

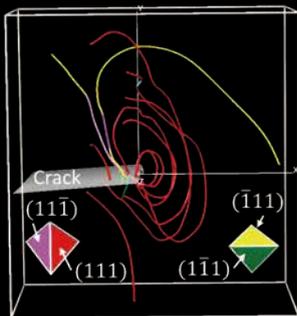
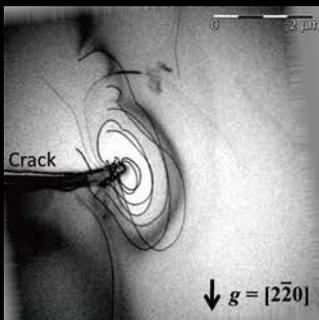
# Materia Japan

まてりあ Vol.61

MTERE2 61 (12) 825 ~ 932 (2022)

No.12

2022



**表彰** 受賞者紹介 ポスター賞 (秋)

**巻頭記事** レアメタル 国家備蓄と安定供給

・ 金属なんでもランキング! 純金属液体の粘度

**特集** プラストン研究の最前線

・ Al-Ti-Mg 三元系における超伝導状態探索

**講義ノート** 平面波基底の第一原理計算法 (第四回)

・ 研究所紹介 大阪産業技術研究所

・ 科学館めぐり YKKセンターパーク (黒部市)

**研磨機・切断機  
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



**自動研磨機 SCANDIMATIC 33305**

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



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

**精密切断機 MINICUT 4000**

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



**試料埋め込み材料、アクセサリ**

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

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

**フリツシュ・ジャパン株式会社**

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252  
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7  
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364  
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521  
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

巻頭記事	レアメタル 国家備蓄と安定供給	825
金属なんでもランキング!	No. 20 純金属液体の粘度	829
表彰	第39回優秀ポスター賞受賞者	830
	第8回高校生・高専学生ポスター賞受賞者	833

## 特集「プラストン研究の最前線」

企画にあたって	乾 晴行	835
脆性硬質材料におけるプラストンの活性化	岸田恭輔 乾 晴行	837
第一原理フォノン計算によるせん断応力下の結晶における原子の集団運動	田中 功 溝上慧祐 世古敦人 東後篤史	841
亀裂先端でのプラストン	田中将己 定松 直 奥山彰夢	844
プラストン概念とバルクナノメタルにおけるプラストンの活性化	辻 伸泰	848
塑性変形を生み出す素過程プラストンの原子論的解析	尾方成信	853
サファイヤにおける菱面双晶の形成メカニズム	栃木栄太 苗 斌 中村篤智 柴田直哉 幾原雄一	856
高強度マルテンサイト鋼の水素脆性破壊と微視組織の関係	柴田暁伸	860
放射光を用いた FCC 金属材料の変形挙動解析	足立大樹	864

最近の研究	Al-Ti-Mg 三元系における超伝導状態探索 ～機械学習による“探索指針の提案”と“超伝導組成の予測”～ 杵谷成道 唐 永鵬 美藤正樹 松本 要 村山光宏 堀田善治	870
	機械学習による予測が先導した軽金属元素系の超伝導探索を紹介。高圧ねじり加工法が本来であれば熱力学的に不安定な超伝導相を安定化!	

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	878
	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。最終回は, 第一原理分子動力学法を可能とする固有状態計算の高速化技法の各種を紹介。	

実学講座	金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-8 透過型電子顕微鏡用薄片試料の調製法 加藤丈晴 小形健二 着本 享	887
------	---	-----

研究所紹介	(地独)大阪産業技術研究所 3D 造形技術イノベーションセンター 中本貴之	898
-------	---------------------------------------	-----

科学館めぐり	YKKセンターパーク(富山県黒部市) 鈴木真由美	900
--------	--------------------------	-----

スポットライト	果実の褐変過程におけるビタミンC定量法の検討と劣化防止物質の探索 小野菜々子 小林七海 柴田匠美 佐藤望愛留	902
	落下りんごのマテリアルリサイクル～アップルペクチンのキレート作用の評価～ 竹内裕生 嘉手苺日向大	905

美しい金属の写真	Mater. Trans., 58(2017), 1223-1226 ; Figure 3	904
----------	---	-----

本会記事	会告	907	会誌・欧文誌12号目次	930
	新入会員	923	次号予告	930
	掲示板	924	行事カレンダー	931

**今月の表紙写真** (上)亀裂先端 HVEM 像。(下)転位の3次元再構成像。転位線の色はトンプソンの四面体上に同じ色で示す{111}面に乗っている事を表す。但し、水色で示す転位線はピンク色で示す転位線と同じ面上に乗っている。  
(田中将己 定松 直 奥山彰夢 著 844頁 図4より掲載)

# レアメタル

## 国家備蓄と安定供給

斑銅鉱（白金族鉱物（白金、パラジウム等）を含む）  
画像提供：独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

先端産業にとって必要不可欠な存在である「レアメタル」は、  
その大半を特定国からの輸入に依存していることが多く、  
日本では短期的な供給途絶への備えとして  
レアメタルの国家備蓄を行っている。

監修 東京大学 生産技術研究所 所長, 教授 岡部 徹

## レアメタルの特徴と供給リスク

「レアメタル」は、鉄や銅などのベースメタルに対する金属を指す言葉として、すでに定着している。日本では、1984年に通商産業省（現経済産業省）の審議会において「①地球上の存在が稀であるか、あるいは抽出困難なもの、②現在、工業用需要があるか、又は今後見込があるもの、③埋蔵及び生産が強く少数の国に偏在し、ほぼ全量を特定国からの輸入に依存せざるを得ないため、各種要因により供給途絶の危険性があるもの」のいずれかに該当する元素を31鉱種選定し、レアメタルとして定義している。

レアメタルは、各鉱種が耐熱性、耐食性、磁性など様々な性質を有しており、電子部品、磁石、二次電池、自動車部品など、先端産業に不可欠な素材である（図1）。「産業のビタミン」とも呼ばれ、日本の産業競争力を支える上で不可欠な存在となっている。

忘れてはならないのは、レアメタルの供給リスクが大きいことである。レアメタルは鉄や銅などのベースメタルに比べ市場規模が小さく、特定の資源国に偏在している鉱種も多いため、中長期的な供給リスクに備える必要がある。2000年代半ば以降、レアメタルの価格高騰やレアメタルの争奪戦に関する報道が増えた。中でも2010年の尖閣諸島問題に端を発した中国のレアアース（希土類元素）輸出規制は、それまでのレアアース供給の仕組みにとって大きな衝撃を与える出来事となった。

## レアメタル備蓄制度の制定

このような供給リスクに備えるため、日本には国によるレアメタル備蓄制度がある。

レアメタルの国家備蓄は、1970年代に起こった2度の石油危機の経験を踏まえ、国家の経済安全保障の確立という観点から、官民協力による制度として1983年に創設された。当時の備蓄対象はニッケル、クロム、タングステン、コバルト、モリブデン、マンガ、バナジウムの7鉱種であった。これらは主に鉄鋼に合金元素として添加される鉱種で、鉄鋼メーカーや特殊鋼メーカーの需要に応えることが主な目的だった。備蓄目標は官民協力の下、国家備蓄と民間備蓄合わせて60日分と設定された。

中国によるレアアース輸出規制は、レアメタル備蓄制度見直しのきっかけともなった。同年のエネルギー基本計画において、新たに「戦略レアメタル（レアアース、リチウム、タングステン等）」「準戦略レアメタル（ニオブ、タンタル、白金族等）」が定義されるとともに、全てのレアメタルが備蓄対象とされた。2012年には、さらに「戦略的鉱物資源」が整理されるとともに、新たにグラファイト、シリコン、フッ素、マグネシウムが備蓄対象に追加された。

## メリハリと機動性を重視した新備蓄制度

2020年、「新国際資源戦略」<sup>(2)</sup>の中で、国家備蓄の備蓄目標日数は引き続き60日

分を基本とし、地政学\*的リスクや産業上の重要性が高い鉱種の備蓄日数をより長くするなど、中期計画ごとにメリハリをつけた目標日数を設定することが示され、同戦略に基づき、新たな備蓄方針が定められた。

なお、レアメタル備蓄制度の運用は、国の政策決定に従い、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構（Japan Organization for Metals and Energy Security：JOGMEC）が行う。国が策定した備蓄方針に基づき、JOGMECは国の同意を得た上で買入れ・放出を含む備蓄計画を策定し、運用する役割を担う。

新たな制度では、緊急時に備蓄の放出が必要な場合にも、予め国が備蓄計画を承認しておくことにより、その都度国の同意がなくてもJOGMECが計画の範囲内で判断することが可能となり、手続きの大幅な簡略化と合わせ、放出までの機動性が大きく向上することになった。なお、経済安全保障の確保の観点等の理由により、鉱種毎の備蓄目標日数や実際の備蓄量などは非公開とされている。

世界的な感染症拡大やウクライナ情勢などにより、レアメタルのサプライチェーンの確保は重要な課題となっている。このような時代の流れの中、メリハリと機動性のある新しい備蓄制度に各方面から大きな期待が寄せられている。

現在需要の高まるレアメタルは、鉱種それぞれに特徴や供給事情を抱えている。以下、レアメタルの例としてコバルトとパラジウムをピックアップし、それぞれの状況について紹介する。

\* 民族や国家の特質を主に地理的空間や条件から説明する学問



## リチウムイオン電池(LIB)や 磁性材料に不可欠——コバルト

「コバルトブルー」という色の名でも知られるコバルトは強磁性体であり、酸化されにくく、酸やアルカリに強い性質を持つ。古代エジプトではガラスに青を発色させるためにその化合物が使われていたが、純粋な金属コバルトが得られたのは18世紀後半のことである。1920年、アフリカのベルギー領コンゴ（現・コンゴ民主共和国（DRコンゴ））で銅・コバルト鉱脈が発見されたことで、工業材料としてのコバルトの歴史が始まった。

コバルトの現在の主な用途は、モバイル機器や電気自動車（EV）に搭載されるリチウムイオン電池（LIB）の正極材料であり、それが生産量全体の半分以上を占めている。その他の用途として、耐熱鋼など特殊鋼の添加剤、超硬合金のバインダー、電子部品などの磁性材料、永久磁石などが挙げられる。

現在、全世界のコバルト鉱石生産量は14万tで、このうち実に68%をDRコンゴが占めている（図2）。世界のコバルトの多くは、銅・コバルトの酸化鉱や硫化鉱からの製錬、あるいはニッケル製錬時の副産物からの製錬により生産されている。

DRコンゴとザンビアにまたがる地域には

図4 コバルトの  
主要用途であるLIB<sup>(4)</sup>

今後、EVの普及に伴い、コバルト、ニッケル、リチウムなどの需要増加が予想されている（写真は日産サクラ）。

画像提供：日産自動車（株）



カッパーベルトと呼ばれる世界的な銅鉱床があり、DRコンゴでは酸化鉱、ザンビアでは硫化鉱が産出される。このうち酸化鉱から得られるコバルト量は全世界生産の40～45%、硫化鉱は15～20%を占めている。そして、地金生産量の64%を中国が占めている（図3）。

最大のコバルト鉱石生産量を誇るDRコンゴは政情不安を抱えるが、新たなコバルト増産計画はこの地域に集中している。世界各国では将来の需要増を見越し、自国の権益を確保する動きが顕著になっており、日本でも効果的な対策が求められている。

世界的なコバルトの供給リスクに対処するために、技術的には選鉱及び製錬工程における生産性向上が図られている。加えて今後は、使用済みLIBからのコバルトのリサイクル技術の早期確立が急務と言われており、その方法として湿式法などが検討され

ている。

コバルトの需要は今後、EVの普及に伴ってニッケル、リチウムとともに急増することが予測される。EVでは車体価格の3分の1をLIBが占めるといわれ、コバルトを安価に安定して供給することはEVの普及を図る上で重要課題である（図4）。

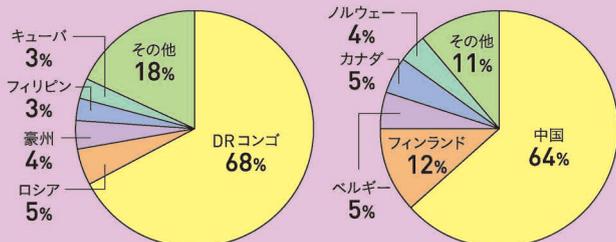
EVの普及が進めば国内で使用済みLIBからコバルトを効率良く回収・再資源化することも可能となることから、この分野では日本の金属メーカーも新規プロセスの開発などに取り組んでいる。

## 排気ガス浄化触媒に使われる 貴金属——パラジウム

パラジウムは白金族金属（PGM）の一つである。PGMとは、白金、パラジウム、

# Co

コバルトの鉱石生産量は全世界の68%をDRコンゴが占めている。地金生産量は全世界の64%を中国が占めている。



出典：USGS2021

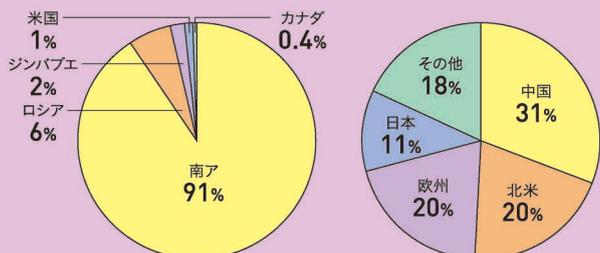
出典：WBMS2021

図2 国別鉱石生産量  
(合計140千t, 2020年世界計)<sup>(3)</sup>

図3 国別地金生産量  
(合計126千t, 2020年世界計)<sup>(3)</sup>

# Pd

PGM（パラジウム含む）の埋蔵量は全世界の91%を南アフリカが占めている。パラジウム需要量のうち日本は全世界の11%を占めている。



出典：USGS2021, Johnson Matthey 2021

出典：USGS2021, Johnson Matthey 2021

図5 国別PGM埋蔵量  
(合計69,000 純分t, 2020年世界計)<sup>(5)</sup>

図6 地域別パラジウム需要量  
(合計308 純分t, 2020年世界計)<sup>(5)</sup>

※構成比は概数のため、合計は必ずしも100とはならない。

※構成比は概数のため、合計は必ずしも100とはならない。

# 日本の産業に欠かせない

## PGM 資源確保への取り組み 南アフリカ・ウォーターバーグ白金族探鉱プロジェクト<sup>(6)</sup>

JOGMECは2008年に、世界最大とされるPGM鉱床を有する南アフリカ共和国において、探鉱プロジェクトを開始した。対象地域は南アフリカのブッシュフェルト複合岩体の北部にあるウォーターバーグである。探鉱事業のパートナーとなる探鉱会社を決定し、詳細な磁気分布と重力分布の調査を行い、その解析からボーリングポイントを選定して、ボーリング調査を実施した。探鉱開始から2年が経った頃、掘削したサンプルコアにPGMの輝きが見つかり、極めて有望な鉱床であることが確認された。2012年には世界的な鉱業専門誌のマイニング・ジャーナル社より、「最優秀探鉱賞」を受賞

した。

その後、南アフリカの現地で鉱石を製錬するために南アフリカの大手製錬企業を開発パートナーとして迎え入れ、日本企業に一部の権益を譲渡した。2017年から最終フィージビリティスタディを実施した結果、PGMの量、今後の鉱山寿命などが明らかになり、今後の安定供給についてポジティブな評価が2019年に得られた。

今後開発が決まれば、日本企業が本プロジェクトから安定してPGMの地金を購入する権利を有することになる。PGMの安定供給を図るためのビッグプロジェクトが、速く南アフリカで進行中である。

ボーリング調査で見つかった鉱床



2011年のボーリング調査で、地下600mを超えたところのサンプルコアから高品位のPGMが確認された。この写真のコアサンプルにはPGMが1t中に20g程度含まれている。

南アフリカ・ウォーターバーグのボーリング調査の様子



ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの6元素であり、いずれも貴金属で水には反応せず、酸や塩基に侵され難い。

PGMは一つの鉱石からほぼすべての金属が産出されるが、その鉱石を含む鉱床は南アフリカ共和国、ロシアなどごく限られた地域にしか存在せず、PGM全体の約91%が南アフリカ1国に集中している(図5)。

鉱石中に存在する各々のPGMの比率は異なるが、基本的には白金とパラジウムが大半を占め、その他の金属は20%以下しか存在しない例もある。そのため、ある特定のPGMを多く得ようとすると、必ずと白金やパラジウムの生産量を増やすこととなり、目的のPGMに限っての増産や生産調整が難

しくなる。

パラジウムの全世界の需要量は年間約300純分tであり、そのうち日本の需要量は約11%を占めている(図6)。

パラジウムが工業用途として注目されたのは、排気ガス浄化用触媒に利用されたことがきっかけである。自動車に対する排気ガス規制が強化されたことで、NOxなどの有害物質を浄化する触媒の需要が高まり、白金やパラジウムが使われるようになった。2017年以前はパラジウムは白金より安価であったが、現在は白金より高価であり、ウクライナ危機もあり価格が不安定になっている。

パラジウムの現在の主な用途はこの排気ガス浄化用触媒で、それ以外の用途として

はいわゆる「銀歯」と呼ばれる歯科治療用の金属材料や、電子回路用配線パターンなどがある。

また現在、世界の自動車メーカーはEVへのシフトを進めているが、今後のEVの普及の状況によってパラジウムの需要動向が大きく変わる可能性がある。

パラジウムの他の用途として、水素分離膜がある。金属の結晶格子中を拡散できる原子は水素に限られるので、超高純度水素を分離することができる。この他にも、水電解の電極としての利用が期待される。

(取材協力：独立行政法人エネルギー・金属資源機構、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 黒川晴正特任教授)

### 文 献

- (1) JOGMEC NEWS, 36(2014), 3. を元に作成
- (2) 新国際資源戦略, 経済産業省, (2020) <https://www.meti.go.jp/press/2019/03/20200330009/20200330009-1.pdf> (accessed, Nov. 1st, 2022)
- (3) 鉱物資源マテリアルフロー2021, コバルト [https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2022/08/material\\_flow2021\\_Co.pdf](https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2022/08/material_flow2021_Co.pdf) (accessed, Oct. 11th, 2022)
- (4) 日産自動車ホームページ <https://global.nissannews.com/ja-JP/releases/220520-02-j> (accessed, Nov. 1st, 2022)
- (5) 鉱物資源マテリアルフロー2021, 白金族 [https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2022/08/material\\_flow2021\\_PGM.pdf](https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2022/08/material_flow2021_PGM.pdf) (accessed, Oct. 11th, 2022)
- (6) JOGMEC NEWS, 54(2018), 6-7.

# 高機能なレアメタル

## 破壊の力学Q&A大系

～壊れない製品設計のための実践マニュアル～

服部敏雄 著  
B5判・576頁  
2022年9月 59,400円(税込)  
発行所名：(株)エヌ・ティー・エス  
ISBN 978-4-86043-806-7  
〒102-0091  
東京都千代田区北の丸公園2-1  
科学技術館2階  
TEL：03-5224-5430  
FAX：03-5224-5407  
URL：http://www.nts-book.co.jp/



重大事故に繋がる機械・構造物材料の破壊・損傷。  
それを未然に防ぐ破壊の力学をQ&Aによりマスター！  
破壊に関する考え得る全ての問がここにある！  
手にしてすぐ使える痒い所に手が届く編集！

## 接着界面解析と次世代接着接合技術

堀内 伸 監修  
B5判・448頁  
2022年10月 59,400円(税込)  
発行所名：(株)エヌ・ティー・エス  
ISBN 978-4-86043-796-1  
〒102-0091  
東京都千代田区北の丸公園2-1  
科学技術館2階  
TEL：03-5224-5430  
FAX：03-5224-5407  
URL：http://www.nts-book.co.jp/



新たな手法で接着界面を3次元的、複合的に解析・評価。  
異なるスケールの時空間接着界面現象をまとめた唯一の書。  
破壊・劣化に繋がる要因を特定するための様々な試みも解説。  
さらに、接着接合界面の新しい解析技術を応用した新規接着剤  
の開発、次世代接着接合技術についても詳解！

## 次世代高速通信に対応する光回路実装、 デバイスの開発

並木 周、松浦 裕之ほか60名  
A4判・約500頁 2022年11月発行  
定価：88,000円(税込み)  
アカデミック割引価格：33,000円(税込み)  
発行所名：(株)技術情報協会  
ISBN：978-4-86104-901-9  
〒141-0031  
東京都品川区西五反田2-29-5  
日幸五反田ビル8F  
TEL：03-5436-7744  
FAX：03-5436-7745  
URL：http://www.gijutu.co.jp/



試読可(約1週間)

Beyond5G、6Gに向けたシリコンフォトニクス、モジュール、集積  
デバイス、光電コパッケージ、フォトニクスポリマー、光接続部品、  
光電変換デバイス、光導波路、光変調器の開発事例、など光通  
信に向けたデバイス開発事例と通信技術動向を一冊に凝縮

## 二次電池の材料に関する最新技術開発

金村聖志、佐藤登ほか77名  
A4判・約738頁 2022年6月発行  
定価：88,000円(税込み)  
アカデミック割引価格：33,000円(税込み)  
発行所名：(株)技術情報協会  
ISBN：978-4-86104-885-2  
〒141-0031  
東京都品川区西五反田2-29-5  
日幸五反田ビル8F  
TEL：03-5436-7744  
FAX：03-5436-7745  
URL：http://www.gijutu.co.jp/



試読可(約1週間)

電池を燃やさないための「断熱」、「電解質の全固体化」、4.5～  
5Vに耐えられる電極素材、電極-電解質の界面電気抵抗を低  
減できる材料、軟らかい電池、温度差などの新しい発電方式の  
電池、2価イオン電池などの次世代型蓄電池向けの用いられる  
新材料、電池材料のリサイクルなどを総説。

## 自動運転車に向けた電子機器・ 部品の開発と制御技術

伊藤 嘉浩、中野 稔久ほか83名  
A4判・約582頁 2022年6月発行  
定価：88,000円(税込み)  
アカデミック割引価格：33,000円(税込み)  
発行所名：(株)技術情報協会  
ISBN：978-4-86104-884-5  
〒141-0031  
東京都品川区西五反田2-29-5  
日幸五反田ビル8F  
TEL：03-5436-7744  
FAX：03-5436-7745  
URL：http://www.gijutu.co.jp/



試読可(約1週間)

低遅延な車載ネットワーク、通信技術、車載センサ開発、カメラ、  
ミリ波レーダを用いた走行環境認識、自動運転に向けた認知AI  
技術、車載カメラと慣性センサを用いた推定、予測、車両制御技  
術など、安全で高精度な自動運転に向けた研究、開発事例を1冊  
に凝縮。

## 書籍ガイド・広告募集！

かねてより会員読者より要望されておりました  
「書籍」情報を発信する広告特集です。

1コマ(1/6頁) ¥18,000(税別)

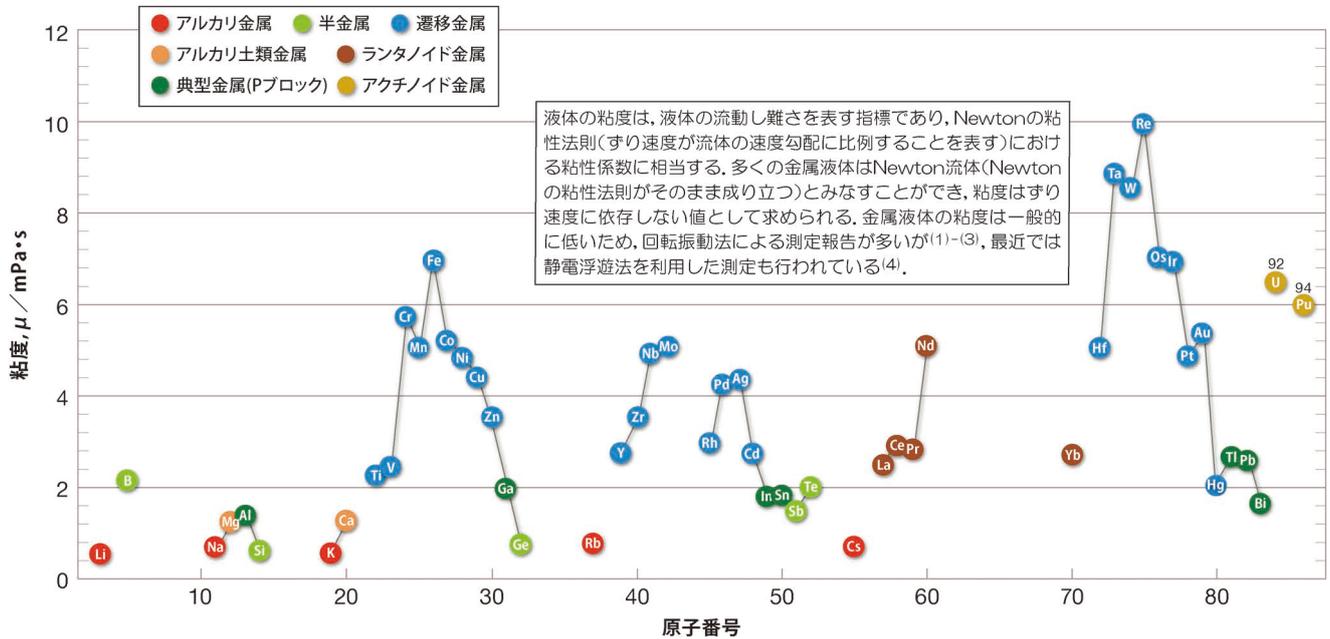
次回は、6月号(6/1発行)に掲載致します。

広告掲載のお問い合わせ・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 : http://www.meihosha.co.jp

# 金属なんでもランキング! No.20 純金属液体の粘度



## 参考文献：

- (1) T. Iida and R. L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications, (1988).
- (2) L. Battezzati and A. L. Greer: Acta Metall., **37** (1989), 1791-1802.
- (3) M. J. Assael, I. J. Armyra, J. Brillo, S. V. Stankus, J. Wu and W. A. Wakeham: J. Phys. Chem. Ref. Data, **41** (2012), 033101.
- (4) T. Ishikawa, P. F. Paradis, J. T. Okada, M. V. Kumar and Y. Watanabe: J. Chem. Thermodynamics, **65** (2013), 1-6.

次号！金属素描 No.26 金

# FRITSCH “NANO 領域”

## 遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

### モデル P-7

**新型**

#### 特色

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



### 従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

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



フリッチュ社が開発した遊星型シリーズのバイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

#### 全機種共通の特長

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



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

## フリッチュジャパン株式会社

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

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

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

# ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
<b>純金属</b>			<b>高純度金属</b>			<b>中間合金</b>		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	磷	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム粉	99.7%	粉末	ビスマス	99.999%	粒状100g入	マグネシウム	Mg 50%	約80gインゴット
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
ポロクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ポロアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	コバルト	Co 10%	〃
ビスマス	99.99%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	ニッケル	Ni 30%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	鉄	Fe 10%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	Ti 50%	〃
金属クロム	99%	塊状	インジウム	99.999%	粒状100g入	ジルコニウム	Zr 50%	〃
電解クロム	99%	薄片状	インジウム	〃	約100g塊	ボロン	B 2%	粒状
クロム粉	99%	粉末500g入	マニガン	99.999%	薄片状	アルミ	Cu 40%	約5~7kgインゴット
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	99.999%	粒状100g入	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	錫	〃	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	ル	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	ル	99.999%	粒状100g入	アルミコバルト	Co 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミタングステン	W 2.5%	〃
マグネシウム100	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	チタ	99.9%	5φ×150mm	アルミ鉄	Fe 50%	塊状
電解マンガン	99.9%	薄片状	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
モリブデン粉	99.9%	粉末	<b>レアアースメタル</b>			アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	イトリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
ニオブ粉	〃	粉末	ランタム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	セラジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
ニッケルベレット	99.97%	6~12mm球状	ネオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
レニウム粉	99.99%	粉末	サマリウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
ルニウム粉	99.9%	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
アンチモン	99.9%	塊状	テルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	ジスプロシウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ホルミウム	〃	〃	<b>Uアロイ(低融点合金)</b>		
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	エルビウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
錫粒	〃	粒状	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
タンタル粉	〃	粉末	ルセリウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	セリウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 95	95±2°C	〃
チタン板	JIS1種	250×250×1mm	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm 200g入	Uアロイ 100	100±2°C	〃
バナジウム	99.7%	3~10mm小塊	<b>フェロアロイ</b>			Uアロイ 124	124±2°C	〃
バナジウム粉	〃	粉末	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	Uアロイ 150A	150±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm			
タングステンスクラップ	99%	板状	フェロバナジウム	V 80%	3~15mm			
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロボロン	B 20%	1~30mm			
亜鉛粒	〃	粒状	カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

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

FAX (03)  
**3294-9336**

株式会社 **平野清左衛門商店**  
 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03)3292-0811

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

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

## 第39回 優秀ポスター賞受賞者 41名

(2022年9月29日授賞決定) (五十音順)



DFT 計算による硫化亜鉛結晶における  
転位運動のポテンシャル障壁評価  
(P165)

名古屋大学 赤木優作君, 星野聖奈君,  
大島 優君, 横井達矢君,  
名古屋大学, JFCC 松永克志君



マルテンサイト変態を模倣したセル格子  
材料(P21)

大阪大学 鐘ヶ江壮介君, 奥川将行君,  
小泉雄一郎君



Na-rich アンチペロプスカイト化合物の  
合成とイオン伝導性に及ぼす多価イオン  
ドーピングの影響(P242)

名古屋工業大学 伊藤栞子君,  
宮崎怜雄奈君, 日原岳彦君



FCC 鉄中の転位-粒界相互作用の分子動  
力学シミュレーション(P49)

九州大学 川津孝介君,  
九州大学(現:日本製鉄株式会社) 兵頭克敏君,  
九州大学 土山聡宏君



分子動力学法による Ni-Al 合金におけ  
る Ni 固溶体の核生成の解析(P158)

北海道大学 大江弘拳君,  
東京大学 澁田 靖君,  
京都工芸繊維大学 高木知弘君,  
北海道大学 大野宗一君



Au-Cu-Al 生体用形状記憶合金の機械的  
性質に及ぼす貴金属元素添加の影響  
(P212)

東京工業大学 栗原知希君,  
野平直希君, 邱 琬婷君,  
東京工業大学, 東京医科歯科大学 海瀬 晃君,  
東京工業大学 田原正樹君, 曾根正人君,  
田中貴金属工業株式会社 後藤研滋君,  
東京医科歯科大学 埴 隆夫君,  
東京工業大学 細田秀樹君



HCP 構造を有する Ti-Al-O 合金の組織  
と高温強度(P221)

東北大学 大川裕輝君, 大森俊洋君,  
貝沼亮介君



ダブルペロプスカイト型 Ba<sub>2</sub>YbNbO<sub>6</sub> を  
添加した YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 薄膜の構造解析  
(P29)

九州工業大学 黒木優成君, 石丸 学君,  
堀出朋哉君, 松本 要君,  
静岡大学 喜多隆介君



光インデンテーション法を用いた酸化亜  
鉛結晶の転位挙動における光環境効果の  
評価(P44)

大阪大学 大栗洋人君, 李 燕君,  
東京大学 栃木栄太君,  
ダルムシュタット工科大学 方 旭飛君,  
大阪大学 谷垣健一君,  
名古屋大学 大島 優君, 松永克志君,  
大阪大学 中村篤智君



誘電体エラストマを用いたソフトグリッ  
パの開発(P124)

福岡工業大学 小林正人君, 朱 世杰君,  
末廣優汰君, 益崎 徹君, 山崎康平君



耳小骨アパタイト配向化による聴覚機能  
への影響(P82)

大阪大学 大原秀真君, 松坂匡晃君,  
松垣あいら君,  
大阪大学, 富山大学 石本卓也君,  
慶応大学 黒田有希子君, 松尾光一君,  
大阪大学 中野貴由君



純マグネシウム単結晶の非底面すべりに  
よる変形挙動の結晶方位依存性(P107)

熊本大学 坂井優斗君, 三谷健斗君,  
津志田雅之君, 北原弘基君, 安藤新二君



アコースティックエミッション法を用い  
た Mg-Al 合金の塩水環境におけるアノ  
ード分極時の腐食挙動調査(P58)

熊本大学 沖 能瑠君, 山崎倫昭君,  
Charles University Drozdenko Daria 君



45 mass%LiBr 水溶液に浸漬した銅の腐  
食減少量に及ぼす Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の影響  
(P59)

関西大学 嵯峨山葵君,  
株式会社荏原製作所 入江智芳君,  
関西大学 春名 匠君



深層生成モデルによる多結晶原子構造の特微量抽出および復元 (P32)  
 東京大学 佐瀬浩平君, 野田航汰君,  
 澁田 靖君



高純度 Al 合金の局所力学特性における添加元素の影響解明 (P169)  
 大阪府立大学 寺崎保裕君,  
 大阪府立大学(現:大同特殊鋼株式会社) 望月喬史君,  
 大阪産業技術研究所 小島淳平君,  
 大阪公立大学 瀧川順庸君



臭化リチウム水溶液中での銅の腐食挙動に及ぼす臭化物イオン濃度の影響 (P93)  
 関西大学 佐藤悠然君, 春名 匠君



金属 V 箔の精密酸化制御によるバナジウム酸化物薄膜の作製 (P217)  
 熊本大学 永田美豊君, 松田光弘君,  
 姫野雄太君,  
 九州大学 光原昌寿君,  
 熊本大学 志田賢二君, 松田元秀君



非等モル比ハイエントロピー合金における粒界移動—元素組成が粒界移動抵抗に与える影響— (P170)  
 金沢大学 塩谷光平君, 新山友暁君,  
 下川智嗣君



Mn-Bi-Sn の磁場中反応と相成長 (P127)  
 鹿児島大学 中元航太君, 三井好古君,  
 小林領太君,  
 東北大学 高橋弘紀君,  
 鹿児島大学 小山佳一君



高温蓄熱システムのための Al-Ni 合金系相変化マイクロカプセルの開発 (P236)  
 北海道大学 清水友斗君,  
 Ade Kurniawan 君, Melbert Jeem 君,  
 能村貴宏君



X 線異常散乱法を用いた Hf-Ni 系非晶質合金の構造評価 (P147)  
 東北大学 新妻佑斗君, 川又 透君,  
 杉山和正君



液相法で合成したチタン含有ピロリン酸塩ガラスの構造とイオン溶出能 (P210)  
 産業技術総合研究所, 中部大学 白木翔大君,  
 名古屋工業大学 小幡亜希子君,  
 中部大学 櫻井 誠君,  
 産業技術総合研究所 永田夫久江君,  
 李 誠鎬君



生体吸収性骨補填材の生体内動態解明 (P206)  
 大阪大学 丹羽陽一朗君,  
 松垣あいら君, 石本卓也君, 中野貴由君



ルチル型二酸化チタンの転位コアと光伝導特性 (P166)  
 名古屋大学 高城杏奈君, 大島 優君,  
 横井達矢君,  
 大阪大学, JST 中村篤智君,  
 名古屋大学, JFCC 松永克志君



自動車用ダイクエンチ鋼のビッカース硬さと電磁氣的性質の関係 (P200)  
 岩手大学 沼倉恭平君, 大高一将君,  
 清水一行君, 村上 武君, 鎌田康寛君



レーザ粉末床溶融結合法による Inconel 738LC 造形体における層間インターバルの熱履歴およびき裂発生挙動への影響 (P76)  
 物質材料研究機構, 芝浦工業大学 高田悠介君,  
 物質材料研究機構 草野正大君,  
 芝浦工業大学 湯本敦史君,  
 物質材料研究機構 渡邊 誠君



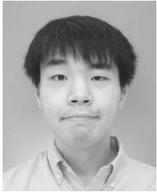
水中光照射下におけるドーピング誘起光学的相転移 (P128)  
 北海道大学 早野彩夏君,  
 Melbert Jeem 君, 林 學毅君,  
 張 麗華君, 渡辺精一君



湿式改質処理したアルミニウムドロスの硫化水素除去材としての有効利用 (P192)  
 東北大学 仲鉢優臣君, 平木岳人君,  
 佐々木康君, 三木貴博君, 長坂徹也君



7000系アルミニウム合金における水素脆化亀裂発生挙動のマルチモーダル 3D イメージベース解析 (P119)  
 九州大学 比嘉良太君, 藤原比呂君,  
 戸田裕之君,  
 豊橋技術科学大学 小林正和君,  
 JAEA 海老原健一君,  
 京都大学 平山恭介君,  
 岩手大学 清水一行君



TiNi 合金の B19' マルテンサイトの晶癖面における塑性緩和の運動学的解析 (P18)

東京工業大学 彦坂 元君,  
平間 慧君, 篠原百合君,  
九州大学 赤嶺大志君, 西田 稔君,  
東京工業大学 稲邑朋也君



生体用 Co-Cr-Fe-Ni-Mo 合金の微細組織および機械的特性に及ぼす加工熱処理の影響 (P205)

東北大学 檜山 快君,  
近畿大学 植木洗輔君,  
東北大学 上田恭介君, 成島尚之君



マグネシウム-イットリウム合金単結晶の 3 点曲げ変形挙動 (P232)

熊本大学 藤原孝哉君,  
熊本大学 (現: 日本精工株式会社) 古川 翔君,  
熊本大学 北原弘基君, 安藤新二君



様々な炭酸含有量の炭酸アパタイト被覆純 Mg の電気化学測定による耐食性評価 (P207)

早稲田大学, 物質・材料研究機構 緑川壱丸君,  
早稲田大学 山本知之君,  
早稲田大学, 物質・材料研究機構 廣本祥子君



Ti-6Mo-10Al 合金単結晶の応力誘起マルテンサイト変態挙動 (P97)

東京工業大学 宮川靖弥君,  
野平直希君, 邱 琬婷君,  
東京工業大学, 東京医科歯科大学 海瀬 晃君,  
東京工業大学 田原正樹君, 細田秀樹君



Ti-Ni 合金単結晶を用いた応力誘起マルテンサイトの結晶学的解析 (P20)

東京工業大学 森 千紘君,  
野平直希君, 邱 琬婷君, 海瀬 晃君,  
田原正樹君, 細田秀樹君



純鉄へのショットピーニングで生じる加工変質層の初期形成過程 (P14)

名古屋工業大学 森下泰智君,  
佐藤 尚君, 森谷智一君, 渡邊義見君



Co<sub>20</sub>Cr<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub> medium entropy alloy の冷間圧延変形組織と再結晶挙動 (P138)

京都大学 山本健太郎君, 吉田周平君,  
山崎直人君,  
JAEA Gong Wu 君, 川崎卓郎君,  
Harjo Stefanus 君,  
京都大学 辻 伸泰君



Evaluation of irradiation hardening in ion-irradiated RAFM steel F82H using ultra - small testing technologies (USTTs) (P116)

Tohoku University **Geng Diancheng 君**,  
Yu Hao 君, Okuno Yasuki 君,  
QST Kurotaki Hironori 君,  
Nozawa Takashi 君, Ando Masami 君,  
Tanigawa Hiroyasu 君,  
Tohoku University Kondo Sosuke 君,  
Kasada Ryuta 君



Identification of plasticity initiation in Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glass via nanoindentation (P53)

Kyushu University, National Institute for Materials Science **POMES Silvia 君**,  
Toyohashi University of Technology 足立 望君,  
National Institute for Materials Science 譯田真人君,  
Kyushu University, National Institute for Materials Science 大村孝仁君



LPSO 相を持つ Mg-Zn-Y 合金の高温圧縮時のキンク形成の検討 (P48)

東京大学 **SHEN Yu 君**,  
Briffod Fabien 君, 白岩隆行君,  
榎 学君

～ おめでとうございます ～

◇2022年秋期講演大会時の優秀ポスター賞および高校生・高専学生ポスター賞受賞の皆様です。◇

第8回高校生・高専学生ポスター賞受賞者(日本金属学会会長賞1件, 最優秀賞1件, 優秀賞10件)  
(2022年9月29日発表 講演番号順)

高校生ポスター-日本金属学会会長賞



1. アルミ缶を用いた人工ルビーの合成(HSP21)  
福島県立福島高等学校  
大内葵衣君, 遠藤滉祐君, 佐藤 佑君, 佐藤琢磨君(指導教員)



5. マグネシウム2次電池の実用化に向けたイオン拡散の研究(HSP9)  
兵庫県立宝塚北高等学校  
大庭颯来君, 三井楓月君, 上田悠人君, 金古雄大君, 山脇佳奈君, 大林奈園君(指導教員)

高校生ポスター-最優秀賞



1. 落ち葉からプラスチック~持続可能な循環型社会構築のための新資源の開発~(HSP3)  
東京都立日比谷高等学校  
村田美佳君, 藤原將起君(指導教員)



6. ゼオライトと酸化チタンによる二酸化窒素の除去(HSP14)  
岩手県立一関第一高等学校  
浅間智陽君, 阿部空羽君, 伊藤優太君, 千葉里音君, 下瀬川弘人君, 大平昌次君(指導教員)

高校生ポスター-優秀賞



1. 金属の表面積に関する研究(HSP2)  
栃木県立栃木高等学校  
角田 翔君, 寺内空来君, 市村和輝君, 阿部友樹君(指導教員)



7. フェーリング反応で黄色沈殿を生成する条件(HSP15)  
京都府立洛北高等学校  
松田理歩君, 高木優月君, 前川万貴子君, 坂本弘樹君(指導教員)



2. 植物廃棄物を利用したプラスチック代替品としての生分解性素材の作製(HSP4)  
岡山県立岡山一宮高等学校  
枝松野花君, 白石暁良君, 梶野義貴君, 永木妃菜君, 末廣弘毅君(指導教員)



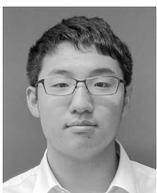
8. 熱分解によるタンタルコンデンサからのタンタル焼結体の回収における添加物の影響と効果(HSP18)  
東京都立科学技術高等学校  
清水梨穂君, 森田直之君(指導教員)



3. 人工宝石の製造 ~ルビーの生成条件を探る~(HSP6)  
東京学芸大学附属国際中等教育学校  
松永一汰君, 鮫島朋美君(指導教員)



9. 銅の色を自由自在に変える~メッキと酸化被膜によるアプローチ~(HSP19)  
東京都立小石川中等教育学校  
武井智咲君, 鈴木 凜君, 日吉雪乃君, 土屋 徹君(指導教員)



4. マグネシウムとヨウ素を用いた次世代型電池の開発(HSP7)  
福島県立福島高等学校  
菅野凌大君, 高橋昌弘君(指導教員)



10. アルミニウムとイチゴの溶解(HSP20)  
兵庫県立宝塚北高等学校  
志手銀河君, 岡部矩史君, 川口拓真君, 笹部祐也君, 岸田 純君, 大林奈園君(指導教員)

◇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](#) ご覧ください）

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 <b>33歳以下</b> 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，材料プロセッシング，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 <b>40歳以下</b> の若手研究者に授賞する。
論文賞	前年1ヶ年の会誌または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，材料プロセッシング，工業材料
新進論文賞	前年1ヶ年の会誌またはMaterials Transactionsに掲載された <b>35歳以下</b> 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。
高校生・高専学生ポスター賞	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20回 World Materials Day Award(日本金属学会)受賞者(2022年9月22日)

IOMMMS(International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では、国際連携活動の一環として、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰しております。本年は下記の通り、2022年11月2日(水)に顕彰いたしました。

World Materials Day Award ~ Congratulations!! ~

**Winner(優秀賞)** (1件)

(第2部門)

「見て、触れて、知る材料の世界!!」

久留米工業高等専門学校 浦悠太郎 君、久保山蓮太郎 君、白濱ひなた 君、長谷川菜花 君、藤尾葉月 君、御園 樹 君、村上優翔 君

**部門賞**

第2部門賞(1件)

「SDGs に対応した黒色釉薬を施釉した萬古焼土鍋～釉薬の遷移金属と熱効率～」

鈴鹿工業高等専門学校 池田衣梨亜 君、鳥羽真綾 君、白井颯志 君、水野雄太 君



**Winner** 久留米工業高等専門学校



第2部門賞 鈴鹿工業高等専門学校

第1部門：社会における材料の重要性を示すホームページ。

第2部門：学園祭やキャンパスオープンデー等での該当する展示物，作品等。

第3部門：その他(材料教育プロジェクト，青少年対象の材料実験等)

# 企画にあたって

乾 晴 行\*

構造材料には常に高強度かつ高延性/靱性が求められる。しかし、塑性変形の主体として転位の運動を考えれば、強度を向上させるために転位の運動を抑制すると延性/靱性が損なわれ、高強度・高延性/靱性を両立することは一般的には困難である。この強度と延性/靱性のトレードオフの関係の克服は構造材料開発の積年の課題である。塑性変形の主体として転位をも含む「プラストン」<sup>(1)</sup>という上位概念を提案しこの課題に挑戦している。「プラストン」とは、高応力下で集団励起された原子集団であり、応力レベル、結晶方位、温度などに依存して最もエネルギー的に有利な変形モードを選択して核生成し、変形を担うべく運動する変形子である。核生成場所には、結晶育成時に導入された転位などの欠陥、結晶表面、結晶粒界など様々考えられる。塑性変形がせん断変形であることから、プラストンは応力下で線状の集団励起された原子集団として結晶中を伝播する。図1は通常の転位を例としてこの様子を表している。プラストンが通常の転位の場合、転位が運動する結晶面を境にその上下の結晶にバーガースベクトル分だけ相対変位が生じる。プラストンには通常の転位だけでなく、変形双晶、相変態などを生じる部分転位や、複数のすべり面を同時にすべるシンクロシアー転位<sup>(2)(3)</sup>、ある結晶体積でバーガースベクトルとは異なる複雑な原子変位を伴うゾナル転位<sup>(4)(5)</sup>など様々考えられる。いずれにせよ、最もエネルギー的に有利な変形モードとして選択されたものになるはずである。均一伸びを増大させるにはConsideredの塑性不安定性条件から加工硬化を維持する必要がある。ある変形モード(例えば、通常の転位)で塑性変形が進行し、加工硬化率が低減しても、より高い応力レベルが活性化に必要な次の変形モード(例えば、変形双晶を生じる部分転位)が活性化し加工硬化率を維持すれば、高強度を維持しつつ、延性/靱性も向上させることができるはずである(図2)。すなわち、このように多段階で活性化される変形モード

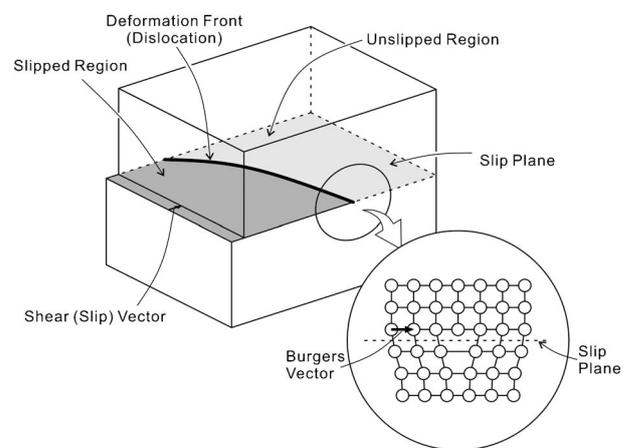


図1 結晶材料の塑性変形素過程の模式図。結晶に変位を与えるプラストン(応力下で集団励起された原子集団)が線状に伝播する(文献(1)より)。

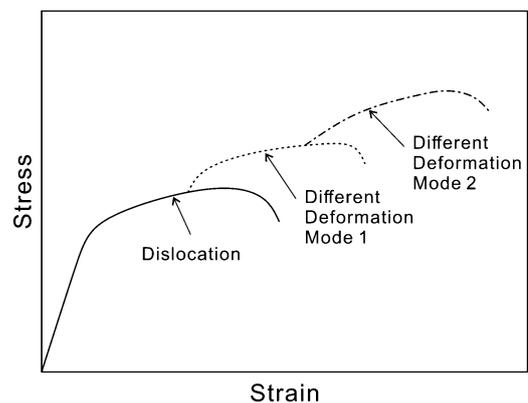


図2 高強度・高延性を実現する多段階プラストン核生成を伴う応力-歪み曲線の模式図(文献(1)より)。

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)  
 Preface to Special Issue on Recent Advances in the Understanding of Plaston; Haruyuki Inui\* (\*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)  
 Keywords: Plaston, nucleation, motion, strength, ductility, dislocation, twinning, martensitic transformation, synchroshear dislocation, zonal dislocation  
 2022年7月14日受理[doi:10.2320/materia.61.835]

こそプラストンであり、このようなプラストンの活性化を制御する学理が確立できれば、強度と延性/靱性のトレードオフの関係が克服できる可能性が見えてくるはずである。

プラストンに基づく変形現象研究会(活動期間2013年3月～2022年2月；2期10年間)では、上記のような観点から、新規な挑戦的概念であるプラストンの材料科学に関する基礎的議論を行ってきた。本特集では、実験、理論計算から得られたプラストンの核生成、運動に関する基礎知見やプラストン概念の実際の材料への応用に関する最新の知見を解説いただいた。本会会員の皆様方をはじめ多くの方々に興味を持っていただく契機となれば幸甚である。最後に、本特集を企画するにあたり、ご尽力いただいた京都大学 川口利奈先生、会報編集委員の皆様、執筆を快諾いただいた著者の先生方に心より御礼申し上げます。

## 文 献

- (1) The Plaston Concept—Plastic Deformation in Structural Materials: I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui (Editors), Springer (2021).
- (2) M. L. Kronberg: Acta Metall., **5**(1957), 507.
- (3) H. Inui, M. Moriwaki, K. Ito and M. Yamaguchi: Phil. Mag. A, **77**(1998), 375.
- (4) M. L. Kronberg: J. Nucl. Mater., **1**(1959), 85.
- (5) K. Kishida, M. Okutani and H. Inui: Acta Mater., **228** (2022), 117756.



乾 晴行

★★  
 1988年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
 1988年 アメリカ合衆国ペンシルバニア大学材料科学科博士研究員  
 2004年11月- 現職  
 専門分野：結晶塑性学、金属間化合物  
 ©金属間化合物、ハイエントロピー合金をはじめとする金属系構造材料の結晶塑性に関する研究に従事。  
 ★★★

## 脆性硬質材料におけるプラストンの活性化

岸田 恭輔<sup>1)</sup> 乾 晴行<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

半導体材料，セラミックス材料，金属間化合物材料などの結晶性材料は非常に高強度ではあるが，多くの場合一般的な変形条件では室温付近で脆性的な性質を示す，いわゆる脆性硬質材料である<sup>(1)-(3)</sup>．これらの脆性硬質材料は，様々な構造用金属材料中に析出物として形成した場合にも材料全体の脆化を引き起こすことが多いため，しばしば忌み嫌われる存在として扱われてきた．一方最近の研究により，ステンレス鋼や新規構造材料の候補であるハイエントロピー合金において，適切な組織形態で析出させることでバランスに優れた力学特性を発現しうることが報告されるようになり，これらの合金系を中心に強化相としての脆性硬質材料が注目を集めるようになっている<sup>(4)(5)</sup>．これら脆性硬質材料の力学特性の理解には，複雑な結晶中の転位をはじめとする塑性変形の担い手(プラストン：Plaston)の理解が必要であると考えられるが，その詳細についてはいまだ不明な点が多い．その理由の一つとして，これら結晶のバルク材においては，プラストンの活性化のために必要な応力が，マイクロクラックなどの微小欠陥を起点とする破壊応力よりも高く，塑性変形の導入が困難であることが考えられる．近年，このような微小欠陥に起因した塑性変形導入の困難さに関してはミクロンサイズの微小単結晶試験片を用いることで回避でき，脆性硬質材料においても室温近傍で塑性変形能を示す場合があることが明らかにされてきた<sup>(6)-(12)</sup>．以下では，脆性硬質材料の例として6H型SiC<sup>(10)</sup>とFe-Cr系 $\sigma$ 相<sup>(12)</sup>をとりあげ，それらにおける室温でのプラストンの活性化について詳述する．

## 2. 6H型SiC

六方晶多形のSiC(4H型，6H型)は，バルクサイズの単結晶の一軸圧縮試験では550°C以上の高温域においてのみ底面 $a$ すべりの活動により塑性変形し，底面すべり以外の変形モードは活動しないことが知られている<sup>(13)(14)</sup>．また底面 $a$ すべりを担う転位は高温域では2本のショックレー部分転位に分解したいわゆるグライド・セット転位として運動することが明らかにされている<sup>(13)(14)</sup>．このような6H型SiC(空間群： $P6_3/mc$ ， $a=0.31$  nm， $c=1.51$  nm)についてミクロンサイズの四角柱形状微小単結晶試験片(マイクロピラー試験片，正方形断面の辺の長さ $L=1\sim 7$   $\mu\text{m}$ )を作製し，底面 $a$ すべりが活動する方位(底面45°方位)で圧縮したところ，室温においても底面 $a$ すべりによる塑性変形が可能であることがわかった(図1(a))．底面 $a$ すべりの臨界分解せん断応力(CRSS)は5 GPa以上の非常に高い値をとり，軟質な面心立方金属や体心立方金属で報告されているような顕著な試験片サイズ依存性は見られない(図1(b))．また底面を運動する $a$ 転位は，バルク材の高温変形後にみられる部分転位に分解したグライド・セットとは様相が大きく異なり，らせん方向に強く配向した完全転位であることがわかった(図2)．これまでに報告されている高温変形時のCRSSの温度依存性と室温マイクロピラー試験で得られたCRSSの値を比較してみると，室温でのCRSS値は高温変形時のCRSSの温度依存性の外挿から推定される値よりもはるかに低い値となっており，室温でのCRSSを決定する熱活性化過程が高温変形時のものとは全く異なっていることがわかる(図3)．さらに1300°Cで約7%の圧縮変形後のバルク単結晶試料から作製したマイクロピラーを室温にて再圧縮試験しても応力-ひずみ

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻，京都大学構造材料元素戦略研究拠点；1)准教授，2)教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町) Activation of *Plaston* in Hard and Brittle Materials; Kyosuke Kishida\* and Haruyuki Inui\*\*(\*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. \*\*Center for Elements Strategy for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)  
Keywords: *plaston, hard and brittle materials, dislocations, zonal dislocations, micropillar compression*  
2022年7月25日受理[doi:10.2320/materia.61.837]

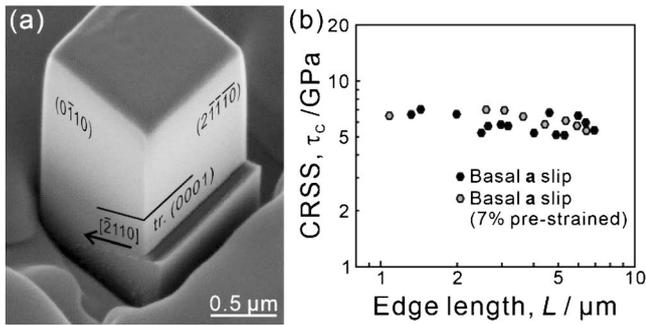


図1 6H型SiC単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形。(a) 変形後試料の外観、(b) 底面aすべりのCRSSのサイズ依存性。

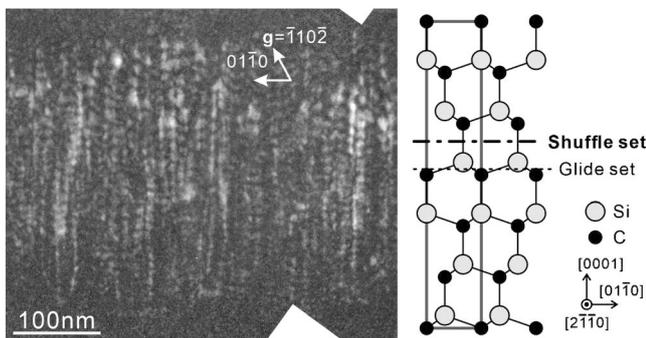


図2 6H型SiC単結晶マイクロピラー中で活動する底面a転位( $b=1/3[2\bar{1}10]$ )のウィークビーム像。

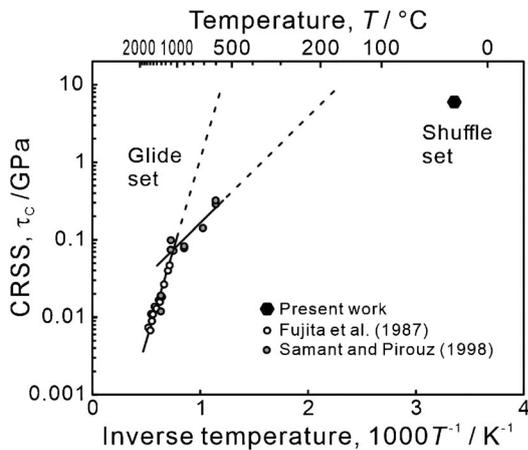


図3 6H型SiCの単結晶マイクロピラーの室温圧縮により得たCRSSと高温変形時のCRSSとの比較。

曲線の様相やCRSSの値にほとんど変化がなかったことから、高温で導入されたグライド・セット転位は室温ですべり運動できず転位源とならないことも明らかとなった<sup>(10)</sup>。これらの結果から、6H型SiCの室温単結晶マイクロピラー圧縮において活性化されたプラストンはシャッフル・セット転位であり、実験により得たCRSSの値は試料表面でのシャッフル・セット転位(プラストン)の核生成に必要な応力に相当すると結論付けられる。

### 3. Fe-Cr系σ相

ステンレス鋼や耐熱鋼中の析出物としてしばしば観察されるσ相化合物は、その複雑な結晶構造のため脆性的であると考えられてきた。σ相の結晶構造は正方晶D8<sub>b</sub>型(空間群： $P4_2/mnm$ ,  $c/a \sim 0.5$ )で、単位格子内に含まれる30個の原子が5種類の異なる原子サイトを占めている(図4(a))<sup>(15)</sup>。代表的なσ相であるFe-Cr系σ相では5種類の原子サイトはすべてFe原子とCr原子により混合占有されているため、実質的にはβ-Uの結晶構造である正方晶A<sub>b</sub>型と等価な構造である。またD8<sub>b</sub>/A<sub>b</sub>型構造は3種の原子層(A, B, C層)がc軸方向にACBCの順で積層した構造と記述でき、これらの3種の原子層のうち同じカゴメ型原子配置をとるA, B層(以下ではAカゴメ層, Bカゴメ層と呼ぶ)はc軸周りに互いに90度の回転関係にある(図4(b))。D8<sub>b</sub>/A<sub>b</sub>型構造を有する結晶の塑性変形挙動に関しては、β-Uにおいて{110}[001]すべりが主として活動する<sup>(16)</sup>ことが報告され、またそのすべり変形を担う転位としてZonal転位という特異な転位のモデルがKronbergにより提案されている<sup>(17)</sup>。Zonal転位モデルでは2枚の平行なすべり面により定義されるShear Zoneと呼ばれる領域内において、転位が完全に通過することによりAカゴメ層だった原子層の原子配列がBカゴメ層のものへと変化する(またその逆の変化も起こる)ように、転位芯部分において協調的原子移動が生じていると考えられている。しかしながら、これまでそのモデルの実験的検証は全く行われていなかった。このようなD8<sub>b</sub>/A<sub>b</sub>型構造を有する結晶において活動する転位の詳細を明らかにするため、Fe-50at%Cr組成を有するσ相単相多結晶試料からFe-Cr系σ相の単結晶マイクロピラーを作製し、圧縮試験と転位組織観察を行った<sup>(12)</sup>。荷重軸方位 $[5\bar{6}11]$ を有する単結晶マイクロピラーを室温にて圧縮変形したところ、β-Uの主要な変形モードと同じ(1 $\bar{1}0$ )[001]すべりの室温での導入に成功した(図5)。変形後の試料中に存在する(1 $\bar{1}0$ )上の

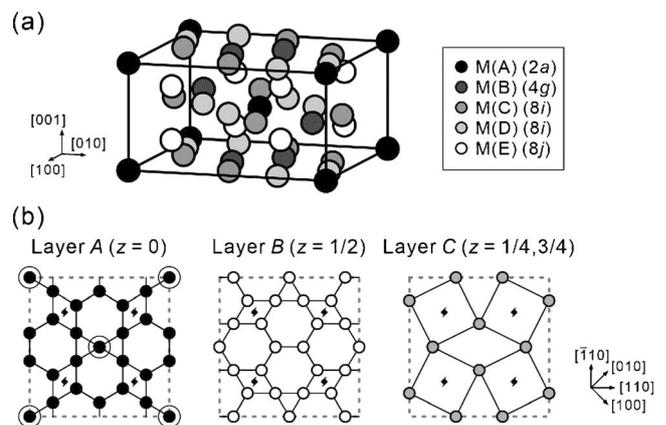


図4 (a) Fe-Cr系σ相の結晶構造ならびに(b) 3種の原子層の原子配列。

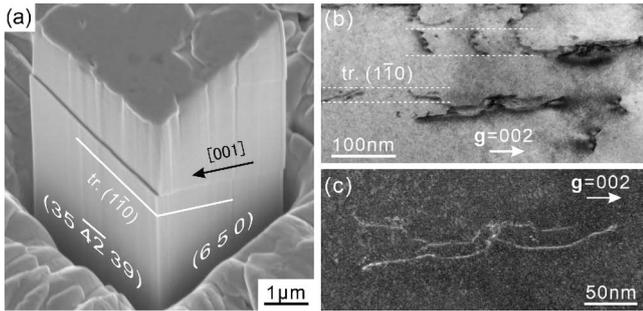


図5 Fe-Cr系 $\sigma$ 相単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形組織. (a) SEM像, (b) TEM明視野像, (c) ウィークビーム像.

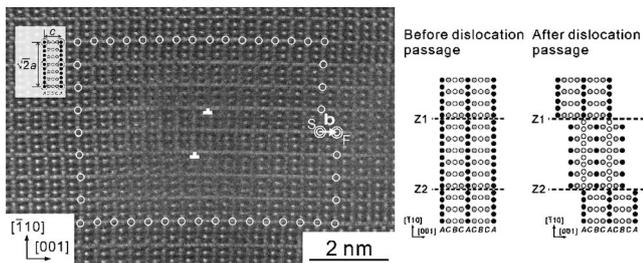


図6 Fe-Cr系 $\sigma$ 相中の $(1\bar{1}0)[001]$ 刃状転位の転位芯部分の高分解能STEM像.

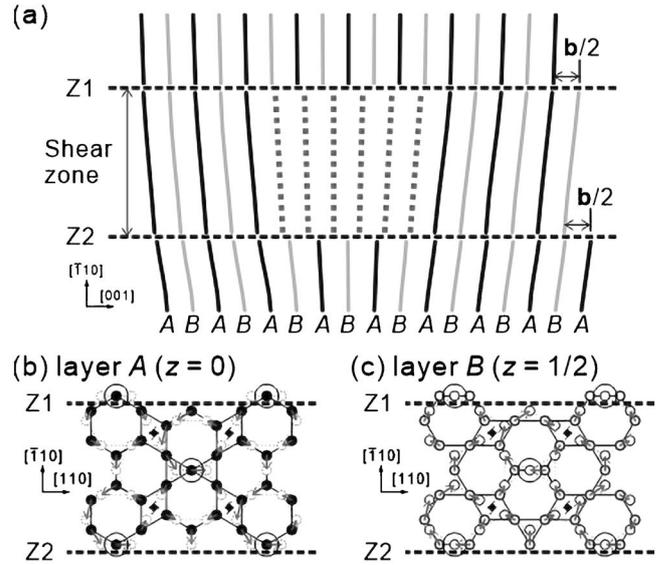


図7 Fe-Cr系 $\sigma$ 相中の $\{110\}[001]$ 刃状転位のZonal転位モデル. (a) Shear zone内の転位芯近傍での層構造の変化(A, Bカゴメ層のみ表示), (b) A, Bカゴメ層内における原子移動モデル.

#### 4. おわりに

$[001]$ 刃状転位の転位芯構造の高分解能走査透過電子顕微鏡観察により、完全転位のバーガースベクトル  $\mathbf{b}$  が $[001]$ であること、また $(1\bar{1}0)$ すべり面に対してほぼ垂直な方向に約1 nmほど離れた位置にあたかも2本の部分転位(バーガースベクトルはともに $1/2[001]$ に相当)が並んで存在しているように見える転位芯構造をとっていることがわかった(図6)。仮に通常の転位のように1枚のすべり面上で1本の $1/2[001]$ 部分転位がすべり運動した場合を考えると、その部分転位の後ろには積層欠陥(Aカゴメ層とBカゴメ層がすべり面で接する構造を持つ面欠陥)が形成されるはずであるが、転位芯の外側の領域ではそのような積層欠陥の形成は認められない。これらの結果により、Fe-Cr系 $\sigma$ 相中で室温において活動する $(1\bar{1}0)[001]$ 転位が、2枚の原子面の間(Shear zone)に存在する転位芯部分での協調的原子移動を伴うタイプの転位、すなわちZonal転位であることが実証できた。さらに詳細に転位芯構造を見ていくと、Kronbergにより提案されたZonal転位モデル<sup>(17)</sup>とは(1)Shear zoneを規定する2枚のすべり面の位置と(2)Shear zoneの高さ(2枚のすべり面間の距離)が異なることが明らかとなったことから、観察結果を基にZonal転位の転位芯構造を再現しうる協調的原子移動モデルを新たに提案した(図7)。新しいモデルはKronbergモデルにおいて考えられていたカゴメ層間の原子移動を必要とせず、すべての原子移動がそれぞれのカゴメ層内でのみ協調的起こるタイプのものであり、Kronbergモデルよりもはるかに容易に起こりうるモデルであると考えられる。

脆性硬質材料である6H型SiCとFe-Cr系 $\sigma$ 相において室温で活動可能なプラストンとその活性化のためのCRSSを、単結晶マイクロピラー圧縮試験法により同定した例を紹介した。いずれも従来法では同定が非常に困難なものであり、微小機械試験法が脆性硬質材料の室温力学特性の調査に非常に有効な手法であることがわかる。特にFe-Cr系 $\sigma$ 相において、多くの原子の協調的移動を伴うタイプの特異な転位、Zonal転位の活動を世界で初めて実験的に確認できたことは、特筆すべき成果である。今後、同様の微小機械試験法を他の脆性硬質材料に対しても適用することで、脆性硬質材料全般の塑性変形機構の解明が進むとともに、得られた知見をもとにした脆性硬質材料の有効利用策の確立が大いに期待できる。本研究をご支援いただいた文部科学省およびその委託研究先・京都大学構造材料元素戦略研究拠点(ESISM)に感謝いたします。

#### 文 献

- (1) 日本金属学会編：結晶の組成，丸善，(1977)．
- (2) 山口正治，乾 晴行，伊藤和博：金属間化合物入門，内田老鶴圃，(2004)．
- (3) 坂 公恭：結晶転位論-鉄から窒化ガリウムまで-，丸善出版，(2015)．
- (4) C. H. Shek, D. J. Li, K. W. Wong and J. K. L. Lai: Mater. Sci. Eng. A, **266**(1999), 30-36.
- (5) Y. H. Jo, W. M. Choi, D. G. Kim, A. Zargarani, K. Lee, H. Sung, S. S. Sohn, H. S. Kim, B. J. Lee and S. Lee: Mater. Sci. Eng. A, **743**(2019), 665-674.
- (6) J. Michler, K. Wasmer, S. Meier, F. Östlund and K. Leifer: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 043123.

- (7) K. Kishida, T. Maruyama, H. Matsunoshita, T. Fukuyama and H. Inui: *Acta Mater.*, **159**(2018), 416–428.
- (8) M. Higashi, S. Momono, K. Kishida, N. L. Okamoto and H. Inui: *Acta Mater.*, **161**(2018), 161–170.
- (9) K. Kishida, T. Fukuyama, T. Maruyama and H. Inui: *Sci. Rep.*, **10**(2020), 17983.
- (10) K. Kishida, Y. Shinkai and H. Inui: *Acta Mater.*, **187**(2020), 19–28.
- (11) K. Kishida, S. Nakatsuka, H. Nose and H. Inui: *Acta Mater.*, **223**(2022), 117468.
- (12) K. Kishida, M. Okutani and H. Inui: *Acta Mater.*, **228**(2022), 117756.
- (13) S. Fujita, K. Maeda and S. Hyodo: *Philos. Mag. A*, **55**(1987), 203–215.
- (14) A. V. Samant and P. Pirouz: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **16**(1998), 277–289.
- (15) G. Bergman and D. P. Shoemaker: *Acta Cryst.*, **7**(1954), 857–865.
- (16) A. N. Holden: *Acta Cryst.*, **5**(1952), 182–184.
- (17) M. L. Kronberg: *J. Nucl. Mater.*, **1**(1959), 85–95.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

岸田恭輔  
 1998年3月 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了  
 1999年10月 科学技術庁 金属材料技術研究所 研究員  
 2005年4月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助手  
 2007年4月 現職  
 専門分野: 結晶物性学  
 ◎構造用材料の力学特性, 格子欠陥に関する研究に従事.  
 微小試験片を用いた力学特性評価, 透過電子顕微鏡法を用いた結晶・欠陥構造解析を中心に活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



岸田恭輔



乾 晴行

# 第一原理フォノン計算によるせん断応力下の結晶における原子の集団運動

田中 功<sup>1)</sup> 溝上慧祐<sup>2)</sup> 世古敦人<sup>3)</sup> 東後篤史<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

プラストンとは、固体材料における塑性変形の素過程を示す。応力下で集団励起された原子集団が核形成し、その運動により塑性変形が生じる<sup>(1)</sup>。プラストンは、結晶表面(単結晶)や結晶粒界(多結晶)、亀裂先端で優先的に核形成し、結晶方位、応力レベル、変形速度・温度などに応じて、種々の転位、双晶やマルテンサイトなどに進展する。プラストンを制御することで高強度材料に延性を付与することや、脆性破壊を抑制することが可能となるため、この素過程についての実験および理論計算、そしてプラストン概念に基づいた材料設計や開発が近年精力的に行われている<sup>(2)</sup>。

プラストンの理論計算には、対象とする時間・空間スケールに応じて、様々な方法が用いられる。本特集では、プラス

トンの原子論的解析について尾方ら<sup>(3)</sup>の計算や、栃木ら<sup>(4)</sup>の実験結果が紹介されている。本稿では、第一原理計算による研究成果を述べる。対象とするのは、HCP構造のチタンおよびマグネシウムの $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶である。両者ともに軸比 $c/a$ が $\sqrt{3}$ よりも小さく、この双晶変形は $c$ 軸引張で活性化される。図1に示すように、単結晶を塑性変形させた場合に、試料表面でプラストンが核形成し、それが進展すると母相・双晶界面が形成される。そして、この界面が移動することで、双晶変形が進展する。

## 2. 完全結晶の双晶変形に伴うシャフリング

HCP構造のように、1つの格子点に複数の原子が所属している結晶を双晶変形させるには、単位胞のせん断変形と共に、原子位置の短距離移動が必要になる。これをシャフリングと呼ぶ。シャフリングの原子過程については、古くから様々な議論がされてきた<sup>(5)(6)</sup>。最近になり、第一原理計算によりせん断応力下での原子の集団運動を解析することで、定量的に曖昧さのない結論が導かれつつある。

図2に、HCPの基本単位胞と、 $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶を表現できる拡張単位胞を示す。Tiについて第一原理計算によって得られたフォノン分散曲線を、ひずみの大きさに応じて図2(f)に示す。第一原理計算にはVASP<sup>(7)</sup>を、フォノン計算にはphonopy(フォノパイ)<sup>(8)</sup>を用いた。図からわかるように、せん断ひずみの増加とともに、フォノン分散曲線のうち $M'$ 点(1/2, 0.0)での1つの振動モードだけが顕著にソフト化し、ひずみ量 $s$ と双晶ひずみの大きさ $s_t$ の比が0.68以上で虚数振動数となった。これは、このせん断ひずみの下で、結晶が動的不安定になることを示している。この $M'$ 点でのモ

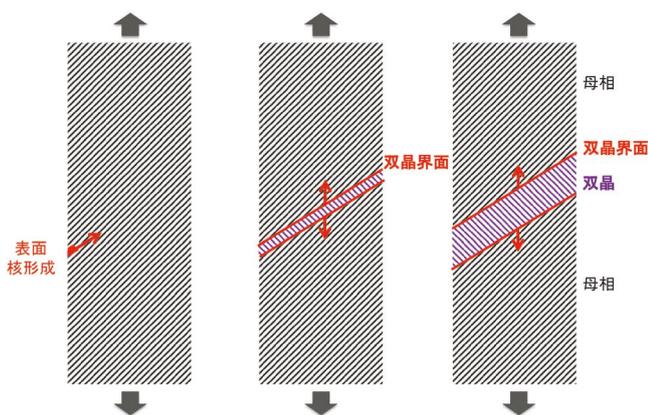


図1 変形双晶の核形成・進展過程。(オンラインカラー)

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 1)教授, 2)大学院生, 3)准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

\*\* 物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動無機材料グループ; 主幹研究員  
Collective Atomic Motion in Crystals Under Shear Stress by First Principles Phonon Calculations; Isao Tanaka\*, Keiyo Mizokami\*, Atsuto Seko\*, Atsushi Togo\*\* (\*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo, \*\*NIMS, Tsukuba)  
Keywords: *plaston, plastic deformation, deformation twin, HCP, titanium, magnesium, dislocation, machine learning potential, imaginary mode*

2022年7月11日受理[doi:10.2320/materia.61.841]

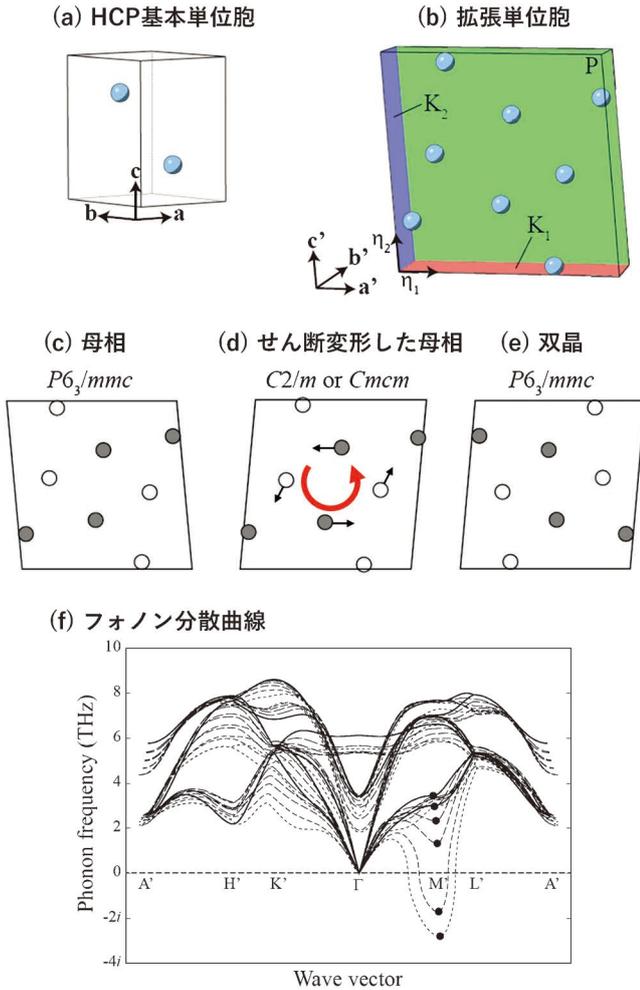


図2 (a) HCPの基本単位胞, (b)  $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ 双晶を表現できる拡張単位胞.  $K_1, K_2$ と $\eta_1, \eta_2$ は双晶の不変面と不変方向. Pはせん断面. (c) (d) (e) 拡張単位胞の空間群とP面への投影図. ○と●は $b'$ 軸方向の高さの違いを表す. (f) フォノン分散曲線のひずみ量による変化.  $s/s_t$ を0から1.0まで0.2刻みに計算. フォノン分散曲線の横軸は波数ベクトルを記号で表しており, 拡張単位胞での結果を基本単位胞に焼き直し,  $M'$ のように基本単位胞での記号にプライムを付している<sup>(9)</sup>. (オンラインカラー)

ードの固有ベクトルを図2(d)に示した. 母相が双晶変形するときのシャフリングは, 図に示す4原子を単位とした協調的移動(集団運動)であることが曖昧さなく示された<sup>(9)</sup>.

### 3. コヒーレント双晶界面におけるシャフリング

先に述べたような完全結晶全体が双晶変形するモデルは単純化しすぎている. 実際の双晶変形は, 図1に示す段階を経ると考えられる. 以下では計算モデルの中に双晶界面を置き, 界面が移動することによる双晶変形の進展過程を調べる. 図3(a)は, 第一原理計算に用いたMgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のコヒーレント双晶界面(CTB)を含むモデルを示す. 図中の長方形で囲んだものが拡張単位胞であり,  $\{10\bar{1}2\}$ 層を母相と双晶それぞれ10層ずつ含む合計22層となっている. このCTBモデルについてフォノン計算するために,  $x$ 軸方向に単位胞をさらに3倍させて第一原理フォノン計算を行ったところ, せん断ひずみを与えない状態では, 虚数モードは出現しなかった. 各層での部分フォノン状態密度を求めたところ, 界面から4層目で完全結晶のフォノン状態密度に収束しており, この拡張単位胞の妥当性が確認できた.

このCTBモデルに対し, せん断ひずみを段階的に加え, フォノン計算した結果を図3(b)に示す. せん断ひずみの増加に伴い, 波数ベクトル $\Gamma$ 点で, 光学モードのうち最小の振動数を持つフォノンモードがソフト化し, せん断ひずみが0.01となったときに虚数モードが出現した. これに対応する固有ベクトルを図示したのが図3(c)である. せん断ひずみを与えた時に, 主に母相内に原子の集団運動が励起されている. CTB上では, 図中に円弧の矢印で示すような原子の移動が生じており, これに伴って双晶界面が移動する.

### 4. 双晶界面に転位対がある場合のシャフリング

前章では,  $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBを含むモデルを取り扱った. 近年の高分解能電子顕微鏡観察では, このような双晶界面には双晶転位と呼ばれる原子ステップが存在し, 応力下での双晶の進展は, 双晶転位の運動に支配されると報告されてい

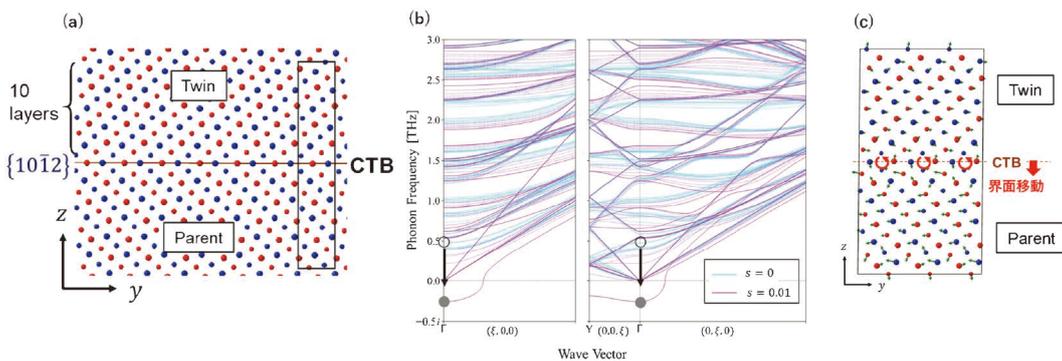


図3 (a) Mgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBを含む計算モデル. (b) フォノン分散曲線のひずみ量による変化. せん断ひずみを0から0.01まで0.001刻みに計算. (c) 図(b)の虚数モードに対応した固有ベクトルの方向. (オンラインカラー)

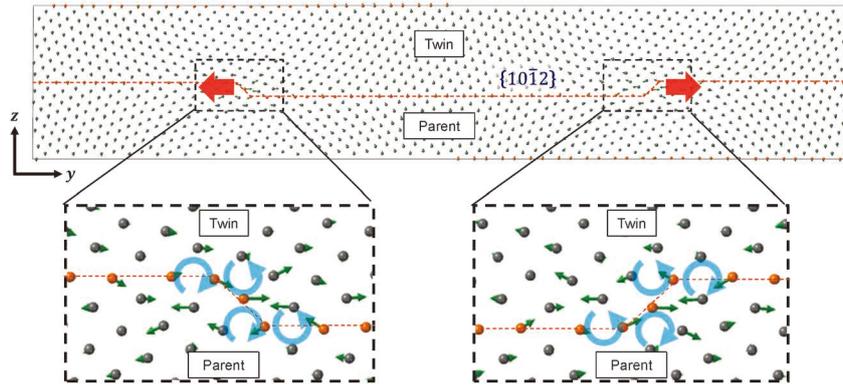


図4 Mgの $\{10\bar{1}2\}$ 面のCTBに双晶転位対が存在する計算モデルと双晶転位の移動に対応する虚数振動モード．赤矢印の方向に双晶転位が移動し，それに伴って双晶変形が進展する．(オンラインカラー)

る<sup>(10)</sup>．本特集の栃木ら<sup>(4)</sup>の成果は，六方晶の酸化アルミニウム(サファイア)についてのものであり，同様の双晶転位の運動が報告されている．このようにMgの双晶界面に双晶転位が存在する場合のシャフリングについてフォノン計算により検討した．計算に用いたモデルを図4に示す．このモデルは周期的境界条件を満たすために2つの逆符号の双晶転位を導入しており，双晶転位間の人工的な相互作用を小さくするために，図3のモデルに比べてy軸方向に29倍拡張してある．フォノン計算のために図3の場合と同様にx軸方向に3倍拡張した単位胞を考えると，原子数は3828個となる．フォノン計算のためには，単位胞の対称性に応じて構成原子に系統的に微小変位を与え，各原子に働く復元力を評価する必要がある．このモデルのように対称性が低い場合には，必要となる計算数が多くなる．このモデルでは合計5104構造となり，第一原理計算を行うことは容易ではない．そこで本研究では多数の第一原理計算結果を学習させた高精度の機械学習ポテンシャルを利用してフォノン計算を実施した．機械学習ポテンシャルにはPolynomial Machine Learning Potential Repository<sup>(11)</sup>に公開されている多項式機械学習ポテンシャル<sup>(12)</sup>を用い，LAMMPS<sup>(13)</sup>によりエネルギーと各原子に加わる力を計算し，phonopy<sup>(8)</sup>によってフォノン計算を行った．まずMgのCBTモデルについてフォノン計算を行い，機械学習ポテンシャルによる計算結果が第一原理計算によるものと極めて良く一致することを確認した．

図4のモデルでの計算の結果，双晶転位が存在する場合，図3のCTB構造に比べて小さなせん断ひずみのもとで，双晶転位の移動に対応する虚数振動モードが出現した．この虚数モードに対応する原子変位は，図4に示すとおりであり，図中に円弧の矢印で示すような原子の移動が生じ，これが双晶転位の界面上の移動(太い赤矢印方向)を起し，双晶変形を進展させていることがわかった．これが双晶界面でのプラストンに相当すると考えられる．

## 文 献

- (1) N. Tsuji, *et al.*: *Scr. Mater.*, **181**(2020), 35.
- (2) *The plaston concept*: ed. by I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui, Springer (2022).
- (3) 尾方成信: までりあ, **61**(2022), 853–855.
- (4) 栃木栄太, 苗 斌, 中村篤智, 柴田直哉, 幾原雄一: までりあ, **61**(2022), 856–859.
- (5) J. W. Christian and S. Maharajan: *Prog. Mater. Sci.*, **39**(1995), 1.
- (6) 吉永日出男: 稠密六方晶金属の双晶変形マグネシウムを中心として, 内田老鶴圃, (2007).
- (7) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B*, **54**(1996), 11169.
- (8) A. Togo and I. Tanaka: *Scr. Mater.*, **108**(2015), 1.
- (9) A. Togo, Y. Inoue, and I. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **102**(2020), 024106.
- (10) 一例として Y. He, B. Li, C. Wang and S. X. Mao: *Nat. Comm.*, **11**(2020), 2483.
- (11) A. Seko: <https://sekocho.github.io>
- (12) A. Seko, A. Togo and I. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **99**(2019), 214108.
- (13) A. P. Thompson, *et al.*: *Comp. Phys. Comm.*, **271**(2022), 10817.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 田中 功  
 1982年 京都大学工学部卒業  
 1984年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了  
 1987年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了(工学博士)  
 2003年 京都大学大学院教授(工学研究科材料工学専攻)現在に至る  
 専門分野: 材料物性学, セラミックス材料学, 金属材料学  
 ◎第一原理計算を活用した機能材料から構造材料に及ぶ幅広い材料科学研究に従事。



## 亀裂先端でのプラストン

田中將己\* 定松 直\*\* 奥山彫夢\*\*\*

## 1. はじめに

BCC 金属や Si などの半導体材料は転位移動度に強い温度依存性があり、明瞭な脆性-延性遷移 (BDT: brittle-to-ductile transition) 挙動を示す。Si 単結晶の場合、パイエルスポテンシャルが高いため、常温では亀裂先端で転位が発生せず亀裂が容易に進展し脆性的に破壊してしまう。しかし、ある一定温度以上になると、転位易動度が増し、亀裂先端で転位が発生・増殖が起こることによって亀裂の進展が抑制され延性的になる<sup>(1)</sup>。亀裂先端では応力集中が生じ、そこにかかる局所的応力は遠方応力と比較して極めて高くなる。高応力下で発生するプラストンは平閘材内で発生するプラストンとは異なる可能性が考えられ、亀裂先端におけるプラストン学理の構築も極めて重要となる。そこで本研究は、超高圧電子顕微鏡法 (high-voltage electron microscopy: HVEM) とコンピュータトモグラフィ (computed tomography: CT) を組み合わせ、Si 結晶中の亀裂先端近傍に発生した転位の 3 次元構造を明らかにし、亀裂先端でのプラストンの核生成挙動を明らかにした結果について述べる。

## 2. 微視的格子欠陥の巨視的破壊靱性への寄与

亀裂先端近傍の応力  $\sigma_{ij}$  は、亀裂先端を原点として極座標  $(r, \theta)$  の位置において次式で与えられる。

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \quad (1)$$

ここで、 $K_I$  は外力による応力拡大係数、 $f_{ij}(\theta)$  は  $\theta$  に依存す

る関数である。亀裂先端近傍に転位が導入されると、それら転位により生み出される亀裂先端近傍の応力場も式 (1) と同様の形式で、式 (2) のように書ける。

$$\sigma_{ij}^D = \frac{k_D f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \quad (2)$$

ここで  $k_D$  は転位による応力拡大係数への寄与である。そこで、戴荷状態で転位が存在する場合の応力  $\sigma_{ij}^T$  は、式 (3) のように書ける。

$$\sigma_{ij}^T = \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^D = \frac{k_I f_{ij}(\theta)}{\sqrt{r}} \quad (3)$$

ここで

$$k_I = K_I + k_D \quad (4)$$

と表され、 $k_I$  は局部応力拡大係数と呼ばれ、外力からの寄与  $K_I$  ばかりでなく、亀裂端近傍に存在する転位など弾性特異点からの内部応力の寄与  $k_D$  も考慮した、亀裂先端に実質的に存在する応力拡大係数である<sup>(1)(2)</sup>。転位が導入された場合、その転位による  $k_D$  は、一般に外力による応力集中を緩和する (遮蔽する) ように働く。すなわち引張外力のもとで導入された転位の内部応力場は圧縮場として作用し、 $k_D < 0$  となる。この圧縮応力場は、外力による引張応力集中を緩和 (遮蔽) し、破壊靱性値を上昇させる。

## 3. 実験方法

本研究では、供試材として板面 {100} または {110}、厚さ 0.63 mm の Si 単結晶ウェーハを用いた。そのウェーハを 10 mm × 10 mm に切りだし、マイクロビッカース硬度計を用いて、荷重 200 g、保持時間 5 s で 170 μm × 500 μm 間隔で約

\* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門; 教授 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

\*\* 鹿児島大学大学院理工学研究科工学専攻機械工学プログラム; 准教授

\*\*\* 木更津工業高等専門学校電子制御工学科; 准教授

Plaston at a Crack Tip; Masaki Tanaka\*, Sunao Sadamatsu\*\* and Yelm Okuyama\*\*\* (\*Department of Materials, Kyushu University, Fukuoka. \*\*Department of Mechanical Engineering, Kagoshima University, Kagoshima. \*\*\*Department of Control Engineering, National Institute of Technology, Kisarazu College, Kisarazu)

Keywords: *plaston, dislocation, crack, fracture, toughness, high-voltage electron microscopy*

2022年7月11日受理 [doi:10.2320/materia.61.844]

140個圧痕を付与し圧痕の四方から亀裂を導入した．その後600℃～700℃で1時間保持し亀裂先端に転位を発生させた．その後，亀裂先端近傍を含む領域をイオンミリングにより薄膜化し観察に供した．トモグラフ観察を行うために，試料ホルダーを約2°ステップずつ傾斜させ像を取得した<sup>(4)(5)</sup>．

#### 4. 亀裂先端転位のHVEM観察

図1に試料を薄膜法線方位[011]から傾斜させて観察した転位発生極初期の(100)亀裂先端近傍におけるHVEM明視野(BF)像を示す．図1(a)において，亀裂前縁にはモアレフリンジを伴った1本の転位と，亀裂からやや離れた位置に3本の転位セグメントが観察される．転位の消滅実験より，これらモアレフリンジを伴わない三本の転位のバーガースベクトルは， $a$ を格子定数として，何れも $a/2[\bar{1}01]$ であった．明視野と暗視野で生じる転位の振動コントラストの反転を利用して，バーガースベクトルの符号も決定した<sup>(6)(7)</sup>．その結果，これらの転位はFS/RHコンベンション<sup>(8)</sup>で定義すると左巻きらせん成分と正の刃状成分をもつ60°転位であることが明らかとなった．次に亀裂前縁に見られる積層欠陥を伴った転位の性格付けを行った．

モアレフリンジは積層欠陥の変位ベクトルを $\mathbf{R}$ とすると， $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ の条件で消滅する<sup>(9)</sup>．図1(b)に $\mathbf{g} = 202$ におけるBF像を示す．この回折条件では，図1(a)では見られていたモアレフリンジは消え，亀裂先端から伸びる転位セグメントが観察される． $\mathbf{g} = 202$ においてモアレフリンジは消滅するが，モアレフリンジを生じさせる積層欠陥の端にある転位が消滅しないことから，この積層欠陥は，先行部分転位のバーガースベクトルが $a/6[\bar{2}1\bar{1}]$ となる90°部分転位であることが明らかとなった．ここで注目すべき点は，亀裂先端で放出される転位は，完全転位では無く拡張転位である事である．これは，亀裂先端でのプラストンからバーガースベクトルが $a/2[\bar{1}01]$ となる完全転位では無く， $a/6[\bar{2}1\bar{1}]$ となる拡張転位が励起され放出されたことを示している．そこで

この拡張転位発生の選択が力学的に起こりうるかを検証するために，転位放出のための局部応力拡大係数の計算を行った．

2次元問題において，Mode Iの変位に対して完全転位が放出されるための局部応力拡大係数は次式で与えられる．

$$k_{Ie, perfect} = \frac{\mu}{\sqrt{2\pi r_c}} \frac{b_s^2 + b_e^2(1-\nu)^{-1}}{b_e \sin \theta \cos \frac{\theta}{2}} \quad (5)$$

なお， $b_e$ は転位の刃状成分の大きさ， $b_s$ はらせん成分の大きさ， $r_c$ は転位コアの半径， $\theta$ は迂り面と亀裂面との角度である．

部分転位が放出される場合には，積層欠陥を伴うので積層欠陥エネルギーを $\gamma_{SF}$ とすると，次式で与えられる．

$$k_{Ie, partial} = \frac{\mu}{\sqrt{2\pi r_c}} \frac{b_s^2 + b_e^2(1-\nu)^{-1}}{b_e \sin \theta \cos \frac{\theta}{2}} + \frac{2\sqrt{2\pi r_c}}{b_e \sin \theta \cos \frac{\theta}{2}} \cdot \gamma_{SF} \quad (6)$$

ここでシリコンの物性値である $\mu = 0.681 \times 10^{11}$  Pa,  $\nu = 0.218$ ,  $a = 5.431 \times 10^{-10}$  m,  $\gamma_{SF} = 50 \times 10^{-3}$  Jm<sup>-2</sup>を用い<sup>(8)</sup>，亀裂コアサイズを $r_c = 2.716 \times 10^{-9}$  mとして亀裂先端から完全転位，60°転位，90°転位が放出される際の局部応力拡大係数を計算した．その結果，それぞれ0.46 MPa·m<sup>1/2</sup>，0.31 MPa·m<sup>1/2</sup>，0.54 MPa·m<sup>1/2</sup>となり，60°転位を放出させるための局部応力拡大係数が最も小さいことが明らかとなった．このことは，先のHVEM観察による解析結果と一致する．

次に，やや転位の増殖が進んだ際の亀裂先端HVEM像を図2に示す．亀裂前方および側面において転位に起因するコントラストが見られる．この二次現象からだけでは，転位の3次元構造が不明であるため，試料ホルダーを±約50°傾斜させて，転位の3次元構造解析を行った．その結果，これらの転位は(1 $\bar{1}$ 1)面上に乗っている事が明らかとなった．また，亀裂側面にある転位セグメントは(1 $\bar{1}$ 1)面から(11 $\bar{1}$ )面に交叉迂りを起こしている事が明らかとなった．また，これら転位のバーガースベクトルは消滅実験より $a/2[011]$ である事も明らかとなった．この観察結果から考えられる亀裂先端での初期転位発生過程を示す．まず，図3(a)に示すよう

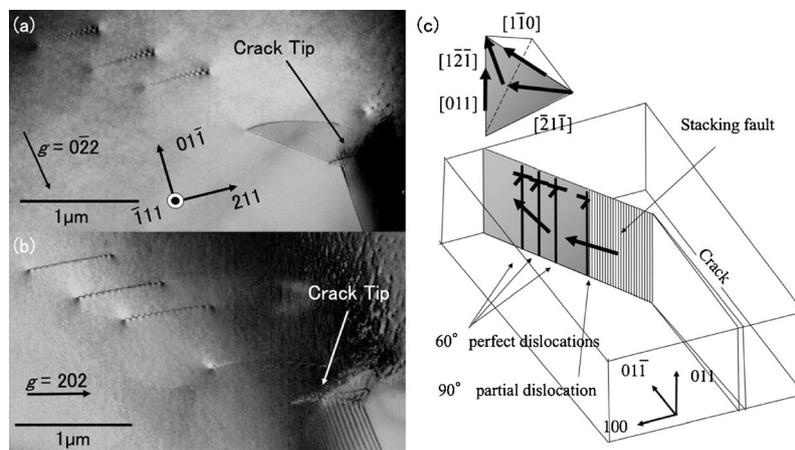


図1 (a) 板面(01 $\bar{1}$ )のSiウェーハに導入された亀裂と先端のHVEM-BF像．[ $\bar{1}11$ ]入射， $\mathbf{g} = 022$ ．(b) [ $\bar{1}11$ ]入射， $\mathbf{g} = 202$ ，(c) 亀裂先端転位の模式図．

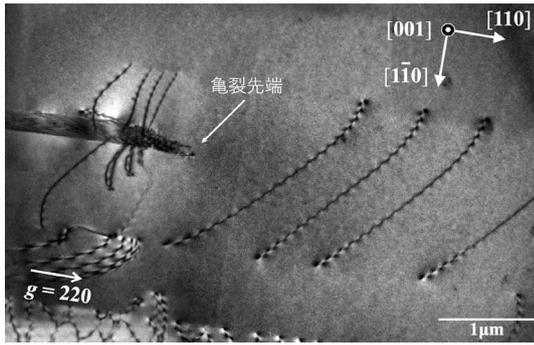


図2 板面(001)のSiウェーハに導入された亀裂と先端のHVEM-BF像.

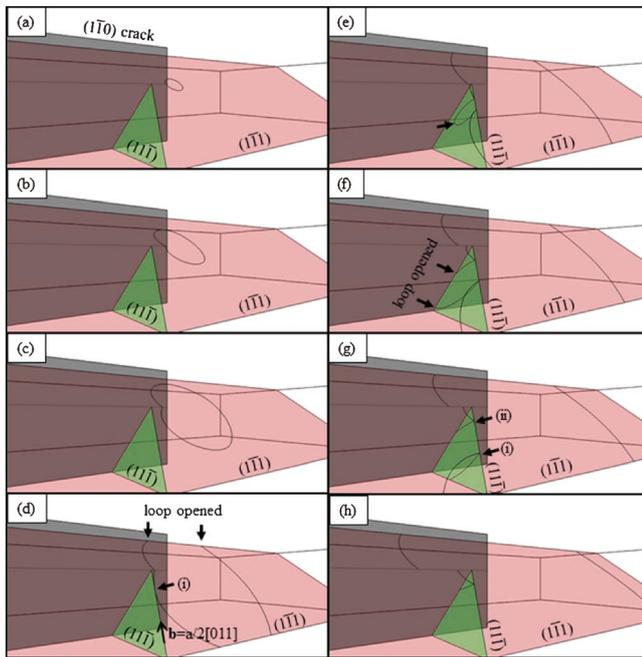


図3 図2で見られた転位構造への発達過程.

に、 $(\bar{1}10)$ 亀裂前縁上にある転位源から $(1\bar{1}1)$ すべり面に乗った転位ループが発生する。そしてそのループは(a)~(c)で示すように、ループ形状を保ったまま成長する。この時、(d)で示すように転位ループの一部が試料表面に到達し外に抜けるため、試料内部では開いた転位ループが直線状に残る。(d)中(i)で示している転位セグメントはバーガースベクトルが $a/2[011]$ の純らせん転位であり、 $(1\bar{1}1)$ 面から $(11\bar{1})$ 面に交叉迂りを起こす。更に、そのセグメントは(e)で示すように亀裂面に向かって運動し、亀裂面に到達して表面へ抜け、(d)中の(i)、(ii)で示しているノードが試料内部に残される。ノード(i)は試料下部へ運動できるが、ノード(ii)はそのノードを引っ張る転位の線張力がお互いにキャンセルし合うため、動く事が出来ず亀裂側面に留まる。その結果、亀裂周辺には(f)で示すような転位セグメントが薄膜内に残される事になる。更に亀裂先端から転位が放出されると、同様のプロセスをたどり最終的には(f)と同様の構造になるが、交

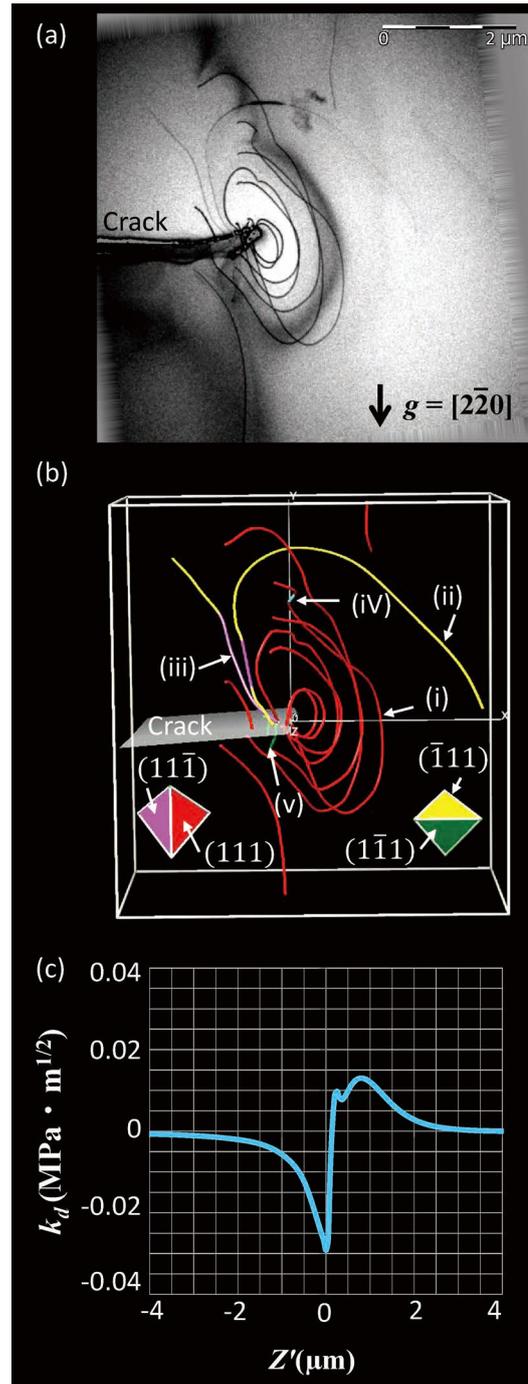


図4 (a) 亀裂先端HVEM像. (b) 転位の3次元再構成像, (c) 観察された転位による局部応力拡大係数.

交叉迂りを起こす際には最初に交叉迂りを起こした転位セグメントが乗っている面と将に同じ $(11\bar{1})$ 面ではなく、平行に並んでいる別の $(11\bar{1})$ 面上に交叉迂りを起こす。3番目4番目に亀裂先端から放出される転位も同様のプロセスをたどる事によって図2で見られた転位構造になる。

図4(a)に亀裂先端での転位増殖が更に進んだ試料で観察したBF像を示す。亀裂先端に異なる迂り面の乗っている多数の転位ループが観察された。トモグラフ観察により、これら転位の構造とバーガースベクトルを決定した結果を図4

(b)に示す. 転位の回り系ごとに色分けをし, (i), (ii), (iii), (iv), (v)で示す転位の回り系はそれぞれ(111)[ $\bar{1}\bar{1}0$ ], ( $\bar{1}\bar{1}1$ )[101], (11 $\bar{1}$ )[101], (11 $\bar{1}$ )[ $\bar{1}\bar{1}0$ ], (1 $\bar{1}\bar{1}$ )[101]であった. 電子線トモグラフィの利点は, これら転位の3次元座標を得ることができる点にある.

転位による局部応力拡大係数は, 亀裂前縁の各座標によって異なる. ここで亀裂の進展方向をx軸, 亀裂前縁をz軸上に取ると, 亀裂前縁上の座標(0, 0, z')における mode I の局部応力拡大係数は次式で与えられる<sup>(10)</sup>.

$$k_{Ia}(z') = -2\mu b_j \oint_c D_{jk}^k dx_k \quad (7)$$

ここで,  $b_j$  ( $j=x, y, \text{ or } z$ )はバーガースベクトルの成分,  $dx_k$  ( $k=x, y, \text{ or } z$ )は転位線に沿った積分経路の各成分,  $D_{jk}^k$ はBuecknerポテンシャルの偏微分である.

これら転位による局部応力拡大係数の値を図4(c)に示す. 横軸は亀裂前縁の座標, 縦軸が局部応力拡大係数である. 転位ループの中心では, 局部応力拡大係数の値が負になっており, 局所的に亀裂前縁が圧縮応力を受けている事が分かる. 一方, 転位ループの外側(ループの中心から約1  $\mu\text{m}$ 離れた所)では局部応力拡大係数の値が正になっており, 局所的に引張の応力集中が生じている事が分かる. 図4(b)より, 実際に観察された亀裂前縁での転位源間隔も約1  $\mu\text{m}$ であり, 解析結果と良く対応する. このことから, 亀裂前縁では先に発生した転位によって生じる引張の応力集中部で新たなプラストンの核生成が励起され, そこから新しい回り転位が発生している事が明らかとなった.

## 5. おわりに

亀裂先端に発生するHVEM観察を用いた, 亀裂先端で転位解析より, プラストンからどのような転位が励起されるかが明らかとなった. まず, 積層欠陥エネルギーがあまり高くない結晶では, 亀裂先端からの転位は, 完全転位では無くショックレーの拡張転位として積層欠陥を伴って放出される. 先行転位の発生後, しばらくしてから後続転位が発生する. 後続転位発生直後は, 積層欠陥エネルギーから期待される幅よりも広い積層欠陥幅となるため, 発生後直ちに期待される積層欠陥幅まで後続転位が追いつき, 亀裂先端にあった積層欠陥は収縮する.

一端転位ループが発生すると, 回り面が亀裂前縁に対して傾いている場合, 転位ループの内にある亀裂前縁は転位による圧縮の応力を受けるが, 転位ループの外側では, 引張の応力を受けるため, その引張の応力拡大係数がピークとなる点

で次のプラストンの核生成が励起され, そこから新たな転位が発生する. 亀裂先端のプラストンから発生する転位の亀裂進展抑制効果が亀裂面と回り面との関係で異なることも明らかになってきており, これらの結果は亀裂進展抑制効果の高い微細組織の方位制御による靱性向上と言う設計指針へと繋がる事が期待される.

本研究の一部は, 文部科学省・元素戦略プロジェクト, 京都大学・構造物材料元素戦略研究拠点からの助成を受けて行われたものである. 同拠点から頂いた種々の御支援に感謝申し上げます.

## 文 献

- (1) I. H. Lin and R. Thomson: Acta Metall., **34**(1986), 187-206.
- (2) N. Narita, K. Higashida and S. Kitano: Script. Metall., **21**(1987), 1273-1278.
- (3) A. A. Griffith: Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, **221**(1921), 582-593.
- (4) S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Barnard, J. H. Sharp and P. A. Midgley: Ultramicroscopy, **111**(2011), 1168-1175.
- (5) M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata and M. Mitsuhashi: Scr. Mater., **59**(2008), 901-904.
- (6) K. Higashida, N. Narita, M. Tanaka, T. Morikawa, Y. Miura and R. Onodera: Philos. Mag. A, **82**(2002), 3263-3273.
- (7) M. Tanaka and K. Higashida: J. Electron Microscopy, **53**(2004), 505-509.
- (8) J. P. Hirth and J. Lothe: Theory of dislocations, McGraw-Hill, (1986), 19-25.
- (9) L. Reimer: Transmission electron microscopy, Springer, (1997), 381-383.
- (10) H. Gao: J. Mech. Phys. Solids, **39**(1991), 157-172.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

田中将己

2005年 九州大学大学院工学府博士後期課程修了

2012年4月-2018年7月 九州大学工学研究院材料工学部門准教授

2018年8月-現職

専門分野: 結晶塑性学, 金属破壊学

©転位論を基盤としミクロな挙動とマクロな破壊挙動の関連付けを進める研究を中心に活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



田中将己



定松 直



奥山影夢

# プラストン概念とバルクナノメタルにおける プラストンの活性化

辻 伸 泰\*

## 1. はじめに

金属・合金の塑性変形は、多くの場合特定結晶面のすべりにより生じる。結晶面のすべりは格子欠陥のない完全結晶において起こるのではなく、結晶中に存在する線状の格子欠陥である転位(dislocation)の運動によりもたらされる。そこで、転位の幾何学と転位の周囲の弾性場を元に金属材料の塑性変形と強度を理解する理論が、転位論<sup>(1)(2)</sup>である。一方、結晶の塑性変形は、双晶変形、マルテンサイト変態、粒界すべりなどの転位以外の機構によっても生じるが、これらは必ずしも転位論で十分に説明できるわけではない。面心立方晶(face-centered cubic: FCC)および体心立方晶(body-centered cubic: BCC)の双晶変形は転位により記述される<sup>(3)</sup>が、これは発生前後の幾何学と結晶学に基づく説明であり、その核生成機構には不明な点が多い。六方晶の双晶形成には、原子のシャフリングも必要となる<sup>(3)(4)</sup>。より複雑な結晶における変形双晶の発生機構は、その多くが不明である。双晶の発生は、剪断応力を受けた結晶中で応力を緩和しようと原子集団がマルテンサイト変態と同様の一斉運動を起こし、原子が次の安定位置に移った結果として形成されるものと考えの方が素直であるようにも思われる。そうだとすると、特にFCCにおけるマトリクスと双晶の幾何学関係は、あまりに簡潔明瞭であるため双晶一般に誤った印象を与えていると言えなくもない。マルテンサイト変態の核生成と成長は、依然として大部分が解明されていない。また、金属ガラスはせん断帯(shear band)の形成により塑性変形を生じる<sup>(5)</sup>が、原子の規則的配列を有さないアモルファス・金属ガラスに転位論は適用できず、shear bandにおいて原子スケールで何が

生じているかは分からない。せん断帯は金属材料でもしばしば観察されるが、そのミクロな変形機構は不明なままである。さらに、金属結晶中には焼鈍状態でもかなり多数の転位が残存しているため、転位論では無転位結晶中での転位の核生成は扱っていない。こうした事柄を考慮し、我々はプラストン(plaston: 変形子)の概念を提案した<sup>(6)-(8)</sup>。本稿では、プラストンの考え方を説明し、その適用が認められる具体的な例としてバルクナノメタルを紹介したい。

## 2. プラストンとは

転位、双晶、マルテンサイト、せん断帯などの、塑性変形をもたらすモード(変形様式)の核生成を考える。結晶性材料に一軸引張のような単純な外部応力を付加した場合にも、材料中の応力状態は完全に均一ではなく、場所によって特異な応力状態が生じている。そのような場所としては、試験片の形状に由来した応力集中箇所、表面起伏箇所、粒界や第二相・介在物との界面近傍など材料ミクロ組織に由来した特異箇所や、クラック先端などが考えられる。図1は、そうした局所的な応力の特異点におけるプラストン発生の概念を示す模式図である<sup>(6)(8)</sup>。ここでは簡単のために、転位などの格子欠陥を含まない完全結晶の単結晶をまず想定する。特異な局所応力状態が生じた場所では、その応力状態が強く及ぶ範囲で少数の原子集団が力学的かつ協調的に励起され、特異な構造を持つ微小領域(図1(a)-1)の模式図において赤色の原子集団が示す領域)が形成されるとする。図1(b)は、原子集団の励起に伴う自由エネルギーの変化を、横軸をひずみとして模式的に示している。完全結晶に外部応力を付加すると、弾性変形により系の自由エネルギーは応力付加前の状態(A)より

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Plaston Concept and Activation of Plaston in Bulk Nanostructured Metals; Nobuhiro Tsuji(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *plaston, ultrafine grains, discontinuous yielding, deformation mode, nucleation, dislocations, deformation twin, martensitic transformation*

2022年8月16日受理[doi:10.2320/materia.61.848]

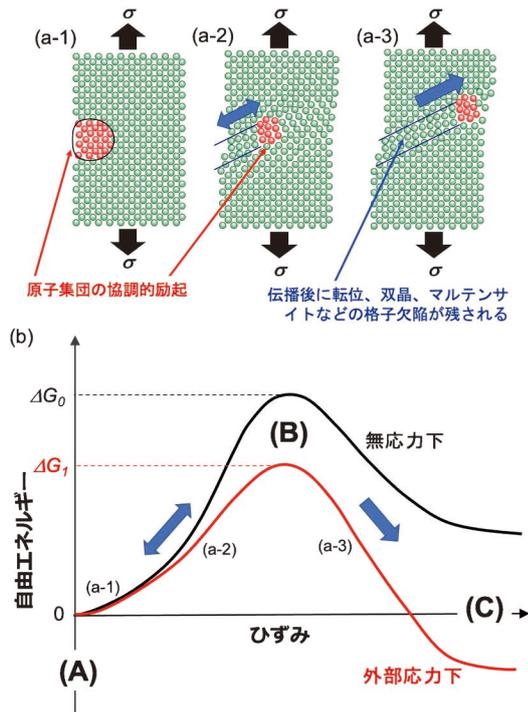


図1 プラストンの概念<sup>(6)(8)</sup>。(a) 外部応力化での少数原子集団の協調的な励起(赤色領域、プラストン)とその伝播を示す模式図。(b) (a)が示す過程に伴う自由エネルギーの変化を示す模式図。赤色曲線は外部応力下の場合を、黒色曲線は無応力下で熱的にプラストンの励起と伝播が生じる場合を示す。

も上昇する。特異な局所応力が作用する領域では、原子集団が均一な弾性変形からさらにずれた構造をとるため、均一に弾性変形をしている領域(図1(a)の緑色の原子の領域)よりもさらに自由エネルギーが増大する(図1(b)の赤色の線)。応力が増しひずみが増大すると原子集団の自由エネルギーはさらに増大する。この時協調的に励起した原子集団は結晶内でその位置を変えるかもしれないが(図1(a-2)), この段階では除荷すれば元の状態に戻る。さらにひずみが増しあるエネルギー極大点(鞍点; 図1(b)の(B))を越えると、励起した領域が結晶中を伝播して塑性変形をもたらす。これが転位、双晶、マルテンサイト、せん断帯などの核生成と伝播に相当する。図1(a)で赤色の原子集団により示した励起部分が、プラストンである。プラストンの核生成と伝播の結果、伝播した部分には結晶面のずれ(すべり)、双晶、マルテンサイト、せん断帯などが残される。図1(a)で核生成したものが転位であるとすると、(a-2)、(a-3)で移動中のプラストンは、転位芯領域に相当すると考えられる。

ここで図1(b)に示した過程は一種の熱活性化過程でもありと考えられるから、外部応力を付加していない状態であっても、局所的な熱的ゆらぎによって原子集団の励起が生じる可能性もある。その場合の自由エネルギーの変化を示したものが、図1(b)における黒色の曲線である。ただし外部応力がない場合にプラストンの核生成と伝播が鞍点(B)を越えて生じたとしても、そのあとには格子欠陥が残されるため、伝

播後(C)の自由エネルギーは初期状態(A)よりも増大してしまう。一方、図1(b)の赤色の曲線で示した外部応力付加時には、プラストンの伝播により結晶全体の塑性変形がもたらされ、応力は緩和されるので、伝播後(C)の自由エネルギーは初期状態(A)よりも低下し得る。また活性化エネルギーも外部応力がない場合の $\Delta G_0$ から $\Delta G_1$ まで低下することが考えられる。すなわち、プラストンの核生成と伝播は、基本的には外部から応力を付加した場合に生じると考えられる。ただしマルテンサイト変態の場合には、相変態による自由エネルギーの低下があるので、熱的にも生じうる。すなわち図1は熱的なマルテンサイト変態にも適用可能である。熱的なマルテンサイト変態開始温度( $M_s$ 点)以上の温度で外力を加えた際に生じる変形誘起マルテンサイト変態は、図1(b)の赤色曲線の変化を体現していると考えられる。

### 3. バルクナノメタルにおけるプラストンの活性化

図1(a)では完全結晶の単結晶を例として模式図を描いたが、2節の冒頭で述べたとおり、材料がクロ組織を有する場合にもプラストンの核生成と伝播は起こり得る。ただし、転位が材料中に既に存在し、プラストンの核生成・伝播に必要な応力よりも低い応力で容易にすべり運動する場合などは、プラストンの核生成・伝播は必ずしも必要ない。多くの金属・合金では既存転位あるいは増殖可能な転位源が存在し、プラストンの活性化は必要がないと考えられる。しかし、平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細結晶金属材料(以後、バルクナノメタル(bulk nanostructured metals)と呼ぶ)では、プラストンの活性化が生じて通常は活動しない変形モードが現れると考えられること、そしてそれに伴い加工硬化が再生され、高強度と高延性が両立する可能性があることが明らかとなっている<sup>(6)-(9)</sup>。

金属材料の降伏挙動は、降伏点近傍の応力ひずみ曲線の形状により、連続降伏型と不連続降伏型に分類される。連続降伏型の場合、弾性限を超えると応力ひずみ曲線の傾きが連続的に緩やかに減少し、どの時点でマクロな塑性変形が開始したのかが明確でない。一方不連続降伏型の場合には、降伏点において応力が急激に低下する降伏点降下現象が現れ、マクロな塑性変形が開始する。実はほとんどの金属材料は連続降伏型を示すが、実用的に多量に用いられる鉄および炭素鋼の多くが不連続降伏を示すため、本来例外的な不連続降伏現象も広く認識されている。鉄鋼の不連続降伏は、結晶中の転位・転位源がその周辺に形成される侵入型固溶原子(炭素や窒素)雰囲気により固着されることによって生じることが知られている<sup>(10)</sup>。ところが、再結晶組織を有するバルクナノメタルは、金属・合金の種類や結晶構造によらずに不連続降伏を示すことが、主に著者らのグループの研究により明らかとなった<sup>(11)-(28)</sup>。一例として、種々の平均粒径を有する高純度アルミニウム(99.99 mass%純度)の応力ひずみ曲線<sup>(14)</sup>を図2に示す。FCC結晶構造を有するアルミニウムは、通常は連続降伏を示す。実際に図2において、粒径 $23\ \mu\text{m}$ 材

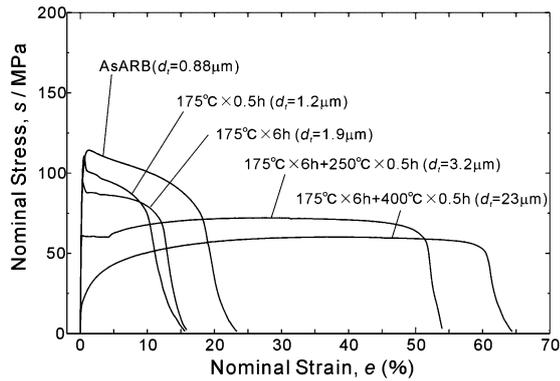


図2 繰り返し重ね接合圧延(ARB)法による強加工後、図中に示す種々の条件で焼鈍を行なった高純度アルミニウム(4N, 99.99 mass%純度)の室温引張試験により得られた応力-ひずみ曲線<sup>(14)</sup>。図中の $d_t$ は、板厚法線方向(ND)の平均粒径を示す。

の降伏挙動は典型的な連続降伏を示す。しかし平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ 以下になると、明確な降伏点降下現象が現れ、降伏点降下に引き続いて炭素鋼が示すようなリュウダース変形まで生じるようになる。こうしたバルクナノメタルの不連続降伏現象は、純アルミニウム<sup>(11)(14)</sup>のほか、純銅<sup>(18)(23)</sup>、Cu-Al合金<sup>(15)</sup>、Cu-Ag合金<sup>(23)</sup>、純チタン<sup>(12)</sup>、チタン合金<sup>(21)(25)(26)</sup>、純マグネシウム<sup>(20)</sup>、マグネシウム合金<sup>(19)</sup>、フェライト鋼<sup>(11)</sup>、高Mnオーステナイト鋼<sup>(17)(22)(24)</sup>、オーステナイト系ステンレス鋼<sup>(28)</sup>、準安定オーステナイト鋼<sup>(27)</sup>、FCCミディアムエントロピー合金<sup>(16)</sup>など、結晶構造や金属の種類に依らずに確認されている。その原因は長らく不明であったが、近年、以下に示すように結晶粒超微細化に伴う既存転位の枯渇により理解できることが明らかとなりつつある<sup>(6)(8)(24)</sup>。

金属材料は、完全焼き鈍し状態でも $10^{12}\sim 10^{13}\text{m}^{-2}$ 程度の転位密度を有している。通常バルク金属材料の最小平均粒径は $10\mu\text{m}$ 程度であるが、粒径 $10\mu\text{m}$ の結晶の平均的な断面積は約 $10^{-10}\text{m}^2$ なので、各粒内には約 $100\sim 1,000$ 本の転位が存在していることになる。例えばこうした粗大粒アルミニウム多結晶体に外力をかけた場合、各粒内の既存転位は容易にすべりを開始する。また、各粒内 $100\sim 1,000$ 本の既存転位はネットワーク構造(低エネルギー構造)をとっていると考えられ、その節間の転位セグメントがすべり面に乗っている場合、それは転位源として働きうる。また各粒内の既存転位のすべりに際しては、二重交差すべりなども生じ新たな転位源も形成されるであろうから、各粒内の転位増殖も容易である。これが、多くの金属多結晶材料が連続降伏を示す理由であろう。一方、結晶粒径が再結晶状態で $1\mu\text{m}$ まで超微細化すると、同じ転位密度の下で各結晶粒内に存在する転位の数は、 $1\sim 10$ 本に激減し、転位源もほぼ存在しないと考えられる<sup>(6)(8)(24)</sup>。したがってバルクナノメタルでは外部応力を付加してもなかなかマクロな塑性変形を開始することができず、ある応力に達した時に塑性変形が突然開始し、一定ひずみ速度下の引張変形条件では降伏点降下を生じる。この降伏

表1 種々のバルクナノメタルにおける予期せぬ変形モードの活性化。

金属・合金(結晶構造)	活性化された変形モード	文献
Mg合金(HCP)	<c+a>転位	6, 8, 19
純Ti(HCP), Ti-6Al-4V合金(HCP+BCC)		29, 30
高Mn鋼(FCC)	ナノ変形双晶	6, 8, 24, 31, 32
Cu-Al合金(FCC)		33
ミディアムエントロピー合金(FCC)		34
準安定オーステナイト鋼(FCC)	マルテンサイト	6, 8

点降下時には、(おそらくバルクナノメタル中で高密度に存在する結晶粒界から)新たな転位が核生成している(すなわちプラストンが核生成・伝播している)と考えられる。核生成は材料中のあらゆる場所で一齐に生じるとは考えにくく、試験片肩部近傍などの応力集中領域から局部的に開始し、場合によってはリュウダース変形のような形態をとって試験片内を伝播する。降伏時の局部変形とリュウダース帯の伝播は、不連続降伏を示すバルクナノメタルで一般的に観察される<sup>(11)(14)(18)(19)(24)(28)</sup>。

さらに、ある種の金属・合金のバルクナノメタルでは、降伏点降下に伴って、通常は活動しにくいと考えられる変形モードが活性化されることが見出された。そうした例を表1にまとめる。最密六方晶(hexagonal close-packed: HCP)構造を有するマグネシウムやチタンおよびそれらの合金のバルクナノメタルにおいては、それぞれで優位に活動する底面または柱面<a>転位の他に、<c+a>転位(おそらく垂面すべり)が活性化する<sup>(6)(8)(19)(29)(30)</sup>。FCC構造を有する高Mn鋼、ハイエントロピー合金のバルクナノメタルでは、粒界からナノ変形双晶が核生成する(図3)<sup>(6)(8)(24)(31)-(34)</sup>。FCC金属・合金では、結晶粒微細化に伴い変形双晶が生じにくくなることが知られており<sup>(35)-(37)</sup>、バルクナノメタルにおける変形双晶の発生はそれに反する現象である。FCCの結晶粒微細化に伴い変形双晶が生成しにくくなるのは、粒内の転位反応による双晶核生成<sup>(3)</sup>が困難になるためとも理解でき、バルクナノメタルにおける粒界からのナノ双晶の発生は、異なる機構で双晶の核生成が生じていることを示唆している。また、Fe-Ni-C合金などの準安定オーステナイト鋼では、結晶粒微細化に伴いオーステナイトが安定化し、Ms点が低下する<sup>(38)(39)</sup>。しかしバルクナノメタル化したこれら合金では、変形誘起マルテンサイト変態がむしろ変形初期から容易に生じるようになる<sup>(6)(8)</sup>。これらは全て、プラストン(<c+a>転位、変形双晶、マルテンサイト)の粒界からの核生成・伝播によるものと理解することができる。すなわち、結晶粒超微細化に伴う既存転位・転位源の枯渇に伴ってこれら金属・合金のバルクナノメタルではマクロな塑性変形の開始が困難と

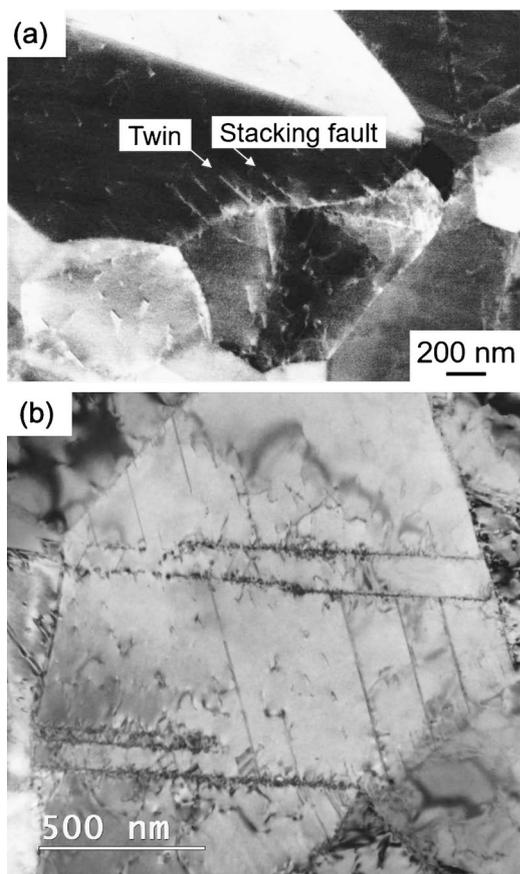


図3 超微細粒組織を有する31Mn-3Al-3Si鋼の室温引張変形材における粒界からのナノ変形双晶の発生を示す(a) SEM-ECCI像および(b) TEM像<sup>(24)(31)</sup>.

なり、局所的な応力の特異箇所(粒界)でプラストンが活性化されたものと理解することができる。

このように、再結晶状態にあるバルクナノメタルは、プラストンが活性化されやすい状態にあると考えられ、プラストン研究の格好の題材である。バルクナノメタルにおける降伏点降下現象は、プラストン活性化の目印である。しかし现阶段では、それぞれの金属・合金においてなぜ異なる種類の变形モード( $\langle c+a \rangle$ 転位, 変形双晶, マルテンサイト)が活性化されたのかは理解できていない。また、表1に示したバルクナノメタルの多くでは、予期せぬ変形モード(プラストン)の活性化に伴い加工硬化率が増大し、塑性不安定の発現が回避されて、高強度と高延性が両立されている。これは、高強度と優れた延性・靱性を兼ね備えた革新的構造材料の創製につながる現象であり、極めて重要な結果である。これらについては別稿<sup>(6)(8)(9)</sup>を参照されたい。

プラストンに関する未解明の事象を解明し、制御して優れた特性を有する構造材料を実現するためには、各材料における図1(b)に示すような力学的活性化過程を定量的に把握する必要があると考えられる。また各材料における変形モードの遷移を実験的に捉え、数理モデルを構築して説明していく必要がある。最近我々は、純マグネシウムの結晶粒径と変形温度の変化に伴う変形モード(底面 $\langle a \rangle$ すべり,  $\langle c+a \rangle$ すべり,

双晶変形, 粒界すべり)の遷移を説明できるモデルを提案している<sup>(20)(40)</sup>。さらにプラストンの理解を深めるためには、基礎研究を実験・理論計算の両面から地道に継続していく必要があると考えられる。

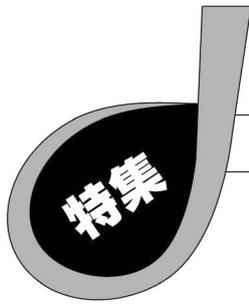
#### 4. おわりに

プラストン概念を提案した目的は、冒頭で紹介したような転位論では説明しきれない塑性変形現象を理解するためのプラットフォームを示すことである。転位論の有用性は自明であり、転位論を否定する必要は全くない。むしろプラストンの考え方がより深まることにより、転位論の有効性はより高まり、様々な材料の塑性変形全般に関する幅広く普遍的理解が進むことが期待される。プラストン概念の深化は、優れた力学特性を有する革新的な構造材料の設計と実現のための指導原理の獲得につながることを期待される。

#### 文 献

- (1) 加藤雅治：入門 転位論，裳書房，(1999)。
- (2) Peter M. Anderson, John P. Hirth, Jens Lothe: Theory of Dislocations, Cambridge University Press, (2017)。
- (3) 成田舒孝：日本金属学会会報，**24**(1985)，984-992。
- (4) 吉永日出男：稠密六方晶金属の変形双晶—マグネシウムを中心として，内田老鶴園，(2007)。
- (5) A. L. Greer, Y. Q. Cheng and E. Ma: Mater. Sci. Eng. R, **74** (2013), 71-132。
- (6) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng and J-P. Du: Scr. Mater., **181**(2020), 35-42。
- (7) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng and J-P. Du: Scr. Mater., **196**(2021), 113755。
- (8) I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui (Ed.): The Plaston Concept plastic deformation in structural materials, Springer, (2022)。
- (9) 辻 伸泰, 下川智嗣, 志澤一之, 村山光宏：まてりあ，**60** (2021), 8-12。
- (10) 辛島誠一：金属・合金の強度 金属工学シリーズ4, 日本金属学会, (1972)。
- (11) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: Scr. Mater., **47** (2002), 893-899。
- (12) D. Terada, M. Inoue, H. Kitahara and N. Tsuji: Mater. Trans., **49**(2008), 41-46。
- (13) R. Ueki, N. Tsuchida, D. Terada, N. Tsuji, Y. Tanaka, A. Takemura and K. Kunishige: Scr. Mater., **59**(2008), 963-966。
- (14) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: Acta Mater., **57**(2009), 4198-4208。
- (15) Y. Z. Tian, L. J. Zhao, N. Park, R. Liu, P. Zhang, Z. J. Zhang, A. Shibata, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Acta Mater., **110**(2016), 61-72。
- (16) Y. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai and N. Tsuji: Scr. Mater., **134** (2017), 33-36。
- (17) Y. Z. Tian, Y. Bai, L. J. Zhao, S. Gao, H. K. Yang, A. Shibata, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Mater. Charact., **126**(2017) 74-80。
- (18) Y. Z. Tian, S. Gao, L. J. Zhao, S. Lu, R. Pippan, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Scr. Mater., **142**(2018), 88-91。
- (19) R. Zheng, T. Bhattacharjee, S. Gao, W. Gong, A. Shibata, T. Sasaki, K. Hono and N. Tsuji: Sci. Rep., **9**(2019), 11702。
- (20) R. Zheng, J-P. Du, S. Gao, H. Somekawa, S. Ogata and N. Tsuji: Acta Mater., **198**(2020), 35-46。
- (21) B. Zhang, Y. Chong, R. Zheng, Y. Bai, R. Gholizadeh, M. Huang, S. Wang, Q. Sun, Y. Wang and N. Tsuji: Materials and





# 塑性変形を生み出す素過程プラストンの 原子論的解析

尾方 成信\*

## 1. はじめに

外部から与えられる力学, 熱, 化学ポテンシャル負荷が誘起する応力場, 温度場, 化学ポテンシャル場や, すでに材料に内在しているこれらの場が発生する自由エネルギー勾配による熱力学的駆動力を受け, 材料はその状態を変化させていく. その変化のうち, 結果として永久変形を生み出すものを塑性変形という. プラストンとはこの「塑性変形を生み出す素過程」と定義される. より大域的で一樣な変形を好む弾性変形と異なり, 塑性変形は局所的な原子構造変化の集積により実現される. つまりプラストンは原子スケールの素過程である. 従ってそれを根源的に理解するためには, 原子構造の変化を直視し, さらには, どのような駆動力がその変化を実現しているかを明らかにする必要がある. 原子構造の変化については, めざましく発達している電子顕微鏡がそれを捉えつつある. 一方で, その駆動力を明らかにするためには, 自由エネルギーや材料内部の場を解析する必要がある, 電子・原子論的解析が有効かつ不可欠となる.

プラストンを「塑性変形を生み出す素過程」と定義するならば, 結晶の原子面間すべり(または原子面を複数含む領域のせん断)を誘起する転位線素の発生や運動, 双晶を成長させる双晶境界の disconnection 線素の発生や運動, ガラス材料の局所すべりを誘起する shear transformation zone (STZ)<sup>(1)</sup>の発生や運動などがそれに含まれる. また, クリープ変形をもたらす原子拡散<sup>(2)</sup>も含まれることになる. 多様な材料に多様な変形過程が存在することを考慮すれば, 恐らくこれまでに知られていない, または観察されていても未定義のプラストンが数多く存在するはずである.

プラストンの発生や運動の熱力学的駆動力は, 上述のとおり

り自由エネルギー勾配である. その発生や運動の過程は, 熱力学的駆動力が作用する中で, 系が変化していく方向に存在する活性化自由エネルギー障壁を越えていく熱活性化過程である. 原子構造変化とそれともなうエネルギー変化を解析できる電子・原子論的解析を用いれば, プラストンを駆動させる自由エネルギー勾配や活性化自由エネルギーを評価することができる. そして, 材料が温度場や応力場などが印加された環境に置かれたときに, どのような熱力学的駆動力のもとで, どのプラストンが, どの程度の頻度で活動するかを知ることができる. また同時に, プラストンの活動が与える原子構造変化, すなわち変形量(塑性ひずみ)を見積もることができ, プラストンの活動がもたらす材料の応力変化を知ることができる. これは有限温度における塑性変形のダイナミクスやその力学を電子・原子論に立脚して予測することが可能であることを意味する.

第一原理計算や分子動力学計算の高精度化や自由エネルギーの解析手法の発達により, 電子・原子論的解析の予測精度はここ10年で格段に向上しており, 様々な材料やプラストンに対して定量的な予測解析が可能になってきている.

## 2. 自由エネルギー地形と力学応答

プラストンの発生や運動は塑性ひずみ  $\epsilon_p$  を生じさせる. この塑性ひずみは, 材料内部の弾性ひずみ場を変化させる. 外部から材料に与えられる平均ひずみ速度を  $\dot{\epsilon}$  とし, プラストンの活動によって与えられる塑性ひずみの時間変化率(塑性ひずみ速度)を  $\dot{\epsilon}_p$  とすると, 材料の平均応力  $\sigma$  の時間変化率  $\dot{\sigma}$  は材料の弾性剛性を  $C$  として次式で与えられる.

$$\dot{\sigma} = C(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_p) \quad (1)$$

プラストンの活動により, 純粋な弾性変形の場合に比べ, 平

\* 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授(〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)

Atomistic Analysis of Plaston; Shigenobu Ogata>(\*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

Keywords: *plaston, plasticity, plastic strain, thermal activation, free energy, transition state theory, first-principles analysis, molecular dynamics simulation*

2022年7月13日受理[doi:10.2320/materia.61.853]

均応力の時間変化率が低下する。プラストンの活動が活発になり、塑性ひずみ速度が外部から与えられる平均ひずみ速度より大きくなると、平均応力は低下しはじめる。

プラストンの熱活性化過程の自由エネルギーの変化の概略図を図1に示す。これはある状態(A)でプラストンが活動して、原子構造が励起し、鞍点(B)を經由して別の状態(C)に遷移する過程を示している。遷移前後での自由エネルギー変化((A)と(C)の自由エネルギー差)はプラストンの活動の熱力学的駆動力を与える。自発的に塑性変形が進行する特別な場合を除き、力学的に安定な状態にある材料では、この熱力学的駆動力は負である。ところが、プラストンの活動があるひずみ成分を発生させる場合に、それと共役な応力成分が外部から作用すると、プラストンはエネルギーが高い状態へと活性化される。そして、当該応力が十分大きくなると熱力学的駆動力は負から正に転じる。プラストンが活動するためには、この正の熱力学的駆動力が必要条件である。しかし、これだけではプラストンは活動しない。正の熱力学的駆動力に加えて、活性化自由エネルギー障壁((A)と(B)の自由エネルギー差)を越えるための熱エネルギーによる活性化が必要である(ただし、十分大きな応力の作用があれば、熱エネルギーがなくても活動する)。遷移状態理論によれば、(A)から(C)に至る状態遷移の頻度  $\nu$  は次式で与えられる。

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ここで、 $\Delta G$ は活性化自由エネルギー、 $T$ は温度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\nu_0$ は頻度定数である。この頻度に当該プラストンが与えるひずみ量をかけると、塑性ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_p$  が得られ、式(1)を応力について解くことができる。なお、活性化自由エネルギーは応力テンソル、温度の関数であり、それらに対する活性化自由エネルギーの変化は、活性化体積テンソル、活性化エントロピーとして知られる量である。

このようにプラストンを通じて電子・原子論的解析と材料の力学応答とを結びつけることができる。様々なプラストンが活発に活動し、塑性変形が進行していくと、それにともなって材料中の欠陥場や組織も変化する。このような材料中の構造変化は、プラストンの熱力学的駆動力や活性化自由エネルギーを変化させ、プラストンの発生頻度を変化させる。その変化の仕方はプラストンの種類によって異なるため、一般



図1 プラストンの活動(熱活性化)とその自由エネルギー変化。

的に、発生頻度が高くなるプラストンは塑性変形の進行に伴って変化する。また、負荷する応力や温度や化学ポテンシャルの変化によっても、発生頻度が高くなるプラストンは変化する。

### 3. プラストンの原子論的解析

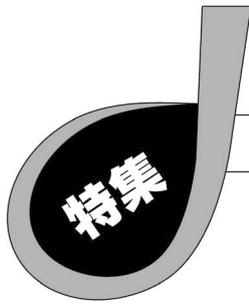
これまでに、多様なプラストンの発生と運動の原子論的解析がなされている。例えば、ナノインデンテーションでの無欠陥領域からの転位核生成<sup>(3)-(6)</sup>や双晶核生成<sup>(7)</sup>、き裂先端からの転位核生成<sup>(8)</sup>、双晶境界における disconnection の核生成<sup>(9)</sup>、ナノ材料の表面や結晶粒界などからの転位核生成<sup>(10)-(14)</sup>(図2)、ガラス材料の STZ の発生と運動<sup>(15)-(18)</sup>、転位キック形成や運動<sup>(19)-(23)</sup>、クリープ変形をもたらす原子拡散<sup>(14)(24)(25)</sup>などがある。プラストンの原子論的解析には有限温度、有限応力下や、ある一定の化学ポテンシャル下での解析が必要となる。したがってその解析には、様々なアンサンブルを実現できる第一原理分子動力学解析や古典分子動力学解析が適している。しかしこういった分子動力学解析は、原子振動の時間スケールを陽に解析対象とするため、解析できる時間はどうしてもマイクロ秒程度に限られる。温度や応力条件によってはプラストンの発生や運動の時間スケールは多くの場合マイクロ秒以上になる。このような場合には、加速分子動力学解析<sup>(12)(26)</sup>や、有限温度下での自由エネルギー地形解析法<sup>(9)</sup>を適用するなど、工夫が必要となる。原子論的解析によって求められた、活性化体積<sup>(12)</sup>などの熱力学量は、定量的にも実験と良く合う。

多くの原子論的解析を用いた研究で解析対象となっている塑性変形現象は、それ以上要素に分割することができない「素過程」、すなわちプラストンそのものではないことが多い。原子拡散のような場合を除き、多くはプラストンの発生や運動が積み重なって生じる現象を解析対象としている。例えば、無欠陥場での転位核生成は、転位ループの生成と拡張によって与えられるが、ループの拡張は多数の転位線素(プラストン)の発生と運動がもたらすものである。しかし、この現象を律速している熱活性化過程は必ずしも転位線素の熱活性化ではなく、転位ループが拡張する際に現れるもっと大域的な自由エネルギー障壁である。このように一般的には、プラストンの発生や運動の熱活性化自由エネルギー障壁と、塑性ひずみ速度を支配する過程の熱活性化自由エネルギー障壁は異なる。

### 4. おわりに

塑性変形の素過程というプラストンの概念は、ともすれば塑性変形=転位運動とする固定観念を覆し、全く新しい塑性変形の普遍的学理を導くものである。こういった学理と最先端の原子レベル計測や電子・原子論的解析が融合すれば、塑性変形を原理原則である電子・原子論から根本的に理解できるはずである。さらに今後、著しく発達しているデータサイ





# サファイヤにおける菱面双晶の形成メカニズム

栃木 栄太<sup>\*,\*\*</sup> 苗 斌<sup>\*\*\*1)</sup> 中村 篤智<sup>\*\*,\*\*\*\*</sup>

柴田 直哉<sup>\*\*\*2),\*\*\*\*\*1)</sup> 幾原 雄一<sup>\*\*\*2),\*\*\*\*\*2),\*\*\*\*\*</sup>

## 1. 緒 言

変形双晶は結晶性材料の代表的な塑性変形メカニズムの一つであり、荷重負荷により結晶内部に鏡面对称もしくは2回回転対象の組織が形成されるものである。fccの{112}双晶のような単純な双晶モードの場合、双晶の結晶学的対称性は隣接する結晶面を順次一方方向に変位させることにより満たされることから、双晶の形成は一般的に転位(双晶転位)の逐次的な運動によるものと説明される<sup>(1)-(3)</sup>。しかし、六方晶の{1102}双晶のようなやや複雑な結晶系・双晶モードにおいては、単一方方向の変位のみでは双晶の対称性は満たされず、各々の原子が異なる方向へ変位するシャッフリングと呼ばれる現象が必須である<sup>(3)-(5)</sup>。つまり、変形双晶のメカニズムの理解には、双晶転位の移動に伴うシャッフリング現象の解明が重要な研究課題と言える。そこで本研究では、代表的構造用セラミックスであるサファイヤ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )の主要な変形モードの一つである{1102}<1101>菱面双晶<sup>(6)(7)</sup>におけるシャッフリング機構を明らかにすることを目的として、透過型電子顕微鏡(TEM)による母相/双晶界面の原子構造観察ならびに第一原理分子動力学法による双晶界面の移動に関するシミュレーションを実施した<sup>(8)</sup>。

## 2. 実験・計算方法

アルミナ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )単結晶より小片を切り出し、半月状の支持メッシュ上に固定、機械研磨ならびにArイオン研磨により試料端部を電子線が透過する程度まで薄膜化した。ナノインデンテーション TEMホルダー(Nanofactory社製)およびTEM(JEM-2010HC, JEOL社製, 200 kV)を用いインデンテーション実験を行い、菱面双晶を誘起した。母相/双晶界面の原子構造観察のため、Arイオン研磨によりさらに試料を薄膜化し、走査型TEM(STEM; ARM-200F, JEOL社製, 200 kV)により環状明視野法(ABF)<sup>(9)</sup>にて観察した。

母相/双晶界面のSTEM観察結果に基づいて界面ステップ構造の原子構造モデル(640原子, 4.121 nm × 2.849 nm × 0.4727 nm)を構築した。VASPコード<sup>(10)</sup>を用いた第一原理計算により構造緩和計算を行い安定構造を得た。計算条件として、交換相関ポテンシャル: GGA/PW91<sup>(11)</sup>, カットオフエネルギー: 500 eV, k点メッシュ:  $\Gamma$ 点のみ, 構造最適化の収束条件: 0.01 eV/Åを選択した。次に界面ステップ構造の移動に伴う原子の動的挙動をシミュレートするため、VAPSコードによる第一原理分子動力学計算を実施した。初期構造モデルは先の計算により得たスーパーセルを[1120]方向に2倍し, [1101]方向に2%のせん断ひずみを加えたものとした。目標温度: 100 K (Nosé-Hoover 熱浴),

\* 東京大学生産技術研究所; 准教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

\*\* 科学技術振興機構さきがけ; 研究員

\*\*\* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 1)研究員 2)教授

\*\*\*\* 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授

\*\*\*\*\* ファインセラミックスセンターナノ構造研究所; 1)客員研究員 2)主幹研究員

\*\*\*\*\* 京都大学 元素戦略構造材料研究拠点; 拠点教授

Formation Mechanisms of Rhombohedral Twinning in Sapphire; Eita Tochigi<sup>\*,\*\*</sup> Bin Miao<sup>\*\*\*</sup>, Atsutomo Nakamura<sup>\*\*,\*\*\*\*</sup>, Naoya Shibata<sup>\*\*\*,\*\*\*\*\*</sup> and Yuichi Ikuhara<sup>\*\*\*,\*\*\*\*\*,\*\*\*\*\*</sup> (\*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Tokyo. \*\*Precursor Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi. \*\*\*Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. \*\*\*\*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. \*\*\*\*\*Nanostructures Research Lab, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya. \*\*\*\*\*Elements Strategy Initiative for Structural Materials (ESISM), Kyoto University, Kyoto)

Keywords: sapphire, twinning, TEM/STEM, in situ nanoindentation, first-principles calculations

2022年7月27日[doi:10.2320/materia.61.856]

タイムステップ：0.5 fs とし、1000ステップの計算を行った。

### 3. 結果および考察

図1はTEM内インデンテーション実験中に取得されたTEM像である。インデントチップは図面下方から上方に挿入されている。試料とインデントチップの接点付近より長さ約1 μmほどのくさび形の組織が形成されていることが分かる。界面はほぼ(11̄02)面と並行かつ[1̄101]方向に成長していることから、これは菱面双晶であることがわかる。また、双晶がくさび状であることより、界面は(11̄02)面と完全には並行ではなく、いわゆるステップ-テラス構造となっていることを示唆している。従って、界面上には双晶転位に対応する多数のステップ構造が存在していると考えられる。

双晶界面上のステップ構造の原子構造を同定するため、STEM観察を行った。図2(a)は双晶のABF-STEM像である。図中央部に双晶が形成されている。母相/双晶界面は破線で示しており、それらが不連続となる位置にステップ構造が存在していることがわかる。図2(b)はステップ構造の高倍率ABF-STEM像である。図上の構造モデルに示したように暗いコントラストが原子カラム位置に対応している。ステップ構造は図中央部に位置している。幾何学的な解析により、ステップ高さは{11̄02}面の面間隔(=0.348 nm)と等しく、バーガースベクトルは  $\mathbf{b}_t = 1/21.6[1̄101]$  であることがわかった。

ステップ構造の観察結果に基づいて原子構造モデルを構築し、第一原理計算により安定構造を得た。理論構造と実験像を比較したところ、両者はよく一致することが確認された<sup>(8)</sup>。本構造モデルを元に第一原理分子動力学計算を実施した結果を図3に示す。図3(a)-(c)はモデル全体の時間経過を示している。本スーパーセルは周期的境界条件を適用するため、対応する2つのステップ構造を含んでいる。時間経過に従って、2つのステップ構造が接近し結合、界面が直線状となっている。このことより、本シミュレーションは界面

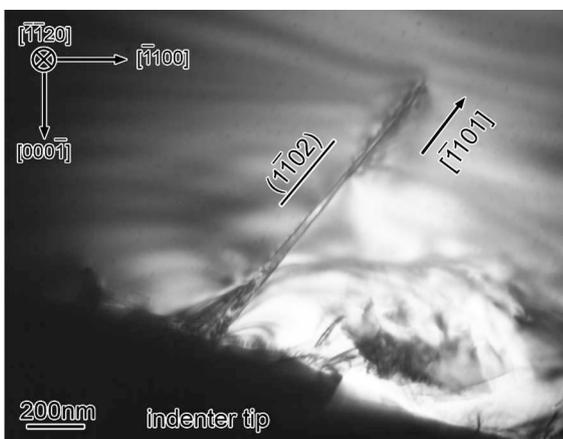


図1 ナノインデンテーション実験中に取得したTEM明視野像。くさび形の組織が形成されている<sup>(8)</sup>。

ステップ構造の移動による双晶の成長が再現できていると言える。

図4は、図3の左のステップ構造を拡大したものに对应しており、ステップ構造の移動に伴う原子変位の時間経過を示している。ステップの移動に関与する原子はハイライトされており、それらの変位方向は矢印で示されている。50 fs-150 fsにおいて、上からO, Al, Al, O原子がそれぞれ右([1̄101]), 左([1̄101]), 右, 左方向へ、やや右に位置するO原子(三角で示している)は図面手前方向([1̄120])に変位することで、最終的にステップ構造が1/6[1̄101]ベクトル分移動している。150 fs-250 fsにおいては、先の原子の隣に位置する5つの原子が同様に変位し、ステップ構造がさらに1/6[1̄101]ベクトル分移動している。ただし、三角で示されているO原子については、先とは反対に図面奥行方向([11̄20])へと変位している。ステップ構造の移動は正味1/3[1̄101]となり、これは双晶方向の並進ベクトルと等価である。つまり、ステップ構造の移動はこのような5原子からなる原子グループ毎の協調的な運動に関連付けられ、このシャッフリング挙動がサファイヤにおける菱面双晶の素過程であると言える。

次に5原子グループのシャッフリング挙動を原子結合の観点から考察する。図5はシャッフリングに関連する2つのAl原子(Al<sub>1</sub>, Al<sub>2</sub>)とその周りのO原子(O<sub>1</sub>-O<sub>10</sub>)の位置関係の時間経過を図示したものである。原子結合はAl-O間距離の閾値を0.22 nmとして描かれている。また、それぞれ

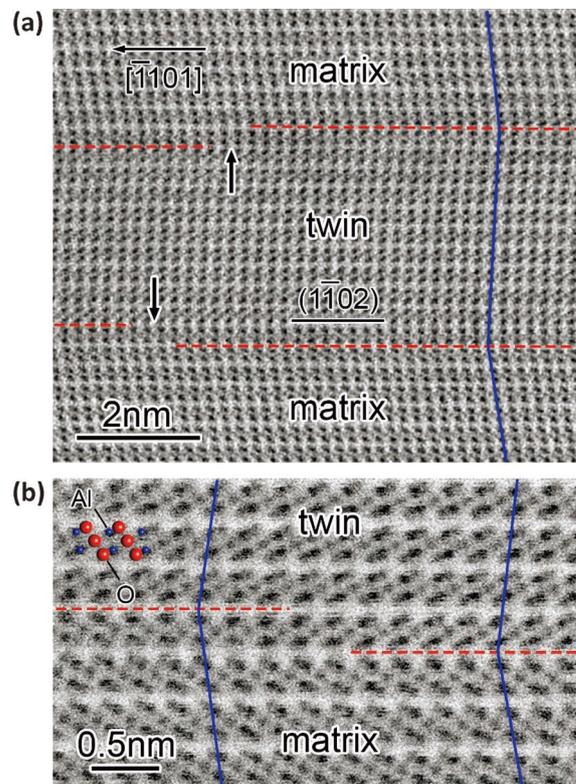


図2 母相/双晶界面のABF-STEM像<sup>(8)</sup>。(a)界面上にステップ構造が形成されている。(b)ステップ構造の拡大像。

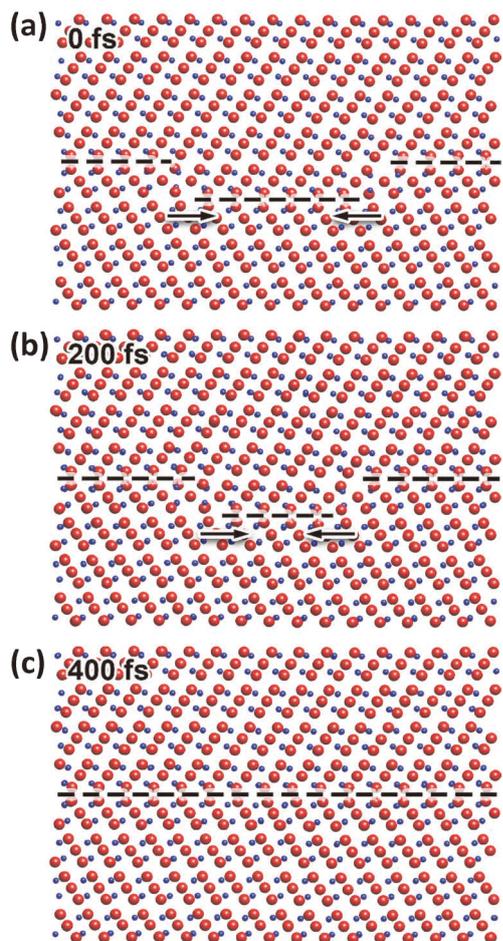


図3 ステップ構造の移動をシミュレートした第一原理分子動力学計算結果<sup>(8)</sup>。破線は界面位置を示している。

の Al-O 間距離と時間経過との関係を図6に示す。図6中の破線はバルク内の Al-O 結合間距離の範囲に対応している。図5および図6より、シャッフリングの進行とともに Al<sub>1</sub>-O<sub>6</sub> 結合が引き延ばされ、200 fs-300 fs の間で切断されることがわかる。また、Al<sub>1</sub>-O<sub>8</sub> および Al<sub>2</sub>-O<sub>10</sub> は接近し、300 fs-400 fs の間でそれぞれ結合が生じていることがわかる。その他の Al-O 結合についてはほぼバルク内の結合間距離を保っている。つまり、このシャッフリング現象に伴って再構成される Al-O 結合はわずか3本であるということである。このことより、各原子は原子間結合の再構成を極力少なくするなパスを辿って協調的に変位していると考えられる。恐らくそのようなシャッフリングモードがエネルギー的に優位であり、結果として双晶モードを決定づけているものと考えられる。シャッフリングモードとエネルギーとの相関性を探求することが変形双晶のさらなる理解に重要であると思われる。

#### 4. 結 言

サファイヤの{1 $\bar{1}$ 02}<1101>菱面双晶の界面原子構造を観察し、双晶転位に対応するステップ構造を同定した。第一原

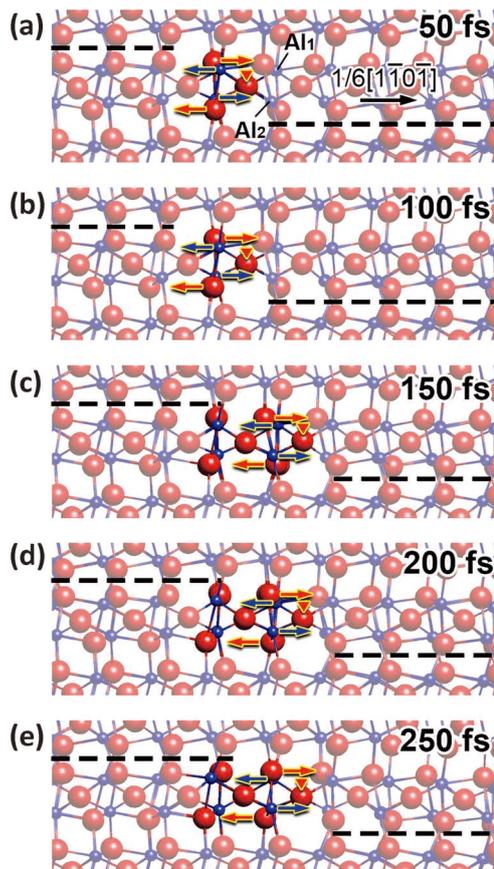


図4 ステップ構造の移動に対応する原子変位<sup>(8)</sup>。赤球は酸素原子、青球はアルミニウム原子に対応している。各原子の変位方向は矢印で示しており、また、三角は図面前後方向の変位を示している。

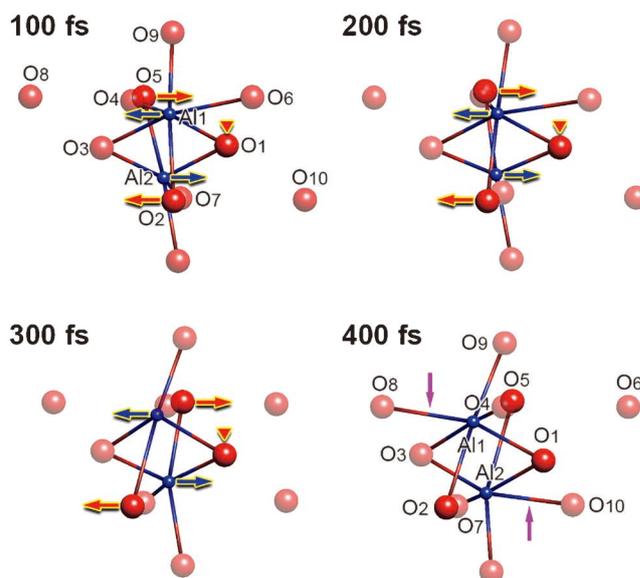


図5 シャッフリング中の Al-O 結合の変化<sup>(8)</sup>。Al<sub>1</sub> および Al<sub>2</sub> の位置は図4(a)に示している。

理分子動力学計算の結果、5原子からなる原子グループの協調的な運動によりステップ構造の移動が生じることが明らかとなった。この原子グループの協調的な運動は原子結合の再



# 高強度マルテンサイト鋼の水素脆性破壊と 微視組織の関係

柴田 暁 伸\*

## 1. はじめに

水素脆性とは材料中に水素が侵入することによって、材料が著しく脆化してしまう現象である<sup>(1)</sup>。材料の強度が上昇するにつれて水素脆化感受性が増加していく傾向があり、引張強度が 1.2 GPa を超えるような超高強度材料では、通常の大気環境下においても水素脆性により脆性破壊が生じてしまう危険性が提唱されている<sup>(2)</sup>。水素脆性研究の対象となる材料は常に変遷している。2000年代までは高力ボルトが主な対象であったが、2010年代頃からは自動車用鋼板における水素脆性が問題となり、現在国内外において研究が活発に行われてきている。そして、近年掲げられたカーボンニュートラル社会構想においては、水素エネルギーインフラ材料における水素脆性が重要な課題となる。つまり、これまで以上に様々な材料・環境における耐水素脆性特性を担保していかなければならない状況となっており、個々の材料の対処療法的な研究では対応していくことはもはや不可能である。耐水素特性に優れた材料開発のためには、破壊挙動とマイクロ組織の相関といったような破壊メカニズムの基礎を理解し、そのメカニズムに基づいたマイクロ組織制御が必要となる。

代表的な構造用金属材料である鉄鋼材料において高強度を実現するためには、マルテンサイト組織を積極的に利用することが重要である。マルテンサイト組織は複雑なマイクロ階層構造となっており、ラス、ブロック、パケット、旧オーステナイト粒といった種々の大きさのマイクロ組織単位で構成されている<sup>(3)-(6)</sup>。これらのマイクロ組織間の境界のうち、ラス境界は方位差が最大 5° 程度の小角境界であるが、ブロック境界やパケット境界のほとんどは、旧オーステナイト粒界と同

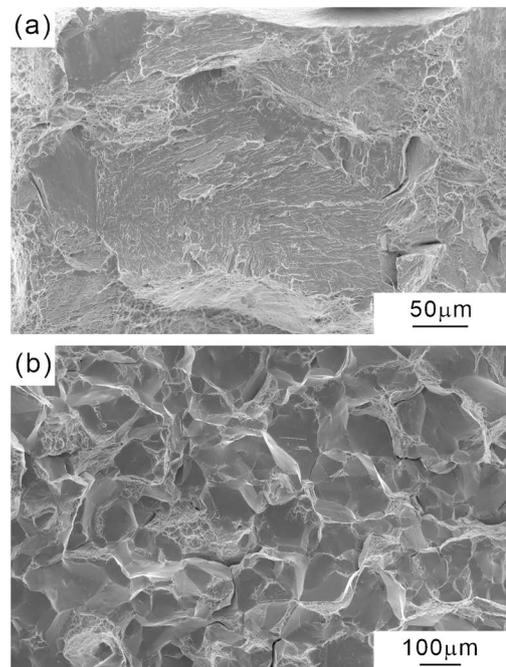


図1 鉄鋼材料における典型的な水素脆性破面：(a)擬へき開破面、(b)粒界破面。

様に大角境界であり、これらのマイクロ組織単位がマルテンサイト鋼の力学特性に大きな影響をおよぼすことがわかっている。本稿では、鉄鋼材料における典型的な水素脆性破壊様式である擬へき開破壊と粒界破壊(図1)に関して、著者がその破壊挙動とマルテンサイト組織の関係を調べた研究<sup>(7)-(17)</sup>を概説する。

\* 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点; グルーブリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Relationship between Hydrogen-related Fracture and Microstructure in High-strength Martensitic Steels; Akinobu Shibata\* (\*Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: hydrogen embrittlement, martensitic steel, quasi-cleavage fracture, intergranular fracture, microstructure  
2022年7月20日受理[doi:10.2320/materia.61.860]

## 2. 水素脆性擬へき開破壊

水素脆性擬へき開破壊は、材料強度が比較的lowく、水素濃度が低い場合に生じる傾向がある。低温脆性などで生じるへき開破壊のように、粒内破壊であり平坦な破面が形成されるが、へき開破面上のリバーパターンとは異なる形態の筋状模様である *tear ridge* もしくは *serrated marking* が存在するものを擬へき開破壊(擬へき開破面)と呼んでいる(図1(a))。ところが、これまでのほとんどの研究は擬へき開破壊の特徴を正確にキャラクターゼーションできていない。つまり、その本質がわかっていないにもかかわらず、多くの研究で「擬へき開破壊」という言葉が使用されているのが現状である。図2(a),(b)は、マイクロクラックの発生サイト近傍のSEM像および同一視野のEBSD方位マップである<sup>(7)(8)(10)</sup>。結晶方位解析により同定したブロック境界、パケット境界、旧オーステナイト粒界を黒実線、黄色実線、白破線でそれぞれ表している。赤色で示したマイクロクラックは、旧オーステナイト粒界上もしくはその近傍に発生していることがわかる。図2(c)は擬へき開クラック近傍領域の高倍のSEM像であり、このクラックはラス内を伝播している。破面ファセットの結晶方位を二面トレース解析によって同定したところ、破面ファセットは{011}面とほぼ平行であった(図2(d))。以上より、水素脆性擬へき開破壊は、旧オーステナイト粒界もしくはその近傍に発生したクラックがラス内の{011}面に沿って伝播することによって生じる粒内破壊であると言える。マルテンサイト組織のうち、ラス境界は

{011}面と平行に近いため、擬へき開破壊はラス境界での粒界破壊であるとの報告もある<sup>(18)-(20)</sup>。しかし、上述のようにラス境界は方位差が最大5°程度の小角境界であり、旧オーステナイト粒界などの大角境界よりも整合性が高い。そのため、ラス境界がクラック伝播経路として選択される要因を説明することは難しい。また図2(c)では、クラックがラス境界ではなく、明らかにラス内を伝播している。より低強度なフェライト鋼においても、水素チャージ下での引張試験により水素脆性擬へき開破壊が生じる場合がある。フェライト鋼において生じた擬へき開破面を二面トレース解析した結果、破面ファセットは{011}面とほぼ平行であることが明らかとなった<sup>(11)</sup>。つまり、単純フェライト組織およびマルテンサイト組織の両方において擬へき開破壊は{011}面で生じることから、{011}面に沿った破壊は体心立方晶(もしくは正方晶)構造を有する鉄鋼材料における水素脆性破壊の本質的特徴であると言える。また、擬へき開破壊はへき開破壊とは異なる結晶面で生じていることから(体心立方晶のへき開破面は{001}面)、破壊メカニズムもへき開破壊とは異なると考えられる。図3はフェライト鋼の擬へき開クラックの先端を観察した高倍のSEM像である<sup>(17)</sup>。いくつかの微小なボイドが連結することで、白破線で示した{011}面のトレースと平行に近いファセット状のマイクロクラックが形成されている<sup>(17)</sup>。水素によって{011}面の凝集エネルギーが低下する可能性を否定することはできないが、図3のクラック形態から、擬へき開破壊は原子レベルでのへき開に起因した破壊ではないことは明白である。松本らの第一原理計算によると、水素は空孔拡散の活性化エネルギーを大幅に増加させ、

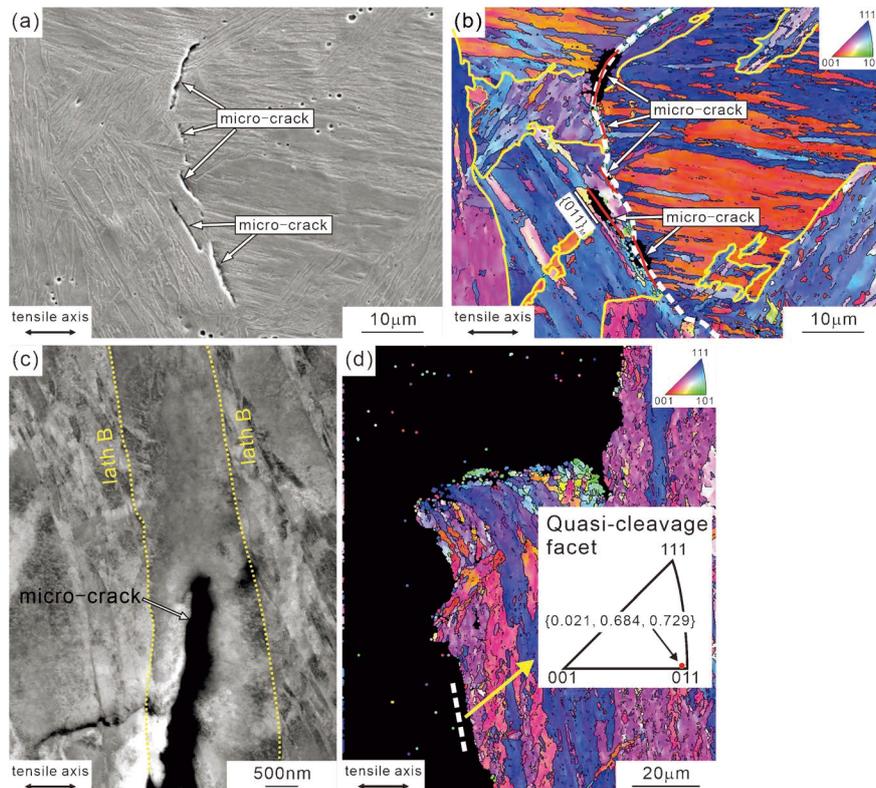


図2 マルテンサイト鋼の水素脆性擬へき開破壊挙動<sup>(7)(8)(10)</sup>: (a),(b)マイクロクラックの発生(SEM像, EBSD方位マップ), (c)クラック伝播挙動(SEM像), (d)破面(EBSD方位マップ)。(オンラインカラー)

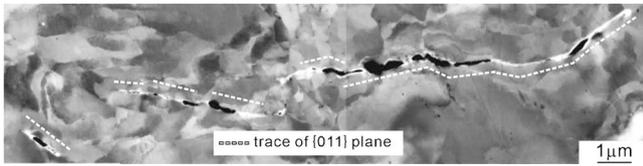


図3 フェライト鋼の水素ぜい性擬へき開破壊挙動(SEM像)<sup>(17)</sup>.

空孔の拡散頻度を極めて低下させる<sup>(21)</sup>. そのため、転位運動により導入された空孔が水素との相互作用によって{011}すべり面上に高密度で残存し、これらの空孔(ポイド)が連結することによって、{011}面に沿った水素脆性擬へき開破壊が生じると考えられる<sup>(17)</sup>.

### 3. 水素脆性粒界破壊

マルテンサイト組織中には種々の大角境界が存在する. しかし、水素脆性における粒界破壊は、ほとんどの場合、旧オーステナイト粒界において発生・伝播する<sup>(8)(10)(12)(14)</sup>. 変形中に水素が旧オーステナイト粒界近傍に優先的に集積することは水素マイクロプリント法などで確認されているが<sup>(9)(13)(22)(23)</sup>, なぜ旧オーステナイト粒界という特定の粒界に水素が集積して粒界破壊を引き起こすのか、その要因は明らかになっていない. 著者は、以下の3つの可能性を考えている<sup>(13)</sup>. (I)ラス境界、ブロック境界、パケット境界といった境界は水冷時などのマルテンサイト変態によって形成される. 一方で、旧オーステナイト粒界はマルテンサイト変態前の母相オーステナイト組織時に粒界であった場所である. そのため、旧オーステナイト粒界における不純物元素の偏析量は他の境界よりも多いと考えられ、偏析不純物元素と水素の相互作用によって旧オーステナイト粒界近傍に水素が集積

する. (II)ラス境界は方位差が最大5°程度の小角境界であり、ブロック境界やパケット境界はマルテンサイトバリエーション間の境界であるため、一定の結晶方位関係を有する. 一方、旧オーステナイト粒界は基本的に特定の方位関係を持たないランダム境界であるため、整合性は他の境界に比べて低い. 整合性が低く、多くの自由体積を含んでいるために、旧オーステナイト粒界に水素が優先的に集積する. (III)マルテンサイト組織の強度を支配する有効結晶粒界・境界は、ブロック境界であると報告されている<sup>(24)(25)</sup>. しかし、降伏後の塑性変形過程において応力・ひずみが旧オーステナイト粒界近傍に局所的に集中する可能性が考えられ、旧オーステナイト粒界での局所的な応力・ひずみ集中が水素集積を促進する.

水素脆性粒界クラックをSEMおよびEBSDにより解析した結果を図4に示す<sup>(12)</sup>. 旧オーステナイト粒界を主にクラックは伝播しているが、図4(c)に示すように、クラック伝播挙動は一樣ではなく、一部が旧オーステナイト粒内部を伝播している(赤色矢印). さらに黄色矢印で示す領域では、クラックが旧オーステナイト粒界上で連続していない、つまり、ナノスケールの非破壊リガメントが多く存在している. これまで、粒界破壊におけるクラック伝播は、少なくとも一つの粒界面では連続的であると考えられていた. しかし、図4に示した結果から、粒界クラック伝播は不連続・断続的であり、一樣ではないことが明らかとなった. 図5はクラック先端領域のSEM像である((a)未チャージ材、(b)水素チャージ材)<sup>(16)</sup>. 本研究で使用した合金(Fe-8Ni-0.1C)は未チャージ材であっても粒界破壊が生じるモデル合金である. 未チャージ材ではクラック先端が顕著に鈍化しており、これはクラック先端領域の塑性緩和が比較的広範囲で生じたことに起因している. 一方、水素チャージ材では、未チャージ材と比べるとクラック先端がほとんど鈍化していない. また、粒界

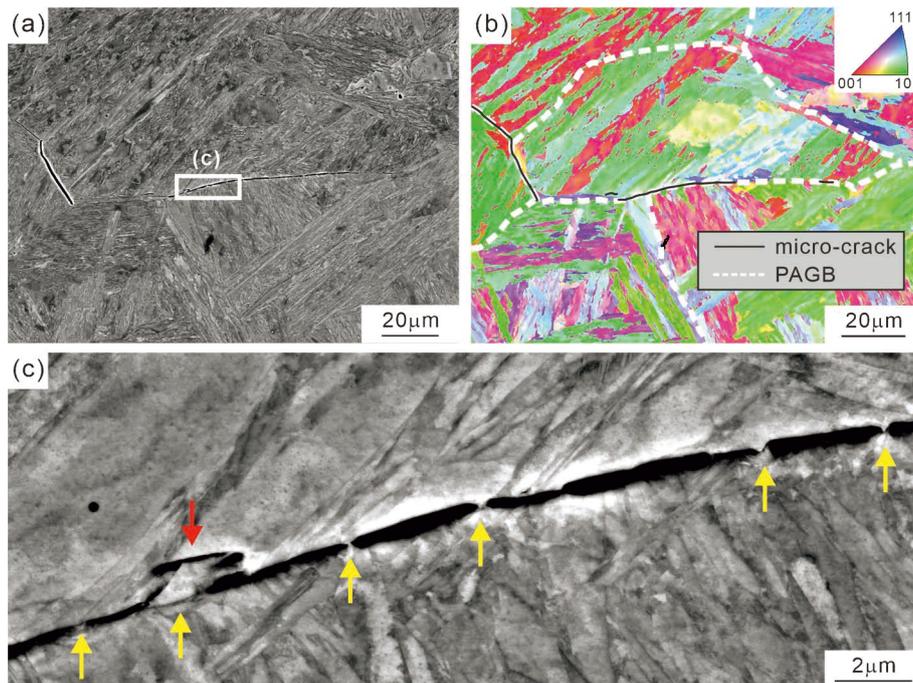


図4 マルテンサイト鋼の水素脆性粒界破壊挙動<sup>(12)</sup>: (a),(b)マイクロクラックの発生(SEM像, EBSD方位マップ), (c)クラック伝播挙動(SEM像). (オンラインカラー)

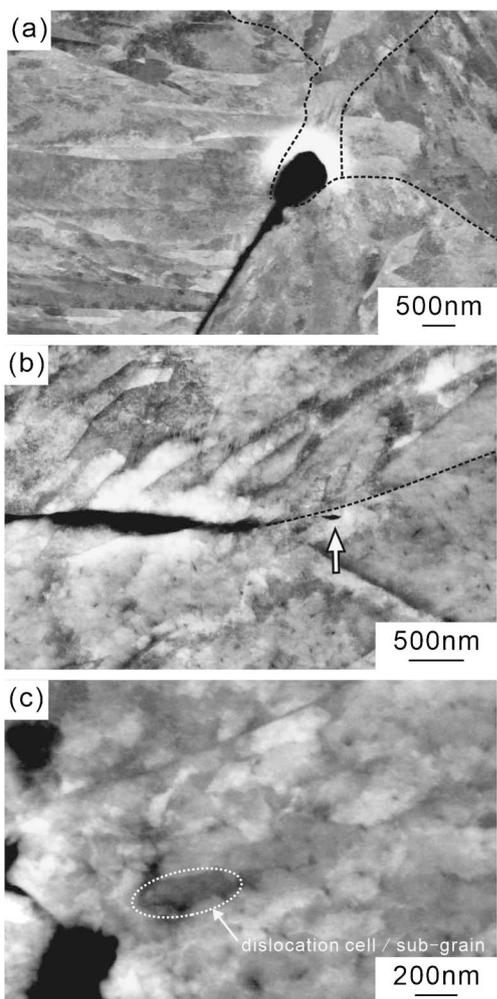


図5 マルテンサイト鋼の粒界破壊挙動<sup>(16)</sup> ((a)未チャージ材, (b),(c)水素チャージ材).

クラック前方の旧オーステナイト粒内に別のクラック(擬へき開クラック)が発生していることを確認できる。図5(c)に示したクラック先端領域では、変形下部組織(転位セルもしくはサブグレイン)が顕著に発達している。これはクラック先端で局所的な塑性緩和が生じていることを意味している。この結果より、未チャージ材では、クラック伝播が一旦停止するとクラック先端が顕著に鈍化するため、そのクラックはもはや伝播することができなくなり、最終破断時のリガメントの破壊によってクラック同士が合体する。一方、水素チャージ材ではクラック先端がほとんど鈍化せず、クラック伝播が一旦停止しても、クラック前方で局所的な塑性緩和が生じるために、旧オーステナイト粒内に新たなクラック(擬へき開クラック)が形成される。そして、粒内を伝播して別の旧オーステナイト粒内に到達すると、再び粒界クラックとして伝播していくものと考えられる。

#### 4. おわりに

水素脆性という現象自体は1875年に発表された古い現象である。しかし、残念ながらその破壊メカニズムの理解は十分ではない。粒界破壊を例にとると、破壊素過程は凝集エネルギー低下による粒界分離(decohesion)と考えることができ

るが、図4、5に示したように、クラック伝播は粒界分離のみでは説明することができない。水素脆性破壊の詳細を明らかにしていくためには、プラストンに代表されるような新たな概念を破壊現象に導入して、水素の影響下でのポイド発生挙動やクラック伝播挙動の要因を包括的に理解していくことが必要となるだろう。

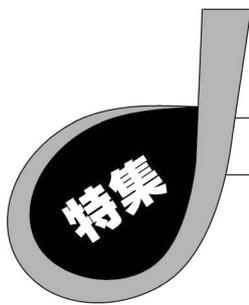
#### 文 献

- (1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008).
- (2) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989).
- (3) A. R. Marder and G. Krauss: ASM Trans. Quart., **62**(1969), 957-964.
- (4) G. Krauss and A. R. Marder: Metall. Trans., **2**(1971), 2343-2357.
- (5) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Mater., **51**(2003), 1789-1799.
- (6) S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki and N. Hansen: Acta Mater., **54**(2006), 5323-5331.
- (7) A. Shibata, H. Takahashi and N. Tsuji: ISIJ Int., **52**(2012), 208-212.
- (8) A. Shibata, T. Murata, H. Takahashi, T. Matsuoka and N. Tsuji: Metall. Mater. Trans. A, **46A**(2015), 5685-5696.
- (9) Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada and N. Tsuji: Int. J. Hydro. Energy, **42**(2017), 3371-3379.
- (10) A. Shibata, Y. Momotani, T. Murata, T. Matsuoka, M. Tsuboi and N. Tsuji: Mater. Sci. Technol., **33**(2017), 1524-1532.
- (11) K. Okada, Y. Takeda, A. Shibata and N. Tsuji: Int. J. Hydro. Energy, **43**(2018), 11298-11306.
- (12) A. Shibata, Y. Madi, K. Okada, N. Tsuji and J. Besson: Int. J. Hydro. Energy, **44**(2019), 29034-29046.
- (13) Y. Momotani, A. Shibata, T. Yonemura, Y. Bai and N. Tsuji: Scr. Mater., **178**(2020), 318-323.
- (14) A. Shibata, T. Yonemura, Y. Momotani, M.H. Park, S. Takagi, Y. Madi, J. Besson and N. Tsuji: Acta Mater., **210**(2021) 116828.
- (15) Y. Momotani, A. Shibata and N. Tsuji: Int. J. Hydro. Energy, **47**(2022), 3131-3140.
- (16) A. Shibata, I. Gutierrez-Urrutia, K. Okada, G. Miyamoto, Y. Madi, J. Besson and K. Tsuzaki: Mater. Sci. Eng. A, **831**(2022), 142288.
- (17) K. Okada, A. Shibata, W. Gong and N. Tsuji: Acta Mater., **225**(2022), 117549.
- (18) Y. H. Kim and J. W. Morris Jr: Metall. Trans. A, **14A**(1983), 1883-1888.
- (19) Y. H. Kim, H. J. Kim and J. W. Morris Jr: Metall. Trans. A, **17A**(1986), 1157-1164 (1986).
- (20) A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarina, P. Sofronis and I. M. Robertson: Acta Mater., **60**(2012), 5182-5189.
- (21) 松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸: 材料, **63**(2014), 182-187.
- (22) J. Ovejero-Garcia: J. Mater. Sci., **20**(1985), 2623-2629.
- (23) K. Takai, J. Seki and Y. Homma: Mater. Trans. JIM, **36**(1995), 1134-1139.
- (24) S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang: Mater. Sci. Eng. A, **438-440**(2006), 237-240.
- (25) A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito and Y. Higo: Mater. Sci. Eng. A, **527**(2010), 7538-7544.



柴田暁伸

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2007年3月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士後期課程修了  
 2007年4月 東京工業大学精密工学研究所 助教  
 2010年4月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教  
 2014年10月 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 准教授  
 2020年5月-現職  
 専門分野: 材料組織学, 材料強度学  
 ◎鉄鋼材料を主な研究対象とし、相変態によるマイクロ組織形成メカニズムや破壊挙動とマイクロ組織の関係などの研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



# 放射光を用いた FCC 金属材料の変形挙動解析

足立 大樹\*

## 1. はじめに

構造用金属材料の高強度化にあたり、まず考えることは塑性変形を担う転位の移動をどのように阻害するかであり、転位の移動の障害となるもの、例えば、固溶元素<sup>(1)</sup>、析出物<sup>(2)</sup>、転位<sup>(3)</sup>、結晶粒界<sup>(4)(5)</sup>などを結晶中に効率的に配置することによって、高強度化がなされてきた。それらの高強度化手法のなかでも、結晶粒界密度を増やす、つまり、結晶粒微細化による強化は、従来、延性を大きく損なうことなく高強度化する手法として注目されてきた。ただし、Al 合金においては Hall-Petch 係数が鉄鋼や Cu, Ni などと比べて非常に小さいことから強化効率が悪く<sup>(6)</sup>、さらに、融点が低いため再結晶温度が低く、結晶粒が粗大化しやすいことからあまり注目されてこなかった。

しかし、圧延などの従来加工法と比べ、非常に大きなひずみを試料に与えることができる HPT (High pressure torsion)<sup>(7)(8)</sup>、ECAP (Equal channel angular pressing)<sup>(9)(10)</sup>、ARB (Accumulative roll bonding)<sup>(6)(11)-(14)</sup>などの強ひずみ加工法が開発され、これを適用することによってサブミクロンサイズの結晶粒を Al 合金においても容易に得ることが可能となった。このようにして得られた微細粒純 Al は、従来の Hall-Petch 式から予想される強度よりも非常に高い強度を示した<sup>(6)</sup>。これは、結晶粒径が 5  $\mu\text{m}$  以上の従来粒径材が小さい Hall-Petch 係数を持つのに対し、結晶粒径が 5  $\mu\text{m}$  以下の微細粒材では Hall-Petch 係数が 5 倍以上となり、結晶粒微細化による強化の効率が向上したためである。また、その他にも Hardening by Annealing 現象や<sup>(13)</sup>、Al 合金における降伏点降下現象の発現<sup>(6)</sup>など、微細粒材は様々な特異な力学的性質を有することが明らかとなった。これらのことか

ら、純 Al では平均粒径が約 5  $\mu\text{m}$  近傍を境として、塑性変形を担う因子“Plaston”の挙動に大きな変化が生じた可能性が考えられる<sup>(15)(16)</sup>。

本稿では、上記のような Plaston の挙動を捉えるために我々がこれまで取り組んできた SPring-8 放射光を用いた引張変形中の *In-situ* XRD (X-ray diffraction) 測定の結果を示し、6.5 nm~20 nm までの広い結晶粒径範囲における Al 合金や Ni 合金の変形挙動の違いについて紹介する。

## 2. SPring-8 放射光を用いた引張変形中の *In-situ* XRD 測定

粗大粒を有する従来粒径材では変形を担う因子が転位であることは明らかであるため、変形中の転位密度変化を *In-situ* で調べることができる測定系を SPring-8 BL19B2 および BL46XU に構築した<sup>(17)-(22)</sup>。*In-situ* で測定を試みたのは、微細粒材では粒界から転位などの格子欠陥が発生する可能性が示唆されていることから、転位が粒界において消滅する可能性も考えられるため<sup>(23)-(25)</sup>、また粒界密度が多い微細粒材では変形中と除荷後の転位組織が大きく異なっている可能性を考慮したためである<sup>(26)</sup>。転位密度算出手法に X 線を用いた理由は、中性子回折よりも放射光を用いた XRD 測定の方が時間分解能に優れるためであり、放射光は指向性が強いことから回折プロファイルに及ぼす装置関数の影響が少ないためである。

図 1 に構築した測定系の模式図を示す。SPring-8 ビームラインのゴニオメータ上に設置した自作の小型引張試験機に引張試験片を取り付け、試験片に垂直に X 線を入射し、透過方向に設置した 6 台の一次元検出器 MYTHEN によって引張変形中の複数の回折ピーク形状変化を同時に測定した。

\* 兵庫県立大学工学研究科 材料・放射光工学専攻; 教授 (〒671-2280 姫路市書写2167)  
Deformation Behavior Analysis of FCC Metals by Using Synchrotron Radiation; Hiroki Adachi (School of Engineering and Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji)  
Keywords: dislocation density, *In-situ* XRD, grain size, aluminum alloy, nickel alloy  
2022年7月29日 [doi:10.2320/materia.61.864]

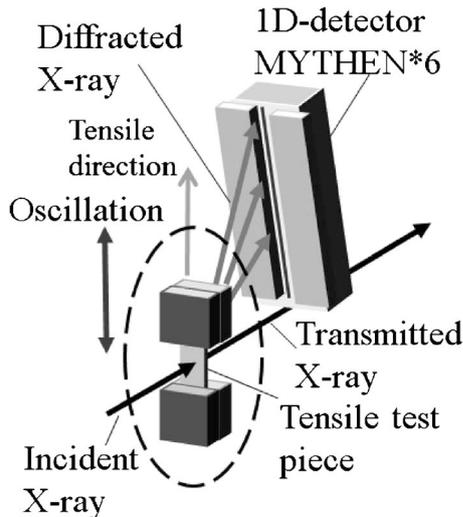


図1 SPRing-8における引張変形中の *In-situ* XRD 測定系の模式図<sup>(15)-(20)</sup>.

この測定系によって時間分解能1~2秒の測定が可能となった。ただし、放射光は中性子よりも透過能に劣ることから試料厚さを1 mm以下にしなければならず、粗大粒材では散乱体積内で回折に寄与する結晶粒数が少なく十分な回折強度が得られないという問題が生じた。これを改善するため、引張試験機の揺動をしながら引張変形中の *In-situ* XRD 測定を行った。揺動測定の詳細については文献を参照されたい<sup>(22)</sup>。

得られたXRD回折プロファイルから転位密度を算出する方法にはWilliamson-Hall法<sup>(27)-(29)</sup>、Warren-Averbach法<sup>(30)</sup>、また、それらの修正法<sup>(31)-(34)</sup>、CMWP(Convolutional multiple whole profile fitting)法<sup>(35)-(37)</sup>などが知られている。ここでは最も単純なWilliamson-Hall法を用いた。Williamson-Hallは以下の式で表される。ここで $D$ は結晶子サイズである。

$$\frac{\Delta 2\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + 2\eta \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad (1)$$

波長 $\lambda$ のX線を用いたXRD測定結果から複数の回折ピークの角度 $\theta_{hkl}$ と半値幅 $\Delta 2\theta_{hkl}$ を求め、横軸に $2 \sin \theta_{hkl} / \lambda$ 、縦軸に $\Delta 2\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda$ としたWilliamson-Hallプロットの切片から結晶子サイズを、傾きから結晶子内に存在する不均質ひずみ $\eta$ を求めることができる。転位周辺では格子がひずむことから、不均質歪 $\eta$ が転位の存在によって発生したと考えると、次の式(2)により転位密度が算出できる。ここで $b$ はバーガスベクトルの大きさであり、式(2)の係数16.1はFCC金属の場合の数値であり、BCC金属では14.4である。

$$\rho = 16.1 \left( \frac{\eta}{b} \right)^2 \quad (2)$$

弾性定数の異方性が強い試料では、不均質ひずみの異方性が大きくなるためWilliamson-Hallプロットが直線とならない場合がある。そういった場合は修正法が使用されるが、Al合金の場合は弾性異方性が小さく、Williamson-Hallプロッ

トはほぼ直線となるため、適用しやすい手法である。

### 3. FCC金属における引張変形中の転位密度変化

#### (1) 純アルミニウムにおける変形中の転位密度変化<sup>(22)</sup>

純度99%のA1200アルミニウム合金(工業用純アルミニウム)において、ARBなどの強加工により平均結晶粒径を最小0.5  $\mu\text{m}$ まで微細化した後、各種熱処理を施すことにより平均粒径を最大20  $\mu\text{m}$ まで粗大化させた。

図2に結晶粒径0.5  $\mu\text{m}$ の微細粒材における引張変形中の応力と転位密度変化を示す。変形の進行に伴い、転位密度は四つの領域を経て変化する。まず、領域Iは弾性変形領域であり、転位密度は増加しなかった。

領域IIに入ると急激に転位密度が増加し、塑性変形が開始しはじめたが、応力も増加していることから弾性変形も依然として生じている。領域IIに入る時の応力 $\sigma_{II} = 102 \text{ MPa}$ は転位源から転位が増殖しはじめた応力、すなわち降伏応力であるといえる。領域IIにおける転位の増殖は、ひずみに対してほぼ線形に増加するが、ある転位密度、 $\rho_{II}$ (その時の応力、 $s_{II}$ )に至ると急に転位密度の増加が緩やかになった。この急激な増加速度の減少はNi合金などにおいても同様に観察されている。

$\rho_{II}$ を過ぎ、領域IIIへ移行すると、動的回復が活発に起こると予想される純Alでは転位密度がほとんど増加せず、動的回復速度が比較的低いと予想される純Ni合金では図3に示すように緩やかに増加した<sup>(19)</sup>。ここでは応力上昇は小さいことから、弾性ひずみの増加は小さくほぼ塑性変形によって変形が進行していると考えられる。

次に、破断に伴う除荷により、転位密度が急激に減少した(第IV領域)。この測定における時間分解能は2秒であるため、2秒以下の非常に短い時間において変形中の1/4程度まで転位密度は減少し、変形前と同程度となった。微細粒材であるほどこの減少量が多いこと<sup>(19)(22)</sup>、また、粒内に転位の移動を阻害するナノ析出物が存在する時には減少量は非常に小さいことから<sup>(38)</sup>、転位は主に粒界をシンクとして消滅したと考えられる。このことは、特に微細粒材やナノ結晶材に

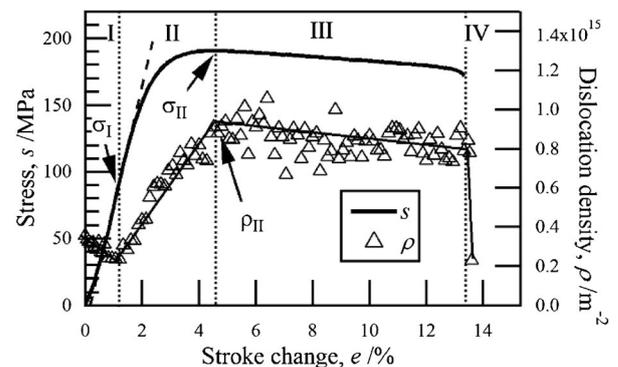


図2 ARB加工法により作製した微細粒純Al合金における引張変形中の転位密度測定変化<sup>(20)</sup>。

おいては、変形中と除荷後では転位組織が大きく異なることを示唆している。変形後の転位密度が変形前よりもほぼ増加していないことから、電子顕微鏡観察のみでは、変形を担うものは室温においても転位ではなく、粒界すべりなど他の因子であると誤認してしまう可能性がある。

図4(a)に平均結晶粒径  $20\ \mu\text{m}$  の純Alにおける引張変形中の転位密度変化を、また、低ひずみ側を拡大したものを図4(b)に示す。粗大粒材においても転位密度は四つの領域を

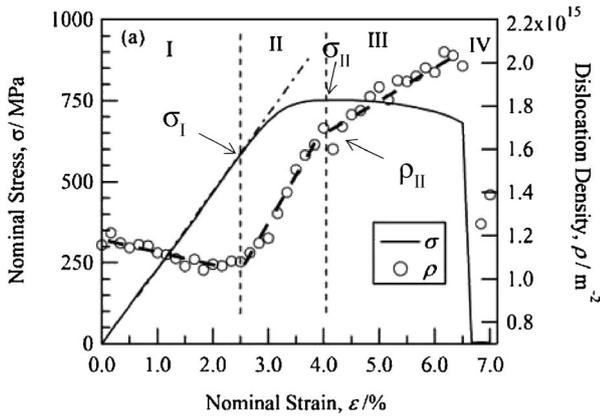


図3 ARB加工法により作製した微細粒純Ni合金における引張変形中の転位密度測定変化<sup>(17)</sup>。

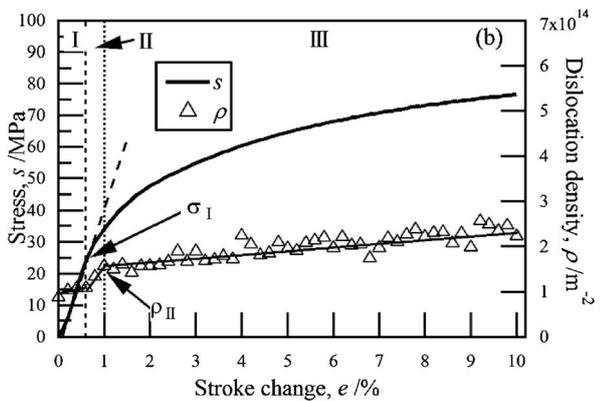
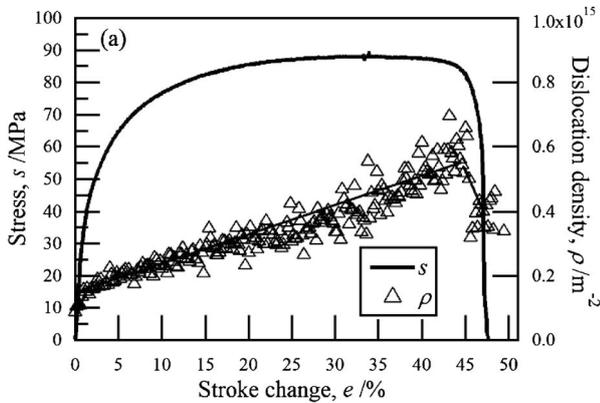


図4 結晶粒径  $20\ \mu\text{m}$  の99%純度Al合金における引張変形中の転位密度測定変化、(a)全体、(b)低ひずみ側の拡大図<sup>(20)</sup>。

を経て変化するが、領域Iと領域IIは非常に短かった。これは、 $\sigma_I$ が  $15\ \text{MPa}$ 、 $\rho_{II}$ が  $1.57 \times 10^{14}\ \text{m}^{-2}$ であり、微細粒材と比較して  $1/6 \sim 1/7$ 程度と非常に小さいためである。よって、結果として粗大粒材の機械的性質を理解する上においては、領域IIを考慮する必要性が微細粒材料と違って少ない。領域IIIでは緩やかに転位密度が増加し、破断に伴う除荷によって、超微細粒材の場合と同様、転位密度は減少するものの、その減少量は領域IIIにおいて増加した量の半分程度であり、引張前の転位密度よりも十分に多かった。これらは、粗大粒材では粒界密度が低いことから粒界をシンクとした減少があまり生じないことを示唆している。

## (2) Ni合金における変形中の転位密度変化<sup>(19)</sup>

より微細な結晶粒を有するFCC金属を得るには、強ひずみ加工法では困難であるため、電解析出法を用いて純Niを作製した<sup>(39)(40)</sup>。得られた平均結晶粒径  $50\ \text{nm}$  のナノ結晶を有する純Niにおける引張変形中の転位密度変化の結果を図5に示す。ナノ結晶純Niにおいても粗大粒材や超微細粒材と同様に転位密度変化に四つの領域が存在したが、 $\rho_{II}$ が  $1.15 \times 10^{16}\ \text{m}^{-2}$ と非常に高いため、転位密度が急激に増加する領域IIが非常に長かった。また、領域IVにおいては、超微細粒材と同様に、破断に伴う除荷により転位密度は変形前と同程度まで減少した。

以上のように、平均粒径  $20\ \mu\text{m}$  の粗大粒純Alから平均粒径  $50\ \text{nm}$  のナノ結晶純Niまで、幅広い結晶粒径範囲をもつFCC金属について変形中の *In-situ* XRD測定を行ったが、いずれの試料においても転位密度は四つの段階を経て変化し、粒径の減少とともに  $\rho_{II}$ が増加し、領域IIが長くなった。それでは、この  $\rho_{II}$ とはどのような意味を持っているのかを検討する。図6に純Alと純Niにおける粒径の変化に伴う  $\rho_{II}$ の変化を示す。また、純Niにおける値も併せて示す。粒径が  $3\ \mu\text{m}$  よりも粗大な時は、粒径の減少に伴う  $\rho_{II}$ の増加は小さく、 $10^{14}\ \text{m}^{-2}$ 程度であったが、粒径が  $3\ \mu\text{m}$ 以下になると、 $\rho_{II}$ は概ね粒径の $-1$ 乗に比例して大きく増加し

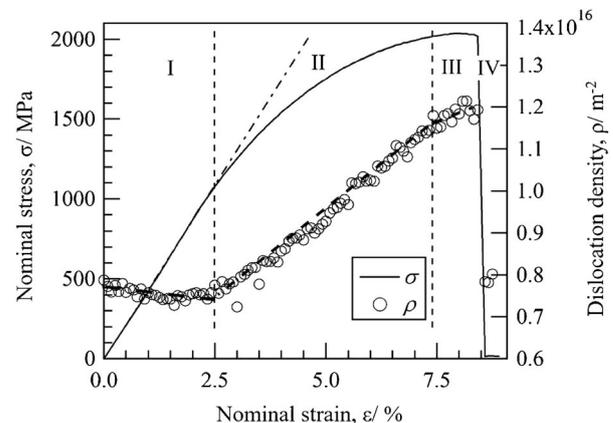


図5 電解析出法により作製したナノ結晶純Ni合金における引張変形中の転位密度測定変化<sup>(17)</sup>。

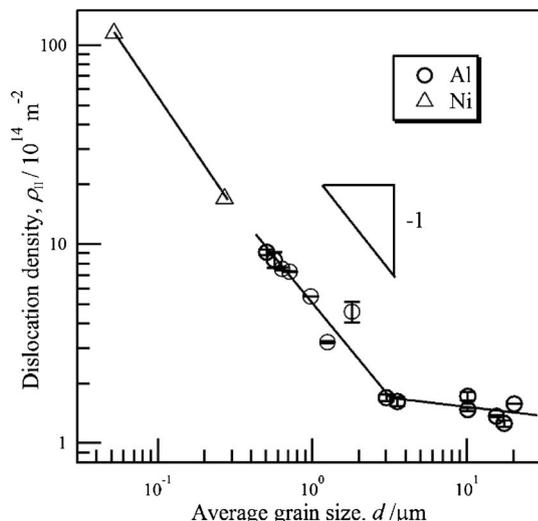


図6 純Al合金と純Ni合金における $\rho_{II}$ の結晶粒径変化.

た. これは次のように考えられる. ある単位時間あたりに生じる塑性変形によるせん断変形量 $\gamma$ は可動転位密度 $\rho$ によって次のように表すことができる.

$$\gamma = \rho b x \quad (3)$$

ここで $x$ は転位の平均自由行程である. 粗大粒材では $x$ は十分に大きいので, 塑性変形を行うためには低い転位密度でも問題ない. しかし, 結晶粒微細化により転位移動の障害となる粒界の密度が増加するため $x$ は減少し,  $x$ が粒径に比例するという粗い仮定をすると, 塑性変形のために必要な転位密度は粒径に反比例することになり, 図6の結果が説明できる. また, 転位の移動速度には上限があることなどから粒径が大きくなると $x$ が無限に大きくなるわけではないため, 塑性変形のために必要な可動転位密度にも下限が存在し, 平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の純Alでは下限に近い転位密度になっていると考えられる.

以上より, 今回の引張試験におけるひずみ速度( $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{s}^{-1}$ )において $\rho_{II}$ は塑性変形のみで変形(塑性ひずみの増加)が進行するために最低限必要な転位密度を示している. 領域IIは, その転位密度に達するまで急激に増加している領域であり, 塑性変形のみでは変形が進行できず弾性変形が不足分を補うため, 弾性変形が生じた量に伴い, 応力が増加すると考えられる. そして,  $\rho_{II}$ に達すると, 転位が急激に増加する必要はないため, 突然, 転位の増加速度は緩やかになり, 領域IIIに移行する. よって, 領域IIは弾塑性変形領域であり, 領域IIIが塑性変形領域であると考えられる. (もちろん, 領域IIIでも転位密度の増加に伴う流動応力の上昇分の弾性変形は生じる.)

粗大粒材では領域IIが非常に短いため, 考慮しなくても力学的挙動を解釈する上で大きな問題とはならなかったが, 微細粒材ではこの領域IIの存在を考慮しなければならない. 例えば, 強ひずみ加工材に低温焼鈍を施すことによって, 微細結晶粒と低い初期転位密度を有する純アルミニウムにおいて降伏点降下現象が生じることが報告されているが, これも領

域IIの存在を考慮することによってある程度説明が可能である. 初期転位密度が高い場合には領域IIにおいて $\rho_{II}$ に達し易いため, 塑性変形を補う弾性変形量は小さくなるが, 粒径が同じであっても初期転位密度が低い場合には同じ $\rho_{II}$ に達するまでに塑性変形を補う弾性変形量が大きくなり, 領域IIからIIIに移行する直前の応力は高くなる. しかしながら, 領域IIIに入った直後の流動応力は転位密度 $\rho_{II}$ に依存するため, 初期転位密度が低く, かつ微細粒を有するAl合金では $\rho_{II}$ に達した瞬間の応力は領域IIIに入った直後の流動応力よりも大きくなりやすく, 降伏点降下現象が観察されると考えられる. 実際, Al合金において降伏点降下が生じるのは領域IIに入り, 転位密度が大きく上昇した後であるため, 可動転位密度の急激な増加が降伏点降下の原因と考えることは難しい.

### (3) ナノ結晶ニッケル合金における変形中の不均質ひずみ変化<sup>(20)</sup>

50 nm以下の結晶粒径を持つナノ結晶材を得ることは, 純金属では困難であり, 合金化する必要がある<sup>(41)(42)</sup>. ここでは, 電析浴中のNiイオンとWイオンの比率を変えることによって作製した電析Ni-W合金(Ni-4.0~9.8 at%W合金)の結果を紹介する. W含有量の増加に伴い結晶粒径が減少し, 平均結晶粒径は10.3~6.5 nmであった. シングルナノメートル粒径材においても, 弾性変形領域(領域I)では不均質ひずみは増加せず, 領域IIでは不均質ひずみは単調に増加した. このことから, 転位のような不均質ひずみを発生する因子によって塑性変形が進行したことは間違いない. 電析析出法により得られたナノ結晶Ni-W合金, ナノ結晶純NiとARB加工法により得られた超微細粒純Niにおける領域IIから領域IIIに移行する時の不均質ひずみ $\eta_{II}$ の平均結晶粒径に伴う変化を図7に示す<sup>(44)</sup>. 粒径が50 nm以上の純Niでは, 純Al合金と同様に $\rho_{II}$ は粒径の-1乗に比例して変化し,  $\eta_{II}$ は粒径の-1/2乗に比例して変化した. しかし, 図7において純Niにおける傾き-1/2の直線を外挿した点線よりもナノ結晶Ni-W合金における $\eta_{II}$ は30~40%程度小さくなった. 通常, 固溶原子の存在によって変形中の不均質ひずみ

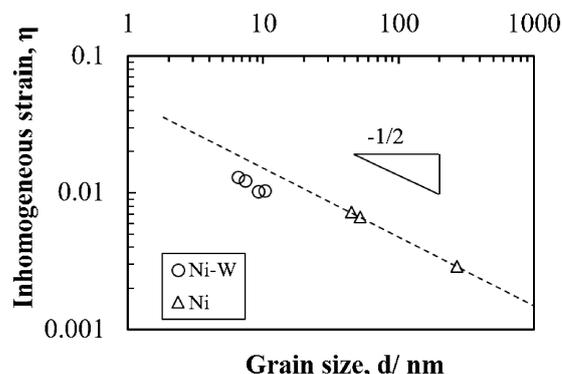


図7 純NiとNi-W合金の塑性変形(領域III)開始時における不均質ひずみ量の結晶粒径変化<sup>(42)</sup>.

は増加することから、外挿した点線よりも  $\eta_{II}$  は大きな値を示すことが予想されたが、逆に小さい値を示した。このことから、粒径 6.5~10.3 nm のナノ結晶 Ni-W 合金では通常活動する転位よりも小さい不均質ひずみが生じる因子によって変形が進行したのではないかと推察される。これは、ナノ結晶 Ni-W 合金において転位によって塑性変形が進行するとした場合、図 7 の外挿値から塑性変形に必要な転位密度を概算すると  $\rho_{II}$  は  $10^{17} \text{ m}^{-2}$  近くになることから、粒内のひずみエネルギーが高くなりすぎるためであろう。

さて、それではナノ結晶 Ni-W 合金において活動している Plaston は何であろうか。いくつかの分子動力学計算により示唆されている<sup>(45)(46)</sup>ように、部分転位が活動したのではないかと予想される。不均質ひずみはパーガースペクトルの大きさに比例するため、パーガースペクトルが小さい部分転位が活動することによって粒内のひずみエネルギー上昇が抑制できる。また、10 at%W の添加によって Ni 合金の積層欠陥エネルギーは半分程度に減少すると報告されていることから、刃状転位が部分転位に分解した時の積層欠陥幅は約 5~6 nm となると予想され<sup>(42)</sup>、Ni-W 合金の結晶粒径と同程度であることから、シングルナノメートル結晶粒を有する Ni-W 合金では部分転位が Plaston として活性化したのではないかと推測される。

#### 4. アルミニウム合金中における引張変形中の転位組織変化<sup>(47)</sup>

以上では変形を担う格子欠陥の量のみ注目してきたが、どのような転位組織が形成されているかも変形挙動(特に加工硬化)に影響を及ぼすことが知られている。例えば、Al 合金では Si 添加量の増加により強度と延性の両方が向上するが、Mg 添加量が増加すると強度の向上に伴い、延性は低下することが報告されている。これは形成される転位組織の違いに由来している。

XRD 測定プロファイルを CMWP 法により解析することで転位密度だけでなく、転位組織を評価することができる。CMWP 法の解析によって求められる配列パラメータ M は、転位の配列度合いにより決定される。M > 1 であれば転位がランダムに分散していることにより、転位周りに発生する不均質ひずみ場同士が干渉しないような転位配置をとるのに対し、M < 1 であれば、小角粒界や転位セル組織のような転位周りの不均質ひずみ場が干渉することによって、ひずみエネルギーを小さくするような転位配置をとっていることを示している。図 8 に純度 99% の Al200 アルミニウム合金圧延材における引張変形初期の転位密度と配列パラメータの変化を示す。引張変形前は圧延加工により転位セル組織が形成されているため M < 1 であったが、引張によって転位密度が増加する応力である  $\sigma_I = 85 \text{ MPa}$  よりもかなり小さい応力である 32 MPa から M が徐々に増加した。これは引張変形前から存在している転位セル組織が分解しはじめ、初期転位が動くことを示唆している。その後、85 MPa 以上では転

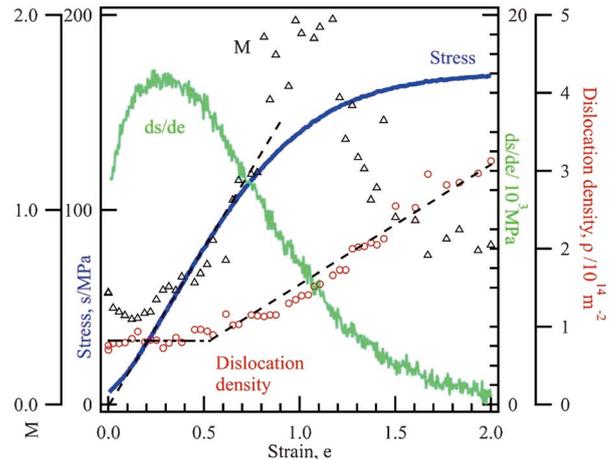


図 8 純 Al 合金における引張変形中の応力、転位密度、加工硬化率、配列パラメータの変化<sup>(43)</sup>。

位密度が大きく増加しながらも M は増加しており、131 MPa において M が最大となった。148 MPa を過ぎると M は急速に減少し、破断直前には M ~ 0.5 となったことから、再度、転位セルが形成されたと考えられる。

ほぼ同じ純度の Al 合金圧延材において、室温クリープ変形挙動に変化が生じるしきい応力は 45 MPa と 85 MPa と報告されており<sup>(48)</sup>、本実験により求められた初期転位の移動開始応力、転位増殖開始応力とそれぞれ良く一致していることから、観察された現象は室温クリープ挙動と密接な関係があることが示唆される。

なお、M ~ 2 となる 131 MPa に達した時に除荷し、無負荷になった瞬間には M ~ 1 まで減少しており、さらに、無負荷のまま保持すると M ~ 0.5 まで減少し、転位セル組織が再形成されることから、今回のような動的な転位組織の変化を捉えるには *In-situ* 測定が必須であると考えられる。

#### 5. おわりに

本稿では、放射光 *In-situ* XRD 測定を用いて、FCC 金属における引張変形中の転位密度や転位組織の変化を調べ、広い結晶粒径範囲において転位密度変化挙動が結晶粒径によってどのように変化するかを検討した結果について報告した。

変形中の組織は除荷後の組織とは大きく異なる可能性があり、例えば、結晶粒径が微細な場合には変形中の転位密度は除荷後よりも非常に高く、また、変形前と変形後に転位セル組織を呈しているからといって、変形中も常に転位セル組織を保っているとは限らない。これら変形中における組織の動的な変化を *In-situ* 測定により明らかにすることは、力学的挙動のより詳細な理解のために非常に重要であると考えられる。今回は単相合金のみの紹介であったが、複相合金では相間の相互作用によって、さらに複雑な動的変化が観察され、それが機械的性質に大きな影響を及ぼすと予想される。今後、放射光測定をはじめとした様々な *In-situ* 測定手法が発達し、さらに計算等も併用することによって力学的挙動への

理解が益々進み、新規構造材料の開発へとつながっていくことが期待される。

文 献

(1) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **11**(1963), 203-209.  
 (2) V. Gerold and H. Harberkorn: *Phys. Stat. Sol.*, **16**(1966), 675-685.  
 (3) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **5**(1960), 485-497.  
 (4) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174**(1953), 25-28.  
 (5) E. Q. Hall: *Proc. Phys. Soc. London B*, **64**(1951), 747-751.  
 (6) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: *Acta Mater.*, **57**(2009), 4198-4208.  
 (7) Y. Ito and Z. Horita: *Mater. Sci. Eng. A*, **503**(2009), 32-36.  
 (8) Z. Horita and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **410-411**(2005), 422-425.  
 (9) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Acta Mater.*, **45**(1997), 4733-4741.  
 (10) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.*, **45**(2000), 103-189.  
 (11) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: *Scr. Mater.*, **47**(2002), 893-899.  
 (12) X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen and Y. Minamino: *Mater. Sci. Eng. A*, **340**(2003), 265-271.  
 (13) X. Huang, N. Hansen and N. Tsuji: *Science*, **312**(2006), 249-251.  
 (14) 紙川尚也, 辻 伸泰, 齋藤好弘: *鉄と鋼*, **89**(2003), 273-280.  
 (15) N. Tsuji, S. Ogata, I. Tanaka and K. Kishida: *The Plaston Concept, Plastic Deformation in Structural Materials*, ed. by I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui, Springer, (2022), 3-34.  
 (16) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bui, R. Zheng and J. P. Du: *Scr. Mater.*, **181**(2020), 35-42.  
 (17) H. Adachi, Y. Miyajima, M. Sato and N. Tsuji: *Mater. Trans.*, **56**(2015), 671-675.  
 (18) Y. Miyajima, S. Okubo, T. Miyazawa, H. Adachi and T. Fujii: *Philos. Mag. Lett.*, **96**(2016), 294-304.  
 (19) H. Adachi, Y. Karamatsu, S. Nakayama, T. Miyazawa, M. Sato and T. Yamasaki: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 1447-1453.  
 (20) S. Nakayama, H. Adachi, T. Nabeshima, T. Miyazawa and T. Yamasaki: *Sci. Adv. Mater.*, **8**(2016), 2082-2088.  
 (21) S. Gao, T. Yoshimura, W. Mao, Y. Bai, W. Gong, M. H. Park, A. Shibata, H. Adachi, M. Sato and N. Tsuji: *Crystals*, **10**(2020), 1115.  
 (22) H. Adachi, H. Mizowaki, M. Hirata, D. Okai and H. Nakanishi: *Mater. Trans.*, **62**(2021), 62-68.  
 (23) L. Lu, R. Schwaiger, Z. W. Shan, M. Dan, K. Lu and S. Suresh: *Acta Mater.*, **53**(2005), 2169-2179.  
 (24) Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin and K. Lu: *Scripta Mater.*, **52**(2005), 989-994.  
 (25) M. Chen, E. Ma, K. J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang and X. Cheng: *Science*, **300**(2003), 1275-1277.  
 (26) F. Momprou, D. Cailard, M. Legros and H. Mughrabi: *Acta*

*Mater.*, **60**(2012), 3402-3414.  
 (27) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 23-31.  
 (28) G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **8**(1956), 34-45.  
 (29) G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Acta Crystallogr.*, **7**(1954), 574-581.  
 (30) B. E. Warren and B. L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21**(1950), 595-599.  
 (31) T. Ungar and A. Borbely: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173-3175.  
 (32) T. Ungar and G. Tichy: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **171**(1999), 425-434.  
 (33) T. Ungar, J. Gubicza, P. Hanak and I. Alexandrov: *Mater. Sci. Eng. A*, **318-321**(2001), 274-278.  
 (34) T. Ungar, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbely and J. R. Weertman: *Acta Mater.*, **46**(1998), 3693-3699.  
 (35) T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely: *J. Appl. Crystallogr.*, **32**(1999), 992-1002.  
 (36) G. Ribarik, J. Gubicza and T. Ungar: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389**(2004), 343-347.  
 (37) G. Ribarik and T. Ungar: *Mater. Sci. Eng. A*, **528**(2010), 112-121.  
 (38) 平田雅裕, 岩田晃一, 岡井大祐, 足立大樹: *軽金属*, **71**(2021), 343-348.  
 (39) M. Dao, L. Lu, R. J. Asaro, J. T. M. De Hosson and E. Ma: *Acta Mater.*, **55**(2007), 4041-4065.  
 (40) C. A. Schuh, T. G. Nieh and T. Yamasaki: *Scripta Mater.*, **46**(2002), 735-740.  
 (41) C. A. Schuh, T. G. Nieh and H. Iwasaki: *Acta Mater.*, **51**(2003), 432-443.  
 (42) T. Yamasaki: *Mater. Phys. Mech.*, **1**(2000), 127-132.  
 (43) 須藤 一, 山田邦明: *日本金属学会誌*, **35**(1971), 231-237.  
 (44) H. Adachi: *The Plaston Concept, Plastic Deformation in Structural Materials*, ed. by I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui, Springer, (2022), 207.  
 (45) H. V. Swygenhoven, P. M. Derlet and A. Hasnaoui: *Phys. Rev. B*, **66**(2002), 024101.  
 (46) V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S. R. Phillpot and H. Gleiter: *Acta Mater.*, **49**(2001), 2713-2722.  
 (47) 足立大樹, 高橋駿介, 平田雅裕, 岡井大祐: *軽金属*, **72**(2022), 274-276.  
 (48) 比金健太, 増田紘士, 戸部裕史, 北園幸一, 佐藤英一: *軽金属*, **67**(2017), 228-233.



足立大樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2001年3月 京都大学大学院工学研究科博士課程修了  
 2001年4月-2010年3月 京都大学大学院工学研究科助教  
 2010年4月-2018年3月 兵庫県立大学工学研究科准教授  
 2018年4月- 現職  
 専門分野: 材料組織学, 材料強度学  
 ◎放射光を用いた非鉄金属材料の微細組織や機械的性質の解析を中心に活動。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

# Al-Ti-Mg 三元系における超伝導状態探索 ～機械学習による“探索指針の提案”と “超伝導組成の予測”～

杵谷成道\*      唐永鵬\*\*      美藤正樹\*\*\*  
 松本要\*\*\*\*      村山光宏\*\*\*\*\*      堀田善治\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

電子の波動関数の位相がマクロスケールで揃う超伝導状態はマクロな量子効果と言われ、ゼロ電気抵抗、完全反磁性、ジョセフソン効果という三つの機能を発現する。超伝導状態は社会構造を変革する可能性を有する物理現象であり、すでに医療系磁気共鳴画像装置 (MRI) に超伝導磁石が使用されていることは周知の事実である<sup>(1)</sup>。超伝導体の応用を考えたとき、線材化の可能性と“high- $T_c$  (高い超伝導転移温度) & 微細組織制御による high- $J_c$  (高い超伝導電流密度)”の実現が問われる。また、インフラストラクチャーにおける線材応用を考えたとき、ユビキタスやエコフレンドリーの面から、さらには低価格の面から、軽金属製の超伝導線材は魅力的である。本研究は、機械学習と高圧ねじり加工を用いて、軽金属をベースとする超伝導材料の未踏領域探索を目指すものであり、本稿ではその最新の成果の一部を紹介する<sup>(2)</sup>。

軽金属分野における代表的三元素が、Al, Ti, Mg であることは周知のとおりである。Al と Ti はそれぞれ、常圧下で 1.20 K ならびに 0.39 K の極低温下で超伝導状態に相転移するが<sup>(3)</sup>、Mg は常圧下だけでなく高圧力場でも超伝導状態に

転移しない。つまり、この三元系での high- $T_c$  達成は容易に想像できるものではない。表 1 に Al-Ti 二元系, Al-Mg 二元系さらに Ti 酸化物の超伝導体の歴史をまとめた<sup>(2)</sup>。

表 1 Al, Al-Ti 系, Al-Mg 系, Ti, Ti 酸化物, Mg-Ti 酸化物の超伝導転移温度.

組成式	$T_c / K$	参考文献	年代
Al	1.20	3	1963
Al <sub>3</sub> Ti	1.02	3	1963
Al <sub>0.029</sub> Ti <sub>0.971</sub>	0.65	4	2000
Al <sub>0.053</sub> Ti <sub>0.947</sub>	0.70	4	2000
Al <sub>0.102</sub> Ti <sub>0.898</sub>	0.73	4	2000
Al <sub>0.28</sub> Mg <sub>0.18</sub>	0.84	6	1974
Al <sub>0.38</sub> Mg <sub>0.61</sub>	1.5	6	1974
Al <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.4</sub>	1.7	8	1973
Al <sub>0.61</sub> Mg <sub>0.39</sub>	0.84	6	1974
AlMg	0.84	5	1973
Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	0.84	3	1963
Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	0.87	7	2007
Ti	0.39	3	1963
TiO	2.3	9	1968
TiO <sub>1.07</sub>	1.0	10	1972
TiO <sub>1.06</sub>	0.54	10	1972
TiO <sub>0.95</sub>	0.80	10	1972
TiO	0.64	10	1972
TiO	1.06	11	1972
TiO <sub>0.92</sub>	0.72	11	1972
TiO <sub>0.86</sub>	0.47	11	1972
TiO <sub>0.91</sub>	0.70	11	1972
TiO	7.4	12	2017
$\gamma$ -Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	7.1	13	2017
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3.0	13	2017
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	2.32	14	2019
MgTi <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.5	15	2020

\* 九州工業大学大学院工学府；大学院生 (博士前期課程 2 年) (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

\*\* 九州工業大学大学院工学府；研究員

\*\*\* 九州工業大学大学院工学府；教授

\*\*\*\* 九州工業大学大学院工学府；教授

\*\*\*\*\* 九州大学先端物質科学研究所；教授

\*\*\*\*\* 九州工業大学大学院工学府；特任教授

Exploration of Superconductivity in Three-elements Light Metal System

~Proposing Exploration Strategy and Assuming Superconducting Components by Machine Learning~; Narimichi Mokutani\*, Yongpeng Tang\*, Masaki Mito\*, Kaname Matsumoto\*, Mitsuhiro Murayama\*\*, Zenji Horita\* (\*Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. \*\*Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga)

Keywords: *superconductivity, light metals, machine learning, high-pressure torsion, quasi-stable states*

2022年7月20日受理 [doi:10.2320/materia.61.870]

Al-Ti 合金の超伝導転移温度  $T_c$  (critical temperature) は、Al の  $T_c$  である 1.20 K を超えない<sup>(3)(4)</sup>。Al-Mg 合金の歴史は Al-Ti 系のそれより古く、Al の  $T_c$  は上回るものの、最高でも  $T_c$  は 1.7 K に留まることが知られている<sup>(3)(5)-(8)</sup>。Ti-Mg の二元系においては超伝導の報告はない。元来、Ti は酸素を吸着しやすい金属であり酸化物を作りやすいが、バルク体の Ti 酸化物であっても  $T_c$  は 1.0 K 以下が多く、最高でも 2.3 K と液体ヘリウム温度のおよそ半分に過ぎない<sup>(9)-(11)</sup>。一方で、最近、基板との格子ミスマッチが避けられない薄膜試料で 7 K を超える  $T_c$  が観測されている<sup>(12)-(14)</sup>。また、Mg-Ti 酸化物(スピネル化合物)の薄膜試料でも液体ヘリウム温度を超える  $T_c$  を実現している。このように薄膜試料を使った新しい超伝導材料の報告は、「結晶格子へのひずみ付与が電子物性開拓のブレイクスルーに繋がり得ること」を示唆している。

軽金属の御三家である Al-Ti-Mg 三元系における金属間化合物の熱力学的安定相は少なく、現在までに報告されたものはほんの 7 つである<sup>(15)</sup>。図 1 に示すように、Al-Ti 二元系に 4 つ、Al-Mg 二元系に 2 つ、Al-Ti-Mg 三元系に 1 つであり、これらは加熱溶融法による物質合成で実現された安定相である。そこで我々は、超伝導の探索範囲を拡大させるために、安定相だけでなく、準安定相をも探索対象にする必要があると考えた。具体的には、加熱溶融法ではなく、巨大ひずみ加工法の一つで大きなせん断ひずみを供給する高圧ねじり加工法 (High Pressure Torsion; HPT)<sup>(16)-(18)</sup> を用いて、機械的なエネルギーを通じた物質合成を試みた。既に高圧ねじり加工には、難加工性高強度金属<sup>(19)</sup>、セラミックス<sup>(20)</sup>、半導体<sup>(21)</sup> への応用実績があり、超伝導体の  $T_c$  向上<sup>(22)-(24)</sup> にも成功している。さらに粉体からの物質合成<sup>(25)(26)</sup> によって線材<sup>(27)</sup>、シートおよびロッド<sup>(28)</sup> への応用実績がある。

本研究アプローチの本質を端的に説明するためにも、上記

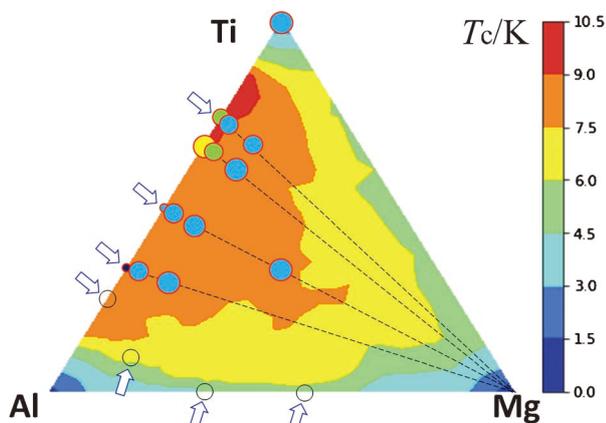


図 1 金属系超伝導体のデータセットを用いた機械学習による Al-Ti-Mg 三元系の超伝導転移温 ( $T_c$ ) マッピング<sup>(2)</sup>。青色の矢印は熱力学的安定相。赤色の○印は磁気測定によって超伝導転移の有無を調査した組成。赤○印の大きさは磁気シールド信号の大きさを相対的に表したもので、その中の色は図右端の温度区分を反映。

の 2 つの合成法を、熱力学第一法則を用いて対比してみたい。熱力学第一法則は以下の式で表される。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

$\Delta U$  は内部エネルギーの変化を、 $\Delta Q$  は熱エネルギーの変化を、 $\Delta W$  は仕事の変化を表す。これは、物質の微視的構造が  $\Delta Q$  と  $\Delta W$  によって制御できることを意味している。加熱溶融法は  $\Delta Q$  によって物質の微視的構造を変化させる方法である。一方、HPT は  $\Delta W$  によって物質の微視的構造を変化させる方法であり、加熱しながら高圧ねじり加工を実施すれば、 $\Delta Q$  を供給しつつ  $\Delta W$  を供給することもできる。

物性物理学の分野では、高圧力下で超伝導状態を探索する際、良好の静水圧縮場を用意することが理想とされてきた歴史がある<sup>(29)(30)</sup>。その理由として、データの再現性を重要視したことと、第一原理計算による理論研究と実験結果を対応付ける際に構造最適化を行う上で静水圧縮下が理想的であることが挙げられる。式(2)にひずみテンソルを示す。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

図 2 に示すように、静水圧縮場と HPT の環境の違いを整理してみる。まず、理想的静水圧縮場は対角成分  $\varepsilon_{ij} (i=j)$  のみを許容する。次に、本研究で用いる HPT は、二つの対向アンビルの間に試料を挿入し、目標圧力まで昇圧後、その圧力 ( $P$ ) を維持したままで回転運動へと移行していく材料加工法であり、この HPT ではせん断ひずみの非対角成分  $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$  が生じる。この非対角成分の導入は静水圧縮場を求めてきた物性物理学では忌み嫌われてきた成分であり、これをマクロな量子効果である超伝導の開拓に利用する点が本研究の独創性と言える。一般に、高圧ねじり加工を実施すると、転位の導入によって組織の微細化が起こる。この時、材料の高強度化が起こり得るし、水素吸蔵のような機能性も創出できる<sup>(18)</sup>。本研究では、 $\Delta W$  によって誘起された未知なる準安定相が、同時に生成した転位等の格子欠陥の存在で長時間にわたって存続させられることにつながる。過去には、Nb と Ti の混合物に高圧ねじり加工を施し、超伝導線材の化合物として有名な NbTi を創出した例もある<sup>(31)</sup>。また、高圧ねじり加工による単位胞レベルのひずみ導入によって、Re で

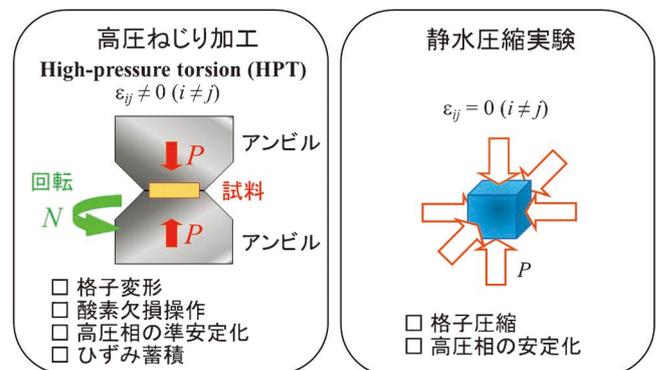


図 2 高圧ねじり加工と静水圧縮実験の対比。

は単位胞が膨張し  $T_c$  が向上し<sup>(19)</sup>, Nb でも単位胞レベルのひずみ導入が静水圧縮場で顕在化することで静水圧縮場での  $T_c$  の向上が起こっている<sup>(21)(22)</sup>. このように, 高圧ねじり加工による超伝導状態の安定化に関しては先行研究が複数存在することにも注目したい.

Al-Ti-Mg の三元系に対して, この HPT を広い組成域について網羅的に実施するには多くの労力と時間を必要とする. そこで国立研究開発法人物質・材料研究機構の超伝導データベース<sup>(32)</sup>を用いた機械学習法により超伝導を示す組成をあらかじめ予測し, 探索範囲の目星をつけることにした.

## 2. 超伝導探索における機械学習

近年, ビッグデータを用いた機械学習を物質開拓の分野でも活用する試みが盛んになっている. それは超伝導体の研究においても例外ではなく, 機械学習法を超伝導体の  $T_c$  の予測に利用することについて先行研究例が報告されている<sup>(33)-(36)</sup>. そこで本研究では, 物質・材料研究機構の超伝導データベース<sup>(32)</sup>にある約1000個の金属系超伝導体のデータセットを学習教材として用い, Al-Ti-Mg 三元系に対して超伝導転移温度を予測した. また, 本稿の後半で詳述する Al-Ti-O 三元系に対しては, 銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体を含む約14000個のデータセットに加え, オーバーフィッティングを避けるため細野らの解説<sup>(37)</sup>にある約500個の非超伝導体のデータセットを付け加えた. それらの結果を米国の“マテリアルズ・プロジェクト”の物質データベース (Materials Project)<sup>(38)</sup>と関連付けて眺めることで high- $T_c$  をもたらす物質組成を予測することができる.

図1は Al-Ti-Mg 系の超伝導転移温度に対する機械学習予測の結果を示したものである. ここでは10回の計算結果の平均を示している. 熱力学的安定相が存在しない領域で, 液体ヘリウム温度である 4.2 K を超える  $T_c$  の領域が存在し, またその割合が三元系状態図内の面積の 8 割を超えることを予測している. 7.5 K を超える領域に限定しても 3 割に達する. この一見過剰評価とも思える  $T_c$  予測の背景には, NbTi ( $T_c=9.5$  K)<sup>(39)</sup>や MgB<sub>2</sub> ( $T_c=39$  K)<sup>(40)</sup> の存在があるだろう. しかし, 機械学習が予測した結果は Mg リッチの領域を超伝導にとって有望な組成域とは示しておらず, むしろ AlTi<sub>3</sub> 周辺の Mg をほとんど含まない Al<sub>25</sub>Ti<sub>75</sub>~Al<sub>15</sub>Ti<sub>85</sub> 領域に 9 K を超える  $T_c$  を予測している. まさに, この予測が本研究において研究を開始する重要な動機となった.

## 3. Al-Ti-Mg系の高圧ねじり加工材の物性測定

### (1) HPT による準安定相生成の効果

本研究は, 上記の機械学習による  $T_c$  予測に基づいているものの, 実際には多くの試行錯誤を経て, 有望な組成域の絞り込みまでたどり着いた. 原料には99.99%の Al, 99.9%の Ti, 99.5%の Mg 粉末を用いた. それらの混合粉末を直径 10 mm の円板状に固化し, 室温もしくは 300°C (573 K) で高

圧ねじり加工を実施した. 手始めに, Al-Ti-Mg=1:1:1 の組成比で高圧ねじり加工を試みたところ, 早々と 3 K に超伝導としか判断できない磁気異常を観測した. しかし, 大喜びはつかの間で, これは原料の 1 つである純度 99.9% の Ti にわずかに含まれている不純物によるものであることが明らかになった. なお, その後これが異常価数状態の Ti 酸化物によるものである可能性が高いことが分かった. Al:Ti:Mg=1:1:1 の組成の後, Al:Ti=1:3, 1:2, 1:1, 2:1 の組成比に狙いを定め, そこに Mg を最大 10% まで添加した. 図1にて赤い丸で記したところが探索地点であり, 丸の大きさは超伝導特有の磁気シールド信号の相対的な大きさを表し, 中の色は  $T_c$  が図右側の 0~10.5 K を 7 分割した温度域のどこに属するかを示している. Al:Ti:Mg=1:1:1 と同程度の大きさで同じ水色の丸印は以下で言及する 4 つの点以外の計 8 点で見えている (頂点の 1 つである Ti の点も含めれば 9 点となる). これが意味していることは, これらの点では Al や Mg が Ti 中に固溶し, 金属間化合物を作りにくいということである<sup>(26)</sup>. このような状況の中, 2 つの特異な領域の存在に注目したい. 1 つ目は Al:Ti:Mg=2:1:0 の地点であり, ここには濃い青色の小さな丸印が打たれているが, この組成は熱力学的安定相 (7 つの矢印の内の 1 つ) である Al<sub>2</sub>Ti の金属間化合物ができていないことによる. もう一つは Al:Ti:Mg=1:2:0 の周辺であり, この 1:2:0 の組成にて本研究で最高の  $T_c$  (シャープな磁気異常にのみ注目すると 7.2 K, 微弱信号まで考慮に入れると 93 K) を実現した. ちなみに, この組成は熱力学的安定相ではない. このことが我々に教えてくれることは, 熱力学的安定相ではない領域で HPT によって超伝導特性を示す準安定相が発現しているということである. 言い換えると, 熱力学的に安定ではない領域の方が, 逆に, 加圧しながらのせん断ひずみ付与によって準安定相を創り込みやすいということである. また, 実験結果が, 過去の先行研究をデータセットに用いた機械学習が予測する兆候を再現していることは驚きである. 以下では Al:Ti:Mg=1:2:0 の組成比における実験結果を紹介する. その中で 50 K 以上の温度域での磁気異常についても触れる. これは本研究の中で超伝導の可能性を否定するものではないが, 図1では, 磁気ノイズより格段に大きな信号強度で観測された 10 K 以下の磁気異常の結果のみを反映させたことを予め断っておく.

### (2) Al:Ti:Mg=1:2:0 の X 線回折, 高分解能電子顕微鏡実験

図3(a)に, 室温かつ  $P=6$  GPa の高圧下で 1 rpm の回転速度において, Al:Ti:Mg=1:2:0 組成比の混合物を高圧ねじり加工処理した材料の X 線回折パターンを示す. X 線回折実験は SPring-8 の BL04B1 のビームラインにて透過法で行われた. 直径 10 mm の円板の中心から 4.0 mm 離れた箇所 0.2×0.2 mm<sup>2</sup> のサイズの X 線を照射した. 回転数  $N=100$  と  $N=500$  の試料の結果に共通して, Al と  $\alpha$ -Ti の回折ピークが観測されており, この測定では金属間化合物

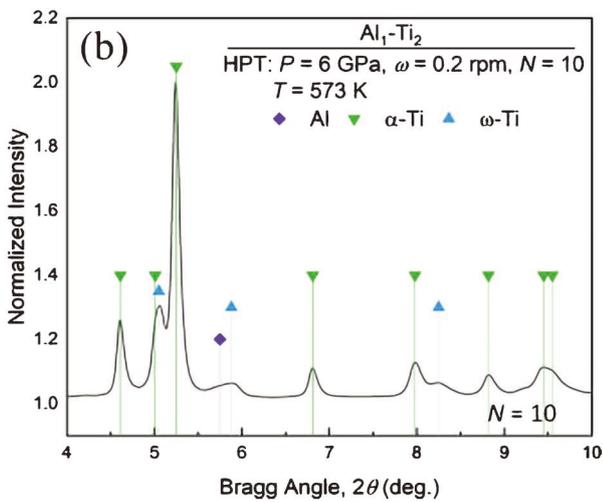
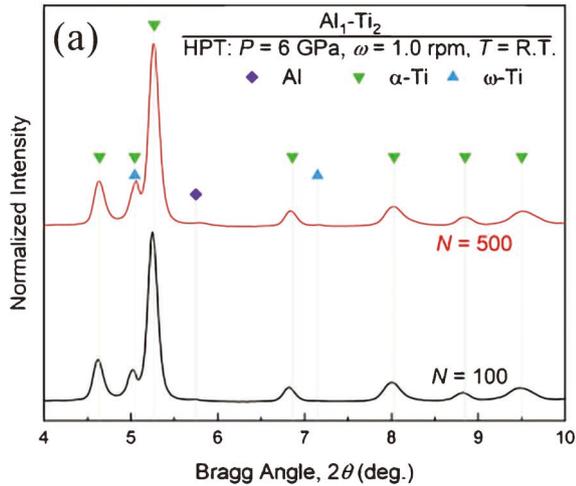


図3 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材のX線回折パターン<sup>(2)</sup>. (a) 室温での高圧ねじり加工 ( $P=6$  GPa,  $N=100, 500$ ), (b) 573 K での高圧ねじり加工 ( $P=6$  GPa,  $N=10$ ).

の生成は確認されない。Ti による回折ピークは全て  $\alpha$ -Ti によるものであり、その回折強度に比べると Al の回折強度はかなり小さい。 $\alpha$ -Ti の回折ピークは  $N=500$  の試料で  $N=100$  よりも広角側に観測されており、 $N$  の増加によって  $\alpha$ -Ti の格子収縮が起こっていることを示唆している。高圧ねじり加工による  $\Delta W$  に相当するエネルギーの供給によって Al が Ti の中に固溶したと考えられる。残念ながら、この段階では我々が期待したような金属間化合物の生成は起こっていない。

図3(b)に、 $300^\circ\text{C}$  (573 K) かつ  $P=6$  GPa の高圧下で 0.2 rpm の回転速度において、Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 組成比の混合物を高圧ねじり加工処理した材料の X 線回折パターンを示す。図3の結果と異なるのは、 $\omega$ -Ti の回折ピークが観測できていることである。しかし、図3(a)同様新たな金属間化合物による回折ピークはここでは特定できていない。

図4に、図3(a)で X 線回折パターンを示した  $N=500$  の試料に対する高分解能透過型電子顕微鏡観察結果を示す。こ

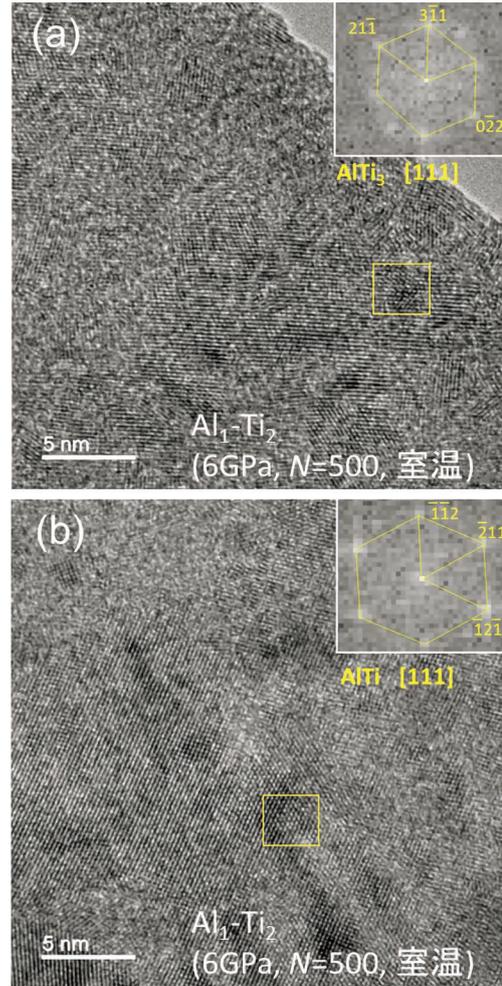


図4 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の高分解能透過電子顕微鏡観察像<sup>(2)</sup>。高圧ねじり加工は室温で  $P=6$  GPa,  $N=500$  で実施。

の電子顕微鏡観察は JEOL JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で行われた。主相と呼ぶべきものは Al を固溶した  $\alpha$ -Ti であるが、図中に示す高速フーリエ変換解析から熱力学的安定相であることが知られている AlTi および AlTi<sub>3</sub> の安定金属間化合物が確認できた。この現象を式(1)を用いて説明すると、 $P$  と  $N$  を変数にもつ HPT による  $\Delta W$  の供給によって、高エネルギーにある一種の励起状態下で固相反応が起こったと言える。このように、Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 の組成比は本来熱力学的安定相ではないが、高圧ねじり加工材ではこの組成比近くに存在する熱力学的安定相である AlTi および AlTi<sub>3</sub> が創製されたことを示す。しかし、これまでの先行研究から AlTi および AlTi<sub>3</sub> は超伝導を示さないとされている。この結果は、後述する超伝導現象の原因になる化合物をこの段階では見つけ出せていないことを示唆しており、金属材料研究の範囲内でこの研究を閉じるなら、前述の固相反応の面白さを述べるにとどまる研究となっていた。

### (3) Al : Ti : Mg = 1 : 2 : 0 の磁気測定

HPTによって得られた直径10 mmの円板試料から、原理上せん断ひずみが入らない中心部分を外すようにして、直径4 mmの円板を4枚打ち抜き、それらを磁気測定した。図5(a)に上記試料の $N=500$ の交流磁化の温度依存性を示す。挿入図には $N=100$ の結果を示す。直流磁化測定を採用していない理由は、大きな直流磁場を印加すると意中の超伝導信号が磁性不純物による常磁性信号に埋もれかねないためである。交流磁化は弱磁場下で超伝導信号を高精度に観測する有用な方法であり、超伝導量子干渉素子磁束計を用いて交流磁場(磁場振幅0.4 mT)中の磁気応答をフーリエ解析することによって観測した。周波数10 Hzおよび100 Hzともに、10 K付近と55 K付近に反磁性を示す磁気異常を観測した。これらの磁気異常が渦電流に起因するものであるならば、周波数が低くなれば低温側に移動するはずであり、このことから両者とも金属材料による電気伝導性の変化に起因する磁気異常ではない。回転数の少ない $N=100$ では、10 K以下の磁気異常はそもそも4 Kと9 Kの異常に分割されていることが判明した。図5(b)には $N=500$ の高温側の磁気異常が外部直流磁場印加によってどのように変化するかを示している。直流磁場印加によって、磁気異常が低温側にシフトし

ながら磁気信号強度が小さくなっている。これは超伝導体に見られる振舞いである。 $T_c$ が絶対零度になる臨界磁場は、そもそもの磁気異常が高温に現れている割には低めの150 mTである。反磁性信号の大きさが小さいことも考えると、超伝導グレインのサイズが磁場侵入長に比べてかなり小さいことが想像できる。

図6に、上記と同一組成の300°Cでの0.2 rpmの回転速度での $P=6$  GPa、 $N=10$ での高圧ねじり加工材の磁気測定の結果を示す。回転数が少なく $\Delta W$ の供給が少ない代わりに、加熱によって $\Delta Q$ が付与されている。図6(a)においては10 K以下に3つのシャープな磁気異常が観測でき、さらに挿入図から90 K付近にも小さいが磁気異常を観測できた。低温側の3つの磁気異常は図6(b)より直流磁場を印加すると低温側にシフトした。これはまさに超伝導現象を示唆する磁気特性である。磁気異常のオンセットを $T_c$ としたときの直流磁場依存性を図7に示す。3 K以下で見られている磁気異常については、 $N$ が小さいことからTi原料中の超伝導グレインが高圧ねじり加工材に残っていると考えるのが自然である。

このように超伝導の兆候が確認できた組成については、残念ながらX線回折によって同定できる金属間化合物は存在しなかった。微小体積分率の金属間化合物は透過型電子顕微

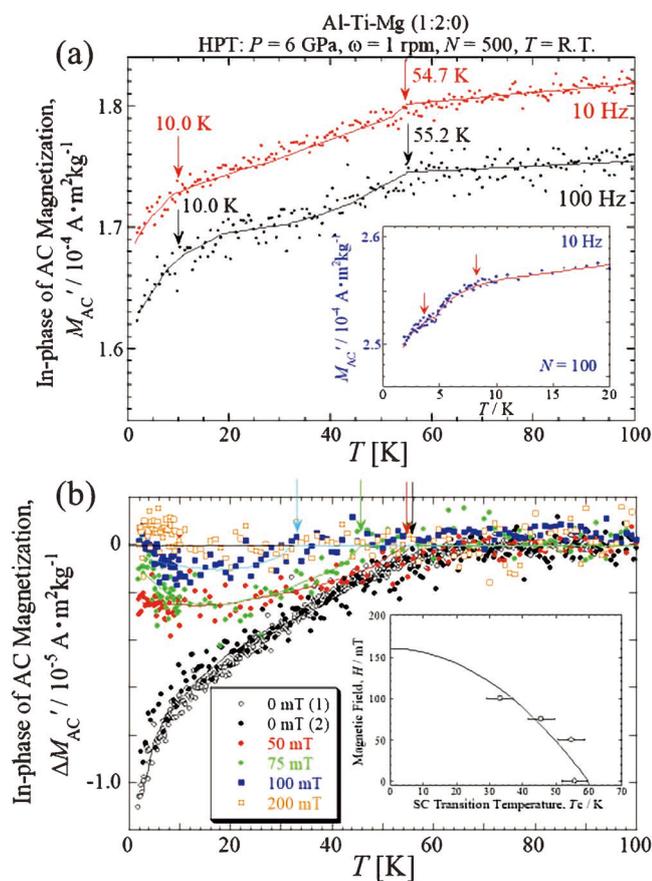


図5 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の交流磁化の温度依存性<sup>(2)</sup>。高圧ねじり加工は室温で $P=6$  GPa、 $N=500$ で実施。(a) 周波数依存性、(b) 直流磁場依存性。

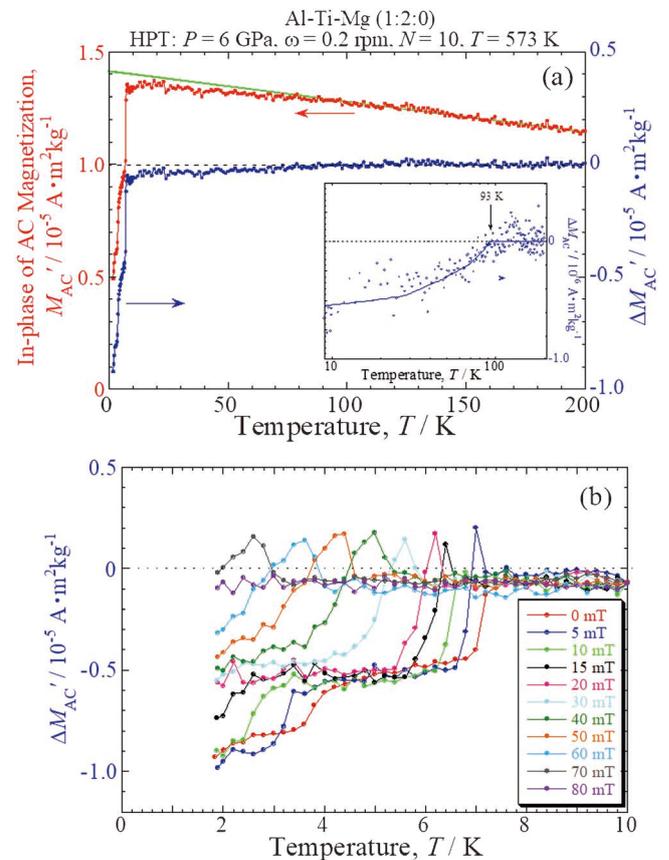


図6 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の交流磁化の温度依存性<sup>(2)</sup>。高圧ねじり加工は573 Kで $P=6$  GPa、 $N=10$ で実施。(a) 零直流磁場下の交流磁化、(b) 有限直流磁場中での交流磁化。

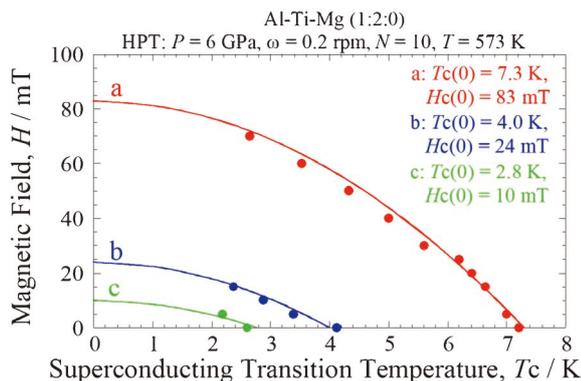


図7 Al : Ti = 1 : 2 の組成の高圧ねじり加工材の超伝導転移温度の直流磁場依存性<sup>(2)</sup>。三つの曲線 a, b, c は  $H = H_c(0) [1 - \{T/T_c(0)\}^2]$  を表したものである。高圧ねじり加工は 573 K で  $P = 6$  GPa,  $N = 10$  で実施。

鏡での電子線回折を用いた直接観察が有用かもしれない。しかし、磁気測定の結果から算出できる超伝導部分の体積分率は 0.014% であり、微小体積分率の準安定相を透過型電子顕微鏡でピンポイントに探り当てることは困難である。磁気測定は非接触型の物理測定であり、すべての磁気信号を漏らさず検出する。現在のところ、超伝導量子干渉素子を用いた高精度磁気測定のおかげで超伝導状態に存在は確認できるものの、その組成は確認できないという状況にある。

#### 4. 考察：一体、何ができているのか？

前章のはじめに触れたが、ここで一つの参考データをお見せしたい。図 8 に原料の 1 つである Ti 粉末 (純度 99.9%) の交流磁化の温度依存性を示す。図 8(a) において 3 K 付近に反磁性の信号が観測され、酸素中でアニールすることで図 8(b) に示されるように徐々にこの信号強度が減少していく。この事実は熱力学的に安定な  $TiO_2$  由来の信号ではないことを示唆している。アニールしない状態での磁気信号は直流磁場印加によって超伝導独特の振る舞いを示す。実はこの信号は、本探索対象である Al : Ti : Mg 組成比の高圧ねじり加工材の多くで観測できている。図 6 と図 7 の 3 K 付近に見られた磁気異常も、 $N$  が小さいゆえに  $\Delta W$  の供給が小さく、Ti 粉末の超伝導相が残存した磁気異常だと考えられる。結局のところ、4.0 K と 7.2 K の磁気異常が新たに創製された磁気異常であるという結論に至る。

当初は、超伝導を示す Al-Ti-Mg 三元系の準安定金属間化合物の発掘を目指していた。実際には、機械学習も示唆するように Mg を含めない方が  $T_c$  が高くなる傾向にあり、結局のところ、Al-Ti の二元系で超伝導を探索すべきという方向に狙いが修正された。ところが実際、Ti の原料でも超伝導信号が見えており、Ti が酸素を吸着しやすいことから  $TiO_x$  が超伝導信号の原因である可能性が高いことが分かった。信号強度の面からも Al-Ti 系で見られた超伝導信号が Ti 原料の超伝導信号の大きさと同程度であることから、Al-

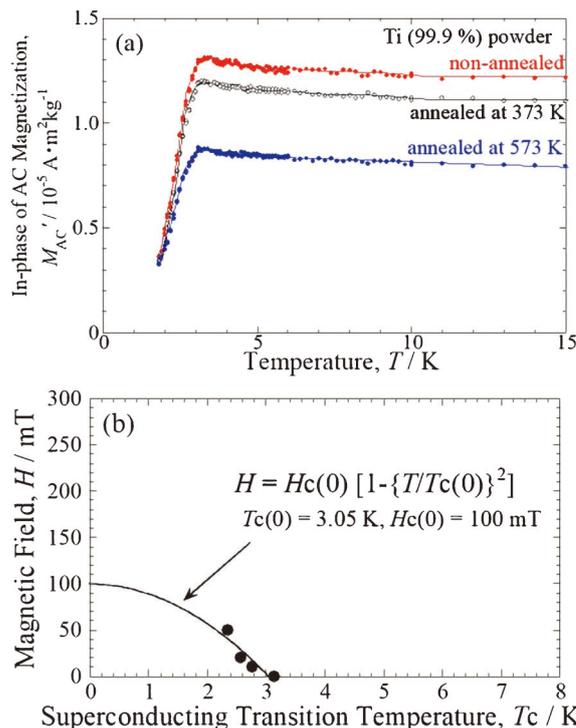


図 8 Ti (99.9%) の交流磁化の温度依存性 (a) と超伝導転移温度の直流磁場依存性 (b)<sup>(2)</sup>。

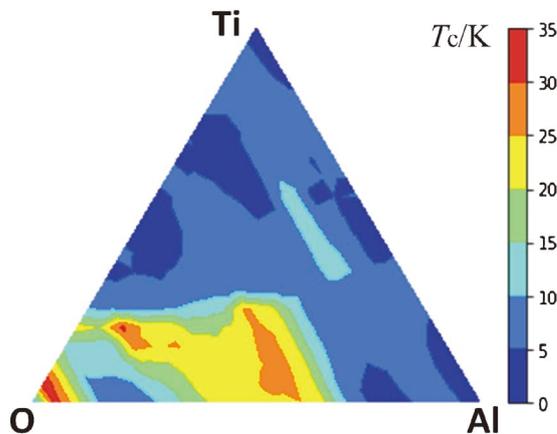


図 9 金属系超伝導体、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体のデータセットを用いた機械学習による Al-Ti-O 三元系の超伝導転移温 ( $T_c$ ) マッピング<sup>(2)</sup>。

Ti 系の超伝導は  $AlTi_xO_y$  によるものと考えられる。

そこで、今度は Al-Ti-O 系に対して機械学習を適用し、 $T_c$  の予測を行ってみた。その結果は、酸素リッチの領域で high- $T_c$  が期待されるというものだった。詳細を図 9 に示すが、その結果は超伝導にならない約 500 個のデータセット<sup>(37)</sup> を含めた機械学習計算である (ここには示さないが、上記の 500 個のデータセットを含めずに計算すると、80 K を超える  $T_c$  が予測された)。マテリアルズ・プロジェクトのデータを基に、high- $T_c$  の物質を予測すると、 $AlTi_2O_7$  が候補の一つに挙がる。この物質は以前超伝導の可能性が示唆されたことがある物質であり、その後半導体として論文発表されてい

る<sup>(41)</sup>。この $\text{AlTi}_2\text{O}_7$ は、1960年代にマグネリによって精力的研究されたマグネリ相<sup>(42)</sup>なる物質群に属し、Tiの価数は+3.5である。マグネリ相とは、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n=3-10$ )の組成式を有し、O/Tiの割合が1.6以上の非化学量論的相の一種である。マグネリ相のTiの価数は最安定の+4価ではなく、一種の異常価数状態とみなすことができる。実は、表1のところでhigh- $T_c$ のTi酸化物として紹介した $\text{Ti}_4\text{O}_7$ もマグネリ相であり、高圧ねじり加工による強ひずみが特殊な価数を有するTiの酸化物を生成させている可能性が高い。最近では水素化物超伝導体でもマグネリ相の重要性が指摘されており<sup>(43)</sup>、本研究を高圧ねじり加工による特殊価数状態の創出と位置付けると、物性物理学と金属材料研究の境界領域における研究として、その独創性を再認識できる。

50 K以上の温度域でわずかながらに見えている反磁性信号については、Al-Ti-Oの機械学習とコンシステントではあるが、磁気異常が観測される温度が予想を上回るほどに高過ぎ、この段階で超伝導転移であると決めつけることは性急である。超伝導以外に考えられる要因として、スピンパイエルズ転移のような構造相転移を伴う磁気異常<sup>(44)-(46)</sup>の可能性があるので付記しておきたい。非化学量論的組成を有する(超伝導ではない)バナジウム酸化物でも超伝導を思わせる磁気異常を見せている例<sup>(47)</sup>があり、十分な確認実験が必要である。超伝導と思われる組成の体積分率を増やし、電気抵抗測定を成功させることが望まれる。

最近、高温超伝導体の代表的物質群である $\text{CuO}_2$ 系と類似の構造をもつ $\text{NiO}_2$ 系が、新たな超伝導体として注目されている<sup>(48)</sup>。 $\text{NiO}_2$ 系では、基板とのミスマッチングによるひずみを受け、 $\text{Ni}^{2+}$ ではなく $\text{Ni}^{1+}$ の異常低原子価状態をとることが超伝導の発現に重要であることが分かっている。このように、本 $\text{AlTi}_x\text{O}_y$ 系において「塑性ひずみがきっかけになり異常原子価状態が実現される」というシナリオとの類似点が多い。 $\text{CuO}_2$ 系と $\text{NiO}_2$ 系には構造類似性があり、そこに同じ遷移金属系の $\text{TiO}_x$ 系が加わることは学術的に大きな価値がある。

## 5. おわりに

最近流行の機械学習を探索指針にして、さらに、準安定状態を実現するために高圧ねじり加工を使用して、怖いもの知らずで超伝導状態探索を行った。Al-Ti-Mg系での超伝導探索という当初の目標とは違う方向に研究は進展し、マグネリ相系での超伝導探索へと展開しようとしている。Ti酸化物の薄膜試料や $\text{NiO}_2$ 系において、ひずみを利用した状況で異常原子価状態が実現できていることを考えると、本研究のマグネリ相も強ひずみを必要としていることは相通じるものがある。強ひずみ加工がマクロな量子効果である超伝導にプラスの要因として働いていることに多くの読者は戸惑われるのではないかと想像するが、常識を逸脱した物理現象を追跡しているところに本研究の新規性がある。線材化の可能性と“high- $T_c$  & high- $J_c$ ”の達成にはまだまだ至っていないが、

現在、Ti酸化物やAl酸化物を出発点にしたマグネリ相の研究を遂行中であり、強ひずみを用いた電子物性の開拓に大きな潜在性を感じている。

本研究は公益財団法人軽金属奨学会「教育研究資金」ならびに文部科学省科学研究費補助金(No. JP19H00830, JP20H02479)の支援を受けて行われたものである。

## 文 献

- (1) 北澤安一：応用物理, **80**(2011), 371-382.
- (2) M. Mito, N. Mokutani, H. Tsuji, Y. Tang, K. Matsumoto, M. Murayama and Z. Horita: J. Appl. Phys., **131**(2022), 105903.
- (3) B. T. Matthias, T. H. Geballe and V. B. Compton: Rev. Mod. Phys., **35**(1963), 1-22.
- (4) L. Shumei, Z. Dianlin, J. Xiunian, L. Li, L. Shanlin, K. Ning, W. Xiaosong and J. J. Lin: Phys. Rev. B, **62**(2000), 8695-8698.
- (5) E. M. Savitskii, V. V. Baron, Y. V. Efimov, M. I. Bychkova and L. F. Myzenkova: Superconducting Materials, Springer, (1973).
- (6) T. Claeson: Phys. Scr., **9**(1974), 353-356.
- (7) E. Bauer, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, W. Steiner, E. W. Scheidt, A. Galatanu, F. Marabelli, T. Wazumi, K. Kumagai and M. Feuerbacher: Phys. Rev. B, **76**(2007), 014528.
- (8) C. G. Granqvist, J. Ivarsson and T. Claeson: Phys. Status Solidi B, **60**(1973), 157-160.
- (9) N. J. Doyle, J. K. Hulm, C. K. Jones, R. C. Miller and A. Taylor: Phys. Lett. A, **26**(1968), 604-605.
- (10) J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein and J. W. Gibson: J. Low Temp. Phys., **7**(1972), 291-307.
- (11) T. B. Reed, M. D. Banus, M. Sjöstrand and P. H. Keesom: J. Appl. Phys., **43**(1972), 2478.
- (12) C. Zhang, F. Hao, G. Gao, X. Liu, C. Ma, Y. Lin, Y. Yin and X. Li: npj Quantum Mater., **2**(2017), 2.
- (13) K. Yoshimatsu, O. Sakata and A. Ohtomo: Sci. Rep., **7**(2017), 12544.
- (14) S. Sekiguchi, T. Shiraishi, K. Miura, C. Kawashima, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, H. Kamioka and H. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **88**(2019), 035001.
- (15) 物質・材料研究機構 計算状態図データベース <https://cpddb.nims.go.jp>
- (16) P. W. Bridgman: Phys. Rev., **48**(1935), 825-847.
- (17) R. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. Langdon, M. Zehetbauer and Y. Zhu: JOM, **58**(2006), 33-39.
- (18) K. Edalati, *et al.*: Mater. Research Lett., **10**(2022), 163-256.
- (19) M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, T. Yamaguchi, K. Nakamura, H. Deguchi, N. Shirakawa, H. Adachi, T. Yamasaki, H. Iwaoka, Y. Ikoma and Z. Horita: Sci. Rep., **6**(2016), 36337.
- (20) H. Razavi-Khosroshah and M. Fuji: Mater. Trans., **60**(2019), 1203-1208.
- (21) Y. Ikoma: Mater. Trans., **60**(2019), 1168-1176.
- (22) M. Mito, Y. Kitamura, T. Tajiri, K. Nakamura, R. Shiraishi, K. Ogata, H. Deguchi, T. Yamaguchi, N. Takeshita, T. Nishizaki, K. Edalati and Z. Horita: J. Appl. Phys., **125**(2019), 125901.
- (23) M. Mito, S. Shigeoka, H. Kondo, N. Noumi, Y. Kitamura, K. Irie, K. Nakamura, S. Takagi, H. Deguchi, T. Tajiri, M. Ishizuka, T. Nishizaki, K. Edalati and Z. Horita: Mater. Trans., **60**(2019), 1472-1483.
- (24) T. Nishizaki, K. Edalati, S. Lee, Z. Horita, T. Akune, T. Nojima, S. Iguchi and T. Sasaki: Mater. Trans., **60**(2019), 1367-1376.
- (25) A. Bachmaier and R. Pippan: Mater. Trans., **60**(2019), 1256-1269.
- (26) Y. Tang, M. Murayama, K. Edalati, Q. Wang, S. Iikubo, T.

Masuda, Y. Higo, Y. Tange, Y. Ohishi, M. Mito and Z. Horita: *J. Alloys Compd.*, **889** (2021), 161815.

(27) K. Edalati and Z. Horita: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **31** (2012), 5–11.

(28) Z. Horita, Y. Tang, T. Masuda and Y. Takizawa: *Mater. Trans.*, **61** (2020), 1177–1190.

(29) 竹村健一：日本物理学会誌, **61** (2006), 84–89.

(30) 村田恵三, 青木慎治：高圧力の科学と技術, **26** (2016), 3–7.

(31) K. Edalati, T. Daio, S. Lee, Z. Horita, T. Nishizaki, T. Akune, T. Nojima and T. Sasaki: *Acta Mater.*, **80** (2014), 149–158.

(32) “Database of superconductors” <http://supercon.nims.go.jp/>.

(33) 松本 要, 堀出朋哉：応用物理, **89** (2020), 222–226.

(34) K. Matsumoto and T. Horide: *Appl. Phys. Express*, **12** (2019), 073003.

(35) R. Matsumoto, Z. Hou, M. Nagao, S. Adachi, H. Hara, H. Tanaka, K. Nakamura, R. Murakami, S. Yamamoto, H. Takeya, T. Irifune, K. Terakura and Y. Takano: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19** (2018), 909–916.

(36) R. Matsumoto, Z. Hou, S. Adachi, M. Nagao, S. Yamamoto, P. Song, N. Kataoka, P. B. de Castro, K. Terashima, H. Takeya, H. Tanaka, T. Yokoya, T. Irifune, K. Terakura and Y. Takano: *High Pressure Res.*, **40** (2020), 22–34.

(37) H. Hosono, K. Tanabe, E. Takayama–Muromachi, H. Kageyama, S. Yamanaka, H. Kumakura, M. Nohara, H. Hiramatsu and S. Fujitsu: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16** (2016), 033503.

(38) “The materials project” <https://materialsproject.org/>.

(39) G. Garbarino and M. Núñez–Regueiro: *Solid State Commun.*, **142** (2007), 306–309.

(40) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature*, **410** (2001), 63–64.

(41) T. Tohyama, R. Ogura, K. Yoshinaga, S. Naito, N. Miyakawa and E. Kaneshita: *J. Phys. Chem. Solids*, **127** (2019), 252–257.

(42) S. Andersson and A. Magnéli: *Die Naturwiss.*, **43** (1956), 495–496.

(43) R. Akashi, W. Sano, R. Arita and S. Tsuneyuki: *Phys. Rev. Lett.*, **117** (2016), 075503.

(44) M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: *Phys. Rev. Lett.*, **70**

(1993), 3651–3654.

(45) K. Hirota, D. E. Cox, I. E. Lorenzo, G. Shirane, I. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima and Y. S. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994), 736–739.

(46) M. Isobe and Y. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996), 1178–1181.

(47) 可知祐次, 小菅皓二：日本金属学会会報, **6** (1972), 69–81.

(48) 長田 礎：固体物理, **57** (2022), 343–355.

★★

美藤正樹

1998年 九州大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士課程 修了

1999年 九州大学 助手(大学院工学研究科エネルギー量子工学専攻)

2002年 九州工業大学 助教授(工学部電気工学科)

2012年2月-現職 九州工業大学 教授(工学研究院基礎科学研究系)

専門分野：高圧物性

◎高圧力磁気測定技術の開発とそれを用いた高圧物性研究に従事。巨大ひずみ加工を用いた電子物性開拓の研究を精力的に実施。

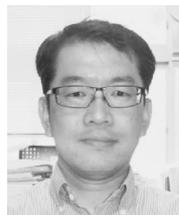
★★



谷谷成道



唐 永鵬



美藤正樹



松本 要



村山光宏



堀田善治

# 平面波基底の第一原理計算法(第四回)

香山正憲\*

(第三回からの続き)

## (4) 高速フーリエ変換の活用(その2)

高速フーリエ変換(fast Fourier transformation; FFT)の活用として、固有ベクトルを用いた  $\rho(\vec{r})$  や  $H\psi_i$  の演算が独特の工夫で飛躍的に効率化できる<sup>(44)(45)</sup>. 電子密度分布  $\rho(\vec{r})$  は、式(72)の固有ベクトル成分の  $\vec{G}$ ,  $\vec{G}'$  の二重ループの演算量が  $N_G^2$  オーダーで膨大である ( $N_G$  は平面波基底数, 第5章(2)節参照). 一方, 式(19)から  $\rho(\vec{r}) = \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i,n} |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  である. 格子周期関数  $U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})$  のフーリエ変換  $U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G})$  は, 式(43)の議論から固有ベクトルを用いて  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G})\} = \{\Omega_c^{-1/2} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^n\}$  である(第5章(2)節の末尾のように基底関数, 固有関数の規格化を単位胞  $\Omega_c$  で行うとする). 固有ベクトルから FFT の  $\vec{G}_m$  点で  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G}_m)\}$  を組み立て, 逆 FFT で単位胞内実空間メッシュ点  $\{\vec{r}_i\}$  の  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)\}$  が一度に与えられる. これを  $|U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)|^2$  で式(19)に代入すればよい. 式(72)の  $N_G^2$  オーダーの演算を回避し, FFT の演算量  $M \log_2 M$  オーダー ( $M$  は FFT の  $\vec{G}_m$  点総数) で  $\rho(\vec{r})$  が得られることになる. 第6章の図9から  $M \approx 16N_G$  として  $N_G$  が1000, 10000の時,  $M \log_2 M / N_G^2$  の比は0.22, 0.028で, 大きく低減化できる.

一方, 第3章(3)節の対称性の議論から  $S\vec{k}_i$  点の  $|U_{S\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  は  $\vec{k}_i$  点の  $|U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  の分布を実空間の対称操作  $\{S|\vec{r}_S\}$  で移したもので, また  $|U_{-\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2 = |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  である. 従って, ブリルアンゾーンの既約領域内の  $\vec{k}_i$  点のみで  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)\}$  を求め,

$\sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i,n} |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)|^2$  を計算した後, この和の全体を  $\{S|\vec{r}_S\}$  で対称操作した分布の重ね合わせで最終的な  $\{\rho(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 用いる対称操作は, 既約領域をブリルアンゾーンの半分に広げるものだけで良い.

次に, 第7章の大規模系の基底状態計算の高速化技法では, 波動関数  $\psi$  の最適化のために  $H\psi$  (行列  $\times$  ベクトル) の演算を繰り返す. 式(71)の  $H$  は  $N_G \times N_G$  行列,  $\psi$  はサイズ

$N_G$  の列ベクトル(式(43))で,  $H\psi$  計算は  $N_G^2$  オーダーの演算量である. 式(52), (69)から,  $H\psi$  計算のうち運動エネルギー項や非局所擬ポテンシャル項の部分は演算量を  $N_G$  オーダーに減らせるが, 式(57)の局所ポテンシャルの  $V_{\text{local}} \times \psi$  の演算は  $\vec{G}$  毎に  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}-\vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  で,  $N_G^2$  オーダーである.

ここで, 式(17), (43), (55)から

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) &= V_{\text{local}}(\vec{r}) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n |\vec{k}+\vec{G}'\rangle \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \\ &\quad \times \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}) C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \exp[(i\vec{G}+\vec{G}') \cdot \vec{r}] \\ &\quad \times \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}-\vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \\ &\quad \times \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \end{aligned} \quad (92)$$

と表現できる.  $\Omega_c^{-1/2}$  の代わりに  $\Omega_c^{-1/2}$  を用いている(第5章(2)節の議論参照). 一行目と最後の行の比較から格子周期関数  $V_{\text{local}}(\vec{r}) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \Omega_c^{1/2}$  のフーリエ変換が  $\vec{G}$  毎の  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}-\vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  と言える. 固有ベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\}$  が与えられると, FFT の  $\vec{G}_m$  点での  $\{U_{\vec{k}_n}(\vec{G}_m)\} = \{\Omega_c^{-1/2} C_{\vec{k}+\vec{G}_m}^n\}$  から逆 FFT で実空間の  $\{U_{\vec{k}_n}(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 同様に  $\{V_{\text{local}}(\vec{G}_m)\}$  から逆 FFT で実空間の  $\{V_{\text{local}}(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 両者から実空間メッシュ点での積  $\{V_{\text{local}}(\vec{r}_i) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}_i) \Omega_c^{1/2}\}$  のデータが決まる. これを FFT すれば, 全  $\vec{G}_m$  の  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}_m-\vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  が一度に求まることになる. これが目的とする量で, convolution 積分の FFT による効率化である.  $N_G^2$  オーダーの演算が  $M \log_2 M$  オーダーになる.

## (5) 原子に働く力

第一原理計算では, 原子に働く力は Hellmann-Feynman

\* 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 4); Masanori Kohyama\* (\*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka)

Keywords: Hellmann-Feynman force, first-principles molecular dynamics, Car-Parrinello method, Gram-Schmidt orthogonalization, conjugate-gradient method, subspace diagonalization, block Davidson method, RMM-DIIS method, charge mixing

2022年5月11日受理[doi:10.2320/materia.61.878]

力<sup>(46)</sup>と呼ばれ、全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  の原子の位置ベクトルによる微分に負符号をつけたものである。ここで、 $E_{\text{tot}}$  を原子位置  $\{\bar{R}_a\}$  と占有された波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  の汎関数とみなせば、式(1)~(3)から

$$E_{\text{tot}}[\{\bar{R}_a\}, \{\psi_i\}] = 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \psi_i^*(\bar{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} + \int V_I(\bar{r}) \rho(\bar{r}) d\bar{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' + E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}] + E_{I-I} \quad (93)$$

$$\rho(\bar{r}) = 2 \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) \quad (94)$$

となる (occ は占有状態の和、2 はスピンの和)。  $V_I(\bar{r})$  は、原子からのポテンシャル(擬ポテンシャル)で、簡単のため局所項のみとしている。式(94)を踏まえながら、具体的に式(93)の原子の位置ベクトルによる微分を考える。原子位置に直接依存する項は  $V_I(\bar{r})$  と  $E_{I-I}$  で、さらに  $\psi_i(\bar{r})$ ,  $\psi_i^*(\bar{r})$ ,  $\rho(\bar{r})$  の原子位置依存性を考えると次式のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{F}_a = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \bar{R}_a} &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \frac{\partial \psi_i^*(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \right] \\ &\times \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \psi_i^*(\bar{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \right] \\ &\times \frac{\partial \psi_i(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} d\bar{r} \\ &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} E_i \int \left\{ \frac{\partial \psi_i^*(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \psi_i(\bar{r}) + \psi_i^*(\bar{r}) \frac{\partial \psi_i(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \right\} d\bar{r} \\ &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} = \bar{F}_a^1 + \bar{F}_a^2 \quad (95) \end{aligned}$$

$\rho(\bar{r})$  の原子位置依存性は式(94)より  $\psi_i(\bar{r})$ ,  $\psi_i^*(\bar{r})$  の依存性で扱っている。  $V_I(\bar{r})$  と  $E_{I-I}$  以外の寄与は、式(10)のように  $\delta E_{\text{tot}}/\delta \psi_i^*$ ,  $\delta E_{\text{tot}}/\delta \psi_i$  から二行目~五行目が出てくる(スピン自由度2に注意)。  $\psi_i$  は Kohn-Sham 方程式の固有関数で  $H\psi_i = E_i\psi_i$ ,  $\psi_i^*$  も  $\psi_i^*H = E_i\psi_i^*$  を満たし、下から二行目の  $E_i$  ]  $\{\partial \psi_i^*(\bar{r})/\partial \bar{R}_a \psi_i(\bar{r}) + \psi_i^*(\bar{r}) \partial \psi_i(\bar{r})/\partial \bar{R}_a\} d\bar{r}$  が出てくる。規格化条件  $\int \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} = 1$  から、この項は最終行で消える。これが消えるので、 $\rho(\bar{r})$  や  $\psi_i(\bar{r})$  の原子位置依存性は原子に働く力には入らないのである。例えば式(93)の  $\int V_I(\bar{r}) \rho(\bar{r}) d\bar{r}$  について、 $V_I(\bar{r})$  の部分の微分だけでよい。

最終的に、原子に働く力は、原子からのポテンシャル  $V_I(\bar{r})$  を原子位置で微分した項  $\bar{F}_a^1$ , 正イオン間静電相互作用  $E_{I-I}$  を原子位置で微分した項  $\bar{F}_a^2$  の二項のみである。  $V_I(\bar{r})$  に非局所項がある場合は表式が少し変わるが、意味は同じである。具体的には、周期セルの内部座標  $\bar{l}_a$  についての微分で、各単位胞の同じ原子の一斉の変位についての微分である。  $\bar{F}_a^2$  の方は、Ewald法の式(87)の  $\bar{r}_{aa'}$  依存項( $\bar{l}_a$  依存項)の微分で次式になる。

$$\bar{F}_a^2 = -\frac{\partial E_{\text{Ewald}}}{\partial \bar{l}_a} = -\frac{e^2 \pi}{\gamma^2 \Omega_c} Z_a \sum_{a' \neq a} Z_{a'} \sum_{\bar{G} \neq 0} i\bar{G}$$

$$\begin{aligned} &\times \exp[-i\bar{G} \cdot \bar{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\bar{G}|^2/4\gamma^2]}{|\bar{G}|^2/4\gamma^2} - e^2 Z_a \sum_{a' \neq a} Z_{a'} \\ &\times \sum_{\bar{R}} \frac{\bar{R} + \bar{r}_{aa'}}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|} \left\{ \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|^2} \text{erfc}(|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|\gamma) \right. \\ &\left. + \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|} \exp[-|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|^2\gamma^2] \right\} \quad (96) \end{aligned}$$

$\bar{r}_{aa'} = \bar{l}_a - \bar{l}_{a'}$  である。導出は、 $\bar{r}_{aa'}$  の場合や  $-\bar{R}$ ,  $-\bar{G}$  の和に留意し、 $\text{derfc}(x)/dx = -2/\sqrt{\pi} e^{-x^2}$  を用いている。Ewald法と同様、パラメータ  $\gamma$  を適当に選べば比較的短範囲の  $\bar{R}$ ,  $\bar{G}$  の和で収束する。

非局所項も含めて  $\bar{F}_a^1$  を考える。これは式(74), (75)の  $E_L$ ,  $E_{\text{NL}}$  内の  $\bar{l}_a$  への直接依存項の微分で、式(60), (69), (70)から

$$\begin{aligned} \bar{F}_a^1 &= -\frac{\partial (E_L + E_{\text{NL}})}{\partial \bar{l}_a} = \sum_{\bar{G} \neq 0} i\bar{G} \exp[-i\bar{G} \cdot \bar{l}_a] V_{\text{local}}^a(\bar{G}) \rho(-\bar{G}) \\ &- \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\bar{k}_i} \omega_{\bar{k}_i n} \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} \left\{ (\sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G}))^* \right. \\ &\left. \times (\sum_{\bar{G}} i\bar{G} C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G})) + c.c. \right\} \quad (97) \end{aligned}$$

となる。一項目が局所擬ポテンシャル、二項目が非局所擬ポテンシャル(分離形)による寄与。自己無撞着な  $\{C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n\}$ ,  $\rho(\bar{G})$  をそのまま入れれば計算できる。

式(97)の右辺第二項の  $\bar{k}_i$  点の和は、実質上、既約領域(第3章(3)節)の  $\bar{k}_i$  点に絞ることができる。ただし、既約領域の  $\bar{k}_i$  点で演算を実行して求めた和(ベクトル)を、対称操作の行列  $S$  で回転して平均したベクトルが力への寄与になる。このことは、式(51)や式(70)の  $A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G})$  内の  $Y_{lm}(\widehat{\bar{k}_i + \bar{G}})$  や  $j_l(|\bar{k}_i + \bar{G}|r)$  の性質( $\bar{k}_i$  を  $S\bar{k}_i$  に替えたものとの関係)から証明される。用いる点対称操作  $S$  は既約領域をブリルアンゾーンの半分に広げるもののみで良い。

原子に働く力は、 $E_{\text{tot}}$  の原子座標への直接依存項の微分のみで、 $\psi_i(\bar{r})$  を通じた依存性は消える。このことを特に Hellmann-Feynman の定理と呼ぶ。応力(ストレス)テンソルの計算も同様の考え方で行われる。応力はセル当たりの  $E_{\text{tot}}$  の歪テンソル  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  による微分で

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (98)$$

である。  $E_{\text{tot}}$  の各項の歪への直接依存成分の微分だけを考える。  $E_{I-I}$  項以外の各項の逆空間表現(第6章(1)節)では、 $\Omega_c$ ,  $|\bar{G}|$ ,  $|\bar{G}|^2$ ,  $|\bar{k} + \bar{G}|^2$  などが歪への直接依存項である。固有ベクトル成分  $C_{\bar{k} + \bar{G}}^n$  の直接依存性はなく、 $\exp[i\bar{G} \cdot \bar{l}_a]$  等の歪依存性も  $\bar{G}$  と  $\bar{l}_a$  で逆なので消える。  $\rho(\bar{G})$  や  $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{G})$  などの歪依存性は  $\Omega_c$  や  $|\bar{G}|$  を使った表式まで書き下して導出される。詳細は文献(4), (21)等を参照。

## 7. 大規模電子構造計算の高速化技法

### (1) Car-Parrinello 法と直接最小化法

微小時間刻みの原子の動きのたび毎に、その時の原子配列に対するスーパーセルの電子構造計算を行い、断熱近似(第2章(2)節)のもとでの電子系の最安定状態(基底状態)を求め、原子に働く力を正確に与えて原子の運動を扱う計算を第

一原理分子動力学法 (first-principles molecular dynamics; FPMD) と呼ぶ。これは、平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法 (NCPP 法, USPP 法, PAW 法) において、大規模スーパーセルの基底状態計算を飛躍的に高速化する計算技術に基づくものであり、Car-Parrinello (CP) 法<sup>(47)</sup> をきっかけに急速に発展した。構造緩和で安定構造を求める場合や大規模系の電子構造を求めるだけの場合も、この技術が使われる。

平面波基底の第一原理計算では、平面波基底数  $N_G$  は原子当たり 100 個のレベルで、100 原子を超えるスーパーセルでは数万のオーダーである (第 5 章(2)節で論じたように  $N_G$  は単位胞体積  $\approx$  原子数に比例)。式(71)のハミルトニアンは数万  $\times$  数万のオーダーとなる。通常の (数値計算ライブラリにある) エルミート行列対角化の固有値・固有状態計算は、 $N_G$  個全ての固有値を求めるアルゴリズムで、巨大行列への適用は困難である。実際は、全ての固有状態は必要でなく、半導体や絶縁体なら占有準位のみ、金属的な系でも占有準位と少し上までの固有状態だけで良い。そこで、行列対角化でなく、input した初期ベクトルを繰り返し法 (反復法, iterative method) で徐々に固有状態に収束させる方法が適すと考えられる (次節で論じる)。

一方、Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを扱うのではなく、前段階の式(1)の全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  を占有波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  の汎関数  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  として直接に最小化することが考えられる ( $\psi_i$  は  $\psi_{\text{fn}}$  と同じ意味)。適当に作った  $\{\psi_i\}$  を input し、規格直交条件の下で  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を下げるよう  $\{\psi_i\}$  を徐々に変化させ、 $E_{\text{tot}}$  を最小化する  $\{\psi_i\}$  を求めれば、密度汎関数理論の基底状態が (Kohn-Sham 方程式を介さず) 求まるはずである。

この方策を最初に実行したのが CP 法である<sup>(47)</sup>。第 2 章(4)節、式(8)～(10)の Kohn-Sham 方程式の導出過程を思い出そう。式(9)の Lagrange 未定係数法から、状態間の規格直交性は別過程で付加するとして

$$-\delta E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] / \delta \psi_i^* = -H\psi_i + \lambda_i \psi_i = - (H - \lambda_i) \psi_i = \zeta_i \quad (99)$$

が全占有状態でゼロになればよい。式(10)を用いている。  $\lambda_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$  として、 $\psi_i$  が固有状態でなければ  $H\psi_i \neq \lambda_i \psi_i$ ,  $\zeta_i \neq 0$  である。この  $\zeta_i$  (平面波基底でサイズ  $N_G$  のベクトル) は規格直交条件の下で  $E_{\text{tot}}$  を下げる方向の  $\psi_i$  についての勾配 (gradient) で、 $\psi_i$  をその方向に変化させれば ( $\zeta_i$  の成分を少し混ぜれば)  $E_{\text{tot}}$  が下がるので、 $\psi_i$  に働く「力」と見なせる。そこで、適当に作った初期の波動関数セット  $\{\psi_i\}$  を式(99)の勾配 (力) に従って徐々に変化させる。変化過程の  $\{\psi_i\}$  からの  $\rho(\vec{r})$  を  $E_{\text{tot}}$  や  $H$  に入れることで  $E_{\text{tot}}$  や  $H$ ,  $\lambda_i$ ,  $\zeta_i$  も同時に変化する。  $\zeta_i = 0$  になるまで繰り返せば、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を規格直交条件下で最小化する  $\{\psi_i\}$  に行き着く。

CP 法では、これを「仮想的力学系の運動」として実行する。具体的には、仮想時間依存性を入れた波動関数  $\psi_i(t)$  について、式(99)の勾配 (力) を用いた二階の運動方程式として

$$m_e \ddot{\psi}_i = - (H - \lambda_i) \psi_i = \zeta_i \quad (100)$$

が組み立てられる<sup>(47)</sup>。  $\ddot{\psi}_i$  は時間での二階微分で加速度の意味、 $m_e$  は電子質量 (これは厳密な値でなくパラメータとして扱う)。この式を平面波基底の展開係数 (ベクトル)

$\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  (式(43)) の運動方程式として、古典分子動力学法での Verlet アルゴリズム<sup>(48)</sup> に類似した手続きで、微小時間刻み  $\Delta t$  で時間発展させる。  $H\psi_i$  の演算は、  $\sum_{\vec{G}} \langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)$  で、第 6 章(4)節の FFT による効率化法を用いる。  $\lambda_i$  は期待値  $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$  である (この部分は別の扱いもある<sup>(48)</sup>)。

$\Delta t$  ステップ毎に全ての状態 (ベクトル)  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  を変化させた後、各状態の規格直交性を Gram-Schmidt の直交化法<sup>(49)</sup> で行う。これは、同じ  $\vec{k}$  の状態間で下の準位から順に次次の処理を行う。

$$\psi_i'' = \psi_i - \sum_{j < i} \langle \psi_j' | \psi_i \rangle \psi_j', \quad \psi_i' = \psi_i'' / \|\psi_i''\| \quad (101)$$

同じ  $\vec{k}$  の状態の間で、ベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  から下の準位のベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^j(t)\}$  との重なりを差し引く処理である。プライムのついた波動関数  $\psi_j'$  は、既に下の準位の波動関数と規格直交化済みである。異なる  $\vec{k}$  の状態間は自動的に直交している。さらに  $\Delta t$  ステップ毎にハミルトニアン内の  $V_H$ ,  $\mu_{\text{xc}}$  を新しい  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  による  $\rho(\vec{r})$  を用いて更新する。再び式(100)の  $H\psi_i$  計算を行い、 $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  を変化させる。

$\psi_i(t)$  の運動 ( $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  の運動) は (仮想的) 運動エネルギー  $-\sum_i 1/2 m_e |\dot{\psi}_i|^2$  を徐々に減らし、全状態で  $\dot{\psi}_i = 0$  になるようアニールすれば、固定した原子配列についての基底状態の  $\{\psi_i\}$  ( $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i\}$ ) に行きつく。図10のように  $\{\psi_i\}$  の配位座標空間における  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  の最小点を効率的に見つける問題<sup>(49)</sup> と考えれば、CP 法は、図10(a)のように  $\{\psi_i(t)\}$  の運動とアニールでそれを実現する。

当初の CP 法は、原子系の運動と電子系 (波動関数) の運動を同じ力学系として (同じラグランジアンに表して) 解く手法として提案されたが、固定した原子配列に対して、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を規格直交条件のもと最小化する  $\{\psi_i\}$  のセット (断

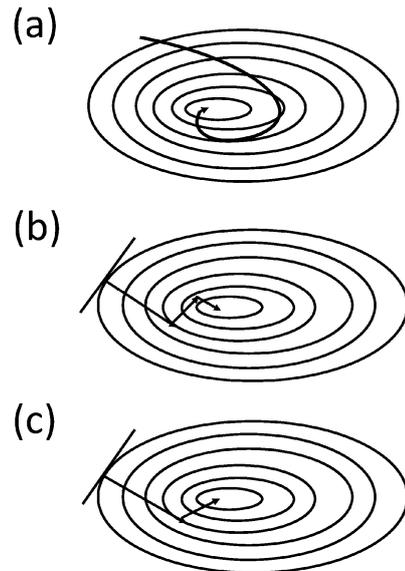


図10 波動関数の配位座標空間で、全エネルギー  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を最小にする占有波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  (基底状態の波動関数) を、繰り返し法による波動関数の逐次更新で効率的に求める方法 (直接最小化法) の概念図。曲線または折れ曲がった実線が  $\{\psi_i\}$  の変化の軌跡を示す。(a) Car-Parrinello 法, (b) 最急降下法, (c) 共役勾配法。

熱近似での基底状態)を効率的に求める手法と見なせる。そうすると、一階の運動方程式

$$m_e \dot{\psi}_i = -(H - \lambda_i) \psi_i \quad (102)$$

から、 $\psi_i$ を勾配方向に直にステップで変化させる最急降下(steepest descent; SD)法(図10(b))も考えられる。単純な系なら、より簡単に $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ を最小化する $\{\psi_i\}$ のセットに到達できる可能性がある。

一方、 $\{\psi_i\}$ の配位座標空間における $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ の最小化問題は、多変数関数の最小化の逐次最適化(sequential optimization)法として、共役勾配(conjugate gradient; CG)法<sup>(49)</sup>の適用が考えられる(図10(c))。適当な初期ベクトル $\psi_i^0$ から始めて $m$ ステップ目の波動関数を $\psi_i^m$ とし、ステップを進めることで、全状態について式(99)の勾配 $\zeta_i$ がゼロになる $\{\psi_i\}$ を求める。 $m$ ステップ目の $\psi_i^m$ についての勾配は式(99)から $\zeta_i^m = -(H - \lambda_i^m) \psi_i^m$ だが( $\lambda_i^m = \langle \psi_i^m | H | \psi_i^m \rangle$ )、 $\psi_i^m$ に与える変化の方向は、勾配 $\zeta_i^m$ ではなく共役勾配ベクトル $\phi_i^m$ で、前回ステップの勾配ベクトル $\zeta_i^{m-1}$ 、共役勾配ベクトル $\phi_i^{m-1}$ も用いて、

$$\phi_i^m = \zeta_i^m + \eta_m \phi_i^{m-1} \quad (103)$$

$$\eta_m = \langle \zeta_i^m | \zeta_i^m \rangle / \langle \zeta_i^{m-1} | \zeta_i^{m-1} \rangle \quad (m > 1), \quad \eta_m = 0 \quad (m = 1) \quad (104)$$

で作られる(逐次補正)。 $\phi_i^m$ と下の準位 $\{\psi_i^m\}$ 及び $\psi_i^m$ との直交化処理を式(101)で行った後、次のステップの波動関数 $\psi_i^{m+1}$ を次式のように $\psi_i^m$ と $\phi_i^m$ の混合で与える( $\psi_i^m$ と下の準位 $\psi_i^m$ との直交化処理は既に行っている)。

$$\psi_i^{m+1} = \alpha \psi_i^m + \beta \phi_i^m \quad (105)$$

混合比の $\alpha$ 、 $\beta$ ( $\alpha = \cos \theta$ 、 $\beta = \sin \theta$ 、 $\theta$ で指定)は直接に $E_{\text{tot}}$

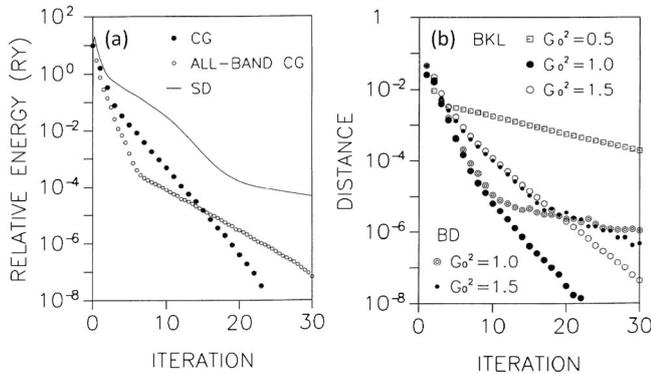


図11 (a)直接最小化法での全エネルギーの収束性の比較<sup>(50)</sup>。

SiC(110)表面スラブ(10原子+真空層)において、適当なinput波動関数から始めて、更新stepでの全エネルギーの低下・収束の様子(縦軸の単位はRy $\approx$ 13.6 eV)。SD, CGは最急降下法, 共役勾配法の結果, ALL-BAND CGは、波動関数の更新を一つずつ逐次に行うのではなく、全状態を一斉に更新する共役勾配法の結果を示す。

(b)金属的な系も扱える高速計算技法の比較。BKL法(Bylanderらの共役勾配法)、BD法(block Davidson法)をKerkerのcharge-mixing法(式(112))と組み合わせてAl/SiC界面スーパーセル(15原子+真空層)に適用した結果<sup>(50)</sup>。SCFループでのinputとoutputの電子密度分布の差の平均(メッシュ点での差の二乗平均の平方根)の変化を示す。電子密度分布の収束は、全エネルギーの収束と同様である。charge-mixingのパラメータ $G_0^2$ をうまく選べばBKL法が効率的であった(図中の $G_0^2$ の値の単位はRy,  $A$ は1.0に固定)。

$[\{\psi_i\}]$ に $\psi_i^{m+1}$ を代入した最小化条件から決まる(式(88)の $E_{\text{tot}}$ で $\psi_i^m$ の寄与を $\psi_i^{m+1}$ の寄与で置き換え、 $\theta$ での微分を計算)。この共役勾配法のステップを各状態で数回ずつ行い、全 $\bar{k}$ 点の全状態で巡回する過程を繰り返せば、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ を最小化する $\{\psi_i\}$ のセットが、CP法や最急降下法よりも効率的に決まる可能性がある(図11(a))。

これら式(100)、式(102)~(105)の各方法の演算は、全て、サイズ $N_G$ の列ベクトルと $N_G \times N_G$ 行列 $\langle \bar{k} + \bar{G} | H | \bar{k} + \bar{G}' \rangle$ を用いた演算である。行列対角化によらず、inputした初期ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ の逐次更新(繰り返し法(反復法))による最適化である。初期ベクトルは乱数でランダムに与えたり、 $N_G$ を小さくして試行的にハミルトニアンに対角化から作ったりする。特徴的なことは、 $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ の更新のたびに式(101)による直交化処理を行い、行列 $\langle \bar{k} + \bar{G} | H | \bar{k} + \bar{G}' \rangle$ 内の波動関数依存項( $\rho(\bar{r})$ 依存項) $V_H$ 、 $\mu_{xc}$ の更新も行う。その時点の $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ から直に $\rho(\bar{r})$ 、 $V_H$ 、 $\mu_{xc}$ を与えることで、SCFを保ったまま、互いに直交した $\{\psi_i\}$ のセットが収束に向かう。これは、Kohn-Sham方程式の固有値問題を行列対角化法で解き、 $\rho(\bar{r})$ の更新をSCFループで分けて行う従来法(第3章(4)節)と大きく異なる。その意味で、本節の諸法は $E_{\text{tot}}$ の直接最小化法(direct minimization)<sup>(49)</sup>と呼ばれる。

## (2) 大規模行列固有状態計算の高速化技法

前節の一連の手法は、Siなど半導体で威力を発揮し、多くの成果が得られた(図11(a))。しかし、金属の取り扱いではうまくいかない<sup>(50)</sup>。前節の手法では、占有状態の数はじめから固定して $\{\psi_i\}$ を扱うが、金属的な系の場合、収束過程で占有状態と非占有状態が入れ替わったり、 $\bar{k}$ 点によって占有状態の数が変わったりする。そうした変化が $\{\psi_i\}$ と $\rho$ の逐次の更新時に取り入れられると、式(99)の $H\psi_i$ がそのステップで急変し、 $\{\psi_i\}$ の最適化の安定な運行が阻害されるためである<sup>(50)</sup>。

そこで、固有状態計算とSCFループでの $\rho$ の更新を分けて行う従来のアプローチ(第3章(4)節)に立ち返る。inputの $\rho(\bar{r})$ に固定したハミルトニアン行列 $H_{\text{fix}}$ (式(71)の $V_H$ 、 $\mu_{xc}$ を固定)の固有状態計算(第3章の図4の二重四角の部分)を、行列の対角化でなく、inputの波動関数(ベクトル)の繰り返し法(反復法)による最適化で行い、次にSCFループでの $\rho$ 、 $H_{\text{fix}}$ の更新を行い、交互に繰り返すわけである。初期のinputの $\rho(\bar{r})$ は、例えば自由原子の価電子密度分布の重ね合わせ等で設定する。

Bylanderらは、式(103)~(105)の共役勾配法を $H_{\text{fix}}$ の期待値最小化の見地で適用し、SCFループと組み合わせる手法を提案した<sup>(51)</sup>。勾配ベクトルは式(99)と同様、

$$-(H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i = \zeta_i \quad (106)$$

で与えられる( $\lambda_i = \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ )。これは $E_{\text{tot}}$ でなく、期待値の和 $\sum_i \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ の規格直交条件付きの最小化のための勾配で、式(9)の代わりに $\Omega_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] = \sum_i \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle - \sum_i \lambda_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$ についての $-\delta \Omega_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] / \delta \psi_i^*$ から導出される。 $H_{\text{fix}} \psi_i$ の演算は、上記のように第6章(4)節のFFTによる効率化法を用いる。

期待値最小化なので、非占有状態も扱える。金属を扱う場

合,  $\{\psi_i\}$  のセットに占有状態に加え非占有状態も一定数含める. Gram-Schmidt の直交化処理(式(101))を行いながら, 式(103)~(105)の共役勾配法の手順で(式(105)の混合比は期待値最小化で決定)各状態  $\psi_i$  を各々数回更新する. 全ての状態でこの過程を行った後, 同じ  $\bar{k}$  の状態の間で subspace 対角化を行う.  $\{\psi_i\}$  を同じ  $\bar{k}$  の状態のセット(非占有含めて  $M$  個)として, その subspace で  $M \times M$  のハミルトニアン行列

$$[H_{\text{fix}}]_{ij} = \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle \quad (107)$$

を組み立てる. 比較的小さいサイズなので, 通常法による対角化が可能で, 固有ベクトル  $\{C_j^i\}$  を求め, 波動関数を次式で更新する ( $i=1 \sim M$ ).

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_j^i \psi_j \quad (108)$$

subspace 対角化は, 変分自由度を大きく下げた対角化なので, 本来の大規模ハミルトニアンの固有状態が得られるわけではないが, より固有状態に近い, 直交化した波動関数セットが得られる. 全  $\bar{k}$  点で行い, エネルギー期待値の低い順に並べることで, フェルミ準位や各状態の占有数が更新され, output の  $\rho(\bar{r})$  が求まり, charge-mixing で次回 SCF ループの input の  $\rho(\bar{r})$  が与えられる(例えば第3章の式(25), または後述の式(112)を用いる). それにより  $H_{\text{fix}}$  内の  $V_H$ ,  $\mu_{\text{xc}}$  を更新し, 再び共役勾配法のループに入る.

一方,  $\rho$  の固定した大規模ハミルトニアン行列  $H_{\text{fix}}$  の繰り返し法による固有値解法として, block Davidson 法が知られている<sup>(52)</sup>. これは, 上記の  $\bar{k}$  点毎の subspace 対角化を  $\{\psi_i\}$  と式(106)の勾配  $\{\zeta_i\}$  を合わせた subspace で(予め式(101)で直交化処理をした後)  $2M \times 2M$  のハミルトニアン行列(要素が  $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle$ ,  $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \zeta_j \rangle$ ,  $\langle \zeta_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle$ ,  $\langle \zeta_i | H_{\text{fix}} | \zeta_j \rangle$ )を組み立て, 対角化で得た固有ベクトル  $\{C_j^i\}$  で波動関数を

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_j^i \psi_j + \sum_{j=M+1}^{2M} C_j^i \zeta_{j-M} \quad (109)$$

のように更新する ( $i=1 \sim M$ ). 勾配  $\{\zeta_i\}$  を subspace に加えることで, それらが混合した, より低い固有値の(真の固有状態により近い)波動関数が得られる. この過程を数回行い, 出力の  $\rho(\bar{r})$  から charge-mixing で入力  $\rho(\bar{r})$  を組み立て,  $V_H$ ,  $\mu_{\text{xc}}$  を更新した  $H_{\text{fix}}$  で次回の subspace 対角化を行う.

ところで, 式(99), 式(106)で与えられる勾配  $\zeta_i$  には, preconditioning の問題がある<sup>(49)(52)(53)</sup>. 式(106)で, 現在の更新中の波動関数  $\psi_i$  と正しい固有関数  $\psi_i^0$  の間に  $\psi_i^0 = \psi_i + \delta\psi_i$  の関係があるとすると

$$\zeta_i = - (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i = - (H_{\text{fix}} - \lambda_i) (\psi_i^0 - \delta\psi_i) = (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \delta\psi_i \quad (110)$$

となる. 正しい固有状態なので  $H_{\text{fix}} \psi_i^0 = \lambda_i \psi_i^0$  の関係を使っている ( $\lambda_i \neq \lambda_i^0$  は差が小さいとして無視する). 効率的に  $\psi_i$  を変化させ  $\psi_i^0$  に近づけるには, 勾配ベクトル  $\zeta_i$  よりも式(110)の  $\delta\psi_i$  を扱う方が良いわけで,

$$\delta\psi_i = (H_{\text{fix}} - \lambda_i)^{-1} \zeta_i \quad (111)$$

となる. これは, 勾配ベクトルに逆行列  $(H_{\text{fix}} - \lambda_i)^{-1}$  を作用させたものである. 簡便のため, 逆行列を対角項の逆数で近似し, 対角項のみの preconditioning 行列  $[K]_{\bar{c}, \bar{c}}$  を組み立

て, 勾配ベクトル  $\zeta_i$  に掛ける処理が行われる<sup>(49)(52)(53)</sup>. 前節や本節の各手法では, この preconditioning 処理が行われた勾配ベクトルが使用される.

さて, 上記の block Davidson 法は, アルゴリズムが簡便で多用される. この手法の弱点は, 状態数  $M$  が大きい場合,  $\{\psi_i\}$  と  $\{\zeta_i\}$  による subspace の  $2M \times 2M$  のハミルトニアン行列の行列サイズが大きく, 通常法で対角化するのに計算時間がかかることである. 対角化を多数回繰り返すので影響は大きい. そこで,  $\bar{k}$  点毎の全状態  $\{\psi_i\}$  を低い順にいくつかのグループに分け, subspace 対角化をグループ毎に行い, 行列サイズを小さくする方策がある<sup>(54)</sup>. 状態数  $M$  を  $n$  分割して, 各グループの  $M/n$  個の波動関数に関して, 対応する  $\{\zeta_i\}$  も含めて  $2M/n \times 2M/n$  次元の subspace 対角化をグループ毎に行う. 全ての波動関数は, Gram-Schmidt の直交化処理で(グループを超えて)下の準位と直交化させるので, 下の準位に落ち込む危険は避けられる. 適宜, 全状態での subspace 対角化も行う. 原子数が多いスーパーセルでは,  $M$  も原子数の数倍以上になるので, 重要である. 並列計算機でグループ毎に別のノードで扱えば効率的である.

本節で扱っている, 固定した  $\rho(\bar{r})$  の  $H_{\text{fix}}$  の固有状態計算を繰り返し法による波動関数の更新で行い, SCF ループの charge-mixing での  $\rho(\bar{r})$  の更新と組み合わせる手法は,  $\{\psi_i\}$  と  $\rho(\bar{r})$  の両者が全体として効率的に収束すればよく, 必ずしも  $\rho$  の更新の都度,  $H_{\text{fix}}$  の固有状態計算を厳密に行う必要はない. その意味で charge-mixing 法も重要で, 式(25)の単純な方法に替わる方法として Kerker 法<sup>(20)</sup>がある.

$$\rho_{\text{in}}^{N+1}(\bar{G}) = \rho_{\text{in}}^N(\bar{G}) + \frac{A|\bar{G}|^2}{|\bar{G}|^2 + G_0^2} (\rho_{\text{out}}^N(\bar{G}) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{G})) \quad (112)$$

これは, フーリエ成分での mixing で,  $N$  回目の SCF ループでの input の  $\rho_{\text{in}}^N$  と output の  $\rho_{\text{out}}^N$  の差を用いて次回の  $N+1$  回目の input の  $\rho_{\text{in}}^{N+1}$  を組み立てる. mixing 係数  $A|\bar{G}|^2 / (|\bar{G}|^2 + G_0^2)$  は, 振動の原因となる長波長成分(小さな  $\bar{G}$  の成分)の  $\rho_{\text{out}}^N(\bar{G}) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{G})$  に対して小さく, 大きな  $\bar{G}$  では  $A$  に漸近し, 振動を抑える働きをする. パラメータ  $G_0^2$  が大きいほど, 波長による係数  $A|\bar{G}|^2 / (|\bar{G}|^2 + G_0^2)$  の変化が顕著になる ( $G_0^2 = 0$  なら  $A|\bar{G}|^2 / (|\bar{G}|^2 + G_0^2) = A$ , 式(25)と同じ). スーパーセルの大きさや形状, 電子構造に応じて  $G_0^2$  と  $A$  の最適値をテストして調整する.

図11(b)に Bylander らの共役勾配法, block Davidson 法を式(112)の Kerker 法と組み合わせたテスト結果を示す<sup>(50)</sup>.

### (3) 残差最小化に基づく高速化技法

上述の(1)節, (2)節で論じた各種の基底状態計算の高速化技法は, 対象のサイズや電子構造(金属か非金属か)に応じて使い分けられる(図11). 一方, クラスタ計算機など並列計算機の普及で, 並列計算に適した手法が有利である. 並列計算機では, 各ノード(CPU)で別々の演算を行い, 適宜, データのノード間通信で集計する.  $\{\psi_i\}$  のセットの最適化において, 各波動関数  $\psi_i$  を別々のノードで扱い, 頻繁なノード間通信なしに独立に固有状態に収束させられれば理想的な並列計算になる. Gram-Schmidt の直交化処理(式(101))は, ノード間の大きな波動関数データの通信が必要なので, 並列

計算効率を落とす。この直交化処理が少なく済む方法が望ましい。

RMM-DIIS(residual minimization/direct inversion in the iterative subspace)法<sup>(53)(55)(56)</sup>は、前節で議論した繰り返し法による固有状態計算法の一つであるが、提案者にちなんで Pulay 法と呼ばれ、直交化処理が減らせると考えられる。前節までの方法は、全エネルギーやエネルギー期待値の最小化の見地から波動関数の更新、最適化を行うが、RMM-DIIS 法では、残差(residual)の最小化の見地から波動関数の更新、最適化を行う。残差は、最適化途上の波動関数  $\psi_i$  について

$$R_i = (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i \quad (113)$$

である。 $\lambda_i$ は期待値 $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ 。  $R_i$ は  $\psi_i$ と同じくサイズ  $N_G$ の列ベクトルで、固有状態に収束すれば  $H_{\text{fix}} \psi_i = \lambda_i \psi_i$ でゼロとなるので残差と言う。式(106)の勾配と符号が違うだけが意味が異なる。本手法では、初期に input した波動関数  $\psi_1^i$  から更新した  $m$  ステップ目の  $\psi_m^i$  までの過去の  $m$  個の波動関数  $\{\psi_j^i\}$  ( $j=1 \sim m$ )の線形結合で次のステップの  $\psi_{i+1}^m$  を

$$\bar{\psi}_i^{m+1} = \sum_{j=1}^m \alpha_j \psi_j^i \quad (114)$$

$$\psi_i^{m+1} = \bar{\psi}_i^{m+1} + \eta \bar{R}_i^{m+1} \quad (115)$$

で構築する。式(114)の線形係数 $\{\alpha_j\}$ は、過去の波動関数 $\{\psi_j^i\}$ の式(113)による残差 $\{R_j^i\}$ の同じ線形係数 $\{\alpha_j\}$ の予測残差  $R$

$$R = \sum_{j=1}^m \alpha_j R_j^i \quad (116)$$

の内積 $\langle R | R \rangle$ が、式(114)の波動関数の規格化条件(ノルムが1)のもとで最小になる条件で決める。係数 $\{\alpha_j\}$ は、 $m \times m$ 行列 $[R]_{ij}$ 、 $[S]_{ij}$ を用いた以下の固有値方程式の解となる。

$$\sum_{j=1}^m [R]_{ij} \alpha_j = \epsilon \sum_{j=1}^m [S]_{ij} \alpha_j \quad (117)$$

$$[R]_{ij} = \langle R_i^j | R_i^j \rangle, [S]_{ij} = \langle \psi_i^j | \psi_i^j \rangle \quad (118)$$

式(118)の各要素はサイズ  $N_G$  のベクトルの内積である。

一方、式(115)は trial step と呼ばれ、 $\bar{R}_i^{m+1}$ は式(114)の  $\bar{\psi}_i^{m+1}$ を式(113)に入れて求めた残差で、preconditioning 処理した後、式(110)、(111)の  $\delta \psi_i$ と同じ意味でパラメータ  $\eta$ で加える(定義上、 $\eta$ は負)。この step は線形従属を防ぐ意味で不可欠。こうして、式(115)の  $\psi_i^{m+1}$ を加えて拡張した subspace  $\{\psi_j^i\}$  ( $j=1 \sim m+1$ )で次のRMM-DIIS過程(式(114))を行う。 $m$ が進むほど、 $[R]_{ij}$ と $[S]_{ij}$ の行列サイズが大きくなるが、 $m$ は数ステップで打ち切るので、通常の行列解法で解ける。全ての $\{\psi_i\}$ で独立にこの過程を行った後、全状態でGram-Schmidtの直交化とsubspace対角化を行い、出力の $\rho$ の計算、charge-mixingによる次回入力 $\rho(\bar{r})$ の構築、 $H_{\text{fix}}$ の更新を行う。以上の過程を繰り返す。

本手法の特徴は、次の波動関数を、残差を最小化するように、過去のステップの残差情報から線形性を想定して組み立てる点にある(図12)。各波動関数は、近くの固有状態(残差ゼロの状態)に近づいていく。従来手法では、全エネルギーやエネルギー期待値を下げる方向の更新なので、波動関数がGram-Schmidtの直交化で下の準位と厳密に直交化して

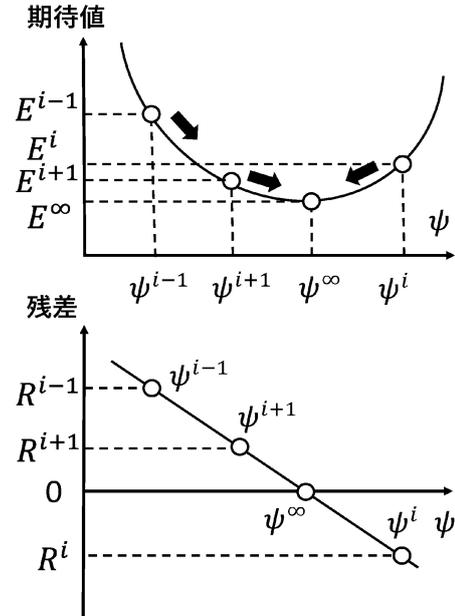


図12 期待値最小化の方法(上)と残差最小化の方法(下)の概念の比較。期待値最小化法では、波動関数  $\psi^i$ の期待値  $E^i$ を下げる方向の勾配に従い、逐次に波動関数を変化させる。残差最小化法(RMM-DIIS法)では、過去数回の波動関数の線形結合で次の波動関数を組み立てる。その線形係数は、過去の波動関数の残差  $R^i$ の線形結合の大きさが最小になるように決める。

いないと、複数の状態が同じ低い固有状態に近づく問題が起きる。本手法では残差を減らす方向なので必ずしもそうならない。Gram-Schmidtの直交化やsubspace対角化は必要だが、頻度を減らすことができる。ノード間通信が減らせるので、並列計算に有利である。

残差最小化法は、SCFループのcharge-mixing法としても有効である<sup>(53)(57)</sup>。この場合の残差は、 $N$ 回目のSCFループのinput, outputの差で

$$R^N(\bar{r}_n) = \rho_{\text{out}}^N(\bar{r}_n) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{r}_n) \quad (119)$$

である。 $\{\bar{r}_n\}$ はFFTの実空間メッシュ点。まず、式(112)のKerker法<sup>(20)</sup>によるSCFループを数回繰り返し、inputの $\rho_{\text{in}}^j(\bar{r}_n)$ と式(119)の残差 $R^j(\bar{r}_n)$ のデータをメモリーする。今、 $j=N$ から $j=N+l$ までをメモリーした後、 $N+l+1$ 回目のinputの $\rho$ を以下の線形結合で与える。

$$\rho_{\text{in}}^{N+l+1}(\bar{r}_n) = \sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j \rho_{\text{in}}^j(\bar{r}_n) \quad (120)$$

係数 $\{\alpha_j\}$ は、 $\sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j = 1$ の条件のもと、同じ係数を用いた残差の線形結合からの予想残差

$$R(\bar{r}_n) = \sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j R^j(\bar{r}_n) \quad (121)$$

の大きさ $(\sum_{\bar{r}_n} |R(\bar{r}_n)|^2, \text{メッシュ点データの二乗和})$ が最小になる条件から決める。式(117)に類似した方程式から係数 $\{\alpha_j\}$ が決まり、式(120)で次回inputの $\rho$ を構築する。その後、再び数回にわたり式(112)で更新を行い、式(120)、(121)から次回inputの $\rho$ を更新する。この過程を繰り返す。

以上、本章では、大規模系の基底状態計算の高速化技法と

して、 $E_{\text{tot}}$ の直接最小化法、大規模行列の繰り返し法(反復法)による固有状態計算法、効率的なSCFループのcharge mixing法等を論じた。これらは、最適化問題や大規模固有値問題のクリロフ部分空間法など、広い分野の数値計算法に含まれるもので、平面波基底法以外も含め、第一原理計算と密接に関係している<sup>(3)(4)</sup>。

## 8. ま と め

本講義では、平面波基底の第一原理計算法として、まず、密度汎関数理論やブロッホの定理など第一原理計算の基礎を論じた(第2, 3章: 第一回)。密度汎関数理論により電子間多体相互作用を取り入れた電子構造や全エネルギーの定量的計算が可能である。全エネルギーを最小化する基底状態の電子密度分布を求める問題となり、Kohn-Sham方程式を自己無撞着に解くことで達成される。結晶やスーパーセルのような周期系のKohn-Sham方程式では、ブロッホの定理からブリルアンゾーン内の $\vec{k}$ 点ごとに固有値、固有関数を求める。次に、平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法の原理と擬ポテンシャルの構築法を論じた(第4章: 第二回)。固体中の価電子の波動関数は、ポテンシャルが比較的平坦な原子間領域でスムーズであるが、原子核近傍では内殻軌道との直交化のため振動する(ノードを持つ)。そこで、原子間領域で正確な挙動をし、原子核近傍(半径 $r_c$ 内)でノードを持たない価電子波動関数を出力するような原子ごとの擬ポテンシャルを構築し、価電子とイオン(擬ポテンシャル)の系に密度汎関数理論を適用する。全体でスムーズな価電子波動関数は平面波基底で効率的に展開される。擬ポテンシャルは、自由原子の全電子軌道計算から $r \geq r_c$ で正しい散乱の性質を再現するように構築される。次に、ハミルトニアンや全エネルギーの具体的表式(逆空間表現)と演算方法を論じた(第5, 6章: 第三回)。格子周期関数であるポテンシャルや電子密度分布は逆格子ベクトル・フーリエ級数展開で表現され、ハミルトニアンや全エネルギーは、波動関数の平面波基底展開のベクトル係数やポテンシャル項・電子密度分布のフーリエ係数、それらの積や総和でシンプルに表される。擬ポテンシャルの非局所項は原子周りの軌道角運動量成分毎の射影演算子を通じて扱われる。無限に繰り返す系の静電相互作用の発散成分は厳密に打ち消しあう。高速フーリエ変換の活用で演算が大幅に効率化される。最後に、第一原理分子動力学法を可能とする基底状態計算の高速化技法を論じた(第7章: 今回)。これは、大規模系の基底状態計算において、Kohn-Sham方程式の固有状態計算をハミルトニアンの行列対角化法で行うのではなく、inputした個々の波動関数を、規格直交化条件のもと、勾配や残差に従い、繰り返し法(反復法)で逐次に変化させ、subspace対角化も駆使して、全エネルギーやエネルギー期待値、或いは残差の最小化の見地で効率的に最適化し、SCFの基底状態に到達させるアプローチである。

以上のように、①密度汎関数理論やブロッホの定理のような基礎「理論」、②擬ポテンシャル法のような平面波基底による電子構造計算の効率的「手法」、そして③CP法に端を発する大規模系の基底状態の高速「計算技術」の三つの柱

が、現在の汎用コードの主要な構成要素であり、1980年代から90年代にかけて、急速に進歩した。三つの柱のうち、どれが欠けても今日の第一原理計算の隆盛はなかったろう。今世紀に入り、各種汎用コードの普及が飛躍的に進展し、物質・材料研究で不可欠のツールになっている。

ここで、第一原理計算の活用に関して、幾つか留意事項を記しておきたい。本講義では、基底状態の電子構造、全エネルギー、原子に働く力を求める方法を中心に論じたが、各種物性や諸性質—弾性的・機械的性質、格子振動や熱的性質、相安定性、光学的性質や内殻励起スペクトル、電子伝導物性、誘電関数や誘電率、磁気的性質、電気化学的性質、化学反応や拡散などを平面波基底の第一原理計算の枠内で扱う方法論や関連コードも開発されている。文献(4)や関連文献を参照されたい。

材料科学・工学では、結晶自体よりも、表面・界面、格子欠陥、粒界、不純物や溶質、異相界面や析出など、局所的に特別な原子配列や組成を持つ部分の電子状態や原子間結合が鍵を握る場合が多い。平面波基底の第一原理計算では、大きなスーパーセルの計算でそれらを含む系の安定原子配列や電子状態が高精度に得られる。しかし、局所的な原子間結合の様子を深く探るには、局所状態密度(local density of states; LDOS)や結合次数(bond order)の分析など、原子軌道基底を用いる局所解析法<sup>(58)</sup>を平面波基底の方法で求めた構造に適用することが有益で、汎用コードも開発されている。平面波基底の手法の枠内では、局所エネルギー・局所応力の方法も有益である<sup>(59)</sup>。

一方、第一原理計算の結果の意味を理解し、正しく解釈するためには、様々な物質系での原子間結合の支配因子や価電子挙動の知識を持っていることが望ましい。筆者の経験では、文献(60)~(63)などの書籍が有益であった。これらの書籍にあるように、原子間結合の支配因子や価電子挙動は、単純金属、遷移金属、半導体、典型元素の化合物、遷移金属化合物等の各々の系で大きく異なる特徴を持つ。強結合近似法(第4章(1)節のLCAO法の簡略版)や経験的擬ポテンシャル法(実験的パラメータを用いる簡便法)を用いたモデル解析で、本質が捉えられてきた。もちろん、第一原理計算でさらに豊かな解明が進展している。

最後に、筆者は、1980年代に研究生生活をスタートし、90年代から独力で第一原理計算プログラムの開発に着手した。汎用コードなど望むべくもない時代で、論文情報のみで徒手空拳であったが、次第に仲間も広がった。本講義で扱った手法や計算技術の多くは、実地にコードを開発し、有用性を確認してきたもので、また、新しい手法や計算技術への展開も進めてきた<sup>(59)</sup>。CP法以降、世界的に手法やコードの開発ラッシュの時代となり、その中で研究できたことはexcitingな体験であった。同時期には、スパコンや並列計算機の進歩、電子顕微鏡やSTM等観察技術の革新もあり、第一原理計算の精度と有効性が実証され、計算科学と実験・観察の連携が広く展開されるようになった。一方、機械学習等informaticsと第一原理計算を組み合わせた材料探索や材料設計が材料開発で注目されている。汎用コードの普及もあり、現在では、実験家も含めて、材料研究者が第一原理計算を実

行したり、第一原理計算との共同を進める機会も多い。そうした際に本講義ノートが役に立てれば幸いである。さらにまた、若い方が従来の理論や手法、計算技術のエッセンスを習得し理解することで、新たな手法・計算技術の開発など、計算材料科学の発展に繋げていただくことを期待したい。

## 補論 A

第 6 章(2)節の Ewald 法の式 (79), (80) の導出を説明する。まず、次の格子周期関数を考える。

$$F(\vec{r}, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} \quad (\text{A1})$$

周期系の格子ベクトル  $\vec{R}$  の総和で、格子周期関数である。この関数の逆格子ベクトル・フーリエ級数展開  $\sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  を

考えると、式(39)より以下のようになる。

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} F(\vec{r}, t) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} d\vec{r} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} e^{-|\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

式(16)の  $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi \times$  整数を使っている。最後の形は、各  $\vec{R}$  の単位胞の積分の和を結晶全体(全空間)での積分に替えている。この最終形の積分は、 $\vec{G}$  方向を  $z$  軸とする極座標積分で

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_c} e^{-|\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} &= \iiint e^{-r^2/t^2} e^{-i|\vec{G}|r \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int \int e^{-r^2/t^2} e^{i|\vec{G}|r \omega} r^2 dr d\omega \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} r^2 \left[ \frac{e^{i|\vec{G}|r \omega}}{i|\vec{G}|r} \right]_{\omega=-1}^{\omega=1} dr \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} r^2 \frac{2 \sin|\vec{G}|r}{|\vec{G}|r} dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_0^\infty r e^{-r^2/t^2} \sin|\vec{G}|r dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \left\{ \left[ -\frac{e^{-r^2/t^2}}{2t^2} \sin|\vec{G}|r \right]_{r=0}^{r=\infty} \right. \\ &\quad \left. + \frac{|\vec{G}|}{2t^2} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} \cos|\vec{G}|r dr \right\} \\ &= \frac{2\pi}{t^2} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} \cos|\vec{G}|r dr = \frac{2\pi}{t^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2t} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

となる。極座標の積分は  $\theta=0\sim\pi$ ,  $\phi=0\sim 2\pi$ ,  $r=0\sim\infty$  で、 $\omega = -\cos \theta$ ,  $d\omega = \sin \theta d\theta$  の変数変換を行っている。六、七行目は部分積分で、左の項はゼロになる。最後から二行目は、 $\int_0^\infty e^{-a^2x^2} \cos bx dx = \sqrt{\pi}/2a e^{-b^2/4a^2}$  の数学公式(40)を用いている。(A2), (A3)から

$$F(\vec{G}) = \frac{2\pi}{\Omega_c t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \quad (\text{A4})$$

である。(A1)と組み合わせて以下になる。

$$F(\vec{r}, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} = \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{A5})$$

一方、前記の数学公式において  $a=r$ ,  $b=0$ ,  $x=t$  とすると  $\int_0^\infty e^{-r^2/t^2} dt = \sqrt{\pi}/2r$  で、 $1/r = 2/\sqrt{\pi} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} dt$  から次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}|} &= \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt \\ &= \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt + \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\gamma^\infty e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt \\ &= \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \int_0^\gamma \frac{1}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} dt + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|/\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \\ &= \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{2e^{-|\vec{G}|^2/4t^2}}{|\vec{G}|^2} \right]_{t=0}^{t=\gamma} + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|/\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \\ &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|/\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

二行目で  $t$  による積分の範囲を  $\gamma$  で分ける。三行目では、二行目の第一項の  $t=0$  から  $\gamma$  までの積分の被積分関数を式(A5)のフーリエ級数展開に替え、第二項の  $t=\gamma$  から  $\infty$  の積分を補誤差関数  $\text{erfc}[x] = 2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$  を使った表現に替える。四行目の第一項で、 $t$  の積分を実行。 $t=0$  の項はゼロになる。

この式(A6)の最終形の第一項の  $\vec{G}$  での和は、 $\vec{G}=0$  の項が発散成分を持つので、これだけ取り出して検討する。小さい  $\vec{G}$  での展開  $\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2] \approx 1 - |\vec{G}|^2/4\gamma^2$  を使うと

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left( \frac{1}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} - 1 \right) \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

となる。式(A6)に入れると次式になる。

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}|} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|/\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

この式の  $\vec{r}$  を  $-\vec{r}_{av}$  に替えれば、式(80)になる(証明終)。

次に式(79)を証明するため、式(A8)において  $\vec{r}=0$  を考える。式(A8)の左辺の  $\vec{R}$  の和と右辺の第二項の  $\vec{R}$  の和における  $\vec{R}=0$  の項、つまり、 $1/|\vec{r}|$  と  $\text{erfc}[|\vec{r}|/\gamma]/|\vec{r}|$  を取り出し、右辺に移し、 $|\vec{r}|$  を  $r$  に変えると  $(\text{erfc}(r\gamma) - 1)/r$  である。 $r \rightarrow 0$  の極限を考えると

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}|/\gamma]}{|\vec{R}|} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erfc}(r\gamma) - 1}{r} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \\ &\quad + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

となる。右辺第三項は、以下のように変形される。

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erfc}(r\gamma) - 1}{r} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\int_r^\infty e^{-t^2} dt - \int_0^\infty e^{-t^2} dt}{r} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\int_0^r e^{-t^2} dt}{r} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\gamma e^{-r^2 \gamma^2}}{1} = -\frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

$\operatorname{erfc}[x] = 2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ ,  $\operatorname{erfc}[0] = 2/\sqrt{\pi} \int_0^\infty e^{-t^2} dt = 1$  を使用し, 最後の変形は分子と分母を  $r$  で微分している. 式 (A9), (A10) から

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &+ \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} - \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \end{aligned} \tag{A11}$$

となる. この式は式 (79) にほかならない (証明終).

**補論 B**

第 6 章 (2) 節の式 (84) のクーロンポテンシャルのフーリエ変換の導出を説明する. 一般の波数ベクトルを  $\vec{q}$  として

$$\int (-e^2 Z_a/r) \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = -\frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{q}|^2} \tag{B1}$$

の証明である. 格子周期関数ではないので, 積分は全空間である. クーロン形の積分は, 長距離で問題が生じる可能性がある.  $\kappa$  を正の定数として,  $e^{-\kappa r}$  をかけた関数  $(-e^2 Z_a/r) e^{-\kappa r}$  を扱い, 後で  $\kappa \rightarrow 0$  を実行する.  $\vec{q}$  を  $z$  軸とする極座標積分で

$$\begin{aligned} &\int \left( -\frac{e^2 Z_a}{r} \right) e^{-\kappa r} \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= -e^2 Z_a \int \int \int \frac{e^{-\kappa r}}{r} \exp[-i|\vec{q}|r \cos \theta] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= -2\pi e^2 Z_a \int \int r e^{-\kappa r} \exp[i|\vec{q}|r\omega] dr d\omega \\ &= -2\pi e^2 Z_a \int_0^\infty r e^{-\kappa r} \left[ \frac{\exp[i|\vec{q}|r\omega]}{i|\vec{q}|r} \right]_{\omega=-1}^{\omega=1} dr \\ &= \frac{-4\pi e^2 Z_a}{|\vec{q}|} \int_0^\infty e^{-\kappa r} \sin|\vec{q}|r dr \\ &= \frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{q}|} \left\{ \left[ \frac{e^{-\kappa r} \cos|\vec{q}|r}{-|\vec{q}|} \right]_0^\infty - \kappa \int_0^\infty \frac{e^{-\kappa r} \cos|\vec{q}|r}{|\vec{q}|} dr \right\} \\ &= \frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{q}|} \left\{ \frac{1}{|\vec{q}|} - \kappa \int_0^\infty \frac{e^{-\kappa r} \cos|\vec{q}|r}{|\vec{q}|} dr \right\} \end{aligned} \tag{B2}$$

極座標積分は,  $\theta = 0 \sim \pi$ ,  $\phi = 0 \sim 2\pi$ ,  $r = 0 \sim \infty$  で,  $\omega = -\cos \theta$ ,  $d\omega = \sin \theta d\theta$  の変数変換を行っている. 六行目の  $r = \infty$  の項はゼロになる. 式 (B2) の最終形に対して,  $\kappa \rightarrow 0$  で第二項が消え, 式 (B1) と同じく  $-4\pi e^2 Z_a / |\vec{q}|^2$  となる (証明終).

計算材料科学に導いていただいた堂山昌男先生, 山本良一先生, 多くの議論をしていただいた共同研究者の皆様にあらためて感謝申し上げます. 本講義ノートの内容について丁寧な助言をいただいた圓谷貴夫博士にお礼申し上げます.

(44) W. E. Pickett: Comp. Phys. Rep., **9** (1989), 115–197.  
(45) J. L. Martins and M. L. Cohen: Phys. Rev. B, **37** (1988), 6134–6138.  
(46) R. P. Feynman: Phys. Rev., **56** (1939), 340–343.  
(47) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55** (1985), 2471–2474.  
(48) 日本機械学会編：原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, (1996).  
(49) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys., **64** (1992), 1045–1097.  
(50) M. Kohyama: Model. Simul. Mater. Sci. Eng., **4** (1996), 397–408.  
(51) D. M. Bylander, L. Kleinman and S. Lee: Phys. Rev. B, **42** (1990), 1394–1403.  
(52) D. Singh: Phys. Rev. B, **40** (1989), 5428–5431.  
(53) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54** (1996), 11169–11186.  
(54) N. Kosugi: J. Comp. Phys., **55** (1984), 426–436.  
(55) P. Pulay: Chem. Phys. Lett., **73** (1980), 393–398.  
(56) 香山正憲, 田中真悟, 岡崎一行: 材料, **52** (2003), 260–265.  
(57) P. Pulay: J. Comput. Chem., **3** (1982), 556–560.  
(58) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougreeff and R. Dronskowski: J. Comput. Chem., **37** (2016), 1030–1035.  
(59) M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shihara: Mater. Trans., **62** (2021), 1–15.  
(60) W. A. ハリソン: 固体の電子構造と物性—化学結合の物理— (上, 下), 現代工学社, (1984).  
(61) D. G. ペティフォー: 分子・固体の結合と構造, 技報堂出版, (1997).  
(62) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森 淳, 白鳥紀一: 電気伝導性酸化物 (改訂版), 裳華房, (1993).  
(63) 小口多美夫: 遷移金属のバンド理論, 内田老鶴圃, (2012).

(全ての図番号および文献番号等は, 第一回からの通しとなっております) (完)



香山正憲

★★  
1985年 東京大学大学院工学系研究科 (金属材料学専攻) 博士課程中退  
同年 工業技術院 大阪工業技術試験所 (現産業技術総合研究所関西センター) 入所  
2004年 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 エネルギー研究部門 グループ長  
2015年 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 首席研究員  
2021年～現職  
専門分野: 計算材料科学, 粒界・界面・ナノ構造の材料科学, 新規手法・コードの開発  
Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 誌 Editorial Board member  
m-kohyama@aist.go.jp  
★★



## 1. 組織観察

## 1-8 透過型電子顕微鏡用薄片試料の調製法

加藤 丈晴\* 小形 健二<sup>1)</sup>\* 着本 享<sup>2)</sup>\*

## 1-8-1 はじめに

高い空間分解能で材料組織を観察することができる透過型電子顕微鏡(TEM)は、ミクロからナノスケールまでの多様な情報を取得することができる優れた顕微鏡です。ところが、得られる情報の質は観察に用いる試料の調製状態に左右されます。高性能なTEMを用いても試料調製が芳しくない場合には、正しい観察や分析結果を得ることはできません。本稿では、金属材料の薄片化に適している電解研磨法<sup>(1)-(4)</sup>、機械的、化学的に性質が異なる組み合わせの材料(多層膜材料や複合材料)の薄片化に適したイオンミリング法<sup>(5)-(7)</sup>、イオンスライサ法<sup>(8)</sup>および、集束イオンビーム(Focused ion beam; FIB)法<sup>(6)(7)(9)-(28)</sup>についての概要と作業手順、観察例を紹介し、ぜひ、参考文献も参照して、TEM観察に最適な試料調製技術を習得してください。

## 1-8-2 TEM 試料調製の概要

一般的なTEM試料ホルダーに設置できる試料サイズは、最大で直径3mm、試料厚さは0.1mm程度になります。観察に使用する箇所(薄片化領域)は、電子線が十分に透過できる数100nm程度以下であることが必須で、高分解能観察により原子の並びを反映させた構造像や、格子像を撮影する場合は、試料厚さを10nm程度もしくは、それ以下に薄片化します。後述するいずれの方法を用いる場合にも、最終的にはこの大きさや薄片厚み以下にする必要がありますが、TEM試料調製に用いる方法によってはその方法に適した形状に予め調製する必要(前処理)があります。前処理には、精密切断機や超音波打ち抜き機等が用いられます。この時には、加工に伴う変形などに十分注意することが必要です。また、観察場所や観察する方向などを検討した上で適切に前処

理を行ってください。前処理については各項目で説明しますので、参照してください。

## 1-8-3 電解研磨法

## 1-8-3-1 電解研磨法の概要

電解研磨法は、金属試料を電気分解によって溶解し薄片化する手法です。本手法で作製する試料は、薄片化過程(機械加工やイオン照射)で試料に導入される歪や欠陥の影響を少なくでき、広範囲の視野を観察できるという利点があるため、金属材料の組織観察(結晶粒組織、転位などの内在欠陥、析出物)に適した最も汎用的な手法です。

電解研磨法の基本原理(図1)は理科の実験でも経験した方が多いであろう「電気分解(酸化還元反応)」となります。具体的には、観察対象試料を陽極(正極)、白金やステンレス鋼等を陰極(負極)として電解液中で直流電流を流すことで、両極での気体(酸素や水素)の発生に加えて、陽極側の試料表面が溶解する現象を利用して試料を薄くします。電解液と電解

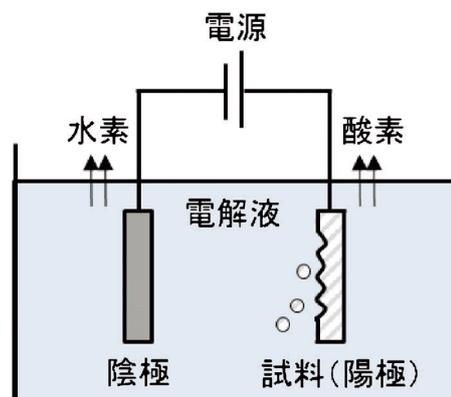


図1 電解研磨の原理図。

\* 一般財団法人ファインセラミックスセンター; G長, 主席研究員(〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1)

\*\* JFE テクノリサーチ株式会社; 1)係長 2)部長

Keywords: TEM specimen preparation, electropolishing, ion milling, ion slicer, FIB (TEM 試料調製, 電解研磨, イオンミリング, イオンスライサ, FIB)

2022年9月13日受理[doi:10.2320/materia.61.887]

条件を適切に選ぶことで多くの金属・合金材料に応用が可能で、各種材料の適切な電解条件(電解液、印加電圧、研磨温度など)については専門書や学術論文等に一般的な条件が記載されているので参考にしてください<sup>(1)-(3)</sup>。電解研磨法は、古くは Bollman 法や窓枠法といったピーカーを用いる実験室的な手法がありましたが、現在では試料の両側から電解液を噴射しながら研磨を行う「ジェット研磨法(ジェット式電解研磨法)」が主流となっています。ジェット研磨法は、電解研磨が安定的に行え、作業効率が良いという利点から広く使われています。ジェット研磨以外に近年では名古屋大学のグループによって、1~2 mL という少量の電解研磨液で研磨が可能な装置が開発されています<sup>(4)</sup>。この装置を用いると、従来のジェット研磨法で必要となる 500 mL~1 L 程度の電解研磨液を大きく削減できるため、環境への負荷が軽減されるという利点があります。本節では、主にジェット研磨法を用いた試料作製方法について説明します。

### 1-8-3-2 前処理(試料切断および予備研磨)

対象試料は、先述したように機械研磨などで厚さを 0.1 mm (= 100  $\mu\text{m}$ ) 程度に準備しておく必要があります。大きいバルク材料の場合、低速ダイヤモンドホイールカッターや放電加工機などの試料に歪が入りにくい方法を用いて切断加工し、その後の厚さ調整のための機械研磨がしやすい大きさに調製します。この切断加工時に、摩擦や放電により発生する熱や、切削で試料表面に導入される歪や欠陥を含む層(加工変質層)が形成されてしまうと、アーティファクトとして TEM 観察結果に大きな影響を与えてしまうことがあるため注意が必要です。試料は 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0.5 mm 程度の板状に加工しておく、その後の機械研磨が容易に行えます。

板状に切り出した試料は、接着剤やホットワックス等を用いて台座(平坦な研磨治具など)に貼り付けた後、エメリー紙等の研磨紙を用いて湿式研磨します。この研磨では、エメリー紙粒度番号(JIS 規格)で、80 番程度から 180 番、400 番、1000 番、2000 番まで行います。研磨は砥粒番号の小さい番手(砥粒が大きいエメリー紙)から行い、前の番手でできた深い研磨傷が消えるまで研磨していきます。このような研磨紙を用いた研磨の際には、例え砥粒が小さい 2000 番エメリー紙研磨でも加工変質層が形成されます。例えば、Interstitial Free (IF) 鋼(炭素量が 10 ppm 以下の極低炭素鋼)と呼ばれる鉄鋼材料の場合には、加工変質層の厚さ  $t(\mu\text{m})$  と研磨粒子サイズ  $d(\mu\text{m})$  との間に、 $t = (d/4 + 18.5) \pm 7.5$  の関係式があることが報告されています<sup>(29)</sup>。エメリー紙の砥粒サイズは、80 番で 250  $\mu\text{m}$ 、180 番で 106  $\mu\text{m}$ 、400 番で 40  $\mu\text{m}$ 、1000 番で 16  $\mu\text{m}$ 、2000 番で 10  $\mu\text{m}$ <sup>(29)</sup> 程度であるため、研磨で見込まれる IF 鋼試料表面直下の加工変質層の厚さは、およそ 81  $\mu\text{m}$  (80 番)、45  $\mu\text{m}$  (180 番)、28.5  $\mu\text{m}$  (400 番)、22.5  $\mu\text{m}$  (1000 番)、21  $\mu\text{m}$  (2000 番) になります。つまり、機械研磨で試料を薄くしすぎると、その後の電解研磨では加工変質層を取り除くことができなくなりますので注意が必要です。このように電解研磨法では前処理での試料厚さ調整がとても重

要になります。また、前処理として上記の機械研磨に加え、化学研磨(電気を使わず化学研磨溶液に浸漬することにより金属表面を溶かす研磨)等を利用して目的の厚さに調整することも可能です。機械研磨よりも試料に与える歪を小さく薄片化したい時に使われます。最終的に薄片化した試料は、アセトン等の有機溶剤を用いて台座から剥がし、その後、ディスクパンチ等を用いて 3 mm  $\phi$  のディスク状に打ち抜きます。

### 1-8-3-3 ジェット研磨法

現在主流のジェット研磨法の模式図を図 2 に示します。100  $\mu\text{m}$  以下の厚みにした試料を陽極(図 2(a) 中央部)に接続した試料ホルダーにセットします。試料ホルダーの両側から電解液を試料表面に噴射しながら両極回路に電流-電圧を印加すると、試料中央近傍が溶解することによって薄くなり、最終的に微小な穴が開きます。試料に穴が開くと、光源から発せられる光が、光センサーに届き電解研磨が自動的に停止するようにプログラムが組まれています。なお、有害な揮発性の電解液や液体窒素を使用する場合には、装置をドラフトチャンバー(局所排気装置)内に設置するなどの十分な安全対策が必要となります。

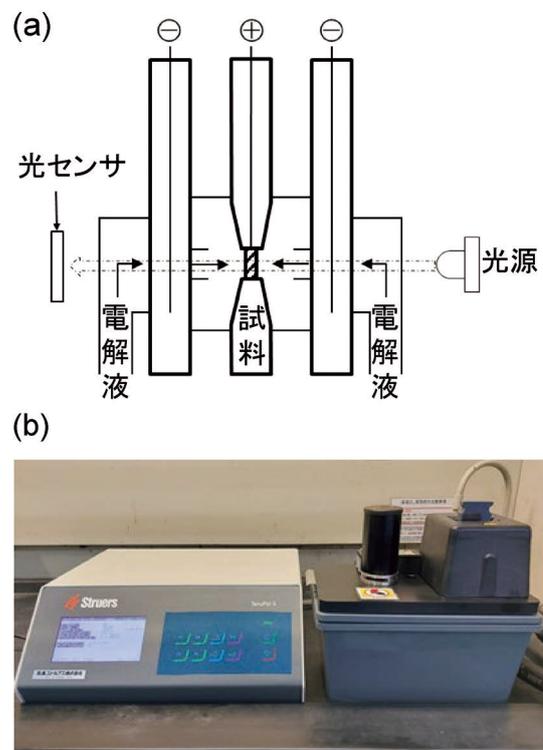


図 2 ジェット研磨法：(a) 模式図、(b) 装置外観。100  $\mu\text{m}$  以下の厚みまで調整した試料を陽極(中央部)に接続した試料ホルダーに固定。試料ホルダーの両側から電解液を試料表面に噴射し、両極回路に電流-電圧を印加することにより、試料中央近傍溶解することによって薄くなり、最終的に微小な穴が開く。試料に穴が開くと、光源から発せられる光が、光センサーに届き電解研磨が自動的に停止。

良好な電解研磨試料を作製するには、電解液の種類、電圧条件、電解液の液温、光感度(光センサーの感度)の条件を適切に選ぶ必要があります。電圧条件については、電流-電圧曲線を取得することによって決めることができます。図3は典型的な電流-電圧曲線の例を示しています。点線で示した曲線は急速に電圧上昇を行った時のものになります。両曲線において、電圧に対して電流が一定(プラトー)となる領域は、粘性液層の作用で生じます。この領域が最適な研磨領域であり、試料表面は鏡面となります。プラトー領域より低電圧側では、選択的に電解されてしまい、表面が凹凸形状になるため光沢のない表面になります。高電位側では粘性液層が破られピitting(試料表面上に局所的に小さな腐食孔が形成)が起こります。最近の電解研磨装置では、この電流-電圧曲線を取得するための機能が組み込まれている場合もあり、適切な電圧条件を見つけやすくなっています。また、光感度の設定は、観察可能な試料の領域に大きく影響します。光感度を鈍感に設定した場合、大きな穴が開き試料の薄い領域が少なくなってしまう。一例として図4はインプラントなど生体材料にも用いられるCo-Cr系合金の電解研磨試料の研磨状態を示した外観写真(図4(a), (d))および、低倍率TEM観察結果(図4(b), (e))です。図4上段の(a)-(c)と下段(d)-(f)は電解研磨停止タイミングの指標となる光感度設定を変えて作製した試料状態を示しています。光感度を適切に調整して作製した下段に示す試料(図4(d)-(f))では、広い領域で組織観察が可能な薄片領域が得られていることがTEM観察結果(図4(f))からもわかります。

電解研磨法では終了後の洗浄も重要なポイントの一つです。電解研磨後は試料表面に電解液が残留しており、放置すると電解液による腐食が進行します。そのため、電解研磨終了後は迅速に試料ホルダー(電解研磨機で使用している試料ホルダーです)ごと、純水もしくはエタノール等のアルコール中に浸漬して洗浄します。その後、ホルダーから試料を取り出し、別途準備した洗浄液で複数回洗浄します。ピンセットを使用して洗浄する際、毛细管現象でピンセットの隙間にも電解液が入り込んでいる場合があるので、ろ紙等を使い吸い取っておくことで試料をきれいに洗浄することができます。洗浄後は、試料をろ紙で挟み洗浄液を吸い取った後、ドライヤー等を用いて乾燥させます。乾燥が不十分な場合に

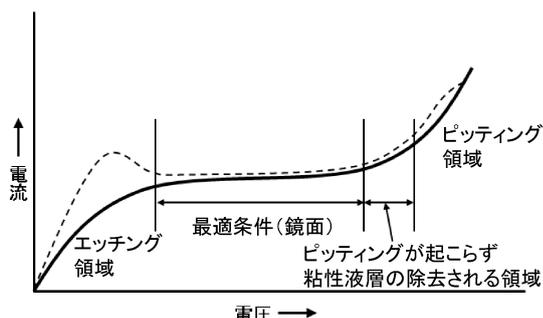


図3 電解研磨の電流-電圧曲線図。

は、表面の酸化が進行したりTEM観察時のコンタミネーション形成の原因になったりするので注意が必要です。最終的に完成した試料は、他手法と同様ですが、真空デシケータや不活性ガス雰囲気中で保管します。

#### 1-8-3-4 電解研磨法の工夫

試料サイズが3 mmφに満たない小さい試料の場合にも電解研磨が可能です。小片試料の両面を試料よりも酸化しにくい(イオン化傾向が小さい)PtやAg等の金属の単孔メッシュ2枚で挟み、それを電解研磨用ホルダーに取り付けることで電解研磨を行うことができます。特に磁性材料はTEM観察時に内部磁場の影響で観察が困難になる場合があり、できるだけ試料体積を減らすことが有効となります。その際、上記の方法で電解研磨試料を作製することで、磁性の影響を低減させることができます。

図5(a)に示すように試料表層近傍(赤色側)が観察対象である場合、観察対象とする試料表層側の電解液の噴射口を塞いで電解する(図5(b))、もしくは、試料表層側に接着剤等の非導電性物質を薄くコートし保護した後(図5(c))、ジェット研磨を行うことで目的とする表層近傍のTEM薄片試料

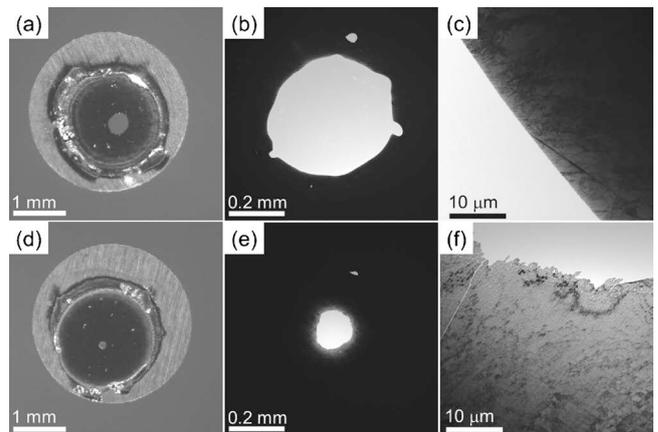


図4 停止タイミングが異なる薄片試料の形態。上段(a)-(c)は光感度が不適切であるため、大きな穴が開き、TEM観察可能な領域が狭い。下段(d)-(f)は光感度が適当であり、観察可能な領域が広い。(a), (d)は外観写真、(b), (e)は低倍率TEM像、(c), (f)は薄片領域のTEM拡大像。

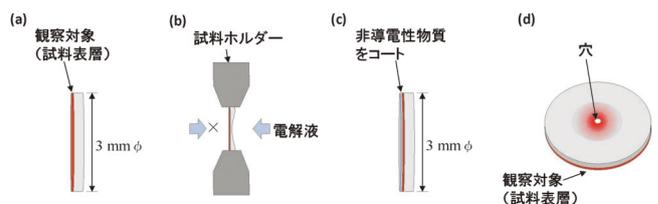


図5 試料表層近傍の電解研磨試料作製手順の模式図。(a) 3 mmφ打ち抜き試料(赤色部分が観察対象の試料表層)、(b) 観察対象面側の電解液の噴射口を塞いで電解する、(c) 観察対象面に非導電性物質をコートした模式図、(d) 試料完成イメージ: 試料中央部に穴が開き、穴の周辺部が観察対象(試料表層)領域となります。

を作製することができます(図5(d)). 接着剤を用いた場合は、電解研磨後にアセトン等で接着剤を溶解、除去することで観察可能となります。

## 1-8-4 イオンミリング法

### 1-8-4-1 イオンミリング法の概要

イオンミリング法は、加速したアルゴン(Ar)イオンを用いて試料を研磨していく方法です。Arミリング法と呼ぶこともあります。後述するFIB法もガリウム(Ga)イオン等を用いますが、装置構成や作業手順が大きく異なりますので、このイオンミリング法とは区別されています。もっとも一般的なイオンミリング法は、図6に示すような(a)ディンプルグラインダーと、(b)Arイオンによるイオンミリング装置を用いて薄片化する手法<sup>(6)-(7)</sup>です。これに対して、ディンプルグラインダーを用いず、機械的な切断と機械研磨処理後に、Arイオン照射のみで試料を作製するイオンスライサ法も開発されています<sup>(8)</sup>。電解研磨法と比較して、イオンミリング法は、基板上に成膜された薄膜材料、多層膜材料や複合材料等、化学的・物理的に性質が異なる材料で構成されている試料および金属以外の無機材料の薄片化に適しています。(しかしながら、機械特性が明らかに異なる材料、Arイオンによる研磨速度が明らかに異なる材料の組み合わせで構成された多層膜材料や複合材料および、多孔質材料に関しては、後述のFIB法を適応することをお勧めします。)以下、基板上に成膜を行った薄膜試料を対象として、その薄膜を平面方向(薄膜面に対して垂直方向)および、断面方向(薄膜と基板との界面に対して平行方向)から観察を行うためのTEM試料調製手順をそれぞれ説明します。

### 1-8-4-2 イオンミリング法による平面TEM観察試料作製の作業手順

様々な調製法が考えられますが、基本的には、基板側から機械研磨、イオンミリング研磨を行って、最終的に薄膜部へ小さな穴を開ける手順となります。この調製は、試料単体で行っても構いません。ただ、金属系試料の場合には加工時などに試料が変形することも考えられますし、無機材料の場合には脆性的に破壊しやすいことも考えられますので、図7に示すような単孔メッシュ上に固定して補強する方法がしばし

ば用いられます。単孔メッシュを用いない場合には、超音波打ち抜き(加工)機を用いて直径3mmの円板形状に調製します。固定する場合には、この打ち抜いた円板状試料の薄膜面側を単孔メッシュ上に後述する方法で固定します。試料に十分な大きさが確保できないときには、図7(a),(b)に示すように、直径3mmの単孔メッシュ上に固定できるサイズとして最大2mm角程度の大きさに切断加工して、薄膜面側を単孔メッシュ上に固定します。単孔メッシュへの固定には、TEM観察時のチャージアップを避けるために、できれば導電性を有するエポキシ樹脂等を用いて、確実に固定します(図7(b))。この工程では、可能な限りエポキシ樹脂の使用量を少なくし、単孔メッシュと試料を平行にして密着させます。また、単孔メッシュの材料としては、観察対象サンプルを構成する元素と異なる種類の金属種を選択してください。組成分析(EDS分析)のときに、単孔メッシュから発生する特性X線とを区別するためです。基板側からの機械研磨を行い、試料厚さを100~20 $\mu\text{m}$ 程度の厚さにします(図7(c))。次に、試料を固定した単孔メッシュを、ディンプルグラインダー用の試料ステージ上にワックスを用いて固定します。この時にも、不必要な量のワックス使用を可能な限り避けて、試料ステージ上へ平行性を高くして固定してください。さらに、試料ステージ中心と試料中心とが一致するように配慮してください。次に、ディンプルグラインダーの試料ステージを回転させながら、回転する研磨ディスクを試料の基板側に対することにより研磨して、試料中央部に窪みを加工します(図7(d))。この時に、窪みの中心位置が、試料の中心位置にできるだけ近くなるように配慮します。このずれは、研磨ディスクが試料に接触する位置と、試料ステージの回転中心との調整精度に依存しますので、予め取扱説明書を参考にして、精度よく調整しておくことが必要です。この位置調整は、付属の光学顕微鏡を用いて実施します。また、この工程で研磨剤を使いますが、初期の段階では、数ミクロン程度の砥粒を含む研磨剤を用い、徐々に小さな砥粒を含む研磨剤に変更し、最終的には、バフ研磨用ディスクを用いて鏡

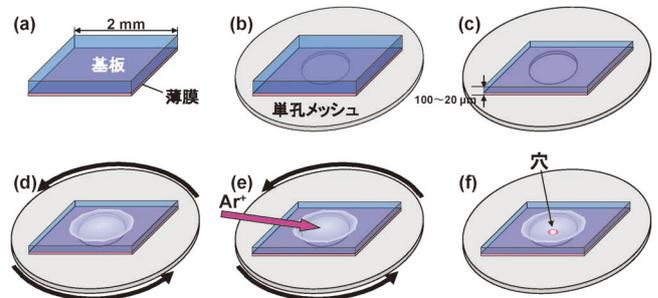


図7 イオンミリング法による平面TEM観察試料作製の作業手順。(a) 2mm角の大きさに切断、(b) 金属製単孔メッシュに導電性を有するエポキシ樹脂等を用いて薄膜と単孔メッシュを平行に固定、(c) 試料厚さを100~20 $\mu\text{m}$ 程度まで基板側から機械研磨、(d) ディンプルグラインダーによる窪み加工、(e) Arイオンを照射、(f) 試料中央部に穴を開け、穴の周辺部がTEM観察領域。

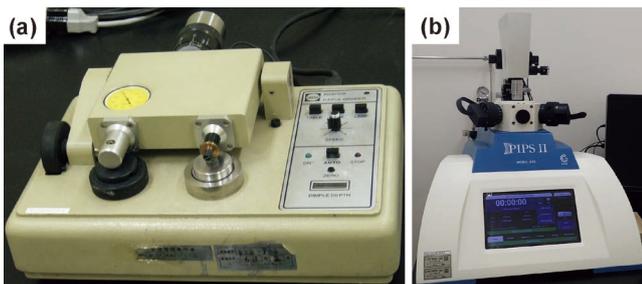


図6 (a)ディンプルグラインダー、(b)イオンミリング装置。

面研磨します。さらに、試料ステージおよび研磨ディスクの回転速度、試料への荷重、研磨剤の切り替え等、対象材料に応じて最適化することが必要です。ディンプルグラインダーによる研磨ですが、最終的に窪み中心位置の厚さを10 μm程度、もしくはそれ以下の厚さになるように仕上げます。この工程の後に Ar イオンビーム照射により薄片試料を作製しますが、TEM 観察可能な視野は、ディンプルグラインダーによる窪み中心の仕上げ厚さにおおよそ依存し、一般的には、より薄く仕上げられれば、TEM で観察できる領域は広がります。ディンプルグラインダーによる研磨工程後、有機溶剤を用いてステージ固定に用いたワックスを溶解し、単孔メッシュに貼り付けた試料を外します。その後、試料をイオンミリング装置に挿入し、試料を回転させながら、基板側のみから Ar イオンビームを照射します(図7(e))。Ar イオンビームの加速電圧は6~3 kV 程度から開始し、徐々に加速電圧を低下させ、加速電圧2~1 kV、もしくは、1 kV 以下(装置に依存します)で最終仕上げを行います。Ar イオンビームは試料観察面に対し、数度から10度ぐらいで照射角度を設定できますが、対象材料により適切な照射角度を選択する必要があります。最終的に、試料中央部に小さな穴を開け、小さな穴の周辺が TEM 観察領域になります(図7(f))。イオンミリング装置では、試料の上下方向からライト光による照射ができるので、試料中央部に穴ができたかどうかを確認できます。

#### 1-8-4-3 イオンミリング法による断面 TEM 観察試料作製の作業手順

イオンミリング法による断面 TEM 観察試料の作業手順について、図8に示します。薄膜同士を導電性エポキシ樹脂により貼り合わせます。基板が0.5 mm よりも薄い場合は、ダミー基板を用いて観察対象のサンプルの両側から貼り合わせてください(図8(a))。この後の研磨工程を考慮して、ダミー基板も基板材料と同じ材質を用いることが推奨されます。その後、機械切断により2 mm×2 mm 程度の大きさに切り出し、機械研磨により100~40 μm 程度の厚さに調製し、外径3 mm の単孔メッシュに固定します(図8(b))。単孔メッシュへの固定作業の注意点は前述のとおりです。次に、ディンプルグラインダーにより試料中央部に窪み加工を行います(図8(c))。このような処理を行ったサンプルをイオンミリング装置に挿入し、試料を回転させながら、試料の上下からアルゴンイオンビームを照射させ試料中央部に小さな穴をあけます(図8(d-e))。この時には、Ar イオンビーム照射が薄膜に対して垂直方向となるように、試料ステージに設置し、間欠照射モード(薄膜の垂直方向に対し±数10°でイオンビームを照射し、それ以外はイオンビームを止める照射モード)を選択することを推奨します。試料に空いた穴の周辺領域が TEM 観察可能な領域になります。前節で説明した平面観察試料と同様に、ディンプルグラインダーでの回転速度、荷重、研磨剤の選択、Ar イオンミリングの照射条件等、材料ごとに適した条件を見出すことが必要です。

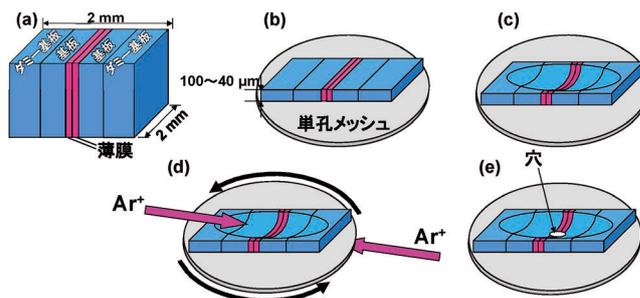


図8 イオンミリング法による断面 TEM 観察試料作製の作業手順。(a) 薄膜同士を貼り合わせ、(b) 張り合わせたサンプルを切断後、100~40 μm 程度の厚さまで機械研磨し、単孔メッシュに固定、(c) ディンプルグラインダー加工、(d) Ar イオンを照射、(e) 試料中央部に穴を開け、穴の周辺部が TEM 観察領域。

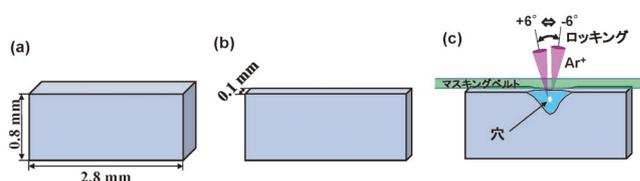


図9 (a) 2.8 mm×0.8 mm 程度の大きさに試料を切り出し、(b) 機械研磨等により試料厚さを0.1 mm 程度に追いつむ、(c) マスキングベルト越しに Ar イオンビームをロッキング照射し薄片加工。ロッキング角度は±6°程度。

#### 1-8-4-4 イオンスライサ法の作業手順<sup>(8)</sup>

イオンスライサ法では、前述のように、ディンプルグラインダーを使用せずに Ar イオン照射のみで TEM 観察用薄片領域を仕上げます。そのため、試料作製の経験の差が出にくい手法と言われております。具体的な作業としては、対象試料を2.8 mm×0.8 mm 程度の大きさに切り出します(図9(a))<sup>(8)</sup>。機械研磨等により試料厚さを0.1 mm 程度にします(図9(b))。イオンスライサ装置に試料を挿入し、図9(c)のように Ar イオンビームをロッキングし(ロッキング角度: ±6°程度)、マスキングベルト越しに両側から照射することにより薄片加工を行います(取扱説明書を参照ください)。最終的に小さな穴が開いて、穴の周囲が TEM 観察領域になります。

### 1-8-5 FIB 法

#### 1-8-5-1 FIB 法の概要

FIB 加工とは、数10 kV に加速した Ga イオンビームを電磁レンズにより数10 nm、もしくは、それ以下のビーム径に集束させ、その集束させた Ga イオンビームを、精度良く対象試料表面を走査しながら研磨する手法です。FIB 装置では、イオンビームを試料表面に走査することにより発生する二次電子を用いて試料表面の観察(Scanning ion microscopy; SIM)を行うことが可能です(図10(a))。図10(b)の模式図に示すように、一般的な FIB 加工では、試料表面からの加工

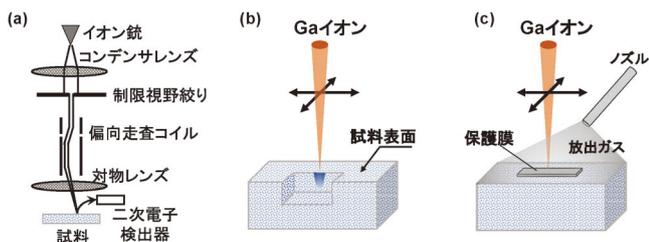


図10 FIB装置の主な機能。(a) FIBカラム構成とSIM像撮影, (b) FIBによるスパッタリング効果による試料加工, (c) 試料表面への蒸着源ガスの放出と, FIBによる保護膜の蒸着。

となり, 表面から深さ方向におよそ  $100\ \mu\text{m}$  程度までの領域を加工できます。設置できる試料形状は, 試料と対物レンズの接触を避けるために制限されています。また, 特定ガスを試料表面に放出しながらイオンビームを照射し, ガスを分解させることにより炭素系材料や金属材料を試料表面に蒸着させる機能(図10(c))も有しています。これらの機能を組み合わせながら操作することにより, 局所領域を狙った精度の良い微細加工が可能となります。FIB装置の基本的な構造は電子銃の代わりにイオン銃(イオン源)が搭載されていると考えますと, 走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy; SEM)(例えば30,31)とほぼ同様です。試料表面が凸凹している場合や, 試料表面から深い領域をFIB加工, 観察する場合は, 表面研磨や切断等の前処理が必要になります。

### 1-8-5-2 トレンチ法の作業手順

FIB装置が普及し始めた1990年代は, 図11に示すトレンチ法<sup>(5)</sup>によりTEM観察用薄片試料が作製されていました。まず, 観察目的箇所を含んだ領域を切り出し, 機械研磨等により  $100\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の厚さの板状の試料を準備します(図11(a))。その板状試料を金属製の支持体(半月形状の板もしくは, 切り出した直径3mmの単孔メッシュ)に貼り付けます(図11(b))。その後, FIB加工中における試料のチャージアップを防止するため, 試料を固定した支持体全体に金属材料もしくは, カーボン等をコーティングします(導電処理)。特に, 非導電性材料の場合は, 支持体を含め, 試料全面に導電処理を行うことが必須です。導電性を有する金属や半導体材料の場合は, 必ずしも導電性材料のコーティング処理が必要ではありませんが, そのような試料でも最表面をイオンビームのスパッタリングから保護することが必要な場合は, 何らかのコーティング処理を行うべきです。このような導電処理を行った試料をFIB装置に挿入し, 観察目的領域の表面にカーボン材料もしくは金属材料等の保護膜を蒸着します(図11(c))。保護膜の両脇をFIB加工し, TEM観察用薄片試料に仕上げます(図11(d))。

### 1-8-5-3 リフトアウト法の作業手順

リフトアウト法<sup>(14)(15)</sup>は, FIB装置内でバルク試料からTEM観察用薄片試料を作製し(図12(a)), バルク試料を

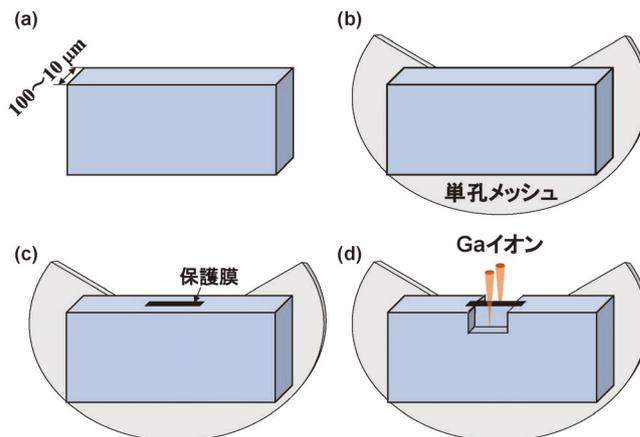


図11 FIBトレンチ法の作業手順。(a) 観察目的箇所を含んだ領域の切り出し後, 機械研磨により  $100 \sim 10\ \mu\text{m}$  程度の板状試料の準備, (b) 板状試料を直径3mmの一部を切り出した単孔メッシュに貼り付け, その後, 支持体ごと導電材料をコーティング処理, (c) 観察目的領域表面に保護膜を蒸着, (d) FIBによる薄片加工。

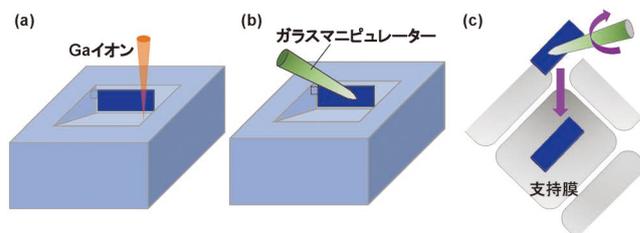


図12 リフトアウト法の作業手順。(a) FIB加工によるTEM用薄片試料作製, (b) 光学顕微鏡で確認しながらガラスマニピュレーター先端とTEM用薄片試料を接触させ固定, (c) ガラスマニピュレーターを回転させてカーボン膜等の支持膜上に薄片試料を搬送。

FIB装置外部に取り出し, 光学顕微鏡で確認しながら細かいガラスマニピュレーターの先端にTEM観察用薄片試料を接触させ静電気により固定(図12(b)), その後, ガラスマニピュレーターを回転させてカーボン膜等の支持膜上にTEM観察用薄片試料を搬送します(図12(c))。しかしながら, この手法も, TEM試料作製の成功率を上げるには, かなりの経験を積むことが必要です。詳細については参考文献(14), (15)を参照してください。

### 1-8-5-4 マイクロサンプリング法の作業手順

マイクロサンプリング法<sup>(16)</sup>は, FIB装置内部でバルク試料から微小試料を抽出し, TEM試料に仕上げるまで, FIB装置内部で作業を行います。イオンミリング法やリフトアウト法と比較した場合, 短期間での技術習得が可能で, TEM試料作製時間を短縮できます。マイクロサンプリング法の手順を図13で説明します。まず, 図13(a)のようにTEM観察を行う目的箇所に保護膜を蒸着します。次に, 図13(b)の矢印で示すような部位を残し, 保護膜蒸着周辺領域をFIB加工により除去します。試料ステージをおよそ  $60^\circ$  傾斜し, FIB加工により観察目的箇所の底部を切断します(図13

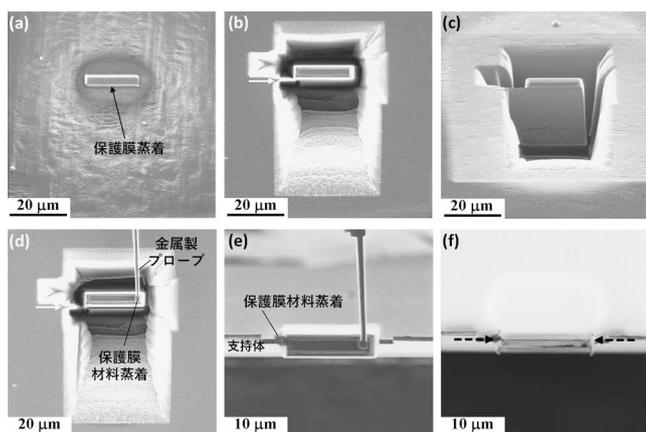


図13 マイクロサンプリング法の作業手順。(a) 観察目的箇所に保護膜を蒸着、(b) 矢印で示す部位を残し、保護膜蒸着周辺領域をFIB加工により除去、(c) 試料ステージをおよそ60°傾斜し、観察目的箇所の底部を切断、(d) 観察目的箇所に金属プローブを接触させ、接触領域を保護膜と同種材料を蒸着することにより固定し、矢印で示した部位をFIB加工により切断します、(e) 観察目的部位を金属プローブにより搬送し、支持体側面に接触させ、保護膜材料を蒸着することにより、観察目的部位と支持体を固定します、(f) FIB加工によりTEM観察用薄片試料を作製。

(c). 試料ステージの傾斜を戻し、観察目的箇所に金属プローブを接触させ、接触領域を保護膜と同種材料の蒸着により固定し、矢印で示した部位をFIB加工により切断します(図13(d)). 観察目的部位を金属プローブにより搬送し、支持体側面に接触させ、保護膜材料を蒸着することにより、観察目的部位と支持体を固定します(図13(e)). イオンミリング法の作業手順の節で説明したように、支持体材料には観察目的試料に含まれない金属材料を用いるべきです。図13(f)の破線矢印で示すように、最終的に100 nm程度の厚さの薄片試料に仕上げます。

#### 1-8-5-5 マイクロサンプリング法およびFIB加工を実施する際の注意点

本節では、前処理を含めマイクロサンプリング法を実施する際の一連の作業工程における注意点について述べます。前述のように、FIB加工工程における対象試料のチャージアップ防止と最表面構造を保護するため、試料全面に導電材料のコーティング処理を行います。

FIB装置の試料台に対象サンプルを固定する場合、機械的に固定できる試料台でしたら問題ありませんが、比較的小さなサンプルを簡便に固定する場合は、導電性を有する両面テープを使用します。一般的に導電性を有する両面テープは、弾力性がありますので、両面テープを変形させずに試料ステージに貼ってください。そのテープ上に対象試料を置くのみで試料固定は十分です。両面テープにサンプルを置いた状態から荷重をかけると、テープが圧縮変形し、その後、テープの弾性変形により試料ドリフトが起きます。不適切な試料固定は、FIB加工の精度を劣化させてしまいますのでご注意ください。

図13(a)は3 μm × 20 μmの領域に保護膜を蒸着した後のSIM像です。保護膜を蒸着する際、図10(c)に示すように、ガスを放出するノズル先端を観察目的箇所近傍まで近づけます。ノズル先端から離れるにつれ、放出ガスの濃度は低下し、一定濃度以下になると、Gaイオンビームを走査しても保護膜は蒸着されず、試料表面がスパッタリングされる場合があります。試料表面に放出されるガス濃度を一定以上高くするため、ノズル先端と試料表面の距離を一定に保つことが必要です。表面が平滑な試料は、ステージのz軸調整のみで問題無いのですが、表面が凸凹している複雑な形状の試料の場合は、サンプルとノズル先端が接触しないことを確認するとともに、放出ガスが目的箇所に到達し、保護膜が蒸着できているかどうか確認する必要があります。

FIB加工の際のイオンビームは、主に、加速電圧、電流量、照射滞在時間を制御する必要があります。加速電圧や電流量が高いほど研磨速度は増加します。電流量は固定絞りの大きさに制御されます。FIBの初期加工(図13(b))では、比較的大きな数10 μm × 数10 μmの領域を加工しますので、高加速電圧で、大きな絞りを選択し、大電流のイオンビームを用いた方が加工時間は短くなります。しかしながら、対象試料によっては、大電流のイオンビーム照射により変形する場合があります。その場合は、試料変形が発生しない程度の小さな絞りを選択し、低電流のイオンビームで加工を行ってください。その後、徐々に小さな絞りを選択し、イオンビームの電流量を低下させ、仕上げ加工を行ってください。イオンビームの電流量を下げることにより、小さなプローブ径を作ることができ、より微細な加工が可能となります。照射滞在時間を長くすると、スキャン速度が遅くなり、結果的にスパッタリング効率が上がり、FIBの加工時間が短縮されます<sup>(11)</sup>。しかしながら、非導電性材料である酸化物等をFIB加工する場合は、照射滞在時間を長くするとチャージアップの影響が大きくなり、結果として、イオンビームが大きく曲がり、目的の加工領域から外れた領域を照射することがあります。そのため、非導電性材料をFIB加工する場合は、照射滞在時間を短く設定する必要があります。大雑把なFIB加工メニューは各FIB装置メーカーのマニュアルを参照ください。

図14は走査電子顕微鏡(SEM)を搭載したFIB-SEM複合機を用いた加工例を示しています。加工例を示すために、ここでは、タングステン(W)保護膜をシリコン(Si)に蒸着し、そのW保護膜にGaイオンビームを照射したときの加工の様子を示しています。イオン電流は4 nA, 80 pA, 20 pAと低下させて、TEM観察用薄片試料に加工したサンプルです。図14(a)~(c)は、W保護膜側から観察したSIM像で、図14(a')~(c')は、これらのSIM像に対応するSEM像です。SEM像は図14(a)~(c)のSIM像に示すようにGaイオンビームの入射方向に対して垂直で、SIM像の上側から下側に矢印で示すような電子線を入射させて撮影しました。それぞれのSEM像では、W保護膜の表面(先端)、W/Si界面および、W保護膜から5 μm離れたSiの厚さを示しています。

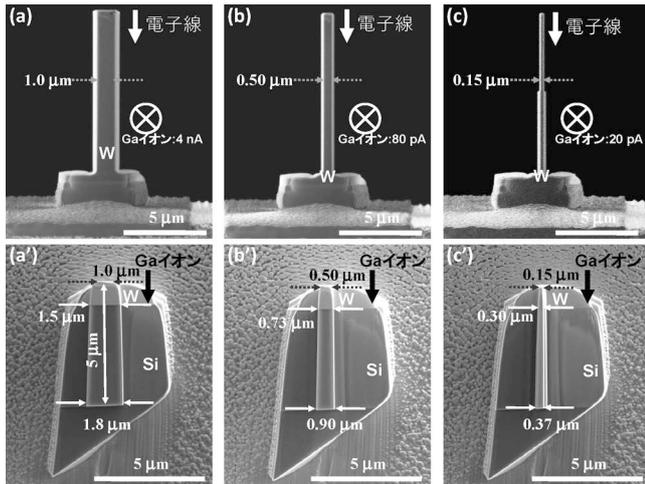


図14 Si表面にW保護膜を蒸着したサンプル. (a) 4 nA, (b) 80 pA, (c) 20 pAのGa イオンビーム電流を照射後のSIM像. (a')~(c')は(a)~(c)に示すサンプルに対応するSEM像で、電子線はGa イオンビームの入射方向に対して、垂直に照射して観察.

W保護膜は表面からW/Si界面まで次第に厚みが増し、保護膜表面から5 μm離れたSiでは、保護膜表面の厚さに比べおよそ倍の厚さになっています. 図14(c)のSIM像では、W保護膜先端の厚みが0.15 μmと判断できますが、図14(c')のSEM像では、W/Si界面の厚さは0.3 μmであり、W保護膜から5 μm離れたSiは0.37 μmの厚さです. W保護膜の先端の厚みが0.15 μmであっても、Siの薄片領域(TEM観察領域)の厚さは0.3 μm以上になっていることをご留意ください. このようなサンプルの厚さ変化は、Gaイオンビームの焦点深度に影響されています. GaイオンビームはW表面でフォーカスされていますが、W表面から離れるにつれ(深くなるにつれ)、Gaイオンビームのプロブサイズは大きくなるのが原因です.

FIBによる仕上げ段階では、図15に示すように薄片領域の上下にFIB加工枠(加工領域)を設定します. FIB加工仕上げ段階では10 nm径以下のビームを用います. Gaイオンビームは加工枠の外周に沿って走査しますので、実際FIB加工される領域は加工枠よりもビームの半径分オーバーしますが、そのオーバー分は5 nm以下です. そのため、およそ距離 $L$ が薄片試料の厚さに相当します. 図14で説明したように、FIB加工により薄片化した試料の厚さをSIM像から判断することは容易ではありませんので、加工枠の距離 $L$ を確認ください(図15). 薄片試料の奥行では、試料厚は $L$ よりも厚くなっています. また、距離 $L$ については、100 nm程度にとどめてください. その理由は、1-8-5-6節で説明しますが、FIB加工面上にダメージ層<sup>(17)-(28)</sup>が形成されるためです.

試料を傾斜させず、Gaイオンビームを一方のみからのみ照射した場合、図16(a)のような断面形状になります. そのため、図16(b), (c)に示すように、試料を1°~2°程度傾斜させて、イオンビームを照射することにより薄片試料の試

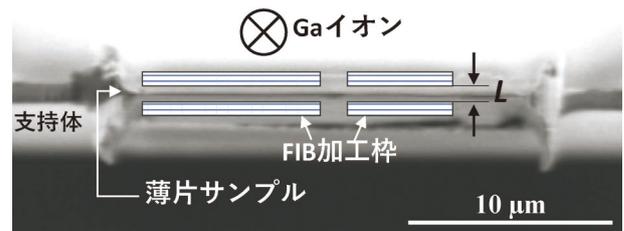


図15 FIBによる仕上げ段階の薄片試料のSIM像とFIB加工枠. 上下の加工枠の距離 $L$ を確認. 薄片試料の奥行き領域の試料厚は $L$ よりも厚い.

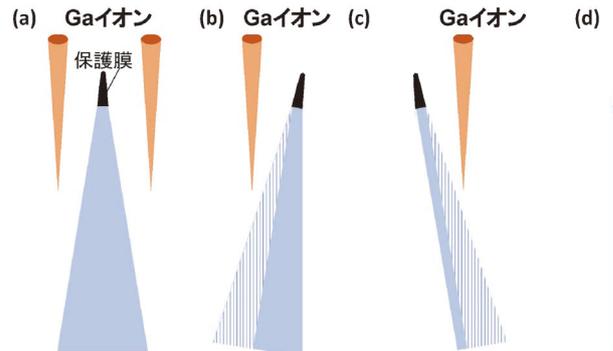


図16 FIBによる均一な厚さの薄片試料に仕上げるための試料ステージ傾斜と薄片試料の断面模式図. (a) Gaイオンビームを1方向から照射(試料ステージ傾斜なし), (b) 試料ステージを傾斜しGaイオンビームを照射, (c) 試料ステージを(b)と逆に数度傾斜しイオンビームを照射, (d) 均一厚さの薄片試料.

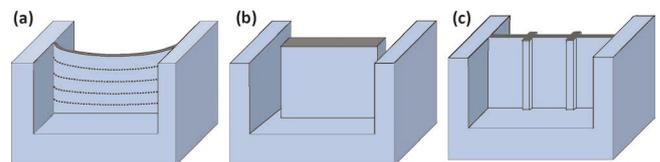


図17 (a) FIB加工による薄片領域の曲がり, (b) 試料厚が比較的厚い段階で薄片領域の端を切断, (c) 厚い領域(柱)を残して薄片加工.

料厚さを均一に仕上げることができます. 試料傾斜に関しては材料により異なるため、最適な傾斜角度を見出す必要があります.

FIBによる薄片加工を行うと、図17(a)に示すような薄片領域が曲がるのがしばしばあります. このような試料をTEM観察すると、試料の曲がりによる回折コントラストが現れます. このような曲がり为了避免するためには、試料が比較的厚い段階で切り込みを入れます(図17(b)). もしくは、厚い領域を残して、薄片仕上げする領域を狭くすることにより試料の曲がり回避することができます(図17(c)).

TEMにより原子配列を観察するためには、薄片化試料の厚さを数10 nm程度もしくは、それ以下にする必要があります. その場合、イオンビームのスキャンローテーションを使い、図18(a)で示すようなくさび形状<sup>(25)(27)</sup>にもしくは、図17(b)に示すように、試料ステージ傾斜(±6°~10°程度)

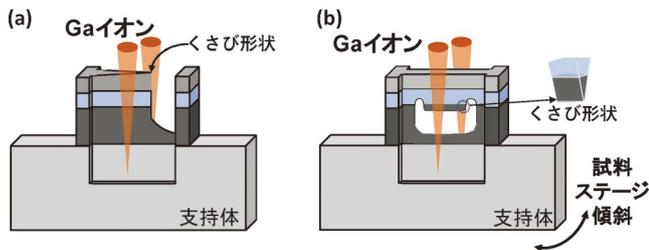


図18 (a) イオンビームのスキャンローテーションをいくさび形状に加工, (b) 試料ステージの傾斜を用いてサンプル最表面から奥行方向へくさび形状に加工.

を用いてサンプル最表面から奥行方向へくさび形状<sup>(6)</sup>に仕上げると、非常に薄い領域になります。このような形状の試料に低加速電圧のイオンビームを照射し、FIBダメージ層を除去すると、格子像観察・原子構造像観察が可能になります<sup>(25)(27)</sup>。

FIB装置で仕上げた試料は、SIM像で直接FIB加工面を観察すること(加工面に対して、イオンビームを高角度で入射)は避けてください。そのような観察を行うと、加工面にイオンが打ち込まれ、試料本来の構造が破壊されます。

#### 1-8-5-6 FIBダメージ層とそのダメージ層軽減方法

試料にイオンビームを低角度で照射しても、FIB加工面にダメージ層<sup>(17)-(28)</sup>が形成されます。ダメージ層厚さはイオンビームの加速電圧に比例します。図19(a)~(d)に加速電圧40kV~10kVのGaイオンビームによりSi表面に形成されたダメージ層の断面TEM像とGaイオンビームの照射方向を模式的に示します<sup>(17)</sup>。加速電圧40kVでは、ダメージ層厚さはおよそ25nm程度で、加速電圧10kVでは10nm以下になります。また、Si結晶とダメージ層境界に凹凸が確認できますが、加速電圧の低下に伴い、その凹凸も小さくなります。FIB加工では、加工面に必ずダメージ層が形成され、Siの場合は非晶質化し、化合物半導体や金属では、転位ループ等の格子欠陥が導入されます<sup>(7)(18)(19)(28)</sup>。

いずれの場合もFIBダメージ層およびダメージ層との境界の凹凸はTEM像のコントラストに影響し、像質の低下を招く結果になります。このFIBダメージ層を減少させるため、過去に多くの試みがなされてきましたが、低加速電圧のイオンビームを用いて、イオンビームによるダメージ層厚さを低減させることが最も効果的です<sup>(17)(20)-(28)</sup>。その例として、図20にCeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>界面の高分解能TEM像を示します<sup>(25)(27)</sup>。図20のTEM像は、図18で示したようなくさび形状にFIB加工したサンプルで、くさびの先端領域を観察し、矢印はCeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>界面を示しています。図20(a)は加速電圧10kVのGaイオンビームで仕上げ、図20(b)は、イオンミリング装置を用いて、最終的に加速電圧2kVのアルゴン(Ar)イオンビームで仕上げました。図20(a)では、FIBダメージ層によるまだらな明暗のコントラストが現れているのに対し、図20(b)では、CeO<sub>2</sub>とGd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の格子縞が明瞭に観察できています。

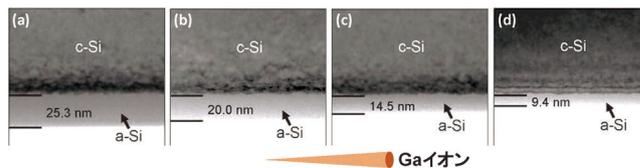


図19 Gaイオンビームの照射によりSi表面に形成されるFIBダメージ層の断面TEM像とイオンビーム照射方向. 加速電圧(a) 40 kV, (b) 30 kV, (c) 20 kV, (d) 10 kV.

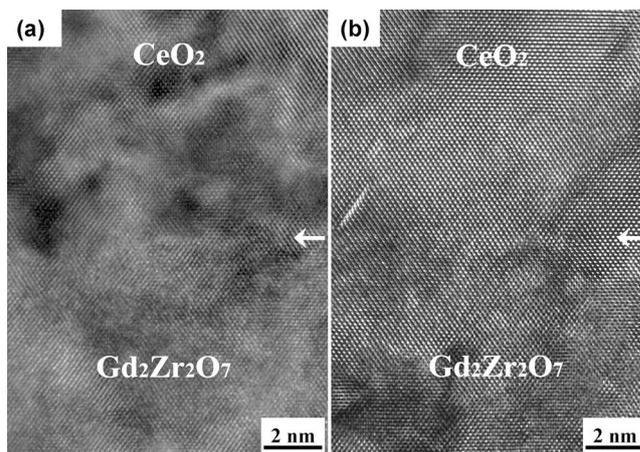


図20 CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>界面の高分解能TEM像. (a) 加速電圧10 kVのGaイオンビームを照射, (b) 加速電圧2 kVのArイオンビームを照射し, 仕上げ.

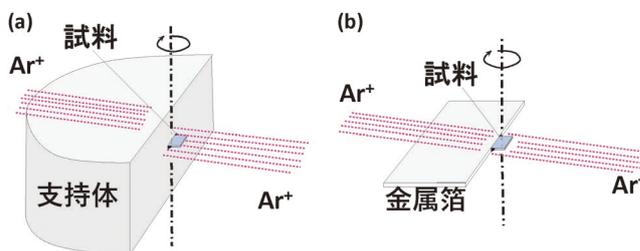


図21 Arイオン照射と薄片試料/支持体の位置関係を示した模式図. (a) 数10 μm厚の支持体に薄片試料を固定した場合, (b) 数μm厚の金属箔を支持体として用いた場合.

しかしながら、FIB加工により薄片化処理を行ったサンプルをイオンミリング装置に挿入する場合、薄片領域近傍の試料形状および試料支持体の形状に注意を払う必要があります。図21(a)は、数10 μm厚の支持体に、マイクロサンプリング法により抽出した微小サンプルを固定した場合のArイオンビーム照射と微小サンプル/支持体の位置関係を模式的に示した図です。微小サンプルを照射するArイオンビームの割合に対し、支持体を照射するArイオンビームの割合は極めて大きいことが分かります。勿論、微小サンプル表面もArイオンビームが照射されますが、支持体を含め、試料を回転させながらArイオンビーム照射すると、回転角度により、支持体だけにイオンビームが照射され、支持体が立体障害となり微小サンプル表面へイオンビームが照射されない時間ができます。その結果、支持体がスパッタリングさ

れ、微小サンプル表面にスパッタリングされた支持体材料が再付着します。このような微小サンプル表面への支持体材料再付着を防ぐためには、図21(b)に示すように、Ar イオンビーム照射に対し、立体障害が発生しない形状の支持体を用いることで解決できます<sup>(23)-(27)</sup>。そのような形状の支持体は複数種類市販されていますので、取り扱いに便利な支持体を選択してください。

また、最新のFIB装置ではイオンビームの加速電圧を1 kVまで低下させて走査することが可能です。さらに、低加速電圧で使用可能なAr イオン銃を搭載した装置も市販されていますので、FIBダメージ除去のための最終仕上げをFIB装置のみで行うことも可能です。

### 1-8-5-7 金属材料に対するFIB法の適用例

前述のように金属材料にFIB法を適用し、薄片加工を実施した場合、薄片領域表面には、多数の転位ループ<sup>(7)(18)(19)(28)</sup>が形成され、TEM像の像質を低下させるばかりでなく、金属材料内部の転位構造を観察することが極めて困難でした。最近、原子炉監視試験に用いられる鉄試験片に中性子線照射( $8.2 \times 10^{23}$ 個/m<sup>2</sup>の照射)を行い、FIB法による薄片化後、低加速電圧(1~0.3 kV)のAr イオンビームを用いて、FIB加工により薄片試料表面に形成されたGa イオン照射欠陥を除去し、内部の転位ループ-転位複合体の観察に成功しました<sup>(28)</sup>。その観察例を紹介します。図22(a)に中性子線照射を行った鉄試料の走査型透過電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscopy; STEM)法による $g = [110]$ 回折条件の明視野(Bright-field; BF)像と図22(b)にウィークビーム環状暗視野(Weak-beam dark-field; WBDF)像を示します。BF像では暗い線状のコントラストで、WBDF像では明るい線状のコントラストで転位が観察できております。

筆者らも、圧延処理を行った白金材料で同様な観察を試みました。白金材料は、FIB装置内部でマイクロサンプリング法により薄片試料に仕上げました。薄片工程では、クライオホルダーを用いてステージ設定温度を $-90^{\circ}\text{C}$ とし、加速電圧40 kVのGa イオンビームから開始し、次に、5 kVに低下させ、最終的に2 kVで薄片処理を行いました。図23(a), (b)にFIB加工のみで仕上げた後の白金の $g = 111$ 回折

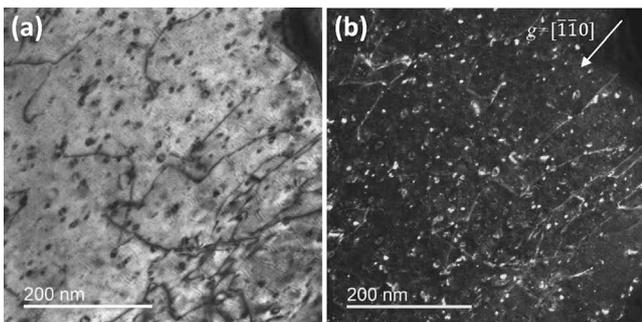


図22 中性子線照射を行った鉄試料の $g = 110$ 回折条件のSTEM像。(a) BF像、(b) WBDF像。

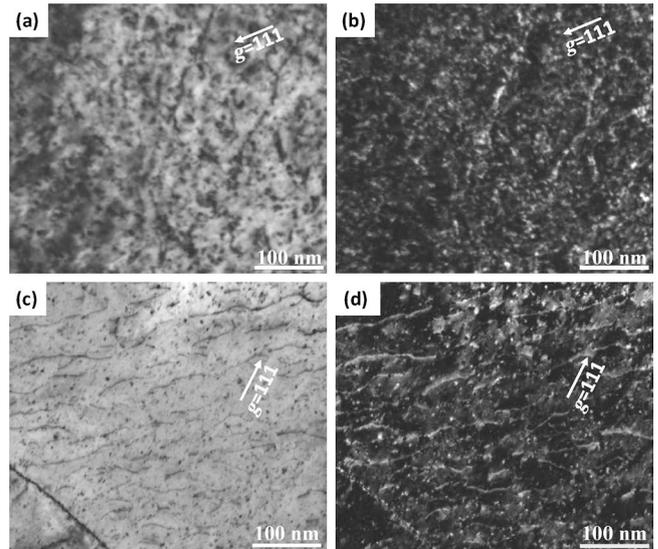


図23 白金サンプルの $g = 111$ 回折条件のTEM像。 $-90^{\circ}\text{C}$ 冷却で、加速電圧2 kVのGa イオンビームによる加工後の(a)明視野像、(b)暗視野像。 $-160^{\circ}\text{C}$ 冷却で、加速電圧0.5 kVのAr イオンビーム加工後の(c)明視野像、(d)暗視野像。

条件の明視野像と暗視野像を示します。この試料には多数のFIBダメージによる転位ループが形成されており、圧延処理により白金内部に形成された転位が不明瞭です。さらに、この試料を $-160^{\circ}\text{C}$ に冷却し、試料を回転させながら、加速電圧0.5 kVのAr イオンビームを照射しました。Ar イオンビームは薄片試料の上下方向から $4^{\circ}$ で照射しました。Ar イオンビーム照射後の同条件での明視野像と暗視野像を図23(c), (d)に示します。白金試料には、細かい斑点の転位ループが多数残っていますが、圧延処理により導入された転位が明瞭に観察できております。以上のように、金属材料でもFIBによる薄片化処理後に、低加速電圧によるAr イオンミリング照射を行うことにより、FIB加工で金属材料表面に形成される転位ループを低減させることが可能です。

### 1-8-6 おわりに

電解研磨法、イオンミリング法およびFIB法によるTEM観察用試料の薄片化処理を行うため基本的な操作手順について紹介しました。TEM試料作製では、観察対象となる材料の最適な薄片処理方法および処理条件の選択、さらに、観察目的による薄片処理方法の選択も極めて重要であり、薄片処理のための条件探索は、永遠の課題でもあります。筆者らの経験を踏まえ、それぞれの調製方法に対し、適応可能な材料系と、磁性材料観察および高分解能観察(原子の配列情報を直接可視化する観察)を目的とした場合の適応表を表1にまとめました。磁性材料の場合は材料が有する磁場が、電子線に影響するため、マイクロサンプリング法により、可能な限り小さなサンプルサイズにすることによりTEM観察が容易になります。初学者の皆様には、表1を参考にして、ご自

表1 各試料調製方法と適応可能な材料系および観察目的(磁性材料観察, 高分解能観察)との対応表.

試料調製方法	金属材料 (転位観察含む)	金属以外の 無機材料	複合材料	多層膜材料	多孔質材料	磁性材料観察	高分解能観察
電解研磨法	◎	X	X	X	X	難	○ (金属材料限定)
イオンミリング法	△ or ○	○	△ or ○	△ or ○	X	難	○
イオンライサ法	△ or ○	○	△ or ○	△ or ○	△ or ○	難	○
FIB-マイクロサンプリング法	△	○	○	○	○	易	○
FIB-マイクロサンプリング法+ 1 kV以下の低加速電圧による Arイオンミリング法	○	◎	◎	◎	○	易	◎

身が取り扱う材料の薄片処理方法および薄片処理条件の最適化を見出す努力を行っていただきたく思います。ご自身が見出した条件から、新たな発見も生み出されることもあり、研究活動の楽しさを味わうきっかけを作れるかもしれません。また、試料作製技術は装置開発を含め、日々進化しております。試料作製に関する最新情報を収集することにより、研究・開発が進展することも期待できます。

本稿の成果の一部は、NEDO および経済産業省の委託により実施しました。FIB-SEM 複合機による一部のSIM像およびSEM像の撮影は、(株)日立ハイテクノロジーズ(現在は(株)日立ハイテック)殿に協力頂きました。白金試料は、田中貴金属工業(株)殿より提供頂きました。

文 献

(1) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS. 2nd Edition, (1977), 469-483.

(2) K. C. Thompson-Russell and J. W. Edington: Electron microscope specimen preparation techniques in materials science, (1977), 26-134.

(3) 電子顕微鏡試料技術集 日本電子顕微鏡学会 関東支部編 誠文堂新光社(1970), 134-144.

(4) 坂 公恭: 顕微鏡, 45(2010), 180-183.

(5) H. K. Plummer and S. S. Shinozaki, Proc. 42nd, Electron Microsc. Soc. America, Detroit, (1984), 398.

(6) 黒田光太郎, 坂 公恭: までりあ, 34(1995), 769-774.

(7) 高橋 誠: 溶接学会誌, 67(1998), 12-15.

(8) A. Yasuhara: JEOL News, 40(2005), 46-49.

(9) E. C. G. Kirk, D. A. Williams and H. Ahmed: Inst. Phys. Conf. Ser., 100(1989), 501-506.

(10) 多留谷政良, 開原義之, 高井義造, 志水隆一: 表面科学, 16(1995), 755-760.

(11) T. Ishitani, K. Umemura, T. Ohnishi, T. Yaguchi and T. Kamino: J. Electron Microsc., 53(2004), 443-449.

(12) M. Sugiyama and G. Sigasato: J. Electron Microsc., 53(2004), 527-536.

(13) L. A. Giannuzzi, and F. A. Stevie (Eds.): Introduction to Focused Ion Beams, Springer (2005).

(14) M. H. F. Overwijk, F. C. van den Heuvel and C. W. T. Bülle-Lieuwma: J. Vac. Sci. Technol. B, 11(1993), 2021-2024.

(15) 鈴木俊明, 柴田昌照, 奥西栄治, 遠藤徳明, 久芳聡子: 日本金属学会誌, 68(2004), 293-298.

(16) T. Ohnishi, H. Koike, T. Ishitani, S. Tomimatsu, K. Umemura and T. Kamino: The Proc. of the 25th Int. Symp. for Testing and Failure Analysis, Nov., in Santa Clara, California, (1999), 449-453.

(17) Z. Wang, T. Kato, T. Hirayama, N. Kato, K. Sasaki and H. Saka: Appl. Surf. Sci., 241(2005), 80-86.

(18) R. J. Young, J. R. A. Cleaver and H. Ahmed: J. Vac. Sci. Technol. B, 11(1993), 234-241.

(19) M. Ando, Y. Katoh, H Tanigawa and A. Kohyama: J. Nuclear Mat., 271-272(1999), 111-114.

(20) A. Barna, L. Toth, B. Pecz and G. Radnoci: Microsc. Semi-conducting Mater., 157(1997), 479-482.

(21) Y. Yabuuchi, S. Tametou, T. Okano, S. Inazato, S. Sadayama, Y. Yamamoto, K. Iwasaki and Y. Sugiyama: J. Electron Microsc., 53(2004), 471-477.

(22) N. I. Kato: J. Electron Microsc., 53(2004), 451-458.

(23) 村山慶人, 藪崎こずえ, 松田竹善, 日本顕微鏡学会第57回学術講演会発表予稿集, 14a6, (2001), 45.

(24) 藪崎こずえ, 佐々木宏和, 古河電工時報: 110(2002), 77-82.

(25) H. Sasaki, T. Matsuda, T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, F. Iwase, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara and T. Hirayama: J. Electron Microsc., 53(2004), 497-500.

(26) 三平智宏, 遠藤徳明, 樋口裕樹, 鈴木俊明: 日本電子news, 47(2015), 55-61.

(27) 加藤丈晴: 顕微鏡, 54(2019), 138-143.

(28) Y. Du, K. Yoshida, Y. Shimada, T. Toyama, K. Inoue, K. Arakawa, T. Suzudo, K. J. Milan, R. Gerard, S. Ohnuki and Y. Nagai: Materialia, 12(2020), 100778.

(29) F. Jiang, K. Hirata, T. Masumura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ International, 58(2018), 376-378.

(30) 徳永智春: までりあ, 60(2021), 225-233.

(31) 徳永智春: までりあ, 60(2021), 351-358.

★★

加藤丈晴

1999年3月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了  
 1999年4月 財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所入所  
 2007年4月- 一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所(現職)  
 専門分野: 材料組織学, 結晶欠陥  
 ©集束イオンビーム, 電子顕微鏡を用いた材料の微細構造解析や組成分析に従事し, 組織学の観点から材料開発・材料設計を支援.

★★



加藤丈晴



小形健二



着本 享

# 研究所紹介

## (地独)大阪産業技術研究所 3D 造形技術イノベーションセンター

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 本部・和泉センター  
加工成形研究部 特殊加工研究室長 中本 貴之

### 1. はじめに

大阪産業技術研究所(略称「大阪技術研」)は大阪府と大阪市を設置団体とする公設試験研究機関(略称「公設試」)であり、主な業務は企業への産業技術に関する支援(技術相談、依頼試験、装置使用、共同研究など)および技術シーズを生み出す研究開発である。当研究所では、1999年に炭酸ガスレーザを搭載した金属3D積層造形(Additive Manufacturing: AM)装置を導入し、さらに2012年には現在の主流であるファイバーレーザを搭載した金属AM装置を導入し、鋼粉末、アルミニウム合金粉末、銅合金粉末など種々の金属材料を用いた造形技術の研究開発や生み出した技術の企業移転などに取り組んできた。

近年、金属AMの世界的ブームは高まり、日本国内でも企業、大学、公設試などにおいて、金属AMに関する研究開発は活発に行われている。このような状況下、当研究所に寄せられる技術相談はAM用金属材料の開発に留まらず、AMに適した部品の設計方法、最適化設計による部品の高性能化、造形時の熱変形シミュレーションなど多岐にわたる。

そこで、金属AMによるものづくりで求められる種々の要素技術を一気通貫に研究開発・技術支援できる総合機関(図1)として、2021年4月に3D造形技術イノベーションセンター(以下、3Dセンター)を当研究所の和泉センター内に開設した(図2)。本稿では、当3Dセンターの概要について紹介する。

### 2. 3D 造形技術イノベーションセンターの活動

3Dセンターが所有する金属AM装置(表1)は、レーザお

よび電子ビームを熱源とした粉末床溶融結合(Powder Bed Fusion: PBF)方式および指向性エネルギー堆積(Directed Energy Deposition: DED)方式の計4台である。また、造形体の高機能化および軽量化設計につながるトポロジー最適化や、造形不良を回避できる熱変形シミュレーションといった、実際の造形前に設計・解析できるソフトウェアも取り揃えている。

3Dセンターでは、これらの装置とソフトウェアを活用して、金属AM向けの粉末材料と造形レシピ(加工条件)の開発、金属AMの製造性を考慮したトポロジー最適化手法の開発など様々な研究テーマを推進している。また、各種シミュレーションによる解析、造形物の密度・金属組織・機械的性質などの特性評価、新規アプリケーションへの応用など、金属AMにおける幅広い内容にわたり総合的に対応することができる。企業、研究機関など利用者の皆様には、製品開発、試作のスピードアップ、製品の高度化など様々な場面に応じて、専門研究員からの技術支援やアドバイスのもと、研究開発を推進していただける。

3Dセンターの専門研究員が主体となって進めている研究は、材料、設計、用途開発に関わるテーマなど多岐にわたる。例えば、材料面では、金属AM用新規アルミニウム合金およびその造形技術の開発に力を入れている。アルミニウムを用いたAM技術はその低比重・高熱伝導性を活かし、航空宇宙や自動車、機械産業分野などにおいて軽量化部材や熱制御部品(熱交換器、ヒートシンクなど)への応用が期待されている。これまでのAM用アルミニウム合金には、主にAl-Si系 casting 合金が用いられてきたが、150℃以上の高温域において造形体の強度が大幅に低下する問題があった。そこで当研究所では、金属AMの急速溶解・急冷凝固という



図2 3D 造形技術イノベーションセンターの内観。

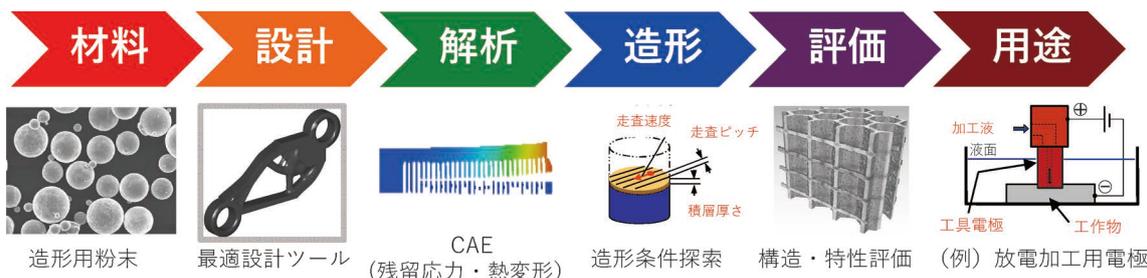


図1 一気通貫型の研究開発・技術支援体制。

表1 3D造形技術イノベーションセンター所有の金属AM装置の種類と特徴。

	機器名称 (当3Dセンターにおける呼称)	メーカー	形名	方式	熱源	特徴
1	金属粉末積層造形装置	EOS	EOSINT M280	PBF	レーザー	装置の汎用性は高く、造形できる金属材料のラインアップが豊富。
2	微粉末積層造形装置	3D SYSTEMS	ProX DMP 200	PBF	レーザー	ローラーで粉末を積層するため、粒径の細かい粉末(数 $\mu\text{m}$ )を用いた造形が可能。
3	電子ビーム積層造形装置	三菱電機	EZ300	PBF	電子ビーム	高出力の電子ビームを熱源とするため、高融点材料や高熱伝導性材料の造形が可能。
4	パウダーデポジション方式5軸積層造形装置	日本電産マシンツール	LAMDA500 (プロトタイプ)	DED	レーザー	既存の部品上へ肉盛り造形および切削による同一機内での仕上げ加工が可能。

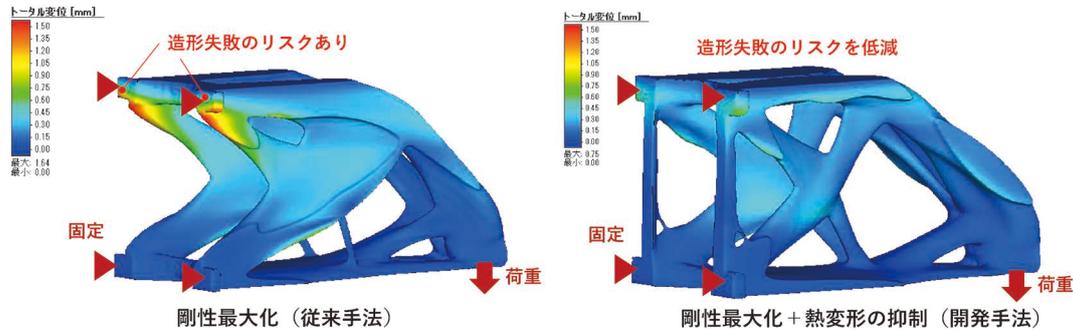


図3 積層造形時の熱変形を抑制するトポロジー最適化手法の一例(積層造形時に発生する熱変形量の比較)。

プロセスの特徴を利用した合金設計としてアルミニウム-遷移金属系合金に着目し、高温安定な過飽和固溶体および微細分散した金属間化合物の組織を形成することにより、耐熱性を高めたアルミニウム合金造形体<sup>(1)</sup>の開発に成功している(木村主任研究員担当)。また、設計面では、トポロジー最適化手法の高度化に取り組んでいる。これまでのトポロジー最適化は、サポート(補助部)無しでは材料の積層が困難な形状や、熱変形によって造形精度を低下させる形状も創成される問題があったため、金属AMの製造性を考慮したトポロジー最適化が望まれていた。そこで当研究所では、剛性・伝熱などの製品の物理的な性能に加え、幾何学的制約(積層角度)を考慮したトポロジー最適化手法<sup>(2)</sup>や積層造形時の熱変形を抑制するトポロジー最適化手法<sup>(3)</sup>を開発し(図3)、高性能な製品を高精度に造形できる製品設計が可能になっている(三木主任研究員担当)。

企業との共同研究では、伝熱性能が高い格子構造を有するヒートシンクをアーク溶接ロボットに活用した事例<sup>(4)</sup>や、熱・電気伝導に優れた銅合金の水冷機能付きアーク溶接トーチの事例など、実用化に至っている。

研究開発以外では、3Dセンターは公設試の重要な役割の一つとして、金属AMに精通した人材育成にも注力している。特に中小企業では、装置導入前からデジタルものづくりに精通した人材の確保を考慮しておかないと、装置導入後に行き詰まる問題が起こり得る。人材育成メニューは、一般的なセミナー以外に、金属AMの造形作業や形状設計を実体験できる内容など、金属AMを活用したものづくりに挑戦したい企業のスタートアップ時の状況に応じて内容を提案することも可能である。また、企業の経営状態(資金)面でも同様の問題があり、必要に応じて、大阪府の行政機関である大阪産業経済リサーチ&デザインセンターが主体となって、3D

センターと連携しながら、技術経営に関わる企業経営面の助言も行っている。

以上の3Dセンターの活動に関する詳細な紹介は、3Dセンターのホームページを参照されたい<sup>(5)</sup>。

### 3. おわりに

金属AMに関する技術相談は、大阪エリアのみならず全国から当研究所の3Dセンターに日々寄せられている。一方、金属AM装置を所有する公設試は全国に分散しており、装置メーカーや方式は様々である<sup>(2)</sup>。読者の皆様には、取り組みたい内容に応じて、近隣の公設試はじめ他機関の紹介も行っているため、お気軽にご相談いただきたい。今後、日本国内で金属AMによるものづくりがますます広がっていくよう、公設試である当3Dセンターは、技術の助っ人として、企業や研究機関の皆様とともに活動を強化していく。同時に、金属AMに関わる技術力の向上のため日々研鑽を積んでいきたい。

### 文 献

- (1) 木村貴広：軽金属, **72**(2022), 388-394.
- (2) 中本貴之, 木村貴広, 三木隆生：スマートプロセス学会誌, **10**(2021), 187-191.
- (3) T. Miki and T. Yamada: Finite Elem. Anal. Des., **193**(2021), 103558.
- (4) 中本貴之, 木村貴広, 四宮徳章：まてりあ, **56**(2017), 704-707.
- (5) (地独)大阪産業技術研究所, 3D造形技術イノベーションセンター, [https://orist.jp/gaiyou/facility\\_izumi/tri3d/](https://orist.jp/gaiyou/facility_izumi/tri3d/), 参照日: 2022-07-25.

(2022年8月1日受理)[doi:10.2320/materia.61.898]  
(連絡先: 〒594-1157 和泉市あゆみ野 2-7-1)

## YKKセンターパーク(富山県黒部市)

文責：富山県立大学 鈴木真由美

(2022年8月訪問)

今回は、富山県黒部市YKK株式会社 黒部事業所内にある、「YKKセンターパーク」を紹介します。YKKは日頃から目にする機会も多いファスナーやスナップ・ボタンなどを製造・販売しています。1934年「サンエス商会」として創業、その後、「吉田工業株式会社」に社名を変更し、英文社名の「Yoshida Kogyo Kabushikigaisha」の頭文字をとって商標を「YKK」としました。そして1994年に商標を採り入れて社名を「YKK株式会社」としました。

「YKKセンターパーク」はYKK創業75年を機に整備が進められ、2009年4月18日に一般開放されました。更に2015年の北陸新幹線開通に合わせ、2015年4月28日にリニューアルしています<sup>(1)</sup>。園内は東西に「産業観光ゾーン」と「ビジネスゾーン」にわかれた76,600m<sup>2</sup>の広大な敷地を持つ区画で(図1)、一般来場者には東側の「産業観光ゾーン」が開放されています。このゾーンにはYKKのものづくりを中心とした展示とYKK創業者の吉田忠雄氏の名を冠したホールを有する「丸屋根展示館1号館」、YKKの技術の歩みを紹介する展示にカフェ & ラウンジが併設された「丸屋根展示館2号館」の二つの建物の他、周囲に立山連峰を望みながら散策が可能な自然豊かなエリアが広がっており、家族連れにもゆっくりと楽しめる空間となっています。

アーチを平行に押し出した形、いわゆる「かまぼこ型」のボールド屋根を持つ丸屋根展示館(1号館・2号館)は、工場内に現存する一番古い建屋でファスナーの基布紡績工場として1958年に建設されたもので、この工場建設をもってファスナーの完全一貫生産体制が達成されました。この工場建屋の一部を残し、改修したうえで展示館として活用しており、長期にわたって適切な維持保全を実施した、あるいは優れた改修を実施した優秀な建築物に与えられる第20回BELCA賞(ベストリフォーム部門)を受賞しています(図2)<sup>(2)</sup>。

「丸屋根展示館1号館」の入り口を入ってすぐ、「YKK



図1 YKKセンターパーク全景(YKK提供)。

のものづくり」と書かれた案内に従って進むと、ウエルカムホールの巨大なスクリーンの迫力ある映像が出迎えてくれます。続く「ファスナーづくり」エリアでは、ファスナーの製造方法、ファスナーの仕組み、品質チェック技術が詳しく説明されています。樹脂ファスナー(ビスロンファスナー、コイルファスナー)の他、金属ファスナーの素材やファスナーエレメント(ファスナーがかみあう部分：務歯(むし))の前段階であるYバーなども展示されています。また、このエリアの中心には気密性に優れたYKKの特殊ファスナーが採用されたオレンジ色の与圧服(スペースシャトル打ち上げ時と帰還時に着用する船内服)が展示されています(図3)。続く「窓づくり」エリアでは、様々な技術で作られた窓や部品が数多く展示されています。最近よく見かけるようになりつつある複層ガラスに加え、完全樹脂のフレームに2つの空気層を設けた3枚のガラスから成るトリプルガラスの窓とその断面、各国の文化や厳しい自然環境のニーズに対応した様々な窓の実物もご覧いただけます。ポップな絵柄の街並みがデザインされた「YKKタウン」に足を踏み入れると、ドーム型の黄色いエマージェンシーユニットの実物の展示が目を引きまします。これは骨組みが不要なエア一式テントで、様々な形状のユニットを組み合わせることでテント空間の拡張や機能付与が可能です。ユニットの接続部分に気密性・防水性に優れた特殊なファスナーが使われており、難民キャンプで医療活動用テントとして実際に利用された実績があるそうです。他にもオイルフェンスや漁網などの産業資材、アパレル用品、バッグやベビーカーなどの様々な製品に加え、環境配慮型(マテリアルリサイクル)ファスナーなど、多種多様なフ



図2 丸屋根展示館(2号館)(YKK提供)。



図3 丸屋根展示館1号館内部の様子(YKK提供)。



図4 ファスナーチェーンマシン(YKK提供).

ファスナーが展示されています。北陸新幹線の座席のヘッドレストの可動機構にもYKKのファスナーが使われています。ここで展示されている展示物は実際に触っていただくことができます。化学防護服に採用されている高水密・気密性が担保された特殊な金属ファスナーには眺めるだけでなく、是非スライダを動かしてみてください(とても固いです!)

また、1号館には「創業者 吉田忠雄ホール」が設けられ、YKK創業者の吉田忠雄氏の歩みに加え、経営哲学「善の巡環」や完全一貫生産に至った理念など、ご本人のインタビューを交えたビデオや年表、多くの動画や吉田氏ゆかりの様々な品々と共に詳しく紹介されています。こども向けの映画室や展示コーナーもあります。こちらは2019年に新設・整備されたエリアで、お子さんも楽しみながら吉田氏の夢や考え方などに触れることができます。

隣の「丸屋根展示館2号館」に入るとすぐに、日本機械学会より2011年に機械遺産第49号に認定されたファスナーチェーンマシン(YKK-CM6 1981年製 図4)が目飛びこんできます。この機械はYKKの特許第一号である金属ファスナーエレメントの間欠植え付け機能に加え、エレメント打ち抜き機能を備えた完全自社開発機で、当時世界最高水準の性能を有したものです。

### 科学館で見つけた金属材料!“自社開発の金属素材・製品”

YKKグループでは素材開発ならびに製品の製造、品質チェックに至るまで全て自社で行っており、ファスナーと窓の技術史が実際の製品展示や様々な動画で詳しく紹介されています。2号館の一角には製品の製造に用いられている様々な金型が多数展示されており、大小様々な金型が並んでいる様子は圧巻です。残念ながらこの記事では写真をご紹介しますことはできませんので、是非足を運んでいただき、時間をかけて

ゆっくりとご覧ください。これらの金型にも素材から自社開発されたものがあるとのことで、金属素材に関するエリアと合わせて会員の皆様にも興味深くご覧いただけるものと思います。また、窓のエリアでは(人によっては)懐かしさを感じる窓から最新の窓まで、歴代の窓がずらりと展示されており、その技術の変遷を目の前で感じることができます。更に、個性的な螺旋状の形状で有名な名古屋にあるモード学園スパイラルタワーズに使われているカーテンウォールの実物を間近で見ることができます。

2号館では小学生以上を対象としたファスナーの手作り体験が可能です(要予約)。ファスナーのしくみを学びながら約40分かけて昔の方法(手作業)でファスナーを作ります。完成したファスナーは記念品(キーホルダー)として持ち帰ることができます。また、併設されたカフェ&ラウンジではYKKブラジル農園のコーヒーとオリジナルスイーツ、軽食を味わうことができます。陽の光を贅沢に取り入れたラウンジの開放感溢れる大きな窓の外には「芝生広場」が広がり、晴れた日にはその奥に雄大な立山連峰が望めます。また、形状保持ファスナーを使用したグッズや、また、色のバリエーションが楽しいファスナー型のネックストラップ、ファスナーポーチなど、ここでしか手に入らないオリジナルグッズを購入することもできます。

丸屋根展示館を囲む「ふるさとの森」「さくらの森」と名付けられたエリアは、黒部本来の自然の再生をめざし、黒部川扇状地に原生していた樹木の種子から育てた苗木20種2万本を植樹した緑豊かな公園です。カフェ&ラウンジで香り高いコーヒーを楽しんだ後は探検マップを手にとりゆっくりと散策に出掛けてはいかがでしょうか。様々な生き物、植物を発見し、触れ合えば黒部の豊かな自然を更に深く感じることができるでしょう。

## 文 献

- (1) YKK株式会社ホームページ「ニュースリリース・最新情報」([https://www.ykk.co.jp/japanese/corporate/g\\_news/index.html](https://www.ykk.co.jp/japanese/corporate/g_news/index.html)) (閲覧日: 2022年8月15日)
- (2) 公益社団法人ロングライフビル推進協会(BELCA)ホームページ「第20回 BELCA 賞ベストリフォーム部門表彰物件YKK丸屋根展示館」(<http://www.belca.or.jp/b104.htm>) (閲覧日: 2022年8月15日)

(2022年8月24日受理)[doi:10.2320/materia.61.900]

### YKKセンターパークへのアクセス

(〒938-8601 富山県黒部市吉田200)

- ・北陸自動車道「黒部IC」より車で15分
- ・あいの風とやま鉄道「黒部駅」より車で約10分
- ・富山地方鉄道「電鉄黒部駅」より車で約10分
- ・あいの風とやま鉄道「生地駅」より徒歩15分
- ・北陸新幹線「黒部宇奈月温泉駅」より路線バス(新幹線生地線)で約20分

URL: <http://www.ykkcenterpark.jp>

※コロナ感染拡大防止のため、開園時間やファスナー手作り体験については変更・休止することがあります。あらかじめホームページでご確認ください。



～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

## 果実の褐変過程におけるビタミンC定量法の検討と劣化防止物質の探索

青森県立弘前中央高等学校自然科学部

小野菜々子 小林七海 柴田匠美 佐藤望愛留

青森県は全国随一のリンゴの産地で、リンゴを昼食時などに食べています。しかし、切ってから時間が経つと変色してしまいます。このような果物や野菜の変色は「褐変」として知られており、リンゴに含まれるポリフェノールが酵素作用のもとで酸化されることで引き起こされます<sup>(1)</sup>。一方、栄養素であるビタミンCも容易に酸化されやすい物質です。褐変を防ぐために、切ったリンゴを食塩水や食酢に浸す方法が知られています。しかし、この方法だと風味の変化、また、青森県の課題である塩分摂取量の抑制という課題があります。

そのため、風味を変えずにリンゴの褐変を抑え、かつ、ビタミンC酸化も抑えることができる食品添加物を探索することが必要と考えました。そこで本研究では、まず、酸による酵素失活を用いたリンゴ液中のビタミンC量の経時変化の簡易的な評価法を検討しました。そして、この評価法と吸光度測定を組み合わせることで酵素の酸化によるリンゴの劣化度を評価し、劣化を防止する物質を探索しました。

ビタミンC(L-アスコルビン酸：以後、図中ではAsAと略記)の定量はヨウ素滴定法で行いました。リンゴをミキサーで破碎・搾汁して作製したリンゴ液にデンプン指示薬を添加し、ヨウ素溶液  $2.30 \times 10^{-4}$  mol/L で滴定することで、リンゴ 100 g に含まれるビタミンC量を決定しました。本実験では、リンゴを切ってから時間が経つと褐変してしまうという挙動を調査するため、リンゴ液搾汁後からの経過時間に対してビタミンC量がどのように変化するかを調査しました。

ヨウ素滴定法で、正確にビタミンCのみの定量を行えるかどうかを確認するため、試料への硫酸の添加の有無によって滴定結果がどのように変わるかを調査しました。標準試薬のビタミンCのみを添加した水溶液の場合、2.0 mol/L 硫酸 1 mL の有無で反応量に変化はありませんでしたが、リンゴ液の場合は、硫酸を添加した場合は、無添加に比べて反応量が大幅に少なかったです。硫酸無添加の場合は酵素が失活していないため、ヨウ素によって、ポリフェノールとビタミンC両方の酸化が進行した(ヨウ素の消費量が多い)一方で、硫酸添加の場合は、酵素が失活してポリフェノールは酸化されず、ビタミンCのみが酸化された(ヨウ素の消費量が少ない)とみられます。図1で硫酸添加後のリンゴ液中の反応量はリンゴ 100 g に含まれているとされるビタミンC 10 mg

に相当し、硫酸を添加することで正確にビタミンCのみを定量することができたと考えられます。なお、リンゴを搾汁してから硫酸を未添加のまま放置し、30分経過後に硫酸を添加したものは30分で急激に反応量が減少していたため、上記の考察を支持する結果となりました。以上の結果から、リンゴ中のビタミンC量のみを選択的にヨウ素滴定法で測定するためには、硫酸の添加が必要と考えました。そこで、硫酸を加えて作製したリンゴ液に含まれるビタミンCの挙動を調査しました。図2に示すように硫酸を添加せずにリンゴ液を作製すると、時間が経つにつれ、反応量が減少しました。一方で、硫酸を添加して作製すると、反応量の減少が抑制されました(図2)。そのため、滴定直前に硫酸を添加すると、リンゴ液作製時から滴定するまでに酸化されたビタミンC量を簡易的に測定できるといえます。

褐変を抑制するために、食酢とともによく用いられる食塩

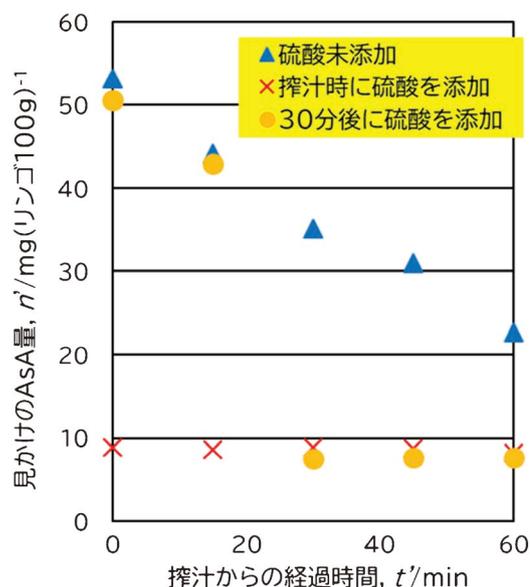


図1 リンゴ液に対するヨウ素溶液の反応量。硫酸添加依存性。(オンラインカラー)

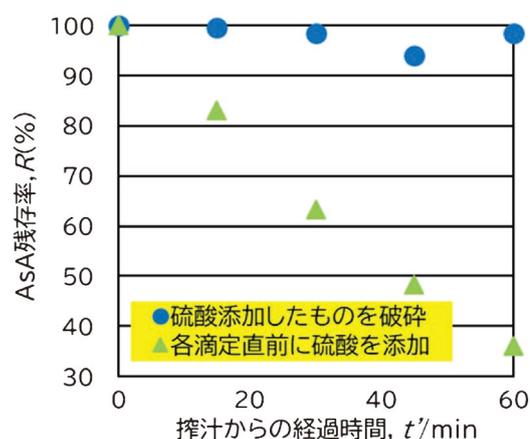


図2 ビタミンC残存率の変化。(オンラインカラー)

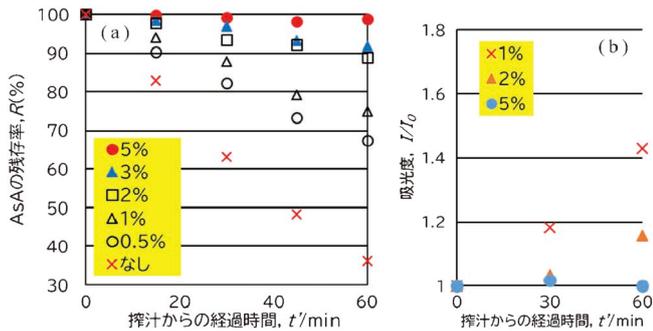


図3 (a) ビタミンC残存率のNaCl添加量依存性. (b) 吸光度のNaCl添加依存性. (オンラインカラー)

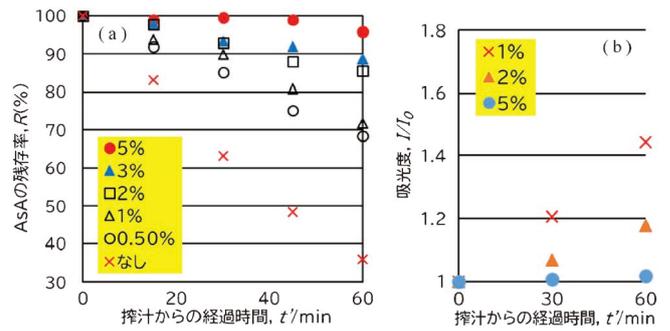


図4 (a) ビタミンC残存率のKCl添加量依存性. (b) 吸光度のKCl添加依存性. (オンラインカラー)

(NaCl)が酸化劣化による褐変をどの程度抑制できるのかを、ビタミンC量の経時変化と分光光度計を用いた波長480 nmにおけるリンゴ液の吸光度測定により評価しました。リンゴ液中のポリフェノールが酸化されると、リンゴ液が褐変し、液の色は濃くなります。吸光度測定では、吸光度が高いほど溶液の色が濃く、褐変が進行していると考えました。

リンゴ液搾汁時にリンゴの質量に対して5%の質量のNaClを添加し、上述のヨウ素滴定法によりビタミンC量を定量した結果を図3(a)に、その際の吸光度測定の結果を図3(b)に示します。実験結果から5%のNaCl添加では、褐変が抑制されるだけでなく、ビタミンC量も保持されていました(図3(a))。これは、ポリフェノールの酸化による褐変機構とビタミンCの酸化機構は類似しているためと考えられます<sup>(1)(2)</sup>。

NaClに代わる褐変防止物質の探索のため、塩化物イオンを含み減塩塩の成分であるKCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, そしてNa<sup>+</sup>を含み食品添加物としても用いられるNaHCO<sub>3</sub>の4種類と同様の評価を行いました。図4~7(a)に示す通り、4種類とも、5%の添加では、1時間経過後もリンゴ液中のビタミンC量を保持することができました。一方褐変についてはKCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>の添加では5%で褐変を抑制できていましたが(図4~6(b)), NaHCO<sub>3</sub>は5%の添加でも褐変を抑制できませんでした(図7(b))。そのため、上記塩化物が酸化的劣化を抑制する食塩の代替物質として、機能することが可能であるといえます。NaClが酵素の酸化を抑制するのは、Cl<sup>-</sup>が酵素側鎖のCu<sup>2+</sup>に配位するためであり、減塩塩もCl<sup>-</sup>を供給することができたため、褐変を抑制できたと考えられます<sup>(1)</sup>。

さらに、褐変しやすいモノでも、同様の測定を行いました。リンゴと同様に、5%のKCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>添加によって、褐変・ビタミンC量の減少ともに抑制することができ、本研究の成果は他の果実に対しても適用可能であることが示唆されました。

本研究は、私たちにとって身近な題材であり、意欲的に取り組むことができました。今回発表を聞いてくださった方々から、リンゴの種類による実験結果の違いや実食したらどう

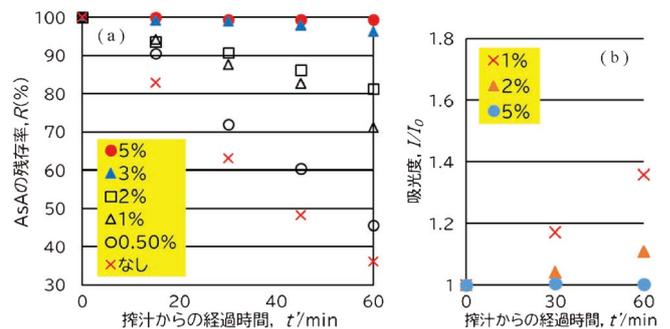


図5 (a) ビタミンC残存率のMgCl<sub>2</sub>添加量依存性. (b) 吸光度のMgCl<sub>2</sub>添加依存性. (オンラインカラー)

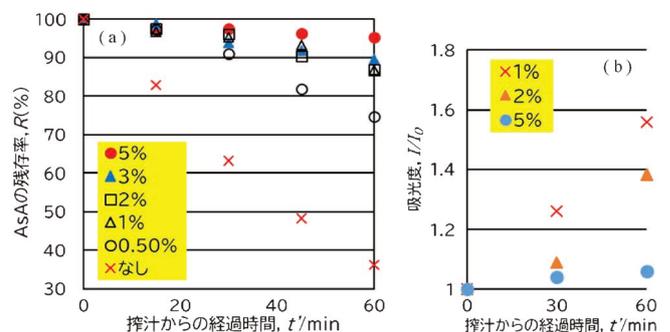


図6 (a) ビタミンC残存率のCaCl<sub>2</sub>添加量依存性. (b) 吸光度のCaCl<sub>2</sub>添加依存性. (オンラインカラー)

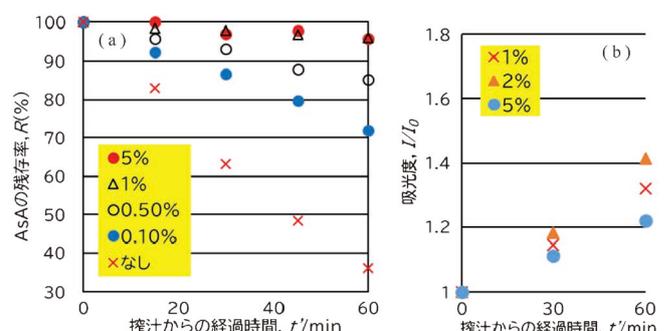


図7 (a) ビタミンC残存率のNaHCO<sub>3</sub>添加量依存性. (b) 吸光度のNaHCO<sub>3</sub>添加依存性. (オンラインカラー)

かという質問を頂きました。また、実際にリンゴを食べる場合は、本研究で扱った時間よりも時間が経過しているため、さらに長時間の測定を実施していく必要があると感じました。参加して得られたものを活かし、研究を更に深めていきたいと思えます。

## 文 献

- (1) M. Murata : 日本食品科学工学会誌, **45**(1998), 177-185.
- (2) T. Kihara : 中部大学応用生物学部紀要, **4**(2005), 29-34.

(2022年5月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.902]  
(〒036-8154 弘前市大字蔵主町7番地1)



### ～美しい金属の写真～

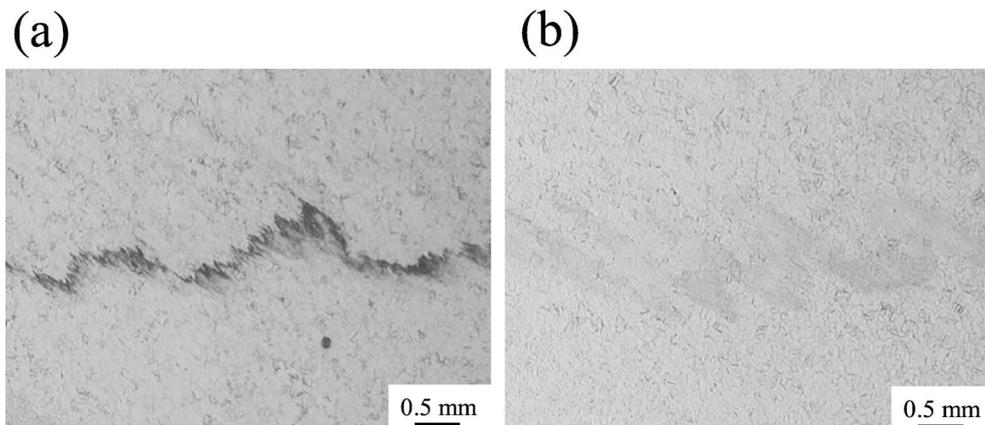


Fig. 3 OM images at positions of concentrated W in stir zone of (a) FSW-asweld and (b) FSW-STA.

<Heat Treatment to Improve Fatigue Strength of Friction Stir Welded Ti-6Al-4V Alloy Butt Joint: Masaaki Nakai, Mitsuo Niinomi, Yu Ishida, Huihong Liu, Hidetoshi Fujii and Takashi Ninomiya: Mater.Trans., **58** (2017), 1223-1226. より転載>

# 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～

## 落下リンゴのマテリアルリサイクル ～アップルペクチンのキレート作用 の評価～

青森県立弘前中央高等学校

竹内裕生 嘉手苅日向大

### 1. 緒 言

青森県弘前市はリンゴの生産量日本一ですが、台風などで木から落ちたものは販売できません。また、ジュースにも加工できないほど傷ついてしまったものは園地に放置され、ネズミの発生に繋がり、不衛生です。そこで、私たちは木から落ちて園地に放置されているリンゴの有効活用をしたいと考えました。

私たちは、リンゴに含まれるペクチンという栄養素に着目しました。ペクチンは図1のように二座配位子として金属イオンを包接する、キレート作用を発現する特徴があります。

Mg<sup>2+</sup> や Ca<sup>2+</sup> などのミネラル分は腸管から吸収されにくいですが、ペクチンは容易に吸収されます。そのため、ミネラル分をペクチンが包接することで、ミネラル分を効率的に摂取できる機能性飲料を作製できるのではないかと考えました。そこで、リンゴからペクチンを抽出し、キレート滴定によって、ペクチンのキレート作用の程度を評価しました。

本研究は、ミネラル不足からの栄養状態の向上が期待できること、園地の衛生環境の改善により環境保護につながることから、SDGsの開発目標である2. 飢餓をなくす、12. つくる責任つなぐ責任の2つのターゲットに繋がるものと考えています。

### 2. 実験方法

0 から 1 mass% のクエン酸水溶液でリンゴを80℃定温条件で30分間煮て、ペクチンを抽出しました。これを Ca<sup>2+</sup> や

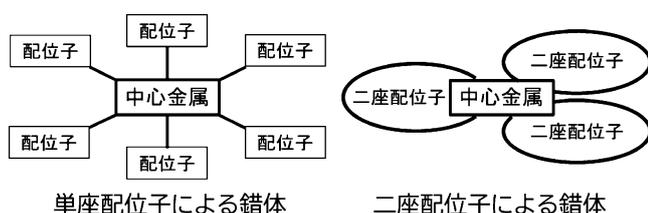


図1 ペクチンのキレート作用の構図。

Mg<sup>2+</sup> を豊富に含んだミネラルウォーターに加え、0.0500 mol/L の EDTA 水溶液を滴定液としてキレート滴定を行い、ミネラルウォーターの硬度の変化からペクチンのキレート作用を評価しました。硬度とは、試料 1 L 中の Ca<sup>2+</sup> や Mg<sup>2+</sup> (ミネラル分) の質量 (mg) を CaCO<sub>3</sub> の質量 (mg) に換算して表したものです。キレート作用が発現されると、ペクチンによって金属イオンが包接され、試料中の金属イオンが減少します。キレート滴定では、この溶液中の金属イオンの量を測定するため、滴定前後のミネラルウォーターの硬度の変化量を測定することで、キレート作用を定量できます<sup>(1)</sup>。

レモンに豊富に含まれるクエン酸もキレート作用を発現します。これを利用した機能性飲料としてキレートレモンは売られていますが、ペクチンを利用したものは売られていません。そこで、レモン果汁によるクエン酸のキレート作用の測定を行いました。さらに、圧搾法を用いて果汁を抽出している市販のリンゴジュースについてもキレート作用を測定し、比較しました。

### 3. 実験結果・考察

硬度測定の結果は表1の通りです。この結果から、ペクチンによる硬度低下量 (mg) を算出しました。なお、蒸留水は蒸留水そのものの硬度と、ペクチンのみの硬度を調べるために用いました。リンゴには Ca や Mg が含まれているため、キレート作用発現前の硬度をミネラルウォーターの硬度とペクチンの硬度を足したものとし、キレート作用発現後の硬度をミネラルウォーターにペクチンを加えた硬度として、キレート作用発現前の硬度からキレート作用発現後の硬度と抽出に用いたクエン酸による硬度低下量を引くことで、ペクチンによる硬度低下量は 106.1 mg/L となりました。

ペクチンの抽出に用いるクエン酸濃度を変えて同様の実験を行ったところ、クエン酸濃度 0.25～0.50 mass% が最もペクチンを抽出する条件であることが判明しました (図2)。クエン酸濃度が高いところでは、多糖類であるペクチンが加水分解されていると考えられます。一方、クエン酸濃度が低いとリンゴの細胞壁の破壊が進まず、ペクチン溶出が進まなかったとみられます。

表1 各試料溶液の硬度 [mg/試料 1 L]。

試料	添加試料	硬度 [mg/L]
ミネラルウォーター	ペクチン	291.2
ミネラルウォーター	—	310.4
蒸留水	—	0.0
蒸留水	ペクチン	102.3
ミネラルウォーター	クエン酸	295.0
硬水にペクチンを加えた際の硬度 (キレート作用発現前)		412.7
クエン酸による硬度低下		15.4
ペクチンによる硬度低下		106.1

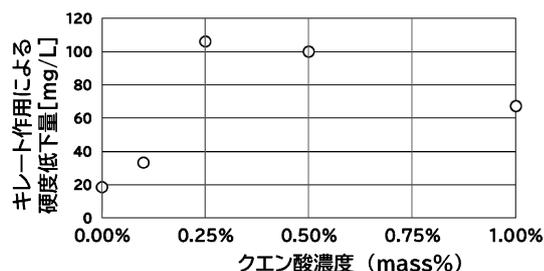


図2 ペクチンによる硬度低下量のクエン酸濃度依存性.

表2 各試料溶液の硬度 [mg/試料 1 L].

試料	添加試料	硬度[mg/L]
ミネラルウォーター	—	310.4
蒸留水	リンゴジュース	51.0
ミネラルウォーター	リンゴジュース	345.5
従来の搾汁方法による硬度低下量		15.9

ペクチンとクエン酸のキレート作用の比較を行った結果を表1に示します。ペクチンを試料とした時と同様に滴定実験を行ったところ、レモン果汁のクエン酸による硬度低下量は、63.1 mg/Lであり、ペクチンによる硬度低下量 106.1 mg/Lの方がキレート作用を発現することがわかりました。一方、圧搾法を用いて果汁を抽出している市販のリンゴジュースのキレート作用は 15.9 mg/Lで、クエン酸によって抽出した本研究のペクチンの方が高いキレート作用を発現する

ことがわかりました(表2)。

これらのことから、ペクチンが  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  に対してキレート作用を発現すること、レモン果汁や市販のリンゴジュースと比較しても、ペクチンの方が高いキレート作用を発現することが明らかとなりました。そのため、ペクチンでミネラル分を効率的に摂取可能な機能性飲料を作製できると考えられます。

#### 4. おわりに

今回の発表で、大学の先生方から多くの質問をいただきました。リンゴの品種による違いについては、あくまでも落下リングを使用する目的のため、今回は考えませんでした。数多あるリンゴの品種によるペクチンのキレート作用の違いを調べることで、また、市販のリンゴジュースとの比較から、市販のリンゴジュースを作製する際の搾りかすにペクチンが残っているのではないか、という二点について、ペクチンの評価という点と、廃棄物の利用という点で、今後の研究を進めていきたいと思っております。

#### 文 献

- (1) Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, Kevin A. Schug : クリスチャン分析化学 I . 基礎編, 今任稔彦, 角田欣一監修, 丸善, (2016), 328-341.  
(2022年5月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.905]  
(連絡先: 〒036-8154 弘前市大字蔵主町7番地1)

# 本 会 記 事

会 告	日本金属学会ユース会員の案内	907
	2023年春期講演大会冊子プログラム配布方法変更のお知らせ (予告)	907
	2023, 2024年度の監事選挙中止のお知らせ	908
	2023, 2024年度の代議員候補者選挙投票のご依頼	908
	2023年度会費納入のお願い	908
	事務局：年末・年始休業のお知らせ	908
	各賞推薦のお願い(村上記念賞, 村上奨励賞, 奨励賞, 論文賞, 新進論文賞, まてりあ賞)	908
	各種学術賞・奨励金等候補者推薦について	912
	2023年春期(第172回)講演大会講演募集	913
	2023年春期講演大会高校生・高専学生ポスター発表募集	914
	2023年春期講演大会ご案内および参加申込みについて	915
	2023年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム	916
	2023年秋期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ提案募集	917
	金属学会シンポジウム開催案内	919
	金属学会セミナー開催報告	920
	2023, 2024年度代議員候補者選挙投票のご依頼	921
	2022年秋期(第171回)講演大会記録	927
新入会員	次号予告	930
掲示板	行事カレンダー	931
会誌・欧文誌	12号目次	930

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](mailto:@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)

### 日本金属学会ユース会員の案内

若い世代の皆さんに金属材料に関する研究や開発の世界に触れてもらい、金属材料の面白さを知ってもらうことを目的に、次世代を担う若い人たちを対象とした会費無料の「ユース会員」を2023年1月より設けます。会員の皆様のご子弟の方々にお知らせしていただき、ユース会員になっていただけるようお勧めいただければ幸いです。

● 会員となれるのは、小中高生、高専専科1年生以下、大学3年生以下の人たちです。

\* 対象上限の学年になるまで自動継続されます。

● 入会金・会費は不要です。

\* 入会には保護者または教員の同意が必要です。

● 次のような種々の特典があります。

- ・ユース会員証の発行
- ・金属学会特製缶バッチの贈呈
- ・まてりあ電子ジャーナルの無料閲覧
- ・講演大会への無料参加(高校生・高専学生ポスター以外の発表は有料)
- ・ユース会員向けイベントの無料参加

- ・金属学会刊行の電子書籍の無料閲覧
- ・会員価格でのイベント参加や書籍購入 など。

ユース会員への入会は随時受け付けます。入会するには、本会ホームページの新規入会申し込みのページから申し込んで下さい。

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

問 合 先 (公社)日本金属学会 会員サービス係

☎ 022-223-3685 E-mail: [member@jimm.jp](mailto:member@jimm.jp)

### 2023年春期講演大会冊子プログラム配布方法変更のお知らせ(予告)

2023年春期講演大会冊子プログラムのまてりあ3月号の附録配布はありません。講演大会参加者には当日受付時に冊子プログラムを配布いたします。

(なお、プログラムのPDFは2月末に講演大会ホームページに公開予定です。)

## 2023, 2024年度の監事選挙中止のお知らせ

定時社員総会(2023年4月21日予定)で選任される本会監事選挙立候補者を求めましたが、立候補がありませんでしたので、2023, 2024年度の監事候補者選挙を中止いたします。

本会定款に基づき、2023年4月開催予定の定時社員総会において選任いたします。

## 2023, 2024年度の代議員候補者選挙投票のご依頼

この度、正会員の皆様へ本会の2023, 2024年度の代議員候補者選挙をご依頼する運びとなりました。詳細は本誌921頁にてご案内しております(今回より Web フォームによる投票となります。メールで案内をいたします)。

投票の締切は、2022年12月28日です。皆様のご協力を何卒よろしくお願い申し上げます。

## 2023年度会費納入のお願い

2023年の会費納入時期となりました。皆様、ご確認の上、ご継続の手続きをお願いいたします。

### 会費のお支払い確認

ホームページ→入会・変更・会員制度→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。

問合せ先 会員サービス係 E-mail: member@jimmm.jp

## 事務局：年末・年始休業のお知らせ

事務局は、下記日程で休業いたします。宜しく願いいたします。

2022年12月29日(木)～2023年1月5日(木)

## 各賞推薦(自薦)のお願い

◎下記の各賞ご推薦を申し上げます。ご推薦方法は、すべて Web フォームによる推薦です。是非ご利用の上、ご推薦下さい。

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 各種賞係 ☎ 022-223-3685 award@jimmm.jp

### 第20回村上記念賞 候補者推薦のお願い

本会では財団法人村上記念会からのご寄付を基に金属および関連材料の工学の分野における先駆的研究および開発に格別の功績を挙げたものに対する「日本金属学会村上記念賞」を2004年より設けております。多数の優秀な候補者を積極的にご推薦下さい。なお、第20回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

#### ■推薦要領

**候補者の対象** 金属および関連材料の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、2023年4月1日時点で46歳以上の研究者を対象とします。

**推薦資格** 本会代議員による推薦

**推薦方法** 下記 URL の推薦フォームより入力して下さい。

#### 1. 推薦フォーム

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

#### 2. 業績の概要と推薦理由

- 1,000字以内にまとめ、入力する。

#### 3. 論文リスト

- 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論

文」に分別し、計30編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、全ての著者を記載し、A4判のPDF ファイルとして作成する。

**審査基準** この賞の審査基準は下記の通り。

- 1) 金属および関連材料の工学分野における先駆的な研究または先端技術の開発に格段の業績をあげたか
- 2) 学術上または技術上の業績が顕著か
- 3) 学術上の意義が大きい論文を発表したか
- 4) 技術上の効果が大きい重要な発明をしたか
- 5) 金属学会の活動に貢献しているか

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2023年2月28日(火)

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

### 第20回村上奨励賞 候補者推薦のお願い

本会では財団法人村上記念会からのご寄付を基に金属工学の分野で卓越した業績を挙げつつある若手研究者を奨励するため「日本金属学会村上奨励賞」を設けております。多数の優秀な候補者を積極的にご推薦下さい。なお、第20回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

#### ■推薦要領

**候補者の対象** 金属および関連材料の工学の分野で卓越した業績を挙げつつある、2023年4月1日時点

で40歳以下の若手研究者を対象とします。

**推薦資格** 本会代議員1名、講演大会委員1名または正員3名による推薦

**推薦方法** 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

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

2. 業績の概要と推薦理由

- 1,000字以内にまとめ、入力する。

3. 論文リスト

- 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計15編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、全ての著者を記載し、A4判のPDFファイルとして作成する。

**審査基準** この賞の審査基準は下記の通り。

- 1) 意欲的かつ主体的に粘り強く研究や開発に取り組んでいるか
- 2) 創造性・独創性が高い研究や開発に取り組んでいるか
- 3) 意義の大きい新たな発見や発明があるか
- 4) 今後の発展が見込まれる研究や開発か
- 5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2023年2月28日(火)

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

### 第33回奨励賞 候補者推薦のお願い

本会では次世代を託する優れた若手研究者を顕彰するために1991年から「日本金属学会奨励賞」を設けております。

歴史の転換期にある今日、若い世代の意識の高揚こそが何よりも望まれております。

金属・材料工学ならびに関連分野で活躍しつつある若手研究者の中から将来性豊かな人材をご推薦下さいますようお願いいたします。

なお、第33回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

#### ■推薦要領

**候補者の対象** 2023年4月1日時点で35歳以下の方で、金属・材料工学並びに関連分野において優れた業績を挙げつつある将来性豊かな研究者・技術者を対象とします。

**対象部門** 学術部門、技術部門\*の2部門

\*技術部門は企業の研究者または技術者を対象と

します。

**推薦資格** 本会代議員1名、講演大会委員1名または正員3名による推薦

**推薦方法** 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

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

2. 業績の概要と推薦理由

- 1,000字以内にまとめ、入力する。
- 技術部門は企業人としての実績(特許・社内表彰等)も入力する。

3. 論文リスト

- 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、論文題目、発表誌名、巻号頁、全ての著者を入力する。

4. 取得済特許リスト

- 特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

5. 論文リストおよび取得済特許リストは、計15編以内を選び、A4判のPDFファイルとして作成する。

**審査基準** この賞の審査基準は下記の通り。

学術部門

- 1) 意欲的かつ主体的に研究に取り組んでいるか
- 2) 創造性・独創性が高い研究に取り組んでいるか
- 3) 新たな発見や発明があるか
- 4) 今後の発展が見込まれる研究か
- 5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文投稿や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

技術部門

- 1) 意欲的かつ主体的に研究開発に取り組んでいるか
- 2) 新規性・進歩性の高い研究開発に取り組んでいるか
- 3) 新たな発見や発明があるか
- 4) 今後の発展が見込まれる研究開発か
- 5) 金属学会で活動しているか(金属学会で論文投稿や発表をしているか、委員会委員として活動しているか)

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2023年2月28日(火)

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

### 第71回論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

本会では前年1カ年の会誌、欧文誌に掲載された論文の中から特に優秀な論文に対し、「日本金属学会論文賞」を授賞しております。

論文賞候補論文の推薦は会誌、欧文誌の「編集委員」または「当該論文の査読者」あるいは「代議員」の方々をお願いしております。また、より広く推薦していただくため、「著者本人」からの自薦も認めております。

なお、今回より新部門「環境・教育・歴史および新領域」が追加となります。これに伴い、今回のみ前2カ年の会誌、欧文誌に掲載された論文を対象（ただし過去に「論文賞」または「新進論文賞」を受賞した論文を除く）といたします。

つきましては、下記ご参照の上、奮ってご応募をお願いいたします。

なお、第71回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

### 第71回論文賞の対象論文

日本金属学会誌：第85巻1～12号（2021年）および第86巻1～12号(2022年)掲載分

Materials Transactions: Vol. 62 No. 1～12（2021年）および Vol. 63 No. 1～12(2022年)掲載分

注：次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

- (1) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」または「技術論文」の 카테고リーに属する論文であること。  
Materials Transactions 掲載論文は、「Regular Article」または「Technical Article」の 카테고リーに属する論文であること。
- (2) Materials Transactions に英文発表後に和訳して日本金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳して Materials Transactions に投稿された論文ではないこと。
- (3) コピーライトが本会に帰属していること(本会に著作権を委譲している論文)。
- (4) 過去に本会の論文賞または新進論文賞を受賞していない論文であること。

### 推薦数の要件

- ①推薦者は、同じ論文を複数の部門に推薦すること、また、「新進論文賞」に推薦することはできない。
- ②1名の推薦者がこの賞に推薦出来る論文数は、一部門につき1論文である。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り。

- (1) 独創性に富んでいるか
  - ①研究方法が独創性に富むか
  - ②問題の取上げ方、考え方が独創性に富むか
  - ③新しい境地を開拓しているか
  - ④精緻な方法で行われているか
- (2) 発展性があるか
  - ①方法、測定装置が他に広く利用されているか
  - ②得られた結果が他の問題に大きく影響するか
  - ③その方法をもってすれば新しい発展が期待されるか
- (3) 長年の懸案を解決したか
- (4) 他の追従を許さないほど広く深く研究されているか

推薦方法 下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。

- (1) 論文題名

- (2) 著者名
- (3) 掲載巻・号・頁
- (4) 対象部門(物性、組織、力学特性、材料化学、材料プロセス、工業材料、環境・教育・歴史および新領域の中から選択)選択された部門で選考されます。
- (5) 推薦理由

下記の項目について入力する。

○特長 (300字以内)

次のいずれか又は複数の観点から記載する。

- 独創性・新規性
- 発展性
- 長年の懸案の解決
- 広く深く研究されているか

○学術的貢献度 (200字以内)

関連分野に及ぼすインパクトについて記載する。

- (6) 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)
- 登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2023年2月28日(火)

照会先 会誌・欧文誌編集委員会

E-mail: sadoku@jimm.jp

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

### 第3回新進論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

本会では秋の大会で前年1カ年の会誌、欧文誌に掲載された若手の著者による論文の中から、学術上または技術上特に優秀な論文に対し、「日本金属学会新進論文賞」を授賞しております。

新進論文賞候補論文の推薦は会誌、欧文誌の「編集委員」または「当該論文の査読者」あるいは「代議員」の方々をお願いいたします。また、より広く推薦していただくため、「著者本人」からの自薦も認めております。つきましては、下記ご参照の上、奮ってご応募をお願いいたします。

なお、第3回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

### 第3回新進論文賞の対象論文

日本金属学会誌：第86巻1～12号(2022年)掲載分

Materials Transactions: Vol. 63 No. 1～12(2022年)掲載分

注：次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

- (1) 2023年4月1日時点で、第1著者が35歳以下の日本金属学会誌及び Materials Transactions 掲載論文を対象とする。
- (2) 対象部門は「日本金属学会誌」「Materials Transactions」の2部門とする。
- (3) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」又は「技術論文」の 카테고リーに属する論文であること。
- (4) Materials Transactions 掲載論文は、「Regular Article」又は「Technical Article」の 카테고リーに属する論文であること。
- (5) Materials Transactions に英文発表後に和訳して日本

金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳して Materials Transactions に投稿された論文ではないこと。

- (6) コピーライトが本会に帰属していること(本会が著作権を保有している論文)。

#### 推薦数の要件

- ① 推薦者は、同じ論文を複数の部門に推薦することまた、「論文賞」に推薦することはできない。
- ② 1名の推薦者がこの賞に推薦出来る論文数は、一部門につき1論文である。

**審査基準** この賞の審査基準は下記の通り。

- (1) 科学的・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か。
- (2) 当該分野の研究の発展に貢献しうるものであるか。

**推薦方法** 下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。

- (1) 論文題名
- (2) 著者名
- (3) 掲載巻・号・頁
- (4) 対象部門(日本金属学会誌, Materials Transactions から選択)
- (5) 推薦理由(400字以内)
- (6) 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)

**登録完了** 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

**推薦締切** 2023年2月28日(火)

**照会先** 会誌・欧文誌編集委員会

E-mail: sadoku@jim.jp

**推薦 URL** <https://data.jim.or.jp/jim/shinshin/>

### 第13回まてりあ賞 推薦(自薦)のお願い

会報編集委員会では毎年、会報「まてりあ」に論文または記事を掲載し、金属およびその周辺材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をしたと思われる方に授賞をする「日本金属学会まてりあ賞」を設けております。

会報「まてりあ」に掲載された記事(過去3ヵ年)の中から、授賞候補論文および記事を「会報編集委員」または「著者ご本人」あるいは「一般会員(正員3名以上の連名)」から推薦してもらい選考の上、授賞いたします。下記推薦要領により、皆様からの積極的なご推薦をお願いいたします。

なお、第13回の授賞式は2023年の秋期講演大会(富山大学)の折、9月20日に行います。

#### ■第13回「まてりあ賞」推薦要領

- (1) **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かつ金属およ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授賞する。

- (2) **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、金属およ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授賞する。

**授賞対象記事** 2020年～2022年掲載済記事(授賞済記事は除く：授賞済記事はホームページに掲載します。)

- 記事種別** (1) **まてりあ論文賞**：解説、最近の研究、技術資料、集録、新進気鋭、特集記事、物性・技術データ最前線、プロジェクト報告
- (2) **まてりあ啓発・教育賞**：講義ノート、入門講座、プロムナード、実学講座、材料教育、材料科学のパイオニアたち

**審査基準** この賞の審査基準は下記の通り。

#### まてりあ論文賞

- (1) 研究者および技術者の理解度：読みやすさ、分かりやすさ、簡潔さ等
- (2) 研究者および技術者の関心度：話題性、核心性、革新性等
- (3) 論文の独創性：問題の抽出およびその解析・解説の適切さと独創性等
- (4) 研究および技術の振興への貢献度：当該分野の研究の指針の提供等
- (5) 情報発信度および注目度：マスコミ報道、本会の講演大会や学術誌での発表(自己申告)、まてりあデータベースアクセス件数等

#### まてりあ啓発・教育賞

- (1) 一般読者の理解度：読みやすさ、分かりやすさ、簡潔さ等
- (2) 一般読者の関心度：話題性、核心性、革新性等
- (3) 記事の独創性：問題の抽出およびその解析・解説の適切さと独創性等
- (4) 啓発又は教育への貢献度：社会への材料の重要性の啓発または高等教育機関における教育への貢献度
- (5) 情報発信度および注目度：マスコミ報道、本会の講演大会や学術誌での発表(自己申告)、まてりあデータベースアクセス件数等

**推薦資格** 「会報編集委員」または「著者ご本人」あるいは「正員3名」による推薦

**推薦方法** ①種別②タイトル③著者名④掲載巻号頁⑤推薦理由(300～400字)⑥推薦者名をオンラインで入力する。

**推薦締切** 2023年2月28日(火)

**推薦 URL**

まてりあ論文賞

<https://data.jim.or.jp/jim/materiashou/ronbun/>

まてりあ教育・啓発賞

<https://data.jim.or.jp/jim/materiashou/kyouiku/>

**照会先** 会報編集委員会

E-mail: materia@jim.jp

## 各種学術賞・奨励金等候補者推薦について

本会は下に示す各種の学術賞や奨励、助成等の候補の推薦者に指定されており、積極的な推薦を行っております。会員各位にはこれらの候補として適当と思われる方の推薦または自薦をお願いいたします。

推薦または自薦は次の各号によるものとします。

- (1) 推薦または自薦の資格は、本会会員とする。
- (2) 推薦または自薦に際しては、各学術賞等の所定の書式の推薦書及び資料を提出する。
- (3) 推薦または自薦の期限は、原則として各学術賞等の推薦締切の2ヶ月前とする。

推薦又は自薦しようとするときは「〇〇賞に推薦(自薦)」と明記の上、上記(3)の期限までに、各学術賞等の所定の推薦書及び資料を添えて、本会事務局までお申し出下さい。書類審査の後、理事会で推薦を決定いたします。

本会が推薦者に指定されている各種学術賞等	募集者	各賞等の推薦締切(2022年の例)(本会締切は2ヶ月前)
科学技術に関する黄綬、紫綬、藍綬褒章	文部科学省	5月27日
文部科学大臣表彰 科学技術賞、若手科学者賞 <a href="http://www.mext.go.jp/">http://www.mext.go.jp/</a>	文部科学省	7月21日
文部科学大臣表彰 創意工夫功労者賞 <a href="http://www.mext.go.jp/">http://www.mext.go.jp/</a>	文部科学省	9月30日
日本学術振興会賞 <a href="https://www.jpsps.go.jp/jpsps-prize/">https://www.jpsps.go.jp/jpsps-prize/</a>	日本学術振興会	4月4日
育志賞 <a href="http://www.jpsps.go.jp/j-ikushi-prize/">http://www.jpsps.go.jp/j-ikushi-prize/</a>	日本学術振興会	5月31日
朝日賞 <a href="http://www.asahi.com/shimbun/award/asahi/">http://www.asahi.com/shimbun/award/asahi/</a>	朝日新聞社	8月25日
日本産業技術大賞 <a href="http://corp.nikkan.co.jp/p/honoring/nihonsangyogijyutsutaishou">http://corp.nikkan.co.jp/p/honoring/nihonsangyogijyutsutaishou</a>	日刊工業新聞社	1月31日
東レ科学技術賞、東レ科学技術研究助成 <a href="http://www.toray-sf.or.jp/">http://www.toray-sf.or.jp/</a>	東レ科学振興会	10月7日
本多記念賞、本多フロンティア賞、本多記念研究奨励賞 <a href="http://hondakinenkai.or.jp/">http://hondakinenkai.or.jp/</a>	本多記念会	9月9日
大河内賞 <a href="http://www.okochi.or.jp/hp/top.html">http://www.okochi.or.jp/hp/top.html</a>	大河内記念会	8月12日
全国発明表彰 <a href="http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html">http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html</a>	発明協会	8月31日
地方発明表彰 <a href="http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html">http://koueki.jiii.or.jp/hyosho/top/hyosho_top.html</a>	発明協会	3月31日
井上学術賞 <a href="http://www.inoue-zaidan.or.jp/f-01.html">http://www.inoue-zaidan.or.jp/f-01.html</a>	井上科学振興財団	9月16日
井上春成賞 <a href="http://inouesho.jp/">http://inouesho.jp/</a>	科学技術振興機構	2月28日
岩谷直治記念賞 <a href="http://www.iwatani-foundation.or.jp/">http://www.iwatani-foundation.or.jp/</a>	岩谷直治記念財団	8月31日
浅田賞、三島賞 <a href="https://www.isij.or.jp/commendation/">https://www.isij.or.jp/commendation/</a>	日本鉄鋼協会	9月30日
風戸賞 <a href="http://www.kazato.org/application/">http://www.kazato.org/application/</a>	風戸研究奨励会	10月14日

本会が推薦者に指定されている各種学術賞等	募集者	各賞等の推薦締切(2022年の例)(本会締切は2ヶ月前)
風戸研究奨励賞 <a href="http://www.kazato.org/application/">http://www.kazato.org/application/</a>	風戸研究奨励会	12月9日
グリーン・サステイナブルケミストリー賞 <a href="http://www.jaci.or.jp/gscn/page_03.html">http://www.jaci.or.jp/gscn/page_03.html</a>	新化学技術推進協会	11月18日
工学教育賞 <a href="https://www.jsee.or.jp/award/">https://www.jsee.or.jp/award/</a>	日本工学教育協会	1月13日
KONA 賞、研究助成、援助 <a href="http://www.kona.or.jp/jp/">http://www.kona.or.jp/jp/</a>	ホソカワ粉体工学振興財団	7月20日
サー・マーティン・ウッド賞 <a href="http://www.msforum.jp/about_sir_martin/">http://www.msforum.jp/about_sir_martin/</a>	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	7月11日
機械振興賞 <a href="http://www.jspmi.or.jp/tri/prize/index.html">http://www.jspmi.or.jp/tri/prize/index.html</a>	機械振興協会	5月31日
素形材産業技術賞 <a href="https://sokeizai.or.jp/japanese/award/skill_h22.html">https://sokeizai.or.jp/japanese/award/skill_h22.html</a>	素形材センター	5月19日
日本塑性加工学会賞 <a href="http://www.jstp.jp/about/award/">http://www.jstp.jp/about/award/</a>	日本塑性加工学会	8月27日
日本溶接協会 貢献賞、技術賞、溶接注目発明賞 <a href="https://www.jwes.or.jp/jp/somu/award/index.html">https://www.jwes.or.jp/jp/somu/award/index.html</a>	日本溶接協会	11月11日
熱・電気エネルギー技術に関する研究助成 <a href="http://www.teet.or.jp/08_4.html">http://www.teet.or.jp/08_4.html</a>	熱・電気エネルギー技術財団	10月28日
藤原賞 <a href="http://www.fujizai.or.jp/index.htm">http://www.fujizai.or.jp/index.htm</a>	藤原科学財団	12月15日
報公賞、工学研究奨励助成金 <a href="http://www.hattori-hokokai.or.jp/">http://www.hattori-hokokai.or.jp/</a>	服部報公会	5月17日
睦賞 <a href="http://www.jsndj.jp/honor_award/">http://www.jsndj.jp/honor_award/</a>	日本非破壊検査協会	12月31日
山崎貞一賞 <a href="http://www.mst.or.jp/Portals/0/prize/index.html">http://www.mst.or.jp/Portals/0/prize/index.html</a>	材料科学振興財団	4月30日
山田科学振興財団研究援助 <a href="http://www.yamadazaidan.jp/jigyo/kenkyu.html">http://www.yamadazaidan.jp/jigyo/kenkyu.html</a>	山田科学振興財団	2月28日
江崎玲於奈賞 <a href="https://www.i-step.org/prize/esaki/">https://www.i-step.org/prize/esaki/</a>	茨城県科学技術振興財団	3月15日
薄膜技術に関する研究助成 <a href="https://www.samco.co.jp/foundation/recruitment/">https://www.samco.co.jp/foundation/recruitment/</a>	サムコ科学技術振興財団	3月15日



## 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	<a href="https://www.jim.or.jp/convention/2023spring/">https://www.jim.or.jp/convention/2023spring/</a>
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 <a href="mailto:annualm@jimm.jp">annualm@jimm.jp</a>	

### 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	<a href="https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php">https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php</a>
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 <a href="mailto:member@jimm.jp">member@jimm.jp</a>

### 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懸念があります。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。

**お詫びと訂正：11号に記載の共同セッションテーマに誤りがありました。正しくは下記となります。**

(誤) 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)

(正) ②「高温熔融体の物理化学的性質」( “ 金属学会会場)

### 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します。

プログラムは両会のプログラムに掲載されます。

①「チタン・チタン合金」(2023年春の会場は鉄鋼協会会場)

②「高温熔融体の物理化学的性質」( “ 金属学会会場)

## 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))

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(対面)または3月15日(水) 13:00~17:00の間で2時間程度(オンライン)を予定しております。

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://www.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・高専学生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 ☎ 022-223-3685 E-mail: [annualm@jim.jp](mailto:annualm@jim.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)

\*懇親会は開催いたしません。

### 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://www.jim.or.jp/convention/2023spring/>

(後期(当日)申込)2023年2月23日～3月15日

[https://www.jim.or.jp/convention/2023spring\\_after/](https://www.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・懇親会の消費税抜については、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

会 員 資 格	事前参加申込 (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.jp](mailto:annualm@jim.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、ご提示下さい。

## ◆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 金属表面の材料化学Ⅵ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
- 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—
- 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 ☎ 022-223-6312 E-mail: annualm@jimmm.jp



# 2023年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2023年2月21日(火) 期日厳守

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

## 【募集対象の大会】

2023年秋期講演大会 2023年9月19日～22日

開催会場：富山大学を予定

## 【実施要領】

- 境界領域を取り込むもの、最新の情報を含むもの、適時な討論展開ができるもの。
- 一般会員、若手・中堅研究者の、斬新なアイデアによる提案を期待する。
- これまでの金属学会になかったテーマを歓迎する。一つのシンポジウムの講演件数は10件以上であることを目安とする。
- 採択したテーマは、公募シンポジウムとして、講演申込を募集会告する。
- 採択された場合、提案者(企画責任者)はテーマ責任者として、積極的に講演募集を行い、また講演プログラムを編成する。シンポジウムの企画に積極的な方々が将来、調査研究・講演大会などで主導的に活躍されることを期待する。
  - 講演の種類：基調講演と応募講演
  - 提案書の内容：①テーマ、②テーマ英語名、③趣旨、④基調講演の予定題目と講演者、⑤推定講演数、⑥提案者所属・役職/氏名、⑦通信先住所・TEL・E-mail
  - 提案書送付先：下記宛てE-mailで送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
  - テーマの選定：講演大会委員会で選定し、結果は提案者に通知します。
  - 採択テーマの告知と講演募集：「まてりあ」5号2023年秋期大会講演募集会告ならびに本会ホームページで行う。
  - 講演申込締切日：2023年7月初旬予定
  - 講演プログラム：テーマ責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
  - 講演時間：応募講演：15～25分(+討論時間5～10分=合計20～35分)  
基調講演：30分(+討論時間10分=合計40分)
  - 講演概要原稿分量：A4判1ページ(応募講演、基調講演とも)

## 【公募シンポジウム企画の採択基準】

- 企画責任者(シンポジウム chair)およびテーマ責任者(シンポジウム co-chair)
  - 企画責任者は会員であること。
  - テーマ責任者は複数テーマを兼任しないこと。
  - 企画責任者またはテーマ責任者には、了解を得た講演大会委員が入っていること。
  - 講演大会委員(専門分野)は事務局に問合せする。
- 講演大会委員会でテーマ責任者(代理者可)は企画提案の説明を行うこと。
- 継続テーマの採択条件(上記に追加)  
今後も同一テーマのシリーズ化で公募シンポジウムを希望する場合は、会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的とした下記の採択基準の条件を満たす提案が求められます。
  - 全講演数の半数以上の応募講演数が見込まれること。
  - 基調講演の非会員枠は原則、1～2件とし、会員の発表の場とすること。
  - 提案書の趣旨にどのような科学的知見が得られるかの記載があること。
  - 継続テーマ提案が採択条件を満たさない場合、採択を否決する。  
否決テーマに対しては、一般講演を容認することもある。

## 【参考】2022年秋期講演大会における公募テーマ

S1	ハイエントロピー合金の材料科学(Ⅷ)
S2	計算科学および新規腐食解析に基づく腐食現象の解析・可視化と機械学習による腐食予測
S3	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Ⅱ
S4	機能コアの材料科学Ⅲ
S5	Additive Manufacturingの材料科学
S6	材料変形素過程のマルチスケール解析(Ⅴ)
S7	ソフト磁性材料研究の新たな展開—組織設計・制御による次世代材料開発に向けて—
S8	ワイドギャップ結晶の材料科学と高温プロセッシングⅣ
S9	ミルフィューク構造の材料科学Ⅴ

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

# 2023年秋期講演大会企画シンポジウムテーマ募集

提案期限：2023年2月21日(火)

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

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

## 【募集対象の大会】

2023年秋期講演大会 2023年9月19日～22日

開催会場：富山大学を予定

## 【実施要領】

1. 企画責任者：企画責任者は会員であること。
2. 共同責任者：共同責任者は、公募シンポジウムの co-chair と重複してもよいが、同時期開催の企画責任者(代表者)と重複しないこと。
3. 講演の種類：依頼講演および基調講演(一般会員からの講演募集は行わない)。
4. 講演時間：依頼講演(15分, 20分, 25分), 基調講演(25分～30分)。
5. 質疑応答時間：5分または10分。
6. 概要原稿：A4サイズ1枚(他の講演種別と同じ) または 提出不要。
7. 非会員講演者の取扱い：参加費, 交通費, 謝金は公募シンポジウムに準ずる。
8. テーマの決定：講演大会委員会において採択を決定し、結果は提案者に通知します。  
テーマ責任者(代理者可)は、講演大会委員会で企画提案の説明を行うこと。
9. 採択テーマの案内：「まてりあ」ならびに本会ホームページで行う。
10. 講演プログラム：企画責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
11. 提案書送付先：下記宛て E-mail で送付して下さい。2, 3日過ぎても受理返信通知のない場合は、ご連絡下さい。

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jimm.jp

☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

(公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

各締切日等：下記表参照

	2023年秋期大会
企画募集案内	12月1日(12号会告)
応募締切	2023年2月21日
企画テーマの決定	2023年3月末までに
講演者リスト提出期日	2023年5月25日頃予定
プログラム提出期日(講演登録締切)	2023年7月初旬
講演大会企画委員会(会場決定)	2023年7月下旬予定
プログラム公開	2023年8月初旬予定

○講演時間(討論時間)：15分～30分(5分～10分)

○非会員の取扱い(参加費, 交通費, 謝金)：公募シンポジウムに準ずる

○プログラム編成および送付方法：テーマ責任者が Word で作成し事務局にメール添付で送付する。



New!!

## ミルフィーユ構造の創製とキンク強化：新強化原理として見えてきたこと

[協賛予定] 日本チタン協会, 日本鉄鋼協会, 軽金属学会, 日本機械学会, 日本塑性加工学会, 日本物理学会, 日本顕微鏡学会, 日本セラミックス協会, 資源・素材学会, 日本材料学会, 粉体粉末冶金協会

LPSO 相を含むマグネシウム合金で発現する「キンク強化」は、マグネシウム合金のみならず、硬質層と軟質層が積層した「ミルフィーユ構造」を有する金属・高分子・セラミックス材料を広く対象として、新規強化手法になり得る期待が高まってきた。また、日本を中心として進められてきた研究には、世界各国からの注目が集まっており、研究の世界展開も始まっている。本シンポジウムでは、最新の研究成果を紹介するとともに、これまでの成果から見えてきたさらなる研究展開に関する将来展望の議論を深めたい。皆様のご参加をお待ちしております。

(企画世話人 熊本大 山崎倫昭 東工大 藤居俊之 横浜国大 廣澤渉一)

日時 2023年2月18日(土) 13:30~17:25

場所 東京工業大学 西9号館 デジタル多目的ホール(〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)

募集定員 70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	8,000円	10,000円
学生	4,000円	5,000円
非会員	12,000円	15,000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/seminersymposium/> よりお申込み下さい。

(当日) 現地受付にて

事前申込締切 2023年2月12日(日)登録分まで

テキストの送付 当日, 受付にて参加証・テキストをお渡しいたします。事前送付はありません。

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) 銀行振込(申込書記入連絡先へ後日振込用紙を送付します)

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](mailto:meeting@jimm.jp) ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

### 〈プログラム〉

13:30~13:40 挨拶

13:40~14:20 (1)ミルフィーユ構造キンク組織の特徴(仮)

東大 阿部英司

14:20~15:00 (2)LPSO 型マグネシウム合金におけるキンク形成後の塑性変形の特徴(仮)

東工大 藤居俊之

15:00~15:40 (3)種々の材料系のミルフィーユ構造におけるキンク形成の微視的モデリング(仮)

名大 君塚 肇

— 休憩 —

15:55~16:35 (4)塑性加工によるキンク導入とキンク強化(仮)

物材機構 染川英俊

16:35~17:15 (5)ミルフィーユ材料におけるキンク形成, 強化機構(仮)

名工大 萩原幸司

17:15~17:25 挨拶

(各講義には10分程度の質疑応答時間を含む)

## 金属学会セミナー開催報告(特別講義)

### 拡散解析：基礎から最先端へ

(セミナー・シンポジウム委員会企画)

開催日 2022年10月6日(木)7日(金)

場 所 オンライン

今回の金属学会セミナーは、[特別講義]というカテゴリで、オンラインで開催された。前日まで行っていたオンライン教育「状態図・相平衡・拡散の基礎」の応用編という位置付けも考えて今回のテーマを選定させていただいた。特別講義というカテゴリで、基礎的な教育効果に重点をおきつつも、最新の解析理論などを盛り込んだ内容とさせていただいた。講師は、本分野の第一人者である、2名(以下敬称略)：梶原正憲(東工大名誉教授)、小山敏幸(名大)であり、2日間で、8講義(各1~1.5時間で、以下の(1)~(8))を実施した。8つの講義の内容と担当は、以下のようにまとめられる。

(1) 梶原：「拡散律速型の界面移動」 まず、最初に Fick の拡散方程式とその解法から始まり、各種拡散係数と熱力学的な関係について解説され、さらに、異相界面をはさむ拡散対の拡散律速型の界面移動について説明された。

(2) 梶原：「反応拡散の基礎と応用」 二つの相が反応して、中間相が生成する反応拡散の基礎から始まり、界面移動速度の解析的な式などが示された。また、実際の合金における実験結果が例示され、拡散対実験による反応拡散において実験温度や等温保持時間など注意が必要なことが説明された。

(3) 小山：「エネルギー散逸関数と広義のフィックの法則」 フェーズフィールド法の基礎的な説明から始まり、エネルギー散逸関数からその発展方程式が示され、広義のフィックの法則が説明された。

(4) 小山：「CALPHAD 法からフェーズフィールド法へ(拡散現象を対象に)」 計算状態図のギブスエネルギーと拡散理論を結びつけるために、2元系相互拡散理論から始まり、一般化した現象論方程式へと展開し、フェーズフィールド法との関連について解説された。

(5) 小山：「スピノーダル分解理論」 スピノーダル分解の基礎から始まり、歴史的な経緯も含めスピノーダル分解の熱力学と速度論について説明された。また、濃度勾配エネルギー

についての具体的な説明と、界面エネルギーの関係をわかりやすく説明した。実例として不規則相の相分離について、Python プログラムを示すとともに、その実行方法と簡単な結果について解説があった。

(6) 小山：「CALPHAD 法をベースとした拡散理論体系」 CALPHAD 法の熱力学関数の定式化に関する説明から始まり、相互拡散流の式から、元素の易動度、CALPHAD 法による易動度パラメータの記述の方法などを説明し、固有拡散流やトレーサー拡散との関連について解説がなされた。

(7) 小山：「多成分系における拡散対解析」 これまでの説明から2元系における拡散対の相互拡散係数とギブスエネルギー、易動度の関係を示し、それを多元系へ一般化した式が示された。また、拡散対解析手法として名高い Boltzmann-Invary の方法と、さらに簡便な Sauer と Friese の手法などが説明され、拡散プロファイルのフィッティングの方法などがデモンストレーションしながら示された。

(8) 小山：「拡散対シミュレーションと機械学習」 拡散対シミュレーションと機械学習の実習的内容となり、実際のプログラムコードとその実行の手順などの説明がされた。アジョイント法などの逆解析の手法も説明され、機械学習ツールの活用法についても解説された。

[受講者数24名]

拡散理論は、拡散メカニズムを扱う微視的理論から、現象論方程式を取り扱う巨視的理論まであり、非常に広い学問分野である。今回のセミナーでは、主に後者を取り扱った講義であり、応用数学的な要素も強く、理解しにくい部分もあるが、講師が多くの数式を使いながらも、可能な限りエッセンスを伝えようと努めていただいた結果、基礎を押さえつつも、その先の奥深さまで学ぶことができるセミナーになったかと思う。応用的な面でも、教科書などでは見られない、多元系に拡張した一般化された拡散方程式が示されるなど実用的な話題も多くなされた。また、実習的な数値シミュレーションのデモンストレーションも多く取り入れていただき、これから数値シミュレーションに取り組みたい方にも有意義なセミナーになったかと思う。最後に、セミナー開催にあたり、関係各位の多大なるご支援・ご協力に、心より感謝申し上げます。

(文責：及川)

(企画世話人代表：東北大 及川勝成、名大 小山敏幸、

NIMS 阿部太一)



# 2023, 2024年度代議員候補者選挙投票のご依頼

投票締切日 2022年12月28日

正 員 各 位

2023, 2024年度の代議員選挙候補者を募ったところ、次頁の候補者がありましたので、関係する規程に基づき代議員の選挙を行います。

本会ホームページの「情報公開」の「主要規程」に公開してある「代議員選挙規程」を予めご承知願います。

よろしくご投票下さいますようお願いいたします。

2022年12月1日

公益社団法人 日本金属学会

会長 中野 貴由

## 投票方法

① 代議員選挙投票サイト

[https://data.jim.or.jp/jim/s/d/password\\_reset](https://data.jim.or.jp/jim/s/d/password_reset)

にアクセスし、会員情報に登録のメールアドレスを入力して送信する。

② ①で入力したアドレスのメールに「代議員選挙投票用パスワードの設定」の件名のメールが届くので、そのメールに記載のパスワード設定用の URL をクリックする(パスワード設定用のリンクの有効期間は10分間)。

③ 「パスワード設定」画面でパスワードを設定し、送信する。

④ 「パスワード設定完了」画面の「ログイン画面へ」をクリックする。

⑤ 「代議員選挙投票ログイン」画面で、会員情報に登録しているメールアドレスと、③で設定したパスワードを入力し、「ログイン」をクリックする。

⑥ 投票画面に記載の投票方法に従って投票する。

※会員情報に登録のメールアドレス以外のアドレスを入力しても、返信メールが届きません。必ず、会員情報に登録のメールアドレスを入力して送信して下さい。

また、SPAM フィルタ等でパスワード設定用のメールが受信できない可能性がありますので、[editjt@jimm.jp](mailto:editjt@jimm.jp)からのメールを受信するように設定願います(設定を変えても受信できない場合には、[editjt@jimm.jp](mailto:editjt@jimm.jp)にその旨ご連絡下さい)。

## 投票に際しての注意事項

1. 地区別代議員候補者の投票

- 全ての地区について投票下さい。
- 地区別の改選数に不足なく投票下さい。

2. 本部枠代議員候補者の投票

- 維持員の導入に合わせて、本部枠代議員を設けております。
- 改選数に不足なく投票下さい。

3. 下記の投票は無効となります。

- ①代議員選挙投票サイト以外での投票
- ②期日までに投票しなかったもの

4. 投票について

- (1) 各地区・本部枠の候補者にチェックを付け、「次へ」をクリックして下さい。
- (2) 確認画面で確認後、「投票する」をクリックして下さい。

# 公益社団法人日本金属学会 2023, 2024年度代議員候補者

投票は Web サイト ([https://data.jim.or.jp/jim/s/d/password\\_reset](https://data.jim.or.jp/jim/s/d/password_reset)) にてお願いします。この用紙では投票できません。

会費支払い済の正員のみ投票できます。

役職等は届出書に基づいて記載しています。

代議員候補者

(敬称略：受付順)

<b>北海道地区(改選数 3名)</b>	18 田村 隆治 東京理科大学先進工学部教授
1 橋本 直幸 北海道大学大学院工学研究院教授	19 土屋 由美子 東芝エネルギーシステムズ(株)横浜事業所シニアエキスパート
2 林 重成 北海道大学大学院工学研究院教授	20 堤 祐介 物質・材料研究機構構造材料研究拠点主席研究員
3 大野 宗一 北海道大学大学院工学研究院教授	21 寺前 俊哉 日立金属(株)グローバル技術革新センター技師長
<b>東北地区(改選数 7名)</b>	22 仲道 治郎 JFE スチール(株)スチール研究所部長
1 加藤 秀実 東北大学金属材料研究所教授	23 野田 和彦 芝浦工業大学工学部教授
2 高村 仁 東北大学大学院工学研究科教授	24 林 幸 東京工業大学物質理工学院教授
3 齋藤 嘉一 秋田大学大学院理工学研究科教授	25 平田 秋彦 早稲田大学大学院基幹理工学研究科教授
4 及川 勝成 東北大学大学院工学研究科教授	26 廣澤 涉一 横浜国立大学大学院工学研究院教授
5 平塚 貞人 岩手大学理工学部教授	27 松野 泰也 千葉大学大学院融合理工学府教授
6 野村 直之 東北大学大学院工学研究科教授	28 宮澤 靖幸 東海大学工学部教授
7 亀岡 聡 東北大学多元物質科学研究所教授	29 遊佐 覚 (株)IHI 技術基盤センター主幹
<b>関東地区(改選数31名)</b>	30 横田 毅 JFE スチール(株)薄板セクター部主任部員
1 石橋 良 (株)日立製作所研究開発グループ主任研究員	31 吉田 英弘 東京大学大学院工学系研究科教授
2 伊藤 公久 早稲田大学大学院基幹理工学研究科教授	<b>東海地区(改選数 9名)</b>
3 章 富高 日本冶金工業(株)技術研究所部長	1 嶋 睦宏 岐阜大学工学部教授
4 上路 林太郎 物質・材料研究機構構造材料研究拠点主幹研究員	2 井手 信介 JFE スチール(株)スチール研究所グループリーダー
5 枝川 圭一 東京大学生産技術研究所教授	3 渡辺 義見 名古屋工業大学物理工学科教授
6 榎 学 東京大学大学院工学系研究科教授	4 濱田 典彦 愛知製鋼(株)開発本部未来創生開発部主査
7 大村 朋彦 日本製鉄(株)技術開発本部主席研究員	5 戸高 義一 豊橋技術科学大学機械工学系教授
8 長田 俊郎 物質・材料研究機構構造材料研究拠点主幹研究員	6 小山 敏幸 名古屋大学大学院工学研究科教授
9 梶谷 敏之 日本製鉄(株)技術開発本部プロセス研究所部長	7 前嶋 貴士 (株)豊田中央研究所主任研究員
10 荻谷 義治 芝浦工業大学工学部材料工学科教授	8 松本 章宏 産業技術総合研究所磁性粉末冶金研究センター主任研究員
11 北 蘭 幸一 東京都立大学大学院システムデザイン研究科教授	9 東 昌史 日本製鉄(株)技術開発本部名古屋技術研究部室長
12 木村 好里 東京工業大学物質理工学院材料系教授	<b>北陸信越地区(改選数 5名)</b>
13 小山 和也 千葉工業大学工学部教授	1 大鳥 範和 新潟大学理学部教授
14 佐藤 成男 茨城大学大学院理工学研究科教授	2 渡邊 千尋 金沢大学理工研究域教授
15 重里 元一 日本製鉄(株)技術開発本部鉄鋼研究所部長	3 榊 和彦 信州大学学術研究院(工学系)教授
16 柴田 暁伸 物質・材料研究機構構造材料研究拠点グループリーダー	4 福元 謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所教授
17 多田 英司 東京工業大学物質理工学院教授	5 松田 健二 富山大学学術研究部教授

公益社団法人日本金属学会 2023, 2024年度代議員候補者

関西地区(改選数15名)	中国四国地区(改選数 5名)	
1 岸田 恭輔 京都大学大学院工学研究科准教授	1 濱田 純一 日鉄ステンレス(株)研究センター部長	
2 佐野 恭司 福田金属箔粉工業(株)技術本部部长	2 松木 一弘 広島大学大学院先進理工系科学研究科教授	
3 瀧川 順庸 大阪公立大学大学院工学研究科教授	3 岡田 達也 徳島大学社会産業理工学研究部教授	
4 鳥塚 史郎 兵庫県立大学大学院工学研究科教授	4 陳 中春 鳥取大学大学院工学研究科教授	
5 仲井 正昭 近畿大学理工学部教授	5 松本 洋明 香川大学創造工学部教授	
6 中野 貴由 大阪大学大学院工学研究科教授	九州地区(改選数 5名)	
7 西山 佳孝 日本製鉄(株)技術開発本部部长	1 河村 能人 熊本大学先進マグネシウム国際研究センターセンター長・教授	
8 春名 匠 関西大学化学生命工学部教授	2 高須 登実男 九州工業大学大学院工学研究院教授	
9 藤原 弘 立命館大学理工学部教授	3 波多 聰 九州大学大学院総合理工学研究科教授	
10 村上 俊夫 (株)神戸製鋼所技術開発本部材料研究所室長	4 宮原 広郁 九州大学大学院工学研究院教授	
11 安田 秀幸 京都大学大学院工学研究科教授	5 村上 恭和 九州大学大学院工学研究院教授	
12 安田 弘行 大阪大学大学院工学研究科教授	本部枠代議員候補者(改選数 4名)	
13 山本 正敏 山陽特殊製鋼(株)粉末事業部事業部長	1 長 滝 康 伸 JFE スチール(株)スチール研究所研究技監	
14 山本 隆一 三菱重工業(株)総合研究所主席研究員	2 茅 野 林 造 (株)日本製鋼所新事業推進本部副本部長	
15 横田 明善 (株)島津製作所分析計測事業部課長	3 兒 島 洋 一 (株)UACJ R&D センター副所長	
	4 吉 永 直 樹 日本製鉄(株)フェロー	



新 入 会 員

(2022年9月21日～2022年10月20日)

正 員

寺前 俊哉 日立金属株式会社      松浦 準 太陽誘電株式会社      横田 明善 株式会社島津製作所  
西川 嗣彬 国立研究開発法人物質・材料研究機構

学 生 員

岩本 和樹 豊橋技術科学大学      工藤 千英 東北大学      藤井 洸太 豊橋技術科学大学  
香川 颯太 豊橋技術科学大学      西野 賢輔 豊橋技術科学大学

 住所変更などのお手続きは、ホームページ：入会・会員→会員マイページをご利用下さい。

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員，締切日，問合せのみ掲載。  
 有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。  
 「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円+税  
 ホームページのみ掲載；10,000円+税  
 〈その他の記事〉原則として有料掲載。  
 原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。  
 原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)  
 E-mail: materia@jimm.jp

公 募

◇龍谷大学先端理工学部(助教)公募(再募集)◇

**公募人員** 助教(任期付) 1名  
**所 属** 応用化学課程  
**専門分野** 無機・セラミックス系分野  
**担当科目** 化学合成実験，アドバンスト物質科学合成実験，  
 化学の英語などの予定  
**応募資格** ①博士の学位を有するか，着任までに学位取得の  
 見込みがあること。  
 ②大学教育・学生指導に熱意があること。  
 ③専門分野に研究実績があり，新しい研究分野の  
 開拓に意欲があること。  
 ④課程・学部の諸業務に意欲的に取り組んでいた  
 だけること  
 ⑤本学の建学の精神を尊重するとともに，教育活  
 動を始めとする業務に意欲的に取り組む意志を有  
 すること  
**着任時期** 2023年4月1日(予定)  
**勤務形態** 常勤，任期5年(再任はありません)  
**応募書類** 1)履歴書(様式1，写真貼付)  
 2)教育業績・職務実績書(様式2)，研究業績書  
 (様式3，著書や論文などカテゴリに分けて記  
 載して下さい)  
 3)主要論文別刷り(3編以内，コピー可)  
 4)現在までの研究概要(様式5，図表を入れて  
 2,000字程度)  
 5)教育と研究に関する抱負(様式6，1,000字程度)  
 6)本人に関する所見を求めうる人(二人)の氏  
 名・所属および連絡先  
 ※書式(様式)は [https://www.ryukoku.ac.jp/employment/  
 index.html](https://www.ryukoku.ac.jp/employment/index.html) よりダウンロードして下さい。  
**書類送付先** 〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5  
 龍谷大学先端理工学部応用化学課程  
 課程主任 中沖隆彦  
 \*封筒の表には「助教応募書類」と朱書きし，簡易書留にて郵  
 送して下さい。  
**応募期限** 2022年12月20日必着  
**問合せ先** 応用化学課程 課程主任 教授 中沖隆彦  
 (E-mail: nakaoki@rins.ryukoku.ac.jp)  
 待遇などの詳細は直接メールにてお問合せ下さ  
 い。

公 募

◇大阪大学産業科学研究所 F3D 実装協働研究所  
 特任研究員(常勤)公募◇

**職名・人数** 特任研究員(常勤) 1名  
**所 属** 大阪大学 産業科学研究所 フレキシブル 3D  
 実装協働研究所  
<https://www.f3d.sanken.osaka-u.ac.jp/>  
**勤務場所** 吹田キャンパス(大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)  
**専門分野** 材料工学  
**職務内容** 半導体や磁性材料の新規接合技術の開発を目標と  
 して，合金作製，合金微粒子や急冷リボンの製  
 造，ならびに各種分析技術を駆使した材料評価の  
 研究を行う。

応募資格

[必須条件]

- 博士：材料分野，粉末冶金分野，又はナノテクノロジー分  
 野など
- 金属・合金材料など材料組織の知識を有すること

[望ましい条件]

- ガスアトマイズ法や液体急冷法による合金粉末・リボンの  
 経験
- アーク溶解炉や真空溶解炉を用いた合金作製の経験
- SEM, XRD, DSC, EDX, TEM 等の各種分析評価の経験

**採用日** 2023年4月1日以降(応相談)

**契約期間** 採用日から1年間(更新する場合あり)

※雇用期間満了後，更新する場合，採用日から最長10年を  
 期限とする。

応募書類

1. 履歴書(本学応募用履歴書をホームページからダウンロ  
 ードして下さい.)  
<https://www.osaka-u.ac.jp/ja/news/employ/links>
2. これまでの研究の概要(A4で2ページ以内)
3. 研究業績リスト(査読のある原著論文，国際会議論文，  
 総説・解説，著書，特許，受賞歴，外部資金獲得状況  
 (研究経費額，代表のみ)等

**送付・問合せ先** 応募書類を1つのPDFファイルにまと  
 め，メール件名を「F3D 特任研究員公募」として，以  
 下のアドレス宛に送付して下さい。書類の容量は10  
 MB以下にすること。

電子メール [kojissn@sancken.osaka-u.ac.jp](mailto:kojissn@sancken.osaka-u.ac.jp)

(受理の返信がない場合はお問い合わせ下さい。)

※添付ファイルにはパスワードを付し，パスワードは別送し  
 して下さい。

**問合せ先** 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8 番 1 号

大阪大学 産業科学研究所 F3D

特任准教授 中山幸仁

☎ 06-6879-4294

**応募期限** 2023年1月31日(火)(候補者が決定次第締切)

**選考方法** 書類審査を行ったのち，面接審査を行います。面  
 接はオンラインで行う可能性があります。



ガラスに新しい輝きを  
ニューガラスフォーラム

## 研究テーマ募集中！ 2023年度 ガラス研究振興プログラム

ガラス産業連合会および(一社)ニューガラスフォーラムは、短期的な視点に捉われずに、ガラス分野の発展に貢献する可能性を秘めた研究提案をしていただいた若手の研究者に対して、2022年度より研究助成制度を開始しております。

**応募資格：**主たる研究者は日本の大学、その附置研究所、高等専門学校等の教育機関または公的研究機関に所属する45才以下の職員。グループでの応募も可能です。

**コース別募集；**I、ガラスエキスパートコース II、ガラスチャレンジコース

**テーマ募集するガラス研究領域(例)：**基礎科学、製造技術、環境対応技術、評価技術

**研究助成額と研究期間：**1件あたりの研究助成額の上限は、900万円/期間、最低額500万円/期間。研究期間は2023年4月から3年間。

**採択数：**1-2件。他に調査研究(1年間、上限100万円/年)若干

**選考日程と採否通知：**選考は、ニューガラスフォーラム ガラス研究振興協力会研究審査会にて行います。

**応募受付期間：**2022年9月から12月23日(事務局必着)

**ヒヤリング・選考：**2023年1-2月

**採否通知：**2023年3月末

**助成金振込：**2023年5月予定

詳しくはホームページをご覧ください。

<https://www.newglass.jp/kenkyu/2023/>

内容についてご不明な点がございましたら、下記までお問合せ下さい。

**問合先：**一般社団法人ニューガラスフォーラム  
ガラス研究振興協力会  
〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-21-16  
☎ 03-6279-2605  03-5389-5003  
(事務局) 松野 matsuno@ngf.or.jp  
種田 taneda@ngf.or.jp

## ◇特別・合同シンポジウム(第10回 貴金属シンポ)◇ 貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線

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、レアメタル研究会(第104回レアメタル研究会)による特別・合同シンポジウム

■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

■協賛 (一社)軽金属学会、(一社)資源・素材学会、(一社)新金属協会、(公社)日本化学会、(公社)日本金属学会、(一社)日本鉄鋼協会(五十音順)

■開催場所 リアル講演会+講演のネット配信(Zoom Webinar+YouTube)のハイブリッド形式  
(コロナウイルス感染状況によってはオンラインのみに変更となる可能性有)

■参加登録・お問い合わせ  
岡部研 学術専門職員 宮崎智子  
(E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

■会費 参加費 無料  
資料代【今回は代金を頂きませんので、寄付をご検討ください。】

### 第10回 貴金属シンポジウム

2023年1月6日(金) 14:00~ (2022.11.1現在)

東京大学 生産技術研究所 An棟 2F コンベンションホール および Zoom Webinar+YouTube

テーマ：貴金属の製錬・リサイクル

### ■講演会プログラム【敬称略】

★プログラムの順番等は変更する可能性があります★

司会

東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門

特任教授 黒川晴正

14:00-14:10

開会の挨拶 東京大学 生産技術研究所 所長, 教授 岡部 徹

14:10-14:40

PGM 回収方法の検討(仮)

三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター分離精製領域

主任研究員 仲家新太郎

14:40-15:10

貴金属湿式回収プロセスでの金還元工程の改善について

住友金属鉱山株式会社 金属事業本部東予工場

精金課課長 土岐典久

15:10-15:20 —休憩—

司会

東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門

特任講師 大内隆成

15:20-15:50

JX 金属の銀回収プロセスについて(仮)

JX 金属株式会社 日立工場 HMC 製造部長 平出正幸

15:50-16:20

環境・エネルギー関連触媒への取り組み(仮)

田中貴金属工業株式会社 市川工場 触媒開発セクション

チーフマネージャー 菊原俊司

16:20-16:50

小規模金採掘精錬(ASGM)における水銀の消費と密輸フローの検出

千葉大学大学院 工学研究院 先進理化学専攻 共生応用化学コース

助教 吉村彰大

16:50-17:00

閉会の挨拶

東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門

特任教授 所 千晴

17:30-

研究交流会・意見交換会(開催未定)

レアメタル研究会ホームページ URL:

[https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40\\_j.html](https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html)

## 集 会

### ◇NIMS 先端計測シンポジウム2023◇ 物質・材料研究を加速させる先端計測研究 ～先端計測プロジェクト最終報告会～

開催期日 2023年2月24日(金)13:00-17:30開催

会 場 物質・材料研究機構(千現地区), オンライン  
(Zoom)ハイブリッド

主 催 「先進材料イノベーションを加速する最先端計測  
基盤技術の開発」プロジェクト

参加費 無料

HP: [https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/  
events/amcp\\_sympo2023.html](https://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/amcp_sympo2023.html)

参加登録 登録はホームページからお願い致します。

締 切 2023年2月22日(水)12:00

問合わせ 先端計測シンポジウム2023事務局

(Mail) [amcs2023@nims.go.jp](mailto:amcs2023@nims.go.jp)

☎ 029-851-3354 内線3861

掲示板はホームページにも掲載されております。

## 欧文誌編集委員会からのお知らせ

### ～欧文誌オンラインジャーナル フリーアクセスのお知らせ～

#### ◆掲載後半年経過した論文のフリーアクセスのお知らせ

Materials Transactions 誌では、掲載後半年経過したすべての論文に会員、非会員を問わず誰でも無料でアクセスならびにダウンロードができるサービスを行っております。

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

Materials Transactions 誌では、『公開後すぐに、できるだけ多くの読者に読んでもらいたい!!』というご要望に応えるため、投稿・掲載費用に、追加費用(33,000円(税込))をお支払いいただければ、半年間の認証期間を設けることなく、公開即フリーダウンロードを可能とするサービス(Open Choice)がございます。

～是非、ご活用下さい。～

## 2022年秋期(第171回)講演大会記録

2022年秋期講演大会は、9月20日(火)から23日(金)の期間、福岡工業大学で、9月28日(水)にオンラインで開催した。

- 9月20日(火) 14:30~18:00 ポスターセッション(FITアリーナ)
- 9月21日(水) 8:30~10:00 ポスターセッション(台風の影響による振替分)(FITアリーナ)
- 9:00~9:40 開会の辞、各賞贈呈式(FITホール)
- 10:00~17:35 一般講演、各種シンポジウム講演、各賞受賞講演、(FITホール、C棟~D棟17会場)
- 12:10~12:50 第14回企業ランチョンセミナー
- 18:30~20:30 懇親会(ザ・ルイガンズ スパ&リゾート)
- 9月22日(木) 9:00~17:50 一般講演、各種シンポジウム講演、各賞受賞講演、共同セッション、国際セッション(FITホール、B棟~D棟17会場)
- 9月23日(金) 9:00~17:00 一般講演、各種シンポジウム講演、各賞受賞講演、共同セッション、国際セッション(FITホール、B棟~D棟17会場)
- 12:00~13:25 ランチタイム学生キャリアサポートセミナー

9月20日~9月23日

総合受付(9月20日 FIT アリーナ、9月21~23日 C棟1階)

付設機器・カタログ展示会(E棟3階)

World Materials Day Award 展示(一般教育棟 B棟1階)

9月28日(水) 14:00~16:30 高校生ポスターセッション(オンライン)

### 開会の辞(9月21日)

中島英治実行委員長より挨拶があり、続いて、中野貴由会長より開会の挨拶があった。



中島大会実行委員長のご挨拶。

中野会長の開会のご挨拶。

### 贈呈式(9月21日)

中野貴由会長の式辞に続き、下記の贈呈式を行った。

第19回村上記念賞贈呈式 1名に対し賞状、賞牌ならびに賞金贈呈。(受賞者;まてりあ11号724頁)

第19回村上奨励賞贈呈式 3名に対し賞状ならびに賞金贈呈。(受賞者;まてりあ11号724頁)

第32回奨励賞贈呈式 8名(学術部門6名、技術部門2名)に対し賞状ならびに賞牌贈呈。

(受賞者;まてりあ11号725頁)

第45回技術開発賞贈呈式 1件5名に対し賞状ならびに楯贈呈。

(受賞者;まてりあ11号726頁)

第70回論文賞贈呈式 4編13名(物性部門1編、力学特性部門1編、材料化学部門1編、材料プロセッシング部門1編)に対し賞状ならびに楯贈呈。

(受賞者;まてりあ11号727頁)

第2回新進論文賞贈呈式 6編6名に対し賞状贈呈。

(受賞者;まてりあ11号728頁)

第12回まてりあ賞 3編6名(まてりあ論文賞2編、まてりあ啓発・教育賞1編)に対し賞状贈呈。

(受賞者;まてりあ11号730頁)



~受賞者の皆様、おめでとうございます!~

### 日本金属学会・日本鉄鋼協会合同懇親会(9月21日)

日時:9月21日(水)18時30分~20時30分

場所:ザ・ルイガンズ スパ&リゾート「Grand Garden」  
(福岡市東区大字西戸崎18-25)

参加者:76名(本会への申込者・招待者40名)

開会の辞・司会 九州大学教授 波多 聡  
大会実行委員長挨拶 九州大学教授 中島英治  
来賓挨拶 福岡工業大学学長 下村輝夫  
日本金属学会会長挨拶 大阪大学教授 中野貴由  
日本鉄鋼協会会長挨拶・乾杯 東北大学教授 古原 忠  
懇談  
余興・金管五重奏 九大フィルハーモニーオーケストラ  
閉会の辞 九州大学教授 中島邦彦  
花火観覧



下村学長のご挨拶。



着席懇親会です。



金管五重奏。

### 大会参加者

1,500名(事前:1,394名、後期(当日):106名)

• 有料申込数1,364名

正員653名、学生員571名、非会員一般55名、非会員学

生32名, 維持員会員社員33名,  
協賛学協会(鉄鋼協会)会員21名)

●無料参加者数135名

受賞講演者14名, 高校生ポスター参加者23件, 65歳以上会員・名誉員60名,

非会員基調講演・招待講演者・国際セッション講演者37名

※日本鉄鋼協会の会員の参加費は, 本会会員と同額とした。

### 学術講演会(9月20日~23日)

最終講演件数 996件

欠講9件(講演番号:一般講演 No. 76, No. 180, 公募シンポジウム S1.47, S4.6, S9.19, ポスターセッション: P109, P115, P187, 高校生・高専学生ポスターセッション: HSP16)

公募シンポジウム講演9テーマ264題(奨励賞受賞講演2題, 村上記念賞受賞講演1題, 基調講演49題含む)

企画シンポジウム5テーマ 30題

国際セッション9題(TMS ヤングリーダー scholar 講演1題含む)

一般講演407題(奨励賞受賞講演5題, 技術開発賞受賞講演1題, 村上奨励賞受賞講演3題, 外国人特別講演1件, 招待講演3件含む)

共同セッション2テーマ 21題

ポスターセッション 242題

高校生ポスター 23題

講演会場19会場(A~R会場, ポスターセッション会場)



Assistant Prof. Miller. Thanks for coming.

### 第39回ポスターセッション(9月20日, 21日)

日時: 9月20日 14:30~18:00,

9月21日 8:30~10:00

第一部 14:30~16:00

第二部 16:30~18:00

(台風の影響による振替) 9月21日 8:30~10:00

場所: 福岡工業大学 FIT アリーナ

242件のポスター発表が行われ, 優秀ポスター賞審査対象となっている225件の内容・発表について審査が行われた。コロナ禍での開催であったが, 3年ぶりの現地開催で多くの聴講者が来場し, ポスターセッション会場は大変盛況であった。会期直前の台風14号の影響により公共交通機関が乱れたため, 9月21日にも発表時間を設け, 欠講を最小限に留めることができた。

9月29日「優秀ポスター賞」授賞者41名が決定し, 受賞者を本会講演大会ホームページで発表した。

### 第8回高校生・高専学生ポスターセッション(9月28日)

日時: 9月28日14:00~16:30

開催形態: オンライン

前半 14:00~15:00

後半 15:30~16:30

23件の高校生・高専学生(3年生以下)ポスター発表および審査が行われた。結果は9月30日に講演大会ホームページにて日本金属学会会長賞1件, 最優秀賞1件, 優秀賞10件の授賞を発表した。

事前に発表者から提出されたポスター画像をポスター掲示システム上に掲載し, 発表は各 Zoom ミーティングで行った。熱心に取り組んだ研究内容の発表がなされ, 審査員や聴講者は興味深く質疑する様子が見受けられた。発表した学生は大学教員等からのアドバイスを熱心に聞き, 今後の研究の視野が広がったと喜ぶ姿が見受けられた。他校の発表を聴講する高校生発表者もあり, 高校生同士の交流も行われていた。また, 今回も指導教員交流会(17時~18時オンライン)を実施し, 教員間の情報交換の場を設けた。

### 金属学会・鉄鋼協会共同セッション

「チタン・チタン合金」20題(金属13題, 鉄鋼7題)は9月22日および23日に鉄鋼協会会場11で開催した。

「超微細粒組織制御の基礎」は申し込みがなく行わなかった。

「マルテンサイト・ベイナイト変態の材料科学と応用」21題(金属8題, 鉄鋼13題)は9月22日~23日に金属学会 R 会場で開催した。

### 国際セッション

第1回開催テーマ「各国の金属および材料に関する研究動向と最近のトピックス」として9月22日と23日の午後にハイブリッドで開催した。日本から2名, インドから1名, 韓国から2名, オーストラリアから2名, 中国から1名(オンライン), 米国から1名(TMS Young leader)が講演した。9月23日には国際セッション講演者および会長, 講演大会委員会正副委員長, 国際学術交流委員会正副委員長らで懇親会を行った。

### 付設機器・カタログ等展示会(第46回)

機器展示11社の出展の協力を得た。各社のご厚意に感謝いたします。

常時開設 オンライン機器展示会

### 第14回企業ランチョンセミナー(9月21日)

昼休み時間帯に昼食(軽食)をとりながら, 講演大会参加者に最新の技術情報を聴講いただく, ランチョンセミナーを開催した。

以下の企業が30分程度のセミナーを行い, 参加者数は35名であった。

●オックスフォード・インストゥルメンツ(株)(G会場)

### オンライン学生キャリアサポートセミナー(9月23日)

企業が学生会員に向けて, 会社概要, 今後の採用情報, インターンシップ募集情報, 研究開発動向等を紹介する企画を実施した。以下の企業がオンライン会場で30分程度のオン

ライン説明会を行い、参加学生は熱心に聴講していた。参加者は合計36名であった。

- 住友電気工業㈱
- 大和工業㈱
- 住友金属鉱山㈱
- ㈱豊田中央研究所
- 東邦チタニウム㈱

### 託児室

9月20日(火)～23日(金)に託児室を開設した。

〈利用者数〉

9月20日 1名, 9月21日 4名, 9月22日 6名, 9月23日 6名

利用人数に応じてシッター2名～3名体制で実施した。

### 第20回 World Materials Day Award

材料系国際学会連携組織である IOMMMS(International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では、World Materials Dayを制定し、本年は2022年11月2日(水)に世界同時に、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰している。日本金属学会では、次の方が授賞した。

発表・審査日時：9月22日(木)11:00～12:00

場所：福岡工業大学C棟1階

〈Winner(優秀賞)〉 1件

「見て、触れて、知る材料の世界!!」(第2部門)

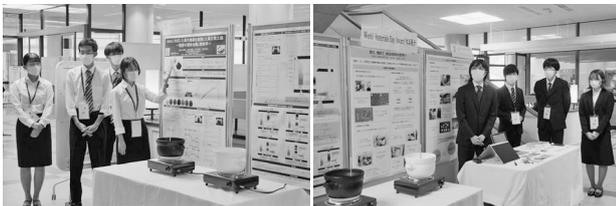
久留米工業高等専門学校 浦悠太郎君, 久保山蓮太郎君, 白濱ひなた君, 長谷川菜花君, 藤尾葉月君, 御園樹君, 村上優翔君

〈第2部門賞〉(1件)

SDGsに対応した黒色釉薬を施した萬古焼土鍋～釉薬の遷移金属と熱効率～

鈴鹿工業高等専門学校 池田衣梨亜君, 鳥羽真綾君, 白井颯志君, 水野雄太君

※(部門の説明)第2部門：学園祭やキャンパスオープンデー等での該当する展示物, 作品等  
第3部門：その他(材料教育プロジェクト, 青少年対象の材料実験等)



久留米工業高専.

鈴鹿工業高専.

### 大会雑記

福岡工業大学での講演大会は初めての開催であった。新型コロナウイルス感染症拡大が始まってからオンライン開催が続いていたが、3年ぶりに現地開催の秋期講演大会は、会期直前の台風14号の影響で航空ダイヤや新幹線の計画運休等で参加者の足に影響を受けたが、会期中は晴天に恵まれ大変盛会裡に終了した。

本会の講演は福岡工業大学のFITホール、B棟、C棟、D棟の18会場で開催した。また、ポスターセッションはFITアリーナで行われた。会場のある福岡工業大学は、博多駅からJR鹿兒島線で15分程度で最寄り駅「福工大前」駅に到着し、下車すぐにキャンパスという大変アクセスのよい立地であった。

懇親会はコロナ禍において参加者への検査を徹底し、「ザ・ルイガンズ スパ&リゾート」で開催した。福岡工業大学から会場までシャトルバスを運行し懇親会参加者のアクセスの便をはかった。懇親会では九州大学フィルハーモニーの演奏のほか花火打ち上げが行われ、参加者の歓談が一層盛り上がり盛会裡に終了した。

福岡工業大学での日本金属学会講演大会開催に当たって、中島英治実行委員長をはじめとする実行委員の福岡工大の北山幹人先生、久保裕也先生ほか皆様には準備当初より長期にわたり、大変なご努力とご配慮を頂き、そのご尽力により大会を盛会裡に運営することができました。お忙しい中を本会のために長期間を割き、諸般について万端のご協力を頂いた実行委員の方々をはじめアルバイト学生の皆様、大学関係者各位に対しまして、衷心より厚くお礼申し上げます。また、諸般ご協力頂いた福岡コンベンションビューロー中上様にも厚くお礼申し上げます。



福岡工業大学にて.



日本金属学会誌掲載論文  
Vol. 86, No. 12 (2022)

—論文—

炭素無添加 Fe-Ni 基合金 HR6W における Fe<sub>2</sub>W ラ  
ーベス相の析出挙動 原田大基 寺田芳弘

AZ91D 合金射出成形品の金属組織, 機械的性質およ  
び熱的性質に及ぼすグラファイト添加の影響  
秀嶋保利 前田郁也 福田忠生 尾崎公一

Al-10Si-Mg 合金鋳物の熱処理時の寸法変化の推定  
八百川盾 大石敬一郎 董 樹新

Materials Transactions 掲載論文  
Vol. 63, No. 12 (2022)

—Regular Article—

Materials Physics

Ternary Diffusion and Thermodynamic Interaction  
in the  $\beta$  Solid Solutions of Ti-Al-Zr Alloys at 1473  
K Tomoshi Takahashi, Yoritoshi Minamino,  
Toshiaki Manaka and Mitsuharu Todai

Mechanics of Materials

Influence of Hydrogen on the Damage Behavior of  
IMC Particles in Al-Zn-Mg-Cu Alloys  
Ryoichi Oikawa, Kazuyuki Shimizu, Yasuhiro Kamada,  
Hiroyuki Toda, Hiro Fujihara, Masayuki Uesugi and  
Akihisa Takeuchi

Fatigue Property of Electroless Ni-P Plated  
A7075-T6511 Alloy Affected by Plated Film Com-  
position Ryohei Shinno, Makoto Hino,  
Ryoichi Kuwano, Koji Monden, Masaaki Sato,  
Yukinori Oda, Naoki Fukumuro, Shinji Yae,  
Keitaro Horikawa and Teruto Kanadani

Abnormal Sound Detection in Pipes Using a Wire-  
less Microphone and Machine Learning  
Kota Notani, Takahiro Hayashi and Naoki Mori

Effects of Punch Geometry on Formability and  
Forming Load -Forming of Tube with Differential  
Wall Thickness by Ironing of Inner Surface-  
Nasa Kawagoshi, Shohei Tamura and Takeshi Kawachi

Effect of Reinforcing Steel Fiber on Permeability  
of High Strength and Ultra-Low Permeability  
Concrete Kotone Sakemoto, Masaji Kato,  
Yusuke Ishii, Kiyofumi Kurumisawa and Yoshitaka Nara

Materials Chemistry

Corrosion Behavior of Type 304 Stainless Steels in  
Highly Concentrated Lithium Salt Solutions  
Hiroaki Tsuchiya, Satoshi Tokuoka and Shinji Fujimoto

Fabrication of Silver Nanoparticles/Chitosan  
Nanofibers Composite Material Using a High-  
Pressure Wet-Type Jet Mill and Their Antibacteri-  
al Properties Eiji Fujii, Yoshihiko Kimura,  
Kazuhiro Takahashi, Mitsuaki Furutani and Kota Ogura

Materials Processing

Non-Equilibrium Phase Crystallization of Al-Si  
Alloy Close to Eutectic Composition by Mechani-  
cal Vibration Yuichiro Murakami, Kenji Miwa,  
Junichi Shinoda, Takashi Honda and Naoki Omura

Engineering Materials and Their Applications

Oxide Dissolution Mediated Formation of Con-  
ducting Filament in ReRAM Devices: A Phase  
Field Study Arijit Roy and Pil-Ryung Cha

Effect of SiC Content and Particle Size on the  
Self-Healing Property of Plasma-Sprayed En-  
vironmental Barrier Coatings  
Kent Mitani, Hiroki Saito, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa,  
Takaya Masuda and Naoki Okamoto

Tunneling Magnetodielectric Effect in Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Granular Films  
Moe Kimura, Yang Cao, Hanae Kijima-Aoki,  
Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma and  
Hiroshi Masumoto

Fundamental Investigation of Various Factors Af-  
fecting the Occurrence of Solvent Cracking for  
Unplasticized Poly Vinyl Chloride Pipes in Build-  
ing Equipment Noriyuki Tanaka, Toshiki Kitamura,  
Shigeru Sato, Taro Yamaguchi, Shoichi Nakai,  
Makoto Imaji, Akihiro Konno, Mutsumi Kaneko,  
Takashi Shimokawara and Kazuhisa Takatsuji

Announcement

まてりあ 第62巻1号 予告

特集「材料の機械的性質に及ぼす転位の役割」

[講義ノート] 金属腐食の概要と局部腐食 —腐食基礎— I  
……………篠原 正

[最近の研究] 重回帰分析による金属硫化物系 CO<sub>2</sub> 還元電極触媒  
の設計指針の提示 ……………山口 晃 他

—他—  
(編集の都合により変更になる場合がございます)



まてりあ61巻(2022)の総目次はホームページに掲載となります。

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
<b>2022年12月</b>				
1	第348回塑性加工シンポジウム「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)(11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/	
5～1.7	第13回社会人のための表面科学ベーシック講座(オンライン)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.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)(11号815頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.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)(11号813頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.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
9	カーボンニュートラルに貢献する溶接技術(東京+オンライン)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 http://www.jwes.or.jp/	
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ニーズとシーズ」(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/	
<b>2023年1月</b>				
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)(本号825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	
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・バイオミメティクス・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51回ガスタービンセミナー(東大+オンライン)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.or.jp http://www.gtsj.org/	
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/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
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/	
28	第28回高専シンポジウムオンライン(米子+オンライン)	高専シンポジウム協議会	TEL 0859-24-5161 date@yonago-k.ac.jp https://kosen-sympo.org/	
<b>2023年2月</b>				
2	第350回塑性加工シンポジウム「積層造形技術の最前線」(東北大金研+オンライン)	日本塑性加工学会	TEL 022-215-2118 kenta.yamanaka.c5@tohoku.ac.jp http://www.jstp.or.jp	
3~4	第28回電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—(三島)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科 会他	TEL 03-3828-7723 shiraishi@jsap.or.jp http://www.edit-ws.jp/	
7	第351回塑性加工シンポジウム「医療分野に求められる加工技術の高度化と多様性」(京都工芸繊維大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	1.31 80名
18	ミルフィーユ構造の創製とキンク強化:新強化原理として見えてきたこと(東工大)(本号919頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	事前 2.12
<b>2023年3月</b>				
3	第2回計算イオニクス研究会(第83回固体イオニクス研究会)(ファインセラミックスセンター)	日本固体イオニクス学会	TEL 052-871-3500 kuwabara@jfcc.or.jp	
6	第48回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」(東京)	材料技術教育研究会	TEL 047-431-7451 jimukyoku@mskoshukai.jp	2.22
7	日本顕微鏡学会第47回関東支部講演会(オンライン)	日本顕微鏡学会関東支部	http://microscopy.or.jp/kanto2022/ TEL 022-217-5374 y-sato@tohoku.ac.jp	
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913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
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	
13~15	2022年度量子ビームサイエンスフェスタ(つくば+オンライン)	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, J-PARCセンター 他	qbsf2022-office@ml.post.kek.jp https://www2.kek.jp/imss/qbsf/2022/	
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914頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	1.13
<b>2023年5月</b>				
15~19	IEEE International Magnetics Conference (Intermag 2023)(仙台)	IEEE Magnetics Society	intermag2023@congre.co.jp	
30~31	第39回希土類討論会(札幌)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp https://www.kidorui.org/	発表 1.31
<b>2023年8月</b>				
27~31	The International Conference on Sintering 2023 (Sintering 2023国際会議)(岐阜)	日本セラミックス協会	info@sintering2021.org https://www.sintering2021.org/	参加 2.15
<b>2023年9月</b>				
19~22	日本金属学会秋期講演大会(富山大学五福キャンパス)(2023年5月号会告予定)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	
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/	

◇ 事務局年末年始休業のお知らせ ◇

2022年12月29日(木)~2023年1月5日(木)

◇事務局より◇ 本年は大変お世話になりました。来年もどうぞ宜しくお願い致します。

まてりあ 第61巻 第12号 (2022) 発行日 2022年12月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

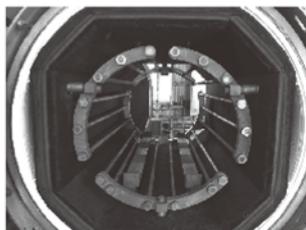
〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町10-10

# 高断熱+省エネ

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

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- 回転式アルミ脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造

高温真空炉



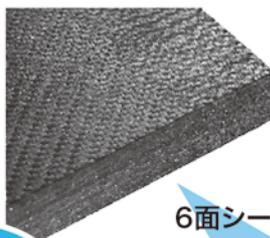
カーボンヒーター



シール



6面シート  
貼り



カーボンフェルト



## CO<sub>2</sub>削減



## メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

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



# 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](mailto:info@meihosha.co.jp) HP [www.meihosha.co.jp](http://www.meihosha.co.jp)

# 極微を観る

私たちJEOLグループは1949年に電子顕微鏡の開発・製造会社として設立されました。これからも電子顕微鏡のリーディングカンパニーとして、ナノテクノロジー、バイオテクノロジー、ライフサイエンスなどさまざまな分野に最適なソリューションを提供していきます。



**JEM-F200**  
多機能電子顕微鏡



**JSM-IT800SHL**  
ショットキー電界放出走査電子顕微鏡



**JXA-iHP200F**  
電子プローブマイクロアナライザー



**JIB-4700F**  
複合電子ビーム加工観察装置

**JEOL**  **日本電子株式会社**

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL:(042)543-1111(大代表) FAX:(042)546-3353  
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

JEOLグループは、「理科学・計測機器」「産業機器」「医用機器」の3つの事業ドメインにより事業を行っております。  
「理科学・計測機器事業」電子光学機器・分析機器・計測検査機器 「産業機器事業」半導体関連機器・金属3Dプリンター・成膜関連機器/材料生成機器 「医用機器事業」医用機器