の水素化実験によると、FeS-V は Fe の dhcp 相と類似の構造を取り、その八面体サイトに水素が最も安定に入りうるという予測が立てられ、高温高压実験の結果から FeS には FeSH<sub>x</sub> として  $x \sim 0.2-0.4$  程度の水素が取り込まれると報告されている。我々の実験のリートベルト解析でも FeS-V の結晶構造中の八面体サイトへの水素占有率を検証したが、FeS の水素量はゼロとなり、Shibazaki ら<sup>(12)</sup>とは対照的な結果になった。これは、FeS への水素化反応メカニズムの違いによるものと考えられる。Shibazaki ら<sup>(12)</sup>は水素源に LiAlH<sub>4</sub> を用い、反応中に H<sub>2</sub> が生成する一方で、本研究では含水鉱物の脱水反応によって生成した水が鉄と反応して水素を生じるため水素圧が相対的に低いだろう。

ここまでの結果をまとめると、水を介した鉄の水素化反応において、次の点が初めて明らかになった。

- ・ FeS 自身は水素化されないが、共存する鉄の水素化を阻害する。
- ・ FeS は鉄の水素化が完了するまでは起こらない。
- ・ 水を介した鉄の水素化は吸熱反応であり、温度圧力の増加に対して溶解量が増えるが反応の進行が非常に遅い。
- ・ 硫黄の有無に関わらず、鉄中の水素量は  $x \sim 0.4$  を超えない。

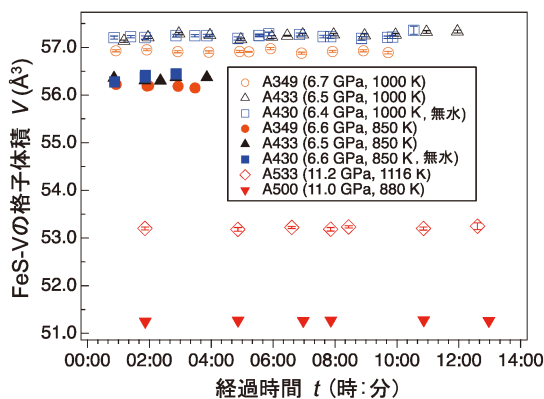


図9 FeS 高温高压相 (FeS-V) の格子体積の時間変化。温度圧力、水の有無に関係なく10時間ほどの長時間測定の間で水素の取り込みによる格子体積の膨張は見られなかった。(オンラインカラー)

今回の結果は、これまでの含水鉱物を含まない試料の先行研究の結果 (FeS と水素とを直接反応させると水素化した FeS が生成する) とは異なり、実験中に生成した水が水素化反応のメカニズムや水素化鉄-硫化鉄の相平衡関係に影響を与えているものと考えられる。

#### 4. 回収試料の SEM-EDX 分析

図10に SEM-EDX 分析による元素マッピングの結果を示す。回収して得られたケイ酸塩はどの圧力においても、鉄が水と反応して溶け出して、鉄の周りに FeO (正確には Mg を少し含んだ (Fe, Mg)O) が生成し、その酸化鉄 FeO と SiO<sub>2</sub> が反応して鉄に富んだオリビン (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が生成していた。鉄からの距離が増加するとともに、オリビン中の鉄の濃度も低くなり、鉄から遠く離れたパイロキシン (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> は鉄を含まないエンスタタイト MgSiO<sub>3</sub> として分布していた。水と硫黄を含む試料では、鉄部分に Fe と FeS の均一な組織が観察された。親鉄元素である硫黄はシリケートには分配されず、全て鉄と反応して硫化鉄となることが分かった。S の有無でシリケート組成に特に大きな変化はなかつ

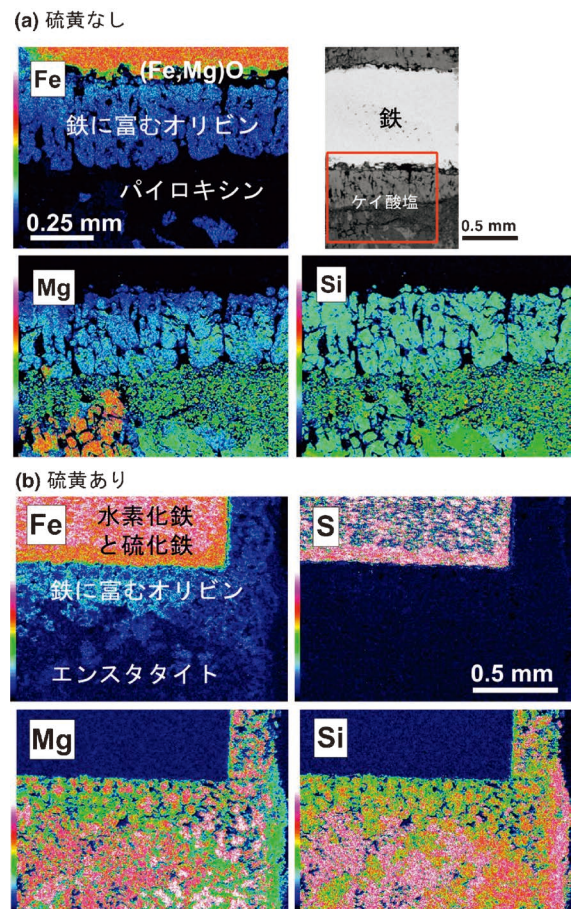


図10 (a) 硫黄を含まない試料と (b) 硫黄を含んだ試料の回収後の SEM 分析による元素 (Fe, Mg, Si, S) のマッピング。(a) の右上の SEM 像の赤枠部分を観察した。(オンラインカラー)



た。無水試料では、オリビンは生成せずエンスタタイトと余剰の  $\text{SiO}_2$  が観察された。

## 5. 地球進化過程における硫黄と水の重要性

最後に、原始地球の形成過程について考察したい。本研究では、水の存在下で水素は水素化鉄として、硫黄は硫化鉄としてともに固体の鉄に取り込まれ、硫黄の共存によって鉄の水素化が抑制されることが分かった。さらに、鉄の水素化が完了するまでは、 $\text{FeS}$  の水素化は無視できると考えられる。この結果から、始源物質が集積していく原始地球の初期段階で、水素は固体の鉄へと優先的に溶け込み、水素化鉄と硫化鉄の共存によって鉄の融点が大幅に下がり、より低い温度で融けやすくなった可能性が示された。このようにして溶融した鉄化合物中にその他の軽元素が徐々に取り込まれていき、地球の中心へと沈んで最終的に核を形成していったことが考えられる(図11)。

本実験では、初期試料として飽和した水分量を仕込んだものの、結果的に得られた鉄中の水素量は最大の濃度でも  $x \sim 0.4$  未満だった。原始地球の水素の供給源が全て水であると仮定するならば、これを上限値として地球深部にも適用できるだろう。すると、これまでの  $x \sim 1$  に近い先行研究の推定値と比較して、実際に核に存在しうる水素量は半分以下なる。したがって、地球核の密度欠損は他の軽元素の取り込みによって補う必要がある。さらに水素と硫黄が固体の鉄と反応して、鉄水素化合物と  $\text{FeS}$  の二相平衡となることで、鉄の融点もより下がる。こうして溶融した鉄水素化合物や硫化鉄へ、他の軽元素が徐々に取り込まれていきマントルと分離して、現在の核が形成していったと考えられる。

本研究では、水を出発物質(水素供給源)に用いて、原始地球の状態に近い条件で水素化反応について追究したことで、単純な鉄-水素-他軽元素の系の実験では得られなかった水の存在の重要性を明らかにした。今後も他の軽元素の影響を明らかにしていく必要があるが、鉄と親和性の高い炭素と水素は不混和な関係にあり同時に溶け込まないと考えられている。

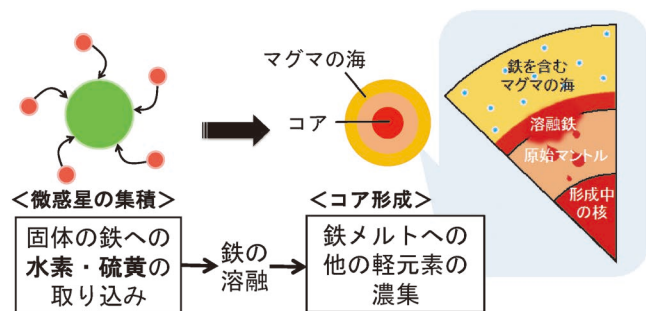


図11 原始地球の形成過程における、鉄への軽元素の取り込みのシナリオ。微惑星の集積時に固体の鉄へと水素と硫黄が取り込まれ、融点が低下して融けた液体の鉄に他の軽元素が濃集して核が形成されたと考えられる。水がいつ、どの程度地球にもたらされたかが核中の軽元素の謎を解明する鍵となる。(オンラインカラー)

る<sup>(27)(28)</sup>。本研究の水素-硫黄の系では、鉄への水素の取り込みが抑制されることから、地球核条件下において水素以外の他のどの軽元素によって残りの密度欠損分が補正されるか、軽元素の組み合わせを考えていく必要がある。

## 6. おわりに～まとめと今後の展望

地球形成初期を模擬した高温高压下での中性子回折実験を行い、鉄に取り込まれた水素の量を決定した。鉄を主成分とする地球核に含まれている軽元素候補である水素と硫黄に着目し、地球核に両元素が溶け込む際の相互の影響を明らかにした。水素と硫黄が地球形成の初期段階で優先して固体の鉄と反応した後に、他の軽元素が鉄に溶けこみやすくなった可能性が示された。地球核中の軽元素の謎の解明に向けて、今後は地球進化過程における水の起源とその量を考慮した上で、水素・硫黄だけでなく候補となる他の軽元素がいつどの程度鉄に取り込まれたのかを明らかにするべく、複数の軽元素の寄与を同時に考えていく必要がある。実験と理論の両方のアプローチにより、原始地球の形成過程(特に、微惑星の集積～核-マントル分化に至るプロセス)における軽元素の振る舞いについての理解が進むことが期待される。

我々の次なる挑戦は、高温高压下での中性子回折その場観察における温度圧力条件を高温高压側に拡張することである。地球の外核には溶融鉄が、内核には(純鉄と想定した場合に)hcp相が存在すると考えられている。将来的にこれらの相の水素量の変遷や他の軽元素の寄与を明らかにできれば、地球核の軽元素の議論もより深まるだろう。そのためには実験可能な温度圧力領域の拡大への挑戦だけでなく、高温高压状態からの試料の急冷回収法や高压液体のデータ解析のノウハウなど様々な技術的課題を克服する必要がある。

最後に、金属工学の分野でも水素貯蔵・水素脆性など水素に関する研究は盛んに行われているが、まさに同様に水素が絡んだ現象が、地球内部物質においても起きていることがお分かりいただけたらだろうか。最先端の科学技術を駆使して地球進化の謎を紐解く過程には分野横断的な研究の視点が常に重要である。この「まてりあ」の読者の皆さんにとって、実験地球科学が身近な分野として少しでも感じていただけたなら本望である。

本研究は、JSPS 科研費(18K13630, 18H05224, 15H05828)、住友財団基礎科学研究助成、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所量子ビーム研究助成を受けて遂行された。課題番号本稿の元となる論文の共著者(以下所属は当時のもの)である東京大学物性研の後藤弘匡博士、原子力研究機構 J-PARC センターの服部高典博士・佐野亜沙美博士、一般財団法人総合科学研究機構中性子科学センターの舟越賢一博士、東京大学大学院理学系研究科の市東力氏、福山鴻博士、森悠一郎氏に多大な協力をいただいた。ここに深く感謝申し上げる。





# 安定化ジルコニア固体電解質における 電極過電圧理論と諸問題への応用

小林 清\*

## 1. はじめに

固体電解質におけるイオン輸送現象論は Wagner 理論として知られている<sup>(1)</sup>。Wagner 理論は金属表面における高温酸化皮膜成長、固体電解質を用いた電池の起電力、イオンブロッキング法による電子伝導度測定、化学電池の理想発電特性など多岐の現象を説明できる<sup>(2)</sup>。後に Wagner 理論は古典不可逆熱力学と整合する理論であると指摘された<sup>(3)</sup>。これは欠陥化学とイオン輸送現象論が熱力学によってつながる重要な意味を持つ。

より俯瞰的な視点として熱力学から固体電解質に関わる現象とその理論を見直すと図1のような関係にあり、電極過電圧が熱力学問題として組み込まれていないことに気付く。この問題は Kleitz により何度も提起されていた<sup>(4)(5)</sup>。しかし

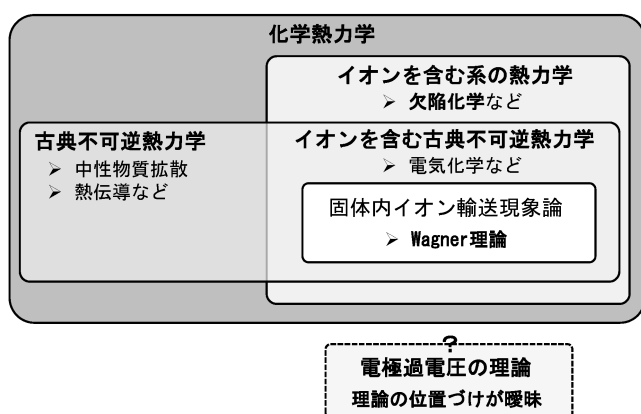


図1 固体電気化学に関わる理論間関係。

この提起に共感した研究者は少なかったようだ。固体電解質を用いても電気化学現象であれば液体系の電極過電圧理論を援用して問題ないとの考えが主流だったのだろう<sup>(6)</sup>。しかし絶対反応速度論の研究進歩により電気化学で用いられている電極過電圧モデル描像の正しさが揺らぎつつある<sup>(7)</sup>。固体電解質を用いるシステムは蓄電池など次世代エネルギー転換を実現化する主役と期待され、電極過電圧はその性能を左右するにも関わらず理論は曖昧なまま放置されているのだ。

Kleitz の研究を調べていくと固体電解質における電極過電圧への問題意識はイタリア安定化ジルコニア (YSZ) の黒色化現象から生まれたことがわかる<sup>(8)</sup>。YSZ の黒色化問題は後に、巧妙に設計された環境下における実験によって説明された<sup>(9)</sup>。しかし、この測定環境は Kleitz が問題にした黒色化を生じる環境とは大きく異なるものであった。加えて近年そのような人為的な測定環境を構築していないにも関わらず黒色化が生じる現象、すなわちフラッシュ処理・焼結における黒色化現象により YSZ の黒色化問題が再来したのだ<sup>(10)</sup>。本稿では熱力学から Wagner 理論を再考し、更にそれらと整合する過電圧理論へ展開する。それらを基に YSZ の黒色化機構、伝導度測定問題等を説明する。

## 2. イオン結晶の熱力学

固体電解質のイオン輸送理論と電極過電圧理論を結合できる体系に組み込むためにはイオン結晶の熱力学を考える必要がある。Gibbs が重力効果を考慮した熱力学的内部エネルギー式を与えた方法<sup>(11)</sup>を応用してイオン結晶における内部エネルギー式を考える。イオン結晶性固体の熱力学的内部エネルギー ( $U$ ) は構成要素に電荷を持つ原子・分子 (イオン) を含

\* 国立研究開発法人物質・材料研究機構；主幹研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)  
Theory of Electrode Overvoltage for Stabilized Zirconia Solid Electrolyte and Its Application to Several Topics; Kiyoshi Kobayashi (Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: electrode overvoltage, classical irreversible thermodynamics, Wagner theory, flash sintering, blackening of stabilized zirconia, 4-terminal impedance  
2022年1月17日受理[doi:10.2320/materia.61.210]

むため、静電ポテンシャル項を含む下記関係で与えなければならぬ<sup>(1)(2)(12)</sup>。

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq \quad (1)$$

$T, S, p, V$ は絶対温度、エントロピー、全圧力、体積を示す。 $\mu_i$ と $n_i$ はイオンを含む系の構成化学種の真性化学ポテンシャル<sup>(11)</sup>およびそのモル濃度、 $\phi$ は系の静電ポテンシャル、 $q$ は電荷量を示す。イオンは固有の電荷を持つ粒子であることを表記すると下記関係が拘束条件として与えられる。

$$q_i = z_i F n_i \quad (2)$$

ここで $q_i, z_i$ は構成種 $i$ の部分電荷および価数、 $F$ はファラデー定数である。この関係を用いると内部エネルギー式は下記にまとめられる。

$$dU = TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i \quad (3)$$

加えて電気的中性条件として下記が成立する。

$$\sum_i z_i n_i = 0 \quad (4)$$

式(3)中の $\mu_i + z_i F \phi$ 項で $z_i \neq 0$ 、すなわちイオンによる項を電気化学ポテンシャル( $\tilde{\mu}_i$ )と表記する。電気化学ポテンシャルとは「電荷を持つ粒子」をポテンシャル形式で表現したものとなる。式(3)では正負イオンの反応により生成する中和物も含める。このように表記した式(3)からGibbsエネルギー関数に変換、式(4)を加え、さらに完全結晶を標準状態に設定した化学熱力学が欠陥化学なのである<sup>(2)(13)</sup>。加えて式(3)、(4)を基礎とする熱力学を古典不可逆熱力学に拡張した輸送理論がWagner理論と等価なのだ。

### 3. 古典不可逆系の考え方とWagner理論の関係

古典不可逆熱力学では局所平衡仮説の成立を基礎に据える<sup>(14)</sup>。局所平衡仮説では、マクロには非平衡にある系を仮想的に小さなセルに分割、その集合体であると考え、そして、それぞれのセル内部状態は密度に対して平衡熱力学の法則が成り立つとする。この仮説は熱伝導や拡散の現象論において暗黙に用いられている<sup>(12)</sup>。

2つの平衡状態にあるセル1とセル2を考える。これらのセルに含まれる中性 $j$ 種濃度をそれぞれ $n_{j1}, n_{j2}$ とする。またセル1、2中の $j$ 種化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_{j1}, \mu_{j2}$ とする。さらに $j$ 種はセル1と2を自由に往来できるとすると、式(3)から $j$ 種は $\mu_{j1}$ と $\mu_{j2}$ が等しくなるようセル間を移動する。この移動過程について、それぞれのセル重心間距離と移動時間を導入、さらに距離の微小極限と定常状態を考えると熱力学的なFickの拡散関係が導出される。

$$j_j = -D_j \nabla \mu_j \quad (5)$$

ここで $j_j, D_j$ は $j$ 種のフラックスおよび拡散係数で、 $\nabla$ は勾配演算子である。拡散は古典不可逆熱力学の一現象である<sup>(12)</sup>。

この関係をイオンに対して拡張する。 $j_j$ はFickの第一法則式と荷電粒子の伝導式の和で与えられるとすると

$$j_j = -z_j F D_j \nabla n_j + |z_j| n_j m_j F \nabla(-\phi) \quad (6)$$

で与えられる。ここで $z_j, n_j, m_j$ はイオン種( $j$ )の電荷、キャ

リア濃度、移動度を示す。 $F, \phi$ はそれぞれファラデー定数、静電ポテンシャルを示す。 $|z_j|$ は絶対値を示す。イオンの化学ポテンシャルが理想溶液における中性化学種と同様の形式で与えられるとすると式(6)は下記に変形できる。

$$j_j = -\frac{z_j F D_j n_j}{RT} \nabla \mu_j + |z_j| n_j m_j F \nabla(-\phi) \quad (7)$$

$R$ と $T$ は気体定数と絶対温度である。ここで式(3)に立ち返ると $j_j$ の駆動力は $-\nabla(\mu_j + z_j F \phi)$ であることが要請される。式(7)に対して駆動力の要請を満たす関係を求めるとNernst-Einsteinの関係が必要になる。

$$\frac{z_j^2}{|z_j|} F \frac{D_j}{RT} = \frac{|z_j| F D_j}{RT} = m_j \quad (8)$$

この関係を式(7)に代入し、拡散係数を移動度に変換すると下記関係が得られる。

$$j_j = \frac{|z_j| F n_j m_j}{z_j F} (-\nabla \tilde{\mu}_i) \quad (9)$$

$|z_j| F n_j m_j$ は定義によりイオン伝導度( $\sigma_j$ )であるから

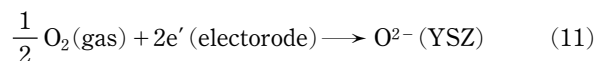
$$j_j = \frac{\sigma_j}{z_j F} (-\nabla \tilde{\mu}_i) \quad (10)$$

となりWagner理論の基本になるイオン電流密度式を求めることができる<sup>(1)</sup>。Wagner理論とは、荷電粒子の電流密度式、外部電流の関係、局所平衡、対象系周囲の熱力学状態を組み合わせる様々な状況下での物質・電荷輸送関係を定式化した物理化学現象を表現するものである。また古典不可逆熱力学から式(5)と(10)は不可逆系定常状態におけるエントロピー生成速度と関係するのである<sup>(12)</sup>。

### 4. Kleitzによる電極過電圧問題の提起

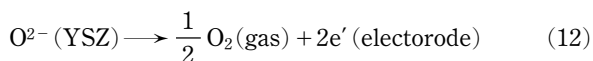
Kleitzが提起した電極過電圧の理論問題とは、単純に言えば過電圧そのもの、あるいは電解質/電極界面において印加電圧により中性化学ポテンシャルが変化する物理的因果律が不明という問題である<sup>(4)(5)</sup>。電極過電圧は直流過渡応答信号または交流応答測定によって分離できるが、これは全印加電圧から固体電解質のオーム損を差し引いた値を電極過電圧に割り当てるという意味に過ぎない。電極過電圧式は測定された電極過電圧と電流の関係を示すものであり、電極過電圧の理論を与える関係式ではない。これでは固体電解質に電圧を印加しても、全印加電圧に対して電極過電圧にどれだけ分配されるかという規則はわからない。

さらに解釈を困難にしたのはYSZの黒色化だった。YSZに電極を取り付けて高温下の大気中で直流電圧を印加するとマイナス極側からプラス極に向けてYSZ内部で黒色化が進行する。黒色化は強還元による色中心によることは別の実験で確認された<sup>(8)</sup>。電極反応を考えると、それぞれの電極における反応式は書いても総反応は何も残らない。なぜならマイナス極の電極反応は



プラス極における電極反応は





となる。これらは反応の向きが異なるのみであり総反応は消失する。電圧を印加すると YSZ の還元が生じると単純に現象を結びつけてしまうと、電圧は中性酸素ポテンシャルを変化させる能力があることになる。これは熱力学、電磁気学、電気化学のいずれを用いても理論で説明できない。

酸化物イオン伝導体/金属電極/気相が共存する界面を三相界面という。酸化物イオン伝導体の電極過電圧理論において、三相界面の酸素ポテンシャルが変化するモデルは既に存在すると考える読者もいるだろう。モデルとして電極過電圧と三相界面酸素ポテンシャル変化を結びつけているものは柳田ら<sup>(15)</sup>、水崎ら<sup>(16)</sup>のモデル等がある。これらのモデルに共通するのは酸化物イオン電流が流れている場合、三相界面の酸素ポテンシャルが変化していることを前提に理論が構築されていることだ。三相界面酸素ポテンシャルが変化しているとする理由は実験結果によるもので理論からの帰結ではない。したがって Kleitz が問うた三相界面の酸素ポテンシャルが変化する理由については何も触れていない。つまり Kleitz の問いに対する解にならないのだ。

Kleitz の過電圧問題提起では固体電解質/電極界面におけるポテンシャル接続関係に関する重要な指摘にも注目すべきだろう<sup>(5)</sup>。固体電解質は電子構造上ワイドギャップ半導体であり自由電子が存在する。したがって固体電解質/電極界面で自由電子の電気化学ポテンシャル平衡が成立しうる。さらに欠陥化学で扱うように周囲雰囲気との平衡も成立しうる。これら界面平衡が成立すると固体電解質/電極界面で明確なポテンシャル接続関係が与えられるのだ。一方、液体電解質系における電極過電圧理論は確率過程を組み込んだ速度論であり、電解質/電極間のポテンシャル接続が曖昧あるいは存在しない。このような物理的違いを鑑みず、液体電解質系における過電圧理論を固体電解質系へ援用したことを Kleitz は批判したのだ。

## 5. 既存の電極過電圧モデルと固体電解質系適用への問題点

電極過電圧の関係式ならば Butler-Volmer 式を思い浮かべる読者もいるだろう。Butler<sup>(17)</sup>と Volmer<sup>(18)</sup>の原著論文を読むと、現代の電気化学教科書にある説明<sup>(6)</sup>と少し異なることに気付く。Butler と Volmer は溶液系電解質における電極反応の進行そのものに確率過程が存在するモデルを提唱したのみだ。

現在、一般的になっている確率過程が反応座標系におけるポテンシャル障壁に依存するモデルは Eyring の絶対反応速度論による<sup>(19)</sup>。この理論は電極反応そのものが律速過程にあるモデルである。電極反応そのものが律速過程にある場合、三相界面の酸素ポテンシャルは変化しない。加えて絶対反応速度論では熱力学における詳細釣り合いの原理不成立が要求されることも指摘され、電流遮断直後の残留電圧が

Nernst 式に従った酸素ポテンシャル差で与えられる根拠をも失う。これらは固体電解質、特に酸化物イオン伝導体の電極過電圧に関する実験結果や解釈と整合性を保てないのだ。

固体高分子型燃料電池の電極過電圧について化学動力学からの議論もある<sup>(20)</sup>。Marcus 理論によるものだが導出されるのは Butler-Volmer 式と等価であり、その内容も Eyring による解釈と大きな違いはない。

酸化物イオン伝導体の場合、三相界面の酸素ポテンシャルを Nernst 式で与え、反応速度論と組み合わせると形式的に Butler-Volmer 式と等価な関係を導出できることも指摘されている<sup>(21)</sup>。しかし三相界面の酸素ポテンシャル変化を与える物理的原因に触れていないことに変わりはない。

電極過電圧要因の異なるモデルとして固体電解質/電極界面近傍における電解質内部に生成した電気二重層モデルを考える研究者もいるだろう<sup>(22)</sup>。しかし電気二重層モデルの数理を検証すると電気化学ポテンシャルの拘束が外されており、イオンの真性化学ポテンシャルと静電ポテンシャルを個別に変動させている<sup>(23)(24)</sup>。これは電気二重層内部の状態がイオン結晶の熱力学で記述できないことを意味する。電気二重層の状態を表す物理法則がイオン結晶バルク部、気相、電極と大きく異なるのであれば電気二重層が正しく周囲の熱力学情報を伝達する保証を失い、様々な現象が Wagner 理論で説明できたことと齟齬が生じる。電気二重層問題については Guggenheim の論文においても迂遠に指摘されている<sup>(25)</sup>。

## 6. 不可逆系熱力学に基づいた電極過電圧モデル

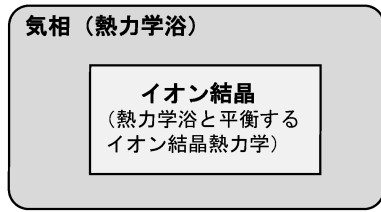
### (1) 系の設定

Wagner 理論と不可逆系熱力学の整合性を考慮すると電極過電圧理論も熱力学およびその拡張である古典不可逆熱力学に基づいて構築するのが自然である。なぜなら電気化学信号は両電極で生じる総反応の化学熱力学量と相関するためだ。

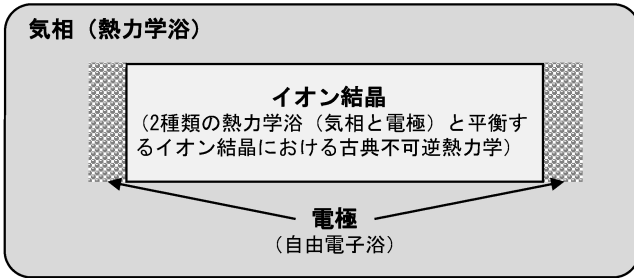
熱力学を基に理論を考える場合、対象にする系を適切に設定する必要がある。欠陥化学はイオン結晶を対象とする熱力学系、イオン結晶を取り囲む周囲を熱力学浴と設定する(図 2(a))。Wagner 理論も基本は同じだが電極が付いている場合は電極を自由電子の熱力学浴と扱う(図 2(b))。固体電解質はワイドギャップ半導体であり内部に自由電子が共存する。したがって電極/電解質界面では自由電子の電気化学ポテンシャル平衡が成立する。この関係は液体系電気化学では存在しない関係である。自由電子の平衡に加え、欠陥化学でも導入される三相界面における気相との平衡、三相界面から離れた位置における気相の化学ポテンシャルが三相界面における化学ポテンシャルと異なる可能性が高いことを考慮すると、扱うべき対象系は電解質、多孔質電極および多孔質電極内の気相から構成される不均質系となる。さらにその周囲の雰囲気も熱力学浴とすれば良い(図 2(c))。

図 2(b)で示した固体電解質と自由電子浴としての電極のみを対象系と設定し、Wagner 理論を適用した論文は複数存在する<sup>(26)(27)</sup>。これらの理論では電極過電圧あるいは三相界

(a) 欠陥化学における熱力学系の設定



(b) 従来のWagner理論における熱力学系の設定



(c) 電極過電圧モデルにおける熱力学系の設定

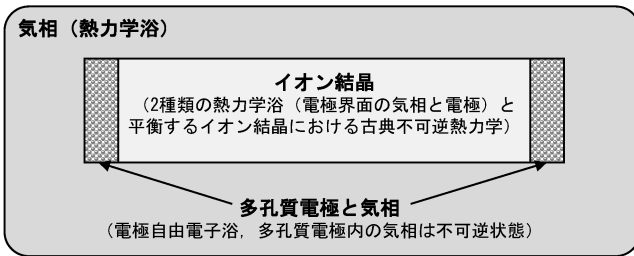


図2 (a) 欠陥化学, (b) 従来の Wagner 理論, (c) 古典不可逆熱力学に基づく電極過電圧モデルにおける熱力学系の設定.

面における酸素ポテンシャル変化を求めることはできない。理論的に三相界面の酸素ポテンシャル値を規定してから電解質内部の酸素ポテンシャル分布等が計算できる、という構造になっているためだ。この帰結と対象系の取り方を考えると過電圧発生原因は電解質外部にあると考えられる。なぜなら電解質内部にあるならば固体電解質のみを対象系にしたWagner理論のみで現れなくてはならないためだ。

## (2) YSZにおける電極過電圧モデルの定式化<sup>(28)</sup>

著者はYSZの電極過電圧モデルを構築するに当たり、式(10)のYSZ内部に $\nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}}$ が存在すれば酸化物イオン電流密度( $j_{O^{2-}}$ )が発生する現象を基にして展開した。以降、著者が構築したモデルを電極過電圧モデルと記載する。YSZに同一物質からなる多孔質電極を取り付け外部から電圧を印加した状態(図3)を考える。温度は酸化物イオン伝導が生じる温度であるとする。また単純化のためYSZは大気中にあり、電子伝導は無視できるとする。

電極からYSZに電圧が印加されると式(10)に従ってイオン電流密度が発生する。古典不可逆熱力学では局所平衡を原理とするためYSZ内部では下記の局所平衡関係が成立する。

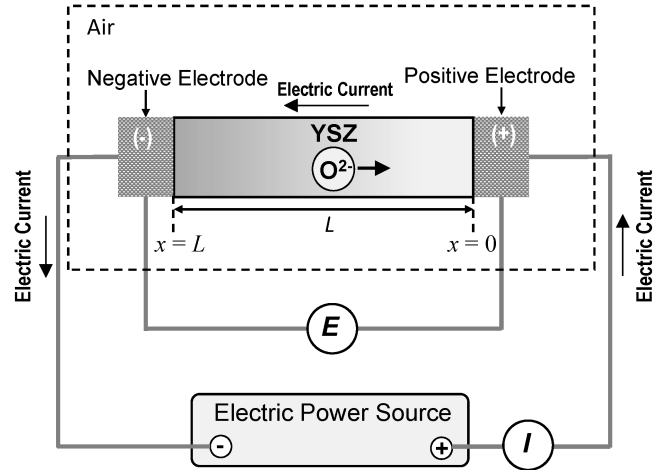


図3 YSZの電極過電圧モデルで用いた電解質、電極、電源などの配置、構成、位置設定.

$$O^{2-} = O + 2e', \quad \tilde{\mu}_{O^{2-}} = \mu_O + 2\tilde{\mu}_{e'} \quad (13)$$

ここで $\mu_O$ ,  $\tilde{\mu}_{e'}$ はYSZ内部の酸素化学ポテンシャルおよび自由電子の電気化学ポテンシャルを示す。YSZ内部の定常酸化物イオン電流密度は位置によらないこと、ポテンシャルは積分経路に依存しないことを考慮しながら、式(13)を(10)に代入後、 $x=0$ から $x=L$ まで積分すると下記式が得られる。

$$j_{O^{2-}} L = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{2F} \left[ \frac{1}{2} \left\{ \mu_{O_2}^{(-)} - \mu_{O_2}^{(+)} \right\} + 2 \left\{ \tilde{\mu}_{e'}^{(-)} - \tilde{\mu}_{e'}^{(+)} \right\} \right] \quad (14)$$

ここで $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ はマイナス電極およびプラス電極が取り付けられたYSZの三相界面における酸素化学ポテンシャル、 $\tilde{\mu}_{e'}^{(-)}$ と $\tilde{\mu}_{e'}^{(+)}$ は同三相界面におけるYSZ内電子の電気化学ポテンシャルを示す。注意すべきことは $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ が大気中の酸素化学ポテンシャルと異なる値を取るか否か、この時点ではわからないことだ。したがって $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ が大気と異なるとしても対応できるように $\mu_{O_2}^{(-)}$ と $\mu_{O_2}^{(+)}$ を導入したと考えるべきなのである。

YSZの電極面積で規格化した見かけ抵抗を $R_{O^{2-}}$ とすると $\sigma_{O^{2-}}$ は伝導度の定義から下記で与えられる。

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{L}{R_{O^{2-}}} \quad (15)$$

固体電解質は電子構造上ワイドギャップ半導体であり自由電子が存在する。したがって固体電解質と電極界面において自由電子における局所平衡が成立する。各電極の自由電子電気化学ポテンシャルを $\tilde{\mu}_{e'}^{(+)}$ ,  $\tilde{\mu}_{e'}^{(-)}$ で表記し、式(14)と(15)を組み合わせると下記関係を導出できる。

$$-\frac{\tilde{\mu}_{e'}^{(+)} - \tilde{\mu}_{e'}^{(-)}}{F} = R_{O^{2-}} j_{O^{2-}} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (16)$$

電極材料は同一物質を仮定していることから式(16)の左辺は印加電圧( $E$ )になる。

$$E = R_{O^{2-}} j_{O^{2-}} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (17)$$

式(17)の左辺第2項がYSZ両電極で発生した電極過電圧

( $\eta$ )で酸素フガシティー( $p_{O_2}$ )を用いると酸素濃淡起電力と同一式になる。

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^{(+)}}{p_{O_2}^{(-)}} \quad (18)$$

再度、電極過電圧部を見直そう。式(14)で説明した様に  $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  は理論によって変化を説明したものではなく、あくまで変化しても対応できるように導入したに過ぎない。式(17)は見かけ電圧の釣り合い式になっているが、式(17)右辺第1項の Ohm 損と第2項の電極過電圧への分配比は理論で決められない。また式(17)の左辺と右辺第2項の電極過電圧は電流項を含んでいないため、その依存性もわからない。イオン電流が0かつ大気中に置かれた YSZ の場合、 $E=0$ であれば式(17)の過電圧も0になる。したがって式(17)の電極過電圧項はイオン電流に依存することは実験で確かめられる事実だ。

これは式(17)に含まれる情報が不完全であるために定常イオン電流が流れている状態を表現しきれていないことを意味する。式(17)をより完全な式にするため、 $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  について考える。 $\mu_{O_2}^{(+)}$  と  $\mu_{O_2}^{(-)}$  が変化すると検知できるのはイオン電流が流れていない初期状態との比較からなされる。YSZは大気中であると仮定しているため、電流が流れていない初期端子間電圧( $E^\circ$ )は下記で与えられる。

$$E^\circ = 0 = \frac{\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{Air}}{2F} \quad (19)$$

式(19)に初期状態を導入すると以下の関係が導かれる。

$$E - E^\circ = E = R_{O_2} j_{O_2} + \frac{\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{Air}}{4F} + \frac{\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{(-)}}{4F} \quad (20)$$

さらにイオン電流密度と電極界面における中性酸素流速( $j_{O_2}$ )を間には下記の関係が成立する。

$$j_{O_2} = -4F j_{O_2} \quad (21)$$

この関係を式(20)と組み合わせると下記関係を導出できる。

$$E j_{O_2} = R_{O_2} j_{O_2}^2 + j_{O_2} [ -(\mu_{O_2}^{(+)} - \mu_{O_2}^{Air}) + j_{O_2} [ -(\mu_{O_2}^{Air} - \mu_{O_2}^{(-)}) ] ] \quad (22)$$

この関係は外部から YSZ に投入された電力と YSZ と電極からなる系におけるエネルギー消費関係を表している。左辺が外部電源から投入された電力であり、左辺第1項は酸化物イオン伝導による Joule 熱である。左辺第2項と第3項はそれぞれプラス極とマイナス極でのエネルギー消費速度を意味する。ただし熱力学的流れは中性酸素であり、その駆動力は中性酸素ポテンシャル差であることから直接的には電気による効果ではない<sup>(29)</sup>。中性酸素の化学ポテンシャル分布は YSZ 外部空間に存在し、中性酸素は YSZ を取り囲む大気から収集、散逸する必要があることを考慮すると、式(22)右辺の第2、第3項は中性酸素の拡散、すなわち中性化学種仕事によるエネルギー散逸である<sup>(29)(30)</sup>。

式(22)とその導出を注意しながら理解すると中性酸素による化学仕事によるエネルギー散逸項は中性酸素拡散によって発現していると結論できる<sup>(31)</sup>。因果律の観点から見直せば YSZ 内のイオン電流が過電圧を生む原因であると捉える

ことができる。この関係式が正しければ YSZ 部分を酸化物イオン伝導体に一般化した場合、次の現象が現れるはずだ。固体電解質に酸化物イオン伝導度が高い物質を用いると、同一印加電圧で過電圧が大きくなる。なぜなら同一の電圧が印加された場合、酸化物イオン伝導度が高い物質ではより大きなイオン電流を発生しようとする。しかし電極部の酸素収集・放出能力が同一であればより大きな酸素濃度差が必要になる。結果として過電圧が大きくなるのだ。この現象は複数の研究グループによる実験結果と一致する<sup>(32)(33)</sup>。

YSZ の高電圧印加フラッシュ現象については電気化学分解電圧以上の電圧が印加されているにも関わらず電解質が分解しないことに疑問を抱く研究者もいる。YSZ の電気化学分解電圧は 973 K で 2~3 V であるのに対し、フラッシュ現象では約 50 V の電圧を印加しているためだ<sup>(28)(34)(35)</sup>。Wagner 理論によると電圧を酸素ポテンシャルに変換できるのは外部電流が0の場合、およびイオン電流が0になっている場合のみである<sup>(1)</sup>。逆にこれらの条件が成立していなければ印加電圧のみから酸素ポテンシャル変化を単純に予測・計算できない。これは式(17)、(18)、(22)における酸素ポテンシャルの理論値を計算できない事実と一致する。したがって電極がブロッキング電極の状態にならなければ電気化学分解電圧を超える電圧を印加しても分解しない。逆に電極が理想的な可逆電極の場合、式(22)の右辺第2、3項は0になり投入電力は全て Joule 熱に変換される。現実の電極はブロッキング電極と理想的な可逆電極の間にある部分ブロッキング電極状態である<sup>(16)</sup>。

式(22)は5(1)で説明した通り電解質とその周囲雰囲気を含む不均質系で取り扱った場合にのみ導出できることがわかるだろう。なぜなら電解質と電極そして三相界面における気相状態のみで定式化すると、導出できる式は(17)が限界となり過電圧発生の物理原因を探れる関係まで到達できないためだ。重要な視点は YSZ と多孔質電極、これらを取り囲む熱力学浴としての大気に加えて、熱力学浴と接続する非平衡状態部も考慮して定式化することだった。この様な取り扱いとは固体酸化物燃料電池の過電圧測定で暗黙に取り入れられている。なぜなら電流遮断法による過電圧測定では電流遮断直後の電圧降下を Ohm 損とし、残留電圧を過電圧と評価する。残留電圧は時間緩和しながら消失するが、最終的にはイオン電流が流れていない状態での酸素ポテンシャル差に対応する起電力に変化することは既知であったのだ。

### (3) YSZ 黒色化現象の検証

Biesuz らは YSZ 単結晶に2端子電極を取り付け大気中で高電圧を印加するとマイナス極側から黒色部が比較的遅い速度で成長する現象をその場観察することに成功した<sup>(10)</sup>。さらに放射温度計による温度分布測定から黒色部は温度が低いことを報告している。実際に直流フラッシュ焼結した 3YSZ の断面写真を図4(a)<sup>(28)</sup>に示す。マイナス極の一部から黒色部がプラス極側に広がっていること、プラス極近傍は黒色化していないことがわかる。



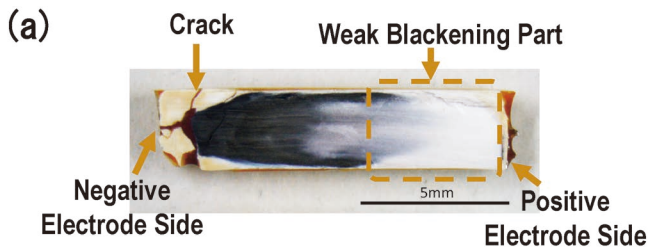


図4 3YSZにおける(a) 直流フラッシュ焼結体断面写真, および(b) 交流フラッシュ焼結体断面写真. 文献(28)より引用. (オンラインカラー)

Biesuz らはマイナス極側から YSZ が還元されるのは自由電子が電極からエミッションによって YSZ に注入されるとする定性的なモデルを提案している<sup>(10)</sup>. このモデルであれば還元部の温度低下を説明しうるが, 自由電子がマイナス極付近から伝導しにくい現象を新たに説明する必要がある. しかしこの点については何も触れられていない.

過電圧モデルであればマイナス極から還元が生じた結果, YSZ 内部に酸素化学ポテンシャル変化が伝搬するモデルとなり黒色化部が低速で成長する現象を説明しうる. また YSZ の還元反応は吸熱であるため黒色化部の温度が低いことも説明できる.

さらに新しい現象として高振幅電圧印加による交流フラッシュでは YSZ の黒色化が生じないことが報告された<sup>(10)(28)(34)(35)</sup>. 10 kHz の交流フラッシュ焼結した 3YSZ の断面写真を図 4(b)<sup>(28)</sup> に示す. 直流フラッシュの場合と異なり, 黒色化部がないことがわかる. この現象は自由電子のエミッションモデルでは説明が難しい. なぜなら自由電子のエミッションは閾値電圧で決まるため交流を用いても電圧が高ければ黒色化が生じる, あるいは YSZ 内部に残留する可能性が高いためである. 一方, 過電圧の場合, 周波数依存性は電極インピーダンスと相関する. 周波数が高いと電極インピーダンスが現れないことは既に知られている. 電極インピーダンスは電極過電圧に対応する中性酸素化学ポテンシャル差と中性酸素流速の関係で導出される<sup>(29)(31)</sup>. これらの結果によれば周波数が高いと過電圧は発生しにくいのだ. したがって高振幅電圧を印加しても周波数が十分高ければ, 黒色化が生じないことも説明できる.

#### (4) 電極過電圧情報を含む部位, 電極過電圧分離の問題

式(22)は誤解を招きやすい欠点もある. 誤解とはプラス極とマイナス極の電極過電圧は電極部分での電圧降下であり, 電解質内部に電極過電圧の影響は現れないという考えである. 図 4 の配線で YSZ に直流電圧が印加されイオン電流

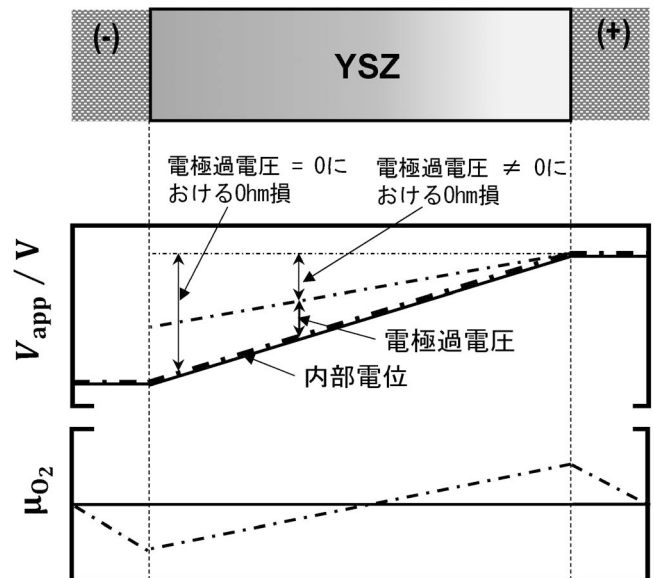


図5 YSZ に電圧印加時の見かけ内部電位 ( $V_{app}$ ) および酸素ポテンシャル ( $\mu_{O_2}$  分布模式図.  $V_{app}$  はプラス電極における電位を基準にして表記した. 実線は電極過電圧が 0 の場合, 一点破線は電極過電圧が発生している場合を示す.

が流れている時の YSZ および電極における見かけ内部電位 ( $V_{app} = -\tilde{\mu}_e/F$ ) と酸素ポテンシャル ( $\mu_{O_2}$ ) 関係を模式的に図 5 に示す.  $V_{app}$  の絶対値は決められないため図 5 ではプラス極の見かけ電位を基準にして示した. 実線は電極過電圧が 0 の場合, 一点破線は電極過電圧が発生している場合である. 電極過電圧発生の有無によらず外部電源電圧は全て YSZ に印加されていることから式(17), (22)と齟齬を感じる読者がいるかもしれない. 電極過電圧が 0 の場合, 式(17)の右辺第 2 項は 0 となるため印加電圧は Ohm 損と一致する. 一方, 電極過電圧が発生している場合, 外部電源から印加された電圧は電解質内部で Ohm 損と電極過電圧に分割される. これらの和が印加電圧と一致するのだ. 電解質内部における電極過電圧とは何かと問われれば, 二つの三相界面における酸素ポテンシャル差により発生する酸素濃淡電池起電力だ. この起電力は式(18)で与えられる. 電極過電圧として発生する酸素濃淡電池起電力は YSZ 内部における酸化物イオン電流の発生に寄与しない電圧になるのだ. 定性的には酸素濃淡電気起電力により電圧の原点ずれが生ずると考えれば良い. 更にその原点ずれ電圧値がイオン電流値に依存するのだ. 式(17)と(18)が示す重要な点は YSZ に取り付けられた電極間で酸素濃度差があれば酸素濃淡の発生要因によらず濃淡電池起電力を発生する. 当然だが YSZ は酸素濃度差を電気信号として出力するが酸素濃度差の発生機構については何も出力しない. このため YSZ 内部の酸化物イオン輸送式と三相界面の局所平衡のみを考えてしまうと電極過電圧の関係は導出できなくなるのだ.

図 5 は他にも興味深いことを示している. 2 端子セットアップによる YSZ の電気化学インピーダンス・スペクトルにおいて  $R_{O_2}$  が周波数に依存せず一定になることだ. 電気化

学インピーダンス法とは、大まかに言えば Ohm 損と電極過電圧の分配比が周波数に依存することを利用したスペクトル分離法と考えれば良い。電極インピーダンスの時定数が大きいと高周波数域では電極過電圧が発生し難く Ohm 損が支配的になる。逆に低周波数域では電極過電圧が発生しやすいため、全印加電圧に対する電極過電圧の割合が大きくなる。しかしイオン電流を発生させる実行電圧-イオン電流関係の勾配は過電圧の大小に依存しないため  $R_{O_2}$  は一定になる。これがバルク抵抗と電極インピーダンスを直列接続した等価回路モデルで YSZ の電気化学インピーダンスを解析できる理由である。

4 端子セットアップを考えてみよう。4 端子における電圧測定端子は、理想的には計測回路への電流漏れはないため電解質内部の電圧関係、酸素ポテンシャル関係は変わらない。電圧測定端子は何を測定するか考えれば理想的には 2 箇所電解質内部電圧を測定する。電解質内部電圧には電極過電圧情報も含まれているため、単純な 4 端子法ではイオン電流を発生させる駆動電圧を測定できない。したがって 4 端子法を用いても正確なイオン伝導度を測定するには電流遮断法または交流インピーダンス法を用いる必要があることも理解できるだろう。

YSZ の電気化学インピーダンスについて、電解質と電極構造と等価回路を対応させ図 6 (a) で与えている論文もある<sup>(36)</sup>。図 6 (a) の等価回路は 2 つの電極インピーダンスをスペクトルとして分離できない場合がある問題を除けば正しいものだ。この等価回路は式 (22) の形式と整合性も良く見える。しかし誤解を招きやすく、図 5 で示した関係を見落としやすい。事実、4 端子セットアップの等価回路図は図 6 (b) になっている<sup>(36)</sup>。電圧測定端子に電極インピーダンスをつなげた理由は下記であった。“電圧測定電極は有限の幅がある。YSZ 両端電極から電圧が印加された場合、電圧測定電極と YSZ の界面は短絡電池状態になり電極反応が生ずるため電極インピーダンスが発現する”これは 4 端子セットアップで電気化学インピーダンスを測定したにも関わらず電極インピーダンスが低周波数域で現れた実験事実を説明する

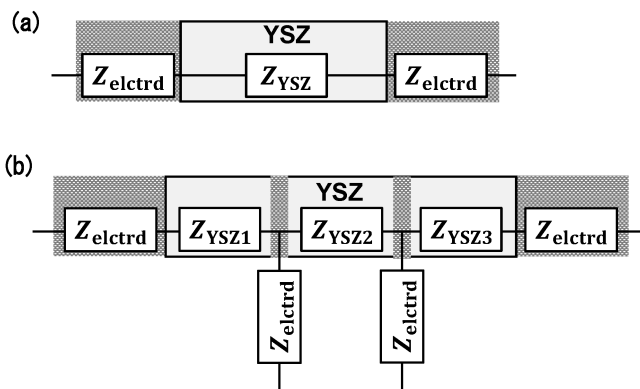


図 6 YSZ の (a) 交流 2 端子法による電解質、電極配置と等価回路、(b) 交流 4 端子法による電解質、電極配置と文献<sup>(36)</sup>で提案された等価回路。

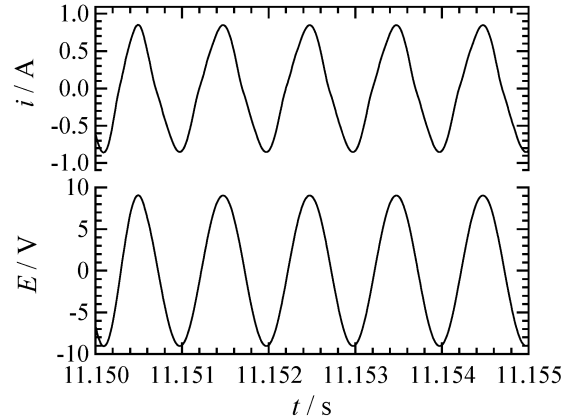


図 7 987 K、大気中において YSZ 焼結体に 1 kHz、振幅電圧 9 V を印加したときの電流と電圧の関係。文献<sup>(28)</sup>より引用。

ためにひねり出された解釈だろう。

不可逆状態にある系にプローブを付けて測定されたポテンシャルは必ずしも局所平衡仮説を含むとは限らないとの指摘もある<sup>(37)</sup>。金属または気相平衡を伴わない電子伝導体の場合、この指摘は妥当と考えられる。しかしイオン結晶の場合、欠陥化学における気相平衡関係など他の実験結果との関係も考慮されたものだ。欠陥化学の知見を組み合わせた結果として局所平衡を組み込んだ理論が固体内イオン輸送現象をうまく説明できるようになっているのだ。固体内イオン輸送現象と欠陥化学が密接に相関していることは重要な意味を持つ。

YSZ の交流フラッシュ状態のインピーダンス測定は更に別の問題が生じる<sup>(28)</sup>。大きな交流振幅電圧が印加された場合、YSZ のイオン電流と印加電圧の関係が非線形になっているため通常のインピーダンス理論を適用できないのだ。非線形効果は交流印加電圧と電流の時間変動を測定することで確認できる。図 7 に YSZ へ 9 V 振幅、1 kHz の交流電圧を印加したときの電流の関係を示す。印加電圧曲線は単純な三角関数型波形であるのに対し、電流曲線が歪んでいることがわかる。このような歪みが生じている場合、高調波の影響により正しいインピーダンス値を演算できない。この非線形効果の原因は YSZ のイオン伝導そのもの、電極過電圧どちらもあり得るのだ<sup>(28)</sup>。インピーダンス測定の目的が過電圧の分離であるとするならば、フラッシュ状態における過電圧分離は電気化学インピーダンス法とは異なる手法で行うことが望ましいと考えられる。さらに残された最も大きな問題は非線形現象を普遍的に記述できる不可逆系熱力学はまだ確立されていないことだ。フラッシュ焼結・処理によるジルコニアの黒色化は過電圧モデルである程度、説明できたがフラッシュ状態にあるジルコニアの状態そのものは未だ理論で記述できないのだ。

## 7. 最後 に

YSZ の黒色化から端を発した過電圧問題について、イオ







1. 組織観察

1-5 組織写真のデジタル画像処理の基礎

小林 俊介\*

1-5-1 はじめに

これから研究を始める学部生の方など初学者を対象として、撮影した組織写真を発表に使うための画像の取り扱いの基礎を解説していきます。最近の研究室では、アナログ画像を出力する装置は既に稼働しておらず、デジタルカメラ、光学顕微鏡や電子顕微鏡等から出力される組織写真は全てデジタル画像と言われる画像となっていると思います。デジタル画像とは何かということを知らなくても、ソフトウェアの機能で濃淡調整、画像の切り抜き、拡大縮小や回転といった画像処理を行うことができます。一方で、デジタル画像を理解した上で画像処理を行うことで、画像処理に伴う画像の変質(劣化)を理解することができます。また、画像から情報抽出や計測などの画像解析を行うための基礎を身につけることができます。そこで、前半はデジタル画像の基礎、後半に画像処理方法やその注意点を説明していきます。

最終的に「0 と 1」の2進数で表現ができるため、コンピューター上で取り扱うことができます。そのため、画像処理や複製が簡単に行え、取り扱いが非常に簡単に行える特徴があります。

実際のデジタル画像のデータ構造を見ていきます。図1に示す様に、デジタル画像を拡大すると一つ一つ正方形の格子が並んでいるのが分かります。この画像を構成する最小要素のことを画素(ピクセル: pixel)と呼びます。さらに、各画素は値をもっており、この値のことを画素値といいます。デジタル画像は画素値によって、大きくカラー画像とモノクロ画像に分類できます。カラー画像の代表例はRGB カラー画像です。図1に、本来の画像データ構造とは異なりますが、分かりやすく表記を変えたイメージ図を示します。RGB カラー画像の画素値には3種類の値が含まれます。これは赤(Red: R)、緑(Green: G)、青(Blue: B)の色成分を示しています。この3色は我々が使っているディスプレイの発光

1-5-2 デジタル画像の基礎知識

1-5-2-1 デジタル画像とは

アナログとデジタルという言葉を見たことがあると思います。このアナログ画像とデジタル画像の違いを理解することが第一歩となります。私たちが認識している自然界は連続的に変化しているアナログです。最近では使う機会が少なくなりましたが、フィルムなどに撮影した画像はアナログ画像となります。アナログ画像では非常に滑らかに画像を表現することができます。CCDやCMOSなどのイメージセンサーで撮影した画像はデジタル情報となり、デジタル画像と呼ばれています。このデジタル画像はとびとびの値で変化し、中間値を取らないという特徴があります。この特徴により一般的なデジタル画像では画像の滑らかさではアナログ画像に劣ることになります。一方で、このデジタル画像のデータ構造は

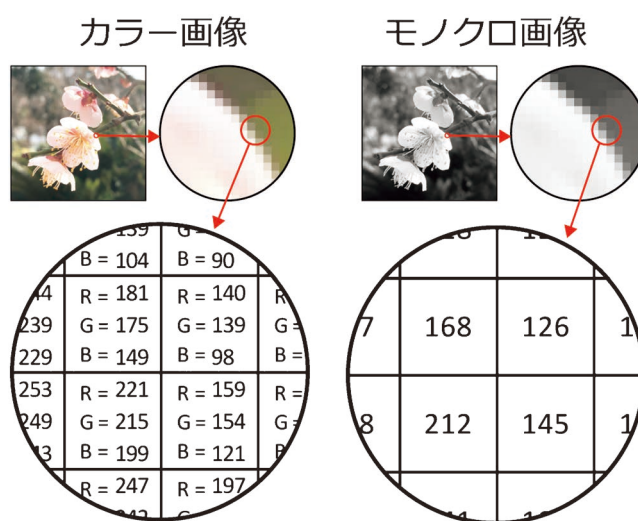


図1 デジタル画像のデータ構造イメージ図。

\* 非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター(JFCC) ナノ構造研究所電池材料解析グループ; 上級研究員  
 Keywords: micrograph, digital image, grayscale image, color image, image processing, resolution  
 (組織写真, デジタル画像, グレースケール画像, カラー画像, 画像処理, 解像度)  
 2022年1月25日受理[doi:10.2320/materia.61.218]

素子に対応しています。言い換えれば、ディスプレイ上で表現される色の情報を RGB カラー画像は持っていることとなります。各色の成分は 8 ビット (0~255) の値を与えられており、3 成分全てで表現できる色は 24 ビット (8 ビット×3) となります。このことから、RGB カラー画像は 24 ビットカラー画像とも呼ばれています。数に直すと  $256^3 = 16,777,216$  色 (約 1677 万色) となり、ほぼ全ての色を再現可能であると言えます。モノクロ画像の画素値はカラー画像と異なり、輝度に対する数値で与えられます。そして、この画素値に対して黒から白までのグレーで表示されます。このことから、モノクロ画像はグレースケール画像や強度画像と呼ばれています。

### 1-5-2-2 デジタル画像の階調

先ほどのデジタル画像の説明で「ビット (bit)」という言葉を使いました。このビットとはコンピューター上で使うデータの単位を意味します。1 ビットでは「1 か 0」の 2 つの情報、2 ビットでは  $2 \times 2$  の 4 つの情報を示すことができます。カラー画像においても 24 ビットカラー画像や 48 ビットカラー画像、モノクロ画像でも 8 ビットグレースケール画像や 16 ビットグレースケール画像のように、画像の持っている情報量 (階調) で呼び方を変えたりします。ここでは、グレースケール画像を用いてビット数の違いによる画像の変化を見ていきます。

まず、模式的に示したアナログ画像では滑らかにコントラストが変化していることが図 2(a) から分かります。一方、デジタル画像では 1 ビットでは白と黒の 2 階調、2 ビットでは 4 階調とビット数が大きくなるにつれてコントラスト変

化が滑らかになっていくことが分かります。8 ビット (256 階調) と 16 ビット (65536 階調) では見分けがつかません。これは一般的なディスプレイで表現できる階調は 8 ビットのため、16 ビット階調をディスプレイでは表現することができません。そのため、図 2 に示している 8 ビット以上の画像とアナログ画像は 8 ビット画像と同じ階調で表示されています。また、8 ビットのグレースケール階調を限りなく真の値で線形的に表現できるディスプレイは非常に高価となります。おそらく、使っているディスプレイによって、それぞれ見え方が異なっているはずですが、もし、電子顕微鏡画像などグレースケール画像を良く使う必要がある場合は、グレースケール画像の階調が概ね正しく表現できるディスプレイを使うと良いでしょう。

8 ビット以上では視覚的に変化が分からないため、学会発表などで使う画像としては 8 ビット画像で十分となります。実際に図 2(b) の写真に示す通り、8 ビットでは十分滑らかな画像となっています。1 ビット (2 階調) 画像は白と黒のみで表現するため 2 値化画像とも呼ばれ、特定の領域を識別するときなど画像解析に多く用いられています。また、16 ビット以上の画像では視覚的に変化が分かりませんが、濃淡調整の際に差が表れてきます。この点に関しては、後ほど改めて説明します。

### 1-5-2-3 デジタル画像の座標

デジタル画像の座標に関しては、既存のソフトウェアを使って画像処理を行うだけであれば、そこまで重要ではありません。ただし、画像解析をする際など将来的に役立つ知識となると思います。図 1 に示したようにデジタル画像のデー

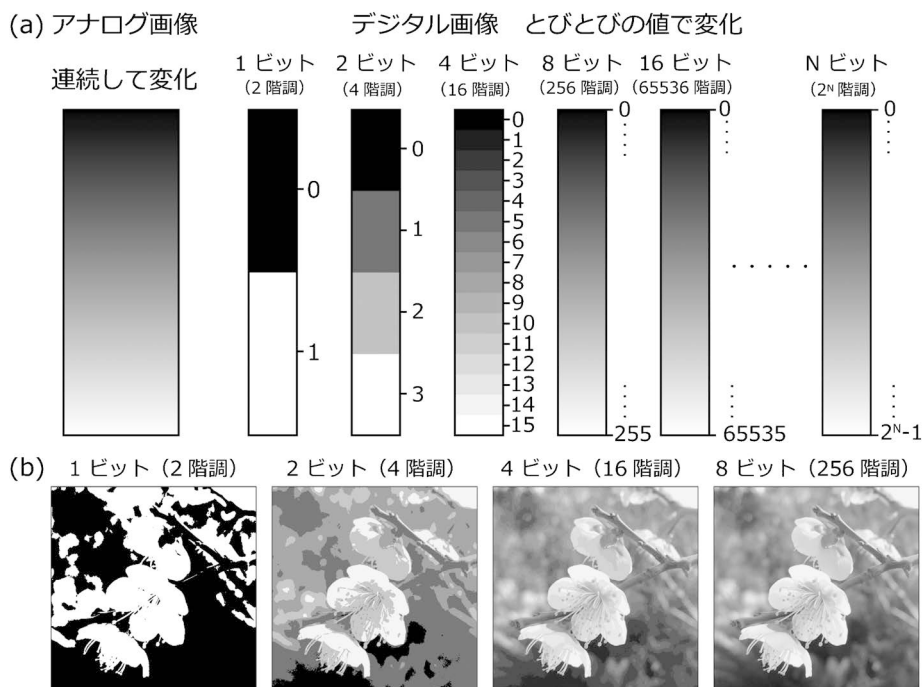
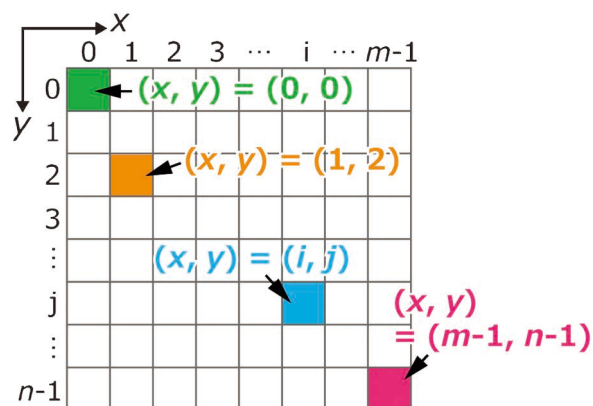


図 2 (a)アナログ画像とデジタル画像の違い。図面化のため全て 8 ビット画像へ変換した画像で示す。(b) 1 ビット, 2 ビット, 4 ビットと 8 ビットでの画像変化。

画像の左上が原点 (0,0)、y は下方向が正



例) 512×512 画像



図3 デジタル画像の座標系.

タ構造は全て数値で表すことができます。そして、これらの数値は座標で示すことができます。一般的にデジタル画像の原点と座標は図3に示す通り、画像の左上が原点となり、xは右方向を正に、yは下方向を正にとります。これは、コンピューターを用いた画像処理が左上の画素から行われていくためです。そのため、デジタル画像ではここに示した座標系をとるのが一般的です。

#### 1-5-2-4 デジタル画像形式の種類と特徴

デジタル画像は様々なファイル形式が存在します。各ファイル形式にはそれぞれ特徴があり、目的に応じて使い分けると良いでしょう。ここでは、組織写真を取り扱う上で必要となる各画像形式を表1にまとめました。基本的に組織写真は全てTIFF形式にしておけば間違いありません。これは、画像処理に使う画像は非圧縮形式が望ましいためです。既に圧縮されたJPEG等の形式は、画像が劣化しているため、元画像として画像処理には用いないことが基本となります。そのため、各装置で観察した画像データはTIFF形式で保存しておくことをお勧めします。ただし、TIFF形式は無圧縮画像のため容量が大きくなるデメリットがあります。このTIFF形式にはLZW圧縮を代表として様々な画像圧縮形式があり、画質を保ったまま圧縮が可能です。

JPEG形式は画像圧縮形式ですが、良い画質を保つことができ、データ容量も小さいという特徴があります。また、アニメーション動画(パラパラ動画)を作成できるGIF形式や

表1 組織写真に使うデジタル画像のファイル形式と特徴.

ファイル形式	読み方	拡張子	研究用途	特徴
TIF/TIFF	ティフ	.tif/.tiff	画像処理, 画像解析, 図面, 動画	汎用性が高く非圧縮画像
GIF	ジフ	.gif	アニメーション動画	アニメーション動画
PNG	ピング	.png	Web掲載用, 図面	背景の透明化が可能 可逆式圧縮画像
JPG/JPEG	ジェイペグ	.jpg/.jpeg	Web掲載用, 図面	データ容量小 圧縮画像である が高画質

データ容量を小さくしながら透明背景ができるPNG形式など、目的に応じてファイル形式を使い分けると良いでしょう。ただし、これらの動画作成や背景の透明化なども、データ容量を気にしなければTIFF形式で対応可能です。研究用途でTIFF形式が使えない状況はホームページWeb掲載用の図面として使用する時となります。その場合は、TIFF画像をWebで掲載可能なファイル形式であるJPEG形式やPNG形式へ変換すれば良いでしょう。また、RAWデータやテキストイメージ(Text Image)等の重要なファイル形式が多くありますが、応用となりますので将来的に様々な画像処理をする可能性がある方は、調べておく良いでしょう<sup>(1)</sup>。

### 1-5-3 組織写真の基礎的な画像処理

#### 1-5-3-1 組織写真の画像処理に関して

学会発表や学術論文に使う組織写真は、撮影したままの画像を使うことはほとんどありません。画像の濃淡調整、回転、拡大縮小といった画像処理を行った後、スケールバーを入れて図面化した画像を使います。これは、他の研究者に対して、組織写真から得られた知見を分かりやすく伝えるための画像処理となります。これらのデジタル画像処理が数学的に何をしているか、また、応用となる画像処理に関しては数多くある専門書<sup>(1)(2)</sup>にお任せして、撮影した組織写真を発表に用いるための画像処理を主体として説明をしていきます。

始めに撮影した組織写真から発表用の図面化までの画像処理の一連の流れを示します。まず、観察した組織写真の画像は、伝えたい箇所の組織が見やすいように濃淡調整をします。最初に濃淡調整をする理由は、画像処理(回転や拡大縮小)の過程で画像劣化が生じる可能性があり、元画像を使った方が良いためです。次に、画像データの向き(回転)、大きさ(拡大縮小)や必要に応じて画像の必要な部分を残して切り抜きなどの調整をします。この時、図面を貼り付ける発表スライドもしくはA4用紙に合わせて画像の縦横の大きさを決めておく良いでしょう。次に、調整した画像にスケールバーや文字を入れて適切な解像度へ変換し図面化していきます。それでは、下記に各項目について注意点を踏まえて説明していきます。

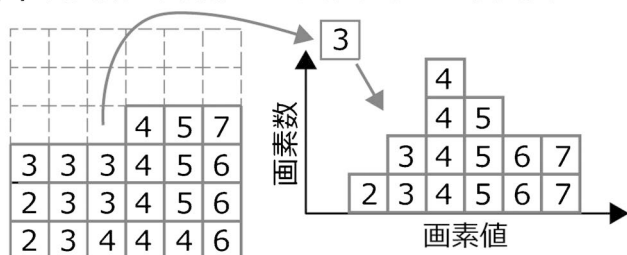


### 1-5-3-2 濃淡調整

組織写真において画像の明るさやコントラストを変化(濃淡の変化)させることで組織を見やすくする画像処理である濃淡調整(階調変換)を説明します。この濃淡調整を行う上で重要な指標となるのが画像の画素値の頻度(ヒストグラム)になります。ここでは8ビットグレースケール画像を用いて説明をしていきます。まず、グレースケール画像の画素値は輝度情報に対応する値を持っていきます。図4(a)に画素値を横軸、画素数の頻度を縦軸とした各画素値の画像上での出現頻度を簡易的に表した模式図を示します。このグラフは濃淡ヒストグラム、もしくは単にヒストグラムと呼ばれています。このヒストグラムを見ることで画像の性質(暗い画像や明るい画像など)を把握することができます。また、RGBカラー画像においても、赤(R)、緑(G)、青(B)の3成分のヒストグラムを同様に求めることができます。

図4(b)に組織写真を示します。実際には16ビットグレースケール画像を使い濃淡調整を行っていますが、ここでは模式的に8ビットグレースケール画像へ変換した画像を用いて説明していきます。この組織写真は、酸素欠損を含むストロンチウムマンガナイト薄膜を透過型電子顕微鏡の暗視野法で取得した組織写真です<sup>(3)</sup>。この組織写真の画素値をヒストグラムで表した結果を図4(b)に示します。8ビット画像の階調0から255までの範囲で組織写真の画素値の分布がどのようになっているのかがわかります。ここで、0に近い画素値は暗い値(黒に近い階調)を意味しており、255の方では、明るい値(白に近い階調)をもつことを意味しています。ここでヒストグラムを見てみると、全体的に暗い値を持つ画素値が多いことがわかります。実際に、組織写真を見てみると、暗く

(a) 各画素の画素値とヒストグラムの模式図



(b) 組織写真とヒストグラム

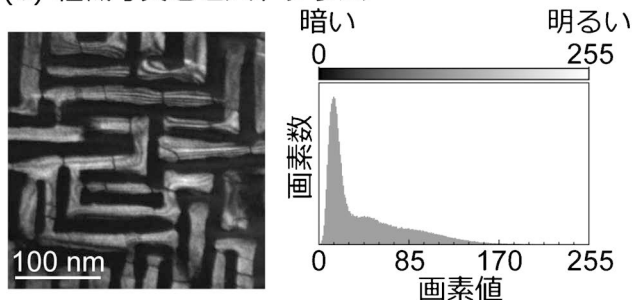


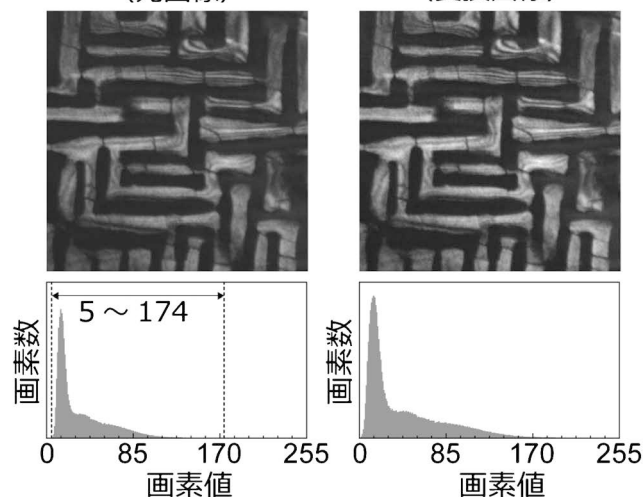
図4 (a)画像のヒストグラムの模式図。(b)実際の組織写真とヒストグラム。

見える領域が多いことがわかります。この様に、画素値のヒストグラムを見れば、画像の性質を理解することができます。

実例を用いて濃淡調整を説明していきます。本質的に理解するためにはコントラストを定量的に扱う方法(マイケルソンのコントラスト)やトーンカーブ(階調変換関数)を理解する必要があります。興味がある方は調べてみると良いでしょう<sup>(1)(2)</sup>。ここでは、組織写真の濃淡調整においてヒストグラムにおける画素値の範囲を変化させる画像処理を説明します。専門的な言い方をすれば折れ線型トーンカーブによる変換となります。

図5(a)に組織写真の観察時の画像(元画像)を示します。便宜的に回転処理を行っていますが、濃淡調整はしていません。また、スケールバーは敢えて入れていません。ここで、元画像は全体的に暗い画像であることがわかります。元画像の画素値は最小値5から最大値174の範囲となります。この

(a) 観察時の取得画像 (元画像) (b) 濃淡調整の一例 (変換画像)



(c) 不適切な濃淡調整例

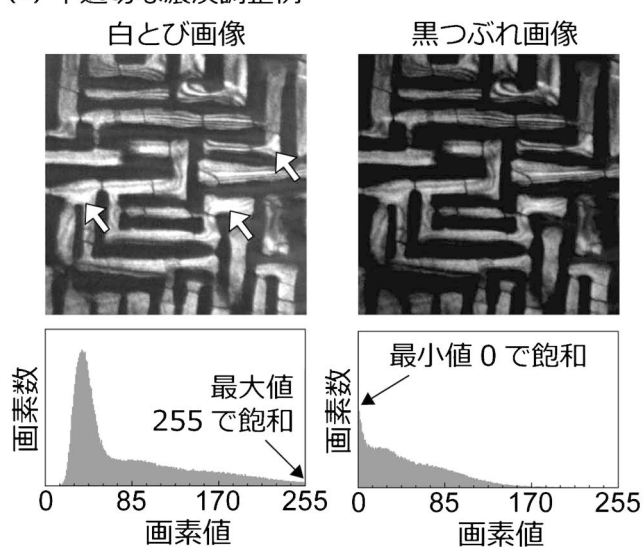


図5 (a)観察時の取得画像(元画像)と(b)濃淡調整の一例(変換画像)。(c)不適切な濃淡調整例。

最小値5から最大値174を0から255まで線形的に画素値の範囲を広げた画像(変換画像)を濃淡調整の一例として図5(b)に示します。観察時の画像よりも明暗が分かりやすくなり、組織が鮮明になっています。この様にヒストグラムの画素値から濃淡調整を行うことで画像を視認しやすことができます。

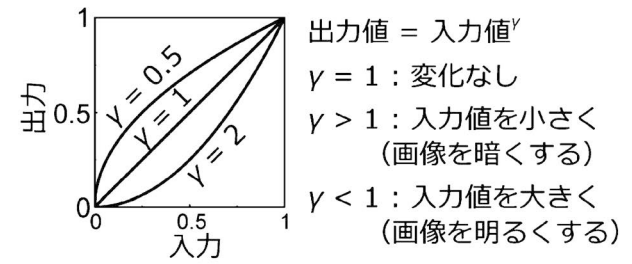
ここで、濃淡調整を行う際に白とびや黒つぶれなどが生じ、本来の情報が消えてしまうことがあります。元画像の0から100の階調範囲を広げることで白とびした画像(図5(c)の白とび画像)を見てみると、矢印で示した箇所は全て白くなっており、組織の情報が無くなっていることがわかります。ヒストグラムをみると最大値255のところで画素値が飽和しており、本来、100以上の階調を持っていた画素が白く表示されていること意味しています。また、元画像の20から255の階調範囲を広げた画像(黒つぶれ画像)では、逆に画素値0で飽和していることがヒストグラムからわかります。この画素値0の画素を含む箇所では黒つぶれが生じており、やはり組織の情報が無くなっていることが組織写真からわかります。このことから分かるように、組織の情報が消失しないよう濃淡調整は白とびや黒つぶれが無く、画像が持っている画素値が全てヒストグラム内に収まるように調整を行う必要があります。

組織写真の元画像で画素値が飽和している場合は、濃淡調整をしても意味がありません。デジタル画像は取得後に濃淡調整ができるため、組織写真を取得する際には、明暗が分かりにくい場合でも画素値が飽和しないよう元画像を取得するよう心がけましょう。

濃淡調整には曲線のトーンカーブを使うことで、画素値の欠損(白とびや黒つぶれ)させずに画像変換を行い、明暗をはっきりとさせることができます。そのため、強い強度に埋もれた非常に弱い強度領域を強調する際に有効な画像処理となります。この曲線トーンカーブの代表的な画像変換に $\gamma$ 変換があります。 $\gamma$ 変換は各画素の画素値の入力値と出力値において(出力値) = (入力値) $^\gamma$ の関係で与えられます。図6(a)に $\gamma=0.5, 1, 2$ の場合の入出力の関係( $\gamma$ カーブ)を示します。また、横軸と縦軸のスケールは階調で規格化した値を示しています。例えば、8ビット画像の場合には、画素値を255で割った値が、その規格化した値となります。 $\gamma=1$ では線形であり、画像の画素値は変わりません。 $\gamma$ が1より大きい場合には、入力値を小さくすることで画像全体が暗くなります。 $\gamma$ が1より小さい場合には、入力値が大きくなり画像全体が明るくなります。実際に $\gamma$ 変換を行った画像とヒストグラムを図6(b)に示します。 $\gamma=1$ の組織写真は図5(b)と同じ画像となります。 $\gamma$ を変化させることで、画素値を飽和させることなく、明るい画像( $\gamma=0.8$ )や暗い画像( $\gamma=1.2$ )へ変換できていることがわかります。

濃淡調整を行っても組織の明暗をはっきりとさせることが難しい場合があります。例えば、図7のグレースケール画像の様な場合です。画素値90, 80, 70の各領域は強度が近いため、視認しづらくなります。また、この画像は画素値2と

(a)  $\gamma$ カーブ



(b)  $\gamma$ 変換画像とヒストグラム

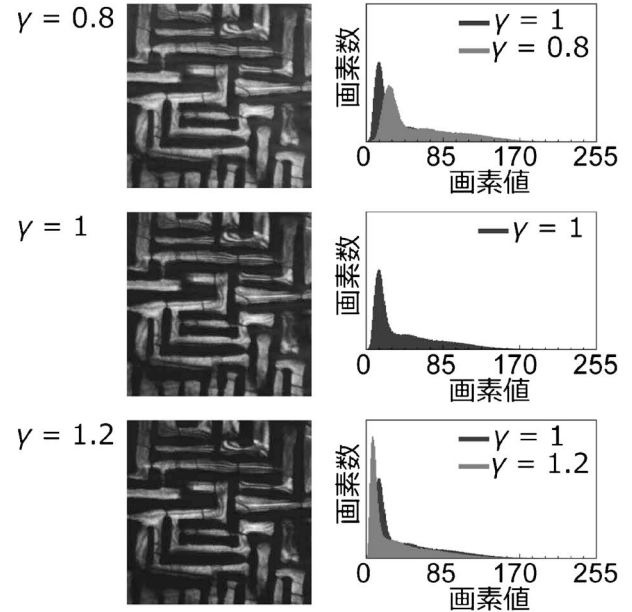


図6 (a)  $\gamma$ カーブ(b)  $\gamma$ 変換画像とヒストグラム。

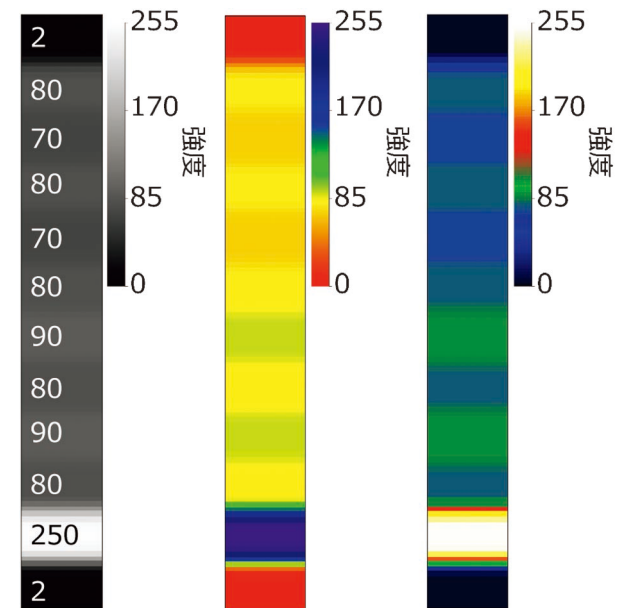


図7 グレースケール画像のカラーマップ画像への変換例。グレースケール画像中の数値は画素値を示す。

250が含まれているため、線形的に画素値の範囲を広げたとしても明暗のコントラスト比を大きく改善することができません。このような場合、各画素値の強度をカラーマップ強度へと置き換えることで、組織を見やすくすることができます。実際にこのグレースケール画像をカラーマップ画像へと変換した例を図7に示します。画素値90, 80, 70の領域が見やすくなっていることが分かります。また、カラーマップ画像へ変換した画像を使う場合は、各色に対する強度が分かるように必ずカラースケールバーと一緒に示すようにしましょう。

濃淡調整に関して注意点を明記しておきます。γ変換を含む曲線トーンカーブを使った画像変換では不都合な情報を見えにくくしたり、本質とは異なる組織を強調して見せたりすることもできてしまいます。必ず元画像に含まれている情報が、変換画像に正しく残っているかを確認する必要があります。そのためには、画像処理の知識だけではなく、材料学や観察装置からの出力データの強度や色調がどのようなものかを正しく理解する必要があります。もし、画像データの強度情報そのものに意味がある場合は曲線トーンカーブを使った画像処理はすべきではありません。また、組織写真においては折れ線型トーンカーブを使った濃淡調整のみで十分な場合が多く、必要がなければ曲線トーンカーブを使った画像処理はしない方が良いでしょう。以上のことから、発表などで曲線トーンカーブにより特定の画素値を強調した画像を使う場合は、元画像(もしくは線形的な濃淡調整した画像)も一緒に示すと良いでしょう。

また、濃淡調整は16ビット以上の階調を持つ画像を使用する方が適しています。これは、16ビットでは65536階調あり、ある特定の画素値の領域を広げた場合でも、画素値の連続性のとび(欠損)が少なくなるためです。そして、発表用に図面化する際に16ビットから8ビット階調へ変換すれば、画素値の欠損はほぼ無視できるようになります。そのため、8ビット画像で濃淡調整をするよりも16ビット画像で濃淡調整を行い8ビット画像へ変換した画像の方が、画像の質としては良くなります。

将来的にSNR(signal-to-noise ratio)の悪い画像(ノイズの多い画像)を取扱うことがでてくるかと思えます。その際は画像処理の一つであるフィルタ処理が有効な手法の一つになります。様々なフィルタ処理方法がありますので、是非調べてみてください<sup>(1)(2)(4)-(6)</sup>。ただし、フィルタ処理もγ変換と同様に不都合な情報を見えにくくできてしまいます。そのため、フィルタ処理を行う際は、その処理がどのような原理なのかを理解する必要があります。また、フィルタ処理画像を使う場合は、フィルタ処理の方法を必ず明記するようにしましょう。

### 1-5-3-3 画像の回転, 拡大縮小, 切り抜き

発表に用いる組織写真は画像の回転, 拡大縮小, 切り抜きといった画像処理を行うことにより、着目してほしい組織構造を見やすくなります。これらの画像処理は様々なソフトウェアで感覚的に行うことができます。また、これらの画像処

## 画像処理 (回転と拡大縮小)

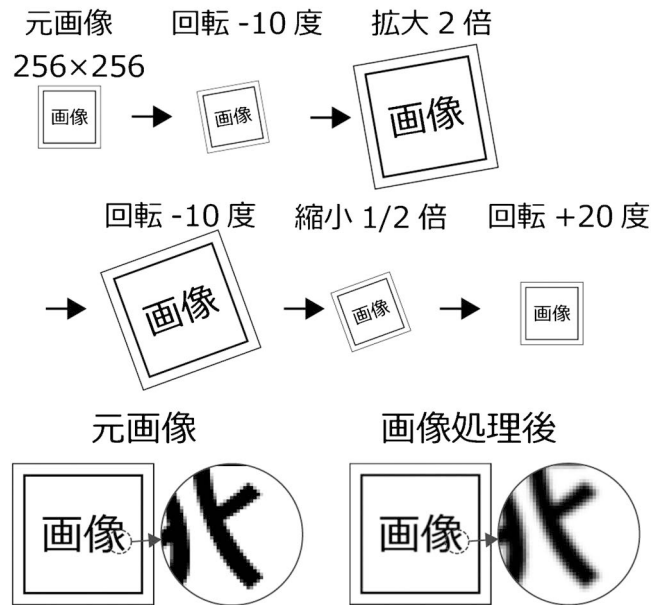


図8 回転と拡大縮小による画像変化の例。補間処理はBilinearにより実施。

理にも色々な処理が行われています。もし興味がある方は、画像処理の線形変換やアフィン変換という項目を調べてみると良いでしょう<sup>(1)(2)</sup>。

ここで、デジタル画像は正方格子に並んだ画素の集合体であることを説明しました。そのため、単純に画像を回転や拡大縮小させると画素の欠け(欠損)が生じるため、この欠けた画素の補間処理(画素の内挿)が行われています。良く使われる補間処理はBilinear(最近傍の2x2の画素の加重平均)やBicubic(最近傍の4x4の画素の加重平均)があります。つまり、90度、180度回転や反転の場合は問題ありませんが、ある任意の回転や拡大縮小させた画像はオリジナル画像とは完全に一致せず、ある程度の画像劣化が生じることとなります。実際に画像処理を行った画像の変化例を図8に示します。画素の補間処理により、境界部分がにじんだ様に見えるのが分かります。回転や拡大縮小を行う際は必要最小限の回数で行うことが望ましいと言えます。

### 1-5-3-4 適切な解像度と画像の縦横サイズ

デジタルカメラなどで1200万画素や2400万画素のような言葉を聞いたことがあるかと思えます。一般的に撮影した画像の画素数が多いほど、高精細な画像となります。しかしながら、画素数の多い画像はデータ容量が大きくなり、取り扱いが大変になります。そこで、濃淡調整や画像の回転等の画像処理を行った後、発表に使う画像は、どの程度の画素数で表示すれば良いかについて説明します。

重要な指標として解像度という言葉があります。この解像度を理解しておく最適な画像サイズ(容量)で発表用の画像を準備することができます。デジタル画像の解像度は1インチ(25.4 mm)あたりの画素数で定義され、dpi(dots per





## 鉄の歴史館(岩手県釜石市)

文責：東北大学 竹田 修

(2021年12月訪問)

今回は、岩手県釜石市にある釜石市立 鉄の歴史館を紹介する。当館は、大島高任の偉業と釜石の製鉄業に携わった先達の偉業を伝えることを目的に1985(昭和60)年に開業した。1994(平成6)年に鉄の総合的な資料館として再構築され、今に至っている。

鉄について深く知ることのできる博物館としては、本コーナーにおいて盛田によって紹介された千葉縣市川市の現代産業科学館<sup>(1)</sup>や東京都千代田区の科学技術館<sup>(2)</sup>、小村によって紹介された島根県安来市の和鋼博物館<sup>(3)</sup>、兵庫県神戸市の灘浜サイエンススクエアなどがある。その広がり全国各地に渡り、現代社会における鉄の普遍性を窺わせる。鉄をテーマとして各地の博物館を巡るのもよいだろうし、お近くの博物館で鉄に関する展示を発見するのも楽しいだろう。それらの博物館の中で、当館は、日本の近代製鉄発祥の地に建つという意味で特別な価値を持つ。

鉄の歴史館は、2015年に国際連合教育科学文化機関(UNESCO)の世界遺産として登録された「明治日本の産業革命遺産 製鉄・製鋼、造船、石炭産業(Sites of Japan's Meiji Industrial Revolution: Iron and Steel, Shipbuilding and Coal Mining)」<sup>(4)</sup>を構成する資産の一つ「橋野鉄鉱山(Hashino Iron Mining and Smelting Site)」のガイダンス施設としての役割も担っている。当該遺産は、8地域(萩、鹿児島、葦山、釜石、佐賀、長崎、三池、八幡)、23資産によって構成されている。資産の一つ、三池の石炭産業遺構群については本コーナーにおいて寺西が紹介しており<sup>(5)</sup>、記事を参照されたい。日本各地に分散する当該遺産を巡る旅として当館を訪れるのも有意義だろう。幕末から明治にかけて、日本各地で勃興した重工業分野の発展のダイナミズムを感じられるに違いない。

さて、前置きが長くなったが、鉄の歴史館の外観を図1に示す。建物の上に突き出た円筒部の外壁に、臙脂色の「鉄の歴史館」の銘が威風堂々と掲げられている。取材したのは冬の寒い日であったが、青い空とのコントラストが美しかった。円筒部には、後述する高炉模型が格納されている。

歴史館の中に入り、一番初めに出迎えてくれるのが、橋野三番高炉の原寸大模型である(図2)。煉瓦部分だけで約7mの高さがあり、暗闇の中にそびえ立つ威容に度肝を抜かれる。橋野三番高炉は、安政5(1858)年、盛岡藩出身の大島高任によって釜石市の山あい(橋野地区)に築造された日本で最



図1 鉄の歴史館の外観。

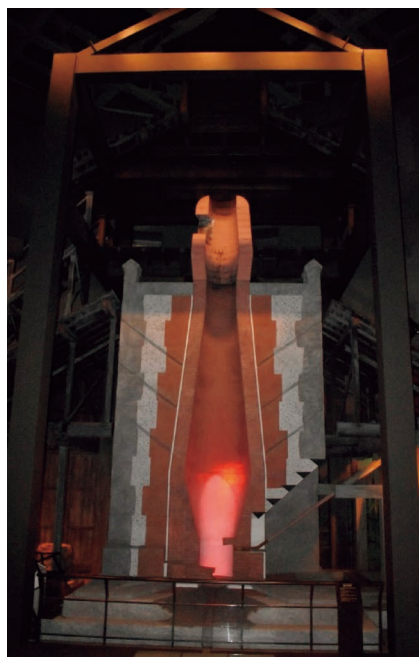


図2 橋野三番高炉原寸大模型(展示室1階 総合演出シアター内)。

初期の高炉である<sup>(6)</sup>。この模型が格納されている展示室は総合演出シアターと呼ばれており、模型への投影とスクリーン映像によって高炉操業の様子が表現・解説される。炉の上部から鉄鉱石と木炭が交互に入れられ、下部から溶融した鉄鉄が出てくる様子は実にリアルである。動力用水車や角轆も作動し、細やかな演出が心憎い。日本の近代製鉄の勃興に火を灯した高炉であると言える。

ここで、大島高任について簡単に触れる。大島は、文政9(1826)年、盛岡藩(南部藩)の医師のもとに長男として生まれた。江戸や長崎で蘭学(医学)をはじめ、西洋の兵法、砲術、採鉄、冶金を習得したが、長崎でオランダ人のUlrich Hugueninが書いた技術書「ロイク王立製鉄大砲铸造所における铸造法」に出会い、翻訳したことが彼の人生を決めたと言われている。大島は、安政元(1854)年、水戸藩に招かれて那珂湊に反射炉を建設し、その操業を成功させた。その後、盛岡藩に帰り、安政4(1857)年に釜石の大橋地区に高炉を建設した。同年12月1日、大橋高炉において、鉄鉱石を原料とした鉄の連続生産に日本で初めて成功した。日本の近



代製鉄の幕開けである。大島は、その後も、前述の橋野に高炉を建設するなど、日本の製鉄業の発展に大きな貢献をした。さらに彼は、鉄だけでなく、金、銀、銅などの非鉄金属鉱業の近代化にも尽力した。彼は、秋田の小坂鉱山(当時は銀山)を新たに開発し、鉱石産出が衰退した新潟の佐渡金山にドイツの新技术を導入して新しい鉱区を開発するなど、多くの鉱山の発展に寄与した。日本における近代製鉄の父であり、近代鉱業の父でもある。日本の金属生産史における巨人と言える。

さて、館内は、順路に沿って、世界における鉄の伝播を解説する「鉄文化の黎明」、日本における製鉄業の勃興を解説する「近代製鉄の発進」、釜石における製鉄業の発展を解説する「製鉄産業と釜石」といったテーマで展示がされている。貴重な試料・資料が多く紹介しきれないが、印象的な展示として釜石鉱山で採掘された磁鉄鉱( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )を図3に示す。高さ75cm、横85cm、奥行40cmの黒々とした巨塊であり、その大きさに圧倒される。釜石鉱山の鉄鉱床は、中生代の白亜紀初期(約1億4000万年前)に形成されたと考えられている<sup>7)</sup>。人間の歴史に登場するのは、享保12(1727)年、幕府の本草家、阿部友之進(盛岡藩出身)によって発見されてからである。本格的に利用されるようになったのは、大島が大橋に高炉を築造してからであるから、それほど前の話ではなく、意外に思える。

このコーナーでは、毎回、「科学館で見つけた金属材料!」を紹介している。鉄の歴史館に展示されているものは、いずれも鉄に関わるものなので選ぶのに難儀するが、橋野高炉の溶銑で造ったと伝えられる鉄瓶(図4)を紹介したい。精巧で、質実剛健な造りである。釜石地域の高炉建設には南部鉄器の鋳物師として名高い七代目 鈴木忠兵衛(鈴木忠七)が従事しており、忠兵衛に関わるものかもしれない。

歴史館の3階には、鉄と直接の関係はないが、フランスのディーニュ・レ・パン市にあるアンモナイトの大露頭<sup>†</sup>レ

プリカが展示されている(図5)。幅16m、高さ12mもの大露頭を再現したもので、アンモナイト化石が壁面にびっしりと埋まっており、壮観である。この標本は、1992(平成4)年、釜石市を主会場として開催された「三陸・海の博覧会」で公開され、それを記念して釜石市で保存することになったそうである。この化石が形成されたのは、中生代のジュラ紀(1億9500万年前)と考えられている。全くの偶然だが、釜石鉱山の鉄鉱床が形成されたのが同じ中生代(といっても5千万年も離れているが)であり、奇縁を感じる。

建物の海側からは、釜石大観音(高さ48.5mの魚藍観音



図4 橋野高炉の溶銑で造ったと伝えられる鉄瓶。



図5 アンモナイトの大露頭レプリカ(フランス ディーニュ・レ・パン市在)。



図3 磁鉄鉱の巨塊(釜石鉱山産)。



図6 館内から望む釜石大観音と釜石湾。

<sup>†</sup> 露頭とは、海岸の崖、河床などにおいて地層、岩石が露出している場所。鉱山において鉱物が露出している場所を指すこともある。地層の上下関係、化石や鉱物の産状など、地質の情報を得ることができる。



像)と釜石湾を望むことができる(図6)。青い海と空のはざまに立つ白亜の像, そのコントラストが美しい。鉄の歴史を学びに, 日本の近代製鉄発祥の地に足を運んでいただければ幸いである。

## 文 献

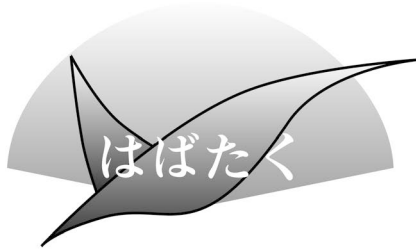
- (1) 盛田元彰: までりあ, **59**(2020), 326-327.
- (2) 盛田元彰: までりあ, **61**(2022), 112-114.
- (3) 小村滴水: までりあ, **59**(2020), 542-543.
- (4) UNESCO HP, Sites of Japan's Meiji Industrial Revolution: Iron and Steel, Shipbuilding and Coal Mining  
<<https://whc.unesco.org/en/list/1484/>>2022年1月9日閲覧.
- (5) 寺西 亮: までりあ, **60**(2021), 800-801.
- (6) 釜石市 産業振興部世界遺産課: 釜石市立 鉄の歴史館 Guide book (2019).
- (7) 浜辺修二, 野納敏展: 鉱山地質, **26**(1976), 93-104.

### 釜石市立 鉄の歴史館へのアクセス

JR 釜石線(最寄りの新幹線の駅は新花巻駅)の電車を利用して, 釜石駅下車。釜石駅からタクシーで約10分。バスの場合, 釜石駅から上平田方面行きに乗り, 最寄のバス停「観音入口」で降り, 徒歩約5分。自動車の場合, 三陸道の釜石中央 IC を降りて15分, あるいは唐丹 IC を降りて10分。駐車場あり(大型バス5台分, 普通車50台分)。

(2022年2月4日受理)[doi:10.2320/materia.61.225]  
(〒026-0002 岩手県釜石市大平町 3-12-7)  
<https://www.city.kamaishi.iwate.jp/docs/2016101700037/>





## 金属材料の「見方」を学んで

横浜国立大学大学院工学府  
機械・材料・海洋系工学専攻；博士課程後期1年  
段野下宙志

私は横浜国立大学の博士課程後期1年の学生として、梅澤修先生(同大学教授)の下で鉄鋼材料の変形破壊と組織の関係について研究しています。大学院入学前は高等専門学校(高専)に在学していました。また、博士課程前期2年生の間の半年は日本原子力研究開発機構(JAEA)の特別研究生としてJ-PARCセンターに滞在しました。このたび「はばたく」に寄稿する機会をいただきましたので、本稿の執筆を、3箇所の研究室で私が学んだことを振り返り今後の抱負を見つめ直す機会といたしました。

高専で所属していた研究室では、丸岡邦明先生(木更津高専教授、2019年に退職)と小川登志男先生(現：名古屋大学講師)の2人の先生の教えを受けました。私の高専への在学期間は高校+大学の在学期間に相当する本科5年+専攻科2年の計7年であり、後半3年半の間に研究室に通いました。そこで小川先生のご指導の下、高強度鋼板のマイクロ組織制御に関する研究を行いました。小川先生は、高専4年次のとても未熟な私に対して、研究の進め方や発表の仕方、機器の使い方一つまで、細部にわたってご指導くださいました。光学顕微鏡にとにかく向き合ってマイクロ組織の持つ情報をいかに引き出すか、いつもこの点について議論してくださいました。丸岡先生は「正確に、論理的に、そして美しく」を合言葉に、話し方や文書の作り方、発表資料の見せ方などの能力を伸ばすきっかけをくださいました。

私が中学生の頃に東日本大震災があり、それを機に人命を守るレスキューロボットなどの機械製品に関心を持ち、専門的な教育を求めて高専の機械工学科に入学しました。しかし、私が惹かれて選択した研究室の先生の専門は機械を支える材料でした。今思うことは、この選択は私の経験上で最良の選択の一つでした。機械工学科に両先生がおられたおかげで、今私は楽しく材料の研究に携っています。そして、中学生の頃の私の関心を忘れずに、人命を守ることに貢献する研究にもいつか携わりたいです。

大学院では、横浜国立大学の梅澤修先生のご指導の下、鉄鋼材料の疲労変形と組織の関係について研究しています(図1)。このテーマ選定は、それまで高専で得た知識を活かしつつ私の視野をより広げることができたものでした。大学院に入学したときから、私は博士課程後期に進学することを決めていたわけではありませんでした。進学への不安は確かにあり、何度か梅澤先生に相談した中で「山は登ってみたいとその上の景色はわからない」という助言をいただいたことは印象深く残っています。梅澤先生は、普段から私たちの発想に



図1 強度試験を行うときの様子。

対してよく議論してくださり、私たち学生の挑戦を快諾し応援してくださいます。挑戦には失敗が付き物でなかなか落ち込むことが多いですが、得られた失敗から学ぶことの価値を教わることが多いです。私にとっては透過電子顕微鏡の操作やジグ設計での失敗などが一例です。また、研究での議論においては、特に破面や疲労き裂を見るときは学ぶことが多いです。あらゆる場面で、ときには文字通り「多角的な」物事の見方を学んでおります。梅澤先生の下で、多くの経験や挑戦をさせてもらっている中でも、私にとって特に印象深い挑戦は、JAEAの特別研究生制度への応募でした。採用いただき、修士2年生の最後の半年間は茨城県東海村のJ-PARCセンターに滞在いたしました。

JAEA特別研究生として、ハルヨ ステファヌス博士と川崎拓郎博士の下、J-PARCセンターBL19の工学材料回折装置「匠」を使った鉄鋼材料の研究に携わりました。特別研究生の期間が始まってからも私は結晶回折学に関して理解していないことが多く、ハルヨ博士と川崎博士は私に非常に多くの時間をかけてくださいました。中でも、回折ピーク形状に着目する研究を行いましたが、私にとって全く新しい着眼点で多くの議論をしてください、私はあの場で回折プロファイルの見方を初めて学びました。さらに、中性子回折に関連する学問的知識だけでなく、引張試験の留意事項や解析ソフトの使い方など、私にとってプラスになることはどんなに基礎的なことでもご教示くださいました。また、居室には他のチームラインの研究者の方もおり、普段の会話から研究に関する議論まで、どんな話の時間も私は好きでした。一方、あれだけ巨大でありながらも精緻な設計がなされた「匠」に感動ばかりしていましたが、いざ自分の実験に利用できるという時に、匠を使用する機会の価値はよく理解していなかった気がします。アウトプットよりもインプットに必死で、受け身の姿勢でいる時間がまだまだ多かったです。今の私が想像するだけでも匠の魅力と可能性はまだまだ膨大で、いずれ私が新しい研究課題を能動的に提案できるようになりたいです。

私は、上述の先生方以外にも多くの方からご指南をいただきながら、研究に勤しんでおります。私が多くのことに挑戦する過程で、各様な経験をお持ちの先生方の金属材料に対する多彩な「見方」をできるだけ盗み、それらを織り成して新たな道を拓く必要性を感じています。今は、博士号の取得が直近の目標ですが、その後を考える頃でもあります。私も先生方のように学問研究の発展に寄与しながらも次代の方に指南を与えられる存在になれるよう、日々挑戦し続ける所存です。末筆ながら、この度は寄稿の機会をくださったこと、関係者各位に心より御礼申し上げます。

(2022年1月6日受理)[doi:10.2320/materia.61.228]  
(連絡先：〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

# スポットライト

## ～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～ パイプを炙った結果、音が出ました ～熱音響機関を身近に～

千葉市立千葉高等学校 理数科3年(2022年3月卒業)

森本 紗羽

私は、新しいエネルギー変換の方法である熱音響機関の基礎研究をしています。熱音響機関とは、低温(150℃程度と言われています)の熱からエネルギーを取り出すというものです<sup>(1)</sup>。現在の火力発電では、多くの低温の廃熱を発生させています。この捨てられている熱からエネルギーを効率よく、音として取り出すことを目標に研究を進めています。

研究では、パイプ(ステンレス鋼製、外径38 mm、内径36 mm、長さ300,600,900 mmの3種類)と金網(ステンレス鋼製、線径1.00 mm×10メッシュ)で作ったレイケ管をガスバーナーで炙るといふ実験を行っています。具体的な実験方法は以下の通りです。

図1のようにして鳴らした音をイーザーセンスの音センサー(音の振幅の時間変化を測定・記録できる装置)で測定し、エクセルで値を2乗・積分することで、得られた面積部分を結果としました。積分範囲は開始点(イーザーセンスからExcelに出力した値が±10以上であり、その値が3つ連続したときの1つ目の値の秒数)から、終了点(記録終了から見て、出力した値が±10以上が出た値の秒数)と決めました。高校物理の範囲で音のエネルギーは、 $E=2\pi mf^2 A^2$ ( $f$ は振動数、 $A$ は振幅、 $m$ は音センサーに依存する定数)と表されるので<sup>(2)</sup>、今回はこの面積を熱から音に変換されたエネルギーの大きさを示すと仮定して実験を評価します。

実験では、パイプの長さ、加熱時間、網の位置、網の枚数火力の強さなどの条件を変えて対照実験を行うことで、1番効率よくエネルギーが得られる組み合わせを模索しました。

予備実験より、重ねる網の枚数を3枚にすることで安定して音が出るのがわかったため、本実験で使う網の重ねる枚数は3枚に固定しました。

本実験では、ステンレスパイプを用いて①パイプの長さを与える影響、②網の位置が与える影響(その1)、③網の位置

が与える影響(その2)、④加熱時間を与える影響、⑤与えた火力と加熱時間の関係、の計5つの実験を行いました。

①では、パイプの長さをそれぞれ300 mm、600 mm、900 mmに変えて対照実験を行い、網の位置は管における相対的な値を揃えるために、それぞれの1/4に固定しました。結果は、300 mmでは音が鳴らず共鳴が起こりませんでした。また、最も高いエネルギーが得られたのは600 mmのパイプで、900 mmのパイプの約2倍のエネルギーが得られました。300 mmで音が鳴らなかったのは、音が出る理由と言われている「温度勾配」<sup>(3)</sup>がうまく作られなかったからだと考察しました。その原因は、パイプ内すべての空気が温まってしまうほど、パイプの長さが短かったことだと考えました。

②では、600 mmパイプを用いて、網の位置をパイプの端から1/4、1/8の場所に変えてそれぞれ対照実験を行いました。結果は、網の位置が1/8のときよりも1/4のときの方がエネルギーが大きくなりました。これは、ガスバーナーの炎の先端がちょうど網の位置に来るからだと考えました。炎は先端の方が中心よりも温度が高いため、炎の先端がちょうど網の位置にあたる1/4のときの方が、効率よくエネルギーを吸収出来るのではないかと考察しました。

②の結果から、①の実験で600 mmのパイプが最もエネルギーが得られた理由は炎の先端がちょうど網の位置に来るからではないかという仮説を立てました。そこで、③では網の位置を炎の先端が当たる端から15 mmの場所に揃えて実験を行いました。しかし、結果は600 mmの方が大きかったため、エネルギーが大きい理由は網の位置よりもパイプの長さに依存していると考察しました。

④では、パイプの加熱時間を5秒と10秒にして対照実験を行った結果、僅差で10秒加熱したときの方が得られるエネルギーが大きくなりました。しかし、2倍の熱量を与えているにも関わらず結果はあまり変わらないため、効率という観点から、加熱時間は5秒で十分であると判断しました。結果があまり変わらない理由としては、長時間加熱することで全体的に空気が温まってしまう、温度勾配がうまく作られなかったからだと考察しました。

⑤では、次の3つの条件でそれぞれ実験を行いました。条件1:高火力(3/4火力)×短時間加熱(3秒)、条件2:低火力(1/4火力)×長時間加熱(7秒)、条件3:その中間の火力(1/2火力)×その中間の加熱時間(5秒)。結果は、条件3で1番大きいエネルギーが得られ、僅差で条件1、大差をつけて条件2が続きました(表1)。このことから、長く弱い火力で加熱するより、短く強い火力で加熱する方がより多くのエネルギーが得られるということがわかりました。

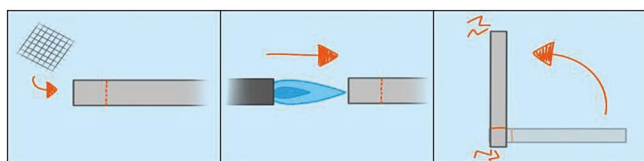


図1 実験方法。(オンラインカラー)

これまでに分かった事をまとめます。まず、実験方法を明確にすることができました。内容としては実験装置の作製、実験条件の決定、解析方法の決定です。実験条件の決定では、予備実験より網の枚数3枚。本実験より網の位置1/4、パイプの長さ600 mm、加熱時間5秒、火力の強さ1/2火力



表1 実験⑤の条件および結果.

試行名称	火力指標(—)	加熱時間(s)	積分面積(—)
低火力	1/4	7	757545
中火力	2/4	5	1351069
高火力	3/4	3	1263183

表2 現時点で最も効率の良い条件.

網の枚数 (枚)	加熱時間 (s)	網の 相対位置	パイプの 長さ (mm)	火力指標
3	5	1/4	600	1/2

がそれぞれの条件に焦点を当てた際、最もよい結果が出るものだと分かりました。

これらのことを踏まえて、この項目を組み合わせたものが現時点で最も効率のよい条件であるということもわかりました(表2)。

今後の展望としては、実験で得られた仮説・考察の検証を

することで、より説得力のある研究をしたいと考えています。

この研究を行うにあたって、東京農工大学の上田祐樹教授のご助力を頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。ありがとうございました。

昨年度に引き続き今年度も、オンライン発表会の多い年となりました。私は、今回が初めてのポスターセッションで、パワーポイントでの発表をポスター仕様に変更することに苦労しました。発表後には多くの先生方に感想と助言を頂き、自分には持ち合わせていなかった視点の提案から新たな気づきを得ることができたので、参加してよかったと強く思いました。今回いただいた助言を今後の研究に生かしていきたいと考えています。

## 文 献

- (1) 坂本真一, 渡辺好章: 日本機械学会誌, **111**(2008), 428-431.
- (2) 國友正和: 改訂版 総合物理1-力と運動・熱-, 数研出版(2020), 159.
- (3) 富永 昭: 日本物理学会誌, **55**(2000), 326-331.  
(2021年12月3日受理)[doi:10.2320/materia.61.229]  
(連絡先: 〒261-0026 千葉市美浜区幕張西 6-3-13)



# スポットライト

～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

## 亜酸化銅被膜と金メッキによる 銅の青色着色の研究

宮城県仙台第三高等学校 自然科学部化学班2年

遠藤隼介 菅原冬羽雅 山木大河  
伏見慶太 渡邊 歩 池田 禮

### 1. 研究内容

#### (1) 背景

銅箔は、400℃以下で加熱すると酸化銅(I)の酸化被膜が形成され、その厚みに応じて様々な色に変化します。先行研究<sup>(1)</sup>では各保持温度と保持時間における銅箔の色調変化を報告しています(図1)。また、このときの酸化被膜の厚さは先行研究<sup>(2)</sup>より、例えば保持温度210℃、保持時間10 minの赤褐色では25 nm、保持温度250℃、保持時間30 minの緑色では66 nmと測定されました。この結果は、参考文献(3)に記載されている酸化銅(I)の酸化被膜の厚さのスケールとおおよそ一致しています。アルミニウムの色調変化は、表面に形成された数十 nm の酸化被膜におけるプラズモン共鳴によって生ずることが報告<sup>(4)</sup>されており、我々は銅の色調変化もプラズモン共鳴によって起こっていると類推しています。

	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃
10 min										
20 min										
30 min										

図1 銅箔の保持温度と保持時間に対する色調変化<sup>(1)</sup>。

本校の先輩方の先行研究<sup>(5)</sup>では、銅箔を0.01 mol・L<sup>-1</sup>テトラクロロ金(III)酸のジエチルエーテル溶液に浸し、表面に金の無電解置換めっきを行ったのち、電気炉を用いて保持温度を300℃、保持時間10 minで加熱すると光沢を持つ青色に発色することを発見し、この青色の銅を「三高ブルー」と名付けました(図2)。この青色は、図1の銅のみを加熱した際には見られない色でした。そこで先行研究では、銅が青色に発色する原因は、酸化銅(I)被膜におけるプラズモン共鳴と、その膜内に散在する金粒子が光を吸収する2つの条件によって起こると推察しました。

三高ブルーは、先輩方が引退間際に偶然見つけた色であり、その条件は、0.01 mol・L<sup>-1</sup>テトラクロロ金(III)酸のジエチルエーテル溶液、保持温度を300℃、保持時間10 minで

加熱するという限定的な条件しか把握していませんでした。なお、ジエチルエーテル溶液を用いるのは銅表面への金の析出量を制御するためであり、高濃度の0.05 mol・L<sup>-1</sup>金溶液を用いると銅表面の一面に金めっきされてしまい、加熱しても金色のまま、青色には発色しません。

我々は、ジエチルエーテル以外の溶媒、例えば水を用いた場合でも銅は青色に発色するか、また300℃、10 min以外の保持温度と保持時間でも銅は青色に発色するのか実験で検証することとしました。



図2 (a)銅箔、(b)金めっきした銅箔、(c)金めっき・加熱を行い青色発色した銅箔(三高ブルー)の写真。

#### (2) 実験1

市販<sup>(6)</sup>の銅箔(厚さ500 nm)を20 mm四方に切り、0.01 mol・L<sup>-1</sup>テトラクロロ金(III)酸水溶液に10 s浸し、電気炉で250℃、260℃、270℃、280℃の各温度で10 min保持しました。

#### 結果と考察

図3のようにどの銅箔も青色に発色し、水溶液を用いても三高ブルーの発現が確認されました。

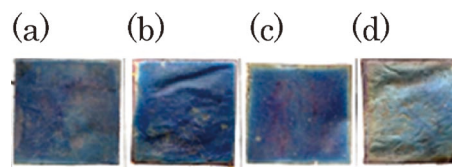


図3 (a)250℃、(b)260℃、(c)270℃、(d)280℃で保持した後の金めっき銅箔の写真。

この結果より、銅表面に金めっきを施すことができればジエチルエーテル以外にも銅を青色に発色させることができると判明しました。

#### (3) 実験2

銅が青色に発色するのは300℃で、10 min保持した際に銅表面に生じる酸化銅(I)被膜の中に金粒子が散在するため<sup>(4)</sup>。保持温度と保持時間の組み合わせによって生じる酸化銅(I)の膜厚も変わります。そこで保持温度を200～300℃(10℃間隔)、保持時間を10～30 min(5 min間隔)で加熱を行い、どの程度の酸化銅(I)の膜厚で銅が青色に発色するのか実験を行いました。なお、銅に金めっきをする際に、溶媒は水とジエチルエーテルの2種類を用いました。

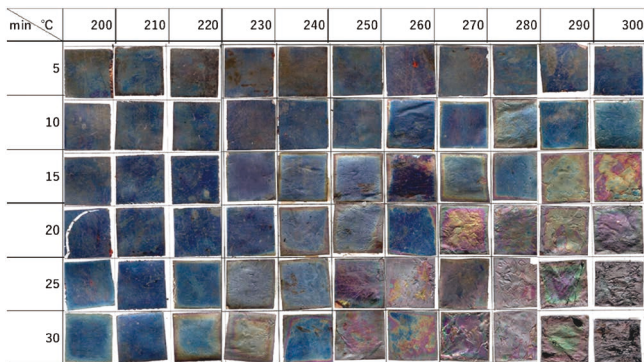


図4 テトラクロロ金(Ⅲ)酸水溶液で金めっきした後に加熱処理した銅箔の写真.

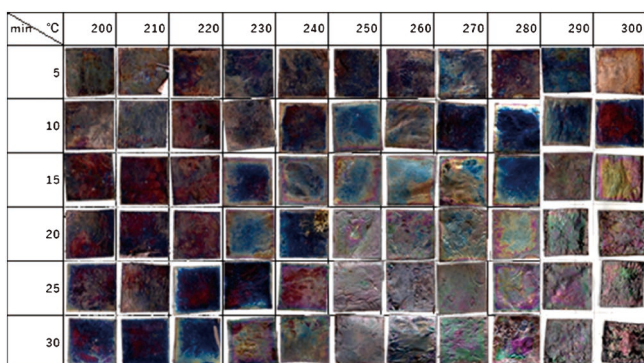


図5 テトラクロロ金(Ⅲ)酸ジエチルエーテル溶液で金めっきした後に加熱処理した銅箔の写真.

## 結果と考察

結果を図4, 5に示します. 水を溶媒に用いたときのほうが, 青色に発色しやすいことが判明しました.

銅の酸化は, 銅表面に酸素分子が到達して表面から銅内部に酸素原子が固溶し, 拡散することによって起こります. 銅表面からどれぐらいの距離酸素原子が拡散しているのかを示す拡散距離,  $L(t)$ は, Einsteinの式(式(2))で評価することができます. この酸素原子の拡散距離を用いて酸化銅(Ⅰ)の膜厚の指標として用いることとしました.

$$D: \text{拡散係数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$D_0: \text{拡散定数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$Q: \text{活性化エネルギー} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$R: \text{気体定数} = 8.31 [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$$

$$T: \text{絶対温度} [\text{K}]$$

$$L: \text{拡散距離} [\text{m}]$$

$$D: \text{拡散係数} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$t: \text{加熱時間} [\text{s}]$$

$$\text{拡散係数} \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\text{拡散距離} \quad L(t) = 2\sqrt{Dt} \quad (2)$$

独立行政法人 物質・材料研究機構のデータベース<sup>(7)</sup>に収蔵されている銅中の酸素原子の拡散係数のデータ: 拡散定数,  $D_0 = 5.80 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (873~1273 K), 活性化エネルギー,  $Q = 57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  を使って拡散距離  $L(t)$  を計算しました. 銅中の酸素の拡散距離を表1に示します. 表1中の青色のセルは銅箔が青色に発色した部分を表しています. それに対

応するテトラクロロ金(Ⅲ)酸水溶液を用いてめっきを施し加熱した銅箔の写真を図4に示します.

表1 銅中の酸素原子の拡散距離( $\times 10^{-5} \text{ m}$ )の計算値.

min. °C	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
5	1.8	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0	4.6	5.1	5.7	6.4
10	2.5	2.9	3.4	3.9	4.5	5.1	5.7	6.5	7.3	8.1	9.0
15	3.1	3.6	4.2	4.8	5.5	6.2	7.0	7.9	8.9	9.9	11
20	3.6	4.2	4.8	5.5	6.3	7.2	8.1	9.2	10	11	13
25	4.0	4.6	5.4	6.2	7.1	8.0	9.1	10	11	13	14
30	4.4	5.1	5.9	6.8	7.1	8.8	9.9	11	13	14	16

表1を図に照らし合わせると, 青色ではない箇所もありますが, おおよそ拡散距離が  $3.6 \times 10^{-5} \sim 9.0 \times 10^{-5} \text{ m}$  の範囲において青色の発色が見られます. 酸化銅(Ⅰ)の膜厚が薄すぎたり, 厚すぎたりしても青色にならないことを示していると考えられます. 言い換えると, 酸化被膜の厚みを適切に制御することで青色発色が実現できると考えられます.

## 2. 感想

我々は, 三高ブルーの青色の美しさに我々は魅了され, 研究を始めました. しかしめっきがうまくいかない, 加熱しても青色が出ない, 青色が出ても発色が悪いなどうまくいかないことばかりでした. むしろうまくいった日がなかったほどです. しかし, 実際に美しい青色を自分たちの手で出せたこと, 金属学会で発表できたこと, 審査員からの助言, 激励などで我々は徐々に研究を進展させることができ, このような成果を得るに至りました.

研究について多くのお手伝いをいただいた顧問の先生方, 様々な助言をくださった大学の先生方, そして実際に研究を聞いていただいた皆様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます.

## 文 献

- (1) 門口尚広: 第58回日本学生科学賞作品集(2014年)「銅箔の色調変化の研究」宮城県仙台第三高等学校
- (2) 相原 竜: 第7回東京理科大学坊ちゃん科学賞研究論文コンテスト 作品集(2015年)「クプロイン法を用いた銅箔の酸化皮膜の測定」宮城県仙台第三高等学校
- (3) エムアイティー株式会社  
<http://www.mogami.com/notes/copper-discolor.html>
- (4) R. Mudachathi and T. Tanaka: Sci. Rep., 7(2017), 1199.
- (5) 岩瀬 陽, 笠原康太郎, 佐々木偲人, 佐藤理来, 平戸李奈: 第62回日本学生科学賞作品集(2018年)「有機溶媒中での金属析出の研究~銅表面への鮮やかな青色着色「三高ブルー」の発見銅箔の色調変化の研究」宮城県仙台第三高等学校
- (6) 絵の具屋三吉  
<https://www.sankichi.com/SHOP/2500012052007.html>
- (7) 拡散データベース  
<http://diffusion.nims.go.jp/>  
(2021年12月13日受理) [doi:10.2320/materia.61.231]  
(連絡先: 〒983-0824 仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1-19)



# 本 会 記 事

会 告	第86回定時社員総会開催案内	233
	第64回技術賞，第29回増本量賞，第62回谷川・ハリス賞， 第81回功績賞，第54回研究技能功労賞受賞候補者推薦依頼	233
	2022年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	234
	第17回JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集案内	236
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	237
	第3回日本金属学会フロンティア研究助成募集	238
掲示板		239
会誌・欧文誌4号目次		242
次号予告		243
行事カレンダー		244
新入会員		245

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：sadoku@jim.or.jp

会 告 (ホームページもご参照下さい)

## 第86回定時社員総会開催案内

第86回定時社員総会を下記の通り開催いたします。  
社員総会の構成員は定款上の社員である「代議員」となります。

日時 2022年4月22日(金) 13:30～13:50

場所 エッサム神田ホール1号館(東京都千代田区内神田3-24-5)およびweb

### 報告事項

1. 2021年度事業報告及び事業報告の附属明細書の報告の件

### 協議事項

第1号議案 2021年度決算承認の件

第2号議案 会員に関する規程改訂の件

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

## 第64回技術賞，第29回増本量賞，第62回谷川・ハリス賞， 第81回功績賞，第54回研究技能功労賞受賞候補者推薦依頼

～Webフォームによる推薦です～

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

\*候補者本人による推薦書の提出は認めておりません。

推薦を求める賞(2023年3月に受賞予定)

技 術 賞(第64回) 増 本 量 賞(第29回) 谷 川 ・ ハ リ ス 賞(第62回) 功 績 賞(第81回)  
研究技能功労賞(第54回)

※今回から年齢要件の基準日が，4月1日時点に変更となっております。

推薦締切 各賞共通 2022年6月30日(木)

候補者 各賞共通 個人を対象とします。

推薦方法 Webフォームより推薦内容を入力下さい。

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 各種賞係 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: award@jim.or.jp

## ■第64回技術賞 推薦要領

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

**候補者の対象** 2023年の4月1日時点で46歳以上かつ勤務先が民間企業の研究者・技術者。

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法** 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

### 1. 推薦フォーム

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

### 2. 業績の概要と推薦理由 1,000字以内にまとめ、入力する。

### 3. 論文リストおよび特許リスト

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

②特許リスト：特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

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

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2022年6月30日(木)

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

## ■第29回増分量賞 推薦要領

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

**候補者の対象** 2023年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

### 1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力す

る。

• 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。

### 2. 業績の概要と推薦理由 1,000字以内にまとめ、入力する。

### 3. 論文リスト ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

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

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2022年6月30日(木)

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

## ■第62回谷川・ハリス賞 推薦要領

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

- (1) 鉄鋼、非鉄等金属の製錬・精錬
- (2) 金属材料の熱処理に関連する研究
- (3) 金属および非金属の耐熱材料に関する研究
- (4) 構造材料分野またはその他高温プロセスにおける金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

**候補者の対象** 2023年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

### 1. 推薦フォーム

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

### 2. 業績の概要と推薦理由 1,000字以内にまとめ、入力する。

### 3. 論文リスト ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

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

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2022年6月30日(木)

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

### ■第81回功績賞 推薦要領

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

**候補者の対象**

「学術」部門：受賞年度の2023年4月1日時点で45歳以下の研究者。

「技術」部門：企業の研究者または技術者。

**対象部門** 学術部門、技術部門の2部門

**推薦資格** 本会代議員1名または、正員3名による推薦

**推薦方法**

1. **推薦フォーム**
  - 推薦者資格を選択する。
  - 入力項目は、全て必須。
  - 応募部門：2部門から該当する部門を選択する。
  - 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
  - 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字以内で入力する。
2. **業績の大要と推薦理由** 1,000字以内にまとめ、入力する。
3. **論文リストおよび特許リスト**
  - ①論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計15編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、共著者を入力する。
  - ②特許リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

※学術部門は、論文リスト計15編以内を入力する。技術部

門は、論文リストおよび特許リスト計15編以内を入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

学術部門

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

技術部門

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

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2022年6月30日(木)

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

### ■第54回研究技能功労賞 推薦要領

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

**候補者の対象**

※今回から年齢要件の基準日が、4月1日時点に変更となっております。

- 通算30年以上実務に従事した方。
- 2023年の4月1日時点で50歳以上の方。
- 研究遂行上「かげの功労者」として多年にわたり功績著しい方。  
「かげの功労者」とは、金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作、試料の調整、測定および分析などを通じて研究者の研究成果に大いに貢献した方。
- 企業体において経営者およびそれに準じない人。
- 管理職(民間企業および行政職の公務員では「課長」以上)でない人が望ましいが、管理職の場合には事情説明書を添付する。

**推薦資格** 本会代議員または支部長

**推薦方法**

1. **推薦フォーム**
  - 推薦者資格を選択する。
  - 入力項目は、全て必須。



2. 推薦理由ならびに実務における功勞 1,000字以内に  
まとめ、入力する。

**審査基準** この賞の審査基準は、下記の通り

- 1) 試験および実験装置等の制作、試料の調整、測定および分析などを通じて研究者の研究成果に貢献したか
- 2) 創意工夫がされているか
- 3) 業務に粘り強く取り組んできたか
- 4) 従事期間が長い

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信  
します。

**推薦締切** 2022年6月30日(木)

**推薦 URL** <https://data.jim.or.jp/jim/shou/k/sui/>

### 2022年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集

2022年秋期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

#### 特別講演

- 講演者：著名な外国人研究者とする。
- 講演時間：30分(討論10分)

- 採択件数：3～4件
- 滞在費補助：10,000円×5日(上限日数)
- その他：大会参加費免除、懇親会招待

#### 招待講演

- 講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者とする。
- 講演時間：15分(討論5分)
- 採択件数：5件程度
- 滞在費補助：なし
- その他：大会参加費免除

#### 推薦用紙

所定様式(ホームページからダウンロード下さい)により、  
下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお  
送り下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合  
はお問合せ下さい。

**推薦書提出期日** 2022年5月6日(金)

#### 照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

☎ 022-223-3685

E-mail: [stevent@jim.or.jp](mailto:stevent@jim.or.jp)

## 第17回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集案内

本会では、若手研究者及び技術者の活動の活性化を図り、併せてTMSとの国際交流を促進させることを目的にJIM/TMS Young Leader International Scholar Program を設けており、TMSへの派遣者を募集いたします。詳細は、あたりあ61巻3号174頁をご覧ください。

#### 募集要領

- 応募資格** ①日本金属学会の正会員で派遣時点で満35歳以下であり、本会の活動に熱意を持っている人。  
②日本金属学会の機関誌に論文が掲載されたか、または講演発表した経験があり、かつ英語で講演発表ができる人。  
③日本金属学会の若手世代の代表として、責任ある行動がとれる人。

**派遣人数** 若干名(1～2名)/1回

**応募手続** 応募(推薦)申請書(所定の用紙)に記入の上、事務局までE-mailアドレスに送信して下さい。

**応募書類** 応募(推薦)申請書

- ①候補者情報
- ②応募理由(400字程度)
- ③論文および講演発表のリスト：5編程度  
国際会議等での口頭発表リスト：5編以内
- ④TMS Annual Meeting で発表予定の講演のタイトルとアブストラクト(英語で400word程度)。
- ⑤研究内容と研究者として今後の抱負(英語で400word程度)。
- ⑥TMS Annual Meeting への参加・発表で期待される成果(英語で300word程度)。
- ⑦米国の大学・研究所・企業などへの訪問計画と目的(先方との事前コンタクトは不要)。

**本会補助** 派遣費用上限30万円。ただし、TMSへの派遣に合わせて北米内の大学・研究機関・企業等を訪問する場合は上限40万円。

**応募締切日** 2022年5月6日(金)

**提出先** 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会「Young Leader」係 ☎ 022-223-3685 E-mail: [stevent@jim.or.jp](mailto:stevent@jim.or.jp)

## 日本金属学会主催国際会議企画提案募集

本会が主催する国際会議の企画提案を募集します。2024年度以降開催の国際会議が対象です。期日までにご提案下さいますようお願いいたします。

**提案締切日** 2022年5月31日(火)

**提案要項** 下記事項を記載した提案書(A4版、ホームページよりダウンロードして下さい)を、本会会長宛で申請して下さい。

- (1) 会議の名称(和文名・英文名)
- (2) 会期
- (3) 開催地・会場予定
- (4) 会議の目的・特徴
- (5) 日本開催の経緯と意義
- (6) 計画概要
  - a. 協賛、後援団体
  - b. 主要準備日程
  - c. 使用語
  - d. 参加予定国(国名・国数)
  - e. 参加予定者数(国内外)
  - f. 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
  - g. パラレルセッション数およびポスターセッションの有無
  - h. プロシーディングスの出版(出版元・予定頁数、製作部数・頒価・配布方法)
  - i. 予算(収入・支出明細)
- (7) 準備委員会委員(氏名・所属・役職)
- (8) 提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

**提案書送付先** 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 国際会議募集係

E-mail: stevent@jim.or.jp

—公益社団法人日本金属学会主催国際会議開催の実施方針—

### 1. 基本的要件

- (1) 日本での開催の要望が国内外にあり、かつ本会会員からも要望されていること。
- (2) 関係国内学協会の後援を得られること。
- (3) 会議の構成、主要題目、発表予想件数、日程、使用語、参加予定者数、参加予定国、予算規模、会議の計画内容が本会が主催の会議としてふさわしいと認められること。
- (4) 本会主催の会議としてふさわしい会議計画の内容とは原則として次のようなものをいう。
  - ① 会議の構成、主要題目、日程、使用語が適切である。
  - ② 参加国数及び国外参加者が10ヶ国50名以上予定されている。
  - ③ 参加予定国及び参加予定者は確実な根拠に基づいて推定されている。
  - ④ 予算規模及び内容は適切なものである。
  - ⑤ 当該分野における国内外の代表的学者の参加が予定されている。

- (5) 会議のProceedingsを刊行する場合は、多重投稿等ミスコンダクトが生じないように対策をとること。実施する対策を事前に届け出て本会の承認を得ること。

### 2. 会議の規模と区分

- (1) JIM 国際シンポジウム(JIMIS) 150名未満
- (2) JIM 国際コンファレンス(JIMIC) 151名以上
- (3) その他の国際会議(国際的要請や国際連携に基づいて主催する国際集會等)

### 3. 開催頻度

必要に応じ随時開催する。

### 4. テーマの選定方法

調査研究推進委員会で審議、優先順位をつけて選定する。選定したテーマを国際学術交流委員会に提案、同委員会で審議、開催テーマ、会議の区分等を決定して、理事会に答申、開催テーマ、会議の区分等が正式に決定する。

### 5. 財源及び経費

- (1) 財源
  - ①参加費
  - ②国庫補助金
  - ③地方公共団体補助金
  - ④民間財団補助金
  - ⑤本会国際会議開催準備資金および国際学術交流資金からの補助金(上限350万円)
  - ⑥他学協会補助金
  - ⑦寄付金
- (2) 経費  
会議に要する経費は慣例に従って下記の項目を計上する。
  - ①会議準備費
  - ②本会議費
- (3) 成果刊行費
  - ①印刷製本費(プロシーディングス製作費)
  - ②編集費(論文校閲料, アルバイト料, その他)
  - ③通信運搬費(プロシーディングス送料, 送信用資材等)
- (4) 予備費

### 6. 会議のプロシーディングス出版

JIMIS, JIMICについては、統一したスタイルにより、当該会議の予算により本会でプロシーディングスを作成することを原則とする。

### 7. 業務処理

本会の「国際会議開催準備マニュアル」を参考にして当該会議組織委員会(実行委員会)で処理する。本部事務局では組織委員会(実行委員会)の指示に従って業務の一部を処理する。

### 8. 会計処理

本会が主催する国際会議の会計処理は、本会からの補助金の有無にかかわらず、公益法人会計基準、本会定款・細則及び会計処理規程並びに国際会議開催会計処理マニュアルに準拠して、適切な処理をすることを原則とする。

### 9. 国際学術交流資金からの補助金

補助金は、原則として一事業につき上限を350万円とする。ただし、1年間に複数の事業(国際会議)を行う場合は、一年あたり500万円を上限とする。

補助金の残余は会議終了後に全額を返却する。

## 第3回日本金属学会フロンティア研究助成募集

教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として、金属及びその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する研究に助成金を交付します。その助成の対象となる研究を募集いたしますので応募下さい。

募集期間：2022年3月1日(火)～4月30日(金)まで

### 募集要項

#### 応募資格

応募者(代表者)は、2022年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し、日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること。ただし、共同研究者は国外でも可とする。

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

活動開始時には、非会員は会員になることが望ましい。

過去に助成を受けた方も、研究期間が終了していれば応募可能。

過去に採択されなかったテーマで再応募する場合は新たに申請書を提出する。

#### 助成の対象となる研究

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

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

**助成件数：**年間10件以下

**助成金額：**1件あたり、150万円以下

#### 助成金の使途

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

#### 助成金の交付方法および交付期間

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

研究実施者は、速やかに助成金受領のために助成金交付の手続き(奨学寄付受付窓口の連絡等)を行うこと。

#### 応募方法

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

申請書の様式は、本会のホームページからダウンロードできます。

必要事項：応募者、研究題名、研究分担者(共同研究者がある場合)、予算(費目、金額)、研究目的(背景、必要性、意義、価値、成果活用の見込み等)、研究計画(実施計画、成果目標等)、報告予定、該当する分科、研究業績、金属学会での活動実績等

(2)作成要領

「研究助成金申請書」に記載された作成要領に従って日本

語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成すること。申請書については、作成要領に明記されたページ数制限(概ね4ページ程度)を遵守すること。制限ページ数を超えた申請は受け付けません。

(3)提出方法

作成した研究助成金申請書を、E-mailの添付ファイルで提出して下さい。

なお、ファイルはMS-Word形式として下さい。FAXや紙での申請は受け付けません。

提出書類等は、採否にかかわらず返却しません。

#### 【遵守事項】

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

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

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

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

④研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)及び成果報告書を日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成し、原則としてE-mail添付にて提出すること。なお、成果報告書は“まてりあ”への成果報告(2頁)の投稿に代えるものとする。

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

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

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

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

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

#### 【留意事項】

1. 機器・設備等の帰属

助成金により取得された機器・設備等は、原則として研究



実施者の所属する組織に帰属します。

## 2. 助成研究の成果の帰属

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

## 3. 助成研究の成果の公表等

成果報告は、この法人の会報及びホームページ上で一般の閲覧に供します。

## 4. 申請書記載情報の取り扱い

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

また、個人情報については、本会外へは一切漏洩しません。

## 5. その他留意事項

①採否の事由は非公開とし、これに関する問い合わせにはお答えしません。

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

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

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

# 掲 示 板

## 〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合せのみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円＋税

ホームページのみ掲載；10,000円＋税

〈その他の記事〉原則として有料掲載。

原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。

原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)

E-mail: materia@jim.or.jp

## 公 募

### ◇国立研究開発法人物質・材料研究機構 定年制職員(正職員)公募◇

#### 募集分野・人数

##### 〈研究職(分野不問)〉 数名

###### ①物質・材料一般

材料工学(構造材料を含む)、応用物性学、材料化学、材料データ科学、他、物質・材料に関する研究であれば分野を問わない。特に、以下を専門とする応募者を歓迎；量子マテリアル、水素関連材料、蓄電池材料、人工知能材料、テラヘルツ材料、データ科学、有機材料、バイオ関連材料、高分子材料、計算材料科学、先端材料開発技術など

###### ②物質・材料一般(女性のみ応募可) 若干名

##### 〈研究職(分野指定)〉 8分野(各1名)

③メタマテリアル等のナノフォトニクス材料、④水素製造材料技術、⑤スピン物性・新規デバイス、⑥計算材料科学、⑦フォノン・熱制御材料、⑧プローブ顕微鏡などによるナノ表面化学合成、⑨固体 NMR による先進材料分析、⑩材料科学計算基盤

##### 〈エンジニア職(分野指定)〉 3分野(各1名)

①蓄電池材料技術、②研究用機械の設計・試作と機械加工、

③ネットワーク・インフラエンジニア

#### 公募締切 2022年5月中旬

業務(研究)内容、応募資格、応募方法などの詳細は当機構のホームページを参照。

<https://www.nims.go.jp/employment/permanent-staff.html>

問合せ先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

国立研究開発法人物質・材料研究機構

人材部門 人材開発室

☎ 029-859-2555

E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

## 公 募

### ◇成蹊大学 理工学部 助教公募(材料力学研究室)◇

募集人員 助教 1名

所 属 成蹊大学理工学部 理工学科(機械システム分野)

専門分野 材料力学、材料工学、塑性加工学のいずれか、または関連する分野



◇2022年度 技術研究助成 募集要項◇  
公益財団法人 JFE21世紀財団

## 1. 助成対象となる研究

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

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

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

\* 研究分野の範囲は，財団ホームページ掲載の募集要項別紙「研究分野分類表」をご覧ください。

## 2. 助成件数と助成金額

件数 28件(原則) (200万円/件)	鉄鋼技術研究 地球環境・地球温暖化防止技術研究	概ね12~14件 概ね12~14件
-------------------------	----------------------------	----------------------

## 3. 研究期間

原則1年間(2023年1月研究開始・同年12月終了・2024年1月報告書提出)

但し，1年間を上限として延期・延長は可(その場合2025年1月報告書提出)

## 4. 応募資格者

日本の国公私立大学または公的研究機関に勤務(常勤)する研究者であって国籍は問わない。なおグループでの研究の場合，代表研究者以外の共同研究者は3名以内で，大学院生および外国の大学，日本の他の大学や公的研究機関に所属する研究者も可とする。2019~2021年度の本研究助成を代表研究者として受領した者は，代表研究者としての応募はできない。

## 5. 申請の手続き

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

財団 HP : <http://www.jfe-21st-cf.or.jp>  
受付開始 : 4月18日(月) 締切 : 6月20日(月)

## 6. 審査・選考と助成研究(者)の公表

7月~9月に財団審査委員会で審査・選考を行い，9月末頃に応募者に結果を通知する。

同時に財団 HP 等で，助成研究者と研究テーマを公表する。

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

\* お問い合わせ先(財団事務局)

☎ 03-3597-4652 E-mail : [zai21c@jfe-21st-cf.or.jp](mailto:zai21c@jfe-21st-cf.or.jp)

## 書評

## やってみよう！ NIMS の材料実験

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

小学生時代，あるいは中高生の頃，理科の授業に登場する「実験」に心踊らせた記憶をお持ちの方も多いのではないだろうか。我々が何気なく使っている身近な製品には「面白い科学がたくさん含まれている」にも関わらず，「材料科学に着目した実験書籍はほとんど見当たらない」。これが本書の生まれたきっかけである。

本書には，「材料の基本的な性質を調べてみよう」，「金属の強さについて調べてみよう」，「作ってみよう」の3つのカテゴリーに分類された，計27つの実験が紹介されている。いずれの実験とも，極力手に入りやすい材料で実施できるように工夫されており，かつ，手順ごとに写真がふんだんに掲載され，容易に再現できるようになっている。筆者は金属材料を専門としているが，多くの実験は，現在研究室にあるものだけで実施可能である。実験のコツや注意事項，さらには変化や反応の生じる原理についての，わかりやすく詳しい説明も付けられている。

とは言われても，わざわざ実験してみようとはなかなか思え

ない方が大半かもしれない。しかし，昨今では，大学，企業を問わず小学生あるいは中学生向けの実験教室が盛んに開催されている。オープンキャンパス等での模擬授業，さらには大学での学生実験用の実験としても申し分ない質を誇り，物質の基本的な物性からものづくりまで網羅している。正に，良質な実験アイデアの宝庫である。現行の学生実験のテーマを一新する，模擬授業に実験を組み込んでみるなど，本書の活用可能性は無限大である。若者へ向けた科学の面白さの啓蒙に使うもよし，材料の魅力を自ら再確認するもよし，是非お手に取っていただき，ご自身の手で実験されることをお勧めしたい。折々に，各実験に関連したコラムが挿入されており，読み物としても満足できる。読者のみなさまも，ぜひやってみよう！材料実験。材料の面白さを改めて実感すること請け合いである。

(芝浦工業大学工学部材料工学科 芹澤 愛)

[2021年 A5判・並製 アグネ技術センター181頁 2,000円+税]

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 86, No. 4 (2022)

—論文—

純チタン冷延薄板の降伏挙動に及ぼす結晶粒径、板厚および引張方向の影響  
岳辺秀徳 潮田浩作

種々のステンレス鋼へのスクリーンを用いた低温プラズマ窒化処理における S 相および S $\alpha$  相の厚膜化  
濱島 隼 西本明生

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 63, No. 4 (2022)

—Special Issue on Structural Analysis and Measurement of Physical Properties on Advanced and Fundamental Materials—

PREFACE Kenji Matsuda, Katsuhiko Nishimura, Ilona Mullerova, Sarka Mikmekova, Shixun Cao, Makoto Shiojiri and Mitsuhiko Murayama

Effect of Fabrication Parameter on Microstructure of Mg-5.3 mass%Al-3 mass%Ca for Development of Mg Rechargeable Batteries

Tadayoshi Tsukeda, Takuro Nakagawa, Masaya Moriwaki, Kensei Kikura, Riku Sakurae, Tetsuo Aida, Hironobu Tabata, Hideki Kurihara and Mayumi Suzuki

Surface Properties and Microstructure of Catalytically Active Ni<sub>70</sub>Ga<sub>30</sub>, Ni<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> and Ni<sub>70</sub>In<sub>30</sub> Melt Spun Intermetallics Subjected to Oxidation-Reduction Heat Treatment

P. Czaja, J. Przewoźnik, P. Ozga, M. Marzec, K. Stan-Głowińska, D. Duraczyńska, E. Serwicka and L. Lityńska-Dobrzyńska

Influence of Iron Diffusion on the Oxidation Resistance of CrSiCN Hard Coatings

Masahiko Hatakeyama, Taiki Tsuchiya, Seung-won Lee, Kenji Matsuda, Yoshifumi Aoi and Masateru Nose

Pressure-Induced Increase of the Total Magnetic Moment in Ferrimagnetic Ni<sub>1.9375</sub>Mn<sub>1.5625</sub>Sn<sub>0.5</sub> Martensite: A Quantum-Mechanical Study

Martin Friák, Martina Mazalová, Ilja Turek, Oldřich Schneeweiss, Jiří Kaštil, Jiří Kamarád and Mojmír Šob

Numerical Analysis of Parameter Optimization in Slow Light Phase-Shifted Fiber Bragg Gratings

Matúš Vaňko, Jarmila Müllerová and Milan Dado

Behaviour of Nickel-Rich Non-Equimolar High Entropy Alloys in High-Temperature Oxidizing Conditions

Richard Gawel, Łukasz Rogal and Jarosław Dąbek

Investigation of Microstructures Changing in High Manganese Steel Mn15Cr2V after Heat Treatment and Impacted Load

Nguyen Duong Nam, Le Thi Nhung, Vu Anh Tuan, Nguyen Hong Hai and Pham Mai Khanh

Aerobic Oxidation of Dibenzothiophene Catalyzed by Ruthenium Catalysts — Suppression of Over-Oxidation of the Solvents

Satoru Murata, Tatsuki Noda, Masahiko Hatakeyama and Satoshi Sunada

Analysis and Research on the Cause of the “White Stripe” of 30Cr1Mo1V Side HAZ

J-lin Zhang, Lin Yang, Qian Yan, Ping Zhu, J-kun Xiong and Chang Liu

—Regular Article—

Materials Physics

In Situ TEM Observation and MD Simulation of Frank Partial Dislocation Climbing in Al-Cu Alloy

Jiao Chen, Kenta Yoshida, Tomoaki Suzudo, Yusuke Shimada, Koji Inoue, Toyohiko J. Konno and Yasuyoshi Nagai

Interaction of Carbon and Extended Defects in  $\alpha$ -Fe Studied by First-Principles Based Interatomic Potential

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

Change in Microstructure and Electrical Resistivity of Cu-Zn Alloy Due to Rolling

Yoji Miyajima, Hiroki Morimoto, Masashi Miyazaki, Takuya Okada, Kazuhiro Ishikawa, Chihiro Watanabe and Hiromi Miura

Microstructure of Materials

Formation Mechanism of Tempering-Induced Martensite in Ti-10Mo-7Al Alloy

Yoshito Takemoto, Mikiko Yasuno, Masaki Ikemoto, Hiroyuki Ando and Ichiro Shimizu

Microstructures and Mechanical Properties of Cu-38 mass%Zn Alloy Fabricated by Different Rolling Pass Schedules

Yanshuo Li, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe and Hiromi Miura

Magnetic Properties and Substructure of Iron-Gallium Alloy Single Crystals Processed from Ingot to Wafers

Masaki Chiba, Takenori Tanno, Maho Abe, Shuichiro Hashi, Kazushi Ishiyama, Toru Kawamata, Rie Y. Umestu, Kazumasa Sugiyama, Shigeo Sato, Yosuke Mochizuki, Koji Yatsushiro, Tsuyoshi Kumagai, Tsuguo Fukuda, Shun-Ichiro Tanaka and Shigeru Suzuki

Improvement in Strength of High Concentration Corson Alloy with the Heterogeneous-Nano Structure

Yoshihiro Matsuura, Hironori Sakai, Chihiro Watanabe, Yuya Sumino and Hiromi Miura

Influence of Added Fourth Elements on Precipitation in Heat-Resistant Al-Mg-Zn Ternary Alloys

Hiroki Ishii, Rikito Takagi, Naoki Takata, Asuka Suzuki and Makoto Kobashi



**Acoustic Properties of a Metal Close to Its Melting Point, as Measured by Laser Ultrasonics**

Harumichi Sato, Hisato Ogiso and Hiroto Itagaki

**Mechanics of Materials**

**Whether “Rich in Frequency” Means “Rich in Information” in Pulsed Eddy Current Testing to Evaluate Plate Thickness: Numerical Investigation**  
Noritaka Yusa, Jiu hao Ge and Mengbao Fan

**Time Dependence of Corrosion Behavior on Ta in NaOH Solutions**

Yasuhiro Ishijima, Fumiyoshi Ueno and Hitoshi Abe

**Nanomechanical Analysis of SUS304L Stainless Steel with Bimodal Distribution in Grain Size**

Viola Paul, Yanxu Wang, Kei Ameyama, Mie Ota-Kawabata and Takahito Ohmura

**Corrosion Monitoring of Carbon Steel in Non-Irradiated, Humidity-Controlled Environments Simulating Gamma-Ray Irradiation**

Atsushi Omori, Saya Ajito, Hiroshi Abe, Kuniki Hata, Tomonori Sato, Yoshiyuki Kaji, Hiroyuki Inoue, Mitsumasa Taguchi, Hajime Seito, Eiji Tada, Shunichi Suzuki and Eiji Akiyama

**Tangled Dislocation Structures inside Dislocation Channels of Rapid-Cooled and Tensile-Deformed Aluminum Single Crystals**

Kazushige Tokuno, Masatoshi Mitsuhashi, Shinnosuke Tsuchida, Ryo Tsuboi, Junji Miyamoto, Masahiro Hagino, Takashi Inoue and Kouki Nishidate

**Effect of Linear Weld Angle on Fatigue Strength of  $\phi$ -Shaped Laser Welded Joints**

Tomohiro Sannomiya, Daisuke Nakamura, Junta Arakawa, Tadashi Kado, Tomohito Tsudo, Seiya Takahashi, Masashi Hiraoka, Hiroyuki Akebono and Atsushi Sugeta

**Indentation Creep Behaviors of SnSb8Cu4 Babbitt Alloy with Zn and Cu Addition**

Song Zhenya, Jin Shenchao, Shen Yueming, Teng Jiabin, Lu Bing and Zhang Lincai

**Crystallographic Analysis of Hydrogen Embrittlement Behavior in Aluminum Alloy Using Diffraction Contrast Tomography**

Kyosuke Hirayama, Hiroyuki Toda, Takafumi Suzuki, Masayuki Uesugi, Akihisa Takeuchi and Wolfgang Ludwig

**Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Investigation of Thermal Aging Effect for the Mechanical Properties of Hydrogen-Absorbed Tantalum**

Yasuhiro Ishijima, Ken'ichi Yokoyama, Fumiyoshi Ueno and Hitoshi Abe

**Temperature Independences of Fatigue Crack Growth in Ti-0.49 mass%O**

Yelm Okuyama, Masaki Tanaka and Tatsuya Morikawa

**Materials Chemistry**

**Leaching of Copper from Cementation Precipitate in Sulfuric Acid Solution with Cupric Ion and Oxygen**

Hyunjin Na, Kyoungkeun Yoo, Ho-Seok Jeon and Richard Diaz Alorro

**In-Situ Observation of Initial Stage Cosmetic Corrosion Behavior under Wet and Dry Conditions**

Shunsuke Yamamoto and Satoru Ando

**Materials Processing**

**Development of Press-Forming Technique for Bent Automotive Body Parts Using In-Plane Shear Deformation**

Yusuke Fujii, Masaki Urabe, Yuji Yamasaki and Yoshikiyo Tamai

**Effect of Melt Velocity on Density of Aluminum Alloy Castings in Expendable Pattern Casting Process**

Sadatashi Koroyasu

**The Effect of Divalent Metal Ions on the Morphology of Zinc Oxide Synthesized from Layered Zinc Hydroxide Acetate**

Sae Shimizu and Haruhisa Shiomi

**Interfacial Design of Cu-SiC Composites by Means of Nano-Diamond/SiC Composite Particles in Pressure Infiltration Casting**

Takahiro Kunimine, Kazumasa Kurachi and Yoshimi Watanabe

**Characterization and Wear Behavior of CoCrNi Medium Entropy Alloy Coating on Al Alloy by Resistance Seam Processing**

Dechao Zhao, Decheng Kong, Jie Huang, Mingliang Wang and Tomiko Yamaguchi

**Environment**

**Investigation of the Scorodite Formation Mechanism in As(V) Solution Containing Fe(II) with Hematite Addition Using a Stable Iron Isotope**

Atsushi Iizuka, Ken Adachi and Etsuro Shibata

Announcement



まてりあ第61巻5号 予告

[表 彰] 2022年春受賞者紹介  
[学会賞受賞記念講演] 材料数理学としてのクラスター変分法  
.....毛利哲夫  
[本多記念講演] 永久磁石の高性能化にみる複合組織制御  
.....杉本 諭

[新 進 気 鋭] 金ナノ粒子-酸化チタン/ポリアニリンハイブリッド電極を用いたグルコースセンサー性能の向上  
.....邱 琬婷  
—他—  
~編集の都合により変更になる場合がございます~

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
<b>2022年5月</b>				
11~12	第38回希土類討論会(熊本)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.21
11~13	日本顕微鏡学会第78回学術講演会(郡山+Web開催)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2022/index.html	
14~11.5 (全7回)	セラミックス大学2022(CEPRO2022)(Web開催)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org https://www.ceramic.or.jp/ikyoku/cepro2022/index.html	
17~6.3	第422回講習会「生体機能を工学する!バイオミメティクス」(Web開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
20, 6.3	第243・244回西山記念技術講座「基礎から振り返る先端鉄鋼材料学」(早稲田・Web開催)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama243.html	
23~25	トライボロジー会議2022 春 東京(東京・(同期型))	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.co.jp https://www.tribology.jp/	
27~29	第142回春期大会(大阪大学)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	
29~31	第2回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム(第7回マルチスケール材料力学シンポジウム)(大阪)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	
<b>2022年6月</b>				
1~3	第27回計算工学会講演会(秋田)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org https://www.jscs.org/koenkai/27/	
3~5	2022年度塑性加工春季講演会(Web開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
<b>2022年7月</b>				
6	第25回課題研究成果発表会(大阪+Web開催)	軽金属奨学会	TEL 06-6271-3179 grant@lm-foundation.or.jp	
6~8	第59回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujutsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/	
7~8	第14回核融合エネルギー連合講演会(Web開催)	日本原子力学会核融合工学会部, プラズマ・核融合学会	TEL 052-735-3185 plasma@jspf.or.jp	
13~14	第26回動力・エネルギー技術シンポジウム(佐賀)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.ioes.saga-u.ac.jp/ex-event/PES26/index.html	
21~22	第56回X線材料強度に関するシンポジウム(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/	講演 4.1
24~29	The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)(福岡)	触媒学会	atakagak@cstf.kyushu-u.ac.jp https://tocat.catsj.jp/9/	
<b>2022年8月</b>				
3~6	ICYRAM2022(福岡)	MRS-Japan	TEL 092-802-2755 mtanaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp https://icyram2022.wixsite.com/official-site	
<b>2022年9月</b>				
4~8	第18回アルミニウム合金国際会議(ICA18)(富山)	軽金属学会	http://www.icaa18.org/	
4~9	第18回液体及びアモルファス金属国際会議(LAM18)(広島)	第18回液体及びアモルファス金属国際会議組織委員会	TEL 082-424-6555 masinui@hiroshima-u.ac.jp https://lam-18.hiroshima-u.ac.jp/	
7~9	2022年度工学教育研究講演会(関東地区大学とWeb開催)	日本工学教育協会	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/event/conference/	
11~16	The 22nd International Vacuum Congress(IVC-22)(札幌)	日本表面真空学会 日本学術会議	TEL 03-3812-0266 ivec22@jvss.jp https://ivc22.org/	
20~23	日本金属学会秋期講演大会(福岡工業大学)(予定)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp</b>	
<b>2022年11月</b>				
11	第24回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
22~25	The 1st International Symposium on Iron Ore Agglomerates (SynOre2022)(第1回鉄鉱石塊成鉱に関する国際シンポジウム)(島根)	SynOre2022 組織委員会, 日本鉄鋼協会	TEL 03-6369-9984 synore2022@issjp.com https://synore2022.com/index.html	

# 新 入 会 員

(2022年1月21日～2022年2月20日)

## 正 員

北村 貴典 九州工業大学

守屋 要一 株式会社村田製作所

## 学 生 員

荒木 駿佑 室蘭工業大学  
久保田真彩 東北大学

島岡 慧 東京大学  
森口 和人 北海道大学

## 外国一般会員

MEI Ruibin Northeastern University

## 外国学生会員

鄭 晟皓 京都大学

ピニェーロカソボス ホドリゴ 大阪大学 LI Yangen 大阪大学

## 〈訂 正〉

まてりあ 第61巻(2022) 第3号 131頁

シリーズ 「金属素描」

### No. 21 イリジウム(Iridium)

東北大学 横田有為

本記事131ページ 左カラム 下から15行目の文章で、編集上の不注意により誤りを生じてしまいました。誠に申し訳ございません。お詫びして下記の通り訂正申し上げます。

(誤) … 1443°Cと金属元素の中では比較的高く、…

↓

(正) … 2443°Cと金属元素の中では比較的高く、…

### 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61巻 第4号(2022) 発行日 2022年4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



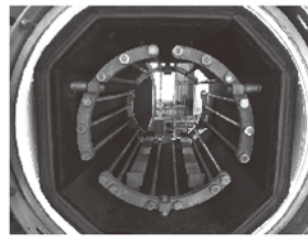


# 高断熱+省エネ

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
- 回転式アルミ脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造

高温真空炉



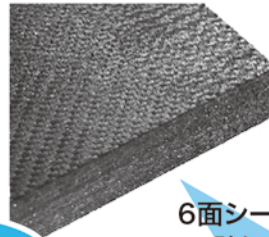
カーボンヒーター



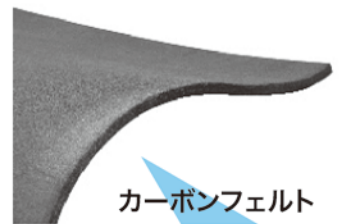
シール



6面シート  
貼り



カーボンフェルト



## CO<sub>2</sub>削減



## メカニカルカーボン工業株式会社

本社:247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680

工場:新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所:郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡

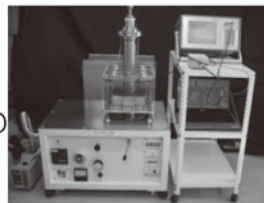
お問い合わせEメール [mck@mechanical-carbon.co.jp](mailto:mck@mechanical-carbon.co.jp)



## 広い温度領域・各種形状試料・特殊測定に対応します。

等方体や単結晶の弾性率と共に弾性定数  $C_{ij}$  の測定で、最先端研究に大きく寄与  
**電磁共振式弾性率・弾性定数測定装置 CC II -型** (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- より詳細な力学特性測定  
弾性定数(弾性スティフネス  $C_{ij}$ ) から求めるヤング率、剛性率、ポアソン比は高精度
- 新素材研究時の小試料で測定できます。  
5mm 程度の直方体や円柱の測定。
- 単結晶、多結晶
- 最高温度 1200°C
- 自動解析ソフト開発中  
現在、等方体と立方晶の解析まで完成。順次他の結晶に対応します。



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置  
**自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 JE-型/JG-型** (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- 高精度・簡単操作  
高再現性・迅速測定
- 板状、線材の単純形状
- 最高温度：1000°C



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置  
**高温弾性率等同時測定装置 EG-型** (HT 高温用、LT 低温用)

- 最も信頼性の高い高温測定
- ヤング率、剛性率、ポアソン比  
内部摩擦同時自動測定
- 最高温度 1200°C



共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業



日本テクノプラス株式会社 <https://nihon-tp.jp> (株)神戸工業試験場グループ

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

# 材料が世界を変える、 私たちが材料を創る。

## 人材募集

### 世界トップレベルの研究リーダー

初年度研究費最大1億円。定年制。随時募集

### 研究グループリーダー

スタートアップ研究費最大3,000万円。定年制  
随時募集(2022年4月開始予定)

### 定年制研究職・エンジニア職

スタートアップ研究費最大1,200万円(研究職)

定年65歳(2031年度以降)

前期公募2022年3月-5月。後期公募2022年9月-10月

### ICYSリサーチフェロー

独自の発想によるテーマ設定と研究費200万円/年

定年制研究員応募に際して優遇制度あり(採用率約50%)

公募期間 2022年8月-9月。2023年2月-3月

### NIMSポスドク研究員

最先端の研究環境でキャリアアップ。随時募集

### NIMSジュニア研究員

(大学院生対象)

世界トップクラスの研究環境と経済サポートで学位取得

※写真はCe:YAG蛍光体単結晶



詳細はこちら

<https://www.nims.go.jp/employment/index.html>



国立研究開発法人

物質・材料研究機構