

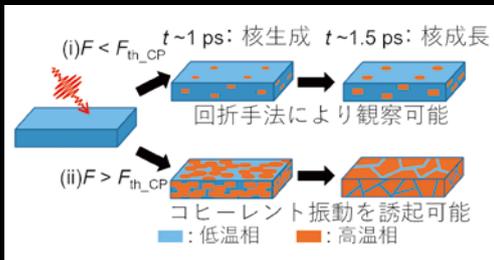
# Materia Japan

まてりあ Vol.63

MTERE2 63 (2) 87~150 (2024)

No.2

2024



- フェムト秒レーザー分光法による相変化材料の超高速光応答
- 電子1個の精度で触媒ナノ粒子の電荷量を計測
- 非鉛系強誘電材料の結晶学的特徴

講義  
ノート

電磁場の直接観察と相対性理論 (第2回)  
～電子線ホログラフィーの原理と応用～

実学  
講座

金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価  
2-1 力学特性 2-1-6 ナノインデンテーション試験

- 科学館めぐり 高岡市鑄物資料館 (富山県高岡市)

新企画

• What's 技術士?

- スポットライト

**研磨機・切断機  
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



**自動研磨機 SCANDIMATIC 33305**

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



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

**精密切断機 MINICUT 4000**

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



**試料埋め込み材料、アクセサリ**

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

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

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

## 最近の研究

## 光相変化材料としての応用へ向けたカルコゲナイド化合物の超高速光応答

谷村 洋 河口智也 岡本範彦 市坪 哲 ..... 87

DVD やブルーレイディスクに用いられている相変化材料に関して概説するとともに、フェムト秒レーザーを用いた超高速分光測定の結果を紹介する。

## 高感度電子線ホログラフィーによる触媒ナノ粒子の電荷量の計測

麻生亮太郎 村上恭和 谷垣俊明 ..... 95

高感度化した電子線ホログラフィーにより、金属ナノ粒子触媒の電荷量を「電子1個の精度で数える」ことに初めて成功。高効率な触媒開発を加速する強力な新技術として期待。

置換型ビスマスフェライト  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE : Sm · Nd) における結晶学的特徴

堀部陽一 小山泰正 ..... 103

透過電子顕微鏡法を利用した非鉛系強誘電材料におけるイオン変位モード解析を紹介。

## 講義ノート

## 電磁場の直接観察と相対性理論(第2回)～電子線ホログラフィーの原理と応用～

進藤大輔 ..... 109

入射電子の位相変化からスカラー・ベクトルポテンシャルを求め、どのように電磁場が可視化できるかを分かりやすく解説。電磁場の観察例として、トナー粒子の帯電状態や高温超伝導体の磁束量子の解析を紹介。

## 実学講座

## 金属材料実験の手引き

## 2. 特性の計測評価 2-1 力学特性 2-1-6 ナノインデンテーション試験

李 燕 中村篤智 ..... 115

## 科学館めぐり

高岡市鋳物資料館(富山県高岡市) 鈴木真由美 ..... 125

## What's 技術士?

技術士制度と日本技術士会の紹介 渡邊喜夫 ..... 128

## はばたく

腐食の研究を通じて 真中智世 ..... 131

## スポットライト

調理時の鉄の溶出条件 川合咲穂 安田悠世 水瀬秀太 富田啓熙 ..... 133

## 本会記事

会告 ..... 136 新入会員 ..... 148

掲示板 ..... 146 次号予告 ..... 148

会誌・欧文誌2号目次 ..... 147 行事カレンダー ..... 149

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://jimm.jp/>

## 今月の表紙写真

$\text{VTe}_2$  の光誘起相転移過程の概要図：光励起強度によって生じる高温相ドメインのサイズが異なる。ドメインサイズが小さい場合は回折手法でのみ観察でき、大きければコヒーレント振動を通じて反射率を変調することができる。

(谷村 洋 河口智也 岡本範彦 市坪 哲 著 91頁 図5(c)より掲載)

表紙デザイン：ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会

〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp <http://www.jaacc.jp/>

複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

# Materia Japan

Volume 63 Number 2 February 2024

## Contents

### Regular Articles

#### Recent Research

- Ultrafast Optical Response of Chalcogenide Compounds for the Application as Optical Phase Change Materials  
Hiroshi Tanimura, Tomoya Kawaguchi, Norihiko L. Okamoto and Tetsu Ichitsubo 87
- Charge Analysis in a Catalytic Nanoparticle Using High Sensitivity Electron Holography  
Ryotaro Aso, Yasukazu Murakami and Toshiaki Tanigaki 95
- Crystallographic Features in Doped Bismuth Ferrite  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE: Sm/Nd) Yoichi Horibe and Yasumasa Koyama 103

- Lecture Notes** Direct Observation of Electromagnetic Field and Theory of Relativity  
—2. Principles and Application of Electron Holography— Daisuke Shindo 109

#### Practical Courses

- Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:  
2-1 Mechanical Properties: 2-1-6 Nanoindentation Test Yan Li and Atsutomo Nakamura 115

#### Welcome to Science and Technical Museums

- Casting Museum in Takaoka City, Toyama Prefecture Mayumi Suzuki 125

#### What's the Professional Engineers?

- Introduction to the Professional Engineers and the Institution of Professional Engineers, Japan Yoshio Watanabe 128

#### Portrait of Young Researcher

- Through the Study of Corrosion Tomoyo Manaka 131

#### Spotlights

- Factors Facilitating Iron Dissolution during Cooking  
Sakiho Kawai, Yusei Yasuda, Syuta Mizuse and Hiroki Tomita 133

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)

©2024 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](mailto: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.

M/A、エネルギー関連材料、機能性セラミックス、環境リサイクル、電気電子材料等の開発に不可欠な

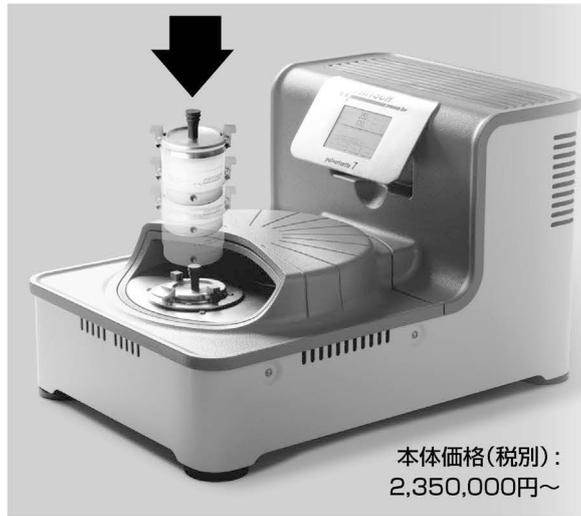
# ドイツ フリッチュ社製遊星型ボールミル

## “NANO領域” PREMIUM LINE P-7.

明日の遊星型ボールミルはこれだ。

### 特色

1. 弊社Classic Line P-7と比べて250%の粉碎パワーUP  
自転：公転比率：1：-2. MAX 1,100/2,200rpm  
粉碎エネルギー：MAX 94G(Classic Line P-7では46G)
2. 容器を本体に内蔵。  
外部に飛び出す危険性は皆無に。
3. 容器のサイズは20, 45, 80ccの3種類。  
雰囲気制御容器も多数用意。
4. 容器のセット、取り出しも極めて容易に。



本体価格(税別)：  
2,350,000円～

容器がセットされる様子。

## CLASSIC LINE 遊星型ボールミル P-5/4, P-6, P-7

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



CLASSIC LINE 雰囲気制御容器一例

### 遊星型ボールミルの パイオニア



本体価格(税別)：  
3,000,000円～

### フリッチュ社の技術で 容器1個で遊星型に



本体価格(税別)：  
1,350,000円～

### 微量の試料を 対象に



本体価格(税別)：  
1,450,000円～

●通常の容器、雰囲気制御容器ともボールも含めて次ぎの材質を御使用いただけます。メノー、アルミナ、ジルコニア、チッカ珪素、ステンレス、クローム、タンダステンカーバイト、プラスチックポリアミド ●容器のサイズ。500, 250, 80, 45, 12cc。 ●乾式のみならず湿式での粉碎が可能。またISO9001, TUEV, CE等の国際安全基準をクリアー

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  
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

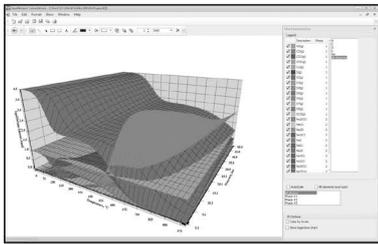


# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈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（プルベ）状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。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)  
¥352,000(一般)  
¥126,500(教育)

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

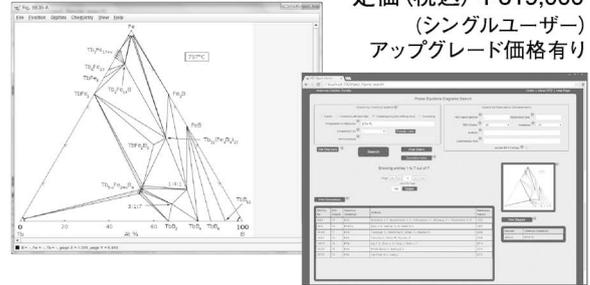
### 株式会社 デジタルデータマネジメント

〒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 5.1

定価(税込) ¥319,000  
(シングルユーザー)  
アップグレード価格有り



- 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>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

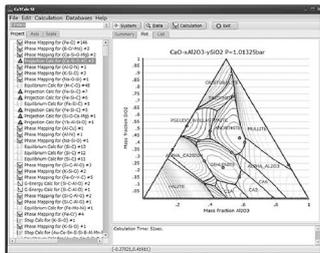
## 熱力学平衡計算・状態図計算ソフトウェア CaTCalc

【CaTCalc】産総研で開発された熱力学平衡計算ソフトで、純物質熱力学データベースや各種の溶体熱力学データベースに基づいて化学反応計算や熱力学平衡計算、および状態図計算を行うCALPHAD系のソフトです。金属のみならず、セラミックスやガスを含む複雑な系の計算も安定して計算可能です。

【専用データベース】Pure(純物質、標準添付)、Sol(汎用合金系)、Ceram(セラミックス)などの各種データベースを用意

【仕様】動作環境: Windows11以降の64bit版OS

\*計算に考慮する元素数、相の数などに制限は無く、大局的最小化機能も装備。正則・準正則溶液モデル、副格子モデル、擬化学モデルなどの各種相モデルをサポート。



CaTCalc SE  
永久ライセンス(税込)  
¥539,000(一般)  
¥429,000(公設研)  
¥209,000(教育)

\*溶体データベースは別売です。  
下記のサイトをご参照下さい。  
価格はお問合せ下さい。

### 株式会社 計算熱力学研究所

〒841-0016 佐賀県鳥栖市田代外町674-18  
TEL 0942-80-0547 FAX 0942-82-9217  
<https://www.rictsyste.ms.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 第3巻「永久磁石の保磁力と 関連する技術課題」

第1巻、第2巻に引き続きモータ技術者、磁気測定技術者向けの永久磁石の第3巻技術図書。

今回は元日立金属勤務で電気学会マグネティクス調査専門委員会等で長年磁石業界に従事されてきた徳永雅亮氏に共著頂いた。

主な内容;

- ・保磁力の結晶粒径依存性
- ・異方性磁界と保磁力
- ・保磁力と結晶粒径
- ・永久磁石の着磁性
- ・残留磁束密度と保磁力の角度依存性
- ・電気抵抗と渦電流

著者: 徳永雅亮、山本日登志  
B5版、118頁  
価格: ¥2,300 + 送料

ご注文はHPの書籍注文書から申し込みをお願いします。



### ネオジコンサル(京都市内在)

TEL 090-2204-7294 <https://hitoshiad26.sakura.ne.jp>  
e-mail: hitoshiad\_0330@yahoo.co.jp

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈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) : 440万円～  
(機種、仕様による)

### ■特徴

- ・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)。
- ・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。
- ・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 : 10～300kN (加圧機構ACサーボモーター式)、最大焼結電流 1000～10000A、最高使用温度 2500℃、試料台寸法  $\Phi 70 \sim \Phi 200$



- 写真はグローブBOX接続仕様パルス通電加圧焼結装置LABOX-GHシリーズ

### 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](mailto:info@sinterland.jp)

〈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

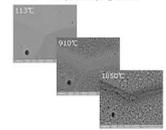
価格 : お問い合わせください

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方のご希望に添える製品です。



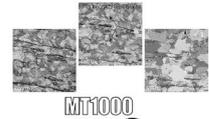
### 加熱ステージ

- ・1000℃または1200℃まで
- ・熱電子軽減フィルター
- ・EBSD観察対応



### 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



### 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

〒102-0071 東京都千代田区富士見2-7-2  
ステージビルディング13階 TEL 03-6824-4510  
<https://www.ads-img.co.jp/> e-mail: [ads-contact@ads-img.co.jp](mailto:ads-contact@ads-img.co.jp)



## ■ 次回予定

7月号には2025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。

# 2025年度 科研費選定関連 製品ガイド

広告掲載のお問い合わせ・お申込み

**MEIHOsha**  
ADVERTISING AGENCY

(公社) 日本金属学会 広告総代理店

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

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

# 光相変化材料としての応用へ向けた カルコゲナイド化合物の超高速光応答

谷村 洋<sup>1)</sup> 河口智也<sup>1)</sup> 岡本範彦<sup>2)</sup> 市坪 哲<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

近年、AI技術等の隆盛により社会の情報化が一層進行しており、生成したデジタル情報の記録技術の重要性が高まっている。我々の身の回りの情報記録デバイスの代表として挙げられるのがDVDやBlu-ray Discである。これらのデバイスの記録面に塗布され、情報記録を可能にしているのが「光相変化材料」である。光相変化材料は主にIV-VI族カルコゲナイド化合物から形成される半導体であり、結晶相とアモルファス相との間で光学的・電気的特性が大きく異なるという特徴を有している。現行材料としてはGe-Sb-Te三元系化合物(GST)が用いられている。現状は、レーザーダイオードから照射されるナノ秒(ns)レーザーの照射によって両相の制御を行っており、高強度の光照射による融解でアモルファス化、低強度の光照射による加熱で結晶化を行っている。アモルファス相は低い反射率、結晶相は高い反射率を有しており、両相の反射率の差異を「1」、「0」に対応させることでデジタル情報を記録している<sup>(1)</sup>。照射する光の強弱を調節することにより、情報の読み込み、書き込みの両方を行えるのが光相変化材料の利点でもある。また両相間に生じる電気伝導率の差異を利用し、Random Access Memory (RAM)のような高速動作性とフラッシュメモリのような情報不揮発性を兼ね備える「ユニバーサルメモリ」を実現しうる材料としての期待も集まっている<sup>(2)</sup>。

結晶状態とガラス状態のSiO<sub>2</sub>が類似した光学的・電気的特性を示すように、結晶相とアモルファス相間の変化が生じた際、全ての物質で物性差が生じるとは限らない。光相変化材料の両相間に生じる物性差は、結晶相に特有な「共鳴結合」

に由来するものと考えられている<sup>(3)(4)</sup>。共鳴結合はIV-VI族化合物の物性を説明するためにLucovskyらによって提唱された概念である<sup>(5)</sup>。図1においてSbを例とした共鳴結合の概念図を示す。図1(a)はSbが有する層状の結晶構造を示している。Sbは最外殻に3つのp電子を有するため、図中では各Sb原子が3つの最近接原子と結合を形成した形となっている。一方で最近接原子距離(赤点線)と第二近接原子距離(青点線)はそれぞれ2.92(9)Å(0.292(9)nm)、および3.37(5)Å(0.337(5)nm)となっており<sup>(6)</sup>、両者は比較的近い値を

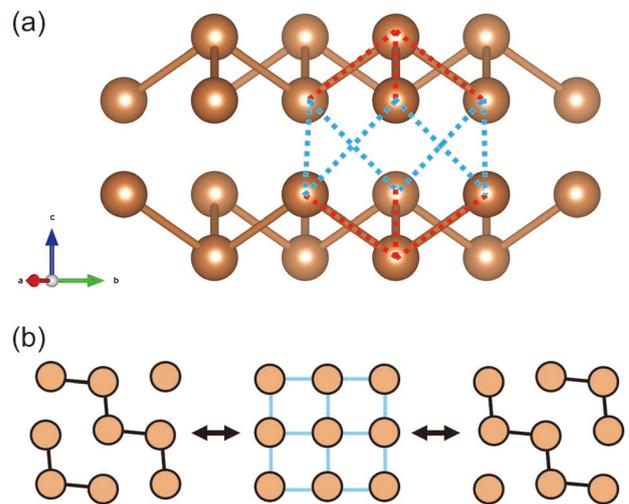


図1 (a) Sbの結晶構造(VESTAを用いて作成)。赤破線は最近接原子間距離、青破線は第二近接原子間距離を示す。(b) 共鳴結合の概念図。結合の向きが異なる2状態の中間的な状態と考えることができる。(オンラインカラー)

\* 東北大学金属材料研究所構造制御機能材料学部門；1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)  
Ultrafast Optical Response of Chalcogenide Compounds for the Application as Optical Phase Change Materials; Hiroshi Tanimura, Tomoya Kawaguchi, Norihiko L. Okamoto and Tetsu Ichitsuho (Structure-Controlled Functional Materials Laboratory, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: fs-laser, phase change materials, ultrafast optical spectroscopy, photo-induced phase transition, chalcogenide compounds, resonant bonding, charge density wave  
2023年10月20日受理[doi:10.2320/materia.63.87]

持っていると言える。従ってSbの結晶構造は、やや歪んだ単純立方晶とみなすことができる。格子の歪みを無視して2次元に投影すれば図1(b)のように、結合の向きの異なる2つの状態の中間的な状態として考えられ、このように3つのp電子で6つの結合を形成したような結合が共鳴結合と呼ばれている。共鳴結合の存在下では、価電子帯から伝導帯への電子励起確率が増加し、特に可視光領域における誘電関数が大きく増加することが報告されている<sup>(3)(4)</sup>。誘電関数の上昇は反射率の上昇に繋がり、光相変化材料の結晶相が高い反射率を有する要因となっている。共鳴結合はその形成において原子のp軌道が直線的かつ長距離に渡って配列することが必要であり、原子がランダムに配列するアモルファス相では形成され得ない。このように、光相変化材料の特性に関しては共鳴結合が重要な概念となっている。共鳴結合という電子秩序については、形成による安定化エネルギーやバンド構造中での役割など、まだ完全に解明されていない点は多く存在するものの、高い分極率や低熱伝導率等、光相変化材料の示す多くの特徴が共鳴結合に基づいて説明されている<sup>(7)</sup>。

一方で結晶-アモルファス相間の制御を行うことは、消費エネルギー・動作速度の観点から、従来の光相変化材料の欠点であるとも言える。なぜならアモルファス化には大きな熱量が必要であり、また原子拡散を要するため相変化に要する時間も長いためである。そこで近年、物性変化を伴う変位型の結晶-結晶相転移を示す物質を光相変化材料として応用する研究が行われている。代表的な例としてMnTeの結果を挙げる事ができる。この物質には4つの多形構造が知られており、そのうち室温相である $\alpha$ 相は約730 Kにおいて $\beta$ 相へ転移する。両相のバンドギャップはそれぞれ約1.4 eVおよび2.7 eVであり、光相変化材料としての応用に十分な光学特性差を有する。MoriらはMnTeに関して、(1)交流スパッタリング法により $\beta$ 相が室温における準安定相として成膜可能であり、加熱により $\alpha$ 相へと相変化すること、(2)加熱により得られた $\alpha$ 相にnsレーザーを照射した際、 $\beta$ 相と類似した特性を有する $\beta'$ 相へ転移すること、(3) $\alpha$ 相- $\beta'$ 相間の相変化が可逆的に、現行材料であるGSTよりも省エネルギーかつ高速に進行することを報告した<sup>(8)(9)</sup>。

また、さらなる高速な相制御を目的とし、nsレーザーの代替光源としてフェムト秒(fs)レーザーが注目されている。fsレーザーの光パルスは一般的に数十~数百fs程度の時間幅を有し、これは数十~数百nsの時間幅を有するnsレーザーのパルスと比較して $10^6$ 倍短い。fsオーダーの時間領域は、光励起された固体の電子系の緩和時間よりも短いため、fsレーザーを照射された物質は電子系と格子系のエネルギーバランスの崩れた非熱的状态に至る。この状態の物質中においては様々な「非熱的過程」が発生しうる。例えば、GSTに対してフェムト秒レーザーを照射することによりピコ秒のオーダーで結晶相からアモルファス相へ変化すると報告されており、電子系が光励起されることによる共鳴結合の不安定化が起点となり進行する過程であると考えられている<sup>(10)</sup>。また、層状の結晶構造を有し、多様な物性を示すこ

とで注目を集めている遷移金属ダイカルコゲナイドは、その結晶構造中に電荷密度波(charge density wave, CDW)を有し、結晶構造に歪みを有することが知られている。CDWを有する相に対してfsレーザーを照射することにより、CDWが非熱的に融解し、歪を持たない相への相転移が進行することが報告されている<sup>(11)</sup>。

我々は光相変化材料への応用を見据え、fsレーザーを用いてカルコゲナイド化合物の超高速光応答の研究を行ってきた。本稿では、我々が主要な実験手法として用いているフェムト秒時間分解分光測定の概要について述べた後、共鳴結合を有する物質であるPbTeや、CDWを有するVTe<sub>2</sub>の光誘起相転移、およびfsレーザーの照射に対するMnTe薄膜の応答に関する研究結果を紹介する。

## 2. フェムト秒時間分解測定の原理

物質の光励起ダイナミクスは、一般的にポンプ・プローブ法と呼ばれる時間分解手法により研究される。この手法ではfsパルスで試料を光励起(ポンプ)し、それにより誘起された物性や構造の変化を、時間差を付けて照射される別のパルスで検出(プローブ)する。プローブには光、X線、電子線等のパルスが用いられ、パルス種によって異なる情報を得ることができる。時間分解X線/電子線回折は、光励起後の結晶構造の変化を直接的に観測することが可能である一方、fsオーダーのパルスを作成するためには放射光施設のような大型の設備が必要となる。本研究で用いた時間分解分光法はfsパルスをプローブとして用いる手法であり、fsパルスをビームスプリッター等で分離し一方をポンプ光、もう一方をプローブ光として用い、光励起後の試料の反射率や透過率の変調を測定する。この手法では回折手法とは異なり結晶構造の変化に関する情報を直接は得ることはできないが、比較的小型の装置で高い時間分解能の測定が可能であることが利点である。図2に我々が用いた時間分解分光測定装置の概観を示す。光増幅器(Spitfire pro, Spectra-Physics)を備えたチタンサファイアレーザー(Tsunami, Spectra-Physics)から照射された繰り返し周波数1 kHz、波長800 nm、時間幅約100 fsの光パルスは、ビームスプリッターにより強度8:2の2つ

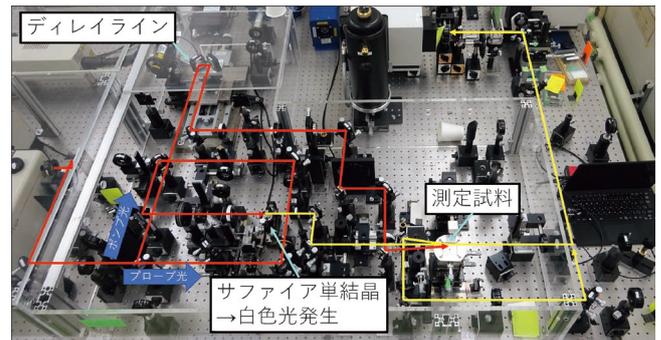


図2 時間分解分光測定のための光学系。(オンラインカラー)

のパルスに分けられ、前者をポンプ光、後者をプローブ光として用いる。ポンプ光はディレイラインを通過した後、光学チョッパーによって 500 Hz に変調された後に試料に照射される。本装置の特徴は、白色光パルスを用いて用いる点にある。光路中のサファイア単結晶に集光することで、非線形光学効果である自己位相変調によって 450~1300 nm 程度の波長を含む白色光パルスが生成する。これにより、可視光から赤外にわたる広いエネルギー領域に渡る光応答を一挙に観測することが可能である。プローブ光は回折格子によって分光された後一次元検出器によって検出され、試料に照射されたプローブ光のみによる反射光強度とポンプ光照射後の反射光強度の比を取ることで、反射率の時間変化を測定することが可能である。

### 3. 光励起された PbTe の非熱的状態の寿命の決定

この節では、共鳴結合を有する物質の超高速光応答の例として、PbTe に関する研究結果を紹介する。PbTe はバンドギャップが 0.3 eV 程度の狭ギャップ半導体であり光相変化材料とは認識されていないものの、立方晶岩塩型構造という共鳴結合の形成に必要な p 軌道の直線配列に最適な構造を有する。PbTe は全ての温度領域で岩塩型構造を保持するため<sup>(12)</sup>、時間分解分光法によって観測される光学特性の変化には結晶構造の変化による影響は現れず、共鳴結合を形成する電子系の励起効果が支配的に寄与する系であると考えられる。ここでは光励起後の PbTe において、試料温度が定義できない「非熱的な状態」の寿命を決定した結果について示す<sup>(13)</sup>。試料は Ar スパッタリング法で石英ガラス基板に

厚さ 30 nm の多結晶薄膜として成膜したものをを用い、温度制御が可能な真空クライオスタット中で各種測定を行った。時間分解分光法は試料温度 78 K で行い、ポンプ光の波長は 800 nm で測定を行った。

図 3(a)は、試料温度 78 K での値を基準とした、試料温度を変化させた際の optical density (OD) の変化 ( $\Delta OD_T$ ) である。OD は透過率  $T$  に対して  $-\log_{10}(T)$  で定義される量であり、物質による光吸収の強さの指標となる量である。図 3(a)の結果は、試料温度の上昇に伴い試料の光吸収が減少することを意味している。特に 1.2, 2.2 eV における減少が顕著であるが、このエネルギーは、PbTe の誘電関数  $\epsilon_2$  にバンド間遷移に対応するピークが存在する位置であり<sup>(14)</sup>、温度上昇による OD の減少は誘電関数の減少に起因することを示している。1 節で述べた通り、共鳴結合結晶の誘電関数は共鳴結合の形成によって増加していると考えられている。従って、この結果は試料温度上昇にともなって共鳴結合が不安定化することを示唆している。この結果の背景には原子の熱振動が関与していると考えられる。低温では PbTe を構成する各原子は岩塩型構造の最安定サイトに存在しており、p 軌道の直線的な配列が形成されている。その一方で高温では、原子の熱振動振幅が増大し、時間平均的には岩塩型構造を保持していたとしても瞬時的には原子配列に乱れが生じる。このように熱振動による p 軌道配列の乱れが共鳴結合の不安定化をもたらし、誘電関数の減少に繋がったと考えられる。1.2 eV, 2.2 eV における  $\Delta OD_T$  を温度に対してプロットすると図 3(b) のようになる。測定を行った範囲では温度に比例し、両者の比 ( $\Delta OD_T(2.2)/\Delta OD_T(1.2)$ ) は、約 2.6 という一定値を取る事がわかる。この結果は、試料が熱的平衡状態に

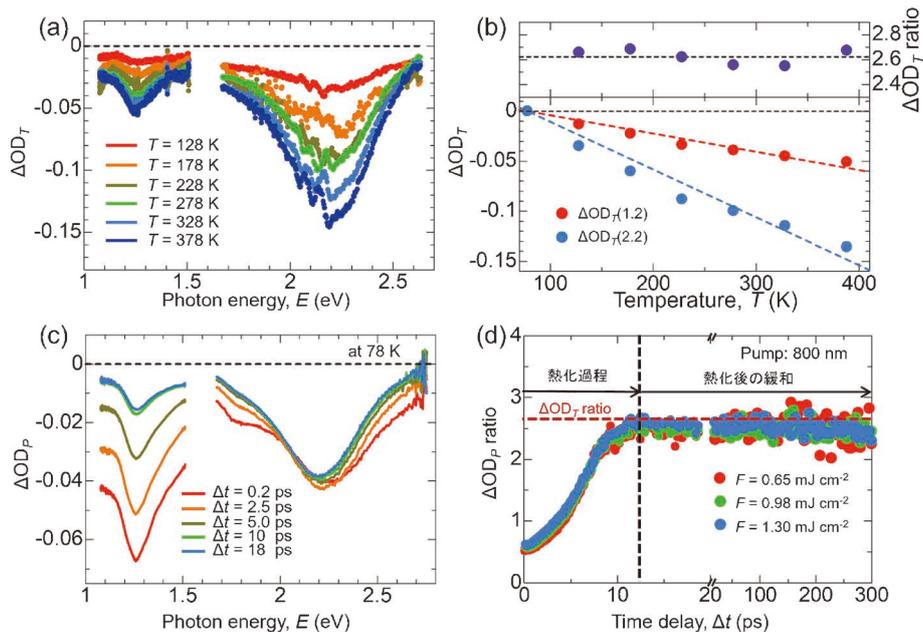


図 3 (a) 試料温度 78 K の OD を基準 (=0) とした、PbTe の OD の温度依存性。 (b) 1.2 eV, 2.2 eV における OD 変化量の温度依存性と両者の比。 (c) 試料温度 78 K で測定を行った、基底状態の OD を基準 (=0) とした、光励起後の OD の時間変化。 (d) 光励起後の 1.2 eV, 2.2 eV の OD 変化の比の時間変化。 (b) で決定された値 (2.6) を赤破線で示す。図は文献 (13) より Wiley 社から許可を受けて掲載。(オンラインカラー)

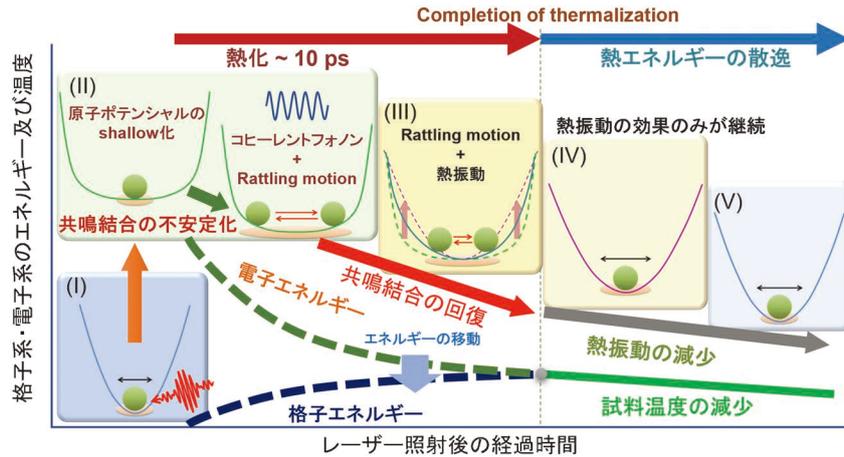


図4 PbTeの光励起応答の模式図。基底状態(I)の原子ポテンシャルが光励起によって(II)のように浅く変形し、原子振動振幅が増大することで共鳴結合が不安定化する。系は時間経過とともに(III)、(IV)の状態へと緩和していく。図は文献(13)よりWilley社から許可を受けて掲載。(オンラインカラー)

ある際には2つのエネルギー位置における $\Delta OD_T$ の比は一定になることを示している。以下ではこの結果が、光励起後の物質の温度を定義することのできない「非熱的」な状態の寿命を決定する上で重要な指標となることを示す。

図3(c)は、試料温度78 Kで測定を行った時間分解分光測定の結果である。基底状態のODを基準とし、光励起後の各時刻におけるODの変化( $\Delta OD_p$ )を示している。 $\Delta OD_p$ は図3(b)と同様の1.2 eV, 2.2 eVで大きく減少するが、両者の時間依存性には違いが見られる。 $\Delta OD_p(2.2)$ は時間経過による緩和をほとんど示さない一方で $\Delta OD_p(1.2)$ は励起後急速に緩和し、10 ps程度で一定となる。両エネルギー位置における $\Delta OD_p$ 比( $\Delta OD_p(2.2)/\Delta OD_p(1.2)$ )は図3(d)のように時間変化する。 $\Delta OD_p$ 比は時間経過とともに増加し、約12 psで一定値2.6に到達する。この一定値は図3(b)で決定された値と一致している。一般に物質が可視光領域の光照射を受けた際、電子系のみが励起され、電子系と格子系の有するエネルギーの異なる非平衡状態となる。そのような系では、エネルギー緩和が十分に進行するまでは物質全体の温度を定義することができない。それを踏まえると図3(d)の結果は、光励起後の非熱的な状態は12 ps程度継続し、 $\Delta OD_p$ 比と $\Delta OD_T$ 比が一致した時点では電子系-格子系間で熱平衡が達成され、熱的な状態に到達したとして理解することができる。

図4は、PbTeの光励起過程をまとめたものである。(I)→(II)：基底状態にあるPbTeに対してfsレーザーが照射され原子ポテンシャルが浅く変形する。(II)→(III)：ポテンシャルが浅くなることで原子の振動振幅が増大する(rattling motion<sup>(10)</sup>)。これにより温度上昇の場合と同様に共鳴結合が不安定化し、誘電関数が減少する。(III)→(IV)：電子系と格子系の間でのエネルギー緩和が進行し、非熱的な状態から熱的な状態に至る。(IV)→(V)：上昇した試料温度は熱の拡散によって減少していき、最終的に基底状態を回復する。

光励起後の物質の非熱的な状態の寿命の決定に関しては、励起直後に電子温度が定義可能な金属においては2温度モデ

ルをもちいることにより行われてきた<sup>(15)</sup>が、半導体において有効な手法は存在していなかった。本研究では、温度上昇および光励起によるODの変化に着目することにより、光励起後の非熱的な状態の寿命の決定に成功した。このような観点から論文<sup>(13)</sup>では、光励起後の誘電関数の変化を、光励起に由来する電子的な成分と試料温度の上昇による熱的な成分に分離して、レート方程式による解析を行った。解析の結果、1.2 eV付近は、電子的な成分による誘電関数の変化が大きく、このことは、このエネルギー領域の光は共鳴結合によって形成された状態間の電子遷移に対応することが示唆されている。

#### 4. VTe<sub>2</sub>の光誘起相転移過程の解明

VTe<sub>2</sub>は遷移金属ダイカルコゲナイド(transition metal dichalcogenide, TMDC)の一種である。TMDCは層状の結晶構造を有し、層内は共有結合、層間はファンデルワールス結合が形成されている。TMDCの多くは結晶構造内に電荷密度波(CDW)を有することが知られている。CDWは電子系のエネルギーを安定化させるために格子系が自発的に歪を生じる現象であり、CDW形成による金属-絶縁体転移を示す物質が多く存在する<sup>(16)(17)</sup>。CDWを有する物質に対してfsレーザーを照射することにより、CDW相から非CDW相への超高速相転移が多く報告されている<sup>(11)(18)</sup>。VTe<sub>2</sub>に関しても光誘起相転移の報告があり<sup>(19)</sup>、時間分解電子線回折測定によればフルエンス0.08 mJ cm<sup>-2</sup>をしきい値として、光照射後CDWに由来する電子回折強度が減少することが確認されている。一方で、電子線パルスは電子間にクーロン相互作用が働くことによりfsオーダーの短パルス化が困難である。我々は、より高い時間分解能を有する時間分解分光法でVTe<sub>2</sub>の光誘起相転移の特に励起初期のダイナミクスを研究した<sup>(20)</sup>。試料は真空封入法にて単結晶VTe<sub>2</sub>作成して用いた。Scotch tape法にて清浄な(001)面を作成し、温度の

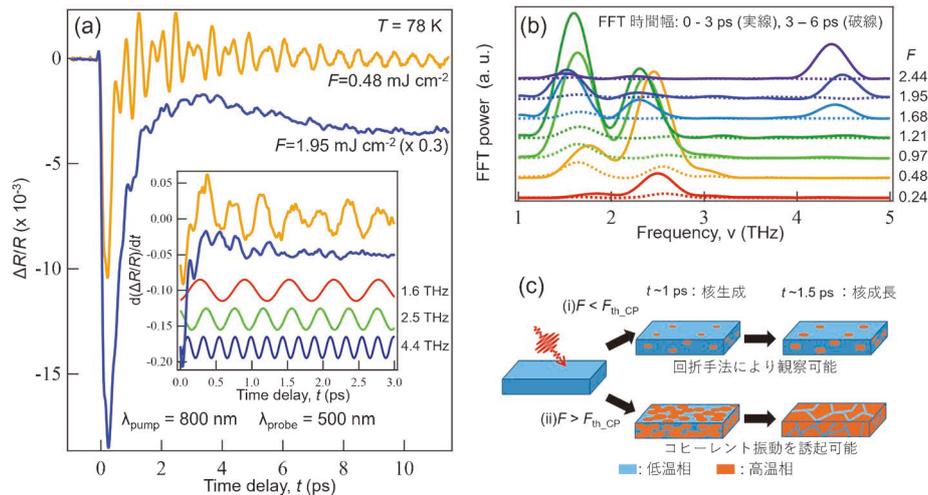


図5 (a) 試料温度 78 K で行った時間分解分光測定結果. 図中図は反射率変化に時間に関する微分を行った結果. (b) 反射率変化の時間微分に関するフーリエ変換結果. (c)  $\text{VTe}_2$  の光誘起相転移の概要図. コヒーレント振動の観測にはより大きな高温相ドメインの生成が必要とされる. 図は文献(20)より掲載. (オンラインカラー)

制御が可能な真空クライオスタット中, ポンプ光波長 800 nm で測定を行った.

図5に, 試料温度 78 K, プロブ光波長 500 nm で得られた結果を示す. 図5(a)は, 異なる励起強度で光励起された後の反射率の時間変化のプロットである. どちらの結果も光励起直後に反射率が減少した後, 3 ps 程度までに急速に回復する.  $F=0.48 \text{ mJ cm}^{-2}$  の結果で特に顕著な時間的な振動は, コヒーレント光学フォノンと呼ばれる現象によるものである. この現象は, 電子励起によって原子の安定位置が変化し, ラマン活性な全対称振動モードが誘起されるもので, 時間分解分光法では誘起されたモードと同一の振動数の変調として反射率変化に反映される<sup>(21)</sup>. この振動は物質の相に固有なものであるため, コヒーレント振動の周波数を解析することにより相の同定が可能になる.  $F=1.95 \text{ mJ cm}^{-2}$  の結果では, 低励起強度の結果と比較し, 振動振幅が大きく減少している. 両スペクトルの非振動成分を除去するため, 反射率変化を時間に関して微分したスペクトルを挿入図に示す. 同図中に示した 1.6, 2.5, 4.4 THz の振動はいずれも  $\text{VTe}_2$  の低温相のラマン活性モードに対応する振動である. 強励起を行った結果では, 低励起強度の結果と比較して高い振動数の振動が存在していることがわかる. 振動の周波数の励起強度依存性を得るため, 各励起強度で得られた反射率変化の微分スペクトルを 0–3 ps および 3–6 ps の時間領域でフーリエ変換を行った結果を示す(それぞれ実線, 破線). 低励起強度の領域では, 低温相に固有な約 1.6, 2.5 THz の振動モードが, 比較的長寿命で存在していることがわかる. 一方で, 励起強度の上昇に伴い,  $1.21 \text{ mJ cm}^{-2} (F_{\text{th\_CP}})$  をしきい値として, 0–3 ps 領域において 4.4 THz の FFT ピーク強度が観察される. 第一原理計算によれば,  $\text{VTe}_2$  の低温相は格子歪の影響によりこの振動数を含む広い周波数領域に多数の光学モードを有する一方, 高温相はこの振動数にのみ単一のラマン活性な光学モードを有する. 励起強度の上昇に伴い, 4.4

THz の振動強度が上昇する一方, 低温相に由来する低周波数の振動強度は逆に減少していることから, 観測された 4.4 THz の振動は低温相のモードではなく, 光照射により CDW が融解することで出現した高温相に由来すると考えられる. 高温相の応答が観測された測定の後, 同一箇所に対して弱励起測定を行った際には, 低温相に由来する応答のみが観測されたため, この相転移は励起後に有限の寿命をもって基底状態へと緩和する揮発的な相転移であると判断できる. 本研究での最大励起強度  $2.44 \text{ mJ cm}^{-2}$  の場合の試料温度上昇を見積もると, 電子や熱の拡散を無視した場合においても相転移温度である 480 K を下回っている. 従って, 観測された相転移は試料温度の上昇による熱的なものでなく, 電子励起に起因する非熱的な過程である事がわかる. また, 図5(a)からわかるように, この周波数の振動は励起後数百 fs の時間領域で既に観察されていることから,  $\text{VTe}_2$  の光誘起相転移は非常に高速な非熱的過程であることがわかる.

また, 低温相と高温相の振動が同時に観測されている特徴から, 相転移過程として, ①表面のみ高温相になっており, 内部は低温相を保持している場合, ②低温相中に高温相の核が生成・成長する場合, の2通りが考えられる. 我々は, 試料内部におけるポンプ光の強度減衰を考慮し, 強励起を行った際にはプロブ光で固体の情報を観測可能な深さ(有効侵入深さ)内はしきい値以上の励起強度で励起されており, ①のような深さ方向への不均一によるものではないことを明らかにした. 従って,  $\text{VTe}_2$  の相転移は核生成・成長過程で進行すると考えられる. 図5(c)に  $\text{VTe}_2$  の相転移過程の模式図を示す. 本研究で決定されたしきい値である  $1.21 \text{ mJ cm}^{-2}$  以下の励起強度では, 生じた高温相ドメインは小さく, コヒーレント光学フォノンによって反射率を変調できるほどのサイズではなかったと考えられる. このような小さなドメインについては, 高い空間分解能を有する電子回折測定のような手法でのみ観察可能である. 一方で, しきい値以上

の励起では、生じた高温相ドメインが十分大きなサイズに成長することで、反射率の変調が可能になり今回の測定で検出可能になったと考えられる。

本研究では  $VTe_2$  の CDW が光照射によって非熱的に融解し、格子の歪が解消される相転移が生じることを明らかにすることに成功した。今回は単結晶バルク試料での測定を行い、光励起後は自発的に CDW 相へ緩和する過渡的な過程を観測したが、薄膜化し基板との相互作用を利用すれば、生じた非 CDW 相を室温でも保持することも可能であると考えられる。一方で、 $VTe_2$  は CDW 相、非 CDW 相ともに金属的な性質を有しており、光相変化材料の候補としては適切ではない。今後は、fs レーザー照射により相転移が誘起可能であり、かつその前後で大きな光学特性の変化を見込める物質を選定し、その超高速光応答の研究を行う予定である。

## 5. MnTe の非熱的相変化とその機構解明

第一節で述べたように、MnTe は多形を利用した結晶性光相変化材料の有力な候補であり、ナノ秒レーザーやパルス電圧の印加による熱的な過程による相の制御が報告されている<sup>(9)</sup>。一方で、MnTe 薄膜に対する fs レーザー照射の効果は明らかになっていなかった。我々は、室温における準安定相である  $\beta$ -MnTe に対して fs レーザーを照射することにより、安定相である  $\alpha$  相への非熱的な相変化が生じることを観測した。実験は時間分解測定を含めて行ったが、本稿ではレーザー照射スポット位置に関する種々の解析により  $\alpha$  相の生成を確認した結果を中心に示す<sup>(22)</sup>。試料は as deposit の  $\beta$ -MnTe を用い、室温にて薄膜試料上に記した円形のマーカー内に対して異なる強度のフェムト秒レーザーを照射し

た。

図 6(a) は試料に対して  $1.5 \times 10^5$  shot のパルスを照射した前後での 500 nm の透過光強度の比を示したものである。透過光強度比は約  $4 \text{ mJ cm}^{-2}$  までは 1 のまま変化しないが、それ以上の強度では減少し始める。これは  $\beta$ -MnTe に対して不可逆的な変化が生じた証拠である。透過率が減少していることから、観測された変化は、バンドギャップがより小さく可視光領域の透過率の小さい  $\alpha$  相への相変化を示唆する結果である。 $8 \text{ mJ cm}^{-2}$  の励起を行った試料についてはスポット位置に損傷が観測され、透過光強度の上昇は試料に空いた穴のためである。 $4 \sim 8 \text{ mJ cm}^{-2}$  の領域で観測された不可逆的な変化の詳細を調査するため、異なる条件での励起を行った照射スポットにおいて顕微ラマン分光装置によるラマン分光測定結果を図 6(b) に示す。as deposit の試料は  $150 \text{ cm}^{-1}$  にブロードなピークのみを示すが、高強度の励起を行った後には  $175 \text{ cm}^{-1}$  付近にシャープなラマンピークが観測されるようになる。このピーク位置は  $\alpha$  相の  $E_{2g}$  ピークと一致しており、 $\beta$  相から  $\alpha$  相への相変化が生じた証拠となっている<sup>(23)</sup>。また、 $E_{2g}$  ピークは低い励起強度のパルスを多数照射しても観測されず、励起強度が高いほどシャープになるという特徴を有している。加えて、 $7.07 \text{ mJ cm}^{-2}$  のパルスを照射した際の断熱的条件における試料の最大到達温度を見積もると  $535 \text{ K}$  となり、as deposit の  $\beta$  相が  $\alpha$  相へ転移する温度 ( $718 \sim 754 \text{ K}$ ) と比較して十分小さい<sup>(24)</sup>。これらの結果は、観測された  $\beta \rightarrow \alpha$  相変化はレーザー照射による熱的な過程によるものでなく、fs レーザー照射に特有の非熱的な過程であることを示す。更に、相変化機構の考察を行うため、 $7.07 \text{ mJ cm}^{-2}$  の励起を行った試料の断面 TEM を測定した。スポット領域の観察結果を図 6(c) に示す。鮮明なイメ

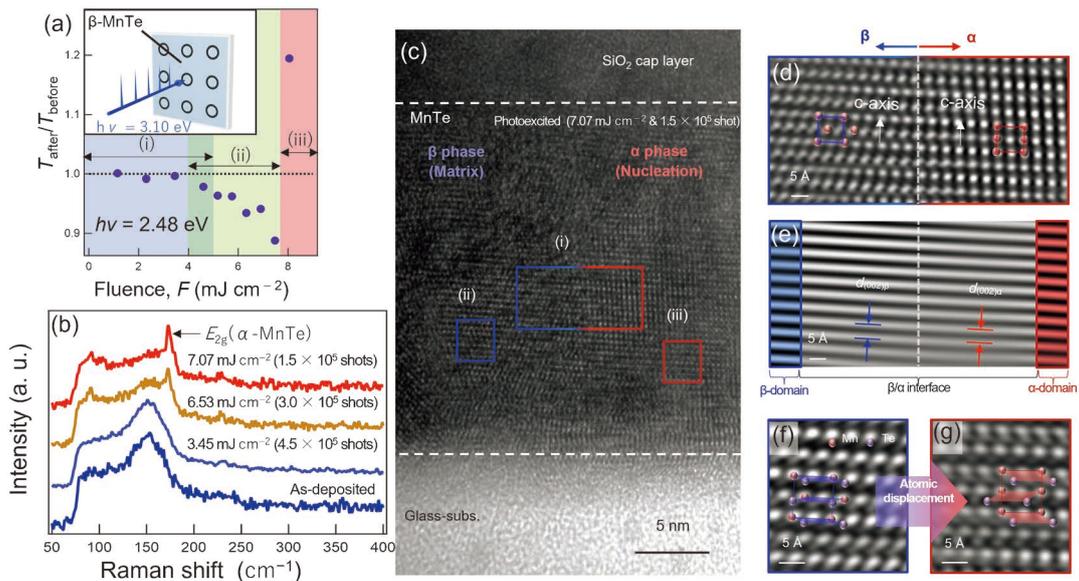


図 6 (a) 異なる励起強度のレーザーを照射した前後での 500 nm の透過光強度の比。(b) 異なる条件で光励起を行ったスポットのラマン分光測定結果。(c)  $7.07 \text{ mJ cm}^{-2}$  で光照射を行った後の試料の断面 TEM 観察結果。(d) (c) の (i) の領域の高倍率像。(e) (c) の (i) の領域の (002) 面。(ii) および (iii) の領域の (002) 面を左右に示す。(f) (c) の (ii) の領域の高倍率像。(g) (c) の (iii) の領域の高倍率像。図は文献 (22) より、共著者の許可を得て掲載。(オンラインカラー)

ージを得るため、FFT 図においてノイズを除去し、逆 FFT を行った。観察の結果、光照射後の膜内は均一でなく、明暗の異なる 2 つのドメインが存在していることがわかる。2 相の境界領域(図中(i)の領域)の高倍率図を図 6(d)に示す。原子配列の解析から、図の左領域は  $\beta$  相、右領域が  $\alpha$  相であり、c 軸は同一の方向を向いていることがわかった。図 6(e)は、FFT 画像中の 002 スポットのみをフィルタリングすることで得た、同一領域の(002)面の像である。得られた(002)面はドメインの境界をまたいで連続しており、転位や積層欠陥のような構造欠陥のないコヒーレントな界面であることが明らかになった。図の両端は、 $\beta/\alpha$  界面から離れた  $\beta$  ドメインと  $\alpha$  ドメイン(それぞれ図 6(c)の(ii), (iii)の領域)の(002)面である。常温での  $\beta$  相の格子定数は  $c = 7.416 \text{ \AA}$  (0.7416 nm),  $a = 4.536 \text{ \AA}$  (0.4536 nm),  $\alpha$  相の格子定数は  $c = 6.785 \text{ \AA}$  (0.6785 nm),  $a = 4.211 \text{ \AA}$  (0.4211 nm)であり、領域(i)の  $\beta/\alpha$  界面では  $\alpha$  相の格子定数が、周囲の  $\beta$  相によって伸長されていることを示している。図 6(d), (e)は、それぞれ(a)の領域(i), (ii)の高倍率像である。この図の解析から、両領域において  $(001)_{\beta} \parallel (001)_{\alpha}$ ,  $[210]_{\beta} \parallel [\bar{2}\bar{1}0]_{\alpha}$  の関係が成立しており、これは観測された過程が原子拡散を必要としない変位型の相変化過程であることを示している。

次に、fs レーザーの照射によりこのような相変化過程が進行した機構について考察する。図 6(c)から明らかなように、観測された相変化は核生成・成長過程によって進行する。この過程が進行する場合には、臨界半径の核生成に必要なエネルギー  $\Delta G^*$  が必要になる。文献によれば、 $\beta$ -MnTe は弾性エネルギーの効果により、 $\Delta G^*$  が上昇することで室温において準安定的に存在できている。一方で、物質に対して fs レーザーを照射した際、結晶の原子間結合を過渡的にソフト化する効果がある。MnTe の場合においては光照射による格子のソフト化が、相変化に必要なエネルギー  $\Delta G^*$  を低下させ図 6(c)に観察されるようなコヒーレントな界面を有するような相変化を実現したと考えられる。fs レーザーによる格子のソフト化が継続するのは 10 ps のオーダーであるため、MnTe の  $\beta \rightarrow \alpha$  相変化はこの時間領域で進行する高速な過程であることがわかった。

本研究では  $\beta$ -MnTe に対して fs レーザーを照射することにより、 $\beta$  相と連続した界面を有する  $\alpha$  相が、格子のソフト化を通じた非熱的な過程で生じることを観測した。相界面にミスフィット転位やその他の構造欠陥が少ないことは、fs レーザー誘起の  $\beta \rightarrow \alpha$  相変化過程が光相変化材料として優れた特性を有することを示唆しており、フォトニックデバイスの低エネルギー・高耐久動作に貢献すると期待される。今後は  $\alpha \rightarrow \beta$  相変化過程に関する研究を展開し、結晶性光相変化材料としての更なる応用可能性を拓きたい。

## 6. おわりに

本稿では光相変化材料への応用を目的とした、fs レーザーが誘起する超高速現象の結果を紹介した。光相変化材料は

情報記録デバイスとしてのみではなく熱電材料や neuro-morphic-computing のデバイス材料としても注目されており<sup>(25)(26)</sup>、今後更に多様な用途が開拓されることが期待される。そのような中、ns レーザー照射のような通常の熱的過程では誘起することのできない、非熱的過程に関する研究は非常に重要である。非熱的過程は電子励起を起点とし温度の上昇を必要としないため、fs レーザーを光源として光相変化材料の相制御を行うことができれば、より高速かつ省エネルギーな情報記録の実現が期待される。ns レーザーが大きさ数 mm のレーザーダイオードから発生可能であるのに対して現状の fs レーザーはキャビティ長が数 m と大型であるが、ファイバーレーザー技術の発展によりキャビティ長数 cm の fs レーザーの発振が報告されている<sup>(27)</sup>。そのため、将来的には身の回りのデバイスに fs レーザーが用いられることも可能であると考えられ、今後、光相変化材料と fs レーザーを利用した情報記録やその他新規デバイスの実用化が展開されていくことが期待される。

本研究は、JSPS 科研費 19K15283, 21K14400, 21H05009 の助成を受けた。また、VTe<sub>2</sub> に関する研究では東北大学教授の高村仁先生、助教の石井暁大先生に、MnTe に関する研究では東北大学教授の須藤祐司先生に共同研究者として有益なご助言を頂きました。この場を借りて感謝いたします。

## 文 献

- (1) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., **6**(2007), 824–832.
- (2) H. S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi and K. E. Goodson: Proceedings of the IEEE, **98**(2010), 2201–2227.
- (3) J. Robertson and B. Huang: Phys. Stat. Solidi (b), **249**(2012), 1867–1873.
- (4) K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson and M. Wuttig: Nat. Mater., **7**(2008), 653–658.
- (5) G. Lucovsky and R. M. White: Phys. Rev. B, **8**(1973), 660–667.
- (6) D. Fausti, O. V. Misochko and P. H. M. Van Loosdrecht: Phys. Rev. B, **80**(2009), 161207.
- (7) S. Lee, K. Esfarjani, T. Luo, J. Zhou, Z. Tian and G. Chen: Nat. Commun., **5**(2014), 3525.
- (8) S. Mori, Y. Sutou, D. Ando and J. Koike: Mater. Trans., **59**(2018), 1506–1512.
- (9) S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando and Y. Sutou: Nat. Commun., **11**(2020), 85.
- (10) E. Matsubara, S. Okuda, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, A. Hirata, P. F. Guan, K. Tokuda, K. Tanimura, T. Matsunaga, M. W. Chen and N. Yamada: Phys. Rev. Lett., **117**(2016), 135501.
- (11) Q. Stahl, M. Kusch, F. Heinsch, G. Garbarino, N. Kretschmar, K. Hanff, K. Rossnagel, J. Geck and T. Ritschel: Nat. Commun., **11**(2020), 1247.
- (12) P. Bauer Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Müller and R. P. Hermann: Phys. Stat. Solidi (b), **250**(2013), 1300–1307.
- (13) H. Tanimura, S. Watanabe and T. Ichitsubo: Adv. Funct. Mater., **30**(2020), 2002821.
- (14) C. E. Ekuma, D. J. Singh, J. Moreno and M. Jarrell: Phys. Rev. B, **85**(2012), 085205.
- (15) J. K. Chen, D. Y. Tzou and J. E. Beraun: Int. J. Heat Mass



# 高感度電子線ホログラフィーによる 触媒ナノ粒子の電荷量の計測

麻生亮太郎<sup>1)</sup> 村上恭和<sup>2)</sup> 谷垣俊明<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

金属ナノ粒子触媒は、排ガス触媒や化成品製造など、産業的に広く利用されている重要な材料である<sup>(1)</sup>。例えば、カーボンニュートラルの実現を促す水素の合成・利用や二酸化炭素の有用物質への変換、食料増産に不可欠なアンモニアの合成、一酸化炭素や窒素酸化物といった有害ガスの無害化など、様々な化学反応を促す触媒として使用される。高効率・長寿命な触媒の開発を目指して、世界中の研究者がしのぎを削っている熾烈な研究分野である。

金属ナノ粒子触媒は、担体と呼ばれる金属酸化物や炭素材料の表面に、様々な金属のナノ粒子が担持(付着)している構造をもつ。金属ナノ粒子触媒の特性に影響を与える因子として、金属ナノ粒子の種類や形状(粒子サイズや露出結晶面など)、担体の種類や表面結晶面、さらに、金属ナノ粒子と担体との間の電荷移動が知られている<sup>(2)(3)</sup>。この電荷移動とは、ナノ粒子と担体の界面において、担体からナノ粒子へ、またはナノ粒子から担体へ電子がわずかに移動することを意味する。これは、ナノ粒子の帯電状態に変化をもたらし、結果的に触媒活性に大きく影響する。

このように、触媒反応に寄与する金属ナノ粒子の帯電状態の様子を明らかにすることは、触媒材料の研究開発において重要な課題である。これまで、X線光電子分光法やプローブ顕微鏡法など、様々な手法で金属ナノ粒子の電荷計測が試みられてきた<sup>(4)(5)</sup>。しかし、想定される金属ナノ粒子の電荷量は非常に小さく、ナノ粒子1個1個に対して電荷計測と構造観察を同時に行うことは実験的に困難であった。この課題に対して、透過電子顕微鏡法(TEM: Transmission Elec-

tron Microscopy)の一種であり、物質の微細な電位分布を観察できる「電子線ホログラフィー」が重要視されている。電子線ホログラフィーは、試料を透過した電子波面の変化(位相)、つまり波である電子の進み具合の変化を計測することで、ナノスケールの局所領域の電場や磁場の分布を観察することができる。

本稿では、著者らが最近発表した、電子線ホログラフィーの高感度化による触媒ナノ粒子の電荷状態の計測の成果を解説する<sup>(6)</sup>。代表的な金属ナノ粒子触媒として、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)上に担持した白金(Pt)ナノ粒子(Pt/TiO<sub>2</sub>触媒)に注目し、その電荷状態の解析を進めた。

## 2. 電子線ホログラフィーの高感度化

電子は、光やX線と同じように、波としての性質をもっている。電子線ホログラフィーは、試料を透過した電子の波の位相の変化、つまり波である電子の進み具合の変化を計測することで、触媒をはじめとする試料の電場や磁場の分布を明らかにできる。試料を透過した波と、試料のない真空領域を通過した波を重ね合わせることで、ホログラムと呼ばれる電子の干渉縞パターンを得ることができ、このホログラムから位相像を再生することで、電場や磁場の情報を観察することができる。

日本は日立製作所・外村等のパイオニア的な研究以来、電子線ホログラフィーについて、世界的なリーダーシップを発揮してきた。2014年に日立製作所は「最先端研究開発支援プログラム(FIRST)」の助成により、加速電圧1.2 MV(120万ボルト)の「原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡」を開発した(図1)<sup>(7)</sup>。本装置は、世界で唯一、超高压電子顕微

\*九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門；1)准教授 2)主幹教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

\*\*株式会社日立製作所研究開発グループ；主任研究員

Charge Analysis in a Catalytic Nanoparticle Using High Sensitivity Electron Holography; Ryotaro Aso\*, Yasukazu Murakami\* and Toshiaki Tanigaki\*\* (\*Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University; Fukuoka. \*\*Research and Development Group, Hitachi, Ltd., Hatoyama, Saitama)

Keywords: *electron holography, transmission electron microscopy, nanoparticle catalysts, charges, metal-support interaction, denoising*  
2023年11月6日受理[doi:10.2320/materia.63.95]



図1 1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡<sup>(7)</sup>.  
(オンラインカラー)

鏡に収差補正器を搭載した電子顕微鏡であり、ホログラムの像質に深く関係する「電子波の平行性」について世界最高峰の性能を有している。2015年には、世界最高分解能の43 pm を達成し、GaN 中の Ga と Ga が 44 pm で並ぶ様子を捉え<sup>(8)</sup>、2017年には磁性多層膜の磁場を世界で初めて1 nm 以下となる0.67 nm の分解能で観察することに成功している<sup>(9)</sup>。

このように、電子線ホログラフィーは、量子力学・基礎物理学に関わる重要な効果の究明のほか、電池、磁石、半導体デバイスにおける電場・磁場の観察など、材料工学への応用展開も進んでいる。化学の分野でも、触媒ナノ粒子をはじめとした様々な機能性ナノ材料への技術展開に期待が持たれていた<sup>(10)–(12)</sup>。しかし、触媒ナノ粒子が示す極微弱な電位分布・帯電を計測するためには、電子線ホログラフィーの位相計測精度を従来よりも1桁高めるといふ、技術上の大きな飛躍が必要であった。

本研究では、電子線ホログラフィーの位相計測精度が、画像データであるホログラムの像質に強く依存すること<sup>(13)</sup>に注目し、その像質改善と微弱情報の抽出を究めた。ホログラムの像質改善により、位相計測精度を1桁高めることは、長年にわたる挑戦的な課題であった。例えば、測定時間(電子線の照射量)に注目した場合、位相計測精度を1桁高めるためには、照射時間を従来よりも100倍長くする必要がある。しかし、長時間の電子線照射は試料の変質・損傷を招くため(電子線照射効果)、観察に使用可能な電子数には限界があり、目標とする位相計測精度の達成には至らなかった。

この位相計測精度の限界を突破するため、筆者らは、JST CREST(情報計測領域)の研究プロジェクトの支援のもと、

「電子線ホログラフィー」と「情報科学・データ科学」の融合により、様々な基盤技術を整備した<sup>(14)</sup>。具体的には、ホログラムの像質向上のために、複数画像データの積算平均化処理技術を開発した。また、画像データにおける微弱な信号を除くことなくノイズを低減するため、ウェーブレット隠れマルコフモデルという統計数理的な手法を開発した。「ウェーブレット隠れマルコフモデルを用いた電子線ホログラムのノイズ除去技術」の詳細については、Microscopy 誌に発表したオリジナル論文<sup>(15)</sup>や顕微鏡誌における解説記事<sup>(16)</sup>を参照していただきたい。また、ノイズ除去のコードも公開されている<sup>(17)</sup>。

本研究では、上述した要素基盤技術の開発をもとに、ホログラムの像質に深く関係する「電子波の干渉性・平行性」について世界最高峰の性能を有する日立製作所の1.2 MV 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡を用いるとともに、複数画像データの積算平均化処理技術、ならびにウェーブレット隠れマルコフモデルに基づいた新開発のノイズ除去技術によるノイズと微弱信号の正確な分離など、新たな情報科学的手法を活用した。このような計測と情報の先端技術を融合することで、ハードウェアの開発・活用に基づく従来のアプローチでは到達できなかった超高感度、すなわち「電子線ホログラフィーの位相計測精度を従来よりも1桁高める」という技術目標が初めて達成された。次節から、開発したこれらの基盤技術を実際の金属ナノ粒子触媒の観察に適用した結果を示していく。

### 3. 電子線ホログラフィーによる電荷計測

本研究では、代表的な金属ナノ粒子触媒である、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )上に担持した白金(Pt)ナノ粒子(Pt/ $\text{TiO}_2$ 触媒)を観測対象試料として採用した。Pt/ $\text{TiO}_2$ 触媒試料は、光還元法により、Ptナノ粒子を $\text{TiO}_2$ (110)面に担持させて作製した<sup>(18)</sup>。Ptナノ粒子の粒子サイズや結晶構造、担持された界面構造などは、高分解能走査型透過電子顕微鏡法(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)を用いて評価した。図2に示すように、明視野(BF: Bright-Field)像、ならびに高角度環状暗視野(HAADF: High-angle annular dark-field)像から、結晶性のPtナノ粒子が $\text{TiO}_2$ の(110)面に担持されている様子が確認できる。Ptナノ粒子のサイズは、直径10 nm程度であり、単独で $\text{TiO}_2$ の淵に担持されているものを観測対象領域として選択した。

金属ナノ粒子触媒に対する電子線ホログラフィー実験の模式図を図3に示す。酸化物担体の淵で真空部分に突き出した金属ナノ粒子を用いることで、試料を透過した波(物体波)と真空を通過した波(参照波)を干渉させてホログラムを取得することができる。このホログラムから位相像を再生することで、位相変化の原因となる電位の分布を観察することができる。本研究では、ナノ粒子の帯電の様子を最も直接的に評価できる、粒子の外側、つまり真空領域の位相変化を観察した。粒子の内部では、ナノ粒子の帯電とは直接関係のない付

加的位相変化(電子回折に伴う幾何学的な位相変化等)が重畳しデータ解析が複雑となるが、真空領域では、ナノ粒子の帯電に関わる純粋な位相成分を観察できる。これも、超高感度な解析を達成するための工夫である。

Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒に対する電子線ホログラフィーの結果を図 4

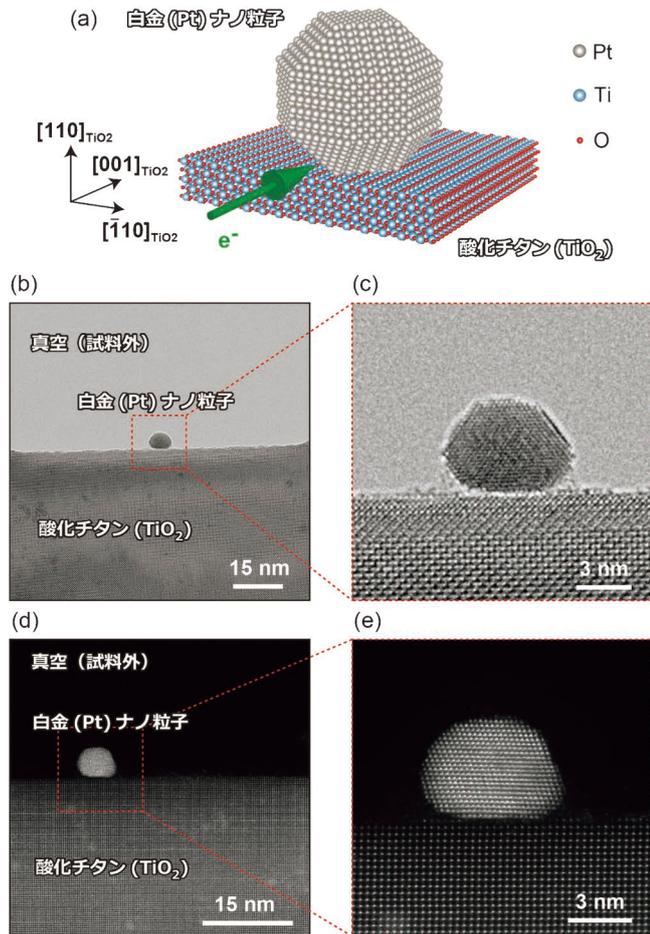


図 2 Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒の結晶構造<sup>(6)</sup>. (a) 結晶構造模式図. (b), (c) BF-STEM 像. (d), (e) HAADF-STEM 像. (オンラインカラー)

に示す。生データであるホログラム画像中では明瞭な干渉縞が観察されている。干渉縞の幅は 0.048 nm であり、位相解析における空間分解能は 0.16 nm となり、同時に原子配列構造の観察も可能となる。このホログラム画像をもとに位相像を再生する際に、Pt ナノ粒子の微弱な電位を反映するナノ粒子周りの位相分布を可視化するために、真空領域の階調を強調して表示している。しかし、図 4(b)の従来の汎用的な手法で再生した位相像はノイズが大きく不明瞭であり、真空領域での位相変化の解析が困難であった。そこで、図 4(c)のように、連続で取得したホログラム画像を積算して信号強度の向上を図り、さらにホログラム取得時に生じる画像の歪みを除去した。さらに、ウェーブレット隠れマルコフモデルを用いて、画像データにおける微弱な信号を除くことなくノイズを低減した。この高感度化された電子線ホログラフィー技術を用いることで、図 4(d)のように、真空領域での位相変化の様子が明瞭になった。ここでは、位相の増減を色の変化で表しており、位相が大きいと明るく、小さいと暗く表示されている。このデータでは、真空領域で、白金ナノ粒子に近づくほど位相変化量がマイナス側に変化していく。これは、この白金ナノ粒子が負に帯電していることを意味している。

この高感度化した電子線ホログラフィーを用いて、ナノ粒子 1 個 1 個に対して位相計測を行った。ここでは、代表的な 2 つの異なる粒子の計測結果を示す。図 5 は、ホログラムから再生した振幅像と位相像を示している。振幅像は TEM 像に対応しており、Pt ナノ粒子の結晶構造が確認できる。位相像の真空領域を見てみると、図 5(b)では負の位相変化が観察され、Pt ナノ粒子が負に帯電していることを示している。

ここで、Pt ナノ粒子の電荷量を見積もるために、金属ナノ粒子中心に点電荷  $Q$  があると仮定して、ナノ粒子周囲の電位分布を理論式を用いて計算した<sup>(19)</sup>。実験で得られたナノ粒子周囲の電位分布を理論式でフィッティングすることで、数値解析的に電荷量  $Q$  を見積もった。素電荷を  $q_e$  とし、ナノ粒子-担体界面に対して  $-45$  度、 $0$  度、 $+45$  度の計

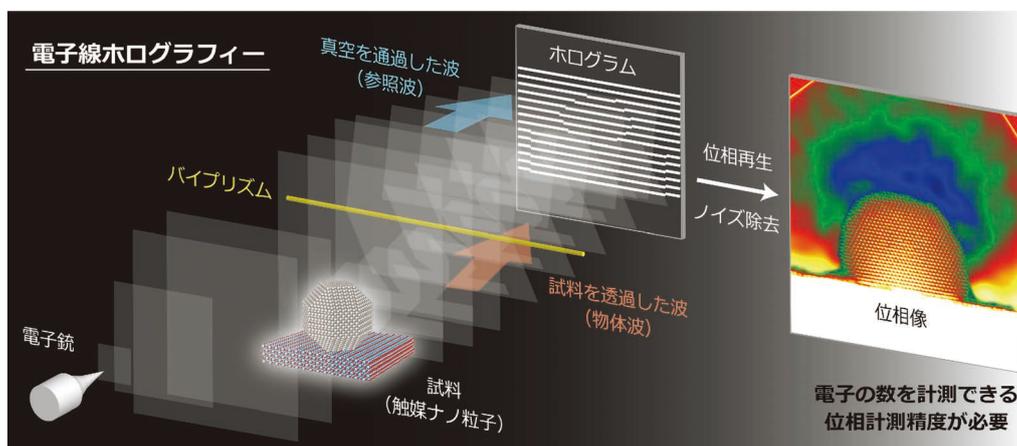


図 3 触媒ナノ粒子に対する電子線ホログラフィー実験の模式図<sup>(6)</sup>. (オンラインカラー)

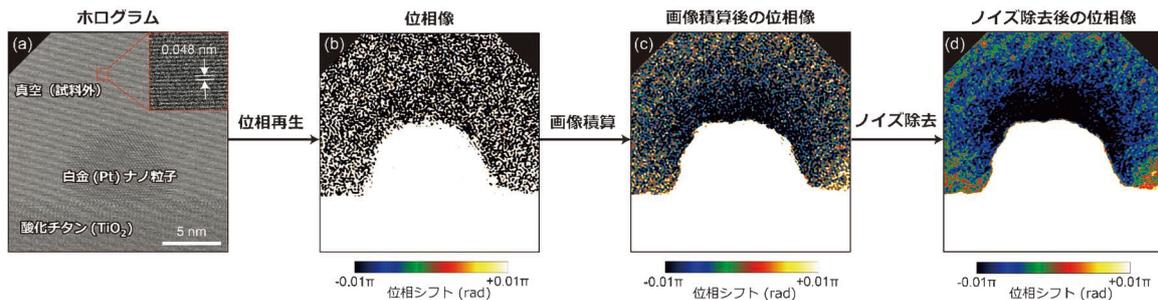


図4 Pt/TiO<sub>2</sub>触媒に対する電子線ホログラフィーの解析結果<sup>(6)</sup>. (a) ホログラム画像. (b) ホログラム画像から再生された位相像. (c) 積算した後の位相像. (d) ノイズ除去後の位相像.

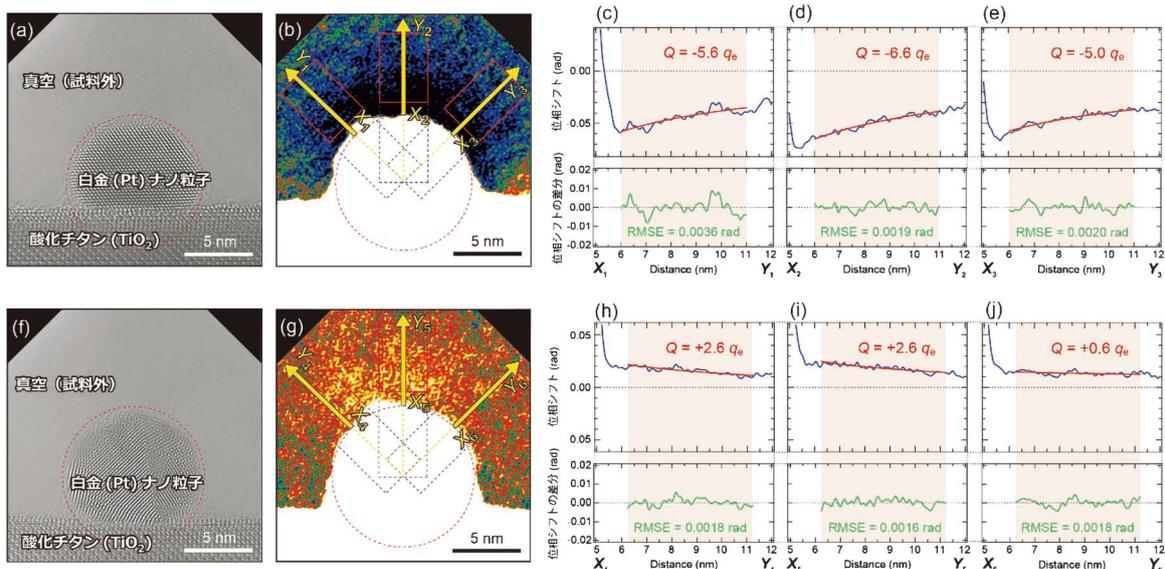


図5 Pt ナノ粒子の電荷量計測<sup>(6)</sup>. (a) 再生された振幅像. (b) ノイズ除去後の位相像. (c), (d), (e) (b)における  $X_1$ - $Y_1$ ,  $X_2$ - $Y_2$ ,  $X_3$ - $Y_3$  に沿った位相シフトの変化とフィッティングによる最小二乗平均誤差. (f) 再生された振幅像. (g) ノイズ除去後の位相像. (h), (i), (j) (g)における  $X_1$ - $Y_1$ ,  $X_2$ - $Y_2$ ,  $X_3$ - $Y_3$  に沿った位相シフトの変化とフィッティングによる最小二乗平均誤差.

3方向に対して電荷量を見積もると、それぞれ  $-5.6 q_e$ ,  $-6.6 q_e$ ,  $-5.0 q_e$  となり、平均  $-5.7 q_e$  の電荷量が算出された。フィッティングにおける二乗平均平方根誤差 (RMSE: Root Mean Squared Error) は、 $3.6 \times 10^{-3}$  rad 以下となり、十分な位相計測精度を達成できている。

図5(g)についても同様の解析を行うと、電荷量はそれぞれ  $+2.6 q_e$ ,  $+2.6 q_e$ ,  $+0.6 q_e$  となり、平均  $+1.9 q_e$  の電荷量が算出された。このように、同じ TiO<sub>2</sub> 担体に担持されている Pt ナノ粒子において、粒子によって正にも負にも帯電し得ることがわかった。TiO<sub>2</sub> に担持した Pt ナノ粒子の電荷量を、電子6個の負電荷、電子2個の正電荷に相当するなど、まさに注目するナノ粒子1個1個に対して電荷量を決めることができた。

話は少し変わるが、ここで電子顕微鏡観察において重要となる電子線照射効果について実験的に対処した内容を紹介する。試料に電子線が照射されると、二次電子が放出される。前節でも述べたが、位相計測精度を高めるために照射時間を長くする場合、この二次電子放出や試料変質といったアーテ

ィファクトが生じてしまう。ここで、電子線照射の影響を調査し、電子線照射の影響を最小限にするためにホログラムの取得手順を工夫した。

まず、本研究におけるホログラムデータの取得手順を図6に示す。1枚当たり1秒間電子線照射して連続40枚のホログラム画像を取得し、その後に試料のない領域で参照ホログラムを30枚取得する。これを4回繰り返して電子線照射時間に関する4つのホログラムデータを得た。それぞれから位相像を再生して、Pt ナノ粒子直上の真空領域の位相変化を追跡した。図7(a)は正帯電した Pt ナノ粒子、図7(f)は負帯電した Pt ナノ粒子の位相変化を示している。どちらの粒子においても、電子線照射時間が増えるにつれて位相が正方向へ変化していく様子がわかる。これは、TiO<sub>2</sub> 結晶の変質(平均内部ポテンシャルの変化)が主要な要因と考えられる。実際に、図7(k)は TiO<sub>2</sub> のみの位相シフトを表しているが、電子線照射時間が増えるにつれて位相が負方向へ変化しており、確かに平均内部ポテンシャル(静電ポテンシャル)が減少していることを確認できる。電子線照射に対する位相変化量は、

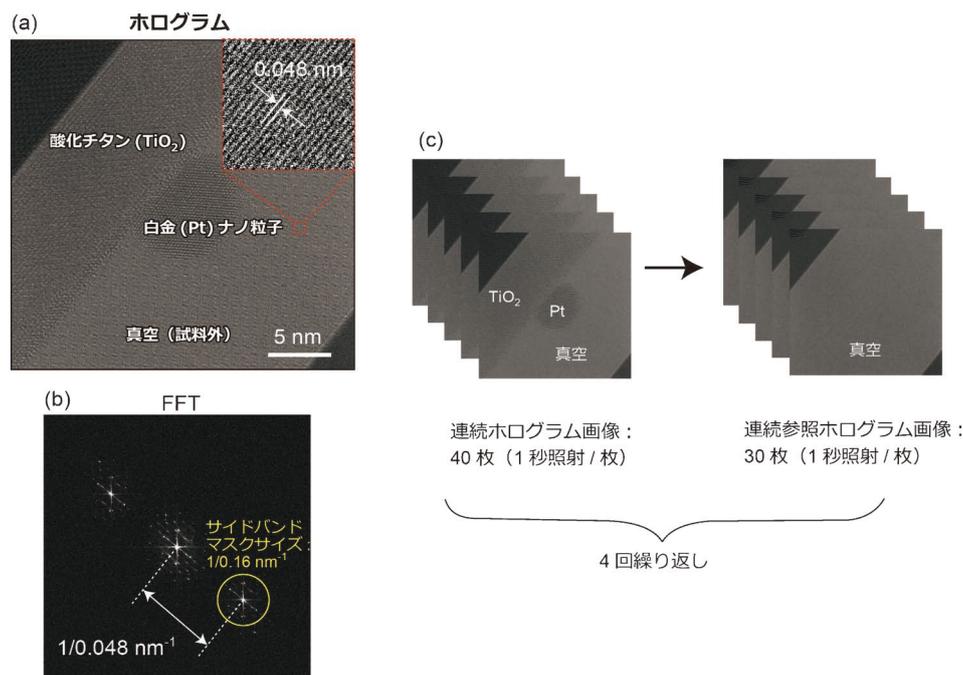


図6 電子線ホログラムの取得方法<sup>(6)</sup>. (a) ホログラム画像. (b) 高速フーリエ変換像. (c) 連続ホログラム画像データの取得手順.

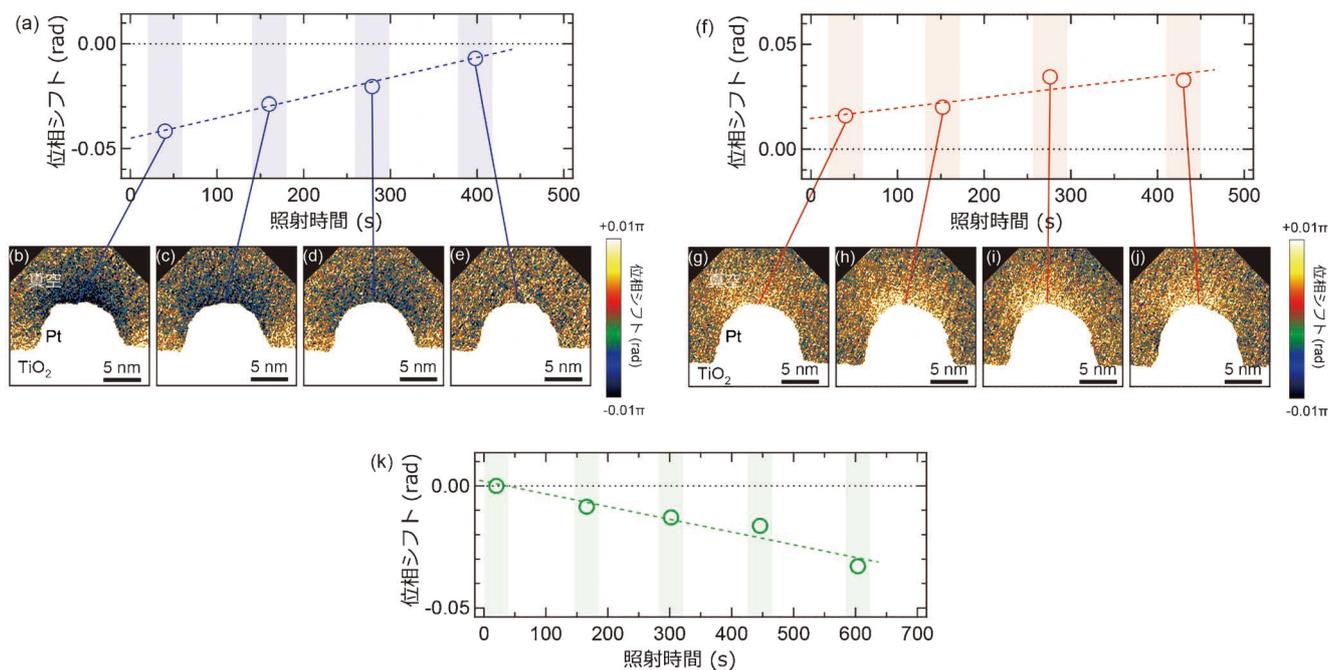


図7 電子線照射時間に対する位相変化<sup>(6)</sup>. (a) 負帯電のPtナノ粒子の位相シフト変化. (b)-(e) (a)の青丸に対応する位相像. (f) 正帯電のPtナノ粒子の位相シフト変化. (g)-(j) (f)の青丸に対応する位相像. (k) TiO<sub>2</sub>の位相シフト変化.

図7(a)で $9.4 \times 10^{-5}$  rad/s, 図7(f)で $4.9 \times 10^{-5}$  rad/sであり, はじめの40秒間の位相変化はそれぞれ0.0038 rad, 0.0020 radとなり, 本研究における測定誤差程度の位相変化である. そのため, 本研究では, はじめの40枚のホログラム画像のみ用いて電荷量計測を行うことで, 電子線照射による位相変化の影響を最小限にした.

#### 4. 電荷状態の評価

前節で示したように, TiO<sub>2</sub>上のPtナノ粒子が, ナノ粒子毎に異なる電荷の符号と電荷量を示したことは注目になる結果である. この要因について, 結晶構造から検討した結果を示す. ここでは, 5つの異なるPtナノ粒子に対して, 帯

電荷量の計測を行った結果を図8に示す。ただし、すべてTiO<sub>2</sub>の(110)面上に担持されており、粒子径はおよそ10 nm程度である。図8(a)–(e)はナノ粒子の形態を表しており、色の違いは、Ptナノ粒子の結晶の歪み方、つまり、本来予想されるバルクのPtナノ粒子の構造からのズレ具合を示している。例えば、図8(b)(c)のナノ粒子は全面が緑で、バルク白金がもつ面心立方格子(fcc: face-centered cubic)構造を示している。一方で、図8(b)(d)の別のナノ粒子では、Ptの結晶が大きく歪んだ「赤い領域」が半分見られる。さらに図8(a)(e)のように、ナノ粒子の全域が大きく歪んでいるものも存在する。これらは、fccから歪んでおり、六方細密充填(hcp: hexagonal closed-packed)格子に近い構造も見られた。これらの結果は、図8(f)–(j)で示すように、ホログラムから再生された振幅像(TEM像に対応)の高速フーリエ変換(FFT: Fast Fourier Transform)像(電子線回折図形に対応)から同定できる。

図8(k)–(o)は、図8(a)–(e)に対応する位相像であり、真空領域の位相変化から求めたPtナノ粒子の帯電電荷量を示している。Ptナノ粒子は、正にも負にも帯電し、電荷量も電子数個単位で異なることがわかる。先ほどの歪み量と比較すると、新しい知見として、Ptナノ粒子の帯電量は、電荷の符号に関わらず、ナノ粒子の結晶の歪み具合が大きくなるほど電荷量が大きくなる傾向が見られた。これらの結果は、まさにナノ粒子1個1個に対して、結晶の歪み具合と帯電

電荷量を同時に解析して初めて明らかとなった価値ある実験データといえる。

さらに、もう一つの観点として、ナノ粒子と担体の接触界面に着目する。異なる材料の接触界面では、それらの仕事関数の差によってバンドが曲がることで、電荷移動が起こることが知られている。材料の仕事関数は、結晶面によってわずかに異なることが知られている。今回の実験系の場合、TiO<sub>2</sub>表面の結晶面はすべて(110)面で同じであるため、Ptの接触結晶面に着目する。それぞれのPtナノ粒子の場合におけるPtの接触結晶面は、Ptナノ粒子内部の原子配列構造、すなわち結晶格子間隔から判断できる。図8(a)–(e)の下部に界面を拡大した振幅像を示す。ここで、Ptの格子間隔距離である0.14, 0.20, 0.23 nmは、Ptの結晶面である(220), (002), (111)面に対応している。それぞれの仕事関数 $\phi_{Pt}$ は、{110}面の場合は5.4 eV, {100}面の場合は5.5 eV, {111}面の場合は6.0 eVである<sup>(20)</sup>。TiO<sub>2</sub>の(110)面の仕事関数は5.5–5.8 eVであるため<sup>(21)</sup>、Ptの結晶面に依存して仕事関数の大小関係が変わることが予想される。

$\phi_{Pt} > \phi_{TiO_2}$ の場合、TiO<sub>2</sub>担体からPtナノ粒子へ電子が移動するため、Ptナノ粒子が負に帯電する。一方、 $\phi_{Pt} < \phi_{TiO_2}$ の場合、Ptナノ粒子からTiO<sub>2</sub>担体へ電子が移動するため、Ptナノ粒子が正に帯電する。実際に、 $\phi_{Pt} > \phi_{TiO_2}$ となる図8(a)–(c)の場合、Ptナノ粒子が負に帯電している。また $\phi_{Pt} < \phi_{TiO_2}$ となる図8(d)(e)の場合、Ptナノ粒子が正に帯電し

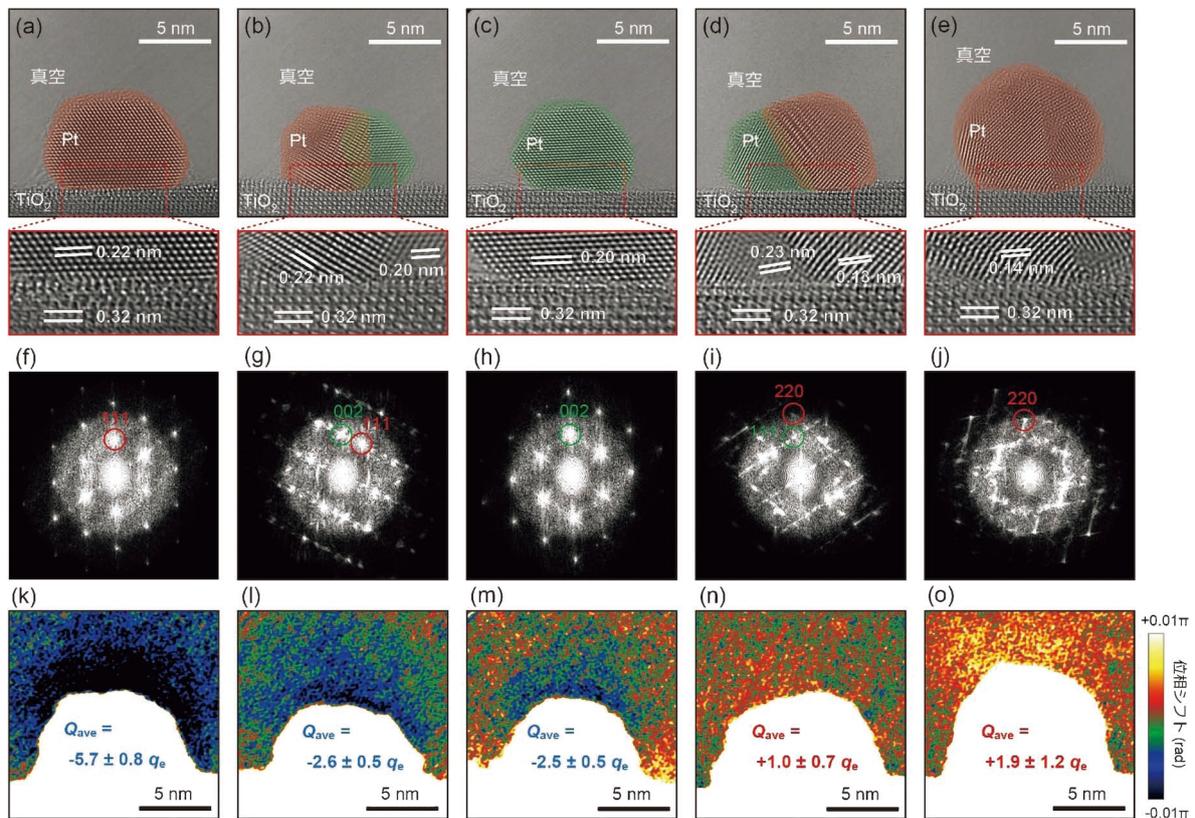


図8 Ptナノ粒子の帯電状態の結晶学的評価<sup>(6)</sup>。(a)–(e)再生された振幅像。各下部は界面の拡大像。(f)–(j)(a)–(e)の振幅像の高速フーリエ変換像。(k)–(o)再生された位相像。見積もられた帯電電荷量を内部に表示。

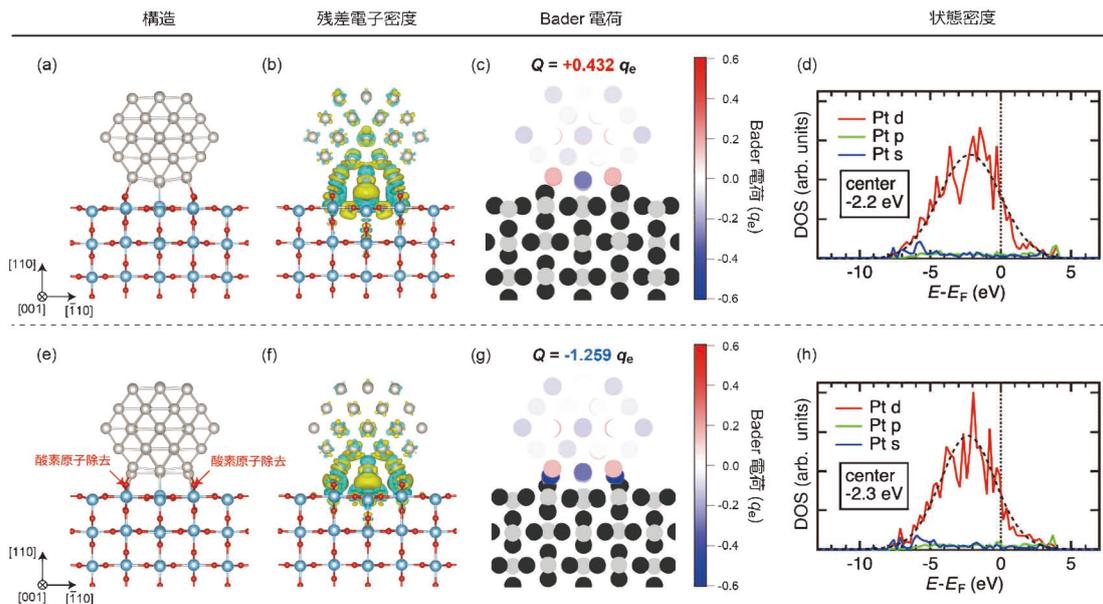


図9 DFT 計算による電荷解析<sup>(6)</sup>. (a) 化学量論組成の TiO<sub>2</sub>(110) 面上の Pt ナノ粒子の構造モデル. (b) (a) に対する残差電子密度分布. (c) (a) に対する Bader 電荷分布. (d) (a) に対する状態密度. (e) 一部酸素欠損した TiO<sub>2</sub>(110) 面上の Pt ナノ粒子の構造モデル. (f) (e) に対する残差電子密度分布. (g) (e) に対する Bader 電荷分布. (h) (e) に対する状態密度. (オンラインカラー)

ている. このように, 界面の仕事関数の大小関係によって, 界面における電荷移動方向と移動量が決まり, 結果として Pt の帯電状態である電荷の符号と電荷量が決まることを実験的に明らかとした. これは, 結晶構造と電荷量を同時に観測できる電子線ホログラフィーならではの成果といえる.

界面の電荷移動に関しては, 密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)に基づく第一原理計算によって確認している(図9). ここでは実験データの考察につながる事例として, 化学量論組成の TiO<sub>2</sub> と一部酸素欠損した TiO<sub>2</sub> の2種類の表面, それぞれ粒子径 1 nm の Pt ナノ粒子が担持されたモデルを比較している. 酸素欠損が導入された TiO<sub>2</sub> の仕事関数は化学量論組成に比べてわずかに小さくなる<sup>(22)</sup>. Pt と TiO<sub>2</sub> の仕事関数は近い値を取るため, TiO<sub>2</sub> のわずかな仕事関数の変化により, 界面の電荷移動方向が変わり, Pt の帯電が正から負になることを上記のモデルから確認した. さらに, 状態密度の計算結果では, 酸素欠損 TiO<sub>2</sub> 上の Pt の d バンドセンターが低エネルギー側へシフトする傾向を確認した. すなわち, Pt ナノ粒子の帯電量の計測は, 触媒活性の説明因子である電子状態の理解にもつながる重要な結果といえる.

ナノ粒子自体の歪みが電荷状態に影響していることが明らかとなったが, 原子レベルの結晶歪み(例えば, 接触界面の格子整合や表面の構造緩和など)の影響については, いまだに明らかになっていない. ナノ粒子内部の局所的な電荷分布の解析は今後の課題である.

## 5. おわりに

本研究では, 最先端の電子顕微鏡技術と情報科学的手法

(微弱信号の抽出技術)を融合する独自の研究戦略により, 電子線ホログラフィーの位相計測精度を1桁向上させた. この超高感度を活かして, 触媒ナノ粒子の電荷量を「電子1個の精度で数える」という, 従来技術では達成できなかった未踏の計測を実現した. 触媒反応に寄与する金属ナノ粒子触媒の電位分布を観察することで, TiO<sub>2</sub> 上に担持した Pt ナノ粒子(Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒)が, 接合界面の素性によって正にも負にも帯電し得ることを明らかにした. さらに, 電荷量が Pt ナノ粒子の結晶の歪み具合にも影響を受けることなど, 触媒の研究開発にとって非常に重要な知見を得た.

本研究で実現した電子線ホログラフィーの高感度化により, 触媒開発を加速する強力な計測技術を獲得するに至った. 今後, 本技術の適用による触媒開発の加速が期待されるとともに, この技術をガス環境下や高温域など, 触媒が実際に利用される環境でのデータ取得につなげることで触媒の研究開発が一段と進み, 革新的な材料の創成を促すものと期待される. また本技術は, 電位・電場の解析にとどまらず, 磁場計測にも応用展開が可能である. 新規な磁気メモリや永久磁石の開発などの領域へも, 高感度化された電子線ホログラフィーの貢献が期待される.

本研究に対して多大な貢献をいただいた日立製作所の品田博之博士, 高橋由夫博士, 明石哲也博士, 市橋史朗博士, 明石工業高等専門学校の中西寛教授, 大阪大学の御堂義博特任准教授, 九州大学総合理工学研究院の永長久寛教授, 北條元准教授, 九州大学の玉岡武泰助教, 湯蓋邦夫博士, 中島宏博士(現大阪公立大学)に謝意を表す. 本研究は, JST CREST (JPMJCR1664), 科研費 (JP18H03845, JP21H04623, JP22K18904)の支援により実施された.



# 置換型ビスマスフェライト $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE : Sm · Nd)における結晶学的特徴

堀部 陽一\* 小山 泰正\*\*

## 1. はじめに

近年の環境保護意識の高まりから、環境負荷の高い鉛を使用しない、非鉛系圧電材料の開発が行われている。しかしながら現時点では、一般的な鉛系圧電材料  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (圧電定数  $d_{33} \sim 400$  pC/N) と同等の性能を持つ代替材料は存在していない。一方、鉛系強誘電材料では、モルフォトロピック相境界と呼ばれる、化学組成により結晶構造が変化する相境界 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  の場合、強誘電菱面体晶相と強誘電正方晶相との相境界) 近傍において良好な圧電特性が出現する<sup>(1)(2)</sup>ことから、非鉛系強誘電材料におけるモルフォトロピック相境界に着目した研究が進められている。

ビスマスフェライト  $\text{BiFeO}_3$  は、高い強誘電転移温度 (Curie 温度:  $\sim 1100$  K) と高い反強磁性転移温度 (Neel 温度:  $\sim 640$  K) を持つ最もよく知られたマルチフェロイック材料の一つである<sup>(3)</sup>。本材料は、Fe イオンを中心とした  $\text{FeO}_6$  酸素八面体を Bi イオンが取り囲んだ、ペロブスカイト型構造を有している (図 1)。室温における結晶構造は、体対角方向に菱面体的に歪んでおり (空間群  $R3c$ :  $a \approx 3.96$  Å (0.396 nm),  $\alpha \approx 89.3^\circ$ )、その結果 [111] 方向に分極が生じる<sup>(3)</sup>。この状態から Bi サイトの一部を Sm や Nd 等の希土類元素で置換すると、置換量  $x$  の増加に伴い強誘電菱面体晶相から常誘電性を示す斜方晶構造 (空間群  $Pnma$ ) に構造変化する<sup>(4)</sup>。最近の研究から、パルスレーザー蒸着法を用いて作製された  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  薄膜において、強誘電菱面体晶相-常誘電斜方晶相境界近傍におけるモルフォトロピック相境界の存在および圧電定数の劇的な向上が見出されている<sup>(5)(6)</sup>。透過型電子顕微鏡 (TEM) 法および放射光 X 線回折法を用い

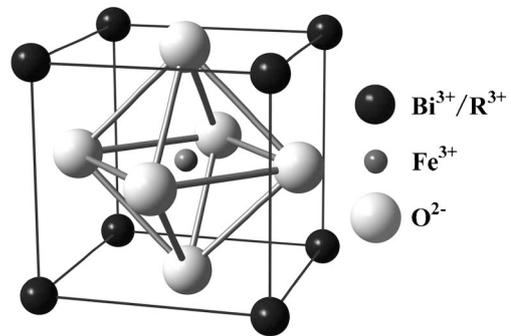


図 1 ペロブスカイト型構造の模式図。太線は、 $\text{FeO}_6$  酸素八面体を示す。

た研究から、本組成域における強誘電菱面体晶相、常誘電斜方晶相、および変調波ベクトル  $\vec{q} = (1/4, 1/4, 0)$  の超構造を伴う別の斜方晶相の共存が明らかとなっている<sup>(7)(8)</sup>。この 4 倍超構造相は、 $\text{PbZrO}_3$  において報告されている 4 倍周期を伴う反強誘電斜方晶構造との類似性が指摘されており<sup>(7)(8)</sup>、圧電定数の向上に重要な役割を果たしていることが示唆されている。一方、同程度の Sm 置換を行った  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  セラミックスにおいては、強誘電菱面体晶相と常誘電斜方晶相の相境界組成域において反強誘電斜方晶相のみの存在が指摘されており、複雑な相共存状態は見出されおらず圧電定数の増加も報告されていない。そのため、本系のセラミックスにおけるモルフォトロピック相境界の詳細については不明のままである。また反強誘電斜方晶構造についても、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  セラミックスにおいて  $\text{PbZrO}_3$  の反強誘電構造とは異なる超構造の存在が見出されており<sup>(9)</sup>、その特徴については未だ明らかではない。これまで我々は、ビスマスフェライ

\* 九州工業大学大学院工学研究院; 教授 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

\*\* 早稲田大学理工学術院; 名誉教授

Crystallographic Features in Doped Bismuth Ferrite  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE: Sm/Nd); Yoichi Horibe\* and Yasumasa Koyama\*\* (\*Department of Materials Science, Kyushu Institute of Technology, Kita-kyushu. \*\* Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

Keywords: *transmission electron microscopy, superstructure, antiferroelectric, piezoelectric, morphotropic phase boundary*

2023年12月14日受理 [doi:10.2320/materia.63.103]

ト  $\text{BiFeO}_3$  の Bi サイトを一部 Sm や Nd などの希土類元素で置換した  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  において、様々な組成および温度域における結晶学的・組織学的特徴について研究を行ってきた<sup>(10)-(13)</sup>。本稿では、主に  $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$  (RE : Sm, Nd) におけるモルフォトロピック相境界組成近傍の結晶学的特徴について、検討した成果を報告する。

## 2. 実験方法

$\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE : Sm または Nd) セラミックス試料は、固相反応法を用いて作製された。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , および  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  または  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  原料粉を秤量・粉碎混合・ペレット化した後、2度の仮焼成を行い、その後  $900^\circ\text{C}$  で 20 時間、大気中にて本焼成を行った。粉末 X 線回折曲線は、回転対陰極 X 線発生装置および試料加熱ステージを備えた Rigaku SmartLab にて測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 用試料は、Ar イオン・ミリング法を用いて作製した。TEM 観察は、JEM-2000FX (加速電圧 : 200 kV), JEM-3010 および JEM-3000F (加速電圧 : 300 kV) を用いて行った。また電子回折図形の指数付けは、高対称構造である立方晶構造を基準に行っている。

## 3. $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$ (RE : Sm, Nd) における 4 倍超構造の特徴

$\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  において室温で得られた明視野像を、図 2(a) に示す。電子入射方向は、 $[1\bar{1}0]^*$  方向にはほぼ平行である。

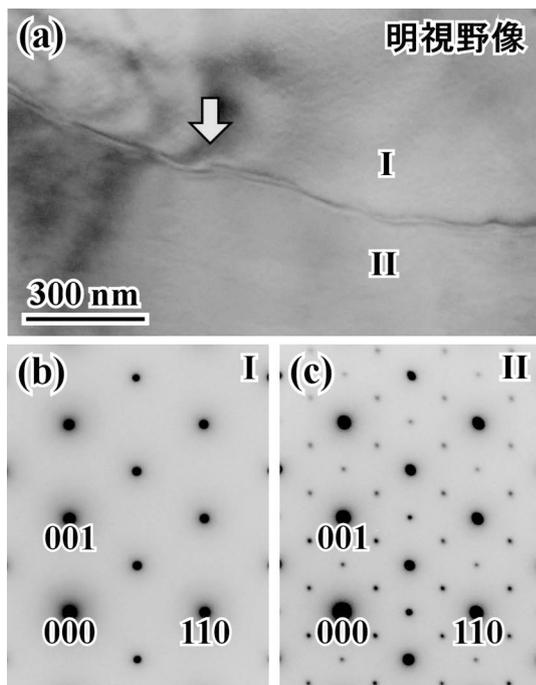


図 2 (a)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  の室温における明視野像。(b) および (c) 領域 I および領域 II から得られた電子回折図形。電子入射方向は、 $[1\bar{1}0]^*$  方向にはほぼ平行である。

る。試料中には、矢印で示す湾曲した界面を伴う、2 種類の領域 (I および II) が存在する。それぞれの領域から得られた電子回折図形を、図 2(b) および 2(c) に示す。両電子回折図形中には、基本格子反射に加えて、 $\langle 111 \rangle$  方向への 2 倍超周期の存在を示す  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  タイプ超格子反射が観察される。領域 I において様々な電子入射方向から回折図形を撮影し逆格子を作製したところ、得られた逆格子は  $R3c$  構造によるものとして矛盾なく説明できた。一方、領域 II から得られた電子回折図形中には、 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$  タイプ超格子反射、 $1/2 \ 1/2 \ 0$  タイプ超格子反射、および  $0 \ 0 \ 1/2$  タイプ超格

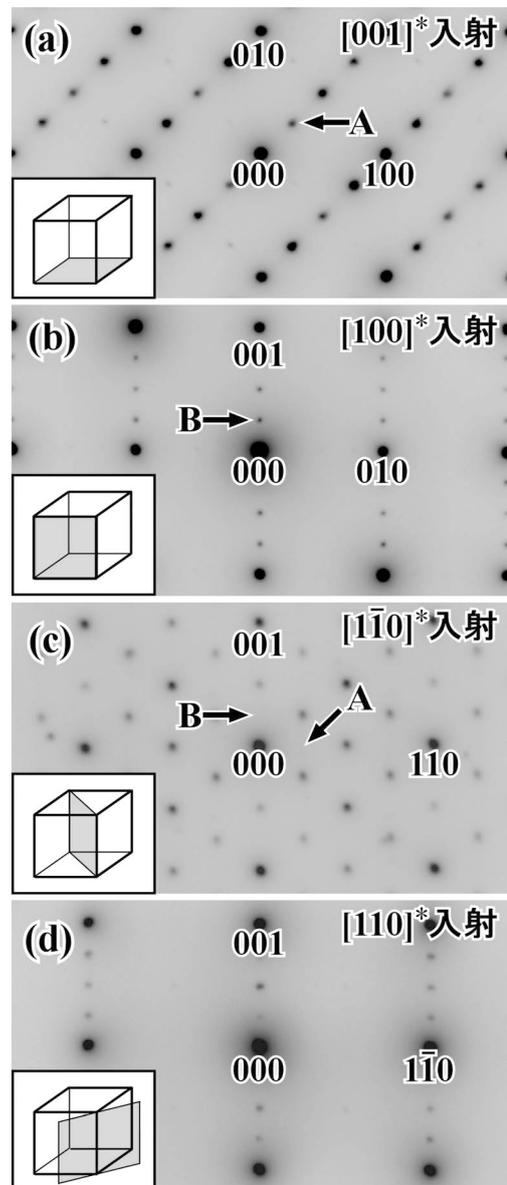


図 3 室温において得られた電子回折図形。電子入射方向は、それぞれ (a)  $[001]^*$  方向、(b)  $[100]^*$  方向、(c)  $[1\bar{1}0]^*$  方向、および (d)  $[110]^*$  方向にはほぼ平行である。各挿入図は、電子回折図形に対応する逆格子の断面を示しており、立方格子の右手前下角を  $0 \ 0 \ 0$  としている。また矢印 A および B は、それぞれ  $1/4 \ 1/4 \ 0$  および  $0 \ 0 \ 1/4$  逆格子位置を表す。(a) および (b) で見られる超格子反射が、(c) では消滅している。

子反射など様々な超格子反射が観察される(詳細については後述). すなわち  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  は, 室温において  $R3c$  相と 4 倍超構造相の共存状態を示すことが明らかとなった.

4 倍超構造相における結晶学的特徴について明らかにするため, 様々な結晶軸に沿って試料を系統的に傾斜させながら一連の電子回折図形の撮影を行った. 図 3 に,  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  セラミックス試料から得られた一組の電子回折図形を示す. 図 3(a)~3(d)における電子入射方向は, それぞれ  $[001]^*$  方向,  $[100]^*$  方向,  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  方向, および  $[110]^*$  方向にはほぼ平行であり, 本系における超格子反射の特徴を最も良く表すものである. 図 3(a)中には, 単純ペロブスカイト型構造に起因する強度の強い基本格子反射に加えて,  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ逆格子位置に 2 倍超格子反射が,  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ逆格子位置に 4 倍超格子反射がそれぞれ観察される.  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  方向に沿った弱い強度の 4 倍超格子反射は, 異なるドメインから得られたものである. 一方,  $[100]^*$  入射の電子回折図形(図 3(b))中には,  $0\ 0\ 1/2$  タイプ逆格子位置に 2 倍超格子反射が,  $0\ 0\ 1/4$  タイプ逆格子位置に 4 倍超格子反射が観察される. 同様に  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  入射(図 3(c))および  $[110]^*$  入射(図 3(d))の電子回折図形中には, それぞれ  $1/2\ 1/2\ 0$ ,  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$  タイプ,  $1/4\ 1/4\ 1/4$  タイプ超格子反射, および  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $0\ 0\ 1/4$  タイプ超格子反射が見出される. これらの結果は,  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  では  $\text{PbZrO}_3$  において出現する  $0\ 0\ 1/2$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ,  $1/2\ 1/2\ 1/2$  タイプ, および  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプの超格子反射に加えて,  $0\ 0\ 1/4$  タイプおよび  $1/4\ 1/4\ 1/4$  タイプの超格子反射が出現することを示しており, 本系の 4 倍超構造が  $\text{PbZrO}_3$  に類似してはいるものの異なるイオン変位を有することを示唆している. 回折図形における重要な特徴は,  $1/4\ 1/4\ 0$  超格子反射(矢印 A)および  $0\ 0\ 1/4$  超格子反射(矢印 B)が, 図 3(c)では消失し, 図 3(a)と図 3(b)では別々に出現していることである. これらの結果は,  $110^*$  軸上の  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射および  $001^*$  軸上の  $0\ 0\ 1/4$  タイプ超格子反射が多重散乱によるものであることを明確に示している.

撮影された一連の回折図形から作製した, 3 次元逆格子を図 4 に示す. 実験的に得られた逆格子には,  $[001]^*$ ,  $[110]^*$ , および  $[\bar{1}\bar{1}1]^*$  方向に沿った 2 倍および 4 倍周期の超格子反射が明瞭に見出される. この結果と強誘電菱面体晶構造および常誘電斜方晶構造の逆格子を比較することにより, 本系における超構造は, 変調ベクトル  $\vec{q} = (1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/4, 1/4, 0)$ ,  $(0, 0, 1/4)$ , および  $(1/4, 1/4, 1/4)$  と関係する超周期の存在により特徴付けられることが明らかとなった.

$1/2\ 1/2\ 0$  タイプおよび  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像を, 図 5(a)および 5(b)に示す. 電子入射方向は,  $[001]^*$  方向にほぼ平行である.  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像(図 5(a))中には, 矢印で示すように, 超構造の位相ズレに関係した反位相境界が線状コントラストとして観察される. 同様のコントラ

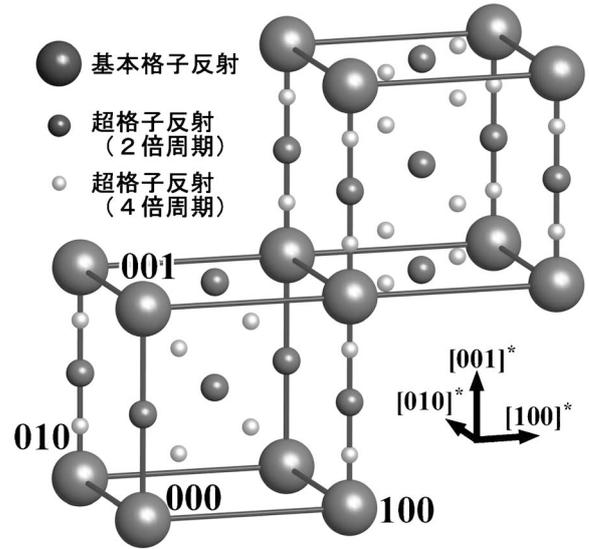


図 4 電子回折図形から構築された 3 次元逆格子の模式図. 大・中・小の球は, それぞれ基本格子反射・2 倍超格子反射・4 倍超格子反射を表す.

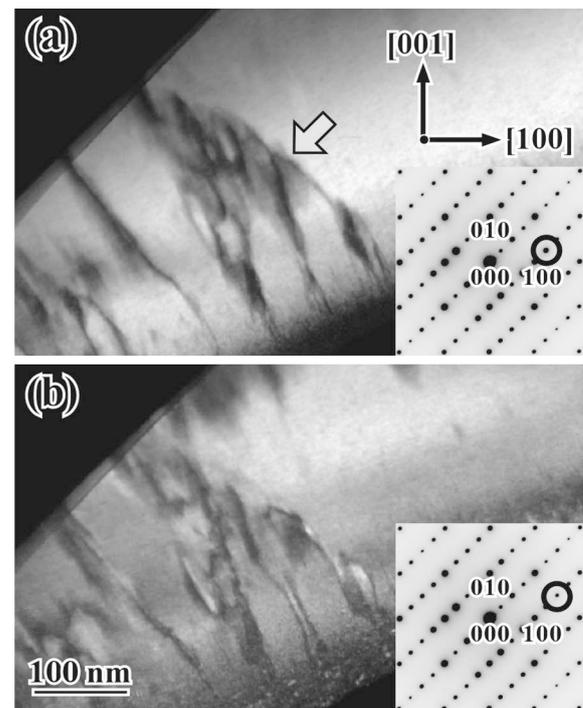


図 5  $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$  の室温において撮影された (a)  $1/2\ 1/2\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像, および (b)  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像. 電子入射方向は,  $[001]^*$  方向にほぼ平行である.

ストは, 図 5(b)に示す  $1/4\ 1/4\ 0$  タイプ超格子反射暗視野像においても見出され, 4 倍超構造が 2 倍超構造と土台として出現していることを示唆している.

3 次元逆格子における消滅則から, 本系に出現する超格子変調に関係したイオン変位の検討を行った. 超格子反射に寄与するイオン変位方向が逆格子ベクトルと垂直の場合, 超格子反射は消滅則を持つ. 言い換えれば, 特定の逆格子軸上の

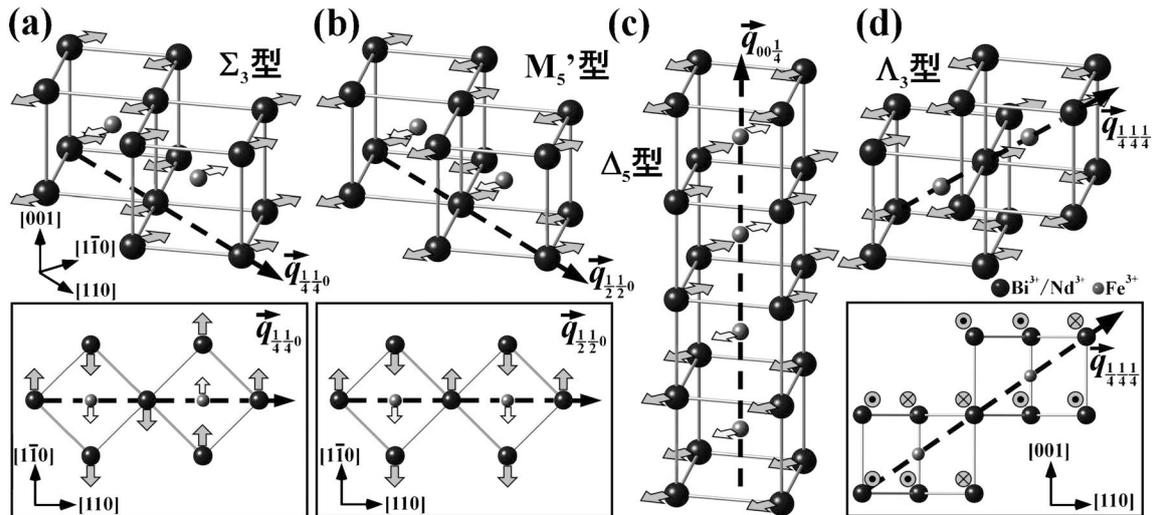


図6  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ において期待される、(a)  $\Sigma_3$ 型、(b)  $M'_5$ 型、(c)  $\Delta_5$ 型、および(d)  $\Lambda_3$ 型横波イオン変位。各イオン変位は、本系の結晶構造(点群  $m\bar{3}m$ )における既約表現に従う横波基準振動モードの凍結に関する。(a)、(b)および(d)の挿入図は、3次元模式図をそれぞれ[001]方向、[001]方向、および[1 $\bar{1}$ 0]方向に投影したものである。大小の球は、それぞれBiイオンとFeイオンを表し、矢印はイオン変位の方向を示す。

超格子反射は、関係したイオン変位が横波変位の場合には出現しない。すなわち、 $0\ 0\ 1/4$ タイプ超格子反射および $1/4\ 1/4\ 0$ タイプ超格子反射は、それぞれ[001]方向および[110]方向への横波イオン変位モードの凍結に関係すると考えられる。ペロプスカイト構造における基準格子振動モード解析<sup>(14)</sup>から予測される、超格子反射の出現に関連した可能なイオン変位の模式図を、図6に示す。これらは各既約表現に従う横波振動モードの凍結によるイオン変位であり、ここでは簡単のためBiおよびFeイオンだけに注目している。 $\Sigma_3$ 型のイオン変位(図6(a))は、BiおよびFeイオンが(001)面内で[1 $\bar{1}$ 0]または[ $\bar{1}$ 10]方向に沿って変位しており(図6(a)挿入図)、この変位パターンが[110]方向に沿って変化することで $1/4\ 1/4\ 0$ タイプの4倍超構造を形成する。この $\Sigma_3$ 型イオン変位は、 $\text{PbZrO}_3$ において報告されている反強誘電的イオン変位と類似している<sup>(15)</sup>。一方、図6(b)に示すように、 $M'_5$ 型イオン変位は $\Sigma_3$ 型変位に類似した[1 $\bar{1}$ 0]または[ $\bar{1}$ 10]方向に沿った横波変位を示し、2倍超構造の起源となる。同様に、図6(c)に $\Delta_5$ 型変位の模式図を示す。 $\Sigma_3$ 型変位を伴う4つの格子は、[001]方向に沿って図のように積層されている。すなわちこの型は、[001]方向に垂直な方向への「右-右-左-左」タイプの交互の横波イオン変位により特徴付けられる。その結果、 $\vec{q} = (0\ 0\ 1/4)$ の4倍横波変調ベクトルを持つ超構造が出現する。 $\Lambda_3$ 型イオン変位(図6(d))は、[111]方向に垂直な方向に変位する横波変位であり、 $1/4\ 1/4\ 1/4$ タイプ超格子反射の出現に関係する(この型は2次元既約表現に関するものであり、図示されたイオン変位は1つの可能性である)。これらの各型の横波イオン変位の線形結合が、実際のイオン変位に対応する。また模式図に示したイオン変位は、各基準モードと矛盾しない可能なイオン変位の一例である。

#### 4. $\text{Bi}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{FeO}_3$ (RE : Sm, Nd)における4倍超構造の温度依存性

本系における構造相転移について調べるため、加熱粉末X線回折測定を行った。 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ において得られた、加熱時の構造変化を図7(a)に示す。この組成では、温度の上昇に伴い約150°Cで4倍超構造に起因する $5/4\ 1/4\ 0$ 超格子反射などが消失するとともに、 $1\ 0\ 1/2$ 超格子反射強度の増加および基本格子反射の分裂が明瞭に観察される。これらの結果は、加熱による4倍超構造の消滅を示しており、4倍超構造相から $Pnma$ 構造への構造相転移の存在を示唆している。一方、 $x < 0.05$ の組成域では、約700°Cで基本反射の分裂が菱面体晶的から斜方晶的に変化するとともに、 $1\ 0\ 1/2$ 超格子反射などが出現した。すなわち、Sm低組成域では強誘電菱面体晶相 $R3c$ から常誘電斜方晶相 $Pnma$ への構造相転移が考えられる。 $x > 0.30$ では、加熱による結晶構造変化は見られなかった。

本系における構造相転移に伴う結晶構造変化について調べるため、試料を室温から加熱し電子回折図形の観察を行った。図7(b)~7(d)は、 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ において室温および552°Cで得られた電子回折図形である。電子入射方向は、それぞれ[001]\*、[100]\*、および[1 $\bar{1}$ 0]\*方向にほぼ平行である。[001]\*および[100]\*入射の電子回折図形(図7(b)および7(c))では、室温において存在する $1/4\ 1/4\ 0$ タイプおよび $0\ 0\ 1/4$ 超格子反射が552°Cでは消滅するものの、 $1/2\ 1/2\ 0$ タイプおよび $0\ 0\ 1/2$ 超格子反射の残存が分かる。一方、[1 $\bar{1}$ 0]\*入射の電子回折図形(図7(d))では、 $1/4\ 1/4\ 1/4$ タイプ、 $1/2\ 1/2\ 0$ タイプ、および $0\ 0\ 1/2$ タイプ超格子反射が552°Cでは消滅し、 $1/2\ 1/2\ 1/2$ タイプ超格子反射のみが残存する。ここで $1/2\ 1/2\ 0$ 超格子反射(矢印A)および $0$

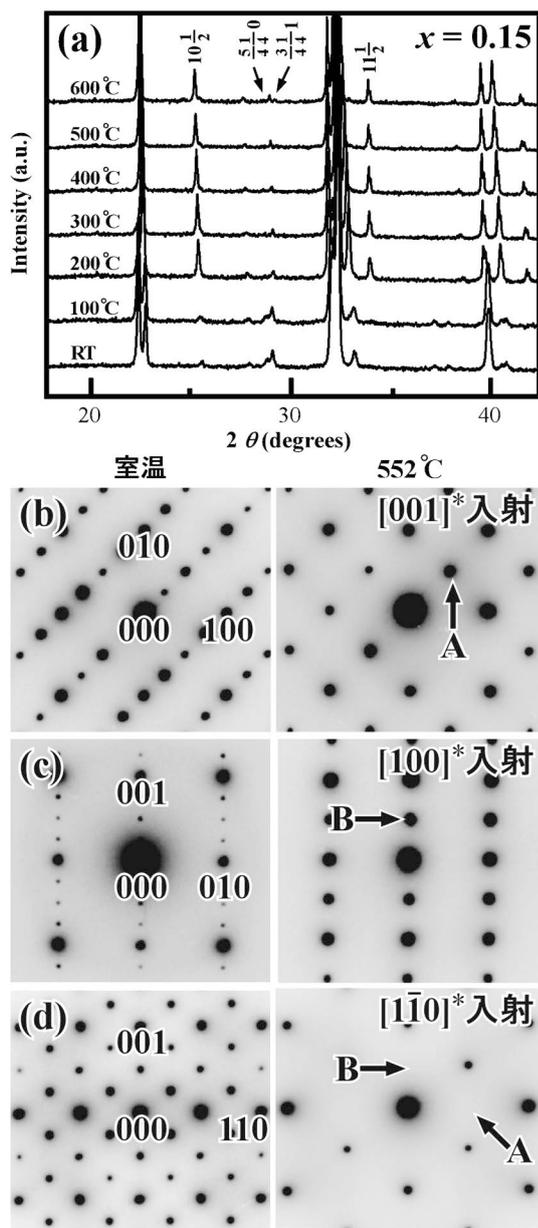


図7 (a)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$  の昇温過程において測定された粉末 X 線回折曲線。昇温過程において得られた、(b)  $[001]^*$  入射、(c)  $[100]^*$  入射、および (d)  $[1\bar{1}0]^*$  入射の電子回折図形。左右の回折図形は、それぞれ室温および  $552^\circ\text{C}$  において撮影されたものである。また矢印 A および B は、それぞれ  $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  逆格子位置を表す。(b) および (c) で見られる超格子反射が、(d) では消滅している。

$0\ 1/2$  超格子反射 (矢印 B) が、図 7(b) と図 7(c) では観察されるものの、図 7(d) では消失していることが分かる。この結果は、 $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  超格子反射が多重回折であることを示している。

$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$  の高温相において様々な電子入射方向から電子回折図形を撮影し、3次元逆格子を作製した(図 8(a))。得られた逆格子から、高温において4倍超格子反射が消滅し2倍超格子反射のみが存在すること、 $1/2\ 1/2\ 0$  および  $0\ 0\ 1/2$  超格子反射が多重回折に起因することが分か

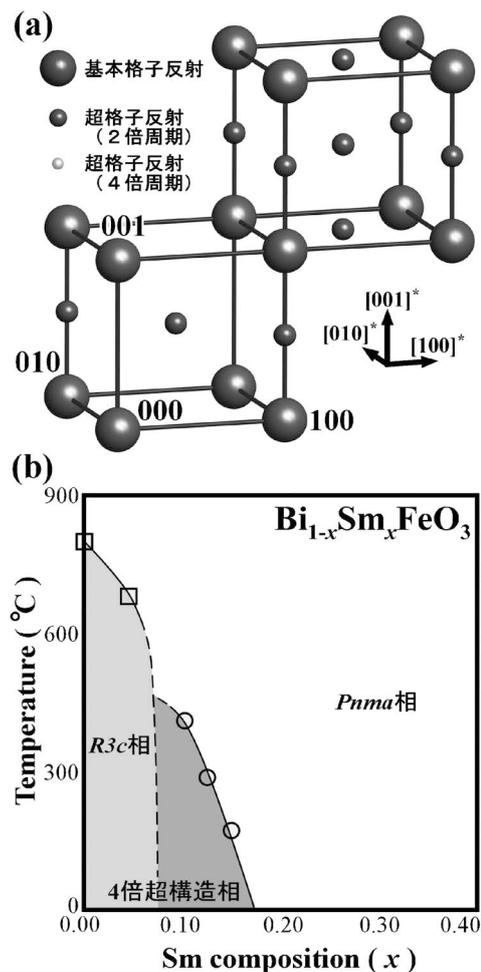


図8 (a) 電子回折図形を基に構築された、高温相における3次元逆格子の模式図。大・中の球は、それぞれ基本格子反射および2倍超格子反射を表す。(b) 本研究結果から得られた相図の模式図。四角(□)および丸(○)は、それぞれ  $R3c$  相から  $Pnma$  相および4倍超構造相から  $Pnma$  相への構造転移温度を示す。実線はガイドラインであり、破線は TEM で観察された  $R3c$  相と4倍超構造相の共存を意味する。

る。この逆格子は、本系の母相である  $\text{NdFeO}_3$  オルソフェライトにおいて従来報告されている空間群  $Pnma$  を持つ斜方晶構造<sup>(16)-(19)</sup>から期待される逆格子と一致している。ペロブスカイト型構造を基本とする  $Pnma$  構造は、その結晶構造中に群論的既約表現に従う酸素八面体の回転変位を含むことが知られている。すなわち本系における  $Pnma$  構造は、隣り合う酸素八面体の  $x$  軸および  $y$  軸周りの逆位相回転変位 ( $R_{25}$  型変位) および  $z$  軸周りの同位相回転変位 ( $M_3$  型変位) を伴う。

温度を上昇させた際の粉末 X 線回折法および電子回折法を用いた観察から得られた、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  における相図の模式図を図 8(b) に示す。相図中には温度および Sm 組成に依存して、 $R3c$  相、 $Pnma$  相、および4倍超構造相の存在が見出される。また温度の上昇に伴い、 $x < 0.10$  組成域における  $R3c$  から  $Pnma$  への構造変化および、 $0.10 < x < 0.20$  の組成域における4倍超構造から  $Pnma$  への構造変化が分か



## 電磁場の直接観察と相対性理論(第2回)

## ～電子線ホログラフィーの原理と応用～

進藤大輔\*

## 2.1 はじめに

第1回の講義では、電磁場の概念とその観察の重要性を、アインシュタインとインフェルトの言葉を引用しながら説明した。また、電磁場を、電磁ポテンシャルを用いて記述するとともに、特殊相対性理論に基づいて、電磁場を反対称2階テンソルを用いて記述し、相対的に一様な速度で移動するいかなる慣性系においても、不変な形式としてMaxwellの方程式を整理した(ローレンツ不変性)。

第2回の本講義では、電子線ホログラフィーの原理を説明しながら、どのようにして電場や磁場の情報が定量的に得られるかを解説する。第1回で説明したスカラーポテンシャルやベクトルポテンシャルを用いた電場と磁場の観察の違いなどを指摘するとともに、実際の材料での電場と磁場の観察例も紹介する。

2.2 電子線ホログラフィーの原理<sup>(1)</sup>

図2.1は、電子線ホログラフィーの原理を示す概略図である。図左上は電子顕微鏡の模式図であり、電子銃には、干渉性の高い電子が得られる電界放出型電子銃が用いられる。この電子銃から放出され試料を通過した電子波は、物体波(青色で表示)と呼ばれる。この物体波と真空領域を通過した波(参照波と呼ばれる)はバイプリズムを通して、重ね合わされ(黄色で表示)ホログラムが得られる。このホログラムにコンピュータを用いてフーリエ変換等の演算処理がなされ、電磁場の情報を示す位相再生像が得られることになる。この過程は、以下の様に、数式を用いて説明できる。

まず、試料に入射する平面波は、 $\exp[i(kz - \omega t)]$ と記述され、試料がこの入射波に与える影響 $q(x, y)$ は、

$$q(x, y) = a(x, y) \exp\{i\phi(x, y)\} \quad (2.1)$$

と記述できる。ここで、 $a(x, y)$ と $\phi(x, y)$ は、試料の電磁場による入射波の振幅と位相の変化を示す。振幅の変化 $a(x, y)$ は吸収や回折効果によってもたらされる。一方、位相変化 $\phi(x, y)$ は、

$$\phi(x, y) = \sigma \int \varphi(x, y, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int \vec{A}(x, y, z) d\vec{z} \quad (2.2)$$

と記述される。ここで、 $\varphi(x, y, z)$  and  $\vec{A}(x, y, z)$ は、第1回の講義で述べた、スカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルである。また、 $\sigma$ は相互作用係数と呼ばれ、入射電子の速度 $v$ を用いて、

$$\sigma = \frac{e}{\hbar v} = \frac{2\pi}{\lambda V(1 + \sqrt{1 - (v/c)^2})} \quad (2.3)$$

と記述でき、 $\lambda$ と $V$ は入射電子の波長と加速電圧に対応し、 $c$ は光速を示す。式(2.2)の第2項の $e$ と $\hbar$ は、素電荷と $2\pi$ で除したプランク定数である。

汎用の透過電子顕微鏡像では、強度として $q(x, y)$ の絶対値の2乗、つまり

$$I(x, y) = |q(x, y)|^2 = a^2(x, y) \quad (2.4)$$

が得られるが、これは吸収・回折コントラストに対応する。したがって、スカラーやベクトルポテンシャルからなる位相の情報 $\phi(x, y)$ は得られないことがわかる(本講義第1回、図1.2(a)参照)。

一方、電子線ホログラフィーでは、図2.1に示すように、試料を通過した物体波と真空中を通過した参照波を重ね合わせ、ホログラム

\* 理化学研究所チームリーダー、東北大学名誉教授、日本金属学会フェロー(〒351-0198 和光市広沢 2-1 フロンティア中央研究棟306-2) Direct Observation of Electromagnetic Field and Theory of Relativity — 2. Principles and Application of Electron Holography —; Daisuke Shindo\* (\*RIKEN Center for Emergent Matter Science, Wako)  
Keywords: *electron holography, electromagnetic field, special theory of relativity, general theory of relativity, collective motion of electrons, wave-particle duality, spinning linear wave*  
2023年3月16日受理[doi:10.2320/materia.63.109]

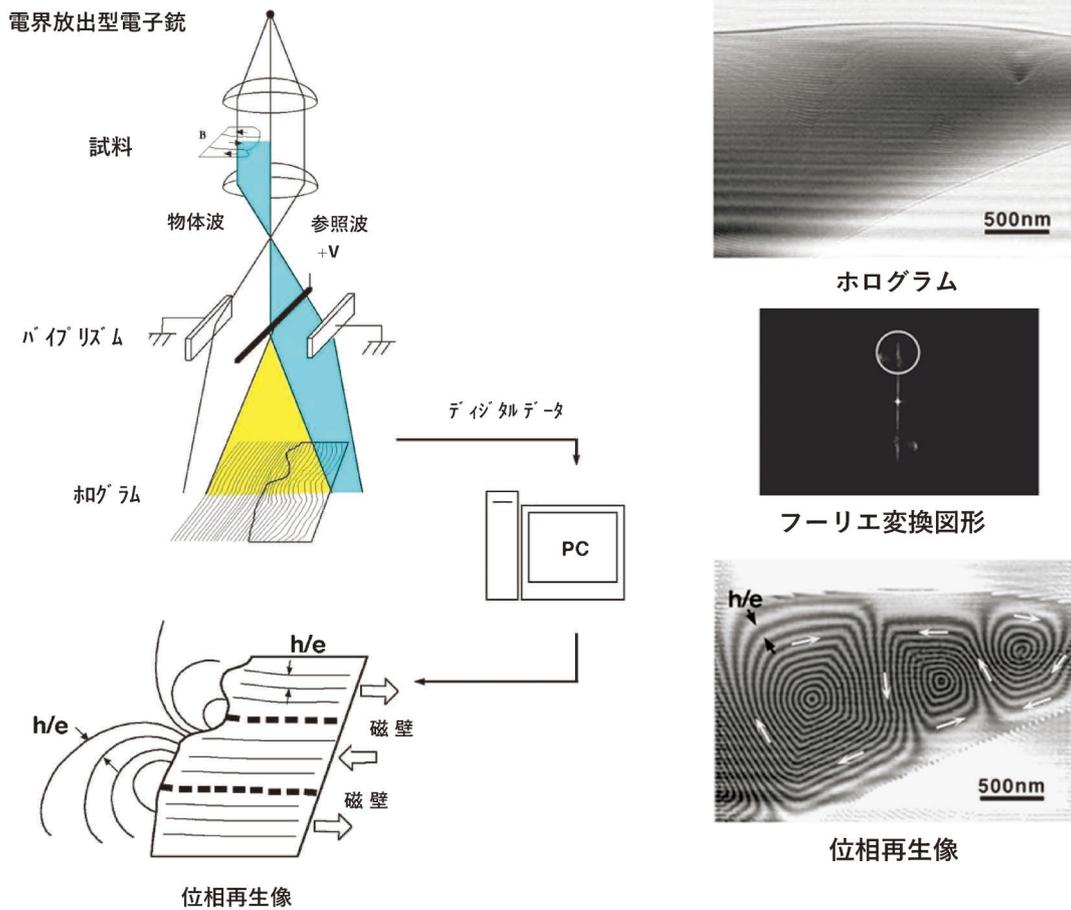


図2.1 電子線ホログラフの原理を示す概略図(左)と像の再生過程(右)。

$$I_{\text{hol}}(x, y) = \left| a(x, y) \exp\left(-\pi i \frac{\alpha_h}{\lambda} x + i\phi(x, y)\right) + \exp\left(\pi i \frac{\alpha_h}{\lambda} x\right) \right|^2$$

$$= 1 + a^2(x, y) + 2a(x, y) \cos\left(\frac{2\pi\alpha_h x}{\lambda} - \phi(x, y)\right) \quad (2.5)$$

を形成する。ここで、 $\alpha_h$ は物体波と参照波のなす角度である。式(2.5)右辺の最後の項が、干渉縞に対応する。

このホログラムにフーリエ変換( $\mathcal{F}$ )を演算すると、フーリエ変換図形

$$\mathcal{F}[I_{\text{hol}}(x, y)] = \delta(x, y) + \mathcal{F}[a^2(x, y)]$$

$$+ \mathcal{F}[a(x, y) \exp(i\phi(x, y))] * \delta(u + \alpha_h/\lambda, v)$$

$$+ \mathcal{F}[a(x, y) \exp(-i\phi(x, y))] * \delta(u - \alpha_h/\lambda, v) \quad (2.6)$$

が得られる(図2.1の右側中段)。ここで、 $*$ は畳み込み演算を示す。干渉効果を利用することにより、式(2.6)右辺の第3項と第4項に位相情報 $\phi(x, y)$ が残っていることがわかる。このどちらかの項を、例えば第3項を選択し $\alpha_h/\lambda$ だけ移動させ逆フーリエ変換( $\mathcal{F}^{-1}$ )を施すと

$$\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[a(x, y) \exp(i\phi(x, y))] * \delta(u, v)] = a(x, y) \exp(i\phi(x, y)) \quad (2.7)$$

となり、振幅と位相情報が再生されることがわかる。一般に再生された位相分布は余弦関数を用いて

$$I_{\text{ph}}(x, y) = \cos(\phi(x, y)) \quad (2.8)$$

と表示されるが、こうして得られた像は、位相再生像とよば

れる。位相情報が弱い場合には、必要に応じて、 $\phi(x, y)$ に整数 $n$ を乗ずることにより、位相増幅した表示が用いられる。

## 2.3 スカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルから得られる位相情報の比較

### 2.3.1 スカラーポテンシャルによる位相変化

試料が非磁性体の場合、位相変化 $\phi(x, y)$ は、スカラーポテンシャルのみに依存する。この時の位相変化は式(2.2)より、

$$\phi(x, y) = \sigma \int \varphi(x, y, z) dz \quad (2.9)$$

図2.2(a)に示すように、薄膜試料の組織が均一で、厚み $t$ が一様な場合、入射平面波の試料下CとDでの位相差は、式(2.9)より

$$\phi(x_C, y_C) - \phi(x_D, y_D) = \sigma \int_0^t \varphi(x_C, y_C, z) - \varphi(x_D, y_D, z) dz = 0 \quad (2.10)$$

となって、位相差はなく、スカラーポテンシャル、つまり内部ポテンシャルの情報は得られない。

### 2.3.2 ベクトルポテンシャルによる位相変化

今度は、磁性体による位相変化を考えよう。試料の厚みが一定の場合、スカラーポテンシャルの影響はなく、位相変化

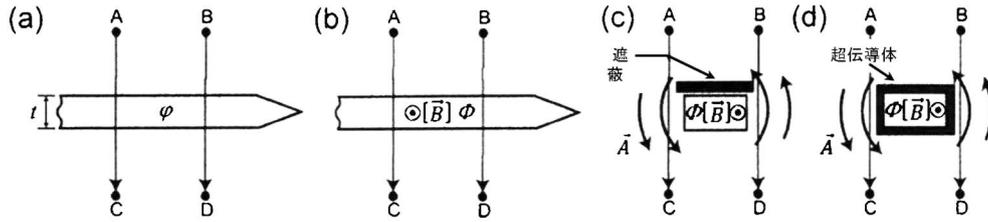


図2.2 (a) スカラーポテンシャルが存在する場合の入射電子の位相変化を示す模式図. (b)~(d) ベクトルポテンシャルが存在する場合の入射電子の位相変化を示す模式図. 詳細は本文参照.

は図2.2(b)に示すように、ベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  を用いて

$$\phi(x, y) = -\frac{e}{\hbar} \int \vec{A}(x, y, z) \cdot d\vec{z} \quad (2.11)$$

で与えられる. 図2.2(b)で、入射平面波が試料上 A と B で同一位相の場合、試料下 C と D の位相差は、

$$\begin{aligned} \phi(x_C, y_C) - \phi(x_D, y_D) &= -\frac{e}{\hbar} \int_A^C \vec{A}(x, y, z) \cdot d\vec{z} + \frac{e}{\hbar} \int_B^D \vec{A}(x, y, z) \cdot d\vec{z} \\ &= \frac{e}{\hbar} \oint_{ABDC} \vec{A}(x, y, z) \cdot d\vec{s} \end{aligned} \quad (2.12)$$

で与えられる. ここで、第1回の講義で説明した式(1.7)のベクトルポテンシャルにストークスの定理を用いると、

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{s} = \iint \text{rot } \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \iint B_n dS \quad (2.13)$$

となる. ただし、 $B_n$  は領域  $dS$  に垂直な磁束密度  $\vec{B}$  の成分である. 結局、C と D の位相差は

$$\phi(x_C, y_C) - \phi(x_D, y_D) = \frac{e}{\hbar} \iint B_n dS = \frac{e}{\hbar} \Phi \quad (2.14)$$

となる. ここで、 $\Phi$  は領域  $ABDC$  を垂直に通過する磁束に対応する. もし、 $\phi(x_C, y_C)$  と  $\phi(x_D, y_D)$  の位相差が  $2\pi$  の場合、つまり

$$\frac{e}{\hbar} \Phi = 2\pi \quad (2.15)$$

の場合、

$$\Phi = \frac{\hbar}{e} = 4.1 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (2.16)$$

となる. この値はいわゆる磁束量子 ( $h/2e$ ) の2倍に相当する. したがって、試料の電子線方向に投影した磁束と位相再生像 ( $\cos(\phi(x, y))$ ) 上の位相差  $2\pi$  に対応する白線(あるいは黒線)間の距離  $l$  から

$$\Phi = ltB_n = h/e \quad (2.17)$$

の関係が得られる. ここで、 $t$  は試料の厚みである. 式(2.17)より、 $l$  と  $B_n$  の関係は

$$l = \frac{h}{etB_n} \quad (2.18)$$

で与えられる.

スカラーポテンシャルの場合と異なり、ベクトルポテンシャルでは試料厚みが一定の場合でも、式(2.14)で与えられる位相差が生じることになる. 図2.2(c)に示すように、電子が試料つまり磁束密度  $\vec{B}$  を通過しない場合でも、C と D の間

は位相差が生じる. 結局この位相差は、図2.2(c)に示すベクトルポテンシャルの存在によるものであり、Aharonov-Bohm 効果と呼ばれる<sup>(2)</sup>.

故外村博士らは、図2.2(d)に示すように、磁性体を超伝導体で覆い、磁束の漏れを抑制した状態で電子線ホログラフィーの実験を実施して、ベクトルポテンシャルの実在を実証した<sup>(3)</sup>.

### 2.3.3 位相変化に及ぼすスカラーポテンシャルとベクトルポテンシャルの影響

図2.2では、均一な厚みの試料を仮定した. 一般に、イオンミリング法や集束イオンビーム法で調製された試料では厚みは不均一で、特に試料端では、厚さの変化は急激である. 図2.3(a)には、急冷した  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  試料をイオン

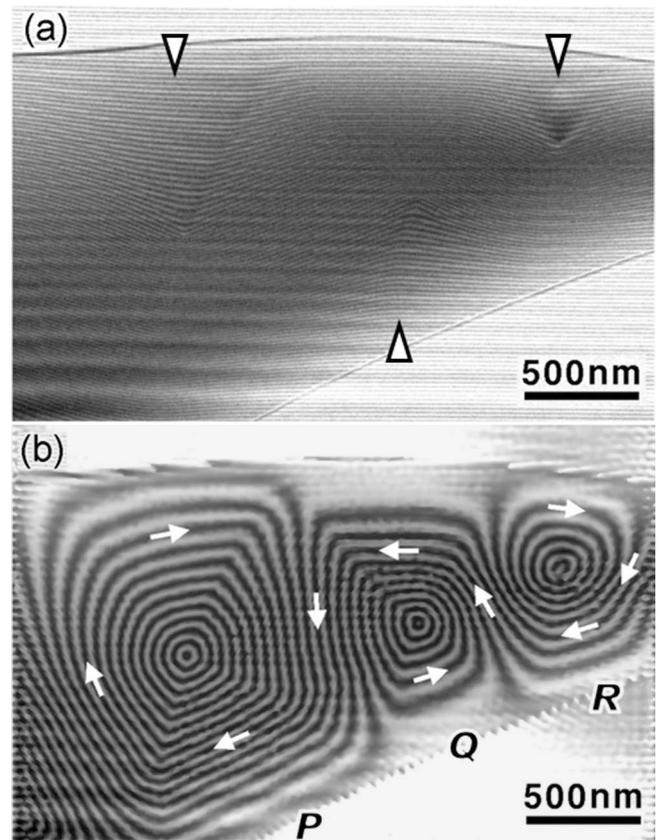


図2.3 急冷した  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ni}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  試料で得られたホログラム (a) と位相再生像 (b). (b) の位相再生像中の矢印は、磁束の方向を示す.

ミリング法で作製して得たホログラムを示す。干渉縞は試料外部では直線であるが、試料内部では直線からずれ、ところどころで大きく湾曲している。矢先で示すように、試料上端

の左側と右側では干渉縞が下向きに湾曲しているのに対し、試料下端の中央では、干渉縞は上向きに湾曲している。これらの違いは、図2.3(b)の位相再生像に示す還流磁区を構成する磁束の分布によってもたらされている。

位相再生像のシミュレーションを通して、こうした干渉縞の分布と、試料形状および磁束の分布との対応を調べてみよう。図2.4(a)に示す試料形状で内部ポテンシャルと飽和磁束密度を、それぞれ17 V, 1.2 Tと仮定し、磁束の方向は試料端に平行と仮定する。また、試料外への漏洩磁場は無視する。図2.4(b)の位相再生像は、磁場をゼロとして内部ポテンシャルの影響のみを考慮した場合のシミュレーション像である。一方、(c)の図は、磁場の影響のみを考慮した場合の像である。図2.4(d)と(e)は、内部ポテンシャルと磁場の両方の影響を考慮した場合の結果である。試料端に垂直な方向への位相変化に対応する白あるいは黒の干渉縞の密度が磁束の方向により変化している様子がわかる。図2.3(b)のPとRの領域は、図2.4(d)のシミュレーションに、また図2.3(b)のQの領域は、図2.4(e)のシミュレーションに対応することがわかる。

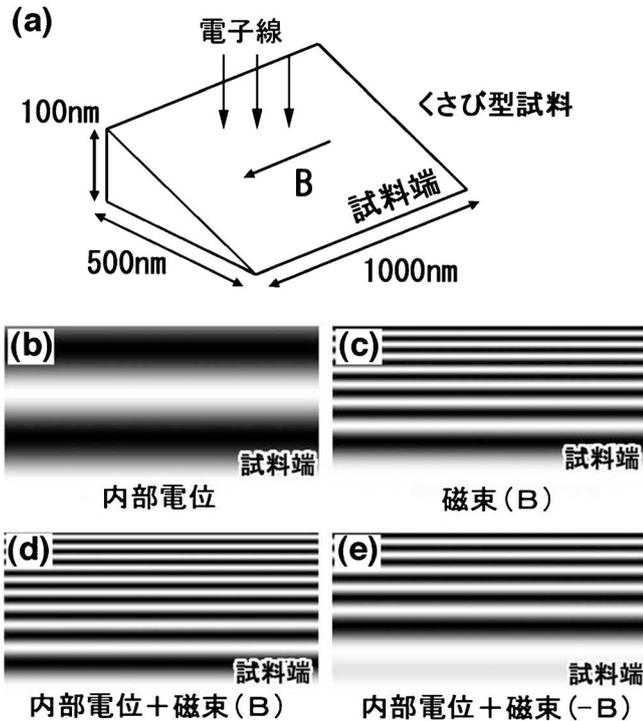


図2.4 (a) 位相再生像のシミュレーションに用いたモデル試料の形状。(b) 磁場が存在せず、内部ポテンシャル(17 V)の影響のみを考慮した場合の位相再生像のシミュレーション。(c) 磁場(飽和磁束密度: 1.2 T)の影響のみを考慮した場合のシミュレーション像。(d) 内部ポテンシャルと(c)の磁場の両方の影響を考慮した場合のシミュレーション像。(e) 内部ポテンシャルと(c)と逆向きの磁場の影響を考慮した場合のシミュレーション像。

## 2.4 電場の解析例

電子線ホログラフィーによる電場の解析例として、電子写真プリンタに用いられているトナー粒子の帯電量の評価について述べる。絶縁性のトナー粒子は、摩擦帯電によって電荷を帯び、画像形成に利用される。このトナー粒子を透過電子顕微鏡に入れ、電子線を照射すると、2次電子が発生するため、摩擦帯電で形成された電荷の値に変化が生じる。したがって、こうした2次電子の発生を抑えた条件での観察と解析が必要となる。

図2.5(a)に、電子線ホログラフィーでトナー粒子の帯電量

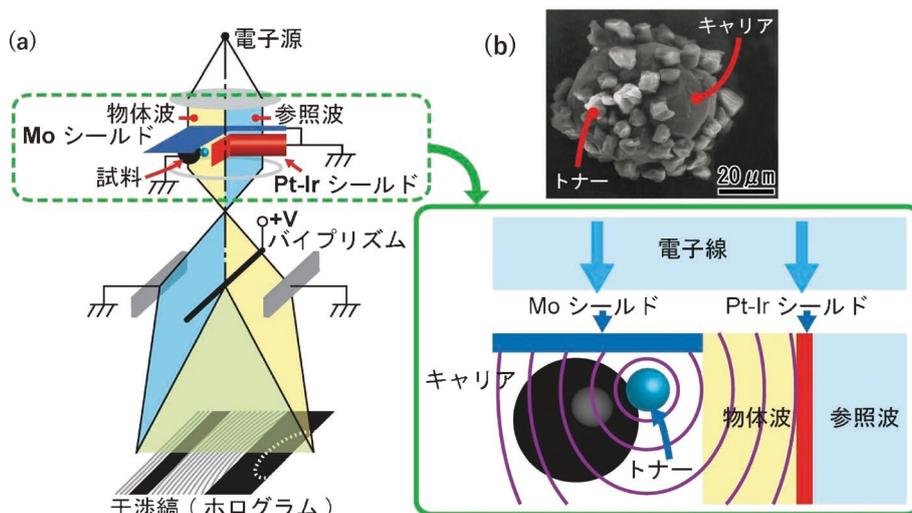


図2.5 (a) 電子線ホログラフィーによるトナー粒子の帯電量の評価を行った際の実験配置。(b) 試料周辺の拡大図(上方)。下方の模式図は、試料ホルダに装着した探針(Mo シールド)を試料上部に挿入し、入射電子線が試料に入射しない実験条件を示す。また、右側の Pt-Ir シールドにより、漏えい電場の存在しない参照波が得られる。

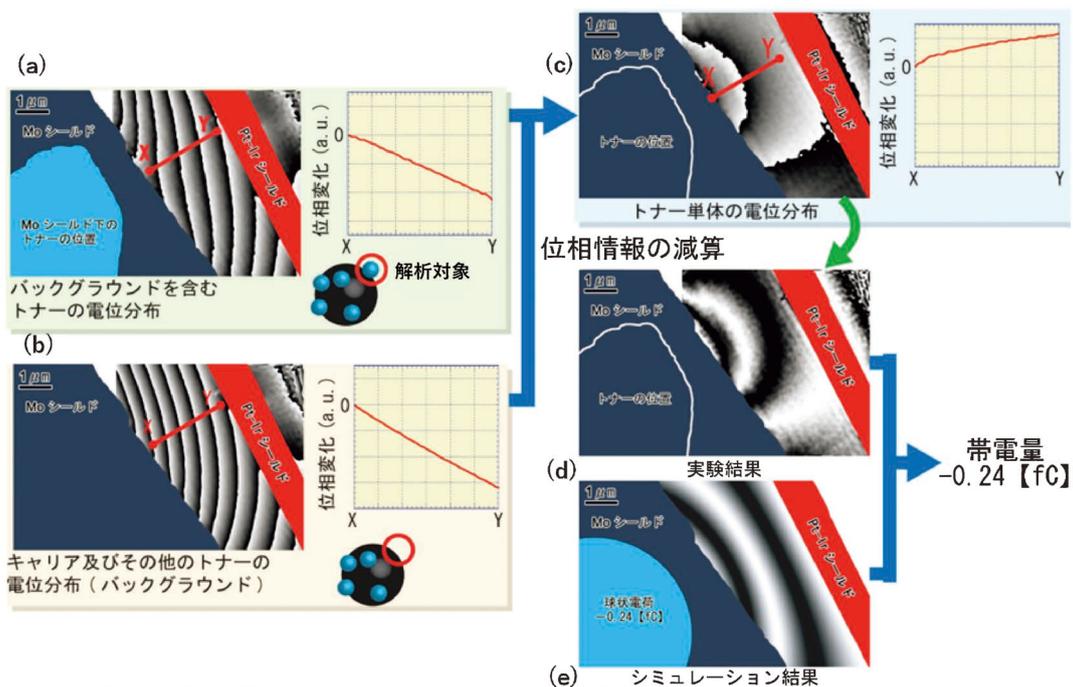


図2.6 キャリアー粒子と周囲に存在するトナー粒子全体からの漏えい電場を示す位相再生像 (a) とトナー粒子 1 個を除去した後  
に得られた電場の情報を示す位相再生像 (b). (c) は (a) と (b) の電場の差を求めることにより 1 個のトナー粒子による電  
場分布を示す. (d) は (c) の位相変化を  $\cos$  で表示したもの. (e) は球形のトナー粒子を仮定して得たシミュレーション像.

の評価を行った際の実験条件が模式的に示してある. ここで  
使用した試料ホルダでは, 二つの探針が駆動できる機構とな  
っており, 試料上部に Mo シールドが, また試料の同じ高さ  
に Pt-Ir シールドが挿入されている.

図2.5(b)は, 試料周辺の拡大図を示しており, 試料上部に  
挿入した Mo シールドにより, 入射電子線が試料に入射しな  
い条件で, 試料外部の漏えい電場を観察できる. また, 試料  
の右側に挿入した Pt-Ir シールドにより, 試料からの電場が  
制限され, このシールドの外側には, 漏えい電場が存在しな  
い真空領域が形成され, 参照波として利用される.

図2.6(a)に観察結果が示されている. 左下の青色で描いた  
トナー粒子は, Mo シールドの下に存在していることを示  
す. この条件でホログラムを撮影すれば, キャリアー粒子と  
周囲に存在するトナー粒子全体からの電場が Mo シールドの  
外の領域に観察できる. この後, Mo シールドを少し移動さ  
せ, もう一方の探針でトナー粒子 1 個((a)の左下の青色で  
示した粒子)を除去し, Mo シールドを元の位置にもどし,  
再度ホログラムを観察し, (b)の電場の情報を得る. この電  
場は, (a)と異なり, 1 個のトナー粒子の消失によって生じ  
た電場である. したがって, (c)に示すこの二つの電場の違  
いは, 1 個のトナー粒子による電場に対応し, 余弦関数で表  
示した結果(d)を計算結果(e)と比較することにより, トナ  
ー粒子 1 個の帯電量を定量的に評価することができる.

ここで, 注目したい点は, この解析では, 試料自身は直接  
観察せず, その周囲の電場から試料の帯電量を評価できた点  
である. この観察・解析の成功の背景には, 「場」の重要性  
があり, それを指摘した本講義ノート第 1 回のアインシュ

タインとインフェルトの言葉<sup>(4)</sup>を思い起こしたい.

「……物理現象の記述に対して本質的なものは, 電気でも  
質点でもなく, 電気並びに質点の間の空間における場である  
ということが実現されるのには, 偉大な科学的想像力を要し  
ました. 場の概念は最大の成功を示し, ……」

## 2-5 磁場の解析例

図2.7は, 集束イオンビーム法で, 高温超伝導体 Y-Ba-

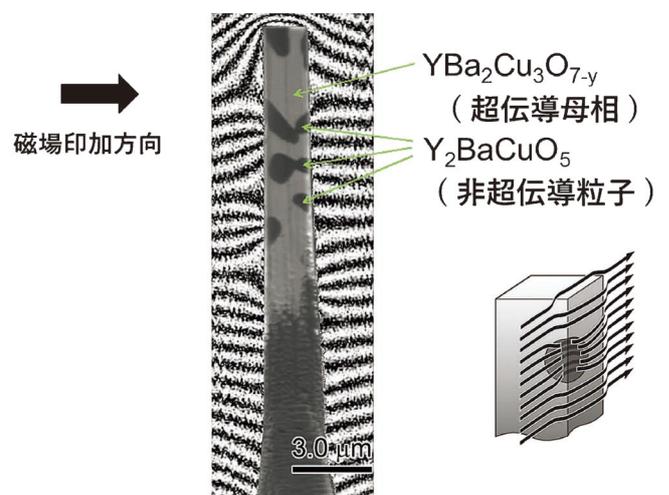
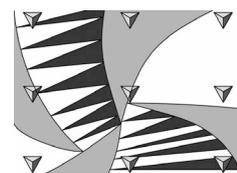


図2.7 12 K の低温で, 高温超伝導体 Y-Ba-Cu-O に外部磁場  
0.2 T 印加した際の, 試料周囲での磁束の分布を観察  
した例.





## 2. 特性の計測評価

## 2-1 力学特性

## 2-1-6 ナノインデンテーション試験

李 燕<sup>1)</sup> 中村 篤 智<sup>2)</sup>

## 2-1-6-1 はじめに

材料の力学特性評価は、しばしばマクロスケールの大型バルク試料を用いて行われます<sup>(1)-(3)</sup>。これは、大型の構造物・輸送機器などが材料の利用用途となっていたことと無関係ではありません。一方、ナノテクノロジーの発展に伴い、小さなスケールのデバイスが作製されることが多くなり、それらに適した評価法が求められるようになってきました。そのため、材料のメゾスケールやナノスケールの力学特性の計測技術も近年発達してきました。このような小さなスケールでの力学特性評価法も実は古くから開発されており、その代表と言えるのがインデンテーション(indentation)試験です。インデンテーション試験とは、力学特性が既知の材料からなる硬質の圧子を平面状の試料に押し込み、押し込まれた試料側の表面形状変化、負荷中の応答、さらには試料内部に形成される組織などを評価する試験方法の総称です。

インデンテーション試験は、20世紀初頭に登場したブリネル硬さ試験から利用が始まりました<sup>(4)(5)</sup>。このブリネル硬さ試験は、その有用性からすぐに標準的な工業試験法として利用が開始されました。当初は、直径10 mmの球型の鋼球圧子が使用されていましたが、次第に、圧子を押し込まれた試料側の局所の力学状態を考慮した、異なる形状の圧子を利用するインデンテーション試験が開発され、利用されるようになりました<sup>(6)</sup>。現在、通常のインデンテーション試験では、圧子押込により形成される試料側の“圧痕”の大きさは、水平方向に数10～数1000 μm、深さは数10 μm程度となっています。インデンテーション試験のメリットとしては、平板状試料1枚で多数の試験が可能であることから試料の準備が容易であること、繰り返しが容易であるため多数の試験データを高速に取得できること、その結果として統計的に正しいデータが取得できることが挙げられます。

近年、従来以上に微小な領域に対して力学特性を評価する手法確立の必要性がますます高まっています<sup>(7)</sup>。具体的には、小さなサイズの試料、極薄い試料、ナノスケール構造を有する試料などに対して力学特性を評価することが求められています。例えば、先進材料では、製造上もしくは特性上の理由からしばしば薄膜形状や次元ナノ構造(ナノワイヤーやナノロッドなど)を取っているため<sup>(8)</sup>マクロスケールの力学試験を実施することは困難です。そして、従来からあるビッカース試験などのインデンテーション試験だけでは、硬度などの限られた特性しか評価できないことが少なくないため、材料評価として不十分であると認識されるようになってきました。そうしたことから、インデンテーション試験をさらに発展させ圧子押込過程の負荷応答をナノメートル(nm)オーダーで評価可能なナノインデンテーション(nanoindentation)試験<sup>(9)(10)</sup>が開発されました。ナノインデンテーション試験の特徴として、試験時のマイクロニュートン(μN)オーダーの小さな“力”とnmオーダーの小さな“変位(押し込み深さ)”を同時に計測できることが挙げられます。これにより、マクロスケール力学試験での応力-ひずみ曲線に相当する“荷重-変位曲線”を得ることがができます。その結果、ナノインデンテーション試験を利用して、硬度、ヤング率、破壊靱性、耐摩耗性など様々な力学特性を抽出することが可能となっており、産業界での利用も広がっています<sup>(11)</sup>。最近開発されたナノインデンテーション装置(米国Hysitron TI 950など)では、1 nNの荷重分解能と0.2 pmの変位分解能という高い性能を有しています<sup>(12)</sup>。

今やナノインデンテーション試験は、小さなサイズの試料の力学特性を調査するための基本ツールとなりつつあります。実際、ナノインデンテーション試験は、金属や合金<sup>(13)</sup>、半導体材料<sup>(14)</sup>、ソフトマター<sup>(15)</sup>、薄膜やコーティング材<sup>(16)(17)</sup>など様々な材料のナノ力学特性で計測する手法として幅広い分野で利用されるようになってきました。ま

\* 大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻; 1)助教 2)教授(〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)  
Experimental Guides for Metallic Materials : 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:  
2-1 Mechanical Properties : 2-1-6 Nanoindentation Test; Yan Li and Atsutomo Nakamura (Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)  
Keywords: nanoindentation, load-depth curve, mechanical properties, dislocations, pop-in, creep, elastic properties, plastic deformation  
2023年12月8日受理[doi:10.2320/materia.63.115]

た、ナノインデンテーション試験を精緻に利用することで表面からの転位発生とその運動など局所の変形挙動研究を始めとする基礎研究用途での利用<sup>(7)(13)</sup>や高温での力学特性評価<sup>(11)(18)-(20)</sup>にも利用されています。こうした最近の状況を踏まえ、本稿では、ナノインデンテーション試験の測定方法や解析時の注意点などの運用上の基礎とともに、ナノインデンテーション試験を利用した変形挙動の理解などの実際の運用例の紹介を行います。

## 2-1-6-2 ナノインデンテーション試験に必要な基礎的構成要素

### 2-1-6-2-1 適用可能な試料形状・サイズと試験前の表面処理

前節でご紹介した通り、ナノインデンテーション試験装置の開発に伴い先端半径 100 nm 程度の小さな圧子を利用した  $\mu\text{N}$  オーダーの小さな荷重を使った高精度な局所(ナノスケール)の力学試験が可能となっています。ここで、名前に「ナノ」が含まれているということから、粒子、フィルム、チューブ、またはロッド形状のナノスケール構造体を対象に試験が正確に実施できると想像されると思います。しかし、これは必ずしも正しくなく、多くの場合はミリメートル(mm)オーダーの大きさ、かつ数百 nm の厚さの試料を対象とします。厚みが必要である理由は、圧子の侵入深さの少なくとも10倍(硬い材料の場合)または20倍(柔らかい材料の場合)まで塑性変形などを伴う内部組織の変化が生じるためです。つまり、圧子の侵入深さの少なくとも10倍以上の厚みを有する場合にナノインデンテーション試験では、力学特性を正しく評価することができます。

ナノインデンテーション試験では、圧子の侵入深さは数 nm~数百 nm と小さく、表面で生じるわずかな凹凸が応力集中をもたらすため、表面の平坦性に十分に注意を払う必要があります。また、試料の上下面の平行度も重要です。十分に平行でない場合、表面に対して垂直に荷重を加えることができず試験結果の精度が低下してしまいます。さらには、試料表面に加工層や酸化層、何らかの付着物がある場合も試験結果に影響を及ぼすため試料表面状態も非常に重要となります。つまり、高精度なナノインデンテーション試験を行うためには、平坦かつ加工層等がない試料表面を準備する必要があります。このような試料表面の準備を完了させた後、試

験実施直前に、有機物や汚れなどの表面の付着物を除去するための試料洗浄を徹底的に行います。この洗浄には、アセトン、エタノール、洗剤、超純水などを利用するのが一般的です。

ナノインデンテーション試験の実施にあたっては、試料を試料台に熱溶融性ワックスや瞬間接着剤などを用いて固定する必要があります。この際、試料と試料台の隙間が大きくなりすぎると試験データ精度に影響します。そこで、ワックスや接着剤がまだ液体状態のうちに、“プラスチックピンセット”や“つまようじ”などを使って試料の隅を軽く押し、余分なワックスもしくは接着剤を隙間から押し出します。これにより、試料と試料台の距離を(10  $\mu\text{m}$  程度まで)縮めます。なお、“つまようじ”を利用する場合は、木片などを落とす可能性がありますので、計測予定の領域に触れないよう注意が必要です。

### 2-1-6-2-2 圧子

圧子は、ナノインデンテーション試験装置において試料に力を加えるための主要な構成部位です。圧子(図1)には様々な形状があり、(a)球形圧子、(b)平坦円柱圧子、(c)円錐形圧子、(d)バーコビッチ(Berkovich)圧子(三角錐)、(e)ビッカース(Vickers)圧子(四角錐)などが知られます。中でもバーコビッチ圧子は、ナノスケールの力学特性を測定するための押し込み試験の用途に最もよく利用されています。バーコビッチ圧子の先端は三角錐形状で、隣接する3つの面を研磨することで製造されることから、非常に小さな先端半径(数十 nm 程度)の形状を実現可能となっています。これがナノインデンテーション試験の圧子としてよく利用される理由です。ここで、圧子先端形状は加工技術の限界から点ではなく球(の一部)と見なせることから、その球の半径が先端半径として扱われます。これに対して、ビッカース圧子は、四角錐状であるため加工過程では隣接する4つの平面を等しく研磨する必要があり、小さな先端半径の形成が困難です。

その他の形状の圧子も用途に応じて利用されます。例えば、円錐形圧子は形状の単純さゆえに理論解析との整合性が高いのが特徴です。実際、ナノインデンテーション試験で得られたデータを力学的に理解するための理論解析の多くは、円錐形圧子との接触に基づいています。これは、他の形状の圧子に存在する鋭利なエッジが存在しないため、応力集中の解析が容易なためです。しかし、円錐形圧子を用いたナノイ

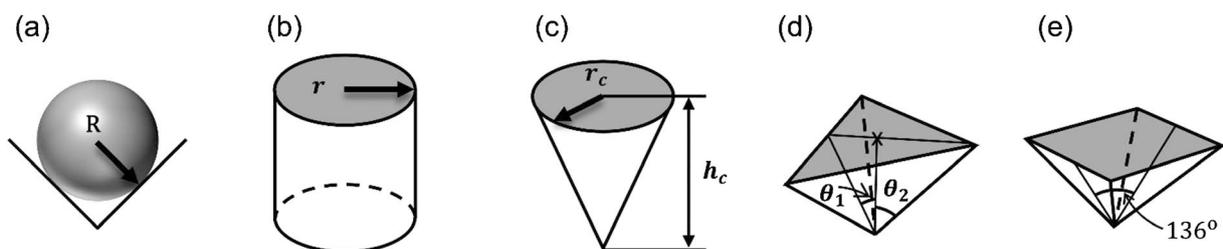


図1 ナノインデンテーション試験で使用される圧子の形状。(a)球形、(b)円柱形、(c)円錐形、(d)バーコビッチ圧子、(e)ビッカース圧子。(d)において $\theta_1$ は $65^\circ$ 、 $\theta_2$ は $77^\circ$ 。

ンデンテーション試験は実験的にはあまり行われていません。その主な理由は、圧子先端を円錐形に加工するのが容易ではないからです。なお、比較的大きな荷重を用いてインデンテーション試験を行う場合には、先端形状の加工性が大きな問題とならないため、円錐形圧子も利用できます。次に、球形圧子の利用の特徴は、大きな弾性変形領域を発生させることが可能である点です。こちらも小さい先端形状に加工することが困難であるため、球径サイズが大きな圧子を用いて大きな荷重で実験を実施する際に利用されます。なお、こちらの場合も、円錐同様に理論解析も容易です。このように、圧子の形状には一長一短がありますが、ナノインデンテーション試験では、たいいていの場合、小さな先端半径を実現可能なパーコピッチ圧子が利用されます。

### 2-1-6-2-3 荷重-変位曲線の取得

ナノインデンテーション試験では、圧子にかかる荷重もしくは圧子位置をコンピュータによって制御し、圧子を試料表面から押し込んでいきます。このとき、荷重と圧子の到達深さの連続的な変化をリアルタイムで抽出し、荷重-変位曲線を取得します。この曲線には圧子押込に対する材料の変形抵抗が含まれ、圧子側の材料特性を考慮することで、試料側の力学特性を抽出できます。図2に、ナノインデンテーション試験装置において、圧子を駆動する仕組みの一例を示します。この例では、電磁コイルを用いて圧子にかかる荷重を制御しています。これに対して、コンデンサプレートを用いて荷重を制御する試験機もあります。変位を測定する方法もさまざまで、静電容量変化を利用する場合もあれば、レーザーを用いる試験機もあります。

ナノインデンテーション試験では、多くの場合、圧子にかかる荷重を制御することにより試験を行います。図3に、一般的な試験で利用される荷重の時間変化を示します。プロセスは、負荷→荷重保持→除荷の3段階からなっており、負荷および除荷では一定の速度で荷重を増減させるのが通常です。図4に、こうした荷重制御モードで得られる荷重-変位

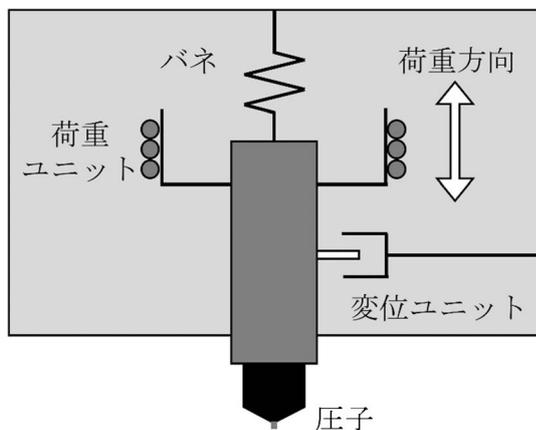


図2 ナノインデンテーション実験における荷重・変位測定の機構の例を示す模式図。電磁コイルを用いて圧子にかかる荷重を制御する場合。

曲線 ( $P-h$  曲線) の一例を示します。負荷段階では変位  $h$  が荷重とともに増加し、除荷段階では変位が荷重とともに減少していることが分かります。荷重保持段階においても試料は圧子に押し込まれ続けていますので、変位は随時増加しています。なお、図4中において、 $h_f$  は除荷曲線と横軸(変位)との交点で圧痕の深さに対応し、 $h_{max}$  は弾性変形を含む最大変位に対応しています。図5に、負荷→荷重保持→除荷の各段階の圧子と試料の位置関係を示します。一番右の図には、除荷後の残留圧痕を記載しています。試験後に圧子は試料から離れ、初期位置まで戻りますが、試験片表面には圧子により塑性変形されたことによる痕(圧痕)が残るのが通常です。なお、最近のナノインデンテーション装置では、nNレベルの力分解能と0.1 nm以下の変位分解能を併せ持つことから<sup>(12)</sup>、最大荷重  $P_{max}$  は通常  $\mu\text{N}$  オーダー、最大変位  $h_{max}$  は通常 nm オーダーとなっています。

ナノインデンテーション試験を実施する上で注意すべき点は、取得される荷重や変位データが振動の影響を非常に受けやすいことです。建物全体の振動だけでなく、他の装置の稼

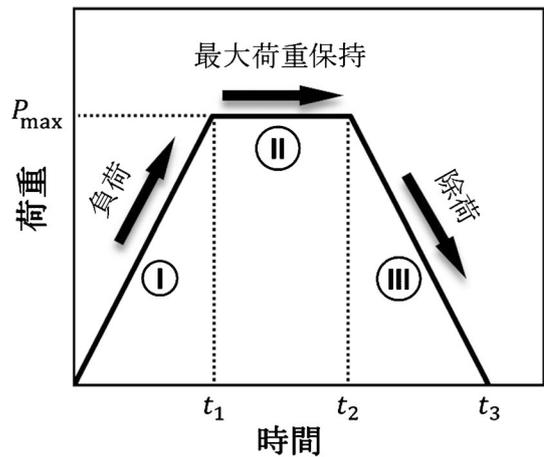


図3 通常のナノインデンテーション試験における荷重の時間変化。

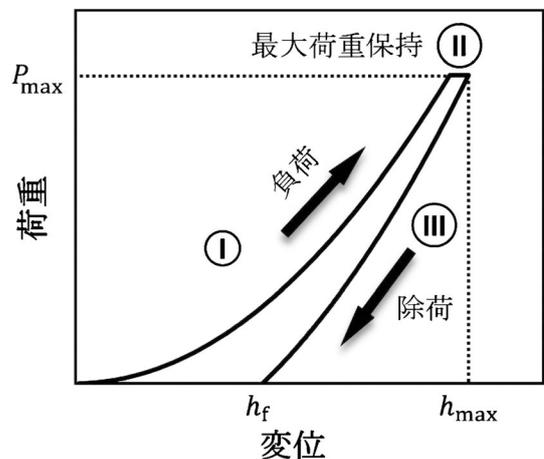


図4 ナノインデンテーション試験で得られる荷重-変位曲線の一例。

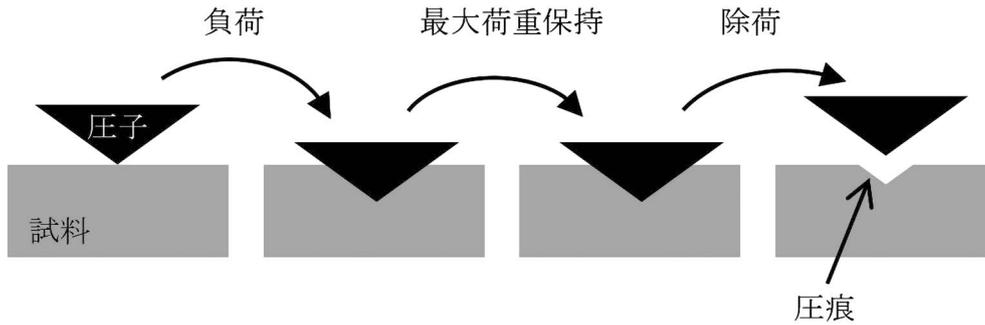


図5 ナノインデンテーション試験の各段階における試料と圧子の位置関係.

働に伴う微小な振動ですらデータに影響します。さらに、空調等による空気の動きも装置の振動となります。そのため、振動の影響を極力減らすよう、ナノインデンテーション試験装置には制振装置を備えているのが通常です。また、ナノインデンテーション試験装置では、圧子や試料などの主要な構成要素を外部と遮断するためのチャンバーが装置自身に組み込まれていることも多いです。しかし、これらの対策があっても振動の影響を受けることがあります。そこで、振動の少ない地下や1階などに装置を設置したり、人の活動の少ない夜間に試験を行うなどの工夫もしばしば必要となります。

### 2-1-6-3 一般的なデータ解析法

ナノインデンテーション試験で得られる荷重-変位曲線には、試料の力学特性に関する情報が数多く含まれていることから負荷→荷重保持→除荷の各段階のデータを丁寧に解析することがナノインデンテーション試験を利用する上で重要です。以下では、一般的なデータ解析法をご紹介します。

#### 2-1-6-3-1 荷重-変位曲線におけるポップイン現象のデータ解析

小さな先端半径を持つ圧子を用いて荷重制御モードでナノインデンテーション試験を実施した場合、荷重がほぼ変化せず変位のみが急激に増加する現象がしばしば観察されます。図6に、一例を示します。こうした急激な変位バーストはポップイン(pop-in)現象と呼ばれます。ポップイン現象は、点で負荷する際に生じる現象であり、球形圧子、円錐形圧子、バーコビッチ圧子など様々な圧子で発生します。なお、変位制御モードを利用している場合には、荷重の突然降下として観察されますが現象としては同等です。ポップイン現象の要因としては、クラック<sup>(21)</sup>、相変態<sup>(22)</sup>、非晶質化<sup>(18)</sup>、転位の生成<sup>(7)(14)(23)</sup>などがあります。いずれの要因も理想的な弾性変形とは異なる材料現象であり、ポップイン現象が認められた場合には結果を慎重に評価し、要因を理解する必要があります。そのため、ナノインデンテーション試験後には、通常、光学顕微鏡<sup>(24)</sup>や原子間力顕微鏡<sup>(25)</sup>、走査型電子顕微鏡<sup>(26)</sup>などで試料表面を観察します。時には、透過型電子顕微鏡<sup>(27)</sup>を用いて試料の内部組織を丁寧に観察します。

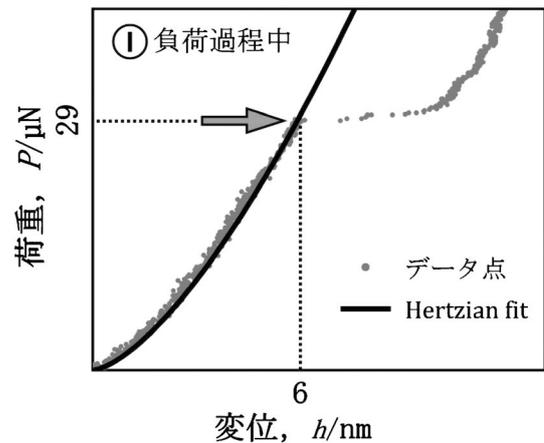


図6 代表的な化合物半導体材料の1つ、酸化亜鉛(ZnO)の単結晶基板上にナノインデンテーション試験を適用して得られた荷重-変位曲線の一部(負荷段階)。矢印で示した箇所、典型的なポップイン現象が見られています<sup>(23)</sup>。黒い実線はヘルツの弾性接触理論に対応した曲線(Hertzian fit)です。なお、試験条件は、室温、暗闇環境下で負荷速度  $4 \mu\text{N/s}$  です。

結晶性材料の場合には、最初のポップイン現象発生は、通常、弾性変形から塑性変形への移行に対応しており、たいいていは転位の生成が開始しています。一旦、転位生成が開始すると、圧子直下では転位が急激に増殖して高密度の転位組織が形成されます。ここで、一定の荷重で変位が急激に増加するのは、最初のポップイン現象の発生直前まで弾性エネルギーが蓄積され、ポップイン現象の発生のタイミングで、転位の生成を伴って蓄積された弾性エネルギーが一瞬で放出されるからです。

ポップイン現象の発生直前までは、荷重-変位曲線がヘルツの弾性接触理論<sup>(28)(29)</sup>を用いて記述することができる事が知られています。ヘルツの弾性接触理論は、2つの物体(固体弾性体)の間にすべりや摩擦が生じないと仮定した場合の弾性範囲内での接触変形に関する理論解です。ヘルツの接触応力は、球面と球面、円柱面と円柱面、任意の曲面と曲面などの弾性接触部分における応力あるいは圧力のことです。ヘルツの接触理論によれば、先端半径  $R$  の圧子を平坦な試料に押し込んだ場合、荷重  $P$  と変位  $h$  の関係は、以下のようになります<sup>(11)(14)(23)</sup>。

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{3/2} \quad (1)$$

ここで、 $E_r$ は複合弾性率(試料の弾性変形と圧子の弾性変形を含めた弾性率)であり、通常のヤング率と異なることに注意です。複合弾性率については、2-1-6-3-3節にて後述します。また、ポップイン荷重 $P_{\text{pop-in}}$ は、ヘルツの接触理論に従って、以下の式のように、変形中の圧子下の最大せん断応力 $\tau_{\text{max}}$ に変換することができます(7)(14)(23)。

$$\tau_{\text{max}} = 0.31 \left( \frac{6E_r^2}{\pi^3 R^2} P_{\text{pop-in}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

なお、ポップイン現象の発生後は、これらの理論が成立しなくなります。したがって、圧痕が生じるなど塑性変形が生じる現象を検討する場合に(実際にはほぼすべての試験結果に対して)、単純に理論式を適用できるわけではないことに注意が必要です。このため、ナノインデンテーション試験では、試験後に試料表面形状もしくは近傍の内部構造の丁寧な観察が不可欠となっています。

塑性変形の開始に対応する転位の生成は、熱活性化プロセスであり、有限温度では必然的に結果にバラツキが存在します(30)(31)。つまり、ポップイン現象の重要な特徴として、得られた値は必然的に確率的な分布(stochastic)を示します。そのため、得られたデータを統計的に取り扱うことが不可欠となります。図7に、酸化亜鉛単結晶の表面で得られた、ポップイン現象の統計解析例を示します。ここでは、ポップイン現象を含む荷重-変位曲線を同一試料から94回取得し、それらから式(1)と式(2)を用いて算出された最大せん断応力94点を1つのグラフ上に描いています(23)。図7から、最大せん断応力の分布が破線で示されている理論せん断強度に近いことがわかります。これは、転位の存在しない領域から新たに転位が生成し、その結果としてポップイン現象が発生したことに対応しています(23)。仮に多数転位が存在する試料で同様の試験を行った場合には、理論せん断強度よりはる

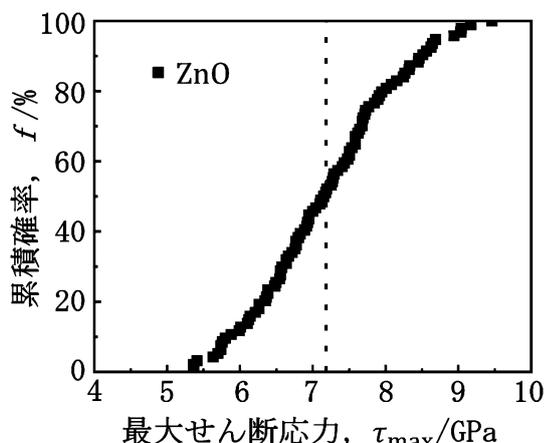


図7 酸化亜鉛単結晶試料に対して94回のナノインデンテーション試験を実施して得られたポップイン現象94回分から算出された、ポップイン現象発生時の最大せん断応力の分布。破線は理論せん断強度に対応しています。試験条件は、室温、暗環境下で荷重速度は4 μN/sです。

かに低い応力でポップイン現象が発生するからです。このように、最大せん断応力を統計的に評価することで、転位生成プロセスを理解することができます。

最近の高性能なナノインデンテーション試験装置を利用する場合、適切な条件を選択し丁寧に試験を実施しさえすれば、ポップイン現象が観測されることは普通のことです。なお、ポップイン現象の発生程度やその特徴は、圧子の形状(32)や温度(30)、ひずみ速度に強く依存します(32)-(34)。例えば、炭化ケイ素(4H-SiC)単結晶に関する研究では、先端が鈍くなるにつれ圧子先端近傍の臨界応力分布領域が拡大され、ポップイン現象が変化することが報告されています(32)。また、炭化ホウ素単結晶に関する研究からは、ひずみ速度が増加するにつれてポップイン現象が目立たなくなることが分かっています(34)。これらのことから今や、特に結晶性材料では、ポップイン現象が生じることはごく当たり前であり、以前の報告がなかったのは、単純に荷重速度が適切でなかった可能性が高いです。すなわち、ナノインデンテーション試験を用いた研究を行う場合には、圧子先端の形状や荷重およびその荷重速度について慎重に決定し、試験後には圧痕の状態を丁寧に観察することが不可欠です。

## 2-1-6-3-2 インデンテーションクリープ試験法とそのデータ解析法

一般に、クリープ現象を調査する試験では、一定荷重下の材料の時間依存の応答を計測します。マクロスケールのクリープ試験(35)では、試料の準備や試験そのものに長い時間と手間が必要ながよく知られています。また、セラミックスや半導体のような硬く脆い材料、逆に鉛のように軟らかすぎる材料、もしくは薄膜形状の材料などには、クリープ試験はあまり適していないと考えられています。一方、ナノインデンテーション試験を利用したクリープ試験では、小さい平板状試料を1つ準備するだけで、短時間に大量のクリープ試験を実施できます。この場合、圧子や変位が数 nm スケールであるため、小さいサイズしか得られない新材料もしくは希少元素からなる材料に対しても、試験を実施できるのが大きな利点となっています。その結果、最近では、局所的で時間依存性のある力学特性評価に利用できるように、さまざまな新しいクリープ試験手法が開発されています(7)(8)(14)(20)(23)。

クリープ試験において最も重要なことは、所定の荷重を一定時間保持し、その間の試料の変形を正確に計測することです。ナノインデンテーション試験では、多くの場合、最大荷重を保持する時間(図3の $t_1$ から $t_2$ )を約0.5秒から5秒と短く設定します。この時間での変位の変化は、図4の線分(II)で示すように必然的に小さいものです。これに対して、ナノインデンテーションクリープ試験法(7)(14)(20)では、最大荷重の保持時間を長く設定します。これにより、変位(もしくは圧子先端深さ)と硬度の経時変化の計測を可能とします。実際のところ、ナノインデンテーションクリープ試験とマクロスケールの圧縮クリープ試験とでは、試料内部の応力

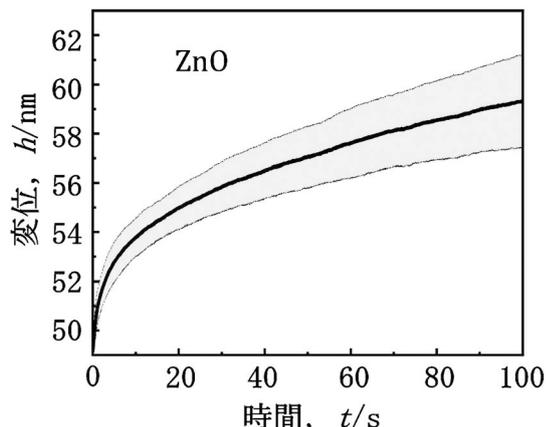


図8 酸化亜鉛単結晶表面に適用されたナノインデンテーションクリープ試験で得られた時間-変位曲線の一つ。黒実線はクリープ曲線の平均を示し、灰色の帯は40回のナノインデンテーションクリープ試験における標準偏差を示しています。なお、試験条件は、室温、暗闇環境下です。

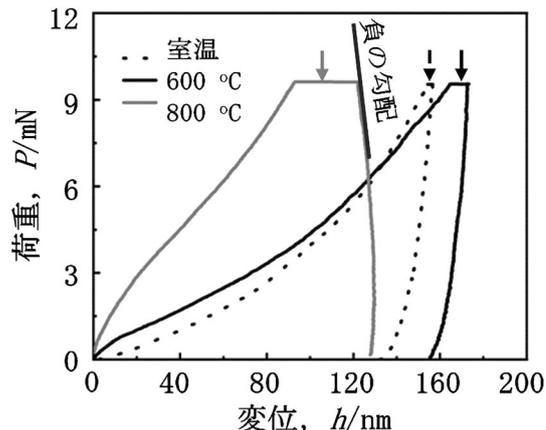


図9 高温におけるニッケル基超合金の荷重-変位曲線。こちらはクリープ曲線ではないが、温度が曲線に大きく影響することが分かります。図中の破線の円部は、高温における異常な除荷曲線(負の勾配をもった除荷曲線)を示しています。試験条件は、白色LED照射環境で、負荷速度は1.9 mN/s、最大荷重保持時間は5s、除荷速度は1.9 mN/sです。

勾配が大きく異なるなどの違いがあるため、同じ結果が得られないことに注意する必要があります。ただし、ナノインデンテーションクリープ試験でも、クリープ現象の理解に必要な試料内部の応力一定の状態をある程度再現できています。試験データの有効利用には今後のデータ解釈の理解発展が待たれます。

図8に、酸化亜鉛単結晶基板に対してナノインデンテーションクリープ試験を実施し、得られた圧子先端深さの時間依存性(クリープ曲線)を示します。ここで、図中の $t=0$ sは図3の $t_1$ に対応し、 $t=100$ sは図3の $t_2$ に対応しています。ナノインデンテーションクリープ試験では、荷重が小さいほどデータのバラツキが相対的に大きくなるため、再現性を慎重に評価することが必要不可欠となります。各条件で少なくとも数十回の試験データ取得を行い、平均値と標準偏差を丁寧に分析していきます。図8の場合では、黒実線がクリープ曲線の平均であり、灰色の帯が40回のナノインデンテーションクリープ試験の標準偏差となっています。

単結晶試料に対するナノインデンテーションクリープ試験では、変位の増加は転位の生成・増殖やそれらのすべり運動に関連していると考えられています<sup>(23)</sup>。転位密度が高く、増殖も容易な金属材料の場合、ナノインデンテーションクリープ試験における変位変化は大きくなる傾向があります。一方、結晶内部において既存転位の密度が少なく、活動可能なすべり系が限られるセラミックス材料の場合、変位は比較的小さいです<sup>(14)(23)</sup>。なお、多結晶試料の場合では、クリープ変形のメカニズムとして、転位クリープに加えて拡散クリープや粒界すべりの考慮も必要です<sup>(35)</sup>。

当然ながら、ナノインデンテーションクリープ試験の結果は温度や荷重に大きく影響されます。図9に、ニッケル基超合金に対して、室温、600°C、800°Cの各温度条件で試験を実施して得られた荷重-変位曲線を示します。室温と600°Cの

比較では、荷重保持時の変位等に変化は見られますが、曲線形状は劇的な変化はありません。一方、800°Cになると、図9に示すように、除荷時の傾向が全く異なり、負の勾配をもった除荷曲線を含む、異常な曲線形状となっています<sup>(20)</sup>。これは除荷の段階ですら塑性変形が大きすぎるがために生じた現象です。

繰り返しになりますが、マクロスケールの一般的なクリープ試験とナノインデンテーションクリープ試験では、通常、結果が大きく異なります。例えば、ナノインデンテーションクリープ試験で得られたクリープ指数 $n$ は、マクロスケールのクリープ試験で得られた値と明確に異なることが知られます<sup>(23)</sup>。この原因として、2つの試験方法の間には、スケールだけでなく、ひずみ速度や応力場の勾配、形成される転位の種類などの差異が想定されています。しかしながら、そのデータの蓄積は未だ不十分であり、これら両者の関係を理解し、深く関連付けを行うためには、継続的な検討が必要な状況となっています。ナノインデンテーションクリープ試験は、単純に現在のクリープ試験の代替になるわけではないことに十分注意ください。

### 2-1-6-3-3 荷重-変位曲線における除荷段階データの解析

ナノインデンテーション試験の除荷段階の曲線(図3の領域Ⅲ)には、試料の弾性特性に関する情報が含まれています。まず、負荷段階(領域Ⅰ)と最大荷重保持段階(領域Ⅱ)において変位の変化に弾性変形の成分と塑性変形の成分の両方が含まれることをご理解ください。これに対して、除荷段階はほぼ弾性変形のみから構成されるのが特徴です。そこで、除荷曲線の形状解析から複合弾性率などの弾性定数を算出できます。実は今でも、1992年に Oliver と Pharr によって提案された理論が、データ解析における弾性率の計算に利用されています<sup>(36)</sup>。図10に、酸化亜鉛単結晶試料に対して行わ

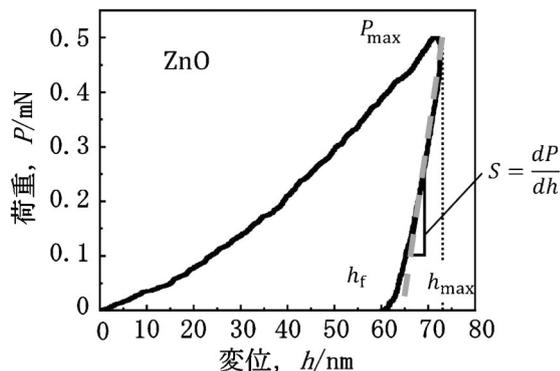


図10 酸化亜鉛単結晶試料に対するナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線を解析した例を示します。試験条件は、室温、暗闇環境下で、負荷速度 50  $\mu\text{N/s}$  です。

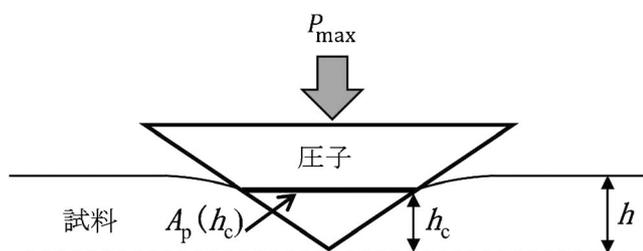


図11 ナノインデンテーション試験において最大荷重  $P_{\max}$  で押し込まれた際の圧子と試料の状況の模式図を示します。

れたナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線を、状況理解のために示します。ここで、複合弾性率  $E_r$  は、次の式を使用して除荷曲線から計算できます<sup>(36)</sup>。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (3)$$

除荷曲線の傾き  $dP/dh$  が接触剛性  $S$  に対応しています。当然ながら、 $S$  には、試料と試験装置自体の両方からの応答が含まれることになります。また、 $A_p$  は、図11に示すように、最大荷重時投影接触面積と呼ばれ、最大荷重時の接触深さ  $h_c$  の関数となっています。バーコビッチ圧子を用いた場合、 $A_p$  は次のような式で算出できます。

$$A_p = 24.5h_c^2 \quad (4)$$

$h_c$  は塑性変形量  $h_f$  と最大変位  $h_{\max}$  のデータから算出できます。また、圧子先端のバーコビッチ形状からのズレがある場合には、式(4)にさらに補正項を追加する必要があることに要注意です。算出プロセスの詳細については、文献<sup>(36)</sup>をご確認ください。次に、試料側のヤング率  $E_s$  は複合弾性率  $E_r$  から次の式にしたがって算出できます<sup>(36)</sup>。

$$E_s = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (5)$$

ここで、 $E_i$  は圧子材料のヤング率、 $\nu_i$  は圧子材料のポアソン比、 $\nu_s$  は試料のポアソン比です。ダイヤモンド圧子を利用している場合、 $E_i$  は 1140 GPa、 $\nu_i$  は 0.07 です。数式から分

かるように、試料のヤング率の算出にあたってはポアソン比が必要となるので、ポアソン比が既知の材料でないとヤング率を求められないことに注意が必要です。

ここまで、ナノインデンテーション試験を実施する際のデータ解析にあたって、重要となる3つの手法をご紹介しました。最近でも、新しい材料や構造の開発とともに、それらに適用可能な、新しいナノインデンテーション手法およびデータ解析法が検討・開発されています。例えば、粘弾性特性を測定するために、ナノインデンテーション試験向けの動的機械解析法<sup>(37)</sup>は最近になって開発されました。このように、装置の開発・発展は今後も継続されると考えられ、ナノインデンテーション試験の適用範囲は拡大が見込まれています。

#### 2-1-6-4 ナノインデンテーション試験実施に際して注意すべき事項

ナノインデンテーション試験で得られる試験データは、試料の材料種や構造によって結果が異なるだけでなく、試料サイズ<sup>(38)</sup>、温度<sup>(39)</sup>、湿度<sup>(40)</sup>、外部場<sup>(7)(8)(41)</sup>(光場、電場など)、さらには時間<sup>(42)</sup>にも依存して変化します。そのため、ナノインデンテーション試験を行う際には、他の力学的試験方法と同様に試験の実施環境を確実に記録しておくことが重要です。加えて、ナノインデンテーション試験は、ナノスケールでの計測という究極の試験装置の1つですので、装置の状態にも非常に敏感な試験法となっています。圧子の材料や最大荷重(または最大押し込み深さ)、荷重速度の選択だけでなく、取得データの検証(たとえば、熱ドリフトが許容範囲かどうか)などにも注意が必要です。ここでは、ナノインデンテーション試験を行う際の注意点について重要なポイントをいくつか紹介します。

##### 2-1-6-4-1 圧子材料の選択

室温で最もよく利用される圧子の材料は高い硬度を有するダイヤモンドです。ダイヤモンドの加工技術は現代では十分に成熟しており、圧子を先鋭に加工することが可能です。そのおかげで、ダイヤモンドを利用することで、ナノインデンテーション試験を安定的に実施できます。なお、ダイヤモンド以外にも、サファイアなどの他の硬い材料が圧子に利用されることがあります。主に、圧子形状を精緻に制御する必要がある場合や大きな圧子が必要な場合などにダイヤモンド以外の材料が用いられます。

一方、高温などの化学的に過酷な環境で試験を実施する場合は圧子の選択をさらに慎重に行う必要があります。圧子と対象材料との間の化学反応を考慮した上で、なるべく高い硬度の材料を選択します。高温で用いられる圧子の材料としては、ダイヤモンド、炭化ケイ素、炭化タングステン、立方晶窒化ホウ素、サファイアなどが挙げられます<sup>(43)</sup>。ダイヤモンドと炭化ホウ素は、高温でも高い硬度を維持できるのが強みとなります。一方、サファイアは、400°Cを超える温度で

も酸化を気にせず使用できる点で優れています。

なお、2-1-6-3-1節および2-1-6-3-3節において用いた複合弾性率  $E_r$  は、試料のヤング率ではなく圧子のヤング率を含むので、圧子材料によって値が変わることにご留意ください。

#### 2-1-6-4-2 最大荷重依存性とひずみ速度依存性

材料の変形挙動が試験で用いる荷重や変形速度に大きく依存することはよく知られています。通常、より速く材料を変形させるには、より大きな荷重を与える必要があります。一方で、荷重が大きくなると容易に破壊が生じるようになります。したがって、材料の力学特性評価においては、材料に荷重と変形速度などの試験条件を慎重に設定する必要があります。この点では、バルクスケールの力学試験もナノインデンテーション試験も大差ありません。

例えば、転位の生成に対応したポップイン現象の発生を観測するためには、ひずみ速度が遅い方が良く分かっています<sup>(30)(32)</sup>。インデンテーション試験では荷重を大きくすると、必然的に時間に対する荷重増加率が増し、結果的にひずみ速度も高速化してしまいます。この場合、転位の急激な発生・増殖以上にひずみ速度が速くなってしまい、ひずみのバースト現象であるポップイン現象を検出することが困難になります。逆に、ひずみ速度を遅くできるように最大荷重を小さく試験条件を設定すると、ポップイン現象を容易に検出できます。一方、硬さや弾性率の値を求める場合には、圧子押込に伴う塑性変形を極力避けるため、高速なひずみ速度を用いるのが望ましいです。このように試験条件については、材料特性と目的に応じて設定する必要があります。このような理由で、ナノインデンテーション試験で研究を行う際には先人が発表した類似材料・類似目的の研究論文が大いに参考になります。

#### 2-1-6-4-3 熱ドリフト校正

ナノインデンテーション試験における大きな課題の1つが、熱ドリフトとその補正です<sup>(44)</sup>。熱ドリフトの原因は、外的環境もしくは試験実施に伴い発生する装置の熱などにより、装置内部の温度勾配が変化し、その結果として装置の各部位が膨張または収縮することです。熱ドリフトが発生すると、正確性を欠いた見かけ上の変位が計測されてしまうので深刻です。しかし、長年の経験により、室温での熱ドリフトは、市販のナノインデンテーション装置でも上手く制御する仕組みを導入できていることが多くなっています(図12に熱ドリフトの測定例を示します)。通常、短時間で行われる試験の間は、熱ドリフトは一定と仮定できるので、各試験の直後に熱ドリフトを測定し、材料から得られたデータから熱ドリフト分をそのまま差し引くことで、熱ドリフトの影響を除外したデータを取得することが可能となっています。

航空宇宙・自動車・工具・原子力分野など、実用上、材料の高温での用途を考慮すると、高温での力学特性評価も重要となります<sup>(45)(46)</sup>。そのため、近年では、高温でナノインデ

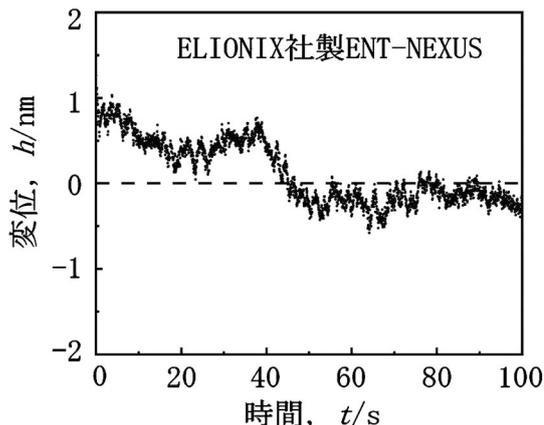


図12 室温で生じる装置内の熱ドリフトのモニタリング例。インデンテーションクリープ試験法を流用し、数 $\mu\text{N}$ のごく小さな力を負荷し、その際に得られた変位の変化を経時計測して得られたグラフです。熱ドリフトが十分小さいこと、測定中のドリフトの傾向が大きく変化していないことなどが分かります。

ンテーション試験装置を利用する研究例も増えてきています。しかしながら、高温での圧子と試料間の化学反応や激しい熱ドリフトのため、高温のナノインデンテーション試験から信頼できるデータを獲得することは容易ではありません。実際、高温のナノインデンテーション試験では、装置内部に大きな熱勾配が生じるだけでなく、装置の稼働中にその勾配が常時変動してしまうため、熱ドリフトが室温の数倍から数十倍となることも多くなっています。高温での熱ドリフトを最小限に抑えるためには、装置や試験条件、さらには評価方法のさらなる最適化が必要となります。現在のところ、市販の高温ナノインデンテーション装置では、1100 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで高温試験を実施可能となっています<sup>(47)</sup>。

#### 2-1-6-4-4 従来想定されていなかった外部環境の影響

従来、材料の塑性変形特性において光環境が大きく影響することは知られておらず、光環境を制御することなく特性評価が行われてきました。しかし最近では、光環境が転位の運動に大きな影響を及ぼしうることから、基礎研究分野では、光環境などの外部場を精密に制御して実験を行うことも重要となってきています。

図13に、ナノインデンテーション試験における光環境の影響を示します。図13(a)は、酸化亜鉛単結晶に対して最大荷重 60  $\mu\text{N}$  を用いて得られた荷重-変位曲線の一例です。ここでは、光照射の有無にかかわらず、明確なポップイン現象が観察されています。このポップイン現象は、透過型電子顕微鏡観察により転位の生成に対応していることが確認されています<sup>(8)(14)(23)</sup>。図13(a)をよく見ると、405 nm の光照射環境では、最初のポップイン荷重が暗闇環境と比べてやや大きくなっています。この傾向は、数百回の試験を繰り返して、データを比較検討することで、統計的にも確認されました。図13(b)は、ナノインデンテーションクリープ試験の結果です。クリープ試験に用いた荷重は 300  $\mu\text{N}$  です。なお、グラ

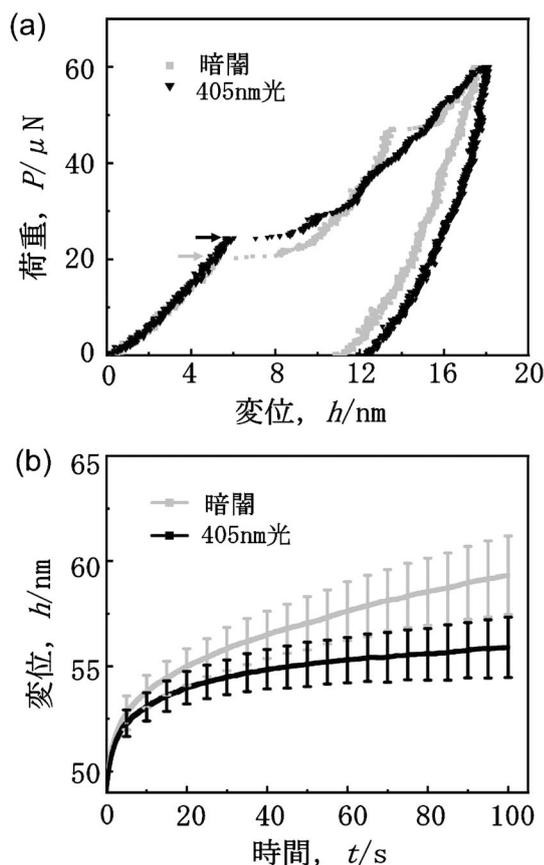


図13 外部場環境(光環境)の影響を示すための、酸化亜鉛結晶で得られた試験データの一例。(a)ポップイン試験の結果。試験条件は、室温、負荷速度  $4 \mu\text{N/s}$  です。(b)インデンテーションクリープ試験の結果。温度は室温。

フ上の実践の曲線と縦のバーは、それぞれ、各条件で60回以上の試験を行い、40回以上の荷重-変位曲線の有効データから算出された平均と標準偏差です。図13(b)から確認できるのは、光照射下ではクリープ変形の進行が暗闇に比べて遅くなっていることです。ナノインデンテーションクリープ曲線においては、変位量には転位のすべり運動速度が大きく影響することが知られます。したがって、このデータから、光照射環境では転位のすべり運動が抑制されていることが確認できていると言えます。なお、この405 nmの光照射の例では、光のエネルギーが試料のバンドギャップより小さいため、光は試料を透過できます。

ナノインデンテーション試験では、表面近傍の転位挙動を評価しているため、試料のバンドギャップより短い波長の(試料を透過できない)光を照射する場合も、転位挙動に影響を及ぼしうることが最近分かってきています<sup>(7)(8)(14)(23)</sup>。通常、これらのナノインデンテーション試験では、熱的効果を極力生じないように、照射光の強度を数十~数百  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  と弱めに(室内光以下に)設定しています。光照射時の試料温度変化を必要に応じてモニタリングするとこうした弱い光の照射による温度変化が一般的な温度計での検出限界以下( $0.1^\circ\text{C}$ 以下)となっていることを確認できます。つまり、光による

熱的効果を評価しているわけではありません。なお、光が転位挙動に及ぼすメカニズムとして、光照射によって励起されたキャリア(電子やホール)が転位と相互作用を生じ、転位芯の局所的な原子間結合性が変化し、その結果として転位の運動性が変化することが知られています<sup>(48)</sup>。

このように、ナノインデンテーション試験を行う場合、室内光程度の弱い光ですら試験結果に影響してしまうことがあるので、光環境制御が重要となってきています。同様に、電子顕微鏡内など真空中で電子線を照射する場合には、力学特性が大きく変化することが知られるようになってきています<sup>(49)</sup>。また研究例はほとんどないものの、電場や磁場などの外部場も結果に影響を及ぼす可能性があるため、試料の周辺環境を十分把握しておくことが重要です。

## 2-1-6-5 おわりに

本稿では、ナノインデンテーション試験の主要な構成要素である圧子の構造と種類から、荷重-変位曲線の取得方法、インデンテーションクリープ試験の方法、負荷→荷重保持→除荷の各段階でのデータ解析方法など、ナノインデンテーションの基礎をご紹介しました。ナノインデンテーション試験は、マイクロスケール・ナノスケールの高精度な力学試験手法として利用できるだけでなく、サイズの小さい最先端材料の試料にも適用可能であることから、今後も幅広く研究・開発の分野で利用されていくと推察されます。一方で、利用に当たっては、初学者では理解できないような注意点が多くなってきているのが特徴です。十分な理解に基づいてナノインデンテーション試験を実施しないと、用途に適していない試験を実施してしまい、データ解釈を根本的に間違ってしまう恐れがあります。対象となる試料の特性や表面形状、適切な材質・形状の圧子の選択、研究目的に応じた荷重条件の選択、外部場環境の影響などを幅広く理解して利用すること、装置の特性に基づき試験データの再現性を十分に確認することなどは不可欠です。これらにおいて、本稿が少しでもお役に立てれば幸いです。ナノインデンテーション試験装置を十分に理解することで、多くの技術者・研究者にとって有効に活用されるとともに、材料科学分野がさらに発展することを切に願います。

## 文 献

- (1) 岸田恭輔：まてりあ, **62**(2023), 680-689.
- (2) 堀川敬太郎：まてりあ, **62**(2023), 244-252.
- (3) 兼子佳久：まてりあ, **62**(2023), 527-536.
- (4) S. M. Walley: Mater. Sci. Technol., **28**(2012), 1028-1044.
- (5) 谷垣健一：まてりあ, **62**(2023), 793-801.
- (6) E. Broitman: Tribol. Lett., **65**(2017), 23.
- (7) 中村篤智, 方 旭飛, 松原彩華, 大島 優, 松永克志: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 469-475.
- (8) H. Oguri, Y. Li, E. Tochigi, X. Fang, K. Tanigaki, Y. Ogura, K. Matsunaga and A. Nakamura: J. Eur. Ceram. Soc., **44**(2024), 1301-1305.
- (9) 大村孝仁: 表面技術, **51**(2000), 255-261.



# 科学館めぐり

## 高岡市鋳物資料館(富山県高岡市)

文責：富山県立大学 鈴木真由美  
(2023年12月訪問)

高岡市鋳物資料館は、高岡鋳物発祥の地である金屋町に2007(平成19)年、古民家(旧高守家)と鋳物工場跡地に開館し、2013(平成25)年に隣接する古民家(旧若野家)の一部を改修した現在の資料館に拡張しています。金屋町は「さまのこ」と呼ばれる千本格子の町屋と石畳が美しい町で、2012(平成24)年に鋳物師町として全国で初めて国の重要伝統的建造物保存地区に選定されています。資料館は、金屋本町の信号から家並み通りを金屋緑地公園側に進んでほどなく、左手に見えてきます(図1)。



図1 高岡市鋳物資料館と家並み通りの石畳。



図2 にしん釜(鉄製)。

入口を入るとすぐ右手に無料の第2・第3展示室があり、たたら踏みや箱鞆の体験ができます(たたら踏み体験は2023年12月現在、休止中)。その他、コークス溶解炉、塩釜やにしん釜(図2)、銅鏡とその鋳型、鋳物用具、高岡開町400年記念事業で行われた「たたら吹きによる鋳造の再現」で鋳造された銀鯰尾形兜の鋳型と鋳物(図3)(なお、兜の完成品は第1展示室に展示されています)など、様々な資料が展示されています。また、「たたら吹き再現」の様子はビデオで観ることができます。奥の第1展示室へのアプローチとなる石畳の通路の壁には、鋳型製作に使う工具や鑿(たがね)で十二支が彫られた年賀状用の真鍮板、鋳物製の農具(犁先)などが展示されています。

奥には受付と有料の第1展示室があります。小さなスペースですが、高岡銅器の情報がぎっしりと詰まっています。高岡銅器の伝統工法に関する約15分のビデオによる説明に加え、タイミングが合えば、職員の方から展示品についてじっくりとお話を伺えます。常設の展示物の見所としては、何と言っても、日本遺産、登録有形民族文化財に指定された沢山の高岡鋳物の製作用具や製品です。一部変形するまでに大事に、そして丁寧に使いこまれた様々な工具(図4)からは、当時の職人の思いが伝わってくるようです。その他、高岡銅器の伝統的な鋳造法(焼型鋳造法、双型鋳造法、蠟型鋳造法)の説明や、実際の鋳型や鋳物の製作用具(工具)作品等も、間



図3 銀鯰尾形兜の鋳型と鋳物。



図4 鋳物の製作用具(登録有形民族文化財)。  
左上：リスワ、右：丸こて、左下：なめくり

近で見ることができます。高岡銅器は鮮やかで美しい発色でも知られていますが、この資料館では様々な伝統技法で着色された銅板が展示されています(図5)。展示室の奥には高岡市出身で国の重要無形文化財(彫金)保持者(人間国宝)である金森映井智氏と大澤光民氏のコーナーが設けられ、同氏らの作品や多種多様な型や模様型などの彫金工具(図6, 7)が展示されています。また、展示室中央エリアでは、半年毎に様々な特別展示が企画されています。

高岡の鋳物づくりは、初代加賀藩主で前田家二代当主である、越中の高岡城に隠居していた前田利長公が、1611(慶長



図5 銅の発色.



図6 様々な鑿(たがね).



図7 彫金用模様型.

16)年に開町間もない城下町高岡の産業振興策の一つとして、加賀藩領内から7人の鋳物師を金屋町に呼び寄せて鋳物場を開設したのが始まりです。高岡鋳物は土地の他、税金や労役の免除といった特権を与えられ、利長をはじめとする歴代加賀藩主の保護を受けて発展していきました。当初は鍋や釜といった日用品や農具などの鉄鋳物が中心に作られていましたが、江戸中期頃には銅鋳物が作られるようになります。なお、江戸時代の中頃に活躍した北前船では、高岡からにしん釜(図2 ニシンが原料の肥料(ニシンかす)作り)に使われる大型の鉄釜)や、仏具や美術銅器などが運ばれました。幕末を経て、明治期には鋳物技術は更に発展し、装飾・観賞性の高い花器などの銅鋳物製品が作られ、国内外に知られるようになります。1878(明治11)年のパリ万博に出品された二代目横山彌左衛門による「武人文大香炉」は、現代では再現が難しいほどの精緻な技巧で高い評価を受けており、同市にある高岡市美術館に收藏されています(なお、資料館では受付横の資料棚にある書籍で、表と裏両側の写真を見ることができます)。太平洋戦争中は軍事使用のため金属供出令が出され、高岡の銅器産業は大きな打撃を受けますが、戦後はそれまでの鋳物技術を基に、アルミニウムを用いた鍋・釜などの日用品の製造が始まります。その後、銅器産業も復興していく中、これらの技術は着実に受け継がれ、1975(昭和50)年に伝統的工芸品として国の第一次産地指定を受けています。そして現在、素材を“銅”に限定しない“新しい高岡銅器”の形がこの地から模索・発信されており、高岡銅器は今もなお進化を続けています(1)-(3)。

科学館で見つけた金属材料!“重さ 100 kg の鰐口(わにぐち)”

第1展示室で目を惹く作品の一つが、鰐口(図8)です。鰐口とは、神社や仏閣の堂前の軒先に吊るし、参拝者が網を振って打ち鳴らす金属製の梵具です。初期高岡鋳物の鉄製品の



図8 鰐口(高岡市指定文化財).

中で、製作年代が1696(元禄9)年と判明している最も古い作品で、1981(昭和56)年に高岡市指定文化財に指定されています。重量は100kgを超える大型铸件でありながら、上側に桐紋、中央部に16弁の菊花を象った「つき座」が美しい作品です。また、湯口が1ヵ所で製造されているなど、当時の高岡铸件の技術水準の高さが窺える作品です。

資料館がある家並み通りには、铸件の製作体験が出来る工房やアクセサリ作りが体験できるお店などがあります。また、様々な銅像の他、石畳のところどころにはハート型や星型のかわいらしい銅片が埋め込まれていますので、これらを探しながら散策するのもお勧めです。資料館の裏の金屋緑地公園には铸件発祥の碑がありますので、そちらも必見。また、すぐ近くの千保川に架かる鳳鳴橋には優雅に羽を広げた金色の鳳凰像が佇み、道行く人々を見守っています。国登録有形文化財に指定された旧南部铸造所(キューポラと煙突)もすぐそばにありますので、是非足をお運びください。もちろん、高岡の铸造技術の粋を集めて作られ、歌人と謝野晶子に「鎌倉大仏より一段と美男」と称えられたとされる<sup>(4)</sup>高岡大仏もお忘れなく！

## 文 献

- (1) 令和2年度版 高岡特産産業のうごき：高岡市 産業振興部 産業企画課，2022(令和4)年3月発行，1-8。  
(<https://www.city.takaoka.toyama.jp/joho/shise/opendata/documents/tokusansangyo.pdf>：2023年12月26日閲覧)
- (2) 長柄毅一：化学と教育，**64**(2016)，518-519。
- (3) 大熊敏之：“高岡銅器誕生から明治期を経て今日まで”，「世界のなかの高岡銅器 未来への歩みに向けて」平成26年度 富山大学特別公開フォーラム報告(2014)，5-8。  
(<http://www.acc.u-toyama.ac.jp/dl/forram26/01.pdf>：2023年12月26日閲覧)
- (4) 高岡市観光ポータルサイト「たかおかの道しるべ」，トピックス，高岡の大仏さま  
(<https://www.takaoka.or.jp/news/archives/5451>：2023年12月26日閲覧)。  
(2023年12月26日受理)[doi:10.2320/materia.63.125]

### 高岡市铸件資料館へのアクセス

(〒933-0841 富山県高岡市金屋町1-5)

\*電車：あいの里とやま鉄道およびJR・高岡駅より 徒歩約20分

万葉線・末広町あるいは片原町停留場より 徒歩約12分

\*バス：加越能バス「金屋」下車 徒歩約2分

\*自動車・タクシー：あいの里とやま鉄道およびJR・高岡駅より 約5分

JR新高岡駅より 約10分

能越自動車道 高岡ICより 約10分

北陸自動車道 高岡砺波スマートICより 約25分

※金屋緑地公園駐車場が無料で利用できます。(徒歩約2分)

URL: <https://www.city.takaoka.toyama.jp/bunkazai/kanko/bunka/shisetsu/imonon.html>



※この記事が執筆されてまもなくの2024年1月1日に、石川県能登地方を震源とする大規模な地震により、石川県、富山県、新潟県を中心に大きな被害が発生しました。

記事でご紹介した铸件資料館のある高岡市もまた、被害を受けました。

犠牲となられた方々に謹んでお悔やみを申し上げますとともに、被災された皆様とその関係の方々にも心よりお見舞い申し上げます。

～会報編集委員会～

# “What’s 技術士?”

## 技術士制度と日本技術士会の紹介

公益社団法人日本技術士会・理事 渡邊 喜夫



### 1. 技術士制度における技術士とは

文部科学省所管の行政法規の中に「技術士等の資格を定め、その業務の適正を図り、もつて科学技術の向上と国民経済の発展に資することを目的とする」技術士法がある。この中で、技術士は「技術士の名称を用いて科学技術の高度な専門応用能力を必要とする事項について、計画・研究・設計・分析・試験・評価、またはこれらに関する指導業務を行う者」と定義されている。加えて、技術士にはその行動規範として、3つの義務(秘密保持義務、名称表示の場合の義務、資質向上の義務)と2つの責務(信用失墜行為の禁止、公益確保の責務)が課せられている。

科学技術の向上と国民経済の発展を図るため、科学技術に関する高度な知識と応用能力および技術者倫理を備えている技術者に技術士の資格を与え、有資格者のみに「技術士」の名称の使用を認めることにより、技術士に対する社会の認識と関心を高め、人材育成と確保を図ることが技術士制度の趣旨である。

科学技術・学術審議会においては、技術者のキャリア形成過程を5段階として、技術士資格をステージ3に位置付けている(図1)。

【ステージ1】高等教育機関卒業後、技術者としてスタートする段階

【ステージ2】技術士(Professional Engineer)となるための初期の能力開発(Initial Professional Development: IPD)を行う段階

【ステージ3】技術士となる段階

【ステージ4】【ステージ5】継続研鑽(Continuing Professional Development: CPD)や実務経験を通じて技術士としての資質能力を向上させる段階

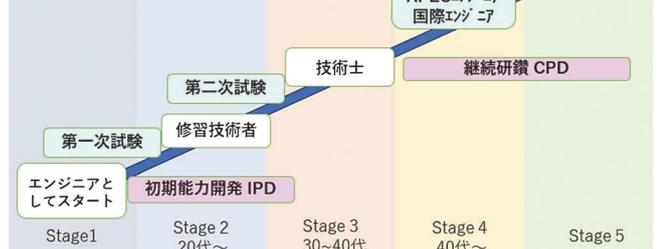


図1 技術者のキャリア形成過程。(オンラインカラー)

ment: IPD)を行う段階

【ステージ3】技術士となる段階

【ステージ4】【ステージ5】継続研鑽(Continuing Professional Development: CPD)や実務経験を通じて技術士としての資質能力を向上させる段階

### 2. 技術士試験制度

技術士となるべき科学技術の高度な専門応用能力を有するかを評価・判断するために技術士法の下に試験制度が設けられており、この試験に合格し、文部科学省に登録することで、技術士を名乗ることができる。

技術士になるためには、第一次試験、続いて第二次試験を受験し、合格する必要がある。

第一次試験は、技術士となるのに必要な科学技術全般にわたる基礎的学識および技術士等の義務・責務規定の遵守に関する適性並びに専門的学識を有しているかを問う内容となっている。基礎科目1時間、適性科目1時間、専門科目2時間の択一式試験が、1日かけて実施される(2023年は11月26日に実施)。大学院での専攻分野や就職後の業務に関わる専門に適合するものを表1に示す20の技術部門から選択して、受験する。必要とされる受験資格は特に無く、誰でも受験が可能である。大学のエンジニアリング課程の基礎的な専門知識を問う内容となっているが、過去には小学生が合格した例もある。実受験者の合格率(=合格者数/(受験申込者数-試験欠席者数)×100)は、年度ごとにばらつきはあるが、39%前後である。尚、高等専門学校や大学で一般社団法人日本技術者教育認定機構(JABEE)の認定プログラムを修了

表1 技術士部門。

機械部門	船舶・海洋部門	航空・宇宙部門	電気電子部門
化学部門	繊維部門	金属部門	資源工学部門
建設部門	上下水道部門	衛生工学部門	農業部門
森林部門	水産部門	経営工学部門	情報工学部門
応用理学部門	生物工学部門	環境部門	原子力・放射線部門
総合技術監理部門(第二次試験のみ実施)			

した者は第一次試験が免除され、第二次試験からの受験が可能である。

第二次試験を受験するには、①通算7年超、②第一次試験の合格後に技術士補登録し、指導技術士の下で4年超、③職務上の有能な監督者の下で4年超、のいずれかの実務経験が必要となる(図2参照)。尚、第二次試験では第一次試験で合格した部門以外の部門でも受験することが可能である。

3科目からなる択一式の第一次試験に対して、第二次試験は、技術士となる上で必要な技術部門についての専門的学識および高等の専門的応用能力を有するかどうか問われる記述式試験と、技術士としての適性と問題解決能力や課題遂行能力の経験を問う口頭試験からなる。記述式試験は必須科目2時間と専門科目3時間半で、この合格者に対してのみ、20分の口頭試験が実施される。近年の口頭試験の合格率は約90%とされ、最終的な第二次試験の実受験者合格率は十数%程度となっている。最終合格者の平均年齢は43歳前後である。また、複数部門の技術士資格を有している者も多く、最多では10部門を有する者もいる。技術士の登録数は、一部重複もあるが、2023年現在、約10万人弱にのぼる。

### 3. 日本技術士会

日本技術士会は、1951(昭和26)年に職能団体として設立され、1957(昭和32)年に制定された技術士法に明示され、技術士が技術士制度の普及、啓発を図ることを目的として活動するための技術士による社団法人である。かつての技術士は職業としての Consulting Engineer(CE)を志向し、日本技術士会では業務斡旋なども行っていたが、2000(平成12)年に同法が大幅改正された後は Professional Engineer(PE)として位置付けられている。そして、2011(平成23)年には公益社団法人となり、現在では技術士さらには技術者の社会的地位の向上と広く社会への貢献を目的として、主に、①技術士法に基づく文部科学大臣の指定試験機関および指定登録機関として国に代わって技術士試験の実施、②技術士・技術士補の登録等の業務、③技術士のCPD(継続研鑽)に関する事務の中心的機関としての役割、④官公庁・地方自治体・海外業務関係機関等を主たる対象とする組織的な技術士の活用促進活動を実施している。また、アジア太平洋経済協力(Asia-Pacific Economic Cooperation, 以下 APEC)地域の14エコノミー(2023年現在)による APEC エンジニア相互承認プロジェクトに基づき、有能な技術者が国境を越えて自由に活動できるようにするための APEC エンジニア登録制度<sup>(1)</sup>や、国際エンジニア協定(International Professional Engineer Agreement: 以下 IPEA)に加盟する各エコノミーの技術者団体が加盟エコノミー間で合意された一定の基準を満たす技術者を登録する IPEA 国際エンジニア資格制度<sup>(2)</sup>などへの参画を通じて、国際的なエンジニア教育との整合を図るよう努めている。

また、日本技術士会の中には、社会貢献活動を後押しする社会委員会、技術者倫理を検討する倫理委員会などの活動組織や登録科目毎の部会組織、地域毎の地域本部・支部組織などがあり、社会支援活動や各種講演会や見学会を開催している(図3参照)。

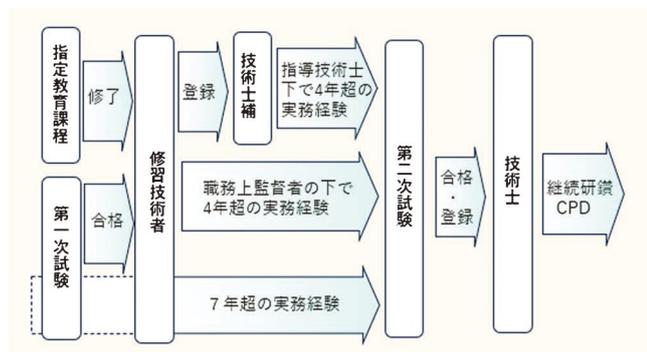
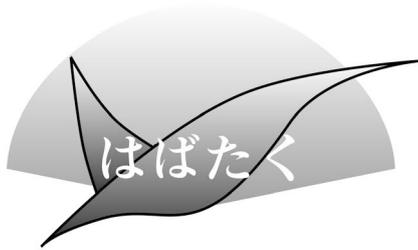


図2 技術士試験の仕組み。(オンラインカラー)



図3 日本技術士会の活動。(オンラインカラー)





## 腐食の研究を通じて

富山大学 先進アルミニウム国際研究センター；  
特命助教

真中智世

### 1. はじめに

私は2023年3月に、東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科生命理工医療科学専攻にて埜隆夫教授の下、博士(工学)の学位を取得しました。現在は富山大学先進アルミニウム国際研究センターにて特命助教として勤務しています。これまで東京医科歯科大学生体材料工学研究所、国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)、富山大学と、複数の拠点で研究する機会をいただきました。この度、本稿執筆の機会をいただきましたので、これまでの研究活動や研究生活を記すとともに、今後の抱負について述べさせていただきます。

### 2. 東京医科歯科大学での研究

学部4年生(芝浦工業大学の外部研究生として)から修士課程、博士課程までの6年間にわたって、東京医科歯科大学で医療用金属材料、特にZrとステンレス鋼の腐食と表面処理に関する研究に取り組みました。ステンレス鋼は、生体内を含む塩化物イオンが存在する環境で局部腐食を生じる可能性があり、その起点は表面に露出した介在物であることが知られています。そこで、①電気化学的な手法と②金属組織学的な手法の2つのアプローチから、腐食誘発性介在物の除去による高耐食性化を試みました。①電気化学的な手法として、意図的に微小な腐食を発生させることによる介在物のみの選択的かつ完全な溶解と不働態皮膜の強化の2つを同時に達成する電解処理を考案しました。様々な処理溶液および電解条件を検討した結果、溶解量を制御しながらの腐食誘発性介在物の溶解促進ステップと溶解反応の停止かつ不働態皮膜の修復ステップを繰り返すことで、耐食性が大幅に向上することを明らかにしました。この処理を施すことで、生体内環境だけでなく、塩酸中のような過酷な腐食環境においても局部腐食が生じない表面の獲得に成功しました。また、②金属組織的な手法としては、レーザー照射による表面の熔融と急冷凝固プロセスを用いたレーザー熱加工法を確立しました。こ

れは腐食誘発性介在物の母材への固溶(熔融時)と形成抑制(急冷凝固時)を狙った手法です。市販の板材に対するレーザー熱加工後の試料には、レーザーの熱エネルギーによって再溶解後に急冷凝固した、介在物の少ない層が形成しており、耐食性が向上しました。これらの高耐食性化手法はいずれも、材料組成の変更や異材の付加を伴わず、汎用材自体の特性をプロセスによって向上させるものです。したがって、これらの研究成果は、汎用材の用途拡大やリサイクル性向上に貢献すると期待できます。

研究は主に材料学的視点から行っていましたが、東京医科歯科大学では歯学部や生物学の先生方からご指導いただく機会も多く、医療用材料を研究対象とする上で恵まれた環境であったと思います。

### 3. 物質・材料研究機構での研究

博士課程1年次から約2年半にわたって、NIMSで堤祐介主席研究員、片山英樹グループリーダーの下で研究させていただきました。所属グループでは、金属組織、シミュレーション、色彩、曝露など様々なアプローチから、様々な材料・環境の腐食についての研究が進められています。腐食研究の世界の幅広さに触れた日々は刺激的で、より一層腐食が面白いと思うとともに、材料における腐食研究の重要性を実感しました。NIMSでは、ステンレス鋼の高耐食性化表面改質法を医療用途だけでなく、工業的な腐食環境に展開しました。表面改質材の耐食性を評価する際に、既存の腐食試験法では実用環境と乖離が大きく正しい評価ができないという課題に直面しました。そこで、我々は対象機器の稼働と停止の実用環境を模擬する評価方法を考案し、既存の評価法と実用環境では腐食形態が異なることを明らかにしました。このように、より専門的に腐食の研究ができ、多くの腐食研究者や他大学の学生と日常的に意見交換できる環境にいたことが、コロナ禍の制限された中でも充実した研究生活を送ることができた理由だと思います。研究の視野を広げられる貴重な機会を与えていただいた堤祐介主席研究員には、心より感謝申し上げます。今後も一つの手法に固執することなく、様々な面から様々な評価法を駆使し、さらには構築し、研究を行えるようになりたいと思います。

### 4. 最後に

現在は、富山大学の先進アルミニウム国際研究センターでTi系およびAl系材料を中心に研究を行っています。金属組織制御や力学制御の観点からの材料開発に身近に触れ、金属材料の奥深さを実感するとともに、まだまだ勉強しなければならないことが多くあると痛感しています。これからは電気化学にとどまらず、多面的なアプローチによって材料の腐食反応や表面反応の制御に取り組んでいきたいと思っています。私の富山大学での研究はまだ始まったばかりですが、学生時代の学びや経験をもとの一つでも多くの新たな知見が得られる



図1 富山大学石本研究室の集合写真.  
(後列左端が筆者)

ように精進してまいります(図1).

最後になりますが、本稿執筆という大変貴重な機会を与えてくださいました会報編集委員の皆様には厚く御礼申し上げます。また、研究の遂行に際して多大なるご指導とご鞭撻をいただきました東京医科歯科大学の埴隆夫名誉教授、物質・材料研究機構の堤祐介主席研究員、芝浦工業大学の野田和彦教授、現在お世話になっております富山大学の石本卓也教授をはじめ、これまでにお世話になった多くの方々に、この場を借りて心より感謝申し上げます。

(2023年10月31日受理)[doi:10.2320/materia.63.131]

(連絡先：〒930-8555 富山市五福3190)



## 調理時の鉄の溶出条件

大阪府立千里高等学校

川合咲穂 安田悠世 水瀬秀太 富田啓熙

### 1. 研究の動機・目的

鉄イオンは鉄分として人体に必須の栄養素であるが、現在日本人は鉄分摂取量が少ないことが問題となっている<sup>(1)</sup>。鉄イオンの摂取法の一つとして料理からの経口摂取が挙げられる。鉄分は鉄製調理器具から溶出し、料理の鉄分含量に影響を与えている。よって、鉄製調理器具からの鉄分摂取は鉄分不足の解消に有効であると考えられる。しかしながら、この溶出に関する研究は少ない。そこで私は、調理時に鉄製調理器具から鉄イオンが溶出しやすい条件を探ろうと考えた。

### 2. 研究の方法

#### (1) 装置、試験材、および分析試薬

紫外可視分光光度計：SHIMADZU 社 UV1280

供試材：北口物産株式会社 “ザ・鉄タマゴ” (铸铁)

発色試薬：o-フェナントロリン溶液 ( $C_{12}H_8N_2$  1.00 g を  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl aq 200 mL に溶解したもの)

還元剤：0.0196 mass % 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ )

緩衝液：クエン酸緩衝液 (25.0 mass % クエン酸三ナトリウム二水和物水溶液： $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl aq = 47 : 153, pH 3.5)

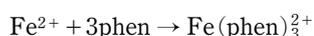
これらの試薬は“食品学実験書”に準じたものを実験に合わせて調整して使用した<sup>(2)</sup>。

#### (2) 鉄イオンの価数について

$\text{Fe}^{2+}$  は人体に吸収されやすく、 $\text{Fe}^{3+}$  は殆どされない。よって、溶出する2価と3価の鉄イオン割合は鉄分摂取の効率に大きく関係しているため、それを考慮する必要がある。

#### (3) 鉄イオンの測定方法

$\text{Fe}^{2+}$  はフェナントロリン ( $C_{12}H_8N_2$ , phen) とキレートを作り、赤橙色 (510 nm に吸光) を示す。その吸光度からランベルト・ベールの法則を用いて溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度を求めることが出来る<sup>(3)</sup>。



また、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  のそれぞれの測定方法として、塩酸ヒドロキシルアミンは  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Fe}^{2+}$  に還元するので、計測時に塩酸ヒドロキシルアミンを入れれば  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の総

量を、入れなければ  $\text{Fe}^{2+}$  のみの量をそれぞれ知ることが出来る<sup>(2)</sup>。

そして、今回の実験では火力および加熱時間が異なるので、蒸発による濃度の変化も考慮するために蒸発量による補正として、加熱前の体積を  $V_0$  mL、蒸発した水の量を  $J$  mL とし、蒸発後の濃度に  $(V_0 - J) / V_0$  を掛けた。

#### (4) 実験手順

1. ビーカー内に溶媒(イオン交換水, あるいは, 酸溶液)を 200 mL 入れ, 質量を測定した。
2. ガスバーナーで加熱し, 沸騰時点で鉄玉子を入れ, そこから所定の時間加熱した。
3. 加熱終了後, 鉄玉子をビーカーから取り出し, その溶液の一部を水冷した。
4. ビーカーと溶液の質量を測定し蒸発した溶媒(水溶液)の質量を求めた。
5. 冷却した3の液体を一定量採り, それを検体とした。
6. 検体をメスフラスコに入れ, ( $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  をあわせた濃度を求めるときは塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2.0 mL) o-フェナントロリン溶液 2.0 mL, クエン酸緩衝液 10 mL を順に入れ, その後イオン交換水で 50 mL に定容した。
7. 紫外可視分光光度計を用いて 510 nm における吸光度を測定し, 前述した方法を用いて濃度を求めた。

### 3. 加熱時間, 酸, 鉄の酸化状態の影響

#### (1) 実験条件

今回の実験では実際に調理法で変動するであろう条件の, ①加熱時間 (5, 10 min), ②酸の有無, および③鉄の酸化状態と溶出量の関係を調べた。酸については, 実際に料理で使われていることから酢酸溶液を使用した (濃度  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 3.71)。参考文献<sup>(4)</sup>で酢酸を用いると溶出量の増加が示されている。それを利用して溶出量を増やすことで, 他の条件による変化をイオン交換水での実験より見やすくする目的で酸を使用した。実験③について, 紙やすりで金属光沢が出るまで研磨を行った鉄玉子(やすりがけ処理)とガスバーナーで数分間加熱し, 酸化処理を行った鉄玉子(から焼き処理)を用意し, 比較実験を行った。実験①, ②についてはやすりがけ処理を行った鉄玉子を用いて実験を行った。

#### (2) 結果と考察

##### (a) 実験① 加熱時間

加熱時間が長い方が鉄の溶出量が増加した。反応時間が長いからだと考えられる。しかし, 加熱時間を2倍にしても, 鉄の溶出量は2倍にならなかった。加熱時間5分ではほぼ鉄は溶出しきっているのではないかと考えられる。全  $\text{Fe}$  イオンに占める  $\text{Fe}^{2+}$  の割合は加熱時間5分と10分では顕著な違いはなかった(図1, 2)。

##### (b) 実験② 酸の有無

イオン交換水を用いたときよりも酢酸水溶液を用いたとき

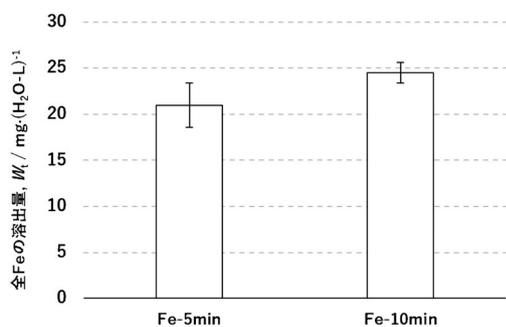


図1 加熱時間による全鉄の溶出量(酢酸溶液中).

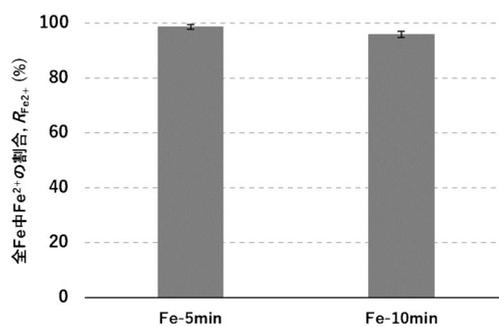


図2 全鉄イオンに占めるFe<sup>2+</sup>の割合(酢酸溶液中).

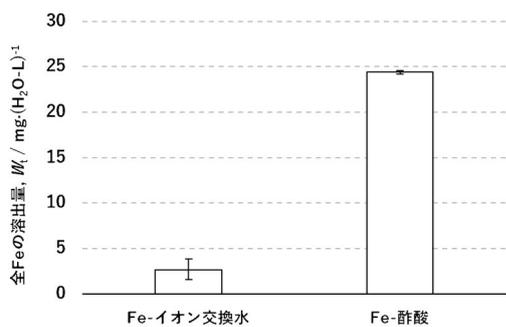


図3 酸の有無による全鉄の溶出量(加熱時間 10 min).

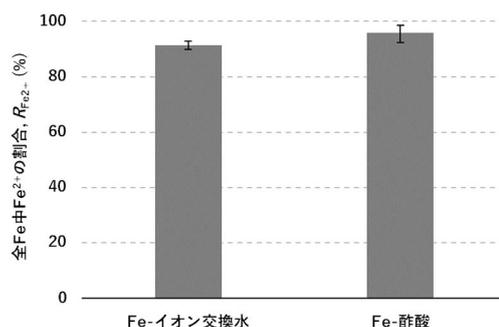


図4 全鉄イオンに占めるFe<sup>2+</sup>の割合(加熱時間 10 min).

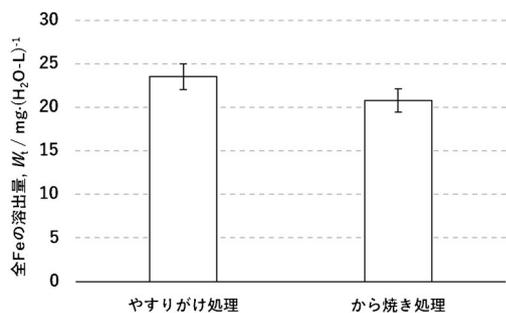


図5 鉄の酸化状態による全鉄の溶出量(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

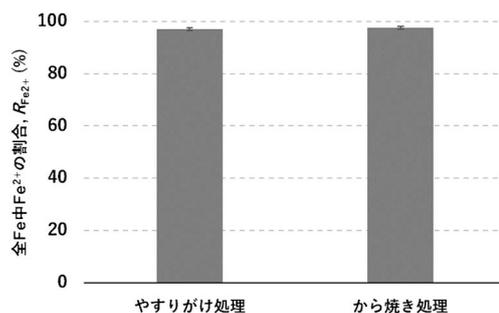


図6 全鉄イオンに占めるFe<sup>2+</sup>の割合(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

の方が鉄の溶出量が大幅に多かった。鉄は水素よりもイオン化傾向が大きい金属であるため、酢酸水溶液に含まれるH<sup>+</sup>がFeを酸化してイオン化させたと考えられる。



Fe<sup>2+</sup>の割合はイオン交換水と酢酸でほとんど変わらなかった(図3, 4)。

### (c) 実験③ 鉄の酸化状態

やすりがけ処理を行った鉄玉子の方が溶出量が若干多かった。から焼き処理を行った鉄玉子表面の主成分がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であること(表面の黒色より判断)から、Feと酢酸の接触を妨げたと考えた。Fe<sup>2+</sup>の割合はやすりがけ処理とから焼き処理でほぼ変わらなかった(図5, 6)。

## 4. 油および食塩の影響

### (1) 実験条件

前実験からある程度、鉄が溶出しやすい条件がわかった。実際の調理では添加物を加えることがある。添加物は、鉄の溶出や全鉄イオンに占めるFe<sup>2+</sup>の割合にどの程度影響を与

えるのかを調べる実験を行った。溶媒には酢酸水溶液  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (pH 3.71)を用い、加熱時間は10 minに定めた。添加物は④ヤシ油、⑤NaClをそれぞれ加えた。実験④では溶媒の沸騰後、ヤシ油を1.0 mL加え、実験⑤では溶液中のNaClの濃度を1.0 mass%になるように調整した。

### (2) 結果と考察

#### (a) 実験④(油の添加)

油を添加した場合、添加しなかった場合と比べて溶出量が30%ほど抑制された。Fe<sup>2+</sup>の割合はほぼ変わらなかった。図9より、鉄玉子の表面の一部が油膜で覆われていることがわかる。このことにより、鉄玉子と溶媒の接触面積が小さくなり、鉄の溶出が抑制されたと考えた(図7, 8, 9)。

#### (b) 実験⑤(NaClの添加)

NaClの添加により、鉄の溶出量およびFe<sup>2+</sup>の割合はほぼ変化しなかった。参考文献<sup>(4)</sup>では、食塩を加えると鉄の溶出量が増加すると報告されていたが、今回の結果はそれに反していた(図10, 11)。

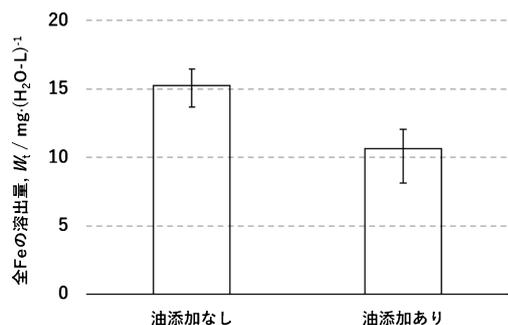


図7 油の添加による全鉄の溶出量(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

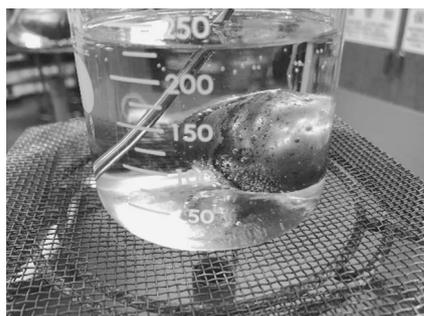


図9 油を添加した後の鉄玉子の写真.

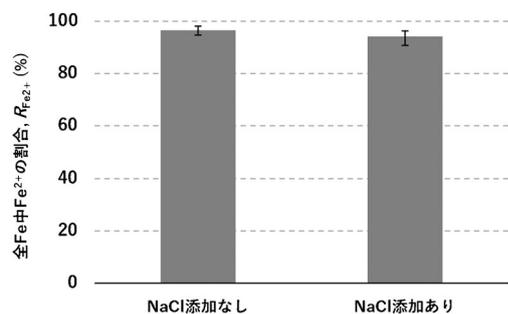


図11 全鉄イオンに占める Fe<sup>2+</sup> の割合(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

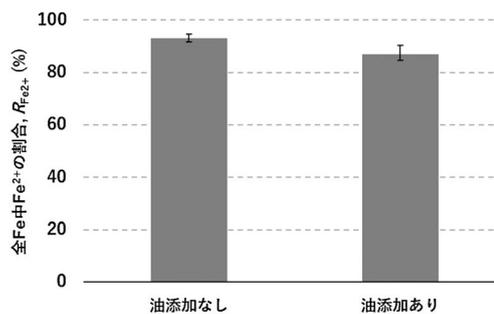


図8 全鉄イオンに占める Fe<sup>2+</sup> の割合(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

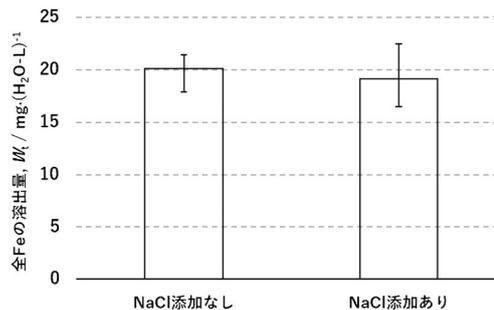


図10 NaClの添加による全鉄の溶出量(酢酸溶液中, 加熱時間 10 min).

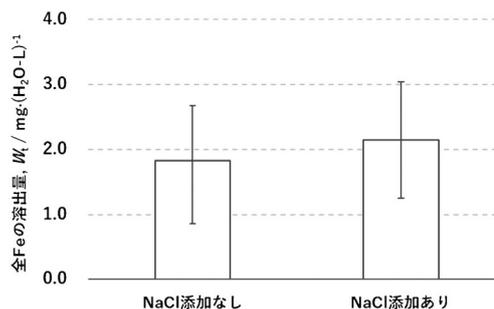


図12 NaClの添加による全鉄の溶出量(イオン交換水中, 加熱時間 10 min).

## 5. 食塩の影響の精査

### (1) 実験条件

NaClの添加による鉄の溶出量の変化をより詳細に知るために, 溶媒を酢酸水溶液  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  からイオン交換水に変更し実験を行った。

### (2) 結果と考察

統計的には有意でないが, 平均値は若干の溶出量の増加がみられたため, NaClの添加は鉄の溶出量の増加に有効であると考えられる(図12)。

## 6. 結論

調理時に鉄製調理器具から鉄イオンが溶出しやすい条件

は, 料理をなるべく酸性にすること(例: 食酢を使った料理をする), 酸性環境下において鉄製調理器具で加熱する時間を長くすること(例: 食酢を早めに入れる), 金属 Fe が露出している鉄製調理器具を用いること(例: 錆をしっかり落としてから使う), 鉄製調理器具に油膜が生成されないようにすること(例: かき混ぜながら調理する), 塩化ナトリウムを添加することとわかった。

## 文献

- (1) 厚生労働省「日本人の食事摂取基準」(2010年版), 218-226.
- (2) 藤田修三: 食品学実験書 第二版, 医歯薬出版, (2002), 69-70.
- (3) 釜谷美則: ぶんせき, 4(2008), 158-162.
- (4) 今野暁子, 及川桂子: 日本調理科学会誌, 36(2003), 39-44.  
(2023年7月24日受理)[doi:10.2320/materia.63.133]  
(連絡先: 〒565-0861 吹田市高野台 2-17-1)

# 本 会 記 事

会 告	2024年春期(第174回)講演大会参加募集	136
	2024年春期講演大会金属学会・鉄鋼協会合同懇親会参加募集	138
	2024年春期講演大会関連広告募集	139
	第14回男女共同参画ランチョンミーティング開催案内	140
	2024年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ	140
	2024年秋期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ募集	141
	各賞推薦(自薦)のお願い(村上記念賞・村上奨励賞・奨励賞・新進論文賞・まてりあ賞)	141
	第5回日本金属学会フロンティア研究助成募集	142
	オンデマンド配信：オンライン教育講座	144
掲示板		146
次号予告		148
会誌・欧文誌2号目次		147
行事カレンダー		149
新入会員		148

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。(https://jimm.jp/)
- 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)

### 2024年春期(第174回)講演大会参加募集

2024年春期講演大会を、3月12日(火)から15日(金)まで、東京理科大学葛飾キャンパスで開催します。ご講演ならびに皆様のご参加を下記の通り募集いたします。

高校生・高専学生ポスターセッションは、3月12日(火)に東京理科大学葛飾キャンパスで、3月19日(火)にオンラインで開催します。(選択された発表方法により開催日が変わります。)

参加申込みは、すべてインターネットでの申込みです。詳細は、下記参加申込要領をご確認下さい。

#### 講演大会日程

日 時	行 事
3月12日(火)午後	ポスターセッション、高校生・高専学生ポスターセッション
3月13日(水) 9:00～9:40 10:00～11:50 13:00～ 18:00～	開会の辞、贈呈式 学会賞受賞記念講演、本多記念講演 学術講演 懇親会
3月14日(木) 9:00～17:00	学術講演
3月15日(金) 9:00～16:30	学術講演
3月19日(火)	高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

#### ◆懇親会

開催日時：2024年3月13日(水)18:00～(予定)

開催場所：東京理科大学葛飾キャンパス管理棟2階学生食堂(〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)

詳 細：本号138頁

## 講演大会参加申込について

### ◆申込の種別と申込期間

(1) 事前申込(2月22日(木))をもって事前参加申込終了となります)

申込期間：2023年11月27日(月)～2024年2月22日(木)

URL：<https://www.jim.or.jp/convention/2024spring/>

決済方法：クレジットカード，コンビニ支払，銀行振込



(2) 後期(当日)申込

申込期間：2024年2月29日(木)～3月19日(火)

URL：[https://www.jim.or.jp/convention/2024spring\\_after/](https://www.jim.or.jp/convention/2024spring_after/)

決済方法：クレジットカード



(3) 相互聴講(現地申込のみ)

申込期間：2024年3月12日(火)～15日(金)

URL：[https://www.jim.or.jp/convention/2024spring\\_after/](https://www.jim.or.jp/convention/2024spring_after/)

決済方法：クレジットカード

問合せ先：講演大会係 [annualm@jimm.jp](mailto:annualm@jimm.jp)

### ◆大会参加費(講演概要ダウンロード権含む)および登壇費 ※年会費とは異なります。

参加費・懇親会の消費税の取扱いは、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	後期(当日)申込	相互聴講	登壇費
正員	10,000円	13,000円	—	—
非会員の維持員会社社員	10,000円	13,000円	—	10,000円
非会員のシンポジウム共催・協賛の学協会会員	10,000円	13,000円	—	10,000円
2024年3月1日時点で65歳以上の個人会員*1	無 料	無 料	—	—
学生員*2	6,000円	7,000円	—	—
ユース会員*3(中高生会員，高専専科1年生以下，大学3年生以下)	無 料	無 料	—	—*3
非会員*4 一般	24,000円	27,000円	—	10,000円
非会員*4 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000円	—	5,000円
非会員の鉄鋼協会講演大会参加者(一般学生問わず) 講演者は選択できません。	—	—	6,000円	—

• お支払後の取消は、ご返金できませんのでご了承下さい。

• 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。

\*1 **65歳以上の個人会員**：会員情報に生年月日の登録がない場合は課金されます。会員情報に生年月日を登録していない方は、参加申込みの前に [annualm@jimm.jp](mailto:annualm@jimm.jp) まで会員番号・氏名・連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

\*2 **学生員**：卒業予定変更等により登録されている会員種別が実際と異なる場合は、事前に会員種別の変更手続きを行ってから、大会参加を申込み下さい。会員情報に登録された卒業年次を超えると、自動で正員に変更されています。

\*3 **ユース会員が高校生ポスター発表以外で発表する場合は、登壇費5,000円が必要です。**

\*4 非会員は、講演申込サイトの各講演種別の「非会員はこちら」をクリックして、講演申込みをして下さい。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しません。

### ◆参加証

「講演大会 MyPage」で「参加証」を印刷し、当日持参して会場に入ってください(受付は不要です)。

\*「日本金属学会ロゴ入りストラップ付参加証ケース」をお持ちの方はご持参下さい。ケースが必要な方には受付で配布します。

#### ◆講演概要の閲覧・ダウンロード

公開場所：講演大会ウェブサイト(ログイン必要)

公開日：講演大会2週間前の**2024年2月27日(火)**(特許関係の手続きは、公開日までに済ませて下さい。)

ログイン：ログイン用のIDとパスワードが必要です。

(事前参加申込の方) 参加費を納入済みの方には、概要公開日にログイン用のIDとパスワードを配信します。

(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」がログイン用のIDとパスワードです。

#### ◆講演概要集の購入

講演概要集は作成していません。全ての講演概要は、講演大会ウェブサイトで公開をします。これまで概要集のみを購入されていた場合は、大会への参加登録を行った後で、講演大会ウェブサイトから概要を閲覧して下さい。

#### ◆相互聴講について(会期中のみ受付)

本会非会員で鉄鋼協会の講演大会に参加された方は、相互聴講料金で本会の講演大会を聴講できます。

申込方法：講演大会当日に鉄鋼協会講演会場の受付で参加証を受け取った後に、金属学会相互聴講申込サイトで申込みおよび決済完了後、決済済み画面と鉄鋼協会講演大会の参加証を日本金属学会受付に提示して下さい。確認後、参加証に「相互聴講」の押印をいたします。

(注) 鉄鋼協会講演大会の相互聴講は事前申込みとなっています。金属学会の講演大会参加申込を完了した後、鉄鋼協会の相互聴講申込サイトで相互聴講の申込みと決済を行って下さい。

### 2024年春期講演大会 日本金属学会・日本鉄鋼協会合同懇親会 参加募集

開催日時 **2024年3月13日(水)18:00-20:00**

開催場所 東京理科大学葛飾キャンパス 管理棟2階学生食堂(〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)

**参加費** 予約申込 一般6,500円 同伴者(配偶者同伴の場合) 3,000円

当日申込 一般8,000円 同伴者(配偶者同伴の場合) 3,000円

**予約申込期間** 2023年12月1日(金)~2024年2月22日(木)

**申込方法** <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/>よりお申込み下さい。

※講演大会参加申込とは別になります。

#### 支払方法

予約申込：上記申込サイトで登録後、受理通知メールに記載されているサイトにてクレジットカード決済またはコンビニ決済の手続きをして下さい。また同じURLより請求書をダウンロードすることができますので振込支払いも可能です。(ただし、2月22日(木)着金)

領収書は決済後、支払い通知メールに記載のURLよりダウンロードすることができます。

当日申込：現金のみでのお支払い

※お支払後の取消はご返金いたしかねますのでご了承下さい。

#### 当日の参加方法について

〈予約申込み済の方〉

開催当日に懇親会会場の金属学会受付にお越し下さい。参加証と参加者名簿をお渡しいたします。

〈当日申込をされる方〉

開催当日に懇親会会場の当日受付にてお申込みとお支払いをして下さい。お支払いは現金のみとなりますのでご留意下さい。参加証と参加者名簿をお渡しいたします。

#### 問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 講演大会係

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

2024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) 募集要領

### ■大会ホームページ・バナー広告

掲載期間 2024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 291,485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週間程度で掲載いたします。

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 随時受付いたします。

申込最終締切 2月15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13日(水)～15日(金) 9:00～17:00  
(15日は, 14:00まで)

搬入日: 3月12日(火) 14:00～16:00,

3月13日(水) 8:30～9:00(予定)

展示会場 東京理科大学・葛飾キャンパス

#### 〈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15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15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(水)

掲載料金 1枠(1/4頁) ¥28,000(税別)

申込締切 3月29日(金)

広告原稿締切 3月29日(金)

※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いたします。

掲載期間 随時掲載開始～3月19日(火)

掲載料金 1枠 ¥30,000(税別)

申込最終締切 2月15日(木)

### ■学生キャリアサポート・企業展示会

本大会ポスターセッション会場にて, 学生キャリアサポート・企業展示会を開催いたします。本企画は, 学生参加者に向け, 各社の展示ブースにて, 各社の会社概要, 今後の採用情報, インターンシップ募集情報, 研究開発動向等をご紹介頂く企画です。

開催予定日 3月12日(火)13:00～16:30

参加費用 1コマ ¥50,000(税別)

※1社様に付き1コマ限定とさせていただきます。

※参加者の個人情報の提供はいたしません。

申込締切 2月15日(木)

※予定数に達し次第, 先着順に締切ります。

### ■学生キャリアサポート・カタログ展示

本大会ポスターセッション会場にて, 各社の会社案内等のカタログやパンフレットを展示いたします。

展示日時 3月12日(火)13:00～16:30

展示部数 1点(A4サイズ, 8頁以内)につき, 30部以内

出展料金 1点につき20,000円(税別)

申込締切 2月15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いたします。

掲載期間 随時掲載開始～3月19日(火)

掲載料金 1枠 ¥30,000(税別)

申込最終締切 2月15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いたします。

### ■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14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」



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が可能です。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。今回は山中謙太先生(東北大学金属材料研究所)にご講演をお願いいたしました。

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、気楽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】

山中謙太先生は、東北大学 金属材料研究所において、先進加工プロセスを駆使した高機能構造材料に関する研究を精力的に行われ、非常に高い評価を受けています。ご存知の方もいらっしゃるかと思いますが、ご夫婦が同じ研究分野で活躍され、先進的な研究と家庭の両立を優れたバランスで実現されています。フランクな先生ですので、あらゆる質問に回答していただけると幸いです。若手・中堅研究者の仕事と家庭の両立に関しまして、リアルで具体的な現在進行形の状況を知る絶好の機会になると確信しています。

主催 男女共同参画委員会 日本金属学会・日本鉄鋼協会

日時 2024年3月15日(金) 12:00~13:00

会場 東京理科大学葛飾キャンパス ※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人分までは無料提供。

(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)

12:05~12:10 開会の挨拶

男女共同参画委員会委員長 上田正人(関西大)

12:10~12:40 講演「研究者夫婦の子育てと仕事：同じ研究分野で良かったこと、困ったこと」

講師 山中謙太(東北大)

12:40~12:50 総合討論

12:50~12:55 閉会の挨拶

男女共同参画委員会副委員長 西畑ひとみ(日本製鉄)

## 2024年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2024年春期講演大会期間中、日本金属学会と日本鉄鋼協会が共同で託児室を開設いたします。利用ご希望の方は下記要領をご確認の上、お申込み下さい。尚、今回より無料でご利用頂けるようになりました。

### ■設置期間および利用時間

設置期間	利用時間
2024年3月12日(火)	13:30~18:00
2024年3月13日(水)	8:30~17:30
2024年3月14日(木)	8:30~17:30
2024年3月15日(金)	8:30~16:30

■場所：東京理科大学葛飾キャンパス内(お申し込みの方へ直接ご連絡いたします)

■対象・利用料金：0~学童(小学生) 無料

■利用シッター会社：コンビスマイル(株)  
担当者：小鮎(こぶな)

### ■お申込み方法

①日本金属学会・日本鉄鋼協会ホームページ託児室案内  
(<https://www.isij.or.jp/meeting/2024spring/nursery.html>  
#nursery)の「託児室利用規約」と「託児サービスをご利用

用のお客様へ」をご確認の上、「お子様カード(問診票)」をダウンロードし、必要事項をご入力下さい。

②電子メールにて日本鉄鋼協会事務局([admion@isij.or.jp](mailto:admion@isij.or.jp))までお申込み下さい。その際、件名を「春季講演大会の託児室予約」とし、ご入力済みの「お子様カード(問診票)」を添付下さい。

③申込メール受領後3営業日以内に事務局より受付完了メールをお送りします。ご利用方法の詳細につきましては、申込締切後の2月28日以降にお申込みいただいた方へご連絡いたします。

■申込期間：2024年2月1日(木)~2月26日(月)

(完全ご予約制です。託児スペースに限りがあるため、定員に達し次第締め切らせて頂きます。)

■申込・問合せ先：日本鉄鋼協会事務局 担当者：阿部恵理

☎ 03-3669-5931

E-mail: [admion@isij.or.jp](mailto:admion@isij.or.jp)

## 2024年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ募集

提案期限：2024年2月20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62巻12月号825頁またはホームページ→講演大会→2024秋

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jimm.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

日本金属学会講演大会委員会宛

## 2024年秋期講演大会企画シンポジウムテーマ募集

提案期限：2024年2月20日(火) 期日厳守

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62巻12月号826頁またはホームページ→講演大会→2024秋

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jimm.jp

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

日本金属学会講演大会委員会宛

## 各賞推薦(自薦)のお願い

下記の推薦をお願いします。

### 第21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 2024年2月29日(木)

詳細 までりあ62巻12号またはホームページ→各種賞

### 第4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 2024年2月29日(木)

詳細 までりあ62巻12号またはホームページ→各種賞

### 第21回村上奨励賞・第34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 2024年2月29日(木)

詳細 までりあ62巻12号またはホームページ→各種賞

### 第14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 2024年2月29日(木)

詳細 までりあ62巻12号またはホームページ→各種賞

～ ホームページから入力が可能です。ご推薦をお待ちしております。～



## 第5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：2024年3月1日(金)～4月30日(火)まで**

### 募集要項

#### 1. 応募資格

応募者(代表者)は、2024年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関又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・大学院生及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。

過去に研究代表者として助成を受けた応募者であっても、研究期間が終了すれば下記のすべての条件を満たした場合、応募が可能です。

(1)助成を受けた研究の成果報告書の提出が完了していること。

(2)助成を受けた研究を本会講演大会又はセミナー・シンポジウムにおいて2件以上発表済みであること。

(3)助成を受けた研究の成果を本会の欧文誌(Materials Transactions)又は和文誌(日本金属学会誌)に投稿済みであること。(採否は問わない)

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。研究開始日は原則、交付決定予定日(9月)以降で、かつ当該年度内とし、研究開始日から年度をまたいだ2年間とする。

4. 助成件数：年間15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

フロンティア研究助成の助成金の使途は、申請者が申請した研究テーマの研究遂行に必要な費用に限定するものとし、大学や研究機関への間接経費の支出は想定していないが、特別な事情により、やむを得ず間接経費に充当する場合は必要最低限とし、直接経費の10%を上限とする。(研究代表者(申請者)からの求めに応じて所属機関へ「研究支援経費免除申請書」の発行可能)

#### 7. 助成金の交付方法及び交付期間

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、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又は英語で作成すること。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生じた場合(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又は英語で作成し、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し、まてりあ及び金属学会ホームページに公表する。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、本会の講演大会又はセミナー・シンポジウムにおける発表2件以上、及び本会の欧文誌(Materials Transactions)又は和文誌(日本金属学会誌)に論文を必ず投稿しなければならない。

⑥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。

- ⑦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。
- 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以下の場合、交付された研究助成金の全額を返還するものとする。
  - ・実施計画に記載した研究を実施しなかったとき。
  - ・提出期限後1年を経過しても研究成果報告書の提出及び本会の講演大会又はセミナー・シンポジウムにおける2件以上の発表及び本会の欧文誌 (Materials Transactions) 又は和文誌 (日本金属学会誌) への論文投稿がないとき。
- ⑩研究実施者が研究中断を申し出た場合は、交付された研究助成金の一部を返還するものとする。返還額は、調査研究委員会が決定する。

#### 【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。

#### 【募集から採択までのスケジュール】

2024年4月末 募集締切

5月 審査

8月 採択決定

9月～10月 助成金交付

問合せ (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

## 日本金属学会各種研究費申請比較表

◎応募検討の際、ご参照下さい。

	研究会	若手研究グループ	フロンティア研究助成
目的	先端領域又は学術領域における研究会を効率的に推進するために活動することを目的とする	若手および調査・研究事業を活性化することを目的とする。新たな研究会の設立、新規研究テーマの開拓やフロンティア助成研究の申請に向けた研究課題の抽出や研究目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。	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する
対象者	代表世話人および世話人は会員であること。代表世話人は調査研究委員であることが望ましい。構成員は必要に応じて外部の専門家(非会員)でも可。他	申請者および構成員は40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。 <ul style="list-style-type: none"><li>・申請時には、構成員は5名以上であり、非会員を構成員とすることができるが、過半数は正会員であること。</li><li>・構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていることが望ましい。</li><li>・活動開始時には、非会員の構成員は会員になること。</li></ul>	応募者(代表者)は、応募年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。他
研究期間	5年間(申請により最長8年可)	2年間(延長なし)	2年間
支給金額	年間運営費 10万円 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	年間50万円を上限 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	150万円以下 用途は、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とする
審査	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認
採択上限	特になし	5件程度	10件以下
活動報告	研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画すること。	講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。 1年経過後および活動終了後に報告書A4版1枚を調査研究委員会に提出し、会報および本会ホームページにも掲載する。	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。 研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に本会の講演大会における発表2件及び本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿すること。
募集期間	例年7月会告 締切9月初旬	例年7月会告 締切9月初旬	3号会告 募集期間3月1日～4月末日

# オンデマンド配信：オンライン教育講座 「材料強度の基礎」

配信：2024年2月13日(火)～3月10日(日)

本講座ではまず、(1)結晶塑性学の基盤となる転位論の基礎、(2)種々の結晶構造における転位構造の特徴とその強度特性との関係、(3)各種強化機構の基礎等について述べる。さらに材料破壊の基礎についても材料科学的な立場から論述する。そこでは、(4)材料破壊の基盤としてのクラック論基礎、(5)転位-クラック相互作用を通して破壊靱性について考える。水素脆化の問題についても触れたい。

2022年に開催した当該講座の録画をオンデマンドで視聴いただきます。配信期間中は好きな時間に聴講できます。

講師 九州大学名誉教授 東田賢二 先生

1975年3月京都大学工学部金属加工学科卒業、1980年3月京都大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学、同年4月同研究科研究生、1982年6月京都大学工学部助手、1984年1月工学博士(京都大学)。1992年4月九州大学工学部材料工学科助教授、2007年1月九州大学大学院工学研究院材料工学科部門教授、2016年3月同退職(九州大学名誉教授)。同年4月国立高等専門学校機構佐世保工業高等専門学校校長、2018年4月-2020年3月国立高等専門学校機構理事(校長兼任)、2021年3月同退職(国立高等専門学校機構顧問)。同年4月九州大学鉄鋼リサーチセンター学術研究員(特任教授)、現在に至る。

コーディネーター 豊橋技術科学大学教授 戸高義一

カリキュラム 1 限目：結晶塑性(転位論)と破壊(クラック論)との結びつき  
2 限目：FCC, BCC, HCP 構造をもつ材料の力学特性の特徴  
3 限目：転位論の基礎(転位の概念は何故必要か)

\*約6時間の講義です。

視聴期間 2024年2月13日(火)～3月10日(日)

視聴方法 オンデマンド配信システム UIshare から視聴いただきます。

資料は同システムのウェブサイトからダウンロードをしていただけます。

視聴方法および資料のダウンロードの方法は受講申し込み者にメールで案内します。

受講料

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

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

※本年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。

申込方法 WEB 申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/>

申込締切 2024年2月16日(金)

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込 のいずれかをご利用下さい。

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: [meeting@jimm.jp](mailto:meeting@jimm.jp) ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

[協賛予定] エネルギー資源学会、応用物理学会、金属材料研究開発センター、軽金属学会、軽金属製品協会、合金状態図研究会、資源・素材学会、ステンレス協会、素形材センター、電気化学会、電気学会、日本アルミニウム協会、日本 MRS、日本化学会、日本ガスタービン学会、日本機械学会、日本材料科学会、日本材料学会、日本磁気学会、日本セラミックス協会、日本塑性加工学会、日本チタン協会、日本鋳造工学会、日本鉄鋼協会、日本物理学会、日本分析化学会、粉体粉末冶金協会

New!!

# オンデマンド配信：オンライン教育講座 「金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎—平衡論・速度論

配信：2024年4月8日(月)～5月5日(日)

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

## 講師

北海道大学名誉教授 **大塚俊明** 先生

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

東北大学教授 **武藤 泉** 先生

1986年3月東北大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東北大学博士(工学)。新日本製鉄㈱研究員・新日鐵住金ステンレス㈱主任研究員・東北大学助教授・同大准教授を経て、2014年1月より現職。

東京工業大学教授 **多田英司** 先生

1993年3月東京工業大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東京工業大学博士(工学)。秋田大学助手・秋田大学准教授・東京工業大学准教授を経て、2021年4月より現職。

コーディネーター 大阪大学准教授 土谷博昭

- カリキュラム
- 1 時限目：水溶液腐食の平衡論 (大塚俊明先生)
  - 2 時限目：水溶液腐食の速度論 (大塚俊明先生)
  - 3 時限目：鉄鋼材料の全面腐食・局部腐食 (武藤 泉先生)
  - 4 時限目：非鉄金属材料の腐食 (多田英司先生)

\*約6時間の講義です。

視聴期間 **2024年4月8日(月)～5月5日(日)**

視聴方法 オンデマンド配信システム UIshare から視聴いただきます。

資料は同システムのウェブサイトからダウンロードをしていただけます。

視聴方法および資料のダウンロードの方法は受講申し込み者にメールで案内します。

## 受講料

対象者	1 講座基本料金	2 講座日以降割引料金*
正 員	20,000円	15,000円
学 生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

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

\*本年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2 講座目からは割引料金となります。

申込方法 WEB 申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/>

申込締切 **2024年4月12日(金)**

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込 のいずれかをご利用下さい。

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: [meeting@jim.or.jp](mailto:meeting@jim.or.jp) ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

[協賛予定] 安全工学会、化学工学会、火力原子力発電協会、軽金属学会、鋼管杭・鋼矢板技術協会、色材学会、資源・素材学会、ステンレス協会、精密工学会、石油学会、電気化学会、土木学会、日本化学会、日本ガス協会、日本機械学会、日本原子力学会、日本建築学会、日本高圧力技術協会、日本工学会、日本鋼構造学会、日本材料学会、日本伸銅協会、日本水道協会、日本セラミックス協会、日本チタン協会、日本鉄鋼協会、日本非破壊検査協会、日本プラントメンテナンス協会、日本防錆技術協会、日本溶接協会、表面技術協会、腐食防食学会、溶接学会

〈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；16,500円

ホームページのみ掲載；11,000円

〈新刊案内〉

会員による出版案内(書誌情報の掲載)

〈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@jimmm.jp

公 募

◇物質・材料研究機構(NIMS)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(International Center for Young Scientists)

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 2024年8月1日～2025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 をご参照下さい．

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

応募締切 2024年3月28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



集 会

◇レアメタル研究会◇

- 主 催 レアメタル研究会
- 主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹
- 協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
- 共 催 東京大学マテリアル工学セミナー  
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会  
東京大学生産技術研究所 持続型材料エネルギーインテグレーション研究センター  
東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)
- 協 賛 (公社)日本金属学会他
- 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 東京都目黒区駒場 4-6-1)  
(最寄り駅：駒場東大前，東北沢，代々木上原)
- 参加登録・問合せ 岡部研 学術専門職員 宮寄智子  
参加登録 E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp  
問合せ E-mail: tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp

- 第110回 2024年3月1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：非鉄金属の未来(仮)  
午後2:00～

講演【敬称略】

- 素材産業にとっての「責任調達 Responsible Sourcing」問題(仮)(60分)  
一般社団法人 日本メタル経済研究所 理事長 みょうい はじめ 名井 肇
- 希土類フッ化物溶融塩を用いるチタン合金の電気化学脱酸プロセス(20分)  
東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 岡部・大内研究室 武 岑陽
- アノード電析法を用いた貴金属の濃縮分離プロセス(20分)  
東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 岡部・大内研究室 鯨岡由夏
- 希土類金属化合物の蒸気を利用するチタンの新規気相脱酸法(20分)  
東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 岡部・大内研究室 山崎智揮
- 蓄電池技術開発の現状と将来展望(仮)(60分)  
東京大学 生産技術研究所 准教授 八木俊介

午後6:00～

研究交流会・意見交換会 @An 棟 2F ホワイエ

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

日本金属学会誌掲載論文  
Vol. 88, No. 2 (2024)

—論 文—

Mg-Al-Ca 合金のクリープ強度に及ぼすラーベス相の影響  
山下陽宇 寺田芳弘

ガンマ線照射超高分子量ポリエチレンの酸化劣化の評価  
若松郁也 菊川久夫 浅香 隆

Materials Transactions 掲載論文  
Vol. 65, No. 2 (2024)

—Overview—

Overview of Hard Cyclic Viscoplastic Deformation as a New SPD Method for Modifying and Studying the Structure and Properties of Cu-Alloys  
Lembit Kimmel

—Regular Article—

Materials Physics

Isothermal Aging Behaviors in Hydrogen Atmosphere of Magnesium-Doped Copper-Titanium Alloys  
Kodai Hirota, Kaichi Saito and Satoshi Semboshi

Oxygen Reduction Reaction Activity Enhancement of Dry-Process-Synthesized Pt(111)/Nb:SnO<sub>2</sub>(101)/Pt(111) Coherent Lattice Stacking Model Catalyst Surface  
Yoshihiro Chida, Hikaru Kamikawa, Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama

Microstructure of Materials

Effect of Microstructure on Strength and Electrical Conductivity of Cu-3.8 wt%Zr Alloy Wires  
Kao Nakashima, Takahiro Kunimine, Ryoichi Monzen, Naokuni Muramatsu and Shinya Ueno

Development Process of Hetero-Nano Structure in a Cu-38 mass%Zn Alloy  
Yanshuo Li, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe and Hiromi Miura

Estimation of Final Shape of Hot-Stamped Parts by Coupling CAE between Forming and Phase Transformation  
Naruhiko Nomura, Masahiro Kubo and Masahiro Nakata

Mechanics of Materials

The Low Temperature Impact Behavior and Ductile-Brittle Transition of Nanocluster-Strengthened Steel  
Caidong Zhang, Yunfei Zhang, Zhiyan Sun, Shuai Ren, Yingli Zhao, Lu Fu, Yan Zhao and Yingfei Wu

Degradation Characteristics of Glass Fiber Reinforced Plastics Using Unsaturated Polyester as Matrix in Weak Alkaline Aqueous Solution  
Yosuke Takeuchi, Akira Ito, Hisatoshi Kasahara, Yosuke Okamura and Junichirou Tamamatsu

Effect of Microstructure on the Tensile and Fatigue Behavior of an Accumulative Roll Bonded Cu/Nb Laminate Material

Fabien Briffod, Koki Yasuda, Takayuki Shiraiwa, Mark H. Jhon, Fergyanto Gunawan, Arief S. Budiman and Manabu Enoki

Effect of the Microstructures Adjacent to the Grain Boundaries on the Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement Susceptibilities of Al-Cu Alloys  
Yuki Ishii, Junya Kobayashi, Shigeru Kuramoto and Goroh Itoh

Molding and Structure Co-Analysis of Injection Molding Composites Considering Heterogeneity in the Thickness Direction

Chikara Kawamura, Yasuhiro Morita, Mitsugi Fukahori, Masanori Honda, Jinta Arakawa, Hiroyuki Akebono and Atsushi Sugeta

Materials Processing

Quantifying Laser Absorptivity of Ti-6Al-4V Powder through Additive Manufacturing Systems  
Hiroshi Honda and Makoto Watanabe

Effect of Cooling Rate on Powder Characteristics and Microstructural Evolution of Gas Atomized  $\beta$ -Solidifying  $\gamma$ -TiAl Alloy Powder

Sung-Hyun Park, Ryosuke Ozasa, Ozkan Gokcekaya, Ken Cho, Hiroyuki Y. Yasuda, Myung-Hoon Oh, Young-Won Kim and Takayoshi Nakano

Engineering Materials and Their Applications

Strength-Electrical Conductivity Balances of Cu/Martensite Steel Multilayered Sheets with Various Volume Ratios  
Ryusei Kato, Norimitsu Koga and Chihiro Watanabe

Preparation and Evaluation of Cements Using Spherical Porous  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Granules  
Yuichiro Ito, Hiromu Kato, Masaki Umetsu and Masanobu Kamitakahara

Effects of Discharge Current on Velocity of Moving Sheet and Joining Property in Welded Sheet Processed by Magnetic Pulse Welding — Influence of Circuit Inductance on Discharge Current —  
Keigo Okagawa, Masaki Ishibashi and Takaomi Itoi

Influence of Morphological Change of Eutectic Si during Homogenization Heat Treatment on the Microstructure and Strength at Elevated Temperatures in Wrought Al-Si-Cu-Mg-Ni Alloy

Naoya Sugatani, Masayoshi Dohi, Taiki Tsuchiya, Seungwon Lee and Kenji Matsuda

—Technical Article—

Creep Lifetime Prediction for Polycrystalline Nickel-Based Superalloys

Tetsuya Matsunaga, Hiromichi Hongo, Masaaki Tabuchi, Sae Matsunaga and Yoko Yamabe-Mitarai

Announcement



# 新 入 会 員

(2023年11月21日～2023年12月20日)

## 正 員

天 野 浩 平	マツダ株式会社	後 藤 潤 大	矢崎部品株式会社	西 田 勇 貴	パナソニックホールディングス株式会社
市 川 皓 基	広島県立総合技術研究所	坂 元 晃 基	東京製鐵株式会社	藤 原 慎 平	特殊電極株式会社
岩 崎 峰 人	昭栄化学工業株式会社	佐 藤 浩 司	東洋刃物株式会社	山 田 慎 也	DOWAテクノロジー株式会社
大 嶋 克 明	中外炉工業株式会社	垂 井 洋 静	東芝インフラシステムズ株式会社		
後 藤 潔	黒崎播磨株式会社				

## 学 生 員

阿 部 颯 太	北海道大学	長 藤 瑛 哉	東京工業大学	水 野 魁 人	福井大学
楠 涼 太 郎	名古屋大学	中 村 太 一	名古屋大学	米 村 拓 哉	名古屋工業大学
鈴 木 隆 之	豊橋技術科学大学	丸 山 万 葉	香川大学		
中 田 匠 哉	大阪工業大学	水 沼 友 希	千葉大学		

## 外国一般会員

BRONZ Aleksandr The Embassy of the Russian Federation in Japan  
Nguyen Thanh Tam Kyushu University

## 外国学生会員

Omid Ashkani Azad University science and research branch



◎日本金属学会誌では、新規論文の投稿を歓迎しております。

- (1) 投稿・掲載費用が無料,
  - (2) オンラインでの公開後、即時に無料で全文のダウンロードが可能,
  - (3) 公開後2年以内であれば、欧文誌への英訳論文の投稿が可能
- などの利点があります。是非ご検討下さい。



## まてりあ第63巻3号 予告

〔金属素描〕No. 33 サマリウム

特集「金属材料の高温酸化・腐食研究の最前線」

〔新進気鋭〕高次ハーフホイスラー熱電変換材料の探索……………産総研 今里和樹

〔講義ノート〕電磁場の直接観察と相対性理論 (3)電子の集団運動の直接観察……………理化学研究所 進藤大輔

—他—

編集の都合により変更になる場合があります

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
<b>2024年 2 月</b>				
2	第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織一応用編(加工・熱処理による組織変化)」(第10回)(オンライン)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/symposium/view?id=96	定員 40名
6~23	第435回講習会リバイバル企画「精密加工を実現する計測技術の取り組み」(オンライン開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	2.16
7	2023年度 理研小型中性子源システムRANSプロジェクト シンポジウム(理研シンポジウム)(和光)	理化学研究所	takaoki.takanashi@riken.jp	
8	2023年度学術討論会・技術フォーラム(オンライン開催)	東海支部	<b>TEL 052-789-3372</b> <b>tokai@numse.nagoya-u.ac.jp</b>	
10	第55回若手フォーラム(岡山)(1号80頁)	中国四国支部	<b>TEL 086-251-8027</b> <b>tanutake@okayama-u.ac.jp</b>	<b>1.26</b>
15~16	第16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/	1.31
13~3.10	オンデマンド配信: オンライン教育講座「材料強度の基礎」(本号144頁)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685</b> meeting@jimm.jp	<b>2.16</b>
19	第356回塑性加工シンポジウム「E-Axle 部品・変速機ギヤ等に関わる機能部品の現状と今後の展望」(同志社大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
22	トライボシンポジウム第26回「トライボ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, トライボ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
26~27	第9回 初心者にもわかる信頼性工学セミナー(オンライン開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://sinrai.jsms.jp/	2.5
27~28	第184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」(オンライン開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp	定員 70名
<b>2024年 3 月</b>				
1	第131回シンポジウム「アルミニウム合金同種および異種材料との接合技術最前線~マルチマテリアル化のキーテクノロジー~」(名古屋)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 50名
4~5	第14回放射線による非破壊評価シンポジウム(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 yasosima@jsndi.or.jp https://sciences.jsndi.jp/radiographic/	
4~5	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.jscs.org/	2.22
5~7	2023年度量子ビームサイエンスフェスタ(水戸)	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所他	TEL 029-219-5300(内3709) qbsf2023-office@cross.or.jp https://www2.kek.jp/imss/qbsf/2023/	
7~8	LMP シンポジウム2024 レーザ加工技術の基礎・応用と最新動向(浜松+オンライン開催)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 http://www-it.jwes.or.jp/lmp/	2.22
10	第110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/index_j.html	
12~15	日本金属学会春期講演大会(東京理科大学葛飾キャンパス)(本号136頁)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685</b> annualm@jimm.jp <b>https://www.jim.or.jp/convention/2024spring/</b>	事前参加 2.22
13	懇親会(本号138頁)			
12, 19	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)(1号74頁)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685</b> annualm@jimm.jp	<b>1.17</b>
13~15	第15回日本複合材料会議(JCCM-15)(京都)	日本材料学会, 日本複合材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
15	第14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」(東京理科大)(本号140頁)	男女共同参画委員会	<b>TEL 022-223-3685</b>	
18	腐食防食部門委員会 第353回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	3.11
19	第27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/	
<b>2024年 4 月</b>				
8~5.5	オンデマンド配信: オンライン教育講座「金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食」(本号145頁)	日本金属学会	<b>TEL 022-223-3685</b> meeting@jimm.jp	<b>4.12</b>
<b>2024年 5 月</b>				
10~12	軽金属学会第146回春期大会(名大)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	
15~17	2024年度塑性加工春季講演会(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
16~17	第40回希土類討論会(松山)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 office@kidorui.org http://www.kidorui.org/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2024年6月 10～12	第29回計算工学講演会(神戸)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/koenkai/29/	
2024年7月 3～5	第61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 https://www.jrias.or.jp/seminar/cat11/	
2024年9月 17～20	日本金属学会秋期講演大会(大阪大学豊中キャンパス)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	63-5 会告予定
2025年3月 7～10	日本金属学会春期講演大会(東京都立大学南大沢キャンパス)予定	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	63-11 会告予定



- 令和6年能登半島地震で被災された皆様に心からお見舞い申し上げます。  
本会では、住所、居所又は通学地、勤務地が災害救助法適用地域に該当する会員のうち、希望する会員には当該年度の会費を免除する措置をとっております。また当該年度の会費をすでに納入済みの方は次年度の会費を免除することにしておりますので、会費免除を希望される方は、事務局まで問合せ下さい。
- 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。
- 2024年度の会費のお支払いはお済みでしょうか。ご確認をお願いいたします。
- 2024年春期講演大会の事前参加申込締切は、2月22日です。ご参加をお待ちしております。
- 2024年2月14日(水)は本会の創立記念日により、事務局は休業となります。



### 2023, 2024年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

編集委員長	田中秀明					
編集副委員長	鈴木真由美					
委員	李誠鎬	池尾直子	石川史太郎	井田駿太郎	岩岡秀明	植木洸輔
	上田恭介	宇部卓司	海瀬晃	大塚誠	岡弘	小笹良輔
	川崎由康	川西咲子	河野義樹	木口賢紀	北原弘基	北村一浩
	國枝知徳	小嶋隆幸	小島淳平	小山元道	齊藤雄太	佐々木秀顕
	佐藤豊人	篠原百合	新里恵多	鈴木賢紀	高橋弘樹	高山直樹
	竹田修	田辺栄司	Chang Tso-Fu Mark	塚田祐貴	圓谷貴夫	寺西亮
	土井康太郎	豊木研太郎	永井崇	永瀬丈嗣	袴田昌高	長谷川誠
	八田武士	藤井進	細川明秀	本間智之	松浦昌志	松垣あいら
	松本洋明	三井好古	宮崎秀俊	宮部さやか	森谷智一	諸岡聡
	山崎由勝	山田亮	山中謙太	山本知一	横井達矢	吉年規治
	米田鈴枝					

まてりあ 第63巻 第2号 (2024) 発行日 2024年2月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

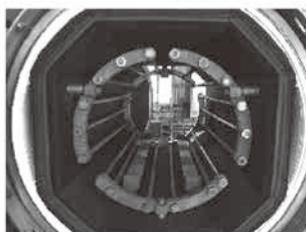
発行所	公益社団法人日本金属学会	発行人	山村英明
	〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32	印刷所	小宮山印刷工業株式会社
	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	発売所	丸善雄松堂株式会社
			〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町10-10

# 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

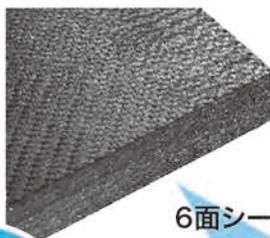


シール



## CO<sub>2</sub>削減

6面シート  
貼り



カーボンフェルト



## メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

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



# 日本金属学会発行誌 広告のご案内

## まてりあ (会報)

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

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

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

## 春・秋期講演大会プログラム

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

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

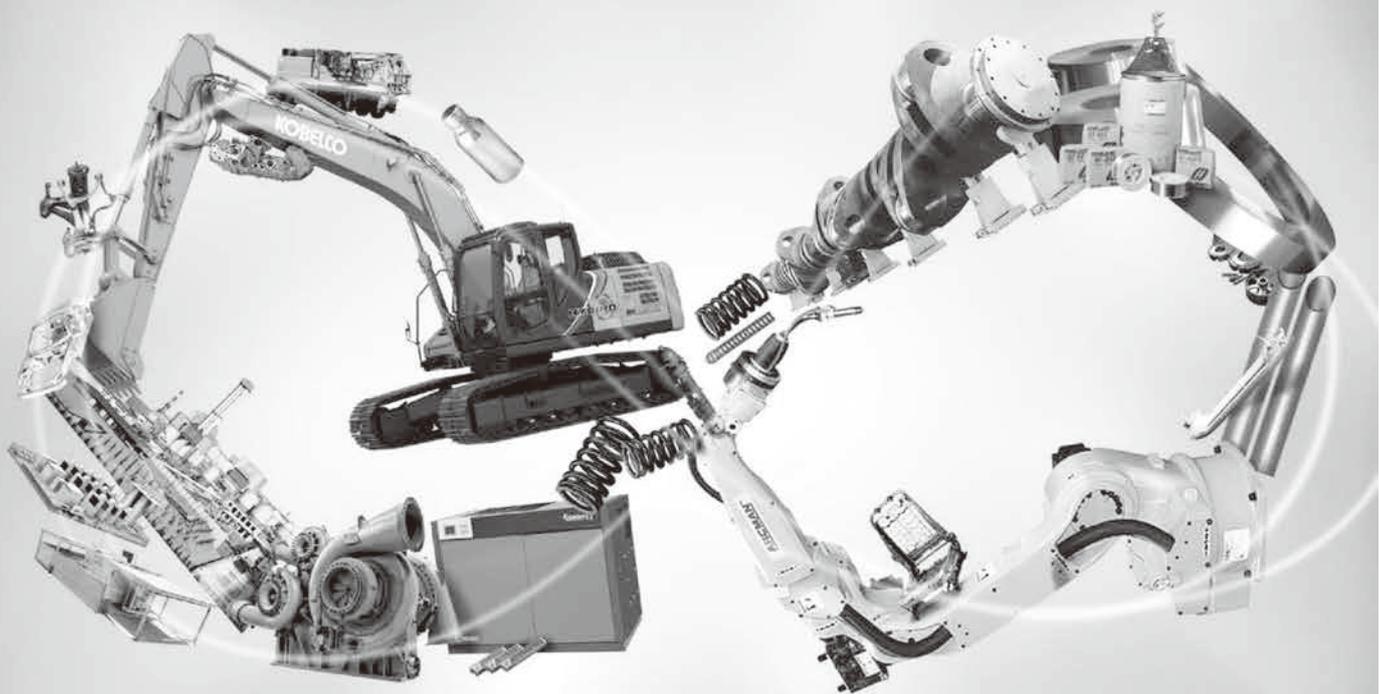
株式会社 明 報 社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

E-mail [info@meihosha.co.jp](mailto:info@meihosha.co.jp) HP [www.meihosha.co.jp](http://www.meihosha.co.jp)

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