

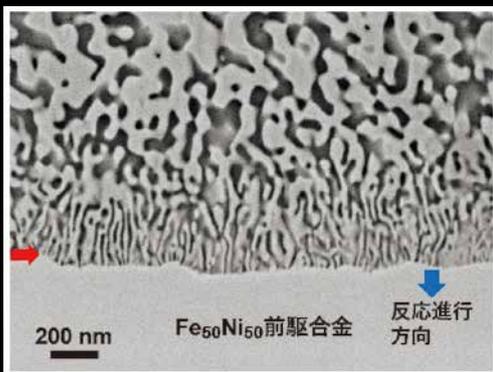
Materia Japan

まてりあ Vol.62

MTERE2 62 (2) 77~150 (2023)

No.2

2023



- ・ 金属液体中でナノポーラス金属を作る新技術
- ・ 電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題
- ・ 高純度マグネシウムを用いた医療用インプラント製造技術の開発

講義
ノート

金属腐食の概要と局部腐食 II
～各種金属の耐食性～

実学
講座

金属材料実験の手引き 1. 組織観察
1-9 その他の組織観察法

- ・ 新技術・新製品
- ・ 科学館めぐり 本多光太郎資料館（愛知県岡崎市）

ボールミルといえば、レッチェ 全13種類

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



www.retsch.jp

温度重視



冷却も加熱もできる
レッチェ ミキサーミル MM500 コントロール

-100℃ ~ 100℃の温度コントロール

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

パワー重視



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

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

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

処理量（少）重視



複数サンプル同時粉砕
レッチェ ミキサーミル MM500 VARIO

* 2 個架けタイプの MM400/200 もございます

粉砕ジャーを最大 6 個同時にセット。生体試料や細胞破壊にも適しています。

▶ 粉砕ジャーのサイズ：1.5 ml ~ 50 ml

温度重視



凍結粉砕に特化
レッチェ 凍結粉砕機 クライオミル

液体窒素で常に -196℃の凍結粉砕

▶ 粉砕ジャーのサイズ：5 ml ~ 50 ml

パワー重視 + 温度重視



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

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

▶ 粉砕ジャーのサイズ：50 ml ~ 125 ml

処理量（中〜多）重視



ボールミルのクラシック
レッチェ 遊星ボールミル PM 100

* 2 個架け PM200、4 個架け PM400 もございます
公転と自転を組み合わせた遠心力で、従来のボールミルでは実現不可能な強力な粉砕力

▶ 粉砕ジャーのサイズ：12 ml ~ 500 ml

切断・埋込・研磨 / ポリッシング・硬さ試験機のことなら



自動研磨機

Qポル XL

www.qatm.jp

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

本体イメージ



特長

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

仕様

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

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



ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社

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

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

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

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

2

2023
Vol.62
No.2

まてりあ

最近の研究	金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属およびヘテロ複合材料の開発 和田 武 Yeon Beom Jeong Soo Hyun Joo 加藤秀実 77 金属液体中で起こる脱成分を利用したナノポーラス金属作製法を紹介。ハイエントロピー合金の超微細ナノポーラス化や強度と延性を両立する複合材料創製に成功。
	電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題 関 剛斎 85 強磁性規則合金を用いた電流-スピン流変換と磁性層を有する金属人工格子を用いた電流-熱流変換に関する最近の取り組みについて紹介。
技術資料	高純度マグネシウムを用いた医療用インプラント製造技術の開発 井上 誠 上田恭介 峯田才寛 会田哲夫 松島 稔 山口一良 93
講義ノート	金属腐食の概要と局部腐食 II～各種金属の耐食性～ 篠原 正 99 実環境での腐食挙動を例に挙げながら、各種金属材料の耐食性について解説。構造材料や電気・電子材料の多くは大気環境中で使われており、そこでの腐食(大気腐食)についても紹介。
物性・技術テク最新線	熱関連材料データベース PropertiesDB Web の開発と蓄熱材探索への応用 石田豊和 106
実学講座	金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-9 その他の組織観察法 中村篤智 113
新技術・新製品	PWHT 対応フラックス入りワイヤ TRUSTARC™ DW-A61LSR・ TRUSTARC™ DW-A62LSR の開発 井元雅弘 名古屋秀徳 岡崎喜臣 北川良彦 高和真名 笹倉秀司 永見正行 加納 寛 122 強度、耐熱性およびせん断加工性に優れた無酸素銅「MOFC®-HR (Heat Resistance)」の開発 飯原智美 森川健二 福岡航世 伊藤優樹 末廣健一郎 船木真一 牧 一誠 125
科学館めぐり	本多光太郎資料館(愛知県岡崎市) 北村一浩 128
研究所紹介	兵庫県立大学高度産業科学技術研究所のご紹介 鈴木 哲 131
材料ニュース	純鉄圧粉磁心の保磁力定量解析と材料開発への応用 高下拓也 中村剛慶 竹原万莉那 132
本会記事	会告 137 会誌・欧文誌 2 号目次 146 次号予告 143 新入会員 148 金属学会シンポジウム 144 行事カレンダー 149 掲示板 145 追悼 150

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

今月の表紙写真 Fe₅₀Ni₅₀ 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬した際に脱成分によって反応最前線(赤矢印)にナノスケールのポーラス構造体が発達する過程を観察した SEM 像。(和田 武 Yeon Beom Jeong Soo Hyun Joo 加藤秀実 著 78頁 図3より改変掲載)

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

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

Materia Japan

Volume 62 Number 2 February 2023

CONTENTS

Current Research

Development of Bicontinuous Nanoporous and Heterostructured Metals by Liquid Metal Dealloying
Takeshi Wada, Yeon Beom Jeong, Soo Hyun Joo and Hidemi Kato 77

Recent Progress and Issues for Materials Enabling Interconversion between Electric Current, Spin Current,
and Heat Current
Takeshi Seki 85

Technical Notes Technology Development Results on Biomedical Materials with High Purity Magnesium
Makoto Inoue, Kyosuke Ueda, Takahiro Mineta, Tetsuo Aida,
Minoru Matsushima and Kazuyoshi Yamaguchi 93

Lecture Notes Corrosion and Protection of Metals II ~Corrosion Behaviors of Metals and Alloys~
Tadashi Shinohara 99

Latest Data on Science and Technology

Thermal Materials Database (PropertiesDB Web) and Its Application for Exploring Thermal Storage Materials
Toyokazu Ishida 106

Practical Courses

Experimental Guides for Metallic Materials: 1. Microstructural Observation:
1–9 Other Microstructural Observation Techniques
Atsutomo Nakamura 113

Novel Technologies and Products

Development of Flux Cored Wire for PWHT “TRUSTARC™ DW–A61LSR” and “TRUSTARC™ DW–A62LSR”
Masahiro Inomoto, Hidenori Nako, Yoshitomi Okazaki, Yoshihiko Kitagawa,
Mana Takawa, Shuji Sasakura, Masayuki Nagami and Satoru Kano 122

Development of MOFC–HR: High Strength, High Heat–Resistance Oxygen–Free Copper with Superior Shearing
Quality
Tomomi Iihara, Kenji Morikawa, Kosei Fukuoka, Yuki Ito, Kenichiro Suehiro,
Shinichi Funaki and Kazunari Maki 125

Welcome to Science and Technical Museums

Kotaro Honda Museum (Okazaki, Aichi) Kazuhiro Kitamura 128

Welcome to My Laboratory

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo Satoshi Suzuki 131

Materials News Quantitative Analysis of Coercivity of SMC Core and Their Application to Materials Development
Takuya Takashita, Takechika Nakamura and Marina Takehara 132

Published by THE JAPAN INSTITUTE OF METALS AND MATERIALS

1–14–32, Ichibancho, Aoba-ku, Sendai 980–8544, Japan

<https://www.jim.or.jp/journal/m/> (in Japanese)

©2023 The Japan Institute of Metals and Materials

Notice for Making a Copy of This Publication

Please obtain permission from the Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC) to which the copyright holder has consigned the management of the copyright regarding reprographic reproduction.

Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC)
Address 9–6–41 Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107–0052 Japan
Website <https://www.jaacc.org> E-mail info@jaacc.jp FAX +81–33475–5619

Users in countries and regions of which Reproduction Rights Organizations (RROs) are listed on the above website are requested to contact the respective RPOs directly to obtain permission.

For obtained permission to quote, reproduce; translate, etc., please contact the Japan Institute of Metals and Materials directly.

**研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

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

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

精密切断機 MINICUT 4000

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



試料埋め込み材料、アクセサリ

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

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリツシュ・ジャパン株式会社

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

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

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

FRITSCH “NANO 領域”

遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

モデル P-7 **新型**

特色

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



従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

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



フリッチュ社が開発した遊星型シリーズのバイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

全機種共通の特長

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



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュジャパン株式会社

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

URL <http://www.fritsch.co.jp>
E-mail info@fritsch.co.jp

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

ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
純金属			高純度金属			中間合金		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	磷	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム粉	99.7%	粉末	ビスマス	99.999%	粒状100g入	マグネシウム	Mg 50%	約800gインゴット
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
ポロнок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%	〃
ポロノアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	コバルト	Co 10%	〃
電解鉄(アトミロン)	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	マンガン	99.999%	薄片状	アルミニウム	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	アルミクロム	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	〃	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	99.999%	粒状100g入	アルミシリコン	Si 25%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミコバルト	Co 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミタングステン	W 2.5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	チタン	99.8%	5φ×150mm	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
モリブデン粉	99.9%	粉末	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミニウム	Fe 50%	塊状
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	レアアースメタル			アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	ランタニウム	〃	〃	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
ニッケルベレット	99.97%	6~12mm球状	プラセオジウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
レニウム粉	99.99%	粉末	ネオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
ルテニウム粉	99.9%	〃	サマリウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
アンチモン	99.9%	塊状	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	テルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ジスプロシウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	ホルミウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
錫粒	〃	粒状	エルビウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
タンタル粉	〃	粉末	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	セリウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm 200g入	Uアロイ 95	95±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃	フェロアロイ			Uアロイ 100	100±2°C	〃
タングステンスクラップ	99%	板状	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	Uアロイ 124	124±2°C	〃
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm 〃	Uアロイ 150A	150±2°C	〃
亜鉛粒	〃	粒状	フェロバナジウム	V 80%	3~15mm 〃			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロボロン	B 20%	1~30mm 〃			
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			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

〈材料化学関係機器・製品〉

オスミウムコーティングシステム/ Tennant 20 価格：お問い合わせ下さい

電顕前処理の新常識 新型オスミウムコーティングシステム

【高倍率な電子顕微鏡等の前処理装置】
SEM、EDX、AES、XPS、EBSD前処理、帯電防止膜処理、FE-EPMA・FIB加工前処理、元素分析にも有効です。

【チャージアップの無い極薄膜を形成】

プラズマCVD方式によるアモルファス（非晶質）コーティングで、回り込み良 $<1\text{nm}$ 以下の極薄膜成膜が可能

【熱ダメージはゼロ】

発熱の無いコーティング方法で、生体や繊維試料等の脆いサンプルも破壊せずに観察



メイワフォーシス株式会社

〒160-0022 東京都新宿区新宿1-14-2 KI御苑前ビル
TEL 03-5379-0051 FAX 03-5379-0811
<https://meiwanet.co.jp> e-mail: infot@meiwanet.co.jp



〈材料化学関係機器・製品〉

プログラム式ダイヤモンドホイールソー/ MECATOME T215 (メカトームT215) 価格：お問い合わせ下さい

新しく生まれ変わった、 最新鋭のダイヤモンドホイールソー

- 切断条件をタッチパネルから手軽に入力、再現性の高い切断が可能
3つのモードで簡単制御。連続カット機能も搭載。
 1. 自動モード
 2. 手動モード
 3. プログラムモード
(材料に合わせた切断条件メモリー機能。最大100個のプログラムを保存可能)
- ジョイスティックを使って簡単・精密に $10\mu\text{m}$ ピッチで位置合わせ
- 切断可能サンプルサイズ：
 $\Phi 55\text{mm}$ 、 $55\times 190\text{mm}$



メイワフォーシス株式会社

〒160-0022 東京都新宿区新宿1-14-2 KI御苑前ビル
TEL 03-5379-0051 FAX 03-5379-0811
<https://meiwanet.co.jp> e-mail: infot@meiwanet.co.jp



〈構造材料実験機器・製品〉

試料研磨のことなら 池上精機

人の手による研磨の限界を IS-POLISHERが改善します

- 斜め研磨の角度が出にくい
- EBSD像を出すのに時間を要する
- ミクロン単位で削りたいが、削り過ぎてしまう
- 手研磨をやめて自動化したい
- 人によって仕上がりに差が出る
- 技術の継承、習得に時間を要する
- 包埋の時間を短縮したい

経験を数値化できる
基本モデル
ISPP-1000



操作性を追求した
全自動モデル
ISPP-3000



株式会社 池上精機

〒223-0057 横浜市港北区新羽町543-1-2F
TEL 045-717-5136 FAX 045-717-5137
URL: <https://is-polisher.com> e-mail: ispp-toiwase@ikegamiseiki.com



〈材料加工実験機器・製品〉

パルス通電加圧焼結 (SPS) 装置 LABOX シリーズ

価格 (税込) : 3,360,000円～
(機種、仕様による)

- 特徴
 - ・真空雰囲気その他、陽圧不活性ガス中 (max0.98Mpa) での焼結が可能な機種をLABOXラインナップに加えました。
 - ・粉末充填から焼結完了まで雰囲気制御可能な機種もございます (グローブボックス付きSPS装置GHシリーズと既設グローブボックス利用MCシリーズ)。
 - ・ON/OFFパルス直流焼結電源の他、交流式電源も選定いただけます。
- 仕様
 - ・最大加圧力: $10\sim 300\text{kN}$ (加圧機構ACサーボモーター式)、最大焼結電流 $1000\sim 10000\text{A}$ 、最高使用温度 2500°C 、試料台寸法 $\Phi 70\sim \Phi 200$
- 写真は陽圧チャンバー仕様パルス通電加圧焼結装置LABOX-225GP



株式会社 シンターランド

〒940-2055 新潟県長岡市雨池町123
TEL 0258-25-8008 FAX 0258-25-8010
URL: <https://sinterland.jp/> e-mail: info@sinterland.jp

科研費関連機器・製品申請ガイド

〈材料検査・評価機器・製品〉

環境制御型SEM向け材料特性試験ステージ

価格：お問い合わせください

SEMを用いた高温下観察、引張試験向けの製品です。1000℃を超える加熱実験をご検討の方、引張・圧縮・屈曲試験を加熱しながら行ないたい方のご希望に応える製品です。

加熱ステージ

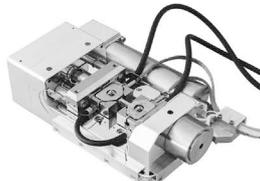
- ・1000℃または1300℃まで
- ・熱電子軽減フィルター
- ・EBSD観察対応



FurnaSEM

引張ステージ

- ・牽引力5 kN (オプション10 kNまで)
- ・圧縮、屈曲変換ツール
- ・ダブルオープンによる温度勾配
- ・SEM内試料光学観察キット
- ・EBSD観察対応



MT1000

そのほかに

- ・実験支援ソフトウェア
- ・ガス注入キット、冷却キット
- ・予備実験用真空チャンバーセット

株式会社アド・サイエンス 営業部

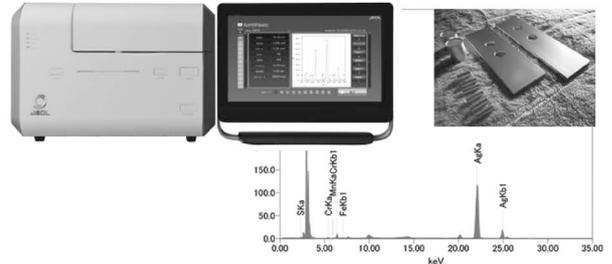
〒273-0005 千葉県船橋市本町2-2-7 船橋本町プラザビル
TEL 047-434-2090 FAX 047-434-2097
<https://www.ads-img.co.jp/> e-mail: ads-contact@ads-img.co.jp



〈材料検査・評価機器・製品〉

JSX-1000S Element Eye™ エネルギー分散形蛍光X線分析装置

価格(税込)：9,680,000円～



●銀めっきの膜厚測定例

分析結果 (μm)	認証値 (μm)
8.89	8.97

JSX-1000Sは、固体・液体・粉末を問わず簡単に元素分析ができる蛍光X線分析装置です。

一般的な材料の定性定量分析や、めっき材料の膜厚測定も可能です。各種オプションによりさらに多目的に利用可能です。

日本電子株式会社 SI営業本部

〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル13階
<https://www.jeol.co.jp/products/scientific/xrf/JSX-1000S.html>



〈材料検査・評価機器・製品〉

NeoScope™ JCM-7000 卓上走査電子顕微鏡

価格(税込)：7,150,000円～



“Zeromag”
光学像を拡大すれば
SEM像にそのまま移行

“Live Analysis”
観察中にその視野の
含有元素を
リアルタイムで表示

JCM-7000は「誰でもSEM/EDSを操作できる」をコンセプトに開発された卓上走査電子顕微鏡です。

日本電子株式会社 SI営業本部

〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル13階
<https://www.jeol.co.jp/products/scientific/sem/JCM-7000.html>



〈材料検査・評価機器・製品〉

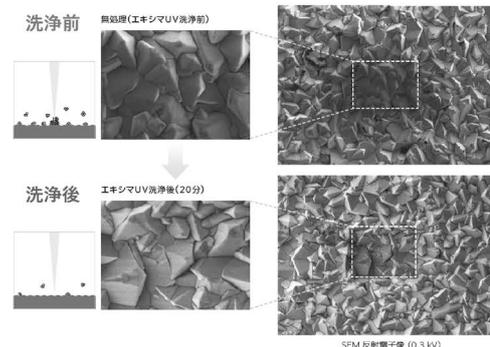
SM-92100EUVC エキシマUVクリーナー

- ・電子顕微鏡観察時のコンタミネーション抑制に
- ・試料や器具の洗浄に
- ・試料表面の親水化処理に

価格(税込)：4,400,000円



●SEM観察時のコンタミネーション抑制



極表面の情報が得られる低加速電圧の走査電子顕微鏡 (SEM) では表面に付着したコンタミネーションの影響を大きく受けます。エキシマUVクリーナーはキセノン (Xe) の励起二量体 (エキシマ) から発する紫外線を用いて有機化合物による汚れや電子線照射によるコンタミネーションを除去できます。

日本電子株式会社 SI営業本部

〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル13階
https://www.jeol.co.jp/events_seminars/events/20220524.6119.html



〈材料検査・評価機器・製品〉

次世代の原子間力顕微鏡 Park FX40

価格：お問い合わせください

Park FX40は、ロボティクスと機械学習機能、安全機能、特殊なアドオンとソフトウェアを搭載した原子間力顕微鏡です。これまでのAFMの基本設計要素を維持しながら、複雑なAFM操作を自動化したことにより、高精度のデータを容易に取得することが可能となりました。さらに、ノイズを大幅に低減するエレクトロニクス、レーザースポットサイズの縮小、光学ビジョンの改善、マルチスナップインサンプルチャックなど多くの機能がアップグレードされました。



パーク・システムズ・ジャパン株式会社

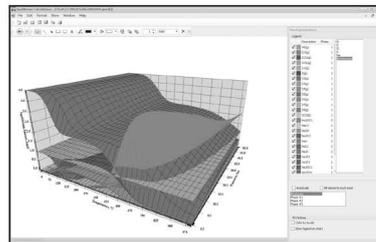
〒101-0054 東京都千代田区千代田錦町1-17-1
TEL 03-3219-1001 FAX 03-3219-1002
URL: <https://www.parksystems.com/jp> e-mail: psj@parksystems.com



〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

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

約28,000種についてのエンタルピー、エントロピー、熱容量のデータベースを基に化学反応の計算やGIBBSルーチンによる化学平衡を計算します。反応、熱平衡、分子量計算などの一般的なモジュールの他、電気化学セル平衡と相安定性、腐食の研究に使われるEh-pH（ブルーベ）状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。Ver.9.4から3元状態図作成のツールが付いています。



年間使用料(税込)
¥319,000(一般)
¥110,000(教育)

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

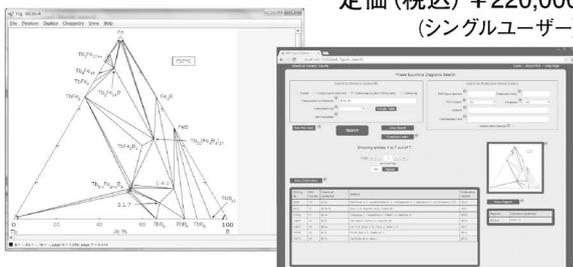
株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772
<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

約30,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 4.5

定価(税込) ¥220,000
(シングルユーザー)



- データソース: Phase Equilibrium Diagrams for Ceramics, Vol. 1 (対応書籍) XIV, Annual 91-93, High-Tc Superconductors I-II, Zirconium and Zirconia System, Electric Ceramics I
- 検索項目: 元素、成分系、コメントテキスト、PED Volume、Figure Number、刊行年、Authors
- 検索条件: Inclusive、Exact、Not (partially)
- データ出力: PDF、PNG (Portable Network Graphics)
- システム構成: Windows 8/10、Java 7 Runtime Environment、PDF Reader (Javaはサムネイル画像の拡大に必要) (American Ceramic Society)

株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772
<http://www.ddmcorp.com>

■次回予定

本年7月号には2024年度科学研究費補助金選定のための製品ガイドを掲載予定にしております。

2024年度 科研費選定関連 製品ガイド

企画・製作 株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7丁目12番4号(友野本社ビル)
TEL 03(3546)1337(代) FAX 03(3546)6306
URL <http://www.meihosha.co.jp>
E-mail: info@meihosha.co.jp 担当/後藤

金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属 およびヘテロ複合材料の開発

和田 武¹⁾ Yeon Beom Jeong^{**}
Soo Hyun Joo²⁾ 加藤 秀実³⁾

1. はじめに

この度は筆者の「金属のナノポーラス化技術開発とその応用に関する研究」に対して栄えある第80回功績賞を授与いただき関係各位に深く感謝申し上げます。今回このような賞を受賞できたことは研究を前進させる大きな励みとなり、更なる研鑽を重ねてこの研究を発展させていきたいと考えている。本研究は筆者が2010年に東北大学金属材料研究所の加藤秀実教授の研究室に助教として採用された際に新しく取り組みはじめた研究である。元々は金属ガラス研究を専門としていた筆者は、金属ガラスの脆性を克服する目的で、ガラス合金の溶湯中に金属結晶を分散させ、それを急冷することで金属ガラスと結晶の複合材料を作製する研究に取り組んでいた。この研究を行う中で、ある種の結晶粒子を金属溶湯中に添加して分散させると、結晶粒子と溶湯成分が反応して相変態し、粒子が興味深い形態に変化していることに気が付いた⁽¹⁾。これが発端となり本稿で紹介するナノポーラス金属を作製する新技術の金属溶湯脱成分⁽²⁾を発見するに至った。以降現在までこの技術の学理を追及して様々なナノポーラス金属を開発するとともに、それらを機能材料に応用する研究に取り組んできた。本稿に記されている研究成果は筆者の所属研究室の多くの方々や、国内外の共同研究者の御協力のもとで得られたものであり、この場を借りてこれまでご支援くださった方々に感謝申し上げます。

本研究テーマに関して、過去にまてりあに記事を掲載いただいており、本技術の発見に至る経緯からその学理および原理の確立、そしてナノポーラス金属の作製法やそれらの革新的機能発現についてはそちらに詳しく記載されている⁽³⁾⁽⁴⁾。本稿では、金属溶湯脱成分の概要を前半で紹介し、後半で我々が取り組んでいる最新の研究成果であるハイエントロピー設計を用いてナノポーラス金属の粗大化の課題を克服し、超微細で高い構造安定性を有するナノポーラス金属の作製に成功した研究を紹介する。さらに金属溶湯脱成分をポーラス金属作製だけではなく複合材料作製に応用し、材料の強度と伸びのトレードオフの関係を克服した研究結果を紹介する。

2. 共連続構造のナノポーラス金属と脱成分

二つの異なる連続的な相が三次元で複雑に絡み合った構造は共連続(bicontinuous)構造と呼ばれる。このような不均質材料で一方の相がナノスケールの金属で、もう一方の相がポア(気孔)であるものが共連続構造のナノポーラス金属である。材料中に孤立したポアが存在するポーラス金属とは違い、共連続構造のナノポーラス金属はポアが試料の外部まで連結しており、材料中の全てのポアに外部からアクセスが可能である。またこの材料は既存のナノ材料とも一線を画し、試料がひと塊の自立構造である、比表面積が大きい、導電性がある、流体を透過できるなどの特徴を有する。これらの特徴によって共連続構造のナノポーラス金属は卓越した触媒、電

* 東北大学金属材料研究所; 1) 准教授 2) 助教(現在; Department of Materials Science and Engineering, Dankook University; 准教授) 3) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院工学研究科; 大学院生(現在: LG Energy Solution R&D Center, Daejeon, Republic of Korea) Development of Bicontinuous Nanoporous and Heterostructured Metals by Liquid Metal Dealloying; Takeshi Wada*, Yeon Beom Jeong**, Soo Hyun Joo* and Hidemi Kato*(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: nanoporous metals, dealloying, liquid metal, bicontinuous structure, surface area, electrode, catalyst, capacitor, coarsening, heterostructure

2022年10月11日受理[doi:10.2320/materia.62.77]

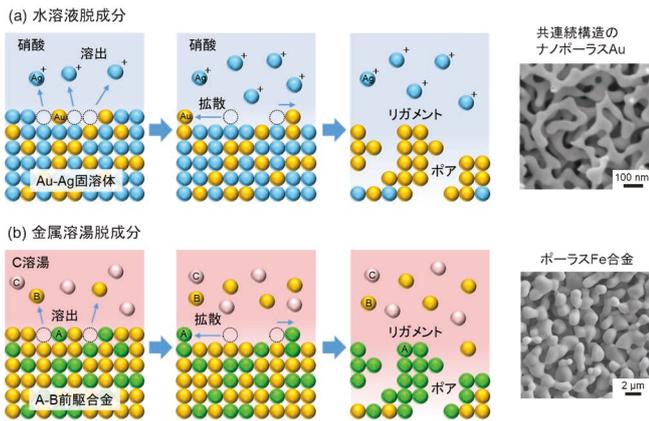


図1 (a) 水溶液脱成分と(b) 金属溶湯脱成分におけるポーラス金属の生成機構をあらわす模式図と実際に作製されたポーラス金属のSEM像。(オンラインカラー)

極, センサー, 光学特性を発揮する機能材料として注目を集めている(5)-(7).

共連続構造のナノポーラス金属は水溶液中の腐食を利用して簡単に作製できる。例えば Au-Ag 単相固溶体を硝酸に浸漬すると, より卑な成分の Ag がイオン化して選択的に硝酸へ溶出する(図1(a))。このとき合金表面(厳密には合金/硝酸の界面であるが分かりやすくするために“表面”と記述する)に残存した Au 原子は隣接していた Ag 原子が不在となったことで不安定化して表面を拡散し, 近隣にある Au 原子と凝集する。するとその一層下にある Ag 原子が硝酸に露出して溶出し, 再び Au 原子が孤立する。このように Ag の溶出と孤立した Au の凝集が繰り返されてリガメントと呼ばれる帯状の構造体を形成する(8)。この組織形成が合金表面のいたるところで継続的に生じ, バルク状の前駆合金からほとんどの Ag が溶出し, 最終的に前駆合金のバルク形状を引き継いだまま共連続構造のナノポーラス Au を自己組織化する。このような反応は合金が成分を溶出して単体に近づいていく, つまり合金化(alloying)の逆の現象であることから脱合金化(dealloying)や脱成分などと呼ばれている。水溶液腐食を利用した脱成分によるナノポーラス金属作製は1960~1970年代に Au を対象として開始された(9)(10)。一方で1927年に開発されたラネー触媒(11)は Ni-Al 合金からアルカリ水溶液中で Al を溶出させて得られるスポンジ状 Ni であり脱成分が既に利用されていた。また, 真鍮から Zn が選択的に腐食されてスポンジ状の Cu になる脱亜鉛現象も脱成分である。最近, 共連続構造のナノポーラス金属は機能材料として注目を集めているが, 脱成分自体は古くから身近に見られる現象であった。

このように脱成分は水溶液中で腐食によって生じるものと考えられてきたが, 2010年以降には水溶液以外の液体媒体を用いる脱成分技術が相次いで報告されている。その具体的な技術として金属液体(12), 有機溶媒(13), 熔融塩(14)中に合金成分を溶出させる方法が挙げられる。また液体ではなく固体を媒体として固相反応によって前駆合金相中の成分を拡散

させて枯渇させる固相脱成分(15), 更にはポーラス化を目的とする元素と Zn などの蒸気圧が高い元素を合金化して減圧下で加熱し, それを選択的に蒸発させてポーラス金属を得る気相脱成分(16)も報告されている。現在では脱成分は水溶液中の腐食に限定せず, 単相合金から構成成分を何らかの手法で選択的に取り除き, 残存した成分の共連続構造のポーラス体を作製する技術と認知されている。これらの各種脱成分技術は成分を取り除く機構が異なっており, それぞれ技術が適用できる元素が違っている。このように多様な脱成分技術が見出されたことで共連続構造のナノポーラス材料として利用できる元素は飛躍的に拡大した。

3. 水溶液脱成分と金属溶湯脱成分

前述の通り, 水溶液中の脱成分では酸などの水溶液を用いて前駆合金から特定成分のみを溶出させる。従って前駆合金は水溶液中で腐食されない成分と, 腐食される成分で構成される必要がある。この方法でポーラス卑金属を作ろうとして適当な前駆合金を準備して水溶液に浸漬しても, 目的とする卑金属自体が水溶液に溶出してしまいポーラス卑金属は作製できない。従って水溶液脱成分では標準電極電位が高い金属(Au, Pt, Pd, Cu などの貴金属)しかナノポーラス化できなかった(9)(10)(17)-(19)。

この制約のブレークスルーとなる金属溶湯脱成分(LMD: Liquid Metal Dealloying)が2010年に筆者らによって発見された(2)(12)。金属溶湯脱成分では水溶液の代わりに金属溶湯を用いる。ここで A をポーラス金属構成元素, B を溶出元素, C を金属溶湯元素と一般化して金属溶湯脱成分を説明する。A が C に不溶で B が C に可溶であるとき, 単相の A-B 前駆合金を C 金属溶湯に浸漬することで, 図1(b)に示すように, A-B 前駆合金中の B が C 溶湯に選択的に溶出し, 残存する A 原子は上述の水溶液脱成分と同様の機構で近隣の A 原子と凝集してリガメントを形成し, 最終的に共連続構造のポーラス A が生成する。

金属溶湯脱成分は単相前駆合金から液体媒体に成分を選択溶出させる点で水溶液中のそれと類似しているが, 成分の溶出機構が異なる。水溶液中脱成分において成分溶出は酸化(イオン化)によって生じ, その起こりやすさは成分元素の酸化還元電位に支配される。一方で金属溶湯脱成分における成分溶出は, 混合状態を熱力学的により安定な状態へ変化させることで生じる。A-B-C 間の混合エンタルピーが $\Delta H_{mix}^{A,C} > 0$, $\Delta H_{mix}^{B,C} < \Delta H_{mix}^{A,B} < 0$ であれば A-B 前駆合金から B が C 溶湯に溶出することで自由エネルギーが減少するため B の溶出反応が自発的に起こる。この金属溶湯脱成分の原理が導入されたことで, 脱成分は従来の標準電極電位による制約から解放されて設計に自由度が増し, 作製できるナノポーラス金属が飛躍的に拡大した。図2(a)は2018年に McCue らが水溶液および金属溶湯による脱成分でポーラス化できる元素を周期律表にまとめたもの(20)を参考に, 著者らが最新状況に更新したものである。水溶液中の脱成分では10族, 11族

(a)

1 H	水溶液中の脱成分でポーラシ化された元素																2 He
3 Li	4 Be	金属溶湯中の脱成分でポーラシ化された元素 (合金の主成分としてポーラシ化されたものも含む)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*1	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	*2	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*1	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
*2	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

I. McCue et al., MRS Bull. 43 (2018) 27を参考に最新版に更新した。

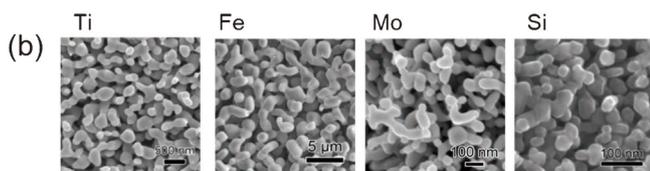


図2 (a) 水溶液脱成分および金属溶湯脱成分によってポーラシ化が達成された物質を示した周期律表。(b) 金属溶湯脱成分によって作製された共連続構造のナノ・マイクロポーラシ材料のSEM像。(a)は文献(20)のデータをもとに図面を最新のデータに更新した。(オンラインカラー)

の貴金属を中心にナノポーラシ金属が作製されてきたことに対し、金属溶湯脱成分では図2(b)にいくつかの例を示したように、水溶液脱成分が不得意とする4族から9族の卑金属⁽¹²⁾(21)–(26)を中心に、さらにはケイ素⁽²⁷⁾や炭素^{(28)–(30)}までもナノポーラシ化され、金属溶湯脱成分の発見によってポーラシ金属として利用できる材料が格段に多くなったことが読み取れる。材料の選択肢が拡大されたことによってナノポーラシ金属の応用が広がり、ナノポーラシSiや炭素はリチウム二次電池電極⁽²⁷⁾(²⁹⁾として、Nbなどの弁金属のナノポーラシ金属は電解キャパシタとして⁽²³⁾、CoやMoを含むナノポーラシ金属は水素発生電気化学触媒として⁽²⁶⁾卓越した性能を発揮することが注目されている。

4. 金属溶湯脱成分におけるポーラシ構造の生成機構とその制御法

金属溶湯に前駆合金が浸漬されたときにその界面においてナノポーラシ構造が生成する機構は、主に金属溶湯と前駆合金が接する最前線において元素溶出による組成変動を伴って界面が複雑形状に発達する過程と、そのようにして生成した形状が組成変動を伴わずに熱の影響を受けて表面積を減らす粗大化過程から成る。

脱成分最前線においてポーラシ構造が発達する機構はフェーズフィールドシミュレーションを用いて検討されている⁽³¹⁾。それによると、ポーラシ構造は界面スピノーダル分解と協調拡散成長のモデルで説明される。このモデルは組織観察や反応速度調査の実験結果を良く説明できており、最も有力なポーラシ構造発達機構として受け入れられている。そ

のモデルに基づくと、A-B前駆合金と金属溶湯Cが接触したとき、前駆合金と溶湯の界面ではA-B-Cが混合した狭い領域が形成される。時間の経過とともにBは溶湯に溶出するが、速やかに界面の遠方に拡散する。一方でC溶湯に溶出できないA成分は界面近傍に濃縮してゆく。界面近傍領域のAの濃度が臨界値に達するとAとCの混合状態が不安定となり、この狭い領域内でスピノーダル分解が生じ、Aに富む固相とCの液相に分離する。従って界面に沿ってAに富む固相のドメインとCに富む液相のチャンネルが交互に現れる入り組んだ界面構造となる。

この機構によって界面にAに富むドメインが生成すると、それ以降はBの溶出に伴って液相のチャンネルは前駆合金側に進行する。これと同時に新たに界面に残留したAは既に生成したAに富むドメインに向かって拡散しドメインを成長させる。このようにAとBの協調的な拡散によって、Aに富むドメインとCに富む液相のチャンネルは界面に垂直な方向に成長する。そのようにしてリガメントのアスペクト比が増大するとレイリー・プラトー不安定性によってリガメントは湾曲したり分断したりして最終的には配向性を失ったポーラシ金属となると考えられている。図3はFe₅₀Ni₅₀前駆合金をMg溶湯に浸漬して脱成分を行った試料断面の反応最前線付近の組織である。図の上側にMg溶湯(但し観察時には凝固して固相となっている)があり、図の下側には未だ脱成分が起こっていない前駆合金が存在している。脱成分反応の最前線では数ナノメートルスケールの針状のリガメントが反応進行方向に沿って成長しており、その間にMgの液相が存在している様子が観察される。また、最前線から少し離れた領域では配向性が無いポーラシ構造が見られて前述のモデルに基づく結果と良く一致している。

次にポロシティとポーラシ構造の微細さについて説明する。金属溶湯脱成分で作製されるポーラシ金属のポロシティは主に前駆合金の組成によって制御できる。前駆合金A-BにおいてBが溶出する体積が試料に導入される空隙の起源であるため、前駆合金中のBの濃度を高くしておけばより

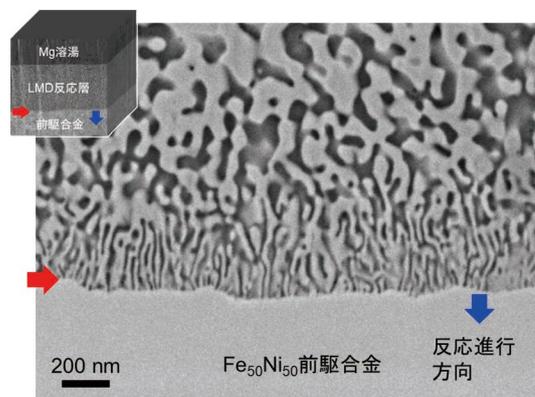


図3 Fe₅₀Ni₅₀前駆合金をMg溶湯に浸漬した際に脱成分反応最前線(赤矢印)近傍に生じるナノスケールのポーラシ構造と、反応の進行によってこれが著しく粗大化してゆく様子を観察したSEM像。(オンラインカラー)

ポロシティが大きなポーラス金属が得られる。しかし、Bを多くしすぎると、A原子が連続的な組織を形成することができなくなり、ひと塊のポーラス金属とはならずリガメントが分断された粒子状となる。反対に前駆合金中のBの濃度が少なくなると、B原子が継続的に溶出するために必要となるパスが試料内部に連続的に形成できないためBの溶出が表面のみに限定される。概ねBが30~70 at%の範囲において共連続構造のポーラス金属が生成する。

一方でナノポーラス構造の微細さの制御も重要である。ナノポーラス金属の比表面積はリガメントサイズに反比例するため微細なリガメントサイズほど比表面積を拡大でき、触媒や電極特性の向上に繋がるのが期待される。図3に示したように、脱成分反応最前線では数ナノメートルオーダーの極微細構造が発達しているが、そこから少し離れたところ(すなわち生成後に時間が経過したところ)では急激に構造が粗大化している。ある一定の厚さの試料を作製するためには脱成分反応が試料全体に進行するまでに一定の時間を要し、その間に先に生成した微細なナノポーラス構造は粗大化してしまう。結果として我々が得ることができるポーラス金属は反応最前線で生成したものよりも粗大化して比表面積を失った状態のものである。これは金属溶湯脱成分が高温プロセスであるが故の普遍的な課題となっている。この粗大化はリガメントの表面原子が曲率の影響によって表面に沿って自己拡散することで表面積を減少させることに起因しており、この表面拡散による粗大化を防ぐために、低融点金属溶湯の採用、脱成分時間の短縮、表面拡散のインヒビターとなる元素添加のアプローチが利用されている。

5. ハイエントロピー設計によるナノポーラス構造の微細化

近年、合金を多成分化して組成を等モル近傍に近づけた多元高濃度合金であるハイエントロピー合金(HEA)が注目されている。HEAはその複雑組成に起因してコア効果と呼ばれる従来合金とは異なる性質を発揮することが知られている⁽³²⁾。コア効果としては多成分複雑組成の混合状態が配置エントロピーの増大によって熱力学的に安定化されるハイエントロピー効果、成分元素が異なる原子寸法を有することによって生じる格子歪み効果、成分間で原子サイズや相互作用が異なるために原子トラップサイトが出現して発現される遅い拡散効果、更には多成分を混ぜ合わせるシナジー効果によって構成成分単独からは予測できない物性を発現するカクテル効果が挙げられる。これらのコア効果によってハイエントロピー合金は高強度、高延性、高靱性、クリープ耐性、耐食性、照射耐性などの優れた特性を発揮することが報告されている⁽³³⁾。

近年の研究ではHEAに見られる遅い拡散効果の存在の有無について議論がなされているものの⁽³⁴⁾、HEAでは粒成長が遅いことが実験事実として確認されており⁽³⁵⁾、ハイエントロピー化によって粒成長に関連する何らかの速度論的現象

が抑制されていることを示唆する。本研究ではHEAに見られる遅い粒成長挙動に着目してこれを金属溶湯脱成分に導入することでナノポーラス金属の粗大化の問題を解決できるのではないかと考え、金属溶湯脱成分を利用してナノポーラスHEAを作製する研究に着手した⁽³⁵⁾。

図1(b)に示す一般化された金属溶湯脱成分(A-B前駆合金、C金属溶湯とし、AがCに不溶、BがCに可溶)において、CをMgもしくはCaとすると、混合エンタルピーの正負からAにBCC構造を形成するHEA成分5元素(Ti, V, Nb, Mo, Ta)をあてはめ、さらにBにNiをあてはめることで、図4に示すように(Ti, V, Nb, Mo, Ta)-Ni前駆合金からMg/Ca溶湯中にNiだけが溶出して、残留する5つの高融点金属元素がナノポーラス構造を自己組織化することが期待される。この設計に基づいて(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2})₂₅Ni₇₅前駆合金を作製した。相同定および組成分析から前駆合金は、仕込み組成とほぼ同等Niを含み、Ti, V, Nb, Mo, Taが等モルからわずかに異なる二相のFCC相から構成されていることが分かった。この前駆合金をMg溶湯に所定の温度(973 K~1173 K)および所定の時間(10~60分)浸漬すると、それぞれのFCC相から金属溶湯脱成分によってNiが溶出し、図5に示す共連続構造のナノポーラス金属が得られた。得られたナノポーラス金属はエックス線回折によりBCC構造を有していることが確認され、EDX分析により組成はTi_{13.3}V_{26.7}Nb_{19.9}Mo_{27.8}Ta_{12.2}となっていた。この組成は等モルではないものの、配置エントロピーが1.5Rを上回っており、HEAの定義⁽³²⁾を満足している。生成したナノポーラスHEAのリガメントサイズは脱成分温度が高いほど、そして脱成分時間が長いほど粗大になる傾向が見られた。

更に低温で脱成分を行うためにMg₉₀Ca₁₀(at%)の共晶合金溶湯を準備し873 Kにおいて10分間脱成分処理を行って得られた試料のHAADF-STEM像およびEDXマップを図

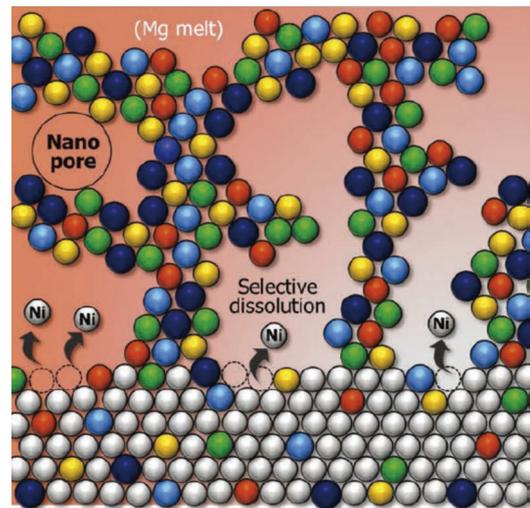


図4 金属溶湯脱成分によってナノポーラスハイエントロピー合金が生成する機構をあらわす模式図。色のついた原子はそれぞれTi, V, Nb, Mo, Taを表している。文献⁽³⁶⁾より許可を得て転載。(オンラインカラー)

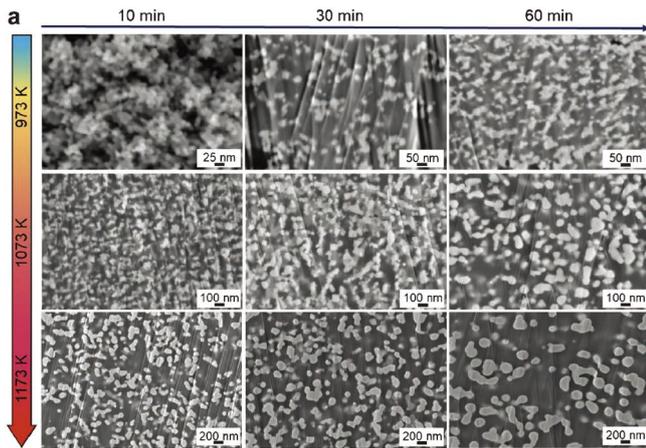


図5 金属溶湯脱成分によってナノポーラスハイエントロピー合金が生成する機構をあらわす模式図. 文献(36)より許可を得て転載. (オンラインカラー)

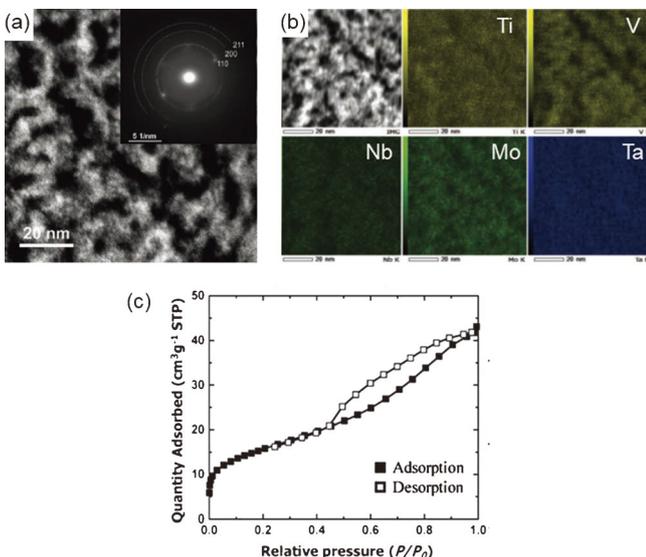


図6 873 Kにおいて10分間脱成分を行って得られたナノポーラス金属の(a) HAADF-STEM像と電子線回折パターン, (b) Ti, V, Nb, Mo, TaのEDXマップおよび(c)窒素の等温吸着曲線. 文献(36)より許可を得て転載. (オンラインカラー)

6 (a, b)に示した. リガメントは10 nm以下になっており, 電子線回折パターンはBCC構造と同定された. また, EDXマップよりTi, V, Nb, Mo, Taの5元素がリガメントに均一に分布していることが分かる. また, 図6(c)はこのポーラス金属の77 Kにおける窒素の吸着・脱離曲線である. 等温吸着曲線はヒステリシス(IUPACの分類のIV型)が見られ, メソポア(孔径2~50 nm)が存在することを示しており, その比表面積は55 m²/gに達した. このナノポーラスHEAのリガメントサイズは現在まで金属溶湯脱成分で作製されてきたナノポーラス金属の中で最小となっている.

金属溶湯脱成分で作製されるナノポーラス金属のリガメントサイズは脱成分温度の逆数に対してアレニウス型の依存性を示すことが知られている. 更に, 脱成分温度をリガメント

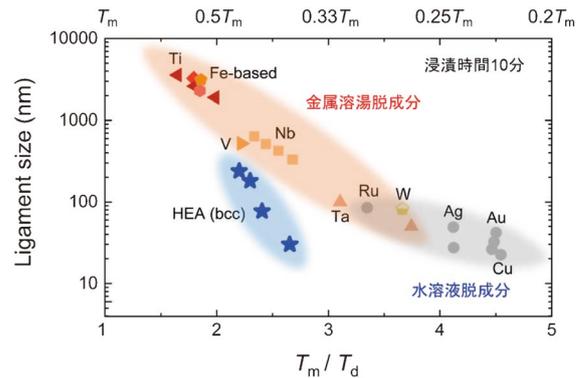


図7 脱成分で作製されたポーラス金属のリガメントサイズと等価脱成分温度の逆数(T_m/T_d , T_m :リガメントの融点, T_d :脱成分温度)の関係. 文献(36)のデータをもとに図面を編集. (オンラインカラー)

の融点で規格化した等価脱成分温度 (homologous dealloying Temperature)の逆数でプロットすると, 図7に示すように金属溶湯脱成分および水溶液脱成分によって作製された様々なナノポーラス金属のリガメントサイズと等価脱成分温度の関係がそれぞれ一つの直線で表される. 金属溶湯脱成分におけるリガメント粗大化は曲率によって誘起されるリガメント表面原子の表面に沿った自己拡散であることが粗大化速度指数解析によって明らかにされてきている. 本研究でもリガメントサイズに対する脱成分時間の変化から粗大化指数を算出したところ従来と同等の値が得られたことから, ナノポーラスHEAの粗大化は従来と同様に表面自己拡散によって生じていると考えられる. 一方で, ナノポーラスHEAのリガメントサイズを図7にプロットすると, 既報のナノポーラス金属群が従う直線の傾向からおよそ一桁小さい側に直線を描き, ナノポーラスHEAが例外的に微細な構造を有していることが読み取れる.

一般に金属の表面拡散の活性化エネルギーは融点に比例することが知られており⁽³⁷⁾, このことはリガメントサイズと等価脱成分温度のアレニウスプロットが単一直線になることと一致する. 今回作製したナノポーラスHEAの液相線温度をThermocalcソフトウェアおよびTCHEA5データベースを用いて見積もったところ2684 Kとなり, 純Nbの融点とほぼ同等であることが分かった. しかし図7において今回作製したナノポーラスHEAのリガメントサイズはナノポーラスNbのそれよりもさらに小さく, またそのアレニウスプロットの傾きが増しており, 粗大化の活性化エネルギーは302 kJ/molとなった. すなわちナノポーラスHEAはリガメントが高融点であるが, ナノポーラス構造はその高融点から推測されるものよりもさらに微細になっており, 融点の影響以外に粗大化を抑制する特殊な機構が起こっていることを示唆している.

現在のところその粗大化抑制の機構を完全に理解できていないわけではないが, いくつかの複合的な要因によってこれが引き起こされると考えている. その一つとしてハイエントロピー化による遅い表面拡散が考えられる. リガメントがハイ

エントロピー化されたことによって表面拡散においても HEA の遅い体拡散と同じ理由によって表面拡散する原子のトラップサイトが生成すると考えられ、これによってリガメント原子の表面自己拡散が遅くなり粗大化が抑制されている可能性がある。これ以外にもナノポーラス HEA のリガメントに含まれる欠陥が遅い粗大化に関与している可能性がある。ナノポーラス HEA のリガメントには対応粒界が多数存在していることが EBSD 解析から明らかになっている。藤田らはナノポーラス金属が粗大化するときに生じる表面拡散が、双晶によってピン止めされることを電子顕微鏡中のその場観察によって明らかにしており⁽³⁸⁾、本ナノポーラス HEA においてもこのような欠陥が表面自己拡散をピン止めすることで粗大化を抑制している可能性も考えられる。

従来のナノポーラス金属を用いた触媒はたとえ室温付近であっても繰り返し長時間利用していると粗大化が生じて特性が失われることがあった。本研究はハイエントロピー設計という新しいアプローチによって、従来存在していたナノポーラス金属のリガメント粗大化の課題を打破できることを示した。本材料は高い構造安定性を持ち、かつ莫大な比表面積を有する金属材料として触媒や蓄電デバイス分野への応用が期待される。

6. ヘテロ複合材料

ヘテロ複合材料とは特性が大きく異なる二相から成る複合材料の一種で優れた機械的および機能的性質を示すことで注目されている⁽³⁹⁾。ヘテロ複合材料は強度・延性などの力学特性や機能がそれぞれの単相材料から見積もられる材料特性を上回るシナジー効果を発揮することが報告されている。従来、ヘテロ複合材料はラメラ構造、傾斜構造、ラミネート構造、多相構造、コアシェル構造などが用いられており、1次元粒子状や2次元ラミネート状などの単純な不均一構造が採用されてきた。

筆者らは当初、金属溶湯脱成分をポーラス金属作製技術として利用してきたが、最近、この技術をヘテロ複合材料作製に応用する研究にも取り組んでいる。金属溶湯脱成分において共連続構造が金属溶湯中で生成し、その後金属溶湯成分をエッチングや蒸発によって取り除くことでポーラス金属を抽出するが、金属溶湯成分を取り除かなければポーラス金属成分と金属浴成分が絡み合うヘテロ複合材料として利用できる。このヘテロ構造は3次元構造を有し、かつ組織が微細であることが従来作製されてきたものと異なっており、その機械的性質に期待される。上記のように金属溶湯脱成分では様々な元素組み合わせることでヘテロ複合材料の構成相を単成分から多成分に多様に制御でき、固溶強化や析出強化を利用して機械的性質を改善できる。ここでは単純な例として純 Fe と純 Mg のヘテロ複合材料を金属溶湯脱成分によって作製しその機械的性質を調べた研究⁽⁴⁰⁾を紹介する。

Fe と Mg は互いに溶解度が小さく、また Mg の蒸気圧が高いことから、液相からの相分離を利用して Fe-Mg のヘテ

ロ複合材料を得ることは困難である。従って Fe と Mg のヘテロ複合材料は粉末冶金法や、別に作製した Fe 粉末等の強化材を Mg 溶湯に分散して凝固させることで作製されてきた。このような作製法の場合では孤立した粒子が分散した単純なヘテロ複合構造で、その構造制御は強化粉末形状やサイズまたはその添加量を変化させることに留まる。一方で金属溶湯脱成分では共連続構造の微細さや二相の割合、そして組成を脱成分条件でコントロールできる。単相の Fe-Ni 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬して十分な時間が経過すると、前駆合金中の Ni はほぼ全て金属溶湯に溶出して最終的に純 Fe に近い BCC 構造を有するミクロン～サブミクロンスケールのリガメントが生成し、そのリガメント間に Mg 溶湯が充填している。これを室温まで冷やすとリガメント間の Mg 溶湯が凝固して hcp 構造の Mg となる。脱成分温度を低下もしくは時間を短くすることで共連続構造はより微細になる。また、前駆合金に含まれる Fe の濃度が高いほど、ヘテロ材料中の Fe 相の割合が増加する。このようにしてヘテロ構造を多様に制御できる。

前駆合金には $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{50}\text{Ni}_{50}$ 前駆合金を用いた。前駆合金中の Fe の一部を Cr に置換している理由は、リガメントの耐食性を高めるためである。Cr は Fe と同様に Mg 溶湯にほとんど溶解せず、一般化された金属溶湯脱成分(A-B 前駆合金と C 金属溶湯)の A 成分に該当し、脱成分後には $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ 合金のリガメントを得る反応設計となっている。この前駆合金を 973 K の純 Mg 溶湯に 13 分浸漬してポーラス Fe-Cr 合金を作製した。次にこの試料を新たに純 Mg 溶湯に浸漬した。このように Mg に二度浸漬するのは、初回の浸漬で Mg 溶湯に溶出した Ni 成分が Mg 相中に金属間化合

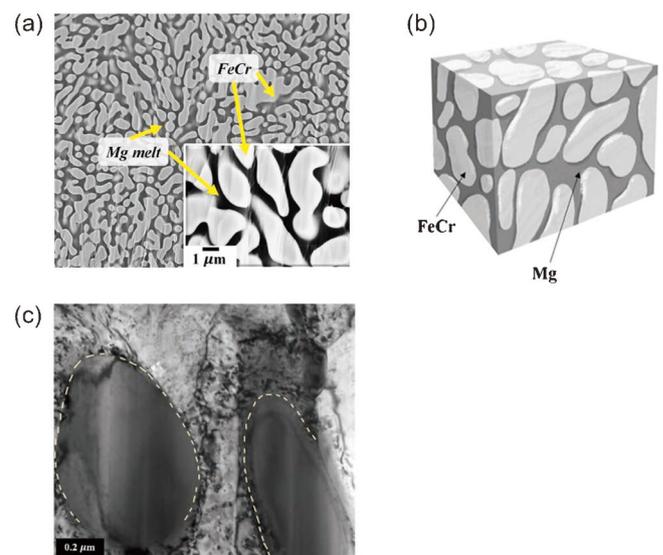


図8 金属溶湯脱成分で作製した $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ と Mg のヘテロ複合材料 (a) SEM 像, (b) 三次元トモグラフィ像および (c) TEM 像. (c) において点線で囲まれた暗い部分が Fe-Cr 相, その周りの明るい部分が Mg 相である. 文献⁽⁴⁰⁾より許可を得て転載. (オンラインカラー)

物を析出させることを防ぐためである。この処理によって得られた試料のSEM像およびFIBでシリアルセクションングによって構築した三次元構造を図8(a, b)に示す。幅がサブミクロンオーダーの明るいコントラスト部と暗いコントラストの二相が三次元で絡み合った共連続構造を有しており、EDX分析によって明るいコントラスト部分の組成は $\text{Fe}_{81}\text{Cr}_{19}$ (at%)であることを確認した。暗いコントラスト部分からはMg以外の元素は検出されなかった。またX線回折図形からはこの試料がbccおよびhcp構造の二相で構成されていることを確認した。最初のMgへの浸漬によって前駆合金からのNiの溶出は完了し、更に二度目の浸漬によってMg溶湯へ溶出したNiが拡散して検出限界以下まで希薄化したと考えられる。また相の体積率は(Fe-Cr)相:Mg相=49:51となっており、前駆合金からNiが溶出してその体積分だけMg相に置き換わったと解釈される。

このヘテロ複合材料のTEM像を図8(c)に示す。点線で囲まれた部分がFe-Cr相であり、それ以外の部分がMg相である。作製されたままの状態では既にFe-Cr相とMg相の界面近傍のMg相中に高密度の転位が導入されていることがわかる。また、Fe-Cr相中においても塑性変形によって導入されたと思われる転位が観察された。これら的高密度転位は二相の熱膨張率差によって冷却時に導入されたものと考えている。FeおよびMgの固相の熱膨張率はそれぞれ $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $22.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ となっておりおよそ二倍異なる。Mg溶湯中で共連続構造が生成したのちに試料が冷却されて凝固点に達すると、Fe-Crリガメントの周囲に存在していたMg溶湯は凝固してhcp-Mgとなる。その後室温まで冷却される過程で、この共連続構造はお互いの相を拘束し合うため熱膨張率の差からそれぞれの相に残留応力を生じ、より降伏応力の小さいMg相を降伏させてMg相側に塑性変形を生じさせたと考えられる。

このヘテロ複合材料の微小引張試験片を作製してその応力ひずみ曲線を測定したところ図9(a)のようになり、降伏応力191.9 MPa、破断応力307.9 MPa、伸びが15%となった。ヘテロ構造組織から実効的な粒径を推察し、これに基づいて結晶粒微細化効果を考慮してヘテロ材料を構成する二相がそれぞれの単独で存在する場合の降伏応力を見積もるとMg相が101 MPa、Fe-Cr相が310 MPaとなる。複合材料の強度がそれぞれの相の体積率に比例するモデルである線形の複合則は複合材料の強度の上限値を示すが、このヘテロ材料の降伏応力は線形の複合則が予想する降伏応力にはほぼ一致する。これはヘテロ材料が有する構造から生じる複合的な因子によるものと考えられるが、特に共連続構造によって二相の界面が剥離しにくく荷重が効率的に各相に伝達される、組織がミクロンからサブミクロンと微細である、そして作製したままの状態では転位密度が高いことによると考えられる。

一方で延性に関しては、従来のMg複合材料では第二相を添加することによって強度は上昇するが同時に延性が低下してしまう、いわゆるトレードオフの関係が一般的である

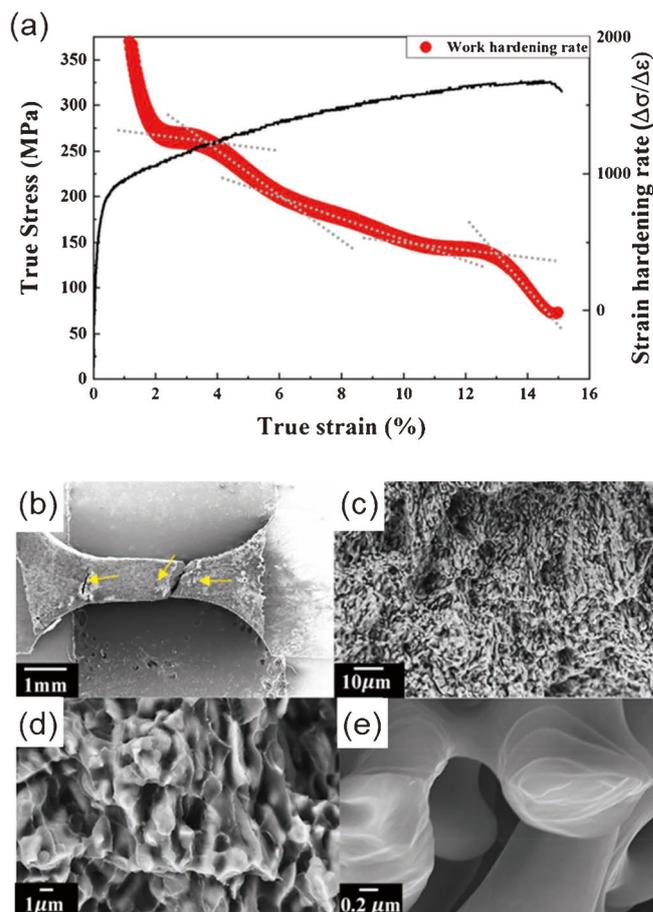


図9 金属溶湯脱成分で作製した $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ とMgのヘテロ複合材料(a)応力-ひずみ曲線、(b-e)破断後の試料のSEM像。文献(40)より許可を得て転載。(オンラインカラー)

が、本研究は第二相を約50%も導入したにもかかわらず15%もの伸びを維持した。図9(b-e)に破断試料の外観と破断面の拡大像を示した。試験後の試料にはネッキングが見られ高い延性を証明している。また破断面を注意深く観察してもFe-Cr相とMg相の界面の剥離は確認されなかった。図9(d)に見られるようにMg相はディンプルを形成しながら破断しており、これは一般的なMg合金の破断様式である粒界破断とは違っている。つまりヘテロ材料内ではMg相は通常と異なる変形様式を発現したことを示唆する。Mg相の周囲に強度の高いFe-Cr相が絡み合うことで存在しているため両相同士の拘束によって引張変形時にMg相に圧縮の静水圧が発生することが有限要素法解析によって示されており、この効果によってMg相の主な変形機構である底面すべりに加えて非底面すべりが促進⁽⁴¹⁾されてMg相の延性が向上したと考えられる。

7. まとめと今後の展望

本稿では筆者らが独自に開発した金属溶湯脱成分の技術の概要を述べ、最近取り組んでいるハイエントロピー設計によ

電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題

関 剛 斎*

1. はじめに

電荷の流れである電流とスピン角運動量の流れであるスピン流, この両者をいかに効率良く変換して利用するかが磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access Memory; MRAM) や磁気センサ等のスピントロニクス素子の動作の根幹を成しており, 高効率な変換を可能にする材料の創製が新たな機能性をもたらしてきた. 代表的なスピントロニクスデバイスである MRAM を例にとると, MRAM を構成する磁気トンネル接合 (Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 素子にバイアス電圧を印加するとスピン偏極したトンネル電流が流れる. MTJ は強磁性層/絶縁障壁層/強磁性層を基本構造とし, 強磁性層と絶縁障壁層の界面におけるスピン偏極率に依存してトンネル電流のスピン偏極の度合いが決まる. つまり, スピン偏極率が電流-スピン流間の変換効率に相当し, フェルミ準位に片方のスピンバンドしか存在しないハーフメタルなどの高スピン偏極材料を開発することができれば, 2つの強磁性層の磁化の相対角度によってトンネル抵抗が変化するトンネル磁気抵抗 (Tunnel Magnetoresistance; TMR) を増大させ, MRAM の性能向上につながる⁽¹⁾.

TMR 効果や強磁性金属層/非磁性金属層/強磁性金属層における巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance; GMR) 効果では, 無偏極の電流が強磁性体やその接合界面を通してスピン偏極電流になることから, 電流を伴うスピン角運動量の流れ (スピン流) を創出していることになる. この電流を伴うスピン流の他に, 電流を伴わないスピン流も存在する⁽²⁾. 一つの例が非局所スピン注入という手法であり, 上向きスピンの流れ (\vec{J}_\uparrow) と下向きスピンの流れ (\vec{J}_\downarrow) が $\vec{J}_\uparrow = -\vec{J}_\downarrow$ のとき正味の電荷の流れはゼロになるがスピン流は $\vec{J}_\uparrow - (-\vec{J}_\downarrow) \neq 0$ となり, 電流を伴わないスピン流が創出される⁽³⁾. これは純スピン流とも呼ばれる. スピン流は, 次節で詳細に述べるスピンホール効果 (spin Hall effect; SHE) やスピン異常ホール効果

(spin anomalous Hall effect; SAHE) によっても生成可能である. SHE や SAHE は物質中のスピン軌道相互作用を起源とする電流-スピン流変換現象として位置付けられ, スピンオービトロニクスという新しい分野の基盤となる効果である⁽⁴⁾.

電流-スピン流変換とは別に, スピン流と熱流の変換, あるいはスピン流を介して電流と熱流の変換を取り扱う分野もスピнкаロリトロニクスと呼ばれて注目を集めている⁽⁵⁾⁽⁶⁾. 2008年のスピンゼーベック効果の発見⁽⁷⁾を契機として勃興したスピнкаロリトロニクスに刺激を受け, 古くから知られている磁性体の熱電効果も再び脚光を浴びている. 特に, 強磁性体に温度勾配 (∇T) をつけると磁化 (M) と ∇T の外積方向に電圧 (電場) が生じる異常ネルンスト効果 (Anomalous Nernst Effect; ANE) は, 磁性体を使った電流-熱流変換現象として注目を集めており⁽⁸⁾⁽⁹⁾, 大きな ANE を示す材料の探索が盛んに進められている.

このように, 近年のスピントロニクスでは電流-スピン流-熱流の相互変換がキーワードとなっており, それらを高効率に変換できる材料の創製がスピントロニクスの更なる発展のために必要不可欠となっている. 本稿では, 入力に対してその横方向に出力が得られる電流-スピン流-熱流の相互変換現象について整理したのち, 強磁性規則合金を用いた電流-スピン流変換, および磁性層を有する金属人工格子を用いた電流-熱流変換について最近の我々の取り組みを紹介し, 電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題について述べる. これらの研究成果に関連して, 日本金属学会・功績賞を受賞し, まてりあに寄稿する機会を頂戴した. この場をお借りして関係の先生方に心より御礼申し上げます.

2. 電流-スピン流-熱流の相互変換

図1に, 電流-スピン流および電流-熱流の相互変換について代表的なものを整理した. 図1(a)は電流 (\vec{J}_C) からスピン

* 東北大学金属材料研究所; 准教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Recent Progress and Issues for Materials Enabling Interconversion between Electric Current, Spin Current, and Heat Current; Takeshi Seki (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: spin current, ordered alloy, spin Hall effect, anomalous Nernst effect, metallic superlattice
2022年10月25日受理 [doi:10.2320/materia.62.85]

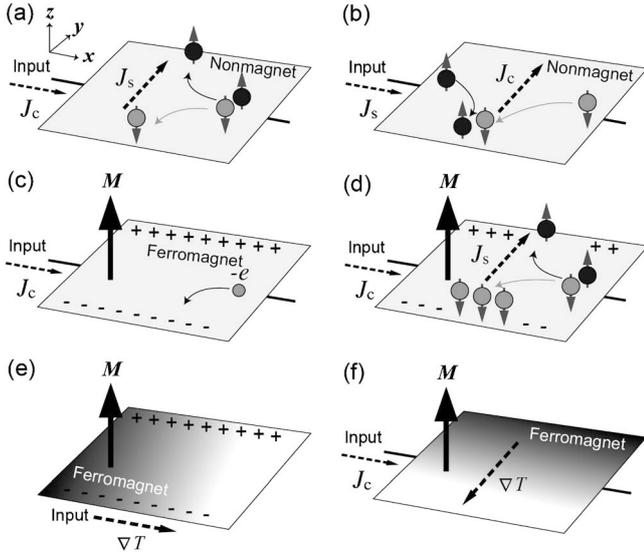


図1 電流-スピン流および電流-熱流の相互変換. (a) スピンホール効果と (b) 逆スピンホール効果. (c) 異常ホール効果とそれによってスピン流が生じる (d) スピン異常ホール効果. (e) 異常ネルンスト効果と (f) 異常エッチングスハウゼン効果.

流 (\mathbf{J}_S) へ変換する SHE であり, 電流密度 (\mathbf{j}_C) とスピン流密度 (\mathbf{j}_S) を用いて

$$\mathbf{j}_S = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \alpha_{SH} (\mathbf{s} \times \mathbf{j}_C) \quad (1)$$

の関係を持つ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. ここで, e は素電荷, \hbar はディラック定数, \mathbf{s} はスピン量子化軸である. α_{SH} はスピンホール角と呼ばれ, SHE による電流-スピン流の変換効率となる. また, \mathbf{J}_C は縦伝導率 (σ_{xx}) と電場 (\mathbf{E}) を用いて $\mathbf{J}_C = \sigma_{xx} \cdot \mathbf{E}$ となり, \mathbf{J}_S はスピン化学ポテンシャルのシフト ($\delta\mu$) の勾配に沿って流れることから $\mathbf{J}_S = -(\sigma_{xx}/e) \nabla \delta\mu$ と表せる. \mathbf{J}_S を x 方向, \mathbf{J}_C を y 方向として (ここでの座標の定義が図 1(a) と異なっているので注意が必要である) 伝導度テンソルをつかって \mathbf{J}_S と \mathbf{J}_C を表すと

$$\begin{bmatrix} J_{S,x} \\ J_{C,y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\nabla_x \delta\mu / e \\ E_y \end{bmatrix} \quad (2)$$

となる⁽¹²⁾. SHE は伝導度テンソルの非対角項に対応し, σ_{xy} は $\alpha_{SH} \sigma_{xx}$ である. さらに式 (2) からわかるように \mathbf{J}_S から \mathbf{J}_C への変換も可能であり, これが図 1(b) に示した SHE と相反関係にある逆スピンホール効果 (Inverse SHE; ISHE) である. SHE, ISHE とともに α_{SH} がキーパラメータであり, スピン軌道相互作用の大きさが関係している. SHE および ISHE は M に依らない効果であり, 2000 年代後半からこれまで非磁性材料を中心に様々な材料が研究され⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾, 最近では強磁性材料や反強磁性材料にも研究対象が拡大している.

一方で M を有する強磁性体に \mathbf{J}_C を流すと, 図 1(c) に示すように, M と \mathbf{J}_C の外積方向に異常ホール効果 (anomalous Hall effect; AHE) によるホール電圧 (V_H) が生じる. すなわち AHE による横方向電流を \mathbf{J}_C^{AHE} とし, 強磁性体の局在スピンの偏極を \mathbf{p} とすると,

$$\mathbf{J}_C^{AHE} = \alpha_{AH} (\mathbf{p} \times \mathbf{j}_C) \quad (3)$$

となる. α_{AH} は異常ホール角である. ここで, 強磁性体内部においては \mathbf{J}_C および AHE による横方向電流 (\mathbf{J}_C^{AHE}) とともにスピン偏極していると考えられる (図 1(d)). AHE によって生じるスピン流 (\mathbf{J}_S^{AHE}) は

$$\mathbf{J}_S^{AHE} = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) (\zeta - \beta) \alpha_{SH} (\mathbf{p} \times \mathbf{j}_C) \quad (4)$$

として表現でき, スピン異常ホール効果 (SAHE) あるいは異常スピンホール効果と呼ばれる⁽¹⁸⁾. ζ は \mathbf{J}_C^{AHE} のスピン偏極率, β は縦方向電流のスピン偏極率である. 横方向を開回路とすると, ζ のスピン偏極をもつ \mathbf{J}_C^{AHE} と, 反電場で駆動された β のスピン偏極をもつ反電流が打ち消しあうため, $(\zeta - \beta) \alpha_{SH}$ が変換効率となる. これがスピン異常ホール角 (α_{SAH}) である. SHE と SAHE の違いは AHE の対称性を満足するか否か, 言い換えると M に依存するかどうかであり, 強磁性体では SHE と SAHE の寄与を分離して評価する必要がある.

上記した SAHE 以外にも M が関連する電流-スピン流の変換プロセスが存在する. 強磁性層/非磁性層界面での散乱によってスピン歳差が誘起されスピン流を生成するプロセス⁽¹⁹⁾や, ノンコリニアな反強磁性体における磁気スピンホール効果⁽²⁰⁾, コリニアな反強磁性磁気構造における反強磁性スピンホール効果⁽²¹⁾などが報告されており, どの変換プロセスが支配的なのかを判断するには, 次節に具体例を示すように \mathbf{J}_C と M および生成される \mathbf{J}_S の対称性に注意しなければならない.

ここまでは電流-スピン流の相互変換について述べてきたが, 磁性体における電流-熱流変換にも横方向に出力を取れる現象がある. 前節で述べた ANE による横方向電場 (E^{ANE}) は

$$\mathbf{E}^{ANE} = S_{ANE} (\nabla T \times \mathbf{m}) \quad (5)$$

で与えられ (図 1(e)), S_{ANE} は異常ネルンスト係数あるいは横ゼーベック係数, \mathbf{m} は磁化の単位ベクトルである. 式 (5) が意味するところは, 磁性体に温度勾配をつけることが入力となり, 熱流の横方向に電圧の出力が得られる. この ANE にも相反効果が存在する. 図 1(f) に示すように, 磁性体に対して \mathbf{J}_C を入力とすることで, 異常エッチングスハウゼン効果 (Anomalous Ettingshausen effect; AEE) により \mathbf{J}_C と M の外積方向に温度勾配 (∇T_{AEE}) が生じる⁽²²⁾⁽²³⁾. ∇T_{AEE} は

$$\nabla T_{AEE} = (\sigma/\kappa) \Pi_{AEE} (\mathbf{E} \times \mathbf{m}) \quad (6)$$

となる. σ は電気伝導度, κ は熱伝導度, Π_{AEE} は異常エッチングスハウゼン係数である. S_{ANE} と Π_{AEE} の間は $\Pi_{AEE} = S_{ANE} T$ の関係があり, ANE が大きい材料では効率良く熱を電気に変換でき, 一方で AEE を使うことで電気により磁性体の加熱や冷却が可能となる.

以上のように α_{SH} , α_{SAH} および S_{ANE} はそれぞれ変換効率そのものである. これらが大きな材料を探索するという目的で取り組んだ研究の一例として, 次節では $L1_0$ 型 FePt 規則合金において観測された大きな α_{SAH} ⁽²⁴⁾ について紹介する.

3. 強磁性規則合金における電流-スピン流変換

(1) スピンホール効果とスピン異常ホール効果

強磁性体中の電流-スピン流変換のプロセスを正しく理解するためには、 M に依存しないSHEと、 M に依存するSAHEなどの複数の変換機構を分離して考え、厳密に定量評価しなくてはならない。特にAHEを示す材料の場合にはSAHEの寄与を無視する訳にはいかず、むしろSAHEが主要な機構となって高い電流-スピン流変換効率を期待することができる。また、SAHEでは強磁性体の M によって創出される J_S のスピ量子化軸が決まるという特徴がある。この特徴は応用上有用な機能性をもたらす。電流-スピン流変換を基盤とする応用技術として、スピン軌道トルク (Spin orbit torque; SOT) 磁化反転 (図2(a))がある⁽²⁵⁾。SOT磁化反転は、スピン軌道相互作用に関係する現象を利用して J_S を創出する非磁性体層と、創出された J_S を検出する(J_S によって磁化反転が誘起される)強磁性体層を積層させた二層膜を中心に研究が進められている。ここで、磁化に依存しないSHEを起源とする J_S を使って垂直磁化膜のSOT磁化反転を実現しようとする、通常SOTに加え外部磁場を印加しないと決定論的な磁化反転を実現できない⁽²⁶⁾。しかしな

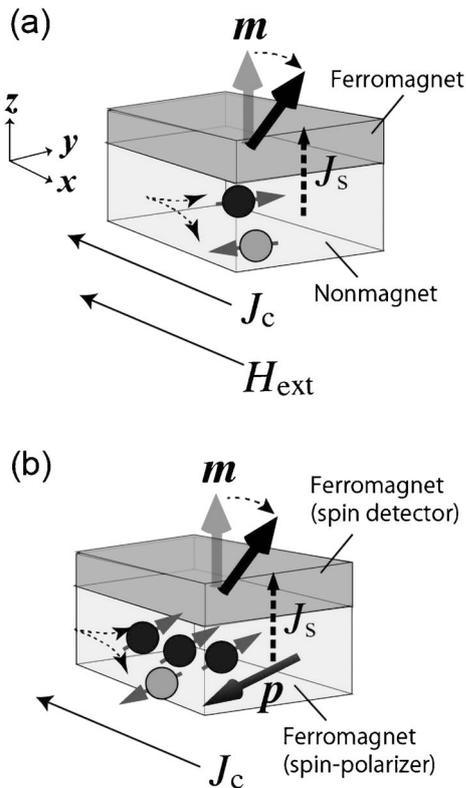


図2 (a) 強磁性層/非磁性層の二層構造においてスピンホール効果を使ったスピン軌道トルク(SOT)磁化反転。外部磁場(H_{ext})を印加する必要がある。(b) スピン偏極用の強磁性体と検出用の強磁性体の二層構造においてスピン異常ホール効果を使ったSOT磁化反転。無磁場下で決定論的な磁化反転を実現できる。

がら、SAHEの J_S を使うと無磁場下でのSOT磁化反転が可能となる⁽¹⁸⁾。SAHEを示す強磁性層の磁化が薄膜面内から立ち上がる(面直成分を有する)と、仰角成分がゼロでない p によって J_S がスピン偏極される。つまり、膜面垂直方向に流れる J_S のスピ量子化軸も膜面内から立ち上がることになり(図2(b))、 J_S の膜面垂直方向成分の存在により外部磁場の印加を必要としない無磁場SOT磁化反転を実現できる。これはSAHEを使う大きな利点である。では、SAHEを増大させる、つまり α_{SAH} を大きくするための指針はどうか。式(4)から判断すると、AHEの大きな材料、さらには横方向電流のスピン偏極率と縦方向電流の差が顕著に大きい材料が有望となる。

(2) $L1_0$ 型FePt規則合金におけるスピン異常ホール効果

我々はSAHEの材料として、比較的大きなAHEを示す $L1_0$ 型FePt規則合金⁽²⁷⁾⁻⁽²⁸⁾(以下、 $L1_0$ -FePtと記す。)に着目し、SAHEの定量評価に取り組んだ。後述するように、 $L1_0$ -FePtの持つ大きな一軸磁気異方性を活用し、 $L1_0$ -FePtの磁化方向を制御することでSAHEとSHEの分離を行った⁽²⁴⁾。

図3(a)に用いた薄膜試料の模式図を示す。スパッタリング法を用いて、 $L1_0$ -FePt(30 nm)|Cu(3 nm)|Py(2 nm)のGMR構造をSrTiO₃(110)単結晶基板上にエピタキシャル成長させた。 $L1_0$ -FePtがSAHEにより J_S を創出する

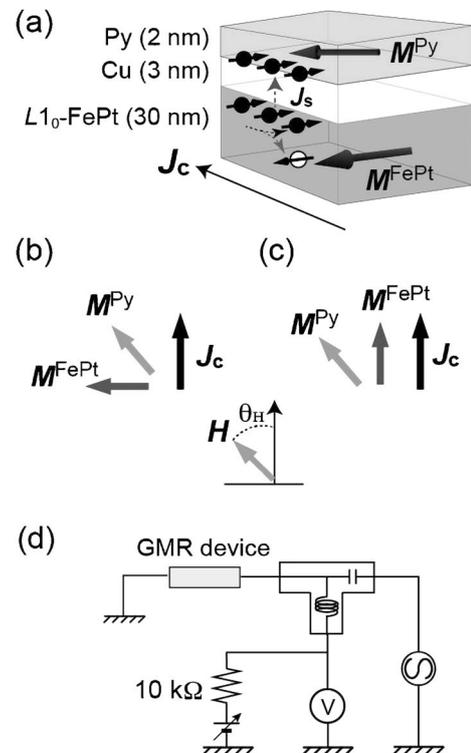


図3 (a) $L1_0$ -FePtにおけるスピン異常ホール効果の評価するための積層構造の模式図。(b) 電流(J_c)に対してFePtの磁化(M^{FePt})が直交するOrthogonal配置および(c) J_c と M^{FePt} が平行となるParallel配置。(d) スピントルク強磁性共鳴測定のセットアップ。

スピン偏極層、そして $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Permalloy と呼ばれ、以下では Py と記す) が SAHE による \mathbf{J}_S を検出する層となる。ここで、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 層は (110) 面がエピタキシャル成長しており、膜面内の [001] 方向に強い一軸磁気異方性を示す面内磁化膜となっている。一方で、Py はソフト磁性を示すため、磁化 (M^{Py}) が外部磁場 (H) 方向に容易に揃う。この $\text{L1}_0\text{-FePt}$ のハード磁性と Py のソフト磁性を上手く利用することで、電流に対して FePt の磁化 (M^{FePt}) が直交する Orthogonal 配置 (図 3(b)), および電流と M^{FePt} が平行となる Parallel 配置 (図 3(c)) を実現できる。Orthogonal 配置は AHE の対称性を満足するが、Parallel 配置では AHE による横方向電流は出現しない。したがって、両配置の結果を比較することで SAHE とその他の変換機構の寄与を分離することができる。

電流-スピン流変換の評価には、スピントルク強磁性共鳴 (Spin torque ferromagnetic resonance; ST-FMR) ⁽²⁹⁾ を用いた。図 3(d) に ST-FMR の測定セットアップを示した。μm サイズの矩形形状に微細加工した GMR 素子に対して、コプレーナ導波路形状の電極をもうけ、信号発生器から高周波電流 (I_{rf}) を GMR 素子へと印加する。この I_{rf} は GMR 素子の短手方向に高周波磁場を発生させ、 I_{rf} の周波数 (f) が \mathbf{J}_S 検出用の磁性層 (本研究では Py 層) の磁気共鳴周波数と一致する条件で磁化が大きく歳差運動する。磁気共鳴は GMR 素子の抵抗 (R) 変化として現れ、時間的に変動する R と I_{rf} の積から、直流電圧 (V_{dc}) が出現する。つまり、 V_{dc} を H に対してプロットすることで Py 層の FMR スペクトルを得て、共鳴磁場 (H_{Res}) や共鳴線幅 (ΔH) を評価できる。ここで、直流電流 (I_{dc}) を I_{rf} に重畳させると I_{dc} がもたらす \mathbf{J}_S が新たに M^{Py} に作用し、Py 層の磁化ダイナミクスが変調を受ける。特に I_{dc} による ΔH の変化を調べることで、Py 層に注入された \mathbf{J}_S の量、すなわち α_{SAH} や α_{SH} を定量的に評価できる。

図 4(a) および 4(b) に Py 層の典型的な FMR スペクトルを示す。Orthogonal 配置の素子に対して $I_{\text{dc}} = +4 \text{ mA}$ および -4 mA を印加した結果である。+4 mA 印加時の ΔH が -4 mA と比較して広がっている。この共鳴線幅の変化は、正の I_{dc} で M^{Py} の磁気ダンピングが増加し、負の I_{dc} で磁気ダンピングが低下していることを意味しており、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ によって生成された \mathbf{J}_S が M^{Py} のダイナミクスを変調している。このように Orthogonal 配置の素子では磁気ダンピングの変化が観測され、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ において電流-スピン流変換が生じていることが確認できたが、Parallel 配置の素子において同様の実験を行ったところ、 ΔH の明瞭な変化は見られなかった。Parallel 配置の素子は AHE の対称性を満足しないため SAHE の発現は期待できず、存在するとすれば $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の磁化方向に依らない SHE による電流-スピン流変換である。しかしながら、Parallel 配置で磁化ダイナミクスの変調が生じなかった実験事実は、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SHE は寄与が小さいことを示唆している。したがって、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ において支配的な電流-スピン流変換の機構は SAHE であると考えられる。上記の Orthogonal 配置の素子で観測された

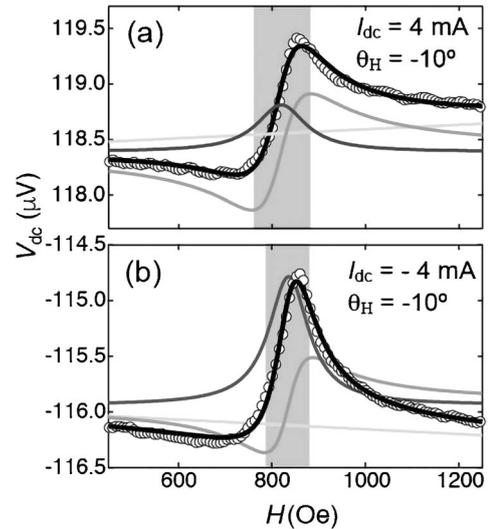


図 4 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ (30 nm) | Cu (3 nm) | $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (2 nm) の GMR 構造におけるスピントルク強磁性共鳴スペクトル。Orthogonal 配置の素子に対して (a) +4 mA および (b) -4 mA の直流電流を印加した結果である。白丸が測定データ、実線が数値フィッティングの結果を表している。 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 層 (Py 層) の強磁性共鳴を検出しており、灰色でハッチングした共鳴線幅が電流によってどのように変化するかを評価した。

ΔH の変化について、 I_{dc} さらには外部磁場角度を変えながら系統的に調べることで α_{SAH} の値を見積もったところ、 0.25 ± 0.03 という非常に大きな値が得られた。この値は、他の強磁性体で SAHE が報告されている CoFeB ⁽³⁰⁾ や非磁性体のスピンホール材料として有名な Pt ⁽²⁹⁾ ⁽³¹⁾、Ta ⁽²⁵⁾ ⁽³¹⁾、W ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ と比較しても同等かそれ以上の値であり、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE は高効率な電流-スピン流変換を可能にするものであることがわかる。

(3) 種々の電流-スピン流変換機構と課題

以上は $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE と SHE にフォーカスした研究内容であるが、第 2 節でも述べたように、スピン歳差トルク ⁽¹⁹⁾ や、磁気スピンホール効果 ⁽²⁰⁾、反強磁性スピンホール効果 ⁽²¹⁾ など SAHE 以外にも磁化が関係する様々な機構が提案、そして実験的に観測されている。各々の変換機構の理解が進むと同時に、これらは複合して存在することが多々あり、実際に観測される現象は複雑さが増している。単一の強磁性金属層内における電流-スピン流変換だけに限定しても、表 1 に整理したように種々の材料において幾つかの対称性を有する機構が様々な手法によって報告されている ⁽³³⁾ - ⁽⁴⁰⁾。我々のグループでは、単一の Py 層を有する薄膜において界面での構造非対称性を利用することにより、電流-スピン流変換が可能であることを示してきた ⁽⁴¹⁾。ただし、スピントルク発振を励起できるほどの高い変換効率には達しておらず、狭窄構造において観測されている発振 ⁽⁴⁰⁾ の条件は明らかになっていないなど、十分な理解に至っていない課題がまだまだある。また、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ の SAHE に関して

表1 単一の強磁性金属層における電流-スピン流変換の報告例.

材料	観測された現象	観測手法	文献
Fe-Mn	AHE 起源のスピン蓄積	磁気抵抗	33
Fe-Mn	界面でのスピン回転	ホール電圧	34
Ni-Fe	SHE 様なスピン流と蓄積	磁気光学効果	35
L1 ₀ -FePt	構造傾斜による有限な SHE	ホール電圧	36
L1 ₀ -FePt	組成傾斜による有限な SHE	ホール電圧	37
Co-Pt	横スピン流の生成	ホール電圧/ST-FMR	38
Tb-Co	バルクスピン軌道相互作用	ホール電圧	39
Ni-Fe	スピントルク発振	高周波測定	40

も、スピン異常ホール伝導度の理論計算値⁽⁴²⁾と実験値が一致していないところもあり、引き続きの検討が必要とされる。最近では、強磁性状態に転移することで非磁性状態よりも電流-スピン流変換効率が向上することが見出され⁽⁴³⁾、強磁性体を用いた変換プロセスが効率の観点でも有用であることが示されている。複雑にからみあう現象を解きほぐし機構の理解を深めることで、より高効率で機能的な強磁性体の変換材料が実現されるものと期待したい。

4. 金属人工格子における電流-熱流変換

(1) 異常ネルンスト効果を用いた熱電変換の性能指数

前節では電流-スピン流変換について紹介してきた。本節では、磁性体における電流-熱流変換について、特に金属人工格子を用いた最近の研究を中心に説明する。2節で述べたように、ANE は温度勾配と磁化の外積方向に横方向電場を生じる現象であり、ゼーベック効果を動作原理とする従来素子にはない新しい機能の熱電変換技術として注目を集めている。熱電変換の性能は、無次元性能指数 ZT を用いて評価されることが多いが、ANE の場合には

$$ZT = (\sigma_y S_{ANE}^2 / \kappa_x) \cdot T \quad (7)$$

となる⁽⁴⁴⁾。ここで ∇T の方向を x 軸、 \mathbf{E}^{ANE} の方向を y 軸とし、 κ_x は x 方向の熱伝導率、 σ_y は y 方向の電気伝導率を表している。ここで、一般的な値を入れて現状でどの程度の ZT が得られるのか見積もってみる。通常の金属では、 $\kappa_x = 10 \sim 10^2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\sigma_y = 10^6 \sim 10^7 \text{ S m}^{-1}$ 程度であり、 S_{ANE} は $1 \mu\text{V K}^{-1}$ を超えるような物質がいくつか発見されているが、室温での値は $10 \mu\text{V K}^{-1}$ には到達していない⁽⁸⁾。これらの典型的な値を使って見積もると、 ZT は 10^{-3} 程度となり、ゼーベック効果を動作原理とする従来素子には及ばない。ANE の応用に向けて、この性能改善は喫緊の課題である。ではどのようにすれば ZT を向上できるか。式(7)からわかるように、ANE の場合、熱伝導率と電気伝導率の方向が直交していることが特徴である。この特徴に着目すると、磁性体の伝導特性が異方的で κ_x を抑制しながら σ_y を高く保つことができれば、 ZT の向上につながる。同時に、 S_{ANE} が大

きい材料、すなわち電流-熱流変換効率が低い材料を探索することも不可欠となる。

(2) 金属人工格子における異常ネルンスト効果

熱電変換への応用を視野に入れた際の材料への要求や課題を踏まえ、我々のグループでは金属人工格子の ANE に着目して研究を進めている。金属人工格子とは異種金属をナノメートルスケールで積層制御した多層膜のことを指し、1980年代から界面磁気異方性⁽⁴⁵⁾や層間交換結合⁽⁴⁶⁾、そして GMR⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾といったスピントロニクス礎となる研究トピックスの舞台となってきた物質群である。まず、積層構造である金属人工格子は界面の集合体と捉えることができ、界面でのスピン軌道相互作用の増強によって磁気熱電効果も増強することが期待できる。つぎに、金属人工格子の構造的な異方性に着目すれば、 σ_y と κ_x を独立に制御することも原理的に可能となる。具体的には、 M が膜面内の一方向にあり、温度勾配が膜面垂直方向に印加される配置を考えると、面内で磁化と直交する方向に ANE 電圧が生じる。このとき、温度勾配が作られる膜面垂直方向は金属人工格子の積層方向であり、界面散乱や周期構造を利用して κ_x を抑制できることが期待される。一方で、電圧を測定する面内方向の σ_y は比較的高い値を維持することができるであろう。したがって、金属人工格子の構造的異方性によって、電気伝導率と熱伝導率の比が一定になるというヴィーデマン・フランツの法則から解放され、 σ_y と κ_x を独立に制御する道筋が見えてくる。以上より、金属人工格子は ANE を動作原理とする熱電変換技術に有用な材料になりうる⁽⁴⁹⁾。

(3) Ni/Pt 金属人工格子

我々のグループはこれまでに、様々な材料の組み合わせの金属人工格子において ANE を評価してきた。2015年に報告した Fe 系金属人工格子を用いた実験⁽⁵⁰⁾は、多層構造における ANE の先駆的研究として位置付けられる。Fe/Pt, Fe/Cu および Fe/Au の3種類の金属人工格子を研究対象とし、金属人工格子に特有の界面形成や多層構造化が ANE の増強に対し有効に働くことが示された。この研究を進展させ、最近では Ni 系金属人工格子⁽⁵¹⁾や Co 基ホイスラー合金を使った金属人工格子⁽⁵²⁾へと物質を展開させている。図5に Ni/Pt 金属人工格子における ANE の測定例を示す。この実験で用いた Ni/Pt 金属人工格子では、3 nm 厚の Ni 層および 1 nm 厚の Pt 層ともに SrTiO₃(100)単結晶基板上にエピタキシャル成長しており、垂直磁気異方性を有する垂直磁化膜である⁽⁵³⁾。図5(a)は ANE の測定セットアップの模式図、図5(b)は ∇T によって誘導された横方向電場 ($E^{ANE} / \nabla T$) の外部垂直磁場 (H) 依存性である。ヒータによって基板の一端を加熱、もう一端をヒートシンクとなる銅ブロックに接触させることで薄膜試料面内に温度差を付ける。薄膜試料面内の温度差は、サーモグラフィによる熱画像とゼーベック電圧測定を組み合わせることで校正した。図5(b)に示すように、 $E^{ANE} / \nabla T$ は H の掃引に対して磁化曲線を反映し

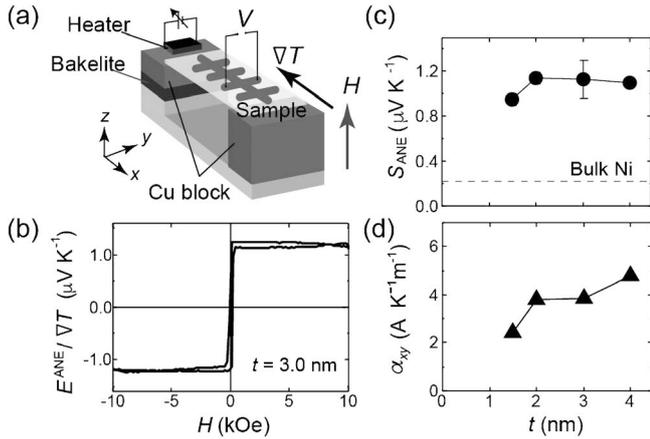


図5 (a) Ni/Pt 金属人工格子における異常ネルンスト効果測定のためのセットアップの模式図。(b) 温度勾配 ∇T によって誘導された横方向電場 ($E^{\text{ANE}}/\nabla T$) の外部垂直磁場 (H) 依存性. Ni 層厚 (t) を 3 nm とした試料の結果である。(c) 異常ネルンスト係数 (S_{ANE}) の t 依存性. Ni バルクの報告値⁽⁵⁴⁾を点線で記した。(d) 横熱電伝導率 (α_{xy}) の t 依存性.

たヒステリシスを描いており, Ni/Pt エピタキシャル金属人工格子の垂直磁化に由来した ANE の電圧信号となっている. このようにして得られた $E^{\text{ANE}}/\nabla T$ について, ∇T を系統的に変えながら計測することで S_{ANE} を見積もった. 図 5 (c) に S_{ANE} の Ni 層厚 (t) 依存性をプロットした. $t=1.5, 2.0, 3.0$ および 4.0 nm とした試料において, いずれも $0.9 \mu\text{V K}^{-1}$ 以上の比較的大きな S_{ANE} を示しており, 最も大きな値は $t=2.0$ nm の $S_{\text{ANE}}=1.14 \pm 0.05 \mu\text{V K}^{-1}$ であった. 比較のために図 5(c) 中に Ni バルクの報告値⁽⁵⁴⁾を点線で記したが, Ni バルクよりも一桁大きい ANE が発現している. このことは, Ni と Pt という物質の組み合わせにおいても, 金属人工格子化が ANE の増大に有効であることを示している⁽⁵¹⁾.

大きな ANE 発現の微視的メカニズムの詳細は文献(51)に譲るが, ANE のプロセスをゼーベック効果によって駆動された電流が AHE によって横方向電圧に変換されるプロセスと, 熱流から横方向電流への直接変換のプロセスの二つに分けて考えた場合, Ni/Pt 金属人工格子では後者のプロセスが支配的であることが明らかとなっている. 直接変換のプロセスのパラメータとなる横熱電伝導率 (α_{xy}) は, 図 5(d) に示すように, $1.5 \text{ nm} \leq t \leq 4.0 \text{ nm}$ の範囲においていずれも高い値をとった. 特に $t=4.0$ nm では $\alpha_{xy}=4.8 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ が得られた. この値は巨大な ANE が報告されている Co_2MnGa ($2.4\text{--}3.0 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁵⁾, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ($\sim 2 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁶⁾, SmCo_5 ($4.6 \text{ A K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)⁽⁵⁴⁾ に匹敵するほど大きく, Ni 系金属人工格子における ANE の増大の一因は高い α_{xy} にあることが実験的に示された⁽⁵¹⁾.

(4) Co 基ホイスラー合金を有する金属人工格子

Fe 系および Ni 系金属人工格子で得られた知見をもとに, 金属人工格子の構成要素として規則合金を用いるを試み

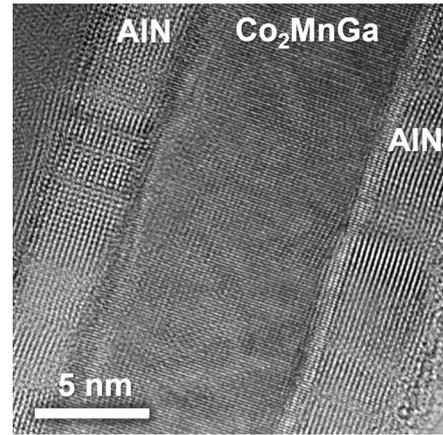


図6 熱酸化 Si 基板上に作製した AlN (20 nm) / [Co_2MnGa (12.5 nm) / AlN (5 nm)]_{x2} 薄膜の断面透過電子顕微鏡像.

た. 本項では, 強磁性物質自体が大きな S_{ANE} を示すことが報告されている Co_2MnGa ⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁷⁾ (以下では CMG と記す) を用い, CMG 層と窒化 Al 層との人工格子を形成することで, 多結晶で成長した CMG においても, 単結晶と同等の大きな ANE を発現できること⁽⁵²⁾を紹介する. 本研究において窒化 Al 層を CMG との組み合わせに採用したのは, 窒化 Al 層は熱処理に対して化学的に安定であり且つ急峻な界面が得られ易いため, CMG の規則化のための熱処理プロセスを制限しないといった理由からである. また, 窒化 Al 層は絶縁性であるため金属同士の人工格子とはならないが, 本稿では金属磁性層を人工格子の要素とするものを広く金属人工格子と称している.

まず, 超高真空対応マグネトロンスパッタ装置を用いて, 熱酸化膜付き Si 基板上に AlN (20 nm) / [CMG (t_{CMG} nm) / AlN (5 nm)]_{xN} の積層構造を室温で成膜した. ここで CMG の層厚 t_{CMG} は, 2.5, 5, 12.5 および 25 nm と変化させ, 繰り返し回数 N は $25/t_{\text{CMG}}$ とした. CMG の合金組成は $\text{Co}_{52}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{26}$ である. 成膜後に 500°C でアニールすることにより, CMG 層の規則化を促進した. 図 6 に $t_{\text{CMG}}=12.5$ nm とした試料の断面透過電子顕微鏡像を示す. 500°C でアニールした後の試料であるが目立った相互拡散は生じておらず, 急峻な界面が形成されていることがわかる. ここで界面での結晶方位関係に着目すると, $(110)_{\text{CMG}} \parallel (0001)_{\text{AlN}}$, $[001]_{\text{CMG}} \parallel [10\text{--}10]_{\text{AlN}}$ のエピタキシャル関係があり, エピタキシャル歪みが導入されている. 歪みの空間分布を調べたところ, CMG 層内に均一にひずみが導入されていることがわかった.

この Si 基板上の試料について, 熱輸送特性の t_{CMG} 依存性を詳細に調べたところ, CMG の単結晶バルクや単結晶薄膜に匹敵する大きな異常ネルンスト係数が発現すること ($S_{\text{ANE}}=4.9 \mu\text{V K}^{-1}$), そしてその大きな ANE は歪み誘起のゼーベック効果の増大をもたらしていることがわかった. これらの結果は, 界面での歪みを活用することが CMG/AlN 超格子構造の S_{ANE} を増大させる有効な方策の一つであることを示唆している.

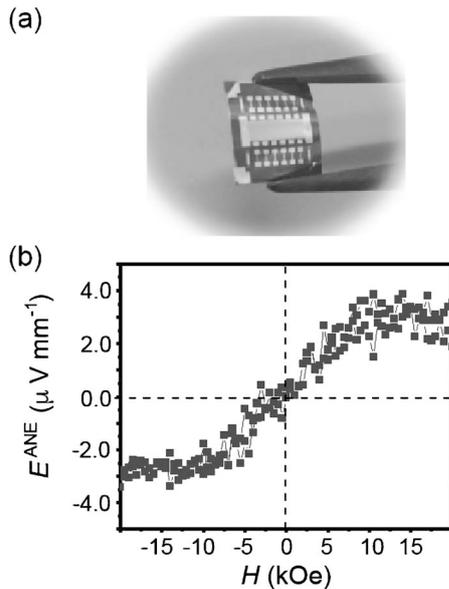


図7 (a) フレキシブル基板上に作製した AlN/Co₂MnGa 積層構造を有する異常ネルンスト効果素子の写真および (b) 横方向電場(E^{ANE})の外部垂直磁場(H)依存性。

上記の結果における重要なポイントは、AlN と積層化させることで単結晶の CMG でなくとも、言い換えると単結晶基板を用いなくとも、大きな ANE が得られることである。そこで、同様の構造をポリイミドのフレキシブル基板上に作製し熱輸送特性を調べた。図 7(a) はフレキシブル基板上に作製した折り曲げ可能な素子の写真である。AlN (20 nm) / CMG (25 nm) / AlN (5 nm) の積層構造の薄膜を微細加工して作製した。このフレキシブル素子における E^{ANE} の外部垂直磁場 (H) 依存性を図 7(b) に示す。CMG の磁気ヒステリシスを反映した電圧の磁場依存性が観測されており、 S_{ANE} は $4.7 \mu\text{V K}^{-1}$ と見積もられた。このことから、CMG と AlN を組み合わせた積層構造では、フレキシブル基板上においても高い S_{ANE} を得ることが可能であり、エネルギーハーベスティング技術として不可欠なユビキタス性を満足するフレキシブル磁気熱電素子の候補になりうる⁽⁵²⁾。

5. まとめと今後の展望

本稿では、電流-スピン流-熱流変換材料の現状と課題と題して、強磁性規則合金および金属人工格子を用いた最近の我々の取り組みを中心に説明してきた。2000年代になってから、スピン角運動量の流れであるスピン流や、スピンを介した準粒子間の相互変換を意味する「スピン変換」⁽⁵⁸⁾ という概念が生まれ、それらの物理的理解は飛躍的に進み、伴って興味深い新現象が次々に報告されてきている。ではそれらを実際にデバイスに応用しよう、と考えた時に必ずと言っていいほど効率の問題がボトルネックとなる。本稿が対象とした α_{SH} , α_{SAH} および S_{ANE} は変換効率に相当し、これらが大きい材料を見つけ出すことは応用研究を加速させるものであり大

変意義深い。勿論、応用を視野に入れた場合には他にも取り組むべき課題が山積しているが、スピントロニクス分野においても新物質・新材料の研究がブレイクスルーをもたらす応用につながった事例は多い。新しい高効率変換材料の発見が、スピントロニクスを新たなステージへと牽引することを期待したい。

本稿で紹介した研究内容は、東北大金研・高梨弘毅教授(現・原子力機構先端基礎研センター長)をはじめとする磁性材料学研究部門のメンバー、東北大通研・白井正文教授のグループ、東北大学際研・飯浜賢志助教、産総研・谷口知大氏、物材機構・内田健一氏、桜庭裕弥氏および三浦良雄氏の3名のグループリーダーと各グループのメンバーなど、多くの方との共同研究によって得られたものです。ここに関係各位に感謝いたします。本研究の一部は、科研費・基盤研究(S)(JP18H05246)、基盤研究(A)(課題番号: JP20H00299)、村田学術振興財団の研究助成の支援のもとに遂行されました。

文 献

- (1) B. Dieny, I. L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehndorff, W. Raberg, U. Ebels, S. O. Demokritov, J. Akerman, A. Deac, P. Pirro, C. Adelmann, A. Anane and A. V. Chumak, *et al.*: *Nat. Elec.*, **3**(2020), 446–459.
- (2) K. Takanashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**(2010), 110001.
- (3) F. J. Jedema, A. T. Filip and B. J. van Wees: *Nature*, **410**(2001), 345–348.
- (4) X. Han, X. Wang, C. Wan, G. Yu and X. Lv: *Appl. Phys. Lett.*, **118**(2021), 120502.
- (5) G. E. W. Bauer, E. Saitoh and B. J. van Wees: *Nat. Mater.*, **11**(2012), 391–399.
- (6) S. R. Boona, R. C. Myers and J. P. Heremans: *Energy Environ. Sci.*, **7**(2014), 885–910.
- (7) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh: *Nature*, **455**(2008), 778–781.
- (8) K. Uchida, W. Zhou and Y. Sakuraba: *Appl. Phys. Lett.*, **118**(2021), 140504.
- (9) 内田健一, 関 剛斎: *表面と真空*, **64**(2021), 562–567.
- (10) M. I. Dyakonov and V. I. Perel: *Phys. Lett. A*, **35**(1971), 459–460.
- (11) J. E. Hirsch: *Phys. Rev. Lett.*, **83**(1999), 1834–1837.
- (12) *Concept in Spin Electronics* (ed. S. Maekawa) Oxford University Press (2006).
- (13) A. Hoffman: *IEEE Trans. Magn.*, **49**(2013), 5172–5192.
- (14) J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back and T. Jungwirth: *Rev. Mod. Phys.*, **87**(2015), 1213–1259.
- (15) H. Masuda, R. Modak, T. Seki, K. Uchida, Y.-C. Lau, Y. Sakuraba, R. Iguchi and K. Takanashi: *Commun. Mater.*, **1**(2020), 75.
- (16) Y.-C. Lau, T. Seki and K. Takanashi: *APL Mater.*, **9**(2021), 081113.
- (17) K. Tang, Y.-C. Lau, K. Nawa, Z. Wen, Q. Xiang, H. Sukegawa, T. Seki, Y. Miura, K. Takanashi and S. Mitani: *Phys. Rev. Research*, **3**(2021), 033101.
- (18) T. Taniguchi, J. Grollier and M. D. Stiles: *Phys. Rev. Applied*, **3**(2015), 044001.
- (19) V. P. Amin and M. D. Stiles: *Phys. Rev. B*, **94**(2016), 104419.
- (20) M. Kimata, H. Chen, K. Kondou, S. Sugimoto, P. K. Muduli, M. Ikhlas, Y. Omori, T. Tomita, A. H. MacDonald, S. Naka-

tsuji and Y. Otani: *Nature* **565** (2019), 627–630.

(21) X. Chen, S. Shi, G. Shi, X. Fan, C. Song, X. Zhou, H. Bai, L. Liao, Y. Zhou, H. Zhang, A. Li, Y. Chen, X. Han, S. Jiang and Z. Zhu, *et al.*: *Nat. Mater.*, **20** (2021), 800–804.

(22) P. W. Bridgman: *Phys. Rev.*, **24** (1924), 644–651.

(23) T. Seki, R. Iguchi, K. Takanashi and K. Uchida: *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018), 152403.

(24) T. Seki, S. Iihama, T. Taniguchi and K. Takanashi: *Phys. Rev. B*, **100** (2019), 144427.

(25) L. Liu, C.-F. Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph and R. A. Buhrman: *Science*, **336** (2012), 555–558.

(26) S. Fukami, T. Anekawa, C. Zhang and H. Ohno: *Nat. Nanotech.*, **11** (2016), 621–625.

(27) P. He L. Ma, Z. Shi, G. Y. Guo, J.-G. Zheng, Y. Xin and S. M. Zhou: *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012), 066402.

(28) T. Seki, S. Kikushima and K. Takanashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **43** (2019), 29–33.

(29) L. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph and R. A. Buhrman: *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011), 036601.

(30) S. Iihama, T. Taniguchi, K. Yakushiji, A. Fukushima, Y. Shiota, S. Tsunegi, R. Hiramatsu, S. Yuasa, Y. Suzuki and H. Kubota: *Nat. Elec.*, **1** (2018), 120–123.

(31) Y.-C. Lau and M. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017), 0802B5.

(32) C.-F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph and R. A. Buhrman: *Appl. Phys. Lett.*, **101** (2012), 122404.

(33) Y. Yang, Z. Luo, H. Wu, Y. Xu, R.-W. Li, S. J. Pennycook, S. Zhang and Y. Wu: *Nat. Commun.*, **9** (2018), 2255.

(34) Z. Luo, Q. Zhang, Y. Xu, Y. Yang, X. Zhang and Y. Wu: *Phys. Rev. Applied*, **11** (2019), 064021.

(35) W. Wang, T. Wang, V. P. Amin, Y. Wang, A. Radhakrishnan, A. Davidson, S. R. Allen, T. J. Silva, H. Ohldag, D. Balzar, B. L. Zink, P. M. Haney, J. Q. Xiao, D. G. Cahill, V. O. Lorenz and X. Fan: *Nat. Nanotechnol.*, **14** (2019), 819–824.

(36) M. Tang, K. Shen, S. Xu, H. Yang, S. Hu, W. Lü, C. Li, M. Li, Z. Yuan, S. J. Pennycook, K. Xia, A. Manchon, S. Zhou and X. Qiu: *Adv. Mater.*, **32** (2020), 2002607.

(37) L. Liu, J. Yu, R. González-Hernández, C. Li, J. Deng, W. Lin, C. Zhou, T. Zhou, J. Zhou, H. Wang, R. Guo, H. Y. Yoong, G. M. Chow, X. Han and B. Dupé: *Phys. Rev. B*, **101** (2020), 220402 (R).

(38) L. Zhu, X. S. Zhang, D. A. Muller, D. C. Ralph and R. A. Buhrman: *Adv. Funct. Mater.*, **30** (2020), 2005201.

(39) J. W. Lee, J. Y. Park, J. M. Yuk and B.-G. Park: *Phys. Rev. Applied*, **13** (2020), 044030.

(40) M. Haidar, A. A. Awad, M. Dvornik, R. Khymyn, A. Houshang and J. Åkerman: *Nat. Commun.*, **10** (2019), 2362.

(41) T. Seki, Y.-C. Lau, S. Iihama and K. Takanashi: *Phys. Rev. B*, **104** (2021), 094430.

(42) Y. Miura and K. Masuda: *Phys. Rev. Mater.*, **5** (2021), L101402.

(43) T. Seki, Y.-C. Lau, J. Ikeda, K. Fujiwara, A. Ozawa, S.

Iihama, K. Nomura and A. Tsukazaki: (submitted).

(44) Y. Sakuraba: *Scri. Mater.*, **111** (2016), 29–32.

(45) P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985), 178–180.

(46) P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky and H. Sowers: *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 2442–2445.

(47) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 2472–2475.

(48) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: *Phys. Rev. B*, **39** (1989), 4828–4830 (R).

(49) 高梨弘毅, 関 剛斎: *まぐね*, **17** (2022), 4–11.

(50) K. Uchida, T. Kikkawa, T. Seki, T. Oyake, J. Shiomi, Z. Qiu, K. Takanashi and E. Saitoh: *Phys. Rev. B*, **92** (2015), 094414.

(51) T. Seki, Y. Sakuraba, K. Masuda, A. Miura, M. Tsujikawa, K. Uchida, T. Kubota, Y. Miura, M. Shirai and K. Takanashi: *Phys. Rev. B*, **103** (2021), L020402.

(52) J. Wang, Y.-C. Lau, W. Zhou, T. Seki, Y. Sakuraba, T. Kubota, K. Ito and K. Takanashi: *Adv. Electron. Mater.*, **8** (2022), 2101380.

(53) T. Seki, M. Tsujikawa, K. Ito, K. Uchida, H. Kurebayashi, M. Shirai and K. Takanashi: *Phys. Rev. Mater.*, **4** (2020), 064413.

(54) A. Miura, H. Sepehri-Amin, K. Masuda, H. Tsuchiura, Y. Miura, R. Iguchi, Y. Sakuraba, J. Shiomi, K. Hono and K. Uchida: *Appl. Phys. Lett.*, **115** (2019), 222403.

(55) A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami and S. Nakatsuji: *Nat. Phys.*, **14** (2018), 1119–1124.

(56) S. N. Guin, P. Vir, Y. Zhang, N. Kumar, S. J. Watzman, C. Fu, E. Liu, K. Manna, W. Schnelle, J. Gooth, C. Shekhar, Y. Sun and C. Felser: *Adv. Mater.*, **31** (2019), 1806622.

(57) K. Sumida, Y. Sakuraba, K. Masuda, T. Kono, M. Kakoki, K. Goto, W. Zhou, K. Miyamoto, Y. Miura, T. Okuda and A. Kimura: *Commun. Mater.*, **1** (2020), 89.

(58) Y. Otani, M. Shiraishi, A. Oiwa, E. Saitoh and S. Murakami: *Nat. Phys.*, **13** (2017), 829–832.



関 剛斎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2006年9月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2006年10月 東北大学金属材料研究所・日本学術振興会博士研究員, 2007年4月 東北大学金属材料研究所・博士研究員, 2008年4月 大阪大学大学院基礎工学研究科・日本学術振興会博士研究員, 2010年4月 東北大学金属材料研究所助教, 2016年2月より現職.

専門分野: 磁性材料学, スピントロニクス
 ◎スピントロニクスデバイズをはじめとする磁性体を用いた素子の高性能化・多機能化を目指した材料の開発, 新機能の発現及び物性解明に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

高純度マグネシウムを用いた 医療用インプラント製造技術の開発

井上 誠* 上田 恭介**1) 峯田 才寛***
会田 哲夫**** 松島 稔***** 山口 一良**2)

表1 医療用ボーンプレート材料の特徴比較.

	チタン合金	高分子系樹脂	高純度マグネシウム
引張強さ	1000MPa (高い)	60MPa (低い)	80MPa (低い)
生体内溶解性	溶解せず	極めて速い	溶解性有り
素材の密度	中	小	小

1. はじめに

顎顔面外科・脳外科領域で骨折時に使用する医療用埋め込み材(インプラント)としての「ボーンプレート」には、主としてチタン(Ti)合金が用いられている。その理由は、①生体適合性が良好であること、および②強度が高くプレートの厚みを薄くできることの2点である。しかし、①生体内で溶解しない(生体内溶解性がない)ため、骨接合後再手術によりプレートを取り出す必要があり、患者にとって必ずしも低侵襲治療とは言い難い。

生分解性のあるプレートとして実用化されている材料に高分子系樹脂(例えばポリ乳酸)がある。しかしこの材料は、①生体内での溶解速度が速すぎその制御ができない、②強度が低いためプレートの厚みを薄くできず、医師の手術時の操作性が不良であるとともに、プレートの使用部位に限られる。

現在実用化されているTi合金、高分子系樹脂に代わるボーンプレートとして具備すべき性状は下記のとおりである。

①生体適合性が良い、②骨接合までは一定の強度を保持し、接合後は生体内で速やかに溶解・消滅する。これらの性状を具備する材料として、本報告では「高純度マグネシウム(Mg)」を対象とした。表1に実用材料と開発材料の特徴を比較して示す。この比較から次のことが分かる。

①高純度Mgは生体適合性が極めて良好である。しかし含

有する合金元素によっては生体適合性が低下する。

②高純度Mgは素材の密度は小さく強度が低い。実用化のためには強度向上を図る必要がある。

③高純度Mgは生体内溶解性があるものの溶解速度制御が可能かは不明である。この点も明確化する必要がある。

本報告では、顎顔面外科・脳外科領域で骨折時に使用する耐荷重がそれほど重要ではない「ミニプレート」材料の開発対象として高純度Mgを取り上げ、下記の項目の開発を実施した成果について述べる。

①高純度Mgの強度向上方策の研究開発

②高純度Mgの生体内溶解機構の解明と溶解速度制御方策の研究開発

2. 高純度Mgの強度向上方策

高純度Mgの強度と溶解性を同時に制御できるシーズ技

* 富山高等専門学校機械システム工学科; 教授(〒939-8630 富山市本郷町13)

** 東北大学大学院工学研究科; 1)准教授 2)学術研究員

*** 弘前大学大学院理工学研究科; 准教授

**** 富山大学学術研究部都市デザイン学系; 教授

***** 株式会社サンキ; 代表取締役

Technology Development Results on Biomedical Materials with High Purity Magnesium; Makoto Inoue*, Kyosuke Ueda**1), Takahiro Mineta***, Tetsuo Aida****, Minoru Matsushima*****, Kazuyoshi Yamaguchi**2) (*Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Toyama. **1)Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ***Department of Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki. ****Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama. *****SANKI Co, Ltd., Azumino. **2)Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University Sendai)

Keywords: *magnesium, vacuum distillation, extrusion, forging, biodegradability, biomedical implanting material, anisotropy*

2022年8月1日受理[doi:10.2320/materia.62.93]

術を開発するために、下記の開発目標を設定した。

①高純度 Mg に亜鉛 (Zn) のみを含有する Mg-Zn 合金製造技術の開発

②高純度 Mg への加工(押出・鍛造)付与による結晶粒微細化、および含有 Zn の固溶強化による強度向上技術の開発

すなわち、溶解性制御因子として Zn 濃度を、強度制御因子として Zn 濃度、押出加工、鍛造加工を取り上げたことになる。

(1) 高純度 Mg 中合金元素濃度の制御技術

Mg の高い蒸気圧を利用した真空蒸留法により、Mg 合金から高純度 Mg を回収する気相リサイクル技術の検討を長年実施してきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この研究シーズを適用し、市販 Mg 合金 (AM60, AZ91, ZK60 : ASTM International 規格の分類に準拠) を出発原料として、単独および組合せ溶解により Zn 以外の他の元素を検出限界以下にしつつ Zn 濃度のみを変化させた Mg-Zn 合金を作製した。表 2 に出発原料と作製した Mg-Zn 合金の化学組成を示す。なお表中の Mg-2.9Zn は、Zn 濃度 = 2.9 mass% で残りは Mg であることを示す。Zn 濃度が 0.0051~2.9 mass% まで変化させることができた。

(2) Mg-Zn 合金の強度向上技術

前述したように、強度制御因子として Zn 濃度、押出加工、鍛造加工を検討した⁽⁵⁾。Zn 濃度増加による強度向上は固溶強化により、加工付与(押出、鍛造)による強度向上は結晶粒微細化による。Zn は Mg 中に固溶可能な元素であり、Zn 濃度が適正範囲にあれば非金属介在物生成による不均一溶解は起こらない。

押出加工に関しては、400 t 縦型油圧プレスを用い、押出温度 ~ 375°C、押出速度 = 0.5 mm/秒として、押出比を 7~39 まで変化させた。ここで押出比とは材料を入れるコンテナとダイスの面積比と定義する。鍛造加工に関しては、押出材を 360~380°C に加熱・冷却後、80 t あるいは 1500 t 油圧プレスで鍛造率を 24~43% まで変化させた。

図 1 に押出、鍛造加工付与による平均結晶粒径(D)に対する最大引張強さ(Ultimate tensile strength ; UTS)とビッカ

ース硬さ (Vickers hardness ; HV) の関係を示す。この図によると、平均結晶粒径が小さくなるほど引張強さ、硬さは向上しており、加工付与による強度向上が図られている。押出加工付与のみよりも、さらに鍛造加工を付与することにより結晶粒微細化の程度は大きくなる。平均結晶粒径は工学顕微鏡により全体図から切片法 (Intercept Method) を用いて算出した。

図 2 に Zn 濃度と引張強さの関係、押出付与と(押出+

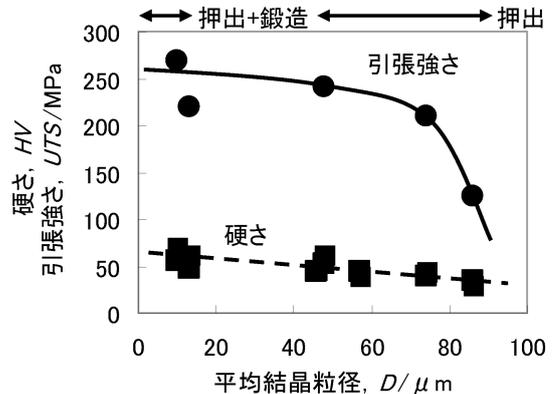


図 1 平均結晶粒径と硬さ、引張強さの関係。

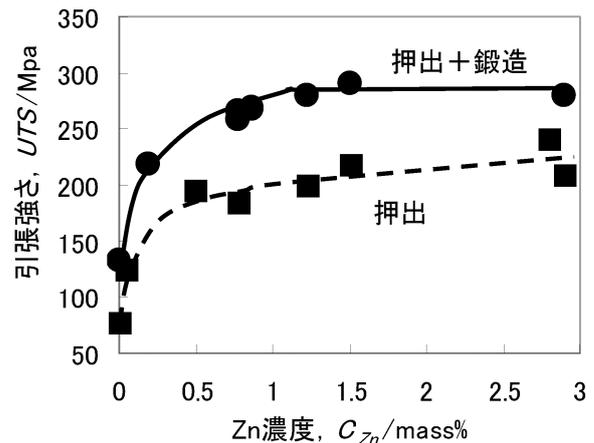


図 2 Zn 濃度と引張強さの関係。

表 2 出発原料および作製した Mg-Zn 合金の化学組成 (mass%)。

出発原料	Zn	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zr	Mg
AM60	0.02	0.002	0.01	0.0005	0.0007	6.0	0.29		残
AZ91	0.675	0.0019	0.031	<0.001	0.0064	9.06	0.22	<0.001	残
ZK60	5.1	0.0003	0.0003	0.0006	0.0004	0.0042	0.0027	0.57	残

Mg-Zn 合金	Zn	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zr	Mg
Mg-0.005Zn	0.0051	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-0.19Zn	0.19	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-0.49Zn	0.49	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-0.77Zn	0.77	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-0.86	0.86	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-1.23	1.23	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-1.5Zn	1.5	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-2.8Zn	2.8	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残
Mg-2.9Zn	2.9	<0.0003	<0.0001	<0.0003	<0.0003	<0.0008	<0.0001	<0.004	残

鍛造)付与に層別して示す。この図によると、Zn濃度増加とともに引張強さは向上するが、Zn濃度=0.5~1.0 mass%付近より強度向上効果が飽和している傾向がみえ、押出加工付与のみよりも、さらに鍛造加工を付与することによる強度向上効果が大きい。

図1, 2から、Zn濃度、加工(押出、鍛造)付与により強度は最大引張強さで200~300 MPaまで向上することが判明した。表1におけるTi合金の1000 MPaには届いていないが、今後「ミニプレート」の使用部位において必要とされる強度の検討に繋げることができる。

今後は、強度と溶解性を自在に制御できる材料製造技術の開発、強度に及ぼす各制御要因単独の影響の導出を行うが、引張強さに加えて「ミニプレート」の形状に合わせた曲げ試験の検討も必要である。

3. 高純度Mgの生体内溶解機構

(1) Mg合金の耐食性に関するこれまでの研究結果

Mg-Zn合金の耐食性は、通常JIS H 0541に準拠し、35°Cの5 mass% NaCl水溶液に168 h浸漬して評価している。含有される合金元素のうち、Fe, Ni, Co, Cuは極微量においても非金属介在物を形成するため耐食性を著しく阻害する。一方、Znは3 mass%未満での耐食性は良好である。

医療用インプラント材料としてのMg合金の耐食性を研究した例として、向井らの成果⁽⁶⁾がある。Mgの粒界モデルによる第一原理計算を行い、添加元素の安定的配置および界面凝集エネルギーを算出し、添加したCa, Zn, Alが界面付

近に集まることでヘテロ構造を形成し壊れ難くなる(耐食性がある)ことを見出している。

添加元素の量が多いほど固溶強化や析出強化による強度向上は図れるが耐食性は悪化する可能性があるため、下記の化学組成が特許において提案されている⁽⁷⁾。不可避的不純物濃度 ≤ 0.05 at%, Mg濃度 ≥ 93.5 at%, 第2元素としてAu, Ir, Pd等のいずれか1つ, Ce, Pr, La等のいずれか1つを含有する。本材料はボンプレートではなくステント用を対象としているため、ある程度の強度が必要であるとして化学組成を決めている。

(2) 適正な擬似体液を使用したMg-Zn合金の溶解機構

擬似体液として炭酸/炭酸水素ナトリウム系緩衝溶液(Dulbecco's Modified Eagle's Medium: D-MEM)を用いた浸漬試験を行った⁽⁸⁾。この溶液には生体外マトリクスの無機成分としてNa, Mg, Ca, リン酸等の無機イオンに加えアミノ酸等の有機成分を含む。10×10×1 mmの試料を基板として用い、37°C, 5 vol% CO₂ 雰囲気下において、15 mLのD-MEMに浸漬した。短期間浸漬(1, 6 h)および長期間浸漬(3日=259.2 ks, 6日=518.4 ks)を行った。6日の長期間浸漬では3日後に溶液の交換を行った。

Zn濃度の低いMg-0.005 ZnとZn濃度の高いMg-2.9ZnをD-MEM溶液に6日間浸漬後、試料断面走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)およびエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX)にて分析した結果を図3に示す。どちらの試料表面にも3.5~2.5 μm の厚さの膜が生成しており、Mg-

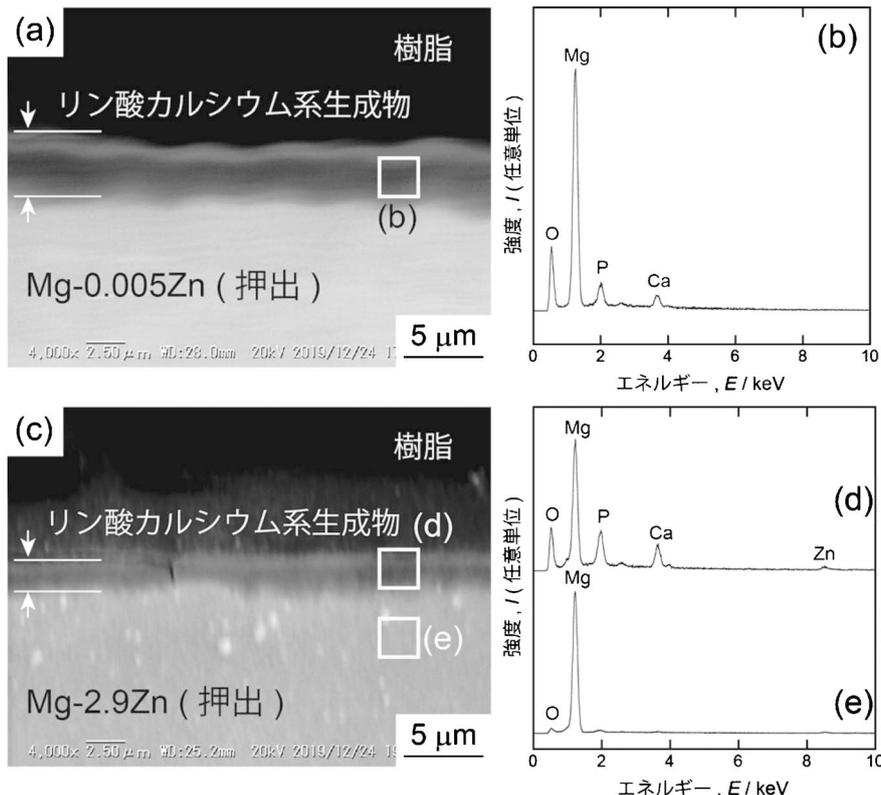


図3 D-MEM溶液浸漬6日後の試料断面のSEM像とEDXスペクトル。

0.005Znの方が厚い。EDX スペクトル分析によると Mg, Ca, P, O が検出され、ハイドロキシアパタイト (HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Ca/P=1.67) よりも Ca/P 比の小さいリン酸カルシウム系生成物 (Mg-0.005Zn; Ca/P=1.09, Mg-2.9Zn; Ca/P=0.887, 以降 Ca-P 膜と称する) と同定された。この Ca-P 膜に覆われることで Mg 基板の溶解が抑制されている。すなわち Ca-P 膜生成による Mg 溶解の保護効果と言える。

Mg-2.9Zn 試料において Ca-P 膜厚が薄くなった理由として、膜に Zn が捕捉されたことが挙げられる (図 3(d) で膜中に Zn が検出されており、Mg-0.005Zn ではみられない)。HAP は種々の元素と置換しやすく、置換により核成長 (膜の成長) が阻害される。

(3) Mg 溶解に及ぼす Zn 濃度、押出、鍛造付与の影響

図 4 に D-MEM 浸漬 3 日 (259.2 ks) 後、6 日 (518.4 ks) 後の試料単位面積当たりの溶出 Mg イオン濃度 (C_{Mg})、および溶出 Mg イオン量 (M_{Mg}) と Mg 合金基板中 Zn 濃度 (C_{Zn}) の関係を、押出付与、(押出+鍛造) 付与で層別して示す。

この図から下記のことが分かる。まず 3 日後と 6 日後を比較すると 3 日後の溶解量が多い。これは初期には Ca-P 膜の生成が少ないことによる。次に押出のみの付与と (押出+鍛造) 付与の比較では両者間に Mg 溶解量の差はほとんどみられない。すなわち、鍛造付与の強度向上効果はあるが Mg 溶解には影響を及ぼさないとと言える。さらに Zn 濃度の影響に関しては、Zn 濃度 < 1 mass% までは Mg 溶解量は減少しており、さらに Zn 濃度が上昇して 2.9 mass% に達すると増加に転じる。

図 5 に試料単位面積当たりの溶出 Zn イオン濃度 (C_{Zn}) および溶出 Zn イオン量 (M_{Zn}) と Mg 合金基板中 Zn 濃度 (C_{Zn}) の関係を示す。この図によると、Zn 濃度 < 1 mass% までは 6 日後の Zn 溶解量はほぼゼロであり、Ca-P 膜形成は安定していることになる。さらに Zn 濃度が上昇して 2.9 mass% に達すると Zn 溶解量は増加し、Ca-P 膜に置換 (固溶) され

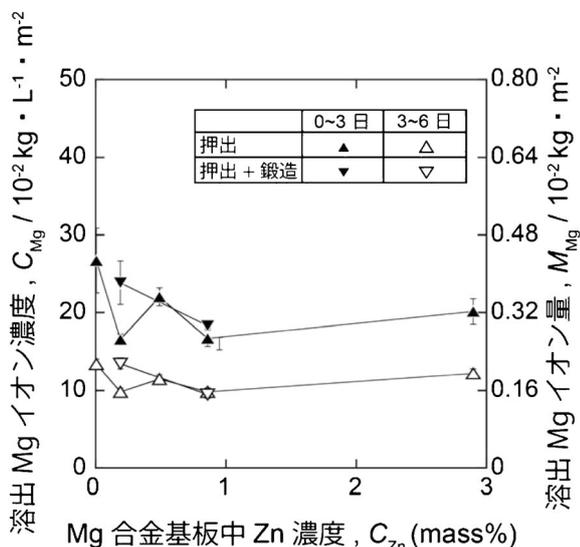


図 4 Mg 溶解量に及ぼす Zn 濃度の影響。

るとともに膜の形成を阻害する。これが Mg 溶解量増加の理由と考えられる。図 5 においても、3 日後と 6 日後の差異、(押出+鍛造) 付与の効果は変わらない。

(4) D-MEM 浸漬溶解法と動物実験との比較

通常インプラント用材料の生体適合性、溶解性、強度等の評価には、ラット等の動物に材料を埋め込み途中で摘出しながら経時変化を評価し、最大 6 ヶ月間埋め込みを行う。極めて長期間を要すること、および動物保護の観点から望ましい評価方法とは言えない可能性がある。本報告における D-MEM 浸漬溶解法が動物実験の代替となり得るかの検討を実施した。

図 4 における Mg-0.005Zn (押出) の場合の 6 日後までの Mg 溶解速度を用いて、6 日後の Mg 重量減少率 (mass%) を算出すると 0.646 mass% となり、これを動物実験の結果⁽⁹⁾ と比較すると図 6 が得られる。動物実験における 30 日後までのデータを内挿すると 6 日後は 0.40% となり、D-MEM 浸漬法とはほぼ同等である。また Mg-0.21Zn (鍛造) の 9 日後までの Mg 重量減少率も図 6 に示すが、Mg-0.005Zn (押出) とほぼ同じ傾向を示している。

D-MEM 浸漬溶解法を代替法として検討して得られた結果が、動物実験の結果とはほぼ一致しており、模擬環境としてこの試験結果の妥当性は確認された。今後、結果の妥当性の検証精度を向上させるために実施すべき開発項目は、下記の

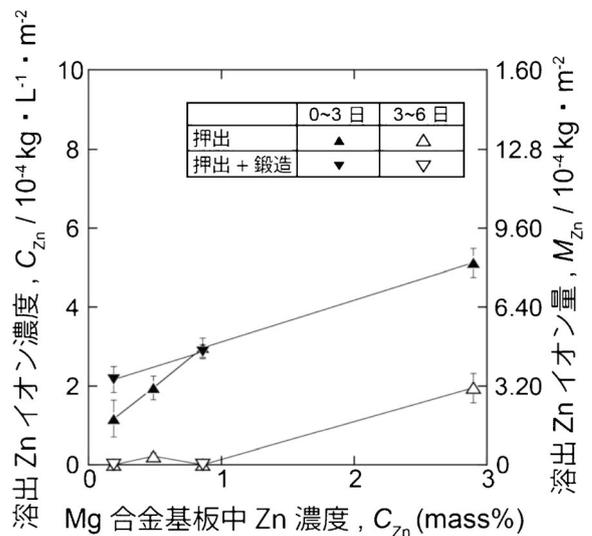


図 5 Zn 溶解量に及ぼす Zn 濃度の影響。

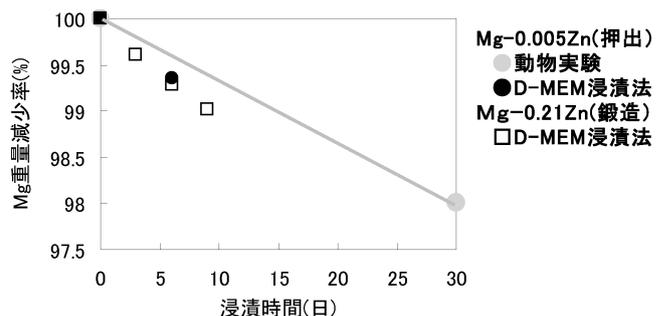


図 6 D-MEM 浸漬法と動物実験の Mg 重量減少率の比較。

とおりである。

動物実験の6ヶ月後の試料⁹⁾をみると、溶解は試料表面に限られており内部まで進行していないが、表面ではCa-P膜が生成していない部分も観察されるので、D-MEM浸漬法の6日を超える実験を行い、動物実験と比較する必要がある。なお、動物実験において6ヶ月後でもMgの溶解は表面部に限定されることから、埋め込み前の強度が高ければこの値が6ヶ月後まで維持できる可能性が大きい。

さらに、生体内においては常に体液の循環により溶出したMgが代謝されるが、擬似体液(D-MEM)浸漬においては閉じた系の実験のため、Mg試料溶解に伴うMgイオン濃度の増加、表面へのCa-P膜形成によるカルシウム、リン酸イオン濃度の減少が生じる。そのため、かなりの頻度で擬似体液交換を行う必要があることも実験手法として重要である。

4. 異方性の評価

Mgは最密六方構造であり、*a*軸方向には変形しやすいが*c*軸方向には変形し難く、圧延を行うと集合組織が形成される。インプラント材料としてみた場合、異方性はできるだけない方が好ましいと考えられ、顕微インデンテーション法¹⁰⁾により異方性を評価した。顕微インデンテーション法とは、微小で透明な圧子(ダイヤモンドやサファイア製)を試料の表面に圧入し、透明圧子に光を透過させて光学顕微鏡によりその場観察する技術であり、圧子と試料との接触面積に加え、変形や破壊挙動をマイクロ領域で定量化できる手法である。

圧子の圧入方向として、押出方向(Extruding direction : ED)、押出と直角方向(Transversal direction : TD)、ED-TD面の法線方向(Normal direction : ND)の3つの方向を定め、ND圧入(ED-TD面)、ED圧入(ND-TD面)、TD圧入(ND-ED面)の3つの圧入方向を図7に示すように定義する。

実験は次の条件で実施した。試験片にD-MEM液を滴下し、常温で押込速度1μm/秒、最大押し込み荷重9.8Nで15秒保持して圧痕径を測定し、変形挙動をビデオで撮影した。変形抵抗はND>ED≒TDであるため、以降NDとEDを比較する。

図8にMg-0.005Znの場合の圧痕形状として長径と短径の比(d_L/d_S)を比較すると、ED圧入の方が大きい。そこで

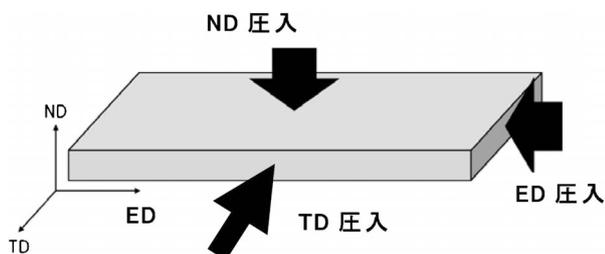


図7 圧子の圧入方向.

Mg-0.005Zn(押出)

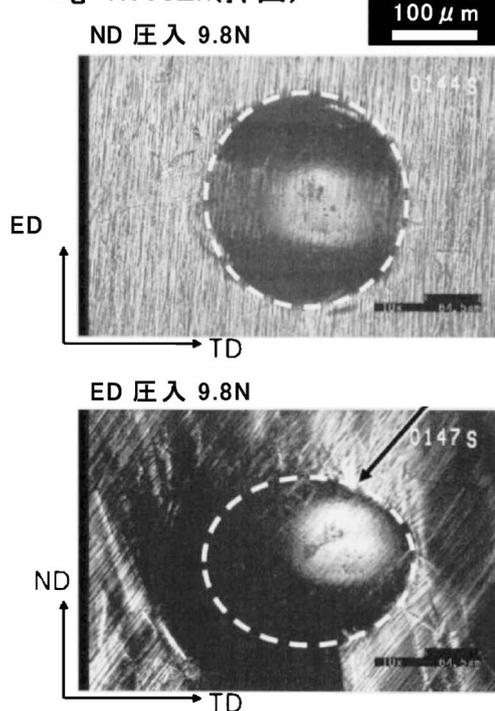


図8 ND圧入とED圧入時の圧痕径の比較.

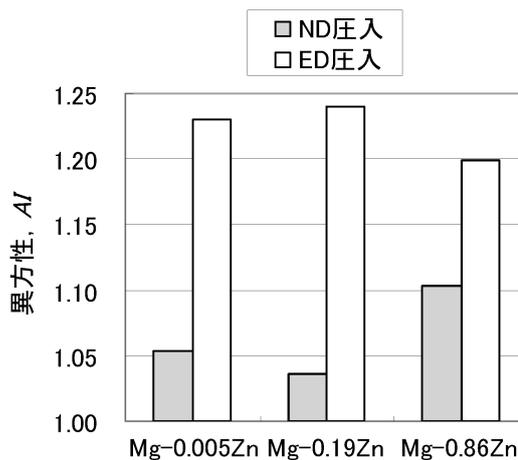


図9 Zn濃度と異方性の関係.

異方性指数(Anisotropy index : AI)を、(ED圧入時の d_L/d_S)/(ND圧入時の d_L/d_S)と定義する。この指数が大きいほど異方性が大きいことになる。図9にZn濃度の高い場合を含めて異方性の程度を表示すると、Zn濃度の高いMg-0.86Znの異方性が小さくなっている。図10に異方性指数で層別した平均結晶粒径(D)と最大引張強さ(UTS)の関係を示すが、異方性指数の小さい方の引張強さが高くなるとは限らない。今回検出された異方性指数は最大1.25程度であり、今後この値の変動幅を含めて強度(バラツキを含む)に及ぼす影響を評価する必要がある。

同様の現象は、圧子に四角錐を使用した場合にも観察された。この場合は、圧痕長の長い方と短い方の比(d_L/d_S)を算出した。

金属腐食の概要と局部腐食 II

～各種金属の耐食性～

篠原 正*

2.1 はじめに

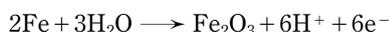
第1回(腐食基礎)⁽¹⁾では、電位-pH図に基づいた耐食性発現機構(薄い酸化皮膜による耐食性: passivity, 比較的厚い腐食生成物による耐食性: passivation)やその特徴(流れの影響や局所化, など)について解説した。本稿では、実環境での腐食挙動を例に挙げながら、各種金属材料の耐食性について解説する。

2.2 鉄の腐食挙動

2.2.1 鉄の分極曲線に及ぼす pH の影響

図2.1(a)は、酸性水溶液中における鉄のアノード分極曲線の模式図である。腐食電位(E_{corr})より、電位が高くなるにつれて腐食速度(i)が大きくなる、Tafelの式に従う領域があり、続いて i が一定の拡散律速領域が現れる。この状態では、 Fe^{2+} の拡散が間に合わず、Fe表面での Fe^{2+} 濃度が飽和に達しているため、もはや $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ という反応速度がそれ以上に大きくなれない。

拡散律速領域を超えてさらに電位を高くすると i が急激に小さくなる。ここでは、酸化力が極めて大きいために、



という反応が進み、鉄表面に薄くて(nm オーダー)緻密な Fe_2O_3 皮膜が形成され、腐食反応が抑制される。このように、大きな酸化力によって形成された薄くて緻密な酸化皮膜によって、腐食速度が非常に小さくなった状態を不動態といい、その酸化皮膜を不動態皮膜という。また、鉄の溶解が進む領域(Tafelの式に従う領域と拡散律速の領域)を活性態という。この活性態での電流密度の最大値(ピーク電流密度、 i_p)はpHに依存し、pHが高くなるにつれ小さくなる。

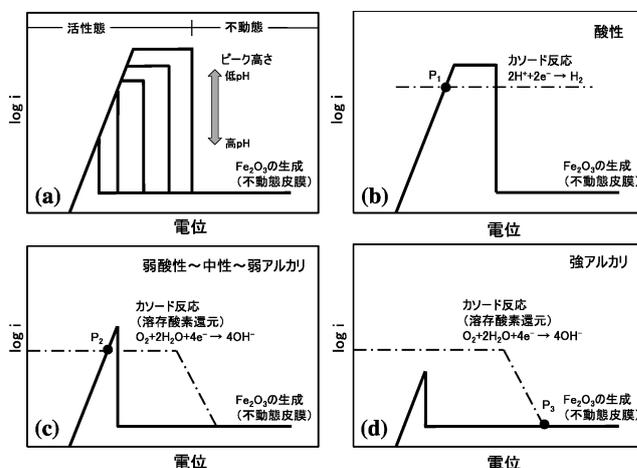


図2.1 種々の pH の水溶液中における鉄の分極曲線の模式図。(a) 酸性水溶液中における鉄のアノード分極曲線、(b)-(d) 種々の pH での鉄表面での内部分極曲線。

2.2.2 酸性環境中における鉄の腐食挙動

酸性水溶液中における鉄表面での内部分極曲線を模式的に図2.1(b)に示す。酸性水溶液中ではカソード反応としては水素イオン還元(水素発生: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)が主反応であり、拡散律速となっている。腐食反応はアノード・カソード分極曲線の交点(P_1)での(E_{corr} , i_{corr})で進行し、この点(P_1)は活性態にある。pHが低いほど、カソード反応速度が大きくなり、また i_p も大きくなるので、腐食速度(i_{corr})は大きくなる。

2.2.3 弱酸～中性～弱アルカリ性環境中における鉄の腐食挙動

弱酸～中性～弱アルカリ性の水溶液中における鉄表面での

* 元, 物質・材料研究機構

Corrosion and Protection of Metals II ~Corrosion Behaviors of Metals and Alloys~; Tadashi Shinohara (Formerly, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: corrosion, carbon steel, weathering steel, stainless steel, zinc, Mg alloy, Al, Ti, atmospheric corrosion

2022年4月20日受理[doi:10.2320/materia.62.99]

内部分極曲線を模式的に図2.1(c)に示す。この環境中でのカソード反応としては溶存酸素還元が主反応である。腐食反応はアノード・カソード分極曲線の交点(P₂)での(E_{corr}, i_{corr})で進行する。この点(P₂)は活性態にあり、また溶存酸素還元の拡散律速領域にあるので、i_{corr} = i_L = 20 μA/cm² (i_L: 溶存酸素拡散限界電流密度)となる。すなわち、腐食速度はpHに依存しない。

2.2.4 強アルカリ性環境中における鉄の腐食挙動

強アルカリ性の水溶液中における鉄表面での内部分極曲線を模式的に図2.1(d)に示す。この環境中でもカソード反応としては溶存酸素還元が主反応である。i_pはpHが高くなるにつれて小さくなるので、あるpHよりpHが高くなると、図2.1(d)に示すようにi_p < i_Lとなって、アノード・カソード分極曲線の交点は不動態にあるP₃へ移行する。このようにi_p < i_Lとなって自発的に不動態化することを、自己不動態化という。鉄の場合にはpH > 9.5~10で自己不動態化するといわれている。コンクリート中はpH > 10であるので鉄筋は不動態化している。したがって、鉄筋コンクリートは強度の面からだけでなく、耐食性の観点からも優れた複合材料といえる。しかし、CO₂によって中性化が進みpH < 9.5~10となると、アノード・カソード分極曲線の交点は活性態(図2.1(c)のP₂)へ移行するので、腐食が開始・進行する。また、不動態皮膜に対してはCl⁻が攻撃的に働く(不動態皮膜を破壊する)。鉄筋コンクリートにおいて、CO₂による中性化や海塩や融雪塩由来のCl⁻が問題視されるのは、強アルカリ環境で鉄筋が不動態化していたとしても、不動態皮膜の破壊に伴う腐食が発生・進展するからである。

2.3 ステンレス鋼

鉄(Fe)とCrのE-pH図(文献(1)の図1.4)を重ねると、両者の不動態域が重なって、かなり低pHにならないかぎり不動態化し耐食性を持つようになる(図2.2(a)~(c))。このような鉄-Cr合金がステンレス鋼である。JIS G203によると、ステンレス鋼とは、“耐食性向上を目的として、鉄にクロムまたはクロムとニッケルを含有させた合金鋼で、クロム含有量が約11%以上の鋼”である。

CrやNiを添加してもpHが下がれば、ステンレス鋼は不動態化できなくなる。この不動態化できなくなる限界値を脱不動態化pH, p_{H_a}と呼び(図2.3⁽²⁾)、ステンレス鋼の耐食性を示す指標であり、これより低pH環境下ではそのステンレス鋼を使うことができない。

ステンレス鋼の不動態皮膜に対してもCl⁻は攻撃性を有するイオンとして働く。電位が十分に高い場合には、損傷した不動態皮膜が修復される前にステンレス鋼の溶解が進み、食孔と呼ばれる孔状の腐食が生じ、そこに腐食が集中する。この食孔が生じる現象を孔食という。

孔食のように、ほとんどの部分が不動態化していて、腐食が特定の箇所に集中する腐食形態を局部腐食という。ステン

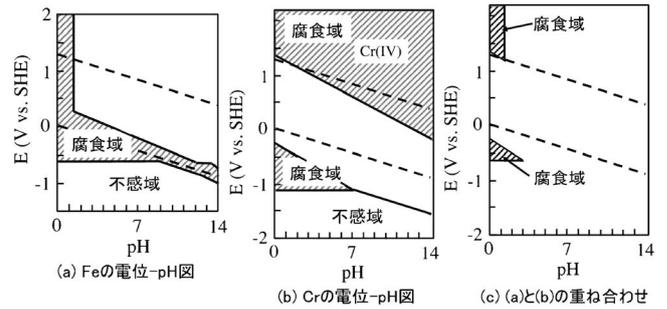


図2.2 ステンレス鋼のイメージ(文献(1)の図1.4を編集)。

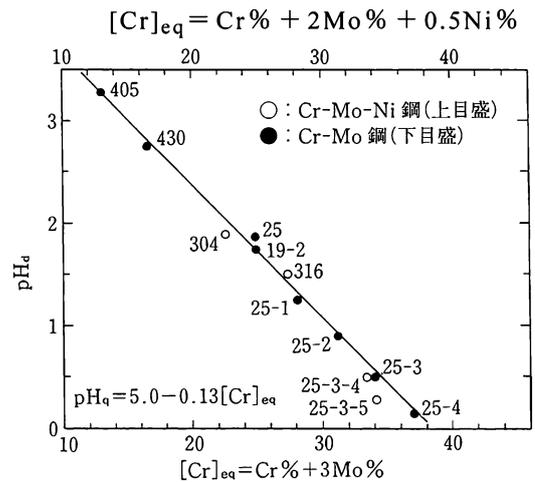


図2.3 各種ステンレス鋼の脱不動態化pH(p_{H_a})⁽²⁾。

レス鋼の局部腐食については、次回以降に詳しく解説する。

2.4 大気腐食

2.4.1 腐食速度(CR)と水膜厚さ(d)の関係

ビル、橋梁などの社会資本に使われる構造材料や電気・電子材料の多くは大気環境中で使われる。これらに生じる腐食形態は「大気腐食」と呼ばれ、腐食は、降雨時や高湿度下での結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。すなわち、大気腐食といえども、腐食が進行するためには、水(水膜)が必要である。

附着物を強電解質とし、所定の相対湿度(RH)と平衡する水膜の組成や厚さ(d)を、熱力学的データをもとに計算できるようになった⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。海塩をNaCl-MgCl₂系とした場合、これが吸湿してできる水膜における各イオンの濃度(m)および水膜厚さ(d)におよぼすRHの影響を図2.4に示す。海塩付着量(Ws)が10⁻⁴ g/m²の時には、付着物なしと差はないが、それ以上のWsでは、Wsが多いほど同じRHでの吸着水量が多くなる。

細矢ら⁽⁴⁾は、鉄の腐食速度(CR)におよぼす水膜の組成あるいは厚さ(d)の影響を検討した(図2.5)。CRはdが大きくなるにつれて大きくなり、d = 56 μmで最大(CR = 0.28 mm/y)となった。その後は、dが大きくなるほどCRは小さくなり、d ≥ 170 μmではdによらずCR = 0.16 mm/yとなった。

このCRの値は、水溶液中での鉄の腐食速度にほぼ等しい。

図2.4によれば $d > 56 \mu\text{m}$ となるのは、 $W_s = 10 \text{ g/m}^2$ でも $\text{RH} > 90\%$ の場合であるので、一般的な大気環境においては、海塩付着量が多く、相対湿度(RH)が高いほど、CRは大きくなるとしてよい。また、図2.5中には、塩水噴霧試験(Salt Spray Test: SST)におけるCR⁽⁶⁾と d の範囲を示した。SSTでのCRは、結露下での腐食速度よりかなり大きく、沖縄における台風環境下での腐食速度(図2.5中に「台風10号」と示した矢印)に相当する⁽⁶⁾。

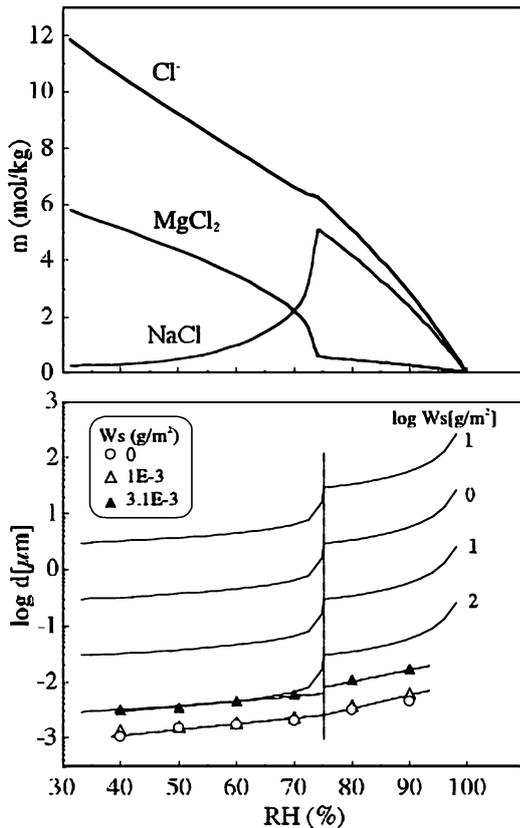


図2.4 海塩が吸湿してできる水膜における各イオンの濃度 (m) と水膜厚さ (d) におよぼす RH の影響(文献(3), (4)の図を編集)。

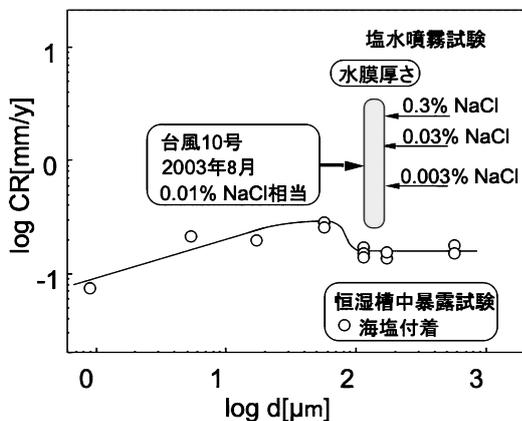


図2.5 鉄の腐食速度(CR)におよぼす水膜厚さ(d)の影響。(文献(4)と(6)のデータを編集)。

2.4.2 降雨と結露

降雨と結露は大気腐食における主たる水の供給源である。降雨は腐食過程において二つの役割を演ずる。第一は金属表面上への水の供給を増大させることであり、第二は降雨前に表面に付着した海塩粒子などの汚染物質を洗い流す作用である。前者は腐食を促進し、後者はむしろ減速する効果がある。図2.6はACMセンサ出力(I)とRHとの関係の経時変化を示した例である。ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)センサ⁽⁷⁾⁽⁸⁾とは、炭素鋼や亜鉛めっき鋼板(アノード)の上に絶縁層を介してAgペースト(カソード)を印刷したもの(図2.7)で、この異種金属対に流れる短絡電流を測定することにより、環境に関する情報を実時間的に測定することができる。図2.6(a)においては、 I -RHの関係は降雨前後で変化はなく、この時の雨は「水を供給する」腐食促進効果を有する。一方、図2.6(b)においては、降雨後の I -RHの関係は降雨前のそれより下にあり、この時の降雨によって海塩が流されたことがわかる。

大気腐食は水膜下で進行するので、水膜が形成されている時間、すなわち「ぬれ時間」は環境腐食性を評価する上で重要な因子といえる。ISOによると、ぬれ時間(TOW)は「気温 0°C 以上、湿度80%以上の継続時間」と、温度と湿度という気象条件だけで決まるとしている。しかし、海塩が付着すると、図2.4に示すように $\text{RH} < 80\%$ でも水膜が形成されるので、腐食が進行する。実際、ACMセンサによると $\text{RH} < 80\%$ でもセンサ出力が検出され、センサ出力が検出される

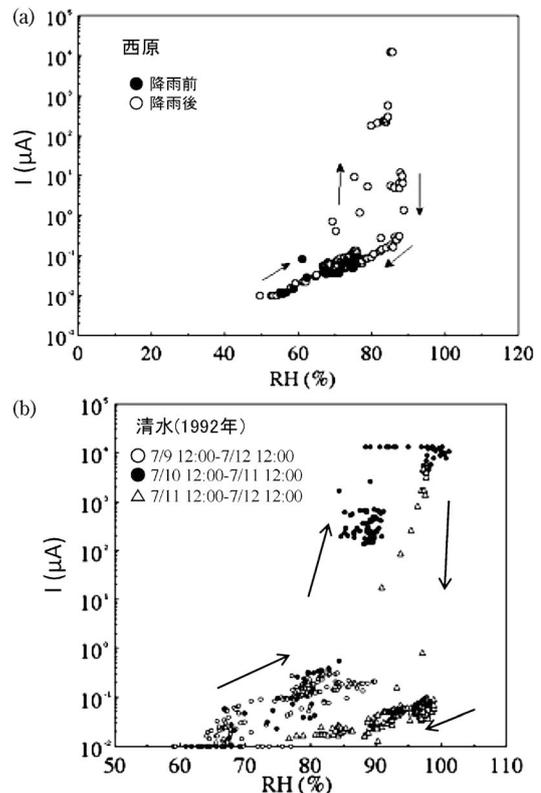


図2.6 ACMセンサ出力(I)とRHとの関係の経時変化例。

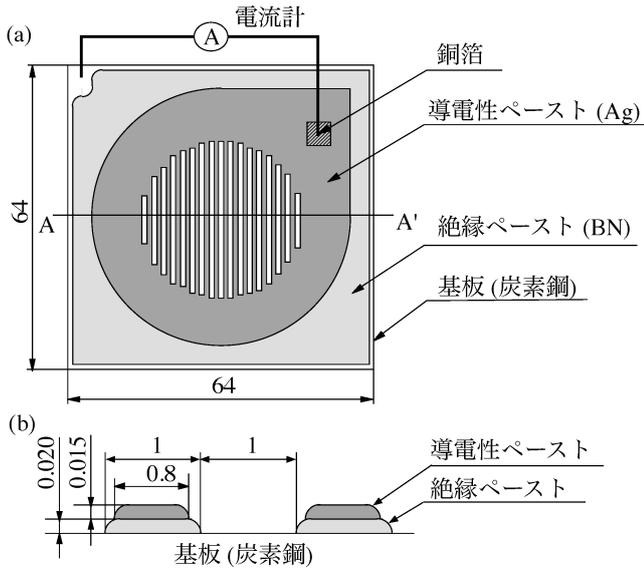


図2.7 ACM センサの概略.

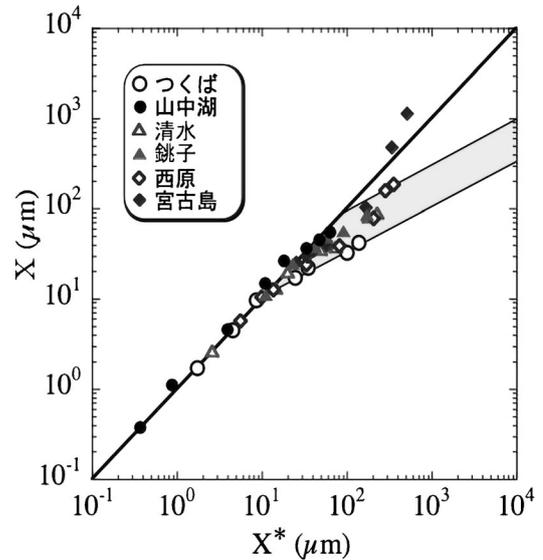


図2.8 1~4年間暴露した際の実際暴露試験結果(X)と積算腐食量(X*)との関係.

下限のRHは、海塩付着量が多くなるほど低下した⁽⁸⁾。すなわち、ISO方式を満たす一定のRHは80%ではないし、80%以外にも存在しない⁽⁸⁾。

2.4.3 さびをもつ金属の腐食

さび細孔が正に帯電した場合は、鉄/さび界面にまでCl⁻イオンなどのアニオンが侵入し腐食を促進する。逆に、負に帯電させることができれば、アニオンが鉄/さび界面にまで侵入できず、腐食を抑制することになる。こうした、イオン選択透過性⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾やイオン透過抵抗⁽¹⁰⁾は、耐候性鋼の耐食性評価やさび安定性の評価などに使われている⁽¹¹⁾。

図2.8は、田園地帯から海洋性大気環境に属す6箇所の暴露地における炭素鋼の直接暴露試験結果を基に、実際の侵食深さ(X)とさびの影響がない場合の侵食深さ(X*)を比較したものである⁽⁵⁾⁽¹²⁾。ここで、X*は1か月間の侵食深さ(X_M)を所定の期間積算したもの(X* = Σ_T X_M)であり、1か月の暴露期間においては、その侵食深さ(X_M)におよぼさびの影響は小さいとした。霧(山中湖)や海塩(宮古島)の影響が大きい限り、X* > 10~20 μm となった場合に(X/X*) < 1となり、さびの腐食抑制効果があらわれた。しかもこのX-X*の関係はほぼ1本の広幅線に乗る。

2.4.4 直接雨がかりのない環境での腐食挙動

雨が直接当たらない環境中で鉄のCRとACMセンサ出力の日平均電気量(Q)との関係を調べたところ、

$$\log CR[\text{mm/y}] = 0.378 \log Q[\text{C/day}] - 0.636 \quad (1)$$

で表されることが確認された⁽¹³⁾。このことは、海塩付着量や湿度条件などの環境条件によらず、QからCRを推定できることを示す。

実際の工業化(プレハブ)住宅内の種々の部位にACMセンサを設置しそこの腐食性調査を行った⁽¹³⁾(図2.9)。ACMセンサ出力から見積もった屋内の鉄およびZnのCRはそれ

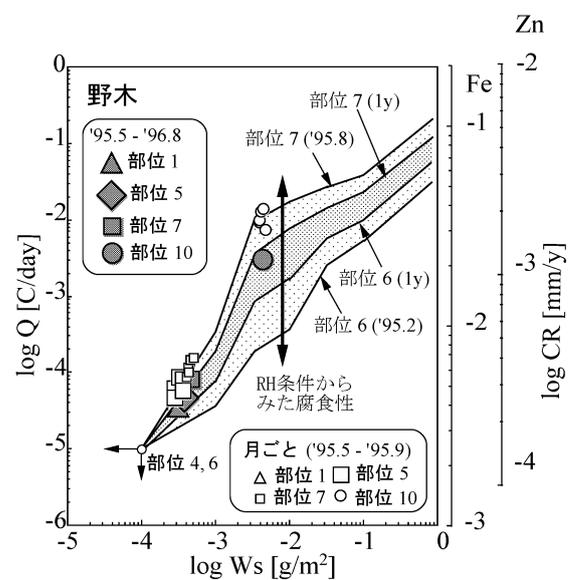


図2.9 実際工業化住宅内に設置したACMセンサの日平均電気量(Q)と海塩付着量(Ws)との関係(文献(13)を編集)。

ぞれ3~5 μm/y および0.3~0.4 μm/y 程度であり、鉄のそれは屋外(部位10: 20 μm/y)の1/5程度である。このように、閉鎖的な環境において、付着物量が少ないことに由来して腐食速度が小さくなる。

2.5 種々の金属の耐食性

2.5.1 炭素鋼の大気腐食挙動

図2.10は、全国25か所の暴露地で実施された炭素鋼の腐食度について、2004年5月および10月から開始された1年間暴露試験で得られたデータ50件⁽¹⁴⁾を対数正規プロットしたものである。ほとんどのデータが直線に乗り、国内の腐食

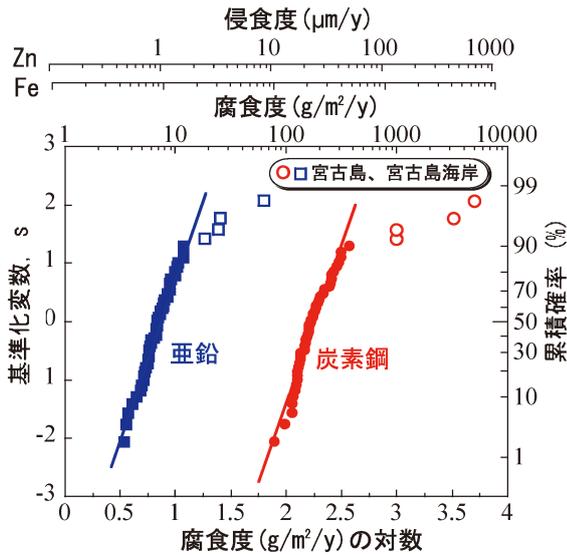


図2.10 国内25箇所での炭素鋼(SM400)および亜鉛の1年暴露試験結果の対数正規プロット。(オンラインカラー)

度データが対数正規確率分布に従うことが分かる。鉄の腐食度の対数としての平均値は2.26であり、これは180 g/m²/y (=22.9 μm/y)に対応する。

2.5.2 耐候性鋼の大気腐食挙動

耐候性鋼は、Cu, Cr, Niなどの合金元素を含有した低合金鋼(合金元素の総量が5%以下の合金鋼)である。大気中での適度な乾湿の繰り返しにより表面に緻密なさびを形成し、耐食性を発揮する(図2.11)。しかし、海塩が多い環境では緻密なさびが形成されず、腐食抑制効果が発揮できなくなるため、飛来海塩粒子量が5 mmd(mg/m²/day)より多い環境では使用できないとされている⁽¹⁶⁾。

近年、海浜地区でも耐食性に優れたNi添加耐候性鋼⁽¹⁷⁾が開発されてきたが、そのさび膜はアニオン透過性⁽⁹⁾であることが知られている。しかし、そのイオン透過抵抗は極めて大きく、このために優れた耐食性を有すると考えられる⁽¹⁰⁾。

2.5.3 ステンレス鋼の発錆

鉄の大気腐食については、2.4.1節で述べたように、相対湿度(RH)が高いほど水膜厚さが増し、腐食性が厳しくなる。これに対して、ステンレス鋼においては、RHが30~50%で孔食が発生し、RH≧70%ではむしろ孔食が発生しない⁽¹⁸⁾。これは、低湿度ほど水膜が薄くなって、Cl⁻濃度が上昇するとともに、電位が高くなるためである⁽¹⁹⁾。

ACM センサを用いて検討した、各種ステンレス鋼の発錆域を図2.12⁽⁵⁾⁽⁸⁾に示す。鋼種ごとに海塩付着量の下限界値があり、海塩の多い環境ほどその下限界値の高い鋼種を用いればよい。また、海塩付着量が多くなった時点でステンレス鋼を洗浄して海塩を洗い流すことにより、低級な鋼種でも発錆を免れる。

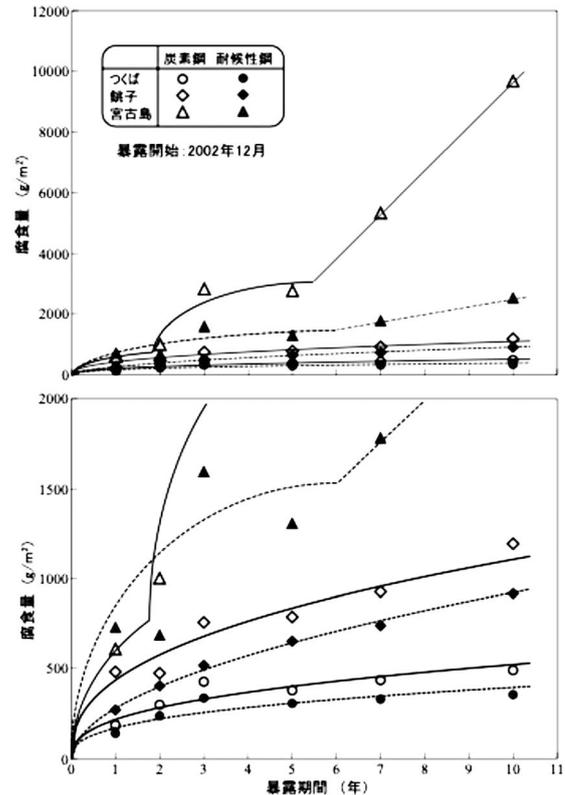


図2.11 炭素鋼(SM490)および耐候性鋼(SMA490)における腐食量の経時変化例(文献(15)のデータを編集)。

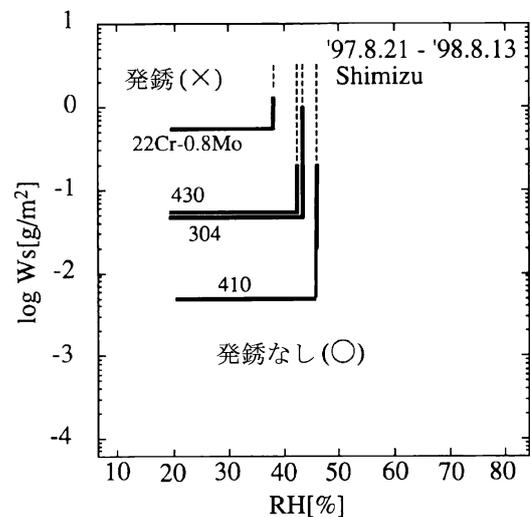


図2.12 各種ステンレス鋼の発錆域。

2.5.4 亜鉛めっき鋼板の大気腐食挙動

亜鉛は、Zn(OH)₂や塩基性塩化物、炭酸塩などの腐食生成物が沈着してできる比較的厚い(μm オーダー)腐食生成物によって耐食性を発揮する⁽²⁰⁾。2.5.1節で示した暴露試験においては、亜鉛の暴露も実施されており⁽¹⁴⁾、その結果を図2.10中に併せて示した。両金属の腐食度の対数について、標準偏差(σ)はほぼ等しく(σ=0.14~0.15:約1.4倍)、また亜

鉛の腐食度の対数としての平均値は0.84であり、これは6.96 g/m²/yに対応し、鉄の腐食度の約1/26(=6.96/180)であった。

藤田ら⁽²¹⁾は、北米融雪塩散布地域を5年から11年走行した車体を回収して、その腐食外観調査ならびに極値統計による防錆鋼板の穴あき寿命の解析を行い、亜鉛めっき防錆鋼板の腐食過程は、以下の4段階に分割できるとした(図2.13)：

- Stage 1：防錆鋼板のめっき皮膜が全面被覆しそのめっき皮膜が腐食する段階(τ_1)
- Stage 2：めっき面が部分的に消失し下地鋼をめっき皮膜が犠牲防食する段階(τ_2)
- Stage 3：亜鉛腐食生成物により下地鋼板の腐食が抑制される段階(τ_3)
- Stage 4：下地鋼がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階(τ_4)

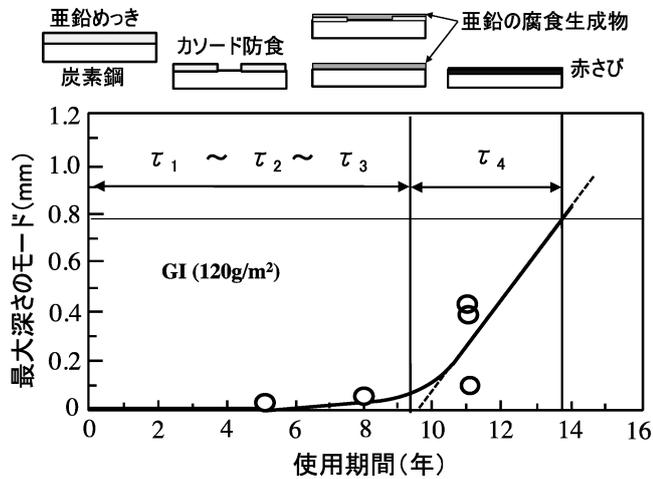


図2.13 亜鉛めっき鋼板の腐食過程の模式図(文献(21)を編集)。

れる段階(τ_3)

Stage 4：下地鋼がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階(τ_4)

このように、亜鉛めっき鋼板においては、亜鉛の犠牲防食作用だけでなく、腐食生成物が下地鋼板を覆いその腐食を抑制する(Stage 3： τ_3)という作用も発揮される。

2.5.5 アルミニウム(Al)

Alは表面に形成される不動態皮膜によって、中性付近(pH 4~8)で優れた耐食性を持つ。このため、一円玉や厚さ10~20 μm 程度のアلمホイルは、特に処理を施さずAlのまま使える。しかしながら、Cl⁻環境においては孔食が問題となるので、アルミサッシなどの構造部材では、アノード酸化処理(電解液中で高電位のアノードに分極し、強制的に酸化皮膜を作る)によって、厚さ5~30 μm 程度のAl₂O₃層を生成させる。この処理はアルマイト処理とも呼ばれる。Al₂O₃は絶縁体であるので、水や酸素のAl素地への侵入を防ぐことで耐食性を発揮する(環境遮断)。

2.5.6 マグネシウム(Mg)

AZ31合金(3%Al-1%Zn)を4箇所(茨城県つくば市、千葉県銚子市、静岡県静岡市清水区、沖縄県宮古島市)に炭素鋼とともに暴露したところ、1年後の侵食深さは；

炭素鋼：つくば<清水<銚子<<宮古島

AZ31合金：宮古島<つくば<銚子<清水

となった⁽²²⁾。飛来海塩量が最も多く、炭素鋼の侵食深さが100 μm を超える宮古島で、AZ31合金の侵食深さが最も小さかった。宮古島では、当初の腐食速度は大きいですが、その際に形成された腐食生成物が緻密化することで、腐食抑制効果

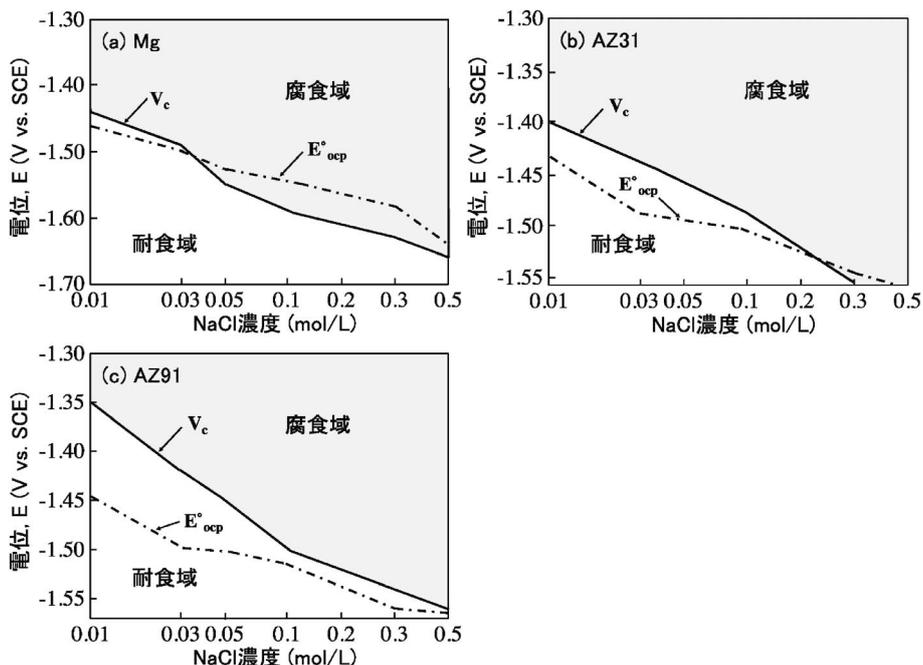


図2.14 Mg合金のNaCl水溶液中での腐食マップ(文献(23)を編集)。

が発揮されたと考えられる。

Mg合金を種々の濃度のNaCl水溶液中で定電位保持すると、特定の電位以上では腐食は進展するが、それ以下では、腐食が生じないか生じたとしても腐食生成物によって表面が覆われ腐食は停止した⁽²³⁾。Mg, AZ31(3%Al-1%Zn)およびAZ91(9%Al-1%Zn)における腐食進展の下限界電位(V_c)と自然電位(E°_{ocp})を図2.14に示す。 $E^{\circ}_{ocp} < V_c$ である場合に、各合金が耐食性を保つとすれば、Alが増大するに従って耐食域が広がり、Mgは $\leq 0.03 \text{ mol/L NaCl}$ 、AZ31は $\leq 0.2 \text{ mol/L NaCl}$ 、AZ91は $\leq 0.5 \text{ mol/L NaCl}$ で耐食性を有する⁽²³⁾。

E-pH図(文献(1)の図1.4)によると、Mgは $\text{pH} > 11$ で耐食性を示し、中性付近では腐食域となるはずである。しかし、Mgは非常に活性な金属であるので、 H_2O の分解反応(水素発生)



が生じて、自発的に高 pH となり、Mgの腐食生成物が沈殿・緻密化して、耐食性を発揮したと考えられる。

2.5.7 チタン(Ti)

Tiは表面に形成される不動態皮膜によって優れた耐食性を持ち、特に Cl^- による局部腐食を生じにくい⁽²⁴⁾ことから、熱交換器や海水淡水化プラントなどに使われている。また、東京アクアラインの橋脚には炭素鋼にTiを貼り付けたもの(クラッド材)が使われている。しかし、Tiは F^- (フッ化物イオン)に対しては耐食性を示しにくい⁽²⁴⁾。また、水素吸収によって水素化物を形成し、水素脆化を起こすことがある⁽²⁴⁾。

2.6 ま と め

実環境での腐食挙動を例に挙げながら、各種金属材料の耐食性について解説した。金属材料の耐食性は、酸化物や水酸化物、炭酸塩や硫酸塩などに覆われることによって達成される。そうした耐食性をもたらすもの(酸化皮膜や腐食生成物)の性質・特性を把握することは材料の有効利用(防食対策)のみならず耐食性材料の開発にも有効であると考えられる。

文 献

(1) 篠原 正：まてりあ, **62**(2023), 48-54.
(2) 腐食防食協会編：腐食・防食ハンドブック, 丸善, (2000), 65-68.

(3) 押川 渡, 篠原 正, 元田慎一：材料と環境, **52**(2003), 293-298.
(4) 細矢雄司, 篠原 正, 押川 渡, 元田慎一：材料と環境, **54**(2005), 391-395.
(5) 篠原 正：ふえらむ, **17**(2012), 296-301.
(6) 中野 敦, 押川 渡：材料と環境, **60**(2011), 135-137.
(7) 篠原 正：ふえらむ, **11**(2006), 215-221.
(8) 篠原 正, 元田慎一, 押川 渡：材料と環境, **54**(2005), 375-382.
(9) 野田和彦, 西村俊弥, 升田博之, 小玉利明：金属学会誌, **64**(2000), 767-770.
(10) 片山英樹, 野田和彦：表面技術, **58**(2007), 506-511.
(11) 紀平 寛, 伊藤陽一, 宇佐見 明, 富田幸男：材料と環境, **98**(1998), 61-62.
(12) 篠原 正, 田原 晃, 細矢雄司, 深谷祐一, 押川 渡, 元田慎一, 千島 茂, 山本清龍, 石橋整司：材料と環境 2006, (2006), A-314.
(13) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 辻川茂男：材料と環境, **47**(1998), 651-660.
(14) 財団法人ウェザリングテストセンター編, “(財)新エネルギー・産業技術総合開発機構委託「開発成果標準化フォローアップ等標準化調査研究事業」(新発電関連要素機器の長期耐久性および寿命予測標準化に関する調査研究)平成17年度成果報告書”, (2006), 1-73.
(15) 財団法人・材料研究機構編：構造材料データシート 腐食データシート No. 3C 炭素鋼, 耐候性鋼 大気腐食特性データシート, (2014).
(16) 建設省土木研究所, (財)鋼材倶楽部, (財)日本橋梁建設協会編：耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX)(1993).
(17) 鹿毛 勇, 塩谷和彦, 竹村誠洋, 小森 務, 古田彰彦, 京野一章：材料と環境, **55**(2006), 152-158.
(18) 押川 渡, 糸村昌祐, 篠原 正, 辻川茂男：材料と環境, **49**(2000), 690-695.
(19) 三谷貴俊, 篠原 正, 辻川茂男：第42回腐食防食討論会講演集, (1995), 141-144.
(20) 篠原 正：表面技術, **62**(2011), 25-29.
(21) 藤田 栄, 梶山浩志：材料と環境, **50**(2001), 115-123.
(22) 篠原 正, 王 蕾：材料と環境 2008講演集, (2008), 361-364.
(23) L. Wang, T. Shinohara and B. P. Zhang.: Proc. JSCE Materials and Environments 2009, (2009), A-312.
(24) 腐食防食協会編：腐食防食ハンドブック, 丸善, (2000), 327-330.



篠原 正

★★★
1985年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
1985年 東京大学工学部金属材料学科 助手, 講師
1992年 同学部金属材料科助教
2002年 物質・材料研究機構材料研究所 ディレクター, 材料信頼性センター グループリーダー等を経て2015年 同機構定年退職,
2015年 同機構 特別研究員
2020年 同機構 退職, 現在に至る。
専門分野：ステンレス鋼の局部腐食, 金属材料の大気腐食

◎40年以上にわたり, 金属材料の腐食・防食の研究に従事。腐食問題の解決にあたりとともに, 腐食研究の重要性を積極的に発信。

★★★

熱関連材料データベース PropertiesDB Web の開発と蓄熱材探索への応用

石田 豊 和*

1. はじめに

地球規模での脱炭素化が求められる現在、エネルギーの有効活用そして更なる省エネルギー化に必要となる技術が「熱マネジメント」である。技術革新が進んだ現在の日本においても、産業・民生・運輸の各部門においては依然として膨大なエネルギーが排熱として廃棄されている実態があり、 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ を超えるような高温排熱、そして特に排熱の大部分を占める中温領域($\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度)から低温領域($\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度)の廃棄熱である「未利用熱」の有効活用を推進するためには、熱マネジメントに関する基盤的な研究開発が求められる。未利用熱の有効活用の際には、広範囲にわたる排熱源を調査・特定すると同時に、排熱源とその排出温度域に応じて効率よく熱回収する技術が必要であり、膨大な未利用熱の有効活用技術は、エネルギー資源の制約および実社会からの要請として極めて重要な課題となっている。我々の日常生活に熱は不可欠なものであるため、これまで熱活用技術は様々な手法が提案されてきた。その一方で材料化学の視点からみると、熱マネジメントに用いられる材料は金属を含めて古くから馴染みのある素材であり、未利用熱の有効活用を推進するためには、材料の更なる高機能化および新規な材料探索が強く求められている。

このような社会背景もあり、2013年度から革新的な熱活用技術の研究開発を実施する目的で経産省/NEDO プロジェクト「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」が実施されており⁽¹⁾、現在(2022年7月現在)筆者らは、技術研究組合(未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合、TherMAT)において産学官から構成されるメンバーで未利用熱活用技術に関する研究開発を実施している。本プロジェクトでは基盤的な研究から社会実装を目指した応用研究まで幅広く実施しているが、筆者は特に、計算化学(電子状態計算や分子シミュレーション)と熱物性データベースを活用した高密度蓄熱材の探索を担当している。そこで本稿において

は、TherMAT の成果として一般公開した「熱関連材料データベース」に関する話題を提供すると同時に、計算化学と熱物性情報を活用した研究の一例として蓄熱材の計算分子設計を取り上げて、TherMAT における研究成果を紹介したい。

2. 熱関連材料データベースの整備と一般公開への経緯

TherMAT では熱の3R技術に注目し、3Rを統合的に推進する技術として熱マネジメントの研究開発を展開している。ここで3Rとは、熱の使用量や放出量を減らす(Reduce)技術、熱を再利用する(Reuse)技術、熱を変換して利用する(Recycle)技術の略であり、具体的な Reduce 技術としては断熱・遮熱・蓄熱、Reuse 技術としてはヒートポンプ、Recycle 技術としては熱電変換・排熱発電などが代表的な研究課題となる。TherMAT の研究開発で重要な点は、冒頭に述べた排熱の状況を把握すべく排熱実態調査を実施してその再利用ポテンシャルを把握すると同時に⁽²⁾、各種熱活用技術の基盤となる材料、部素材の見直しから出発して、熱関連材料に関する熱物性データ整理を進めながら、TherMAT 内部でこれら基盤情報の共有を進めたことが挙げられる。

例えば断熱材や蓄熱材、熱電変換材料などの熱関連材料の研究開発を効率的に進めるためには、熱伝導率や蓄熱密度、熱電変換性能に関する性能指数などの目標値を満足する物質の探索と同時に、新物質を部素材とするモジュール設計に必要な多角的・体系的な物性情報が必要である。しかしこれまで、材料探索に必要な物質の化学組成を収録したデータベースは一般に公開されて化合物情報は広く利用可能である一方、熱的特性情報まで含めたデータベースの整備は遅れているのが現状であった。TherMAT ではプロジェクト開始時から産総研内に基盤的研究を支援すべく技術開発センターを設けて、熱関連材料の各種熱的特性情報とそれら関連データを学術論文やデータ集、既存のデータベースなどから探索・体系的に整理をして、TherMAT 内参画企業分室との間でデ

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 材料・化学領域 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合(TherMAT); 主任研究員(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第2事業所)

Thermal Materials Database (PropertiesDB Web) and Its Application for Exploring Thermal Storage Materials; Toyokazu Ishida (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: thermal management, thermal energy storage, thermochemical/physical database, phase change materials, sugar alcohols, thermochemical materials, alkaline-earth metal oxide, molecular dynamics simulation, computational molecular design

2022年7月29日受理[doi:10.2320/materia.62.106]

ータを共有するプラットフォームの役割を果たすデータベースシステムの構築を進めてきた。これが今回紹介する熱関連材料データベースの整備およびプロジェクト外部への一般公開に至る経緯である。

一般に各種材料開発には様々な物性とその関連情報が必要となるが、限られた規模の研究プロジェクトで全てのデータを網羅的に収集し、体系的に整備することには限界がある。そこで我々はまず Reduce 技術に注目し、断熱・遮熱・蓄熱・熱輸送等の基盤となる材料探索を想定してデータ収集と整理を進めていった。一連の文献調査を通して我々が実感したことだが、物質の熱的特性情報は古い文献に記載が見られ、かつ複数の出典に分散して記載されていることが多く、原典に遡って古い数値データを逐一確認し、統一的な記述により体系的に整理することにかかなりの労力を費やした。この過程で整理したデータをデジタル化して体系的に収録したシステムが今回紹介する「PropertiesDB Web」であり、本システムでは熱関連材料のデータと同時に、データベースに付随して提供する簡易検索/表示システムを利用して、収録データセット間の簡単な二次元相関を解析して表示することが可能である。本システムは簡便な検索ツールであり、現在では TherMAT の Web ページから成果一覧として無償で一般公開している⁽³⁾。

3. 収録データとデータベース構造など

TherMAT 共有のデータプラットフォームとして留意した点は、掲載する熱物性に関して物質の組成が定量的に表示されて、十分に評価された信頼性の高い高品位なデータセットを共通基盤として整備することにある。現在公開中の「PropertiesDB Web」では主として3つの文献から熱的特性情報に相当するデータを収集し整理しており、それぞれ1) Landolt Börnstein, 2) NBS tables of chemical thermodynamic properties, 3) 電子技術総合研究所調査報告書となるが、以下では各出典に関して簡単に収録データを説明する。

Landolt Börnstein の原典は1883年に創刊された歴史ある文献に遡り、幾多の専門家が物理・化学・工学分野の主要学術雑誌から重要な原著論文を選択し、厳しい評価を経たファクトデータを体系的かつ包括的に収録していることに特徴がある。原著シリーズでは自然科学の多岐にわたる分野から重要データを収録しているが、我々の目的は熱関連物性を整理して収録することなので、Group IV Physical Chemistry 内の関連号から必要データを入手している。例えば有機化合物の熱物性としては、Thermodynamic Properties of Organic Compounds and Mixtures より相変化のエンタルピー値やその温度などをデジタル化して収録している⁽⁴⁾。原著序文に記載がある通り、これらデータは化学および関連産業で物質変換プロセスを設計する際には基本となる物理量である。

次に無機化合物の物理化学データは、主として The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected

values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units⁽⁵⁾を参考として、本論文中の掲載データセットをデジタル化して整理している。無機化合物、特に本会報誌が主題とする金属材料に関しては、多種多様な物質データが存在し個別の目的に応じて整理されているが、本データの特徴は原著論文の序文にある通り、物質の基本データとして標準状態の各種熱力学量(エンタルピー、エントロピー、ギブスエネルギー、定圧熱容量)を整理している点にある。

最後に、無機化合物、有機化合物の融点等の熱力学データを整理した報告書として、電子技術総合研究所の調査報告書第196号「蓄熱および蓄熱材に関する調査報告書」に有用なデータが多数登録されており⁽⁶⁾、この原著書籍中の数値データをデジタル化して整理することにより PropertiesDB Web へと掲載している。

ここで重要な点は、これら3つの原典はいずれも過去に出版されたもので各々独自の流儀でデータが整理収録されているため、PropertiesDB Web の構築に際しては我々で出典ごとに分散したデータ構造を見直し、統一したデータ構造でデータベースシステムを一括管理する方式に改めた点にある。具体的には、PropertiesDB Web 上では物質の基本情報(名前、化学式、分子量等)ごとに独自の ID を再設定し、その ID と個別の熱物性値にリレーションを張ることで、相互参照を可能とする設計を採っている。さらに各熱物性項目および各単位にも ID を付与し、リレーション化することで、今後他の物性値を追加する際、リレーショナルデータベースの構造を大きく変えることなく追加することができるように再設計した。なぜなら、データベースシステムはデータの更新や新規追加が絶えず必要となるものであり、PropertiesDB Web の場合も例外ではなく、一般公開以降にも登録データの追加やシステムの更新を続けている。例えば、無機化合物のデータに関しても Landolt Börnstein 収蔵のデータセットである Thermodynamic Properties of Inorganic Materials · Pure Substances. Part 1~4 の追加作業を現在実施しているところである⁽⁷⁾。これは SGTE(高品質な熱力学データベースの開発を目的としたヨーロッパの各研究機関により構成されたコンソーシアム)由来の良質なデータセットであり、次節で説明するように、簡単なキーワード検索により複数の独立した出典に渡る熱力学データを簡易検索できることは、各種研究において非常に有益だと考えている。

4. PropertiesDB Web での物性検索

以下では PropertiesDB Web の利用方法を簡単に紹介したい。先に述べたように PropertiesDB Web は、これまで体系化されていなかった熱的特性情報と関連データを統一したデータベースかつウェブ検索表示システムであり、以下のサイトから利用可能である⁽³⁾ : <https://thermatdb.securesite.jp/Achievement/PropertiesDBtop.html>。

上記ウェブサイトからアクセスすると最初に以下のページ(図1)が表示され、現システム上で収録された熱物性データ

PropertiesDB Web

熱関連材料データベース表示ソフト

本データベースは、熱関連材料および基本的物質について、右記の物性データを収録しております。条件を設定し検索ボタンを押すと、条件を満たす物質を収録データから抽出し、その物性データの分布をグラフに表示することができます。また、検索結果の表上で任意の物質を選択すると、その化学式に該当するPubchemのデータを一覧表示します。

未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合
国立研究開発法人 産業技術総合研究所

【種別データ数】		【物性別データ】	
有機物*	4,507	標準生成エンタルピー	7,953
無機物*	8,804	標準生成ギブスエネルギー	4,221
<small>*収録データ例を表示します</small>			
		標準エントロピー	3,478
		比熱容量	1,905
		転移エンタルピー	7,936
		転移エントロピー	1,654

現在、標準生成エンタルピー・標準生成ギブスエネルギー・標準エントロピー・比熱容量は、標準状態(298.15K、1bar)の値のみです

【検索方法】

- 検索の条件は、「元素比」・「化学式」・「名前」・「物性値」について設定できます。
- どれか一つでも設定すれば、抽出は可能です。
- 複数設定した場合は、設定した全ての条件を満たすものを抽出します。

詳しい操作方法については[マニュアル](#)をご覧ください。

PropertiesDB Web を起動

- >> 出典 <<
- 4種の原子量表 (2017)、日本化学会 原子量専門委員会
 - 神本正行、作田定一、小沢丈夫、坂本隆二、蓄熱および蓄熱材に関する調査報告、電子技術総合研究所調査報告 第196号
 - K. N. Marsh (ed.), Thermodynamic Properties of Organic Compounds and Mixtures - Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds, Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, vol.8A, 1995.
 - Wagman, Donald D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties : Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. Journal of physical and chemical reference data, v. 11, supplement no.2

図1 公開した PropertiesDB Web のホームページ冒頭画面。(オンラインカラー)

検索条件

■元素比で検索
 検索方法: 指定元素含む 指定元素のみ
 比の種別: モル組成比 重量組成比

	元素記号	最小	~	最大
1	<input type="text"/>	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
2	<input type="text"/>	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
3	<input type="text"/>	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
4	<input type="text"/>	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
5	<input type="text"/>	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>

検索 条件クリア

■化学式で検索
 検索方法: 完全一致 部分一致 前方一致 後方一致
 (例)C3H8

■名前で検索
 検索方法: 完全一致 部分一致 前方一致 後方一致
 (例)Ethane

■物性値で検索
 物性: 最小: ~ 最大:

元素選択

物性選択 X Y

元素組成比切り替え

図2 PropertiesDB Web 初期起動画面。(オンラインカラー)

の概要が表示されている。

このページよりプログラムシステムを起動させると上記の検索パネルが表示されるが(図2)、物性検索手段としては複数のキーワード入力に対応しており、多くは直感的な操作にて簡易検索が可能となっている。

画面左側の入力項目は物質の元素組成を指定するキーワード欄であり、画面右側の入力項目はより具体的な情報で物性を検索するためのキーワード群で、最初に大雑把な物性検索を行ってターゲットを絞り込む場合には、画面左の元素組成で物性値の分布を調べることが一般的かと考えられる。こ



図3 有機化合物の固-液相変化。(オンラインカラー)

では元素比から物質検索を行うことを想定して、以下に具体的な操作手順の説明を続ける。例えばC, N, O元素を物質組成に含むとして必要事項を入力して検索を実行すると、上記の画面(図3)が表示される(実際には「指定元素を含む」「モル組成比」場合だと検索条件が緩いので、システム上からは追加の検索条件を要求されることが多い)。

物性検索は平易な操作で実行可能であり、その表示手段も画面上で表示軸を切り替えるなど直感的な操作が可能である。図3の場合は温度に対する熱量(エンタルピー)の相関を示しているため、これは有機化合物の固-液相転移に伴う融解エンタルピー分布を表示していることになる。またグラフ上に表示されている検索物質に対して、画面最下部には物質情報がリストアップされており、利用者はシステム上に登録されたデータ一覧を確認することが可能である。なお検索表示パネルは4枚まで同時に表示することが可能であり、ユーザーが指定した物性値キーワードに対して簡単な2次元相関を表示することが可能であるが、これを例えば無機化合物を検索した場合を例にして以下に示す。例えばアルカリ土類金属であるマグネシウムを含む化合物をリストアップするために、Mg, O, H元素を物質組成に含むとして必要事項を入力して検索を実行すると、今度は次頁の画面(図4)が表示される。

収録データの項で説明した通り、PropertiesDB Web上で無機化合物のデータは標準状態(25°C, 1気圧)で測定された標準熱力学データが基本となっているため、例えば横軸に温

度を指定して縦軸に熱力学物性を選択すると、結果は標準温度に対して直線上に重なって表示されてしまう。そこで標準熱力学量間での相関を調べるために4つの表示パネルを活用した結果が図4に示してあり、熱力学量としては標準生成エンタルピー、標準生成ギブスエネルギー、標準エントロピー、比熱容量、転移エンタルピー、転移エントロピーを選択することが可能となっている。ただデータ自体が原著から収録したものに限られるので、登録された化合物全てに対してこれら熱力学量が登録されている訳ではなく、データの有無に関しては、画面最下部の物質情報リストで詳細を確認する必要がある。

また我々がTherMATの研究活動で整備公開したものは「熱関連材料データ」であり、その他の重要な物質データの登録は現在検討中である。しかし今後のデータベース活用の方向性として、単一のシステムで全ての情報を網羅するのは不可能であり得策でもないため、例えば物質構造など従来から多用される構造情報については外部サイトを参照することによって補完する方針をとっている。物質の構造情報にも多種多様なものがあり、それぞれ特徴を持ったデータベースが公開されているところであるが、今回我々は化学情報サイトとしてPubChem⁽⁸⁾の有用性に注目して、先に述べた分子IDをキーワードとして相互参照を可能としている。図4に示したマグネシウム含有化合物に関して、画面最下部には物質情報がリストアップされているが、ここである物質を選択するとPubChem上に登録された基本情報(の一部)を切り出



図4 マグネシウム化合物の熱力学量データ表示例。(オンラインカラー)

して画面上に表示し、また別ウィンドウにて外部 PubChem 上での登録情報一覧を表示することが可能となっている(図5)。例えば現在、データ駆動型研究開発の進展もあり様々な化学情報サイトが注目を集めているが、今回紹介した熱的特性情報については構造情報と比較して整備が遅れている状況であり、実際 PubChem 上では今回我々が紹介した PropertiesDB Web に掲載されている各種熱力学データの記載は認められない。もちろん PubChem(を含む各種の構造情報データベース)には有益な化学情報が沢山掲載されているので、これらサイトを相互参照することにより、ユーザーが自身の研究開発に必要な物性情報データを整理収集するのが現実的な対応だと考えている。

5. 蓄熱材探索への応用

最後に計算化学と熱物性データを活用した研究例として、蓄熱材の理論計算化学研究について紹介する。蓄熱とは時空間を超えて熱の保存と輸送を可能とする技術であり、排熱を熱として直接活用できる基盤技術として非常に重要である⁽⁹⁾。一般的に蓄熱は、物質固有の比熱を利用する顕熱蓄熱、物質の相変化に伴った潜熱を利用する潜熱蓄熱、化学反応を利用した化学蓄熱に大別されるが、我々は高密度蓄熱の可能性を追求するのが目的であるので、ここでは分子シミュレーション技術を活用した高密度潜熱蓄熱材の計算分子設計を紹介する。

材料ID	材料名	CAS番号	化学式①	化学式②	分子量	状態①	状態②	温度 / 相転移温度(K)	標準生成エンタルピー(kJ/kg)	標
13474	MgOH+		MgOH	H1O1Mg1	41.318	水溶液	水溶液	298.150		
13475	Mg(OH)2		Mg(OH)2	H2O2Mg1	58.326	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-15851.200	
13476	Mg(OH)2		Mg(OH)2	H2O2Mg1	58.326	非結晶性固体	非結晶性固体	298.150	-15782.000	
13477	Mg(OH)2		Mg(OH)2	H2O2Mg1	58.326	気体	気体	298.150	-9618.350	
13478	Mg(OH)2		Mg(OH)2	H2O2Mg1	58.326	水溶液	水溶液	298.150	-15890.700	
13510	MgCl2 · H2O		MgCl2 · H2O	H2O1Mg1Cl2	113.226	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-8537.170	
13511	MgCl2 · 2H2O		MgCl2 · 2H2O	H4O2Mg1Cl2	131.242	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-9750.840	
13512	MgCl2 · 4H2O		MgCl2 · 4H2O	H8O4Mg1Cl2	167.274	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-11352.600	
13513	MgCl2 · 6H2O		MgCl2 · 6H2O	H12O6Mg1Cl2	203.306	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-12291.900	
13547	Mg(ClO4)2 · 2H2O		Mg(ClO4)2 · 2H2O	H4O10Mg1Cl2	259.242	結晶性固体	結晶性固体	298.150	-4701.400	

IUPACName	MolecularFormula	CanonicalSMILES	IsomericSMILES	URL
magnesium;hydroxide	HMgO+	[OH-].[Mg+2]	[OH-].[Mg+2]	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/21225543
magnesium;hydroxide	HMgO+	[OH-].[Mg+2]	[OH-].[Mg+2]	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5162449

図5 マグネシウム化合物の熱力学量データと PubChem サイトとの連携。(オンラインカラー)

固-液相転移はすべての物質が持つ基本的性質であり、原理的にあらゆる物質が潜熱蓄熱の候補となりうるが、現時点で蓄熱に利用された物質は限定的であり、また「融解潜熱の理論上限はどの程度見込めるか?」といった学術的な問いに対しても、これまで明確な回答はなかった。そこで我々は図3に示すように既存物質の熱物性を事前調査して高密度蓄熱の可能性を持つ候補化合物を絞り込み、特に糖アルコール化合物の分子構造と特異な熱物性に注目することで、糖アルコール分子構造を鋳型とした計算分子設計を行うことにより高密度潜熱蓄熱の可能性を検討した。天然糖アルコール化合物としては主鎖骨格部分の炭素数が4~6個の化合物が知られており、我々はまずC4~C6糖アルコール分子の系統的な分子シミュレーションを実行して、天然化合物の持つ分子構造と熱物性との構造-機能相関を解明することを試みた。特にC6糖アルコール化合物に関しては図6に示す通り4つの構造異性体が存在し、分子構造の些細な違いが大きな融解潜熱/融点の違いになって現れることが実験事実として知られているため、計算による熱物性解析には格好の計算対象である。

紙面の関係で計算手法や解析結果の詳細は原著論文に譲り要点のみを説明すると、まず固-液融解過程の分子動力学計算を系統的に実行し、相変化に伴う各分子の構造/エネルギー変化を解析することで蓄熱機構の分子論的要因を解析した⁽¹⁰⁾。次にこの結果を基に高密度蓄熱を達成するための分子設計指針を提案し、この設計指針に従って理論計算から人工化合物を計算機上でデザインして、その熱物性も分子シミュレーションから予測した。まず我々が提案する分子設計のガイドラインは以下の3要素であり、このうち前2者は既存材料のシミュレーション解析から導き出した内容で、残り一つは熱物性データを活用して得られた経験的知見である：(1)分子間相互作用を稼ぐ様に分子骨格を直鎖上に伸張する、(2)分子内静電反発(歪み)の効果を除く為に、水酸基は極力離れた配向を持つように配置する、(3)そして炭素鎖長に関して

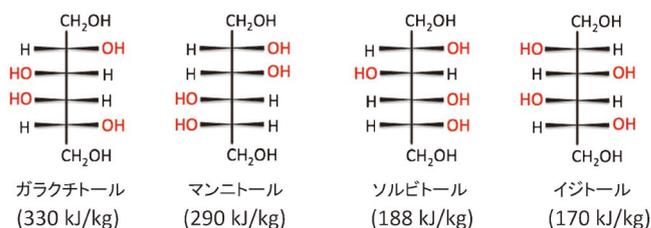


図6 C6糖アルコール分子の分子構造と熱物性(カッコ内は蓄熱密度 kJ/kg)。(オンラインカラー)

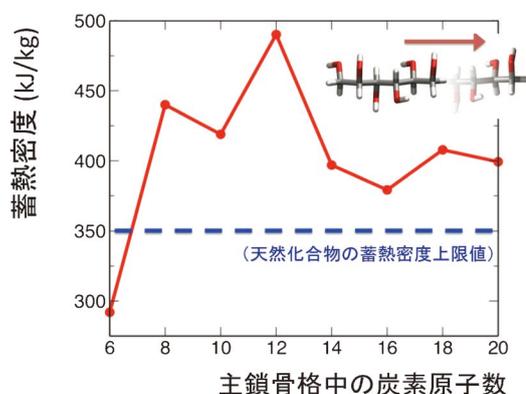


図7 人工糖アルコール化合物の分子鎖長と蓄熱密度との相関。(オンラインカラー)

は偶数個の炭素からなる分子鎖に限定する。

この3つのシンプルな設計指針に沿って人工糖アルコール化合物を計算機上でデザインして、その蓄熱物性を固-液融解過程の分子動力学計算から求めることでデザイン分子の蓄熱特性を計算から予測した。なお計算分子設計では、分子動力学計算のみならず結晶構造予測など複数の計算化学技術を活用して新規化合物のデザインを行なっているため、興味のある読者は原著を参考にされたい⁽¹¹⁾。ここでは重要な結果を述べるに留めるが、分子鎖の大きな糖アルコール化合物

に関しても興味深い分子物性が明らかとなり、蓄熱密度と融点の関係を要約すると図7に示す通りで、炭素数の増加に伴って蓄熱密度も増加するが炭素数には極大値があり、C12化合物の分子長を超えると蓄熱密度は頭打ちになり(～0.5 MJ/kg)、以降は減少に転じることが確認できる。理論計算で得られた最も重要な点は、「水素結合由来の極性有機分子結晶からなる物質に関して、分子構造をうまくデザインする事により既存材料を大きく上回る蓄熱が可能である」ことを純粋に理詰めで証明した点にある⁽¹¹⁾。そして恐らくこの事実は、現在知られている有機化合物構造を鋳型として用いた場合、融解潜熱の上限は高々0.5 MJ/kgであることを予測しており、潜熱蓄熱物質の新規探索に関しては一つの方向性を与える結果である。

6. 今後の展望など

本項では熱関連材料データベース PropertiesDB Web の紹介と、計算化学と熱物性を活用した研究例として、高密度潜熱蓄熱材の計算分子設計を説明した。PropertiesDB Web については引き続きデータの追加を行っており、TherMAT 内外の利用者の声を反映してシステムのアップデートを続ける計画である。また計算化学と熱物性データを活用した化学蓄熱材の探索も並行して進めており、特に我々はアルカリ土類金属化合物の蓄熱特性に興味を持って研究を進めている。例えば図4に示した通り、マグネシウム含有化合物の標準熱力学データを活用することで、化学反応における原理的な反応熱を推定することは可能であるが、化学反応の律速段階を同定するなど分子論的な解析には、やはり計算化学研究が必須となる。我々の計算化学研究における当面の課題は、典型的な化学蓄熱系である酸化マグネシウム水和反応過程の化学反応解析であるが、妥当な構造モデルに基づく電子状態計算の結果と熱力学データとの整合性をとることで、実際の反応機構を解明すると同時に化学蓄熱の実用化につながると期待している。

本研究は経済産業省およびNEDOの支援のもとで実施した。また未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合(TherMAT)事務局からは多大なご支援を頂いた。潜熱蓄熱

材の計算化学研究に関しては、稲垣泰一博士(現慶應義塾大学)が先導して実施した研究成果であり、化学蓄熱の計算化学研究については、石村和也博士(現クロスアビリティ社)らとの共同研究である。また熱関連材料データベースの開発に関しては、馬場哲也博士(前TherMAT)、須田幸子(TherMAT)さんらとの共同研究の成果である。

文 献

- (1) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合 HP. <http://www.thermat.jp>
- (2) 産業分野の排熱実態調査報告. <http://www.thermat.jp/HainetsuChousa/HainetsuReport.pdf>
- (3) PropertiesDB Web(熱関連材料データベース表示ソフト). <https://thermatdb.securesite.jp/Achievement/Properties-DBtop.html>
- (4) K. N. Marsh (ed.): Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry, vol. 8A, (1995).
- (5) D. D. Wagman, *et al.*: J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, Suppl. 2 (1982).
- (6) 神本正行, 作田宏一, 小沢丈夫, 坂本龍二: 蓄熱および蓄熱材に関する調査報告, 電子技術総合研究所調査報告, 第196号(1978).
- (7) Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry, vol. 19A1, (1999).
- (8) 米国 NCBI が提供する化合物データベース PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- (9) 鈴木 洋 監修: 熱エネルギーの有効活用に向けた蓄熱技術開発, シーエムシー出版, (2022).
- (10) T. Inagaki and T. Ishida: J. Phys. Chem. C, **120**(2016), 7903-7915.
- (11) T. Inagaki and T. Ishida: J. Am. Chem. Soc., **138**(2016), 11810-11819.



石田豊和

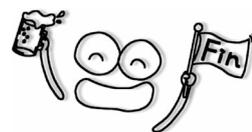
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2003年 京都大学大学院理学研究科 化学専攻 博士課程修了

自然科学研究機構 分子科学研究所を経て2006年より産業技術総合研究所, 現在に至る。この間, 経済産業省産業技術環境局研究開発課(2011~2012年), 米国オークリッジ国立研究所客員研究員(2016年より)。研究・専門分野: 理論計算化学, 特にQM/MM 計算や分子シミュレーション手法を用いたタンパク質機能(特に酵素反応)の理論解析

◎計算化学研究の経験を生かしてTherMATへは開始当初より参画し, 高密度蓄熱材の計算化学研究を担当した。またTherMAT 技術研究組合運営/技術委員を兼任。

E-mail: toyokazu.ishida@aist.go.jp

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



1. 組織観察

1-9 その他の組織観察法

中村 篤 智*

1-9-1 はじめに

実学講座シリーズでは、ここまでで光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いた組織観察について解説してきました。本稿では組織観察法として代表的でありながら、これまで説明に加えられなかった、初学者向けの「その他手法」について捕捉説明します。まず、研究試料を観察する上で最も簡易な方法は光学顕微鏡を用いることです。光学顕微鏡を用いた組織観察については、本実学講座シリーズの最初(1-1)にて解説されています⁽¹⁾。光学顕微鏡には多種多様な応用がありますが、通常の光学顕微鏡の弱点として分解能が可視光の波長に依存するため、一般に1 μm程度までしか識別することができません。

そこで、光学顕微鏡の一種でありながら高い分解能を容易に実現できる「共焦点レーザー顕微鏡法(Confocal Laser Scanning Microscopy: CLSM)」⁽²⁾、ならびに、表面観察で原子レベルまでの分解能を実現可能な「走査型プローブ顕微鏡法(Scanning Probe Microscopy; SPM)」⁽³⁾について、基礎的な原理と利用例について紹介します。皆様の研究試料の組織をよりよく観察する一助となれば幸いです。

1-9-2 共焦点レーザー顕微鏡(CSLM)

1-9-2-1 共焦点レーザー顕微鏡の特徴と利用例

共焦点レーザー顕微鏡(図1)は、光を用いる光学顕微鏡の一種です。主な特徴は、①通常の光学顕微鏡より高い分解能を実現できること、②試料の高さ方向の数値データを取得できることです。①の理由となるのは、単一波長のレーザー光を利用し、かつ波長程度の直径のスポット光を試料表面で走査(スキャン)させるためです。利用する光の波長が一定で、なおかつ位相が整ったレーザー光を利用していることが達成

可能な分解能を高くしています。また、②の高さ情報が得られるのは、共焦点と呼ばれる、試料上の焦点と光検出器の焦点の両方が一致した光のみを検出する仕組みを持っているためです。光学顕微鏡の上位と言ってよい高い性能を持つ一方、真空不要で大気中で利用できるため操作性は光学顕微鏡と大きく変わらず簡便です。学生でも気軽に利用できる表面観察兼表面形状計測装置となっています。

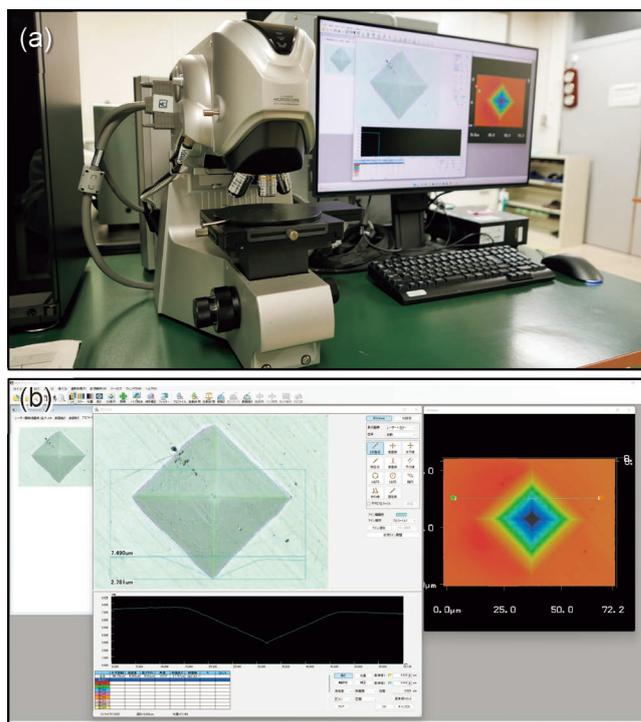


図1 実験室に設置された共焦点レーザー顕微鏡(Keyence VK-X100)の外観(a)と操作画面(b)。通常のデジタル顕微鏡(もしくは光学顕微鏡とカメラの組み合わせ)と設置に必要な面積は大きく変わらない。

* 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)

Experimental Guides for Metallic Materials: 1. Microstructural Observation: 1-9 Other Microstructural Observation Techniques; Atsutomo Nakamura

Keywords: *confocal laser scanning microscopy, scanning probe microscopy, atomic force microscopy, surface analysis method*

(共焦点レーザー顕微鏡法, 走査型プローブ顕微鏡法, 原子間力顕微鏡法, 表面観察)

2022年12月19日受理[doi:10.2320/materia.62.113]

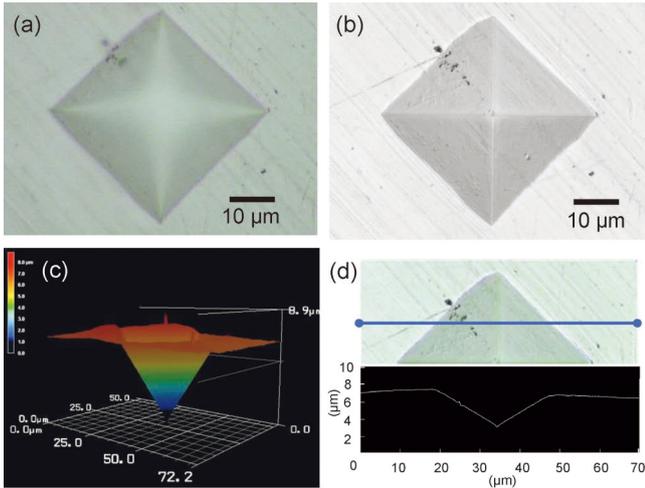


図2 共焦点レーザー顕微鏡で観察されたピッカース圧痕像の例。こちらの材料はアルミニウム合金 A5052. (a) 光学顕微鏡モードによる観察像, (b) 共焦点レーザー顕微鏡モードによる観察像, (c) (b) の共焦点レーザー顕微鏡像の3次元像, (d) (b) の共焦点レーザー顕微鏡像中の線上の部位の高さ方向データ. 共焦点レーザー顕微鏡を使えば, ピッカース圧痕形状を容易に計測できる.

では, 共焦点レーザー顕微鏡による観察の実例を示しますので, 何が見えるのか見ていきましょう. 図2に, 代表的なアルミニウム合金 A5052(研磨痕が残ったもの)にピッカース圧子を押し込み(荷重: 0.98 N), 形成された圧痕の観察像を示します. なお, A5052はマグネシウム添加が特徴の合金です. (a)が光学顕微鏡による観察像, (b)が共焦点レーザー顕微鏡による観察像, (c)が(b)の像の3次元像, (d)が(b)の像から, 局所の高さ値をグラフ化したものです. (a)と(b-d)をご覧いただいて, どのような違いがあるか何となく分かっていただけるかと思います.

具体的に, 違いを説明していきます. 光学顕微鏡像(図2(a))中の圧痕の右上・左下部分と圧痕の中心部に着目してみましょう. (a)では, 右上は研磨痕がわずかに見えますが, 左下はややピンボケとなりはつきりとしません. これは高い倍率で光学顕微鏡を利用した場合は, 被写界深度が浅くなり, 焦点が極一部でしか合わないためです. また, 圧痕の中心部は完全にピンボケとなってしまい, 凹凸が全く観察できません. 次に, 共焦点レーザー顕微鏡像を見てみましょう. (b)の像を見ると, 圧痕の右上・左下のみならず圧痕中心部すら焦点が合っていることがわかります. また, 右上・左下の研磨痕が非常に明瞭に観察できています. 分解能的にはまだまだ余裕があり, 細部までシャープな像となっています. 共焦点レーザー顕微鏡では少なくとも 300-400 nm 程度の水平方向の分解能と数値化を実現できています. なお, 使用するレーザー光の波長が短いほど, より高い分解能を達成できます. また, (c)のように, 高さ方向の情報も計測しているため, 構造情報を立体化した3次元写真のように再構成することが可能です. この点では後述の SPM と類似しています. なお, 高さ方向に対しては, 共焦点による光強度の変化

を取得している点で光波長依存の分解能制限をほぼ受けないため 10 nm オーダーの高い分解能を持っています. したがって, (d)のように, 高い分解能による計測で得られた高さ値グラフを獲得することができます. このように, 非常に細かい構造に対して学術に重要な数値データを得られるのが共焦点レーザー顕微鏡の特徴となっています.

1-9-2-2 共焦点レーザー顕微鏡の構造の概略の利用手順

次に, 光路を示した顕微鏡断面の概略図(図3)を示し, 光学顕微鏡との違いを説明します. 共焦点レーザー顕微鏡の大きな特徴は3つあり, その1つが「焦点の合った光のみを抽出」することです. これは「共焦点」という言葉で説明されます. つまり, 光学顕微鏡では, (a)のように, やや大きな光源からハーフミラーを通して試料に光が照射され, 焦点を結んだ光と結んでいない光をまとめて検出器に送られます. これが像として見えます. 焦点を結んでいない光の存在が光学顕微鏡写真でピンボケが含まれる原因です. これに対して, 共焦点レーザー顕微鏡では, (b)のように, 小さな穴の空いたピンホールが組み込まれています. このピンホールの働きにより, 焦点面には光はピンホールで取り除かれ, 焦点の合った光だけが結像に寄与します.

なお, 焦点の合った光だけを抜き出しても, 3次元像になりません. ここで, 残り2つの走査型の顕微鏡に共通する特徴が重要となります. まず, 2つ目の重要な特徴として, 水平方向の光の走査(スキャン)を説明します. これは「1.2 汎用走査型電子顕微鏡を用いた組織観察」において解説されている, 走査型電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy; SEM)の手法⁽²⁾⁽³⁾と類似しています. 共焦点レーザー顕微鏡では, 半径数 100 nm 程度の狭い範囲にのみ光が照射され, その狭い範囲(プローブと呼ぶ)を試料上で走査(スキャン)させます. そして, 像を得たい範囲全体の情報を取得します. 走査の模式図を図4に示します. この走査という作

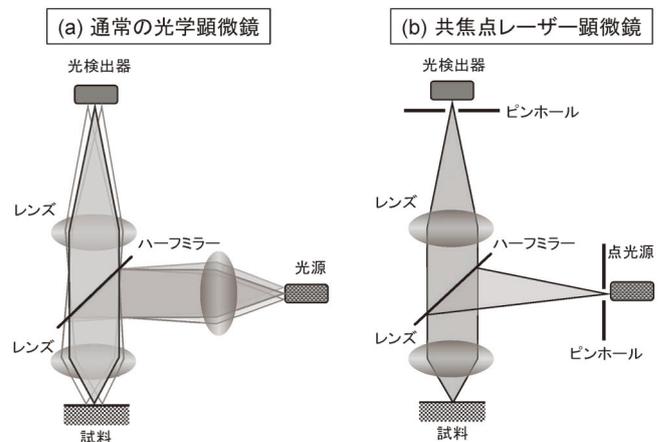


図3 光学顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡の比較模式図. 共焦点レーザー顕微鏡ではピンホールにより焦点の合った光のみが検出器にて検出される. これを利用して, 光強度が最大となる位置から, 試料上の観測点の高さを高精度に識別する.

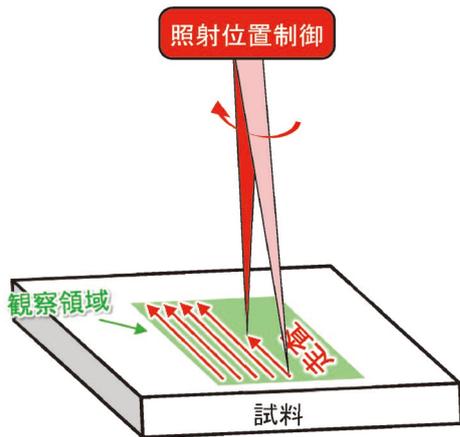


図4 共焦点レーザー顕微鏡における走査の模式図。レーザー光の試料上の照射位置を高速に移動できる仕組みについては、圧電結晶とミラーを組み合わせることで光の照射角度を変えることで実現するケースが多い。

業は、SEM や後述の走査型プローブ顕微鏡と類似した、走査によって結像する装置に共通の特徴となります。こうして得た各測定点の情報はコンピューター画面上に一対一に対応して像として見るすることができます。なお、共焦点レーザー顕微鏡では、光を様々な方向に高速に照射するために、高速動作可能な特殊な構造のミラーを用いています。

3つ目の特徴は、高さ方向に焦点位置を動かしながら像を合成することです。これにより、凹凸を持った試料のすべてに焦点を合わせることが可能となります。図5に図2(b)と同様のビッカース圧痕像に関して、レーザー顕微鏡上でのデータ統合プロセスを示します。「焦点の合った光のみを抽出」する共焦点機構により、焦点があった場合に光の強度が最大となります。そこで、光強度が最大となる場合の像を抽出するとともに、焦点移動に必要な高さ方向のパラメータ変化から、高さデータを算出します。ここに、水平方向のデータをコンピューター内で組み合わせ、像を構築しています。このようにして、焦点が合う部分を一部に限定しつつ、最終的には、図5(d)のように、3次元像や高さ像の元となる統合された計測データが得られます。

共焦点レーザー顕微鏡は、図3に示したように構造的には光学顕微鏡に類似しており、実際に光学顕微鏡として利用することもできます。共焦点レーザー顕微鏡として用いる場合には、まず光学顕微鏡で観察したい領域を選択し、おおよその倍率設定とピント合わせをします。その後、共焦点レーザー顕微鏡モードで計測を行います。その途中過程の光学顕微鏡像が図2(a)であり、共焦点レーザー顕微鏡法にて計測された像が図2(b)です。その後の(c)および(d)は、得られた像を3次元表示したもの、ならびに特定のラインに沿って高さ情報を抽出したグラフになります。このようなデータ解析が可能となるのは、各計測点にて高さ情報を取得しているからです。

共焦点レーザー顕微鏡の強みは、使用方法が光学顕微鏡に近く、初学者でも容易に高精度な表面観察を行えることです。

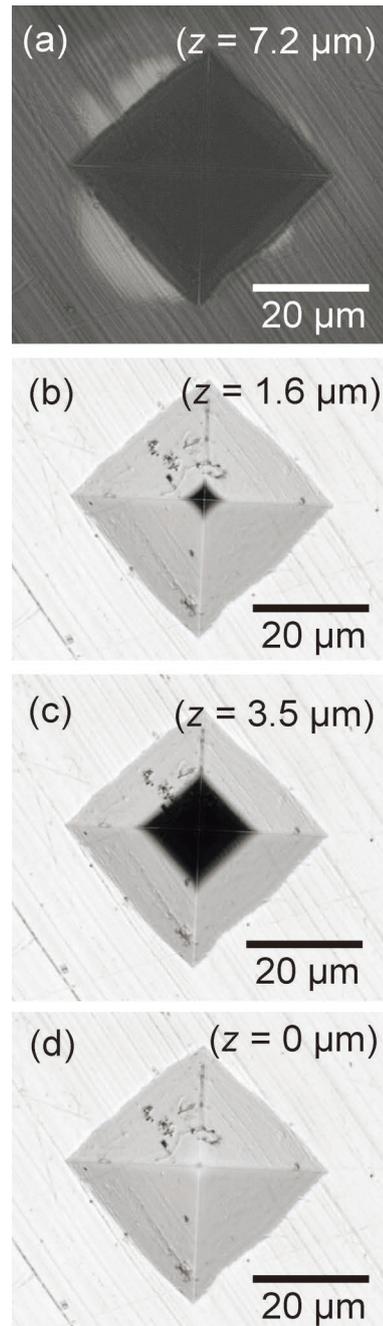


図5 ビッカース圧痕において共焦点レーザー顕微鏡像の合成プロセスを示す図。(a) 圧痕の上面に焦点が当たっている状態。(b, c) 徐々に圧痕の下部まで焦点を合わせて得られた数値データを合成している。(d) 最終的に圧痕下部までのデータを統合して得られた像。

SEMのように高エネルギーの電子を試料に照射する必要がないため真空が不要で、取扱は非常に簡便です。そのため、組織観察の基本として利用している研究者は少なくありません。もし、これまで利用することが少なかったのであれば、是非とも利用していただきたい実験装置です。初心者が使っても壊れるようなことはほぼなく、気軽に他研究室でも利用させていただけるはずです。

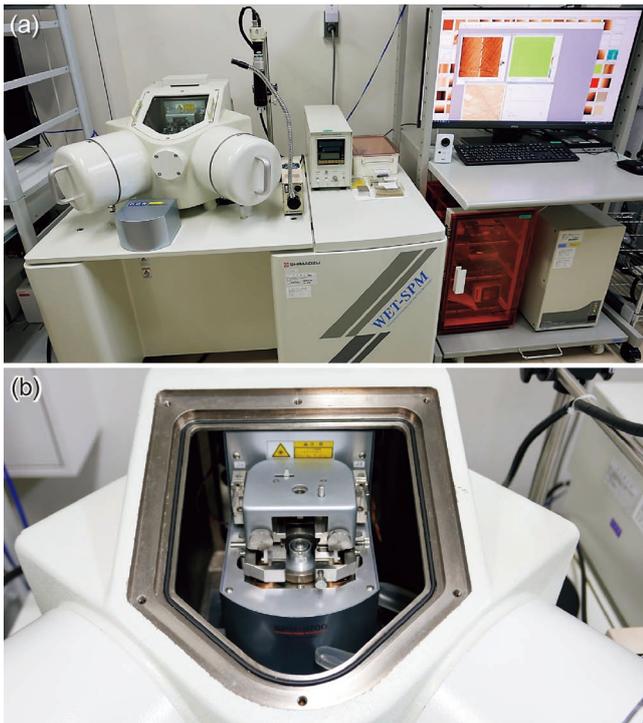


図6 実験室に設置された走査型プローブ顕微鏡(Shimadzu SPM-9700HT)の外観。(a) 雰囲気制御装置に組み込まれた走査型プローブ顕微鏡(左)と制御画面(右)。雰囲気制御装置は除振装置を兼ねている。0.1 nm 以下という原子レベルの微小な高さ変化を計測する場合には、装置の振動を抑制する除振装置が重要となる。(b) 雰囲気制御装置内の走査型プローブ顕微鏡。装置の本体は数 10 cm 四方程度と小型である。

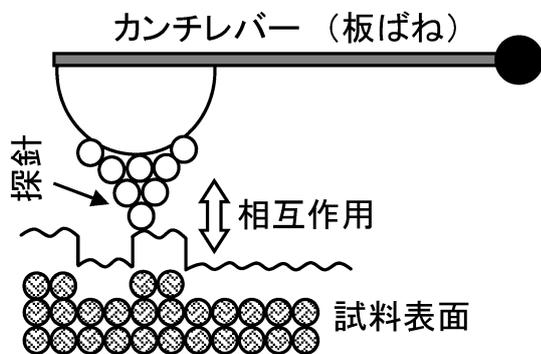


図7 走査型プローブ顕微鏡における探針と試料表面の相互作用を示す模式図。条件次第では探針先端と試料最表面原子との微小な相互作用まで計測できる。

1-9-3 走査型プローブ顕微鏡(SPM)

1-9-3-1 走査型プローブ顕微鏡の概要と歴史

走査型プローブ顕微鏡(図6)とは、広義には、先の尖った探針(プローブ)を用いて試料表面を走査することで、表面と探針との相互作用を検出し、かつその探針を走査させることで試料表面各箇所の計測データを検出する装置です(図7)。走査型電子顕微鏡や共焦点レーザー顕微鏡と類似しています

が、この2つを SPM に含まないのが通常です。歴史的には走査型電子顕微鏡等が先に開発されたことと関係しているかもしれません。

代表的な走査型プローブ顕微鏡として、原子間力顕微鏡法(Atomic Force Microscopy; AFM)と走査型トンネル顕微鏡法(Scanning Tunneling Microscopy; STM)があります。STMはSPMの元祖といえるもので、1981年にIBMのBinnigとRohrerによって開発されました⁽⁴⁾。STMは1 nm程度以下の距離で生じる導体間のトンネル効果を利用しています。2つの導体のうち一方を先の尖った針状にすることで局所性をもたせつつ、導体の試料表面上で走査します。このとき、探針と試料の間に数 V 程度の微小な電圧を印加することでトンネル電流を検出可能としています。他の顕微鏡と大きく異なる点は、光(電磁波)や電子線(電子波)といった“波”を用いないことです。そのため、波長による分解能の限界やレンズ性能の限界に伴う収差の問題などに分解能が制限されません。波を使わず、非常に高い分解能(0.1 nm 以下)を達成できるのが特徴です。なお、BinnigとRohrerらはSTM開発の功績により1986年にノーベル物理学賞を受賞しています。

STMには電気を流さない絶縁体材料の場合、トンネル電流を計測できないため適用できないという弱点がありました。そのため、導電体と絶縁体が混在している材料などにも利用できません。そこで、導電性が不明な物質や絶縁体においても同様の観察が可能な装置として開発されたのがAFMです。AFMは1986年にBinnig, Quate, Gerberの3人によって開発されました⁽⁵⁾。AFMでは、弾性的な片持ち梁(カンチレバー)の先に鋭い探針を取り付け、探針と試料表面の間に作用する原子間力をカンチレバーの動作から検出するというのが特徴になります(詳細は後述)。近接する2つの物体間には常に何らかの相互作用が働くため、AFMでは材料種の制約なく様々な試料の観察が可能です。シンプルな故に、どんな材料にも適用できる非常に強力な表面観察手法となっています。そのため、AFMは開発された後、産業分野・研究分野問わず表面組織観察手法として急速に普及していきました。そこで、本稿では、AFMとその応用を中心に説明をしていきます。

なお、初期のAFMでは、鮮明な像が容易に得られない、像を取得するのに時間がかかりすぎるなど、観察にあたって難点があり導入後に利用者が断念する例が少なくありませんでした。実際、AFMを所有していても活用できていない研究室は今でも少なくありません。1990年代の装置では、最も基本的な表面形状の計測でもしばしば発振が生じ、数十 nm オーダーの表面形状の取得にすら問題が生じることがありました。この点で、以前のAFMは初心者向けというより友人向けの装置だったと言えます。最近では、制御ユーザーインターフェースの改善やコンピューターの発達等により、以前より容易に利用できる実験装置へと変貌しつつあります。過去に大変な目にあつた方も、これを機会に再度利用を検討いただければ幸いです。

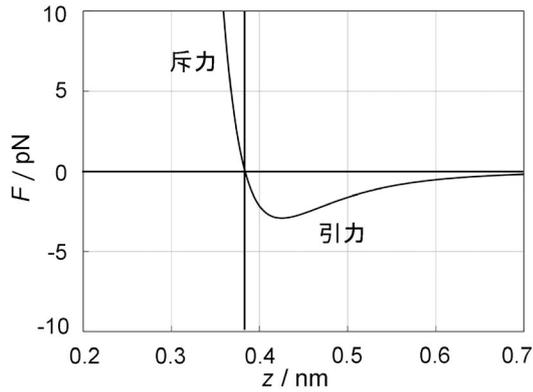


図8 レナード-ジョーンズ・ポテンシャルの微分形の模式図。原子間には、このグラフのように、近距離で斥力、遠距離で引力が作用する。つり合いによる力は非常に微小だが、小さなカンチレバーを使うことにより検出が可能となる。

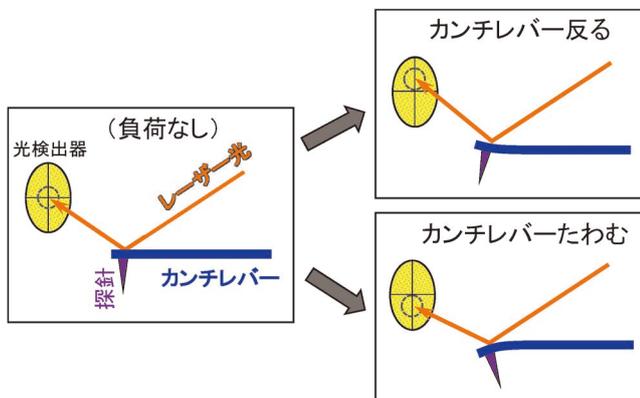


図9 光てこ方式の模式図。カンチレバー自体が非常に小さいため、nm オーダーの高さ変化に対してカンチレバーの上面がわずかに傾斜する。このとき、カンチレバー上面で反射されたレーザー光の位置が、カンチレバーと光検出器の間の距離を十分とることで、この原理のように大きく変化することになる。てこの原理に類似したシンプルな原理により、わずかな高さ変化を検出可能となっている。

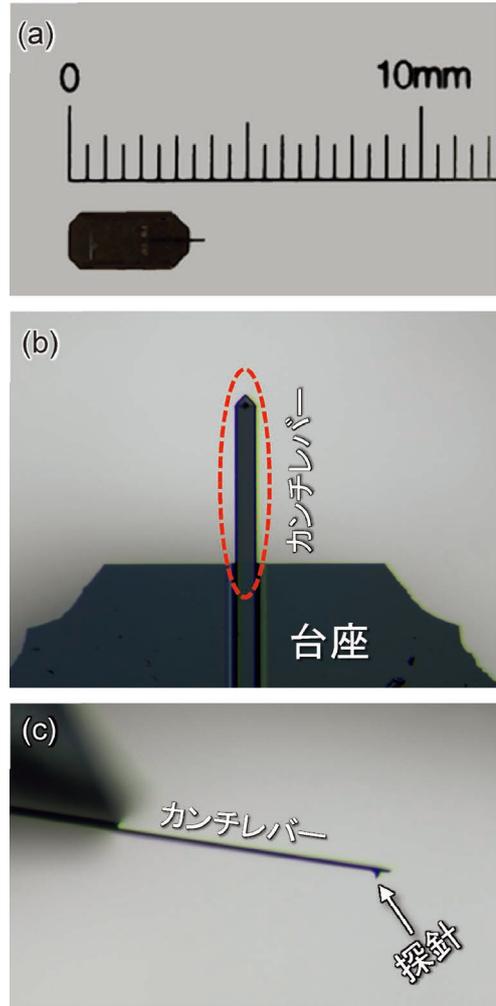


図10 カンチレバー (NanoWorld 製 CONTPt) の一例の形状を示す写真。(a) カンチレバーとその台座部分。大きく見えている部分はほとんどが台座である。(b) カンチレバーの拡大図(長さ約 450 μm)。赤点線で囲まれた細長い棒状の板がカンチレバー(板ばね)である。(c) 矢印で示す部分にあるのが探針(長さ約 10 μm)。探針の先端は小さすぎて光学顕微鏡で見ることができない。

1-9-3-2 原子間力顕微鏡 (AFM) の特徴

AFM では、探針先端と試料表面に働く原子間力をカンチレバーの変位から測定し、探針を表面上で走査させることで表面形状ならびに表面物性を計測します。原子間力は、近似的な考え方に従えば、レナード-ジョーンズ・ポテンシャル⁽⁶⁾⁽⁷⁾「 $a_1/z^{12} - a_2/z^6$ (z は分子間距離, a_1, a_2 は定数)」の微分で表現することができます(図8)。この力の起源は、おおざっぱに言えば、原子間距離程度の近距離では各原子の持つ電子間の斥力であり、それより遠い距離ではファンデルワールス力による引力です。この微小な力を、“光てこ方式”により検出するのが AFM では主流です。図9 に光てこ方式の模式図を示します。カンチレバー背面にレーザー光が照射され、反射されたレーザー光の位置が光検出器のフォトダイオードにより検出されます。この方法によって、AFM では原子レベルの変位分解能を獲得しています。

図10にカンチレバーの形状の一例を示します。微小な力を検出するカンチレバーは分解能に直接影響する重要な構成要素になっています。カンチレバーにおいては特に必要な特性が2つあります。1つはバネ定数が小さい(原子間力程度)ことです。これは計測対象となる固体の原子結合力程度に対応する必要がありますからです。もう1つは、試料表面の原子レベルの凹凸に対して応答するために、カンチレバーの機械的共振周波数は高いことです。カンチレバー(片持ち梁)のバネ定数 k と機械的共振周波数 ω は以下の式で記述できます。

$$k = \frac{Eab^3}{4l^3}$$

(E : ヤング率, a, b, l : カンチレバーの幅, 厚さ, 長さ)

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \frac{b}{l^2}$$

(ρ, m : カンチレバーの密度, 質量)

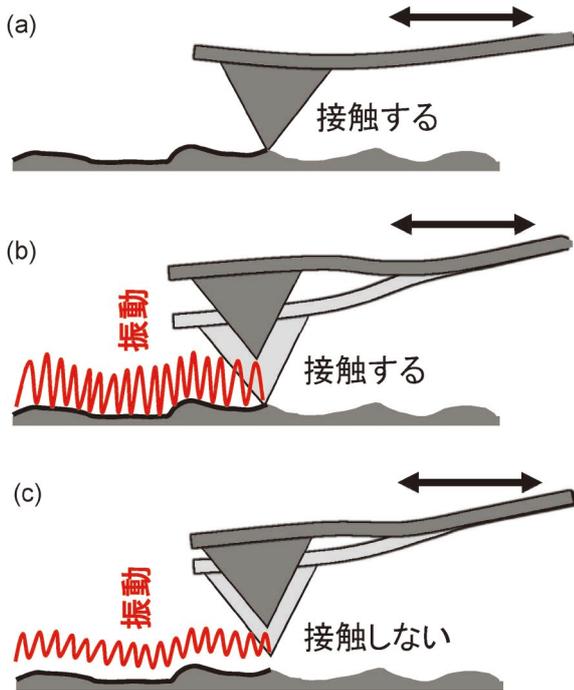


図11 試料表面上のカンチレバーの運動の模式図。(a) 接触型 AFM。(b) 周期的接触型 AFM。(c) 非接触型 AFM。

ここで、バネ定数を小さく、機械的共振周波数の高いカンチレバーを実現するためには、カンチレバーの長さを小さくなる必要があります。事実、AFM に用いられるカンチレバーの長さは数 $10\ \mu\text{m}$ ～数 $100\ \mu\text{m}$ 程度です(図10(b)参照)。カンチレバーの材料として、シリコン(Si)もしくは Si 系化合物が用いられることが多くなっています。これはシリコンの力学的性質が小さいカンチレバーでちょうど良い値を取ること、入手性がよいことなどが理由です。また、レーザー光の反射率向上のため、カンチレバーの上面には金属膜が蒸着等により付加されることが多いです。なお、AFM では固体表面の原子とカンチレバー先端の探針との相互作用に基づいて計測しているため、先端部が鋭い探針ほど計測で得られるデータの分解能が高くなります。

カンチレバーと試料表面の間に働く相互作用検出法は3つに分けることができます(図11参照)。すなわち、①探針を試料表面に接触させることで、カンチレバーの変位から表面形状を直接計測する接触型 AFM(Contact-mode AFM)、②探針を試料表面に周期的に接触させることで、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定する周期的接触型 AFM(Tapping-mode AFM もしくは AC-mode AFM, Dynamic-mode AFM などと呼ばれる)、③探針を試料表面に接触させずにカンチレバーの振動周波数の変化から表面形状を測定する非接触型 AFM(Non-Contact-mode AFM)です。それぞれの特徴は以下の通りとなっています。

接触型 AFM では、先の尖った探針を試料表面に直接接触させつつ、その探針を走査することで表面形状データを取得

します。走査中、カンチレバー全体が受ける力が引力であっても探針先端部には nN 以上の斥力が働くことになり、カンチレバーの先端が試料の凹凸に合わせて傾斜します。この傾斜を前述の光てこ方式にて検出します。直接的に形状を計測する点で接触型 AFM はシンプルでわかりやすいのが特徴です。接触型 AFM の弱点として、探針先端で生じる相互作用力が探針先端の原子レベルに換算すると、材料の塑性変形の降伏点を超えることが挙げられます。そのため、接触型 AFM では、探針先端と試料表面は物理的にダメージを受けてしまい、探針の寿命は長くないのが通常です。計測中に探針がダメージを受けているため、分解能は計測時点の探針先端面積に支配されることになります。そのため、単なる形状計測にはあまり適していないということもできます。むしろ、直接接触させて計測する強みを応用して、形状と同時に電気伝導性や粘弾性などの複合的な測定に用いられることが多くなっています。

周期的接触型 AFM では、カンチレバーを共振振動数近傍で強制振動させます。この場合、探針が試料表面に近づくと探針と試料表面が周期的に接触することになり、振動振幅が減少しますので、この減少量から表面形状を取得します。この方式は、直接接触させてカンチレバーを引きずる接触型と異なり、探針のダメージを大きく減じることができます。そのため、周期的接触型 AFM では表面形状計測を安定的に行うことができ、広く利用されている手法となっています。

また、非接触型 AFM では、探針が試料表面と接触しない距離(ポテンシャル(図8)の引力領域)において、探針と試料表面間に作用する弱い力を検出する手法です。この場合、光てこ方式でも検出するのが困難な微小な変化を検出するため、カンチレバーの共振周波数の変化を計測し、その変化から高さ情報を算出します。非接触型 AFM では探針先端がダメージを受けないことから原子位置を観測するなど最も高い分解能を実現できます⁽⁸⁾⁽⁹⁾。一方で、原子レベルの高分解能を実現するには、試料表面における付着分子などの完全な除去が不可欠ですし、基本的に高真空も必要となります。そのため、市販装置で初心者が非接触型 AFM を利用することは容易でなく、どちらかといえば玄人向けのアドバンスな手法となっています。

1-9-3-3 AFM の基本構造と利用法

図12に AFM の基本構造を示します。AFM では、高さ検出に用いるレーザー光の照射および検出の仕組み、ならびに水平方向の検出に不可欠な走査の仕組み(図13)が重要です。レーザー光の検出は前述の光てこ方式が基本となり、その光位置検出にはフォトダイオードを用います。試料の微小移動には、 piezo 素子という印加電圧に応じて伸び縮みする圧電体材料を用いており、探針位置を水平方向に高速かつ高精度に位置移動させることができます。これらの組み合わせにより3次元的な情報を得られるので、それをコンピュータ上で組み合わせて表面形状を取得します。

観察の基本的な流れを図14に示します。まず、試料および

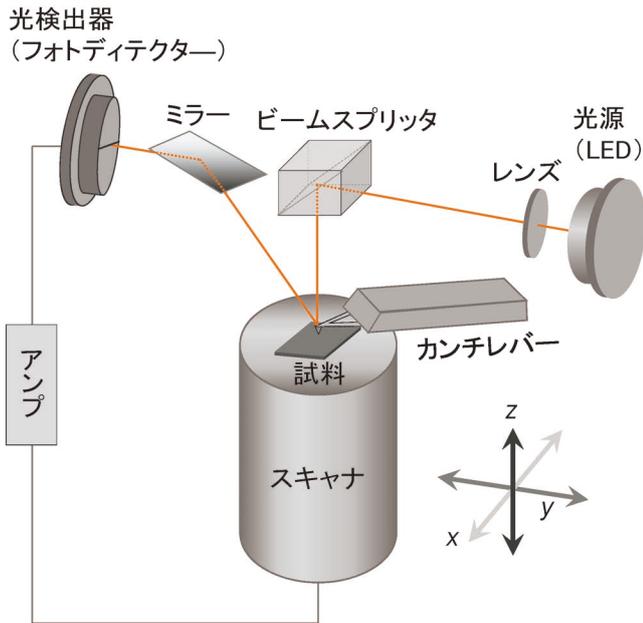


図12 原子間力顕微鏡の基本構造を示す模式図。位置移動を司るスキャナ上に試料を設置し、その上にカンチレバーがある。カンチレバー上面にレーザー光が照射され、反射されたレーザー光の位置を光検出器にて検出する。

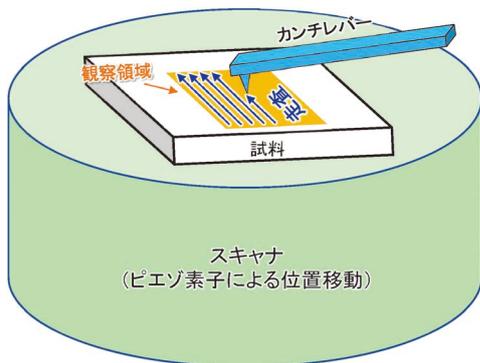


図13 原子間力顕微鏡による走査の模式図。スキャナに試料を設置し、スキャナを水平方向に高速移動させて、試料表面上を走査する。観測点1点1点から計測データを取得し、それをPC画面上で統合する。走査という点ではレーザー顕微鏡や走査型電子顕微鏡とも類似している。

カンチレバーを設置し、その後制御ソフトウェアを起動します。そして、画面を見つつ、レーザー光の照射位置と検出位置を調整します。その後、制御パラメータを設定してから、計測開始です。計測データは数値データになるので、それを解析して画像化します。実際にはリアルタイムに高さ情報の画像を得られます。このように言葉にすると簡単ですが、計測にあたっては3つの障壁があります。

1つ目の障壁となるのは、カンチレバーの設置です。図15に示すように、カンチレバーは手で取り扱うにはやや小さく、これをカンチレバーホルダーに設置する際には壊さない

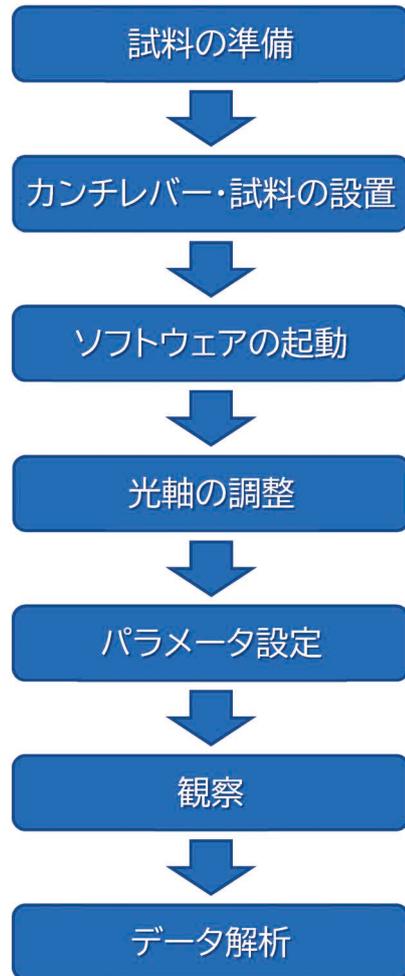


図14 原子間力顕微鏡観察の基本的なフロー。

ように慎重な取り扱いが必要です。カンチレバーと探針のいずれも、ぶつかけたりすると簡単に壊れてしまいます。この場合、新しいカンチレバーを設置しなおす必要があります。カンチレバーは安いものでも2千円程度、高額なものでは数10万円しますので、慎重の上に慎重を期します。2つ目の障壁となるのは、各種パラメータの設定です。以前はパラメータ設定にあたり、最適な条件を見つけるために、何時間も様々な条件を試すことが必要でした。最近では形状測定程度であれば、装置ごとにおおよそ適切な値を入力するとそれなりの像が得られます。以前ほど苦労することはありません。3つ目の障壁は像を得るまでの待ち時間です。AFMでは、観察領域を縦横512程度(もしくは256や1024)に分割して像を得ることが多いですが、一ライン当たり1秒程度の時間が必要です。つまり、1画像を得るのに数分程度の時間がかかります。根気を持って像取得を待つことが不可欠です。最近では、画像取得の高速化を実現したAFMも市販されていますので、表面形状だけであれば1分以内に像を得ることも可能となってきています。

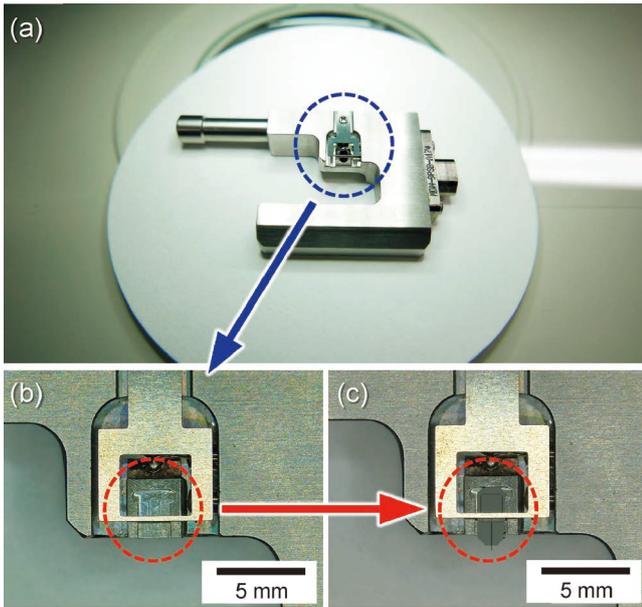


図15 カンチレバーホルダーへのカンチレバーの設置手順。(a) カンチレバーホルダーの外観写真(写真は Shimadzu 製)。(b) カンチレバーホルダーにおけるカンチレバー固定部の拡大写真。(c) 実際にカンチレバーを設置した場合の拡大写真。カンチレバーの台座自体が小型であるため、やや慎重な作業が必要になる。

図16に、周期的接触型 AFM を用いて半導体表面のナノインデンテーション後の圧痕を計測した実例⁽¹⁰⁾を示します。この圧痕は幅 100 nm 弱、高さ 10 nm ほどの大きさのくぼみとなっており、可視光を用いた計測では、波長による分解能の限界から形状を測定することができません。また、高い分解能を持つ SEM であっても、水平方向の放出電子量変化を計測している点で、細かい高さ情報の取得が本質的に不可能です。一方、AFM ではナノスケールの表面形状を 3 次元的に精密に取得できています。表面の 3 次元形状を精密に計測するという点では AFM がほぼ唯一の手法になっています。また、AFM では、高さ情報に加えて、カンチレバーの振動の位相変化も同時に取得しており、そこから位相像を得られます。位相像は位相の遅れを画像化したものであり、表面形状と粘弾性特性が合わさった像が得られるので、表面形状の特徴をより明確にすることも可能となっています。実際、図16の形状像(a)と位相像(b)を比較すると、位相像では圧子先端の尖った角部がより明確に観察できています。なお、AFM で観察される表面は基本的に酸化膜や付着分子を含んだ最表面そのものです。例えば、金属材料では酸化膜を含んだ表面形状を観察することになります。この点で、化学的に安定でない試料を計測する場合は、真空中や不活性ガス雰囲気中で実験を行う必要があります。

AFM は単に表面形状を精密に計測できるだけでなく、様々な応用が可能となっています。例えば、導電性のカンチレバーを用いれば局所の電気伝導性⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を取得できますし、磁性を持たせたカンチレバーを用いれば局所の磁性情報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を取得できます。カンチレバーの走査方法を工夫す

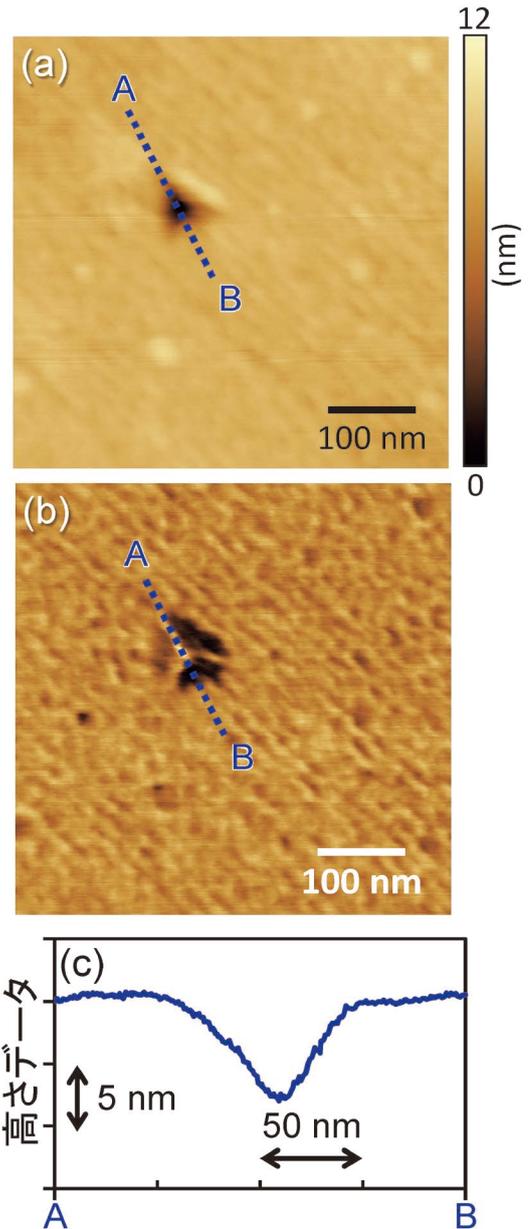


図16 原子間力顕微鏡を用いて半導体表面のナノインデンテーション圧痕を計測した実例。材料は硫化亜鉛単結晶の(001)面である。(a) 観察像、(b) 位相像、(c) 観察像中の線上から抽出した高さ像。nm オーダーの微小な構造を計測できていることがわかる。

ることで、摩擦や粘弾性などの力学的特性の取得も可能です⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これ以外にも、表面電位なども計測可能⁽¹⁷⁾です。最近では探針に小さな熱電対を組み込み、局所の熱伝導計測⁽¹⁸⁾が可能となった装置も市販されています。筆者の研究室でも、電気伝導性や光伝導、熱伝導などを計測する仕組みを導入しつつあります。今では、AFM は表面を高精度に計測できる装置にとどまらず、表面から局所の材料物性の計測できる最先端の装置として応用されていると言えます。一例として、図17は AFM による電気伝導性計測手法(Conductive AFM)の模式図です。この場合、カンチレバーに導電性のものを用い、さらにカンチレバーと試料間に電圧を印

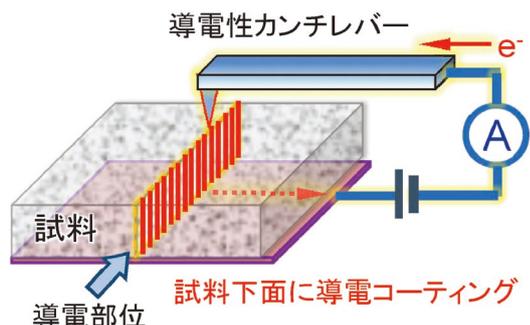


図17 原子間力顕微鏡による電気伝導性計測手法 (Conductive AFM) の模式図。導電性のカンチレバーを用いて、カンチレバーを含む系に電圧を印加することによって、試料局所の電気伝導性を計測できる。部位によって電気伝導率が異なる材料について、電気伝導の分布データを取得することが可能である。同時に、形状データも取得できるので、形状と電気伝導のマッピングも可能である。

加します。このときのカンチレバーと試料に流れる電流を検出します。なお、電流計測にあたってはカンチレバーと試料が密着する必要がありますので、接触型 AFM の方式を用いて計測します。接触型 AFM を利用するためカンチレバーは計測中もダメージを受けますので、しばしばデータが時々刻々と変化し計測データの定量性を得るのが困難なのがデメリットとなります。一方で、物性発現の起源が局所にあることを証明できる点が AFM を用いた物性計測の利点となります。

1-9-4 まとめ

本稿では、その他の組織観察法として多くの実験室で利用されている、共焦点レーザー顕微鏡法および走査型プローブ顕微鏡法について概説しました。共焦点レーザー顕微鏡は初学者でも使える簡易かつ高精度な表面形状計測装置となっており、まだ使っていない方には是非利用をお薦めしたいと思います。表面観察であっても数値データが得られるため、より科学的に表面形状を取り扱えるようになります。残念ながら、材料分野向けとなる共焦点レーザー顕微鏡の専門書を存じませんが、各メーカーが Web 上に解説を記載しています。また、走査型プローブ顕微鏡(特に原子間力顕微鏡)については、かつて友人向けの装置になってしまいましたが、現在は初学者でも利用可能な実験装置になっています。過去に所望の像を得られず利用を断念した方が多いかもしれませんが、現在は表面形状観察のツールとして十二分に使えるようになっています。また、高度な物性計測を表面から行える特徴的な実験装置となっていますので、是非ご利用を検討ください。走査型プローブ顕微鏡については専門書も多数ありますので、より詳しく勉強したい方は是非ご覧ください⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。本稿をきっかけに皆様の新たな研究展開がありますことを祈念します。

本稿の成果の一部は、科学研究費補助金の新学術領域研究 (JP19H05786) および JST さきがけ ナノ力学研究 (JPMJPR199A) として実施しました。また、本稿で利用した写真やデータの取得にあたっては、筆者主宰研究室の谷垣健一助教、李燕助教、松田政夫 研究員および補佐員の立川周子さんにご協力頂きました。厚く感謝申し上げます。

文 献

- (1) 山本剛久: までりあ, **60** (2021), 102-109.
- (2) 徳永智春: までりあ, **60** (2021), 225-233.
- (3) 徳永智春: までりあ, **60** (2021), 351-358.
- (4) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., **49** (1982), 57-61.
- (5) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett., **56** (1986), 930-933.
- (6) J. E. Jones: Proc. R. Soc. Lond., **106** (1924), 441-462.
- (7) J. E. Jones: Proc. R. Soc. Lond., **106** (1924), 463-477.
- (8) Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama and S. Morita: Science, **270** (1995), 1646-1648.
- (9) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer: Noncontact Atomic Force Microscopy, Springer, Berlin, (2002).
- (10) A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara and K. Matsunaga: Nano Lett., **21** (2021), 1962-1967.
- (11) S. J. O'shea, R. M. Atta and M. E. Welland: Review of scientific instruments, **66** (1995), 2508-2512.
- (12) A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Nature Mater., **2** (2003), 453-456.
- (13) J. J. Saenz, N. Garcia, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber and H.-J. Güntherodt: J. Appl. Phys., **62** (1987), 4293-4295.
- (14) I. Sugiyama, N. Shibata, Z. Wang, S. Kobayashi, Y. Yamamoto and Y. Ikuhara: Nature Nanotech., **8** (2013), 266-270.
- (15) R. M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Lüthi, L. Howald, H.-J. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh: Nature, **359** (1992), 133-135.
- (16) M. Radmacher, R. W. Tillmann, M. Fritz and H. E. Gaub: Science, **257** (1992), 1900-1905.
- (17) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett., **58** (1991), 2921-2923.
- (18) D. Varandani, K. Agarwal, J. Brugger and B. R. Mehta: Rev. Sci. Instrum., **87** (2016), 084903.
- (19) 日本表面科学会編: ナノテクノロジーのための走査型プローブ顕微鏡, 丸善(2002).
- (20) 森田清三: 走査型プローブ顕微鏡—基礎と未来予測, 丸善 (2000).



中村篤智

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年3月 東京大学大学院工学系研究科 博士課程修了
 2005年4月 大阪市立大学大学院工学研究科 講師
 2012年4月 名古屋大学大学院工学研究科 准教授
 2021年4月- 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授 (現職)
 専門分野: ナノ計測, 結晶塑性, ナノ力学, 転位機能コア
 ©セラミックスや半導体を中心とした最先端の材料を対象に原子・電子のスケールから物質・材料の強さの根源の解明と原子配列制御による材料機能開拓に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

PWHT 対応フラックス入りワイヤ TRUSTARC™ DW-A61LSR・TRUSTARC™ DW-A62LSR の開発

井元 雅弘^{*1)} 名古 秀徳^{*2)} 岡崎 喜臣^{*3)} 北川 良彦^{*4)}
高和 真名^{*5)} 笹倉 秀司^{*4)} 永見 正行^{*4)} 加納 覚^{*4)}

1. はじめに

溶接施工後、溶接によって導入された残留応力を低減し、じん性や疲労特性を向上させることを目的に溶接後熱処理 (Post weld heat treatment, 以下 PWHT という) が球形タンクや圧力容器など構造物の建造において行われる。近年のエネルギー需要増大に伴ってこれら構造物は大型化が進み、また高圧力環境で使用される傾向にあり、適用される鋼材の高強度化も進んでいる。鋼材の高強度化に伴って、溶接材料もより高強度のものが要求されることに加え、溶接施工の高効率性から、全姿勢の溶接性に優れたルチール系フラックス入りワイヤ (Flux-cored Wire, 以下 FCW という) が要望されている。一方、引張強さ 610 MPa 級鋼 (以下、HT610 という) 用以上の従来のルチール系 FCW による溶接金属では、PWHT 後じん性が大きく低下する課題があった。PWHT 後のぜい化の従来知見として、引張強さ 550 MPa 級鋼用以下の溶接金属では、不純物元素の Nb, V が炭化物を形成して析出硬化を起こすことが一因であると考えられていた⁽¹⁾。しかしながら、これら不純物元素を低減するだけでは、HT610 級鋼用以上の溶接金属は、PWHT 後に十分なじん性が得られず、さらなる組織制御によるじん性向上が必要であった。

また、油井管や LPG タンクなどのサワーガス環境下では、硫化水素が原因となって、硫化物応力腐食割れ (Sulphide Stress Corrosion Cracking, 以下 SSCC という) が問題となる。これに対し、米国防蝕技術協会 (National Associa-

tion of Corrosion Engineers, 以下 NACE という) の規格では (NACE MR0175), 溶接金属中の Ni 含有量が 1% 未満に規制されている。そのため、NACE 規格対応のためには Ni 添加量を抑制した上で、PWHT 対応可能な溶接金属を開発する必要があった。本報では、新たに開発した高張力鋼用 PWHT 対応高じん性 FCW の設計の考え方と各種性能を紹介する。

2. 開発技術

(1) 粒界脆化の抑制

PWHT 後のシャルピー試験片の破面では旧オーステナイト粒界に沿った粒界破壊が観察されており、PWHT 後、粒界破壊が助長されることで、吸収エネルギーの低下が生じたと考えられた⁽²⁾。PWHT 後の組織変化として、図 1 に示すように旧オーステナイト粒界上に粗大な炭化物 (セメントナイト) が析出し、図 2 に示すように、旧オーステナイト粒界の炭化物サイズが大きくなるほど -40°C の吸収エネルギーが低下する傾向が見られた。そのため、これらの炭化物が粒界破壊の起点となる可能性が示唆された。また、P などの不純物偏析が PWHT 中に促進されると考えられ、PWHT 後のじん性確保のため、粒界炭化物の微細化と不純物偏析を抑制するための合金元素設計を行った。炭化物形成挙動について

旧オーステナイト粒界

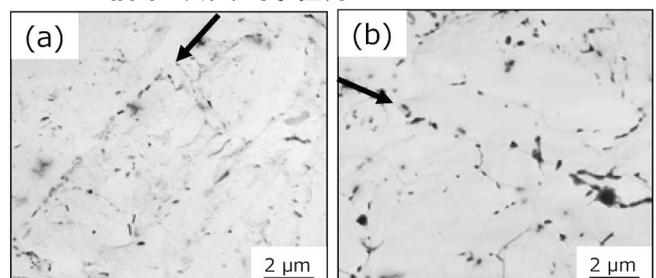


図 1 (a)溶接ままと (b)PWHT 後の TEM 観察組織⁽²⁾。

* 神戸製鋼所
材料研究所：1) 研究員, 2) 主任部員, 3) 所長
溶接事業部門：4) 主任研究員, 5) 研究員
Development of Flux Cored Wire for PWHT “TRUSTARC™ DW-A61LSR” and “TRUSTARC™ DW-A62LSR”; Masahiro Inomoto, Hidenori Nako, Yoshitomi Okazaki, Yoshihiko Kitagawa, Mana Takawa, Shuji Sasakura, Masayuki Nagami, Satoru Kano (KOBE STEEL, LTD.)
2022年11月1日受理 [doi:10.2320/materia.62.122]

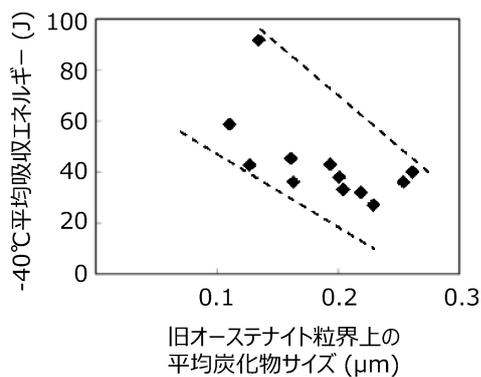


図2 旧オーステナイト粒界上の平均炭化物サイズと -40°C 平均吸収エネルギーの相関⁽²⁾。

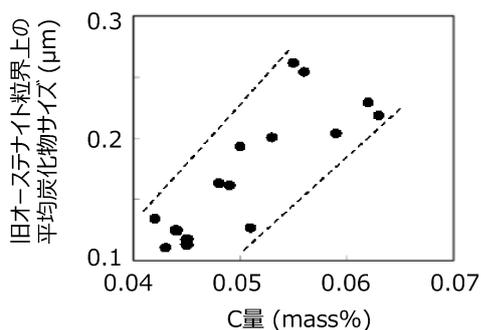


図3 C量と旧オーステナイト粒界上の平均炭化物サイズの相関⁽²⁾。

は、Cおよび主要な炭化物形成元素であるMoに着目した。

図3にC量と旧オーステナイト粒界上の炭化物サイズとの関係を示すが、C量増加により炭化物サイズが粗大化することがわかる。C量の低減は炭化物サイズの微細化の観点から有効と考えられる一方で、過剰なC量の低減は溶接金属の焼入れ性低下により、粗大な粒界フェライトを形成して、溶接ままのじん性低下を招くため、0.04%以上の設計とした。

図4にMo量と炭化物サイズの相関および -40°C 吸収エネルギーの関係を示す。Moを添加することで、炭化物サイズが微細化する傾向にある。しかしながら、0.4%を超えると吸収エネルギーの低下が顕著となった。図5に0.2%と0.6%MoにおけるTEM観察像を示す。0.6%Moにおいては、マトリクス中に微細な Mo_2C が増加し、2次硬化によるぜい化の影響が作用した結果と推察され、Mo添加量は0.4%以下にすることが望ましいと考えられる。

SiおよびMnはPの粒界偏析を助長するという知見⁽³⁾および強度とじん性とのバランスの観点から、従来材からSi、Mnの添加量を低減することで、Niが1%以上の成分系(2.5%Ni系)の設計を確立した。

(2) 低温強度の上昇抑制

Niは低温じん性改善に有効な元素と知られており、そのメカニズムとして低温で固溶軟化⁽⁴⁾することが報告されている。Ni代替可能な元素を検討し、PWHT後の溶着金属を用いて低温引張試験の降伏挙動を評価した。図6はCuフリー材とCu添加材の -120°C と室温の上降伏応力の差を整理したものであり、同じNi添加量(0.9%)であっても、Cu添加

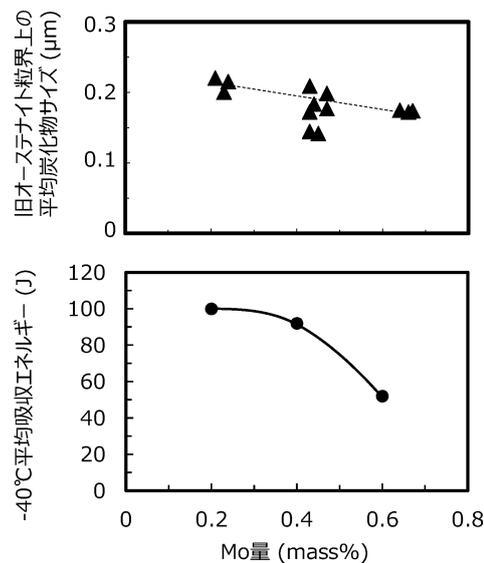


図4 Mo量と旧オーステナイト粒界上の炭化物サイズおよび吸収エネルギーの相関⁽²⁾。

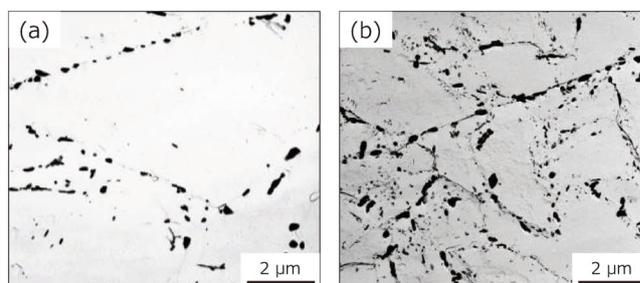


図5 Mo量(a)0.2%および(b)0.6%の溶接金属のPWHT後TEM観察組織⁽²⁾。

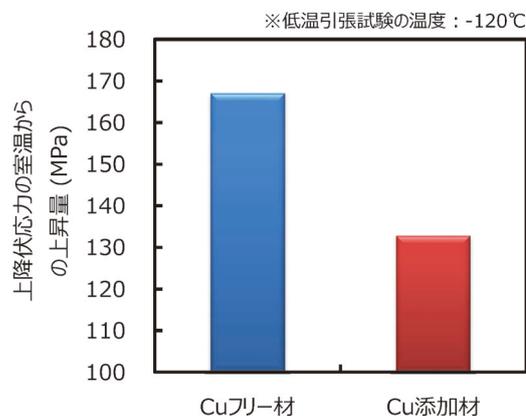


図6 Cu添加による低温の強度上昇抑制効果。

によって低温における上降伏応力の上昇を抑制する効果があることを見出した。このCu添加の効果を活用することで、Niが1%未満の成分系での最適合金元素成分の設計を行った。

3. 開発材の諸特性

本技術を適用してHT610MPa級鋼用の溶接ワイヤとしてNACE規格対応のTRUSTARC™ DW-A61LSR(Ni<1%)

表1 溶着金属の化学成分(mass%)⁽⁵⁾.

ワイヤ銘柄	C	Si	Mn	P	S	Ni	その他
TRUSTARC™ DW-A61LSR	0.05	0.16	1.39	0.007	0.004	0.92	Cu, Mo, Ti, B
TRUSTARC™ DW-A62LSR	0.05	0.14	1.29	0.007	0.008	2.59	Mo, Ti, B

表2 溶接条件.

平均入熱	1.2 - 1.4kJ/mm
シールドガス	Ar+20%CO ₂
予熱温度	90 - 110℃
パス間温度	140 - 160℃

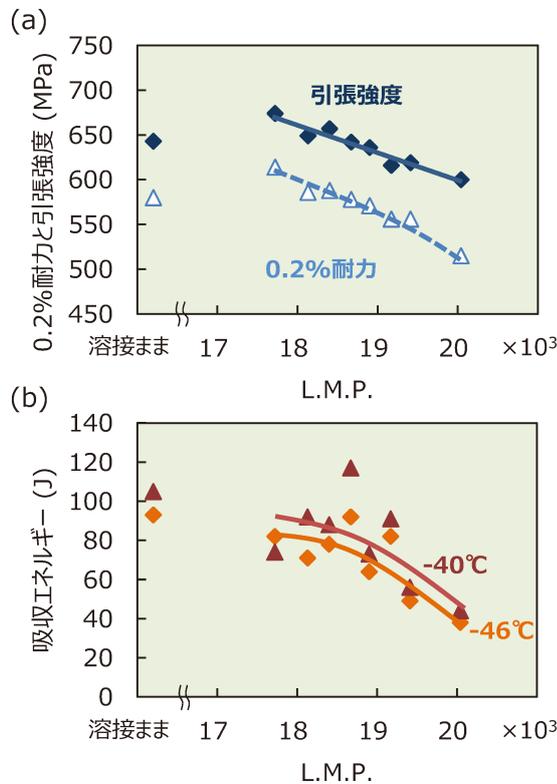


図7 TRUSTARC™ DW-A61LSR における L.M.P. と (a) 強度, (b) 吸収エネルギーの相関⁽⁵⁾.

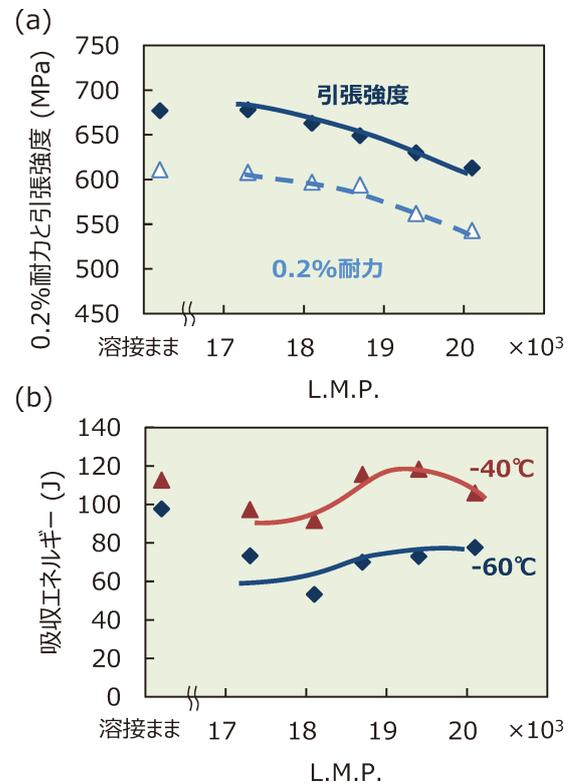


図8 TRUSTARC™ DW-A62LSR における L.M.P. と (a) 強度, (b) 吸収エネルギーの相関⁽⁵⁾.

と高じん性タイプの TRUSTARC™ DW-A62LSR (Ni ≧ 1%) の 2 種類のワイヤを開発した。PWHT 後の溶着金属の特性を以下に紹介する。表 1, 2 に開発ワイヤで作製した溶着金属の化学成分および溶接施工条件を示し, 図 7, 8 に Larson Miller Parameter (L.M.P.) と強度の相関および L.M.P. とシャルピー吸収エネルギーの相関を示す⁽⁵⁾。いずれのワイヤ銘柄も溶接ままおよび L.M.P. = 18.7 × 10³ 以下に相当する PWHT 後で, 引張強度は 620 MPa (90ksi) を満足できる。また, PWHT 後も -40℃ において良好な吸収エネルギーを示しており, PWHT 後の低温じん性確保が達成できていることがわかる。また Cu 添加による SSCC 特性への影響についても確認した。表 3 は, Ni 添加量 (0.9%) を揃えて, Cu フリー材と Cu 添加材の溶接ままと PWHT 後の溶着金属における SSCC 特性を NACE TM0177 Method B に準拠し, 評価した結果である。なお PWHT 条件は, L.M.P. = 18.7 × 10³ 相当の条件とした。80% AYS (Actual yield stress) の応力を負荷した条件で, いずれもクラックの発生は無く, 実用上十分な耐 SSCC 特性を有することを確認した。

4. 特許および実用化状況

PWHT 後も機械的特性に優れた高強度 FCW を開発し,

表3 溶接ままと PWHT 後の溶着金属の SSCC 試験結果.

クラック発生判定	
Cu フリー材	○
Cu 添加材	○

※○: クラック無し

海洋構造物をはじめとして, 低温タンクなどのエネルギー分野に適用可能な溶接材料として, 適用拡大が期待される。本報で紹介した PWHT 対応 FCW に関連する特許は特許 6399983 号, 特許 6399984 号の 2 件が登録されており, 特開 2022-97255, 特開 2022-97256 の 2 件が公開されている。

文 献

- (1) 細井宏一, 平田好則: 溶接学会論文集, **34**(2016), 81-92.
- (2) 北川良彦, 笹倉秀司, 井元雅弘, 名古屋秀徳, 岡崎喜臣: 神戸製鋼技報, **67**(2018), 11-15.
- (3) 例えば, 亀田 純: 日本金属学会会報, **19**(1980), 595-603.
- (4) 前野圭輝, 田中将己, 吉村信幸, 白幡浩幸, 潮田浩作, 東田賢二: 鉄と鋼, **98**(2012), 667-674.
- (5) <https://www.kobelco.co.jp/welding/industries/offshore-structure.html>

強度，耐熱性およびせん断加工性に優れた 無酸素銅「MOFC®-HR (Heat Resistance)」の開発

飯原 智美¹⁾ 森川 健二¹⁾* 福岡 航世¹⁾ 伊藤 優樹²⁾
末廣 健一郎²⁾ 船木 真一²⁾* 牧 一誠³⁾

1. 緒 言

近年，電気自動車の普及や再生可能エネルギーの導入に伴い，電気機器には大電流と高い放熱性が求められ，銅材料の中でも最も高い導電率と熱伝導率を特長とする無酸素銅に注目が集まっている．無酸素銅は高い導電率を有する反面，強度と耐熱性は銅材料の中で最も低いことから用途には制限がある．また，無酸素銅はプレス機械を用いたせん断加工にも課題がある⁽¹⁾．無酸素銅は強度が低いため，せん断加工を施す際に変形しやすく，大きなだれやかえりが発生して寸法精度が低い傾向にある．従来，強度，耐熱性，せん断加工性のいずれかが重要視される場合には，導電率は犠牲になるものの，強度，耐熱性またはせん断加工性に優れた銅合金が多用されてきた．今後の電気自動車のさらなる普及や再生可能エネルギーの導入拡大のためには，無酸素銅の高い導電率と熱伝導率を保持したまま，強度，耐熱性およびせん断加工性を高めた新たな銅材料の開発が望まれている．

2. 新規無酸素銅の開発コンセプト

導電性，強度，耐熱性，せん断加工性を兼ね備えた銅材料を設計するにあたり，我々は極微量の添加元素による無酸素銅への耐熱性の付与に着目した．これによって，既存の無酸

素銅で発生する加工発熱による軟化を抑制できることから，無酸素銅の加工硬化による高強度化が見込まれ，この高強度化が優れたせん断加工性をもたらすと推察したからである．この極微量の添加元素として Mg の活用を図った．Mg は有効原子半径が大きい⁽²⁾，比抵抗増加が小さい⁽³⁾，豊富な埋蔵資源という特徴を有し，0.4~6 at% (0.15~2.4 mass%) の高濃度の固溶で強度や耐熱性を大幅に向上させる優れた添加元素として報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾．さらに，金属価格や環境負荷を考慮すると，Mg が高耐熱性の無酸素銅を実現するための極微量元素として有望であると判断し，新規無酸素銅の開発に着手した．

図 1 に極微量の添加元素が無酸素銅の導電率(比抵抗 1.7241 $\mu\Omega\text{cm}$ の焼鈍標準純銅を 100% IACS とした導電率)に与える影響を示す．本試験では，500 atppm 以下の極微量の種々の元素を無酸素銅に添加し，結晶粒径を統一し，仕上げ圧延率を 75% として，厚さ 0.5 mm の薄板を作製し，評価している．図 1 から Mg と Ag は，Sn, P および Ti と比べ，添加に伴う導電率の低下が非常に小さいことが分かる．この導電率の低下傾向は，過去の報告⁽³⁾⁽⁶⁾から計算される導電率の低下傾向とほぼ一致している．次に，極微量の添加元素が半軟化温度に及ぼす影響を図 2 に示す．半軟化温度は，耐熱性の指標であり，各温度で 1 時間の熱処理をした後に

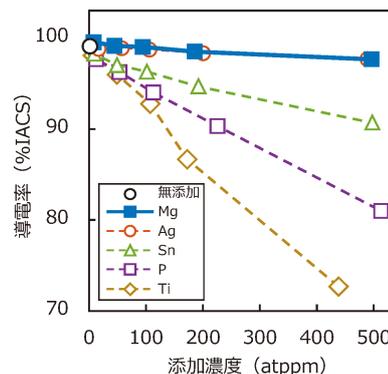


図 1 極微量の添加元素が導電率に与える影響．

* 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 金属材料領域

1) 研究員 2) 専任研究員 3) 上席研究員

** 三菱マテリアル株式会社 若松製作所 開発部

1) 係員 2) 部長

Development of MOFC-HR: High Strength, High Heat-Resistance Oxygen-Free Copper with Superior Shearing Quality; Tomomi Iihara, Kosei Fukuoka, Yuki Ito, Kenichiro Suehiro, and Kazunari Maki (*Mitsubishi Materials Corporation, Innovation Center)

Kenji Morikawa and Shinichi Funaki (**Mitsubishi Materials Corporation, Wakamatsu Plant)

2022年11月1日受理[doi:10.2320/materia.62.125]

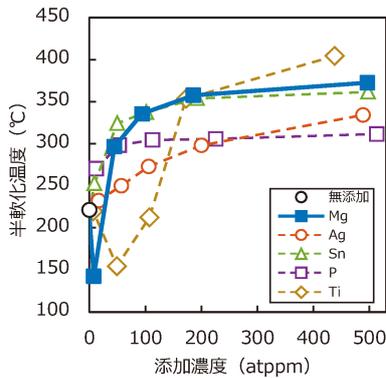


図2 極微量の添加元素が半軟化温度に与える影響。

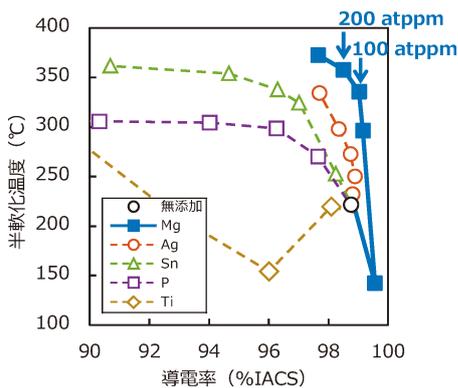


図3 各組成における導電率と半軟化温度の関係。

硬度を測定し、硬度が熱処理前の値とフルアニール状態の値との中間値になる熱処理温度を指している。Mgは100 atppm という極微量の添加で半軟化温度が約340°Cまで上昇し、無添加材より100°C以上も高くなることから分かる。Mgを200 atppm 添加すれば半軟化温度は350°Cを超え、SnやTiに匹敵している。図3に各組成における導電率と半軟化温度の関係を示す。ここで特筆すべきは、Mgが他の添加元素に比べて、良好な導電率と半軟化温度の特性バランスを示している事である。特に、Mgが100~200 atppm (40~80 mass ppm) という極めて希薄な状態において、高い導電率を維持しつつ半軟化温度が高い傾向にあるため、他の元素を大きく上回る高い水準で導電率-半軟化温度バランスを実現できることが見出された。

この発見を活用して、強度、耐熱性、せん断加工性を兼ね備えた無酸素銅「MOFC[®]-HR (Heat Resistance)」を開発した。MOFC-HRの組成と特性を無酸素銅やタフピッチ銅とともに表1に示す。MOFC-HRは無酸素銅、タフピッチ銅と並び銅材料の中で最も高い導電率101%IACS、熱伝導率391 W/m・Kを有しつつ、Mgの極微量添加により既存の無酸素銅では実現できなかった強度と耐熱性の大幅な向上を実現している。高導電性と高強度を併せ持つ材料であることから、導電性に劣る銅合金を代替して、大電流化や高放熱化が可能である。さらに、高い耐熱性を有するため、熱処理を伴う電気機器の製造工程に対応できるほか、大電流を流した場合の温度上昇や、熱負荷の高い使用環境下においても特性の劣化が少なく、幅広い用途での使用が可能となる。これら

表1 MOFC-HRの組成、特性一覧ならびに無酸素銅、タフピッチ銅との特性比較。

組成 (mass ppm)	導電率 (%IACS)	熱伝導率 (W/m·K)	水素脆性	質別	引張強度 (MPa)		半軟化温度 (°C)
					1/2H	H	
MOFC-HR Mg: 70	101	391	なし	1/2H	252	433	
				H	317	371	
				EH	370	361	
				SH	386	353	
無酸素銅 -	101	391	なし	1/2H	252	335	
				H	298	275	
タフピッチ銅 O: 250	101	391	あり	1/2H	246	311	
				H	302	238	

の優れた材料特性に加えて、MOFC-HRは酸素濃度が非常に低いことから水素脆化が生じず、溶接やろう付けにも適している。

3. 新規無酸素銅の特徴

(1) 引張強度

Mgの極微量添加により半軟化温度が大幅に上昇しており、製造中の加工発熱による軟化を抑制でき、従来よりも大きな加工硬化を実現する事ができるため、既存の無酸素銅では達成できない水準にまで強度を高めている。図4にMOFC-HRと無酸素銅の強度比較を示す。既存の無酸素銅の強度は250~300 MPa程度にとどまっているが、MOFC-HRは約400 MPaまでの強度に対応しており、既存の無酸素銅から100 MPa程度の高強度化を実現している。

(2) 耐熱性

図5にMOFC-HRと無酸素銅を各温度で1時間熱処理した後の硬度を示す。この等時焼鈍軟化曲線から、無酸素銅の半軟化温度は275°Cであるが、MOFC-HRでは質別1/2Hで433°C、質別H、EH、SHではそれぞれ371°C、361°C、353°Cであり、全ての質別で半軟化温度が350°Cを超えている。同等の強度を有する質別Hと比較した場合、MOFC-HRは無酸素銅に比べて半軟化温度が約100°Cも高い。

(3) せん断加工性

通電・放熱部材にはせん断加工による切断成形が多用されるが、所望の寸法や形状を得るために、だれやかえりが小さ

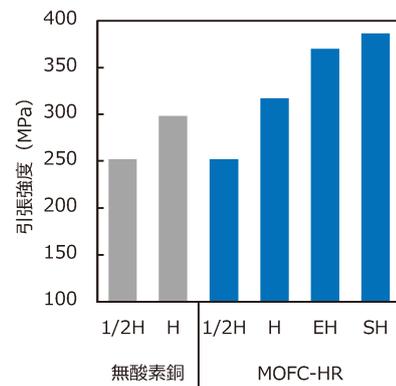


図4 MOFC-HRと無酸素銅の引張強度比較。

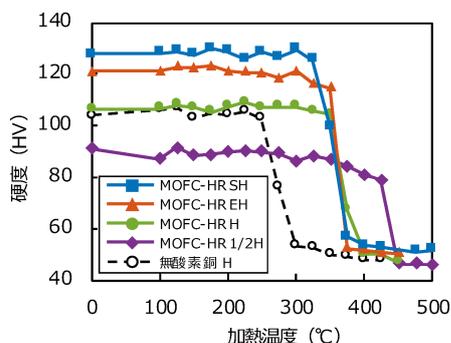


図5 MOFC-HRと無酸素銅の等時焼鈍軟化特性.

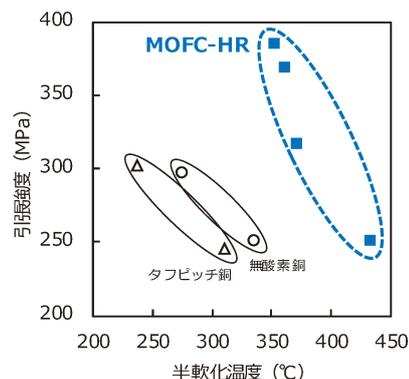


図7 MOFC-HR, 無酸素銅およびタフピッチ銅の引張強度と半軟化温度.

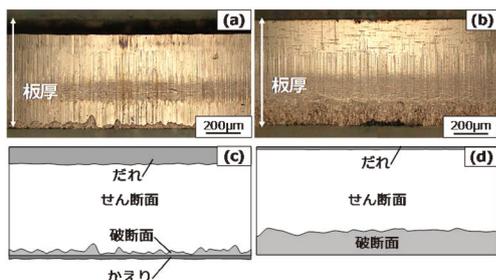


図6 MOFC-HRと無酸素銅のせん断加工による切口面.
無酸素銅(質別1/2H): (a)光学顕微鏡写真, (c)模式図
MOFC-HR(質別SH): (b)光学顕微鏡写真, (d)模式図.

いことが望まれる. 図6にMOFC-HRと無酸素銅を同一条件でせん断加工を行った際の切口面を示す. 無酸素銅は, せん断面と破断面における破断面の比率が非常に低く, 大きなだれとかえりが発生している. このかえりとだれは寸法精度の低下をもたらし, かえりは安全面でも問題となりやすい. 一方で, 強度が高いMOFC-HRは, 破断面の比率が高く, だれとかえりが小さいことから, 複雑な形状を高精度に切断する際に適している. 一般に, 銅材料は加工硬化による強度上昇に伴って, 破断面比率が増加し, だれとかえりが小さくなる傾向があり, この傾向に本結果は整合している.

4. 新規無酸素銅の将来性と発展性

今回我々は, Mgが40~80 mass ppmという極めて希薄な状態において, 高い導電率を保持しながら半軟化温度の大幅な上昇をもたらすことを発見した. さらに, これを活用して, 導電率と熱伝導率を損なうことなく, 既存の無酸素銅では実現できなかった強度, 耐熱性およびせん断加工性を兼ね備えた新規無酸素銅「MOFC®-HR(Heat Resistance)」を開

発した. 図7にMOFC-HR, 無酸素銅およびタフピッチ銅の強度と半軟化温度を示す. MOFC-HRは無酸素銅, タフピッチ銅と比較して, 卓越した強度-半軟化温度バランスを示すことは注目に値する. この優れた諸特性により, MOFC-HRは導電性と放熱性に加えて, 強度, 耐熱性またはせん断加工性が重要視されるリードフレーム, 端子, バスバー, タブリード, ヒューズなど多種多様な電気機器・部品の材料として最適であり, 無酸素銅の用途範囲を大きく広げることが可能である. さらに強度や耐熱性に劣る既存の無酸素銅と置き換えることにより電気機器の信頼性を向上させることや, 導電率が低い銅合金との代替によって電気機器を高性能化することも可能であることから, 次世代の無酸素銅として大いに注目を集めており, 電動化社会での通電・放熱部材のスタンダードとなることが期待される. 関連特許は, 国内や海外で10件以上出願され, 例えば日本国特許第7078070号として権利化されている. また, MOFC-HRは銅開発協会(CDA)にC10850として登録され, 無酸素銅やタフピッチ銅と並ぶ最高水準の導電率を有する銅材料として認められている.

文 献

- (1) 宅野直毅, 山道哲雄, 小島 陽, 鎌土重晴, 伊藤裕一, 上野輝生: 伸銅技術研究会誌, **37**(1998), 44-50.
- (2) H. W. King: J. Mater. Sci., **1**(1966), 79-90.
- (3) J. O. Linde: Helv. Phys. Acta, **41**(1968) 1007-1015.
- (4) K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga and H. Mori: Scr. Mater., **68**(2013), 777-780.
- (5) 松永裕隆, 牧 一誠, 有澤周平, 秋坂佳輝, 西村 透, 森広行: まてりあ, **56**(2017), 88-90.
- (6) 小松伸也: 銅と銅合金, **41**(2002), 1-9.

科学館めぐり

本多光太郎資料館(愛知県岡崎市)

文責：愛知教育大学 北村 一 浩
(2022年10月訪問)

今回は、愛知県岡崎市欠町大山田にある「本多光太郎資料館」を紹介する。本多光太郎博士は1870年に現在の愛知県岡崎市新堀町字大庭に生まれた。1877年に、桑子学校(矢作南小学校の前身)に入学し、1881年に随念寺の高等小学校に進学した。出身校の矢作南小学校には、本多光太郎博士の胸像が建っている⁽¹⁾。1887年まで地元岡崎で過ごした後上京し、1894年に東京帝国大学に入学した。1907年からはドイツやイギリスに留学し、帰国後東北帝国大学理科大学の教授となった。1916年に東北帝国大学理科大学理化学研究所主任となり、強力な磁石鋼であるKS磁石を1916年に発明した。1933年には、KS磁石の4倍近い保磁力を持つ新KS鋼を発明し、1951年に文化勲章を受賞した。1961年に郷土が生んだ世界的物理学者として岡崎名誉市民に推挙された⁽²⁾。

「本多光太郎資料館」は、1969年に岡崎市新堀町の生家から博士の勉強部屋であった建物の寄贈を受け、1982年に岡崎市の東公園に整備された⁽³⁾。東公園は、1928年(昭和3年)開園という歴史のある公園で、26.9haという広大な敷地の中に、動物園、花菖蒲園、恐竜モニュメント、文化施設などがあり、市民に大変人気がある。文化施設には、「本多光太郎資料館」の他に日本風景論で知られる岡崎市康生町出身の地理学者、「志賀重昂の墓と銅像」、三河男子の奮起を鼓舞した「三河男児歌碑」、東京の志賀重昂屋敷内に建てられ、公園開園直後の1929年(昭和4年)に移築された「南北亭」、旧岡崎藩主本多家の末裔にあたる本多忠次が1932年(昭和7年)に建てた洋館を移築保存した「日本多忠次郎」などがある。

本多光太郎資料館の外観を図1に示す。資料館には、1階に第1から3の3つの展示室があり、2階には、第4展示室として当時の勉強部屋が再現されている。

第1展示室(図2)には、本多光太郎の偉業が展示されている。第1展示室右前のショーケースには、「KS磁石」(図3)、「NKS磁石」、「フェライト磁石」、「コバルト磁石」、「希土類一鉄一ボロン磁石」、の各永久磁石の展示と、永久磁石の発展過程、各種磁石の用途の説明がされている。また、パーマロイ(高透磁率材料[†]、図4)、アルフェル(磁歪合金^{**}、図5)、



図1 本多光太郎資料館の外観。



図2 第1展示室の展示内容。



図3 KS磁石の展示。



図4 パーマロイの展示。

[†] 高透磁率材料：磁気の変化に対して敏感に反応する材料であり、Fe-Ni合金などが挙げられる。

^{**} 磁歪合金：材料に磁場が作用すると形状が変化する合金のこと。Fe-Co合金やFe-Ga合金などが挙げられる。

センダスト(後述)などが写真や現物で展示されている。右奥のショーケースには、「つとめてやむな」の色紙や博士に関する様々な文献が展示されている。左側の机には、写真や新

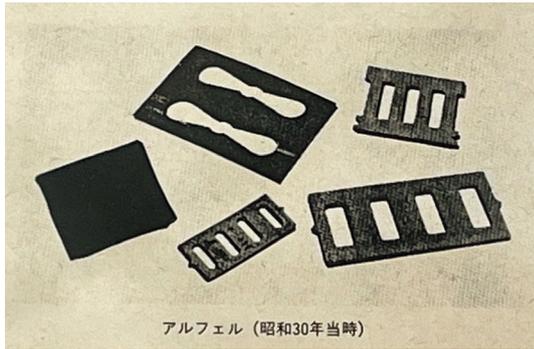


図5 アルフェルの展示.



図8 第4展示室の展示内容.



図6 第2展示室の展示内容.



図9 センダストの展示.



図7 第3展示室の展示内容.

聞記事のスクラップが展示されている。左側の壁には、博士の生家と妙源寺(桑子学校)の写真が飾られている。

第2展示室は、本多光太郎博士の半生を紹介した映画「つとめてやむな」が流されている(図6)。壁には、1922年に博士がアインシュタイン、愛知敬一、日下部四郎太と一緒に写っている写真と東北大学金属材料研究所の写真が飾られている。

第3展示室には、「magnet Robot KS君」が、磁石の応用品と一緒に展示されており、部屋に入るとロボットが動き出す(図7)。ロボットからは、最初に本多光太郎博士の音声、次にロボットによる資料館の説明や、博士の功績・偉業

の説明が行われた。ロボットは、磁石材料がスピーカー、モーター、電話、マッサージ器、冷蔵庫、エアーコンプレッサー、テレビ、電子レンジなどに应用されていることを説明した。

2階の第4展示室には、博士の勉強部屋が再現されている(図8)。勉強部屋には、畳の上に机と座布団が、机の上には「小学化学書」が置かれている。

科学館で見つけた金属材料!“センダスト”

センダスト(図9)はFe-10Si-6Al(mass%)の合金で、1932年に東北大学金属材料研究所の増本量博士らが発明した。仙台で発明された圧粉材***であるため、本多光太郎博士が「センダスト」と命名した⁽⁴⁾。センダストは通信機器の圧粉鉄心の需要に応えるために、1940年代から大量に生産された。センダストは耐摩耗性を生かし、磁気ヘッドや磁気カードの読み取り装置として現在も使われている⁽⁵⁾。2022年、東北大学博士後期課程2年の赤松昇馬氏と大兼幹彦教授らのグループが、センダストの軟磁気特性発現機構の解明を行うとともに、原子規則度の制御により広範囲の組成で軟磁性特性が現れることを発見した⁽⁶⁾。さらに優れた軟磁気特性を示す薄膜材料の作製にも成功し、最先端のスピントロニクス材料として応用可能であることを示すなど、この合金の超高感度磁気センサへの応用が期待されている⁽⁶⁾。

*** 圧粉材：合金を粉末にして金型などに押し固めたものを言う。

文 献

- (1) 月報 岡崎の教育, 5(1985), 8.
- (2) <https://okazaki-kanko.jp/feature/higashi-park/hondakotaro-museum>[閲覧日2022年12月17日]
- (3) https://yhistoricalplace2.web.fc2.com/historical_place/kotaro_honda_okazaki/index.html[閲覧日2022年12月17日]
- (4) 山本達治: 日本応用磁気学会誌, 3(1979), 71-76.
- (5) 石川賢一: IMR ニュース KINKEN, 59(2009), 5-6.
- (6) S. Akamatsu, M. Oogane and M. Tsunoda *et al.*: Appl. Phys. Lett., 120(2022), 242406
(2022年11月30日受理)[doi:10.2320/materia.62.128]

本多光太郎資料館へのアクセス

(〒444-0011 岡崎市欠町大山田 9-1)

*名鉄: 東岡崎駅北口よりバスで20分「東公園口」下車徒歩7分

*車: 東名高速「岡崎インター」より豊田方面へ約1000m

URL: <https://okazaki-kanko.jp/feature/higashi-park/hondakotaro-museum>



研究所紹介

兵庫県立大学高度産業科学 技術研究所のご紹介

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所；所長
鈴木 哲

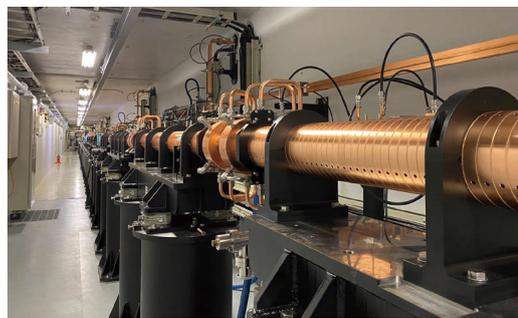


図1 新設された線型加速器。(オンラインカラー)

1. はじめに

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所⁽¹⁾は、放射光施設ニュースバルを運用している研究所である。ニュースバル放射光施設は、大型放射光施設 SPring-8 の敷地内に兵庫県が設置し、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所が運営を行っている。ニュースバルは、蓄積リング周長約 120 m、蓄積電子エネルギー 1~1.5 GeV の中型放射光施設であり、大学が所有する放射光施設としては国内で最大規模である。SPring-8 が超高輝度の硬 X 線放射光発生に特徴があることに対して、ニュースバルはよりエネルギーの低い極端紫外光から軟 X 線領域の放射光を主に発生し、相補的な利用が可能となっている。ニュースバルは、大学の運用する放射光施設として研究や教育に供されていることはもちろんであるが、兵庫県内企業等との共同研究により新産業技術基盤の創出を図り、産業支援を推進することも大きな目的としている。

2. ニュースバル新入射器の運用

電子蓄積リングは自ら電子ビームを生成することはできない。このため、高エネルギー電子ビームを生成し電子蓄積リングに入射する別の加速器(入射器)が必要である。ニュースバルの電子蓄積リングは建設当初より SPring-8 線型加速器からの振り分けにより電子ビームの供給を受けていた。しかし、2020年より SPring-8 は X 線自由電子レーザー施設 SACLA から電子ビームの供給を受けており、従来の SPring-8 線型加速器は運用が停止されることになった。これに伴い理化学研究所の支援を受けてニュースバル専用入射器として新たな線型加速器を2020年に建設し、2021年から運用を開始した(図1)。新入射器の設置により、ニュースバルの運用は SPring-8 から独立したため、ニュースバルユーザーの要望に合わせた運用スケジュールの策定が可能となっている。また蓄積電流も当初の 300 mA から 350 mA に増強され(1 GeV 運転時)、より高輝度な放射光が得られるようになっている。

3. ニュースバルでの研究の概要

ニュースバルでの研究は、①光源開発、②半導体微細加工技術、③LIGA プロセス応用、④材料分析技術の4つの分野に大きく分けられる。

光源開発グループでは、自由電子レーザーによる超短パルス光の生成実験やその特性の評価、将来の運転自動化に向けた機械学習による加速器の制御などの研究が精力的に進められている。またレーザーコンプトン散乱により発生する γ 線を利用した研究も行っている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。海外ユーザーも多く、学術的に高い評価を得ている。

半導体微細加工技術に関しては、長年に渡る極端紫外線リ

ソグラフィ(EUVL)の研究開発が2020年に本格的な量産技術に適用されるという形で結実することとなった。EUVL に関連する多くの企業がニュースバルを利用した研究開発を進めている。今後は BEUVL(Beyond EUVL)に向けて更なる短波長化を進めていく。

LIGA プロセス分野では放射光を用いた加工で得られる高アスペクト比構造を活かした応用研究が展開されている。3次元微細流路構造の小型医療検査システム、化学的に安定であるために加工が困難であったポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のデバイス化、内視鏡などへの応用を目指したマイクロ・ギアの開発などが進められている。

材料分析技術分野ではニュースバルの特徴である軟 X 線を利用した吸収分光、発光分光、光電子分光、反射率計測などによる研究が行われている。また産業界からの要望の強い動作中蓄電池の分析などのいわゆるオペランド分析技術の開発を積極的に進めている。更に軟 X 線に加えテnder X 線、硬 X 線ビームラインの建設を進めており、軽元素から重元素までニュースバルでワンストップ分析を可能にし、ユーザーの利便性向上を目指している。

4. ニュースバルでの教育

兵庫県立大学⁽⁵⁾では放射光施設を運用する数少ない大学の一つとして、ニュースバルを利用した特色ある教育が展開されている。高度産業科学技術研究所の教員は他の材料系の教員とともに大学院工学研究科の材料・放射光専攻に所属している。「放射光」という言葉を含む専攻を有する大学はそう多くないと思われる。また工学部機械・材料工学科材料工学コースの3年生はニュースバルでの放射光実習を2回実施することになっている。もちろんニュースバルは高度産業科学技術研究所に配属された学部学生や大学院生の研究にも存分に利用されている。

5. おわりに

我々は、県立大学が運営するニュースバルが兵庫県近郊の産業界などの人々にとってより身近な存在になれば、とかねてより願っている。興味を持たれた方は気軽にお問い合わせ頂ければ幸いです⁽⁶⁾。

文 献

- (1) 高度産業科学技術研究所 <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/> (2022年11月15日閲覧)
- (2) I. Gheorghe, *et al.*: Phys. Rev. C, **96**(2017), 044604.
- (3) P. Gros, *et al.*: Astroparticle Phys., **97**(2018), 10.
- (4) H. Utsumomiya, *et al.*: Phys. Rev. C, **99**(2019), 024609.
- (5) 兵庫県立大学工学部・大学院工学研究科 <https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/index.html> (2022年11月15日閲覧)
- (6) 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所事務局：
E-mail: cast-clerk[at]lasti.u-hyogo.ac.jp
(2022年9月20日受理) [doi:10.2320/materia.62.131]
(連絡先：〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2)

純鉄圧粉磁心の保磁力定量解析と材料開発への応用

高下拓也* 中村剛慶** 竹原万莉那**

1. はじめに

絶縁被覆を施した鉄粉などの軟磁性金属粉末を加圧成形して製造される圧粉磁心は、一般に以下のような特長を有する。

- ・フェライト等の酸化物系焼結磁心に比べると飽和磁束密度が高い
- ・電磁鋼板等の積層磁心に比べると渦電流損が低い
- ・三次元的に等方的な磁気特性を有している

このような特長から、近年高磁束密度化が指向され、且つ数kHz以上の高周波での低損失が要求されるインダクタやリアクトル⁽¹⁾、従来の鉄心では磁路形成が困難なアキシシャルギャップモータ⁽²⁾等、幅広い領域での実用化が検討されている。上記のような利点を有する一方で、圧粉磁心は従来の鉄心と比較すると高ヒステリシス損であるという欠点がある。電磁鋼板と圧粉磁心の鉄損(単位重量当たりの損失である $W \text{ kg}^{-1}$ で標記)とその内訳を図1に示すが、圧粉磁心の鉄損の

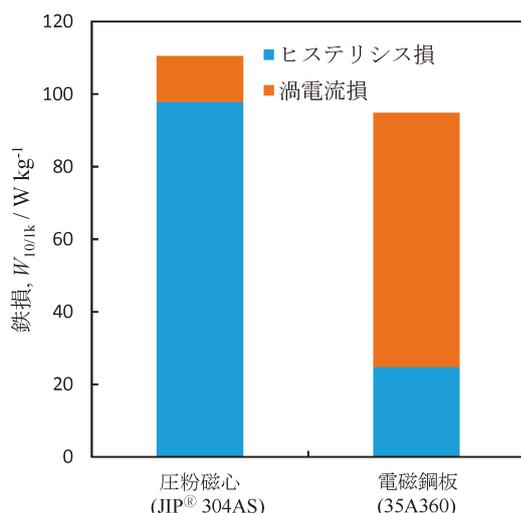


図1 圧粉磁心と電磁鋼板の鉄損。(オンラインカラー)

殆どをヒステリシス損が占めていることが分かる。特にモータのような比較的周波数が低いデバイスに使用した場合、ヒステリシス損が高いことが効率の低下に繋がる可能性がある。

ヒステリシス損は保磁力と比例関係にある⁽³⁾ため、ヒステリシス損の低減には保磁力の低減が重要となり、これまでも種々の検討が行われている⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら、いずれの検討もその低減メカニズムに関しては推定のみであるか、複数の要因が複合的に作用しているものが多く、定量的な議論が殆どなされていないのが現状である。著者はこれまでに圧粉磁心中の種々の微視組織因子が保磁力へ及ぼす影響の定量化を行っている。本報ではその検討の進捗と、本知見を活用した当社製品である絶縁被覆純鉄粉「電磁郎®」の開発について紹介する。

2. 圧粉磁心の微視組織と保磁力

圧粉磁心のような軟磁性材料の場合、デバイスに組み込まれた鉄心の実動作下での磁化は主に磁壁移動によって生じる。従って、保磁力の増加因子は磁壁移動の障害因子、すなわち組織中の格子欠陥に起因すると考えられる。圧粉磁心の微視組織の模式図を図2に示すが、結晶粒界(粒子表面を含む)、塑性ひずみ(転位)、介在物および気孔などが圧粉磁心

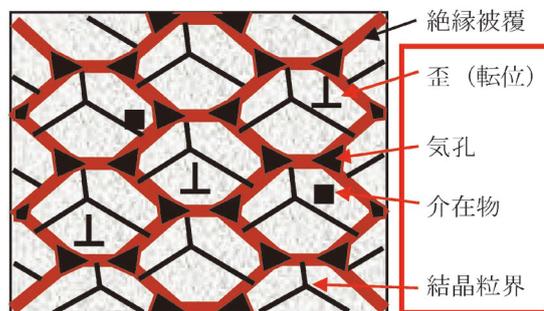


図2 圧粉磁心の微視組織の模式図。(オンラインカラー)

* JFE スチール株式会社スチール研究所機能材料研究部；主任研究員(〒260-0835 千葉市中央区川崎町一番地)

** JFE スチール株式会社スチール研究所機能材料研究部；研究員

Quantitative Analysis of Coercivity of SMC Core and Their Application to Materials Development; Takuya Takashita, Takechika Nakamura, Marina Takehara (Functional Material Research Department, Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Chiba)

Keywords: iron powder core, soft magnetic composite (SMC), coercivity, iron loss, hysteresis loss, water atomized powder, eddy current loss

2022年10月26日受理[doi:10.2320/materia.62.132]

における微視組織中の格子欠陥であり，保磁力の増加因子と考えられる．圧粉磁心についてこれらの因子の寄与を個々に求めた研究例は少ないが，鋼板やバルク体を用いた検討は多く報告されている．以下では特に保磁力への寄与が大きい結晶粒界と塑性ひずみについて従来の知見と圧粉磁心への適用について述べる．

結晶粒界と保磁力の関係については Mager⁽¹⁰⁾が Yensen ら⁽¹¹⁾や Döring⁽¹²⁾の検討を基に結晶粒径の逆数に比例するモデル式を提案している．また，Pfeifer ら⁽¹³⁾，Herzer ら⁽¹⁴⁾および Yu ら⁽¹⁵⁾は Fe-Ni，Fe-Co，Fe-Si および Fe-Ni-Mo-Cu を用いた検討により本モデルによる計算値が実験結果と良い一致を示すことを報告している．Pfeifer らによって SI 単位系に整理された Mager のモデル式は以下で示される．

$$H_{c,k} = \frac{3 \cdot \gamma}{I_s \cdot d_k} \quad (1)$$

ここで $H_{c,k}$ は結晶粒界に起因する保磁力， I_s は磁性材料の飽和磁化， d_k は結晶粒径， γ は磁壁エネルギーである．本式

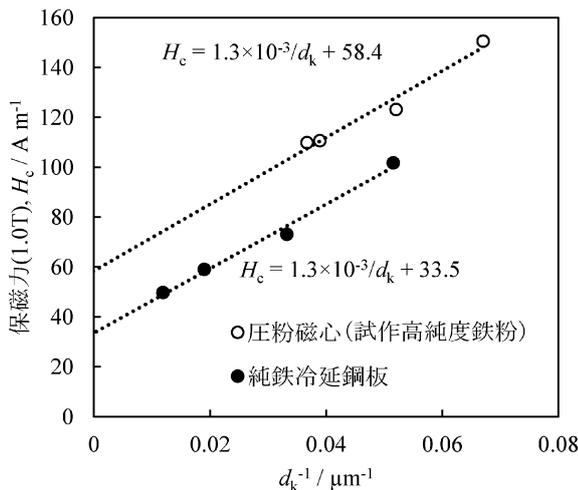


図3 結晶粒径の逆数と保磁力の関係．

を踏まえて，熱処理を行った純鉄の冷延鋼板と，原料鉄粉の粒子径が異なる圧粉磁心の平均結晶粒径の逆数と 1.0 T に励磁した際の保磁力の関係を図3に示す．いずれのプロットも極めて相関度の高い直線関係にあることが分かり，圧粉磁心においても Mager のモデルが適用可能であることが示唆される．また，回帰式の傾きを S とすれば，以下の式から実験的に磁壁エネルギーを求めることが出来る．

$$\gamma_{\text{obs}} = S \cdot I_s / 3 \quad (2)$$

ここで I_s は飽和磁化であり，純鉄の場合 2.16 T⁽¹⁶⁾となる．式(2)へ図3における圧粉磁心のプロットから得られる傾きを代入することで， $\gamma_{\text{obs}} = 9.4 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ が得られる．これは理論値から算出される純鉄の 90° 磁壁エネルギー ($8.4 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$) と 180° 磁壁エネルギー ($1.7 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$) のうち，90° 磁壁エネルギーに近い値であり，圧粉磁心の磁化が主として 90° 磁壁の移動により生じていることが示唆される．

保磁力に及ぼす転位の影響については，Kronmüller ら⁽¹⁷⁾が転位周りの応力場に起因した磁気モーメントの変化について検討を行い，Träuble⁽¹⁸⁾が更にこれを磁壁と転位の相互作用へと拡張し，保磁力との関係を導出している．Träuble が求めたモデル式は簡略化すると以下のように示される．

$$H_{c,\text{dis}} = \gamma_{\text{dis}} \cdot \rho_d^{1/2} \quad (3)$$

ここで， $H_{c,\text{dis}}$ は転位密度に起因する保磁力， ρ_d は転位密度， γ_{dis} は磁歪，磁壁および転位の分布状態によって決まる係数である．転位や磁壁の分布状態を詳細に定量化するのは困難であるが，仮に γ_{dis} を定数とした場合，保磁力は転位密度の平方根に比例することが分かる．八重樫ら⁽¹⁹⁾は種々の引張変形が施された純鉄と実用鋼について，転位密度と保磁力の関係を実験的に求めており，いずれの鋼種においても式(3)の通り保磁力は転位密度の平方根に比例することを報告している．

上記の転位密度と保磁力の関係について，著者は熱処理温度の異なる圧粉磁心を用いた検討を行っている⁽²⁰⁾．熱処理温度を 673~973 K の間で変化させた圧粉磁心の SEM/EBSD 法により得た微視組織を図4に示す．図中の結晶粒

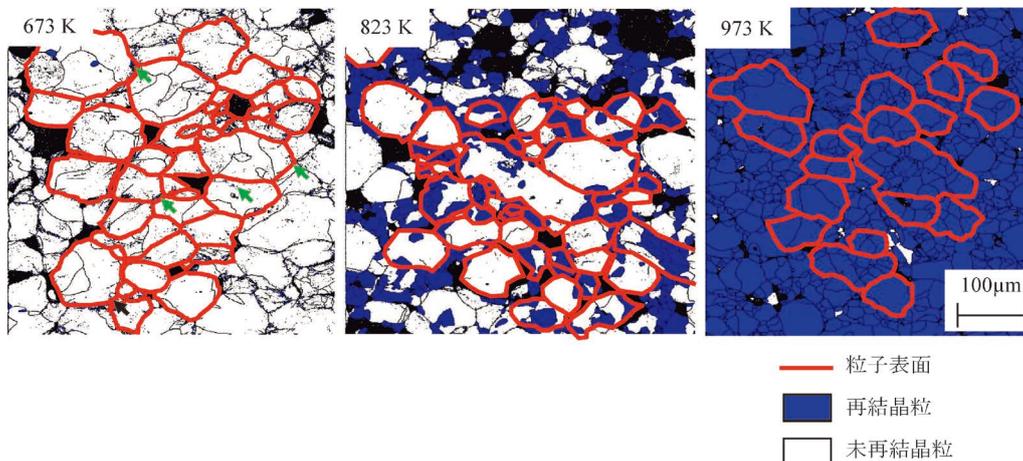


図4 SEM/EBSD 法によって得た圧粉磁心中の再結晶粒分布⁽²⁰⁾．(オンラインカラー)

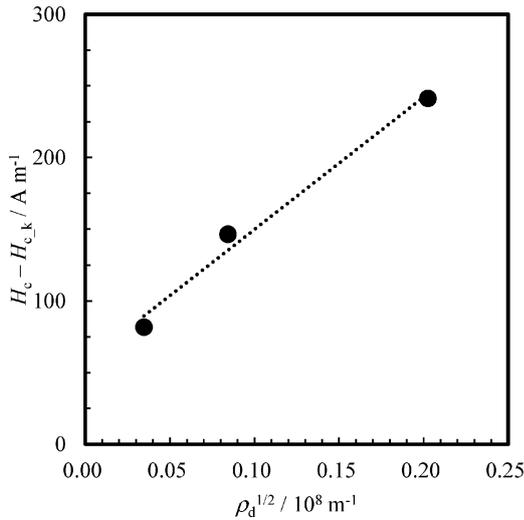


図5 転位密度の平方根と $H_c - H_{c,k}$ の関係⁽²⁰⁾.

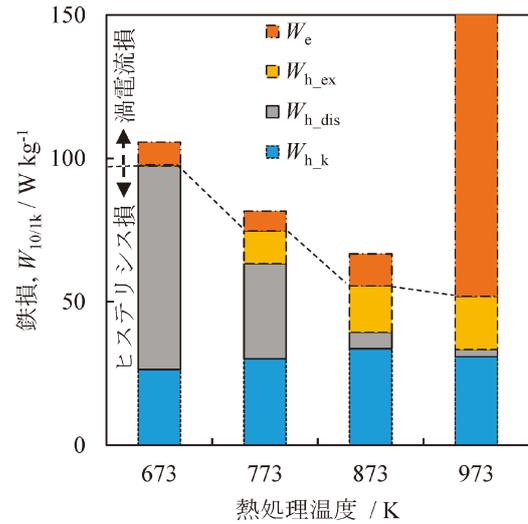


図6 圧粉磁心の熱処理温度と鉄損の関係．(オンラインカラー)

は着色されたものが再結晶粒，未着色のものが未再結晶粒を示す．この図から分かるように熱処理による転位密度の低減は再結晶粒の生成，成長によって生じており，転位密度の変化とともに結晶粒径も変化している．そこで，各保磁力の増加因子には加算則が成立するとした Pfeifer ら⁽¹³⁾の検討をもとに，実測された保磁力と式(1)を用いて算出した結晶粒の寄与の差を，転位密度の平方根で整理した結果を図5に示す．プロットは相関度の高い直線関係にあり，回帰直線から $\gamma_{dis} = 9.2 \cdot 10^{-6}$ を得る．この値は過去の八重樫らの検討結果である $\gamma_{dis} = 6.5 \cdot 10^{-6}$ (八重樫らの検討は CGS 単位系での値であったため，本報では SI 単位系に換算して記載)⁽¹⁹⁾ と比べるとやや大きい，オーダーは一致しており，圧粉磁心においても式(3)を適用可能であることが示唆される．

以上のことから，圧粉磁心のような絶縁被覆された軟磁性粒子の集合体であっても，鋼板やバルク体を用いた検討で得た保磁力と微視組織の関係式を適用可能であることが示された．

3. 実用材の解析例

高城らは保磁力とヒステリシス損の関係を以下のように定式化している⁽³⁾．

$$W_h = \frac{4 \cdot c_h \cdot B \cdot f \cdot H_c}{\rho_c} \quad (4)$$

ここで， B は励磁磁束密度， f は励磁周波数， ρ_c は磁心の密度， c_h はヒステリシスループの形状によって決まる定数であり，圧粉磁心の場合おおよそ0.8程度となる⁽²¹⁾．保磁力を各寄与に分離すると以下のように書き換えることが出来る．

$$W_h = \frac{4 \cdot c_h \cdot B \cdot f \cdot (H_{c,k} + H_{c,dis} + H_{c,ex})}{\rho_c}$$

$$W_h = \frac{4 \cdot c_h \cdot B \cdot f \cdot H_{c,k}}{\rho_c} + \frac{4 \cdot c_h \cdot B \cdot f \cdot H_{c,dis}}{\rho_c}$$

$$+ \frac{4 \cdot c_h \cdot B \cdot f \cdot H_{c,ex}}{\rho_c} \quad (5)$$

$$W_h = W_{h,k} + W_{h,dis} + W_{h,ex}$$

ここで， $W_{h,k}$ は結晶粒界に起因するヒステリシス損， $W_{h,dis}$ は転位密度に起因するヒステリシス損， $W_{h,ex}$ はそれ以外の因子に起因する保磁力をそれぞれ示す．本式を用いることで，式(1)および(3)にて微視組織解析により見積もった保磁力からヒステリシス損への拡張が可能となる．一例として高純度純鉄粉(平均粒子径 $76 \mu\text{m}$)を用いて作製した圧粉磁心の鉄損を，式(5)を用いて分離した結果を図6に示す⁽²¹⁾．熱処理温度の上昇と共に $W_{h,dis}$ は減少し，873 K 以上ではほぼ飽和している．また，973 K では渦電流損が急激に増加しているが，これは熱処理温度の上昇に伴う絶縁被覆の破壊に起因するものである．鉄損が最小となる873 Kに着目すると，鉄損の半分以上を $W_{h,k}$ ，すなわち結晶粒界に起因するヒステリシス損が占めていることが分かる．このことから，圧粉磁心の鉄損低減には $W_{h,k}$ の低減が極めて重要であることが言える．

結晶粒界起因のヒステリシス損 $W_{h,k}$ の低減の為に式(1)から分かるように結晶粒径の粗大化が必要となる．結晶粒径の粗大化には一般的に熱処理温度の高温化や，原料鉄粉の粒子径の粗大化等が有効であるが，一方で過度な熱処理温度高温化や粒子径粗大化は渦電流損の増加を招き，「低渦電流損」であるという圧粉磁心の特長を損ねてしまう⁽²²⁾⁻⁽²³⁾．渦電流損の増加を伴うことなく保磁力を低減する手法として，著者らは過去に粒子の球形化による結晶粒粗大化を報告している⁽²⁴⁾．本知見をもとに粒子球形化によるヒステリシス損低減を指向した商品の例が絶縁被覆純鉄粉「電磁郎®」である．電磁郎®の粒子形状を図7に，鉄損の評価結果を図8に示すが，粒子を一部球形化することで，渦電流損の増加無しにヒステリシス損の大幅な低減に成功し，電磁鋼板と同等レベルの鉄損を達成している．

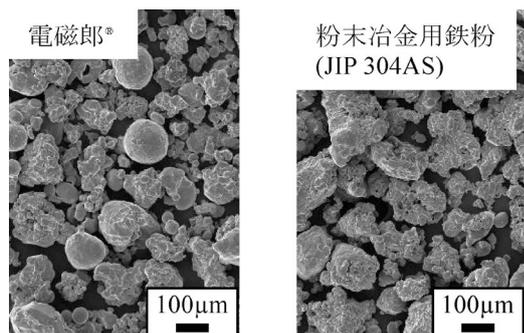


図7 電磁郎®および粉末冶金用鉄粉の粒子外観(SEM像).

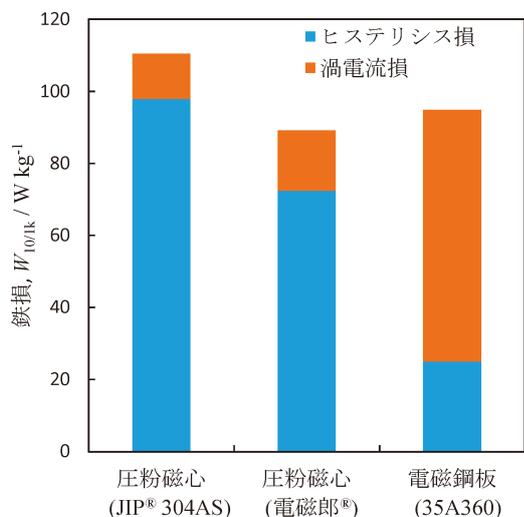


図8 電磁郎®および粉末冶金用鉄粉からなる圧粉磁心と電磁鋼板の鉄損。(オンラインカラー)

上記のようにヒステリシス損のみを低減することによる副次的な効果として、実動作下を模擬した励磁条件での損失低減が挙げられる。近年、半導体技術の発達によりモータを可変速にするためにインバータを搭載する例が増えている。インバータで直流から交流を合成する場合、波形には半導体のスイッチングに起因した高調波が重畳する⁽²⁵⁾。従って、インバータ励磁下の鉄心材料には高調波に起因した損失の低減が求められる。インバータの方式にもよるが、高調波は半導体のスイッチング周波数(キャリア周波数)の1~2倍の周波数を有している。モータの駆動に必要な交流周波数が~1 kHzであったとしても、その波形を合成するために~20 kHzでの半導体スイッチングを行う必要があり、これによりキャリア周波数と同等以上の高調波が交流波形に重畳することとなる。渦電流損は一般に周波数の二乗に比例するため⁽²⁶⁾、高調波の大部分は渦電流損であると言われている⁽²⁷⁾。SiCの単相インバータを用いて電磁郎®からなる圧粉磁心と電磁鋼板の鉄損を評価した結果を図9に示す。インバータ励磁の場合、鉄損は渦電流損失、ヒステリシス損失に加え、高調波に起因する高調波損からなる。図から分かるように、電磁郎®からなる圧粉磁心は電磁鋼板に比べ高調波損が顕著に

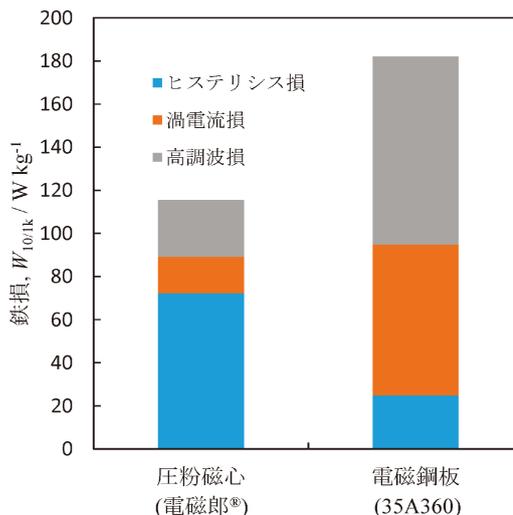


図9 電磁郎®からなる圧粉磁心と電磁鋼板のインバータ損 (インバータ条件: 変調率0.4, キャリア周波数20 kHz). (オンラインカラー)

小さい。このような実動作を模擬した条件下での損失低減が、インバータ波形で駆動するモータ等の効率向上に寄与することが期待される。

4. まとめと今後

以上、純鉄圧粉磁心の保磁力の定量解析と、その知見をもとにした実用材の開発事例について簡単に紹介した。保磁力の定量解析について、著者らは介在物や気孔の寄与に関する検討も実施しているが、完全な定式化には至っていないのが現状である⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。また、今回は各保磁力の寄与の間に加算則が整理するという仮定のもとで解析を行ったが、鉄鋼材料の強化機構でも議論されているように、各微視組織因子について加算則を行うことの妥当性も併せて検証する必要がある⁽³⁰⁾。これらを明らかにすることで、圧粉磁心の保磁力に対する理解が進み、更なる低損失化が進むことが期待される。

文 献

- (1) 杉山昌揮, 山口登志也, 大河内智, 岸本秀史, 服部 毅, 齋藤貴伸: 素形材, **51**(2010), 24-29.
- (2) 齋藤達哉, 榎園勇太, 東 大地, 伊志嶺朝之, 上野友之, 中村悠一, 奥野麗子: 住友電工テクニカルレビュー, **198**(2021), 41-46.
- (3) 高城重彰, 清田禎公: 日本金属学会会報, **29**(1990), 141-146.
- (4) 北条啓文, 赤城宣明, 澤山哲也, 三谷宏幸: 神戸製鋼技報, **60**(2010), 79-83.
- (5) T. Maeda, H. Toyoda, N. Igarashi, K. Hirose, K. Mimura, T. Nishioka and A. Ikegaya: SEI Tech. Rev., **60**(2005), 3-9.
- (6) T. Maeda, A. Sato, Y. Mochida, H. Toyoda, K. Mimura and T. Nishioka: Proc. Powder Metallurgy World Congress, Korean Powder Metallurgy Inst., (2006).
- (7) 田島 伸, 服部 毅, 堀田昇次, 近藤幹夫, 岡島博司, 東山

潔, 岸本秀史: 粉体および粉末冶金, **50**(2003), 577-583.
(8) 西 和也, 青野泰久, 岡本和孝, 今川尊雄, 相馬憲一: 粉体
および粉末冶金, **63**(2016), 63-69.
(9) 徳岡輝和, 前田 徹, 伊志嶺朝之: 素形材, **52**(2011), 11-18.
(10) A. Mager: Annalen der physic, **6**(1952), 15-16.
(11) T. D. Yensen and N. A. Ziegler: Trans. Amer. Soc. Met., **23**
(1935), 556-557.
(12) W. Döring: Z. Physik, **108**(1938), 137.
(13) F. Pfeifer and C. Radeloff: J. of Magn. Magn. Mater., **19**
(1980), 190-207.
(14) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1397-1402.
(15) R. H. Yu, S. Basu, Y. Zhang, A. Parvizi-Majidi and John Q.
Xiao: J. App. Phys., **85**(1999), 6655-6659.
(16) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company,
(1951), 54.
(17) H. Kronmüller and M. Fähnle: Micromagnetism and the
Microstructure of Ferromagnetic Solids, Cambridge University
Press, (2003).
(18) H. Träuble: Magnetism and Metallurgy, Acad. Press, (1969),
621.
(19) 八重樫光: 鉄と鋼, **91**(2005), 655-661.
(20) 高下拓也, 中村尚道: 粉体および粉末冶金, **64**(2017), 428-
435.
(21) 高下拓也: 学位論文, 九州大学, (2021).
(22) 北条啓文, 赤城宣明, 澤山哲也, 三谷宏幸: 神戸製鋼技報,
60(2010), 79-83.
(23) 高下拓也: 工業材料, **1**(2021), 33-37.
(24) 高下拓也, 中村尚道, 尾崎由紀子: 日本金属学会誌, **79**
(2015), 315-323.
(25) 藤崎敬介編: モータ駆動システムのための磁性材料活用技
術, コロナ社, (2018), 398-412.

(26) 太田恵造: 磁気工学の基礎, 共立出版, (1973), 311.
(27) 和嶋 潔, 平山 隆, 大杉保郎: 新日鐵住金技報, **411**
(2018), 126-132.
(28) 高下拓也, 尾崎由紀子: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 20-
27.
(29) T. Takashita and Y. Ozaki: J. Magn. Magn. Mater., **535**
(2021), 167992.
(30) 紙川尚也, 宮本吾郎, 古原 忠: まてりあ, **54**(2015), 3-11.

★★
高下拓也
2009年3月 九州大学大学院 総合理工学府 修士課程修了
2009年4月-2011年3月 JFE スチール㈱ スチール研究所 電磁鋼板研究
部
2011年4月-2021年3月 同社 鉄粉・磁性材料研究部
2021年4月- 現職
2021年9月 九州大学大学院 工学府 博士課程修了
専門分野: 軟磁性材料, 粉末冶金, 金属組織学
©軟磁性粉末を含む鉄系金属粉末の製造プロセス開発, 材料開発および利用
技術開発に従事。
★★



高下拓也



中村剛慶



竹原万莉那

本 会 記 事

会 告	2023年春期(第172回)講演大会ご案内および参加申込みについて	137
	2023年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ	139
	2023年春期講演大会ホームページ・バナー広告・各種セミナー広告募集	140
	第13回男女共同参画ランチョンミーティング開催のご案内	141
	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	141
	第4回日本金属学会フロンティア研究助成募集	142
	各賞(村上記念賞・村上奨励賞・奨励賞・論文賞・まてりあ賞)推薦(自薦)募集	143
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	143
	金属学会シンポジウム開催案内	144
	まてりあ次号予告	143
	新入会員	148
	掲示板	145
	行事カレンダー	149
	会誌・欧文誌2号目次	146

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

- 出版案内, 投稿規程, 入会申込等はホームページをご利用下さい。
- 支部行事, 掲示板, 研究集会等の情報はホームページにも掲載しております。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2023年春期(第172回)講演大会ご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)は東京都立産業貿易センター「浜松町館」、8日(水)から10日(金)までは東京大学駒場Iキャンパスにて開催致します。(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致します。(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) 14:30~18:00	(東京都立産業貿易センター浜松町館2階) ポスターセッション
3月8日(水) 9:00~9:40 9:50~10:40 10:50~11:40 13:00~17:00	(東京大学駒場Iキャンパス) 贈呈式 学会賞受賞記念講演 本多記念講演 学術講演
3月9日(木) 9:00~17:00	(東京大学駒場Iキャンパス) 学術講演
3月10日(金) 9:00~17:00	(東京大学駒場Iキャンパス) 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。

※高校生・高専学生ポスター発表者には、ユース会員の資格を付与します。

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/

◆大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります。

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

会 員 資 格	事前参加申込 (11月15日～2月17日)	後期(当日)申込 (2月23日～3月15日) クレジット決済のみ
正員・維持員会社社員，シンポジウム共催・協賛の学協会会員・鉄鋼協会会員 (本会非会員)	10,000円	13,000円
2023年3月1日時点で65歳以上の個人会員*，ユース会員	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@jimm.jp まで会員番号・お名前・ご連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

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

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

◆支払方法

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

◆参加方法

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

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

◆講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は、大会 2 週間前の 2023年 2月21日(火) です。特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

講演大会公開サイトにログイン後、講演概要の閲覧ができます。

◆参加証

大会マイページにて「参加証」を印刷し、来場の際提示下さい。

◆講演概要集購入について

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

《2023年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム》

公募シンポジウム 4 テーマ

S1 ハイエントロピー合金の材料科学Ⅹ

S2 金属表面の材料化学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 ☎ FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jimm.jp

2023年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2023年春期講演大会会期中、託児室を開設いたします。最新の情報につきましては、下記ホームページをご参照下さい。

■設置期間および利用時間(予定)

設置期間	利用時間
2023年3月8日(水)	8:30~17:30
2023年3月9日(木)	8:30~17:30
2023年3月10日(金)	8:30~16:30

■場 所：東京大学 駒場Iキャンパス内
(詳細は、お申込み後にご案内します)

■対象年齢および利用料金

対象年齢	利用料金(税込)
0歳~2歳	2,000円/1日
3歳~学童	1,500円/1日

*同一世帯でお子様2名以上でご利用の場合、2人目以降は上記の半額となります

■保育委託先 コンビスマイル㈱

■お申込方法

お申込期間になりましたら、必要事項をホームページ(<https://www.isij.or.jp/meeting/2023spring/nursery.html#nursery>)に掲載いたしますので、ご確認の上でお申し込み下さい。

■お申込期間 2023年1月25日(水)~2月15日(水)

*完全ご予約制となりますので、ご予約がない場合ご利用いただけません。

*託児スペースに限りがあるため、定員になり次第締め切らせていただきます。

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

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年春期講演大会 受付での参加証ストラップ・缶バッジの配布について

2023年春期講演大会でも、受付にて参加者全員に参加証首掛け用ストラップを配布いたします。春期講演大会は赤色のストラップとなります。

2022年秋期講演大会で配布した青色のストラップは、次回秋期講演大会用としてご利用下さい。

また、本会のロゴマークとSDGsを象徴する17色をあしらった缶バッジを合わせて無料配布いたします。



**2023年春期講演大会 大会ホームページ・バナー広告、
付設展示会、誌上展示会(まてりあ5号)、各種セミナー広告 募集要領**

本会2023年春期講演大会は、ポスターセッションを3月7日(火)に東京都立産業貿易センターで、一般講演、シンポジウム、共同セッションを3月8日(水)～10日(金)の3日間、東京大学・駒場Iキャンパスにて、また、高校生ポスターセッションを3月7日(火)に東京都立産業貿易センターで、3月15日(水)にオンラインにて開催致します。本講演大会にて、各種広告、付設展示会、各種セミナーを募集致します。(新型コロナウイルス感染症の状況次第では、オンライン開催に変更となる場合がございます)

■大会ホームページ・バナー広告

掲載期間 2023年1月～(会期終了後もアーカイブで閲覧できます)

アクセス数 273,454アクセス(約2ヶ月、前回参考値)

サイズ タテ80ピクセル×ヨコ160ピクセル(静止画)

データ形式 静止画のPNG(.png), JPEG(.jpg), GIF(.gif)
リンク先アドレスも合わせてご指定下さい。
バナーデータ(+リンク先指定)入稿後、1週間程度で掲載させていただきます。

掲載料金 1枠50,000円(税別) ※バナーデータ制作費は別途です。

※本会維持員様、プログラム広告掲載会社様、付設展示会出展社様は50%OFF。

申込 随時受付致します。

申込最終締切 2月16日(木)

※講演大会がオンライン開催となった場合でもキャンセルはできません。

■付設展示会

展示会会期 3月8日(水)～10日(金)9:00～17:00

(10日は、14:00まで)

搬入日:3月7日(火) 14:00～16:00(予定)

展示会場 東京大学・駒場Iキャンパス

〈機器・書籍展示〉

研究開発用機器、書籍、ソフトウェア等の出展を募集します。

1コマ 間口1,800mm、奥行き900mm(予定)

展示台(テーブル)、バックパネル(高さ2100mm×幅1800mm)、椅子をご用意します。

※電気使用容量は制限がございます。(1コマ200Wまで)

出展料金 機器展示:1コマ 140,000円(税別)

書籍展示:1コマ 90,000円(税別)

出版社様限定

申込締切 2月16日(木)

※規定数に達し次第、先着順に締切ります。

〈カタログ展示〉

展示部数 2点(A4サイズ、8頁以内)につき、30部以内

出展料金 2点につき30,000円(税別)(1点増すごとに10,000円(税別)追加)

申込締切 2月16日(木)

■まてりあ5号・誌上展示会

付設展示会のフォローアップ広告を募集致します。

発行予定日 5月1日(月)

掲載料金 1枠(1/4頁) ¥28,000(税別)

申込締切 3月30日(木)

広告原稿締切 3月30日(木)

※本広告企画は、付設展示会に出展されていない企業様も出稿できます。

■動画版技術セミナー

技術情報を解説したセミナー動画のリンクアドレス(テキスト)を大会ホームページに掲載致します。

掲載期間 随時掲載開始～3月15日(水)

掲載料金 1枠 ¥30,000(税別)

申込最終締切 2月16日(木)

■動画版オンライン学生キャリアサポートセミナー

会社概要、今後の採用情報やインターンシップ募集情報、研究開発動向等を解説したセミナー動画のリンクアドレス(テキスト)を大会ホームページに掲載致します。

掲載期間 随時掲載開始～3月15日(水)

掲載料金 1枠 ¥30,000(税別)

申込最終締切 2月16日(木)

本講演大会がオンライン開催となった場合、諸事情により付設展示会が中止となった場合は、別途協賛メニューをご案内致します。

■申込・問合せ先

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4(友野本社ビル7F)

株式会社 明報社

(担当:月岡太郎 または、営業担当者まで)

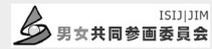
☎ 03-3546-1337 FAX 03-3546-6306

E-mail: tsukioka@meihosha.co.jp

(または営業担当のアドレスまで)

URL: <http://www.meihosha.co.jp>

第13回男女共同参画ランチョンミーティング開催のご案内 「金属材料分野での多様なキャリアパス」



金属材料分野でのキャリアパスとしてどのようなものがあるでしょうか。企業、大学、独法研究機関など様々です。また、一言で企業といっても様々な分野で活躍可能です。金属材料を学んだ先輩達がどのような進路で活躍しているか話を聞いてみませんか。

今回は、吉田周平先生(京都大学)にご講演を依頼しました。吉田先生のご紹介は下記となります。

仕事のこと、キャリアの積み上げ方、家庭のこと、気になるいろいろなことを、気軽に質問してみてください。学生さん、若手の研究者、技術者の方、若い方にエールを送りたい方、大勢の方のご参加をお待ちしております。

【講師紹介】

京都大学大学院工学研究科で助教をされている吉田周平先生は、中および高エントロピー合金に関する研究を精力的に行われている新進気鋭の研究者です。

研究面ですでに有名ですが、実は子育ても積極的に行っているらしいとの噂を耳にしました。

博士課程に進む事を検討している学生さん、後輩・同僚・上司世代の全ての世代が、最近の若手研究者が研究と子育ての両立をどの様にしているかを知る良い機会だと思います。

「子育てを積極的に行っている」のか、それとも「当たり前のように子育てをしている」のか、若手の認識がどうなのかも含めて興味を惹かれるところです。

主 催 男女共同参画委員会日本金属学会・日本鉄鋼協会

協賛予定 男女共同参画学協会連絡会

日 時 2023年3月10日(金)12:00~13:00

会 場 東京大学駒場Iキャンパス ※教室は決定し次第ホームページでご案内します。

参加費 無料 弁当30人分まで無料提供。

(講演大会参加申込の有無にかかわらず、このミーティングに参加できます!!)

プログラム

司会 戸田佳明(物質・材料研究機構)

13:05~13:10 開会の挨拶

男女共同参画委員会次期委員長

13:10~13:40 「男性若手研究者のひとり働き方改革~子育てを通じて得たもの~」 京都大学大学院工学研究科助教 吉田周平

13:40~13:50 総合討論

13:50~13:55 閉会の挨拶

男女共同参画委員会次期副委員長

2023年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集

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) 期日厳守

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。明年の秋期大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

詳細 までりあ61巻12号917頁またはホームページ→講演大会→2023秋

問合・照会先 E-mail: stevent@jimmm.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

日本金属学会講演大会委員会宛

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

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

詳細 までりあ61巻12号918頁またはホームページ→講演大会→2023秋

問合・照会先 E-mail: stevent@jimmm.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

日本金属学会講演大会委員会宛

第4回日本金属学会フロンティア研究助成募集

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

募集期間：2023年3月1日(水)～4月30日(日)まで

募集要項

1. 応募資格

応募者(代表者)は、2023年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し、日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること。ただし、共同研究者は国外でも可とする。

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

活動開始時には、非会員は会員になることが望ましい。

過去に助成を受けた方も、研究期間が終了していれば応募可能。

過去に採択されなかったテーマで再応募する場合は新たに申請書を提出する。

2. 助成の対象となる研究

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

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

4. 助成件数：年間10件以下

5. 助成金額：1件あたり、150万円以下

6. 助成金の使途

研究等に直接必要な費用及び所属組織の必要最低限の間接経費(ただし、直接経費の10%を上限とする)に充当すること。研究者の人件費(臨時雇用の研究補助者等の費用を除く)には充当できないものとする。

7. 助成金の交付方法および交付期間

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

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

8. 応募方法

(1)提出書類：所定様式の「研究助成金申請書」に必要事項を記入し、申込専用サイト(提出方法参照)からアップロードし提出する。申請書の様式は、本会のホームページからダウンロードできます。

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

(2)作成要領

「研究助成金申請書」に記載された作成要領に従って日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成すること。申請書については、作成要領に明記されたペー

ジ数制限(概ね4ページ程度)を遵守すること。制限ページ数を超えた申請は受け付けません。

(3)提出方法

申込専用サイト：<https://data.jim.or.jp/jim/fro/tou/>
作成した研究助成金申請書をアップロードし提出して下さい。なお、ファイルはMS-Word形式として下さい。

郵送やE-mail、Faxでの申請は受け付けません。提出書類等は、採否にかかわらず返却しません。

【遵守事項】

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

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

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

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

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

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

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

⑦研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に本会の講演大会またはセミナー・シンポジウムにおける発表2件、及び本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿しなければならない。

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

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

【留意事項】

1. 機器・設備等の帰属

助成金により取得された機器・設備等は、原則として研究実施者の所属する組織に帰属します。

2. 助成研究の成果の帰属
助成研究の成果として得られた特許等の知的財産権は、原則として研究実施者に帰属します。
3. 助成研究の成果の公表等
成果報告は、この法人の会報及びホームページ上で一般の閲覧に供します。
4. 申請書記載情報の取り扱い
申請書に記載された研究情報については、審査・選考以外の目的には一切使用しません。

- また、個人情報については、本会外へは一切漏洩しません。
5. その他留意事項
①採否の事由は非公開とし、これに関する問い合わせにはお答えしません。
②研究助成金の申請後、何らかの理由により研究を実施できないことが判明した場合、速やかに本会に報告すること。

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

各賞推薦(自薦)のお願い

下記の推薦をお願いします。

第20回村上記念賞 候補者推薦のお願い

推薦資格 本会代議員による推薦
推薦締切 2023年2月28日(火)
詳細 までりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第70回論文賞・第2回新進論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

推薦資格 本会代議員、会誌・欧文誌編集委員、当該論文の査読者による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切 2023年2月28日(火)
詳細 までりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第20回村上奨励賞・第33回奨励賞 候補者推薦のお願い

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
推薦締切 2023年2月28日(火)
詳細 までりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第13回までりあ賞 推薦(自薦)のお願い

推薦資格 会報編集委員、正員3名による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切 2023年2月28日(火)
詳細 までりあ61巻12号またはホームページ→各種賞



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

上記のサービスに加え、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。～



までりあ第62巻3号 予告

[金属素描] No. 27 銀
特集 「原子力材料研究の最前線」

[講義ノート] 金属腐食の概要と局部腐食Ⅲ ～腐食の局所化～
……………篠原 正
—他—

—編集の都合により変更になる場合がございます—

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 200名

受講料・受講資格

受講資格	(テキスト代含む・税込)	
	事前申込	当日申込
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)

*当日, 受付にて参加証・テキストをお渡しいたします。

申込要領 (事前) WEB 申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/>

2023年2月12日(日)申込分まで

(当日) 現地受付にて申込み

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) 上記①, ②, ③(後日, 申込書記入連絡先へ参加費支払いサイトをご連絡いたします)

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 ☎ 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

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を伴った塑性変形の特徴

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

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

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

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)

掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員，締切日，問合せのみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円＋税

ホームページのみ掲載；10,000円＋税

〈その他の記事〉原則として有料掲載。

原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。

原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)

E-mail: materia@jimm.jp

集 会

◇レアメタル研究会◇

- 主 催 レアメタル研究会
- 主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹
- 協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
- 共 催 東京大学マテリアル工学セミナー
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
東京大学生産技術研究所 持続型エネルギーインテグレーション研究センター
東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)
- 協 賛 (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)日本チタン協会，(一社)日本鉄鋼協会 (五十音順)
- 開催会場 東京大学 生産技術研究所 An 棟 2F コンベンションホール
〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1
(最寄り駅：駒場東大前，東北沢，代々木上原)
- 参加登録・問い合わせ
岡部研 学術専門職員 宮崎智子(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和4年度 レアメタル研究会のご案内 (2023.1.6現在)

- 第105回 2023年3月10日(金) 14:00～
An 棟 2F コンベンションホール
リアル講演会＋講演のネット配信(Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会
テーマ：夢とロマン
午後2:00～
講演【敬称略】
レアアース資源の現状と課題：リン鉱石の副成分の有効利用(仮)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門
鉱物資源研究グループ 研究グループ長 星野美保子
希土類金属産業が抱える問題点と解決策(仮)
東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門
特任教授 岡部 徹

若手研究者からみた素材プロセス研究の夢とロマン(仮)

東京大学 生産技術研究所 助教 上村 源
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

https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

公 募

◇物質・材料研究機構 若手国際研究センター ICYS リサーチフェロー公募◇

- 募集人員 ICYS リサーチフェロー 若干名
- 所 属 若手国際研究センター
- 専門分野 独自の発想に基づき，NIMS の優れた研究環境のもと独立して様々な材料(量子材料，電池材料，磁性材料，構造材料，データ科学，有機材料，生体材料等)の研究に取り組む若手研究者を募集。国内最高ランクの給与(604万円～)と年間200万円の研究費を支給。NIMS 定年制研究員への応募時の優遇措置あり(概ね5割が採用)。
- 応募資格 博士学位取得後10年以内，または着任までに取得見込みの方
- 着任時期 2023年8月1日～2024年3月1日
- 任 期 当初3年，その後評価により1年毎更新，最長5年(NIMS 内から着任の場合，NIMS での職歴により異なる)。産休・育休あり。
- 提出書類 様式などの詳細は下記 URL をご参照ください。
<https://www.nims.go.jp/icys/recruitment/>
- 応募締切 2023年3月30日(木)必着
- 問合せ先 物質・材料研究機構 ICYS 採用担当
E-mail: icys-recruit@nims.go.jp



掲示板はホームページにも掲載されております。

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 87, No. 2 (2023)

—オーバービュー—

微小領域の力学挙動解析と塑性現象のモデリング —
第1報 転位—粒子相互作用の考察 —

大村孝仁 譯田真人

微小領域の力学挙動解析と塑性現象のモデリング —
第2報 多様な格子欠陥による強化機構の考察 —

大村孝仁 譯田真人

—論 文—

高圧スライド法を用いた Ti 同素変態のその場放射光
X線解析 堀田善治 丸野大輔 池田幸将 増田高大
唐 永鵬 有田 誠 肥後祐司 丹下慶範 大石泰生

訂正

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 64, No. 2 (2023)

—Overview—

Characterization of the Incorporation and Adsorption of Arsenate and Phosphate Ions into Iron Oxides in Aqueous Solutions Kozo Shinoda, Takenori Tanno, Yuki Nakata and Shigeru Suzuki

—Special Issue on Aluminium and Its Alloys for Zero Carbon Society, ICAA 18—

PREFACE

Koichi Kitazono, Shoichi Hirose, Kenji Matsuda and Shinji Kumai

Role and Potential of Aluminium and Its Alloys for a Zero-Carbon Society (Overview) Shinji Kumai

Design and Applications of Additively Manufactured Porous Aluminum Alloys (Review)

Koichi Kitazono, Ryoga Akimoto and Masaya Iguchi

History of the Development of Extra Super Duralumin and Future Research Issues of Al-Zn-Mg Alloys (Review) Hideo Yoshida

Intermetallic Phase Layers in Cold Metal Transfer Aluminium-Steel Welds with an Al-Si-Mn Filler Alloy Tina Bergh, Håkon Wiik Ånes, Ragnhild Aune, Sigurd Wenner, Randi Holmestad, Xiaobo Ren and Per Erik Vullum

The Integration of Neural Network and High Throughput Multi-Scale Simulation for Establishing a Digital Twin for Aluminium Billet DC-Casting Qiang Du, Kjerstin Ellingsen, Mohammed M'Hamdi, Astrid Marthinsen and Knut O. Tveito

Effect of Casting Conditions on Surface Defect and Segregation of Strips Cast by a High-Speed Twin-Roll Caster Kazuki Yamazaki and Toshio Haga

Effect of Nozzle Shape on Periodic Surface Patterns of Al-3 mass% Si Alloy Strips Fabricated by Vertical-Type High-Speed Twin-Roll Casting

Shingo Kajimura, Seina Kurotatsu, Thai Ha Nguyen, Yohei Harada, Shinji Muraishi and Shinji Kumai

Effect of Homogenization Heat Treatment on Elongation Anisotropy in Cold-Rolled and Annealed Al-Si Alloy Sheets Fabricated from Vertical-Type High-Speed Twin-Roll Cast Strips

Yuji Takehara, Yuki Ito, Thai Ha Nguyen, Yohei Harada, Shinji Muraishi and Shinji Kumai

Thermodynamics of Formation of Al₃Fe Inter-Metallic Compound for Fe Removal from Molten Al-Mg Alloy Yusei Shinomiya, Jimpei Yamamoto, Kengo Kato, Hideki Ono, Katsuhiro Yamaguchi and Kohei Komori

Thermodynamics of Formation of Al₆Mn Inter-Metallic Compound for Mn Removal from Molten Al-Mg Alloy Kengo Kato, Yusuke Hanai, Hideki Ono, Katsuhiro Yamaguchi and Kohei Komori

Phase Composition and Microstructure of High Strength AA6xxx Aluminium Alloys with Nickel Additions Pavel Shurkin, Geoff Scamans, Nilam Barekar, Longgang Hou, Tungky Subroto and Carla Barbatti

Evolution of Microstructure and Elevated-Temperature Properties during Thermal Exposure with Transition Elements (V, Zr and Mo) in Al-Si 356 Type Cast Alloys Dong Li, Kun Liu and X-Grant Chen

Punchless Piecing Process of Aluminum Tube Wall by Impulsive Water Pressure Minoru Yamashita, Katsuya Sugiura and Makoto Nikawa

Influence of Initial Extruded Microstructures of Al-4.4Zn-1.4Mg Alloy Flat Bar on VDA Bendability Amalina Aina Kaharudin, Ran Saeki, Mai Takaya, Tadashi Minoda and Tomoyuki Homma

Effect of Short-Time Heating after ECAP Processing on Mechanical Properties of 6061 Aluminium Alloy Naohiro Saruwatari, Hayate Kagami and Yoshihiro Nakayama

Production of Ultrafine-Grained Aluminum Alloys in Upsized Sheets Using Process of Incremental Feeding High-Pressure Sliding (IF-HPS)

Takuya Komatsu, Takahiro Masuda, Yongpeng Tang, Intan Fadhlina Mohamed, Manabu Yumoto, Yoichi Takizawa and Zenji Horita

Effects of Sc and Zr Addition on the Mechanical Properties of 7000 Series Aluminum Alloys

Mai Takaya, Koji Ichitani and Tadashi Minoda

Mechanical Properties and Microstructures of Highly Fe-Containing Al-Mg-Si Alloys Processed by Severe Plastic Deformation under High Pressure Yongpeng Tang, Yuto Tomita and Zenji Horita

Soft X-ray XAFS Analysis of Cluster Formation Process during 353 K Aging in Al-Mg-Si Alloys Serina Tanaka and Hiroki Adachi

Modelling Age Hardening of Aluminium Alloys with Consideration of GP Zones or Clusters Zhanli Guo, Nigel Saunders and Jianan Hu

Self-Healing Coatings with Double-Layered Structure for Corrosion Protection of Aluminum Alloys Saki Furukawa, Kota Hirasawa, Yuki Tsuji, Koshiro Suzuki and Makoto Chiba

Interfacial Microstructure and Strength of Magnetic Pulse Welded A5052 Aluminum Alloy/SPCC Steel Lap Joint Mitsuhiro Watanabe, Yusuke Sano and Shinji Kumai

Appraising Tool Wear during Secondary Heating Assisted Dissimilar Friction Stir Welding between 6061 and 7075 Aluminium Alloys Madhav Raturi and Anirban Bhattacharya

Effects of Mn and Cu Additions on Solidification Microstructure and High-Temperature Strength of Cast Al-Fe Binary Alloy Naoki Okano, Naoki Takata, Asuka Suzuki and Makoto Kobashi

In-Line Hot Rolling of Al-Mg Strip Casts Using Unequal-Diameter Twin-Roll Caster Toshio Haga and Masataka Furukawa

Effects of Strain Rate on Stress-Strain Curves in 2024 Aluminum Alloy After Solution Heat Treatment Masahiro Nishida, Satoshi Taniguchi, Ziyi Su, Masaki Sunda and Masanobu Murata

Development of High-Strength Al-Cu-Mg Alloy by Combined Application of High-Pressure Torsion and Aging Treatment Pengcheng Ma, Takahiro Masuda, Shoichi Hirosawa and Zenji Horita

— *Regular Article* —

Materials Physics

Band Effective Masses of Cubic $(\text{GeTe})_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ and Its Anisotropy Tomohiro Oku and Atsuko Kosuga

Microstructure of Materials

In Situ Quantitative Measurement of Stress Distribution in Tensile Specimen Using a Detachable Mechanoluminescence Film Kuniaki Kanamaru, Kota Nagasao and Hiroshi Utsunomiya

Disorientation Angles among Grains around Triple Junctions in Deformed and Annealed Aluminum Fumiya Aya, Toshiki Ariga, Naoki Miyazawa and Susumu Onaka

Mechanics of Materials

Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 2024-T3 in Model Freshwater Li Li, Masatoshi Sakairi, Md. Saiful Islam and Akira Kaneko

Study on Extremely-Low-Cycle Fatigue of Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si Alloy Nobuo Nagashima, Fumiyooshi Yoshinaka and Takahiro Sawaguchi

Materials Chemistry

Investigating the Phase Diagram of $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ System to Evaluate Distribution of Platinum between Slag and Molten Copper Takashi Murata, Yuki Takahashi and Katsunori Yamaguchi

Study on the Increase of Co Concentration and the Purification of La-Co Cosubstituted M-Type Sr Ferrite by Oxygen Partial Pressure Control Takeshi Waki, Kento Hani, Yoshikazu Tabata and Hiroyuki Nakamura

Chemical Conversion Treatment of AA5083 Aluminum Alloy and AISI 1045 Carbon Steel under Galvanically Coupled Condition in Na_2MoO_4 : Effect of pH on Corrosion Resistance Takumi Kosaba, Izumi Muto, Masashi Nishimoto and Yu Sugawara

The Roles of the CuO Buffer Layer on the Photocatalytic Activity of the p-Si/p-CuO/n-ZnO Composite Films Nguyen Dinh Lam, Hoang Van Thanh, Trinh Duc Thien and Thuat Nguyen-Tran

Materials Processing

Effective Thermal Conductivity and Thermal Resistance of Electroless Copper Plated Carbon Fiber and Fe Composite Di Wu, Kenjiro Sugio and Gen Sasaki

Detection Method for Shrinkage Cavities Inside Spheroidal Graphite Cast Iron Using Vibration Measurement by Electromagnetic Force Excitation Shoutarou Niwa, Ami Hagsaka, Ipepei Yamada, Sinya Siota, Gao Yanfui and Yuji Gotoh

Monitoring of Laser Quenching of the Carbon Steel by Acoustic Emission Takeshi Yasuda, Makoto Kaisho, Koji Nishimoto and Yoshihiro Okumoto

Engineering Materials and Their Applications

HRTEM Characterization of an Age-Hardened Mg-Ca Binary Alloy Mariko Unekawa and Yoshihiro Terada

Development of AIH-FPP Carburizing Process Using Carbon Powder Gen Umeno, Motoaki Hayama, Shogo Takesue, Tsubasa Tomita, Takeo Kato, Yoshitaka Misaka and Jun Komotori

Announcement

新 入 会 員

(2022年11月22日～2022年12月20日)

ユース会員

大芝 颯太 名古屋大学
大坪 政文
長邊 真央 沖縄県立球陽中学校
河野 瑠導
齋藤由凜子

志賀 春日 熊本大学
島村 杏
高澤 俊平 茨城大学
中野 太貴 甲陽学院高等学校
中野 もか 共立女子中学高等学校

野志 勇介 福井大学
本村 瑠璃
吉田 研誠 角川ドワンゴ学園N高等学校

正 員

LI ZHENZHUANG 東北大学
大沼 智幸 東北大学
沖田 圭祐 株式会社アドヴィックス
大畠 匡博 株式会社浅野歯車工作所
垣谷 明良 メイワフォーシス株式会社

ジェーム メルバート 北海道大学
田中 友基 九州大学
中尾 憲治 日本製鉄株式会社
根上 将大 川崎重工業株式会社
平田 信也 日本タングステン株式会社

古屋 英二 中外炉工業株式会社
細見 凌平 山陽特殊製鋼株式会社
三島 孝太郎
山下 雄 住友金属鉱山株式会社
渡邊 秀樹 メルテックス株式会社

学 生 員

赤坂 駿英 芝浦工業大学
石井 孝憲 東京工業大学
板本 航輝 東北大学
井戸本 涼平 兵庫県立大学
岩戸 翔太 鹿児島大学
尹 偉達 東北大学
上田 竜矢 京都大学
榎本 悟 東京工業大学
大久保 拓海 芝浦工業大学
大西 晃樹 大阪工業大学
奥田 悠介 大阪公立大学
小野寺 一真 茨城大学
片山 智貴 京都大学
葛西 慶久 香川大学
金丸 岬 香川大学
柄澤 誠一 茨城大学
KIM Jongwon 大阪大学
桐本 雄市 富山大学

杏拔 佳奈 早稲田大学
熊本 春輝 東海大学
小崎 淳司 関西大学
小林 拓海 熊本大学
櫻井 幹宏 大阪大学
佐々木 和香 東北大学
佐藤 敦美 東北大学
鮫島 寛生 大阪大学
澤村 啓太郎 京都大学
完戸 海斗 工学院大学
須崎 泰成 東北大学
清 英一 北海道大学
田形 翔 大阪大学
瀧藤 優斗 大阪公立大学
田中 秀磨 大阪公立大学
千須和 寛輔 東北大学
常森 駿太 名古屋大学
露口 真理子 東京工業大学

堂野 真由 京都大学
中嶋 駿介 信州大学
西川 直宏 京都大学
野村 実礼 仙台高等専門学校
畑 直希 同志社大学
原田 哲之介 芝浦工業大学
檜垣 弥里 香川大学
藤田 達也 大阪大学
古瀬 篤人 信州大学
細川 凱 大阪工業大学
松下 聖那 信州大学
間山 響 千葉大学
水野 和也 大同大学
宮武 竜也 兵庫県立大学
村岡 丈太郎 北海道大学
山崎 唯華 千葉大学
吉澄 大雅 同志社大学
若山 泰平 信州大学

外国一般会員

ラーマー スリーニバース バラーナシー
東北大学

外国学生会員

Dangwal Shivam 九州大学
Hidalgo Jimenez Jacqueline Andrea
九州大学
SECHEPEE Irvin 香川大学
Yan Jinge 京都大学

王 魏青玉 東京工業大学
金 孝鎮 大阪大学
張 非凡 東京工業大学
程 悦 名古屋大学
ニウ メンガ 北海道大学

彭 嘉欣 関西大学
楊 宗達 東京大学
李 世元 東北大学

 住所変更等の手続きは、ホームページ：入会・会員→会員マイページをご利用下さい。



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
2023年2月				
1～3	InterAqua 2023 第14回水ソリューション総合展(東京)	㈱JTB コミュニケーションデザイン	http://www.interaqua.jp	
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	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
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」(京都市芸繊維大)	日本塑性加工学会(関西支部)	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
18	ミルフィーユ構造の創製とキंक強化：新強化原理として見えてきたこと(東工大)(本号144頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	事前 2.12
20	第8回 初心者にもわかる信頼性工学入門セミナー(オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://sinrai.jsms.jp/	定員 50名
21～22	第180回塑性加工工学講座「塑性加工技術者のための熱処理の基礎と応用」(web開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp	定員 70名
24	トライポシンポジウム第25回「トライポコーティングの現状と将来」(和光)	理化学研究所大森素形材工学研究室、トライポコーティング技術研究会	TEL 03-5918-7613 tribo@tribocoati.st http://www.tribocoati.st	定員 65名
2023年3月				
2～3	第15回トライボロジー入門西日本講座(ハイブリッド開催)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp/	定員 80名
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137頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jimm.jp	参加予約 2.17
8～9	ウィンタースクール「トポロジー最適化の基礎～積層造形によるものづくりへの応用～」(東京理科大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org https://www.jsces.org/	2.24
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)(本号146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	
10	第13回男女共同参画ランチョンミーティング「金属材料分野での多様なキャリアパス」(東大駒場 I キャンパス)(本号141頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	
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)(12号914頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	1.13
16	第26回 電磁気応用部門・磁粉・浸透・目視部門・濡れ試験部門合同シンポジウム「表面探傷技術による健全性診断, 品質検査」(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	参加 3.9
20～4.10	第428回講習会「開かれた扉(ミライ)～JIM-TOF2022に見る最新工作機械技術～」(オンライン)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/ koshukai_form.html	
27	第127回シンポジウム「軽金属材料の高強度化の最前線」(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 100名
29	第241回研究会/第8回バイオマグネティックス専門研究会「磁性材料を活用したバイオ・医療応用」(オンライン)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 http://www.magnetics.jp/event/topical_241/	
2023年5月				
12～14	軽金属学会第144回春期大会(香川大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	
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

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
31~6.2	第28回計算工学講演会(つくば)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/koenkai/28/	
2023年 6 月				
9~11	2023年度塑性加工春季講演会(名工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
26~28	日本顕微鏡学会第79回学術講演会(松江)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://conference.wdc-jp.com/microscopy/ conf2023/index.html	
2023年 7 月				
5~7	第60回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 happyokai@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/seminar/cat11/	
2023年 8 月				
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
2023年 9 月				
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/	
2023年11月				
13~16	28th IFHTSE Congress in Yokohama(横浜)	第28回熱処理国際会議組織委員会	TEL 03-6661-7167 ifhtse2023office@jsht.or.jp https://jsht.or.jp/ifhtse2023/index.html	
19~23	PRICM-11 (The 11 th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing)	KIM	TEL +81-2-573-6207 info@pricm11.org	
26~12.1	International Gas Turbine Congress 2023 Kyoto (IGTC2023 Kyoto)(京都)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.or.jp https://igt2023.org/	

追悼 本会名誉員 Professor Thaddeus B. Massalski を偲んで



本会名誉員でCarnegie-Mellon大学名誉教授のThaddeus B. (Ted) Massalski先生が2022年12月2日にご逝去されました。謹んで哀悼の意を表します。マサルスキー先生は1926年生まれで享年96歳でした。先生は1966~2001年、Carnegie-Mellon大学教授、2001年以降は同大学名誉教授として今日までご活躍されました。C. S. Barrettとの共著のStructure of Metalsは大学院生の教科書となっています。

Hume-Rotheryの学生であったRaynor教授の下で合金の相安定機構を研究した彼は電子濃度 e/a で整理した種々の電子物性のユニバーサルな挙動を指摘し、Hume-Rothery則の物理を引き出した研究者として、Hume-Rothery Award of TMS (1980), Hume-Rothery Prize, British Institute of Metals (1989)を受賞されました。1958年、彼はCu-Ga系で組成変動がないmassive変態が起きることを発見しました。1980年以降、熱力学的な立場から状態図を再評価し、岡本紘昭博士との共同研究で、1990年には、Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition が出版されました。この貢献により、1993年にASM Gold Medal賞が授与されました。2010年3月、筑波大学での本学会にて、学会賞(JIM Gold Medal)を受賞されました。彼の訃報に世界の方々からの哀悼の辞に接して、改めて彼のお人柄と学問がいかに大きな影響を与えたかを学びました。先生の在りし日の姿に思いを馳せ、彼の歩み続けた道が多くの研究者によって継承されることを願い、心からご冥福を祈ります。



〈事務局より〉 2023年2月14日(火)は本会の創立記念日により、事務局は休業となります。

まてりあ 第62巻 第2号(2023) 発行日 2023年2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

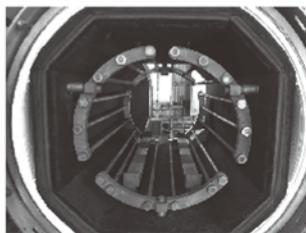
〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町10-10

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



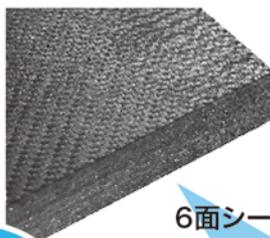
カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト



CO₂削減



メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.co.jp



公益社団法人 The Japan Institute of Metals and Materials

日本金属学会

2023年 春期 第172回 講演大会

会期：2023年3月7日(火)～10(金)、15(水) 東京大学・駒場 I キャンパス、他

付設展示会

大会プログラム広告

大会ホームページバナー広告 募集のご案内

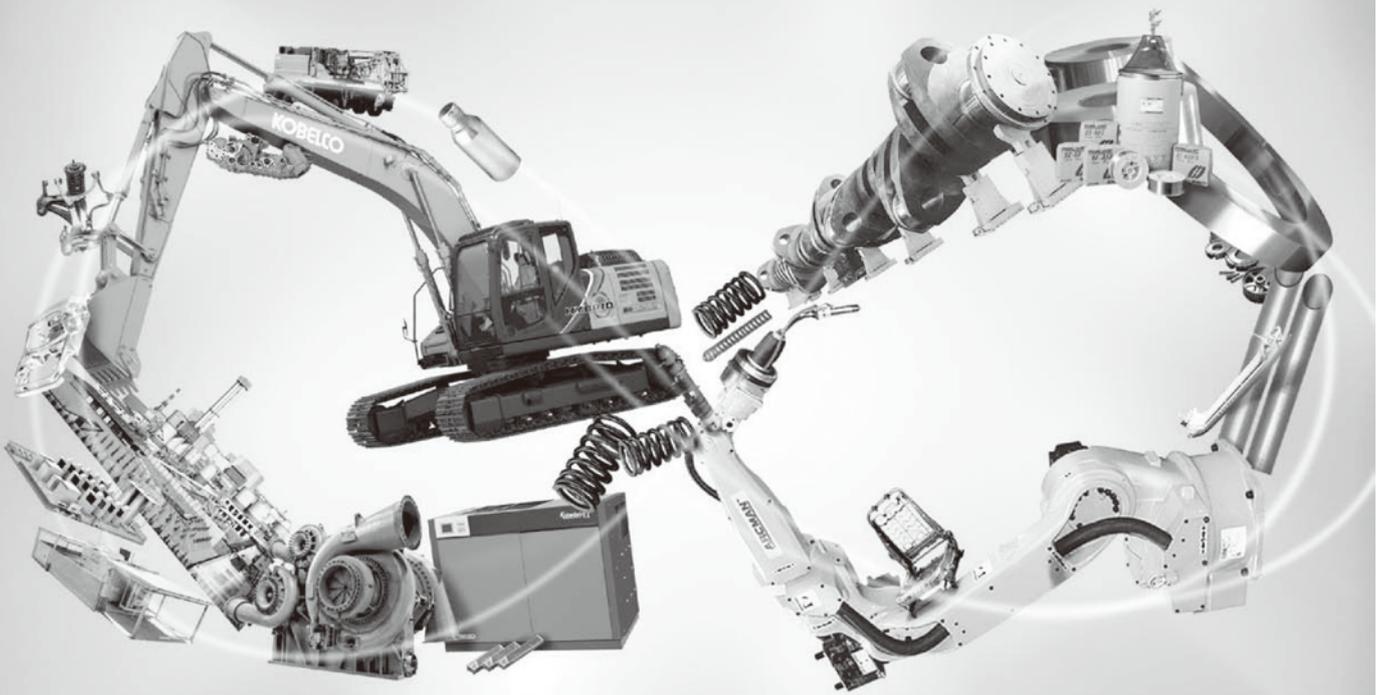
付設展示会	・1コマ ¥140,000 (税別)
大会プログラム広告	・1色1頁 ¥70,000 (税別) ・1色1/2頁 ¥40,000 (税別)
大会ホームページバナー広告	・1枠 ¥50,000 (税別)



詳細は、下記までお問合せ下さい。

株式会社 明報社 TEL : 03-3546-1337 www.meihosha.co.jp

領域を超えると、
可能性は無限大。



乗り物の軽量化。工場の省エネ化。水素ビジネスの推進。電力の安定供給。
人々の暮らしを支え、社会の課題に挑んできた私たちの独自の「技術力」は、
幅広い事業分野それぞれが持つ、知見を掛け合わせることで磨かれてきました。
これからも、複合経営ならではの領域を超えた開発力を活かし、
「技術」の無限の可能性に挑んでいきます。

「素材」「機械」「電力」で、未来を切りひらく。

KOBELCO
神戸製鋼グループ