

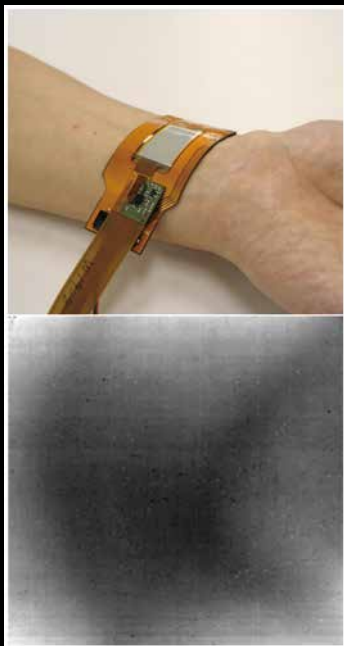
Materia Japan

まてりあ Vol.61

MTERE2 61 (11) 723~824 (2022)

No.11

2022



表彰 受賞者紹介 (秋)

- ・ 金属素描 ~亜鉛~

特集

異分野融合・材料横断による 生体・医療材料研究

- ・ SIMS のいろは
—SIMS の基礎と TOF-SIMS による無機材料の測定事例—

講義
ノート

平面波基底の第一原理計算法 (第三回)

- ・ 思い出の教科書, この一冊!
- ・ スポットライト

分子／結晶模型モデル (組み立て用キット)

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

基本セット

- Basic Structure (1cmモデル) Class Set ¥11,000.-
硫酸、塩化ナトリウム、ダイヤモンド、グラファイト、金属、酸と塩基、洗剤、ナイロン、アモルファス構造の学習用(原子515個)
- Lattice (1cmモデル) Class Set ¥11,550.-
ダイヤモンド、グラファイト、塩化ナトリウム、8および12配位金属、塩化セシウム、セ閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、ルチル、氷構造の学習用(原子380個)
- Organic and Inorganic Chemistry (1cmモデル) Class Set ¥9,680.-
アルカン、アルケン、アルキン、環構造、酸素／窒素／硫黄／リンの官能基、ベンゼン環、ポリマー、複素結晶の学習用(原子500個)



結晶セット

- Carbon Nanotube (原子150個) ¥3,410.-
- Diamond (原子450個) ¥7,700.-
- Beta-Quartz (原子1,400個) ¥14,960.-
- Mica (原子1,550個) ¥27,720.- その他、多数あり

(製作: Cochranes of Oxford Ltd.)

化学プロセス用の物性データベース

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

価格 ¥385,000.-/¥66,000.- (一般/教育)

2,280化合物についての49種類の熱物性値(実測値)、複数の推算式、原文献データと15種類の温度依存物性には推算式の係数などのデータベースです。AIChE推奨のインターフェイスソフトウェア(DIADEM)付きのスタンドアロンシステムです。

おもな機能(DIADEM)

- 検索対象: Name, Formula, CAS番号、物性データ
- 物性値: 実測値、推算式による予測値
- データ表示: テーブルとグラフプロット
- 複数化合物データの重ね合わせプロット
- MDL Chimeプラグインによる構造的立体表示
- ユーザーデータベースの作成



システムプラットフォーム:
Windows 8/10 (AIChE DIPPR Project 801)

30,000件のセラミックス状態図データベース Phase Equilibria Diagrams, Version 5.0 (ACerS-NIST)

新規購入価格 ¥319,000.-

(シングルユーザー用/マルチユーザー用)

Version 4.1/4.2/4.3/4.4/4.5からのアップグレード価格あり(¥160,000~¥50,000)

検索条件

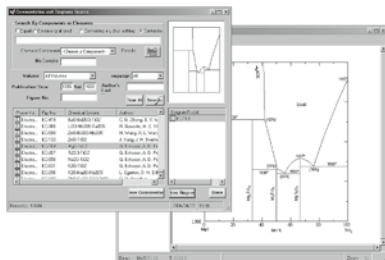
■元素記号、成分系 ■著者名、出典書誌名、出版年 ■状態図番号

収録物質系

- 酸化物とその混合系 ■カルコゲナイド(硫化物、セレン化物、テルリド)
- ニチド類(第15族元素) ■炭化物類、炭酸塩類、ケイ化物類、ケイ酸塩類
- アクチノイドおよび希土類 ■-semiconducter ■第3族元素 ■塩類とその混合系

データソース/Phase Diagrams for Ceramists他の1898年以降のACerSとNISTの刊行物

*Version 5ではすべての図がPDFで収録され、このバージョンではJAVAは不要です。

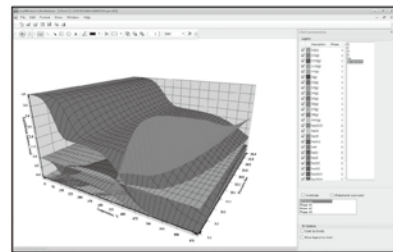


システム要件: Windows 7~10、2GB RAM、ディスク空き容量4GB 媒体: USB

化学反応/平衡計算ソフトウェア HSC Chemistry for Windows, Ver.10.x

年間使用料 ¥319,000.-/¥110,000.- (一般/教育)

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



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

※表記の価格は税込です。

株式会社 デジタルデータマネジメント

東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル 〒103-0025

TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772 <http://www.ddmcorp.com>

金属素描	No.25 亜鉛(Zinc) 谷ノ内勇樹	723
表彰	第19回村上記念賞受賞者	724
	第19回村上奨励賞受賞者	724
	第32回奨励賞受賞者	725
	第45回技術開発賞受賞記事	726
	第70回論文賞受賞論文	727
	第2回新進論文賞受賞者	728
	第12回まてりあ賞受賞論文・記事	730

特集「異分野融合・材料横断による生体医療材料研究」

企画にあたって

山中謙太 堤 祐介 李 誠鎬 植木洗輔 松垣あいら 趙 研 池尾直子 袴田昌高	731
生体親和性塑性加工と金属積層造形条件最適化の事例 吉田佳典	733
加工の視点で考える歯科材料の高機能化・多機能化の可能性 水谷正義	739
アパタイト核を用いた界面制御による生体活性機能材料の創成 藪塚武史	744
層状構造をもつ無機化合物を応用した医用機能材料の創製 中村 仁	750
医療器具用金属材料における抗菌表面処理技術の研究開発—ナノピラー形成による抗菌機能化— 平野満大 大津直史	755
生体軟組織に瞬間接着するチタン—自己接着性インプラントの開発— 岡田正弘 松本卓也	760
表面・界面・情報科学の融合による抗付着性コーティング材料の設計 林 智広	765
有機デバイスの生体・医療応用 横田知之	769

解説	SIMSのいろは—SIMSの基礎とTOF-SIMSによる無機材料の測定事例— 源馬智香	774
	TOF-SIMSの分析手法を中心に鉄鋼、ハードディスク、電池材料の分析事例を紹介。	

講義ノート	平面波基底の第一原理計算法(第三回) 香山正憲	782
	第一原理計算の汎用コードで用いられる「平面波基底の第一原理計算法」の原理, 概要, 計算技術をわかりやすく講義(四回連載)。第三回は, 平面波展開によるハミルトニアンや全エネルギーの表現式を詳しく紹介。	

思い出の教科書, この一冊!	“材料における拡散—格子上的ランダム・ウォーク” 小岩昌宏・中嶋英雄(著) 山崎由勝	792
----------------	--	-----

スポットライト	アルギン酸-酸化チタン系光触媒材料の活性評価 喜多島暉輝 藤田 耀 佐藤琉生	793
	マイクロ波加熱と脱・炭素化 中島 克	795
	炭酸カルシウム系廃棄物を用いた金属イオンの回収 中居佑太	797

本会記事	会告	799	会誌・欧文誌11号目次	819
	支部行事	816	次号予告	819
	掲示板	816	行事カレンダー	820
	新入会員	818	追悼	823

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

今月の表紙写真 ウェアラブル型有機イメージャーを用いて撮像した手首の静脈像。(横田知之 著 772頁 図6より掲載)

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

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

大会レポート（付設展示会、各種セミナー編）

日本金属学会2022年秋期講演大会は、2019年秋期大会（岡山大学）以来3年ぶりに現地での開催となった。新型コロナウイルス感染症の対策に万全を期し、9月20日から23日に福岡工業大学にて開催された（28日はオンラインで高校生ポスター発表を開催）。折からの台風接近の為、20日の学生ポスター発表の開催が懸念されたが、開催時間の繰り下げなどの措置で無事に開催された。

大会参加数は約1,500名、また、講演件数も900件を超え、前回同様に盛会となった。現地開催に伴い、企業向け協賛メニューとして、付設展示会、ランチョンセミナー、新企画の学生キャリアサポートセミナーを実施した。

口頭発表やポスター発表は、活況を呈し、活発な討議が展開された。付設展示会は、来場数が伸び悩んだが、有効な商談に結び付いた企業もあった。ランチョンセミナーは、1社の開催であったが、予定数を上回る参加があった。学生キャリアサポートセミナーは、参加各社が学生参加者向けにリクルート関連情報や研究開発動向の解説をした。2会場で5社が開催し、各会場20名程の参加があった。セミナー終了後も熱心に質問する学生参加者も見受けられた。

現地開催を通じて、「対面での交流」の重要性をあらためて認識できる大会となった。

付設展示会では、11社の出展があったので、以下に出展内容を紹介する。

・アドバンスソフト(株)

第一原理計算ソフトウェア、ナノ材料解析統合GUI、ニューラルネットワーク分子動力学システムを紹介した。大会ホームページ内の出展社ページでは、デモ動画を掲載した。

・(株)アントンパール・ジャパン

本展示会では、初出展であった。次世代型のX線回折装置と卓上コンパクトナノインデントを紹介した。

・伊藤忠テクノソリューションズ(株)

マイクロ組織や各種物性値、組織形成過程などに関する材料設計計算ツールで研究に携わる研究者向けのソフトウェア（統合型熱力学計算ソフトウェア、合金組織形成計算ソフトウェア）を紹介した。計算手順から計算結果の取得までの実演もあった。

・オックスフォード・インストルメンツ(株)

CMOS搭載EBSD検出器、最新EBSDデータ解析ソフトウェア、ライブEDS分析システムを紹介。技術セミナー（動画版）の他、ランチョンセミナーでも詳細な解説があった。

・カールツァイス(株)

高分解能非破壊三次元X線顕微鏡、X線回折コントラストトモグラフィーによる3D結晶解析、集束イオンビーム加工観察装置、極低加速FE-SEM等を紹介した。

・(株)新興精機

新製品の3方向直角試料研磨装置の他、全自動シリアルセクション3D顕微鏡、材料情報統合システムを紹介した。

・(株)TSLソリューションズ

EBSD法をベースとしたSEM/TEMを用いた材料組織観察およびその解析技術に関連した製品の輸入販売、開発・設計・製作・技術サポートを展開する事業内容を紹介。OIM結晶方位解析装置、EBSD観察用insituステージ、TEM方位マップの資料を掲載した。

・東芝ナノアナリシス(株)

金属・半導体・液晶・新素材を中核とした幅広い分野の受託分析業務の紹介のに加え、国内受託会社として唯一導入している3次元アトムプローブを用いた、セラミックスやNb₃Al超電導体の分析事例を紹介した。

・日本テクノプラス(株)

本年から神戸工試グループとなった。世界で唯一の共振法応用の弾性率、内部摩擦、疲労試験などの総合物性測定装置メーカーというストロングポイントを紹介。

・ヴァーダー・サイエンティフィック

粉碎機、電気炉、切断機、埋込機、研磨機、硬さ試験機、成分分析・元素分析装置、粉粒体物性評価装置等5つのブランドで材料研究をトータルにカバーしており、本展示会では振動研磨装置、高温卓上チューブ炉を中心に紹介した。

・パルステック工業(株)

X線単結晶方位測定装置を紹介した。

次頁からは、「誌上展示会」として、材料研究に役立つ機器等の情報を掲載する。本付設展示会に出展のなかった製品情報も掲載したので、是非ご一読頂き、今後の研究開発にお役立て頂きたい。

付設展示会・出展社一覧

<https://confit.atlas.jp/guide/event/jim2022autumn/exhibitorslist/ja>



まてりあ「誌上展示会」



自動低負荷試料作製システム IS-POLISHER「ISPP-3000」

自動低負荷試料作製システム IS-POLISHER は研磨でEBSD 観察用試料が作製できます

- 低荷重研磨で試料表面の加工歪を抑え、EBSD観察が可能
- 包埋せずに試料を直接保持でき、作業時間を大幅に短縮
- 手研磨をやめさせたい
- 特定部位を消失させないように、削り量を1 μ m単位で設定可能
- 技術の継承を短時間でやりたい

株式会社 池上精機

〒223-0057 神奈川県横浜市港北区新羽町 543-1-2F TEL.045-717-5136 FAX.045-717-5137
URL: <https://is-polisher.com> E-mail: sales3@ikegamiseiki.co.jp



CMOS 搭載 EBSD 検出器 Symmetry S3

- ・ CMOSカメラを搭載した最新型超高速・高感度EBSD検出器
- ・ 最速で毎秒5700ポイントの超高速でのマップ収集を実現
- ・ 最大1244x1024の高解像度キクチパターンを収集可能（ひずみ解析に最適）
- ・ 光ファイバーを使った光学系により高い感度でパターン収集
- ・ チルト機構を搭載し、様々なサイズの試料や、ワーキングディスタンスに対応
- ・ 近接センサーを内蔵し、検出器とSEMステージとの接触を回避
- ・ EBSD解析ソフト「AZtecCrystal」に新しく搭載された、最新のパターンマッチング指数付け機能「MapSweeper」により、信頼性の高い結晶相分離や、ひずみ解析を実現

オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川3-32-42 ISビル URL: www.oxinst.jp
TEL.03-6732-8967 FAX.03-6732-8939 E-Mail: na-mail.jp@oxinst.com



【ZEISS Xradia Versa】高分解能非破壊三次元 X 線顕微鏡

ZEISSのX線顕微鏡は光学拡大対物レンズ検出器の自社開発により、従来のX線CT装置で用いられているフラットパネル検出では困難であった高分解能化を実現しました。X線顕微鏡のフラッグシップモデルとしてカタログのスペック数値ではなく、実像、アウトプットとして性能を是非とも体感ください。

- 試料内部を非破壊で可視化
- 金属からポリマー、半導体などの製品まで様々な材料に適用
- 従来のX線CTでは困難であった500nmの高分解能化を実現
- 対物レンズ検出器を備えた2段階拡大機構でマルチスケールイメージングが可能

カールツァイス株式会社

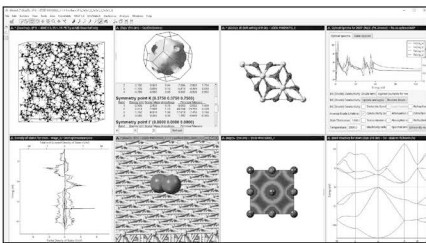
〒102-0083 東京都千代田区麹町2丁目10番9号 URL: <https://www.zeiss.co.jp/microscopy/home.html>
TEL./FAX.0570-00-1846 E-Mail: info.microscopy.jp@zeiss.com

材料設計支援統合システム MedeA

MedeAは、原子スケールのシミュレーションによって材料開発を行うための統合環境です。

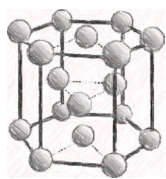
第一原理計算や分子動力学計算を基に、構造評価・機械特性・熱力学特性・電子伝導性・磁性といった材料の様々なプロパティを予測することができます。

- MedeAで評価できる物性例
- 機械特性: 弾性定数、ヤング率、ピッカース硬さ、音速
- 熱力学特性: 自由エネルギー、フォノン振動、線膨張係数
- 電子状態: バンド構造、電気伝導率、ゼーベック係数、磁性



株式会社モルシス

〒104-0032 東京都中央区八丁堀3-19-9 ジオ八丁堀 URL: <https://www.molsis.co.jp/>
TEL/FAX: 03-3553-8030/03-3553-8031 E-mail: support@molsis.co.jp



シリーズ「金属素描」

No. 25 亜鉛 (Zinc)

九州大学 谷ノ内 勇 樹



元素名：Zinc，原子番号：30，原子量：65.409，電子配置： $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ ，密度： $7.13 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (293 K)，結晶構造：最密六方晶，融点： 692.7 K ，沸点： 1179 K ⁽¹⁾，地殻存在量： $72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁽²⁾【写真】(a) 製錬所での亜鉛の溶解鑄造 (融体温度 約 500°C)，(b) 亜鉛インゴット (純度99.995%以上)。(写真提供 三井金属鉱業株式会社)

金属生産量は鉄，アルミニウム，銅に次いで多く，コモンメタル (汎用金属，ベースメタル) に分類される。亜鉛の最大の用途はめっきである⁽³⁾⁽⁴⁾。特に，鋼材の防食のための溶融亜鉛めっきと電気亜鉛めっきの需要は大きい。建材やガードレール，自動車，家電製品など亜鉛めっき鋼板を使用したものが私たちの身の回りにはあふれている。また，銅との合金である真鍮 (黄銅) は，亜鉛単体よりずっと古くから利用されてきたが，現在も亜鉛の需要のうち大きな割合を占めている。他にも，亜鉛ダイカストや乾電池用の需要も大きい。また，化合物としては酸化亜鉛 (亜鉛華) が顔料やゴムの硫化促進剤，医薬品，化粧品などに使用されている。世間一般では，亜鉛というとドラッグストアで販売されている栄養サプリメントの印象が強いようである。亜鉛は，その用途別需要量や重要性与比べると，世間一般での「金属材料」としての認知度が低い元素と言えるかもしれない。

亜鉛の主な鉱物は，閃亜鉛鉱 (ZnS) や菱亜鉛鉱 (ZnCO_3) である。製錬の基本的な流れは次の通りである。まず，浮遊選鉱にて得られた精鉱を酸化焙焼して粗酸化亜鉛に変換し，その後，乾式法あるいは湿式法により高純度な金属へと製錬する。乾式法では，酸化亜鉛を炭素によって還元し，生成した亜鉛蒸気を分離回収して金属亜鉛 (蒸留亜鉛) を得る。一方，湿式法では，粗酸化亜鉛から亜鉛を硫酸溶液で浸出し，浄液後，得られた硫酸亜鉛溶液から電解採取によって金属亜鉛 (電気亜鉛) を得る。乾式法に比べると湿式法は歴史が浅い。しかし，高純度な地金が効率的に得られることや閉回路型操業 (浸出工程で使用された硫酸を電解採取工程で再生) が可能であることから，湿式法が現在の主流となっている (現在，

亜鉛地金の生産の9割かそれ以上を占める)。

湿式製錬法の基礎は，1881年にフランスのルトランジュが築いた⁽⁴⁾。その後，より高品位な粗酸化亜鉛を得る技術や浄液技術の発達，電力の安定的な確保などを背景に，1910年代末には湿式法による金属亜鉛の生産が世界各地で広がった。日本国内では，現在4か所で湿式法による亜鉛製錬が行われている。また，国内には，乾式法によって亜鉛と鉛を同時に製錬している工場もある。これら国内の亜鉛製錬所は，廃乾電池や鉄鋼ダストからの亜鉛リサイクルにも重要な役割を果たしている。また，銅製錬所・鉛製錬所との協力によって，多様な有価元素が効率良く回収されており，金属資源確保や廃棄物処理において不可欠な存在となっている。

亜鉛は大学での金属工学教育においても活躍している元素である。電気化学の講義では，「水素よりイオン化傾向は大きいのに，亜鉛は水溶液中から電析できる」ということを導入題材として，電極反応速度論を学んだ方が多いのではないだろうか。亜鉛は，派手で押し出しの強い金属ではないが，私たちの豊かな生活や金属材料分野の後進の育成に堅実に貢献している元素である。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版：日本金属学会，丸善，(2004)。
- (2) R. L. Rundnick and S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd., (2004), 1-64.
- (3) 石油天然ガス・金属資源機構：金属資源情報，鉱物資源マテリアルフロー(2020)，3.亜鉛 (Zn)。
- (4) 元素大百科事典：渡辺 正 (監訳)，朝倉書店，(2007)。

次号 金属なんでもランキング！ No. 20 純金属液体の粘度

～2022年9月21日(水)、福岡工業大学において、下記の方々が本会の賞を受賞されました。
おめでとうございます。～

第19回 日本金属学会村上記念賞 受賞者(1名)



[ナノ・メゾ構造を制御した先進構造材料の創製]

京都大学大学院工学研究科 教授 乾 晴行 君

受賞者は、一貫して先進構造材料の格子欠陥と力学特性に関する研究に取り組み、数々の優れた業績を挙げてきた。Ti-Al系アルミナイドにおける強度・延性の異方性の発現機構の解明およびそれを活用した高強度・高延性を具備する異方性組織制御法の提案、溶融亜鉛めっき鋼板のFe-Zn系金属間化合物の低温変形能の発見とその利用法の提案、ハイエントロピー合金の固溶体強度の新規予測法の開発など、材料物性学の幅広い分野にわたる研究成果は国内外において高く評価されており、その学術の発展に貢献した。

第19回 日本金属学会村上奨励賞 受賞者(3名)

(50音順)



[機能性カルコゲナイド薄膜の材料評価とデバイス応用に関する研究]

産業技術総合研究所デバイス技術研究部門 主任研究員 齊藤 雄太 君

受賞者は、テルル系カルコゲナイド材料の作製・評価・デバイス応用まで広範な研究を推進し、次世代エレクトロニクスの実現を見据えた材料開発に取り組んできた。代表的な成果として、スパッタ法による層状カルコゲナイドの高配向成膜技術の確立、超格子カルコゲナイドの抵抗変化機構の解明、遷移金属含有カルコゲナイドのデバイス応用等が挙げられる。これらは、カルコゲナイドを用いた新規電子デバイス開発を大きく促進するものとして国内外で高く評価されており、今後益々の飛躍が期待される。



[表面原子・ナノ構造制御による電極触媒材料の高機能化に関する研究]

東北大学大学院環境科学研究科 准教授 轟 直人 君

受賞者は、燃料電池や水電解などの電気化学エネルギー変換デバイスに用いる電極触媒について、表面構造制御に基づく高機能な触媒材料設計指針の提示、およびナノ構造触媒の開発に取り組んできた。表面構造が原子レベルで規制された単結晶モデル触媒を用い、表面原子配列やコアシェル型構造のシェル厚など、触媒特性に影響する様々な構造因子を解明した。また、これらの表面科学的知見を生かし、特異なナノ構造を有する高活性触媒材料の開発にも成功しており、今後の更なる発展が期待される。



[金属材料を対象とした Additive Manufacturing に関する研究]

東北大学金属材料研究所 准教授 山中 謙太 君

受賞者は、Additive Manufacturing を用いた金属材料・部材の高機能化に取り組んできた。相安定性や原料粉末に立脚した独自の材料設計とプロセス最適化により構造用金属材料の特性改善と実用化に成功している。また、放射光や中性子を用いた組織形成・特性発現メカニズムの解明や粉末特性と溶融凝固挙動・欠陥形成の関係について先駆的な研究成果を上げ、国内外で高く評価されている。最近ではマルチマテリアルへの応用にも研究を展開するなど、今後のさらなる発展が期待される。

第 32 回 日本金属学会奨励賞 受賞者(8名)

(部門別 50 音順)

[学術部門]

[金属材料の組織および機械特性に関する研究]

東北大学金属材料研究所 助教 魏 代 修 君

受賞者は、合金の組織制御および機械特性に関する研究を行った。主な業績として、(1)チタンアルミ合金におけるナノスケール相変態の制御とナノ層状組織の形成機構の解明、(2)電子ビーム積層造形されたコバルト合金の組織制御による機械特性の向上、(3)第一原理計算と熱力学計算を用いて、強度と延性に優れた準安定ハイエントロピー合金の開発等が挙げられる。現在は、マルチスケール組織制御によるハイエントロピー合金の高性能化に取り組んでおり、今後の更なる発展が期待される。



[デジタル画像相関法を用いた金属材料の変形・破壊に関する研究]

金沢大学理工研究域機械工学系 准教授 古賀 紀光 君

受賞者は、デジタル画像相関法を用いて種々の金属材料(パーライト鋼、フェライト+マルテンサイト積層材、窒化鋼、銅鉄合金など)の変形・破壊挙動を研究してきた。金属材料の変形中に導入されるひずみは、金属組織に依存してミクロスケールで不均一に分布することを明らかとした。現在では、レプリカ法をデジタル画像相関法に応用することによって破壊と不均一ひずみ分布の相関を研究しており、金属材料の変形・破壊メカニズムの解明に今後更なる貢献が期待できる。



[非定常な温度場を利用したマルチスケールにわたる金属材料の高機能化に関する研究]

名古屋大学大学院工学研究科 助教 鈴木 飛鳥 君

受賞者は、反応焼結や金属積層造形などの粉末冶金プロセスに関する研究を遂行している。反応焼結による多孔質構造制御では、状態図計算やその場観察を活用することで、多孔質構造の制御指針を見出し、それを金属/樹脂接合や蓄熱材との複合化に応用した。金属積層造形では、レーザー照射中の非定常熱伝導を考慮した理論モデルにより、造形体組織を良く整理できることを明らかにした。現在はデータ科学を活用したプロセス最適化やラティス構造設計に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される。



[各種金属材料の組織制御による強度・機能性向上に関する研究]

名古屋工業大学大学院工学研究科 助教 徳永 透子 君

受賞者は、軽量、高強度、高耐熱性、高耐食性といった複数の機能を併せ持つ「先進的高機能構造材料」の創成を、種々の手法による金属組織制御により実現している。主な業績として、Al/Mg合金複合薄板材の開発とその超塑性特性の解明、数値解析による押出プロセスの最適化手法の確立などが挙げられる。現在は、Mg基LPSO合金における中性子を用いた高力学特性発現機構の解明・制御や、微細層状組織制御によるAl基、Ti基の新奇高強度材料の創成、そして“高強度・高靱性・高延性”鉄鋼材料の開発といった課題に取り組んでおり、今後の更なる活躍が期待される。



[ボトムアップ型材料設計のための格子欠陥構造-機能相関の解明と新物質探索]

大阪大学大学院工学研究科 助教 藤井 進 君

受賞者は、材料の微視的構造から機能を引き出すボトムアップ型材料設計を目指し、計算科学やデータ科学を駆使して、格子欠陥の構造-機能相関の解明やエネルギー材料の網羅探索を実施してきた。主な業績として、(1)粒界の原子構造に基づく熱伝導度の予測モデル構築、(2)新規固体電解質の発見とフォノンによるイオン伝導促進機構の解明が挙げられる。現在、粒界機能予測モデルの汎用化や、点欠陥を考慮したエネルギー材料探索手法の構築に取り組んでおり、今後の更なる発展が期待される。





[熱力学過剰量に基づいた金属溶液論に関する研究]

東京工業大学物質理工学院 助教 渡邊 学 君

受賞者は、熱物性と熱力学関数を組み合わせ、革新的な金属溶液モデルを提唱するなど、金属融体物性分野において新進気鋭の研究者である。受賞者は、従来溶液モデルでは熔融金属の構造の反映には不十分であるとし、原子間相互作用と原子配置を考慮できる過剰ギブズエネルギーと過剰体積の相関関係に基づく新たな金属溶液モデルを構築した。現在は、熔融金属の電子状態が熱物性および熱力学関数を制御していると考え、熔融金属の電子状態解明を目指し研究を行っており、今後の融体研究分野の発展が期待される。

[技術部門]

[レーザー粉末床溶融結合法における雰囲気ガスを用いた金属組織と機能制御に関する研究]

太陽日酸(株)イノベーションユニット 天野 宏紀 君

受賞者は、金属材料工学的立場から、金属レーザー粉末床溶融結合法の雰囲気ガスがスパッタ・ヒュームの除去のみならず、造形体の結晶集合組織をはじめとする材料組織や力学特性の重要な支配因子であることを見出し、同時に、雰囲気ガスを利用した造形体の高機能化について新規手法と概念を提唱している。この成果は、雰囲気ガスを積極的に活用した金属造形体の機能性向上への新たな指針を与えるものであり、金属材料工学の発展に寄与するところが大きく、今後のさらなる成果の創出が期待される。



[鉄鋼材料における粒界偏析及び粒界脆化に関する研究]

日本製鉄(株)技術開発本部 主幹研究員 伊藤 一真 君

受賞者は、第一原理計算や分子動力学等の計算科学手法を活用し、鉄鋼材料における粒界偏析及び粒界脆化に関する研究を行ってきた。主な業績として、(1)Mnによる α -Fe粒界脆化機構の電子論的起源の解明、(2)常磁性 γ -Fe粒界における遷移金属合金元素の粒界偏析傾向の明確化、及びその物理的起源の解明、(3)多結晶における粒界偏析予測手法の構築、が挙げられる。現在、計算科学手法の高度化と、それらを活用した高強度鋼の開発に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される。



第45回日本金属学会技術開発賞 受賞記事(1件5名)

高速モータの高効率化に寄与するSi傾斜磁性材料JNRF®の開発

(まてりあ 61巻1号)



JFE スチール(株)
スチール研究所
主任研究員
財前 善彰 君



JFE スチール(株)
スチール研究所
部長
尾田 善彦 君



JFE スチール(株)
スチール研究所
主任研究員
大久保 智幸 君



JFE スチール(株)
東日本製鉄所
部長
笠井 勝司 君



JFE スチール(株)
東日本製鉄所
主任部員
戸部 輝彦 君

第70回 日本金属学会論文賞 受賞論文(4編13名)

(部門別)

[物性部門] 1編(3名)

Classical and Quantum Magnetic Ground States on an Icosahedral Cluster

(Materials Transactions Vol.62 No.3)



東京理科大学先進工学部
マテリアル創成工学科
助教
鈴木 慎太郎 君



東京理科大学先進工学部
マテリアル創成工学科
教授
田村 隆治 君



大阪大学量子情報・量子
生命研究センター
特任准教授
杉本 貴則 君

[力学特性部門] 1編(4名)

ナノインデンテーション法を用いた粒界強度の評価

(日本金属学会誌 85巻1号)



日本製鉄(株)
技術開発本部
主任研究員
中野 克哉 君



日本製鉄(株)
技術開発本部
課長
竹田 健悟 君



物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
主幹研究員
井 誠一郎 君



物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
副拠点長
大村 孝仁 君

[材料化学部門] 1編(2名)

A Unified Geometrical Framework for Face-Centered Icosahedral Approximants in Al-Pd-TM (TM = Transition Metal) Systems

(Materials Transactions Vol.62 No.3)



東北大学
多元物質科学研究所
講師
藤田 伸尚 君



東北大学大学院
工学研究科
(現：(株)日産自動車)
小柏 真 君

[材料プロセッシング部門] 1編(4名)

Time-Resolved Observation of Phase Transformation in Fe-C System during Cooling via X-ray Absorption Spectroscopy
(Materials Transactions Vol.62 No.2)



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
特別助教
丹羽 尉博 君



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
博士研究員
(現：(一財)計量計画研究所)
高橋 慧 君



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
研究員
(現：高輝度光科学研究センター)
一柳 光平 君



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
教授
木村 正雄 君

第2回 日本金属学会新進論文賞 受賞者(6名)

(部門別掲載号順)

[日本金属学会誌部門]

1. Cyclic-HPT 加工により得られる定常結晶粒径に及ぼす1パスひずみの影響

(日本金属学会誌 85 巻 2 号)



(株)ハイドロネクスト技術部 ○佐藤 宏和 君
豊橋技術科学大学機械工学系 助教 足立 望 君
豊橋技術科学大学機械工学系 教授 戸高 義一 君

2. α -Mg/C14-Mg₂Ca 共晶合金のクリープ強度に及ぼすラメラ間隔の影響

(日本金属学会誌 85 巻 6 号)



東京工業大学物質理工学院 大学院生(現:JFE スチール(株)) ○大石 航司 君
東京工業大学物質理工学院 大学院生 荒木 聡司 君
東京工業大学物質理工学院 准教授 寺田 芳弘 君

3. ナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析予測の遷移金属溶質元素への適用: bcc-Fe 多結晶における Mn 及び Cr の粒界偏析予測

(日本金属学会誌 85 巻 12 号)



日本製鉄(株)技術開発本部 主幹研究員 ○伊藤 一真 君
日本製鉄(株)技術開発本部 (現:ENEOS(株)) 田中 悠太 君
日本製鉄(株)技術開発本部 上席主幹研究員(現:日鉄総研(株)) 澤田 英明 君

[Materials Transactions 部門]

1. Possibility of Semiconducting Electronic Structure on Al-Pd-Co 1/1 Cubic Quasicrystalline Approximant

(Materials Transactions Vol.62 No.3)



物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 研究員 ○岩崎 祐昂 君
 東京大学工学部マテリアル工学科 学生(現：三井不動産(株)) 櫻村 知之 君
 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 助教
 (現：防衛大学校電気情報学群機能材料工学科 講師) 北原 功一 君
 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授
 (現：物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 NIMS 特別研究員) 木村 薫 君

2. Tensile Deformation of Si Single Crystals with Easy Glide Orientation (Materials Transactions Vol.62 No.7)



九州大学大学院工学府 大学院生(現：(株)SUMCO) ○鈴木 飛翔 君
 九州大学大学院工学研究院 教授 田中 將己 君
 九州大学大学院工学研究院 助教 森川 龍哉 君
 (株)SUMCO 評価・基盤技術部 課長補佐 藤瀬 淳 君
 (株)SUMCO 評価・基盤技術部 部長 小野 敏昭 君

3. Improving the Pitting Corrosion Resistance of AA1050 Aluminum by Removing Intermetallic Particles during Conversion Treatments (Materials Transactions Vol.62 No.8)



東北大学大学院工学研究科 大学院生(現：東北大学金属材料研究所 学術研究員) ○柿沼 洋 君
 東北大学大学院工学研究科 教授 武藤 泉 君
 (株)UACJ R&D センター 大谷 良行 君
 (株)UACJ R&D センター 舛井 隆宏 君
 東北大学大学院工学研究科 准教授 菅原 優 君
 東北大学 参与, 名誉教授 原 信義 君

◇日本金属学会秋賞の概要◇ (英語表記はホームページ：[表彰関係](#) ご覧下さい)

技術開発賞	まてりあ“新技術・新製品”の著者で、創意あふれる開発研究を推奨する目的で、金属工学ならびにこれに関連する新技術・新製品などの独創的な技術開発に携わった技術者に対して授賞する。
奨励賞	金属材料工学ならびに関連分野で卓越した業績を挙げつつある5月末時点で 33歳以下 の次世代を託する優れた若手研究者(工業技術部門は企業の研究者または技術者)に授賞する。 部門：物性，組織，力学特性，材料化学，材料プロセス，工業材料，工業技術
まてりあ論文賞	日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した論文で、学術または科学技術上優秀で且つ金属及びその周辺材料に係る分野の進歩発展に顕著な貢献をした論文に対して授賞する。
まてりあ啓発・教育賞	日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した記事で、まてりあ記事の特徴を活かし、金属及びその周辺材料に係る啓発や教育に顕著な貢献をした記事に対して授賞する。
村上記念賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野における先駆的研究および開発に格段の功績を挙げた方に授賞する。
村上奨励賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野で卓越した業績をあげつつある5月末時点で 40歳以下 の若手研究者に授賞する。
論文賞	前年1ヵ年の会誌または Materials Transactions に掲載された論文の中から特に優秀な論文に対して授賞する。 部門：物性，組織，力学特性，材料化学，材料プロセス，工業材料
新進論文賞	前年1ヵ年の会誌または Materials Transactions に掲載された 35歳以下 の若手による論文中、学術上または技術上特に優秀な論文に対して授賞する。
優秀ポスター賞	ポスターセッション発表者を対象に、優秀なポスターおよび発表者に対して授賞する。本賞の贈呈は各大学，研究所に委託しこれを行う。
高校・高専ポスター賞	高校生・高専(3年生以下)学生の優秀なポスターおよび発表者に対して授賞する。本賞の贈呈は各学校に委託しこれを行う。

第 12 回 日本金属学会まてりあ賞 受賞論文・記事(3 編 6 名)

(部門別掲載号順)

[まてりあ論文賞] (2 編 5 名)

1. 人工股関節用 β Ti 合金システムの研究開発

(まてりあ 60 巻 11 号)



東北大学
名誉教授

花田 修治 君

2. 炭素鋼のミクロ組織の電気化学特性解明と組織制御による高耐食化

(まてりあ 60 巻 12 号)



物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
研究員

門脇 万里子 君



東北大学大学院
工学研究科
教授

武藤 泉 君



東北大学大学院
工学研究科
准教授

菅原 優 君



東北大学

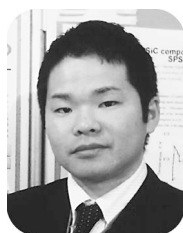
参与, 名誉教授

原 信義 君

[まてりあ啓発・教育賞] (1 編 1 名)

金属材料の手引き 1. 組織観察 1-3 走査型電子顕微鏡を用いた分析手法 1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法 (EDS)による元素分析

(まてりあ 60 巻 8 号, 10 号)



(一財)ファインセラミ
ックスセンター
ナノ構造研究所
上級技師

横江 大作 君



第 37 回優秀ポスター賞受賞者, 第 8 回高校・高専学生ポスター賞受賞者のご報告は次号(12 号)にて会告いたします。

企画にあたって

山中謙太¹ 堤 祐介² 李 誠 鎬³ 植木 洸 輔⁴
松垣あいら⁵ 趙 研⁵ 池尾直子⁶ 袴田 昌 高⁷

超高齢社会を迎えた我が国では医療技術の発展と相俟ってインプラントや人工臓器を用いた治療がより身近なものになっている。疾患等により喪失した身体機能を代替するための生体医療材料には使用される箇所や対象とする機能に応じて様々な特性が求められ、構造材料と機能材料の両方の側面を有するユニークな材料系である。したがって、金属材料、セラミックス、高分子材料が目的に応じて使い分けられ、それらを複合化することでインプラントの開発と臨床応用が行われてきた。さらに、生体組織と材料の界面反応や親和性に関する学術的理解が高まり、生体組織と調和する「ハーモニックバイオマテリアル」、最近では生体との相互作用を積極的に活用して能動的に制御する「バイオアダプティブ材料」といった新たな概念が提案されている。

このような背景から、第7分野(生体・医療・福祉)では、生体医療材料の材料科学・工学としての多様性・学際性を強く意識し、他分野や他学協会との連携を通じた研究活動を展開している。そこで本特集では、「異分野融合」「材料横断」をキーワードに、様々なバックグラウンドを持つ執筆者に最近の生体医療材料に関する研究成果をご紹介いただいた。

吉田佳典先生(岐阜大学)には、「**生体親和性塑性加工と金属積層造形条件最適化の事例**」と題して、塑性加工と陽極酸化処理を組み合わせた表面生体活性制御技術、カスタムメイドインプラントの製造技術として期待の大きい金属積層造形における未溶融欠陥発生予測モデルについて解説していただいた。水谷正義先生(東北大学)には、「**加工の視点で考える歯科材料の高機能化・多機能化の可能性**」と題して、金属積層造形やレーザープロセスによる表面構造・機能付与と歯科治療への応用について加工プロセスの観点から解説していた。

だいた。藪塚武史先生(京都大学)には、「**アパタイト核を用いた界面制御による生体活性機能材料の創成**」と題して、アパタイト核の析出による界面制御と様々な硬組織代替材料や微粒子を対象とした生体活性付与について解説していただいた。中村仁先生(九州工業大学)には、「**層状構造をもつ無機化合物を応用した医用機能材料の創製**」と題して、無機層状化合物の有機装飾により作製した無機イオン種の徐放機能や細胞親和性を有する複合材料について解説していただいた。平野満大先生(香川大学)と大津直史先生(北見工業大学)には、「**医療器具用金属材料における抗菌表面処理技術の研究開発—ナノピラー形成による抗菌機能化—**」と題して、物理的プロセスによるナノピラーの形成と抗菌機能表面の作製について解説していただいた。岡田正弘先生、松本卓也先生(岡山大学)には、「**生体軟組織に瞬間接着するチタン—自己接着性インプラントの開発—**」と題して、酸処理によるチタンの生体軟組織接着性の発現と新しい金属製固体接着材としての可能性について解説していただいた。林 智広先生(東京工業大学)には、「**表面・界面・情報科学の融合による抗付着性コーティング材料の設計**」と題して、コンビナトリアル的な実験的手法と機械学習を組み合わせた抗付着性自己組織化単分子膜の開発を例に、生体材料開発における情報科学的手法の応用について課題を含めて解説していただいた。最後に、横田知之先生(東京大学)には、「**有機デバイスの生体・医療応用**」と題して、高解像度かつ高速撮像が可能なフレキシブル有機イメージャーの開発について、作製プロセス・基礎特性からウェアラブル医療機器への応用まで幅広く解説していただいた。

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

² 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点

³ 産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門

⁴ 近畿大学理工学部機械工学科

⁵ 大阪大学大学院工学研究科

⁶ 神戸大学大学院工学研究科

⁷ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

Preface to Special Issue on Interdisciplinary Biomaterials Research

Keywords: biomaterials, additive manufacturing, laser processing, apatite, layered compound, antibacterial surface treatment, soft tissue adhesion, machine learning, flexible organic electronics

2022年10月3日受理[doi:10.2320/materia.61.731]

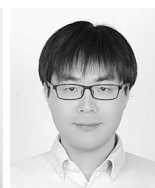
本特集にてご紹介したように、生体医療材料研究において異種材料の複合化や表面処理・構造制御による新材料開発や既存材料の高機能化が大きく進展している。また、生物工学的アプローチに留まらず、塑性加工や金属積層造形等の加工技術、情報科学、エレクトロニクスへと研究の裾野を広げ、生活の質の維持・向上という社会的重要性の高い課題に取り組んでいる。自動車や航空機分野ではマルチマテリアル化が注目を集めているように、材料の複合化や機能付与、そのためのプロセス開発は材料研究全般において重要であり、多様な学術的視点や分野を超えた連携が必要不可欠である。生体医療分野における先行例を紹介した本特集の内容が本学会会員の皆様の今後の研究の参考となれば幸いである。



山中謙太



堤 祐介



李 誠鎬



植木洸輔



松垣あいら



趙 研



池尾直子



袴田昌高

生体親和性塑性加工と 金属積層造形条件最適化の事例

吉田佳典*

1. はじめに

我が国の人口は1973年の第二次ベビーブームを境に減少している。我が国における将来推計人口推移⁽¹⁾において、15歳から64歳のいわゆる生産年齢人口は減少の一途をたどり、40年後においては約3,000万人の減少が予測されている。65歳以上の高齢者および生産年齢人口の比は2022年現在のところほぼ1:2であるが、2060年においては1:1.25であり、1人の高齢者をほぼ1人の現役世代が支える構図が予想されている。

加えて、団塊の世代と呼ばれる第一次ベビーブーム世代(1947-1949年生にかけて約806万人が出生⁽²⁾)が2025年ごろに75歳以上の後期高齢者となる。このいわゆる「2025年問題」においては、体力低下や寝たきりの状態にある高齢者の介護や医療のニーズ需要増に対する、生産年齢人口減による医療サービス供給のバランスの崩壊が予想される。認知症に加え、骨粗鬆症を含む外科的疾患の増加も予想される。このような超高齢化社会に突き進む我が国においては、今後さらなる高度医療技術の開発が求められている。

体内で使用される人工インプラントに目を向けると、我が国はその多くを輸入に頼っており、その形や大きさは必ずしも日本人の体型に合っているとは限らず、患者の体型に合わせたインプラントのカスタムメイド化が重要である。また超高齢化社会において使用量が増加することを考慮すると、生産性向上およびコスト削減によって価格を安定化させることで広く普及させる必要がある。すなわち、我が国における医療材料加工技術の高度化は、国産化による形状最適化、短納期化および低コスト化にもつながる重要な役割を有している。

本稿では、量産化および規格化が容易な塑性加工法の一種である転造プロセスに着目し、種々のマイクロ表面凹凸を付与

することで生体活性を制御可能な骨ねじの創製技術の研究事例を紹介する。また、カスタムメイド化対応に必須となる金属積層造形においては、造形物の形状自由度が高い一方で、内部欠陥および造形時間が長い点が問題となる。そこで、未溶融欠陥発生予測モデルを提案し、簡易な実験によって造形パラメータを同定することで、欠陥が発生しない最適造形条件予測技術を開発した事例について紹介する。

2. 生体親和性塑性加工法の開発

本研究においては転造によって純チタン丸棒の表面に微小凹凸分布を傾斜付与し、さらに陽極酸化によって表面にチタニアを成膜した。これらをラット脛骨に埋植し、チタン丸棒および骨ねじ表面の生体活性ならびに抜去トルクを評価した。以下にその実験方法および結果を示す。

(1) Ti 骨ねじ微小凹凸表面創成実験⁽³⁾⁽⁴⁾

全長8 mm、呼び径M2の純Ti骨ねじを2段階の転造によって製造した(図1)。第一プロセスにおいて、純Ti丸棒をM2のねじに成形する。金型全域の表面粗さを平滑にしており、これが被加工材に転写されることによって表面が平滑なねじが製造される。第二プロセスにおいては3組の転造ダイスを用意し、その表面を(a)全域にわたって平滑($Ra \approx 0.05 \mu\text{m}$)にしたもの、(b)ねじ山に接触する箇所を平滑として谷に接触する箇所を粗く($Ra \approx 1.5 \mu\text{m}$)にしたもの(図2)、(c)ねじ山を粗くして谷を平滑にしたものの3種類を準備した。第一プロセスで転造された平滑ねじを本プロセスにて軽圧下条件下で再度転造することによって、3種類の表面凹凸分布を有する骨ねじを作製した。またこれにチタニア成膜を施したものとそうでないものとの2種類を作り分けた(表1)。骨ねじの一端は、抜去トルク計測時にトルクドライ

* 東海国立大学機構岐阜大学 地域連携スマート金型技術研究センター；教授(〒501-1193 岐阜市柳戸1-1)
Development of Bioactive Metal Forming Technology and Optimization of Metal Additive Manufacturing Process; Yoshinori Yoshida (Center for Advanced Die Engineering and Technology (G-CADET), Gifu University, Tokai National Higher Education and Research System, Gifu)
Keywords: biomaterials processing, metal forming, additive manufacturing, bioactive surface processing
2022年9月25日受理[doi:10.2320/materia.61.733]

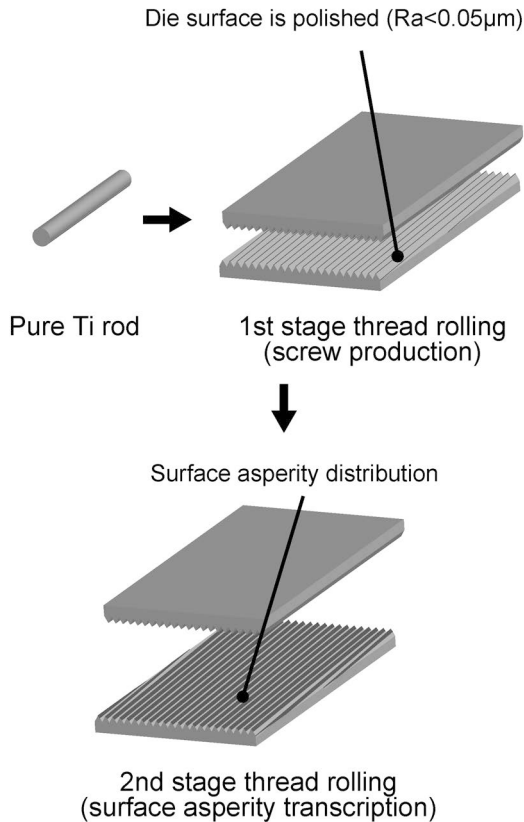


図1 動物実験用骨ねじ創成プロセスの模式図.

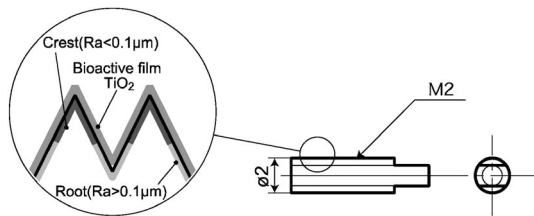


図2 動物実験用骨ねじの模式図.

表1 骨ねじ表面凹凸分布条件.

条件	表面凹凸	表面処理
1A	山:F*, 谷:F	転造まま
1B	山:F, 谷:F	TiO ₂ 成膜
2A	山:F, 谷:R**	転造まま
2B	山:F, 谷:R	TiO ₂ 成膜
3A	山:R, 谷:F	転造まま
3B	山:R, 谷:F	TiO ₂ 成膜

F*: Ra ≒ 0.05 μm, R**: Ra ≒ 1.5 μm,

バーを設置することができるように、放電加工によってキー構造に加工した。

(2) チタニア成膜

チタニア(TiO₂)は骨親和性ならびに伝導性に優れた生体活性物質である。Ti表面にチタニアを形成する手法とし

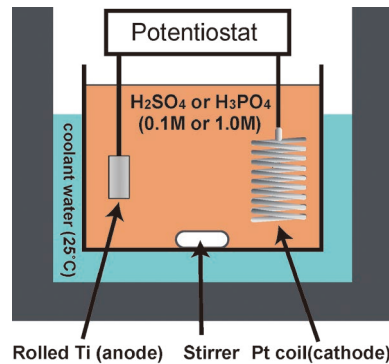


図3 陽極酸化の模式図。(オンラインカラー)

て、高温気相中で表面酸化する気相中高温酸化法や酸性水溶液中でTiをアノード電解する陽極酸化法がよく用いられる。過去の報告⁽⁴⁾では、後者がより高生体活性であったことが示されており、本研究でも陽極酸化法を採用した。Tiを適当な酸性水溶液中でアノード電解すると、Ti表面には酸の種類やpH、温度や電位に応じた膜厚や表面形態を持つチタニアが生成する。本研究においてはリン酸を用いて陽極酸化を行った(図3)。前述の転造ねじおよびPtコイルをそれぞれ陽極および陰極とし、両極間電位は0.1 V/sで上昇させてこれが100 Vに達した段階(1000秒後)で実験を終了した。

(3) ラット脛骨埋植実験および生体活性評価

ラット脛骨に転造骨ねじを埋植し、生体活性を評価した。9週齢のラット脛骨骨幹部(両足)に、転造骨ねじを埋植し、2週間生育した。その後、埋植骨ねじ試験片およびその周辺の骨組織を含む箇所を切り出し、厚さ20 μmに研磨加工し試料とした。同一製造条件について5サンプル採取し、平均値を用いた。

生体活性評価方法について、上記試料をトルイジンブルーにて染色し、試料表面上に骨組織が生成した領域を定量した。また、試料の埋植部分の長さに対する試料上に骨組織が生成した部分の長さの比によって「骨-インプラント接触比(R_{B-I})」を定義し、生体活性を評価した。試料ならびに定量の例を図4に示す。骨の構造は皮質骨部(骨表面において硬

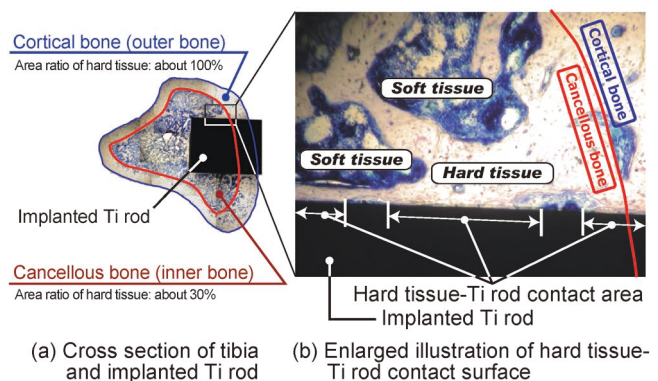


図4 インプラント試料-骨界面の組織写真。(オンラインカラー)

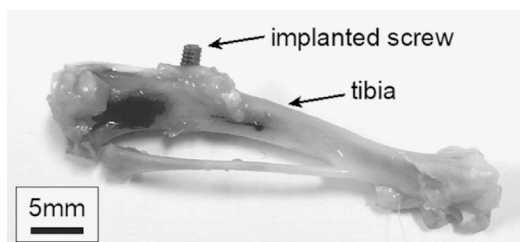


図5 転造骨ねじを埋植した骨サンプル.

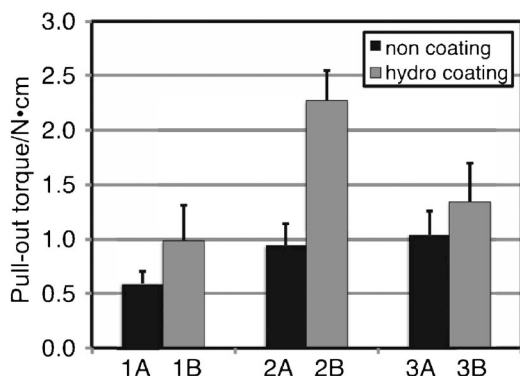


図6 表面凹凸分布およびチタニア成膜が骨ねじの抜去トルクに及ぼす影響.

組織で構成され力学的支持を担う)と、海綿骨部(骨内部において骨代謝が速く、硬組織が約3割)で構成されており、それぞれ R_{B-I} を評価した。

さらに、転造骨ねじの埋植試料(図5)において骨表面から突出したTi材先端キー部にトルクドライバーをセットして回転させることで抜去トルクを測定した。回転量は角度計によって測定した。ここで、回転の初期に生じる最大トルク値をもって抜去トルクを定義した。

(4) 実験結果

骨ねじの抜去トルク測定結果を図6に示す。全ての条件において陽極酸化によって抜去トルクが向上した。また、陽極酸化を施した2Bにおいて、最大抜去トルク(2.27 N·cm)が発現した。この条件においては、ねじ山および谷ともに平滑な1Bの結果(1.22 N·cm)と比較して、2Bにおいてはねじ谷部分の表面凹凸がトルクに寄与した。また陽極酸化を施さない1Aおよび2Aの結果を比較しても、それほど大きなアンカー効果は得られておらず、ねじの谷形状(角度60°)と表面凹凸ならびに陽極酸化の効果によって大きな生体活性向上が得られたものと考えられる。

次に、骨ねじの抜去トルクと生体活性の関係を図7に示す。チタニア成膜表面処理の優位性は、これまでの結果と同様に明確に示されている。抜去トルクが最大であった2Bに着目すると、谷部における硬組織生成量が、皮質骨および海綿骨のいずれにおいても他の条件と比して最大となっている。巨視的なねじ谷部形状とその表面粗さの組み合わせが硬組織形成に影響を及ぼしている。

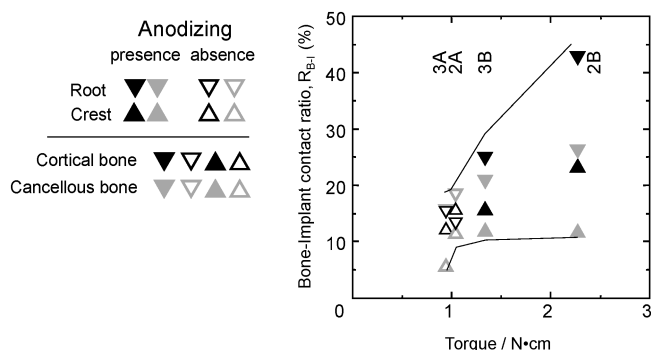


図7 骨ねじの抜去トルクと生体活性の関係.

骨ねじ谷部の表面粗さをコントロールすることによって抜去トルクを効果的に変化させることが可能である。

3. 金属積層造形未溶融欠陥予測モデルの構築

金属積層造形は複雑な立体形状を3次元CADデータから直接造形することができ、医療分野や航空機分野での活用が期待されている。一方で、材料が熱源の走査による局所的溶融・急冷プロセスであるため、造形条件の組み合わせによっては、溶融された金属が連続しないポーリング(図8)、メルトプール内に溶融時に生じる欠陥が残留するキーホール(図9)、不適切なハッチングピッチ設定による未溶融欠陥(図10)が生じることで延性の低下につながる。そこで、造形条件の

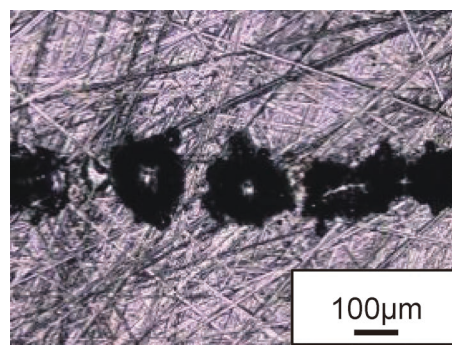


図8 ポーリング欠陥。(オンラインカラー)

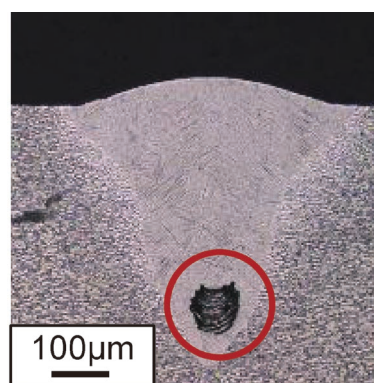


図9 キーホール欠陥。(オンラインカラー)

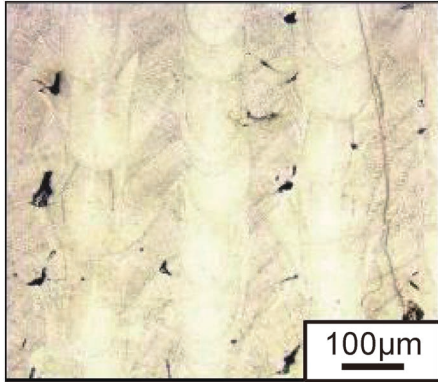


図10 未溶融欠陥。(オンラインカラー)

組み合わせを最適化する手法の登場が望まれる。造形条件が造形品質に及ぼす影響を実験的に調査する方法としては、種々の造形パラメータの組み合わせでブロックを造形し、その空孔率や機械的特性を求めることで造形条件を評価する方法が広く行われている。しかしながらこの場合、大量のブロックを造形・評価しなければならず、より簡易な方法で造形条件の最適化を行う方法が求められる。また、金属積層造形法は鍛造や切削に比べて造形時間が長いため、生産性の観点からより短い時間で造形する造形条件の組み合わせを求める必要がある。

本研究では選択的レーザー溶融法(Selective Laser Melting: SLM)による金属積層造形において、レーザー照射によって投入されるエネルギー密度一定の条件下で、レーザー照射条件が造形後のマルエージング鋼の未溶融欠陥生成に及ぼす影響を調査した。エネルギー密度を一定とすることは、すなわち1層あたりの造形時間を一定とすることと等しく、投入エネルギーおよび生産速度を一定とした条件で機械的特性を評価することができる。レーザー照射条件を変更して造形したブロックから微小な試験片を切り出し、引張試験に供し、引張強さおよび破断相当ひずみの評価を行った。また、レーザー走査線に垂直な断面のマイクロ組織観察を行い、空孔率を評価するとともに、1本のビード断面形状とハッチングピッチの関係から幾何学的に未溶融部が生成せず、なおかつ溶融部オーバーラップが最大となる最適条件を検討した。

(1) 溶融部オーバーラップモデル⁽⁵⁾

未溶融欠陥生成予測モデルである溶融部オーバーラップモデルの模式図を図11に示す。レーザーの走査方向に垂直な断面において、シングルトラックの上面およびメルトプール境界の輪郭で囲まれた領域を溶融部とする。前層で造形した造形物の上面に平行に x 軸をとり、溶融部形状の中心、積層高さ方向に y 軸をとる。左右対称と仮定した溶融部断面形状が、 x 方向にハッチングピッチ h の間隔で、 y 方向には積層高さ t の間隔で繰り返されることで立体形状が造形されると仮定する。隣り合うトラックおよび層の間で溶融部形状がオーバーラップしていない領域が生じた場合、未溶融欠陥が生成することを示す。すなわち、 $x=h/2$ における溶融部がオーバーラップする高さ(図11中の $\alpha+\beta$)が積層高さ t を超えない

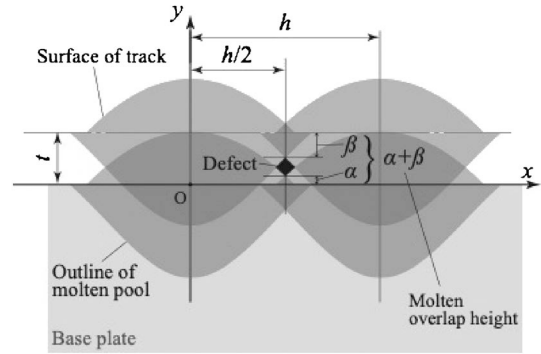
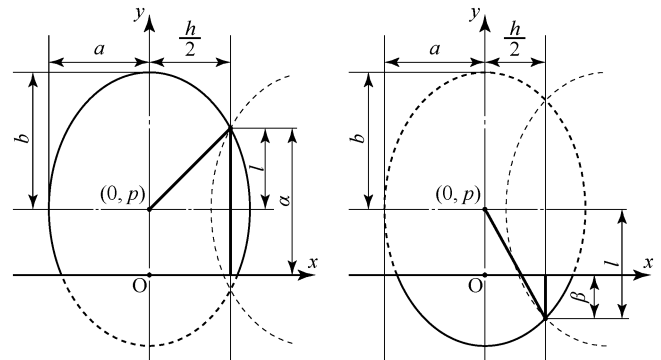


図11 溶融部オーバーラップモデルの概念図。



(a) 上部溶融部長さ α (b) 下部溶融部長さ β

図12 シングルトラック断面楕円近似モデル。

条件では未溶融欠陥が生成するものと考えられる。すなわち未溶融欠陥が発生しない必要条件は次式で表される。

$$\alpha + \beta > t \quad (1)$$

シングルトラックの溶融部形状に影響を与えるパラメータとして、主にレーザーパワー、レーザーパワーの吸収率、スポット径、走査速度、積層厚さが考えられる。ここでは吸収率を一定と仮定し、また、スポット径および積層厚さを固定して、レーザーパワー P および走査速度 v が溶融部形状に及ぼす影響を検討した。

(2) シングルトラック断面形状のモデル化

ビード上面形状(溶融部上面形状、図12(a)の上部実線部)ならびにメルトプール境界形状(溶融部下面境界線、図12(b)の下部実線部)それぞれの楕円弧での近似を試みた。パスを1本のみ造形したビードの断面において、前の層の表面に平行に x 軸を、積層高さ方向に y 軸をとる。楕円弧は左右対称と仮定し、溶融部中心に原点をとると次式で表される。

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{(y-p)^2}{b^2} = 1 \quad (2)$$

ここで、 a および b は x および y 方向の形状因子、 p は楕円中心の y 座標である。

上下楕円弧で囲まれた断面を持つ溶融部の生成がハッチングピッチ h および積層高さ t の間隔で左右上下方向に繰り返されることで造形される。ここで、隣り合う溶融部がオーバ

ラップする境界，すなわち $x=h/2$ におけるビードの高さを α ，メルトプールの深さを β とすると， $\alpha+\beta$ で溶融部オーバーラップ高さを定義できる．式(2)から， α および β は次式で表される．

$$\alpha = b_U \sqrt{1 - \frac{h^2}{4a_U^2} + p_U} \quad (3)$$

$$\beta = b_L \sqrt{1 - \frac{h^2}{4a_L^2} - p_L} \quad (4)$$

(3) シングルトラック実験およびモデルパラメータ同定

積層造形装置には金属光造形複合加工機 LUMEX Avance-25 (松浦機械製作所) を用いた．本装置は粉末床 SLM を採用している．対象材はマルエージング鋼とし，粉末粒径は $45 \mu\text{m}$ 以下で，S50C ベースプレート (板厚 10mm) 上に窒素雰囲気内でシングルトラックおよびブロック造形を行なった．またレーザー照射によって投入されるエネルギー密度 $E[\text{J}/\text{mm}^3]$ は次式で表される⁽⁶⁾．

$$E = \frac{P}{vht} \quad (5)$$

ビードおよびメルトプールの形状および寸法はレーザーのパワー，スポット径，走査速度，レーザーの吸収率の関数である．本研究ではレーザーパワー，スポット径が一定であり，レーザーの吸収率も一定と仮定した．つまり，ビードおよびメルトプール形状は走査速度で決まるものとする．ここでレーザー照射による1秒あたりの造形面積を塗りつぶす速度を V_h [mm^2/s] とすると， $V_h = v \cdot h$ となる．造形物への投入エネルギー量を一定にするため，塗りつぶし速度 V_h が一定となるように走査速度 v とハッチングピッチ h の組み合わせを4水準設定した．積層造形条件を表2に示す．レーザー走査パスは一方方向で区間分割(セル分割)は行わず，また各層ごとの走査パターンは変化させず，なおかつパスをずらすことはしなかった．図13に4種のシングルトラック断面および寸法評価結果を示す．ビード上面ならびにメルトプール境界線の各輪郭上の11点の座標を測定し，最小二乗法を用いて楕円を同定することで式(3)および(4)のパラメータを h の一次関数として同定した．

(4) 実験結果

図14に式(3)および(4)の和で表される溶融部オーバー

表2 シングルトラック積層条件.

Condition	1	2	3	4
Laser power P [W]	320			
Laser spot diameter [μm]	200			
Hatching pitch h [μm]	50	100	150	200
Scan rate v [mm/s]	1680	840	560	420
Filling rate V_h [mm/s]	84			
Layer thickness t [μm]	50			

ラップ長さの予測結果と，実験結果(図13)の比較を示す．これらは良い一致を示している．また，同条件で造形したブロック断面の空孔率を図15に示す．溶融部オーバーラップと空孔率是对応しており，モデルの有効性が示された．また条件2が最適造形条件である．

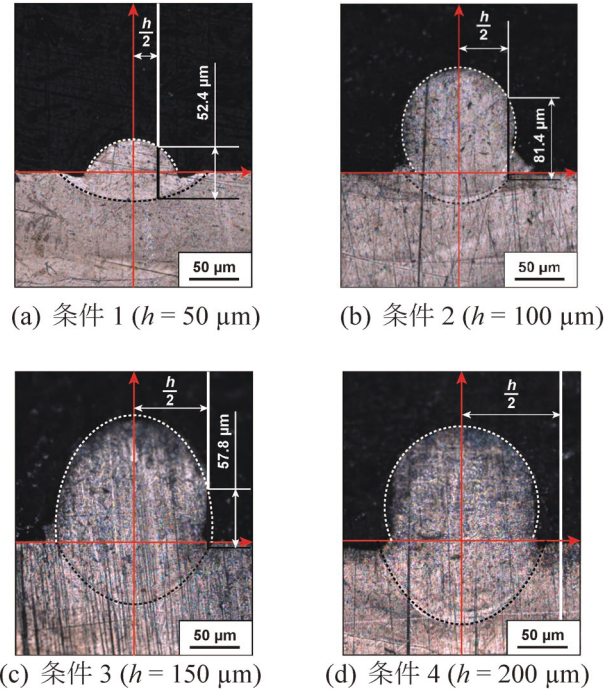


図13 ビードおよびメルトプール断面．(オンラインカラー)

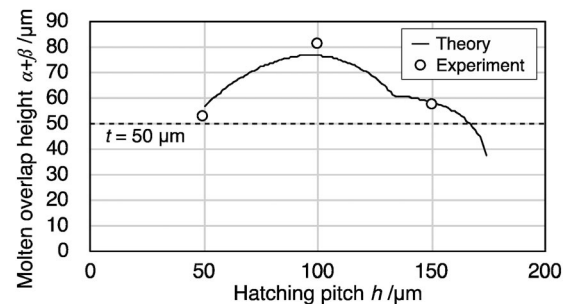


図14 溶融部オーバーラップ長さとハッチングピッチの関係．

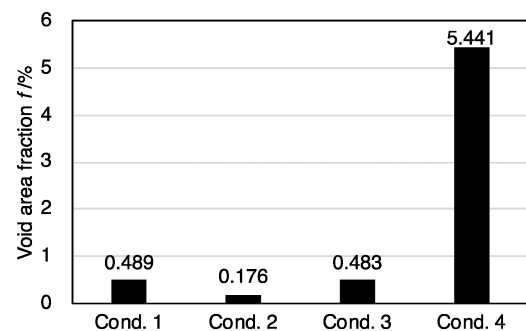


図15 造形ブロックの空孔面積率．

4. ま と め

転造によって純 Ti 骨ねじ表面に微小凹凸傾斜分布をコントロールすることによって拔去トルクを制御する塑性加工技術を紹介した。また、金属積層造形における未熔融欠陥発生を熔融部オーバーラップモデルと簡易なシングルトラック実験によって予測する技術を紹介した。今後は塑性加工と金属積層造形を融合することで、造形物の強度および伸びを向上し、生体親和性および安全性の高い人工インプラント製造技術の開発を目指す。

骨ねじ拔去トルク制御技術開発は、名古屋大学黒田健介博士、市野良一博士ならびに(株)三明製作所との共同研究において開発された。また金属積層造形最適条件予測モデルの構築は、島根大学杏掛あすか博士および大同特殊鋼(株)との共同研究の成果である。ここに、各位へ深甚なる謝意を表す。

文 献

- (1) 国立社会保障・人口問題研究所：日本の将来推計人口，人口問題研究資料，336(2017)。
- (2) 厚生労働省：平成21年(2009)人口動態統計(確定数)の概況，(2010)，厚生労働省ホームページ。
- (3) Y. Yoshida, K. Kuroda, R. Ichino, N. Hayashi and N. Ogihara, Y. Nonaka: *Procedia Engineering*, **81**(2014), 340.
- (4) Y. Yoshida, K. Kuroda, R. Ichino, N. Hayashi, N. Ogihara and Y. Nonaka: *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **61**(2012), 579-582.
- (5) 杏掛あすか，吉田佳典，児嶋 彬，岡島琢磨：塑性と加工，**61**(2020)，211-216.
- (6) A. Simchi and H. Pohl: *Mater. Sci. Eng. Ser. A*, **359**(2003)，119-128.



吉田佳典

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1998年3月 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了

1998年8月 名古屋大学大学院 助手

2009年4月 岐阜大学工学部機械工学科 准教授

2021年4月 島根大学次世代たたら協創センター 教授

2022年4月 現職

専門分野：塑性加工学・積層造形学

◎生体親和性塑性加工技術および塑性変形付加積層造形技術開発に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

加工の視点で考える歯科材料の 高機能化・多機能化の可能性

水谷正義*

1. はじめに

我が国は今まさに超高齢社会にあり、今後も総人口の減少と高齢化の進行が予想されている。少子高齢化が進む中、厚生労働省は2000年から推進する国民健康づくり対策「21世紀における国民健康づくり運動(健康日本21)」で健康寿命の延伸及び生活の質(Quality of life, 以後 QOL)の向上を目的の一つとしており、その目的達成のために掲げられた目標の一つが「歯・口腔の健康」である。歯・口腔の健康は、食物の咀嚼・摂取や構音などを良好に保つために重要であり、食事や会話を楽しむなどの QOL 向上に大きく寄与する。また、生涯にわたり自分の歯でものを噛むことを目的とした「8020運動」も提唱されている。しかしながら、歯はう蝕や歯周病により損失する可能性があり、歯を損失した場合の QOL 低下は避けられないのが現状である。

こうした中で、近年では加工や表面処理により材料あるいは生体組織自体に複数の機能性を持たせ QOL を維持する取り組みが注目されている。それらの取り組みは著者らがまとめたもの⁽¹⁾も含めて数多くの論文、記事が執筆されているのでぜひ参考にされたい。本稿では表面の高機能化を目的としたもののうち、「加工」と「歯科治療」をキーワードとした著者らの研究について3つの具体的な事例を挙げながら概説する。

2. 3D 金属積層造形を応用した微細ラティスコーティングの開発

現在普及しているインプラント(歯科インプラント)には、

克服すべきいくつかの課題が存在しており、その中の一つが力学的応力遮蔽(Stress shielding)と呼ばれる現象により引き起こされる骨脆化問題である⁽²⁾。応力遮蔽現象はインプラントに使用される材料(例として Ti-6Al-4V 合金(弾性率: 110 GPa)⁽³⁾と生体骨(弾性率: 10~30 GPa)⁽⁴⁾)との弾性率の乖離に起因して生じる。すなわち弾性率の大きなインプラントを生体骨内部に埋入した場合、インプラントが荷重を負担するため周囲の骨に荷重が伝達されなくなる。その結果、骨吸収が誘起されるために骨成長が阻害され、もともと正常な骨が脆化してしまう。このような観点から、インプラントに使用される材料に空孔を導入することで弾性率を低下させる試みが数多く報告されており⁽⁵⁾⁽⁶⁾、多孔質構造(ラティス構造)に注目が集まっている。

多孔質構造を有する新たなインプラント作製手法として 3D 金属積層造形法が注目されている。本手法は極めて高い形状設計自由度を有することから、外形上の最適化や、応力遮蔽の緩和を目的とした内部多孔質構造の創成に有効であると考えられている。また、造形物の特異な金属組織⁽⁷⁾や機械的性質⁽⁸⁾を利用したインプラントの多機能化に関する研究も精力的に行われおり、同手法によりカスタマイズされた、長寿命かつ高機能なインプラントの実用化が期待されている。

この金属積層造形法を「加工」の視点から考えると、既存の技術においてインプラントの機能発現に期待が持てる多孔質構造を造形できる手法は現時点では Powder Bed Fusion (PBF)法であるといえる。ただし、この PBF 法による造形体は、平坦な面での造形に限定されるとともに、レーザあるいは電子ビーム照射によって金属粉末には高いエネルギーが投入されることから、造形条件によっては造形体内部に欠陥が生じる、あるいは熱ひずみや残留応力が発生するといった問

* 東北大学大学院工学研究科; 准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

High Functionalization and Multi-functionalization of Dental Materials from the Viewpoint of Manufacturing; Masayoshi Mizutani* (*Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: additive manufacturing, laser processing, PJD (powder jet deposition), bio-implants, biomaterials, surface texturing, LIPSS (laser induced periodic surface structure), multi-function, anti-bacteria

2022年7月13日受理[doi:10.2320/materia.61.739]

題もある。また、高価な粉末を多量に使うことや、長い造形時間など、解消すべき課題も残されている。

一方、金属積層造形法の1つである Direct Energy Deposition (DED) 法では、PBF 法とは異なり、粉末を平坦に敷き詰める必要がないため、曲面をもつような素材上にも造形することができる大きな利点である。また PBF 法では製品すべてを粉末の熔融によって得る必要があったが、本手法ではある程度出来上がった製品(バルク材)の表面に、必要な分だけ造形(コーティング)することができる。このような特徴を生かすことで、金型やタービンブレードなど高額部品の欠損補修に用いられている。ただしこの手法の場合、加工点に対する強いガス流の影響などにより、ラティス構造のような任意の形状の多孔質構造体をサポート体なしで造形することは極めて難しい。

そこで著者らは、機能を持つ 3D 構造を製品表面に付与するというコンセプトのもと、PBF 法が得意とする微細なラティス構造を、DED 法のように曲面などの形状表面へ造形(コーティング)可能とする新たな技術の開発を行っている。本技術を著者らは『微細ラティスコーティング』と名付けている。なお、詳細については参考文献を参照されたい⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。微細ラティスコーティングの概念を示した造形サンプルを図 1 に示す、同図は市販品の直径 6 mm の純チタン製丸棒の円周部表面に対して、純チタン粉末とレーザーによるラティス構造を形成したものであり、各部材構造(梁、柱構造)の幅は約 0.1 mm を達成している。微細ラティスコーティングの特徴は次の 4 点でまとめることができる。(I) 機能発現のために必要な微細性を有するラティス構造を造形できること、(II) 任意の自由曲面上に造形できること、(III) 機能発現に必要な部位に必要な量だけ造形できること、(IV) 母材への入熱が少なく、熱変形が限定的であることである。なお(IV)の熱変形に関して、積層造形はあくまで金属粉末を用いた溶接技術であるので、母材に対する熱ひずみは避けては通れない。ただし、本技術ではラティス構造の微細性を前提としているため、母材への入熱は通常の造形手法よりも抑制されることを意味している。

微細ラティスコーティングの具体的な適用先の一つとして、歯科インプラントを考えている(図 2⁽¹²⁾)。歯科インプラントの人工歯根部は冒頭で述べた低弾性率化に加えて、埋入後の早期オッセオインテグレーションが必要である。このためにインプラントをポーラス金属で作る、気孔内部への骨成長によるアンカー効果を狙った事例がある。しかしながらこの場合、インプラント自体の疲労破壊の懸念があること⁽¹³⁾や、人工歯根上部の表面には口腔内の雑菌を歯肉や皮質骨の密着によって封鎖することが必要不可欠なことから、平滑面もしくは規則正しい円周溝が作られていることが多いこと⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を考えると、ポーラス金属から削り出した人工歯根の実用化は難しいのがわかる。同様に PBF 法で作った人工歯根でも、少なからず内部欠陥が発生しており、その欠陥が表面に現れることは避けようがない。これに対して著者らが提案する微細ラティスコーティングでは、従来工法によ

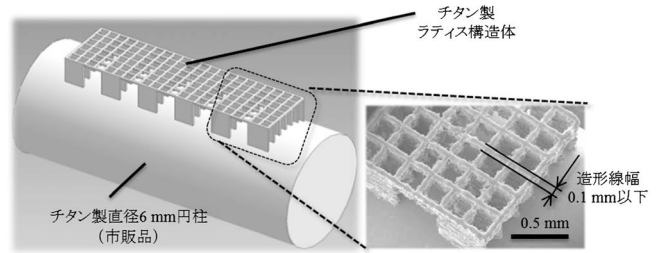


図 1 微細ラティスコーティングによる造形例。

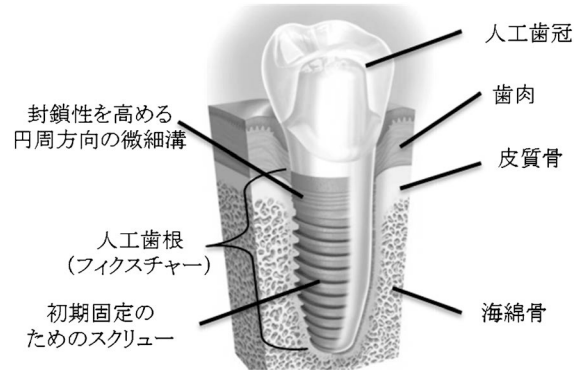


図 2 デンタルインプラント模式図⁽¹²⁾。

てインプラント体の形状を作り、その表面の一部、つまり低弾性率化やオッセオインテグレーションなどの機能が必要なところのみ、ラティス構造を始めとする特徴的な構造を造形することが可能になる。これによりインプラントの必要な部位に、望むべく機能を付与することが可能になる。

3. 超短パルスレーザーによる自己組織的微細構造の創成と材料の多機能化

歯科インプラント治療の著しい普及に伴い、インプラント周囲に炎症を起こす「インプラント周囲炎」の罹患率も増加している。具体的には、インプラント治療を受けた患者の 11~47% が 5~10 年でインプラント周囲炎に罹患することが報告されている。インプラント周囲炎は機能的に骨結合が得られたインプラント体周囲に生じた炎症によって、インプラント周囲の支持骨が消失する病態を示しており、いわゆるインプラントと骨との境界面の破壊といえる。インプラント周囲炎は天然歯の歯周病と比べ、進行は速いが症状が出にくいいため、重度になるまで気づきにくい。そのため、治療の遅れによるインプラントの動揺・脱落の危険性がある。このようなインプラントと骨との界面での「破壊」をもたらすインプラント周囲炎であるが、現時点ではその発症を防止する、あるいは治療する適切な方法は確立されていない。

インプラント体周囲の疾患は細菌の付着に始まる。そこで、インプラント表面に抗菌性を付与することが予防策として有効であり、数多くの研究がなされている。中でも表面の幾何学的な構造によって細菌の付着を防ぐ手法では、細菌付

着抑制の機序が基材表面の構造による作用であり、薬剤を用いることなく長期的効果が期待できるため、生体に対する安全性を維持しつつ効果が得られる手法として研究、開発が進められている。すなわち、細菌付着抑制表面の達成には表面の幾何学的な構造の制御が鍵となる。そうした中で著者らは、歯科インプラントの素材として広く用いられるチタン材を対象とし、レーザー加工により表面に機能性を付与する研究を行っている。

レーザー加工を利用してインプラントに機能を付与する研究の根幹は、その表面にナノからマイクロオーダーの表面構造を創り、細胞や組織の接着・接合を制御する発想にある。この方法で創り出される構造は、ある一定の間隔で周期的に配列されたものである場合がほとんどであり、接着・接合した細胞や組織の配向性まで議論できる点において特徴的である。また、使用するレーザーの種類によって創り出される構造のサイズや周期、形態は様々であり、求められる機能によって使い分けがなされている。

例えば、熱的現象を利用して材料を加工する汎用レーザーにおいても表面機能に関連する研究が進められている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。一般的なレーザー加工では入熱現象に伴う材料除去が行われる。この過程において、蒸発した被処理材や、周囲の気体が加工中にさらに加熱されることによってプラズマ化した結果、被処理材が飛散し、周囲に付着するといった現象が生じる。これをうまく利用すると、通常のレーザー加工で生じるマイクロメートルオーダーの溝構造の中に、粒状の微細な凹凸が存在する特徴的な表面の創成(図3)が可能になる⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾。産業用途でレーザー加工を利用する場合、加工によって得られる溝構造の粗化を招くため、シールドガスなどによってこのような被処理材の付着現象が起きないように工夫がなされるが、インプラントの表面ではこの特徴的な表面構造がアドバンテージとなる。

現に著者らはこれまで、歯科インプラントの歯根部に対してナノ秒レーザー加工を用いた表面改質を行い、細胞や軟組織との親和性を向上させる研究を行ってきた。具体的には、加工時に被処理材表面に熱が加わることで生じる酸化反応を利用して、「幾何学的構造」と「表面性状(結晶構造)」を同時に制御するという研究を行い、その結果として骨芽細胞との親和性を向上させることに成功している。さらに同手法により、ラットへの埋入試験による病理組織学的な評価においても良好な「骨との生着」を獲得できることを明らかにしてい

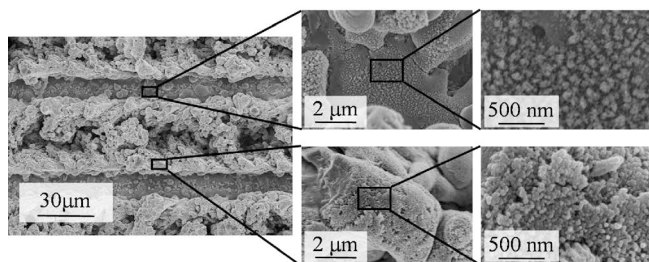


図3 ナノ秒レーザーによって創成される微細構造⁽²¹⁾。

る(図4)⁽²²⁾。

ただし同研究により骨との生着には成功したものの、それらと被処理面との生着には少なくとも数日を要し、その間にインプラント周囲に不具合をもたらす細菌の侵入を許してしまう可能性が懸念され始めている。そのため最近では細胞との親和性と抗菌性を両立するインプラント(デュアル(マルチ)ファンクションを有するインプラント)の開発が注目されている。このためには、細胞に比べてサイズの小さい(サブマイクロオーダー)の細菌に対して効果的に抗菌作用(付着抑制作用)を発現させる幾何学的構造の創成が必須である。

この点に対して著者らは、超短パルスレーザー加工の適用を進めている。超短パルスレーザー(フェムト秒レーザー、ピコ秒レーザー)と呼ばれるレーザーでは、そのパルスの長さから非熱的な加工が可能になるため、マイクロオーダーの微細かつスムーズな構造を得ることが可能である。さらに、ある特定の条件でレーザーを照射すると、LIPSS(Laser Induced Periodic Surface Structure)と呼ばれるレーザー波長に依存した(ナノオーダー)の間隔の周期的な構造を自己組織的に創り出すことが可能になる⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾。

著者らは、このLIPSS(レーザー誘起微細周期構造)と呼ばれる特殊な構造の自己組織的創成現象を応用して、任意の領域に異なる構造を創成することに成功している。この構造は通常サブマイクロオーダーの微細かつ周期的な溝はもちろん、条件によってはピラー状の形状を有する構造を創成することも可能になる(図5)⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。また、もともと溝形状を有する面⁽³⁰⁾や、粒子上の凹凸が存在する面⁽³¹⁾にレーザーを照射した場合には、これまで報告されてきたLIPSSの創成理論

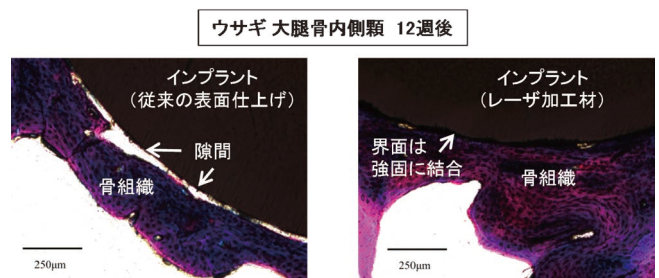


図4 ナノ秒レーザーによる骨形成能向上⁽²²⁾。(オンラインカラー)

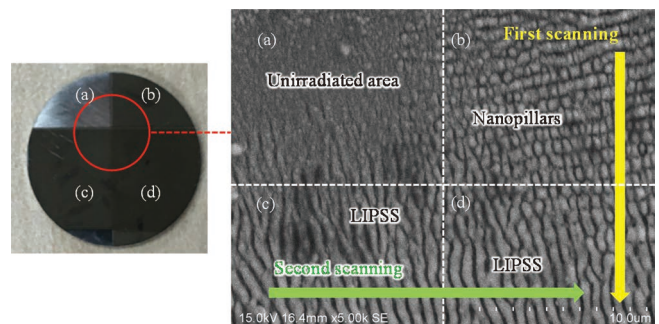


図5 レーザー照射条件や経路に応じたレーザー誘起微細周期構造(LIPSS)の変化。(オンラインカラー)

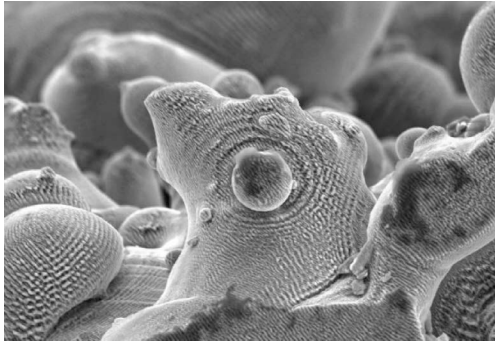


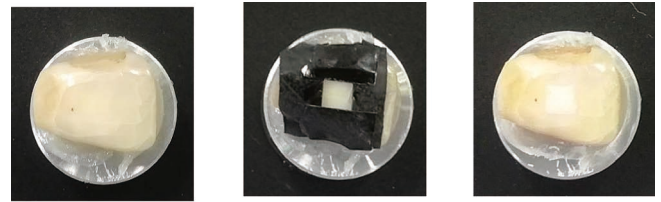
図6 積層造形面に創成されたナノピラー構造。

とは異なる構造が創成されることも実験的、解析的に解明している。例えばこの現象を踏まえ、2章で述べた積層造形技術と超短パルスレーザー照射を組み合わせると、図6に示すようなマイクロサイズの凹凸の中にサブミクロンからナノサイズの微細なピラー状の構造が存在する特徴的な構造を創成することも可能になる⁽³¹⁾。

こうして得られた構造上では、その構造に合わせて細胞の配向性が変化するとともに、細胞の分化が促進されるなどの知見も得られている^{(32)–(35)}。また、ピラー状の構造では抗菌性が発現されるといった知見も得られていること⁽³⁶⁾からも、著者が創成した種々の構造の可能性が期待できる。

4. PJD(パウダージェットデポジション)法による歯面・歯冠の審美機能制御⁽³⁷⁾

近年、歯科医療分野では生体機能の回復・改善に加え、審美歯科治療の需要が高まっている⁽³⁸⁾。従来の審美歯科治療では、コンポジットレジンやセラミックスなどの歯科修復材料を、接着性材料を介して歯面や歯冠に直接的に充填・被覆する治療法が一般的である^{(38)–(39)}。一方、現行の歯科修復材料と歯質の化学的・機械的特性が大きく異なることから、前者に微小漏洩や疲労破壊、溶解が生じ、結果として修復物が脱離したり齲蝕が発生したりすることが問題となっている⁽⁴⁰⁾。そこで、接着性材料を介さず直接的に歯質と同等の材料で歯冠を修復する新たな審美歯科治療法が求められている。この点に対して著者らは、常温大気圧下での膜形成手法であるパウダージェットデポジション(PJD: Powder Jet Deposition)法を提案しており、本手法を歯科治療に適用することを考えている。PJD法については、著者らがまとめたもの⁽³⁷⁾も含めてこれまでに数多くの論文、書籍が発行されているので詳細は省くが、PJD法における成膜は粒子の衝突界面近傍の材料のみが衝突作用により数 ns 以内に塑性変形して対象物に付着し、その繰り返しにより膜が形成される現象を利用している。このとき粒子と基板との間では化学的な結合が形成されており、基板に高強度で付着していることも明らかとなっている。PJD法を利用してヒト歯の主成分であるハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下HA)膜を形成する技術は、補綴および予防歯科の分野で有



成膜前 成膜領域 成膜後

図7 成膜前後の抜去歯の色調変化。(オンラインカラー)

用であることがすでに臨床試験により実証されている⁽⁴¹⁾。

一方で、審美機能の観点では純粋なHA膜では下地の隠蔽性に乏しく、PJD法の審美歯科治療への応用は現時点では実現されていない。そこで著者らは、PJD法による新たな機能発現を期待し、インプラント材として利用が拡大している ZrO_2 の粒子をHA粒子と複合し成膜することで歯面・歯冠の色調を制御し、審美性を兼ね備えた膜の形成に取り組んでいる。

図7がその結果の一例であるが、成膜後の抜去歯面には成膜前には認められない白色膜が観察されている。また、膜周囲の歯面には成膜によるエナメル質の破損やクラックは観察されなかった。本研究に関する紹介は、本稿では以上に留めるが、この結果はPJD法がう蝕や予防歯科治療だけでなく、審美歯科へも適用できる可能性を示すものであり、新たな歯科治療法としても期待できる。

5. おわりに

本稿では、「歯科治療」に対して「加工」によって機能を付与する、あるいは追加する方法について、著者らの最新の研究成果をもとに概説した。本稿で挙げた3つの加工プロセスは、いずれも産業界では広く知られた技術ではあるが、医療分野への適用はまだまだ多くの可能性を秘めている。詳細は本稿で述べた通りであるが、プロセス中に生じる物理現象と化学反応を積極的に活用することにより、生体・医療材料として求められる複数の機能を同時に発現させることも可能になる。現時点では安全性も含めて未解明の部分が多く残されているが、新材料開発分野、あるいは医学分野の専門家とも連携し、実用的な視点で評価を進める必要がある。

文 献

- (1) 水谷正義, 大塚雄市, 菊池将一: 材料, **68**(2019), 723–729.
- (2) 埜 隆夫: 防錆管理, **46**(2002), 286–292.
- (3) 岸 輝雄: チタンテクニカルガイド—基礎から実務まで—, 内田老鶴圃, (1993), 202.
- (4) 中野貴由: スマートプロセス学会誌, **3**(2014), 167–174.
- (5) I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada: Scr. Mater., **49**(2003), 1197–1202.
- (6) Q. Ye, G. He: Materials & Design, **83**(2015), 295–330.
- (7) C. Qiu, C. Panwisawas, M. Ward, H. C. Basoalto, J. W. Brooks and M. M. Attallah: Acta Mater., **96**(2015), 72–79.

アパタイト核を用いた界面制御による 生体活性機能材料の創成

藪塚 武 史*

1. 生体活性硬組織代替材料の設計指針

超高齢社会の今日、疾患等で損傷した骨や関節等の運動器の治療を支援する硬組織代替材料の需要が高まっている。一般に、人工材料を生体環境で用いる場合、埋入後に想定される炎症反応やアレルギー反応の発現の有無等、物質の安全性を考慮することが必要不可欠である。しかし、たとえ生体環境に埋入する物質が無害であっても、生体は通常、生体環境に埋入された材料を防御反応によって周辺組織から隔離するように働くため、材料と骨組織との界面で緩みが生じ、骨欠損部での材料の固定が妨げられてしまう⁽¹⁾。したがって、人工関節等の多くは交換手術が必要とされ、患者への侵襲性の点で課題が残されている。

1970年代、Henchらによって、骨と結合するセラミックス(Bioglass[®])⁽²⁾が世界に先駆けて発明された。その後、水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)焼結体⁽³⁾、結晶化ガラスA-W(Cerabone[®])⁽⁴⁾等、生体環境で骨組織とセメントレスで一体化する生体活性セラミックスが開発され、実用化に至った。これら生体活性セラミックスの多くは、生体環境で材料表面に骨組織の主要な無機成分であるアパタイトの層を形成し、材料-骨組織界面に繊維組織が介在することなく材料が骨組織と結合することが明らかにされている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。生体内環境下において材料表面にアパタイトの層が形成されると、アパタイトは骨の主成分であることから、細胞は材料を異物として認識せず、材料が骨欠損部で固定される⁽¹⁾。

上述の生体活性発現メカニズムを、硬組織代替材料を対象用途とした材料機能設計指針の一つとして捉えることで、生体環境で自然に骨組織と一体化する新たな生体活性硬組織代

替材料の開発につながる。すなわち、生体環境において表面にアパタイトの層が形成する性質を材料に付与する界面制御技術の構築が、臨床応用へ向けた課題解決策の候補となると考えられる。

生体環境における生体活性材料表面でのアパタイト層の形成は、Kokuboらによって提案された擬似体液(Simulated body fluid; SBF)中で再現できる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。SBFはヒトの血漿とほぼ等しい無機イオン濃度に調整した水溶液である。生体活性セラミックスの多くは生体環境と同様の反応により、SBF中で表面にアパタイトを常温常圧で形成する。SBF浸漬による材料の生体活性評価は、いくつかの例外が指摘されているものの、動物実験を実施する前段階で材料の骨結合能をある程度予測できることから有用であり、国際標準規格(ISO 23317)に定められている⁽⁹⁾。

2. アパタイト核を用いた生体活性機能設計

生体活性セラミックスは優れた臨床成績を収めたが、耐衝撃性に乏しいという課題があり、生体活性セラミックス単独からなる硬組織代替材料は適用可能な損傷部位が限定的である。とりわけ、大荷重のかかる股関節、膝関節等への生体活性セラミックス単独での適用は困難である。したがって、機械的強度に優れる金属材料や、圧縮強度に優れるジルコニア等の高強度セラミックス、さらには軽量かつ耐衝撃性に優れる有機高分子材料への生体活性付与が可能となれば、材料科学のみならず臨床医学への大きな波及効果が期待される。

SBFの調製では、ISO 23317で規定された無機物質を純水に溶解して作製した水溶液に、トリス緩衝剤を用いて水溶液のpHを上昇させた後、塩酸を用いて最終的な生理的pHに

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻；講師(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Development of Bioactive Functional Materials by Interfacial Control Using Apatite Nuclei; Takeshi Yabutsuka* (*Department of Fundamental Energy Science, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: apatite nuclei, bioactivity, interfacial control, zirconium alloy, yttria-stabilized zirconia, carbon fiber-reinforced polyetheretherketone, apatite capsules

2022年7月1日受理[doi:10.2320/materia.61.744]

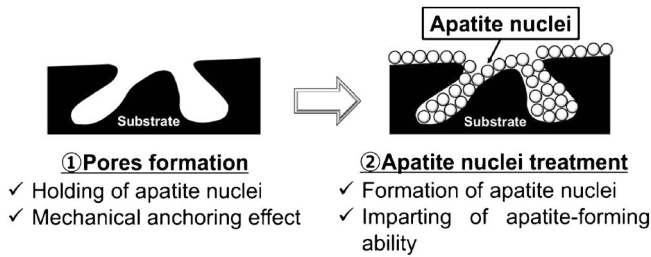


図1 アパタイト核機能による界面制御に着目した生体活性硬組織代替材料の開発.

調整される⁽⁸⁾⁽⁹⁾. 一方, 過剰なトリス緩衝剤を SBF に溶解させると, SBF がリン酸カルシウムに対してより過飽和になるため, SBF 中にリン酸カルシウムの微粒子が析出する. 八尾らは, この微粒子が生理的条件下に調整した SBF 中で早期にアパタイト形成を誘起することを見出し, この微粒子をアパタイト核(Apatite nuclei)と名付けた⁽¹⁰⁾. さらに筆者らはこの現象を応用し, 前もって表面に細孔を形成させた基材の孔内にアパタイト核を析出させることで, 金属, セラミックスからポリマーにいたる多種多様な材料に高いアパタイト形成能を付与できることを見出した(図1)⁽¹¹⁾. 筆者らはこの界面制御技術を用いることで, 純チタン⁽¹²⁾, チタン合金⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾等の, 生体活性の発現に長期間を要する硬組織代替材料のアパタイト形成能が大幅に向上されること, さらに SUS316L 鋼⁽¹⁵⁾, Co-Cr 合金⁽¹⁶⁾, 超高分子量ポリエチレン⁽¹⁷⁾, ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾等の, 骨と結合しない生体不活性な硬組織代替材料へのアパタイト形成能付与も可能になることを見出した. 本稿では, この界面制御技術の各種生体不活性硬組織代替材料への適用例として, ジルコニウム合金⁽²²⁾, イットリア安定化ジルコニア⁽²³⁾, 炭素繊維強化 PEEK⁽²⁴⁾へのアパタイト形成能付与について概説するとともに, アパタイト核を用いたアパタイトカプセル⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾の開発についても紹介する.

3. ジルコニウム合金へのアパタイト形成能付与—金属を対象として

整形外科領域では, 硬組織代替材料の大部分が金属で占められている. 金属がセラミックスやポリマーと比較して優れている点は, 強度, 延性, 靱性等の力学特性であり, 金属は人工股関節や人工膝関節のような大荷重のかかる患部の代替に欠かすことのできない材料である.

ジルコニウムはチタンと同族であり, チタンと同様に生体適合性に優れている. 硬組織代替材料におけるジルコニウムの特筆すべき点はその低い磁化率にある. 一般に, 金属は MRI や CT などの強磁場環境下において磁化されやすく, アーチファクトが生じ造影を妨げるという課題がある. ジルコニウムの磁化率はチタンの磁化率の 1/3 程度と低く, 磁気共鳴画像診断(MRI)やコンピューター断層撮影(CT)における金属アーチファクトを抑制する次世代医療用金属として

の展開が有望視されている.

ジルコニウムはチタンと同様に, 表面に不動態を形成する性質を有する. しかし, ジルコニウムは生体内でその表面にリン酸ジルコニウムを優先的に形成すると報告されており, オッセオインテグレーション(光学顕微鏡レベルで骨と密着する性質)を示さない⁽²⁸⁾. そこで筆者らは, 細孔を形成させたジルコニウム合金の細孔にアパタイト核を析出させ, ジルコニウム合金に生体活性を付与する試みを行った⁽²²⁾.

ここでは, 汎用ジルコニウム合金の一種である Zr-Sn 合金への適用例を紹介する. はじめに, Zr-Sn 合金表面に細孔を形成するため, Zr-Sn 合金の硫酸処理を行った. 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM), レーザー顕微鏡を用いて表面性状を分析したところ, 硫酸処理の効果により試験片表面全体に細孔が形成され, 表面粗さが顕著に増加することがわかった. 硫酸処理により細孔を形成した Zr-Sn 合金には, 下記に示すアパタイト核処理によりアパタイト形成能の付与が可能である. まず, 通常の SBF 調製に使用するリン酸水素二カリウム三水和物, 塩化マグネシウム六水和物, 塩化カルシウムを用いてヒトの血漿と等しいカルシウムイオン濃度, リン酸水素イオン濃度, およびマグネシウムイオン濃度に調節した水溶液を調製し, 塩酸とトリス緩衝剤を用いて pH = 8.20, 25.0°C に調整した反応溶液を調製した. 以後, この水溶液を modified-SBF と称する. 硫酸処理後の Zr-Sn 合金を modified-SBF に浸漬し, 70°C で 10 時間保持した. 以上の操作を行うことで, Zr-Sn 合金表面および細孔にアパタイト核が析出し(図2(a)), エネルギー分散型 X 線分析(EDX)ではアパタイト核に含まれる Ca のピークが検出された(図2(b)). さらに, フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)ではリン酸塩の形成を示唆する P-O 伸縮の吸収バンドが検出された.

得られた生体活性 Zr-Sn 合金の生体模倣環境下におけるアパタイト形成能を SBF 浸漬試験により調べた. SBF 浸漬

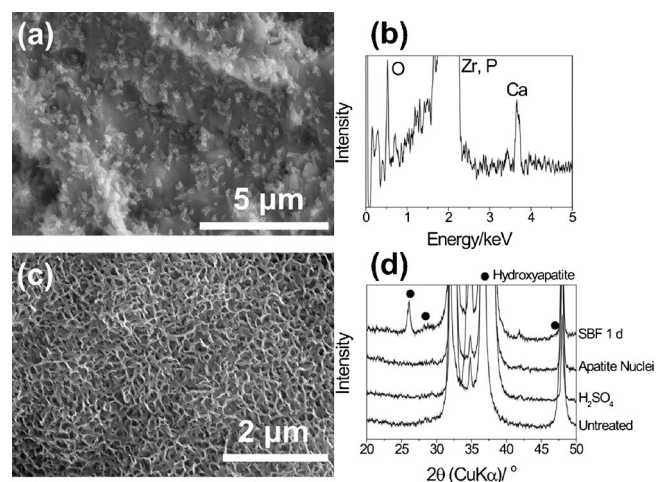


図2 生体活性 Zr-Sn 合金表面の (a) FE-SEM 写真, (b) EDX スペクトルならびに (c) SBF 浸漬 1 日後における FE-SEM 写真. (d) 未処理, 硫酸処理後, アパタイト核処理後, SBF 浸漬 1 日後の薄膜 X 線回折パターン.

1日後の生体活性 Zr-Sn 合金表面を FE-SEM で観察したところ、SBF 中で形成されるアパタイトに特徴的な鱗片状結晶が Zr-Sn 合金表面全体を被覆していることがわかった(図 2(c)). さらに、SBF 浸漬 1 日後の試験片表面においてアパタイトの X 線回折ピークが検出されたことから(図 2(d)), Zn-Sn 合金表面において SBF 浸漬後 1 日以内にアパタイトの形成が誘起されたことがわかった. 以上のことから、硫酸処理により細孔を形成させた Zr-Sn 合金をアパタイト核処理することで、SBF 中で早期に発現するアパタイト形成能が Zr-Sn 合金に付与されることがわかった.

Zr-Sn 合金に対するアパタイト層の接着を評価するため、上述の生体活性 Zr-Sn 合金を SBF に 14 日間浸漬してアパタイト層を表面全体に形成し、引張試験を行ったところ、破断時の最大点応力は 6.9 ± 2.6 MPa であった. 一方、硫酸処理による細孔形成を行わずに同様の操作を行った場合の値は 4.3 ± 1.4 MPa であった. 両者の値は、t 検定において有意水準 0.05 で有意な差が認められた. 引張試験後の破断面を FE-SEM, EDX を用いて調べたところ、硫酸処理を行わなかった合金とアパタイト層の界面ではアパタイト層が概ね剥離したのに対し、硫酸処理を行った合金では広範囲でアパタイト層内部での破断が認められた. 合金母材の破断は観察されなかった. 以上の知見から、硫酸処理により合金の表面粗さが増大し、表面に形成したアパタイト層との間に生じるインターロッキング効果が大きくなったことが示唆された.

4. イットリア安定化ジルコニアへのアパタイト形成能付与—セラミックスを対象として

ジルコニアは、アルミナと並ぶ代表的な高強度硬組織代替セラミックスであり、整形外科における人工股関節の摺動部のほか、機械的強度と審美性を両立することから、歯科領域においても最も重要な材料の一つとして挙げられる. しかし、ジルコニアも生体不活性な材料であり、骨と結合しない. そこで筆者らは、酸エッチングによりマイクロな凹凸を形成させたイットリア安定化ジルコニアの表面および細孔内にアパタイト核を析出させ、イットリア安定化ジルコニアにアパタイト形成能を付与する研究を行った⁽²³⁾.

まず、イットリア安定化ジルコニア表面に細孔を形成するため、イットリア安定化ジルコニアのフッ化水素酸処理を行った. FE-SEM, レーザープローブ式非接触三次元測定装置を用いて表面性状を分析したところ、フッ化水素酸処理の効果により試験片表面全体に細孔が形成され、表面粗さが顕著に増加することがわかった. フッ化水素酸処理後のイットリア安定化ジルコニアを modified-SBF に浸漬し、70°C で 24 時間保持させたところ、Zr-Sn 合金と同様に、試験片表面および細孔にアパタイト核が析出し(図 3(a)), EDX では Ca のピークが検出された(図 3(b)). FT-IR においても、Zr-Sn 合金と同様にアパタイト核の形成を示す P-O 伸縮の吸収バンドが検出された.

得られた生体活性イットリア安定化ジルコニアの生体模倣

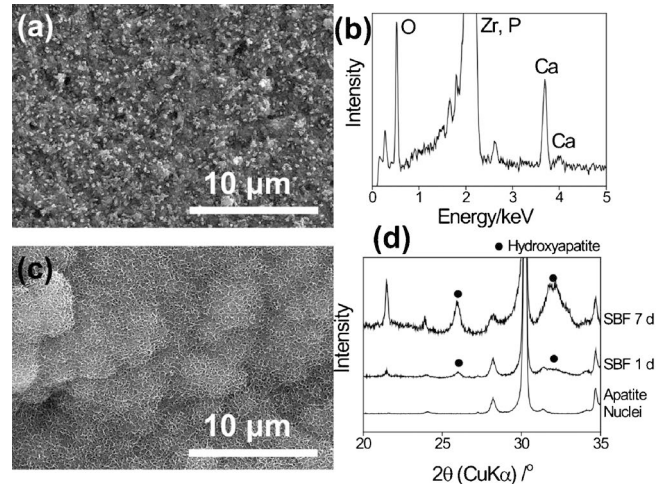


図 3 生体活性イットリア安定化ジルコニア表面の (a) FE-SEM 写真, (b) EDX スペクトルならびに (c) SBF 浸漬 1 日後における FE-SEM 写真. (d) アパタイト核処理後, SBF 浸漬 1 日後, SBF 浸漬 7 日後の薄膜 X 線回折パターン.

環境下におけるアパタイト形成能を SBF 浸漬試験により調べた. SBF 浸漬 1 日後の生体活性イットリア安定化ジルコニア表面を FE-SEM で観察したところ、イットリア安定化ジルコニア表面全体をアパタイトの鱗片状結晶が被覆していることがわかった(図 3(c)). さらに、SBF 浸漬 1 日後の試験片表面においてアパタイトの X 線回折ピークが検出されたことから(図 3(d)), イットリア安定化ジルコニア表面においても SBF 浸漬後 1 日以内にアパタイトの形成が誘起されたことがわかった. 以上のことから、フッ化水素酸処理により細孔を形成させたイットリア安定化ジルコニアをアパタイト核処理することで、金属と同様に SBF 中で早期に発現するアパタイト形成能がイットリア安定化ジルコニアに付与され、境界面制御技術が生体不活性セラミックスへのアパタイト形成能付与にも有効であることが示された.

イットリア安定化ジルコニアに対するアパタイト層の接着を評価するため、上述の生体活性イットリア安定化ジルコニアを SBF に 14 日間浸漬してアパタイト層を表面全体に形成し、引張試験を行ったところ、破断時の最大点応力は 8.0 ± 1.7 MPa であった. 一方、フッ化水素酸処理による細孔形成を行わずに同様の操作を行った場合の値は 4.5 ± 1.2 MPa であった. 両者の値は、t 検定において有意水準 0.01 で有意な差が認められた. 先述の生体活性 Zr-Sn 合金の場合と同様に、フッ化水素酸処理を行ったイットリア安定化ジルコニアでは、引張応力によりアパタイト層内部で破断したことがわかった. イットリア安定化ジルコニア母材の破断は観察されなかった. 以上の知見から、フッ化水素酸処理によりイットリア安定化ジルコニアの表面粗さが増大し、表面に形成したアパタイト層との間に生じるインターロッキング効果が大きくなったことが示唆された.

5. 炭素繊維強化 PEEK へのアパタイト形成能付与—ポリマーを対象として

骨組織の弾性率は、緻密骨で約 20 GPa、海綿骨で 4~10 GPa 程度であるとされる⁽²⁹⁾。それに対し、金属製硬組織代替材料として広く使用されている Ti-6Al-4V 合金、SUS316L 鋼、Co-Cr 合金の弾性率は 100 MPa 以上であり⁽²⁸⁾、生体骨とかけ離れた高い値を有している。弾性率の高すぎる材料を骨欠損部に長期的に埋入した場合、材料周囲の骨には通常の骨よりも適切な荷重が掛かりにくいいため骨代謝が妨げられ、材料周囲の骨が吸収される懸念がある。この現象はストレスシールドと呼ばれる、硬組織代替材料の骨欠損部における緩みや再置換時の再骨折の懸念が指摘されている⁽³⁰⁾。

スーパーエンジニアリングプラスチックの一種であるポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐摩耗性、耐疲労性を有している。整形外科において、PEEK は脊椎ケージとして実用化に至っており、最近ではその軽量性を活かした歯科補綴部材としての応用も検討されている。さらに、PEEK を同量の炭素繊維で補強した炭素繊維強化 PEEK のヤング率は皮質骨と類似の値を有するため(約 18 GPa)、ストレスシールドの課題を克服することが可能であり、既存の金属製硬組織代替材料に代わるバイオマテリアルとして期待される。

しかし PEEK も生体不活性であるため、骨組織と結合することができない。そのため PEEK 製脊椎ケージでは、周辺の骨組織と癒合させるために自家骨を充填するための孔が設けられている。PEEK の材料自体に高いアパタイト形成能を付与することで、PEEK を用いた自家骨の移植に頼らない低侵襲治療が可能になる。そこで筆者らは、アパタイト核を用いた生体活性処理を炭素繊維強化 PEEK にも適用し、細孔を形成させた炭素繊維強化 PEEK の表面および孔内にアパタイト核を析出させ、アパタイト形成能を付与する試みを行った⁽²⁴⁾。

まず、炭素繊維強化 PEEK 表面に細孔を形成するため、炭素繊維強化 PEEK の硫酸処理を行った。FE-SEM を用いて表面性状を分析したところ、硫酸処理の効果により試験片表面全体に孔径 500 nm 程度の細孔で構成される網目状構造が形成された。次いで、硫酸処理後の炭素繊維強化 PEEK を酸素プラズマで処理したのちに modified-SBF に浸漬し、70°C で 24 時間保持したところ、先述の Zr-Sn 合金、イットリア安定化ジルコニアと同様に、試験片表面および細孔にアパタイト核が析出し(図 4(a))、EDX ではアパタイト核に含まれる Ca のピークが検出された(図 4(b))。

得られた生体活性炭素繊維強化 PEEK の生体模倣環境下におけるアパタイト形成能を SBF 浸漬試験により調べた。SBF 浸漬 1 日後の生体活性炭素繊維強化 PEEK 表面を FE-SEM で観察したところ、炭素繊維強化 PEEK 表面全体をアパタイトの鱗片状結晶が被覆していることがわかった(図 4

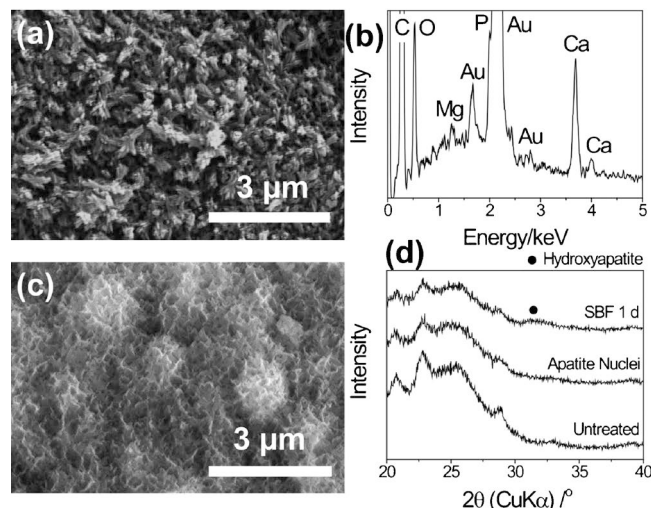


図 4 生体活性炭素繊維強化 PEEK 表面の (a) FE-SEM 写真、(b) EDX スペクトルならびに (c) SBF 浸漬 1 日後における FE-SEM 写真、(d) 未処理、アパタイト核処理後、SBF 浸漬 1 日後の薄膜 X 線回折パターン。

(c))。さらに、SBF 浸漬 1 日後の試験片表面においてアパタイトの X 線回折ピークが検出されたことから(図 4(d))、炭素繊維強化 PEEK 表面においても SBF 浸漬後 1 日以内にアパタイトの形成が誘起されたことがわかった。以上のことから、硫酸処理により細孔を形成させ、酸素プラズマ処理により親水化した炭素繊維強化 PEEK をアパタイト核処理することで、炭素繊維強化 PEEK においても SBF 中で早期に発現するアパタイト形成能が付与されたことがわかった。この結果は、本界面制御技術が金属、セラミックスのみならずポリマーへのアパタイト形成能付与にも有効であることを示しており、基材の幅広い種類選択性を示している。

上述の各処理段階における炭素繊維強化 PEEK 表面の親水性を水の接触角測定により調べた。その結果、未処理および硫酸処理後の炭素繊維強化 PEEK は疎水性を示したのに対し、硫酸処理後に酸素プラズマ処理を施すと接触角の顕著な減少が観察された。このことから、酸素プラズマ処理により硫酸処理 PEEK の表面が超親水性へと変化し、それに次ぐアパタイト核処理後においても超親水性が保たれていることがわかった。そこで、各処理段階における炭素繊維強化 PEEK 表面の X 線光電子分光分析(XPS)を行った(図 5)。硫酸処理後の炭素繊維強化 PEEK 表面では、スルホ基由来のピークが検出された。これは、芳香族環のスルホン化に由来すると考えられる。それに次ぐ酸素プラズマ処理後では、新たにカルボキシ基の形成に由来するピークがわずかに検出され、スルホ基由来のピーク強度が顕著に増加していることがわかった。このことから、酸素プラズマ処理後に炭素繊維強化 PEEK 表面が疎水性から超親水性へと変化したのは、カルボキシ基の新たな形成に加え、スルホ基の数の顕著な増加にも起因している可能性が示唆された。アパタイト核処理後においては、炭素繊維強化 PEEK 表面がアパタイト核で覆われたため、スルホ基由来のピーク強度は顕著に減少し、

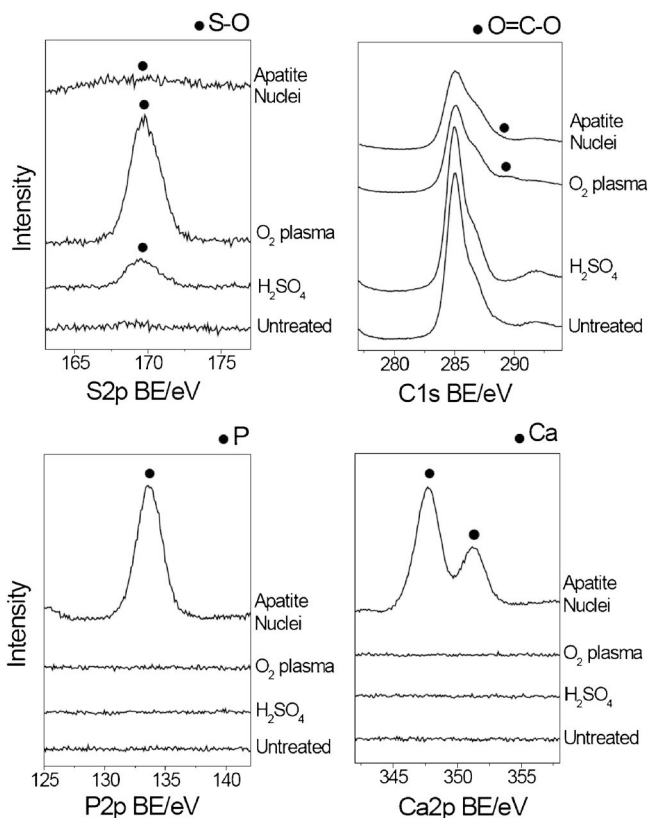


図5 未処理，硫酸処理後，酸素プラズマ処理後，アパタイト核処理後における炭素繊維強化PEEK表面のXPSスペクトル。

アパタイト核に含まれるCa, P由来のピークが明瞭に検出された。

また、高岡らは、上述の生体活性炭素繊維強化PEEKを日本白色家兎の脛骨に埋入し、骨結合能を調べた⁽³¹⁾。その結果、生体活性炭素繊維強化PEEK表面における骨インプラント接触率および骨との接着強度は未処理炭素繊維強化PEEKの値を有意に上回り、生体活性炭素繊維強化PEEKがきわめて良好な骨結合能を示すことが明らかとなった。

6. アパタイトカプセルの開発—微粒子を対象として

アパタイト核を用いた界面制御は、バラエティーに富む材質の基材に適用可能であるだけでなく、様々な形状の基材にも適用が可能であり、微粒子へのアパタイト形成能付与にも有効である。微粒子の表面にアパタイト核を付着させ、さらにこの微粒子をSBFに浸漬することにより、微粒子表面のアパタイト核によりアパタイト形成が誘起される。その結果、微粒子をアパタイトで被覆したコアシェル型のアパタイトカプセルを作製することができる(図6)。本手法は高温熱処理を必要としないため、医薬品や遺伝子等、熱で変性してしまう物質を常温常圧でアパタイトに内包することも可能である⁽³²⁾。

一例として筆者らは、アガロースゲルを内包したアパタイトカプセルの開発に着手している⁽²⁵⁾。粒子状のアガロース

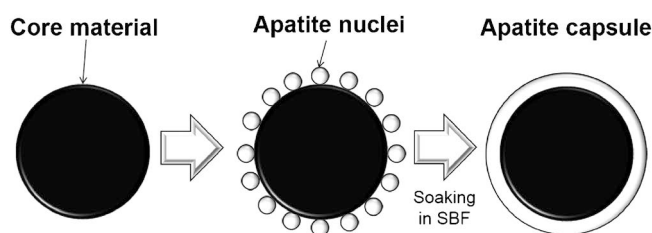


図6 アパタイト核機能による界面制御に着目したアパタイトカプセルの開発。

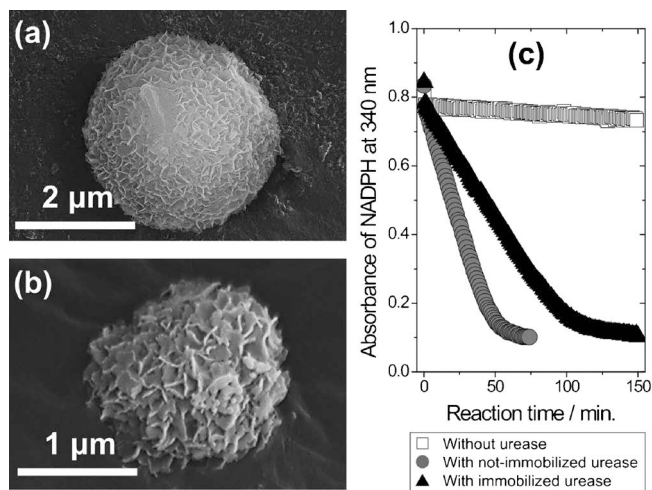


図7 (a) アガロースゲル内包アパタイトカプセルおよび(b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子内包アパタイトカプセルのFE-SEM写真。(c) ウレアーゼ0 mg, ウレアーゼ10 mg, もしくはウレアーゼ10 mgを固定化した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子内包アパタイトカプセルを分散した尿素水溶液中における、ニコチンアミドアデニンジスクレオチドリジン酸(NADPH)の吸光度変化。吸光度が低いほど尿素分解が進行していることを示している。

ゲルを調製し、その表面にアパタイト核を付着させ、次いでこのアガロースゲルをSBFに浸漬した。濾別されたアガロースゲルを吸引濾過により回収し、FE-SEMで観察したところ、無数の鱗片状結晶で構成されるマイクロレベルの微小球が観察された(図7(a))。また、粉末X線回折により、この微小球が低結晶性のアパタイトを含むことが明らかとなった。粒子状のアガロースゲル表面でアパタイト核がアパタイトの形成を誘起し、その結果、アガロースゲル表面がアパタイトで被覆されたと考えられる。アガロースゲルおよびアパタイトは生体に対する安全性がきわめて高いため、ドラッグデリバリーシステムキャリア等への応用が期待される。

また筆者らは、アパタイトを高効率な固定化酵素担体として用いることを目的として、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子をアパタイトに内包した磁性アパタイトカプセルの作製に着手している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾(図7(b))。酵素と高い親和性を有するアパタイトのカプセルが磁性を示すことにより、アパタイトカプセルの表面に固定化した酵素を磁場により水溶液中から回収することが可能である。磁性アパタイトカプセルの酵素回収能を検証するため、磁性アパタイトカプセルをウレアーゼ溶液に分

層状構造をもつ無機化合物を応用した 医用機能材料の創製

中村 仁*

1. はじめに

骨組織は運動機能の中枢を担う臓器であり、損傷した骨組織を速やかに修復する材料の創出はとくに超高齢社会における健康寿命の延長に直結する。事故や疾病に伴う自己治癒の困難な骨損傷は、骨移植によって修復される。自家骨が主な移植片であるが、採取による健常部の損傷や採取量の制限があり人工の骨修復材料が併用されている。リン酸やケイ酸を含む化合物には骨と化学的に結合するものがあり、骨修復材料として用いられる。しかしながら、宿主由来の組織からなる自家骨に比べて組織再生を誘引する能力が乏しい。そのため、積極的な組織再生の誘引や細菌感染の抑止などの機能を備えた骨修復材料が求められている。人工材料に骨組織再生を導く機能を与える因子として、骨形成を促すタンパク質や薬剤、生命機能を司る無機イオンが注目されてきた。無機イオンの例としては水溶性のケイ酸イオン種やコバルトイオンがあり、これらは特定の元素濃度域において細胞の骨組織形成に向けた成熟(分化)や低酸素応答に寄与し組織再生を促す⁽¹⁾⁽²⁾。

筆者らは、これらの因子を組織再生に好適な濃度と期間で徐放する骨修復材料を創ることで、生体の自己治癒に呼応した組織修復の促進が可能になるとの考えから、ケイ酸やリン酸を含む無機化合物を骨格構造として、生体内での活動に必要な無機イオンを複合化した材料の構築に取り組んできた。ここではその一端をご紹介します。

2. 有機修飾された層状ケイ酸カルシウムからのイオン徐放制御

ケイ酸カルシウムを主要成分とするガラス(Bioglass® 45S5, 組成: 45 wt% SiO₂, 24.5 wt% CaO, 24.5 wt% Na₂O, 6.0 wt% P₂O₅)がヒトの骨組織と結合する現象が見出されて以来、ケイ酸カルシウム化合物は人工骨の重要な構成要素となっている⁽³⁾。この種の化合物は生体内で体液と反応し、ハイドロキシアパタイトを形成する特性をもつ⁽⁴⁾。これらのハイドロキシアパタイトを介して、骨組織との結合が生じる。これは、カルシウムイオンが周囲の体液に溶解し、ハイドロキシアパタイトに対する過飽和度を高めることで実現できる。さらに、ケイ酸カルシウム化合物と体液との反応により溶出される水溶性のイオン種は、骨芽細胞を遺伝的に刺激し、増殖、分化、石灰化をもたらすことが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H, Ca_xSi_yO_{x+2y}·zH₂O)は、CaO多面体と直鎖状のケイ酸からなる数原子分の厚さを持つ層(図1)が、イオンとの静電相互作用や水素結合により積み重なった異方性の結晶構造をもつ⁽⁷⁾。C-S-Hの層間にはシラノール基が存在し、層間のナノ構造の形成に寄与する。さらに、任意のオルガノシランを出発原料に用いることで、層間距離が柔軟に変化し、有機官能基を層間に組み込むことが可能である。従来、1種類の有機官能基を修飾した層状ケイ酸カルシウム(有機修飾LCS)を沈殿プロセスにより合成できることが報告されており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、層状カルシウムケイ酸塩の層間距離は、オルガノシラン分子の有機鎖長に伴って直線的に増加することが報告されている。しかし、これまで2種類の有機官能基を用いて有機修飾LCSを合成した報告は

* 九州工業大学大学院生命工学研究科; 准教授(〒808-0196 北九州市若松区ひびきの2-4)

Preparation of Medical Functional Materials Using Inorganic Compounds With Layered Structures; Jin Nakamura (Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

Keywords: *medical functional material, layered compound, organic-inorganic hybrid, therapeutic inorganic ions, ion release, calcium silicate, zirconium phosphate*

2022年9月17日受理[doi:10.2320/materia.61.750]

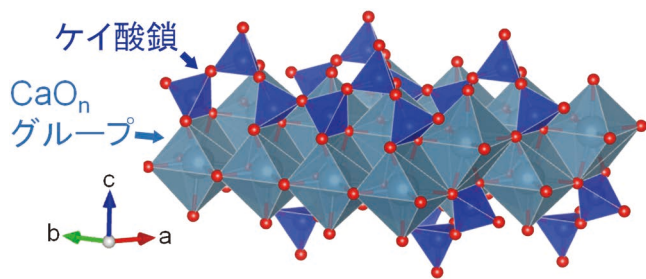


図1 ケイ酸カルシウム層の構造。(オンラインカラー)

ない。筆者らは、層状ケイ酸カルシウムを2種の有機官能基で修飾し、その比率を変えることで層間距離や疎水性を連続的に変化させ、体液に対する化学耐久性を制御できるとの考えから、層間に2種の有機官能基を任意の比率で組み込むことによる、有機修飾LCSからの水溶性イオン種の徐放制御を試みた⁽¹⁰⁾。

従来法である沈殿プロセスにて2種のオルガノシランを用いると、両者の縮合速度の違いから、一方のみが単独で縮合した副生成物が生じ、層状構造の化合物が生成しないことが分かった。筆者らは、2種のオルガノシランと硝酸カルシウムを出発原料に用いてソルボサーマル手法(図2左)により合成できることを示した。ここでは、アミノプロピルトリエトキシシラン(APS, $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、フェニルトリエトキシシラン(PhS, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)および硝酸カルシウム四水和物を出発原料に用いた。APS:PhSの仕込み比率は $(100-x):x$ (mol ratio, $x=0, 25, 50, 75, 100$)とした。有機官能基の脱離を抑制しながらシラン分子の相溶性を高めるため、これらを120°Cの水-エタノール混合溶媒中でソルボサーマル合成を実施した。比較試料のC-S-Hは、同様の手法でテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)をケイ素源として用いることで作製した。

得られた試料のフーリエ変換赤外分光(FT-IR)スペクト

ル(図3(a))よりアミノプロピル基のN-HとC-H結合、およびフェニル基のC-H結合に由来するピークが検出された。さらに、全オルガノシラン中のPhSの仕込み比率を0~100 mol%で増大させると、PhS由来のピーク比強度も増大する傾向がみられた。元素分析からもこれらの有機官能基の含有比率がほぼ仕込み組成に従うことが分かった。試料の粉末XRDパターンを図3(b)に示す。C-S-Hの29°および51°の回折ピークはAPSおよびPhSを用いて作製した複合材料においても検出された。これらは層の周期構造に起因する回折であり、両者が同様の構造の層を含むことを示す。さらに、2~10°の回折ピーク(※印)は層状化合物の層間距離に起因する回折であり、複合材料の層間距離(1.5~1.9 nm)はC-S-H(1.3 nm)より拡大していることが示された。C-S-Hでは特徴的な直鎖状のケイ酸が層の形成に寄与している。本手法で得た複合材料の核磁気共鳴法(NMR)スペクトルからはオルガノシラン由来のSi原子が隣接する2個のSi原子と酸素を介して結合した構造が検出され、直鎖状の有機修飾ケイ酸が含まれることが明らかになった。以上の結果から、図2右側に示すようなアミノ基およびフェニル基が層間に導入された有機修飾LCSが形成したことが示された。

この材料は体液中において層が徐々に加水分解し、水溶性ケイ酸イオン種とカルシウムイオンを溶出する。オルガノシランの仕込み組成が異なる5種の有機修飾LCSをトリス塩酸緩衝溶液に浸漬(36.5°C, 24 h, 100 mg/10 ml)し、溶液中におけるSiおよびCa元素濃度を誘導結合プラズマ原子発光分光分析(ICP-AES)で測定した。出発原料中のPhSの仕込みモル比と溶液中の各元素濃度の関係を図3(c)に示す。両元素の溶出量は、PhSの仕込み比率を0 mol%から75 mol%まで段階的に増加させることに伴い減少した。このことから、有機修飾LCS中の有機官能基の種類と修飾比率により化学耐久性を変化させることで、複合材料からのイオン徐放制御が可能であった。材料中に含まれる直鎖状ケイ酸の鎖長は、有機修飾に伴い短縮されることも分かっており、溶

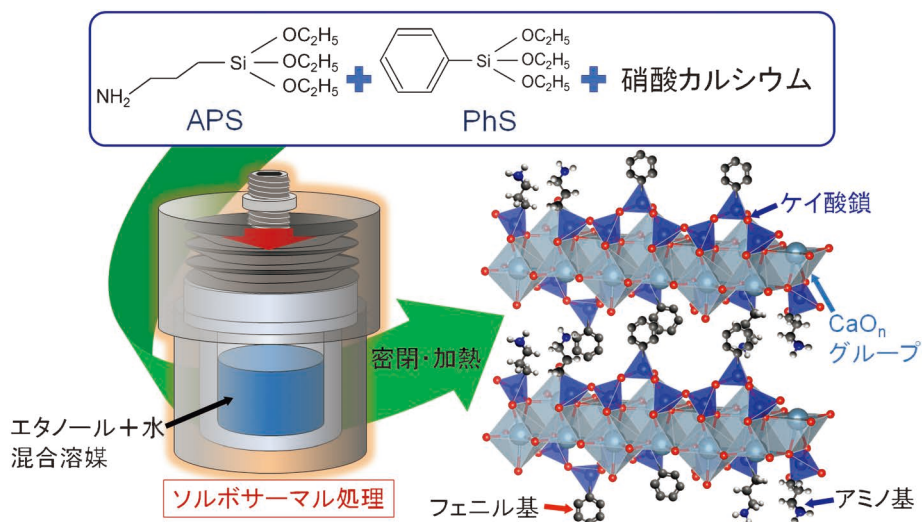


図2 (左)ソルボサーマル合成と(右)有機修飾層状ケイ酸カルシウムの構造の模式図。(オンラインカラー)

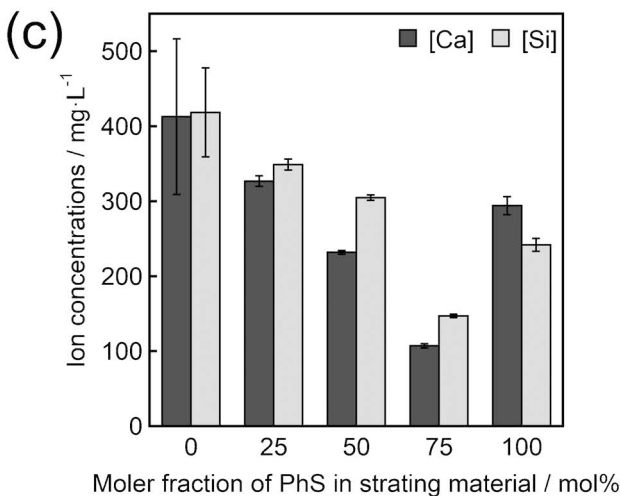
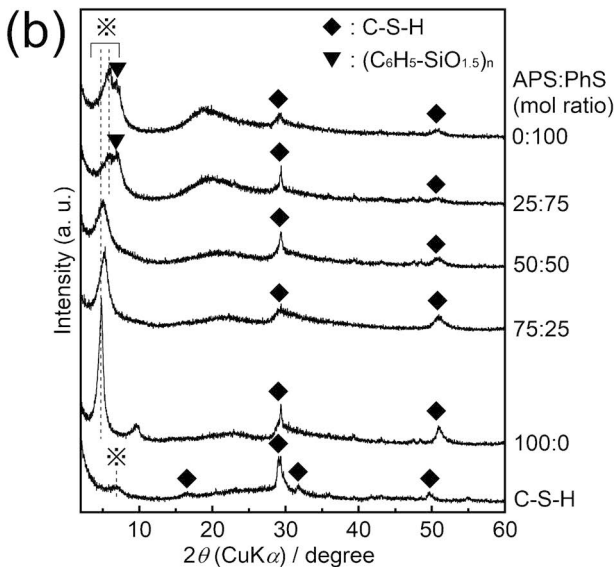
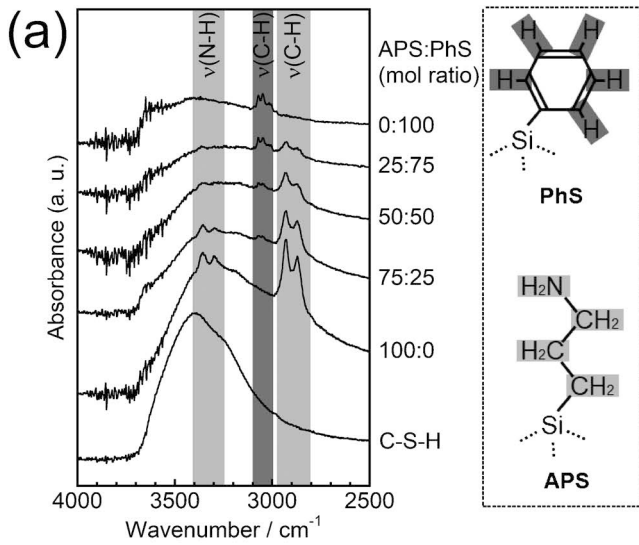


図3 有機修飾層状ケイ酸カルシウムとケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の(a) FT-IR スペクトル, (b) 粉末 XRD パターンおよび (c) 有機修飾 LCS を浸漬した緩衝溶液中の元素濃度(いずれも文献(10)より改変)。

出物の分子サイズや哺乳類細胞応答との相関について現在検討を進めている。

3. 層状リン酸ジルコニウムの有機修飾による化学耐久性の向上

リン酸層状化合物は異方性の構造をもつ代表的なリン酸化合物の一つであり、なかでもオルトリン酸層状化合物(α 型: $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, γ 型: $M^{IV}(H_2PO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O$, M^{IV} : 四価金属)については幅広い研究報告がある⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。著者らは、ジルコニウムを含む合金やジルコニアセラミックスなどの生体材料用基材との複合化の見込み、 α 型リン酸ジルコニウム(LZP, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$)について注目してきた。この化合物はジルコニウム原子とリン酸グループからなる層(図4)が水分子を介して積み重ねられた層状化合物である。LZPの層間はリン酸基(-PO-H⁺)に富み、イオン交換反応に基づいて種々の無機イオンを担持可能である⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾。他方で、体液などのイオンに富む水溶液中に浸した際、層間に水溶液由来の無機イオンやイオン性分子が挿入されることで膨潤と層間剥離が生じる。LZPに生命機能を司る無機イオンを組み込み、それらを徐放する骨格として層状リン酸化合物を用いる上で、化学耐久性を向上させることが重要となる。筆者らは、LZPの層間に種々の割合でフェニル基を導入することで化学耐久性の向上をめざした⁽¹⁵⁾。

フェニル修飾層状リン酸ジルコニウム(LZPh)は、オキシ塩化ジルコニウム(ZOC)とリン酸(PA)、フェニルホスホン酸(PhPA)を出発原料とした還元法により合成した。PA:PhPAの仕込み比率は(100-x):x(mol ratio, x=25, 50, 75, 100)とした。比較試料のLZPは、同様の手法でZOCとPAを出発原料として合成した。得られた試料のXRDパターンを図5(a)に示す。LZPの20°および34°の回折ピークは層の周期構造に起因する。複合材料ではこれらの回折角にてブロードなピークが検出されたことから、LZPと同様の構造の層を含むことが分かった。LZPにおける12°付近の回折ピーク(※印)は層間距離(0.8 nm)に由来する。複合材料ではこのピークが6°付近にシフトしており、ZPに比べて層間距離(1.5 nm)が拡大していた。異なるPA:PhPAの仕込み比率で合成したLZPhのFT-IRスペクトルからは、PhPAの仕込み比率の上昇に伴いリン酸グループに対するフェニル基由来の吸収の比強度が大きくなる傾向が見られた。このことか

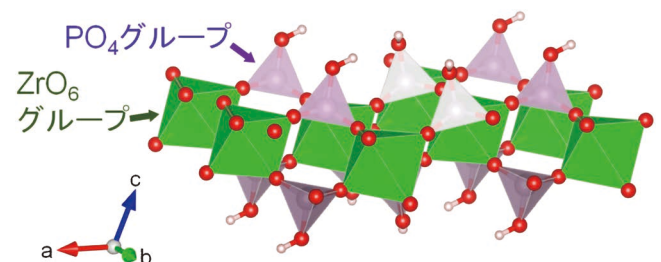


図4 リン酸ジルコニウム層の構造。(オンラインカラー)

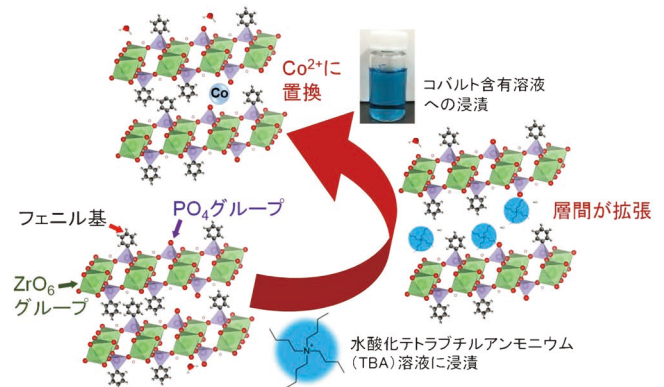
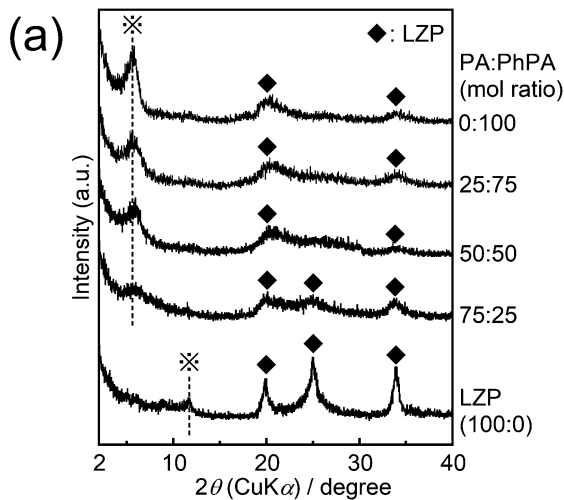


図6 (左下) フェニル修飾層状リン酸ジルコニウム, (右) TBAの導入構造および(左上)コバルトイオン担持構造の模式図。(オンラインカラー)

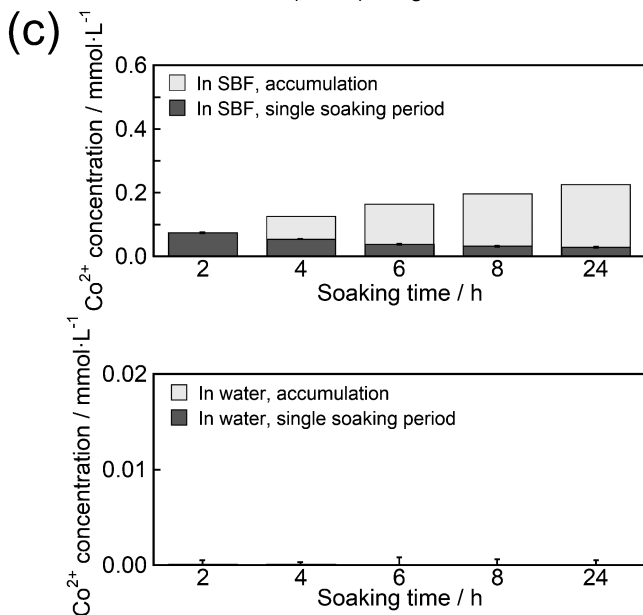
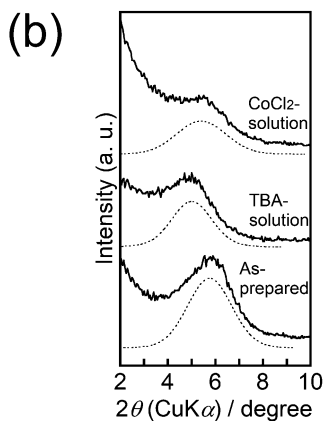


図5 (a) フェニル修飾層状リン酸ジルコニウム (LZPh) と α 型リン酸ジルコニウム (LZP) の粉末 XRD パターン, (b) 合成直後 (As-prepared), TBA 溶液浸漬後 (TBA-solution) および TBA 溶液浸漬し CoCl_2 溶液中で振盪後 (CoCl_2 -solution) の LZPh の粉末 XRD パターン, (c) LZPh を浸漬した SBF および水中の Co 元素濃度 (いずれも文献 (15) より改変)。

ら, 得られた複合材料が ZP 様の層状構造を有しており, その層間に仕込み組成に応じた量のフェニル基が導入されることが示された (図 6 左下). 層間のフェニル基は化学耐久性の向上に寄与する一方で, 医用無機イオン導入時の反応も緩慢になる. 筆者らは, 層間のサイズに見合う粗大なカチオン性有機分子を用いて一時的に層間を拡張させ, イオン交換効率の向上を試みた. PA : PhPA の仕込み比率が 50 : 50 (mol ratio) の条件で作製した LZPh について, テトラブチルアンモニウムイオン (TBA, 分子サイズ : 1.1 nm) を含むアセトニトリル溶液 (TBA 溶液) に浸漬 (25°C, 48 h) した. 浸漬後の試料の XRD パターン (図 5 (b) 中段) からは, 層間距離に由来するピークが低角側にシフトしており, 層間距離が 1.8 nm に増大した. このことは, 有機修飾 LZP の層間に TBA が挿入された (図 6 右) ことに基づく. さらに TBA イオンを導入した有機修飾 LZP を塩化コバルト水溶液中で振盪攪拌 (25°C, 48 h) した. 攪拌後の試料の XRD パターン (図 5 (b) 上段) からは, 層間距離に由来するピークが再び高角側にシフトしており, 層間距離が 1.6 nm まで減少した. このことは Co^{2+} イオンにより TBA イオンが置換され, 層間距離が縮小した (図 6 左上) ことを示す. 以上より, α -ZrP の層間における P-OH 基を部分的にフェニル基に置換することで, イオン性分子や無機カチオンを含む水溶液中でも剥離せず, イオン交換反応が生じることが明らかになった.

この材料は体液中において, 層間に導入された無機イオンが体液中のイオンとのイオン交換反応により徐放される. Co^{2+} を導入した複合材料をヒト体液の無機イオン濃度を模倣した緩衝溶液 (SBF) と水にそれぞれ浸漬 (25°C, ~24 h) し, 溶液中における Co の元素濃度を ICP-AES で測定した. 浸漬時間と溶液中の各元素濃度の関係を図 5 (c) に示す. SBF 中の Co 元素濃度は試料浸漬から 2 h 以内に 0.074 mmol/l に達し, 24 時間後まで継続的に濃度上昇した. 一方, 試料浸漬後の水中の Co 元素濃度は実験期間を通じて検出限度以下であった. これらの結果から, Co を担持した有機修飾 LZP は体液に応答したイオン徐放性を示すことが明らかになった.

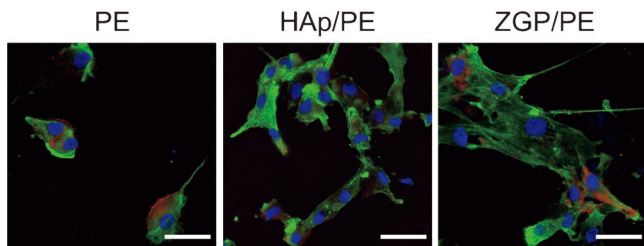


図7 ポリエチレン(PE)基板, β -GP修飾層状リン酸ジルコニウム(ZGP)を担持したPE基板(ZGP/PE)およびヒドロキシアパタイト(HAp)を担持したPE基板(HAp/PE)上で24時間培養したヒト由来幹細胞の蛍光染色像(青:細胞核, 緑:アクチン骨格, 赤:ビンキュリン, スケールバー:40 μ m, 文献(16)より改変)。(オンラインカラー)

4. 骨形成を誘導するリン酸エステル分子による層状リン酸ジルコニウムの修飾

ZPのリン酸グループを対象とした有機修飾手法については上述のフェニル基以外にも幅広く検討がなされている⁽⁵⁾. 筆者らはZPの骨格に薬剤分子を担持することで、組織修復を促進する複合材料が得られるとの考えから β -グリセロリン酸(β -GP)分子の修飾を試みた⁽¹⁶⁾. この分子は骨分化を誘導する機能をもつリン酸エステルである.

ZPはオキシ塩化ジルコニウム八水合物とリン酸水溶液を出発原料とした還流法(100 $^{\circ}$ C, 24 h)により合成できる. しかしながら, この反応条件においては β -GP分子のエステル結合が加水分解する. 筆者らは, 還流法にて合成したZPを70 $^{\circ}$ Cの β -GP水溶液中で再び還流することで目的の複合材料(ZGPと表記)の合成に成功している. 得られた材料はFT-IRをはじめとする分光分析より, ZPの層間の水分子由来の吸収が見られず, 代わりに β -GP由来のオキシプロパンジオール基($-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$)の吸収が検出された. さらに, XRDパターンの回折角から求めたZGPの層間距離は0.9 nmであり, ZP(層間距離:0.8 nm)に比べて0.1 nm程度拡大していた. これらの結果より, ZGPでは層間に β -GP由来のオキシプロパンジオール基が導入されたことが分かった. ポリエチレン(PE)基板, ZGPを担持したPE基板(ZGP/PE)およびヒドロキシアパタイトを担持したPE基板(HAp/PE)上で24時間培養したヒト由来幹細胞の蛍光染色像を図7に示す. PE上では楕円形状の細胞, ZGP/PEおよびHAp/PE上では紡錘状に伸展した細胞が旺盛に接着する様子が見られた. ZGPを担持した基板上では代表的な骨修復材料であるヒドロキシアパタイトを担持した基板と同様の良好な細胞接着性を示すことが分かった.

5. おわりに

本稿では, 無機層状化合物を骨格構造とし, それらの層間に有機修飾を施すことにより, 水溶性ケイ酸種やコバルトイオンなどの生体組織再生に資する無機イオン種の徐放機能や細胞親和性をもつ複合材料が得られることを述べた. 生体材料への応用を目指す上で, 今後は試料から溶出した化学種の構造を特定するとともに, それらへの *in vitro* における細胞応答の評価が望まれる.

本研究の一部は文部科学省卓越研究員制度, 大倉和親記念財団, 日本学術振興会科学研究費助成事業若手研究(20K18572)の助成により行われたものである. 図の一部はVESTAソフトウェアを用いて作製した.

文 献

- (1) I. D. Xynos, A. J. Edgar, L. D. Buttery, L. L. Hench and J. M. Polak: J. Biomed. Mater. Res., **55**(2001), 151-157.
- (2) E. Quinlan, S. Partap, M. M. Azevedo, G. Jell, M. M. Stevens and F. J. O'Brien: Biomaterials, **52**(2015), 358-366.
- (3) L. L. Hench: J. Mater. Sci. Mater. Med., **17**(2006), 967-978.
- (4) C. Ohtsuki, T. Kokubo and T. Yamamuro: J. Non Cryst. Solids, **143**(1992), 84-92.
- (5) I. D. Xynos, M. Hukkanen, J. Batten, L. Buttery, L. L. Hench and J. M. Polak: Calcif. Tissue Int., **67**(2000), 321-329.
- (6) I. D. Xynos, A. J. Edgar, L. D. Buttery, L. L. Hench and J. M. Polak: Biochem. Biophys. Res. Commun., **276**(2000), 461-465.
- (7) X. Cong and R. J. Kirkpatrick: Adv. Cem. Based Mater., **3**(1996), 133-143.
- (8) J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, C. Sanchez, V. Montouillot and N. Lequeux: Chem. Mater., **16**(2004), 3955-3962.
- (9) J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, A. Franceschini, H. Van Damme and N. Lequeux: J. Mater. Chem., **16**(2006), 1379-1383.
- (10) J. Nakamura, Y. Suzuki, R. Narukawa, A. Sugawara-Narutaki and C. Ohtsuki: J. Asian Ceram. Soc., **9**(2021), 113-123.
- (11) A. Clearfield and S. D. Smith: J. Colloid Interface Sci., **28**(1968), 325-330.
- (12) L. Sun, W. J. Boo, R. L. Browning, H.-J. Sue and A. Clearfield: Chem. Mater. **17**(2005), 5606-5609.
- (13) B. M. Mosby, A. Díaz and A. Clearfield: Dalton Trans., **43**(2014), 10328-10339.
- (14) A. Clearfield and J. M. Kalnins: J. Inorg. Nucl. Chem., **38**(1976), 849-852.
- (15) J. Nakamura, R. Ito, R. Kozaki, A. Sugawara-Narutaki and C. Ohtsuki: Sci. Tech. Adv. Mater., **22**(2021), 1000-1012.
- (16) J. Nakamura, K. Endo, A. Sugawara-Narutaki and C. Ohtsuki: RSC Adv., **10**(2020), 36051-36057.



中村 仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2014年3月 名古屋工業大学大学院工学研究科博士
後期課程修了
2014年4月 物質・材料研究機構外来研究員
2016年11月 名古屋大学大学院工学研究科助教
2021年11月 同講師
2022年4月より現職
専門分野: 医用, 環境浄化用の有機無機複合材料
◎液相プロセスを軸とした有機無機複合材料合成法の
開拓と応用に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

医療器具用金属材料における 抗菌表面処理技術の研究開発 —ナノピラー形成による抗菌機能化—

平野 満大* 大津 直史**

1. はじめに

世界的に高齢化が進行しており、2050年での60歳以上人口は世界人口の20%に到達すると予想されている⁽¹⁾。加齢による生体機能の衰退に伴い、循環器や関節に関わる様々な疾患の発症リスクが高まっていく。このため、健康寿命のさらなる延伸が重要となるが、近年では体内埋植型医療器具を用いた治療法が発展し、その有効性から治療件数も増加している。医療器具には力学的安全性が求められるため、機械的強度および破壊靱性が高い金属材料が主に採用されている⁽²⁾。特にTiおよびその合金は化学的安定性が高いことも相まって、ステント、ペースメーカー、人工関節などで臨床応用されている⁽³⁾。また、埋め込み時の外科手術で必須となるメスや鉗子、ピンセットなどの手術器具にはステンレス鋼が用いられており⁽²⁾、様々な金属材料が近代医療を支えている。

一方で、外科手術中での細菌混入、それに伴う手術部位感染症が長年の課題となっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。空気中には細菌が浮遊し、また術者や患者の皮膚表面にも常在菌が細菌叢を形成している。このため、体内埋植型医療器具ならびに手術器具は常に細菌付着のリスクに曝されており、完全に防止することは極めて困難である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。器具を介して体内に細菌が侵入すると徐々に増殖し、ある一定数に達するとクオラムセンシングにより多糖性物質を一斉に排出することでバイオフィルムを形成する⁽⁸⁾(図1)。最終的にバイオフィルムから細菌が分散することで感染部位が拡大し、感染症の発症に至る。ここで注意すべきは、バイオフィルムは外部刺激から細菌を保護する防壁となるため、治療で用いる抗菌薬の作用を著しく阻害

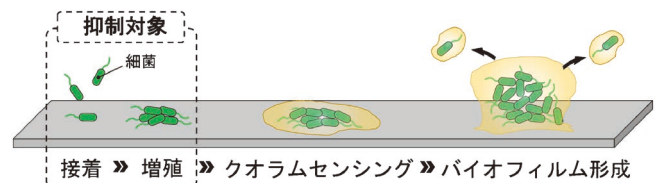


図1 病原性細菌によるバイオフィルムの形成過程(文献(8)を改変)。(オンラインカラー)

する⁽⁸⁾。さらに、抗生物質に耐性を獲得した薬剤耐性菌が年々増加しており⁽⁹⁾、今後より一層の感染症の難治化、慢性化が危惧される。このため、感染症予防では発症の起点となる細菌付着および増殖を器具表面で早期に抑制することが最も重要となる。

本稿では、医療器具用金属材料の抗菌表面処理技術について概説する。細菌付着および増殖を抑制する材料表面の設計方針を述べ、近年新たに注目されている表面処理技術を著者の研究も交えて紹介する。

2. 表面処理による抗菌機能化の方針

表面処理は材料表面の組成や構造などを変化させることで新たな機能性を付与することが可能である。表面処理が材料自体の機械的特性に与える影響は極めて小さいため、力学的安全性が要求される医療器具用金属材料の抗菌機能化では有効な手法となる。図2に抗菌表面処理による表面設計の方針についてまとめた。本分野では、抗菌メカニズムによって化学的手法と物理的手法に大別される⁽¹⁰⁾。

* 香川大学；助教(〒761-0396 高松市林町2217番地20)

** 北見工業大学；教授

Antibacterial Surface Treatment for Metallic Material Applied to Medical Devices~Antibacterial Functionalization via Fabrication of Nanopillar~; Mitsuhiro Hirano* and Naofumi Ohtsu**(*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu. **Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology, Kitami Institute of Technology, Kitami)

Keywords: antibacterial surface treatment, nanopillar, surgical site infection, titanium, stainless steel, plasma etching

2022年6月30日受理[doi:10.2320/materia.61.755]

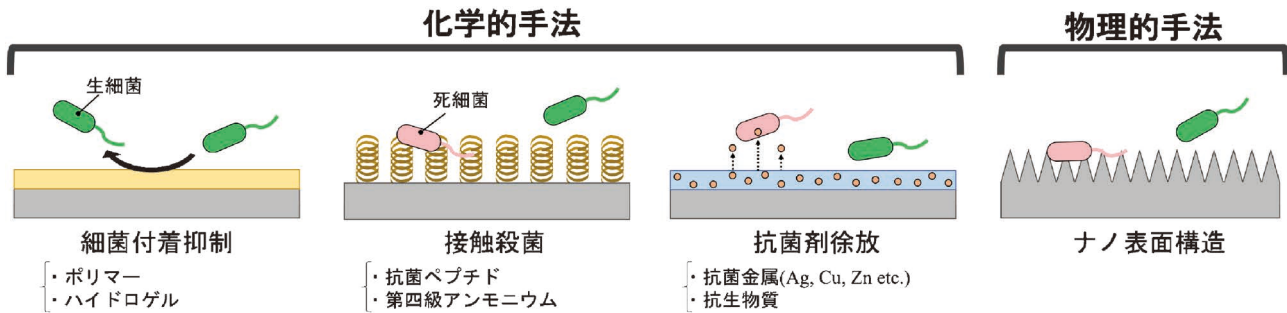


図2 抗菌表面処理技術の分類(文献(10)を改変)。(オンラインカラー)

(1) 化学的手法

化学的手法は本分野における従来法であり、表面処理層は手法により[1]細菌付着抑制性、[2]接触殺菌性、[3]抗菌剤徐放性を発揮する⁽¹⁰⁾。細菌付着抑制および接触殺菌では、ポリマーや抗菌ペプチドなどをコーティングすることで細菌-材料間における付着力の減衰や細胞膜の機能阻害により抗菌性が発揮される⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。しかし、コーティング膜の密着性や生体環境下での化学的安定性が乏しいことから、定常的に抗菌性を発揮することが難しい。一方で、抗菌剤徐放では表面処理層に担持または内包された抗菌剤が放出され、細菌と化学的に作用することで抗菌性が発揮される。近年では薬剤耐性菌の拡大防止の観点から抗生物質の使用が制限されているため、抗菌金属が活用されている。Ag, Cu, Znなどが抗菌金属として知られているが、特にAgは抗菌スペクトルが広く、感染症の原因となる表皮ブドウ球菌や緑膿菌などの増殖を抑制することができる⁽¹³⁾。Agは表面処理層からAg⁺として放出され、細菌内部の代謝酵素やDNAと化学反応することで生命活動を阻害し、抗菌性を発揮する⁽¹⁴⁾。しかし、高濃度のAg⁺は生体組織に対しても毒性を示すため、徐放量および速度の最適化が課題である⁽¹⁵⁾。さらに、民生分野でのAgの使用頻度急増に伴いAg耐性菌の拡大が懸念され、実際に耐性菌の分離報告件数は増えつつある⁽¹⁶⁾。

(2) 物理的手法

対して、物理的手法では材料表面に特異的なナノスケールの表面構造(ナノ表面構造)を設けることで細菌の付着および増殖を抑制する。ナノ表面構造による抗菌性は、10年前にIvanovaらの研究チームがセミの翅から初めて発見し、細菌の細胞膜とナノ表面構造の間に作用する物理現象に基づくことを見出した⁽¹⁷⁾。セミの翅表面には高さ数百ナノメートルの突起物(ナノピラー)が密集して垂直に林立している。細菌が翅表面に付着すると自重によりナノピラーが深く差し込まれ、細胞膜は徐々に引き伸ばされていく。弾性限界に到達すると細胞膜が破裂し、細菌内部から細胞質が流出することで細菌が死滅する(図3)。また、ナノピラーとの接触で物理的刺激を感受すると細菌内部で活性酸素種(Reactive Oxygen

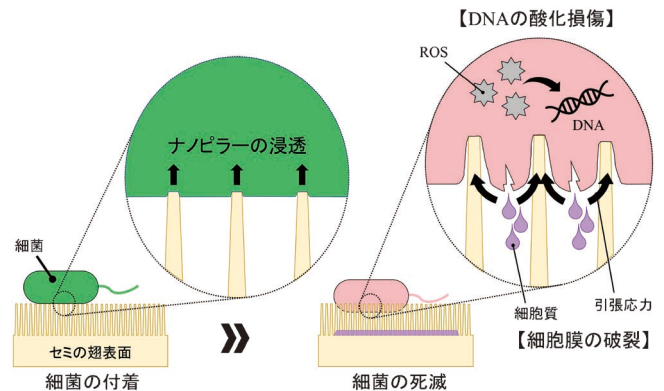


図3 ナノピラーによる抗菌性発現メカニズム⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。(オンラインカラー)

Species: ROS)が生成されるため、DNAや細胞膜が酸化損傷を受け、代謝機能が阻害される⁽¹⁸⁾。抗菌メカニズムは現在も議論されているが、これらの現象が競合していると考えられており、いずれもナノピラーとの物理的な接触に起因していることから新たな抗菌性として学術的に定義された。また、セミ以外にもトンボの翅やヤモリの皮膚でも同様の現象が確認されている⁽¹⁹⁾。注目すべきは、抗菌剤を全く必要とせず、接触から最短5分後に細菌が死滅し始めるため即効性に優れる点である⁽¹⁷⁾。

3. 医療器具用金属材料表面へのナノピラー形成技術

上述した物理現象に起因する抗菌性は手術部位感染症および薬剤耐性菌の拡大防止策として有望視されている。近年では生物表面のナノピラーを人工的に再現する表面処理技術が研究されており、ウェットプロセスおよびドライプロセスの両方面で検討されている。本章では、医療器具用金属材料であるTiおよびステンレス鋼を対象とした抗菌性ナノピラー形成技術について概説する。

(1) ウェットプロセス

ウェットプロセスは液相で材料表面に生じる化学反応を利用した表面処理法である。ナノピラーの形成ではアルカリ溶液を用いた水熱処理が挙げられ、Ti およびその合金に応用されている。Ti 材料を NaOH または KOH 溶液に浸漬し、密閉容器内で高温高压処理するとチタン酸化合物で構成されたナノ表面構造を形成する。後処理として HCl 溶液に浸漬することで層内のアルカリ金属イオンを H^+ と置換し、大気中で熱処理することで TiO_2 ナノピラーが等方的に形成される⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。実際に Cao らは水熱処理で形成した TiO_2 ナノピラーが表皮ブドウ球菌の細胞膜を物理的に変形し、抗菌性を発揮することを実証している⁽²²⁾。

(2) ドライプロセス

ドライプロセスは真空下において気相での化学反応または物理的な相互作用を利用した表面処理法であり、斜入射スパッタリング法およびプラズマエッチング法が研究されている。

(a) 斜入射スパッタリング法

斜入射スパッタリング法は基板を大きく斜めに傾けた状態でスパッタ原子を堆積することで、三次構造を形成する手法である。通常スパッタリング法ではターゲットと基板を並行に設置し、均一な膜を得ることができる。対して、斜入射スパッタリング法では島状の安定核が一定の大きさになるまで成長すると、島自身によってスパッタ原子の堆積が遮蔽される自己遮蔽効果が生じる。このため、スパッタ原子の堆積箇所および成長方向が限定され、最終的に構造物が形成される⁽²³⁾。この手法により、Ziegler らは Ti-6Al-4V 合金表面に Ti ナノピラーを、Bobaru らはステンレス鋼表面に SUS301 鋼で構成されたナノピラーを形成し、大腸菌に対して抗菌性を示すことを報告している⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。

(b) プラズマエッチング法

プラズマエッチング法では材料をプラズマに曝し、活性種のエッチング作用によりナノピラーを形成する。処理工程が単純であり、垂直に林立したナノピラーを再現できることから、本分野では最も報告件数が多い⁽¹⁹⁾。Ti へのナノピラー形成では、 Cl_2 ガスを用いた反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) が検討されている。 Cl_2 ガスを高周波放電することで発生したプラズマには Cl_2^+ または Cl 原子が含まれている。Ti 表面との化学反応に伴い揮発性の高い $TiCl_4$ または $TiCl_3$ が生成することでエッチングが進行し⁽²⁶⁾、最終的に TiO_2 ナノピラーの形成に至る。また、RIE の処理時間、 Cl_2 のガス流量、放電時の印加電力など処理条件を調整することで、ナノピラーの形状制御が可能である⁽²⁷⁾。Hasan らは RIE で形成した TiO_2 ナノピラーが感染症の原因菌である緑膿菌および黄色ブドウ球菌に対して抗菌性を示すことを実証している⁽²⁸⁾。しかし、金属塩化物は一般的に蒸気圧が高いため⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、医療器具用金属材料において RIE の適用対象は Ti に限定される。

4. Ar プラズマエッチング法を活用したナノピラー形成によるステンレス鋼の抗菌機能化

一方で、Ar ガスを用いたプラズマエッチング法でもナノピラーの形成が可能である。プラズマ中では、 Ar^+ が材料表面に衝突することで原子が物理的に弾き出されるスパッタリング現象が生じ、金属材料表面でナノスケールまたはマイクロスケールの突起物が点在して形成されることは古くから知られていた⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾。著者らはこの現象に着目し、高いバイアス電圧(イオンの入射エネルギー)が得られる直流放電を利用した Ar プラズマエッチング法により、ナノピラーを密集して形成させることで、ステンレス鋼の抗菌機能化に成功した。以降はこれまでの研究成果について紹介する。

図 4 に Ar プラズマエッチングにて 10 から 60 min 処理した SUS316 鋼表面の SEM 像を示す⁽³⁴⁾。なお、プラズマエッチングは Ar ガス圧力 300 Pa、定電流 0.10 A の条件で実施した。10 min 処理した表面では直径数百 nm の球状突起物が点在していたが、時間経過に伴い円錐状に変化していき、最終的に 60 min では表面全体が柱状物で覆われた。これらの表面観察から、直流放電を採用した Ar プラズマエッチングにより SUS316 鋼表面にナノピラーを密集して形成できることを明らかにした。一連の表面形態の変化から、ナノピラーの形成過程を下記の様に予想される。 Ar^+ の衝突に伴い基板表面の温度が上昇することで球状炭化クロムが析出する。炭化物はエッチングの遮蔽物となるため、周りの素地部分が優先的にエッチングされ、ナノピラーの形成に至ったと考えられる。

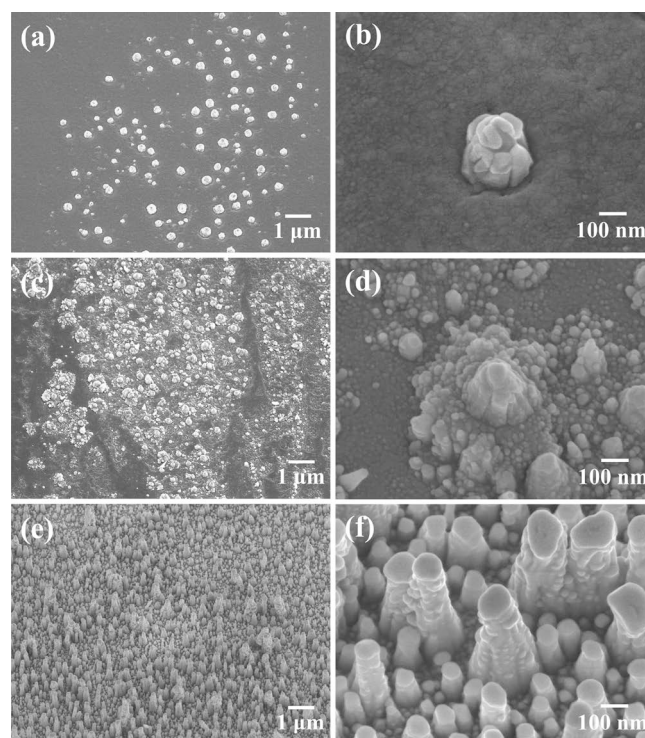


図 4 Ar プラズマエッチングした SUS316 表面の FE-SEM 像 : (a), (b) 10 min, (c), (d) 30 min, (e), (f) 60 min (文献(34)を改変)。

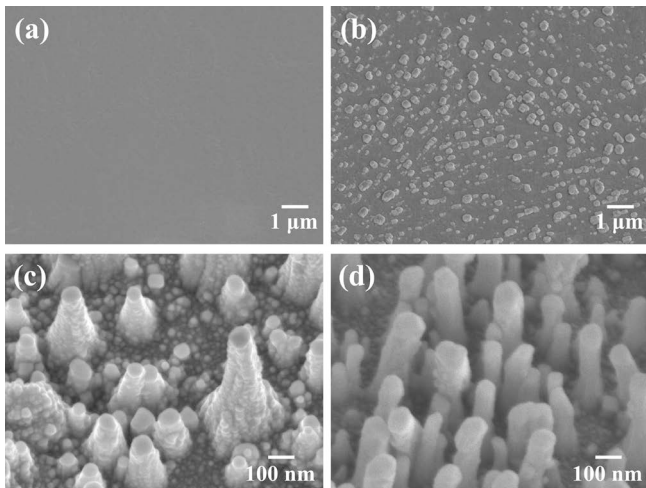


図5 Arプラズマエッチングした(a), (c) SUS316Lおよび(b), (d) SUS410S表面のFE-SEM像：(a), (b) 10 min, (c), (d) 60 min(文献(35)を改変)。

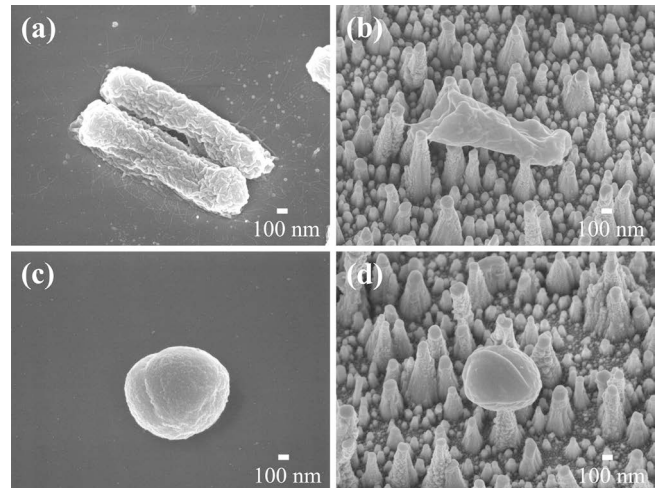


図7 (a), (c) 未処理および(b), (d) ArプラズマエッチングしたSUS316鋼表面に接着した大腸菌(a), (b)および表皮ブドウ球菌(c), (d)のFE-SEM像(文献(34)を改変)。

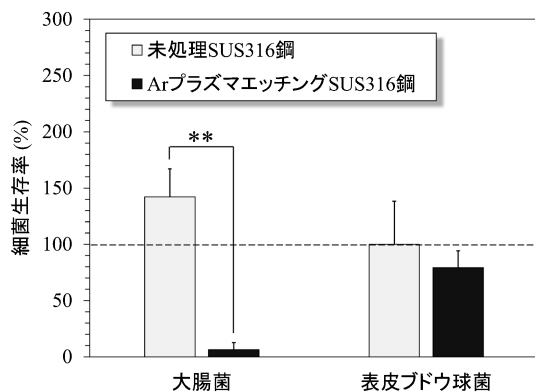


図6 4h培養後の未処理およびArプラズマエッチングしたSUS316鋼の細菌生存率(文献(34)を改変)。

また、様々な鋼種のステンレス鋼をArプラズマエッチングすると、興味深いことに鋼種ごとに特徴のあるナノピラーが形成した⁽³⁵⁾。一例として、図5にSUS316L鋼およびSUS410S鋼のSEM像を示す。SUS316鋼と比較すると、SUS316L鋼ではナノピラーの寸法および本数が全体的に減少したが、SUS410S鋼では細長い形状のナノピラーが形成し、本数も増加傾向を示した(図5(c)(d))。エッチングの初期段階を観察すると、球状突起物の形成状態が鋼種によって異なることも併せて確認できた(図5(a)(b))。これは、合金組成および結晶構造が炭化物の析出挙動に影響を及ぼしたため、ナノピラーの寸法および形状が変化したと考えられる。

SUS316鋼表面に形成されたナノピラー(図4(c), (f))に対し、JIS Z 2801に規格されたフィルム密着法にて抗菌性を評価した。試験菌にはグラム陰性菌である大腸菌およびグラム陽性菌である表皮ブドウ球菌を用いている。細菌を含む懸濁液を評価試料に滴下し、35°Cで4h培養後、試料表面の生菌数を計測した。図6に各試料表面で4h培養後の細菌生存率を示す⁽³⁴⁾。ここで、生存率は4h培養後における試料上

の生菌数を懸濁液滴下直後の生菌数で除し、100を乗することで算出した。即ち、生存率が100%より大きければ細菌が4h後に増加し、逆に小さければ減少したことを意味する。エッチング表面での大腸菌生存率は10%未満であったが、表皮ブドウ球菌生存率は約80%であった。故に、形成されたナノピラーは大腸菌、表皮ブドウ球菌に抗菌性を示すが、その程度は細菌種に依存する。次に、抗菌性発現の要因を明らかにするために細菌の形態観察を行った。図7にナノピラーに付着した大腸菌および表皮ブドウ球菌のSEM像を示す⁽³⁴⁾。大腸菌はナノピラーによって引き伸ばされていたが、表皮ブドウ球菌では顕著な形態変化は観察できなかった(図7(c)(d))。この観察結果から、SUS316鋼に形成されたナノピラーの抗菌性は、生物の表面構造と同様に細菌の形態変化に伴う細胞膜の物理的損傷が要因であることを示唆する。それ故に、大腸菌と比較して形態変化が乏しい表皮ブドウ球菌では抗菌性が減衰したと考えられる。

5. おわりに

本稿では、医療器具用金属材料の抗菌表面処理、特にナノピラーの形成による抗菌機能化について概説した。抗菌性ナノピラー形成技術は感染症や薬剤耐性菌の拡大防止に有望であるが、医療現場での応用には解決すべき課題は多々ある。第一に感染症の原因菌上位であるグラム陽性菌に対する抗菌性の増強が必須であり、ナノピラーの抗菌性はその形状や配列に依存するため⁽¹⁹⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、表面構造の最適化、それを実現する表面処理技術のさらなる開発が不可欠となる。また、ナノピラーは軽く触れただけで破壊されるため、実用化にはナノピラーの強度向上も重要となる。一方で、ナノピラーは細菌のみならずカビやウイルスにも抑制効果を発揮するため⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、表面構造の最適化により病原性微生物全般を抑制

できる可能性を秘めている。近年の SARS-CoV-2 など新型感染症に対する特効薬の開発には長期間を要しているなか、ナノピラー形成に基づく抗菌機能化は今後の新興感染症の発生防止への寄与が期待され、今後より一層の発展が望まれる。

文 献

- (1) V. Fuster: *J. Am. Coll. Cardiol.*, **69**(2017), 3002–3005.
- (2) Q. Chen and G. A. Thouas: *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **87**(2015), 1–57.
- (3) G. Manivasagam, D. Dhinasekaran and A. Rajamanickam: *Recent Patent. Corros. Sci.*, **2**(2010), 40–54.
- (4) J. S. VanEpps and J. G. Younger: *Shock*, **46**(2016), 597–608.
- (5) L. H. Hitchman, G. E. Smith and I. C. Chetter: *Surgery*, **37**(2019), 38–44.
- (6) Y. Cai, K. Xu, W. Hou, Z. Yang and P. Xu: *Int. J. Surg.*, **39**(2017), 221–228.
- (7) S. Sadrizadeh, A. Aganovic, A. Bogdan, C. Wang, A. Afshari, A. Hartmann, C. Croitoru, A. Khan, M. Kriegel, M. Lind, Z. Liu, A. Melikov, J. Mo, H. Rotheudt, R. Yao, Y. Zhang, O. Abouali, H. Langvatn, O. Skoldenberg and G. Cao: *J. Build. Eng.*, **40**(2021), 102693.
- (8) B. F. Ricciardi, G. Muthukrishnan, E. Masters, M. Ninomiya, C. C. Lee and E. M. Schwarz: *Curr. Rev. Musculoskelet. Med.*, **11**(2018), 389–400.
- (9) C.-C. Lai, S.-Y. Chen, W.-C. Ko and P.-R. Hsueh: *Int. J. Antimicrob.*, **57**(2021), 106324.
- (10) A. Uneputty, A. Davila-Lezama, D. Garibo, A. Oknianska, N. Bogdanchikova, J. F. Hernández-Sánchez and A. Susarrey-Arce: *Colloids Interface Sci. Commun.*, **46**(2022), 100560.
- (11) S. Gon, K.-N. Kumar, K. Nüsslein and M. M. Santore: *Macromolecules*, **45**(2012), 8373–8381.
- (12) A. A. Bahar and D. Ren: *Pharmaceuticals*, **6**(2013), 1543–1575.
- (13) D. Sun, M. B. Shahzad, M. Li, G. Wang and D. Xu: *Mater. Technol.*, **30**(2015), B90–B95.
- (14) M. Godoy-Gallardo, U. Eckhard, L. M. Delgado, Y. J. D. deRooPuentes, M. Hoyos-Nogués, F. J. Gil and R. A. Perez: *Bioact. Mater.*, **6**(2021), 4470–4490.
- (15) M. Shimabukuro: *Antibiotics*, **9**(2020), 716.
- (16) O. McNeilly, R. Mann, M. Hamidian and C. Gunawan: *Front. Microbiol.*, **12**(2021), 652863.
- (17) E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, V. K. Truong, G. S. Watson, J. A. Watson, V. A. Baulin, S. Pogodin, J. Y. Wang, M. J. Tobin, C. Löbbeck and R. J. Crawford: *small*, **8**(2012), 2489–2494.
- (18) J. Jenkins, J. Mantell, C. Neal, A. Gholinia, P. Verkade, A. H. Nobbs and B. Su: *Nat. Commun.*, **11**(2020), 1626.
- (19) D. Chopra, K. Gulati and S. Ivanovski: *Mater. Today Adv.*, **12**(2021), 100176.
- (20) R. Yoshida, Y. Suzuki and S. Yoshikawa: *J. Solid State. Chem.*, **178**(2005), 2179–2185.
- (21) A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce: *Nanomaterials*, **43**(2004), 2286–2288.
- (22) Y. Cao, B. Su, S. Chinnaraj, S. Jana, L. Bowen, S. Charlton, P. Duan, N. S. Jakobovics and J. Chen: *Sci. Rep.*, **8**(2018), 1071.
- (23) K. Robbie, J. C. Sit and M. J. Brett: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**(1998), 1115–1122.
- (24) N. Ziegler, C. Sengstock, V. Mai, T. A. Schildhauer, M. Köller and A. Ludwig: *nanomaterials*, **9**(2019), 60.
- (25) S. Bobaru, V. Rico-Gavira, A. Garcia-Valenzuela, C. López-Santos and A. R. González-Elipe: *Mater. Today Commun.*, **31**(2022), 103266.
- (26) E. R. Parker, B. J. Thibeault, M. F. Aimi, M. P. Rao and N. C. MacDonald: *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2005), C675–C683.
- (27) M. Ganjian, K. Modaresifar, H. Zhang, P.-L. Hagedoorn, L. E. Fratila-Apachitei and A. A. Zadpoor: *Sci. Rep.*, **9**(2019), 18815.
- (28) J. Hasan, S. Jain and K. Chatterjee: *Sci. Rep.*, **7**(2017), 41118.
- (29) H. P. Nielsen, F. J. Frandsena, K. Dam-Johansena and L. L. Baxter: *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**(2000), 283–298.
- (30) J. Liu, J. Chen and L. Huang: *Sci. Rep.*, **5**(2015), 17270.
- (31) M. Tanemura and F. Okuyama: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **47**(1990), 126–132.
- (32) A. Rizk, S. K. Habib and N. S. Rizk: *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 2408–2414.
- (33) 張 清廉, 王 栄光, 加藤昌彦, 中佐啓治郎: *日本金属学会誌*, **69**(2005), 312–319.
- (34) M. Hirano, M. Hashimoto, K. Miura and N. Ohtsu: *Surf. Coat. Technol.*, **406**(2021), 126680.
- (35) M. Hirano, S. Takeda and N. Ohtsu: *Mater. Chem. Phys.*, **272**(2021), 125054.
- (36) E. P. Ivanova, D. P. Linklater, A. Aburto-Medina, P. Le, V. A. Baulin, H. K. D. Nguyen, R. Curtain, E. Hanssen, G. Gervinskak, S. H. Ng, V. K. Truong, P. Luque, G. Ramm, H. A. B. Wösten, R. J. Crawford, S. Juodkakis and S. Maclaughlin: *J. Colloid Interface Sci.*, **603**(2021), 886–897.
- (37) J. Hasan, Y. Xu, T. Yarlagadda, M. Schuetz, K. Spann and P. K. D. V. Yarlagadda: *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **6**(2020), 3608–3618.

★★

平野満大
2021年3月 北見工業大学大学院工学研究科博士課程修了
2021年4月 大阪産業技術研究所研究員
2022年4月 現職
専門分野: 金属材料表面工学
◎主に医療器具用金属材料の抗菌機能化を目的とした表面処理の研究開発に従事。

★★



平野満大



大津直史

生体軟組織に瞬間接着するチタン —自己接着性インプラントの開発—

岡田 正 弘¹⁾ 松本 卓 也²⁾

1. はじめに

チタンは、生体適合性、耐食性、軽量、非磁性という特徴を持つ機械的特性に優れた金属系の生体材料である。チタン系の外科用インプラント材料として、4種類の純チタンおよび5種類のチタン合金が日本産業規格(JIS)に規定されている。インプラントとは、疾病や損傷による身体の機能低下を補うために、その一部あるいは全部を体内に埋植して使用されるものである。外科用インプラントの具体例の一つとして、人工股関節の人工骨部(ステム)が挙げられる。これは硬組織(骨)内に埋植して使用され、開発当初から骨セメントと呼ばれる有機系の接着剤で骨内に固定されてきた⁽¹⁾。なお、本稿において接着剤とは、液体あるいは流動性のある状態で塗布するものであり、硬化反応後に接着力を発揮するものを指す。このような接着剤を使用しない場合でも、適切な表面処理を施したチタンは硬組織と密着して十分な強さで骨内に固定される。この現象はオッセオインテグレーションと呼ばれるが、インプラント周囲での骨組織形成という細胞の働きが主体であるため固定には数週間~数ヶ月間を要する⁽²⁾。一方で、前述した接着剤は化学的な働き(界面での分子間相互作用の形成と硬化)が主体であるため術後すぐに(数十分間で)チタンは骨内に固定されるが、硬化反応時の発熱(40~70°C)等が問題となる場合もある。

さて、機械的特性に優れるチタンは、硬組織用の生体材料としての印象が強いが、軟組織と接触した状態で使用される場合も多い(表1)。これらの用途において、チタンと軟組織との密着や固定は、デバイス関連合併症(感染症や埋植位置からの移動などの不具合)を防止するために必要とされている⁽³⁾。チタンを軟組織である皮下に埋植すると線維性結合組

織に被包化されて固定される場合があるが、チタン周囲での結合組織形成という細胞の働きが主体であるため固定には数週間を要する⁽⁴⁾。このような細胞の働きに頼らず(例えば化学的作用によって)術後すぐにチタンを軟組織に結合させることができれば、上記デバイス関連合併症の防止のみならず

表1 軟組織と接触した状態で使用されるチタンの例。

現在使用されているデバイス	接触する軟組織
歯科用インプラント ・アバットメント	歯肉(上皮, 結合組織)
歯科矯正用アンカースクリュー	歯肉(上皮, 結合組織), 骨膜
顎顔面骨再建用装置 ・骨固定用プレート ・骨欠損部用メッシュトレイ	骨膜, 筋膜, 線維組織 骨膜, 筋膜, 線維組織
創外型骨延長装置 ・創外固定ピン	表皮, 真皮, 筋肉, 筋膜, 骨膜
ベースメーカー ・ジェネレーターケース	筋膜, 筋肉, 線維組織
植込み型補助人工心臓 ・脱血管カニューレ	心筋
今後の開発が期待されるデバイス*	
経皮デバイス ・長期留置型カテーテル ・人工心臓用ドライプライン	表皮, 真皮 表皮, 真皮
ステント	血管, 気管, 消化管の管腔内面
ブレイン/マシンインターフェース ・大脳皮質埋め込み電極 ・ケーブル ・皮下の無線送信機	皮質, 髄膜 皮下組織 皮下組織

* チタン以外の素材で既に実用化しているが、改善が必要なものも含む。

¹⁾ 岡山大学学術研究院医歯薬学域 ; 1) 准教授 2) 教授 (〒700-8525 岡山市北区鹿田町 2-5-1) Self-adhesive Devices Made of Titanium for Biological Soft Tissue; Masahiro Okada* and Takuya Matsumoto* (*Faculty of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences, Okayama University, Okayama)
Keywords: titanium, soft tissue, adhesion, solid-state adhesive, medical device
2022年6月30日受理 [doi:10.2320/materia.61.760]

新しいタイプのインプラントや術式の開発に繋がる。術後すぐの固定を実現するために、軟組織用接着剤(シアノアクリレートあるいはフィブリン糊)の適応外使用の検討も考えられるものの、生体内における安全性、接着強さ、硬化時間、安定性など解決すべき問題がある。

このような現状において著者らは最近、表面処理を施したチタンが真皮などのいくつかの軟組織に対して瞬時に(数秒間で)強く接着することを報告した⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。この材料は固体状態で軟組織と接着することから「固体接着材」と称し、また、この材料を用いたインプラントは接着剤を用いることなく自らが軟組織と直接的に接着可能であることから「自己接着性インプラント」と称している。本稿では、これまで報告された固体接着材を簡単に紹介した後、著者らが開発を進めているチタン製固体接着材についてこれまで得た知見をまとめる。

2. 固体接着材について

これまでに、被着体と接触させるだけで接着する固体状の材料がいくつか開発されている。このような固体接着材の接着機構として分子間力、陰圧、アンカー効果が利用されている。分子間力を利用したものとして、ヤモリ足裏にある趾下薄板の微細構造から着想を得たヤモリテープが有名である。ただし、ヤモリ趾下薄板の接着強さは、被着体の親水性にもよるが、乾燥状態に比べて湿潤状態で大幅に低下する⁽⁸⁾。このため、含水率の高い軟組織に対する単純なヤモリテープの接着強さは低い⁽⁹⁾。また、陰圧を利用したものとしてタコ吸盤をナノスケールで模倣した材料⁽¹⁰⁾、アンカー効果を利用したものとして腸内生着時に膨潤する寄生虫口吻をナノスケールで模倣した材料⁽¹¹⁾が開発されている。これらはバイオミメティックなアプローチであるが、現時点では、接着強さに問題のある軟組織用フィブリン糊と同程度(十数 kPa)かそれ以下の接着強さである。

以上の固体接着材はすべて有機系材料である。セラミックス系材料を固体接着材として検討した例として、シリカ⁽¹²⁾、酸化鉄⁽¹³⁾、酸化チタンあるいは酸化亜鉛⁽¹⁴⁾のナノ粒子分散液を用いて、ナノ粒子表面と軟組織間の分子間力を利用して接着を試みた例はあるものの、機械的性質に優れた金属系材料を用いた報告例はこれまでになかった。

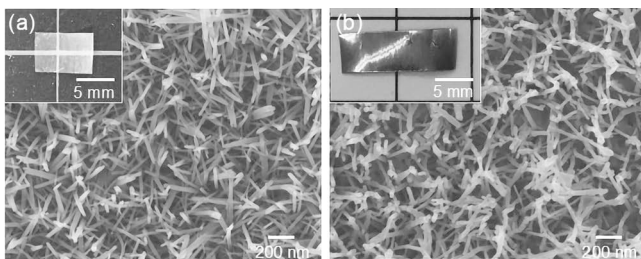


図1 (a) 軟組織接着性を示すブラシ状アパタイトコートポリ乳酸フィルムと (b) アルカリ処理したチタンの走査型電子顕微鏡写真。

一方で著者らは、生体親和性に優れたセラミックス系生体材料としてアパタイト⁽¹⁵⁾やリン酸八カルシウム⁽¹⁶⁾の多孔質体を用いて、フィブリン糊の2倍以上⁽¹⁵⁾の接着力を瞬時に(数秒間で)示す固体接着材をこれまでに開発した。また、図1(a)に示すようなアパタイトをブラシ状にコーティングした材料も固体接着材として機能することも報告している⁽¹⁷⁾。ここで、チタン製インプラントのオッセオインテグレーションを高める表面処理法の一つとしてアルカリ処理⁽¹⁸⁾があり、この処理によって得られる表面構造(図1(b))はブラシ状アパタイト固体接着材(図1(a))と酷似している。このため、チタンを用いた検討を進めることで、非有機系固体接着材の接着機構の理解を深めるとともに、これまで存在しなかった金属製固体接着材が開発できるのではないかと考えて研究に着手した。

3. チタン製固体接着材の開発

前述したアルカリ処理に加えてチタンの表面処理として様々な方法が開発されている⁽²⁾。筆者らは、複雑な形状にも適用可能なウェットプロセスに注目して検討を行なった。この際のチタン基材として、稠密六方晶(α 相)である1種純チタン⁽⁵⁾⁽⁷⁾を用いてまず検討を行い、体心立方晶(β 相)が共存する α - β 型チタン合金であり機械的性質がさらに優れたTi-6Al-4V⁽⁴⁾への適応拡大も試みている。

各種の表面処理を行なったチタンを準備し、被着体としてマウス背部から採取した真皮を用いた引張せん断接着試験(図2(a))からそれぞれのチタンの接着性を評価した。ここで、真皮を用いた理由としては、小動物からでも比較的大きな面積を採取可能であり、かつ、表皮に裏打ちされているため組織そのものが比較的強いためである。

まず重要な発見は、未処理のチタンは瞬時の組織接着性をまったく示さない(図2(b))ということである。さらに、種々の表面処理を施したチタンを比較した結果、塩酸および硫酸の混酸による酸処理後にチタンを乾燥させることで、短時間わずかな力を加えるだけでチタンと軟組織が瞬時に(数秒間で)接着することを見出した⁽⁵⁾。酸処理チタンは市販の軟組織用フィブリン糊よりも高い接着強さを示し、酸処理の前にアルミナによるサンドブラストを行うことで接着強さはさらに向上した⁽⁷⁾。

このような酸処理を行うことで純チタン表面はエッチングされ(図3(a))、また、酸エッチング時に発生する水素が吸収されて水素化チタン(δ -TiH_x)が生成する(図3(b))。この結果、水素脆化によって機械的性質は低下するものの、表面にサブミクロンオーダーの凹凸が付与され(図3(c))、表面は疎水性を示した(図3(d))。また、Ti-6Al-4Vを同条件で酸処理した結果、水素吸収性および水素拡散性が大きな β 相の存在によって、 δ -TiH_x生成量および疎水性が低下し、これらの結果として軟組織接着強さが低下することを確認した⁽⁶⁾。ところで、図1(b)に示したアルカリ処理の場合、表面には酸化チタン(TiO₂)が生成して親水性となり、軟組織

接着性は大きく低下することも確認しており、少なくとも真皮に対する接着には疎水性表面が有利であるといえる。

以上の観察結果をもとにチタン/軟組織間の接着現象を理

解するために、現在のところ、高分子の分野で発展した粘着テープの接着理論を適用することを試みている。粘着とは「高粘度液体に一般的に見られる現象で、態の変化を起さず短時間僅かな圧力を加えるだけで接着する現象⁽¹⁹⁾」と定義されている。今回の接着現象に当てはめると、チタンが粘着を示したのではなく、生体組織が粘着を示して瞬時に接着したと捉えることができる(図4)。

ここで、粘着の強さは①粘着層のレオロジー(変形と流れ)特性と②接着界面での相互作用の強さ、の双方に依存する。①については、接触時には「粘性(濡れ広がって接触面積を大きくし、かつ、分子レベルで接触する)」、剥離時には「弾性(変形しないように抵抗する)」という背反する性質が必要であり、そのバランスが重要となる。今回の接着現象において①は生体組織側の特性であり、部位・種類によって大きく異なる。例えば、真皮よりも弾性に優れた腱や強膜に対する酸処理チタンの接着強さは大きい⁽⁵⁾。また、組織の含水量を変化させるとレオロジー特性の変化によって接着強さも大きく変化することを見出している。ところで、酸処理チタンは表皮や粘膜にはほとんど接着しない。表皮は粘性が小さいことが原因であり、また、粘膜の最表面は粘液(低粘度液体)であり、チタンと接触する際に粘液は広がるものの剥離時に弾性が働かないことが原因であると考えている。

ところで、未処理チタンはほとんど真皮に接着しないこと(図2(b))から、軟組織のレオロジー特性だけが接着強さに寄与するのではない。つまり、上記の②接着界面での相互作用の強さが重要となる。酸処理後のチタンは疎水性を示し、疎水性が高いほど接着強さも大きくなったことから、軟組織に含まれる有機質の疎水性アミノ酸残基や脂質炭素鎖が疎水

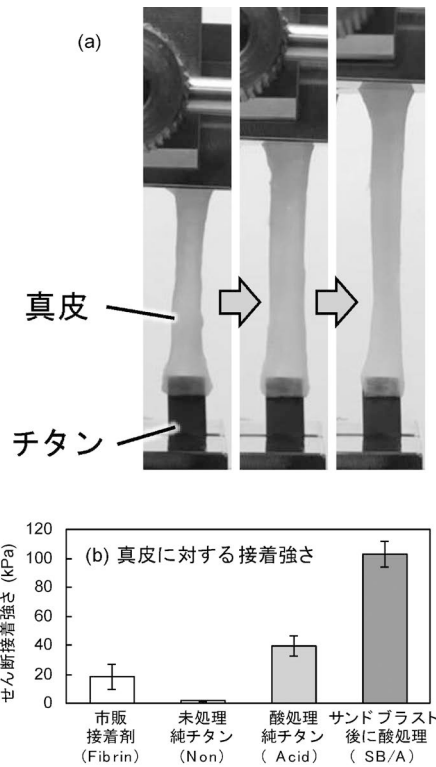


図2 (a) 引張せん断接着試験の様子と (b) 各種処理を施した純チタンのマウス真皮に対する接着強さを市販品(フィブリン糊)と比較した結果⁽⁷⁾。©2021 Elsevier B. V. All rights reserved.

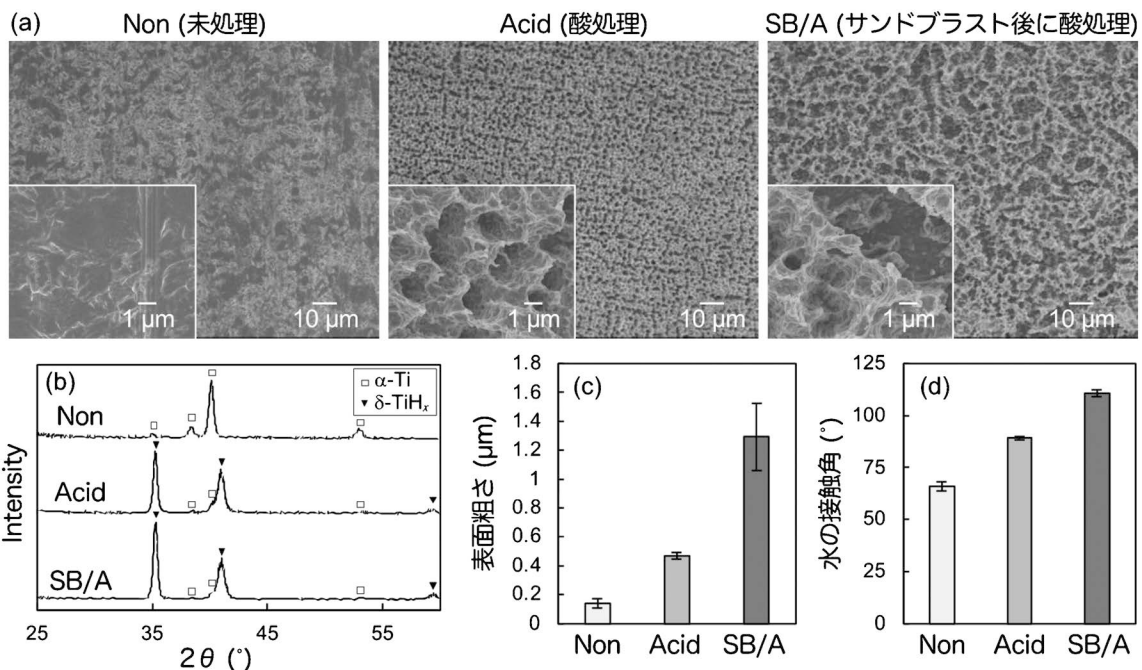


図3 各種処理を施したチタンの (a) 表面形態 SEM 写真, (b) X線回折パターン, (c) 算術平均表面粗さ, (d) 水の静的接触角の比較⁽⁷⁾。©2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

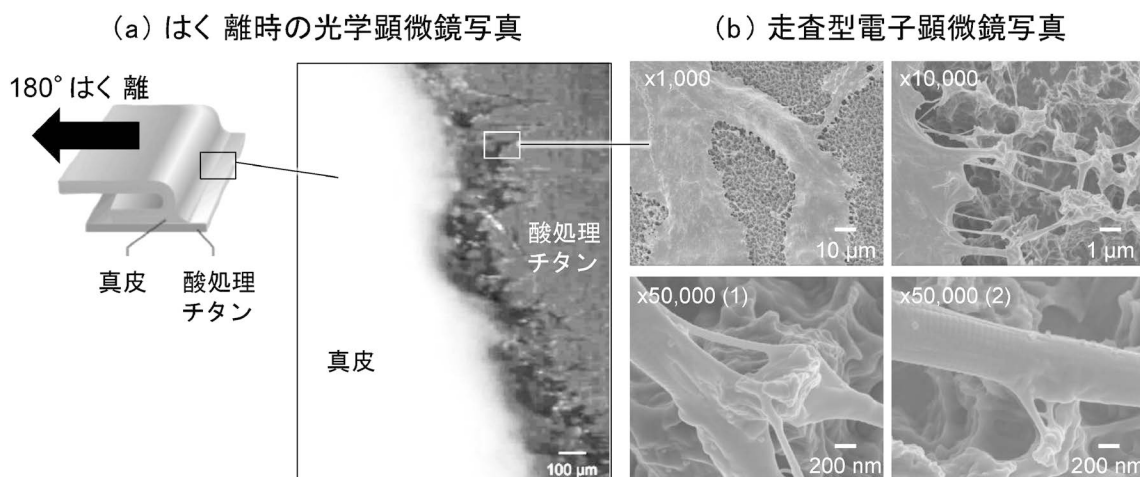


図4 (a) 工業用粘着テープの180°剥離試験を真皮組織/チタンに適用した例. 剥離途中の顕微鏡写真から, 真皮組織の糸引きが観察される. このような糸引きは, 例えばガラス板に接着した粘着テープを剥離する際に観察される. (b) 接着試験後の酸処理チタン表面のSEM写真. コラーゲン線維を主体とした有機質がチタン表面に接着して残留しており, 粘着層破壊が生じていることが確認される⁽⁶⁾. ©2020 M. Okada *et al.* Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

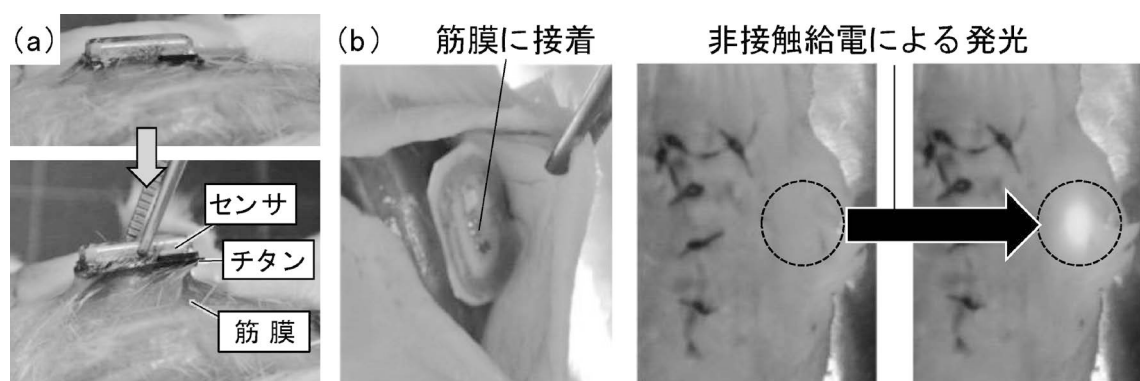


図5 シート状のチタン製固体接着材を用いて (a) センサーデバイスあるいは (b) NFC(近距離無線通信)を利用した非接触給電が可能なLED(発光ダイオード)をマウス筋膜に固定した例. 写真(a)は埋植後10日目の写真であり, 初期接着を維持していることが確認される⁽⁶⁾. ©2020 M. Okada *et al.* Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 写真(b)では, 体外からの非接触給電による発光が確認でき, シート状チタンの配置を調整することで, NFCによる無線通信が可能であることを確認した⁽⁷⁾. ©2021 Elsevier B. V. All rights reserved.

性相互作用を介してチタン表面に吸着することが②に大きく寄与すると考えている. ここで, イオン結合や水素結合が主となる親水性表面と比較して疎水性相互作用が働く疎水性表面に対するタンパク質の吸着速度は非常に速く⁽²⁰⁾, 吸着量は多く⁽²¹⁾, また, 吸着したタンパク質は交換されにくい⁽²²⁾ことが知られている. 今回の接着現象における生体組織中の疎水性成分の特定については現在検討中であるが, この疎水性成分と軟組織のなかで粘弾性特性を支配する成分との直接・間接的な結合・相互作用も合わせて理解を深めることで, 固体接着材のさらなる接着強さの向上も可能となる.

ここで, 疎水性相互作用は水中において生じるものである. つまり, 乾燥した状態のチタンを湿潤した生体組織に接触させた後, ①チタン表面の水和, ②水和した有機質の接近, ③チタンおよび有機質の脱水和, ④有機質の高次構造変化による疎水部の露出, という複雑な過程を経てチタンと有機質

が疎水性相互作用する. これらの素過程にはすべて水分子が関与しており, 材料/水/生体間の相互作用を分子レベルで捉える試みも進めている.

4. おわりに

チタン表面を酸処理して生体軟組織に含まれる有機質との相互作用を高めることで, 生体親和性と高い接着力を兼ね備えた新しい金属製固体接着材を開発した. この固体接着材はいくつかの軟組織に対して軽く圧接するだけで瞬時に接着し, その接着強さは有機系軟組織接着剤であるフィブリン糊よりも5倍以上高い値を示した. 開発したチタン製固体接着材は, 滅菌・保管などの取り扱いが容易であり, 既存の体内埋込型医療機器や新しいインプラントブル・デバイス(図5)の簡便な体内固定などとして応用・実用化を進めている.

本研究はJSPS科研費(JP20H05225, JP21K12683, JP21K18828, JP21H03123)およびJST 戦略的創造研究推進事業 CREST(JP22712622)の助成を受けた。

文 献

(1) J. Charnley: J. Bone Joint Surg. Br., **46**(1964), 518-529.
 (2) P. I. Brånemark: J. Prosthet. Dent., **50**(1983), 399-410.
 (3) B. G. R. Zigterman, C. Van den Borre, A. Braem and M. Y. Mommaerts: Biointerphases, **14**(2019), 040802.
 (4) H. Kim, H. Murakami, B. Chehroudi, M. Textor and D. M. Brunette: Int. J. Oral Maxillofac. Implants, **21**(2006), 354-365.
 (5) M. Okada, E. S. Hara, A. Yabe, K. Okada, Y. Shibata, Y. Torii, T. Nakano and T. Matsumoto: Adv. Mater. Interfaces, **7**(2020), 1902089.
 (6) Y. Wang, M. Okada, S. C. Xie, Y. Y. Jiao, E. S. Hara, H. Yanagimoto, T. Fukumoto and T. Matsumoto: J. Mater. Chem. B, **9**(2021), 8348-8354.
 (7) A. Yabe, M. Okada, E.S. Hara, Y. Torii and T. Matsumoto: Colloids Surf. B: Biointerfaces, **211**(2022), 112283.
 (8) A. Y. Stark, T. W. Sullivan and P. H. Niewiarowski: J Exp. Biol., **215**(2012), 3080-3086.
 (9) A. Mahdavi, L. Ferreira, C. Sundback, J. W. Nichol, E. P. Chan, D. J. D. Carter, *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci., **105**(2008), 2307-2312.
 (10) Y. C. Chen and H. Yang: ACS Nano, **11**(2017), 5332-5338.
 (11) S. Y. Yang, E. D. O' Cearbhaill, G. C. Sisk, K. M. Park, W. K. Cho, M. Villiger, B. E. Bouma, B. Pomahac and J. M. Karp: Nat. Commun., **4**(2013), 1702.
 (12) S. Rose, A. PrevotEAU, P. Elzière, D. Hourdet, A. Marcellan and L. Leibler: Nature, **505**(2014), 382-385.
 (13) A. Meddahi-Pellé, A. Legrand, A. Marcellan, L. Louedec, D. Letourneur and L. Leibler: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **53**

(2014), 6369-6373.
 (14) Y. Gao, Y. Han, M. Cui, H. L. Tey, L. Wang and C. Xu: J. Mater. Chem. B, **5**(2017), 4535-4541.
 (15) M. Okada, A. Nakai, E. S. Hara, T. Taguchi, T. Nakano and T. Matsumoto: Acta Biomater., **57**(2017), 404-413.
 (16) Y. Sugiura, M. Okada, K. Hirano and T. Matsumoto T: Adv. Mater. Interfaces, **8**(2021), 2002032.
 (17) 岡田正弘, 松本卓也: セラミックス, **55**(2020), 180-184.
 (18) S. Nishiguchi, T. Nakamura, M. Kobayashi, H. M. Kim, F. Miyaji and T. Kokubo: Biomaterials, **20**(1999), 491-500.
 (19) JIS Z 0109:2015. 粘着テープ・粘着シート用語.
 (20) 岡野光夫, 西山聖二, 篠原 功, 赤池敏宏, 桜井靖久: 高分子論文集, **36**(1976), 209-216.
 (21) G. B. Sigal, M. Mrksich and G. M. Whitesides: J. Am. Chem. Soc., **120**(1998), 3464-3473.
 (22) M. Zelzer, D. Albutt, M. R. Alexander and N. A. Russell: Plasma Process. Polym., **9**(2012), 149-156.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

岡田正弘
 2004年3月 神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了
 2004年4月 国立循環器病研究センター研究所生体工学部
 2014年6月 現職

専門分野: コロイド科学, 生体材料学
 ©材質を問わず、ナノ～マイクロメートルオーダーでの表面制御材料の開発
 と医療応用を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



岡田正弘



松本卓也

表面・界面・情報科学の融合による 抗付着性コーティング材料の設計

林 智 広*

1. はじめに

現在、医療用生体材料は高分子、金属、セラミクスを中心に、用途に応じて多様な材料が日々開発されている。人体内に導入されるインプラント、人工組織、臓器、あるいはドラッグデリバリーのキャリアなど、開発されるデバイスを構成する材料は多岐にわたる⁽¹⁾。これらの材料は生体組織・細胞、生体分子との適切な相互作用(生体適合性・親和性)に加え、機械特性(耐摩耗性・剛性など)、化学的特性(化学的安定性、生分解性など)など、複数の特性・機能も同時に併せ持つ必要がある。バイオデバイス・材料に複数の機能を付与する手段として、表面のコーティング(被覆)は非常に強力な手法である。例えば金属製ステントの高分子によるコーティングは、血液適合性をステントに付与する。また、バイオセンサーにおいては、高分子膜・単分子膜の非特異的な吸着を防ぐコーティングによって、ターゲット分子以外の分子のセンサー表面への吸着を抑制し、ターゲット分子への選択性を高め、結果としてセンシングの精度を向上させることが出来る。このように有機物あるいは無機物によるコーティングにより、化学的安定性、撥水性など様々な機能を材料に持たせることが出来る。

様々な表面特性のなかでも、生体組織・細胞との親和性に関しては、そのメカニズムに関して不明な点が多く残されている。特に、抗付着性(ここでは抗タンパク吸着・抗細胞接着特性を指す)に関しては、水中における相互作用が複雑であり、さらに吸着・接着の振る舞いが生体分子、細胞の種類によって異なることから、目的に応じた適切な表面設計をすることが困難である場合もある⁽²⁾。

本稿では金属、酸化物表面の有機物によるコーティング方法の1つである自己組織化単分子膜(Self-assembled monolayers: SAMs)に関して、その抗付着性(抗タンパク質吸着・抗細胞接着特性)のメカニズムに関して述べる。また、機械学習を用いたタンパク質吸着特性の予測、さらには実際に応用されている高分子材料への展開に関する近年の研究成果に関して紹介したい。

SAMsは基板-分子および分子間相互作用によって、分子が自発的に高秩序な構造を形成することを利用した表面コーティングの手法である[図1(a)]。特に単結晶金表面上に作製したアルカンチオール(SAMs)は、図1(b)の走査型トンネル電子顕微鏡像から明らかなように、膜内でアルカンチオール分子が周期的配列を持ち、高密度に集積していることが分かる。また、実際に利用されることが多いSi、ガラスなどを基板とした金の多結晶表面においても、アルカンチオール分子は同様に高密度で集積することが明らかとなっている。SAMsの長所は末端基の異なる分子を用いることで、表面

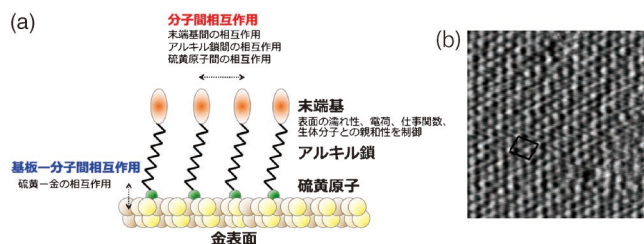


図1 自己組織化単分子膜の模式図(a)と(b)走査型トンネル電子顕微鏡(STM)像(測定領域のサイズは10×10 nm)。STM像内の四角は分子集積構造の単位格子を示す。(オンラインカラー)

* 東京工業大学物質理工学院材料系；准教授(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259 G1-10)
Design of Anti-biofouling Coatings Based on the Fusion of Surface & Interface Science and Informatics; Tomohiro Hayashi* (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
Keywords: anti-biofouling, biomaterials, atomic force microscopy, surface & interface science, machine learning, Informatics, artificial neural network, protein-resistance, self-assembled monolayers (SAMs), polymer blush
2022年7月4日受理[doi:10.2320/materia.61.765]

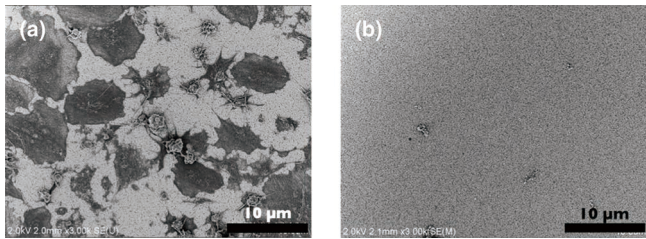


図2 (a)メチル基末端, (b)オリゴエチレングルコール(OEG)末端SAMへの血小板細胞の粘着試験結果。(オンラインカラー)

の物理化学的特性を自在に制御することが可能である点である⁽³⁾。

一般的に抗付着性を示す末端基として, オリゴエチレングルコール(OEG), 糖類などの非イオン性の官能基, ベタインなどの双性イオン型の官能基が挙げられる。これらの官能基は化学構造が全く異なるにもかかわらず, 同様に高い抗付着性を示すことが非常に興味深い⁽²⁾。図2にSAMsへの血小板粘着実験の例を示す。図2(a)はメチル基を末端に持つチオール分子のSAMに血小板細胞を含む血漿を接触させた後に電子顕微鏡測定を行った結果であるが, 無数の接着物が観察される。これらは血小板細胞であり, それらの多くは活性化して, 周囲の血小板と結合し, 血栓形成の初期段階にあることが分かる。一方で, 図2(b)のOEG末端基を持つSAMでは粘着した血小板はほとんど確認出来ず, これはSAMの血小板適合性が高く, 血小板細胞の粘着・活性化を誘起しないことを示している⁽⁴⁾。

上記の結果は, 末端基の種類によって, 細胞とSAMsの界面相互作用が全く異なることを示しており, 抗付着性を持つ単分子膜は生体分子, 細胞に対して反発力を作用していると予想できる。そこで我々は原子間力顕微鏡(AFM)を用いた表面間力測定によって, SAMsが引き起こす界面相互作用の定量的な解析を試みた(図3)。ここでは, 測定における感度の向上, 相互作用の定量的な解析のために, マイクロスケールサイズのシリカコロイドをカンチレバー先端に固定したコロイドプローブを使用した(図3(a)上)。表面間力測定においては, 基板, コロイドプローブ双方に金の蒸着, SAMsの形成を行い, リン酸緩衝生理食塩水中での表面間力測定を行った(図3(b)上)。

まず, 抗付着性をもたないSAMsの表面間力測定結果について述べる。疎水性SAM(C8)間には6nm程度の表面間距離から, 疎水性相互作用とvan der Waals相互作用による引力が観測された。また, 親水性SAMであるスルホン酸基(SA), トリメチルアミン基(TMA)基を有するSAMでは0.2~2nmの距離においてvan der Waals引力のみが観察された。一方, 抗付着性を有するOEG末端, スルホベタイン(SB)には, 引力相互作用は観察されず, 表面間距離5nm程度から斥力が観測された。この斥力の減衰長は1.5nm程度であり, 溶液のデバイ長(0.7nm)よりもはるかに長いことから, 電気2重層による斥力とは考えられない。筆者ら

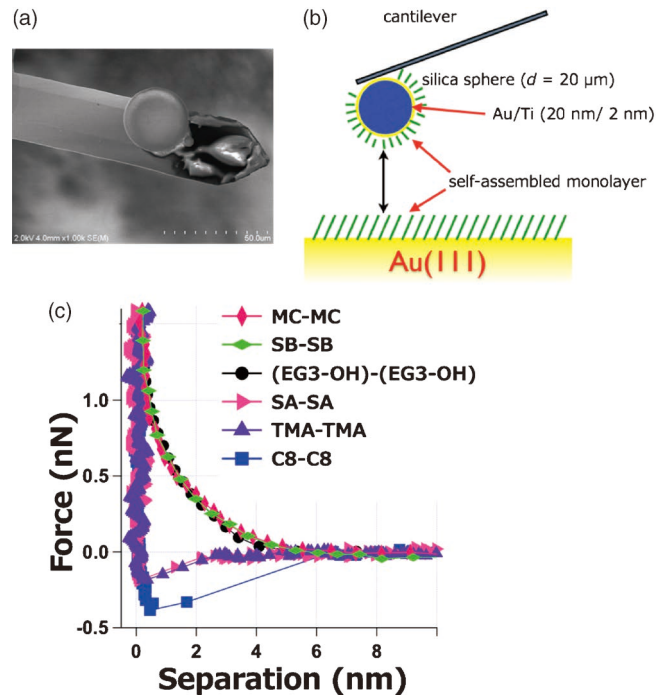


図3 (a)シリカコロイドを原子間力顕微鏡カンチレバーの先端に固定したコロイドプローブの電子顕微鏡像, (b)表面間力測定の様式図, (c)リン酸緩衝生理食塩水中で測定したSAMs間に働く表面間力測定の結果(表面間力-距離曲線)。(オンラインカラー)

は水分子間の水素結合状態に変化を与えるエタノールを加えることによって, この斥力が消失したことから, この斥力はSAMと水の界面に存在する界面水分子に因るものであると結論した。上記の実験を系統的に行うことにより, 界面水分子による反発力と抗付着性の相関が明確となり, 筆者らは抗付着性SAMに共通して存在する界面水分子の障壁が生体分子, 細胞の接近を防ぎ, 抗付着性特性を発現していると結論した⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。最近, 筆者らは表面選択的な振動分光である, 表面増強赤外分光法による水素結合状態の解析, 周波数変調型AFMを用いた, 界面水分子の可視化など様々な手法で, 抗付着性SAMが持つ界面水分子の特殊な水素結合状態の解析を行っている⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。

田中らは示差走査熱測定を用いて, 高分子近傍の水を不凍水, 中間水, 自由水の3種類に分類し, 血液適合性が非常に高いPoly(2methoxyethylacrylate)(PMEA), Poly(ethyleneglycol)(PEG)などの高分子材料の水和水には中間水が多いことを発見した。我々の赤外分光法を用いた分析結果も, PEG, PMEAと抗付着性を有するSAMsの水和水の水素結合状態の類似性が確認されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。表面間力測定による界面の水分子が引き起こす相互作用, 振動分光法による界面水分子の水素結合状態の解析は, 抗付着性発現における界面水分子の重要性を示しており, 界面水分子の挙動の制御が抗付着性材料の開発に肝要であることを示している。

2. 生体材料に対する生体分子・細胞の応答データを取得するためのプラットフォーム

前述のように、抗付着性と界面の水分子の関係が明らかになりつつある。一方で、望むべきタンパク質・細胞との相互作用を示す材料の設計は、依然として試行錯誤的な手法、セレンディピティーに依存する場合が多い。そのような状況を打開するために、近年では情報科学の手法を用いた材料設計が注目されている。特に機械学習を用いて、材料の化学構造とその機能の相関を解析する手法[一般的には定量的構造物性相関 QSPR: Quantitative Structure – Property Relationships)と呼ばれる]は固体触媒、バッテリーの電極材料などの固体材料の開発において成果を挙げている。一方でバイオマテリアル分野での情報科学的手法の応用例は少ない^{(12)–(14)}。

固体材料開発においては、機械学習に用いる大規模で系統的かつ網羅的なデータセットを第一原理計算などの計算科学によって構築可能である。一方、生体材料開発においては、材料に対するタンパク質の吸着、細胞の接着、組織応答を計算科学で求めることは不可能であり、どうしても実験データを基にデータセットを構築する必要がある。このことから、効率的な材料の化学組成と材料に対する生体分子細胞・組織の応答に関するデータの取得が要求される。ここでは単一の基板上に2種類の異なる末端基を持つチオール分子の組成が場所によって連続的に変化する基板(傾斜基板)をデータ取得に応用した例について述べる(図4)。図4では抗付着性・親水性を持つOEG基末端、疎水性でタンパク質・細胞を接着するメチル基末端を持つチオール分子で構成される傾斜基板を用いた例を示す。表面における分子の集積構造、血小板の粘着・活性化の特性は、2つの分子の割合によって大きく異なることが分かる。この基板に対し、タンパク質吸着実験、細胞接着実験を行うことで、大量のデータを一度に取得することが可能となる。さらに、異なる分子の組み合わせを用いて基板の作製・データの収集をすることで、網羅的な

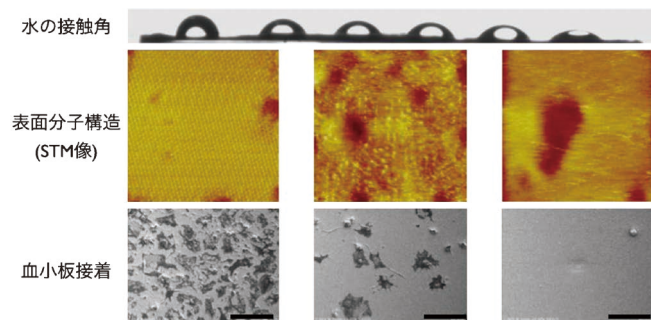


図4 2種類のチオール分子の組成が基板上で連続的に変化する傾斜基板を用いた水の接触角(上), STMによる表面分子構造(中), 血小板粘着(下)実験の例。基板の右側に行くほどOEG基末端のチオール分子の割合が高くなる。(オンラインカラー)

データセットを構築することができる。

このようなコンビナトリアル的手法の特筆すべき長所は、同一の条件で調整したタンパク質、細胞を用いてデータを取得出来ることである。バイオ実験の特有の生体分子・細胞のサンプルのロット間の違い、細胞の播種までの培養条件などの違いなどによるデータのばらつきを最小限に抑え、“品質の良い”データセットを構築できる点である。

3. 機械学習を用いた抗付着性材料の設計

ここでは上述のように取得されたデータを用いて、単分子膜を構成する分子の化学構造から、タンパク質の吸着量を予測する回帰モデルの構築について述べる。与えられた条件(説明変数)から結果(目的変数)を求めるには、様々なアルゴリズムが存在する。データセットのサイズ・特徴、説明・目的変数の数などによって、最適なアルゴリズムは変わってくることから、研究者はその都度、アルゴリズムの選択、および回帰モデルを記述する様々な条件(ハイパーパラメータと呼ばれる)の組み合わせの最適解を網羅的な調査によって見つけ出す必要がある。

図5にSAMを構成する分子構造から水の静的接触角、タンパク質吸着量を予測した例を示す。様々なアルゴリズムを用いた回帰モデルの比較の結果、人工ニューラルネットワークモデルが、予測の正確性という観点から最も適したアルゴリズムであることが分かった。図5(b, c)から明らかなように、学習(訓練)後のニューラルネットワークは単分子膜の水

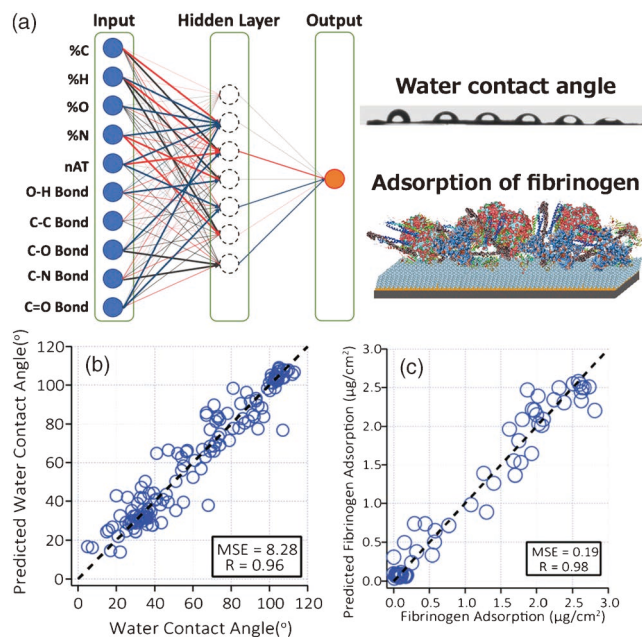


図5 (a) SAMsを構成する分子の化学構造からタンパク質吸着量を予測するために用いた人工ニューラルネットワークモデル。機械学習を用いて分子の化学構造から予測したSAMsの接触角(b), タンパク質(フィブリノーゲン)吸着量(c)と実験値との比較⁽¹⁵⁾。(オンラインカラー)

有機デバイスの生体・医療応用

横田知之*

1. はじめに

半導体を用いたイメージング技術の進歩とともに、医療診断用の機器は発展を遂げてきた。X線や超音波などの電磁波を用いたイメージングは、生体内の情報を非侵襲に取得することが可能である。実際、これらの電磁波を利用したイメージング技術である、磁気共鳴画像診断(MRI)やコンピュータ断層撮影(CT)などが、病気の診断などにおいて必要不可欠な技術となっている。

これらの生体イメージングの重要な応用先として、大きく2つに分類することができる。1つ目は、X線やCTなどを用いた体内の静的な生体情報を撮像するイメージング応用。もう1つは、脈拍や血中酸素濃度、血圧といった時間と共にダイナミックに変化する動的な生体情報を撮像するイメージング応用である。静的な生体情報のイメージングでは、ダイナミックな変化が少ないために、イメージングする速度は求められない。一方で、多点かつ細かなイメージの撮像を行う必要があるために、高解像度や高感度といった特性がデバイスに求められる。その一方、動的な生体情報のイメージングでは、1点もしくは数点での測定が求められること多く、高解像度を必要としない。しかし、血流のように常に変化をしているものを撮像するため、高速での撮像がデバイスに求められる。

近年、目覚ましい半導体デバイスの小型・軽量化が進むことで、スマートウォッチを代表としたウェアラブルデバイスに集積可能なイメージング素子の開発が行われてきている。既に製品化されている、スマートウォッチやリストバンド型のデバイスには、小型のLED素子と光センサが実装されており、光センサが皮膚に直接接触することで、脈拍や血圧、血中酸素濃度といった生体情報を、連続的に長期間モニタリ

ングすることが可能となっている。また、ウェアラブルデバイスの装着負荷をさらに減らすために、センサ部分のフレキシブル化や小型化の研究も進んでいる。従来の固いセンサと比較して、フレキシブルなセンサは、材料自身がやわらかいために、生体曲面に追従するように貼り付けることができる。その結果、センサと肌の密着性が向上し、脈拍や血中酸素濃度といった生体信号を、日常生活の中で精度よく測定することが可能になる。

本稿では、我々が近年開発したフレキシブル有機イメージャー技術について紹介をする⁽¹⁾。我々の開発した有機イメージャーは、これまでのフレキシブルイメージャーとは異なり、高解像度と高速撮像を同時に実現することに成功した。その結果、指紋や静脈といった静的な生体情報と、脈波などの動的な生体情報を1枚のセンサで同時に計測することが可能である。

2. フレキシブル有機イメージャー

我々の開発したフレキシブル有機イメージャーのデバイス構造図とデバイス写真を図1に示す。フレキシブル有機イメージャーは、近赤外光に高感度を有する有機フォトダイオードを光センサに、低温ポリシリコン(LTPS)薄膜トランジスタをセル選択のためのバックプレーンに用いている(図1)。フレキシブル有機イメージャーは、実効的な受光総面積が $12.6 \times 12.8 \text{ mm}^2$ であり、セルピッチが $50 \mu\text{m}$ 、解像度が508 dpiとなっており、総ピクセル数が 252×256 である。光センサ部である有機フォトダイオードは、近赤外光領域の850 nmが最大感度波長であった。また、有機フォトダイオードには大気安定な逆型構造を用いており、大気中での高い信頼性を実現している。

フレキシブル有機イメージャーに光が照射されると、有機

* 東京大学大学院工学系研究科；准教授(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)
Bio Medical Applications of Organic Devices; Tomoyuki Yokota* (School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: *organic electronics, flexible sensor, flexible imager, fingerprint, organic photodetector*
2022年6月30日受理[doi:10.2320/materia.61.769]

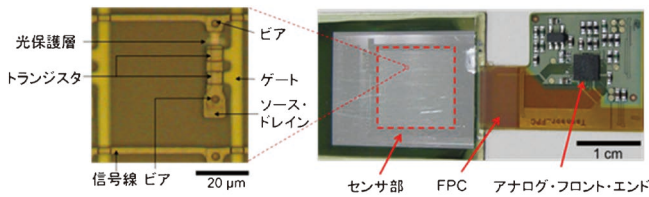
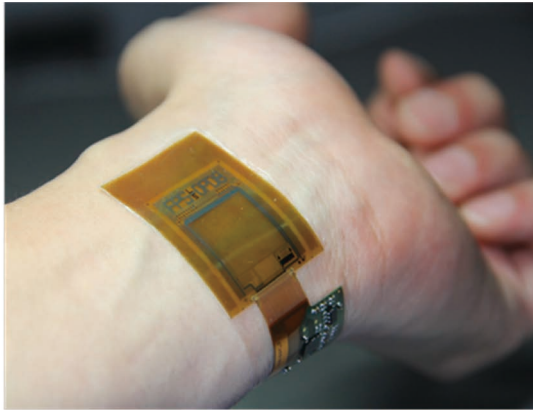


図1 フレキシブル有機イメージャー。(オンラインカラー)

半導体層が光を吸収することで、光電変換により光電流が発生し、電荷が各セルのセンサ素子のキャパシタに蓄積される。この蓄積された電荷量を信号として読み出すことで、イメージングを行うことができる。この読み出し・信号処理を行う回路部分は、フレキシブルケーブル上に実装を行っているために、フレキシブル有機イメージャーのシステム全体が高いフレキシブル性を有している。

(1) フレキシブルイメージャーの作製プロセス

次にフレキシブルイメージャーの作製方法について簡潔に説明する。フレキシブルイメージャーは、 $10\ \mu\text{m}$ のポリイミドを基板として用いており、ポリイミド上にLTPSのトランジスタバックプレーンをはじめに作製している。トランジスタは、チャンネル長が $4.5\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅が $2.5\ \mu\text{m}$ 、移動度が約 $40\sim 70\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、各セルにおいて、このトランジスタを2個直列に接続している。LTPS薄膜トランジスタは、 SiO 、 SiN 、 SiO 、 a-Si の4層を成膜した後に、エキシマレーザーによってアニールを行い、 a-Si を結晶化させることによりポリシリコンを形成する。

ポリシリコンを形成した後、ホウ素とリンをドーピングすることで、それぞれPMOSとNMOSの電極を形成した。電極を形成後、絶縁膜として $70\ \text{nm}$ の SiO 、ゲート電極として $250\ \text{nm}$ の MoW を成膜した。その後、有機フォトダイオードをバックプレーン上に形成するために、厚さ $2\ \mu\text{m}$ の平滑層と封止膜を成膜した。バックプレーンと有機フォトダイオードは、封止膜にドライエッチングを用いて形成したビアを通じて接続した。

次に、有機フォトダイオードをバックプレーン上部に形成した。有機フォトダイオードのアクティブ層には、近赤外光領域($850\ \text{nm}$)に高い感度を持つ有機半導体を用いた。ま

た、酸化インジウムスズ(ITO)を透明電極として用い、ITOの表面に酸化亜鉛(ZnO)層を形成することで、電子輸送層を形成した。有機層は、ドナー材料としてPMDPP3T、アクセプタ材料としてPCBMを用いており、この2種類の材料を混合したバルクヘテロ構造を用いている。上部電極としては、PEFOT:PSSと銀を用いた。有機フォトダイオードは、厚さ $1\ \mu\text{m}$ の高分子膜で封止を行っている。最後に、レーザーリフトオフプロセスを用いることで、ポリイミド基板を支持基板として用いていたガラス基板から剥離することで、フレキシブルなイメージャーを実現した。

(2) イメージセンサの基礎特性

これまでに報告されている近赤外光に応答するフレキシブルな有機フォトダイオードは、暗電流が高いために、検出感度が低いといった課題があった⁽²⁾⁽³⁾。また、暗電流を低く抑えた有機フォトダイオードも報告はされているものの、光感度が低く生体イメージングには用いるのが難しかった⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。今回、我々の開発したフレキシブル有機フォトダイオードは、ドナー材料とアクセプタ材料の混合率、有機層の膜圧を最適化することで、近赤外領域における高い光感度と、低い暗電流を同時に実現することに成功した。分光感度は、静脈認証などで用いられる $850\ \text{nm}$ の波長において、 $0.57\ \text{A/W}$ を示した。この分光感度は、従来のイメージャーなどに用いられているシリコンフォトダイオードと比較しても同等の感度となっている。また、作製した有機フォトダイオードの暗電流密度は $10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 以下と低く、波長 $850\ \text{nm}$ で出力が $2.9\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の近赤外光を照射した時の光電流密度は $1.7\times 10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$ を示しており、4桁近いON/OFF比を実現した。

今回、開発したイメージャーは、高解像度と高速動作を実現するために、移動度の高いLTPSトランジスタをバックプレーンに用いている。実際、LTPSトランジスタの移動度は $10\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上あり、有機トランジスタやアモルファスシリコンの薄膜トランジスタの平均的な移動度 $1\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ と比較して、高い移動度を有している。また、LTPSはドーパ材料を変えることで、PMOSとNMOSの両方を簡便に実現することができ、CMOS回路を形成することができるという利点を有している。また、トランジスタのON/OFF比に関しても、 $10^4\sim 10^6$ である有機トランジスタやアモルファスシリコントランジスタと比較して、 10^7 以上と大きなON/OFF比を実現している。今回作製したLTPSトランジスタは、PMOSとNMOS共に移動度が $40\sim 70\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF比も7桁以上であり、非常に良好な特性を実現することができていた。

作製したLTPSトランジスタのバックプレーンは、 $60\ \mu\text{s}$ という高速で1セルを読み出すことができる。これは、従来報告されてきた有機トランジスタやIGZO、アモルファスシリコンを用いたトランジスタと比較して、移動度が5~10倍と高いためである⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。さらに、移動度が高いためにセルを微細化することもでき、従来のフレキシブルイメージャー

よりも高精細な 508 ppi という解像度で設計されている。この高精細、高速動作する LTPS トランジスタと高感度を有する有機フォトダイオードを集積化することで、 $4.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ という非常に強度の低い光を高速に検出することができた。

(3) フレキシブル有機イメージャーの評価

我々の開発したフレキシブル有機イメージャーの特徴として、光学系を用いずに、皮膚に直接イメージャーを接触させるだけで、指紋を撮像することができる点がある。実際に、有機イメージャーを用いて指紋を撮像した結果を図 2 に示す。撮像した指紋の画像は、隆線の数、分岐点、端点といった特徴点のみならず、汗腺の位置まで検出できており、生体認証を行ううえで重要な指紋情報が撮像できている。先ほど述べたように、光学系を用いずに、高精細な指紋像を撮像できるため、システム全体を容易に小型化かつフレキシブル化することが可能である。

さらに、フレキシブル有機イメージャーと光学レンズを組みあわせることで、静脈を撮像することもできる。図 3 にフレキシブル有機イメージャーを用いて、指の静脈像を撮像した結果を示す。静脈を撮像するために、指の上部から近赤外の LED を用いて光を照射し、指を透過した光をレンズで集光することで、静脈の撮像を行った。今回撮像した静脈像は、静脈認証を行う上で一般的に用いられる、静脈の分岐点や分岐角度、本数などの特徴的な情報が明確に取得できている。また、有機イメージャーで撮像した静脈像は、CMOS イメージセンサを用いて撮像した静脈画像と比較したところ、ほぼ同等の像を所得できていた。

今回開発したフレキシブル有機イメージャーは、前述した通り、高速撮像も可能である。そのため、指紋や静脈といった静的な生体情報を撮像できるのみならず、脈拍などの動的な生体情報を計測することができる。従来の脈波計は、固い



図 2 フレキシブル有機イメージャーで撮像した指紋画像。個人保護のために一部に加工を施している。

センサを用いており、指先や耳たぶなどの特定の位置でしか計測できなかった。一方で、フレキシブルなセンサは、指先のみならず、手首や額等にも貼り付けることができ、脈波の計測が可能である。実際、フレキシブル有機イメージャーを用いて脈拍の測定を行った結果を図 4 に示す。開発したフレキシブルイメージャーを用いて測定した結果と市販の脈拍計を用いて測定した結果を比較したところ、どちらのセンサでも、1 分間当たり 77 拍と同じ心拍数を示していた。さらに、脈波のピーク位置の平均時間差を評価したところ、市販の脈拍計と比較して 30 ms と非常に小さい値を示しており、市販の脈拍計と同等の性能で計測することができることが確認できた。

一般的に用いられるフレキシブルな脈波計は、センサが一点のものがほとんどであった。手首などで脈波を計測する場

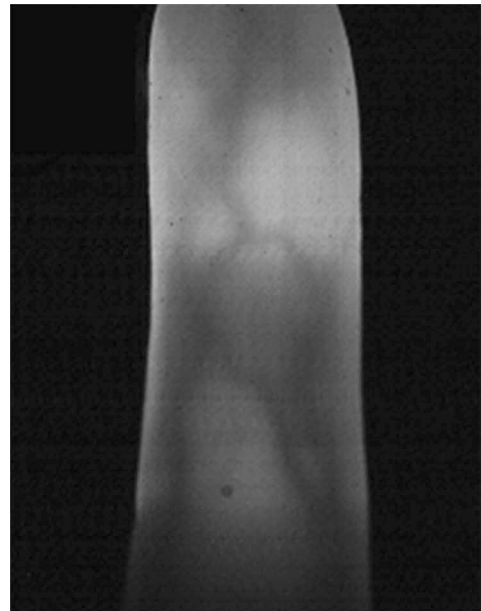


図 3 フレキシブル有機イメージャーで撮像した静脈像。個人保護のために一部に加工を施している。

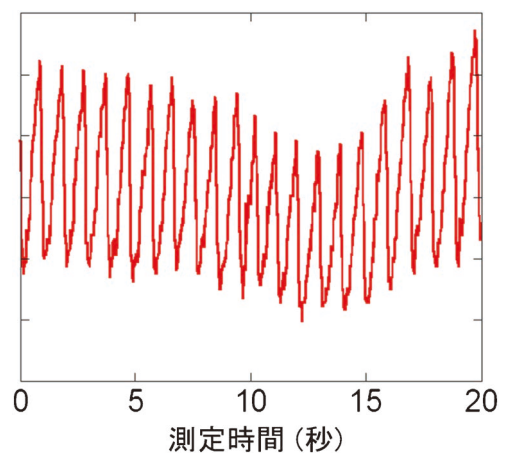


図 4 フレキシブル有機イメージャーで撮像した脈波。(オンラインカラー)

合、センサの貼り付け位置によって脈波の信号強度が大きく変わってしまう。これは、血管の近くにセンサがある場合は、脈波が安定して計測できる一方で、血管がない場所では、生体内部で反射・散乱される光が小さいために、信号強度が小さくなってしまいうためである。一方で、今回作製した有機イメージャーは、高解像度と高速撮像を実現しているために、各セルごとに脈波を計測することができる。そのため、センサの貼り付け箇所がずれた際にも、セルごとの振動強度を計測することで、最も安定して脈波を計測できる素子を選択することができる。その結果、長期的に脈波を計測することが可能となる。

(4) ウェアラブル型有機イメージャー

上述した有機イメージャーは、光源やレンズなどの光学系が集積化されておらず、ウェアラブルデバイスとして用いるためには、これらの素子をイメージャーに集積化する必要が

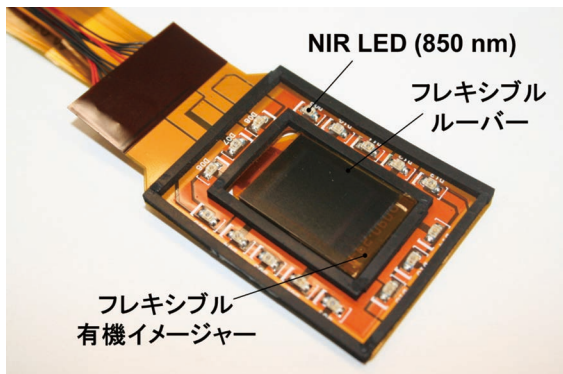


図5 ウェアラブル型有機イメージャー。(オンラインカラー)

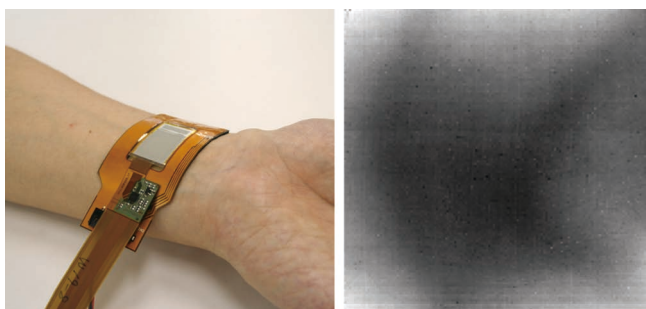


図6 ウェアラブル型有機イメージャーを用いて撮像した手首の静脈像。(オンラインカラー)

あった。そこで、図5に示すようなウェアラブル型のイメージャーの開発を行った。開発したウェアラブル型イメージャーは、フレキシブルイメージャーの周辺に、光源として16個の近赤外光のLEDチップを集積化している。さらに、静脈の撮像を行うために、光学系としてフレキシブルルーバーをイメージャー上に集積化している。LEDチップは、フレキシブル基板上に実装することで、曲げることが可能となっており、腕などの曲面にも追従することが可能である。

このウェアラブル型イメージャーを用いて静脈の撮像を行った結果を図6に示す。ウェアラブル型イメージャーは、システム全体としてフレキシブルであるために、手首の部分に巻き付けることができていることがわかる。ウェアラブル型イメージャーでは、イメージャー部分のサイズを3cm×4cmまで大きくするために、解像度を落とした素子を用いている。そのため、図3で示した静脈像と比較して、静脈の境界部分が若干ぼやけていることがわかる。一方で、静脈の分岐の形などはきちんと撮像できており、生体認証などに用いるには十分な画像であることが確認できた。

開発したウェアラブル型のフレキシブルイメージャーは、図6に示すように、光学系や光源を含めても十分に薄く、曲げることが可能である。そのため、血圧計やリストバンド型のデバイスとの集積化が容易に行うことができる。そのため、生体計測と生体認証が同時に可能な医療機器への応用が期待される。

(5) 血流イメージング

開発したフレキシブルイメージャーを用いた応用例の1つに血流の可視化があげられる。今回、開発したフレキシブルイメージャーを用いて撮像した静脈像の時間変化に関する画像に対して特異値分解を用いて解析することで、血流の可視化を行った。特異値分解は、画像解析に古くから用いられている手法で、画像の時間変化などから特徴量を抽出することが可能である(図7)。

図8に、実際の特異値分解についての概略図を示す。まず、イメージャーを用いて指の静脈像の時間変化を撮像する。今回の解析で用いた画像は18秒で1000枚撮像した静脈像である。この画像データを2次元の行列に変換し、その行列をもとに特異値分解を行った。すると、得られた画像は特異値ごとに異なる情報を含んでいることが分かった。例えば、特異値によっては、脈波の情報を含んでいるものであったり、体動ノイズを含んでいるものであったりすることがわ

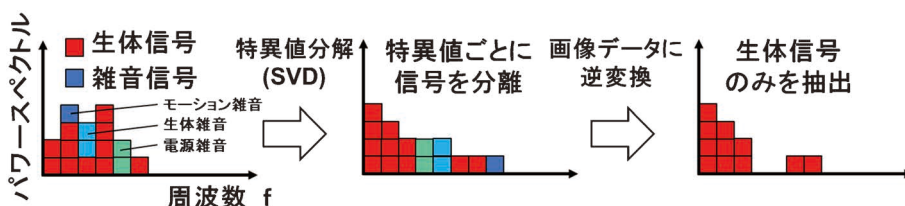


図7 特異値分解を用いた画像解析手法。(オンラインカラー)

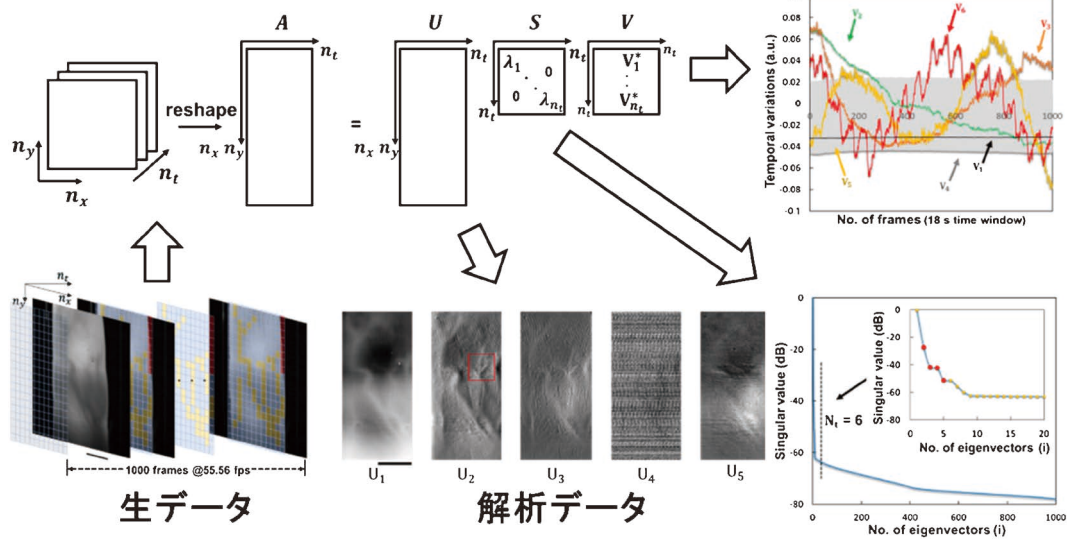


図8 撮像した静脈像に特異値分解を行った結果。(オンラインカラー)

かる。この中から、生体情報を含む特異値のみを用いて画像を再変換すると、雑音信号を低減した画像を得ることができた。このような画像を解析することで、静脈内のコントラストが時間的に変化する画像を得ることに成功した。

3. おわりに

今回我々の開発したフレキシブル有機イメージセンサは、軽量かつ薄型で、曲げることができる。そのため、ウェアラブル医療機器に容易に組み込むことができる。ウェアラブル医療機器にイメージセンサを組み込みことができれば、ユーザの生体認証を行いながら、同時に健康状態を測定することが可能となるため、近い将来、セルフケアにおけるなりすましの防止や病院における患者の取り違え防止が可能になると期待される。

文 献

- (1) T. Yokota, T. Nakamura, H. Kato, M. Mochizuki, M. Tada, M. Uchida, S. Lee, M. Koizumi, W. Yukita, A. Takimoto and T. Someya: *Nat. Electron.*, **3**(2020), 113–121.
- (2) S. Park, K. Fukuda, M. Wang, C. Lee, T. i Yokota, H. Jin, H. Jinno, H. Kimura, P. Zalar, N. Matsuhisa, S. Umezu, G. C. Bazan and T. Someya: *Adv. Mater.*, **30**(2018), 1802359.
- (3) Z. Wu, W. Yao, A. E. London, J. D. Azoulay and T. N. Ng: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(2017), 1654–1660.

- (4) B. Siegmund, A. Mischok, J. Benduhn, O. Zeika, S. Ullbrich, F. Nehm, M. Böhm, D. Spoltore, H. Fröb, C. Körner, Karl Leo and K. Vandewal: *Nat. Commun.*, **8**(2017), 15421.
- (5) T. Rauch, M. Böberl, S. F. Tedde, J. Fürst, M. V. Kovalenko, G. Hesser, U. Lemmer, W. Heiss and O. Hayden: *Nat. Phot.*, **3**(2009), 332–336.
- (6) G. Simone, D. D. C. Rasi, X. Vries, G. H. L. Heintges, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen and G. H. Gelinck: *Adv. Mater.*, **30**(2018), 1802359.
- (7) M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödinger, I. Graz, S. B. Gogonea, S. Bauer and T. Someya: *Nature*, **499**(2013), 458–463.
- (8) M. J. Powell: *IEEE Trans. Electron Devices*, **36**(1989), 2753–2763.
- (9) H. Akkerman, B. Peeters, A. Breemen, S. Shanmugam, D. Tordera, J. L. Steen, A. J. Kronemeijer, P. Malinowski, F. D. Roose, D. Cheyns, J. Genoe, W. Dehaene, P. Heremans and G. Gelinck: *SID Sym. Dig. Tech. Papers.*, **49**(2018), 494–497.



横田知之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2013年 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 2013年 4月–2016年 3月
 東京大学大学院工学研究科電気系工学専攻特任助教
 2016年 4月–2019年 5月
 東京大学大学院工学研究科電気系工学専攻講師
 2019年 6月– 現職
 専門分野：フレキシブルエレクトロニクス
 ◎有機半導体を用いたフレキシブルなセンサの研究に従事。
 デバイス物性などの基礎研究から医療デバイス応用まで幅広い研究を行っている。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★

SIMSのいろは—SIMSの基礎と TOF-SIMSによる無機材料の測定事例—

源 馬 智 香*

1. はじめに

表面・界面はバルクとは異なる性質を持つ。これは表面自由エネルギーが小さくなるように原子の再配列が生じ、結果としてバルクとは異なる原子配列となるためである。また、新たに出来た表面は化学的に活性であり、気体の吸着や表面反応が進行するため表面酸化、腐食、変色等の材料劣化につながる反応が生じる。言い換えれば、表面の特性を制御することにより、材料の耐久性、機能性等を向上させることができる。そのため材料開発を行う上で、表面の状態を把握することは極めて重要である。

固体表面を調べる方法は様々あるが、どの分析手法を用いるかは調べたい現象が表面からどの程度の厚さまで関与しているかによって判断する。表面から数原子層の化学情報を得るのによく使用されるのは二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)である。これら3つの表面分析手法と材料分野でよく使用される電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer; EPMA)、エネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)の特徴を表1にまとめた。

いずれの分析手法も励起源であるイオンビーム、X線、電子線を真空下で固体表面に照射し、放出される信号(イオン、電子、特性X線)を検出する。SIMS, Auger, XPSでは放出される信号の脱出深さは表面から数nmであり、これらの信号を計測することにより表面近傍の情報を得る。一方、EPMA, EDXの情報深さは数 μm で、バルク領域からの情報となる。

3つの表面分析手法を比較すると、SIMSは最も高感度、

表1 主な表面分析の比較.

	SIMS	XPS	Auger	EPMA・EDS
励起源	イオンビーム	X線	電子線	電子線
検出信号	イオン	光電子	Auger電子	特性X線
情報深さ	<1 nm	数 nm	数 nm	数 μm
情報	主要成分・微量成分の組成	結合状態	主要成分の組成	主要成分の組成
検出下限	1~10 ppm	0.01~1%	0.01~1%	0.1~1%
空間分解能	0.1~10 μm^*	~10 μm	<10 nm	~1 μm
絶縁物の測定	容易	比較的容易	困難	原則コーティングが必要
定量性	困難(標準試料があれば可)	可	可	可

且つ最表面に近い情報が得られる。また、Auger, XPSと同様に材料をスパッタしながら測定する深さ方向分析によって表面から固体内部の元素分布の取得が可能である。注意が必要なのは、SIMSは定量性がない点である。これは主要構成元素が変わることにより二次イオン化効率が大きく変わるためである(マトリックス効果)。SIMSで定量を行うには標準試料が必要になる。SIMSは検出感度がppmからppbと非常に高く、また水素からウランまでの全元素の分析が可能であることから、材料中に含まれる極微量添加元素や表面偏析、微量汚染物質等の評価に有効な分析手法といえる。本稿では最初にSIMSの原理、分類などについて述べた後、飛行時間型二次イオン質量分析計(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)について説明し、無機材料分野における分析事例を紹介する。

2. SIMSの原理と分類

SIMSは超高真空下で数keV~数十keVのエネルギーを持ったイオンビーム(一次イオンビーム)を固体表面に照射

* IONTOF ジャパン株式会社; アプリケーションサイエンティスト(〒226-0006 横浜市緑区白山1-18-2 ジャーマンインダストリーパーク)
Basics of SIMS and TOF-SIMS Application in Inorganic Materials; Chika Gemma>(*IONTOF Japan K.K., Kanagawa)
Keywords: SIMS(secondary ion mass spectrometry), dynamic SIMS, static SIMS, TOF-SIMS, surface analysis, depth profile
2022年7月1日受理[doi:10.2320/materia.61.774]

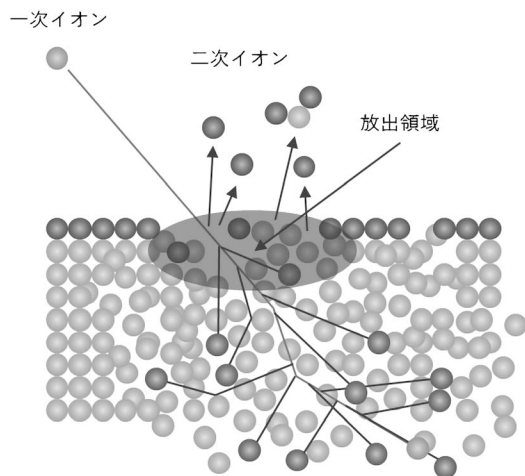


図1 一次イオンと固体との相互作用.

し、表面から放出されるイオン(二次イオン)を質量分離して検出する。図1に一次イオンと固体の相互作用を模式的に示す。試料に打ち込まれた一次イオンは、持っていた運動エネルギーを周辺原子に与えながら固体内原子と衝突を繰り返し、最終的に固体内部で停止する。一次イオンと衝突した固体原子は更に近接原子と衝突を繰り返し(衝突カスケード)、最終的に固体原子の一部が試料表面から二次粒子として放出される。二次粒子の大半は中性粒子、電子だが一部(通常は1%以下)が正または負の電荷をもったイオンが放出される⁽¹⁾。一次イオンの種類、エネルギー、入射角、材料によって異なるが、一般的な二次イオンの放出領域は5-10 nm ϕ ⁽²⁾、放出深さは1 nm以下である⁽³⁾⁽⁴⁾。

表面から放出された二次イオンは質量分析計で質量分離され検出される。一般的に使用されている質量分析計には扇型の電場と磁場を組み合わせたセクター型、四重極型質量分析計を使用したQ-pole型、飛行時間型質量分析計を使用したTOF型がある。これらの装置は一次イオン照射量の違いによりDynamic SIMSとStatic SIMSに分類される。表2にこれらの特徴をまとめた。セクター型SIMSとQ-pole SIMSはDynamic SIMSに分類され $\sim 10^{13}$ ions/cm²以上の連続ビームを使用し、表面を掘り進めながら分析する深さ方向分析を得意とする。一方、Static SIMSに分類されるTOF-SIMSは $\sim 10^{13}$ ions/cm²以下のパルスイオンビームを使用する。DynamicとStaticとの閾値であるイオン照射量 $\sim 10^{13}$ ions/cm²はスタティックリミットと呼ばれている。固体表面の原子密度は 10^{15} atoms/cm²程度であり、スタティックリミット内で分析を行った場合、最表面の原子や分子

表2 Dynamic SIMS と Static SIMS の特徴.

	Dynamic SIMS	Static SIMS
質量分析計	セクター型、四重極型	飛行時間型
一次イオン照射量	$> 10^{13}$ ions/cm ² (連続ビーム)	$< 10^{13}$ ions/cm ² (パルスビーム)
一次イオン種	O ₂ ⁺ , Cs ⁺	Ga ⁺ , Au _n ⁺ , Bi _n ⁺ など
分析の特徴	微量元素の高感度分析	表面分析(スパッタービームを使用することで深さ方向分析も可能)

がイオン衝撃を受けるのは1%未満に過ぎない。すなわち表面のどの場所も2回以上一次イオンが当たる確率は極めて低いことから、ほぼ非破壊で最表面の情報を入手することができる。また有機化合物の化学構造をある程度保ったままイオン化できるため無機材料だけでなく、有機材料の分析にも適している。最表面の分析を得意とするTOF-SIMSは、一次イオンとは別に材料を掘るためのスパッタービームを併用することでDynamic SIMSのように深さ方向分析を行うことも可能である。ただし、検出感度と深さ方向分析の測定速さではDynamic SIMSに軍配が上がる⁽⁵⁾。一方、TOF-SIMSは全二次イオンの同時検出が可能で、これら全てが生データとして保存されており、モニターしていなかった質量ピークを測定後に評価することや、任意の平面領域、任意の深さからスペクトルを抽出することも可能である。そのため、研究開発分野はもちろんのこと、予期せぬ物質による故障等の原因解明の手段としても利用される⁽⁶⁾。

3. TOF-SIMS 装置

図2に(a)TOF-SIMS装置の一例、および(b)飛行時間型質量分析計の原理図を示す。メーカー、型式によって装置構造が異なるため、ここではIONTOF社の“TOF-SIMS5”を事例に説明する。測定は超高真空下で行われる。一次イオンビーム、スパッタービームは試料に対して斜め45度の入射角で照射される。

(1) 一次イオン源

TOF-SIMSではビームを微細に絞ることができる液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Gun: LMIG)が一次イオンとして主に用いられる。表2に記載したように金属種としてはGa⁺, Au_n⁺, Bi_n⁺があげられる。これら3種による無機物の二次イオン強度は大きく変わらないが、有機物を感度良く検出できるのはBi_n⁺ > Au_n⁺ > Ga⁺の順である⁽⁷⁾。そのため現在市販されている装置では無機、有機共に感度良く測定できるBi_n⁺が搭載されている。

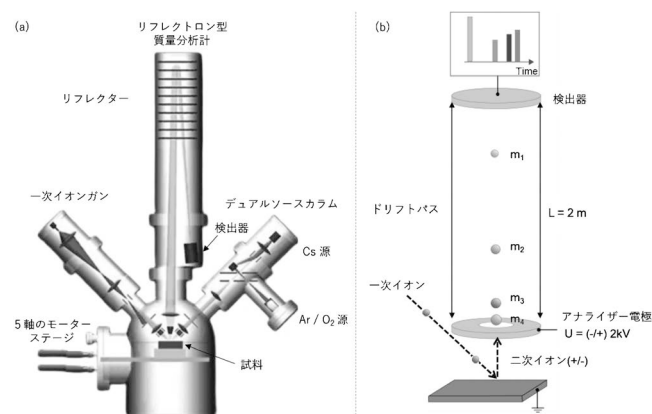


図2 (a) TOF-SIMS装置の一例 (b) 飛行時間型質量分析計の原理.

(2) 飛行時間型アナライザ

図2(b)に示すように試料は0V、アナライザ電極に2kV(加速電圧)が印可されている。一次イオン照射により表面から放出された二次イオンはこの電位差により加速され、アナライザ内に取り込まれ、ドリフトパス内を飛行する。図2(a)に示すリフレクトロン型アナライザの場合は、取り込まれた二次イオンはリフレクター部で方向が反転し、検出器に向かって飛行する。質量分析計の外観長さは1mであるが、二次イオンの飛行距離は往復の2mとなる。二次イオン(質量 m 、価数 z)が飛行距離 L を飛行した場合、飛行時間 t は次の式で表される。

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zU}} \quad (1)$$

すなわち軽い二次イオンほど速く、重いものほど遅く検出器に到達する。この飛行時間の差を用いて質量分離が行われる。式(1)で表されるように、計測された飛行時間から質量電荷比が求められ、質量電荷比に対する二次イオン強度をプロットすることによりマススペクトルが得られる。

(3) 極性

表面からは正・負(Positive, Negative)の二次イオンが放出される。正・負イオンを同時に検出することはできない。アナライザに印可する電圧の極性によって正・負どちらのイオンを検出するかが決まる。正イオンを検出する場合は-2kV、負イオンを検出する場合は+2kVとなる。正・負イオンどちらをモニターするかは元素によって異なる。図3に各元素が正・負どちらにイオン化しやすいかを示した周期表を示す。ただしこの図はあくまでも指標であり、元素によっては正・負イオンどちらでも検出できる場合もある。金属酸化物に関するピークは負イオンで検出される。

(4) スパッタソースの選択

前述したようにTOF-SIMSでもDynamic SIMSのような深さ方向分析を行うことができる。TOF-SIMSで深さ方向分析を行う場合は、試料表面をスパッタビームでスパッタ

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U													

図3 極性選択の指標。

しながら一次イオンビームで分析を行う。試料が無機材料の場合、使用されるスパッタ源はDynamic SIMSと同様 O_2^+ 、 Cs^+ が多い。スパッタ源の選択は測定する極性によって判断する。正イオンの深さ方向分析の場合は O_2^+ 、負イオンの場合は Cs^+ を使用するのが一般的である。 O_2^+ 、 Cs^+ を正・負極性でそれぞれ利用するのは二次イオン強度が増加するためである。

O_2^+ の場合、打ち込まれた酸素により金属と酸素が結合する。二次イオン放出の過程でこれらの結合が切れると、酸素は電子親和力が高いため、電子を捕獲し負に帯電する。電子を奪われた金属は正に帯電するため、正イオンを感度良く測定することができる⁽⁸⁾。一方、 Cs^+ の場合は試料表面へセシウムが注入されることにより仕事関数が減少する。より多くの二次電子が表面電位差の障壁を越えて励起され、負イオン生成量が増加する⁽⁸⁾。

O_2^+ 、 Cs^+ 以外にも Ar^+ 、 Xe^+ などをスパッタソースとして利用する場合がある。特に試料の酸化を避けたい場合は Ar^+ を用いる。ただし、表面の自然酸化膜を通過すると酸素による増強効果がなくなるため、全二次イオン強度が一度に下がる。そのため、 Ar^+ は微量元素の検出には不向きである。

上記スパッタソース以外に、ガスクラスタイオンビーム(Gas Cluster Ion Beam: GCIB)について簡単に紹介したい。GCIBは有機材料の深さ方向分析に利用されるスパッタビームである。従来のスパッタビームである O_2^+ 、 Cs^+ はスパッタの過程で分子構造を破壊するため、有機物に関する有益な情報が得られない。一方、山田ら⁽⁹⁾が開発した画期的な技術であるGCIBは低損傷のスパッタが可能であることから、スパッタイオン銃として開発され、有機材料の深さ方向分析が実現化した。ここでGCIBについて触れたのは、GCIBは有機材料の深さ方向分析だけでなく、表面クリーニングにも利用できるためである⁽¹⁰⁾。通常、試料表面は大気や収納ケース等からの汚れに覆われている。 O_2^+ 、 Cs^+ でも汚れを除去することはできるが、除去した場合はすでに表面の情報を失っている。GCIBは有機材料のスパッタは効率よく行われるが、金属材料の場合はスパッタ効率が低いため、 O_2^+ 、 Cs^+ よりも低損傷で表面に近いデータを取得することができる。

(5) TOF-SIMSのデータの表示方法と測定モード

TOF-SIMS分析では、イオン照射量をスタティックリミット内に抑えるためパルス化されたビームが使用される。測定時には測定領域内を指定した画素数で分割し、各画素にパルス化された一次イオンビームが打ち込まれる。検出された各二次イオン強度は平面 x, y 、更に積算を重ねれば深さ z 毎に生データ内に格納される。TOF-SIMSのデータの表示方法は図4に模式的に示したようにスペクトル、イメージ、深さ方向分布(測定時間、スパッタ時間に対する強度の変化)、3Dイメージに分類される。材料表面から内部にかけての深さ方向分布、3Dイメージ表記をする場合は、スパッタビームを併用しながらの測定となる。

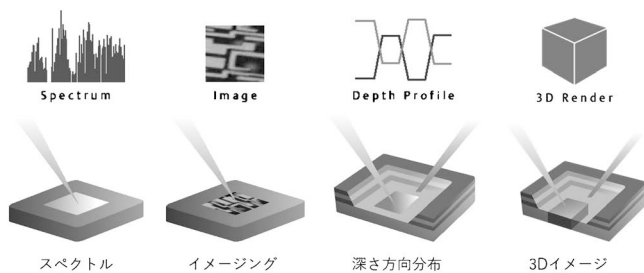


図4 TOF-SIMS のデータ表示の種類.

測定モードの種類としては大きく分類して①Spectrometry (bunching)モード, ②Fast Imaging (long pulse)モード, ③Delayed Extractionモードがある. モード名はメーカー, 時代によって異なるため別名を括弧内に記した. ①, ②は一次イオン側の設定で③はアナライザー側の設定である. 複数のモードが存在するのは, 面分解能, 質量分解能, 検出感度の全てを同時に得ることができず, これらのうち1つを犠牲にして測定するためである. そのため, 分析目的に応じた最適なモードを選択する必要がある. 各モードの動作原理および利点・欠点を下記に述べる.

①Spectrometry: 一次イオンのパルスの幅は数十 nsec に設定される. 一次イオンカラム内にはバンチャー(Buncher)と呼ばれる機構があり, この領域内を通過するとパルスが圧縮され, 試料表面に到達するときには数百 psec 以下になる. 非常に短いパルスを使用しているため, 質量分解能が高いスペクトルが得られる. しかしパルスを圧縮しているため, パルス内にエネルギー分布が発生する. エネルギー分布を持ったパルスに対し, 一次イオン光学系内のレンズでビームを収束させようとしても収差が生じるため空間分解能は低下する.

②Fast Imaging モード: 100 nsec 程度の長さをもった一次イオンパルスが一般的には使用される. このモードの場合, Buncher 機構は OFF になっており, パルスは圧縮されない. したがってパルス内のエネルギーは一定である

ため収差は生じず, 空間分解能の高いイメージが得られる. しかし 100 nsec の長いパルスを使用しているため, 得られる二次イオンはノミナルマス(整数質量)となる.

③Delayed Extraction モード: Analyzer の引き出し電極に電圧を印可するタイミングを遅らせることによって二次イオンパルスが圧縮される. このモードの場合, 質量分解能は一次イオンのパルス幅には依存しない. そのため Fast Imaging モードと組み合わせることによって質量分解能, 空間分解能ともに高いデータが得られる. 引き出し電極に電圧を印可するタイミングを遅くしているため質量範囲 m/z 0~12内の二次イオンの強度は極めて低くなるか, あるいは検出されない. 低質量範囲 m/z 12~40 では, 二次イオンは検出されるが, 二次イオン強度が低下する. Delayed Extraction モードの利点は高質量分解能, 高空間分解能だけではなく, Spectrometry モードよりも凹凸試料に強いことが利点として挙げられる⁽¹¹⁾.

図5に各モードで取得したパターン付きウェハのイメージおよびスペクトルを示す. イメージは Al^+ と Si^+ の分布を重ね合わせて表示している. Al^+ と Si^+ の分布は図5(a)に模式的に示した. 測定視野角は数十 μm^2 である. 図5(b), (e)より, Spectrometry モードのイメージはぼやけているが, 質量スペクトルを見ると同一質量数を持つ Si^+ (m/z 27.9764) と AlH^+ (m/z 27.9888) の質量分離ができています. 一方 Fast Imaging モードのイメージは明瞭だが, 得られるスペクトルはノミナルマスであり, Si^+ と AlH^+ の質量分離はできていない(図5(c), (f)). そのため, 図5(c)の Si^+ の分布には, Si^+ に AlH^+ のシグナルが混在している. しかし Spectrometry モードのスペクトル結果から, Si^+ の強度が AlH^+ に比較して十分高いため, Si^+ の分布として表示している. このように Spectrometry モードと Fast Imaging モードは相互補完の関係にある. イメージ重視の測定を行う場合は Fast Imaging モードでイメージを取得し, ピーク同定のために別途 Spectrometry モードで測定することが多い. 図5(d), (g)に示すように, Delayed Extraction モードでは

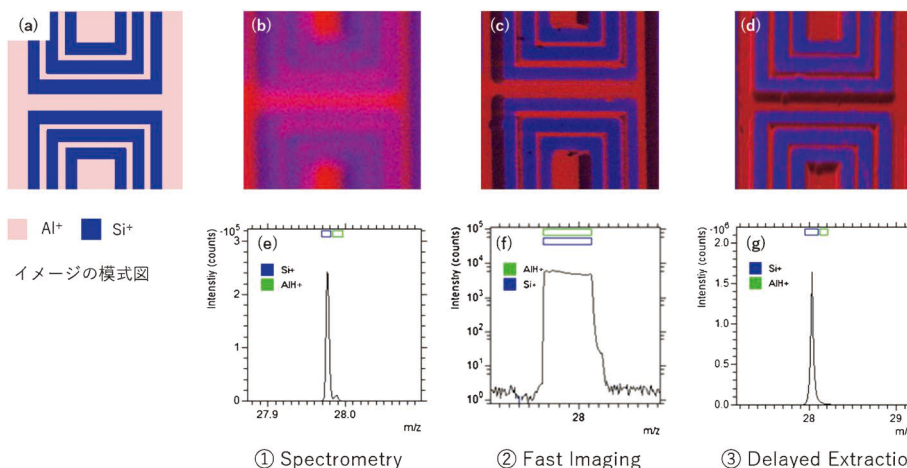


図5 各モードで取得したパターン付きウェハのイメージおよびスペクトル. (a) Al^+ と Si^+ の二次イオン分布の模式図, (b)–(d) Al^+ と Si^+ の重ね合わせイメージ, (e)–(f) 質量28付近のスペクトル. (オンラインカラー)

Fast Imaging モードと同等のイメージが得られており、尚且つ Spectrometry モードに近いスペクトルが得られる。Delayed Extraction モードを使用すれば、低質量領域の透過率が若干低下するものの、高空間分解能、高質量分解能のデータを一度に取得することができる。

4. 試料の保管容器に関して

TOF-SIMS は最表面を分析する装置である。表面からの情報を得る場合は保管容器に注意を払う必要がある⁽¹²⁾。適した保管容器を使用しないと、保管容器の成分によって表面が汚染されるためである。深さ方向分析を行う場合はこの汚染はスパッタされるので、神経質になる必要はない。表面分析を行う場合は図 6(a)の半導体試料に使用されるウェハケース等が望ましい。ウェハケースが入手できない場合はアルミ箔で試料を包んだ上、保管容器に収納することをお勧めする。図 6(b)に示すチャック袋には直接試料は入れない。チャック袋は一見きれいに見えるが、離型剤・可塑剤等が含まれている。チャック袋に試料を直接入れるとその成分が表面に付着し、妨害ピークとして結果に表れる。また容器に試料を固定する際は剥離紙付きの両面テープは使用しないか、あるいは極力小さく切って試料を固定する。剥離紙付きの両面テープには離型剤であるシロキサンが多く含まれている。シロキサンは非常に動きやすい成分で、試料裏面から試料表面へ移動し表面を覆う。図 7(a), (b)に剥離紙有り、無しの両面テープから得られたスペクトルを表示した。剥離紙有り

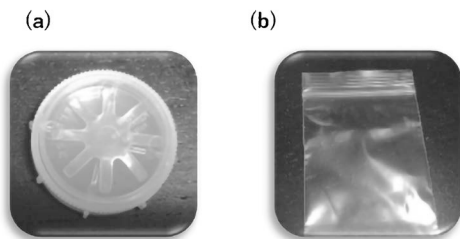


図 6 試料保管容器 (a) 適した容器：ウェハートレーなど半導体用ケース、(b) 適さない容器：チャック袋。

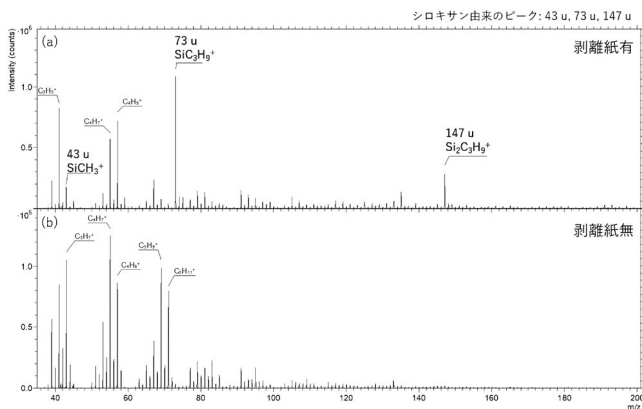


図 7 両面テープのスペクトル (a) 剥離紙付き両面テープ、(b) 剥離紙無しの両面テープ。

はシロキサン由来のピークが高く検出されているのに対し、剥離紙無しではシロキサン由来のピークは確認できない。表面分析を行ってシロキサン由来のピークが高く検出された場合は、両面テープもしくは保存容器の再検討が必要である。初めて TOF-SIMS 分析を依頼する場合は分析担当者に試料容器および固定方法について予め尋ね、分析目的に合わせて保管容器を選択することをお勧めする。

5. TOF-SIMS の無機材料の分析事例

TOF-SIMS は無機材料、有機材料、生体材料等、幅広い分野で利用されている。本章では無機材料にフォーカスし TOF-SIMS の分析事例を紹介する。

(1) 鉄鋼材料

鉄鋼材料において SIMS 分析は主に平面方向、深さ方向の元素分布を得るのに利用される。鉄鋼材料には様々な元素が意図的あるいは不可逆的に含有されており、熱処理の過程で偏析あるいは表面に向け拡散することがある。特に P, S といった元素の粒界偏析や、 $(\text{FeCr})_{23}(\text{CB})_6$ 等の化合物の粒界析出は材料の脆化につながるためこれらの元素の分布状態を測定する必要がある。S, P, B 等の含有元素は数%以下と微量であり、特に軽元素である B は他の分析手法では感度が低いため検出が困難である。そのため検出感度が高い SIMS が微量元素の測定に利用される⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。TOF-SIMS でどのようなイメージが取得できるのか紹介する。図 8(a)に Mn を 19 mass%, Ni を 0.34 mass% 含んだオーステナイト系ステンレス鋼の溶体化処理後の深さ方向分布を示す。主要組成は表 3 に示した。表面近傍では FeO^- , CrO^- , MnO^- の強度が高く、一定の深さに達すると強度が急激に低下し、やがて一定の強度となる。 FeO^- , CrO^- , MnO^- の強度が高い領域はステンレス鋼上に形成された酸化膜層であり、その厚みは約 30 nm である。酸化膜の厚みは熱処理の環境および添加元素によって変化する⁽¹⁵⁾。図 8(a)中の Layer 1, Layer 2 と記した領域から抽出したイメージを図 8(b)に示す。Layer 1 では FeO^- , BO^- は一様に分布している。Layer 2 では FeO^- の輝度が高い結晶粒と輝度が低い結晶粒が確認できる。これは結晶方位により二次イオン化効率が異なるために生じたアーティファクトである。ここで興味深いのが C^- , CCr^- の分布である。これらのイオンは粒界で特に輝度が高く、Layer 1 から Layer 2 にかけて確認できる。 C^- , CCr^- の分布から炭化物の粒界析出が示唆される。このように SIMS では平面方向、および深さ方向の元素分布が高感度で得られる。深さ方向分析ではその他の応用として B の拡散係数を求めるのにも用いられている⁽¹⁶⁾。図 9 に Al を 1.6 mass%, 2.9 mass% 添加したオーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜層のイメージを示す。主要組成は表 3 に示した。Al-1.6 mass% では全イオンは比較的均一に分布しているのに対し、Al-2.9 mass% では FeO^- , CrO^- , NiO^- は局所的に分布していることから、Al の添加量増加に伴い酸化膜

内で2相に分離したことが示唆される．このように特徴的な元素をモニターすれば異なる相のイメージが取得できる．この特性を利用した二相ステンレス鋼に関する非常に興味深い研究がある．実戸らはフェライト-オーステナイト系二相ステンレス鋼に重水素をチャージし TOF-SIMS で重水素のイメージを取得した⁽¹⁷⁾．水素を検出できる分析装置にはグロー放電発光分析装置(Glow discharge optical emission spectrometry: GD-OES)や3次元アトムプローブ(Atom Probe Tomography: APT)があるが、広視野でのイメージが取得できる SIMS も材料中に含まれる水素の分析手法として挙げられる．しかし、SIMS において鉄鋼材料等に含まれる水素の分析は困難である．その理由は、SIMS は定量性がないため、濃度を算出するにはチャージした水素量に対して検量線を引く必要があること、真空チャンバー内の残留ガスに水素が含まれること、材料中の水素の移動性が高く、水素チャージ後に水素が材料から散逸することなどがあげられる．チャンパー中に含まれる水素の影響は重水素を利用し、水素の同位体 $^2\text{H}^-$ を測定すれば除去できる．単相試料の場合

は表面あるいは表面から深さにかけての水素の分布を取得し、水素の強度から水素濃度の算出を行いたいところだが、水素の拡散、脱離により正味の水素イオン強度を求めることが困難である．正しい水素の分布を得るには試料を冷却しながら測定を行う必要があり、Fe/V 多層膜試料の APT 分析では 60 K でも水素の移動が確認され、30 K まで冷却することで正しい水素の分布が得られている⁽¹⁸⁾．実戸らは超高真空下、常温で測定を行い、二相ステンレス鋼中で重水素がフェライト相に高濃度で分布しているのをとらえている．一般に水素は fcc 結晶構造を持つオーステナイト相に固溶される．一方 bcc 構造を持つフェライト相の水素の拡散はオーステナイト相に比較して桁違いに速い．そのため、文献(17)のフェライト相における局所的な重水素の分布は、オーステナイト相に固溶していた重水素がフェライト相から拡散・散逸している過程を可視化したものと考えられる．TOF-SIMS による鉄鋼材料中の水素の分析事例としてオーステナイトステンレス鋼の *In-situ* 測定がある⁽¹⁹⁾．ノッチ付き試験片は予め電気化学的に水素がチャージされており、測定中の重水素の散逸を抑えるため 203 K まで冷却している．TOF-SIMS 装置内でこの試験片に負荷をかけ、ノッチ近傍のイメージを取得した結果、高い応力が作用しているノッチ周辺に向かって重水素が移動しているのが確認されている．SIMS で水素を分析するには定量性、水素の散逸といった課題が残されているものの、文献(17)(19)の研究から、水素脆化等の分野で TOF-SIMS 分析が活用できる可能性が広がったと言える．

(2) 磁気記録材料

ハードディスクの TOF-SIMS 分析事例を紹介する．ハードディスクは多層構造を持ち、更に摩擦面を保護するために

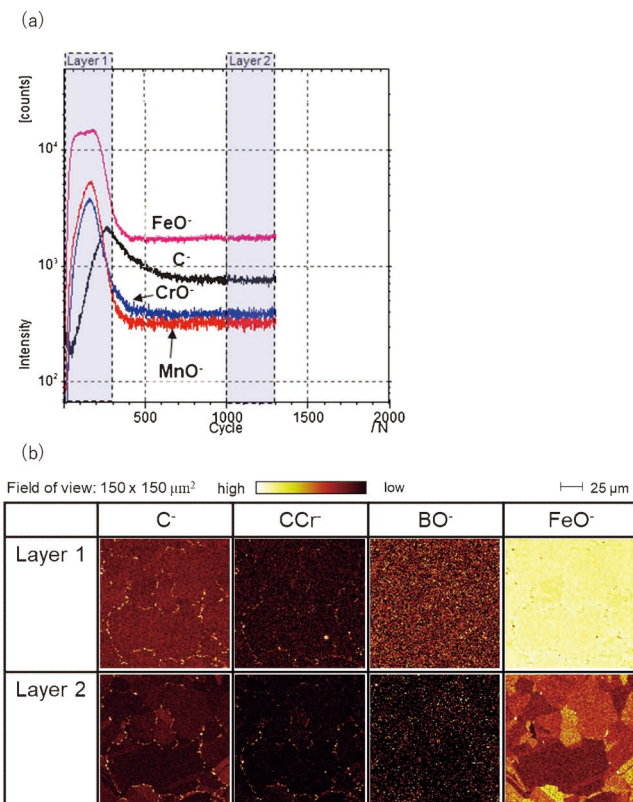


図8 高 Mn 低 Ni オーステナイトステンレス鋼の (a) 深さ方向分析、(b) Layer 1(酸化膜層)と Layer 2(バルク)から抽出したイメージ。(オンラインカラー)

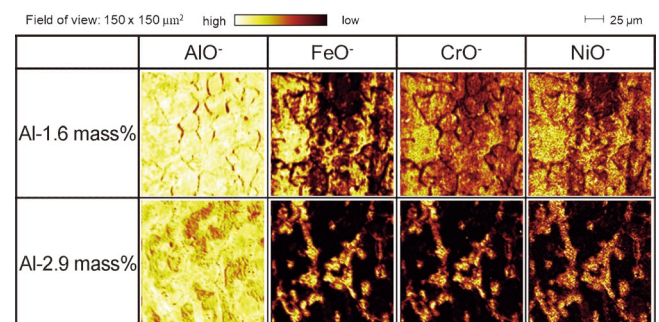


図9 Al-1.6 mass%, -2.9 mass%添加したオーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜中のイメージ(文献15より転載)。(オンラインカラー)

表3 各オーステナイトステンレス鋼の主要組成(単位 mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	N
高 Mn 低 Ni	0.344	0.30	18.89	0.021	0.002	18.20	0.34	0.06	—	0.014
Al-1.6 mass%	0.025	0.02	0.06	0.007	0.006	14.74	10.62	0.02	1.640	0.021
Al-2.9 mass%	0.116	0.05	10.27	0.010	0.005	12.98	7.93	0.03	2.870	0.020

表面は潤滑油で保護されている。そのため、各層の評価だけでなくトライボロジーの分野でも TOF-SIMS 分析が利用できる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。図10にハードディスクの深さ方向分析結果を示す。この測定は正極で行われているがスパッタビームには Cs⁺ を使用し、スパッタの過程で生成する MCs⁺ を検出している。3(4)スパッタソースの選択に記述したように、正極の深さ方向分析には O₂⁺ を使用するのが一般的である。しかし O₂⁺ による深さ方向分布はマトリックス効果の影響が大きく、試料組成は反映されない。図10(a)では組成が異なる材料間でも定量性が良いと言われる MCs⁺ を検出することにより材料組成を反映した結果が得られている⁽²²⁾。但し、Cs⁺ では正イオンの感度増強が望めないことから、微量元素の測定には適さない。図10(a)のプロファイルを表記したのが図10(b)である。3D イメージを用いれば層の構造を視覚的に捉えることができ、さらに平面方向に構造がある試料の場合は xyz の3方向からの評価が行える。

次にハードディスク上の潤滑剤分析の事例を紹介する。ハードディスクはヘッドと接触するため、摩擦面を保護するため潤滑油膜で被覆されている。この被覆膜は 1 nm 程度と非常に薄い。そのため情報深さが 1 nm 以下で更に摩擦面の化

学情報が得られる TOF-SIMS が潤滑油評価に利用される。図11に潤滑油として使用されるパーフルオロポリエーテル (PFPE) 油の正極の質量スペクトルを示す。PFPE に特徴的な C_xF_yO_z⁺ 系のピークが多数検出されている。ハードディスクの摩擦試験前後のスペクトルを比較することにより、潤滑油の分解反応を評価することができる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

(3) 電池材料

電池材料への TOF-SIMS 分析の応用事例としてリチウムイオン電池の測定結果を紹介する。リチウムイオン電池の正極は図12(a)に示すように活物質(リチウム遷移金属酸化物)とバインダ(ポリフッ化ビニリデン)、導電助剤(カーボンブラック)からなる。これらの材料が均一に分散しているのが望ましく、活物質の孤立や、バインダの偏在化により性能が低下する。そのため正極材内部の各物質の分布を調べることが重要である。しかし、図12(b)の二次電子像からわかるように正極材の表面は非常に粗い。深さ方向分析は表面が滑らかで尚且つ深さが数 nm~数 μm の範囲で有効だが、電池材料のように表面凹凸が激しく、数十 μm の深さまでの分布を得るには適さない。このような場合は試料の断面を作成し測定することが提案されるがリチウムイオン電池のように脆い材料では断面試料作製が困難である。そのため、収束イオンビーム(FIB)を搭載し、in-situ で加工できる装置が開発された。図13(a)に装置構成図を示す。IONTOF 社の TOF-SIMS の場合、Cs⁺ と O₂⁺ (あるいは Ar⁺)、GCIB と FIB でカラムを共用することで、最大5つのイオン源を搭載できる。図13(b)に模式的に示したように、一次イオンガンに対

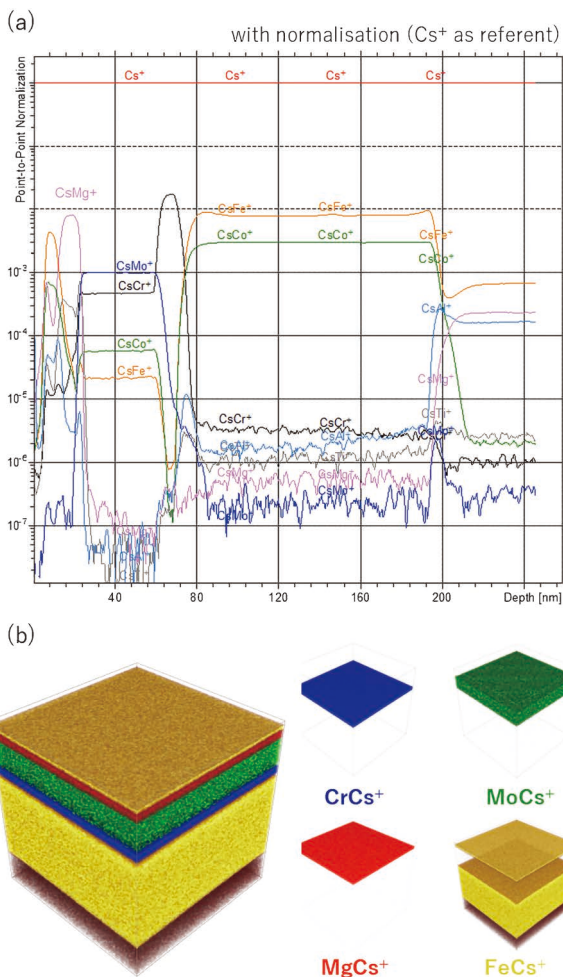


図10 ハードディスクの (a) 深さ方向分析、各強度は Cs⁺ の強度で規格化 (b) 3D イメージ。(オンラインカラー)

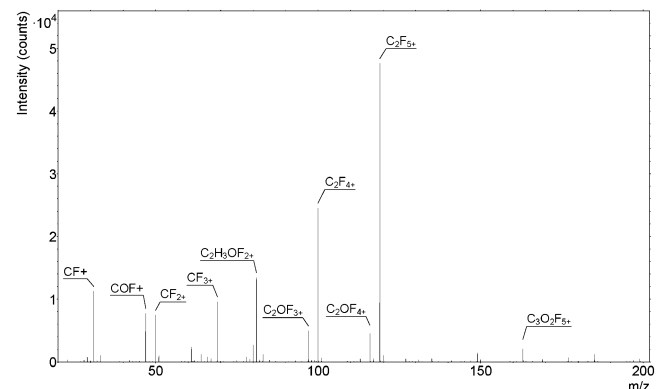


図11 ハードディスクの潤滑剤スペクトル。

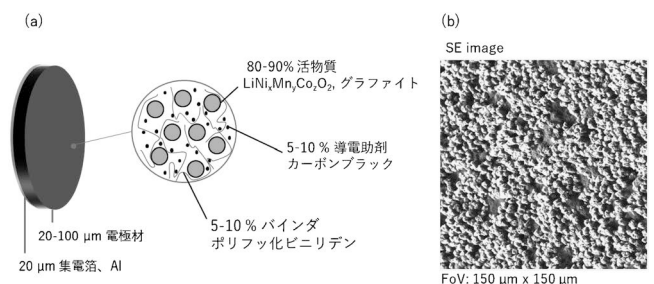


図12 ニッケルイオン電池の (a) 正極模式図と (b) 二次電子像。

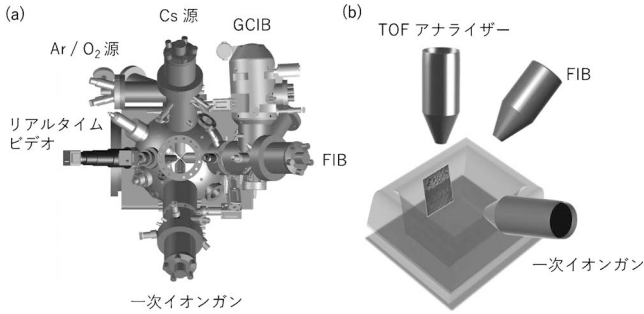


図13 (a) 装置構成図と (b) FIB 測定の模式図。

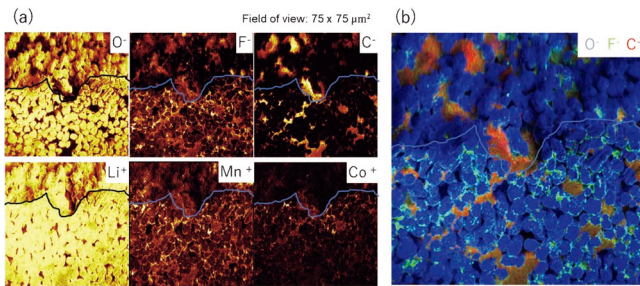


図14 FIB加工面の二次イオンイメージ (a) 負, 正の二次イオンイメージ, (b) O⁻, F⁻, C⁻の重ね合わせイメージ。(オンラインカラー)

して90°の角度に FIB が搭載されており, 加工された断面を一次イオンで分析する構成になっている. 図14(a)に断面加工後に得られたイメージを示す. Gaにより140×70×70 μm³サイズのクレータ加工を行い, その表面および壁面を75 μm²で分析している. 図中内, 線の上部が表面, 下部が断面加工された領域である. 図14(a)から活物質由来のLi⁺, Mn⁺, Co⁺, O⁻, バインダ由来のF⁻, 導電助剤由来のC⁻の分布が確認できる. C⁻の分布から導電材が局所的に存在していることが確認できる. 図14(b)にO⁻, F⁻, C⁻のイメージを重ね合わせた結果を示す. バインダ由来のF⁻は網目状に分布しているのに対し, C⁻はO⁻が欠乏している領域で高く検出されていることがわかる.

6. おわりに

SIMSの原理とDynamic SIMSとStatic SIMSの基礎に関して解説した. 本解説で示したようにTOF-SIMSは無機材料においては特に低元素を効率的に分析できる. また, 材料の特性を向上させるために無機・有機の複合材料や表面処理された材料では無機の情報だけではなく, 質量スペクトルから有機分子構造の変化も捉えることができる. このように無機・有機材料共に有益の情報が得られるTOF-SIMSは材料分野の研究, 開発現場で大きく貢献できる分析手法であるといえる.

本稿のステンレス鋼の測定に関しては Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) プロジェクト 0327802C の支援を受け行われました. またステンレス鋼の

データ使用に関してカールスルーエ大学の Prof. Dr. Astrid Pundt より許可をいただきました. ここに謝意を表します. また一部のデータに関して IONTOF GmbH より提供頂きましたことを感謝致します.

文 献

- (1) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳書房, (1997), 105.
- (2) J. C. Vickerman: J. C. Vickerman and D. Briggs(Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 2.
- (3) 日本表面科学会編: 二次イオン質量分析法, 丸善, (1999), 11-12.
- (4) A. Delcorte: J. C. Vickerman and D. Briggs(Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 94.
- (5) CAMEC 社 website, ダイナミック SIMS による高感度, 元素分析: <https://www.cameca.jp/>
- (6) IONTOF 社 website, Applications, Defect Analysis of Paint: <https://www.iontof.com/>
- (7) F. Kollmer: Appl. Surf. Sci., **231-232** (2004), 153-158.
- (8) T. Grehl: Improvement in TOF-SIMS Instrumentation for Analytical Application and Fundamental Research, Thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2003), 12-14.
- (9) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A Kirkpatrick: Mater. Sci. Eng. R, **34** (2001), 231.
- (10) A. Karen, K. Ito and Y. Kubo: e-Journal Surf. Sci. and Nanotech., **46** (2014), 344.
- (11) I. Gilmore: J. C. Vickerman, D. Briggs(Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 338-342.
- (12) F. Reich: J. C. Vickerman and D. Briggs(Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 397-403.
- (13) 日鉄テクノロジー株式会社 web site, <https://www.nstec.nipponsteel.com/technology/physical/physical14/>
- (14) 石川恭平, 中村浩史, 藤岡政昭, 星野 学, 高橋 淳, 川上和人: 鉄と鋼, **106** (2020), 321-330.
- (15) C. Izawa: Doctoral thesis, Georg-August-Universität Göttingen (2015), 77, 102-103 (<http://hdl.handle.net/11858/00-1735-0000-0028-8693-0>).
- (16) 濱名桂佑, 仲村龍介, 沼倉 宏, 鈴木健之: 鉄と鋼, **106** (2020), 302-3094.
- (17) R. Shishido, M. Uchikoshi, S. Sato, H. Todoroki and S. Suzuki: ISIJ Int., **57** (2017), 1425.
- (18) R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim and A. Pundt: Ultramicroscopy, **109** (2009), 631.
- (19) A. Röhler, O. Sobol, H. Hänninen and T. Böllinghaus: Sci. Rep., **10** (2020), 3611.
- (20) H. Tani, Y. Shibahara, R. Reguo, S. Koganezawa and N. Tagawa: Microsyst. Technol., **26** (2020), 79.
- (21) 沼田俊充, 森 誠之: 表面科学, **24** (2003), 346.
- (22) H. Gnaser and H. Oechsner: Fresenius J. Anal. Chem., **341** (1991), 54.



源馬智香

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年 東海大学工学部金属材料学科修士課程修了
 2015年 ドイツゲッティンゲン大学にて博士号取得
 2003年~2006年 (株)日立サイエンスシステムズ
 2016年~2022年 (株)日立ハイテクサイエンス
 2022年4月- 現職
 専門分野: 表面分析
 ◎TOF-SIMSを中心とした表面分析分野にて活動。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

平面波基底の第一原理計算法(第三回)

香山正憲*

(第二回からの続き)

5. 第一原理擬ポテンシャル法での平面波基底とハミルトニアン

(1) 格子周期関数のフーリエ級数展開

擬ポテンシャルのもと、全領域でスムーズな価電子波動関数を平面波基底で展開する。本章では、波動関数やハミルトニアンを平面波基底表現を説明する。関連する重要項目として、格子周期関数の逆格子ベクトル・フーリエ級数展開から説明する。格子周期関数は、式(14)の周期系のポテンシャル $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ 、式(17)の固有関数内の $U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ 、電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ など多数あり、各単位胞で同じものが繰り返す。

一般に格子周期関数 $f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$ につき、 \vec{R} の格子系から組み立てた逆格子の逆格子ベクトル \vec{G} を用いて、フーリエ級数展開は

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (38)$$

となる。フーリエ係数(フーリエ成分)は

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (39)$$

で与えられる。 Ω_c は単位胞の体積。 \vec{G} の $\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ 自体が格子周期関数である(式(16)から $\exp[i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})] = \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$)。式(39)で $f(\vec{r})$ から様々の \vec{G} の $\{f(\vec{G})\}$ を求めることをフーリエ変換、逆に式(38)で $\{f(\vec{G})\}$ から $f(\vec{r})$ を組み立てることをフーリエ逆変換という(本ノートでは括弧 $\{ \}$ は様々の \vec{G} のフーリエ成分やベクトル係数の集合の意味)。

式(38), (39)の展開には、以下の関係式が必要である。

$$\frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \quad (40)$$

積分範囲は単位胞内である(全空間としているテキストもあ

るが間違い)。証明は以下。 $\vec{G}' - \vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3$ (l_i は整数)とし、単位胞内(体積 $\Omega_c = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$)の積分は、原点から基本格子ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の三方向に沿う平行六面体内の積分で、 $\lambda_1 \vec{a}_1, \lambda_2 \vec{a}_2, \lambda_3 \vec{a}_3$ として各々 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ の $0 \sim 1$ の積分に変換する。変数変換のヤコビアンが Ω_c で以下となる⁽¹⁶⁾⁽³⁹⁾。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^1 d\lambda_2 \int_0^1 d\lambda_3 \exp\left[i \sum_{j=1}^3 l_j \vec{b}_j \cdot \lambda_j \vec{a}_j\right] \\ &= \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^1 d\lambda_2 \int_0^1 d\lambda_3 \exp[i2\pi l_1 \lambda_1] \exp[i2\pi l_2 \lambda_2] \exp[i2\pi l_3 \lambda_3] \\ &= \left[\frac{\exp[i2\pi l_1 \lambda_1]}{i2\pi l_1} \right]_0^1 \left[\frac{\exp[i2\pi l_2 \lambda_2]}{i2\pi l_2} \right]_0^1 \left[\frac{\exp[i2\pi l_3 \lambda_3]}{i2\pi l_3} \right]_0^1 \\ &= \delta_{\vec{G}' - \vec{G}, 0} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \end{aligned} \quad (41)$$

式(15)から $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ を使っている。

$\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ は、同じ位相の点 \vec{r} が \vec{G} に垂直な平面になる波(平面波)で、波長(同じ位相の平面間の間隔)が $2\pi/|\vec{G}|$ である。例えば $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1$ の場合、 $\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ は、式(15)から $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の平行六面体で形成される単位胞のうち、 \vec{a}_2, \vec{a}_3 で作る面と面の間を、 \vec{a}_1 に沿って平行に m_1 分割する波長の波である。格子周期関数の単位胞内での値の変化を様々な波長と進行方向の平面波の重ね合わせで表わす。変化がスムーズでない場合、式(38)の展開は、 $\vec{G} = 0$ から大きな \vec{G} (短波長の \vec{G}) まで必要で、 $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ (m_i は整数)の大きな絶対値の m_i まで含めた展開になる。

こうして、格子周期関数は、そのフーリエ係数のセット、例えば $\{V_{\text{eff}}(\vec{G})\}, \{U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}, \{\rho(\vec{G})\}$ で扱われる。実際の演算は、高速フーリエ変換(fast Fourier transformation; FFT)

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門; 名誉リサーチャー(〒563-8577 池田市緑が丘1-8-31 産総研関西センター)

Lecture Notes on First-Principles Methods Using a Plane-Wave Basis Set (Part 3); Masanori Kohyama* (*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka)

Keywords: *plane-wave basis, Fourier series expansion, Hamiltonian matrix, total energy, separable non-local pseudopotential, Ewald method, fast Fourier transformation*

2022年2月21日受理[doi:10.2320/materia.61.782]

により効率化される。FFTの詳細と \vec{G} の条件(m_i の範囲)は後述する(第6章(3)節)。

(2) 平面波基底での展開

式(17)の固有関数形 $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ で、式(18)の格子周期関数 $U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ のフーリエ級数展開($\{U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ が展開係数)から

$$\begin{aligned}\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}U_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\sum_{\vec{G}}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\end{aligned}\quad (42)$$

となる。この式は波動関数の平面波基底展開と見なせる。 $\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ が平面波基底、 $\{U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ が展開係数で、固有状態を指定する \vec{k} を固定し(\vec{k} は第一ブリルアンゾーン内)、 \vec{G} を変えた和である。当然だが、平面波基底自体が $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ でブロッホの定理を満たす。

一方、前述(第3章図1)の結晶のマクロの周期境界条件(ボルン・フォンカルマンの周期条件⁽¹⁶⁾)で、単位胞が $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向に各々 $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ の周期で繰り返す、体積 $\Omega = N\Omega_c$ ($N = N_1N_2N_3$, N は巨視的な数)の結晶部分で存在確率1に規格化された平面波基底 $|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \Omega^{-1/2}\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ を考えると

$$\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}}\Omega^{1/2}U_{\vec{k}n}(\vec{G})|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \sum_{\vec{G}}C_{\vec{k}+\vec{G}}^n|\vec{k}+\vec{G}\rangle\quad (43)$$

となる。固有ベクトルは $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\} = \{\Omega^{1/2}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ である。 $C_{\vec{k}+\vec{G}}^n$ の右肩の n はバンド指標で、 \vec{k} について下から n 番目の固有状態の意味(n 乗の意味ではない)。 $|\vec{k}+\vec{G}\rangle$ の表記は、規格化された平面波基底を表し、逆向きの表記 $\langle\vec{k}+\vec{G}|$ は、左から複素共役の基底をかけて体積 Ω で積分する際に用いる。一般に、波動関数 $\varphi(\vec{r})$, $\phi(\vec{r})$, 演算子 A (ハミルトニアンやポテンシャル)で、ブラ“ \langle ”, ケット“ \rangle ”を用いた表現の意味は、 $|\varphi\rangle = \varphi(\vec{r})$, $\langle\varphi|\phi\rangle = \int\varphi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r}$,

$\langle\varphi|A|\phi\rangle = \int\varphi^*(\vec{r})A\phi(\vec{r})d\vec{r}$ である。

ここで、平面波基底間の規格直交性は

$$\begin{aligned}\langle\vec{k}+\vec{G}|\vec{k}+\vec{G}'\rangle &= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\exp[i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}]d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'}\end{aligned}\quad (44)$$

となり、式(40), (41)と同様に証明される。この式の積分領域は、結晶 Ω 全体である(各単位胞 Ω_c 内でも直交性が証明される)。固有関数自体の結晶での規格化は

$$\begin{aligned}\int_{\Omega}\phi_{\vec{k}n}^*(\vec{r})\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})d\vec{r} &= \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{G}'}\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}C_{\vec{k}+\vec{G}}^{n*}C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\exp[i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{G}'}C_{\vec{k}+\vec{G}}^{n*}C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\delta_{\vec{G},\vec{G}'} = \sum_{\vec{G}}|C_{\vec{k}+\vec{G}}^n|^2 = 1\end{aligned}\quad (45)$$

となり、固有ベクトルの規格化条件である。

固有状態は、固定した \vec{k} に対し \vec{G} の異なる平面波で展開するので、 \vec{k} の異なる平面波間の直交性は扱われないが、一般に、 \vec{k} の異なる平面波間の結晶全体での直交性は、式(41)と同様の積分(ただし、積分領域が $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ での平行六面体の結晶 Ω)で証明できる。これは、ボルン・フォンカルマンの周期条件に関わる \vec{k} 点の定義⁽¹⁶⁾から、 $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ の平行六面体の向かい合う二面間で $\exp[i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}]$ の位相が揃い、式(41)の最終形のように消えるためである。

平面波基底 $|\vec{k}+\vec{G}\rangle$ は、フーリエ級数展開の \vec{G} の平面波と同様、 $\vec{k}+\vec{G}$ による波長 $2\pi/|\vec{k}+\vec{G}|$ と進行方向を持つ。価電子の波動関数がノードを持たないスムーズなものであれば、式(43)は、それほど大きくない $\vec{k}+\vec{G}$ (それほど短くない波長)の平面波の展開で表現できる。格子周期関数のスムーズさとフーリエ級数展開の \vec{G} の範囲の関係と同様である。

平面波の運動エネルギーは

$$\langle\vec{k}+\vec{G}|\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2\quad (46)$$

で、自由電子のそれに対応する。平面波基底展開の \vec{G} は、 $\vec{G}=0$ から始めて、平面波の運動エネルギーの打ち切りエネルギー(カットオフエネルギー) E_{cut} から

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}\quad (47)$$

を満たす範囲でとる。平面波基底の波長の下限の指定に相当する。 \vec{k} は第一ブリルアンゾーン内なので、実質的に $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$ で、逆格子空間で $\frac{\hbar^2}{2m}G_{\text{max}}^2 = E_{\text{cut}}$ から半径 G_{max} の球内の \vec{G} 点を用いる。

この条件から、平面波基底の総数 N_G が決まる。 N_G は計算の負荷を決める(ハミルトニアン行列サイズが $N_G \times N_G$)。波動関数がノードを持たずスムーズなら(擬ポテンシャルが浅くスムーズなら) E_{cut} が小さくて済み、 N_G が抑えられる。必要な E_{cut} は、扱う物質について幾つかの値で実際に第一原理計算を行い、 E_{cut} に対する全エネルギー E_{tot} の収

束の様子から決める(図8)。通常、元素種毎の擬ポテンシャル形状が E_{cut} を決める因子である。一方、逆空間の \vec{G} 点の密度、つまり、逆空間で同じ半径 G_{max} の球内に存在する \vec{G} 点数($\approx N_G$)は、実空間の単位胞体積に比例する。単位胞体積とブリルアンゾーン体積(逆空間での \vec{G} 点当たりの体積)が互いに反比例するからである。なお、平面波のカットオフエネルギー $E_{\text{cut}}(G_{\text{max}})$ と前述のフーリエ変換で用いる \vec{G} 点の範囲の関係については、第6章(3)節で説明する。

ところで、上記では、平面波基底も固有関数も、体積 Ω の結晶で規格化されているとした。それで問題ないが、後述の単位胞(スーパーセル) Ω_c 当たりの全エネルギーの議論では、単位胞 Ω_c 当たりで規格化されているとして扱う方が表現上便利な場合もあり、適宜、そうした扱いも検討する。

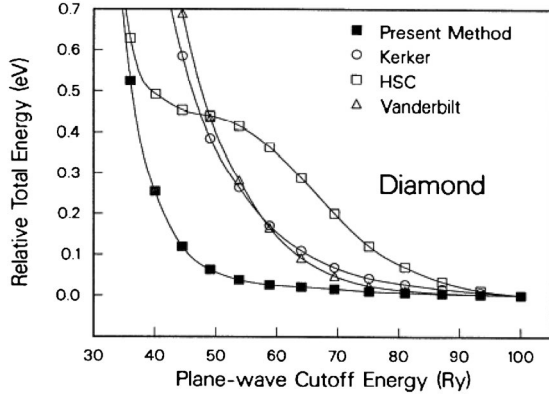


図8 平面波のカットオフエネルギー E_{cut} に対する全エネルギー E_{tot} の収束の様子⁽³⁵⁾. diamond について, 作成条件や作成方法を変えた各種ノルム保存擬ポテンシャルでの比較. Present Method は, 文献(35)の TM 型擬ポテンシャルの結果. ノルムを保存しない USPP 法, PAW 法では, もう少し小さい E_{cut} で収束する. なお, $1\text{Ry} \approx 13.6 \text{ eV}$ である.

$$\begin{aligned}
\{S|\bar{t}_S\} \phi_{\bar{k}n}(\bar{r}) &= \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \{S|\bar{t}_S\} |\bar{k}+\bar{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \exp [i(\bar{k}+\bar{G}) \cdot S^{-1}(\bar{r}-\bar{t}_S)] \\
&= \Omega^{-1/2} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \exp [i(S\bar{k}+S\bar{G}) \cdot \bar{r}] \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \exp [-iS\bar{G} \cdot \bar{t}_S] \\
&= \Omega^{-1/2} \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n \exp [i(S\bar{k}+\bar{G}) \cdot \bar{r}] \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] \\
&= \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \sum_{\bar{G}} \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n |S\bar{k}+\bar{G}\rangle
\end{aligned} \tag{49}$$

3行目で, \bar{G} の和を $S\bar{G}$ の和に替えているが, \bar{G} は対称操作の行列 S で一対一に移りあうので問題ない. 式(48)の右辺は

$$\phi_{S\bar{k}n}(\bar{r}) = \sum_{\bar{G}} C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n |S\bar{k}+\bar{G}\rangle \tag{50}$$

である. 従って以下のようになる.

$$C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n = \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n \tag{51}$$

こうして, \bar{k} の固有ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ を求めれば, $S\bar{k}$ の固有ベクトル $\{C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ も式(51)から組み立てられる. 固有ベクトルには, 位相因子 $e^{i\theta}$ をかける不定性があるので, 式(51)の \bar{G} に依らない $\exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S]$ は無視しても構わない. 電子密度分布や全エネルギー, 原子に働く力等の計算(第6章)では, 固有ベクトル成分を含む項の \bar{k} での積分が行われる. ブリルアンゾーン全体(あるいは半分)の領域の \bar{k} 点の固有ベクトルが必要だが, 既約領域の \bar{k} 点の固有ベクトルを求めれば, 既約領域外の $S\bar{k}$ の固有ベクトルも式(51)で求められ, 計算量が節約できる.

(4) 平面波基底でのハミルトニアン: 運動エネルギー項と局所ポテンシャル項

第一原理擬ポテンシャル法では, ハミルトニアン, 全エネルギー, 原子に働く力等が, 平面波展開や逆格子ベクトル・フーリエ級数展開によりシンプルに表現され, 特に逆空間表現と呼ばれる. 第3章や文献(16)で説明したように周期構造の系を扱うからである.

Kohn-Sham 方程式(4)のハミルトニアンの平面波基底で

(3) 平面波展開と対称操作

平面波展開の固有関数について, 結晶系の持つ対称要素(対称操作) $\{S|\bar{t}_S\}$ の効果を考える. \bar{k} と $S\bar{k}$ での固有ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^n\}$, $\{C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ の互いの関係の問題である. 第3章(3)節で説明したように

$$\{S|\bar{t}_S\} \phi_{\bar{k}n}(\bar{r}) = \phi_{S\bar{k}n}(\bar{r}) \tag{48}$$

である(位相因子 $e^{i\theta}$ がかかる不定性はある). 式(43)を左辺に入れると, 式(20)から

の行列表現 $\langle \bar{k}+\bar{G} | H | \bar{k}+\bar{G}' \rangle$ を考える. 同じ \bar{k} に対し \bar{G} を変えた $N_G \times N_G$ 行列である. 運動エネルギー項は式(44), (46)から

$$\langle \bar{k}+\bar{G} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \bar{k}+\bar{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\bar{k}+\bar{G}|^2 \delta_{\bar{G},\bar{G}'} \tag{52}$$

で, 対角項のみゼロでない.

ポテンシャル V_{eff} は, 原子からの擬ポテンシャル $V_{\text{PS}}(\bar{r})$, 価電子の電子密度分布からの静電ポテンシャル $V_H(\bar{r})$, 交換相関ポテンシャル $\mu_{\text{xc}}(\bar{r})$ の和である(式(26)). $V_{\text{PS}}(\bar{r})$ は, 原子の擬ポテンシャル V_a^{PS} の総和で(式(27)), V_a^{PS} は非局所項と局所項の和(式(34))であり, $V_{\text{PS}}(\bar{r})$ は以下のようになる.

$$\begin{aligned}
V_{\text{PS}}(\bar{r}) &= V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r}) \\
&= \sum_{\bar{R}} \sum_a V_{\text{local}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R}) + \sum_{\bar{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R})
\end{aligned} \tag{53}$$

\bar{R} の和は結晶の全格子点, a の和は単位胞内の内部座標 \bar{t}_a の全原子. $V_{\text{NL}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R})$ は $\bar{t}_a+\bar{R}$ の位置にある非局所項 $\sum_l |l\rangle$

$\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(\bar{r}) \langle l|$ を意味する. 周期系全体のポテンシャル V_{eff} の内, $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r})$ と $V_H(\bar{r})$, $\mu_{\text{xc}}(\bar{r})$ は, 射影演算子を含まない局所形であるので, まとめて V_{local} と表すと, 式(26)は以下のようになる.

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(\bar{r}) &= V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \\
&= V_{\text{local}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r})
\end{aligned} \tag{54}$$

まず, $V_{\text{local}}(\bar{r})$ の平面波基底間の行列要素を考える. 格子周期関数であるから, 式(38), (39)のフーリエ展開表示で

$$V_{\text{local}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp [i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (55)$$

$$V_{\text{local}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}(\vec{r}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (56)$$

積分は単位胞(スーパーセル) Ω_c 内で行い、行列要素は、

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{local}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp [-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \exp [i\vec{G}'' \cdot \vec{r}] \exp [i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp [i(\vec{G}' + \vec{G}'' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \delta_{\vec{G}'', \vec{G} - \vec{G}'} \\ &= V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}') \end{aligned} \quad (57)$$

となる。式(40)を使っている。これは $V_{\text{local}}(\vec{r})$ のフーリエ変換、式(56)の $\vec{G} - \vec{G}'$ の項である。

$V_{\text{local}}(\vec{r}) = V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ の各項も格子周期関数で、各項のフーリエ成分 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$, $V_H(\vec{G})$, $\mu_{\text{xc}}(\vec{G})$ の $\vec{G} - \vec{G}'$ 項を与えればよい。静電ポテンシャル $V_H(\vec{r})$ は、ポアソン(Poisson)方程式

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \quad (58)$$

から、フーリエ成分の関係式として

$$V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G}) / |\vec{G}|^2 \quad (59)$$

となる。これは、 $\nabla^2 V_H(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \nabla^2 \exp [i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ から導

出される。式(39)から $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分 $\rho(\vec{G})$ を計算すればよい。 $\mu_{\text{xc}}(\vec{G})$ も同様に、実空間メッシュ点毎の $\rho(\vec{r})$ の値等から $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ を求め、式(39)から計算する。なお、 $\rho(\vec{r})$ や $\rho(\vec{G})$ の効率的な計算法(高速フーリエ変換の利用)については後述する(第6章(3)(4)節)。

V_{local} 中の残りの原子の局所擬ポテンシャルの総和 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, a} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})$ のフーリエ成分 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ は、式(39)から

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{t}_a + \vec{R})] \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] \sum_{\vec{R}} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega} V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] V_{\text{local}}^a(\vec{G}) \end{aligned} \quad (60)$$

最後から二行目で、前の行の単位胞 Ω_c での積分が、 \vec{R} の全単位胞の和により結晶全体 $N\Omega_c = \Omega$ (事実上全空間)での積分に変わり、積分の原点を単位胞内の \vec{t}_a に変えている。 $V_{\text{local}}^a(r)$ はクーロン形が遠方まで及ぶのでリーズナブルである。最終形の a の和は、式(53)の説明と同様、一つの単位胞内の全原子である。

式(60)の最後の $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の計算を説明する。これは、格子周期関数のフーリエ変換ではなく、単一の原子の(球対称の)局所ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ の空間全体でのフーリエ変換⁽³⁹⁾で

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}^a(\vec{G}) &= \int V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \iiint V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i|\vec{G}|r \cos\theta] r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \iiint V_{\text{local}}^a(r) \exp [i|\vec{G}|r \omega] r^2 dr d\omega d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\infty V_{\text{local}}^a(r) r^2 \left[\frac{\exp [i|\vec{G}|r \omega]}{i|\vec{G}|r} \right]_{-1}^1 dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_0^\infty V_{\text{local}}^a(r) r \sin(|\vec{G}|r) dr \end{aligned} \quad (61)$$

となる。積分は \vec{G} ベクトル方向を z 軸とした極座標積分 $d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ で行う。 ϕ の積分で 2π 、 θ の $0 \sim \pi$ の積分は、 $\omega = -\cos\theta$ 、 $\omega = -1 \sim 1$ の積分で、 $d\omega = \sin\theta d\theta$ である。最終的に r の積分を行う。

原子の局所擬ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ は、 r_c 外で $-e^2 Z_a / r$ 、 r_c 内で底上げされた形で(前章参照)、 r_c 外で $-e^2 Z_a / r$ になる適当な解析関数と r_c 内の残差で表せる。式(61)は、解析関数部分は一行目に戻って積分を解析式で行い、残差部分は最終形の r のメッシュの数値積分で行う(後述式(83)、(84)参

照).

ところで、式(59)のフーリエ成分 $V_H(\vec{G})$ は、その形から $\vec{G}=0$ の項が発散成分を持つ。式(60)の $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項も同様である。これは、 $V_{\text{local}}^a(r)$ のクーロンポテンシャル形のために式(61)の $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項が発散成分を持つためである。これら $V_H(\vec{G})$ と $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項は、式(57)のハミルトニアンに対角項($\vec{G}=\vec{G}'$)にだけ出現するが、簡単のためゼロとして扱われる。固有値全体の値のシフトに対応するが問題は生じない(固有値の絶対値が不定性を持つことになる)。しかし、次章で扱う全エネルギーでは、 $V_H(\vec{G})$ と $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項における発散成分と残留成分

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} \sum_a \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{N}{\Omega} \sum_a \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \sum_l \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \tag{62}
\end{aligned}$$

と展開できる。3行目から4行目の変形は、各単位胞での和が一つの単位胞での各原子の作用で代表できるので、単位胞総数 N を掛け、積分範囲を単位胞内としている。非局所擬ポテンシャルは、原子の半径 r_c 内のみで作用する ($r > r_c$ で $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) = 0$)。5行目で実空間積分の原点を a 原子位置に移している。

式(62)の最後の行の実空間積分は、原子毎の半径 r_c の球内積分である。射影演算子 $|l\rangle$ の平面波への作用は、次式の平面波の原点の周りの球関数展開(部分波展開)を利用する。

$$\exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] = 4\pi \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) \tag{63}$$

l の和は $l=0, 1, 2, \dots$, m の和は l 毎に $-l$ から $+l$ までである。 j_l は球ベッセル関数(実数の関数)、 Y_{lm} は球面調和関数、 \hat{r} や $\widehat{\vec{k} + \vec{G}}$ は、 \vec{r} や $\vec{k} + \vec{G}$ の方位座標 (θ, ϕ) である。この展開式や特殊関数は、多くの応用数学・物理数学の本⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾に詳しく出ており、電子構造計算関連で頻繁に使われる。

$$\begin{aligned}
& \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] \\
&= 4\pi \sum_{l'm'} (-i)^{l'} j_{l'}(|\vec{k} + \vec{G}'|r) Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{l'm'}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \\
& \quad 4\pi \sum_{l'm''} i^{l''} j_{l''}(|\vec{k} + \vec{G}'|r) Y_{l'm''}(\hat{r}) Y_{l'm''}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \tag{64}
\end{aligned}$$

である。この式の r_c 球内極座標積分 ($d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$) を方位座標 $\hat{r} = (\theta, \phi)$ と動径座標 r に分けて行う ($\widehat{\vec{k} + \vec{G}}$ 等は積

が厳密に処理される(第6章(2)節)。

(5) 平面波基底でのハミルトニアン：非局所擬ポテンシャル項

式(53)に戻って、非局所擬ポテンシャル $V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})$ の平面波基底間の行列要素を考える。式(33)から V_{NL}^a は $\sum_l |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l|$ で、射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ により、 $\vec{t}_a + \vec{R}$ の位置の a 原子の周りで平面波の各 l 波成分を抜き出して $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ を作用させる。式(57), (60)を参考に

分と関わらない)。方位座標 \hat{r} の積分を先に実行する。射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ の作用は、以下の球面調和関数の規格直交性を用いる (θ は $0 \sim \pi$, ϕ は $0 \sim 2\pi$ の積分)⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{65}$$

式(64)の方位座標積分の結果は、 $(4\pi)^2 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}'|r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ で、最終的に式(62)は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\
&= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \times \\
& \quad \sum_l \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}'|r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) r^2 dr \\
& \quad \times \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \tag{66}
\end{aligned}$$

単位胞内 a 原子の周囲で平面波を部分波展開し、 l 波成分に $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}$ を作用させている。 r の一次元積分はメッシュ点で数値的に行う。

この式(66)の形(非分離形)では、予め $\vec{k} + \vec{G}$ と $\vec{k} + \vec{G}'$ の異なる \vec{G} の全組み合わせ ($N_G \times N_G$ 個) で積分を実行するため手間がかかる。そこで、Kleinman-Bylander の分離形が用いられる⁽³⁶⁾。これは、式(33)の射影演算子を用いる非局所

形において, 同じ $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ 成分で以下の表現を使う.

$$V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \frac{|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle \langle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}|}{\langle R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm} | \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) | R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle} \\ = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \frac{|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle \langle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}|}{C_{a,l}} \quad (67)$$

$C_{a,l} = \langle R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm} | \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) | R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ は, 方位座標積分での Y_{lm} の規格直交性から $C_{a,l} = \int_0^{r_c} \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r)^2 r^2 dr$ となる (原子球内積分). $R_{a,l}^{\text{PS}}(r)$ は, a 原子の擬ポテンシャルの l 成分を構築するときの擬動径波動関数で, $R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ のセットが擬原子軌道である (第4章(4)節参照). 原子近傍 r_c 内では, 価電子の擬波動関数は, 擬原子波動関数 $R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ のセットで展開される挙動をする. それへの式(67) (分離形) の作用は, $|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ の展開の形である. 本来の非分離形の式(33)の作用も同様に $|R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ の展開に $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ を掛けた形で, 分離形で扱っても良いことになる.

分離形の式(67)を使うと, 式(62)の最終形の原子位置を原点とした積分部分は, 式(63)~(65)から

$$(4\pi)^2 \sum_l \frac{1}{C_{a,l}} \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}| r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \times \\ \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}'| r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \\ \times \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \quad (68)$$

となる. 演算子の積分は, 左右別個に極座標で r を含めて行える. r^2 は極座標積分による. 結局, 式(62)の行列要素は, $\langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$

$$= \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G})^* A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G}') \quad (69)$$

$$A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G}) = \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}_a] 4\pi \Omega_c^{-1/2} Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) \times \\ \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}| r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \quad (70)$$

となる. a の和は単位胞内の原子のみである. この分離形の場合, N_G 個のオーダーの $A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G})$ だけを予め計算してメモリーすればよい. 非分離形の式(66)の $N_G \times N_G$ のオーダーに比べ, 計算負荷が N_G のオーダーに低減化する.

これまでの各項をまとめると, 平面波基底でのハミルトニアン行列要素は以下となる.

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G} - \vec{G}') \\ + \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + \mu_{\text{xc}}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (71)$$

右辺の第一項は式(52), 第二項は式(60), (61), 第三項は式(69), (70) (分離形), 第四項は式(59)を参照. 第五項は $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ のフーリエ成分. 上述のように行列の対角項に出てくる $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}=0)$, $V_H(\vec{G}=0)$ は, 発散項のためゼロとして扱う.

6. 第一原理擬ポテンシャル法での全エネルギーと原子に働く力

(1) 電子密度分布と全エネルギー

平面波基底で行列表示されたハミルトニアン $\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$ の固有値問題を解いて, 固有値 $E_{\vec{k}n}$, 固有ベクトル $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$ を求める (効率的解法は第7章で説明). 出力の固有ベクトルから電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ を組み立てる. 式(19)のように占有状態の波動関数のノルムの二乗の重ね合わせである. 式(43)をそのまま代入すると

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} |\phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r})|^2 \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1} \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (72)$$

となる. 既約領域の \vec{k}_i 点で固有ベクトルを求めた後, それ以外の領域の $S\vec{k}_i$ の固有ベクトルは式(51)で構築できる.

式(72)中の Ω_c^{-1} は本来は Ω^{-1} であるが, 第5章(2)節の末尾に記したように, ここでは基底関数や固有関数の規格化の範囲を結晶 Ω から単位胞 Ω_c に変えているため Ω_c^{-1} を使っている. この場合, 占有状態の和を単位胞当たりの電子数で勘定することになり, 都合が良い. 式(72)は, \vec{G} の和の二重ループを含み, $N_G \times N_G$ のオーダーの手間がかかる (N_G は平面波基底数). この問題は高速フーリエ変換で解決できる (第6章(4)節).

第3章(4)節で説明したように, ハミルトニアンの固有値・固有ベクトルを一度解いただけではだめで, SCF ループで自己無撞着な $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$, $\rho(\vec{r})$ を求める. その後, 式(1)の全エネルギー E_{tot} を計算する. 以下, E_{tot} の各項を順に説明する. 単位胞 (スーパーセル) 当たりの全エネルギーとする.

式(1)の第一項の運動エネルギー T は, 式(3)より求める. 式(19), (72)のように占有準位の重み付きの和として

$$T = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \int_{\Omega} \phi_{\vec{k}_i n}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r}) d\vec{r} \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i+\vec{G}'}^n \langle \vec{k}_i + \vec{G} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \vec{k}_i + \vec{G}' \rangle \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^n|^2 |\vec{k}_i + \vec{G}|^2 \quad (73)$$

である. 式(52)を利用している. 波動関数は体積 Ω で規格化し, Ω で積分している (単位胞 Ω_c で規格化した場合も結果は同じ). 占有状態の和が単位胞当たりの電子数に相当する状態数を勘定に入れば問題ない. 式(51)から $|C_{S\vec{k}+\vec{G}}^n|^2 = |C_{\vec{k}+S^{-1}\vec{G}}^n|^2$ で, $|S\vec{k} + \vec{G}|^2 = |\vec{k} + S^{-1}\vec{G}|^2$ から, 式(73)の \vec{k}_i 点の和は, ブリルアンゾーン内の既約領域に限ってよい.

式(1)の第二項の原子からのポテンシャルエネルギーは, 式(53)から周期系の擬ポテンシャルの局所項と非局所項で別々に計算する. 局所項の寄与 E_L は, $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r})$ のフーリエ成分の式(60), $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分を使い, 単位胞当たりで

$$\begin{aligned}
E_L &= \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(\vec{G}') \int_{\Omega_c} \exp [i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) \quad (74)
\end{aligned}$$

となる。式(40)を使っている。前述のように $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G} = 0$ 項には発散成分が含まれる。その処理は次節で説明する。

非局所項 $V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r})$ によるポテンシャルエネルギー E_{NL} は、射影演算子を含むので、占有された波動関数に作用させる形で、運動エネルギー項式(73)に近い表現となる。

$$\begin{aligned}
E_{\text{NL}} &= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \int_{\Omega} \psi_{\vec{k}_i n}^*(\vec{r}) V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_i n}(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i + \vec{G}'}^n \langle \vec{k}_i + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k}_i + \vec{G}' \rangle \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i + \vec{G}'}^n \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})^* \\
&\quad \times A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G}') \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} | \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G}) |^2 \quad (75)
\end{aligned}$$

式(67), (69)の分離形を用いた。 $A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})$ は、式(70)参照。式(73)の場合と同様、波動関数の積分は結晶全体であるが、原子の和は単位胞内のみ、占有状態の和は、単位胞当たりの電子数分を取る。また、式(73)と同様に、 \vec{k}_i 点の和は既約領域内のものに限ってよい。これは、式(51)や式(70)の $A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})$ 内の Y_{lm} や j_l の性質から証明される。

式(1)の第三項の静電エネルギー E_H は、 E_L と同様に

$$\begin{aligned}
E_H &= \frac{1}{2} \int_{\Omega_c} V_H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}') \int_{\Omega_c} \exp [i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) = 2\pi e^2 \Omega_c \sum_{\vec{G}} |\rho(\vec{G})|^2 / |\vec{G}|^2 \quad (76)
\end{aligned}$$

となる。最後の形は、式(59) $V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G}) / |\vec{G}|^2$ と実関数 $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分間の関係式 $\rho(-\vec{G}) = \rho(\vec{G})^*$ を使っている。前述のように $V_H(\vec{G})$ の $\vec{G} = 0$ 項には発散成分が含まれる。

その処理は次節で説明する。

式(1)の第四項の交換相関エネルギー E_{xc} は、式(12)のLDAの場合として、 $\rho(\vec{r})$ を使って求める交換相関エネルギー密度 $\epsilon_{\text{xc}}(\vec{r})$ のフーリエ成分を $\epsilon_{\text{xc}}(\vec{G})$ として、式(74), (76)と同様に次式で与えられる。

$$E_{\text{xc}} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \epsilon_{\text{xc}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) \quad (77)$$

以上のように、式(1)の E_{tot} は、 T , E_L , E_{NL} , E_H , E_{xc} , E_{I-I} の和で与えられ、 E_{I-I} (正イオン間静電相互作用)以外の項の詳細を説明した。 T と E_{NL} は、占有状態の固有ベクトルを含み、平面波基底の \vec{G} に関する和と \vec{k} についての積分(メッシュ点での重み付きの和)がある。 \vec{k} 点を抽出する領域は系の対称性を利用して既約領域でよい。 E_L , E_H , E_{xc} は、フーリエ級数展開に関する \vec{G} の和である。 E_L , E_H の \vec{G} の和は、 $\vec{G} = 0$ 項が発散成分を持つ(その処理は次節で説明する)。なお、USPP法やPAW法でも E_{tot} の各項が基本的に同様の表式で表されるが、特に E_{NL} については、様子のかなり違う複雑な表式となる⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾。

(2) Ewald法と発散項の処理

式(1)の正イオン間クーロン相互作用 E_{I-I} は、Ewald法で計算される。発散項が含まれるが、上述の E_L , E_H 内のフーリエ成分の $\vec{G} = 0$ 項に含まれる発散成分と打ち消しあうので、 E_{tot} 全体では問題ない⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。本節ではそれを説明する。

単位胞当たりの正イオン間クーロン相互作用の総和は

$$\begin{aligned}
E_{I-I} &= \frac{e^2}{2a} \left\{ \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{Z_a^2}{|\vec{R}|} + \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\vec{R} + \vec{t}_{a'} - \vec{t}_a|} \right\} \\
&= \frac{e^2}{2a} \sum_{\vec{R} \neq 0} \sum_a \frac{1}{|\vec{R}|} + \frac{e^2}{2a} \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} \quad (78)
\end{aligned}$$

である。 a , a' は単位胞内原子、 Z_a , $Z_{a'}$ は正イオンのイオン価、 $\vec{r}_{aa'} = \vec{t}_{a'} - \vec{t}_a$ である。周期系での同値原子間と同値でない原子間の和で、単位胞を超えた距離は \vec{R} を加えて表現される。 $\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|}$ と $\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|}$ の \vec{R} の和は、収束が遅い。次式のようにEwald法で実格子と逆格子の和に変換すれば、比較的短範囲の \vec{R} , \vec{G} の和で収束する(変換の証明は、本講義ノート最終回末尾の補論A参照)。

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|} = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} - \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \quad (79)$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} &= \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\
&\quad - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \quad (80)
\end{aligned}$$

γ は、収束が速くなるように適当に選ぶパラメータ。 erfc は補誤差関数 $\text{erfc}[x] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ である。もともと式(80)の導出の後、 $\vec{r}_{aa'} \rightarrow 0$ の極限として式(79)が導出される。

式(79)では \vec{R} , \vec{G} の和が、式(80)では \vec{G} の和が、 $\vec{R} = 0$, $\vec{G} = 0$ の項を除いている。発散成分があるからである。その

分、それらの項を $\vec{R} \rightarrow 0$, $\vec{G} \rightarrow 0$ とした極限の残留項、発散項が各式に追加されている。式(79)の第三、四、五項、式(80)の第三、四項である(導出は補論A参照)。式(79),

(80)を式(78)の E_{I-I} に入れると $\frac{e^2}{2a} \sum_a Z_a^2$ や $\frac{e^2}{2a} \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} Z_a Z_{a'}$ を掛けた形の和になり、残留項、発散項もまとめて記すと次式になる。

$$\begin{aligned}
E_{I-I} = & \left(\frac{e^2}{2} \sum_a Z_a^2 \right) \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_{a' \neq a} \sum_a Z_a Z_{a'} \left(\sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) \\
& - \frac{e^2 \gamma}{\sqrt{\pi}} \sum_a Z_a^2 - \frac{\pi e^2 N_c^2}{2\gamma^2 \Omega_c} + \frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}
\end{aligned} \tag{81}$$

三行目が残留項と発散項で、 $\sum_a Z_a^2 + \sum_{a' \neq a} \sum_a Z_a Z_{a'} = \sum_a \sum_{a'} Z_a Z_{a'} = N_c^2$ 、 $\sum_a Z_a = N_c$ の関係を使っている。 N_c は単位胞当たりのイオン価総数 (価電子総数)。正負のイオンを含む古典系では $N_c = 0$ なので発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ は消えるが、第一原理計算の E_{I-I} は正イオンのみで、発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ は E_{I-I} 内に残る。

一方、前述のように式(74)、(76)の E_L 、 E_H のフーリエ成分の積の和のうち、 $\vec{G} = 0$ 項が発散成分を含む。これらの発散項が式(81)の末尾の発散項と打ち消しあうことを示す。具体的には $\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ と $\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ を検討する。 $\rho(-\vec{G})$ は小さい \vec{G} で $\rho(-\vec{G}) = N_c/\Omega_c + \beta|\vec{G}|^2 + \dots$ と展開できる⁽⁴²⁾。 N_c/Ω_c は価電子の平均濃度、 β は平均からの局所的なズレの効果に関する係数。 $\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ の方から扱おうと、式(59) $V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G})/|\vec{G}|^2$ と $\rho(-\vec{G}) = \rho^*(\vec{G})$ から

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\} &= \frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left\{ \frac{4\pi e^2 |\rho(\vec{G})|^2}{|\vec{G}|^2} \right\} \\
&= \frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} + 4\pi e^2 N_c \beta
\end{aligned} \tag{82}$$

となる。 $|\rho(\vec{G})|^2 \approx N_c^2/\Omega_c^2 + 2N_c\beta|\vec{G}|^2/\Omega_c$ を使っている。

一方、 $\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ のうち $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ を考えると、式(60)から $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ である。

$\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の発散項は、原子の局所擬ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ が r_c 外でクーロン形を持つことに起因する。 $V_{\text{local}}^a(r)$ を長距離形 ($-e^2 Z_a/r$) と短範囲の残差の寄与 ($V_{\text{local}}^a(r) - (-e^2 Z_a/r)$) に分けて式(61)の積分 $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ を考える。短範囲形 (残差) の $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ への寄与は、式(61)の

一行目に $\vec{G} = 0$ を入れた $\int V_{\text{local}}^a(r) d\vec{r}$ の形の極座標積分 ($d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$) で

$$\frac{1}{\Omega_c} \sum_a 4\pi \int_0^{r_c} (V_{\text{local}}^a(r) - (-e^2 Z_a/r)) r^2 dr = \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a \tag{83}$$

となる。 α_a は残差の数値積分、 4π は θ 、 ϕ の積分からのもの。長距離形の寄与は、式(61)の一行目に入れて $\vec{G} \neq 0$ のまま変形すると

$$\int (-e^2 Z_a/r) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = -\frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{G}|^2} \tag{84}$$

である。これは、クーロンポテンシャルのフーリエ変換として有名な式である (証明は本講義ノート最終回末尾の補論 B)。式(84)を式(60)の最終形に入れ、式(83)も考えると、 $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ は、以下の残留項と発散項となる。

$$\begin{aligned}
\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a - \frac{1}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \sum_a \frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{G}|^2} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a - \frac{4\pi e^2 N_c}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}
\end{aligned} \tag{85}$$

$\sum_a Z_a = N_c$ を使っている。式(85)を $\rho(-\vec{G}) = N_c/\Omega_c + \beta|\vec{G}|^2 + \dots$ と高次項の展開と合わせて代入すると

$$\begin{aligned}
\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\} &= -\frac{4\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} - 4\pi e^2 N_c \beta \\
&\quad + \frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a
\end{aligned} \tag{86}$$

以上から、式(81)の E_{I-I} 内発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ と、

式(82)、(86)の E_H 、 E_L の $\vec{G} = 0$ 項内の発散成分 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ 、

$-\frac{4\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ の総和がゼロとなり、消える。

同様に E_H 、 E_L の $\vec{G} = 0$ 項内残留成分の和は、 β の項が消えて、 $\frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a$ のみになる。

これらの残留項、発散項に留意しながら E_{I-I} と E_{tot} をまとめて記す。式(81)の E_{I-I} から発散項を除いたものを E_{Ewald} とすると、次のようになる。

$$\begin{aligned}
E_{\text{Ewald}} = & \left(\frac{e^2}{2} \sum_a Z_a^2 \right) \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) - \frac{e^2 \gamma}{\sqrt{\pi}} \sum_a Z_a^2 - \frac{\pi e^2 N_c^2}{2\gamma^2 \Omega_c} \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_{a' \neq a} \sum_a Z_a Z_{a'} \left(\sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right)
\end{aligned} \tag{87}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} = & \sum_n \sum_{\vec{k}_i} \sum_{\vec{G}} w_{\vec{k}_i, \vec{G}} \sum_m \frac{\hbar^2}{2m} |C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n|^2 |\vec{k}_i + \vec{G}|^2 + \Omega_c \sum_{\vec{G} \neq 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) + \frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a \\
& + \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i, n} \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} |\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})|^2 \\
& + 2\pi e^2 \Omega_c \sum_{\vec{G} \neq 0} |\rho(\vec{G})|^2 / |\vec{G}|^2 + \Omega_c \sum_{\vec{G}} \epsilon_{\text{xc}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) + E_{\text{Ewald}}
\end{aligned} \tag{88}$$

式(88)は、式(73)～(77)を使っている。以上の E_{I-I} と E_H , E_L に関する発散成分、残留成分の問題は、USPP法やPAW法でも共通であり、同様の処理がなされ、式(83)に基づく $\frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a$ が付加される。なお、 E_{tot} の値は、イオン(裸の擬ポテンシャル)と価電子がばらばらに無限遠に遠ざかった静的状態を原点とし、電気的に中性の系なら必ず負の値である。

(3) 高速フーリエ変換の活用(その1)

平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法では、上述のように格子周期関数が逆格子ベクトル・フーリエ級数展開で表され、ハミルトニアンや E_{tot} の計算が効率化される。式

$$f(\vec{G}_m) = \frac{1}{M_1 M_2 M_3} \sum_{n_1=0}^{M_1-1} \sum_{n_2=0}^{M_2-1} \sum_{n_3=0}^{M_3-1} f(\vec{r}_n) \exp \left[-i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{89}$$

これは、式(39)の $\frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\vec{r}) \exp[-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}] d\vec{r}$ の単位胞内の \vec{r} 積分を等間隔メッシュ点 \vec{r}_n の台形公式で行い、 $a_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ から

$$\exp[-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}_n] = \exp \left[-i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{90}$$

を用いている。一方、逆変換(逆FFT)は次式で計算される。

$$f(\vec{r}_n) = \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_3=0}^{M_3-1} f(\vec{G}_m) \exp \left[i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{91}$$

式(38)を M 個の \vec{G}_m 点の和 $\sum_{m=1}^M f(\vec{G}_m) \exp[i\vec{G}_m \cdot \vec{r}_n]$ で行うものである。

実空間のメッシュ点の離散データ $\{f(\vec{r}_n)\}$ は、格子周期で単位胞内のものが繰り返すわけだが、逆空間のデータ $\{f(\vec{G}_m)\}$ も $f(\vec{G}_m) = f(\vec{G}_m \pm M_i \vec{b}_i)$ で、逆格子点の大きな平行六面体 ($M_1 \vec{b}_1, M_2 \vec{b}_2, M_3 \vec{b}_3$ で形成) でサイクリックに同じ値が繰り返すことが、式(89)の形からわかる。 $\pm M_i \vec{b}_i$ は式(90)で m_1, m_2, m_3 に各々 $\pm M_1, \pm M_2, \pm M_3$ の効果で、 \exp 内で $2\pi i \times$ 整数の効果なので不変で、 $f(\vec{G}_m) = f(\vec{G}_m \pm M_i \vec{b}_i)$ が証明される。こうして、FFTの逆格子空間データ $\{f(\vec{G}_m)\}$ は、 $\pm M_i \vec{b}_i$ 等のシフトで、原点を中心とする平行六面体に移し、その中の \vec{G}_m と $f(\vec{G}_m)$ を扱うと考えることができる(図9)。

また、実空間データが離散的なので、実空間メッシュより短い波長の \vec{G} ($\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ の波長は $2\pi/|\vec{G}|$) は意味がないため、大きな平行六面体 ($M_1 \vec{b}_1, M_2 \vec{b}_2, M_3 \vec{b}_3$ で形成) の $M = M_1 M_2 M_3$ 個の \vec{G}_m 点のフーリエ成分だけを扱えばよい。例え

(38), (39)のフーリエ変換の演算は、高速フーリエ変換(FFT)を用いて行う。

FFTは、離散フーリエ変換である。 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ で形成される平行六面体の単位胞内で、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向に各々 M_1, M_2, M_3 分割で、 $M = M_1 M_2 M_3$ 個の実空間メッシュ点 \vec{r}_n ($\vec{r}_n = \frac{n_1}{M_1} \vec{a}_1 + \frac{n_2}{M_2} \vec{a}_2 + \frac{n_3}{M_3} \vec{a}_3$, n_i は整数, $0 \leq n_i \leq M_i - 1$, $i = 1 \sim 3$) で、格子周期関数 $f(\vec{r})$ の単位胞内データが与えられる。FFTの順変換式(89)では、 M 個の実空間データ $\{f(\vec{r}_n)\}$ のセットが、同数の M 個の逆格子点 \vec{G}_m ($\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$, m_i は整数, $0 \leq m_i \leq M_i - 1$, $i = 1 \sim 3$) 上のデータセット $\{f(\vec{G}_m)\}$ に変換される。

ば、 $\vec{G}_m = M_1 \vec{b}_1$ の $\exp[i\vec{G}_m \cdot \vec{r}]$ の波長は、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の平行六面体の単位胞の \vec{a}_2, \vec{a}_3 で作られる面と面の間を \vec{a}_1 に沿って M_1 分割したメッシュ間隔に相当し、 \vec{b}_1 方向では、これ以上の大きな \vec{G}_m (メッシュ間隔より短い波長の \vec{G}_m) は不要である。また、上述のように離散メッシュ点上の位相が同じになるので(式(90))、図9の原点を中心とする大きな平行六面体内の \vec{G}_m の展開として扱える。

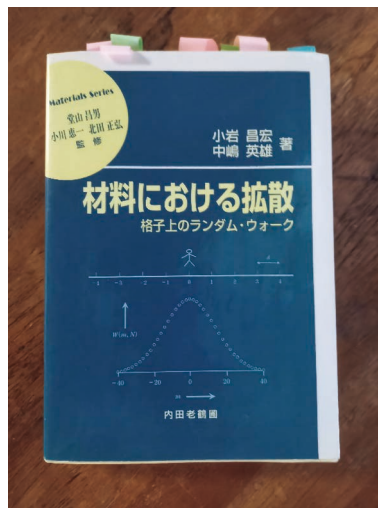
一方、第5章(1)節で触れたように、電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ など格子周期関数の単位胞内の変化の様子に対応して、どこまでの細かい \vec{r}_n メッシュを用いるか(どこまでの大きさの(短波長の) \vec{G}_m を用いるか)、 M_1, M_2, M_3 で設定される。平面波基底は、式(47)のように、平面波のカットオフエネルギー $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{max}}^2$ で、最大の \vec{G} の大きさ G_{max} が決まる。 V_H, μ_{xc} を含む V_{local} の平面波基底間の行列要素 $\langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{local}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$ は、式(57)のように $V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}')$ だが、平面波基底の \vec{G} の範囲を考えると、 $\vec{G} - \vec{G}'$ は、原点を中心にして $2G_{\text{max}}$ と $-2G_{\text{max}}$ に渡って変化することになる。フーリエ変換で用意する $V_{\text{local}}(\vec{G})$ ($V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}), V_H(\vec{G}), \mu_{\text{xc}}(\vec{G})$) が、この $\vec{G} - \vec{G}'$ の

思い出の教科書、この一冊!

“材料における拡散 —格子上のランダム・ウォーク”

小岩昌宏・中嶋英雄(著)
内田老鶴圃 2009年

宇部工業高等専門学校機械工学科 山崎由勝



■現在も使用しております。

高校の頃、物理という科目が始まると私はすぐにのめり込みました。何故それほど強く惹かれたのか未だに分かりませんが、当時の私には面白い世界に思えました。その後、私は東京理科大学理工学部物理学科に進学し、高度な物理学を学ぼうとやる気に満ち溢れていました。…のはずだったのですが、大学で学んでいく過程で高校物理とのギャップから次第にやる気を失っていきました。大学レベルの物理学を学ぶ上では数学の理解が必要不可欠で、大学1年生の頃は数学ばかりを学んでいる印象でした。これは物理学を学ぶには通るべき教育プロセスですが、学生当時の心境としてはどこに辿り着くか分からないトロッコに乗せられている心境でした。つまりところ私が当時持っていた物理学への情熱はその程度だったのです。そして卒業できるギリギリの範囲で勉強する生活が続いていましたが、それが変わったのが大学4年生。研究室に配属され、当時の指導教官である春山修身教授の下で金属物性の研究に携わるようになりました。教育熱心な先生の下で学術研究の面白さを学び、自然と「もっと勉強したい」という気持ちが芽生え始めていました。そう思い始めた時期に書店で何気なく購入したのが今回紹介する教科書です。「研究に役立つ」というぼんやりとした気持ちで購入したのですが、これが勉強することの面白さを教えてくれた思い出の一冊になるうとはこの時思ってもみませんでした。

本書は材料における拡散現象を基礎から述べたものです。材料物性を理解する上で原子あるいは分子の拡散現象は非常に重要な知識です。まえがきにも書いてある通り、数式の意味するところを丁寧に解説するなど、独学で学べるよう強く配慮されています。すっかり勉強嫌いになっていた私にも理解でき、かつこの学問の面白さを伝えてくれた素晴らしい教科書です。この教科書に出会ったのは本当に幸運でした。本書の構成はフィックの第1、第2法則から始まり、拡散方程式やランダム・ウォークなど基礎事項からしっかりと言及しています。その後は金属における原子拡散を中心に具体論へと自然に展開されていきます。教員になった今から考える

と、基本的な事項を妥協することなく説明するのは大変なことだと感じています。その事項について深く理解し、かつ強い情熱がなければ達成することはできません。その意味で今では本書は私に教育者として刺激を与え続けてくれている存在になっています。本書の序盤は他の教科書でも見られるオーソドックスな展開ですが、ランダム・ウォークについて詳しく言及してある点が大きな特徴の一つと言えるでしょう。微視的なランダムな原子ジャンプが巨視的な現象にどう繋がっていくのかについて理解することは、本質論的な話であり非常に重要です。ランダム・ウォーク理論を学ぶ上ではどうしても難しい数式をクリアしなければならなりません。前述した通り丁寧に解説されているのが嬉しいところ。本書を読んでいた学生当時は数式には苦手意識が強かったのですが、挫折せずに取り組めたのは本書の丁寧な解説のおかげだと思います。また、本書の後半では、電場や温度勾配下での拡散、析出と粗大化の速度論など、拡散現象に伴う応用的な現象に話が展開されています。基本的な事項に関してマニア向けになりすぎない程度にしっかりと網羅しつつも、材料工学を意識した出口がはっきりした構成になっています。関連して付録では核形成過程についても少し言及されていますが、「 ΔG^* を核形成の活性化エネルギーと呼ぶのは適当ではない」という著者の主張が書かれています。本書の文章表現に細心の注意が払われていることがここからも伺えます。付録関連で言うと、化学ポテンシャルにもページを割いて説明しているのが面白いところ。流石にこの部分については熱力学の教科書に説明を任せたくところですが、読者が自学自習をできるように痒い所に手が届く配慮だと言えます。

本書は、これから材料を学ぼうとする学生にとって素晴らしい一冊になるでしょう。また、教員にとっても学生の教育について改めて考えさせてくれる一冊でもあります。

(2022年7月29日受理)[doi:10.2320/materia.61.792]

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

アルギン酸-酸化チタン系 光触媒材料の活性評価

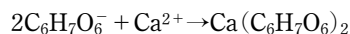
青森県立弘前中央高等学校

喜多島悠暉 藤田 耀 佐藤琉生

1. 緒 言

コロナ禍で光触媒作用に注目が集まりました。しかし、光触媒材料としての課題は、使用にあたって固定する材料が、ガラスや有機、無機バインダーなどに限られていることです。また、有機バインダーを用いた場合、光触媒作用によって有機物が分解されてしまい、無機バインダーを用いた場合、光触媒に光が当たらず光触媒性能の低い材料しか作ることができないため、用いられる場面が少なくなってしまう。そこで、海藻に含まれ、安価に得られるアルギン酸 Na に着目しました。

アルギン酸イオン($C_6H_7O_6^-$)に Ca^{2+} を添加すると、ゲル化が起こり、柔軟で保水性が高い物質が得られます。そこで、アルギン酸 Na と光触媒作用の代表的な物質である TiO_2 を混合した溶液に Ca^{2+} 溶液を添加したものが光触媒活性を発現できるかを光触媒実験によって評価しました。



2. 実験手法

1.0 mass% アルギン酸 Na 水溶液 25 mL にそれぞれ 0.05, 0.10, 0.20 g の TiO_2 を加え、分散処理しました。次いで、処理した 1.0 mass% 乳酸 Ca 水溶液に駒込ピペットで先ほど作製した試料を滴下し、5 mm 程のビーズ状材料を作製しました(図1)。

また、我々は乳酸 Ca 濃度が変化することで、形成する膜の厚さが変化すると考え、膜の厚さによって、分解率に変化

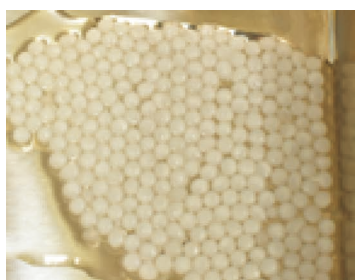


図1 作製されたビーズ状材料。(オンラインカラー)

がみられるか、加える TiO_2 を 0.10 g に固定して、乳酸 Ca 濃度を 0.5, 1.0, 1.5 mass% に変えたビーズ状材料も作製しました。

酸化還元指示薬として使われる MB(メチレンブルー)溶液 50 ml にそれぞれの試料を入れ、自作の装置で紫外線を照射しました。MB 溶液の波長 660 nm における吸光度を測定し、直線回帰式 $A = 8.9742c$ (A : 吸光度, c : MB 濃度 (mass%)) を求め、照射前後の吸光度の変化から MB 溶液の還元率(以下、分解率とする)を算出しました。

TiO_2 にドーピング処理を施すと、バンドギャップが狭まり、応答波長域が広がります。そこで、 TiO_2 と尿素またはチオ尿素を物質量比(モル比)1:3 になるように混合し、焼成処理をすることで、 TiO_2 に N, S 元素をドーピングしたものを作製しました。条件は N 元素ドーピングは 400°C, 600°C でそれぞれ 3 時間, S 元素ドーピングは 200°C で 3 時間行いました。同様の材料を作製し、ドーピング処理した TiO_2 を用いても本材料に使用できるかを検討しました。

ここまでは、太陽光に 3% しか含まれない紫外線のみ照射だったので、実用化を見据え、 TiO_2 を 0.10 g, 乳酸 Ca 濃度を 1.0 mass% の条件で太陽光照射下での分解率を測定しました。

3. 実験結果・考察

アルギン酸 Ca 膜内に取り込まれた TiO_2 のビーズ状材料でも光触媒活性の発現を確認できました。今回行った条件下では、 TiO_2 の質量は 0.10 g (図2), 乳酸 Ca 濃度は 1.0 mass% (図3) が最も分解率が高く、最適条件である結果が得られました。また、pH 2 から 12 に種々調整した MB 溶液に対しても、同等の活性がみられたことから、広範な pH 条件の物質に作用できるとみられます。

私たちは TiO_2 粒子間の電荷再結合に着目しました。 TiO_2 が 0.05 g の場合、作用する光触媒の絶対量が少なかったため、活性が低かったとみられます。一方、 TiO_2 が 0.20 g の場合は、光照射によって多くの電子が励起しましたが、

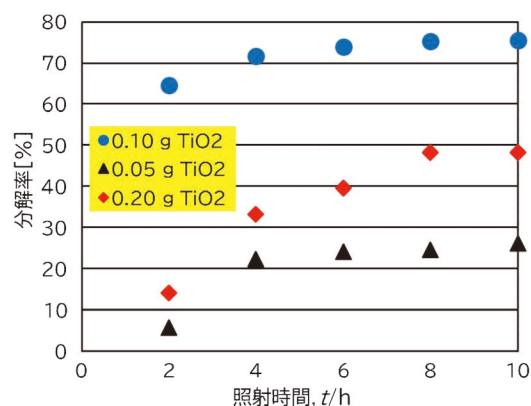


図2 TiO_2 の質量と分解率。(乳酸 Ca : 1.0 mass%)(オンラインカラー)

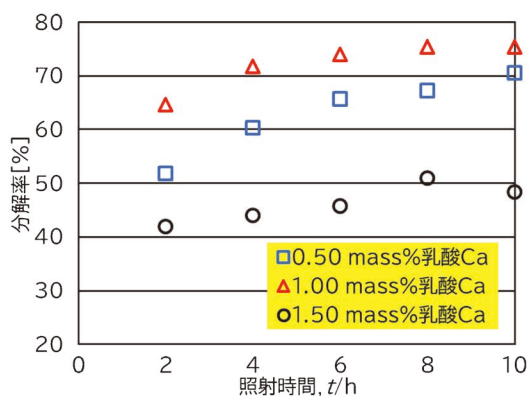


図3 乳酸Ca濃度と分解率. (TiO₂: 1.0 g) (オンラインカラー)

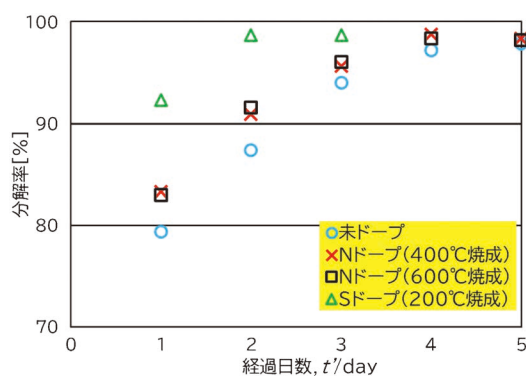


図5 太陽光照射下での分解率. (オンラインカラー)

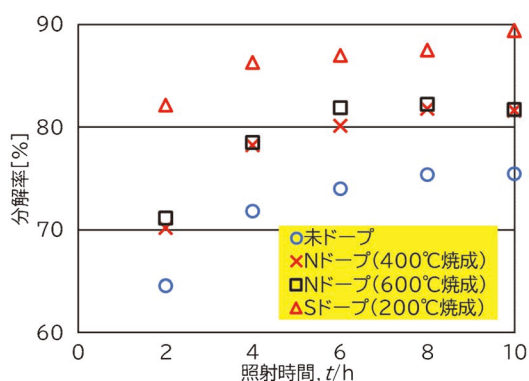


図4 ドーピング処理の有無と分解率の関係. (TiO₂ 1.0 g, 乳酸Ca 1.0 mass%) (オンラインカラー)

光触媒内で励起した電子が他のTiO₂の正孔との再結合が起こりやすく、MBの還元に使われる励起子が少なくなってしまうため、分解率が低下したとみられます。

乳酸Ca濃度が0.05 mass%と低い場合、Ca²⁺による連結部分が少なくなり、MB溶液がビーズ内に流入しやすいため、分解される前にビーズ外に出てしまい、効率が低下したとみられます。乳酸濃度が1.5 mass%と高い場合、Ca²⁺による連結箇所が増えるため、ビーズ内に溶液が入りにくかったため、効率が低下したとみられます。

また、ドーピング処理を施すことで未ドーブのものと比較して活性が向上しました。窒素をドーブしたものでは、焼成温度によって顕著な差はみられず、硫黄をドーブしたものが最も分解率が高くなりました。また、ドーピング処理をしたTiO₂を用いて作製した試料であっても、最適条件は、未ドーブのものと同じく、TiO₂の質量は0.10 g、乳酸Caの濃

度は1.0 mass%となりました(図4)。また、pHを2から12に設定したMB溶液に対しても、未ドーブのTiO₂と同等の活性がみられました。

太陽光に対しても十分なMBの分解が観測されたことは、光触媒活性を発現し(図5)、アルギン酸-TiO₂系光触媒材料は、ビーズ状だけでなく、膜状など、形状の検討次第では実用化の可能性も十分秘めているといえます。

4. 結 言

本材料の展望としては、植物の養液栽培への活用が考えられます。種子の発芽には活性酸素が必要ですが、TiO₂は触媒活性によって豊富に活性酸素を発生させることができるため、アルギン酸の保水性とTiO₂の触媒活性を組み合わせることで、水耕栽培や乾燥地帯での栽培に活用できるのではないかと考えています。

今回の大会で、たくさんの質問や指摘を頂きました。光触媒材料の形状についても質問を受けました。多様な場面での実用化を見据えて、今回作製したビーズ状材料だけでなく、様々な形状を検討しようと考えています。我々の視点とは異なる、様々な視点からご指摘頂いたことで、我々だけでは気づけなかった、この研究をより深めるための糸口を見つけることができました。ここで得た貴重な体験を糧に、今後もより良い研究となるように研究を進めていきます。

文 献

- (1) 西島一元：九州工業大学大学院博士学位論文，(2008).
(2022年5月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.793]
(連絡先：〒036-8550 弘前市大字蔵主町7-1)

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

マイクロ波加熱と脱・炭素化

福岡県立明善高等学校

中島 克

私は学校でふと目に入ったポスターから、最先端の科学に関する講義や、大学研究室での実験器具等の使用を含めた大学の研究活動に惹かれ、「九州大学未来創生科学者育成プロジェクト(QFC-SP)」という高校生を対象とした教育プログラムに参加しました。私はこのプログラムの前期課程で、自然科学とそれが社会に及ぼす影響について学び、特にカーボンニュートラルの考えをはじめとしたエネルギー問題に興味を持ちました。

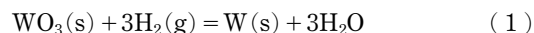
近年、気候変動が問題視され、各国が脱炭素化・低炭素化に向けた動向をみせており、世界の鉱業界でも「カーボンニュートラル」や「脱炭素化・低炭素化」へのシフトが急速に進みつつあります。その中でも、鉱山や製錬所で利用される電力の一部ないし全てを再生可能エネルギー由来の電力へと転換する試みが進んでいます。また、近年需要が増大している非鉄金属の製造について、製錬は多大なエネルギーを必要とするものが多く⁽¹⁾、より効率よく製錬を行うことが課題となっています。そこで現在の主流の方式である、電気抵抗炉等による還元より高効率かつクリーンな金属の製錬プロセスの構築を目的として研究を行いました。

私は数ある希少金属のなかでも、身近な使用例として医療機器や工具などに用いられる、タングステン(W)に着目しました。Wは、現在日本では鉱石からの製錬は行っていません。工業的には中間生成物であるパラタングステン酸アンモニウムを輸入し、湿式法で精製し、最終工程において酸化タングステン(WO₃)を、電気抵抗炉加熱を用いた水素還元で金属Wに還元しています⁽²⁾。

まず、注目した加熱・還元方法はマイクロ波を用いた加熱・還元です。上述の教育プログラム内の講義において、マイクロ波加熱は加熱したい物質のマイクロ波吸収の度合いで、選択的に加熱ができること、マイクロ波は対象物の内部まで透過するため、外部からの伝熱でなく直接かつ急速に加熱が可能であることを学びました。そこで私は、今回着目しているW製錬プロセスの中でも還元工程が最もエネルギーを消費するので⁽¹⁾、マイクロ波を用いた加熱ではそのエネルギーを抑制できるのではないかと考えました。そこでマイクロ波によるWO₃の水素還元挙動を調査し、従来の電気抵抗炉法とどちらが優れているのかをエネルギー消費の観点から比較しました。

マイクロ波加熱装置(Microwave: MW)を用いた還元実験では、粒径 30 μm の WO₃ 試料 1 g を用い、水素ガスの流量

は 1 NL/min、還元時間は 10 min、還元温度は 600, 700, 800°C の条件としました。試料は疎圧粉体としてバスケットに注ぎ、バスケットとそれを吊るすチェーンはマイクロ波を吸収しない素材である石英を用いました。また、試料の温度は 2 色式放射温度計を用いて測定し、マイクロ波発振器の出力を試料の温度が一定になるよう機械制御を行いました。実験中に質量を測定することで、還元率の算出を行いました。ここで、反応の過程は擬定常状態の近似を行い反応式(1)に沿って進むと考え、還元率 R は式(2)で算出しました。



$$R = (\Delta W_t / WR_0 \times W_i) \times 100 \quad (2)$$

R: 還元率(%)

ΔW_t : 時間 t までの質量変化量(g)

WR_0 : WO₃ 中の酸素質量比率, 0.207(-)

W_i : 試料の初期質量(g)

また、還元後に得られた試料を樹脂埋めして、光学顕微鏡を用いて断面を観察しました。

電気抵抗炉(Conventional Heating: CH)を用いた実験では、実験の手順やガスの流量、還元温度等の条件はマイクロ波による実験と統一しました。違いとして、融点が高く不活性な金属として知られる白金製のバスケット及びチェーンを使用しました。なお、質量変化が観測されなくなる状態を反応終了時点と仮定して、還元時間をそれぞれ設定しました。

WO₃ の水素還元を、600, 700, 800°C の各温度域で比較したところ、MW では図 1、CH では図 2 に示す還元率曲線が得られました。CH よりも MW による還元の方が短い還元時間で高い還元率を得ることができました。また、実験後の試料の組織観察では粒子に金属光沢が見られ、X線回折法(X-Ray Diffraction: XRD)による相同定では W の回折パターンが確認でき、還元が進行したことが確認されました。

実験で得られた反応率曲線から還元速度の解析を行いました。実験結果からもわかるとおり、MW と CH で同じ還元率に到達する時間に差が出ています。また、曲線の傾きも変化していることから時間により反応形態が異なる可能性があります。気体と固体の相反反応形態は大きく分けて生成物と未反応核の間に界面が生成されると考える未反応核モデル、粒

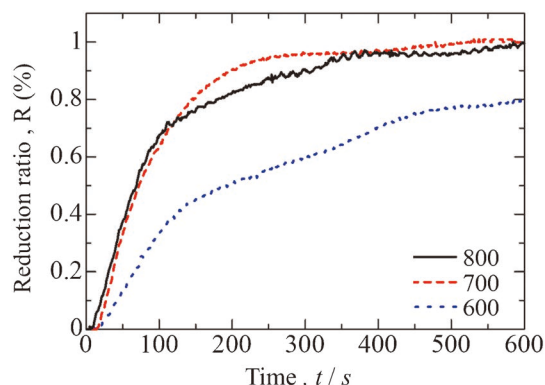


図 1 マイクロ波加熱装置での WO₃ の水素還元還元率。(オンラインカラー)

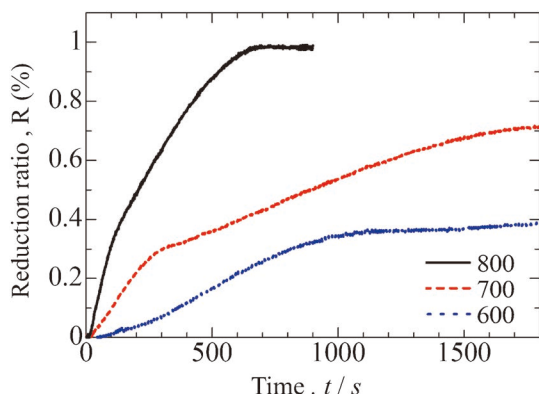


図2 電気抵抗炉でのWO₃の水素還元還元率。(オンラインカラー)

表1 加熱温度と方法の違いにおける Thiele 数の算出結果.

	600°C	700°C	800°C
MW	5.4	3.0	1.8
CH	9.1	8.9	7.5

子内の反応速度が一定で全域で反応が進行する全域反応モデルの2つがあります。この区別に Thiele 数を使用しました。これらのモデルは、反応が生じる界面における反応速度そのものと、その反応界面に化学物質を運搬する拡散速度のバランスによって決定され、Thiele 数が大きいほど反応速度が、小さいほど拡散速度が支配的であることが報告されています⁽³⁾。ここで本実験より得られた還元率曲線の傾きから還元速度を求め、式(3)から Thiele 数を算出しました。これを表1に示します。

$$\Phi = R\sqrt{k/D_e} \quad (3)$$

Φ : Thiele 数(-)

R : 触媒粒子半径(cm)

k : 反応速度定数(1/s)

D_e : 細孔内拡散係数(m²/s)

これにより MW は外部からの間接的な加熱ではなく内部へ浸透する全域で反応が進行し、CH は外部から未反応核が縮小する形で反応が進行していることが分かりました。WO₃の還元は吸熱反応であることから、マイクロ波の特徴である全域加熱で、伝熱時間を要さず反応熱の供給の面で有利であり、全体で同時に反応が進行したと考えられます。

今回行った研究で、マイクロ波を利用した W の水素還元は短時間で高い還元率を得ることができました。このことから、製錬において WO₃ を従来よりも短時間で還元できることが明らかになったので、現在進められているクリーンな電力の供給源が確保できれば、脱炭素社会において省エネルギーかつ高効率な製錬場の操業が可能になります。一方で現状の課題として、圧粉体では加熱できないなど還元する対象物の形やサイズに制約を受けること、温度制御が困難であることが挙げられます。

今回の発表で沢山の方々に御意見とアドバイスをいただき、大変貴重で濃密な時間を過ごさせていただきました。研究の進め方やポスター作成にお力添えいただいた大野光一郎教授、データ収集などの実験にご助力いただいた大野研究室の皆様には温かいご指導ご鞭撻を賜りました。感謝申し上げます。

文 献

- (1) 温室効果ガスインベントリオフィス(編), 環境省地球環境局総務課脱炭素社会移行推進室(監修)「日本国温室効果ガスインベントリ報告書2022年」, 国立環境研究所地球システム領域地球環境研究センター(2022).
- (2) 山田正二, 山本良治, 市田 晃, 長坂 勉: 資源と素材, **109** (1993), 1175-1180.
- (3) 村山武昭, 小野陽一: ISIJ International, **73**(1987), 1323-1328.

(2022年6月7日受理)[doi:10.2320/materia.61.795]
(連絡先: 〒830-0022 久留米市城南町 9-1)

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

炭酸カルシウム系廃棄物を用いた金属イオンの回収

青森県立弘前中央高等学校 自然科学部

中居佑太

本校では年間100kgの廃チョコレートが発生しています。また青森県ではホタテの養殖が主力水産業であることから、年間5万tもの貝殻が廃棄されています。これらにはCaCO₃が主成分であるという共通点があります。CaCO₃は多孔質性であり、重金属イオンと反応すると、炭酸イオンと重金属イオンが結合し、難溶性の炭酸塩を形成するという性質があります。物理的な性質である「多孔質性である」ということと、化学的な性質である「炭酸塩を形成する」という性質を活かし、物理吸着あるいは化学吸着によって金属イオンを回収できるのではないかと考えました。例えば、日本近海の海水には多くのレアメタルが含まれています。これを回収するにあたり、海水を汲み取り、濃縮した後に、CaCO₃の吸着作用によってレアメタルのイオンを回収することを想定しました。

そこで、廃チョコレートやホタテの貝殻が金属イオンを吸着できるかを、金属イオンとしてCu²⁺を選択し、その水溶液をモデル溶液として評価しました。

1.0 mol/LのCuSO₄水溶液50 mLに廃チョコレートやホタテ貝殻を粉碎した粉末1.0～3.0 gを入れ、20℃に設定したマグネチックスターラーで1時間攪拌して、ドライアスピレーターで吸引ろ過し、ろ液を得ました。ろ液の吸光度を測定し、吸光度が溶存物質の濃度に比例する、というベール則⁽¹⁾に基づいて、ろ液中のCu²⁺イオンのモル濃度を算出しました。

まず、CaCO₃、CaOの試薬で実験を行いました。吸光度の減少が見られたことから、いずれの試薬でも吸着が確認できました。以下の式(1)で吸着率を算出したところ、それぞれ25.7%、35.0%でした。

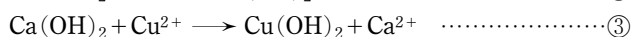
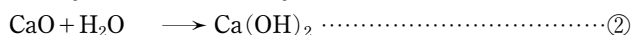
$$R = (1 - C/C^0) \times 100 \quad (1)$$

R: 吸着率(%)

C: 実験後のCu²⁺イオン濃度(mol/L)

C⁰: 初期Cu²⁺イオン濃度1.0(mol/L)

吸着は、CaCO₃は①の反応で、CaOは②と③の反応で起こったと考えました⁽²⁾。



次いで、廃材粉末で吸着実験を行いました。図1(a)と(b)に廃チョコレート粉とホタテ貝殻粉それぞれの添加量と吸着率の関係を示します。いずれの試料でもCu²⁺の吸着が確認されました。さらに、試料の添加量を増加させると吸着量が増加しました。

各試料を一度に3.0 g添加し、3時間攪拌した場合と、1.0 g添加して1時間攪拌する作業を3回繰り返した場合で、吸着量の比較を行ったところ、3回に分けて添加・攪拌した方が高い吸着率を示しました(表1)。一度に3.0 g添加した場合は、試料どうしの衝突確率が高まり、物理吸着したCu²⁺の脱離が起こりやすくなったため、3回に分けて添加・攪拌する場合と比較してより低い吸着率を示したと考えられます。(表2)

吸着量の更なる向上を目指し、各試料を400℃、600℃、800℃で3時間の焼成処理をしました。焼成処理をすると、CaCO₃がCaOに変化することが考えられ、CaOは水と反応し、Ca(OH)₂に変化します。Cu化合物の溶解度を考えると、CuCO₃よりもCu(OH)₂の方が小さく、より沈殿として存在させやすいと考えたためです。廃チョコレートは焼成処理をすることで添加量が2 gを越えても、吸着率が上昇し、貝殻は

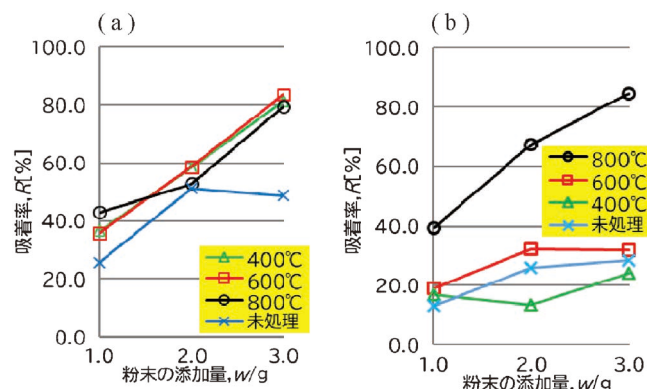


図1 各試料の添加量、焼成温度とCu²⁺の吸着率 [%] の関係。(a) 廃チョコレート粉末、(b) ホタテ貝殻粉末。(オンラインカラー)

表1 添加方法の違いによる吸着率(%)の変化(チョコレート)。

処理条件	吸着率 (%)	
	3.0 g × 1 回添加	1.0 g × 3 回添加
未処理	82.0	96.0
800℃焼成	85.4	98.8

表2 添加方法の違いによる吸着率(%)の変化(ホタテ貝殻)。

処理条件	吸着率 (%)	
	3.0 g × 1 回添加	1.0 g × 3 回添加
未処理	43.8	49.1
800℃焼成	97.4	99.7

800°Cで焼成処理すると他条件と比較し、吸着率が大幅に向上しました(図1)。チョークでは色素や接着剤が揮発したこと、そして両試料とも800°Cで、 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ が進行したためとみられます。

焼成することで吸着量が変化したことが表面構造の変化によるものかを検討するために、青森県産業技術センターにて走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)による表面構造の観察を行いました。

チョークは800°Cで焼成処理することで、表面の凹凸が顕著になっていました。これは、チョークは CaCO_3 に強い力をかけることで固めて作られており、800°Cで焼いた際に、 CaCO_3 の熱分解による CO_2 の発生及び接着剤や色素などの有機化合物の揮発がチョーク内部で起こったことによるのではないかと考えています。一方、ホタテ貝殻は800°Cで焼成処理することで細孔の形成がみられました。貝殻の主成分は確かに CaCO_3 ですが、 CaCO_3 同士をつなげているのはタンパク質などの生体有機化合物です。高温で焼成すればするほど、有機化合物の揮発は進行しやすいため、焼成温度の上昇に伴い、吸着率が上昇したと推察されます(図1(b))。また、図2(d)で見られた細孔が生じたところは、焼成前にはタンパク質が存在していたと考えられます。

生じた沈澱の二次的な利用を検討する方法を検討しました。ろ過後の沈澱と焼成後の沈澱の様子を下の図3に示します。ろ過後の沈澱を焼成処理することで、黒色の酸化銅 CuO が得られました。反応後の沈澱を焼成処理することで銅化合物として安全に保管できるとみられます。

今回、ポスター発表会に参加して様々な質問、提案を頂きました。自分には想像しなかったこともあり、今回いただいた貴重な情報を研究に活かしたいと思います。金属の精錬にまつわる仕事をしている方から「他の種類の金属イオンで実験はしていないのか?」という質問を受け、現在は Cr^{3+} 溶液、 Fe^{3+} 溶液、そして海水からレアメタルを回収することも視野に入れ、混合金属イオン溶液でも吸着実験を行っています。

この場をお借りして、顧問の柴田大毅先生に感謝したいと思います。実験の最中に不思議に思ったことを質問すると丁寧に説明してくれ、理解を深めることができました。今後も世のためになる研究という視点を忘れず、邁進します。

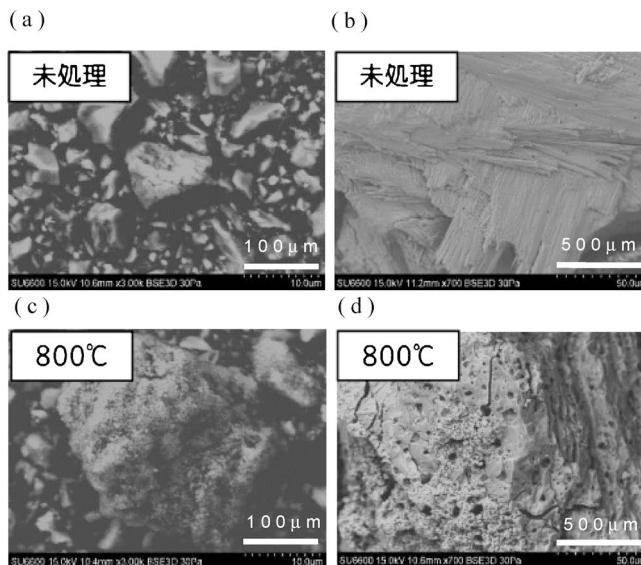


図2 SEMによる表面構造像。(a) チョーク、未処理、(b) 貝殻、未処理、(c) チョーク、800°C 3時間焼成、(d) 貝殻、800°C 3時間焼成。



図3 ろ過後の沈澱(左)と焼成後の沈澱(右)の様子。(オンラインカラー)

文 献

- (1) G. D. Christian : クリスチャン分析化学 I, 丸善, (2016).
- (2) 山内 薫 : 改訂高等学校化学, 第一学習社, (2018).
(2022年5月30日受理) [doi:10.2320/materia.61.797]
(連絡先: 〒036-8154 弘前市大字蔵主町7番地1)

本 会 記 事

会 告	2023年会費お払込みのお願い	799
	今後の講演大会開催予定	799
	2023年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	799
	2023年春期講演大会講演募集	800
	2023年春期講演大会高校生・高専学生ポスター発表募集	810
	2023年春期講演大会参加申込みについて	811
	金属学会シンポジウム	813
	日本金属学会オンライン教育講座	814
掲示板	次号予告	816 819
新入会員	行事カレンダー	818 820
会誌・欧文誌	11号目次	819

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

* 本会メールアドレスのドメイン変更のお知らせ*
2022年8月1日より、本会のメールアドレスのドメインを@jimm.jpに変更いたしました。
皆様にはお手数をおかけしますが、ご承知おき願います。

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2023年会費お払込みのお願い

2023年の会費納入時期となりました。個人会員の方は、下記いずれかの方法にてお払い込み下さいますようお願い申し上げます。

- ◎自動払込：2022年12月12日予定でご登録の口座から引き落としされます。
- ◎郵便振込み：上記以外の方は、本年11月中旬頃、「ゆうちょ銀行郵便振込み用紙」を郵送いたします。ゆうちょ銀行にてお支払い願います。
- ◎クレジットカード・コンビニ支払：会員マイページにログインの上、手続きをして下さい。領収書もホームページで発行できます。

会費のお支払い確認

ホームページ→入会・会員→会員マイページ→(ID・パスワード入力)でお支払いと確認ができます。

問合先 会員サービス係 E-mail: member@jimm.jp

今後の講演大会開催予定

- 2023年春期(第172回)
日程：2023年3月7日(火)～10日(金)
会場：東京大学駒場Iキャンパス、東京都立産業貿易センター浜松町館
- 2023年秋期(第173回)
日程：2023年9月19日(火)～22日(金)
会場：富山大学(予定)

2023年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

推薦書提出日：2022年11月18日(金)

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2023年春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。尚、新型コロナウイルスの感染拡大状況により春期講演大会がオンライン開催に変更になる可能性もありますこと予めご了承下さい。

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)(現地開催の場合)
- 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11月18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 FAX 022-223-6312
E-mail: stevent@jimm.jp

2023年春期(第172回)講演大会講演募集

◎2023年春期講演大会を下記の通り開催しますので講演を募集いたします。

募集講演：一般講演，公募シンポジウム，共同セッション，ポスターセッション

開催会期：2023年3月7日(火)～3月10日(金)

開催場所：3月7日(ポスターセッションのみ)東京都立産業貿易センター浜松町館2階(〒105-7501 東京都港区海岸1-7-1)
3月8日～10日東京大学駒場Iキャンパス(〒153-0041 東京都目黒区駒場3丁目8-1)
(新型コロナウイルス感染症の状況によってはオンライン開催に変更になる場合もあります。)

募集講演：高校生・高専生(3年生以下)ポスターセッション

開催会期：2023年3月7日(火)および3月15日(水)

開催場所：東京都立産業貿易センター(3月7日)およびオンライン(Zoom)(3月15日)

講演を申込される前に下記をご確認下さい

- 非会員でも大会参加費と登壇費を前納すれば，講演申込ができます(詳細は「講演申込要領」の「講演資格」参照。)
- 講演申込は同時に大会参加の事前予約が必要です。期日までに参加費を納入下さい。期日までに参加費を納入しない場合は講演を認めず，欠講として取り扱います。
- 講演申込と講演概要提出は同時に行うこと。(同時に行わない場合は，講演申込は受理されません)
- 原則，講演申込者＝講演発表者であること。(「講演申込要領」5.を参照)
- 会員資格での申し込みには会員番号とパスワードが必要です。パスワードを紛失または忘れた方は，本会ホームページより再発行を行って下さい。セキュリティ上，電話やメールでの発行は出来ません。

- ① 最新の概要原稿フォーマットを利用し，PDFに変換後，アップロード下さい。
- ② お一人2件の講演を申込みできます。ただしポスター2件は不可。
- ③ 同一研究室の3件以上の連続講演は認められておりません。
- ④ 事前参加申込者(講演者含む)へは参加申込み締切後に，講演概要ダウンロードIDとパスワードを配信いたします。
- ⑤ 「参加証」は郵送いたしません。各自「大会マイページ」から印刷して下さい。

講演申込先及び申込期限

講演申込ウェブサイト URL	https://jim.or.jp/convention/2023spring/	
講演申込みおよび概要原稿提出期限(締切厳守！)		
講演種別	講演申込期間	
一般，公募シンポジウム，共同セッション	2022年11月15日(火)～12月26日(月)17時	
ポスターセッション	2022年11月15日(火)～2023年1月6日(金)17時	
高校生・高専生ポスター	2022年11月15日(火)～2023年1月13日(金)17時	
講演についての問合せ先：講演大会係	annualm@jim.jp	

これから入会して講演申込をされる方へ

- 下記の入会申込期限までに入会申込を行い，年会費を納入下さい。
- 年会費納入期限までに会費の払込がない場合は，プログラムに掲載されていても，講演不許可の措置をとります。
- 下記の入会申込みサイトから入会を申込み下さい。入会申込後にID(会員番号)とパスワードが即日メール返信されます。

入会申込 URL	https://jim.or.jp/member/mypage/application.php
入会申込期限	12月23日(金)
年会費納入期限	1月31日(火)
入会・会費の問合せ先	会員サービス係 member@jim.jp

オンライン開催となった場合の注意

オンライン開催の場合、通常とは異なる発表形式となります。
下記注意事項をご確認頂き、十分ご注意ください講演のお申込みをお願いいたします。

オンライン開催に伴うリスクについての注意

講演大会での発表には、現地開催とオンライン開催とにかかわらず、以下のようなリスクがあります。ところが、オンライン開催では、密室から参加することが可能で講演会場のような衆人監視が行われないこと及び講演が Web 上で配信されることから、これらのリスクが高まるのが懸念されます。本会では、リスクの高まりに対処するために、考えうる対策を取りますが、最後は参加者のモラルに訴えざるを得ません。これらを理解の上、十分に注意して講演の申し込み及び発表をして頂きますようお願いいたします。

- 発表に伴うリスク
- 1. 研究情報を不正に取得される
不正聴講、講演の録画・録音・撮影(スクリーンショットを含む)が行われてしまう
※パスワード発行によって参加者を限定するとともに、録画・録音・撮影等の禁止を周知徹底しますが、最終的には参加者にモラルを守っていただくこととなります。
※本大会で使用するオンライン会議ツールでは録画機能は使えません。
- 2 著作権を侵害してしまう
他人が著作権を持つ音声、映像、画像、写真の安易な使用(引用)により、著作権を侵害してしまう
※文献などはこれまでの講演大会と同様、適切な引用がされていれば問題ありません。

講演申込要領

※一般講演およびポスターセッションの申込は、講演セッションキーワード一覧から、第1希望および第2希望のセッションキーワードを選択する。キーワードおよび内容を参考に講演するセッションを確定します。

※申込方法について

申込はすべて **WEB 申込** とする。

※講演時間・概要サイズについて

すべての概要原稿のサイズは A4 版縦 1 ページ。

講演種別	概要サイズ	申込方法	発表件数	講演資格	講演時間	討論時間
公募シンポジウム	A4 版 1 頁 (必ずテンプレートを使用のこと)	WEB のみ	最大 2 件。 ポスター発表 2 件は不可※	• 個人会員 • 非会員は登壇費が必要	10分~20分	5分~10分
一般					10分	5分
ポスターセッション				
共同セッション					15分	5分

※ **発表件数** : 1人2件応募可。ただし、ポスターセッションでの2件申込は不可とする。
受賞講演、基調講演、招待講演等の特殊講演は上記の適用外とする。

1. 発表内容

- (1) 内容 : 未発表のもので、講演としてまとまったものに限る。
- (2) 言語 : 日本語もしくは英語。

2. 講演資格

講演者は、年会費および参加費納入済の本会個人会員(登壇費不要)、非会員および個人会員ではない維持員会社社員は下記大会参加費と登壇費の前納を条件とし、講演申込ができる。ただし、個人会員で期日までに年会費の支払いのない場合は、申込の講演を不許可とする。

会員の申込方法 :

会 員 資 格	事前参加申込 (11月15日~2月17日)	後期(当日)申込 (2月23日~3月15日)
正員・維持員会社社員、シンポジウム共催・協賛の学協会会員・鉄鋼協会会員 (本会非会員)	10,000円	13,000円
2023年3月1日時点で65歳以上の個人会員*	無 料	無 料
学生員**	6,000円	7,000円

• お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

* **65歳以上の個人会員** : 会員情報に生年月日のご登録がない場合は、課金されますのでご注意ください。会員情報に生年月日をご登録されていない方は、大会参加申込みの前に annualm@jimm.jp まで会員番号・お名前・ご連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

** **学生員** : 卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に**会員種別の変更手続き**を行ってから、大会参加をお申込下さい。会員情報に登録された卒業年次を超えると、自動で正員となっています。

非会員の申込方法：

「講演申込」の各講演メニューにある「新規登録」の「非会員の方はこちらからお申込み下さい」から講演申込ができます。

		年会費	大会参加費	1講演登壇費	合計
非会員	一般	—	前納 24,000円	10,000円	34,000円
	学生	—	前納 14,000円	5,000円	19,000円
非会員(個人会員ではない維持員会社社員)	一般	—	前納 10,000円	10,000円	20,000円

※非会員(個人)の参加申込者には、1年間の会員資格を付与します。ただし特典は重複して付与いたしません。

3. 講演者変更および講演取消しについて

- (1) 申込後の安易な講演者変更や取り消しは認めない。
- (2) やむを得ない理由により講演者を変更する場合は、事前に事務局に連絡する。当日、変更が生じる場合は、座長の了解を得ること。ただし、変更可能な講演者は概要著者(共同研究者で且つ会員)であること。

4. 連続講演の希望について(下記条件全てを満たす申込のみ配慮する。)

- (1) 同一のセッション名で申込みすること。
- (2) 申込備考欄に連続希望する講演の順番、発表者名、タイトル、(可能なら受理番号)を記入する。
- (3) 申込締切前の希望であること。(備考欄に記入しているあること。)
- (4) 原則、同一研究室内で3件以上の連続講演は認めない。

5. 講演日の希望

申込時に備考欄に記入のこと。ただし、セッションの日程上、希望に添えないこともある。申込締切後の希望は受付けない。

6. 講演発表の際の注意事項

- (1) 講演時間はご自身で管理し、厳守する。
- (2) 発表者マニュアルに沿って講演を行うこと。

7. プログラム

プログラムは1月末日頃ホームページに掲載予定

ポスターセッションについて

1. 発表方法：2月にホームページに掲載する最新の「ポスター発表資料作成要領」を参照のこと。
2. 優秀ポスター賞：エントリー制です。発表を審査員が審査採点して優秀ポスターを選出し、「優秀ポスター賞」を贈呈する。

エントリーの要件

- ①発表時点で、30歳以下の学生および30歳以下の若手研究者。
- ②過去にこの賞を授賞していない者。
3. 代理発表について：発表者が病欠等でやむを得ない場合、申し出があれば代理発表は可能。その旨を事前に事務局へ連絡する。ただし、優秀ポスター賞の授賞対象から外れる。

鉄鋼協会との共同セッションについて

本会と日本鉄鋼協会とは下記の共同セッションを実施する。

プログラムは両会のプログラムに掲載。

- ① 「チタン・チタン合金」(2023年春の会場は鉄鋼協会会場)
- ② 「マルテンサイト・ベイナイト変態の材料科学と応用」(“ 金属学会会場)



講演概要原稿作成・投稿方法

テンプレートを用いて作成した講演の題目・著者・本文の完成版をPDFでアップロードして下さい。(概要作成には、大会受付システムトップページ(WEB画面)のテンプレートの最新版をダウンロードして使用下さい。)

講演申込と講演概要原稿提出は同時に行って提出下さい。(※同時に行わない場合は、講演申込として受理されません)
使用言語：日本語または英語。

原稿サイズ：A4判縦1頁(必ず最新のテンプレートを使用して作成のこと)

原稿提出要領：

- (1) 原稿をPDFへ変換する際は、フォント埋め込み作業を必ず行うこと。
- (2) 発表者氏名の前に必ず○印を付けること(WEB申込画面上で講演者をチェックして下さい)。
- (3) アップロードの際には、文字、図表等の品質を確認したうえでアップロードすること。

提出原稿の修正：原則として提出期限後の原稿の修正・差替えは認めない。

講演概要の公開日：**2023年2月21日(火)**

特許関係の手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

【留意点】本留意点は、作成の際は削除下さい。Please delete unnecessary words from template. 日本語の方は見出しの英訳(Introductionなど)を削除して下さい。If you would write in English, please remove heading Japanese words like “緒言、実験方法、結果”。

- タイトル、著者名はWeb入力の登録データと同一のものを入力して下さい。
- タイトル、著者名、所属は可能な限り日本語・英語併記が望ましい。
- キャプションは日本語・英語どちらかで結構です。
- ポイントサイズは自由ですが、タイトル、著者、所属、本文、図面をA4縦サイズ1枚に収めて下さい。
- 本文フォントは明朝とTimes Romanを推奨します。
- 図面のカラー作成可能です。
- 最終的にはPDFファイルに変換しアップロードして下さい。
- アップロードされたまま公開されますので、PDF作成の際にはご注意下さい。
- ファイルをPDF形式へ変換する際は、フォントの埋め込み作業を必ず行って下さい。

サンプル：概要原稿テンプレートで作成できます

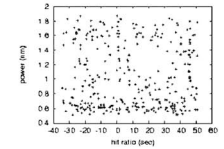
日本金属学会講演題目

Title of Abstract of The Japan Institute of Metals and Materials
勤務先所属略称¹、勤務先所属略称² ○発表者氏名(M2)¹、共同研究者氏名^{2,...}
Kinzoku Univ.¹, Inst. of Kinzoku², Speaker (M2)¹, co-author^{2,...}

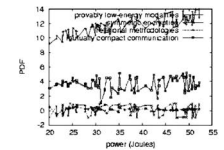
※学生表記区分(記載例：姓名(M2)¹)

学部生：B、修士課程：M、博士課程：D、ポスドク：P

【緒言 Introduction】*****



【実験方法 Experimental】*****



【結果 Results】*****

講演大会概要の投稿要領

講演大会概要への投稿を公正かつ適切に行うため、下記の投稿要件に従って講演概要を作成願います。

(投稿要件)

- (1) 未発表でかつオリジナリティがあること。
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 軍事研究であると判断される内容を含んでいないこと
- (4) 作成方法に基づいて作成された原稿であること。
- (5) 著作権をこの法人に帰属することに同意すること。
- (6) ミスコンダクトをしないことおよびミスコンダクトをした場合は、この法人の定めるところにより処分または措置を受けることに同意すること。
- (7) 宣伝や商用目的とする内容でないこと。

講演大会概要の査読

講演大会概要に投稿された全ての概要は、査読基準に基づき、その分野の専門家が査読する。査読者は次の項目を考慮し、採否を判定する。査読結果が「掲載不適当」に該当する場合は、理由を示して著者に返却する。

(査読の基準)

- (1) 講演大会概要の投稿の要件に準拠していること。
- (2) 内容が正確で、記述に問題がないこと。
- (3) 軍事研究であると判断される内容を含んでいないこと。
- (4) 題目が妥当であること。
- (5) 研究不正行為及び不適切行為をしていないこと。
- (6) 誹謗中傷に類する内容を含まないこと。

会誌2023年春期大会講演精選論文原稿募集 欧文誌 Selected Papers from JIM Spring Meeting (2023)原稿募集

◎日本金属学会誌「2023年春期大会講演精選論文」87巻10号および11号(2023年)掲載

Materials Transactions「Selected Papers from JIM Spring Meeting (2023)」64巻10号および11号(2023年)掲載

◎原稿締切 **2023年5月1日(月)**

◎予備登録、投稿および審査方法は、一般投稿論文に準ずる(ホームページの会誌・欧文誌投稿の手引き・執筆要領参照)。

◎欧文誌掲載論文は投稿掲載費用を必ず負担する。(会誌掲載論文は投稿掲載費用無料)

☆すべての講演申込がインターネット申込となりますので、
ご協力をお願い申し上げます。ご不明な点はお問合せ下さい。

連絡先：TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: annualm@jimm.jp

(公社)日本金属学会 講演大会係

講演申込・概要原稿提出手順

入力された情報および登録された概要原稿は、プログラムにそのまま反映されますので、お間違えのないようにご登録下さい。

申込者は、講演者本人に限る。ID(会員番号)、パスワードを使用して、金属学会「大会受付システムトップページ(<https://jim.or.jp/convention/2023spring/>)から申込みする。なお、申込締切日の3日前から申込みが集中殺到し、回線が混雑するので、早目に申込み下さい。

【[春期講演大会受付システムトップページ](#)】→【ID 認証画面*1】→【講演申込】→【内容確認・修正】→【登録】→【メール通知(申込受理通知)】

※1: 本会会員のID(会員番号)、パスワード

《講演内容の確認・修正》

概要提出期間内に WEB 画面の内容確認・修正で変更した場合は、講演大会概要に反映される。

【[春期講演大会受付システムトップページ](#)】→【[講演大会 MyPage](#)】→【ID 認証画面*2】→【内容確認・修正】→【登録】→【メール通知(修正受理通知)】

※2: 2023年春期大会から会員は会員番号とそのパスワード、非会員は申込受理通知に記載された、春期講演大会用の参加登録番号、パスワード

講演の分類	
セッションキーワード (一般、ポスターのみ)	セッション名はまてりあ第61巻第11号806頁の講演セッションキーワード一覧から第1希望(必須)および第2希望(必須)のセッションキーワードを選択する。 セッションキーワードへの申込数および内容を参考に最終的に組入れるセッションを確定する。
シンポジウム講演	まてりあ第61巻第11号809頁のテーマ要旨を参照の上、応募するシンポジウム番号を選択する。
キーワード	<ul style="list-style-type: none"> • キーワードを1語以上入力する。(最大10語入力可。) • 特に対象とする材料、物質、合金名をキーワードの中を含める。
申込研究者数 所属機関数	共同研究者人数：最大15名まで、所属機関数：10施設まで
申込研究者一覧	インターネット申込は、「申込者」が「講演者」となるようにチェックする。 共同研究者は非会員でも可。
ローマ字氏名	名姓の順で、フルネームで記入する。
所属機関略称	慣用の略称で記入する。研究場所と現勤務先が異なる場合は両方記入する。 [例：東北大工(現日立中研)] <ul style="list-style-type: none"> • 大学院生と学生の区別：それぞれ(院生)、(学生)と所属の後に表示する。 [例：東北大工(学生) 東北大工(院生)]
講演題目	和文題目は150バイト(全角75文字)まで、外国人講演の英文題目は200バイトまで。 概要原稿の題目と同一のもの。
要旨	プログラム編成の参考となる内容を記入する。 要旨欄に入力できるのは100文字(全角)まで。
概要原稿	全講演 A4 版 1 頁。WORD(テンプレートあり)で作成し、アップロードする概要原稿の内容と申込欄に入力した題目・著者名が同じになるようにすること。ファイルを PDF 形式へ変換する際は、フォント埋め込み作業を必ず行う。 内容変更の場合は概要原稿の修正版を期日内に再提出する。
その他・備考欄	<ul style="list-style-type: none"> • 連続講演を希望する場合(条件有り)は、連続を希望する講演の順番、発表者名、タイトル、(可能なら受理番号)を記入し、同一のセッションキーワード名で申込みをする。申込締切後の希望は受け付けない。 • その他の連絡事項など。
会員番号	講演者は必ず会員番号(ID)を記入する。 共著者はわかる範囲で可。
著作権	同意できない場合は申込出来ない。
プログラム公開	同意できない場合は申込出来ない。
講演概要の WEB 公開	講演概要の WEB 公開に同意できない場合は、申込出来ない。 公開は開催日 2 週間前に参加申込者のみに公開。

講演大会セッション（委員専門分野）

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード	
1分野	1.材料と社会	材料と社会	1.1	教育	専門教育、共通教育、企業での教育、生涯教育、小・中・高校生への教育、カリキュラム、授業の実際、教材・教育の評価、社会人教育	
			1.2	歴史・材料考古学	金属学・材料科学の歴史、金属技術の歴史・変換、材料考古学、文化財保存	
			1.3	技術革新・技術伝承	IoT、マテリアルインターフェース、マテリアルソフトウェアエンジニアリング、材料情報、知的所有権、その他の金属学・材料学に関連した新分野・境界分野	
			1.4	環境	LCA、リスクマネージメント、資源経済、環境・資源政策、材料の環境信頼性評価、製造物責任、環境低負荷材料、易リサイクル材料・設計、易解体設計、マテリアルセレクション、省材料設計、高寿命材料・設計、材料のリサイクルシステム、材料資源環境システム、再資源化用途開発、土壌浄化、環境修復	
			1.5	ダイバーシティ	男女共同参画、LGBTI、国際化、学際協力、世代間・業種間融合	
			1.6	新領域・その他		
	12.先進機能材料	先進機能材料	12.1	萌芽材料		
		12.2	新領域・その他			
2分野	2.物性	物性	2.1	磁気機能・磁気物性	磁気的性質、磁気光学的性質、電子状態、熱磁気効果（スピンゼーベック効果、異常ネルスト効果、磁気熱量効果、磁気ハイパーサーミア等）、核物性等	
			2.2	半導体機能・電気物性	誘電的性質、光学的性質、電子輸送、薄膜・表面・界面物性、熱的性質（ゼーベック効果、ヘルチエ効果等）、原子輸送、金属絶縁体転移等	
			2.3	構造物性	結晶成長、結晶構造、準結晶構造、非晶質固体構造、格子ダイナミクスと安定性、相転移（変態）、不整合・整合構造、格子欠陥、粒界等	
			2.4	物性評価	照射効果、ナノスケール量子効果、トンネル効果、メスパウアー効果、核磁気共鳴、分光・発光・回折一般等	
			2.5	新領域・その他		
	9.電気・磁気関連材料	電気・電子・光関連材料		9.1	伝導・実装材料	電気伝導材料、電極材料、電子実装材料、配線材料、マイクロ接合材料、フラーレン、カーボンナノチューブ、熱伝導材料等
				9.2	半導体・誘電体材料	半導体材料、誘電体材料、圧電体材料、センサー材料、太陽電池、High-k材料、低次元物質、ナノ粒子・（超）微粒子、原子クラスター等
				9.3	光・電磁波関連材料	光学結晶材料、光記録材料、液晶材料、光ファイバー材料、光学ガラス材料、テラヘルツ等
				9.4	強相関電子系材料	超伝導材料、トポロジカル絶縁体、強相関電子系材料、マルチフェロイック材料等
		磁性材料		9.5	ソフト・ハード磁性材料	ソフト磁性材料（高透磁率材料（合金系、フェライト系、アモルファス、ナノ結晶等）、永久磁石材料（希土類系、合金系、フェライト系等）、電波吸収体・ノイズ抑制体材料等
				9.6	スピントロニクス・ナノ磁性材料	磁気抵抗効果（AMR、GMR、TMR等）材料、スピンメモリー・センサー材料、スピンカロリトロニクス材料、スピン注入技術、スピン流制御技術、スピン（軌道）トルク制御技術、磁気記録・磁気デバイス用材料、磁性（超）薄膜・多層膜・磁性金属人工格子、磁気スキルミオン等
				9.7	磁気機能材料	磁歪材料、磁気冷凍材料、フラストレーション材料、反強磁性材料、相転移誘起材料（磁場誘起相変態等）等
				9.8	新領域・その他	
				9.9	新領域・その他	
3分野	3.組織	相安定性・相変態	3.1	熱力学・状態図・相平衡	熱力学、状態図、相平衡、準安定、非平衡、相転移、金属間化合物、規則-不規則転移、磁気転移等	
			3.2	拡散・相変態	拡散、偏析、析出、拡散変態、規則-不規則変態、不連続析出、粒界・相界面上析出等	
			3.3	マルテンサイト変態・変位型相変態	マルテンサイト変態、変位型相変態（ベイナイト変態含む）、形状記憶・超弾性材料、磁性形状記憶合金、TWIP、TRIP、エージング・テンパリング、双晶変形、熱・応力・磁場・電場誘起相変態、組織制御、組織形成と機械的性質、プロセス（粉末冶金・複合材料含む）、SMAアクチュエータ・応用、マルテンサイト変態に関わる材料機能（タンピング、磁気・弾性熱量効果等）	
			3.4	合金・アモルファス・準結晶	アモルファス、金属ガラス、準結晶、高エントロピー材料等	
			組織制御	3.5	組織制御技術	時効・析出、熱処理、加工、加工熱処理、合金元素添加、急冷凝固、メカニカルアロイニング、界面接合強化、複合化、多層化、薄膜、積層造形、ミルフィーユ構造、コーティング、シミュレーション等
				3.6	再結晶・粒成長・集合組織	回復・再結晶、集合組織、粒成長、粒界、異相界面、双晶等
				分析・解析・評価	3.7	組織観察・分析
			3.8		計算材料科学・材料設計	理論、シミュレーション等
			3.9	新領域・その他		
	11.計算科学	データ科学	構造・組織・特性・物性	11.1	計算材料科学・材料設計	計算材料科学・材料設計、第1原理電子論計算、分子シミュレーション、分子動力学法、モンテカルロ法、CALPHAD法、フェーズフィールド法、有限要素法、境界要素法、セルラーオートマトン、マルチスケール解析、マルチフィジックス解析等
11.2				データ科学	マテリアルズインフォマティクス、マテリアルズインテグレーション、機械学習、深層学習、強化学習、転移学習、逆問題、データ同化、ニューラルネットワーク、最適化、データベース、ビッグデータ、人工知能等	
11.3				新領域・その他		

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード
4分野	4.力学特性	力学特性の基礎	4.1	強度・力学特性	力学（格子欠陥、弾性、塑性、破壊力学、有限要素法、分子動力学、マイクロメカニクス等）、転位の基本的特性（運動、増殖、相互作用等）、転位と各種格子欠陥の相互作用、変形（弾性、擬弾性、塑性、粘性、粒界、変形双晶等）、各種強化機構、破壊機構（き裂やポイド発生・成長・合体等）
			4.2	塑性・疲労・破壊	延性、韌性、静的および動的破壊、破壊靱性値、疲労、応力腐食割れ、水素脆性、遅れ破壊、寿命
			4.3	高温変形・クリープ・超塑性	高温変形、クリープ、クリープ疲労、超塑性
			4.4	力学特性評価	力学特性の評価法、力学的挙動の予測（応力-ひずみ曲線、クリープ曲線等の予測、寿命予測等）、合金設計、複合材料（材料システム）設計、データベース
		力学特性と組織	4.5	欠陥と組織	転位組織、転位セル、変形帯、強加工、双晶、ポイド、亀裂
			4.6	多結晶組織	粒成長、再結晶、双晶、偏析、粒界析出、粒界反応型析出
			4.7	金属間化合物	金属間化合物、規則相、高温変形
			4.8	超微細粒組織	微細粒、バルクナノメタル、強化機構
			4.9	新領域・その他	プラストン、キック変形、ディスクリネーション、ミルフィユ構造
5分野	5.材料化学	耐食性・耐酸化性	5.1	腐食・防食	水溶液腐食、電気化学測定、表面皮膜、腐食環境解析、孔食、すき間腐食、応力腐食割れ、大気腐食、高温高圧水腐食、水素脆化、異種金属接触腐食、エロージョンコロージョン、腐食事例、耐食合金、耐食コーティング、腐食抑制・防錆剤、電気防食、等
			5.2	高温酸化・高温腐食	高温ガス腐食、溶融塩腐食、水蒸気酸化、エロージョン・コロージョン、超臨界環境等、耐熱材料、耐熱コーティング、超合金、金属間化合物、セラミクス材料、酸化物の特性
		表面・界面・触媒	5.3	湿式表面処理・湿式めっき	電解・無電解めっき、アノード酸化、エッチング、化成処理、イオン液体、電気化学的な成膜、ぬれ性、摩擦・摩耗・潤滑等
			5.4	気相プロセス・薄膜・厚膜作製技術	PVD、CVD、スパッタリング、プラズマプロセス、イオン注入・イオン打込み、イオンミキシング、コーティング、クラスター制御、表面処理、表面改質等、エッチング、アッシング、リソグラフィ、マイクロ・トライボロジー、マイクロ・マシニング、マイクロ・ボンディング、ケミカルメカニカルポリッシング（CMP）、溶射、肉盛り、拡散浸漬処理、ぬれ性、摩擦・摩耗・潤滑等
			5.5	表界面反応・分析	表面物性・反応、表面の構造と結晶学、吸着・脱離、表面の熱・統計力学、表面の電子状態およびエネルギー・計算科学、電気化学反応、表面・界面の作製技術、表面分析法（各種化学分析・機器分析、極微量分析、極小領域分析、状態分析、プローブ顕微鏡、顕微分光、環境やプロセスのその場分析、成分画像解析等、各種分析装置の開発、化学センサー、モニタリング法等）、コロイド材料
			5.6	触媒材料・触媒反応	触媒材料（貴金属・卑金属触媒、金属間化合物触媒、ナノ構造触媒、規則性多孔体、有機金属、光触媒等）、触媒反応（酸化、水素製造、C-H活性化、クロスカップリング、界面分子変換、排気ガス浄化等）、触媒技術と反応プロセス開発、触媒理論
			5.7	新領域・その他	
6分野	6.材料プロセス	環境・リサイクルプロセス	6.1	環境・リサイクル技術	LCA、リスクマネジメント、資源経済、環境・資源政策、材料の環境信頼性評価、製造物責任、事故解析、材料安全など、環境低負荷材料、易リサイクル材料、易リサイクル設計、易解体設計、マテリアルセレクトシオン、省材料設計、高寿命材料、高寿命設計など、分離プロセス、再資源化プロセス、材料のリサイクルシステム、材料資源循環システム、リサイクル化学、クローズドプロセス、再資源化用途開発など、
			6.2	製・精錬の物理化学	資源・原料、各種および新製・精錬法、冶金熱力学、化学反応工学、移動速度論、高温プロセス解析、数値流体力学、高純度化、分離・回収・精製、環境・リサイクル等
		溶融・凝固プロセス 高温プロセス	6.3	融体・高温物性	熱力学的諸量、融体物性、モデリング等
			6.4	凝固・結晶成長・ casting 技術	結晶成長、過冷却、非晶質、準結晶、輸送現象、高純化、鑄造、鋳物、ダイキャスト、単結晶製造技術、半溶融加工、溶射、反応性溶射、溶射素過程、等
			6.5	塑性変形・塑性加工技術	塑性加工、高ひずみ速度加工、強加工プロセス、極限環境プロセス等
		固相プロセス 固相・溶接プロセス	6.6	粉末・焼結・造形技術	粉末製造、超微粉、粉体成形・粉末冶金（焼結プロセスを含む）、メカニカルアロイング、焼結合成プロセス、粉末射出成形（金属射出成形、セラミック射出成形）、3次元造形（3Dプリンター）、コールドスプレー、スプレーフォーミング、エアロゾルデポジション、アトマイズ等
			6.7	接合・溶接・実装・接着・複合技術	メカニカルプロセス、常温接合、拡散接合、超音波接合、摩擦圧接、摩擦攪拌接合、爆発圧接、電磁圧接、溶接、ろう付け、接着、精密接着、メッキ・プロセス、はんだ付け、実装、マイクロ接合、力学特性、信頼性等
		材料評価、プロセス評価技術	6.8	材料評価技術	非破壊検査、非破壊定量評価、残留応力解析、センシング技術、信頼度評価等、各種プロセス・シミュレーション、テラヘルツ
			6.9	新領域・その他	

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード
7分野	7.生体・医療・福祉	生体材料基礎・生体応答	7.1	細胞機能・組織再生	細胞機能、細胞間相互作用、シグナル伝達、細胞・生体組織評価、細胞増殖・分化、組織修復 (Tissue Engineering)、DDS (Drug Delivery System)、ゲノム解析・編集、細胞適合性、細胞配向、代謝回転、恒常性、石灰化、各種臓器、骨・歯牙、血管、骨芽細胞、破骨細胞、OCY (オステオサイト)、骨系細胞、細胞外基質、がん、細胞小器官、RNA、DNA、遺伝子組み換え、細胞培養、骨形態計測法、染色法、足場材料、機能性タンパク質等
			7.2	構造生体機能化	機能発現、バイオメカニクス、計算科学、金属組織・組織制御、弾性・塑性変形機構、力学機能発現 (弾性率、強度、延性、疲労、破壊)、スキャフォールド、インプラント、双晶変形、生体組織、組織配向性、人工関節、人工歯根、熱処理、多孔化、機能・組織評価法、Co-Cr合金、ステンレス鋼、生体用セラミックス、リン酸カルシウム系材料、PEEK、整形外科用材料等
			7.3	表界面生体機能化	生体/材料界面、表面修飾、ナノ表面・界面、感染防御・制御、表界面機能、骨伝導・骨誘導、バイオセンサー、抗菌性、タンパク質吸着、コーティング、化学処理、表面分析・評価、PVD、CVD、コーティング材料等
		生体材料設計開発・臨床	7.4	生体・医療・福祉材料	バイオマテリアルサイエンス、生体情報・計測、リハビリテーション医学、ユニバーサルデザイン、バリアフリー、生体機能代替、福祉用具・支援機器、ウェアラブル、IoT、AI、非磁性・低磁性、低弾性・高弾性、生体活性ガラス、生分解性材料、耐摩耗性材料、歯科用合金、生体用ハイエントロピー合金等
			7.5	生体用Ti・Ti合金	Ti・Ti合金、低弾性率、形状記憶、超弾性、オッセオインテグレーション、集合組織、人工骨・関節、相変態・組織制御、機能評価法、電子顕微鏡、β型Ti合金、ユビキタス元素、計算機シミュレーション等
			7.6	Additive Manufacturing・テーラーメイド医療材料	付加製造、3Dプリンタ、金属積層造形、金属粉末、異方性/等方性、形状/組織制御、力学特性、残留応力、生体モデリング、形状計測、格子構造、薬物送達システム、マイクロマシン、マスカスタマイゼーション、テーラーメイド医療、遠隔地診療、レーザービーム、電子ビーム、順シミュレーション・逆問題解析、溶融池シミュレーション、リアルタイムモニタリング等
			7.7	生体安全性・有効性評価	医用画像・バイオイメージング、生体シミュレーション、レギュラトリーサイエンス、生体情報・計測、医療技術倫理、細胞毒性、疾病、代謝異常、骨吸収、金属アレルギー、耐食性、疲労、疾病治療、医療機器、臨床研究、臨床応用、GLP等
			7.8	新領域・その他	
8分野	8.構造材料	金属材料	8.1	Fe・Fe合金	Fe・Fe合金の原理・原則、鉄鋼材料、ステンレス合金、相変態 (パーライト、ベイナイト、マルテンサイト、マツブ等)、組織制御、力学特性、計算材料科学
			8.2	Cu・Cu合金	Cu・Cu合金の原理・原則、配線材料、熱伝導材料、相変態、組織制御、力学特性、計算材料科学
			8.3	Ti・Ti合金	Ti・Ti合金の原理・原則、相変態、組織制御、強化機構、成型性、ゴムメタル、耐食性、表面処理、計算材料科学
		軽金属材料	8.4	Mg・Mg合金	Mg・Mg合金の原理・原則、相変態、長周期積層構造、組織制御、強化機構、キンク変形、ミルフィーユ構造、成型性、集合組織、耐食性、計算材料科学
			8.5	Al・Al合金	Al・Al合金の原理・原則、相変態、GPゾーン、クラスター、組織制御、強化機構、成型性、集合組織、耐食性、計算材料科学
		セラミックス材料	8.6	セラミックス材料	セラミックス材料の原理・原則、相変態、構造相転移、焼結、組織制御、機能材料、強化機構、破壊、成型性、耐熱性、計算材料科学
		耐熱材料	8.7	ジェットエンジン・ガスタービン耐熱材料	耐熱鋼、超合金、耐熱合金、高融点金属、金属間化合物、セラミックス、超高温材料、金属基複合材料、金属間化合物基複合材料、セラミックス基複合材料、プラスチック基複合材料、炭素繊維強化型複合材料、SiC繊維強化型複合材料、ジェットエンジン、ガスタービン、コーティング、組織制御、相安定性、状態図、拡散、粒界、クリープ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸化・腐食、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層造形、熱間プロセス、計算材料科学、データベース
			8.8	蒸気発電耐熱材料	耐熱鋼、超合金、耐熱合金、蒸気タービン、コーティング、組織制御、相安定性、状態図、拡散、粒界、クリープ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸化・腐食、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層造形、熱間プロセス、計算材料科学、データベース
			8.9	耐熱特性	耐熱合金、耐熱セラミックス、超高温材料、耐熱複合材料、コーティング、組織制御、相安定性、状態図、拡散、粒界、クリープ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸化・腐食、熱機関、燃焼、熱伝導、熱膨張、熱衝撃、熱遮蔽、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層造形、熱間プロセス、計算材料科学、データベース
		機能性構造材料	8.10	機能性構造材料	アモルファス材料、金属ガラス材料、準結晶材料、制振材料、インテリジェント・スマートマテリアル、積層造形、計算材料科学
		複合材料	8.11	複合材料	複合材料、スポーツ用品材料、積層造形、接合、組織制御、トポロジー最適化、力学特性、熱特性、電磁気特性、計算材料科学
			8.12	ポーラス材料	ポーラス材料、積層造形、接合、組織制御、トポロジー最適化、力学特性、熱特性、電磁気特性、計算材料科学
			8.13	新領域・その他	
9分野	10. エネルギー関連材料	原子力材料	10.1	原子力材料	原子炉材料、核融合炉材料、ビーム関連材料、照射損傷、照射効果
		熱電材料	10.2	熱電材料	熱電変換、熱電素子、ゼーベック効果、ペルチェ効果、熱伝導、電気伝導、など
		水素・電池関連材料	10.3	電池材料・イオン伝導材料	電極材料、電解質材料、イオン伝導材料、電池設計、電池関連物性、など
			10.4	水素化合物・水素貯蔵・水素透過・水素関連物性	金属水素化合物、錯体水素化合物、水素貯蔵、水素透過、水素脆化、水素利用、水素関連物性、機能・プロセッシング、金属-水素相互作用、同位体効果、など
		新領域・その他	10.5	新領域・その他	センサー材料、熱伝導材料、など

2023年春期講演大会公募シンポジウムテーマ要旨

春期講演大会におけるテーマ公募によるシンポジウム講演は、下記4テーマで実施することになりました。講演申込要領は前記のとおりです。多数の有益な講演と活発な討論を期待いたします。

S1 ハイエントロピー合金の材料科学Ⅹ Materials Science and Technology in High-Entropy Alloys Ⅹ

ハイエントロピー合金では、配置のエントロピーが固溶体相を安定化するとの考えを基に、不均一に歪んだ結晶格子に由来した高い変形強度、トラップ効果に由来した遅い原子拡散から生じる高いクリープ特性、多様な構成原子間の非線形相互作用に起因する物性発現に関するカクテル効果など、材料科学の基礎・応用の両面で興味深い現象が期待されている。現実に優れた高温強度、低温韌性、高耐摩耗性を示す一連の合金が見出されている。科研費・新学術領域研究も本年度で最終年度となり、様々な知見が蓄積されてきている。本シンポジウムでは、ハイエントロピー合金の基礎及び応用に関する実験・理論計算の研究に関する講演を広く募り、大学、企業、研究所の研究者の活発な議論の場を提供するとともに、これら研究者の有機な連携を促進しつつ、ハイエントロピー合金に関する科学的な疑問を解明すべく、第9回の公募シンポジウムを企画する。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター研究主幹 都留智仁

E-mail: tsuru.tomohito@jaea.go.jp

(シンポジウム co-chairs) :

九大 田中将己 金沢大 下川智嗣 東北大 井上耕治

S2 金属表面の材料化Ⅵ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—

Materials Science in Surface Chemistry on Metal VI

第5分野で取り扱う金属表面と溶液や気体などとの化学反応は、異なる専門領域として深化してきているが、その本質には共通点も多いが、関連分野の研究者が議論する機会は余りなく、その様な場の提供が必要である。

本シンポジウムでは金属表面化学や、表面とバルク特性の関係について、主にめっき・触媒・耐食性・耐酸化性の分野から講演を募り、研究者間での意見・情報交換、討論を行うことで、関連分野の理解を進め、共同研究や新規研究テーマの創成等へと繋がるきっかけとする。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

北海道大学教授 林 重成

E-mail: hayashi@eng.hokudai.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

兵庫県立大 八重真治 阪大 土谷博昭

東北大 轟 直人

S3 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムⅣ—さまざまな拡散・輸送現象のアナロジー体系化による学理の再認識—

Architecture construction for functions and properties of materials IV—Reconsidering the principles for various diffusion processes and transport properties based on systematic classification by analogy—

材料機能特性のアーキテクチャー研究会が企画する公募シンポジウムの第Ⅳ弾である。結晶構造や格子欠陥から相界面を含む組織まで、マルチスケールにわたる材料の構造全体をアーキテクチャーとして捉えている。今回は、異なる材料や反応における「さまざまな拡散・輸送現象の類似と相違をアナロジーで体系化する」という切り口で、広範な専門分野に共通する基礎学理を再認識して理解を深める機会とする。構造用と機能性、金属とセラミックスなど材料の枠組みを超えた議論が期待される。多様な専門分野で研究される多彩な材料において、拡散・輸送現象はアーキテクチャーと密接に関連して律速過程や制御因子として重要な役割を果たす。例えば、組織形成の析出・相変態・粗大化、凝固界面における潜熱と溶質の散逸、精錬の酸化還元プロセスにおける物質移動、耐熱合金の転位・空孔・粒界による高温クリープ変形、導電性材料における電子・イオン・フォノンの輸送特性など、対象は多岐にわたる。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

東京工業大学物質理工学院材料系教授 木村好里

E-mail: kimura.y.ac@m.titech.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

足利大 小林重昭 東北大 関戸信彰 産総研 田中孝治

熊本大 連川貞弘 東工大 細田秀樹 東北大 吉見享祐

S4 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成Ⅲ

Tailoring of novel-structured materials using spatio-temporal responses under exotic reaction fields III

非平衡状態を利用したナノ・マイクロ組織を有する材料の開発や物性探索において、極限反応場や特殊環境下の非平衡励起状態の実現だけでなく、その緩和過程に代表される時間的変化をも利用した*エキゾチックな*時間的・空間的応答の理解・制御が重要である。これを受け、2022年秋までに開催した同テーマでの2回のシンポでは13件程度の一般講演申し込みがあり、会員の興味が高いことを示している。そこで、2023年春も同趣旨にてシンポを継続開催し、高エネルギー照射などによる極限場における時間/空間応答の利用

による新規材料開発について議論を深める。

テーマ責任者

(シンポジウム chair) :

筑波大学数理物質系物質工学域准教授 谷本久典

E-mail: tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp

(シンポジウム co-chairs) :

東北大 森戸春彦 GCE インスティテュート 中村貴宏

大阪公立大 堀 史説 東北大 田中俊一郎

若狭湾エネルギー研究センター 岩瀬彰宏

**日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会
第9回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内**

申込締切日：2023年1月13日(金)

本会では最新の研究成果を発表・討議する場として毎年春秋2回の「講演大会」を開催しており、2023年3月15日(水)にオンライン(または希望があれば通常のポスターセッションの会場)にて2023年春期(第172回)講演大会高校生ポスターセッションを開催します。

この講演大会に於いて、若い学生に金属および材料学分野に対して興味や理解を高めてもらうため「高校生・高専(3年生以下)学生ポスター発表」のセッションを開催いたします。

ポスター発表は、生徒の研究成果の発表を大学の教授や企業の研究者等の専門家に直接聴いてもらい、質疑応答が受けられる貴重な機会であり、さらにポスターの出来栄や発表の受け答えなどを審査して、優秀な発表には会長による賞を授与します。金属および材料学分野に興味があり、本講演大会でポスター発表していただける生徒がおられましたら、奮ってご応募下さい。

発表者と指導教員には本大会の参加費を無料で参加いただき、研究者の最新の研究成果の発表を聴講いただけます。詳細は、「高校生・高専学生ポスター発表要領」でご確認下さい。

「高校生・高専学生ポスター発表」要領

学 会 名 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会

行 事 名 「高校生・高専学生ポスター発表」

開催場所 東京都立産業貿易センター浜松町館(3月7日)およびオンライン(Zoom)(3月15日)

開催予定日時 2023年3月7日(火) 14:30~18:00または3月15日(水) 13:00~17:00の間で2時間程度を予定

対 象 者 高校生および3年以下の高専学生

発表方法 対面(3月7日)またはオンライン(Zoom)(3月15日)を選択して下さい。

テ ー マ 材料に限定せず、フリーテーマです。(課題研究の成果、科学技術の取組等)

ポスター発表資料作成について：別途連絡

講演申込 <https://jim.or.jp/convention/2023spring>

講演概要原稿 不要

参加費および講演聴講

- ① 発表者、共同研究者および指導教員の参加費を免除し、講演大会の発表を聴講できる。
- ② 希望があれば、高校生・高専ポスター発表の関係者(親、友人)5名程度までの参加費を免除し、講演大会の発表を聴講することができる。
- ③ (現地開催の場合)指導教員は、事前に参加者リストを提出する。(別途用紙を送付予定)
- ④ 指導教員宛てに、参加者用IDとパスワードおよびプログラム1部を事前送付する。

優秀ポスター賞 優秀な発表には最優秀ポスター賞および優秀ポスター賞を授賞します。

問合せ・連絡先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32 ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

E-mail: annualm@jimmm.jp

2023年春期(第172回)講演大会の案内および参加申込みについて

2023年春期講演大会は、3月7日(火)のポスターセッションは東京都立産業貿易センター「浜松町館」、3月8日(水)から10日(金)までの口頭発表は東京大学駒場Iキャンパスにて開催いたします。(新型コロナウイルス感染症の状況によってはオンライン開催に変更する場合があります。)

高校生・高専学生ポスターセッションは、3月7日(火)は東京都立産業貿易センター「浜松町館」、3月15日(水)はオンラインにて開催いたします。(希望により発表日が異なります。)

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

日 程	
日 時	行 事
3月7日(火) 14:30～	ポスターセッション(東京都立産業貿易センター(浜松町館 2F))
3月8日(水) 9:00～ 9:40 10:00～17:00	贈呈式 学術講演
3月9日(木) 9:00～17:00	学術講演
3月10日(金) 9:00～17:00	学術講演会
3月15日(水)	高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

参加申込要領(参加申込みは全てウェブサイトからとなります)

大会参加申込期間および URL

(事前申込)2022年11月15日～2023年2月17日

<https://jim.or.jp/convention/2023spring/>

(後期(当日)申込)2023年2月23日～3月15日

https://jim.or.jp/convention/2023spring_after/

◆大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります。

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

会 員 資 格	事前参加申込 (11月15日～2月17日)	後期(当日)申込 (2月23日～3月15日) クレジット決済のみ
正員・維持員会社社員、シンポジウム共催・協賛の学協会会員・鉄鋼協会会員 (本会非会員)	10,000円	13,000円
2023年3月1日時点で65歳以上の個人会員*	無 料	無 料
学生員**	6,000円	7,000円
非会員*** 一般	24,000円	27,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000円

- お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。
- 領収書は、決済完了後に申込画面(講演大会 Mypage)からダウンロードし、印刷して下さい。
- 参加方法や講演概要ダウンロードについては、下記をご参照下さい。

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

** **学生員** : 卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に会員種別の変更手続きを行ってから、大会参加をお申込下さい。会員情報に登録された卒業年次を超えると、自動で正員となっています。

*** 非会員の参加申込者には、1年間の会員資格を付与します。ただし特典は重複して付与いたしません。

◆支払方法

事前申込のお支払いはクレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けますが、後期(当日)申込はクレジット決済のみとさせていただきます。事前予約申込は2月17日(金)の入金日をもって事前参加申込完了となります。

◆参加方法

(事前参加申込みの方)参加申込みをされ、参加費を納入された方へは、概要公開日に講演概要閲覧等に必要な参加者個別認証 ID とパスワードを配信いたします。

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

◆講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は、大会 2 週間前の**2023年 2月21日(火)**です。特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。講演大会公開サイトにログイン後、講演概要の閲覧ができます。

◆参加証

大会マイページにて「参加証」を印刷し、来場の際提示下さい。

◆講演概要集購入について

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

2023年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム

公募シンポジウム 4 テーマ

- S1 ハイエントロピー合金の材料科学Ⅹ
- S2 金属表面の材料化Ⅵーめっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開ー
- S3 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムⅣーさまざまな拡散・輸送現象のアナロジー体系化による学理の再認識ー
- S4 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成Ⅲ

企画シンポジウム 1 テーマ

K1 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造～自動車ボディ～

Materials selection and multi-material structure in commercial products ~automobile bodies~

ものづくりの基盤形成を担う第 8 分科発案のシンポジウムで、身の回りの工業製品がどのような材料からできているか、また材料選択やマルチマテリアル構造についてどのように考えるべきなのかを、広く議論する場を提供することを目的とする。前 2 回の「航空機機体」、「建築構造物」に引き続き、3 回目の今回は「自動車ボディ」を取り上げ、国内の自動車や材料メーカーだけでなく、海外のメーカーの研究者にも講演を依頼し、業界の動向や課題、各材料の強みや弱み、新材料の開発ならびに適用可能性について情報提供を頂くことを計画している。これまでの講演大会にはなかった『材料を横断的に捉えるシンポジウム』として、シリーズ化していくことを考えている。

参加申込・問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会

☎ 022-223-3685 ☎ FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jimmm.jp

New!!

タンゲステン材料科学

[協賛予定] タングステン・モリブデン工業会, プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会, エネルギー資源学会, 応用物理学会, 金属系材料研究開発センター, 軽金属学会, 軽金属製品協会, 合金状態図研究会, 資源・素材学会, ステンレス協会, 素形材センター, 日本アルミニウム協会, 日本MRS, 日本化学会, 日本ガスタービン学会, 日本機械学会, 日本材料科学会, 日本材料学会, 日本セラミックス協会, 日本塑性加工学会, 日本チタン協会, 日本鋳造工学会, 日本鉄鋼協会, 日本物理学会, 日本分析化学会, 粉体粉末冶金協会

近年, 核融合分野における実験炉 ITER の耐熱・耐粒子束機器や, 加速器のターゲットや遮蔽材料として, タングステン系の材料が注目されている. タングステンは, これらの高エネルギー分野のみならず, 様々な分野での応用可能性を秘めているが, 高融点ゆえの材料学的な課題も多い. 本シンポジウムでは, タングステン材料科学の展開について, 材料開発, 評価, 計算科学に関連した発表, 討論を行い, 今後の研究の発展に資する.

(企画世話人 東北大 笠田竜太 北大 橋本直幸)

※本シンポジウムは12/7より行われる東北大学金属材料研究所の照射材料研究会と共催で行われる.

日時 2022年12月8日(木)13:30~17:00, 9日(金)9:00~12:10

場所 仙台国際センター 会議棟3階中会議室「白樺」

募集定員 100名

受講料・受講資格(テキスト代含む・税込)

受講資格	(テキスト代含む・税込)	
	事前申込	当日申込(現金のみ)
正員	10,000円	12,000円
学生	5,000円	6,000円
非会員	15,000円	18,000円

(本会前維持員会社社員, 協賛学協会会員は会員扱い.
学生は会員, 非会員の区別なし)

申込要領(事前) WEB申込 <https://www.jim.or.jp/seminarsymposium/> よりお申込み下さい.

(当日) 現地受付にて現金のみ.

事前申込締切 2022年11月25日着信

テキストの送付 開催10日前辺りに発行送付の予定です. 事前申込者にはテキストが出来次第, 参加証等関係資料とともに
お送りいたします.

受講料支払方法(事前) ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

(当日) 現金のみ

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 シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jimm.jp ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

〈プログラム〉

12月8日(木)

13:30~13:40 挨拶

13:40~14:20 (1)核融合炉用タンゲステン合金の開発(仮)
東北大 長谷川 晃

14:20~15:00 (2)タンゲステン表面ナノ構造形成の解明を
目指したハイブリッドシミュレーション
核融合研 伊藤篤史
— 休憩 —

15:10~15:50 (3)タンゲステン中の水素同位体の蓄積・拡散における照射効果とその抑制
富山大 波多野雄治

15:50~16:30 (4)照射下タンゲステンにおける溶質元素効果のモデリング
原子力機構 鈴木知明

16:30~17:10 (5)核融合実験炉 ITER のダイバータ用タンゲステンの開発
量研機構 福田 誠

12月9日(金)

9:30~10:10 (6)日本のタンゲステン産業の現状と課題
(仮) タングステン・モリブデン工業会 未定
— 休憩 —

10:10~10:50 (7)タンゲステン材料のマイクロ・マクロメカニクス
量研機構 齋 周炫

10:50~11:30 (8)タンゲステンにおける照射欠陥挙動のTEM
その場観測 島根大 荒河一渡

11:30~12:10 (9)粒界強化再結晶ナノ組織タンゲステン合金の加速器科学への応用
高エネ研 牧村俊助

12:10~12:20 挨拶

(各講義には10分程度の質疑応答時間を含む)

『金属製錬の熱力学』

日 時 一日目 2022年11月17日(木) 13:00~17:00

二日目 2022年11月18日(金) 13:00~17:00

金属製錬は、鉱石から酸素や硫黄、不純物を除去して目的の金属を得る技術として、現代社会の構築に大きく貢献してきました。資源の枯渇や地球温暖化が進み、低品位鉱石や都市鉱山の活用が求められ、カーボンニュートラルに向けて様々な取り組みがなされる中、その重要性はさらに高まっています。

本講義では、高温反応での乾式製錬に焦点をあて、その原理となる化学熱力学における化学ポテンシャル、相平衡、状態図などの基礎概念や法則について解説します。さらに、不純物除去のためのスラグ-金属-気体間平衡反応など製錬プロセス解析への化学熱力学の活用について解説します。これらは同様に化学熱力学を活用する湿式製錬や電解精錬を学ぶ上での基礎にもなります。

講師：東京大学名誉教授 月橋文孝先生

〔講師紹介〕1977年3月東京大学工学部金属工学科卒業。1982年3月東京大学大学院工学系研究科金属工学専門課程博士課程修了、工学博士。1982年4月東京大学工学部金属工学科助手、1986年10月東京大学講師、1988年1月東京大学助教授を経て、1999年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻教授。2020年3月東京大学定年退職。2020年6月東京大学名誉教授。

〔協賛予定〕エネルギー資源学会、エレクトロニクス実装学会、応用物理学会、化学工学会、環境資源工学会、金属系材料研究開発センター、軽金属学会、軽金属製品協会、合金状態図研究会、資源・素材学会、自動車技術会、ステンレス協会、スマートプロセス学会、素形材センター、電気化学会、電気学会、日本アルミニウム協会、日本MRS、日本化学会、日本ガスタービン学会、日本機械学会、日本混相流学会、日本材料科学会、日本材料学会、日本磁気学会、日本伸銅協会、日本セラミックス協会、日本塑性加工学会、日本チタン協会、日本鋳造工学会、日本鉄鋼協会、日本熱物性学会、日本物理学会、日本分析化学会、日本マグネシウム協会、日本溶接協会、熱処理技術協会、廃棄物資源循環学会、粉体粉末冶金協会、溶接学会

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	1講座基本料金	2講座目以降割引料金※
正員	20,000円	15,000円
学生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

(本会維持員会社社員、協賛学協会会員は会員扱い。学生は会員、非会員の区別なし)

※本年度および次年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。一日目、二日目の区分ではありません。

申込締切(事前予約のみ) 2022年11月8日(火)

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前頃までにメール配信いたします。

参加申込方法 WEB申込 <https://www.jim.or.jp/seminarsymposium/>

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

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

<プログラム>

一日目 11月17日(木)

13:00~14:55 熱力学変数

14:55~15:05 一休 憩一

15:05~17:00 化学ポテンシャルと平衡

二日目 11月18日(金)

13:00~14:55 状態図と相平衡

14:55~15:05 一休 憩一

15:05~17:00 製錬プロセスへの適用

『金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎—平衡論・速度論』

日 時 一日目 2022年12月5日(月)13:00~17:00
 二日目 2022年12月12日(月)13:00~17:00

近年、金属材料が使用される環境は多様化し、使用環境と金属材料の相互作用により生じる腐食・劣化現象やその要因も複雑化する傾向にあります。様々に異なる腐食の要因を把握して適切な防食対策を施すためには、腐食現象を基礎から理解することが必要とされます。本講座では水溶液が関わる腐食を理解するために不可欠な平衡論や速度論を中心とした基礎理論、ならびに鉄鋼材料や非鉄金属材料で生じうる腐食の機構について学びます。

講師：北海道大学名誉教授 大塚俊明先生

[講師紹介] 1971年3月北海道大学工学部応用化学科卒業。1976年3月北海道大学工学博士。北海道大学助手・同大助教授・名古屋工業大学助教授を経て、1998年4月北海道大学教授。現在、北海道大学名誉教授。

講師：東北大学教授 武藤 泉先生

[講師紹介] 1986年3月東北大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東北大学博士(工学)。新日本製鉄㈱研究員・新日鐵住金ステンレス㈱主任研究員・東北大学助教授・同大准教授を経て、2014年1月より現職。

講師：東京工業大学教授 多田英司先生

[講師紹介] 1993年3月東京工業大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東京工業大学博士(工学)。秋田大学助手・秋田大学准教授・東京工業大学准教授を経て、2021年4月より現職。

[協賛予定] 安全工学会、化学工学会、火力原子力発電協会、軽金属学会、鋼管杭・鋼矢板技術協会、色材学会、資源・素材学会、ステンレス協会、精密工学会、石油学会、電気化学会、土木学会、日本化学会、日本ガス協会、日本機械学会、日本原子力学会、日本建築学会、日本高圧力技術協会、日本工学会、日本鋼構造学会、日本材料学会、日本伸銅協会、日本水道協会、日本セラミックス協会、日本チタン協会、日本鉄鋼協会、日本非破壊検査協会、日本プラントメンテナンス協会、日本防錆技術協会、日本溶接協会、表面技術協会、腐食防食学会、溶接学会

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	1 講座基本料金	2 講座目以降割引料金※
正 員	20,000円	15,000円
学 生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

(本会維持員会社社員、協賛学協会会員は会員扱い。学生は会員、非会員の区別なし)

※本年度および次年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。一日目、二日目の区分ではありません。

申込締切(事前予約のみ) 2022年11月24日(木)

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前後までにメール配信いたします。

参加申込方法 <https://www.jim.or.jp/seminarsymposium/> よりお申込み下さい。

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

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

<プログラム>

一日目 12月5日(月)

13:00~14:30 水溶液腐食の平衡論(大塚俊明先生)
 14:30~14:50 一休 憩—
 14:50~16:20 水溶液腐食の速度論(大塚俊明先生)
 16:20~16:30 一休 憩—
 16:30~17:00 質疑応答

二日目 12月12日(月)

13:00~14:30 鉄鋼材料の全面腐食・局部腐食(武藤 泉先生)
 14:30~14:50 一休 憩—
 14:50~16:20 非鉄金属材料の腐食(多田英司先生)
 16:20~16:30 一休 憩—
 16:30~17:00 質疑応答

支部行事



第19回 ヤングメタラジスト研究交流会 開催のご案内

ヤングメタラジスト研究交流会は、関東支部内の大学や企業に所属する若手研究者の交流を目的とし2004年に第1回目が開催されて以降、今年で第19回目を迎えます。支部内の若手研究者と研究に熱意ある学生が研究活動の報告を通じて互いに交流し、連携を深めることで、関東支部の金属材料研究がより一層活性化することを目指しております。本年度は、東京工業大学・大岡山キャンパスを会場とし、講演とポスターセッション、民間企業研究者との交流会を対面で開催いたします。皆様のご参加をお待ちしております。

日時 2022年11月9日(水)13:00~17:50

(参加者数に応じ変更の可能性がありますが)

スケジュール(参加者数に応じ変更の可能性がありますが)

13:00-13:10 開会挨拶・諸連絡

13:10-15:10 ゲスト講演

15:20-16:00 ポスターセッション(第1部)

16:05-16:45 ポスターセッション(第2部)

16:50-17:20 企業交流コーナー

17:30-17:40 ポスター賞表彰式

17:40-17:50 閉会挨拶

ゲスト講演プログラム

13:10-13:50 ナノレベルで捉える金属材料の溶解現象

東京工業大学 物質理工学院 大井 梓

13:50-14:30 駆け出しの耐熱金属材料研究者のこれまでとこれから

物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 畠山友孝

14:30-15:10 せん断端面における残留応力評価と水素脆化との関係

日本製鉄 RE センター 鉄鋼研究所 崎山裕嗣

場所 東京工業大学 大岡山キャンパス 蔵前会館

(状況によりオンラインに変更になる可能性もあります)

アクセス 大岡山駅(東急大井町線・目黒線)中央改札から徒歩1分

<https://goo.gl/maps/UJw4WYCVqLPJGvZS9>

参加費 無料(新型コロナウイルス対策のため、本年度の懇親会は中止いたします)

問い合わせ先 E-mail: nakashima.h.aa@m.titech.ac.jp

東京工業大学 物質理工学院 中島広豊



日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会 北陸信越支部 連合講演会のお知らせ

下記の通り、開催を予定しております。

日時 2022年12月3日(土)

場所 石川県金沢市

開催方法 online 方式

詳細 <https://jim-isij-hs2022.sakura.ne.jp/> をご覧下さい。

掲示板

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合先のみ掲載。

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して下さい)

E-mail: materia@jimm.jp

公募

◇東北大学金属材料研究所 准教授公募◇

公募人員 准教授1名

所属 アクチノイド物質科学研究部門

専門分野 アクチノイドを含む強相関電子系の物質開発、試料育成、極限環境下における物性実験を行なう。研究・教育に意欲的に取り組んでいただける方。金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(大洗)を主な本務地とする。

応募資格 博士の学位を有する方

勤務形態 常勤 任期あり

任期10年(審査後再任1回5年可)

待遇 東北大学の規定による

公募締切 2022年11月30日(水)必着

着任時期 決定後なるべく早い時期

提出書類 ①履歴書(写真貼付)

②研究業績リスト(原著論文、プロシーディングス、著書・解説、招待講演、その他に分類)

③主要論文別刷5編(コピー可)

④これまでの研究業績概要(2,000字程度)

⑤今後の研究展望(2,000字程度)

⑥推薦書または照会可能者2名の氏名と連絡先

書類送付先 〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町2145-2

東北大学金属材料研究所 教授 青木 大

※提出書類をPDFファイルとしてUSBメモリあるいはCDに保存し簡易書留で送付。「アクチノイド物質科学研究部門 准教授 応募書類」と朱書のこと。海外在住者の場

合は、メールでの提出も可。

なお、応募書類の返却はいたしませんのでご了承下さい。履歴書は本応募の用途限り使用し、個人情報とは正当な理由なく第三者へ開示することは一切ありません。

問い合わせ先 教授 青木 大

☎ 029-267-3181 FAX 029-267-4947

E-mail: dai.aoki.c2_at_tohoku.ac.jp

公 募

大阪公立大学 専任教員公募

公募人員 准教授 または 講師 1名

所 属 工学研究院/工学研究科 機械系専攻 機械工学分野/工学部 機械工学科

締 切 2022年11月30日(水) 消印有効

問合せ先 公立大学法人大阪 事務局 総務部 人事課

☎ 072-254-9105 (ダイヤルイン)

集 会

◇レアメタル研究会◇

■主 催 レアメタル研究会

■主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹

■協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)

■共 催 東京大学マテリアル工学セミナー

レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会

東京大学生産技術研究所 持続型材料エネルギーインテグレーション研究センター

東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)

■協 賛 (公社)日本金属学会 他

■参加登録・お問い合わせ

岡部研 学術専門職員 宮寄智子

(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和4年度 レアメタル研究会のご案内 (2022. 9. 9現在)

■第103回 2022年11月4日(金)

★チタンシンポジウム(第6回)★(合同開催)

(関連シンポジウム: 寄付ユニット特別シンポジウム

2022年11月18日(金))

(会場: 生産技術研究所コンベンションホール)

■第104回 2023年1月6日(金)または1月13日(金)

(2022年度 第4回)

★貴金属シンポジウム(第10回)+新年会★(合同開催)

■第105回 2023年3月10日(金)(2022年度 第5回)

■第103回 2022年11月4日(金) 14:00~

An棟2F コンベンションホール

リアル講演会+講演のネット配信(Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会

★チタンシンポジウム(第6回)★(合同開催)

テーマ: チタンの未来

午後2:00~

講演(敬称略)

●私の人生 ~Mining & Metals~(仮)(60分)

東邦チタニウム株式会社 代表取締役社長 山尾康二

●大阪チタニウムテクノロジーズの生産力の変遷と今後への期待(仮)(60分)

株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ 執行役員・チタン製造部長 荒池忠男

●東西分断後のチタンの商流と日本のポジションについて(仮)(45分)

東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹

●総合討論: チタンのサプライチェーンの未来について(仮)(45分)

午後6:00~ 研究交流会・意見交換会

レアメタル研究会ホームページ

https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

集 会

◇なぜSDGs?~資源・材料循環におけるSDGsとカーボンニュートラル~◇

東京大学 生産技術研究所 コンベンションホール

+ オンライン配信

■日 程 2022年11月18日(金) 14:00~18:00

■開催会場 東京大学 生産技術研究所 An棟2F コンベンションホール

<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>(東京大学生産技術研究所内)

■主 催 日本学術会議 材料工学委員会・環境学委員会・総合工学委員会合同

SDGsのための資源・材料の循環使用検討分科会

■共 催 東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット), 東京大学 生産技術研究所 持続型材料エネルギーインテグレーション研究センター

■後 援 東京大学 レアメタル研究会, 早稲田大学 持続的環境エネルギー社会共創研究機構他

■開催内容 資源材料循環は、SDGsの目標12「つくる責任つかう責任」に密接に関係している。昨今のカーボンニュートラル政策においても、一層重要視されており、社会システマ的にも技術的にも変革が求められている。資源循環に対する課題は物質ごとに大きく異なるが、本シンポジウムでは、特に蓄電池などに使用される金属資源の循環に関して、その現状と課題を俯瞰し、市民と共に理想的な資源材料循環

のあり方を議論する場としたい。講演や討論会は、オンライン配信を行う。

■オンライン配信 URL

Zoom ウェビナー:

https://u-tokyo-ac-jp.zoom.us/join/8E3yBo_lQ3uxguNnRLkYZw

YouTube:

<https://www.youtube.com/watch?v=ykWv5Vu9XsU>

■プログラム

司会 所 千晴

日本学術会議 第三部会員, 早稲田大学・東京大学 教授

14:00~

開会の挨拶 岡部 徹

日本学術会議 第三部連携会員, 東京大学 生産技術研究所 所長・教授

• 法政策からみたサーキュラーエコノミー(45分)

日本学術会議 第一部会員, 早稲田大学 教授 大塚 直
EUをはじめとしてサーキュラーエコノミーに対する仕組みづくりが先行する中, 法政策の立場から日本としてどのような仕組みづくりが求められるのかについてご講演をお願いしている。

• カーボンニュートラルと資源循環の両立の重要性と難しさ(45分)

日本学術会議 第三部連携会員, 国立環境研究所 理事 森口祐一
世界的にカーボンニュートラル政策がすすめられる中, 本来, 経済成長とはデカップリングすべきである資源消費とこ

れに伴う環境影響が今以上に増加することが懸念されているが, その考え方と打開策の方向性についてご講演をお願いしている。

• 電池のサステナビリティ検討に対する取り組み(45分)

経済産業省 電池産業室 室長 武尾伸隆
カーボンニュートラルと資源循環の両立に対する重要なデバイスの1つである蓄電池に対して, 国を中心に検討されているサステナビリティに対する考え方と方向性についてご講演をお願いしている。

17:00~ パネルディスカッション

パネラー:

森部昌一 株式会社三菱総合研究所 サステナビリティ本部 環境イノベーショングループリーダー

森田一樹 日本学術会議 第三部連携会員, 東京大学 教授

ならびに講演者

ファシリテーター: 所 千晴 日本学術会議 第三部会員, 早稲田大学・東京大学 教授

17:50~

閉会の挨拶 笹木圭子 日本学術会議 第三部連携会員, 九州大学 教授

シンポジウム特設ウェブページ

<https://www.scj.go.jp/ja/event/2022/331-s-1118.html>

問合せ先 早稲田大学 教授 所 千晴 tokoro@waseda.jp



(2022年8月20日~2022年9月20日)

正 員

飯塚 智徳 早稲田大学

千葉 広樹 日本ガイシ株式会社

趙 国華 京都大学

溝口 友樹 三菱重工業株式会社

学 生 員

上野翔太郎 熊本大学

魚本輝介 九州大学

岡本和樹 東京大学

川合淳也 東京大学

小関 航 芝浦工業大学

土山廉平 熊本大学

沼田泰佑 京都大学

柳生雅刀 東海大学

吉村洋諒 九州大学

李 響 大阪大学

和田周平 九州大学

外国一般会員

袁 哲韜 東京工業大学

外国学生会員

WANG YANXIN 京都大学

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 86, No. 11 (2022)

— 論 文 —

断面電子線後方散乱回折分析を用いたパラジウムの表面損傷の評価

村瀬義治 宮内直弥 板倉明子 片山英樹

Cu 微粒子の低温酸化焼結挙動

竹内喬亮 安藤大輔 小池淳一 須藤祐司

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 63, No. 11 (2022)

— Regular Article —

Materials Physics

Calculation of P-Wave Velocity in Sandstones with Different Pore Size Distributions Using Digital Rock Model without Segmentation

Kazuya Ishitsuka, Weiren Lin, Nana Kamiya and Yoshitaka Nara

Microstructure of Materials

The Role of Cu Addition in Microstructural Characteristics and Mechanical Properties in Submerged Arc Welded Joint of Low Carbon Low Alloy Steel

Xiaohui Xi, Yang Feng, Guoli Yang, Hejia Zhang and Jinliang Wang

Mechanics of Materials

Investigation on the High-Temperature Deformation and Dynamic Recrystallization Behavior of CF170 Maraging Stainless Steel

Jian Ma, Qi Gao, Hongliang Zhang, Baoshan Wang and Guanghong Feng

Prediction and Experimental Verification of the Critical Fracture Blank Holder Force for Deep Drawing of Box-Shaped Parts

Duan Chen, Changcai Zhao, Xiaoyi Chen and Guang Chen

Effect of Sintering Temperature on Properties of SiC Fiber Reinforced Tungsten Matrix Composites

Yina Du and Tatsuya Hinoki

Materials Processing

Influence of Nb Addition on Microstructure and Creep Property of Heat-Resistant Cast Steel in Vacuum Carburizing and Quenching

Ngo Huynh Kinh Luan, Tetsuya Okuyama, Masaru Nakayama, Kuniaki Mizuno and Koreaki Koizumi

Microstructural Change during Heat Exposure in Air of Modeled Environmental Barrier Coating Processed by Aerosol Deposition Method

Makoto Hasegawa, Toshiki Shibuya, Atsuhisa Iuchi and Taisuke Mizuno

Analysis of Powder Compaction Process Using Multi-Particle Finite Element Method

Parviz Kahhal, Jaebong Jung, Hyunjoon Choi, Pil-Ryung Cha and Ji Hoon Kim

Environment

Fundamental Application of Basket Electrolysis Method for Black-Copper Anode

Takatoshi Shinozaki, Ken Adachi, Katsuyuki Kudo, Atsushi Iizuka and Etsuro Shibata

Fabrication of Al-Based Composite Extruded Plates Containing Cellulose Nanofibers and Their Microstructure and Mechanical Properties

Seungwon Lee, Shoma Watanabe, Taiki Tsuchiya, Šárka Mikmeková, Ilona Mullerová, Yasushi Ono, Yutaka Takaguchi, Susumu Ikeno and Kenji Matsuda



Materials Transactions 特集企画投稿募集中

■ Superfunctional Nanomaterials by Severe Plastic Deformation 第64巻第7号(2023年)

(原稿締切 2023年2月1日(水))

■ Nanostructured Functional Materials and Their Applications IV 第64巻第8号(2023年)

(原稿締切 2023年1月6日(金))

まてりあ 第61巻12号 予告

〔受賞者紹介〕2022年秋賞

〔金属なんでもランキング〕No. 20 純金属液体の粘度

特集「プラストン研究の最前線」

〔講義ノート〕平面波基底の第一原理計算法 (第四回)

.....香山正憲

〔実学講座〕金属材料実験の手引き 1. 組織観察

1-8 透過電子顕微鏡用薄板資料の調整法

.....加藤丈晴

—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
2022年11月				
1～30	第74回表面科学基礎講座「表面・界面分析の基礎と応用」(オンライン開催)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/jpn/activities/04/detail.php?eid=00014	
1	第54回 Continuing Education シリーズ講習会「プロセス・インフォマティクスの基礎と産業への展開」(早稲田大)	化学工学会関東支部	TEL 03-3943-3527 info@scej-kt.org	定員 120名
1	第18回 SPring-8 金属材料評価研究/第80回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ(オンライン開催)	SPring-8 利用推進協議会他	suishin@spring8.or.jp http://www.jasri.jp/iuss/research_activity/2022/221101.html	
2, 11, 18, 25	2022年度関東支部講習会「磁石・磁性材料の基礎と応用」(オンライン)	関東支部	TEL 03-5841-7107 nakaya@wood3-stuff.t.u-tokyo.ac.jp	
4	第53回 エンジニアリングセラミックスセミナー「セラミックスの信頼性向上に貢献するシミュレーション技術」(東大)	日本セラミックス協会	encera@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/bkouon/index_j.html	定員 100名
4	第103回レアメタル研究会(チタン関係シンポジウム)(東大生産技術/オンライン開催)(本号817頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
6～10	機械材料・材料加工国際会議2022(沖縄)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.jsme.or.jp/	
7	第32回材料フォーラムTOKAI(オンライン)	東海支部	TEL 052-789-3232 https://forms.gle/f7vWH4ZiLexmtgky7/	10.24
7	第245回西山記念技術講座「失敗しない評価・分析・解析技術の最前線(不確定要素の理解と適切な手法の選択に向けて)」(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama245.html	
7～9	第43回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(同志社大)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp https://www.use-jp.org/	
7～9	日本磁気科学会第16回年会(日大)	日本磁気科学会	TEL 029-863-5619 http://www.magneto-science.jp/16th/index.html	
8	2022年度 溶接工学企画講座(大阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	11.1
8～9	第37回アノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)三河コンファレンス(蒲郡)	表面技術協会・アノード酸化皮膜の機能化部会(ARS部会)	TEL 079-267-4911 https://ars.sjf.or.jp/	参加 10.14
9	第19回ヤングメタラジスト研究交流会(東工大)(本号816頁)	関東支部	nakashima.h.aa.@m.titech.ac.jp	
9	講習会「変分法とアイソレート要素法の理論と実際」(東大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	
9	日本希土類学会第40回講演会(横浜)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	10.19
9～11	トライボロジー会議2022 秋 福井(福井)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp/	
10～11	第58回 X線分析討論会(姫路)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 079-267-4005 nozaki@eng.u-hyogo.ac.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no58.html	
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/	
11～12	オータムスクール2022「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	参加 10.31
11～13	軽金属学会第143回秋期大会(東工大)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	事前 10.7
14	2022年度材料セミナー(兵庫)	関西支部	n-kansai@ostec.or.jp http://jim.or.jp	定員 50名
14	第253回塑性加工技術セミナー「塑性加工による材料組織の制御」(熊大+オンライン)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
14	第246回西山記念技術講座「失敗しない評価・分析・解析技術の最前線(不確定要素の理解と適切な手法の選択に向けて)」(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama243.html	
14～15	第59回 X線材料強度に関する討論会「カーボンニュートラル・水素社会実現のための材料強度課題」(茨城)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp	11.7
15～16	第48回腐食防食入門講習会(東京)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/48.html	11.8
15～16	第44回安全工学セミナー(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
16～18	第35回計算力学講演会(Web開催)	日本機械学会	https://confit.atlas.jp/cmd2022	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
17	2022年度本多光太郎・湯川記念合同講演会(オンライン)(10号713頁)	東海支部	TEL 052-789-3372 tokai@numse.nagoya-u.ac.jp	11.11 17:00
17~18	オンライン教育講座(金属製錬の熱力学)(オンライン開催)(本号814頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	11.8
18	なぜSDGs? ~資源・材料循環におけるSDGsとカーボンニュートラル~(東大生産技研)(本号817頁)	日本学術会議 材料工学委員会・環境学委員会・総合工学委員会合同SDGsのための資源・材料の循環使用検討分科会	tokoro@waseda.jp https://www.scj.go.jp/ja/event/2022/331-s-1118.html	
21, 30	第47回コロージョンセミナー「様々な腐食・劣化に対応できる腐食防食研究者・技術者を指して」(オンライン)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/47.html	11.11
21	MInt セミナーシリーズ第10回「応力ひずみ曲線ワークフローの解説」(オンライン)	物質・材料研究機構(MIコンソ)	FUJII.Emi@nims.go.jp https://www.mintsys.jp/seminar/	
22	MInt セミナーシリーズ第11回「SEMによる金属材料の三次元組織観察技術」(オンライン)	物質・材料研究機構(MIコンソ)	FUJII.Emi@nims.go.jp https://www.mintsys.jp/seminar/	
22	腐食防食部門委員会 第345回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	11.15
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	
24~25	女子大学院生・ポスドクのための産総研所内紹介と在職女性研究者との懇談会(オンライン)	産業技術総合研究所 イノベーション人材部ダイバーシティ推進室	TEL 029-864-6419 divwesity-event-office-ml@aist.go.jp	
24~25	第177回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用~応用編~」(東京)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.jp	定員 50名
24~25	第60回記念 高温強度シンポジウム(宮崎+オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	参加 11.4
24~25	研究集会“微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング”2022(徳島)(9号607頁)	研究会 No. 82	micromech_jim@nims.go.jp http://nims.nims.go.jp/group/sdg/micromech-jim/	11.11
24~25	電気加工学会全国大会(2022)(名工大)	電気加工学会	TEL 052-712-2323 Ukai.Yoshikazu@aj.MitsubishiElectric.co.jp http://www.jseme.or.jp/	
25	オータムスクール2022「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org http://www.jcses.org/	参加 10.31
29	2022年度材料セミナー(兵庫)	関西支部	n-kansai@ostec.or.jp http://jim.or.jp	定員 50名
30, 12.1~2	第55回安全工学研究発表会・2022プロセス安全シンポジウム(PSS)(米子+オンライン)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
2022年12月				
1	第348回塑性加工学シンポジウム「せん断加工の高度化に向けた金型技術の最前線」(富山大+オンライン)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
1~2	エコデザイン・プロダクツ&サービスシンポジウム2022(阪大)	エコデザイン学会連合	https://onl.la/f8h8Zsy	
1~2	2022年度粉末冶金入門講座Ⅱ(ハイブリッド開催)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp https://www.jspm.or.jp/	11.10
2	(第91回塑性加工技術フォーラム)塑性加工産業におけるAI/IoT技術(東京)	日本塑性加工学会他	http://www.jstp.or.jp	定員 150名
3	日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会(金沢)(本号816頁)	北陸信越支部	https://jim-isij-hs2022.sakura.ne.jp/	
3~4	第34回信頼性シンポジウム-安心・安全を支える信頼性工学の新展開-(富山)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 RESYMPO2022@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
5~6	第8回岩崎コンファレンス(東北大+オンライン)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com	11.24
5, 12	オンライン教育講座(金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎-平衡論・速度論)(オンライン開催)(本号815頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	11.24
6~8	第48回固体イオニクス討論会(仙台)	日本固体イオニクス学会	TEL 022-217-5832 ssij48@grp.tohoku.ac.jp https://www.ssi-j.org/symp/ssij48/	
6~22	第427回講習会「表面を知的に考える-精密工学的テクスチャリング考」(Web開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
7~9	第49回炭素材料学会年会(姫路)	炭素材料学会	tanso-desk@conf.bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2022/index.html	
8~9	金属学会シンポジウム「タングステン材料科学」(仙台)(本号813頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	事前 11.25
8~9	第37回分析電子顕微鏡討論会(オンライン)	日本顕微鏡学会	TEL 092-802-2971 http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/	11.30

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
13～15	第63回高压討論会(立命館大)	日本高压力学会	TEL 070-5545-3188 jimu@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/63forum/	参加事前 11.16
13～27	第426回講習会「難削材とその加工技術—加工の基礎から知能化まで」(オンライン開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
16	第92回塑性加工技術フォーラム「SDGsに寄与する塑性加工分野の将来技術について」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 40名
16	関西支部第28回塑性加工基礎講座「入門 結晶塑性シミュレーション(実習付き)」(京大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	12.2
21	第125回シンポジウム「カーボンニュートラルに向けたアルミニウム溶解工程の効率化」(オンライン)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 100名
22	第2回MSJ講習会「室温生体磁気測定の一歩とシーズ」(オンライン開催)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 https://www.magnetics.jp/education/msjworkshop_magneticsensors_2/	
2023年1月				
6 or 13	第104回レアメタル研究会(貴金属シンポジウム)(東大生産技研/オンライン開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
7～8	第61回セラミックス基礎科学討論会(岡山大)	日本セラミックス協会基礎科学部会	kishim-a@cc.okayama-u.ac.jp	
17	第3回MSJ講習会「パワーエレクトロニクス磁気工学の基礎と応用」(Web開催)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 https://www.magnetics.jp/education/msjworkshop_powermagnetics_3/	参加 12.23
24	表面科学技術研究会2023 表面ぬれ制御技術の最先端—表面修飾・バイオメティクス・センシング技術—(大阪)	日本表面真空学会 関西支部他	TEL 076-264-5735 https://www.jvss.jp/chapter/kansai/files/2023_hyoumengijyutsu/hyoumengijyutsu_2023.html	1.17 定員 100名
24～25	第30回超音波による非破壊評価シンポジウム(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 beppu@jsndi.or.jp	
25	第126回シンポジウム「軽金属研究のための分析・解析」(オンライン)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 60名
24～25	第29回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム(Mate2023)(横浜)	スマートプロセス学会	TEL 06-6131-6605 mate@a-youme.jp http://a-youme.jp/mate2023/	
26～27	第44回安全工学セミナー(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
2023年3月				
10	第105回レアメタル研究会(東大生産技研/オンライン開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
7～10	日本金属学会春期講演大会(東大駒場Iキャンパス, 東京都立産業貿易センター浜松町館)(本号800頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jimm.jp	講演 12.26 ポスター 1.6 参加予約 2.17
15	日本金属学会春期講演大会高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)(本号810頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	1.13
2023年5月				
15～19	IEEE International Magnetics Conference(Intermag 2023)(仙台)	IEEE Magnetics Society	intermag2023@congre.co.jp	
2023年9月				
25～30	ITC Fukuoka 2023 (9th International Tribology Conference, Fukuoka 2023)(福岡)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 https://www.itc2023.jp/	



お知らせ

- 2023年春期講演大会の各申込が始まります。皆様のご参加をお待ちしております。(本号800頁)
- 2023年会員ご継続の会費お払込みの時期となりました。お手続きをどうぞよろしくお願い致します。(本号799頁)

追悼

本会名誉員 森 勉先生を偲んで



本会名誉員、東京工業大学名誉教授、森 勉先生は2022年8月6日にご逝去されました。享年87歳でした。会員の皆様にご報告申し上げますとともに、先生のご生前のご功績を偲び、謹んで哀悼の意を表します。

先生は1934年に東京、四谷でお生まれになりました。東京工業大学理学部金属工学科を1957年に卒業後、直ちに同学部の助手として教育者・研究者としての活動を始められ、1965年には工学博士の学位を授与されました。その後、一旦は東京工業大学を退職されて米国ノースウェスタン大学の博士研究員に就任されましたが、1968年に工学部助教授として東京工業大学に戻られました。1975年には東京工業大学大学院総合理工学研究科教授に昇任され、1995年に停年により退官されて同大学名誉教授の称号を授与されました。

退官後はリョービ株式会社顧問となり1996年まで勤められましたが、その後の教育・研究に関する活動はおもに国外で行われました。先生ご自身の表現によれば「行脚と修行」となりますが、2013年のご帰国までの約16年間に招聘を受け滞在された世界各地の大学は、米国のノースウェスタン大学およびワシントン大学、メキシコの国立工科大学、そして英国のケンブリッジ大学およびマンチェスター大学でした。このあいだ、それらの大学で活発に教育・研究活動を展開されました。ご帰国後も防衛大学校研究

協力者として活動を継続され、本会でも2018年春期大会まで研究発表をされました。

先生は教科書「マイクロメカニクス=転位と介在物」を村 外志夫教授と共著で1976年に出版され、熱意あふれる講義と研究指導によって多数の優れた研究者、技術者を学界と産業界に送り出すとともに、金属物理学における諸問題についての研究を基礎的な実験と明快な解析に基づき精力的に推進されました。特に、分散強化合金の塑性変形を考察して導出された Mori-Tanaka の定理として知られる合金中の応力状態についての関係式は、熱伝導や電気伝導の諸問題にも応用できる極めて有用な考え方の提示となりました。この定理を記した1973年の田中紘一博士との共著論文は材料物性の各分野から広く引用され、その総数は出版後の約半世紀で約六千回となり、さらに増え続けています。このような先生の業績には、本会の学会賞と名誉員をはじめとする数多くの賞と栄誉が贈られています。

先生はより良き方向へ導いてくださいました。あらためてこれまでの御礼を申し上げるとともに、心よりご冥福をお祈りします。



2021, 2022年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

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

まてりあ 第61巻 第11号 (2022) 発行日 2022年11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

Materials Transactions 投稿の手引き

Materials Transactions (Mater. Trans.)への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

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

1. Mater. Trans. に投稿可能な論文

(1) Regular Article (10頁以内)

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

日本金属学会誌の学術論文または速報論文に Web 掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、英訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。

なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

(2) Review (15頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況及び今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。日本金属学会誌およびまてりあに Web 掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、日本金属学会誌およびまてりあに掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。なお、論文題目中に「レビュー」等を含めることが望ましい。

(3) Overview (15頁以内)

単なる一般的な review ではなく、執筆者独自の考えに立って review し、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。日本金属学会誌およびまてりあに Web 掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、日本金属学会誌およびまてりあに掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。なお、論文題目中に「オーバービュー」等を含めることが望ましい。

(4) Technical Article (10頁以内)

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

日本金属学会誌もしくはまてりあに Web 掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、英訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。

(5) Current Trends in Research (10頁以内)

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

(6) Express Rapid Publication (4頁以内)

速報を要する短い論文。すなわち、新規性のある研究成果、技術開発に関する新発見、新アイデア、提案等。最短2週間で審査を完了する。迅速掲載のための費用を負担しなければならない。

(7) Opinion (2頁以内)

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

(8) その他理事会で決議した分類

2. 投稿の方法

Mater. Trans. への投稿は <https://mc.manuscriptcentral.com/matertrans> にて原稿を提出する。

和文掲載済み論文の英訳論文の場合には、和文掲載済み論文 PDF も送付する。

3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し指定のファイル形式に変換したものを提出する。

3.1 記載内容

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

3.2 単位

SI 単位を使用する。

3.3 引用文献・脚注

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

4. 審査

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

5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用を支払う(公開日から1年間有効の電子ジャーナル購読権 ID/Password を寄贈)。

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

※オンラインジャーナルのみ(冊子・別刷はすべてモノクロ表示)。

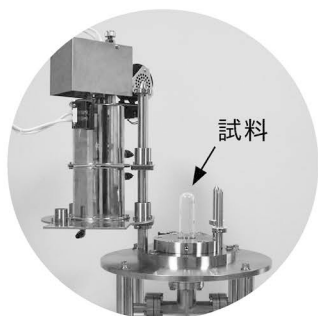
6.3 Regular Article の迅速掲載費用: 11,000円(税込)。

年度内納品可能

2023年2月末までに納品可能です。(納期約1~3か月、特別仕様は除く)
年度内予算での購入をご検討の方は是非ご相談ください。

超高温スーパーRTA装置 SR1800G

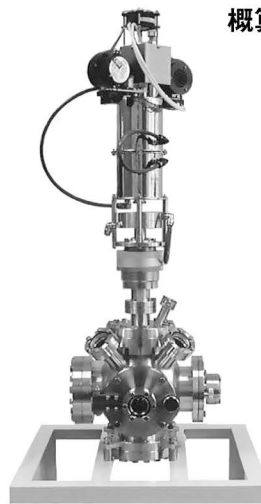
概算価格 490万円~



- ◆ 1800°Cまで1分以内
- ◆ 真空、ガスパージ、ガスフロー中熱処理
- ◆ グラフェンの生成やSiC基板のRTAに最適

赤外線導入加熱装置 GVL298

概算価格 300万円~



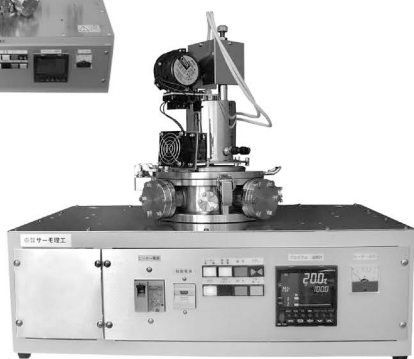
- ◆ 1500°Cまで1分で昇温
- ◆ 真空中、酸化雰囲気中昇温可
- ◆ 周りを加熱せず試料のみクリーン加熱
- ◆ 研究室保有の真空システムに取り付け可

集光照射式赤外線真空炉 IVF298W

概算価格 350万円~



試料の交換が簡単!



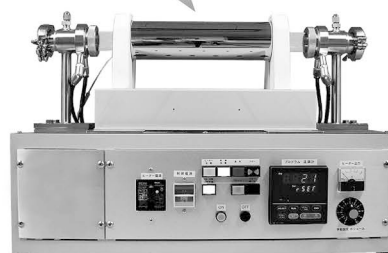
- ◆ 1500°Cまで高速昇温
- ◆ 真空チャンバー内試料に赤外線を集中照射・昇温

均温熱処理装置 GFA430VN

概算価格 230万円~



高温になると炉内加熱
試料が見えてくる



- ◆ 小型で広い均熱ゾーンの均温電気炉
- ◆ 室温 → 1000°C 約30分 1000°C → 100°C 約60分

熱と共に40年



株式会社 **サーモ理工**

〒181-0013

東京都三鷹市下連雀8-7-3 三鷹ハイテクセンター

TEL.0422-76-2511 FAX.0422-76-2514

E-mail: sekigai@thermo-r.co.jp

<https://www.thermo-r.co.jp>



<https://www.thermo-r.co.jp/>

Make Our Earth Green

0

NET ZERO

NIPPON STEEL
Green Transformation
initiative

日本製鉄は、 鉄づくりの変革に挑戦します。

温暖化ガスを実質排出しない製鉄プロセスの実現を
経営の最重要課題と位置づけ、日本製鉄は“地球”規模での
環境課題に積極的に取り組んでいきます。

“Make Our Earth Green”を活動スローガンに
“NIPPON STEEL Green Transformation initiative”始動。

鉄はこれからも、人びとの暮らしに欠かせない素材です。

豊かな社会と美しい地球の未来のために。

私たちは、困難な課題に対して、
皆さまとともに挑戦を続けます。

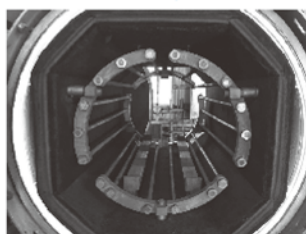
 **NIPPON STEEL**

高断熱+省エネ

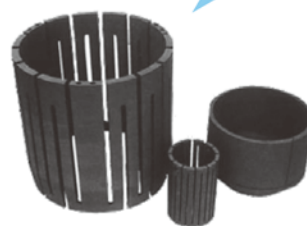
URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 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



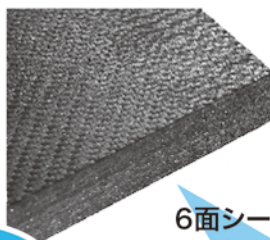
カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト



CO₂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



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

新しい挑戦には
この『環境』が
必要だ！



Challenge for Clean Atmosphere

*JAXA 殿向けクリーンチャンバ

- ◆ グローブボックス
- ◆ ガス循環精製装置
- ◆ クリーンオープン
- ◆ ドライルーム
- ◆ アイソレーター
- ◆ ラミネート装置
- ◆ 高気密恒温恒湿室

niwa

株式会社 美和製作所

本社・工場 〒567-0028 大阪府茨木市畑田町 11 番 50 号
TEL : 072-625-1138 FAX : 072-625-1178
東京営業所 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 32 番地
TEL : 03-5256-1138 FAX : 03-5256-1145

※当社全ての製品は日本国内でのみご利用いただけます。

URL : <https://www.miwass.co.jp> Email : info@miwass.co.jp