

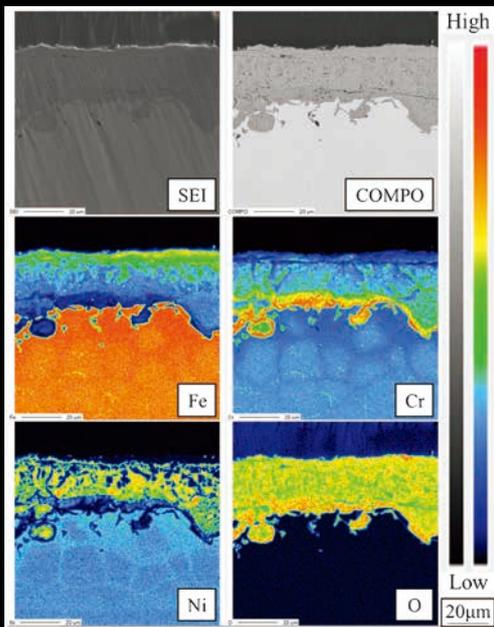
Materia Japan

まてりあ Vol.63

MTERE2 63 (3) 151 ~ 224 (2024)

No.3

2024



・ 金属素描 ~サマリウム~

特集

「金属材料の高温酸化・ 腐食研究の最前線」

・ 高次ハーフホイスラー熱電変換材料の探索

講義
ノート

電磁場の直接観察と相対性理論 (第3回)
~電子の集団運動の直接観察~

・ 思い出の教科書, この一冊!

・ スポットライト

付録 2024年春期講演大会プログラム

オープンサイエンスをすべての人に!

STAM Science and Technology of Advanced Materials

掲載料無料キャンペーン

〈プラチナオープンアクセス〉

期間限定
2025年
3月末まで!



詳しくはSTAM公式ウェブサイトへ

STAM tandfonline



論文の掲載料(APC)高騰が世界的な課題となる中、物質・材料研究機構(NIMS)はスイスの国立研究所Empaと共同で、材料科学専門の国際論文誌『Science and Technology of Advanced Materials(STAM, IF=5.5)』のAPC無料化を支援することを決定しました。STAM創刊25周年となる2025年3月31日まで、著者は通常131,000円のAPCが免除され、無料でオープンアクセス出版が可能となります。

NIMSは、STAMのAPC無料キャンペーンを通じて、オープンサイエンスの拡大に貢献します。

STAM編集委員
京都大学 教授
乾 晴行 氏

『STAM』は高分子、半導体、無機材料など多様な物質・材料を掲載対象としていますが、金属材料も重要な掲載対象です。先端金属材料開発などの応用研究だけでなく、金属材料の様々な基礎研究の成果を掲載できます。我が国が出版する材料科学専門の国際雑誌『STAM』への投稿を歓迎します。

STAM編集委員長
物質・材料研究機構 理事長
宝野 和博

『STAM』は、2000年に日本金属学会の名誉会員である増本健先生らによって創刊された、日本初の材料科学分野の国際学術誌です。また、日本で初めてのオープンアクセスの学術誌としての発展を遂げています。皆様からの論文の投稿を心よりお待ちしております。



国立研究開発法人 物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science



3

2024
Vol.63
No.3

まてりあ

金属素描

No. 33 サマリウム(Samarium) 竹田 修 松浦昌志151

特集「金属材料の高温酸化・腐食研究の最前線」

企画にあたって

米田鈴枝 小島淳平 小嶋隆幸 高橋弘樹 寺西 亮 土井康太郎 宮部さやか153

火力発電用耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響 上田光敏154

アンモニア環境中における材料の耐高温環境性に及ぼす酸素と温度の影響

福本倫久 高橋弘樹159

廃棄物発電ボイラ過熱管用耐熱鋼の高温腐食 古垣孝志 高橋広光 林 重成166

Ni含有鋼の酸化スケール形成に関する研究 原島亜弥172

水蒸気電解水素製造システム用ステンレス鋼の(水素+水蒸気)/大気二相環境における高温酸化挙動

川田康貴 今井 潔 鹿目浩正 犬塚理子 長田憲和 米田鈴枝 林 重成178

新進気鋭

高次ハーフホイスラー熱電変換材料の探索 今里和樹184

講義ノート

電磁場の直接観察と相対性理論(第3回)～電子の集団運動の直接観察～

進藤大輔189

電磁場の直接観察の新展開として絶縁体表面での2次電子の集団運動の観察の原理を分かり易く解説。さらに表面状態制御による2次電子マニピュレータの構築、そして外部磁場下での2次電子のスピンの偏極の観察も紹介。

思い出しの教科書、この一冊!

Manganese-Steel: Manganese in its application to metallurgy, some newly-discovered properties of iron and manganese R. A. Hadfield(著), J. Forrest(編)

小山元道195

スポットライト

GdBa₂Cu₃O_y 超伝導体の減圧下での磁気浮上時間の変化

熊井悠介 清原悠生 原口顕輔196

ボルタ電池の放電後、電解液が黄色になる2!?

中村鈴菜 大小田拓生 岡村香佳 吉村有結 山口真日斗198

研究助成成果報告

第2回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(1)201

本会記事

会告209 次号予告221

会誌・欧文誌3号目次219 行事カレンダー222

新入会員220 追悼223

支部行事221 オンライン教育講座218, 224

付録

2024年春期講演大会プログラム別冊

今月の表紙写真

片面を10 mol% H₂-90 mol% H₂O, もう一方を大気環境とする2相環境に, 800°C・1000 h 曝露した SUS304 鋼の大気側の酸化皮膜断面の EPMA 面分析結果. 2 層スケールの外層が剥落し内層のみ残留しているものの, その内層は (Fe, Ni) (Cr, Fe)₂O₄ とと思われる多孔質なスピネル酸化物層である. すなわち, 大気側であるにも関わらず, 水蒸気酸化に類似の厚い 2 層スケールが生成していることが特徴的である.

(川田康貴 今井 潔 鹿目浩正 犬塚理子 長田憲和 米田鈴枝 林 重成著 181頁 図8(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 3 March 2024

Contents

Sketch of Metals No. 33 Samarium Osamu Takeda and Masashi Matsuura 151

Special Issue on “Current Progress of High-temperature Oxidation and Corrosion Studies of Metallic Materials”

Preface

Suzue Yoneda, Junpei Kobata, Takayuki Kojima, Hiroki Takahashi, Ryo Teranishi, Kotaro Doi and Sayaka Miyabe 153

Effect of Alloying Elements on Steam Oxidation Behavior of Heat Resistant Steels Mitsutoshi Ueda 154

Effect of Oxygen and Temperature on High Temperature Resistance of Materials in Ammonia Environment
Michihisa Fukumoto and Hiroki Takahashi 159

High Temperature Corrosion of Heat-resistant Steel for Superheater Tubes in a Waste-to-energy Boiler
Takashi Furugaki, Hiromitsu Takahashi and Shigenari Hayashi 166

Study on Oxide Scale Formed on Ni-containing Steels Aya Harashima 172

High-temperature Oxidation Behavior of SOEC Stainless Steels under $H_2 + H_2O$ /Air Dual Atmosphere
Yasutaka Kawada, Kiyoshi Imai, Hiromasa Kanome, Riko Inuzuka,
Norikazu Osada, Suzue Yoneda and Shigenari Hayashi 178

Regular Articles

Emerging Young Researcher

Exploration of Higher-order Half-Heusler Thermoelectric Materials Kazuki Imasato 184

Lecture Notes Direct Observation of Electromagnetic Field and Theory of Relativity
—3. Direct Observation of Collective Motions of Electrons— Daisuke Shindo 189

My Memorial Text Book

Manganese-Steel: Manganese in its application to metallurgy, some newly-discovered properties of iron and manganese
by R. A. Hadfield, J. Forrest (ed.) Motomichi Koyama 195

Spotlights

Investigation of Magnetic Levitation Behavior in Vacuum Condition for $GdBa_2Cu_3O_y$ Superconductor
Yusuke Kumai, Yuki Kiyohara and Kensuke Haraguchi 196

Why the Electrolyte Solution of a Voltaic Cell Turned into Yellow after Discharge 2!?
Suzuna Nakamura, Takuo Okoda, Kyoka Okamura, Amu Yoshimura and Masuto Yamaguchi 198

Research Grant Report

Report on the Results of the Second JIMM Frontier Grants (1) 201

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

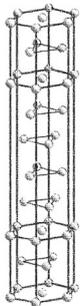
Notice for Making a Copy of This Publication

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 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.



シリーズ「金属素描」

No. 33 サマリウム (Samarium)

東北大学 竹田 修, 松浦 昌志



元素名: Samarium, 原子番号: 62, 原子量: 150.36, 電子配置: $[Xe]4f^66s^2$, 密度: $7.536 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (293 K), 結晶構造: Sm 型菱面体 ($\sim 1007 \text{ K}$), 六方最密 ($1007\sim 1195 \text{ K}$), 体心立方 ($1195\sim 1345 \text{ K}$), 融点: 1345 K , 沸点: 2025 K ⁽¹⁾, 地殻存在量: $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁽²⁾ 【写真】 (a) 純サマリウム塊 (株式会社 三徳 写真提供), (b) Sm-Co 系焼結磁石 (株式会社 東芝 写真提供), (c) Sm-Co 系焼結磁石の微細組織⁽³⁾

まてりあの60巻刊行記念において、原子番号60のネオジウム (Nd) を取り上げた⁽⁴⁾。今回は、同じ希土類金属 (Rare earth metal) の一つであるサマリウム (Samarium) を取り上げる。

サマリウムは、1879年、サマルスキー石の中から Paul Emile Lecoq de Boisbaudran によって発見された。ただし、Boisbaudran が単離したサマリウムには、ユウロピウム (Europium) が相当量含まれていた。純粋なサマリウムが得られたのは、1901年、Eugène-Anatole Demarçay によってである。

サマリウムの室温での結晶構造は特殊で、ABABCBCAC と9層を繰り返す充填構造 (菱面体) をとっている。昇温すると 1007 K で六方最密構造に相変態し、さらに昇温すると 1195 K に体心立方構造に相変態する。このような複雑な挙動をとるのは希土類金属の中でもサマリウムだけである。

希土類金属は、お互いに化学的性質が似ており、スカンジウムを除き地殻中に共存して賦存し、鉱石として同時に産出される。希土類金属の鉱石は、炭酸塩あるいはフッ化炭酸塩であり、鉱石を選鉱した後、酸あるいはアルカリで溶解し、溶媒抽出等の分離操作を経たあと、中間原料の酸化物にされる。酸化物を溶融フッ化物に溶解させ、溶融塩電解で金属を製造するのが一般的である。しかし、サマリウムは、蒸気圧の高さを利用して、還元蒸留法で製造される⁽⁵⁾。具体的には、真空下で酸化サマリウムを金属ランタン、あるいはミッシュメタルで還元し、生成したサマリウム蒸気を低温部で凝縮させて回収している。希土類金属の中では、ユウロピウム、ツリウム (Thulium)、イッテルビウム (Ytterbium) も同法で製造される。同法で工業的に製造された上記金属の純度は、希土類金属の中で最も高い。

サマリウムは触媒や医薬品 (痛み緩和剤) などにも利用されるが、最大の用途は永久磁石である。「サマコバ磁石」として知られる Sm-Co 系磁石は1960年代後半に SmCo_5 化合物を主相とする焼結磁石が開発され、それまで主力であったアルニコ磁石の2倍近い最大エネルギー積を有する高性能磁石として量産化された。その後、磁化を高める目的で Co 濃

度の増加が図られ、1970年代には $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物を主相とする 2-17系 Sm-Co 系磁石が開発され、さらに Co の一部を磁化の大きな Fe で置換した $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{M})_{17}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}$ など) 磁石に発展し、現在でもネオジウム磁石に次ぐ強力な磁石として用いられている。2-17系 Sm-Co 系磁石は図 (c) に示すようなセル状組織を有しており、耐熱性や耐食性など耐環境性に優れることから、センサーや医療機器といった安定動作が求められるデバイスをはじめ、「はやぶさ2」にも使用されるなど、宇宙・航空分野への利用拡大も期待されている。2023年1月には経済産業省から Sm-Co 系磁石の国内生産体制維持に向けた投資支援が打ち出されるなど、その重要性が再認識されている材料である。

またサマリウムは、Sm-Co 系磁石以外に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石にも用いられている。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は1987年に発見され⁽⁶⁾、1990年に発表された⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 化合物であり、鉄を主な元素としていることから磁化が高く、さらに異方性磁界も大きい。この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を樹脂と混合したボンド磁石は、高い形状自由度や高電気抵抗といった利点を生かして、車載用モータなどに利用されている。また近年では、準安定相ながら高磁化を有する ThMn_{12} 型または TbCu_7 型 Sm-Fe 系化合物を用いた高性能磁石開発の研究も精力的に行われている⁽⁹⁾。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版: 日本金属学会, 丸善, (2004).
- (2) R. L. Rundnick and S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
- (3) Y. Horiuchi, *et al.*: Mater. Trans., **55** (2014), 482-488.
- (4) 竹田 修: まてりあ, **60** (2021), 145.
- (5) 竹田 修: 乾式プロセス, 佐藤修彰, 柴田浩幸, 柴田悦郎編, 内田老鶴園 (2021), 166-180.
- (6) 入山恭彦: 日本応用磁気学会第85回研究会資料, **85-3** (1994), 17.
- (7) 今井秀秋, 入山恭彦: 特許番号2703281.
- (8) J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Magn. Mater., **87** (1990), L251-L254.
- (9) N. Kurokawa, *et al.*: J. Magn. Magn. Mater., **556** (2022), 169414.

次号! 金属なんでもランキング! 硫化物の標準生成ギブス自由エネルギー

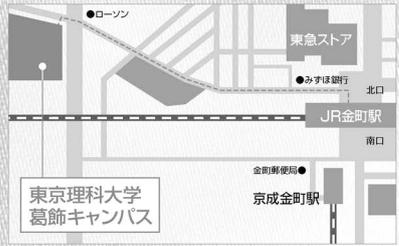
The Japan Institute of Metals and Materials

公益社団法人

日本金属学会

2024年 春期
第174回
講演大会

会期 2024年
3月12日(火)~15日(金)
会場 **東京理科大学
葛飾キャンパス**
〒125-8585 東京都葛飾区新宿6丁目3-1



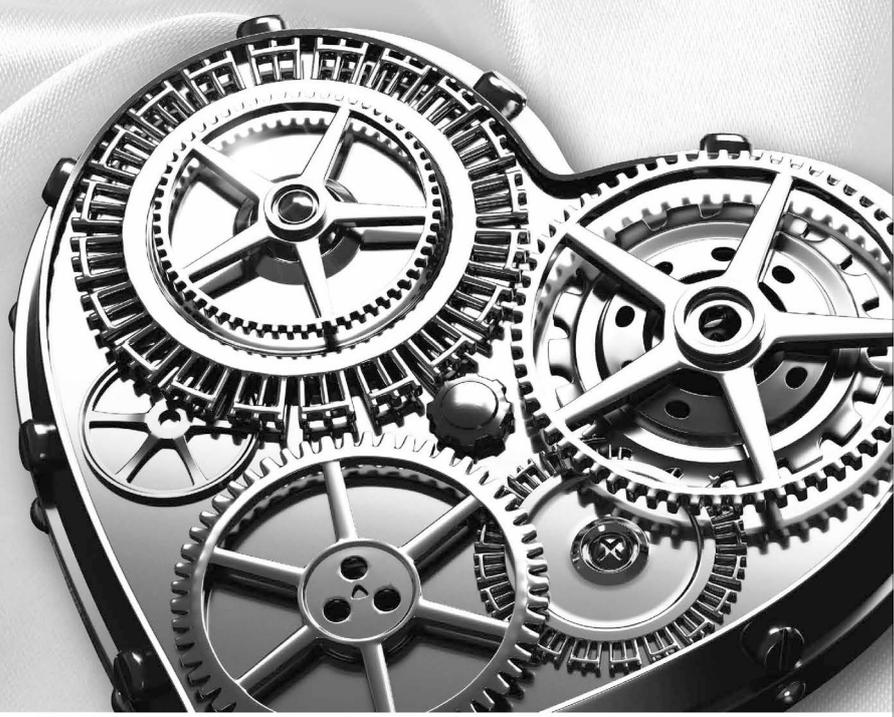
- 公募シンポジウム**
- S1: マルテンサイト変態「温故知新」**
Martensite: Discover the future by studying past and present
 - S2: 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成**
Tailoring of novel-structured materials using spatio-temporal responses under exotic reaction fields
 - S3: 超低損失軟磁性材料の開発動向
~パワー半導体との共創による革新的パワエレクトロニクスの実現に向けて~**
Trends in the development of ultra-low loss soft magnetic materials
- Toward realization of innovative power electronics technologies by co-creation with power semiconductors -
 - S4: 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウム**
-さまざまな格子欠陥・相界面のアナロジー体系化による学理の再認識-
Architecture construction for functions and properties of materials
- Reconsidering the principles for various lattice defects and phase interfaces based on systematic classification by analogy -
 - S5: 材料表面の化学I -めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開-**
Chemistry on Material Surfaces I:
The state-of-the-art research in plating, aqueous and high temperature corrosion, and photocatalysis
- 企画シンポジウム**
- K1: 生体界面での材料の分解・劣化・安定化**
Degradation and Stability of Materials at biointerfaces
 - K2: 産学共創シンポジウム・カーボンニュートラルを目指して1**
Symposium Toward a Carbon Neutral Society 1

合同懇親会
2024年 3月13日
18:00 - 20:00
東京理科大学
葛飾キャンパス
管理棟2階
学生食堂
◆当日参加可能◆

当日参加申込 https://www.jim.or.jp/convention/2024spring_after/



未来を先導する領域を開拓し、
世界に発信する



UACJ
Aluminum lightens the world
アルミでかええる、軽やかな世界

大同特殊鋼
DAIDO STEEL GROUP
Beyond the Special

UNICO
Glove box

問合先
公益社団法人
日本金属学会 講演大会係
〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32
TEL:022-223-3685 E-mail:annualm@jim.jp
詳しくは
ホームページをご覧ください <https://jim.jp/>

企画にあたって

米田 鈴枝¹ 小島 淳平² 小嶋 隆幸³ 高橋 弘樹⁴
寺西 亮⁵ 土井 康太郎⁶ 宮部 さやか⁷

日本金属学会の会報にて高温酸化・腐食に関する特集が最後に行われたのは約10年前である。脱炭素社会の達成に向けて、この10年間で高温材料の使用環境は多様化するとともに、より過酷になってきている。近年、日本金属学会のセミナーやオンライン講座においても高温酸化・腐食が取り上げられており、金属材料の高温酸化・腐食研究の重要性が再認識されている。

一般的に金属材料を高温過酷環境における劣化から守るためには、 Cr_2O_3 や Al_2O_3 の保護性酸化皮膜の形成が必要であり、これら皮膜の形成・維持が困難になると、Fe 酸化物等の非保護性酸化皮膜の形成により高温腐食は加速し、材料は劣化する。使用環境中の水蒸気は、高温腐食を加速させる要因として知られており、過去に高温腐食に及ぼす水蒸気の影響について様々なメカニズムが提案されてきたが、未だ明らかになっていないことが多い。近年、脱炭素化の達成に向けて、火力発電ボイラーの高効率化や固体酸化物形水電解装置による水素製造が重要視されていることから、高温腐食に及ぼす水蒸気の影響が再び注目されている。また、再生可能エネルギーや新たなエネルギー源として注目される水素・アンモニア環境における研究も近年行われつつある。廃棄物発電においては、腐食性のガスに曝されるだけでなく、アルカリ金属や重金属の塩を含む燃焼灰の堆積により激しく腐食してしまうため、高温腐食挙動はより複雑となる。さらに、金属材料の製造プロセスにおいても、高温酸化により形成する酸化スケールが問題となり材料の品質に影響を与えることがある。このように、高温酸化・腐食は、様々な高温環境において避けられない現象であり、金属材料の耐高温環境特性および製品品質向上のために高温腐食挙動の理解は不可欠である。

この10年間で脱炭素化に向けた研究を含め様々な高温腐食に関する研究が進展していることから、本特集では、多様な高温環境における金属材料の高温酸化・腐食に関する最前線の研究について解説していただいた。読者の皆様には高温酸化・腐食研究の課題や重要性を認識していただけたら幸いです。最後に、ご多忙中ご執筆いただきました皆様に心よりお礼申し上げます。



米田 鈴枝



小島 淳平



小嶋 隆幸



高橋 弘樹



寺西 亮



土井 康太郎



宮部 さやか

¹北海道大学大学院工学研究院, ²大阪産業技術研究所和泉センター, ³信州大学繊維学部, ⁴秋田大学大学院理工学研究科, ⁵九州大学大学院工学研究院, ⁶物質・材料研究機構, ⁷大阪大学大学院工学研究科

Preface to Special Issue on “Current Progress of High-temperature Oxidation and Corrosion Studies of Metallic Materials”; Suzue Yoneda¹, Junpei Kobata², Takayuki Kojima³, Hiroki Takahashi⁴, Ryo Teranishi⁵, Kotaro Doi⁶ and Sayaka Miyabe⁷

Keywords: *high-temperature oxidation, high-temperature corrosion*

2024年1月30日受理[doi:10.2320/materia.63.153]

火力発電用耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に 及ぼす添加元素の影響

上田 光敏*

1. はじめに

現在、エネルギー転換部門からの二酸化炭素の排出を抑制し、将来的なカーボンニュートラルを実現するために、火力発電プラントの高効率化と脱炭素化に関する様々な取り組みが進められている。最近では、脱炭素化の議論が中心となっているが、電力供給が主に火力発電でまかなわれている日本においては、高効率化も未だ重要な課題であると言える。

国内の火力発電プラントにおける蒸気条件は、プラントを構成するボイラや蒸気タービン等に使用される耐熱鋼の開発とともに向上し、現在、蒸気温度約600°C、蒸気圧力24.5 MPaに達している。また、発電熱効率も高位発熱量(HHV)基準、送電端で約42%となっている⁽¹⁾。これらの耐熱鋼には、優れた高温強度(使用温度における10万時間クリープ破断強度が100 MPa以上)、加工性、溶接性、使用時における良好な耐環境特性(火炎側の高温腐食と蒸気側の水蒸気酸化)などが要求される。実際に、これらの特性を満たす高Crフェライト鋼やオーステナイト系耐熱鋼が使用されている。これらの耐熱鋼に関する開発の歴史、最新の研究開発動向については、専門書⁽¹⁾や解説記事⁽²⁾⁽³⁾を参照されたい。

耐熱鋼には種々の添加元素が含まれ、安定した内部組織を維持し、使用環境において長時間にわたり高温強度が維持できるように、最適な成分調整がなされている。一方で、耐熱鋼の許容応力は温度とともに低下する。これは温度上昇に伴う内部組織の不安定化が主な要因である。先に述べた火力発電プラントの高効率化を達成するために、更なる蒸気条件の向上が必要となるが、既存の耐熱鋼では所望の高温強度を満たすことができず、新たな耐熱鋼の開発が必要となっている。実際に、国内では700°C級火力発電プラントの実現を目

指して、先進超々臨界圧火力発電(A-USC)に関する技術開発が進められている。600°C以上の使用温度において、より安定な析出物を強化相として使用できるような合金設計とし、これまでに使用されなかったNi基合金も候補に入れながら、種々の新規耐熱鋼・耐熱合金が開発されるに至った⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

ところで、耐熱金属材料への合金元素の添加は、主に高温強度の向上を意図して行われる場合が多い。その一方で、耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響については、耐酸化特性に直接影響を与えるCrやSiなどの元素を除き、あまり系統的に研究されていないのが現状である。後述するが、添加元素は耐熱金属材料の機械的特性と耐酸化特性の双方に影響を与えるものであって、今後の耐熱鋼の開発にあっては、諸特性を俯瞰することができるように添加元素の役割を理解していく必要がある。

本稿では、「耐熱鋼の高温強度に寄与する添加元素が耐酸化特性に対してどのような影響を及ぼすのか?」という点に焦点をあて、高温酸化の観点から、改めて耐熱鋼に含まれる添加元素の役割を概観する。耐酸化特性に及ぼす添加元素の影響は、どうしても各論的な議論になってしまうが、最新の研究開発動向に注目しつつ、耐熱鋼に対して積極的に添加されているタングステン(W)に着目し、著者らの研究事例⁽⁶⁾⁽⁷⁾を中心に、耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の役割を概観したいと思う。

2. 耐熱金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響

本節では、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響について考えてみる。図1は、金属材料の機械的特性および耐酸化特性に及ぼす添加元素の影響を模式図としてまとめたもの

* 東京工業大学物質理工学院; 准教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-11)
Effect of Alloying Elements on Steam Oxidation Behavior of Heat Resistant Steels; Mitsutoshi Ueda (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: thermal power plants, boilers, heat resistant steels, steam oxidation, alloying elements, microstructure
2023年11月27日受理[doi:10.2320/materia.63.154]

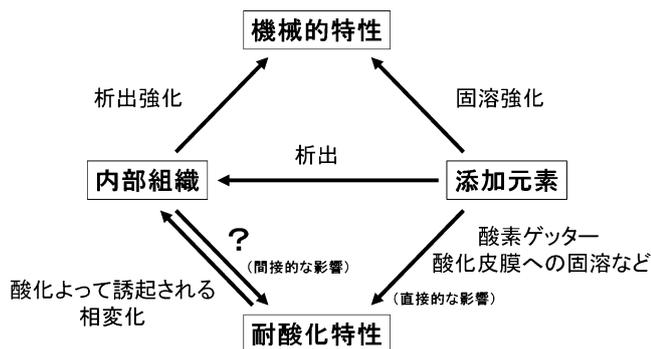


図1 金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響(模式図)。

である。まず始めに、金属材料の機械的特性と添加元素の関係について考える。ここでは、元素の添加に伴う相変化による組織変化のみを考え、熱処理による組織変化は考えないこととする。この場合、金属材料の組織はベースとなる合金の固溶体(母相)と析出物から構成されることになる。添加元素は、その添加量に応じて金属材料の機械的特性を変化させるが、これらの変化は、母相に対する添加元素の最大固溶量(母相の固溶限)によって整理することができる。添加量が母相の固溶限よりも小さい場合、添加元素はすべて母相中に固溶し、金属材料の内部組織は変化しない。固溶した添加元素によって母相の特性が変化し、マクロな機械的特性が変化する。一方で、添加量が多く、母相の固溶限を越える場合、添加元素は母相に最大量固溶し、母相に固溶できなかった元素は化合物として母相中に析出する。この場合、金属材料中に微視的な組織変化がみられ、母相の特性変化による効果に加え、母相中に析出した化合物が強化相として機能することで機械的特性が変化する。これらの現象は、それぞれ固溶強化および析出強化として知られるものである。

金属材料の耐酸化特性についても、同様な考え方で添加元素の影響を整理できると考えられるが、置かれた環境における添加元素の化学的安定性を、ベース金属や保護性酸化皮膜を生成させる添加元素と比較しながら検証する必要があるため、やや複雑となる。その分類は多岐にわたるため詳細は割愛するが、添加元素が母相に固溶している場合には、概して、①添加元素が他の元素とともに酸化する際に、添加元素が酸素ゲッターとして機能し、内方への酸素の流束を小さくすることで保護性酸化皮膜の生成を助長する、②添加元素が他の元素とともに酸化する際に、主たる酸化皮膜中にイオンとして固溶し、酸化皮膜の点欠陥構造を変化させることで酸化皮膜の成長速度を変化させる、③他の元素が酸化する状況にあっても添加元素が酸化せず、母相に濃化するもしくは酸化皮膜中に金属相として濃化することで、母相中もしくは酸化皮膜中の物質移動を変化させる、などの影響が考えられる。特に、②は原子価制御の原理として知られている。

他方、金属材料の表面における酸化皮膜の生成は、析出物を含む金属材料の内部組織にも大きく影響されると考えられる。しかしながら、金属材料の高温酸化挙動に及ぼす内部組

織の影響についてはあまり詳細に検討されていない。一方、酸化によって酸化皮膜直下の内部組織が変化する現象は、合金の高温酸化においてよく観察される。金属材料の表面に酸化皮膜が生成する際、皮膜直下の母相において特定の元素の濃度が低下し、母相の化学組成が変化する。この化学組成の変化によって相変化が起こる場合がある。例えば、特定元素の濃化によって母相中に新たな金属間化合物が析出したり、母相中にすでに析出していた金属間化合物が、酸化による化学組成の変化によって再溶解して消失したりする、などの現象が観察される。この現象は、金属材料の耐酸化特性が材料の内部組織と密接に関連していることを間接的に示すものである。

このように、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響は、個々の特性のみに着目して理解できるものではない。諸特性を俯瞰することができるように個々の添加元素の役割を丁寧に理解していく必要がある。

3. 耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響

前節において、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響について概観した。本節では、ボイラ用耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響について、モデル合金を用いた著者らの研究事例⁽⁶⁾⁽⁷⁾を2つ紹介し、添加元素の影響、特に、W添加の影響について概観する。

(1) Fe-9 mass%Cr 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響⁽⁶⁾

高Crフェライト鋼は、オーステナイト系耐熱鋼と比較して高い熱伝導率と低い熱膨張率を有することから、火力発電プラントにおいて広く用いられている。これまでに600°C以上での使用を目指した材料開発が進められ、Gr.93と呼ばれる9Cr-3W-3Co系耐熱鋼が開発されている⁽³⁾。しかしながら、Crの化学組成が9 mass%前後であるため、600°C以上における耐酸化特性に乏しく、高温強度の向上に対して、耐酸化特性の向上が追従しない状況となっている。これまでに、窒素の添加⁽⁸⁾など、高Crフェライト鋼の耐水蒸気酸化特性が向上するような現象も見いだされたが、未だ耐酸化特性の改善は進んでおらず、更なる研究が必要になっている。

ところで、開発されたGr.93は、固溶強化元素として添加したMoの一部をWに置き換えることで更なる高強度化を達成している。また、Wは耐熱鋼に対して固溶強化ならびに析出強化に対して有効な元素であり、Gr.93においても第3元素的な位置づけになっている。しかしながら、これら新規耐熱鋼の耐水蒸気酸化特性に及ぼすW添加の影響については、未だ研究されていないのが現状である。そこで著者らは、高Crフェライト鋼のモデル合金であるFe-9 mass%Cr合金を用いて、合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響を実験的に検証した。

Fe-9 mass%Cr 合金(以降、Base合金と呼称する。)に対し

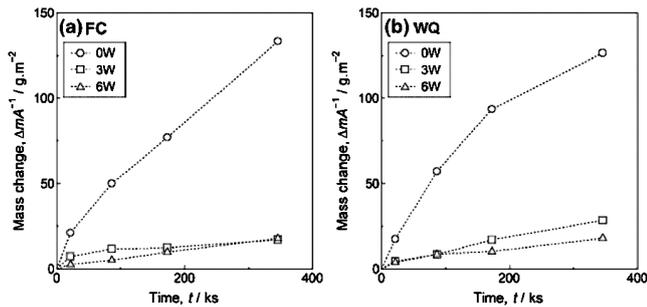


図2 923 K, 最長 345.6 ks 水蒸気酸化後の試料における質量変化. (a) 炉冷材, (b) 水冷材⁽⁶⁾.

て3および6 mass%のWを単独添加したW添加合金(以降, 3W合金, 6W合金と呼称する.)を作製し, 各合金の予時効材を, 923 K(650°C), Ar-15% H_2O 混合ガス気流中($P_{O_2} = 1.3 \times 10^{-11}$ Pa)で最長 345.6 ks 酸化させた. なお, 試料作製時における各種熱処理の冷却は水冷(WQ)もしくは炉冷(FC)とした.

図2に, 923 K, 最長 345.6 ks 水蒸気酸化後の試料における質量変化を示す⁽⁶⁾. Base合金については, 試料作製時の熱処理における冷却条件の違いによって, 酸化後の質量変化に若干の差が見られた. 一方, W添加合金では, 冷却条件の違いによらず, 3W合金や6W合金の質量変化がBase合金の約1/6程度となり, Wの添加により合金の耐水蒸気酸化特性が大幅に向上した. 923 KにおけるBase合金へのWの最大固溶量は約2.7 mass%と推定される. このことから, Wの固溶によって, 合金の耐酸化特性が著しく向上することがわかる. 一方, 6W合金は Fe_2W が析出した内部組織になるが, 6W合金の質量変化は3W合金と同程度であり, 析出物による耐酸化特性への影響は見られない.

図3は172.8 ks酸化後の試料における断面反射電子像(断面BE像)である⁽⁶⁾. ここで, 図中のOuter scale, Inner scale, IOZはそれぞれ外層, 内層, 内部酸化層を表す. Base合金の表面には, 内部酸化層, 内層, Fe_3O_4 と FeO からなる外層の3層から構成される酸化皮膜が生成し, また, 冷却条件によって母材の組織に違いがあるため, 内層の組織形態に差が生じている. これに対してWの添加に伴い, 酸化皮膜の構造が大きく変化し, 3W合金や6W合金には主に FeO の外層と内部酸化層から構成される酸化皮膜が生成した. また, 3W合金には薄い内層が残存している場所も見られた. 3W合金の場合, 内層が残存している部分の内部酸化層を含む酸化皮膜の厚さは, 内層が残存せず外層と内部酸化層からなる酸化皮膜よりも厚いことがわかる. すなわち, 母相にWが固溶することによって, 酸化皮膜の一部である内層の生成が抑制され, 酸化皮膜の厚さが薄くなる. 図3で示した酸化皮膜の組織変化は図2の質量変化の結果とも対応する.

図4は, 172.8 ks酸化後の3W合金(炉冷材)における酸化皮膜の断面BE像⁽⁶⁾であり, 内部酸化層の観察結果の一例である. 図4(a)は, 内層が残存せず外層と内部酸化層から

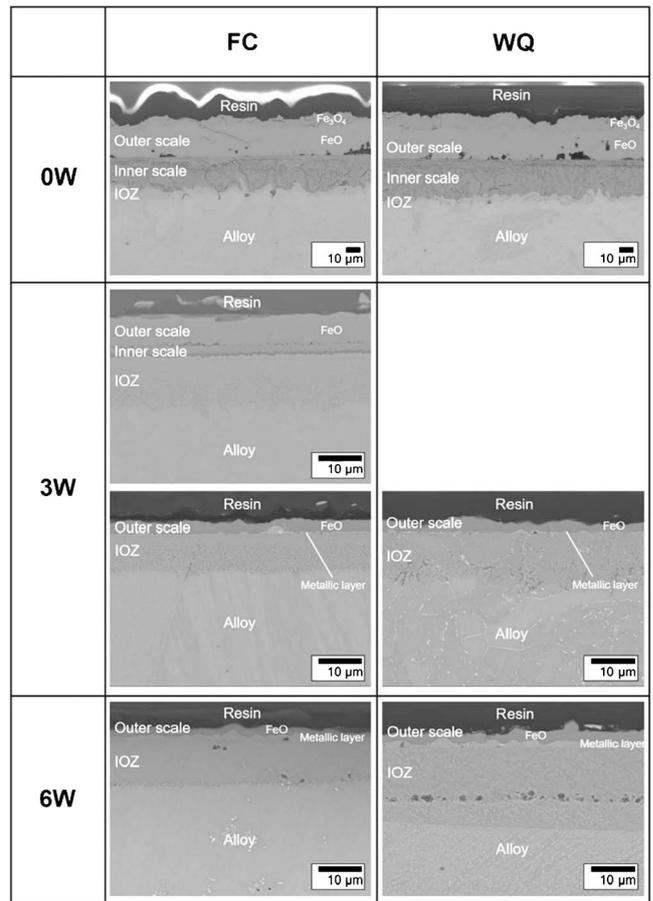


図3 172.8 ks酸化後の試料における断面BE像⁽⁶⁾.

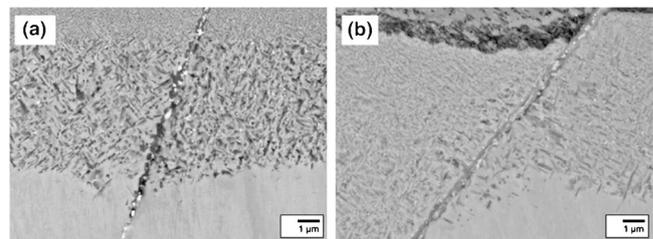


図4 172.8 ks酸化後の3W合金(炉冷材)における酸化皮膜の断面BE像. (a) 酸化皮膜の薄い部分, (b) 酸化皮膜の厚い部分⁽⁶⁾.

なる薄い酸化皮膜における内部酸化層の微細組織, 図4(b)は内層が残存している厚い酸化皮膜における内層直下の内部酸化層の微細組織である. X線回折による相同定および組織観察の結果, W添加合金の内部酸化層中には, $FeCr_2O_4$ に加えて Fe_2W および $FeWO_4$ が検出された. 図4の内部酸化層中に, 明るいコントラストを有する金属間化合物相を確認することができる. 前節の図1で述べた「酸化によって誘起された相変化」である. 母相/内部酸化層界面においてCrが酸化すると, 内部酸化層として Cr_2O_3 粒子が生成し, Crが欠乏し相対的にWが濃化した母相(Fe-W合金)が内部酸化層の母相となる. 内部酸化層の中では, Cr_2O_3 粒子が周囲のFeと反応して $FeCr_2O_4$ 粒子となる. この際, 内部酸化

層の母相から Fe がなくなるため、W の更なる濃化が起こる。W の濃度が本来の母相の固溶限を越えると、 Fe_2W が析出する。Fe-W-O 系状態図⁽⁹⁾によれば、 Fe_2W および FeWO_4 と平衡する Fe-W 合金は熱力学的に酸化しない。これが内層の生成を抑制する要因となる。すなわち、内部酸化層の母相が酸化しなくなるため、内部酸化層が内層にならない。これが合金の酸化を抑制させる要因となっていることが明らかとなった。

(2) Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響⁽⁷⁾

先に述べた A-USC の材料開発では、新規の Ni 基合金および高 Cr フェライト鋼に加えて、HR6W (Ni-Fe-Cr-W 合金) や HR35 (Ni-Cr-W 合金) などの合金も開発された。また、竹山⁽¹⁰⁾は Fe-Cr-Ni-Nb 系の新規オーステナイト系耐熱鋼を提案している。これらの新規材料では、金属間化合物を積極的に強化相として採用している。

これら耐熱鋼・耐熱合金の基本組成である Fe-Ni-Cr 合金に対して Cr の量を一定として Ni を添加すると、合金の水蒸気酸化特性が向上することが報告されている⁽¹¹⁾。これは、酸化特性に直接関与しない添加元素が合金の耐酸化特性に対して有効に機能することを示す好事例である。同様に、これらの合金系に対して析出強化相の生成元素となる W やニオブ (Nb) についても、それらの添加効果を実験的に検討することが望まれる。そこで著者らは、竹山が提案している新規オーステナイト系耐熱鋼⁽¹²⁾のモデル合金である Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響を実験的に検証した。

Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金 (以降、Base 合金と呼称する。) および Base 合金に対して 1 および 3 at% の W を単独添加した 2 種類の W 添加合金 (以降、1 W 合金、3 W 合金と呼称する。) を作製し、各合金の予時効材を、1073 K (800°C)、Ar-15% H_2O 混合ガス気流中 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ Pa) で最長 604.8 ks 酸化させた。なお、試料作製時における各種熱処理の冷却は水冷 (WQ) とした。

図 5 に、1073 K の水蒸気酸化後における試料の質量変化を示す⁽⁷⁾。Base 合金は約 345.6 ks まで質量が徐々に増加し、その値が約 $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ となった後、質量増加の変化率が小さくなった。1 W 合金では、約 86.4 ks まで質量が増加した後、約 $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度でその変化率が小さくなり、Base 合金の約 1/2 程度の質量変化となった。他方、3 W 合金も、1 W 合金と同様に約 86.4 ks までの質量が増加した後、その変化率は小さくなったが、質量変化の値自体は、3 W 合金の方が 1 W 合金よりも小さくなった。前述した Fe-9 mass%Cr 合金における W の添加と同様に、Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金においても、母相に固溶する W によって、合金の耐酸化特性が向上した。

図 6 に 1073 K の水蒸気酸化において各合金に生成した酸化皮膜の断面 BE 像を示す⁽⁷⁾。1 W 合金の母相中には析出物は見られず、3 W 合金には母相中に Fe_2W が析出していた。

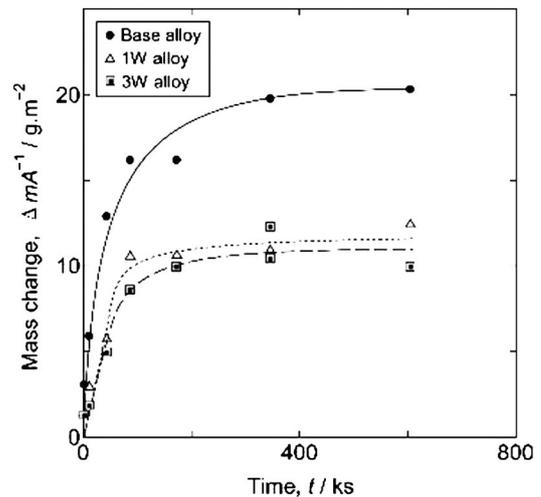


図 5 1073 K の水蒸気酸化後における試料の質量変化⁽⁷⁾。

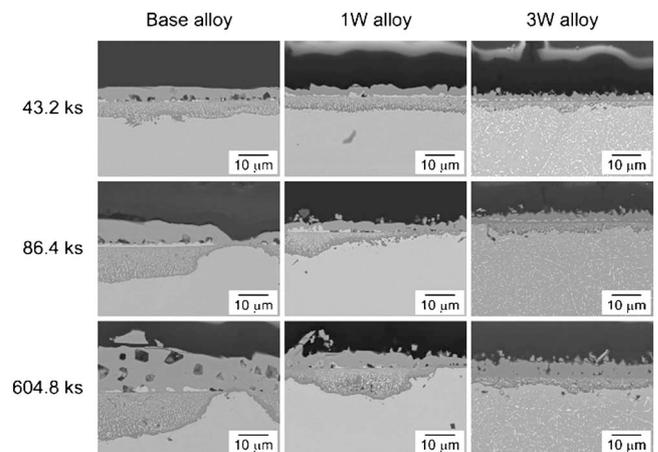


図 6 1073 K の水蒸気酸化において各合金に生成した酸化皮膜の断面 BE 像⁽⁷⁾。

Base 合金および 1 W 合金では、外層と内部酸化層からなる酸化皮膜が生成していた。場所によって酸化皮膜の厚さに大きなばらつきがあり、一部に内部酸化層が生成していない部分も存在した。両合金ともに、酸化後 86.4 ks 以降の試料において、この酸化物層の合金側に $1 \mu\text{m}$ 以下の Cr_2O_3 皮膜が生成していた。一方、3 W 合金では、外層および内部酸化層の厚さのバラツキは小さかった。また、酸化の初期段階から、内部酸化層/合金界面に Base 合金や 1 W 合金よりも厚い Cr_2O_3 皮膜が形成していた。さらに、604.8 ks 酸化後の試料では、内部酸化層の直下に Cr 欠乏層に対応する無析出物帯がみられた。

図 6 に示したように、酸化の初期段階において Base 合金には、Fe の酸化によって外層が生成し、Cr の内部酸化によって母相を Ni-(Fe) 合金とする内部酸化層が生成する。Cr は内部酸化して Cr_2O_3 となるが、その大半が母相中の Fe と反応して FeCr_2O_4 となる。この際、Ni は内部酸化層の母相を構成するとともに、内部酸化層/外層界面に Ni-(Fe) 合金として濃化する。酸化時間の経過とともに内部酸化層が成長

アンモニア環境中における材料の 耐高温環境性に及ぼす酸素と温度の影響

福本 倫久* 高橋 弘樹**

1. はじめに

地球温暖化が大きな問題となっている。その原因は、化石燃料を燃焼した際に発生する温室効果ガスである。したがって、温室効果ガスの排出を抑制する為には、化石燃料からの脱却が必要である。そこで、水素へのエネルギー転換が図られている。水素は製造方法によって色分けされている。現在、水素は主に天然ガスの水蒸気改質によって製造されており、CO₂を排出することからグレー水素と呼ばれている。その中で、CO₂回収・有効利用・貯留技術を使ってCO₂を大気中に排出せずに製造された水素のことをブルー水素と呼ぶ。一方、CO₂を排出しない水素には、天然ガスの熱分解により生成したターコイズ水素、原子力発電による電力で生成したイエロー水素、再生可能エネルギーによる電力で生成した“グリーン水素”がある。グリーン水素は、近年の再生可能エネルギー活用拡大により、もっとも注目されている。しかし、水素は常温では気体状態であり液化するのに-253°Cまで冷却しなければならない。したがって、このグリーン水素をアンモニアにして運搬および貯蔵することが考えられている。その理由としては、アンモニアは水素と異なり液化しやすいため容易に輸送が可能であることが挙げられる。アンモニアを燃料として用いることで、運搬および貯蔵が容易となり温室効果ガスを排出せず地球温暖化を解消することができる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

しかし、アンモニアを燃料として用いた際に構成部材が晒される高温雰囲気は化石燃料の場合と異なるため、部材の高温腐食による劣化挙動については不明である。その理由としてアンモニアの分解による高温雰囲気の変化およびアンモニ

アや窒素による窒化が想定される。さらに、アンモニアの含有量が少ない場合、微量酸素による酸化も進行する。このような複雑なアンモニア環境での金属材料の劣化および高温酸化特性については、ほとんど研究例が無い。

一方、実際の燃焼環境では酸素とアンモニアの反応により熱エネルギーを用いる。しかし、アンモニアと酸素の反応を模擬した環境での実験レベルで腐食実験を行った報告はない。その理由は、アンモニアと酸素を反応させた燃焼環境の実験が困難であるためである。そこで、著者らは電気化学的に酸素を精密に供給できる装置(酸素ポンプ・センサー)を開発し、供給酸素量を制御してきた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。水素を燃料とした場合の水素と酸素の反応挙動とNi基合金の酸化挙動を報告してきた⁽⁸⁾。

ここでは、水素センサーおよび酸素センサーで水素と酸素の挙動をその場観察し金属の耐環境性に及ぼすアンモニアの濃度と腐食温度の影響についてガスセンサーを用いて検討した結果を示す。そして、NH₃中において酸素供給デバイスである酸素ポンプ・センサーを用いてAr-NH₃中に供給する酸素量を精密に制御し、アンモニアと酸素の反応機構と腐食の関係を明らかにした結果について説明する。

2. 実験方法

(1) 水素センサーおよび酸素センサー

図1に(a)水素センサーおよび(b)酸素センサーの概略図を示す。水素センサーと酸素センサーは共に管状である。Ptペーストを塗布し焼成することで電極を作製した。管の内部と外部に電極を作製することで測定ガスと参照ガス間の起電力を測定した。水素センサーにはプロトン伝導体である

* 秋田大学大学院理工学研究科 革新材料研究センター; 准教授(〒010-8502 秋田市手形学園町1-1)

** 秋田大学大学院理工学研究科 物質科学専攻; 准教授

Effect of Oxygen and Temperature on High Temperature Resistance of Materials in Ammonia Environment; Michihisa Fukumoto* and Hiroki Takahashi**(*Research Center of Advanced Materials for Breakthrough Technology, Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita)

Keywords: ammonia, hydrogen sensor, oxygen pump-sensor, high-temperature corrosion, nitridation

2023年8月29日受理[doi:10.2320/materia.63.159]

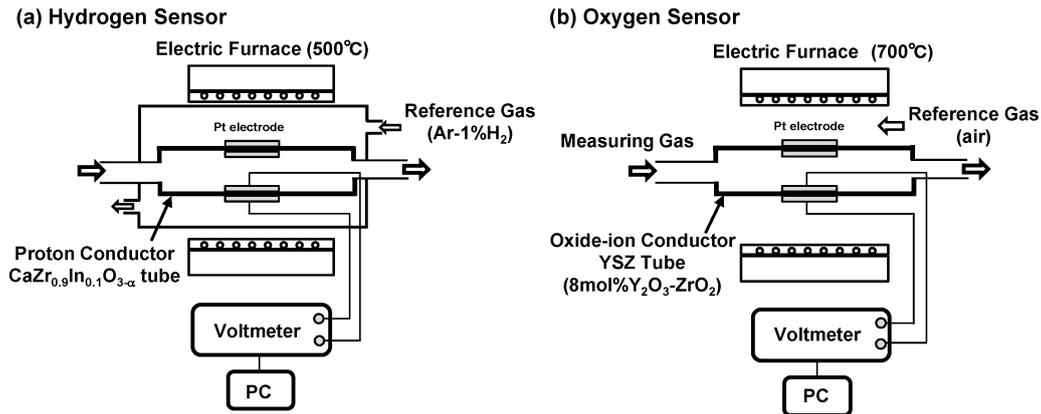


図1 水素センサー(a)と酸素センサー(b)の概略図。

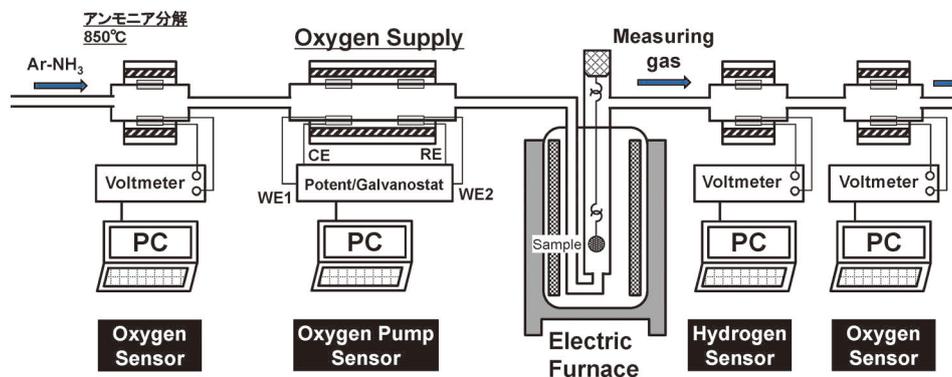


図2 アンモニア環境中での高温腐食実験装置の概略図。(オンラインカラー)

CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α} 管を用い、酸素センサーには酸化イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア管(8 mol%Y₂O₃-ZrO₂)を用いた。測定した起電力を式(1)および(2)のNernstの式に代入することで水素分圧および酸素分圧を算出した。

$$\text{水素センサー} : E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2(\text{ref})}}{P_{\text{H}_2(\text{mea})}} \quad (1)$$

$$\text{酸素センサー} : E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{mea})}}{P_{\text{O}_2(\text{ref})}} \quad (2)$$

ここで、 R : 気体状数 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T : 温度 (K), F : ファラデー定数 (A s mol^{-1}), E : 測定起電力 (V), $P_{\text{O}_2(\text{ref})}$: 参照ガス(大気, 21%O₂, 0.21 atm)の酸素分圧, $P_{\text{H}_2(\text{ref})}$: 参照ガス(Ar-1.09%H₂, 0.01 atm)の水素分圧である。水素センサーは500°Cで、酸素センサーは700°Cで作動させた。

その後、測定した水素分圧から発生水素量の算出を行った。測定ガスを理想気体としてシャルルの法則が成立すると仮定すれば、

$$P_{\text{H}_2} (dV_r/dt) = (dn/dt) RT_r \quad (3)$$

が成立する。ここで、 P_{H_2} は測定した水素分圧、 V_r は温度 T_r で測定したガス流量、 n は発生ガス物質質量、 T_r は流量を測定した温度で、本研究では25°Cである。単位時間あたりの発生水素量を算出し、さらに積分することで全発生水素量を各温度で算出した。

(2) 実験装置

図2に本実験で用いた装置の概略図を示す。電気炉の前段に酸素センサーおよび酸素ポンプ・センサーを設置し、後段に水素センサーおよび酸素センサーを設置した。この水素センサーで腐食ガスの水素分圧を測定し、酸素センサーを用いて酸素分圧を測定した。腐食ガスとしてAr-0.5%NH₃およびAr-5%NH₃ガスを用いた。その時のガス流速は30 ml min⁻¹とした。アンモニアのみの環境での腐食実験では、電気炉前段のセンサー類は昇温せずに実験を行った。一方、アンモニアと酸素の反応実験においては電気炉前段のセンサー類を850°Cまで昇温させた。縦型のシリコニット電気炉内に試料を設置し、各設定温度まで1時間で昇温した後、4時間保持し、その後炉令した。

発生水素量の算出は、測定水素分圧 ΔP_{H_2} を式(3)の圧力の項に代入して単位時間あたりの発生ガス物質質量 dn/dt を算出して容積に変換することにより求めた。

酸素ポンプ・センサーの概略図を図3に示す。酸素ポンプ・センサーの電解質であるイットリア安定化ジルコニア管の内側と外側に白金を塗布して、それぞれ酸素ポンプ、酸素センサーの電極とした。また、酸素ポンプ・センサーは850°Cで作動させた。

酸素ポンプ部では、電解質管に取り付けた両電極間に電流

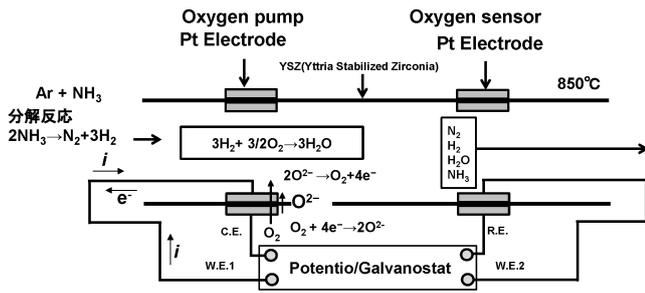
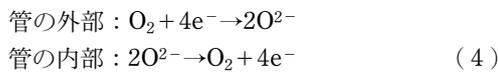


図3 酸素ポンプ・センサの概略図。

を印加することで酸化物イオンを移動させることができ、式(4)に示すようにアノード側に酸素が発生する。この仕組みを利用して電解質管内に酸素を供給している。



この酸素と雰囲気の水素がPt電極表面で化学反応することにより水蒸気を生成する。供給する酸素を精密にコントロールすることで雰囲気のアモニアと酸素の反応を制御することが可能となる。

このとき、酸素を供給する際の印加電流 I を測定し、式(5)に示すファラデーの法則に代入することで供給される酸素量 J を算出した。

$$J = \frac{I}{4F} \quad (5)$$

ここで、 F : ファラデー定数 (A s mol^{-1})、 I : 印加電流 (A)、 J : 酸素ポンプにより管内に供給される酸素量 (mol s^{-1}) である。したがって、この電流値から供給酸素量を正確に制御できる。

3. 結果

(1) アンモニア雰囲気中での温度と濃度の影響

図4に電気炉前段のセンサー類を昇温せず、アンモニア雰囲気中でのFeを腐食した際の試料の質量変化を示す。酸化時間は4時間である。試験は500°Cから1100°Cでの各温度で行った。その結果、0.5%NH₃環境中では500°Cと600°Cでは低い質量増量を示したが、腐食温度を上昇させることで、質量増量は大きくなった。しかし、800°Cを超えると、酸化増量は小さくなり、1000°Cと1100°Cでは酸化増量は500°Cと600°Cと同様の結果になった。一方、5%NH₃では700°Cまでは酸化増量が上昇するが、700°C以上では質量増量は徐々に減少した。また、1000および1100°Cでは0.5%NH₃よりも大きな酸化増量となった。このように、アンモニア環境では一般的な腐食挙動と異なり温度の上昇に従い質量は増加する挙動を示さなかった。0.5%NH₃では800°C、5%NH₃では700°Cで酸化増量の最大値を示し、その後低下した。

図5に電気炉後段の水素センサーで測定した水素分圧の結果を示す。0.5%NH₃において水素分圧は500°Cで最も低い値を示した。腐食温度を上昇させることにより水素分圧は上

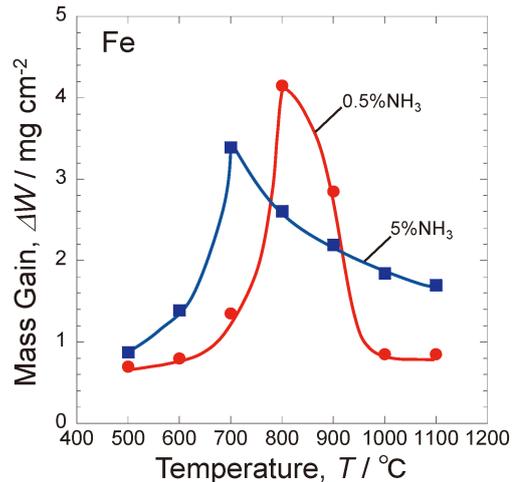


図4 Ar-0.5%NH₃ および Ar-5%NH₃ 雰囲気中で純鉄を腐食した際の質量変化の温度依存性。(オンラインカラー)

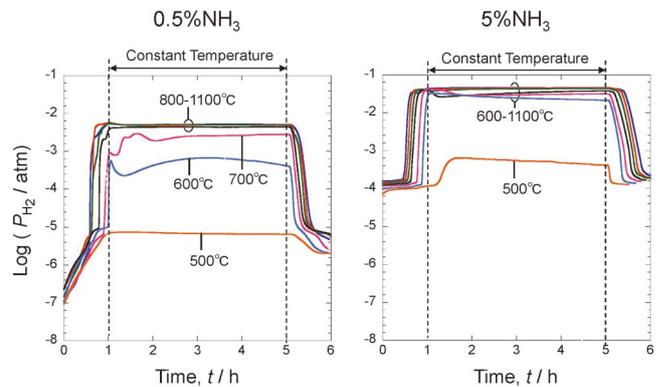


図5 各雰囲気における水素分圧の時間依存性。(オンラインカラー)

昇した。昇温過程では徐々に水素分圧が上昇する。その後、特定の温度に達すると急激に水素分圧が上昇した。800°Cから1100°Cでは等温保持過程中、ほぼ同様の値を示した。その時の水素分圧は $10^{-2.2}$ atmであった。一方、5%NH₃では、初期の値が0.5%NH₃よりも高い値を示した。これは、含まれるアンモニア量が多いため、分解で生じる水素も多いと考えられる。昇温過程中的の上昇は観察されなかった。また、500°Cではアンモニアの分解によって水素分圧が上昇するが、600°Cから1100°Cでは同様な値となった。およそ 10^{-1} atmの水素分圧となっており0.5%NH₃よりも大きな値となった。

図6に酸素センサーで測定した酸素分圧を示す。0.5%NH₃においては500°Cでは酸素分圧は低下しなかった。しかし、600°Cおよび1100°Cでは酸素分圧は低下した。特に1100°Cでは 10^{-21} atmまで酸素分圧は低下することが明らかになった。一方、5%NH₃では酸素分圧は 10^{-23} atmまで低下した。すなわち、5%NH₃の方が酸化過程中に酸素分圧が低下する。

図7に式(3)より算出した発生水素量の時間変化を示す。

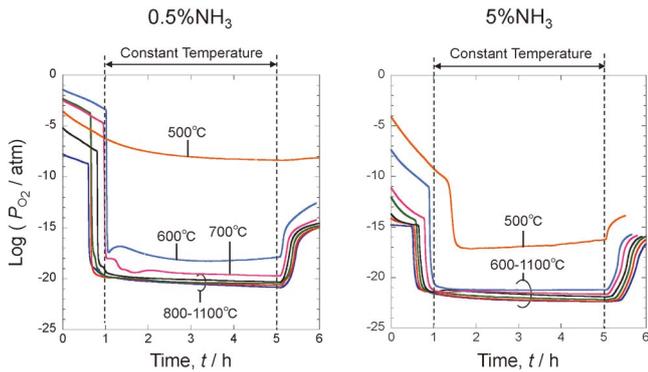


図6 各雰囲気における酸素分圧の時間依存性。(オンラインカラー)

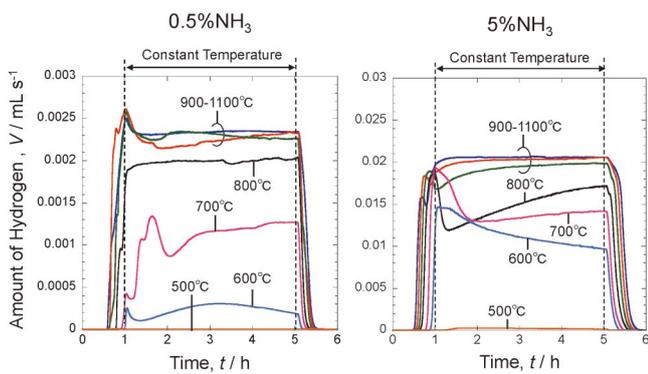


図7 各雰囲気での発生水素量の時間依存性。(オンラインカラー)

Ar-0.5%NH₃ 中において、500°Cにおいて水素をほとんど発生していなかった。600°Cになると等温保持中に大きな値を示した。さらに、700°Cになると発生水素量が上昇し、800°Cでは等温保持中は一定の値を示した。900°Cから1100°Cではほぼ同じ値を示した。すなわち、900°C以上ではアンモニアの分解反応が完全に起こっていることがわかる。

一方、Ar-5%NH₃ 雰囲気では、0.5%NH₃ 雰囲気と同様に500°Cでは水素は全く発生していなかった。しかし、600°Cになると初期に大きな値を示し、時間の経過とともに低下する挙動となった。温度の上昇とともに水素発生量は増加し、900°C以上では同様の値となった。Ar-0.5%NH₃ 雰囲気と比較すると600°Cから800°Cで異なる挙動となった。これは窒化による影響と考えられる。

図8に単位時間当たりの発生水素量を積分して算出した全水素発生量を示す。比較のために試料を炉内に設置しない場合の水素発生量も示す。試料を腐食しない場合600°Cより水素は発生していることがわかる。すなわち、アンモニアの分解は600°C付近より起こっていることがわかる。その後、徐々に上昇し1000°Cおよび1100°Cでは一定の値を示す。これより1000°Cおよび1100°Cではアンモニアが完全に分解している。酸化時間は4時間であり、0.5%NH₃を用いた場合、全水素発生量は計算より36 mLとなる。1000°Cおよび1100°Cの水素発生量は35 mLであるためすべてのアンモニ

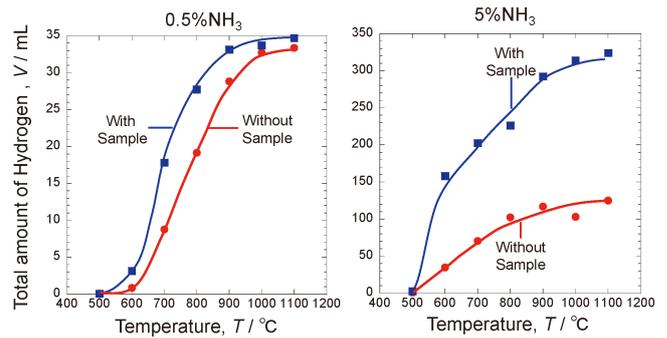


図8 各雰囲気における全発生水素量の温度依存性。(オンラインカラー)

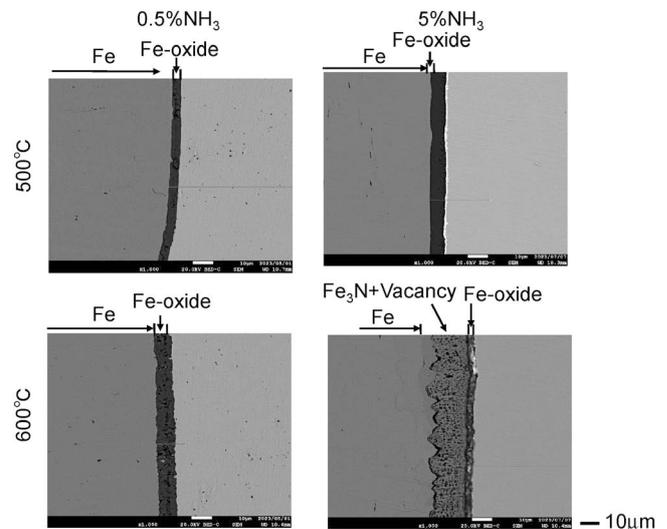


図9 各雰囲気において500°Cおよび600°Cで腐食した後の試料の断面組織。

アが本条件で分解していることが明らかである。しかし、試料を腐食すると水素発生量は上昇する。これは試料の窒化によってアンモニアの分解が加速することに起因する。一方、5%NH₃では完全にアンモニアが分解すると350 mLの水素が発生する。本実験の1000°Cおよび1100°Cでは発生水素量は320 mLであった。したがって、おおよそすべてのアンモニアが分解していることになる。また、試料を炉内に設置することで急速に水素量は大きくなることがわかった。アンモニアの分解もしくは窒化による水素の発生が起こっていると考えられる。

図9に500°Cおよび600°Cで腐食試験した後の断面組織を示す。500°Cにおいては両試料とも鉄酸化物が生成していた。500°Cにおいては十分にアンモニアの分解が起こらないため図5に示すように還元雰囲気にならない。その結果、酸化物が生成したと考えられる。一方、600°Cにおいては0.5%NH₃ではアンモニアの分解が起こっても酸素分圧は大きく低下しないため酸化物が生成したと考えられる。一方、5%NH₃においては、500°Cでは酸化物が生成していたが、600°Cになると窒化物が生成していた。さらに、窒化物中に

空隙が観察された。この空隙は、水素による酸化物の還元に伴い生成したと考えられる。

図10に700°Cで酸化実験をした後の断面組織を示す。0.5% NH₃では酸化物の生成のみが観察された。しかし、5% NH₃では窒化物の生成と多数の空隙が合金中に観察された。このように、酸化と窒化が同時に起こる環境においては材料中に多数の空隙が観察される。

図11に1000°Cおよび1100°Cの腐食後の断面組織を示す。1000°Cでは0.5% NH₃の酸化物中にFeの粒が観察された。これは酸化物が水素によって還元されたことに起因する。一方、5% NH₃では、窒化物が生成していた。600°Cおよび700°Cで観察されたような空隙は観察されなかった。すなわち、酸化物の生成が抑制され、その還元が起こらなかったためだと考えられる。さらに、1100°Cにおいて、0.5% NH₃では酸化物および窒化物の生成は観察されなかった。アンモニアの完全な分解により水素が発生し還元雰囲気になったと考えられる。そのため昇温過程に酸化物が生成したが、高温であるため酸化物の還元が十分に起こったと考えられる。一方、5% NH₃ではアンモニアの分解が昇温過程に起こり還元雰囲気になり酸化物の生成が起こらないと考えられる。その結果、窒素ポテンシャルが上昇し窒化が起こる。

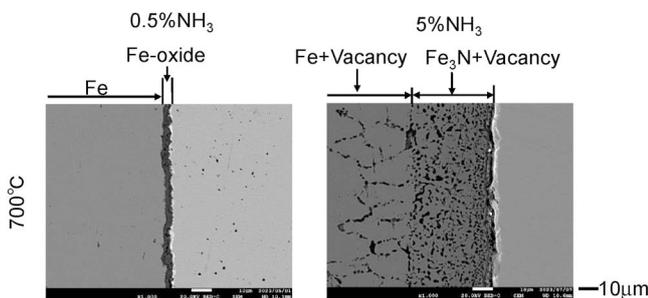


図10 各雰囲気において700°Cで腐食した後の試料の断面組織。

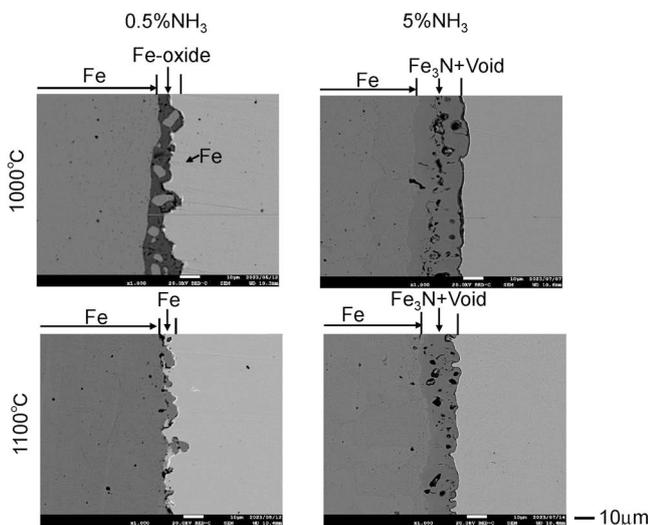


図11 各雰囲気において1000°Cおよび1100°Cで腐食した後の試料の断面組織。

(2) アンモニア雰囲気における酸素の影響

実際のアンモニアを燃焼した環境ではアンモニアと酸素が反応する。したがって、酸化炉の前段の酸素ポンプ・センサーで酸素を供給してアンモニアと酸素を反応させて雰囲気を制御して実験を行った。

図12に供給酸素量を変化させるために電流を変化させた際の酸素分圧と水素分圧の変化を示す。電流の上昇に伴い酸素分圧は上昇し、水素分圧は低下する結果となった。すなわち、アンモニア中の水素と供給した酸素が反応して、水素分圧は低下する。その結果、酸素分圧は徐々に上昇すると考えられる。

図13に一定電流で酸素を供給した際の電流値と図12の水素分圧から算出した酸素供給量の関係を示す。このように、電流を印加することで一定の酸素を供給できることがわかる。その値は、直線的に増加し特に20 mAから35 mAで大きく変化していることがわかる。

図14に電流を供給した際の雰囲気の酸素分圧と水素分圧の関係を示す。0 mAでは、酸素を供給していないため、アンモニアの分解による酸素分圧および水素分圧である。このように、酸素を供給しない状況では酸素分圧は低く水素分圧は高くなる。酸素を供給すると水素と反応して、水素分圧は減少し、最終的には水素のない環境となる。

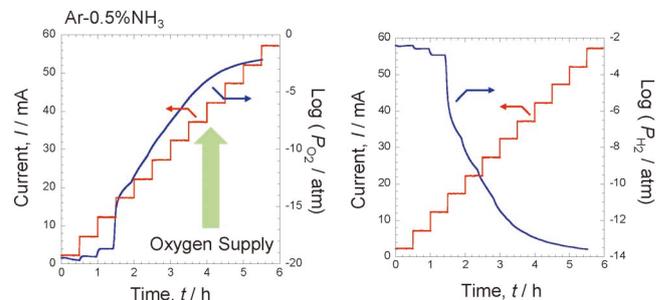


図12 電流を印加して酸素を供給した際の酸素分圧と水素分圧の関係。(オンラインカラー)

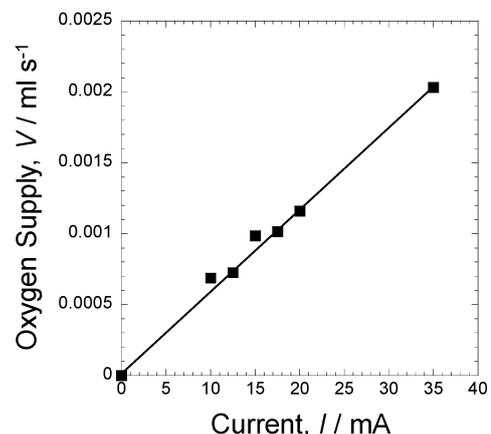


図13 酸素供給量と電流の関係。

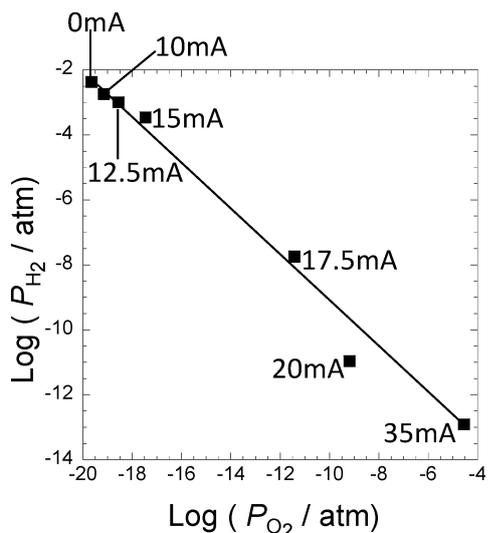


図14 電流を印加した際の水素分圧と酸素分圧の関係.

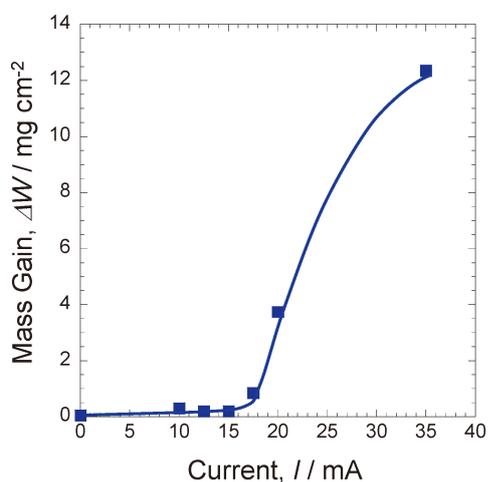


図15 印加電流と酸化増量の関係. (オンラインカラー)

図15に酸素供給した環境での酸化実験の結果を示す。酸化増量も15 mA以上の電流を印加すると急激に増加し、雰囲気中の水素がなくなると酸化が加速することがわかる。図13から15 mAでの酸素供給量は 0.001 ml s^{-1} であるのに対して、20 mAでは 0.0012 ml s^{-1} である。このような微量の酸素の変化によって環境が大きく変化し、酸化増量が変わることが明らかになった。

図16に酸化後の断面組織を示す。酸素供給量の少ない10 mAおよび17.5 mAでは生成酸化物は薄くFeOが生成していた。しかし、酸素供給量が上昇すると多層構造となりFeO/Fe₃O₄の順に生成していた。さらにFeOが厚くなっていた。このように酸素を供給しアンモニアと反応させた環境では、酸化物のみが生成することが明らかとなった。

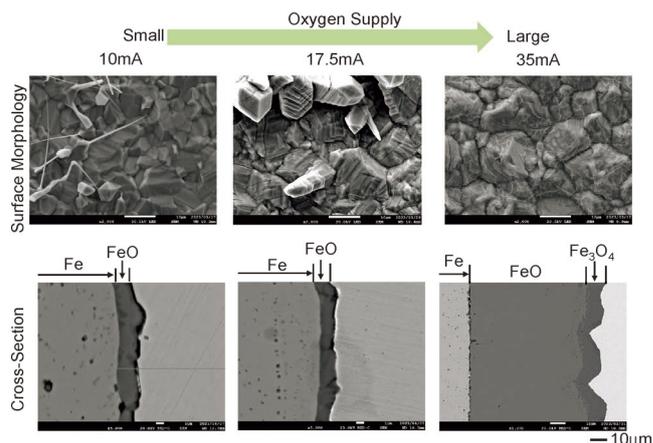


図16 各条件において900°Cで酸化した後の試料の表面形態と断面組織. (オンラインカラー)

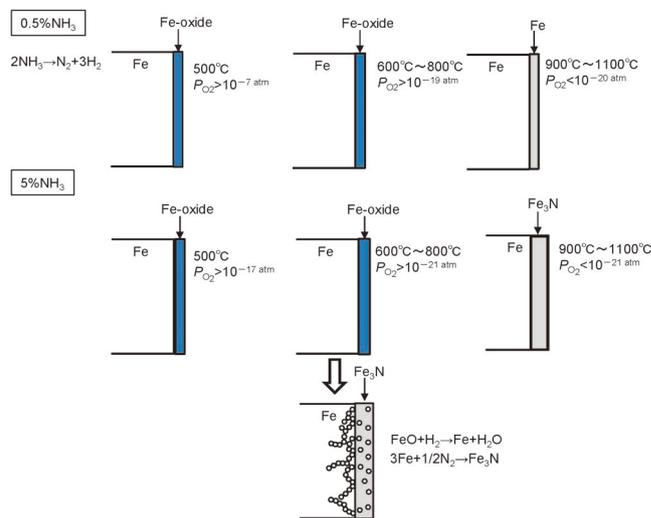
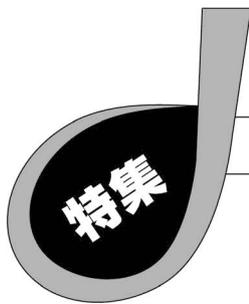


図17 各雰囲気における腐食挙動の模式図. (オンラインカラー)

4. 考 察

図17に各条件における腐食機構の模式図を示す。0.5% NH₃ 雰囲気において500°Cでは、アンモニアの分解が起こらず酸素分圧が高いので酸化物が生成する。しかし、温度が上昇すると酸素分圧が低下して還元雰囲気になる。さらに窒素分圧も上昇すると考えられる。そのため、酸素分圧の低下に伴い酸化物の還元および残存アンモニによる窒化が起こる。しかし、雰囲気中のアンモニア含有量が少ないため窒化物層の生成は観察されなかった。さらに温度を上昇させるとアンモニアの分解が加速され還元雰囲気になる。そのため、表面に生成した酸化物が還元され金属粒子が観察された。

一方、5%NH₃では、500°Cにおいて0.5%NH₃と同様に酸化物が生成していた。しかし、600°Cになると酸化物の生成は認められず窒化物の生成と酸化物の還元に伴う空隙が観察された。



廃棄物発電ボイラ過熱管用耐熱鋼の高温腐食

古垣 孝志¹⁾ 高橋 広光²⁾ 林 重成^{**}

1. はじめに

温室効果ガス排出量の削減の観点から、化石燃料による火力発電の利用抑制が求められており、中でも再生可能エネルギーとしてのバイオマス発電や廃棄物発電の果たす役割に対する期待は大きい。近年の一般廃棄物処理施設における発電効率は図1に示すように1980年代から2000年代にかけて向上しているものの、発電効率は20%前後であり、高くても25%程度である⁽¹⁾。火力発電では蒸気温度が600°Cを超えるプラントが実用化されており、さらに先進超々臨界圧火力発電(A-USC: Advanced Ultra Super Critical)における蒸気温度は700°C以上とされており、その発電効率は50%近くに達する⁽²⁾。これは、廃棄物発電においては蒸気温度450°Cのプラントが運転されたものの、火力発電と比べて大幅

に蒸気温度が低いことが理由である。廃棄物発電プラントの発電効率向上のためには蒸気温度の高温化が必要であるが、ボイラの過熱管の高温腐食が問題となっている。そこで本報告では廃棄物発電プラントにおけるボイラ過熱管の高温腐食について当社の取り組みを解説する。

2. 廃棄物発電プラントの特徴と過熱管の高温腐食

ストーカ式焼却炉の処理フローの一例を図2に示す⁽³⁾。ピットに投入されたごみを焼却炉で燃焼し、その際に発生する高温の排ガスからボイラおよびエコノマイザなどで熱を回収して蒸気を発生させ、蒸気タービンで発電する。一方、熱回収された排ガスは除塵や脱硝などの工程を経て無害化された後に大気へ放出される。廃棄物を焼却することで廃棄物由来の成分を含んだ排ガスと飛灰が発生し、それらの成分がボイラ水管に付着すると、伝熱を阻害するのみならず、ボイラ水管の高温腐食を加速させる場合がある。ボイラ水管のうち過熱水蒸気を得る過熱管は、HCl, SO_x, H₂O, Cl₂, O₂などを含む高温の排ガスに曝されるとともに、アルカリ金属塩化物や重金属化合物などを含む燃焼灰が管表面に付着するため、その高温腐食環境は複雑且つ過酷である。廃棄物発電プラントにおける炭素鋼管腐食速度の温度依存性を図3に示す⁽⁴⁾。管壁温度が320°Cまでは腐食速度が小さいが、それ以上になると管表面への燃焼灰付着によって腐食が激しくなる。このため、蒸気温度が高い部位の過熱管にはSUS310Sなどの耐熱鋼が用いられており、さらに腐食が激しい場合にはNi基合金などを被覆することで水管を保護している。しかしながら、さらなる蒸気温度高温化や長寿命化を達成するためには必ずしも十分ではないため、過熱管の高温腐食挙動を明らか

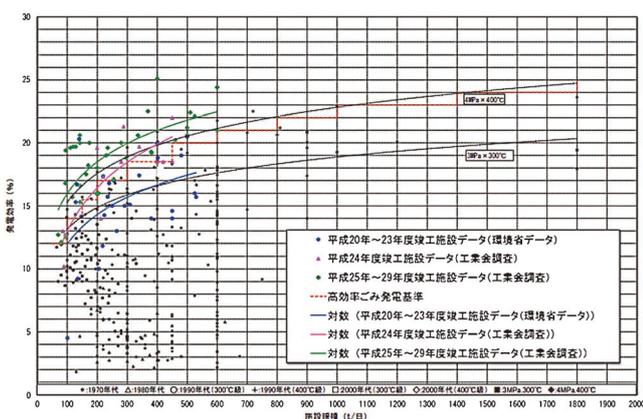


図1 発電効率の変遷⁽¹⁾。(オンラインカラー)

* 株式会社タクマ 技術センター装置技術部熱装置技術課; 1) 主幹 2) 課長(〒660-0806 尼崎市金楽寺町 2-2-33)

** 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門; 教授

High Temperature Corrosion of Heat-resistant Steel for Superheater Tubes in a Waste-to-energy Boiler; Takashi Furugaki*, Hiromitsu Takahashi* and Shigenari Hayashi** (*Mechanical design & Engineering Department, Takuma CO., LTD, Amagasaki. **Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: high temperature corrosion, boiler, superheater, heat-resistant steel, Cr-rich oxide scale, breakdown, temperature gradient

2023年10月30日受理[doi:10.2320/materia.63.166]

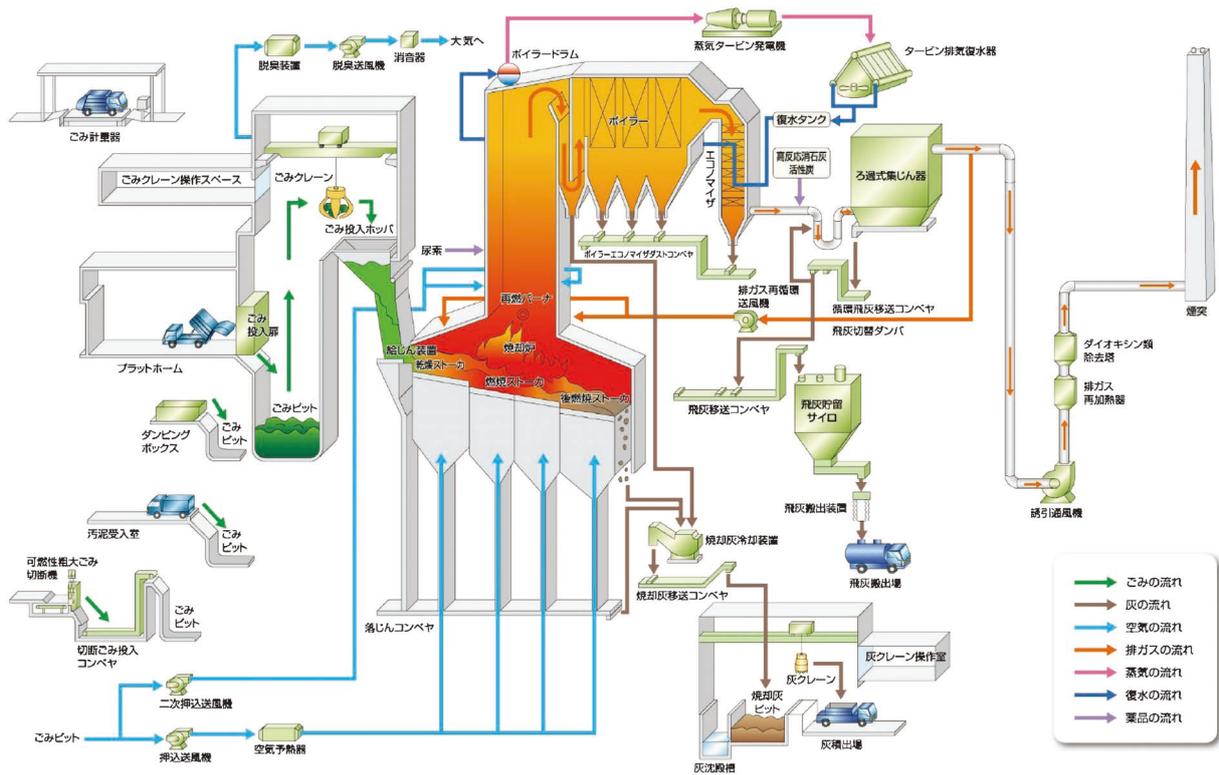


図2 ストー式焼却炉の処理フロー⁽³⁾. (オンラインカラー)

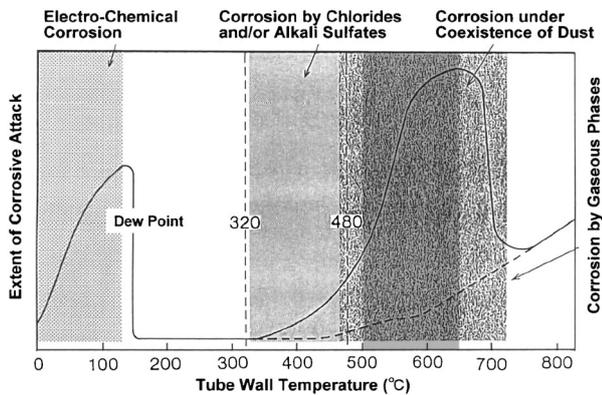


図3 廃棄物発電ボイラの炭素鋼管腐食速度の温度依存性⁽⁴⁾.

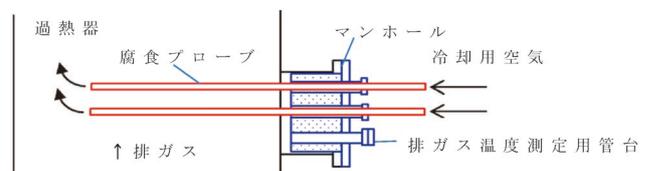


図4 腐食プローブ模式図. (オンラインカラー)

表1 腐食プローブ曝露条件.

排ガス温度： 平均値範囲	685°C およそ600~700°C	565°C およそ500~600°C
試験時間	6,773 h	6,773 h
腐食プローブ 表面温度範囲	340~410°C	410~460°C

にすることは極めて重要である。

3. 実機における耐熱鋼の腐食挙動

廃棄物発電ボイラ過熱管材料である耐熱鋼の実機における高温腐食挙動を調査することを目的として、腐食プローブ試験をおこなった。

(1) 実験方法

実機過熱器の排ガス温度が異なる位置に、図4に示す腐食プローブを設置し、腐食プローブ表面温度を所定の試験温度になるように炉外から冷却用空気を流した。なお、腐食プローブの材質はQSX5 (Fe-25Cr-20Ni-2.5Si-2Mo-0.042N)を用いた。腐食プローブの曝露条件を表1に示す。試験後評価

として、腐食プローブの肉厚変化から腐食速度を算出し、腐食形態を調べるために断面組織の観察および分析をおこなった。また、腐食プローブ表面から採取した燃焼灰についてXRFによる組成分析およびTG-DTAによる熔融温度測定をおこなった。分析に供した燃焼灰はいずれの排ガス温度でも腐食プローブ温度が410°Cの位置において、腐食プローブ近傍に固着していた灰を管側、管側より外側に堆積していた灰をガス側として、それぞれ区別して採取した。

(2) 試験結果

試験後の腐食速度比と腐食プローブ表面温度の関係を図5に示す。排ガス平均温度が685°Cの場合、腐食プローブ表面

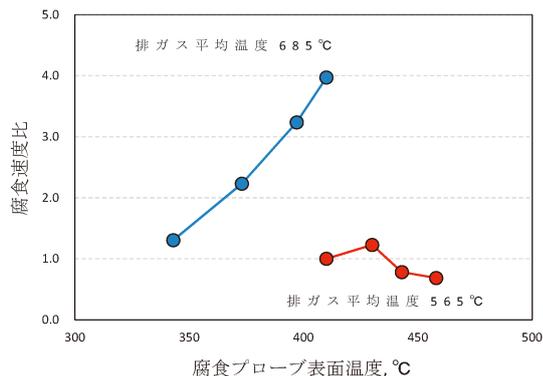


図5 腐食速度比と腐食プローブ表面温度の関係。(オンラインカラー)

温度の増加とともに腐食速度比も増加した。一方、排ガス平均温度が565°Cの場合では腐食プローブ表面温度が高いにも関わらず腐食速度比はほぼ一定であった。腐食プローブ表面温度が410°Cでは排ガス温度の違いによって腐食速度比が大きく異なることがわかった。

(3) 燃焼灰分析結果

腐食プローブから採取した燃焼灰組成分析結果を図6に示す。いずれの排ガス温度でもCa, S, Zn+Pbはガス側と管側で成分濃度に大きな違いはないが、ClおよびNa+Kはガス側より管側の方が高かった。このことから、管側ではアルカリ金属塩化物が濃縮していることが示唆された。この要因はアルカリ金属塩化物が他の硫化物や酸化物と比べて蒸気圧が高く、排ガス中に蒸気として存在していたと考えられ、低温の腐食プローブで冷やされることでより温度の低い管側で析出したと考えられる。なお、管側燃焼灰のNa+KとCl濃度を比較すると、排ガス平均温度685°Cより565°Cの方が高かった。燃焼灰の熔融温度を表2に示す。いずれの排ガス平均温度でも燃焼灰の熔融温度は520~530°Cとほとんど変わらず、いずれも腐食プローブ表面温度より高いことから、いずれの部位でもその主な腐食形態はガス-固体反応であると考えられる。

(4) 断面組織観察

試験後の腐食プローブ断面観察像を図7、EPMAによる断面元素分布図を図8に示す。基材表面には明るいコントラストのスケールが観察され、スケールはポーラスな外層スケールと積層構造の内層スケールの二層構造で構成されていた。ポーラスな外層スケールは灰中に分散しており、Fe酸化物を主成分としているがNi酸化物も確認された。一方、積層構造の内層スケールの主成分はCr酸化物であり、FeおよびNi酸化物と交互の層を形成していた。また、排ガスおよび燃焼灰などの環境由来成分のうち、Ca, K, Sは燃焼灰から多く検出され、KやNaは内層スケール中からも検出された。ClおよびSについても内層スケールやスケール/基材界面から検出された。しかしながら、内層スケールにおけるClの分布は油を用いた研磨中に灰成分が流出したことによる

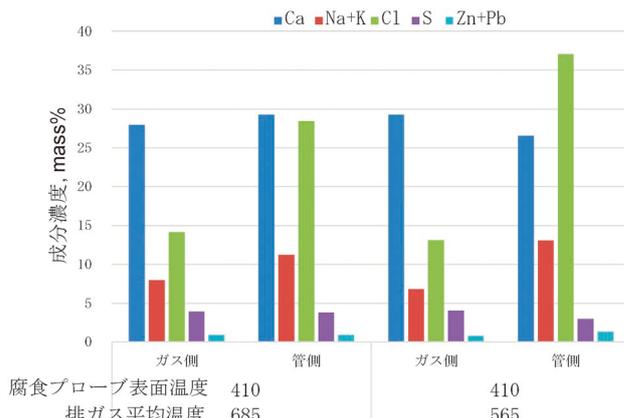


図6 燃焼灰組成分析結果。(オンラインカラー)

表2 燃焼灰の熔融温度。

排ガス平均温度 °C	685		565	
腐食プローブ表面温度 °C	410		410	
灰採取位置	ガス側	管側	ガス側	管側
吸熱ピーク温度 °C	535	521	530	523

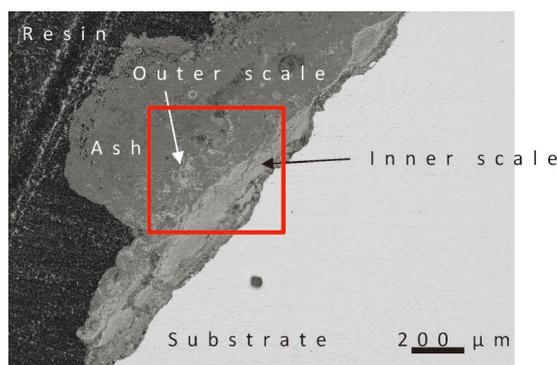


図7 試験後の腐食プローブ断面観察像。(オンラインカラー)

と考えられ、腐食への影響を判断することは困難であった。

(5) まとめ

腐食プローブ試験の結果、腐食プローブ表面温度が同じにも関わらず、排ガス平均温度が高い方が耐熱鋼の腐食速度が大きい結果となった。燃焼灰中には排ガスと腐食プローブの温度差による温度勾配が存在するが、その影響の一つとして蒸気圧の高いアルカリ金属塩化物が管側に濃縮していたことが確認されたが、排ガス平均温度が低い方がアルカリ金属塩化物濃度は高くなっており、腐食を加速させた理由とはならなかった。

4. 燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動解明への取り組み⁽⁵⁾

前章で示した通り、実機において腐食プローブ試験をおこ

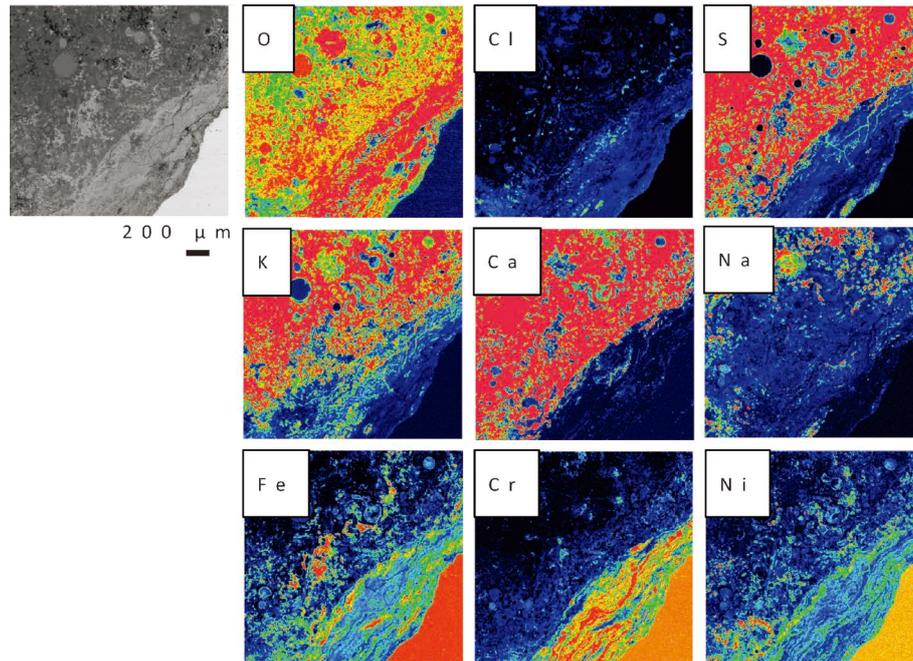


図8 EPMAによる断面元素分布図。(オンラインカラー)

表3 燃焼灰の化学成分分析結果(in mass%).

	Ca	O	Cl	K	Si	S	Na	Al	Ti	Fe	Mg	Zn	C	Pb
管側	20.7	19.0	31.3	9.5	1.8	2.9	9.6	1.5	0.7	0.5	0.7	0.6	0.0	0.05
ガス側	28.6	34.3	11.4	3.0	3.8	3.6	2.6	3.6	1.6	1.2	1.5	0.7	2.3	0.03

なった結果、腐食プローブ表面温度が同じにも関わらず、排ガス温度が高いほど耐熱鋼の腐食速度が大きく、排ガス温度と腐食プローブ表面の温度差による灰中の温度勾配が影響していると考えられたものの、その要因は分からなかった。これまでに廃棄物発電ボイラ過熱管の高温腐食挙動について、実缶灰や模擬灰中に試験片を埋没させた条件下、あるいは混合ガス雰囲気下で過熱管材料の腐食挙動が評価されてきたが、その多くは雰囲気と試料が等温である。そこで、実機の過熱管から採取した燃焼灰を用いて、雰囲気温度と試料温度を分けて制御することで、実機と同様に燃焼灰中に温度勾配をつけた非等温腐食試験と、従来から実施されてきたるつぼを用いた等温腐食試験をおこない、燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動について調査した結果の一例を紹介する。

(1) 実験方法

腐食試験片は SUS310S (Fe-25Cr-20Ni-0.5Si) の管から 10×10×t1 mm の板状試験片を切り出した。いずれの面も SiC 研磨紙#4000まで研磨し、3 μm のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げとした。試験前には超音波洗浄器にてアセトンによる脱脂洗浄をおこなった。

燃焼灰は腐食プローブ試験をおこなった廃棄物発電ボイラの過熱管表面から採取した。XRF による燃焼灰成分分析結果を表 3 に示す。前章と同様にガス側に比べて管側の方がア

ルカリ金属塩化物の濃度が高いことがわかる。本実験にはより腐食性が高い管側の灰を用いた。また、管側の灰の熔融温度は519°Cであった。

等温腐食試験の試験装置模式図を図 9、非等温腐食試験の試験装置模式図を図 10 に示す。等温腐食試験はるつぼの底部に試験片を設置し、その上に燃焼灰を高さ 10 mm 充填し、大気中460°Cで 100 h の腐食試験をおこなった。非等温腐食試験は冷却ホルダの底部に試験片を設置し、同様に燃焼灰を高さ 10 mm 充填した。雰囲気温度685°C、試料温度460°Cになるように冷却ホルダ内に蒸気を流して調整し、大気中 100 h の腐食試験をおこなった。評価として、試験前と脱スケール後の試験片質量変化量を腐食量とし、SEM および EPMA による断面観察と分析に加えて、XRD により腐食生成物を同定した。

(2) 実験結果

100 h 腐食後の試験片外観を図 11 に示す。等温腐食試験後の試験片表面は腐食が進行している明るい茶色の部分と腐食が進行していない干渉色の部分があった。非等温腐食試験後では試験片全域が黒い茶色の腐食生成物で覆われており、白色の燃焼灰の他に部分的に黄色や緑色の反応生成物が観察された。これらの反応生成物は後述の XRD により Fe 酸化物や Ca クロメートであると推察された。

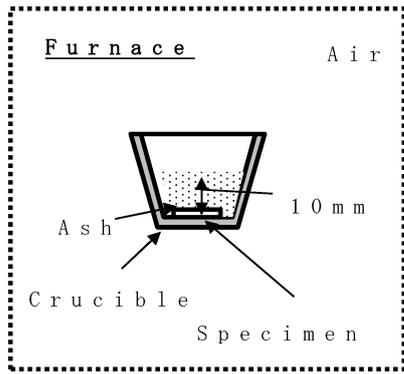


図9 等温腐食試験の試験装置模式図⁽⁵⁾.

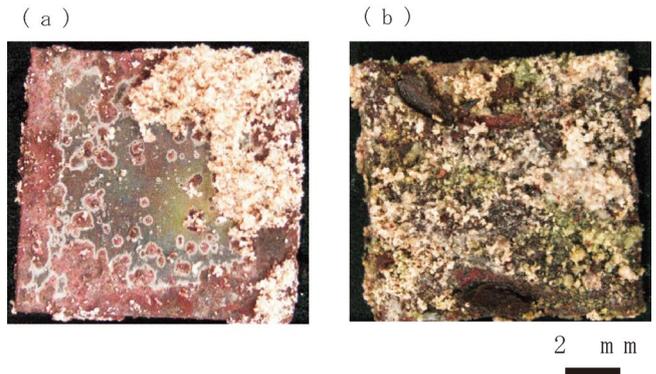


図11 100 h 腐食後の試験片外観⁽⁵⁾ (a)等温腐食試験後, (b)非等温腐食試験後. (オンラインカラー)

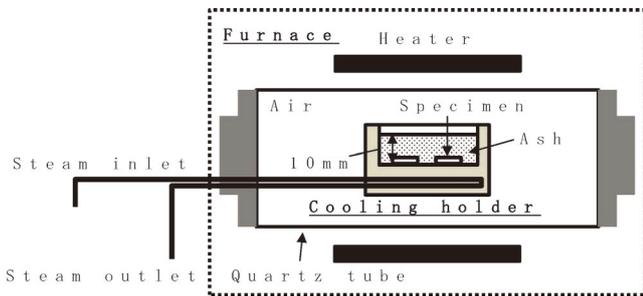


図10 非等温腐食試験の試験装置模式図⁽⁵⁾. (オンラインカラー)

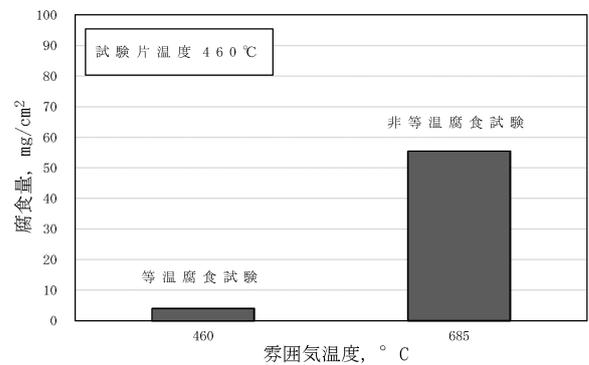


図12 100 h 腐食後の試験片質量減少量⁽⁵⁾.

100 h 腐食後の試験片腐食量を図12に示す. 等温腐食試験後より非等温腐食試験後の方が腐食量は大きかった. この結果は実機腐食プローブ試験と同様に, 灰中の温度勾配が腐食を加速したことが示唆された.

100 h 非等温腐食試験後の断面組織像を図13に示す. スケール構造は二層構造で, 外層スケールは非常にポーラスで燃焼灰を取り込んで成長しており, 内層スケールは積層構造であり, もともとの基材表面から内側に成長していた.

100 h 非等温腐食試験後の EPMA による断面成分分布図を図14に示す. 酸化スケールの広い範囲において塩素が検出されたが, 残存する灰分の流出によるものである. このため, 腐食生成物中の塩化物形成の有無を確認することは困難であった. ポーラスな外層スケールの主成分は Fe 酸化物であり, 部分的に Ni 酸化物も検出された. また, 積層構造の内層スケールは主として Cr 酸化物であり, Ni および Fe も検出された. このスケール構造は 3 章の腐食プローブ試験で得られた耐熱鋼表面に形成したスケール構造と同じであることから, 非等温腐食試験における腐食試験装置を用いたことで実機の腐食現象を再現できたことが示唆された. また, 燃焼灰由来成分のうち, Ca と Na は外層スケールの外側に加えて, 内層スケールにも分布していた. したがって, 内層スケールは Cr リッチ酸化スケールに加えて, 部分的に Ca クロメートや Na クロメートが形成していた可能性がある. なお, S は外側の燃焼灰からのみ検出された.

100 h 非等温腐食試験後の XRD 回折パターンを図15に示す. 燃焼灰含有成分である NaCl, KCl および CaCl₂ と試験

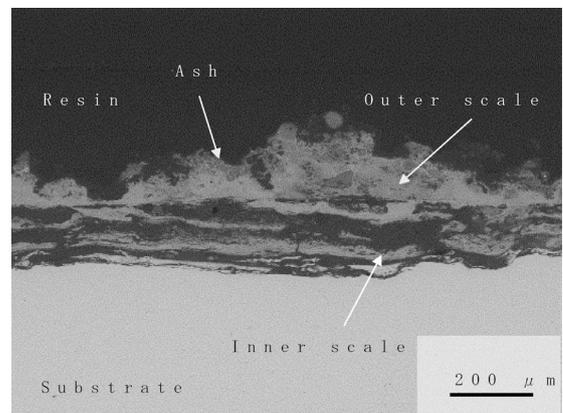


図13 100 h 非等温腐食試験後の断面組織像⁽⁵⁾.

片成分である γ -Fe が同定された. さらに Fe₂O₃ および Cr₂O₃ が同定され, それぞれポーラスな外層スケールと積層構造の内層スケールの主成分であると考えられる. さらに, EPMA 分析において形成した可能性があった Na₂CrO₄ および CaCrO₄, さらに K₂CrO₄ が同定された.

400~500°Cの大気中あるいは酸素中でオーステナイト系耐熱鋼である SUS310S を酸化すると, 保護性を有する Cr リッチ酸化スケールが形成することが報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾. また, 先行研究において, Ni-Cr 合金を混合塩蒸気を含む大気中に曝露した場合, 合金表面に形成した Cr₂O₃ とアルカ

Ni 含有鋼の酸化スケール形成に関する研究

原 島 亜 弥*

1. はじめに

鉄鋼製造プロセスの熱間圧延工程は、800~1200℃程度の高温となるため、鋼材表面に酸化スケールが形成する。この酸化スケールは、鉄鋼製品の表面品質に大きな影響を及ぼすため、形成や成長過程を適切に制御すること、あるいは剥離や除去を十分に行うことが重要となる。まず鋳造後のスラブは加熱炉において、燃焼雰囲気中で加熱され、厚さ数 mm 程度の酸化スケールが形成する。その後、加熱炉から抽出したスラブに対し、搬送時に高圧水の噴射(デスケーリング)が行われ、酸化スケールは剥離・除去される。続いて数回の粗圧延および仕上げ圧延が行われ、鋼材は成形されていくが、この際にも厚さ数 μm ~数 10 μm 程度の酸化スケールが再形成するため、各圧延パス前にもデスケーリングが行われる。

酸化スケールに起因した表面品質課題がある鋼種の一つとして、Ni 含有鋼が挙げられる。Ni 含有鋼は、低温靱性や耐食性に優れ、LNG タンクや海洋構造物といった構造材料や、IC リードフレームやシャドーマスクといった電子・電磁材料等に広く用いられる。しかし他の鋼種と比較して、デスケーリングにおける酸化スケールの剥離・除去が困難であり、圧延時に鋼材に押し込まれ、表面疵が発生しやすいことが課題となっている。現状、加熱前の鋼材に酸化防止剤を塗布する、あるいは表面疵を研削するといった対策が行われているが、これらはコストの増加や生産性の低下に繋がる。Asai ら⁽¹⁾は、Ni 含有鋼の酸化スケールの剥離性について評価しており、合金中に Ni が 0.05 mass% 含まれるだけでも酸化スケールが剥離しにくく、Ni 濃度の増加と共に剥離性はさらに低下することを報告している。

Ni 含有鋼における酸化スケールの剥離性の低さは、本鋼

種特有の複雑な酸化スケール組織に起因する。通常、鋼の酸化時には鉄酸化物のみから成る酸化スケールが形成するが、Ni 含有鋼においては、Ni が Fe より酸化しにくい元素であることから、酸化スケール中や酸化スケール/鋼界面に Ni が取り残されて濃化する。その結果、図 1 に示すように、鉄酸化物のみから成る外層スケールの内側に、Fe(Ni)金属相の分布した内層スケールが形成し、二層構造の酸化スケールとなる。外層スケールは Fe の外方拡散により形成し、通常、表面側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO により構成される。一方、内層スケールは酸素の内方拡散により形成し、 FeO 中に Fe(Ni)金属相(図 1(b)の白色の相)が分布する。また、酸化スケール/鋼界面は凹凸が大きく、母材にくさび状に食い込んだような形態の不均一な界面となる。

このように、Ni 含有鋼の酸化スケールは複雑な組織を有

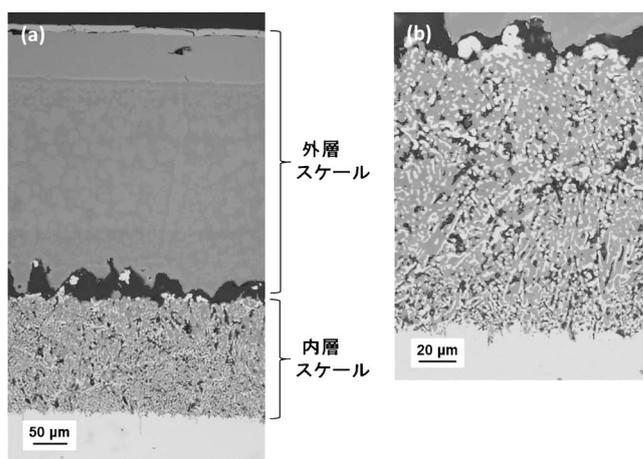


図 1 Ni 含有鋼に形成する (a) 酸化スケール, (b) 内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

* 日本製鉄株式会社; 主任研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)
Study on Oxide Scale Formed on Ni-containing Steels; Aya Harashima (Process Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu)
Keywords: iron-nickel alloy, oxide scale, inner layer, metal phase, void, water vapor
2023年10月24日受理[doi:10.2320/materia.63.172]

し、これに起因した表面疵課題を解決するためには、酸化に伴う内層スケールや金属相の形成・成長挙動を十分に理解し、その組織を適切に制御する必要がある。本稿では、Fe-Ni合金を対象とした高温酸化試験による、内層スケールおよび、その中に存在する金属相の組織に着目した検討例を紹介する。

2. Fe-Ni合金の酸化スケール組織への水蒸気の影響

酸化雰囲気中の水蒸気は、酸化スケール組織を支配する重要な因子の一つであり、その影響については多くの研究がなされている。Fujiiら⁽²⁾⁽³⁾は、水蒸気含有雰囲気におけるFe-Cr合金の高温酸化挙動を調査し、外層スケールの解離反応によって内層スケールが内方成長するモデルを提案した。この機構は、以下のように説明される。酸化スケール表面にて雰囲気中の水蒸気と鉄との反応により生成する水素が酸化スケール中を内方拡散し、外層スケール中のFeOを還元して水蒸気を生成する。生成した水蒸気は内方に移動し、酸化スケール/鋼界面で合金を酸化して水素を生成する。この水素は外方に拡散し、外層スケール中のポイド表面で再びFeOを還元し、水蒸気を生成する。このように、水蒸気は酸化スケール内の酸素分圧勾配を駆動力として、ポイドを通じて酸素を合金へと運ぶ供給媒体として作用する。そして、この水蒸気の内方拡散により、内層スケールは内側に成長する。このような水蒸気を媒体とした酸素の内方拡散による内層スケールの成長は、Fe-Cr合金⁽⁴⁾⁻⁽¹²⁾に加え、Fe-Al合金⁽⁶⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾や、Fe-Si合金⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾でも多く報告されているが、いずれもCr等の溶質元素が表面に保護性の酸化スケールを形成する合金系を対象とし、保護性から非保護性の酸化スケール形成への遷移に及ぼす水蒸気の影響について主に議論されており、解離機構の検証も十分には進められていない。

そこで本研究においては、Fe-Ni合金を対象とし、水蒸気含有雰囲気における酸化スケール、特に内層スケールの形成および成長挙動を調査した。Fe-Ni合金の場合、乾燥雰囲気および水蒸気含有雰囲気のいずれにおいても、保護性の酸化スケールは形成せず、外層スケールおよび内層スケールの二層から構成される酸化スケールが形成する。そのため、合金の高温酸化挙動への水蒸気の影響を正確に評価することができる。

Fe-10 mass%Ni合金について、N₂-10%O₂雰囲気(乾燥雰囲気)およびN₂-10%O₂-20%H₂O雰囲気(水蒸気雰囲気)中、1200°Cで5~180 minの酸化試験を行った。Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気および水蒸気雰囲気中、1200°Cで180 min酸化した際の酸化動力学を図2に示す。水蒸気雰囲気中の方が乾燥雰囲気中よりも酸化速度は速くなった。Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで5 minおよび30 min酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を図3に、内層スケールを拡大した断面組織を図4にそれぞれ示す。外層スケールは内層スケールより厚く、また、酸化時間の経過と共に顕著に厚くなっている。内層スケールは、FeO

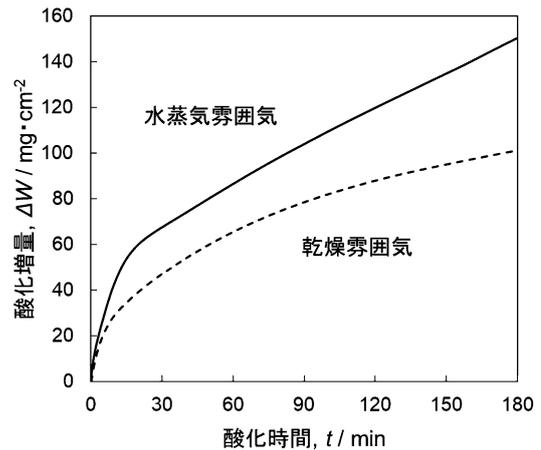


図2 Fe-10 mass%Ni合金を1200°Cで180 min酸化した際の酸化動力学。

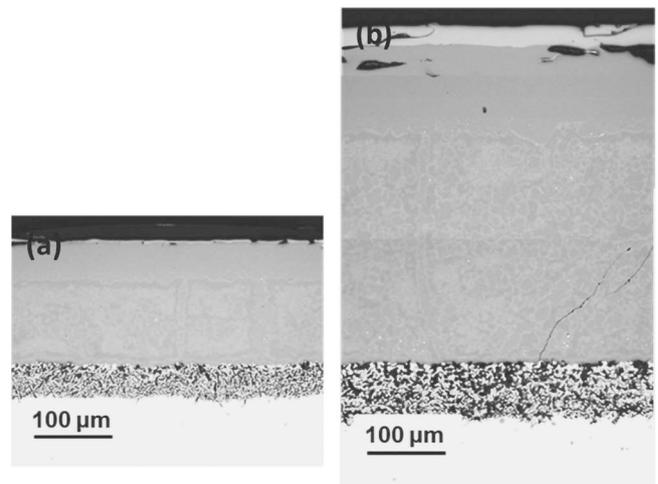


図3 Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで(a) 5 min、(b) 30 min酸化した際のスケール全体の断面組織(光学顕微鏡写真)。

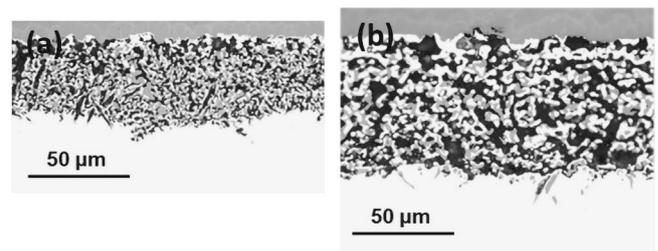


図4 Fe-10 mass%Ni合金を乾燥雰囲気中、1200°Cで(a) 5 min、(b) 30 min酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

と金属相により構成され、様々なサイズや形態のポイドも観察される。これら金属相やポイドのサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。Fe-10 mass%Ni合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで5 minおよび30 min酸化した際の、酸化スケール全体の断面組織を図5に、内層スケールを拡大した断面組織を図6にそれぞれ示す。酸化スケールは、乾燥雰囲気

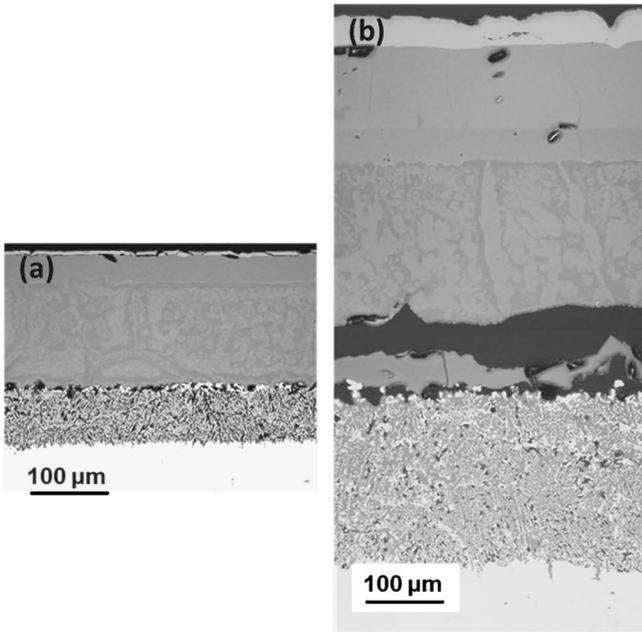


図5 Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで (a) 5 min, (b) 30 min 酸化した際のスケール全体の断面組織(光学顕微鏡写真)。

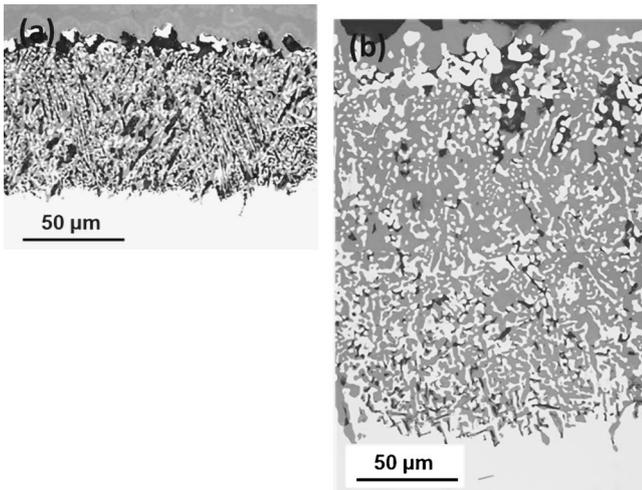


図6 Fe-10 mass%Ni 合金を水蒸気雰囲気中、1200°Cで (a) 5 min, (b) 30 min 酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

中と同様に、外層スケールおよび内層スケールの二層により構成されており、外層スケールは乾燥雰囲気中とあまり厚さが変わらないが、内層スケールは顕著に厚くなっている。外層スケール/内層スケール界面には大きなボイドが多数形成しており、30 min では互いに連結して大きなギャップを形成している。ギャップ内部では、内層スケールの表面側から新たな FeO が形成しており、外層スケール/内層スケール界面でのギャップおよび FeO の形成が繰り返されている。乾燥雰囲気中と同様に、内層スケールは金属相と FeO により構成されるが、ボイドは乾燥雰囲気中より少ない。また、乾燥雰囲気中と同様に、金属相やボイドのサイズは酸化時間の

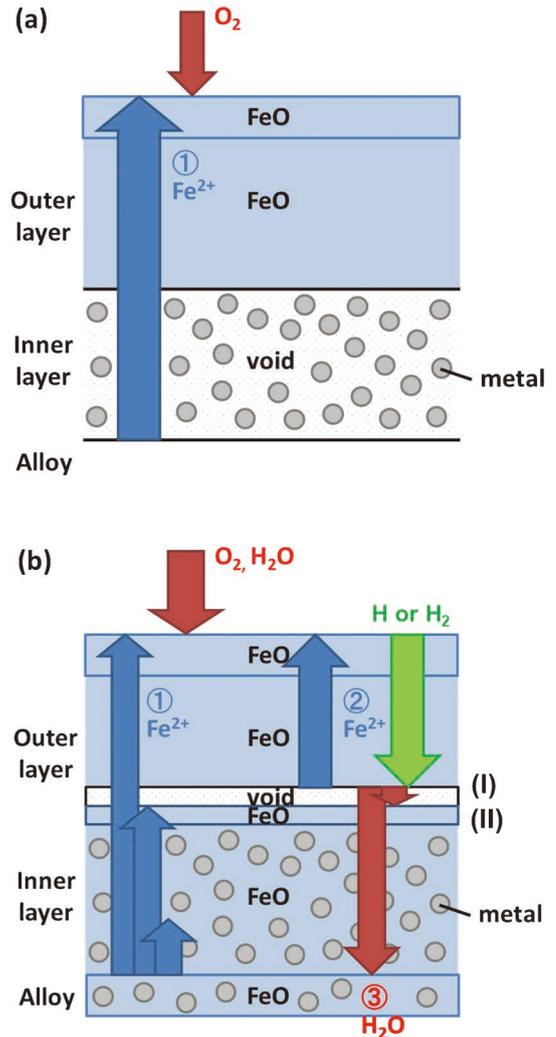


図7 (a) 乾燥雰囲気, (b) 水蒸気雰囲気における Fe-Ni 合金の酸化モデル。(オンラインカラー)

経過と共に増加している。

今回、水蒸気が外層スケールの成長速度に及ぼす影響はわずかであるが、内層スケールの成長速度を顕著に増加させることが明らかとなった。また、水蒸気雰囲気中で形成した内層スケールは緻密な FeO であるが、乾燥雰囲気中で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成しており、FeO の割合は小さかった。ここで、図7に示すように、水蒸気の影響について、解離機構を発展させたモデルを考える。今回、乾燥雰囲気の場合でも内層スケールは形成しており、雰囲気中の水蒸気の存在は内層スケールの形成のための必要条件ではないことが分かった。乾燥雰囲気の場合(図7(a))、合金内部から Fe イオン(①)が外に抜けて最表面で FeO が形成する。この Fe イオンの外方拡散に伴い、空孔が逆拡散して流れ込むため、内層スケールは多孔質となる。

一方、水蒸気雰囲気の場合(図7(b))、内方へと供給される水蒸気が、内層スケール内のボイド中で新たに FeO を形成するため、内層スケールは緻密になると共に厚くなったと考えられる。解離機構によると、酸化スケール表面に生成す

る H_2 は酸化スケール中を内方へ拡散し、反応式(1)に従ってポイド表面において外側の FeO を還元する。 FeO の還元により生成する H_2O は、酸化スケール中を横切る酸素分圧勾配に従って内方へ拡散し、内層スケールを形成する。



界面(I)では、反応式(1)によって FeO が還元され、 H_2O が生成する。還元によって生成した Fe は Fe^{2+} に酸化され、外層スケール中を表面に拡散し(②)、表面で雰囲気中の酸素と反応して新たな酸化物を形成する。これは、全体の酸化量に寄与する。反応式(1)によって生成する H_2O は、ギャップや内層スケールのポイド中を移動し、母材から供給される Fe^{2+} (①)と界面(II)や内層スケール内のポイド中で反応し、ギャップやポイド内に新たな酸化物を形成するため、多層構造が形成する。しかし、酸素は反応式(1)による外側の FeO の解離によって生成した H_2O (③)として供給されるため、全体の酸化量には寄与しない。したがって、 Fe^{2+} の外方拡散(②)が水蒸気雰囲気における酸化速度の増加に寄与するものと考えられる。すなわち、外層スケール中で生じる FeO の解離が酸化速度の増加の主要因となる。

3. Fe-Ni 合金の酸化スケール組織の時間変化

Ni 含有鋼の酸化スケールの剥離性等の特性向上のために特に重要となるのが、内層スケールの組織である。Fukagawa ら⁽²¹⁾は、Ni 含有鋼における酸化スケール/鋼界面の凹凸について、形成モデルを提案している。Ni 含有鋼の外層スケールは、Fe の外方拡散により成長するが、酸素の内方拡散により形成する内層スケール下部の合金表面では、Fe が Ni よりも安定な酸化物を形成するために、Fe が内部酸化して FeO が形成し、その周囲には Ni が濃化する。酸化スケールの形成・成長による Fe の消費によっても、Ni は酸化スケール/鋼界面近傍において濃化するが、酸化時間の経過に伴って、Ni 濃化領域は内層スケール中に取り込まれ、不均一な界面の凹凸が形成する。深川ら⁽²²⁾は、Si 含有鋼上の酸化スケール形成に及ぼす Ni の影響を調査し、合金の Ni 濃度が高い程、 $FeO-Fe_2SiO_4$ 共晶化合物と母材との界面の凹凸が大きくなると報告している。これらの研究においては、凹凸構造を持つ酸化スケール/鋼界面の形成が酸化スケールの剥離性を低下させるとされ、凹凸の形成機構が検討されているが、酸化スケールの剥離性により強く影響する懸念のある内層スケール組織については検討されていない。

そこで本研究においては、Fe-Ni 合金上に形成する内層スケール組織の時間変化について調査を行った。特に、内層スケール中の金属相の組織変化に着目し、その成長機構について検討を行った。

Fe-5 mass%Ni 合金について、 $N_2-10\%O_2-20\%H_2O$ 雰囲気中、 $1200^\circ C$ で 1~60 min の酸化試験を行った。Fe-5 mass%Ni 合金を、 $1200^\circ C$ で 1~60 min 酸化した際の、内層スケールの断面組織を図 8 に示す。金属相やポイドのサイズは、酸化時間の経過と共に増加しており、また、内層スケー

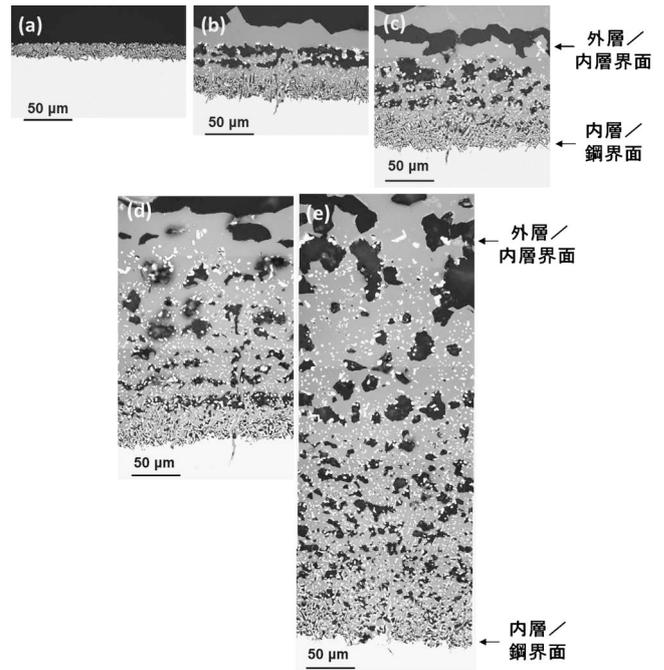


図 8 Fe-5 mass%Ni 合金を $1200^\circ C$ で (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 60 min 酸化した際の内層スケールの断面組織(光学顕微鏡写真)。

ル/鋼界面から外層スケール/内層スケール界面に向かって増加している。Fe-5 mass%Ni 合金を、 $1200^\circ C$ で 1~60 min 酸化した際の、内層スケール中の金属相について、(a)数密度、(b)平均サイズ、(c)面積割合を定量評価し、外層スケール/内層スケール界面からの距離との関係をプロットした結果を図 9 に示す。金属相の数密度は、外層スケール/内層スケール界面から内層スケール/鋼界面に向かって増加し、酸化時間の経過と共に減少している。一方、金属相のサイズは、外層スケール/内層スケール近傍で急激に減少した後、内層スケール/鋼界面に向かって徐々に減少している。また、外層スケール/内層スケール界面から等しい距離にある金属相のサイズは、酸化時間の経過と共に増加している。金属相の面積割合は、外層スケール/内層スケール界面から内層スケール/鋼界面に向かって徐々に増加し、内層スケール/鋼界面近傍で急激に増加している。

内層スケール中での金属相のサイズ変化に着目すると、内層スケール/鋼界面近傍では非常に小さいが、外層スケール/内層スケール界面に向かって顕著に大きくなる。内層スケールは内方に成長するため、内層スケール/鋼界面は内層スケール成長の先端であり、金属相は酸化スケール/鋼界面で形成する。その後、酸化時間の経過と共に、内層スケール中に取り込まれた金属相のサイズは増加し、その個数は減少する。したがって金属相は、酸化中に粗大化していると言える。この金属相の粗大化については、以下の 2 つのモデルが考えられる。1 つ目は、内層スケール中の酸素分圧勾配に従い、金属相の個数、サイズ、面積割合が変化した可能性である。酸化スケールの成長に伴って酸素分圧は変化するが、

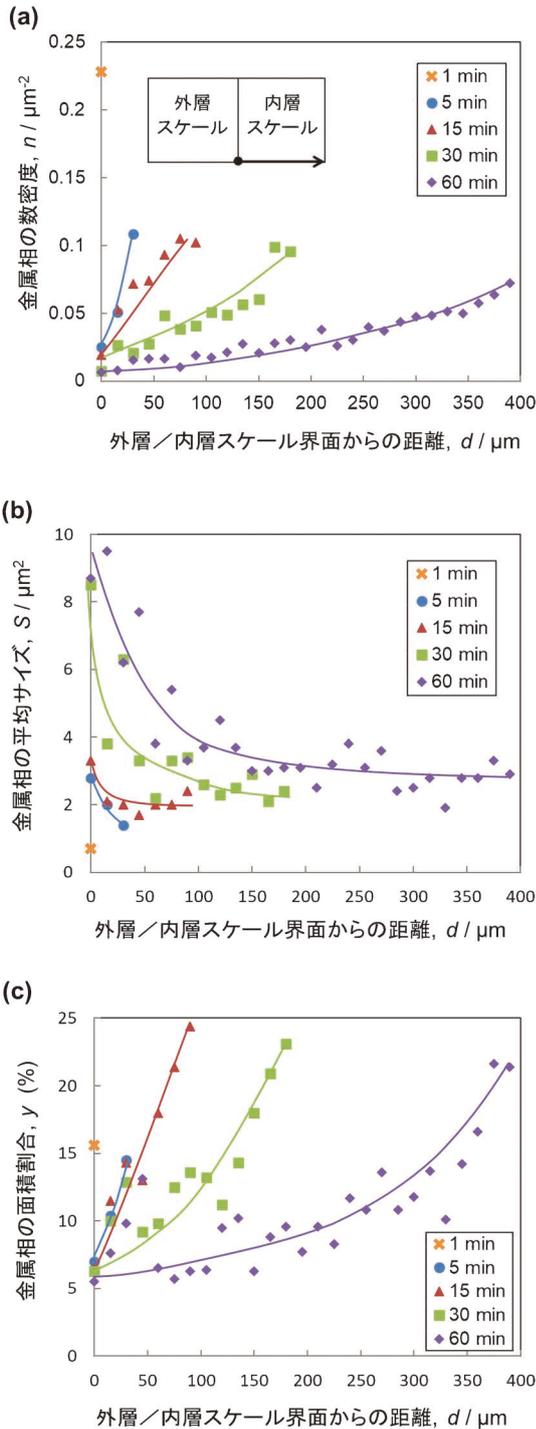


図9 Fe-5 mass%Niを1200°Cで酸化した際の金属相の (a) 数密度, (b) 平均サイズ, (c) 面積割合. (オンラインカラー)

局所平衡に従うことにより, 金属相の個数, サイズ, 面積割合が変化し, 金属相の分布が変化したと考えられる. 2つ目は, 金属相の Ostwald 成長による粗大化の可能性である. 合金中の析出物の粗大化に関する Ostwald 成長の関係式は, 式(2)で表される⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \times t \quad (2)$$

ここで, \bar{r} および \bar{r}_0 は, それぞれ時間 $t(t > 0)$ および $t = 0$

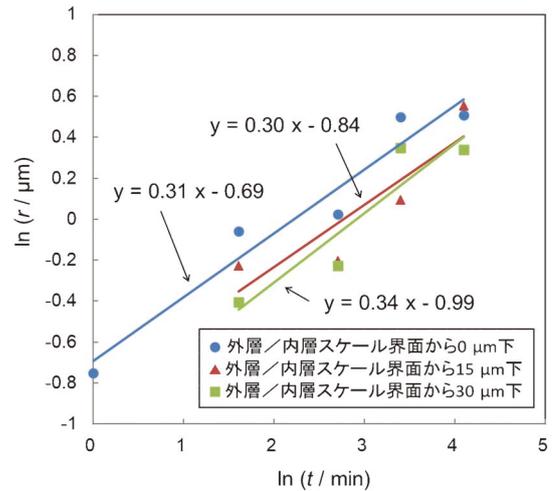


図10 Fe-5 mass%Niを1200°Cで酸化した際の金属相の半径の対数プロット. (オンラインカラー)

における析出物の平均半径であり, K は定数である. 簡単のために, $\bar{r} \gg \bar{r}_0$ であると仮定し, 式(2)の両辺の対数を取ると, 式(3)となる.

$$\ln(\bar{r}) = \ln(t)/3 + K' \quad (3)$$

ここで, K' は定数である. 本実験において得られた金属相のサイズに着目すると, 金属相の形態が球状であるという仮定の下, 酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を評価することができる. 酸化時間の経過に伴う金属相の半径の変化を対数プロットした結果を図10に示す. 十分なデータ数を取るため, 外層スケール/内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ における結果のみを評価した. データにはばらつきがあるものの, 外層スケール/内層スケール界面からの位置 $x = 0, 15, 30 \mu\text{m}$ におけるグラフの傾きは, それぞれ 0.31, 0.30, 0.34 となり, 式(3)で示される $1/3$ に極めて近い値を取る. これは, 金属相が Ostwald 成長によって粗大化したことを示唆している.

4. おわりに

本稿では, Ni 含有鋼特有の酸化スケールの形成・成長挙動について明確化するため, Fe-Ni 合金の酸化スケール組織への水蒸気の影響および, 酸化スケール組織の時間変化について検討した例を紹介した.

水蒸気の影響については, 外層スケールの成長速度は, 乾燥雰囲気と水蒸気含有雰囲気が変わらないが, 内層スケールの成長速度は, 乾燥雰囲気よりも水蒸気含有雰囲気で速くなることが明らかとなった. 酸化スケール組織については, 乾燥雰囲気で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成するが, 水蒸気含有雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成することが明らかとなった. また, 解離機構を進展させ, 水蒸気によって酸素の内方への供給が起こると共に, 外層スケール中の FeO の解離により生じた Fe が, Fe の過剰供給源となり, 水蒸気含有雰囲気中で酸化速度が増加するモ

水蒸気電解水素製造システム用ステンレス鋼の (水素 + 水蒸気) / 大気二相環境における高温酸化挙動

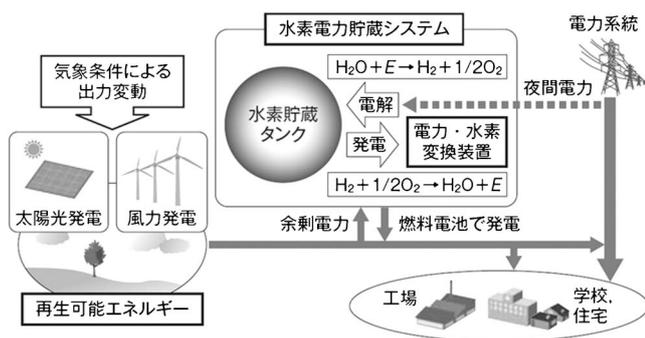
川田 康貴¹⁾ 今井 潔^{*} 鹿目 浩正^{*} 犬塚 理子¹⁾
長田 憲和²⁾ 米田 鈴枝¹⁾* 林 重成²⁾**

1. はじめに

脱炭素社会達成の観点から、再生可能エネルギーを用いた発電設備の導入が拡大している。天候などで大きく変動する再生可能エネルギー由来電力を系統に大量導入し主要電源の一つとして活用するには、出力変動や需給調整用の電力貯蔵システムが求められる。図1に示すような、水素をエネルギー貯蔵媒体に活用する蓄電・発電システム、いわゆる水素電力貯蔵システムは、再生可能エネルギー出力が増大して余剰電力が生じた際には水電解で水素を製造・貯蔵し、電力が必要ときには燃料電池で発電を行うもので、大規模電力を長時間貯蔵することに適している。このシステム実用化には、

高効率な水素製造技術が求められる。水素製造技術の中でも、固体酸化物形電解質を用いた作動温度600~1000°Cの高温水蒸気電解方式は、電解エネルギーの一部に熱を利用可能であるため、アルカリ形や固体高分子形等の方式に比較し原理的に電解電圧を低く抑え得ることから、高効率な水素製造が可能である。そこで我々は、SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell, 固体酸化物形電解セル) およびそれを使用した水蒸気電解水素製造システム(以下、SOECシステム)の高効率化や耐久性向上に関する検討を進めている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

SOECシステム実現に際しての課題の一つは、耐久性である。同システムは600~1000°Cの高温で運転されるため、構造材料には高温酸化に伴う材料劣化が懸念される。特に、セル構成部品であるセパレータやセルスタックへのガス導入・導出配管は、高温下で片側の面が大気、もう一方の面が水素と水蒸気の混合ガスという、材料を挟んで異なる二種類の雰囲気中に曝露される特殊な環境、いわゆる2相環境に曝露される。図2は、SOEC水蒸気電解モデル試験において、JIS-SUS316鋼製BA管(径6.35 mm, 肉厚1 mm)を用いたセルスタック導出配管で見られた2相環境大気側異常酸化の例であり、配管内部はH₂+H₂O環境、一方の配管外部は大気環境にて750°Cで1130時間電解試験した後の断面写真である。H₂+H₂O環境側には厚さ数μm程度の緻密な酸化スケールが生成しているのに対し、大気側には厚さ200μmを超える厚い酸化スケールが生成しているのみならず、大気環境であるにも関わらず水蒸気酸化に類似する多孔質な外層と厚い内層の2層スケール構造となっている。著者らのこれまでの検討では、同鋼の大気環境750°Cでの1000 hの酸化試験で



H₂O: 水 H: 水素 O: 酸素 E: エネルギー

図1 水素電力貯蔵システムの模式図。

* 東芝エネルギーシステムズ(株)エネルギーシステム技術開発センター; 1)スペシャリスト 2)エキスパート (〒230-0045 横浜市鶴見区末広町 2-4)

** 北海道大学大学院工学研究院; 1)助教 2)教授
High-temperature Oxidation Behavior of SOEC Stainless Steels under H₂+H₂O/Air Dual Atmosphere;
Yasutaka Kawada*, Kiyoshi Imai*, Hiromasa Kanome*, Riko Inuzuka*, Norikazu Osada*, Suzue Yoneda**, Shigenari Hayashi**
(*Energy Systems Research and Development Center, Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation, Yokohama. **Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: dual atmosphere, oxidation, hydrogen permeability, stainless steels, SOEC(Solid Oxide Electrolysis Cell)

2023年11月7日受理[doi:10.2320/materia.63.178]

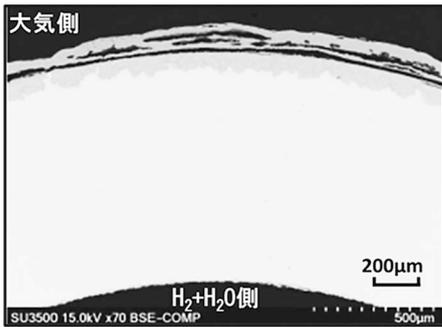


図2 SOECガス配管で見られた2相環境大気側異常酸化の例(SUS316鋼製BA配管, 750°C・1130h運転後).

は、厚さ数 μm 程度の薄い酸化スケール生成にとどまることから、このSOEC 2相環境大気側の酸化挙動は極めて特殊と考えている。

このような2相環境下での特殊な高温酸化挙動に関しては、Yang⁽⁴⁾、Rufner⁽⁵⁾、Zhao⁽⁶⁾、Alnegrenら⁽⁷⁾により、2相環境の大気側面で過酷な高温酸化が生じるといった報告があるが、未だ知見に乏しくその腐食機構解明と対策の立案には至っていない。

本報では、SOECセパレータとガス導入・導出配管材料に着目し、 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /大気2相環境に曝露した場合の高温酸化挙動について実験的に検討した例を紹介することで、上記課題解決の一助としたい。

2. 実験方法

(1) 供試材

供試材は、SOEC構造材料候補の例として表1に示す公称組成の、JIS-SUS316鋼、同SUS304鋼、同SUS310S鋼、同SUS430鋼の4種とした。以後これらをそれぞれ、SUS316鋼、SUS304鋼、SUS310S鋼、SUS430鋼と呼ぶ。2相環境曝露試験には、これら供試材を1mm厚さ・直径24mmの円盤状に成型し両面を#1000まで研磨した試料を用いた。

(2) 実験方法

供試試験片を2相環境に曝露するための試験治具断面を、模式的に図3に示す。円筒治具の上下開口部に試験片を装着し、同治具内部には任意組成の $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを流通させた。これにより、装着試験片の治具側の面は $\text{H}_2 +$

H_2O ガス雰囲気中に曝露される。一方、装着した試験片の他方の面は、大気雰囲気に曝露する構造とした。円筒治具内部に流す $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ガスが試験片との隙間から大気側へ遺漏することを防止するため、円筒治具と試験片の接触部にはリング状ガラスシールを設置すると共に、円筒治具の自重やバネ押し機構にてガス遺漏防止に必要な面圧を与えた。

このような構成の試験治具を円筒縦型電気炉内に設置し $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを流通しつつ所定温度にて所定時間保持することで、2相環境の高温曝露試験を実施した。

$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガス組成は、10 mol% $\text{H}_2 - 90$ mol% H_2O 、80 mol% $\text{H}_2 - 20$ mol% H_2O 、100% H_2 および100% H_2O の4水準とした。試験条件は、温度800°Cで1000h曝露とし、混合ガス組成10 mol% $\text{H}_2 - 90$ mol% H_2O のみ温度700°Cで1000hの試験も行った。ガス流量は治具1式あたり標準状態の体積流量に換算して100 mL/minとした。10 mol% $\text{H}_2 - 90$ mol% H_2O ならびに100% H_2O 試験は、蒸気発生器に所定組成と流量となるよう給水量制御して発生させた蒸気に適宜 H_2 ガスを混合する方法で、一方80 mol% $\text{H}_2 - 20$ mol% H_2O は所定の水蒸気分圧となる温度に制御した温水中へ H_2 ガスをバブリングする方法で、それぞれ得た。なお、水蒸気源となる給水はAr等で十分に脱気し、溶存酸素量が10 ppb以下となるよう管理した。

また、2相環境の試験結果と比較するため、大気中、10 mol% $\text{H}_2 - 90$ mol% H_2O 混合ガス中、80 mol% $\text{H}_2 - 20$ mol% H_2O 混合ガス中、100% H_2O 中、のそれぞれ4環境の単相環境試験も実施した。単相環境試験の場合は、供試材は2相環境と共通であるものの試験片形状は10 mm × 15 mm × 1 mmのクーポン状とした。単相環境水蒸気酸化試験並びに単相環境 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガス環境試験に於いても、水蒸気源となる給水は十分に脱気し、溶存酸素量を10 ppb以下となるよう管理した。

それぞれの環境で曝露した試験片を切断し、断面観察により生成した酸化皮膜の厚さを評価した。水蒸気酸化試験等で、外層皮膜が剥離脱落し内層のみが観察される場合は、内層酸化物厚さと脱落した外層厚さが等しいものと仮定して評価した。

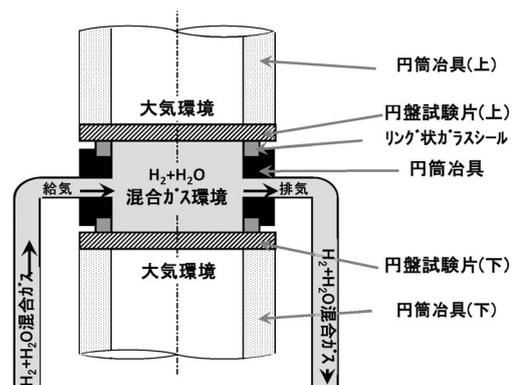


図3 2相環境材料曝露試験治具の模式図。

表1 供試材の公称組成(mass%)。

供試合金	Fe	Ni	Cr	Mo	C
SUS316鋼	Bal.	10~14	16~18	2~3	≤0.08
SUS304鋼	Bal.	8~10.5	18~20		≤0.08
SUS310S鋼	Bal.	19~22	24~26		≤0.08
SUS430鋼	Bal.		16~18		≤0.12

3. 実験結果

$H_2 + H_2O$ /大気 2 相環境でみられる酸化挙動の例として、10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境にて $800^\circ C \cdot 1000$ h 曝露した各供試材の大気側面に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さを、単相水蒸気ならびに単相大気環境にて同一温度・曝露時間で生成した皮膜と比較したもの⁽⁸⁾を図 4 に、同じく 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境にて $800^\circ C \cdot 1000$ h 曝露した各供試材の 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 環境側に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さを単相水蒸気ならびに単相 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 環境にて同一温度・曝露時間で生成したもの⁽⁸⁾との比較を図 5 に示す。

図 4 は前記 2 相環境の大気側に生成した酸化皮膜断面組織であるが、単相大気環境に生成する皮膜と比較し、2 相環境にすることで皮膜厚さが増大する傾向を示す供試材がある。たとえば SUS316 鋼は 61.8 倍、SUS304 鋼は 30.0 倍に増加しており、2 相環境化に伴い酸化量が増大する傾向が顕著である。この 2 相環境化に伴う酸化量増大については、フェライト鋼ではあるが中川ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が、配管の内部表面と水蒸気との反応にともなって生成する水素が配管金属内を透過して大気側の外面に移動することを実験にて把握しており、この外面大気側に透過した水素が大気側の酸化スケール形成

に影響を及ぼす、との仮説を示している。本報においても $H_2 + H_2O$ 混合ガス側の水素が大気側へ透過することの影響が考えられるが、単相水蒸気環境にて生成する酸化物量に比較しても遙かに多くの酸化物が生成していることが特徴である。なお、SUS304 鋼のようなオーステナイト鋼は水蒸気環境において水蒸気酸化特有の「 Fe_3O_4 」を主相とする外層スケールと $(Fe, Cr)_3O_4$ を主相とする内層スケールからなる二層構造⁽¹¹⁾のスケール(以下、水蒸気酸化特有の二層スケール)が形成するとされるが、本報においては薄い単層のスケールが形成されている。その原因については現時点で分かっておらず、給水の溶存酸素濃度の影響や平衡論・速度論から検討の余地がある。

図 5 は、同様な 2 相環境の 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 環境側に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さ、並びに単相 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 環境で生成した皮膜組織と厚さの比較である。図 4 に示した 2 相環境の大気側と同様に、2 相環境化により酸化皮膜厚さが増大する傾向を示す供試材があるものの、その増大傾向は 2 相環境の大気側に比較すると軽微であり 1.4~2.1 倍の範囲に収まっている。

図 6 は、SUS304 鋼にて $800^\circ C \cdot 1000$ h で 2 相環境大気側に生成した酸化皮膜厚さに対する、 $H_2 + H_2O$ 環境側水素濃度の影響⁽¹²⁾である。図 4 に示した 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O の場合のみならず、80 mol% $H_2 - 20$ mol% H_2O に於いても SUS304 鋼の大気側で加速的な異常酸化が生じている。更にこの大気側異常酸化は、 $H_2 + H_2O$ 環境側が 100% H_2 でも 100% H_2O でも同様に生じるが、 $H_2 + H_2O$ 混合ガス環境に比較するとやや軽微となっていることが特徴である。このような 2 相環境大気側の異常酸化に及ぼす $H_2 + H_2O$ 環境側水素濃度の影響は、SUS316 鋼においても同様に見られるも

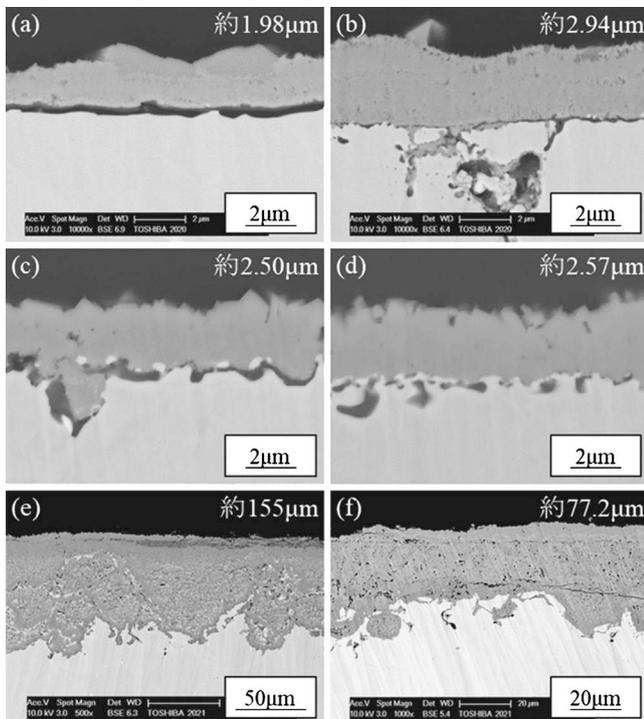


図 4 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境にて $800^\circ C \cdot 1000$ h 曝露後の大気側に生成した酸化皮膜断面組織と酸化皮膜厚さ(図内記載)、並びに単相水蒸気、単相大気環境との比較⁽⁸⁾(a) SUS316 鋼・単相水蒸気、(c) SUS316 鋼・単相大気、(e) SUS316 鋼・2 相環境大気側、(b) SUS304 鋼・単相水蒸気、(d) SUS304 鋼・単相大気、(f) SUS304 鋼・2 相環境大気側。

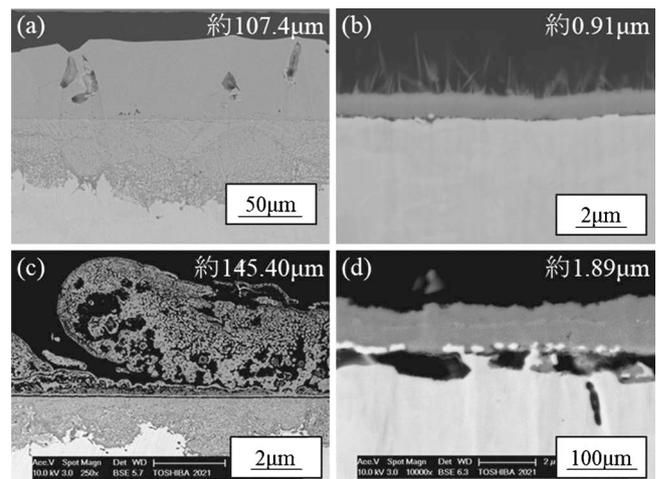


図 5 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境にて $800^\circ C \cdot 1000$ h 曝露後の 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 側に生成した酸化皮膜断面組織と酸化皮膜厚さ(図内記載)、並びに単相 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 環境との比較⁽⁸⁾(a) SUS316 鋼・単相 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 、(c) SUS316 鋼・2 相環境 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 側、(b) SUS304 鋼・単相 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 、(d) SUS304 鋼・2 相環境 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O 側。

のである。

図7は、この異常酸化に及ぼす温度の影響を明らかにするために、10 mol% H₂ - 90 mol% H₂O / 大気 2 相環境にて 700°C・1000 h 曝露した際に大気側に生成する酸化スケール断面組織を、800°C で異常酸化を示した SUS304 鋼と 800°C では顕著な異常酸化を示さなかった SUS430 鋼と比較した結果⁽¹³⁾である。SUS304 鋼について 700°C と 800°C の生成酸化皮膜厚さを比較すると、温度の上昇に伴いその厚さは増加している。一方、SUS430 鋼は、700°C では外層と内層の 2 層スケールとなりその厚さは約 23 μm に達するが、800°C では厚さ約 2~3 μm の単層スケールである。すなわち、SUS430

鋼は、700°C では SOEC 2 相環境の大気側で水蒸気酸化特有の二層スケールに類似した厚い 2 層スケール(以下、水蒸気酸化類似の厚い 2 層スケール)が生成するのにに対し、温度が 100°C 上昇するとこの大気側異常酸化が抑制される結果となっている。

これまで述べた SOEC 2 相環境の大気側で生じる異常酸化現象を生成した酸化皮膜の構造から検討するために、酸化皮膜断面の EPMA 面分析を実施した。図8は、10 mol% H₂ - 90 mol% H₂O / 大気 2 相環境 800°C・1000 h 曝露後の大気側において、単相大気中に比較し 30 倍の厚い酸化皮膜生成を示した SUS304 鋼において、(a) 単相大気環境、(b) 単相水

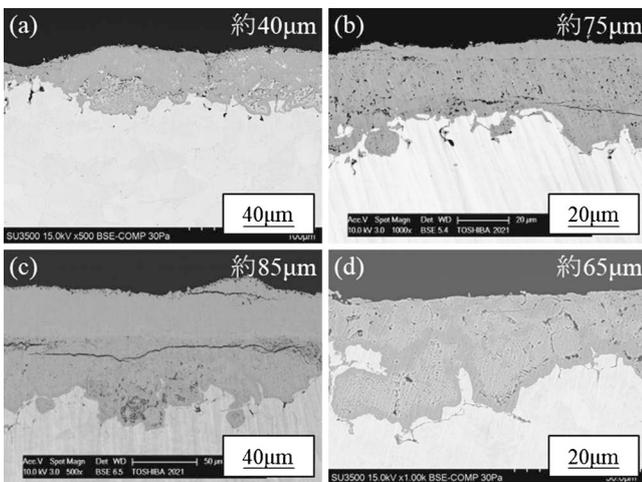


図6 2相環境にて800°C・1000 h 曝露後の SUS304 鋼の大気側に生成した酸化皮膜厚さ(図内記載)に及ぼす H₂ + H₂O 環境側の H₂ 濃度の影響 (a) 100% H₂O, (b) 10 mol% H₂ - 90 mol% H₂O, (c) 80 mol% H₂ - 20 mol% H₂O, (d) 100% H₂⁽¹²⁾.

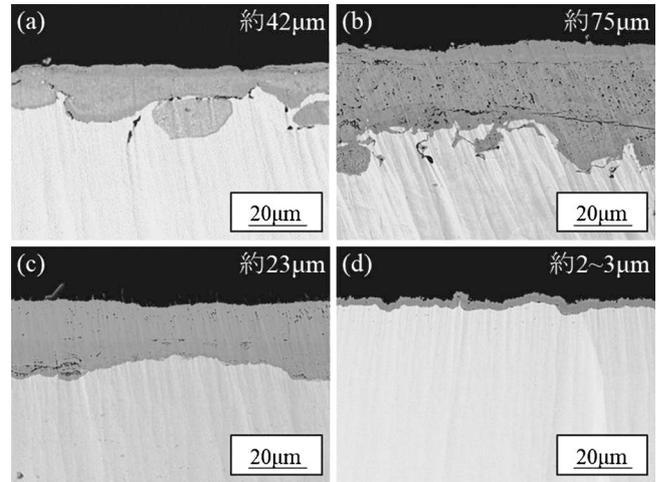


図7 10 mol% H₂ - 90 mol% H₂O / 大気 2 相環境にて 1000 h 曝露後の SUS304 鋼と SUS430 鋼の大気側に生成した酸化皮膜厚さ(図内記載)に及ぼす温度の影響 (a) SUS304 鋼・700°C, (b) SUS304 鋼・800°C, (c) SUS430 鋼・700°C, (d) SUS430 鋼・800°C⁽¹³⁾.

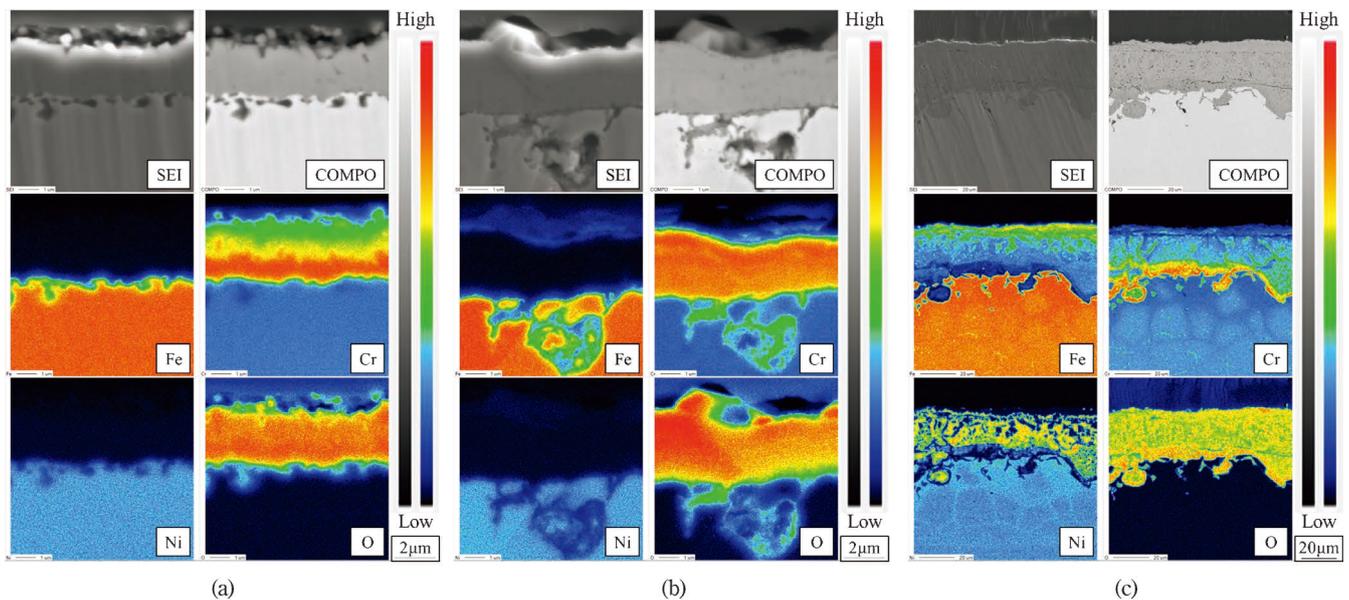


図8 SUS304 鋼の (a) 単相大気環境, (b) 単相水蒸気環境 ならびに (c) 10 mol% H₂ - 90 mol% H₂O / 大気 2 相環境の大気側, それぞれにて 800°C・1000 h 曝露後に生成した酸化スケール断面の EPMA 面分析結果。

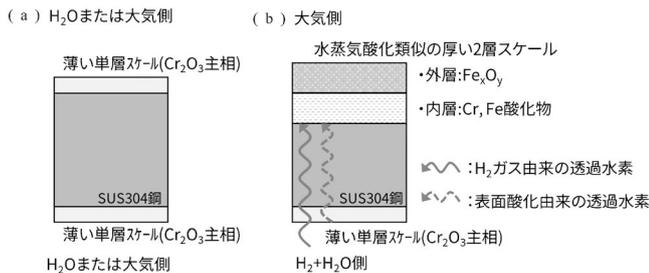


図9 SUS304鋼の(a) 単相大気・単相水蒸気環境の酸化スケール模式図および、(b) $H_2 + H_2O$ /大気 2 相環境の大気側の酸化スケール模式図と $H_2 + H_2O$ 側からの透過水素の模式図。

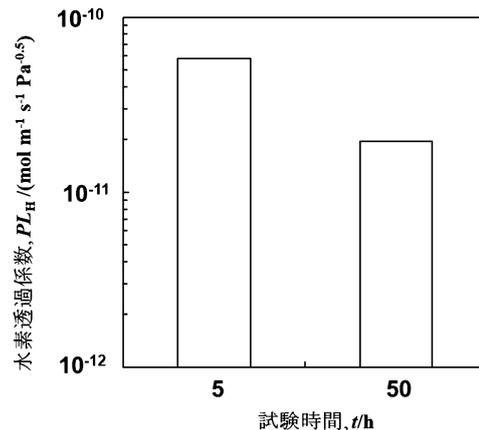


図10 SUS304鋼の3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar / Ar$ 2 相環境における水素透過係数の加熱時間依存性(800°C)。

蒸気環境ならびに(c) 10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境の大気側のそれぞれで、800°C・1000 h 曝露後に生成した酸化皮膜断面の EPMA 面分析結果を比較したものである。

SUS304鋼では、単相大気中のみならず単相水蒸気環境中においても Cr_2O_3 を主相とする薄い単層スケールが生成したことから、本報の単相水蒸気酸化試験条件では前述した水蒸気酸化特有の二層スケールが生成しない結果である。これに対し、10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境の大気側に生成したスケールは、2 層スケールの外層が剥落し内層のみ残留しているものの、その内層は (Fe, Ni) $(Cr, Fe)_2O_4$ とされる多孔質なスピネル酸化物層である。これより、SUS304鋼においては、10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境とすることで、大気側環境であるにも関わらず、水蒸気酸化に類似の厚い 2 層スケールが生成する挙動に変化していることが特徴である。なお、SUS304鋼の 2 相環境の $H_2 + H_2O$ 側においても同様に EPMA 面分析を行い、 Cr_2O_3 を主相とする薄い単層スケールの生成を確認している。

以上、単相大気や単相水蒸気環境であっても Cr_2O_3 を主相とする薄い単層スケールを形成した SUS304鋼が、10 mol% $H_2 - 90$ mol% H_2O /大気 2 相環境の大気側では水蒸気酸化類似の厚い 2 層スケール構造に変化する特異な現象は、SUS316鋼でも共通して見られた。さらには、2 相環境の $H_2 + H_2O$ 環境側が 80 mol% $H_2 - 20$ mol% H_2O 条件においても共通してみられる現象であった。

上記の特異な現象について SUS304鋼を例とした模式図を図 9 に示す。(a) は単相大気・単相水蒸気環境における Cr_2O_3 を主相とする薄い単層スケール構造を模式的に表したものであり、(b) は $H_2 + H_2O$ /大気 2 相環境大気側における水蒸気酸化類似の厚い 2 層スケール構造および $H_2 + H_2O$ 側の Cr_2O_3 を主相とする薄い単層スケール構造と同側からの透過する水素を模式的に表したものである。前記特異な現象が SUS304鋼において 2 相環境 $H_2 + H_2O$ 側が $H_2 + H_2O$ 混合ガスのみならず 100% H_2 でも 100% H_2O でも同様に生じたことから、透過する水素には $H_2 + H_2O$ 側に含まれる H_2 ガス由来の水素と、中川ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾同様に $H_2 + H_2O$ 側の表面と水蒸気との反応にともなって生成する表面酸化由来の水素があると

考えている。著者らは、 $H_2 + H_2O$ /大気 2 相環境の $H_2 + H_2O$ 側から大気側へ透過する水素が、大気側の酸化スケール生成挙動に影響を及ぼすとの仮説を立てており、検証のための試験・分析等を進めている。

4. 異常酸化機構の検討

図 9 に示した仮説検証のために、SUS304鋼に着目して水素透過挙動を 800°C で調査した。図 10 は、SUS304鋼の厚さ 1 mm の板状試料に対し、片側の環境を 3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar$ 、もう一方の環境を Ar とするいわゆる 2 相環境とし、800°C に保持した状態で Ar 側環境へ透過する水素量から水素透過係数を求め、これに及ぼす試験時間の影響を整理したものである。試験の初期段階である 5 h 時点の水素透過係数に比較して 50 h 時点の水素透過係数は減じる傾向を示す。800°C の 3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar$ 環境における平衡解離酸素分圧と Cr_2O_3 のそれを比較すると 3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar$ 環境の方が明らかに高いので⁽¹⁴⁾、同環境においても SUS304鋼表面には Cr_2O_3 などの酸化皮膜が生成すると考えられる。従って、図 10 の試験時間に伴う水素透過係数の低下は、3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar$ 環境側に生成する酸化皮膜の成長に起因すると考えられる。このような酸化皮膜の影響はあるにせよ、3.6 mol% $H_2 - 10$ mol% $H_2O - Ar / Ar$ 2 相環境において、 $H_2 + H_2O$ 環境から Ar 環境側へ水素が透過する事実は興味深い。これより SOEC 2 相環境の大気側で生じる異常酸化も、 $H_2 + H_2O$ 環境側から大気側へ透過する水素が影響しているものと考えられる。

このような透過水素の影響は、SUS430鋼で見られた 2 相環境大気側の特異な温度依存性からも類推できる。鋼やステンレス鋼中の水素の拡散係数の活性化エネルギーが ~60 kJ/mol 程度⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾であるのに対し Cr の拡散係数のそれは 200~300 kJ/mol 程度⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾と大きいことから、水素透過の流束と Cr_2O_3 保護皮膜を維持するに要する合金からの Cr 供給流束

高次ハーフホイスラー熱電変換材料の探索

今里和樹*

1. はじめに

この度、本会より Young Leader International Scholar として選出され、またこのような寄稿の機会をいただき、心より感謝します。2021年に Northwestern 大学で博士号を取得したのち、現在は産業技術総合研究所で主任研究員を務めております。昨年末からはドイツマックスプランク研究所での在外研究も開始いたしました。本研究は私が産総研に着任してから開始した最近の研究結果について、ご紹介させていただきます。本研究の詳細につきましては、原著論文⁽¹⁾をご参照いただければ幸いです。

2. 研究背景

カーボンニュートラル、省エネルギーといった重要課題の解決に向けて、幅広い温度域で捨てられている廃熱の有効利用が求められる。廃熱から直接発電できる熱電変換材料は、エネルギー効率の向上と環境に優しい技術への大きな要求から注目されている⁽²⁾⁽³⁾。熱電変換材料の最大性能は、無次元性能指数 $zT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ で評価される。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度である。 κ は熱伝導率で、電子熱伝導率 κ_e と格子熱伝導率 κ_L の和である。熱電特性を向上させる一つの方策として、合金化、ナノ構造化、粒界散乱などによって格子熱伝導率 κ_L を低減させる戦略が知られている。

高性能熱電変換材料として注目されるハーフホイスラー材料は優れた電気特性、機械特性をもつ一方で、本質的に高い熱伝導率に悩まされている。本稿では価電子バランスの概念に基づいた高次ハーフホイスラー(ダブル・トリプル・クア

ドラプル)ハーフホイスラーの合成により、低熱伝導率を示す新材料合成を目指す戦略を紹介する。組成の組み合わせが豊富であることから新たな機能性材料探索の場としても有望であり、ハーフホイスラー系で大幅な熱電性能の向上を達成することができれば、機械的強度、高温安定性の高い熱電変換材料の実現につながるため、社会実装に向けても大きな進展が期待される。

3. 高次ハーフホイスラー材料の開発

(1) ハーフホイスラー熱電変換材料

ハーフホイスラー材料(以下 HH, 化学式: XYZ)は, X, Y, Z 三つの元素からなる(図 1)。多様な構成元素によるデザイン可能な物性をいかし、多機能金属間化合物として研究が進んでいる(透明導電性薄膜: TaIrGe, トポロジカル材料: HfIrAs など)⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。3 元系 HH の組成は、18 電子法則(価電子バランス則)に基づき構造を安定化させ、半導体的性質を示す。例えば ZrNiSn の価電子バランス(Net Valence, NV)各原子の持つ価電子を数えると $NV = 4(\text{Zr}^{+4} \text{s}^0 \text{d}^0) + 0(\text{Ni}^{+4} \text{d}^{10}) - 4(\text{Sn}^{-4} \text{s}^2 \text{p}^6) = 0$ となる。

HH 材料は中・高温用熱電変換材料としても有望である。既存の熱電変換材料は高温での性能低下や機械的特性に問題があり、大規模な実用化には至っていない。機械的特性の高い HH 系で高い熱電性能を達成できれば、“実用的な”高温熱電変換材料の実現につながる。熱電変換材料のエネルギー変換効率を向上させるには電気を流し、熱を流さない、相反する性質が求められる。HH 材料は高い電気特性を持つ一方、本質的に高い熱伝導率に悩まされているため、格子熱伝導率 κ_L を低減することが長期的信頼性を考慮した実用的な熱電変換材料の開発に向けた至急命題である。

* 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター；主任研究員(〒305-8568 つくば市小野川16-1)マックスプランク固体化学物理学研究所；客員研究員

Exploration of Higher-order Half-Heusler Thermoelectric Materials; Kazuki Imasato (Global Zero Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba. Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Str. 40, Dresden 01187, Germany)

Keywords: thermoelectrics, thermal conductivity, Seebeck coefficient, half Heusler, alloying

2023年11月28日受理[doi:10.2320/materia.63.184]

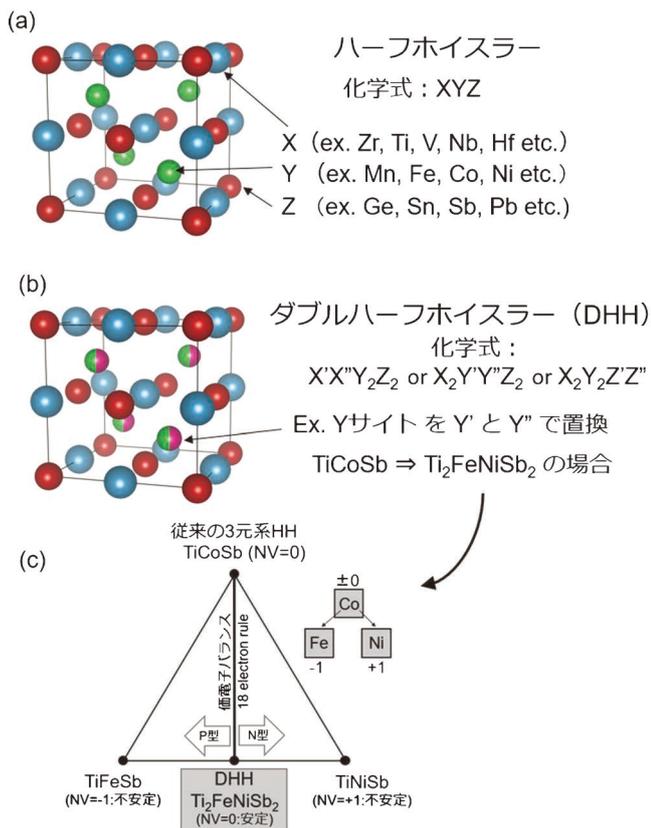


図1 ハーフホイスラー合金 XYZ の結晶構造の模式図。ダブルハーフホイスラー合金 (化学式: $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, $X_2Y_2Z'Z''$ も可能) は, 異価元素置換による新規熱電変換材料組成設計戦略である。(オンラインカラー)

(2) 高次ハーフホイスラー材料の定義と設計

格子熱伝導率低減する戦略として, X, Y, Z', Z'' 4つの元素で構成されるダブルハーフホイスラー $X_2Y_2Z'Z''$ (以下, DHH) やトリプルハーフホイスラー $X_3Y_3Z'_2Z''_2$ (以下, THH) さらにクアドラプルハーフホイスラー $X_4Y_4Z'_2Z''_2$ (以下, QHH) の合成が提案されている⁽⁷⁾。DHH, THH, QHHは18電子法則に基づき異価数元素置換(Z' と Z'' は等価ではない)を行った安定な四元系ハーフホイスラー化合物と定義され, これらを高次ハーフホイスラーと呼ぶ。“ダブル”, “トリプ

ル”, “クアドラプル” は式単位の二重化, 三重化, 四重化をそれぞれ意味し, 同様の定義はダブルペロブスカイト⁽⁸⁾ (通常の ABO_3 に対して $A_2B'B''O_6$) にも用いられている。この戦略を HH 材料に適用し, 高次ハーフホイスラーを合成することによって, 熱電性能を向上させる取り組みが行われている。

HH 相の4元系組成は日常的に研究されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾が, これらは同族元素を用いた等価元素による置換(例: $Ti_{0.5}Zr_{0.5}NiSn$) または少量のドーパント添加(例: $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$) であるためダブルペロブスカイトのような特定の原子サイトにおいて秩序を持ちやすい化合物は形成しない。上記のような元素置換において不純物析出や相分離が問題となることも多く, 2種の異価数元素を導入するといった大胆な置換戦略はとられていない。高次ハーフホイスラーのコンセプトでは, あえて価数の異なる2種の元素を同時に導入する。価数バランスを保つユニークな組成を設計することで, 構造を安定化するとともに, 同族元素置換(合金化)よりも秩序化した結晶構造をとりやすくなる。例えば DHH の一種である $Ti_2FeNiSb_2$ の価電子バランスは, $NV = 8(2Ti^{+4} s^0 d^0) - 2(Fe^{-2} d^{10}) + 0(Ni^0 d^{10}) - 6(2Sb^{-3} s^2 p^6) = 0$ となり, 従来の18電子法則を満たす新たな組成を設計することができる。

高次ハーフホイスラーと, 従来から研究されている等価置換による合金化(例えば, $TiNiSn-ZrNiSn$) 材料の相違は相図からも説明することができる。等価置換, DHH, THH のそれぞれの組成-温度相図スケッチを図2(a)-(c)に示す。等価合金が高温でのみ全組成範囲において安定な固溶体を形成するのに対して, 価電子バランスを考慮した高次ハーフホイスラーはその特定の組成の周辺であれば低温でも安定な化合物である。このように高次ハーフホイスラー戦略は価電子バランスに基づいた組成決定により意識的に安定かつ半導体的性質をもった組成を設計することを可能にする。

(3) 高次ハーフホイスラー合成による格子熱伝導率の低下

格子熱伝導率 κ_L の低減には欠陥の導入や合金化によるフォノン散乱が広く用いられるが, その多くは同時にキャリアの伝導も阻害してしまう。 κ_L が単位格子あたりの原子数(N)に依存することに注目すると, 原子数N増加による格子熱伝導率低減戦略は, 従来の欠陥導入と異なり, 秩序化し

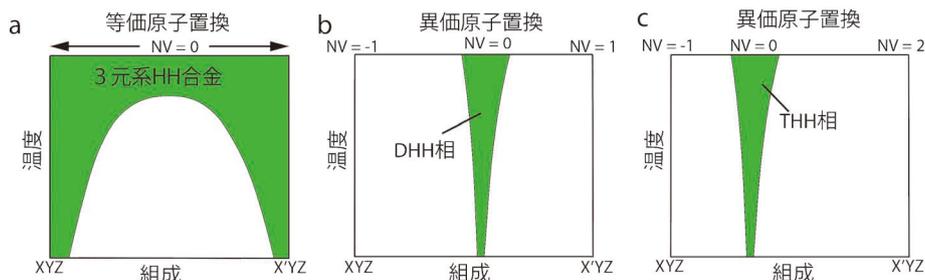


図2 (a) 従来型3元系HH, (b) DHH, (c) THH の温度依存性擬二元系相図の模式図。ホイスラー単相領域(緑色で示す)は, 価電子バランスの取れた $NV=0$ 組成の近くに形成されることが多い。Reproduced from Ref. 1 with permission from the Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

た結晶構造を保つため、電子移動度を低下させることなく、格子熱伝導率のみを低減できる可能性がある。

N が大きく、結晶構造の複雑な材料では、フォノン群速度 (v_g) が低い光学モードを相対的に増やすことができるため、理論的には κ_L が小さくなる⁽³⁾。例えば、N が大きい材料の例として、 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (N = 624, 格子熱伝導率 $\kappa_L = 0.7$ W/(m K)) や $\text{Yb}_{14}\text{AlSb}$ (N = 104, 格子熱伝導率 $\kappa_L = 0.6$ W/(m K)) が挙げられる⁽³⁾。しかし、三元系 HH の N は非常に小さく (N = 3), その結果理論的には、 κ_L も非常に高い (合金化, ナノ構造化が行われないものでは 10 W/(m K) 以上)。実効的な N を増やすことでキャリアの伝導を阻害することなく格子熱伝導率の低下を実現する新たな熱電性能向上戦略が高次ハーフホイスラー合成による結晶学的優位性である。

一方で、これまで報告されたダブル・トリプルハーフホイスラー組成では⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾, どの材料も置換サイトにおいて完全に無秩序化した結晶構造が報告されている。これは規則化した高次ハーフホイスラーと無秩序な配置をもつハーフホイスラーのエネルギー差が小さいため、室温, 合成温度付近では規則的な配列を持つ高次ハーフホイスラーの合成が難しいためと考えられている。無秩序化した高次ハーフホイスラーにおいても大幅な格子熱伝導率の低下が観測されているものの、この場合は合金散乱による格子熱伝導率の低下が大きく寄与していることが考えられるとともに、キャリアの移動度の低下が激しいため、正味の熱電性能はそこまで向上しない⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。両者の生成エネルギーの差はこれまでフルホイスラー材料などの規則化, 相変化において観測されているものと同程度と考えられているため、今後、合成方法やアニール条件の調整により、大きな単位格子を持つ規則化された高次ハーフホイスラーを合成し、キャリアの伝導を阻害することなく熱伝導率の低下を実現できるかどうか今後この材料系の進展を左右する。

(4) 高次ハーフホイスラー合成による探索可能組成の大幅な拡張

高次ハーフホイスラーの価電子バランスを考慮した新規材料組成設計戦略は熱伝導率の低減に加えて元素の組み合わせが大幅に増えるとともに、毒性のある元素や、高価な元素を避けて材料設計を可能にする。TiCoSb の例では Co サイト (XYZ における Y サイト) に Fe, Ni が導入可能になるように、DHH には新しい元素の可能性が加わる。X, Y, Z 各サイトにおいて $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''ZZ_2$, $X_2Y_2Z'Z''$ の合成が可能であり、その組み合わせは主に元素周期表における同族元素の置換しか許容しない従来の三元系 HH 化合物数の比ではない。

三元系 HH 材料の研究は何十年にわたって行われてきた。715種類の合成可能な組成のうち60%以上が報告され、幅広く研究されている(図3)。同族元素置換による熱伝導率の低減, 異価元素の導入によるキャリア濃度の調整は国内外で行われていて、 $zT = 1.5$ (変換効率10%程度) に迫る高性能を示

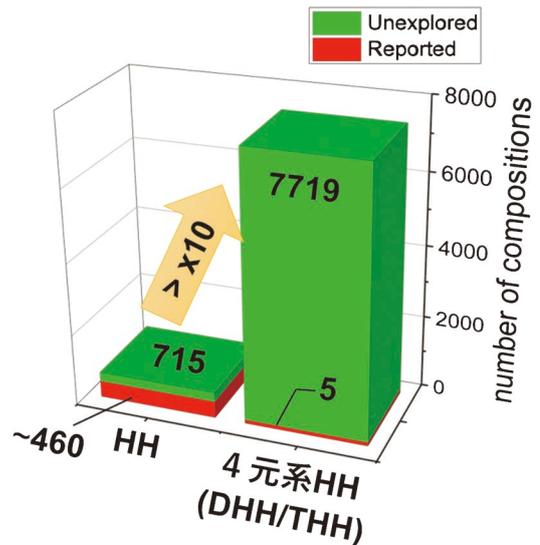


図3 DHH/THH を含む 4 元系 HH の組成の組み合わせは、従来の 3 元系ハーフホイスラー合金 (HH) に比べ、約10倍となり、膨大な材料探索プラットフォームとなり得る⁽⁹⁾。(オンラインカラー)

している⁽¹²⁾。一方、4 元系の DHH は10倍の7719種類もの組み合わせ組成が存在するにもかかわらず、そのうち1%以下(10組成程度の実験的合成結果)のみしか報告されていない。ここ数年の報告を除くと、網羅的な合成実験のなかで偶然生成された系も多く、熱電性能向上を目的とし、戦略的に探索を行った例は限られている。第一原理計算による構造安定性調査においては、300を超える DHH が秩序化された $N > 3$ の結晶構造を基底状態として持つと予想された⁽⁷⁾ことから、今後様々な組成で合成実験, 分析が行われていくことが期待される。

加えて、疑三相系(図1(c))における DHH-三元系 HH の合金組成(図1(c)の価電子バランスライン)はさらなる熱伝導率の低減, キャリア濃度最適化の可能性を示している。価電子数のバランスに着目すれば置換元素の比を変えることで P 型, N 型をコントロールすることが可能である。HH 系を超える柔軟な物性デザイン性と元素の組み合わせの豊富さは機械学習や計算化学とも相性が良く、実験・計算で高次ハーフホイスラーの有効性を証明することは興味深いトピックとなるだろう。

(5) トリプルハーフホイスラー合成による格子熱伝導率の低下

本セクションでは TMS 学会でも発表させていただいたトリプルハーフホイスラー $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の合成に関する著者の研究⁽¹⁾を紹介する。 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の価電子バランスは $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ ($NV = 4(2 \text{Mg}^{+2} s^0 d^0) + 5(\text{V}^{+5} s^0 d^0) + 0(3 \text{Ni}^0 d^{10}) - 9(3 \text{Sb}^{-3} s^2 p^6) = 0$), となり、こちらも18電子法則を満たす。 MgNiSb ($NV = -1$) と VNiSb ($NV = 2$) をモル比 2 : 1 の比で混ぜ合わせ、価電子のバランスを実現した組成とも考えることができる。合成はまず、原料である Mg, V, Ni, Sb を化学

量論組成に基づき秤量した。これをアーク炉で溶解後、ボールミルによって機械合金化、粉末化し、トリプルハーフホイスラー $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ を合成した。容器から取り出した粉末を高温焼結し、ペレット型サンプルを得た。焼結温度の異なるサンプルや組成の異なるサンプルにおいて、X線回折測定や走査型電子顕微鏡によって相の同定、異相の有無を比較した。その後、ペレット型材料から測定用サンプルを切り出し、室温から 800 K におけるゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率を測定した。

合成した $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ 試料において、結晶構造はハーフホイスラーと同じ F-43m であることが確認された。これまで報告されているダブルハーフホイスラーの研究と同様に現段階では置換サイト (Mg, V サイト) における規則化は研究室レベルの X 線回折実験では確認できておらず、無秩序化した配置を取っていると考えられている。トリプルハーフホイスラー組成 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ を構成する三元系ハーフホイスラー組成 MgNiSb , VNiSb はともに不安定かつ、金属的性質を示す。一方で、正味の価電子数が 0 になるように組成を調整したトリプルハーフホイスラー組成では小さなバンドギャップを持ち、ゼーベック係数の大きい (約 $110 \mu\text{V K}^{-1}$) 半導体的性質が観測された⁽¹⁾。合成時に Mg 量が減少し THH 組成から組成のずれが生じたと考えられる試料においては XRD 測定, SEM 測定により、主相となるハーフホイスラー相とともに Ni-Sb 合金が異相として検出された。組成ずれを起こしたこの試料においてはゼーベック係数も小さくなってしまっていることから、THH 組成を保つように Mg の量をコントロールすることで異相の少ない試料を合成することが熱電性能を高めるための必要条件だと考えられる。

測定された THH, $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ の格子熱伝導率は対応する (注: $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ は ScNiSb の Sc サイトを Mg と V で置換した組成と考えられる) 三元系ハーフホイスラーである ScNiSb ($8 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも大幅に低い格子熱伝導率 ($2.0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示した (図 4)。秩序構造は確認されていないことから、この熱伝導率の低下は主に合金散乱によるものだと考えられる。しかし、合金散乱の影響はキャリアの移動度にも大きく作用し 700 K 付近で出力因子が $1.0 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、無次元性能指数 $zT=0.17$ という性能となった。

探索可能組成の大幅拡張の可能性に加えて、高次 HH のもう一つの利点は、構成元素の元素比率を調整することによって、キャリアのタイプを簡単に制御できることである。原理的には、組成制御によってホール過剰または電子過剰のいずれかに変化させることで、P 型と N 型の特性を制御することが可能である。これによって P 型と N 型の THH $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ 系材料を母組成とする素子から熱電モジュールを作製することができる。熱電モジュールを製造する場合、P 型と N 型の材料間の物理的特性の違いを最小限に抑える必要がある。例えば、熱膨張係数 (CTE) にわずかな違いがあっても、大きな温度差のもとではクラックの形成やモジュールの劣化につながる可能性がある。そのため、P 型と N

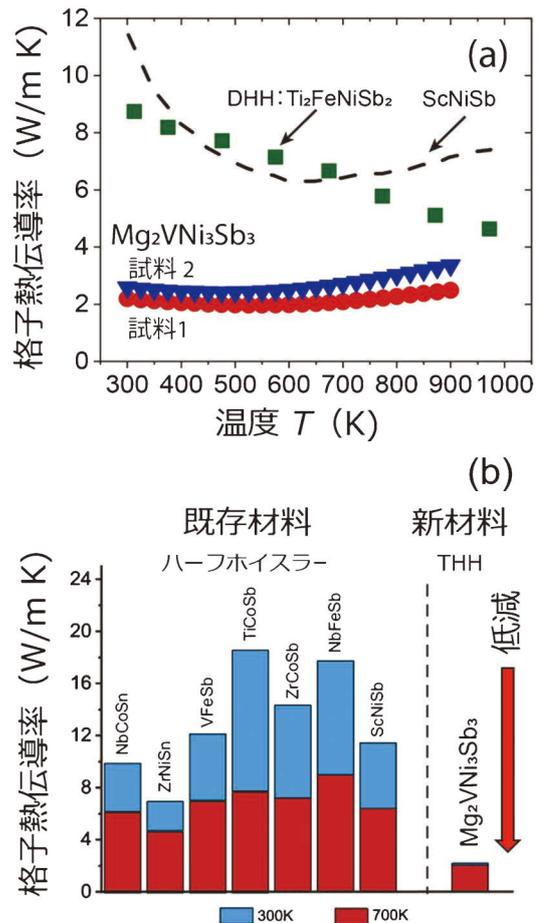


図 4 (a) THH: $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ (試料 1, 2 は再現性の確認) と 3 元系 HH 化合物である ScNiSb および DHH 化合物である $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ⁽³⁾⁽⁵⁾ の格子熱伝導率の温度依存性. (b) 300 K および 700 K における格子熱伝導率の比較 $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$, NbCoSn ⁽¹³⁾, ZrNiSn ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, VFeSb ⁽¹⁶⁾, TiCoSb ⁽¹⁷⁾, ZrCoSb ⁽¹⁸⁾, NbFeSb ⁽¹⁶⁾, ScNiSb ⁽¹⁹⁾. Reproduced from Ref. 1 with permission from the Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

型の両方を同じ母組成で設計することは、実用的な熱電変換材料の開発に関連する重要な因子となり得る。これらの結果は、高次 HH が単に新しい組成を設計するためだけでなく、高い耐久性を持つ熱電モジュールを作るためにも有効であることを示唆している。

以上のようにトリプルハーフホイスラーの合成は金属間化合物の広大な組成空間を探索する一步として有益であり、今後置換元素サイトの規則性制御やキャリア濃度の調整などさらなる研究開発により熱電性能をさらに高めていくことが期待される。

4. 結 言

18 電子法則に基づき異価数元素置換を行った安定な四元系ハーフホイスラー化合物、高次ハーフホイスラー材料の合成による熱電性能向上戦略を紹介した。理論的には秩序化により大きな単位格子を持ち、キャリア移動度への影響を最小

電磁場の直接観察と相対性理論(第3回)

～電子の集団運動の直接観察～

進藤大輔*

3.1 はじめに

前回の第2回の講義では、電子線ホログラフィーの原理を説明し、その応用例として、トナー粒子の電場の解析、高温超伝導体の磁束量子の観察について解説した。本講義では、電子線ホログラフィーの新しい応用展開として、電子の集団運動の観察について紹介する。材料の電磁気特性は、多様な電子の振る舞いを起源としており、その挙動を直接観察することの意義は大きい。

また、電子挙動の直接観察は、次回の講義で触れる電子の点電荷としての振る舞いと干渉・回折効果を示す波動としての振る舞い、いわゆる粒子と波動の二重性を理解する上で重要である。さらに、第1回の講義で述べた、電荷保存則をナノメートルスケールで確認する上でも大きな意義を持っている。

3.2 絶縁体の帯電現象と2次電子の集団運動⁽¹⁾⁽²⁾

電子が試料表面から放出され、移動する様子を観察するには、電子顕微鏡の電子銃などを試料室にセットし、電圧を印加しながら観察することが考えられるが、得られる電気シグナルは微小で、電子の移動を可視化することは、一般に困難である。一方、生物試料をはじめとして、絶縁体を電子顕微鏡で観察すると、2次電子が放出され、試料は次第に強く帯電する。図3・1には、その様子が模式的に示してある。図3・1(a)の電子線照射初期には、試料から2次電子が試料外部に放出され、試料はプラスに帯電する。絶縁体試料では、導体と異なり、電子の基板等の外部から補給がないため、時間

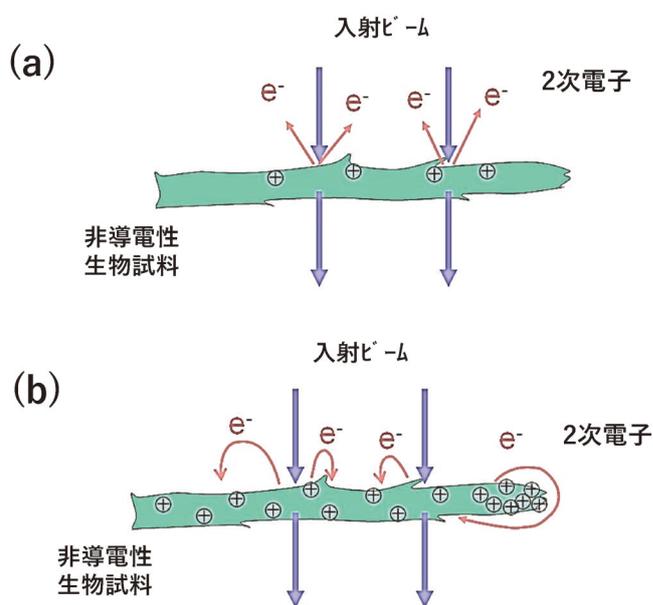


図3.1 生物試料の電子顕微鏡観察時に生ずる帯電現象の模式図。(a)電子線照射初期。(b)長時間あるいは強い電子線照射時の帯電現象。

経過とともに次第に強く帯電し、その結果、一度試料外へ放出された2次電子が試料表面に引き寄せられる(図3・1(b))。一方、試料表面では、すでに存在する電子の斥力を受けることとなり複雑な挙動を呈する。その結果、2次電子は、試料表面に蓄積したり、試料先端で周回運動を生じることになる。図3・2には、ネズミの坐骨神経の微細線維を、次第に電子線強度を大きくした場合の観察例が示されている。

* 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 — 3. Direct Observation of Collective Motions of Electrons —; 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.63.189]

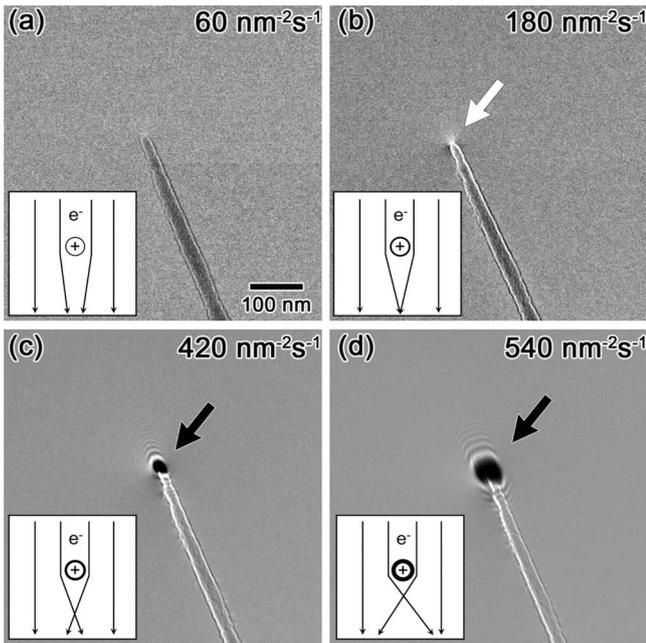


図3-2 ネズミの坐骨神経の微細線維の過焦点(オーバーフォーカス)で観察された透過電子顕微鏡像。電子線強度の増大と共に、蛍光板上で、微細線維先端の像コントラストが、(b)ではビームの収束に伴い明るく、(c)と(d)ではビームの発散により暗く観察される様子が、それぞれ白と黒の矢印で示されている。

針状試料先端部で特に強い帯電が生じ、入射電子が次第に強く偏向されて、ビームの収束による白から、ビームの発散による黒へとコントラストが変化している。

3-3 2次電子の集団運動の観察の原理⁽¹⁾⁽²⁾

図3-3に、電子線ホログラフィーの振幅再生法による、電子の集団運動の可視化原理を模式的に示す。図3-3(a)の左下には、定常的な帯電状態にある試料を示してある。試料内部には、2次電子の放出によって生じたホールが存在し、試料全体としてはプラスに帯電している。試料表面には、低エネルギーで放出され表面に引き寄せられた2次電子が存在しており、より高いエネルギーを持つ2次電子が、複雑な電場環境下で、左上から右下方向へ移動している様子がa-1からa-3に示されている。ここで、主な2次電子のもつエネルギーは数eVから十数eV程度である。一方、200 keV~300 keVのエネルギーをもつ高エネルギーの入射電子はその約100倍のスピードを持っており、近似的に入射電子は、静止した2次電子の分布が作る電場を感じるようになる。したがって、最初の入射電子は、図a-1の配置の電場を、あとから入射する電子は、a-2、a-3の配置の電場をそれぞれ感じるようになる。

最初の入射電子が、a-1の状態に対応する電場を感じたとすると、そのホログラムには、b-1に示す干渉縞が形成される。同様に、続いて入射する電子により、b-2、b-3のホログラムがそれぞれ形成される。最終的に得られるものは、こ

うした干渉縞の変化の平均であり、2次電子が集団で移動し、電場が乱れている領域の干渉縞のコントラストが低く観測されることになる。したがって、図cに示すように、c-2の集団で電子が移動している領域のフーリエ変換図形には、大きなバックグラウンドが生じることになる。本講義第2回で説明したように、フーリエ変換図形の一部を選択して振幅分布を再生すると、バックグラウンドの形成に伴う、振幅の低下が生じ、振幅再生像には、暗いコントラストが生じる。このコントラストを、(d)のように、干渉縞のレジビリティと対応させて、カラー表示することにより、絶縁体表面で2次電子が集団運動している領域が赤や黄の明るい領域として可視化できることになる。

3-4 生物試料表面での2次電子の集団運動の観察⁽¹⁾⁽²⁾

図3-4(a)は、ネズミの坐骨神経の微細線維(緑)周辺で、2次電子の定常的な周回軌道(赤及び黄の領域)を示す振幅再生像である。(b)では、挿入したタングステンの探針に5Vの電圧を印加すると、軌道径が短くなる様子が観察されている。一方、図3-5は、図3-4の撮影条件に比べ、比較的弱い入射電子線量で観察されたもので、枝分かれした微細線維間に次第に2次電子が蓄積の様子が捉えられている。(a)は、観察初期のもので、枝分かれした微細線維周辺の振幅再生像は一樣に暗い青色を呈しており、2次電子による大きな電場の乱れは観察されていない。これに対して、(b)や(c)では、枝分かれした微細線維間に、時間経過と共に、赤及び黄の明るいコントラストが明瞭となり、その場所も時間と共に変化する様子が捉えられている。

3-5 各種絶縁体表面での2次電子の挙動の観察

図3-6には帯電したエポキシ樹脂薄膜周辺での2次電子挙動の観察例を示す。(a)は、エポキシ樹脂をマイクロトームにより切削して得られた位相再生像である。試料電位をパラメータとして求めた(b)の位相再生像のシミュレーション結果との比較より、試料表面の電位は約1.2Vであることがわかる。(c)は振幅再生像であり、上述した生物試料の場合と同様、エポキシ樹脂表面近傍の赤や黄を呈した領域は、試料表面と激しく相互作用している2次電子の密度の大きい領域に対応する。特に矢印を付した凹形の表面では、赤や黄の明るい領域が広く分布し、図3.5の枝分かれした線維の場合と同様、顕著な2次電子の蓄積が生じていると理解できる。

一方、上記マイクロトームで薄片化した試料の両面に弱いGaイオンを照射した後に得られた位相再生像が(d)である。(e)のシミュレーションの結果から、エポキシ樹脂の電位は約1.0Vで(b)よりわずかに小さい値となっているが、ほぼ同様の帯電状態を示している。(f)は照射後の振幅再生像であり、エポキシ樹脂表面近傍では(c)で観察された2次電子の密度が大きい赤や黄の領域は認められない。これは、試料表面に照射したGaを介して、2次電子が基板へ移動

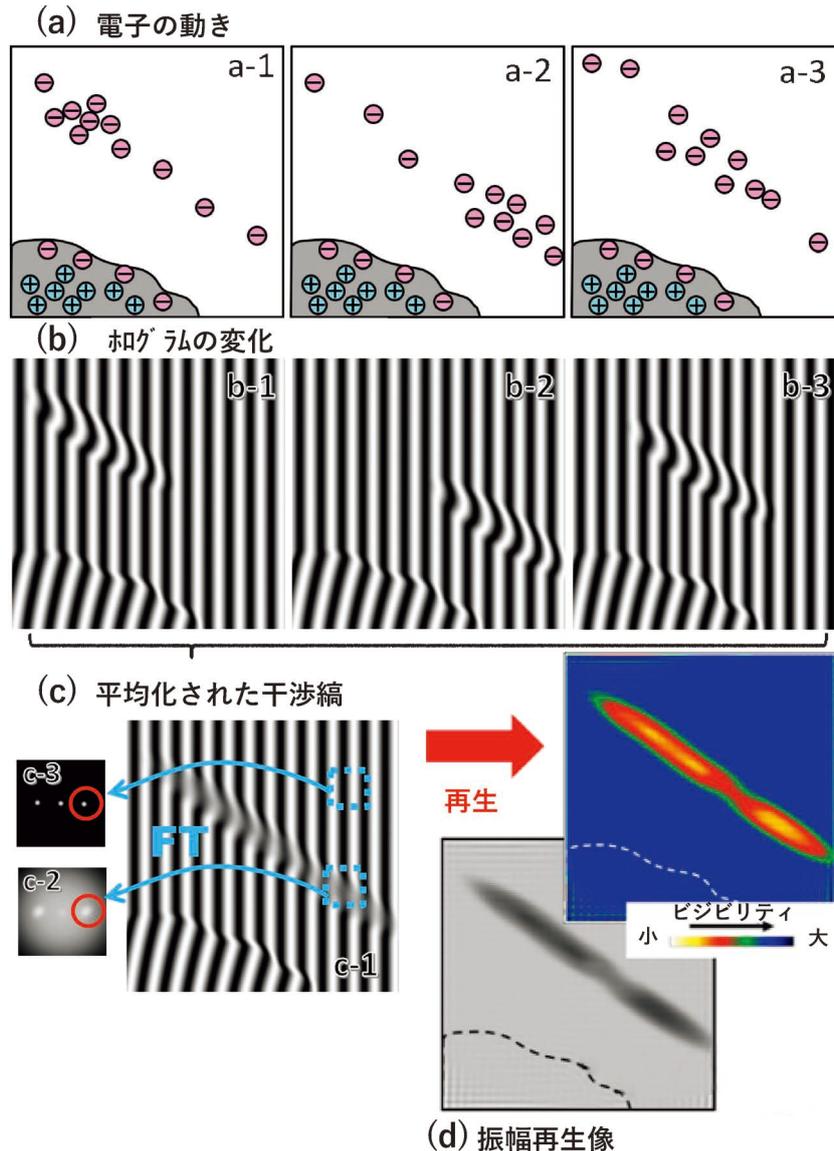


図3-3 電子線ホログラフィーの振幅再生法による、電子の集団運動の可視化原理の模式図。(a) 左下の帯電した試料の上方を2次電子が移動する様子。(b) 電子の移動に対応した干渉縞の変化。(c) 平均化されたホログラムのコントラスト(c-1)、2次電子が移動した領域のフーリエ変換図形には大きなバックグラウンドが現れている(c-2)。(d) ホログラム(c-1)から得られる振幅再生像。点線は、試料表面位置を示す。

し、試料表面の電子の密度が減少したためと理解される⁽³⁾⁽⁴⁾。

エポキシ樹脂表面における2次電子の蓄積が、僅かな金属元素の存在により大きく抑制される現象は、2次電子のマニピュレーター構築が可能であることを示唆する。図3-7(a)は、Ga イオンビームにより微細加工を施した絶縁性を示すチタン酸バリウム(BaTiO₃)の走査イオン顕微鏡像である。試料先端部にわざと未加工の部分を残して破壊しやすい形状にしてある。この試料を透過電子顕微鏡に入れる直前に、機械的衝撃を加え、試料先端の未加工部の付け根部分で破壊(劈開)し、角錐の先端部にGaや不純物の存在しない清浄表面を形成できる。この試料を電子線ホログラフィーの振幅再生法により観察すると、清浄表面の領域のみに2次電子が蓄積されることがわかる(図3-7(b)の明るい領域)。この試料をピエゾ駆動探針ホルダの先端に装着し(図3-7

(c))、各種試料に近づくことにより、局在化した2次電子を操作し、試料表面や内部の格子欠陥との相互作用を直接観察・解析できるものと期待される⁽¹⁾⁽²⁾。

3-6 絶縁体表面での電子のスピンの観測⁽¹⁾⁽²⁾

入射電子線照射により生じた2次電子の絶縁体試料周囲での周回軌道や蓄積の様子について述べてきたが、この2次電子に一樣な外部磁場を印加することにより、電子のスピンの偏極に伴う磁気的な情報を得ることもできる。

1922年、Stern and Gerlachは、銀原子流を不均一な磁場中を通過させた際、この原子流が二つの方向に分離することを見出した。その分離幅を測定することにより、電子がスピン角運動量 $\pm \hbar/2$ ($\hbar = h/2\pi$)を持つことを指摘した。

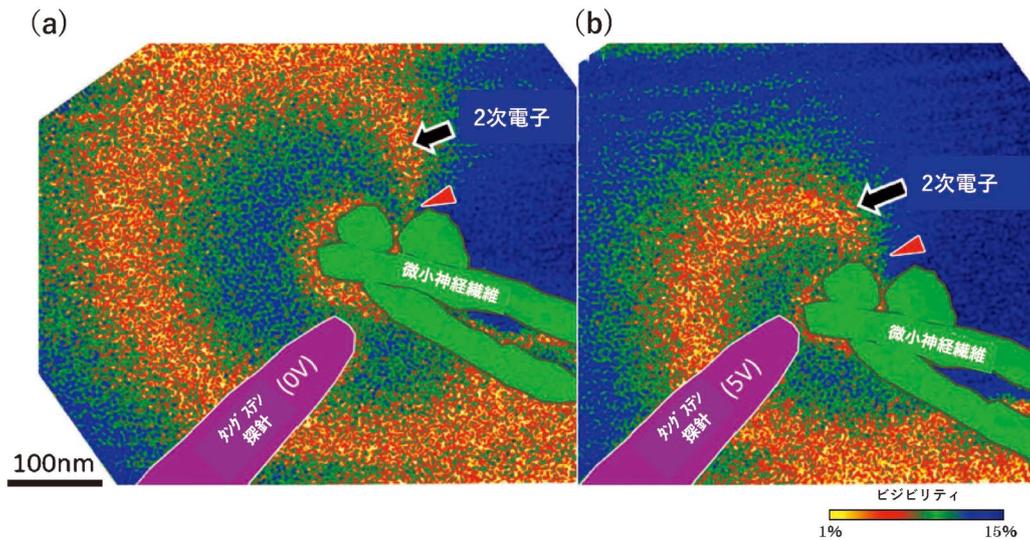


図3・4 (a) ネズミの坐骨神経の微細線維(緑)周辺で観察された2次電子の定常的な周回軌道(赤及び黄)を示す振幅再生像. (b) 挿入されたタングステンの探針に5Vの電圧を印加した際の軌道の変化. 軌道径が短くなる様子が観察されている. 右下にホログラム上の干渉縞のビジビリティに対するカラースケールが表示されている.

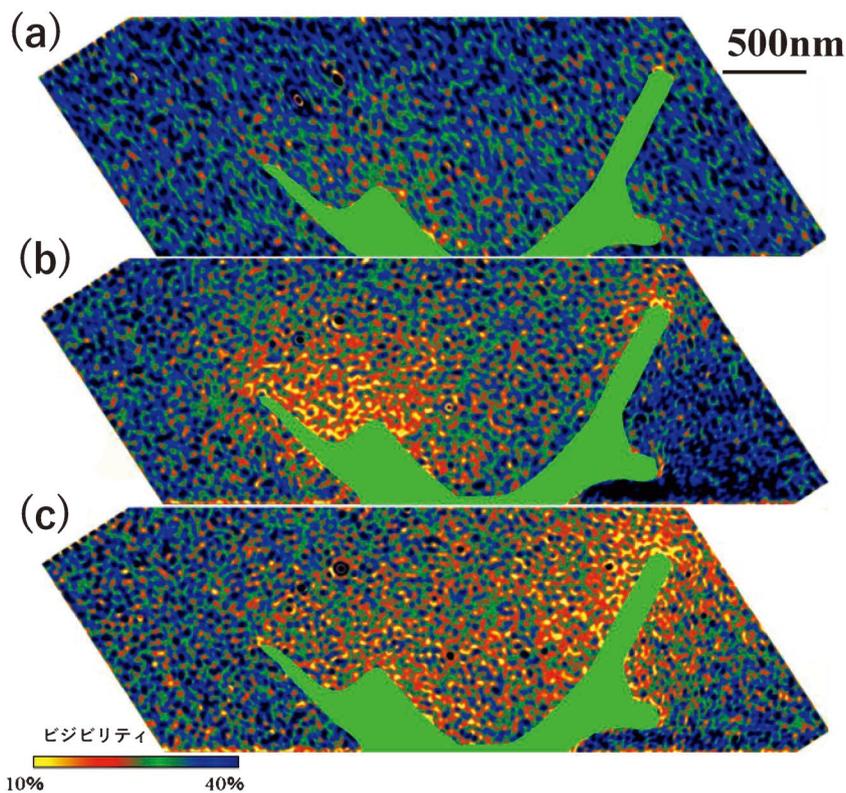


図3・5 (a) 枝分かれした微細線維周辺で撮影された電子線照射初期の振幅再生像. (b), (c) 時間経過と共に, 微細線維間に2次電子の蓄積に伴う赤及び黄のコントラストが明瞭となっている.

この Stern and Gerlach と異なり, 均一な磁場を用いた場合には, 磁場による電子の動きに並進(平行移動)は生じず, トルク(力のモーメント)による回転が生じると考えられる. 帯電した試料表面の電子は, 電気的に強い相互作用をしており, スピンの向きはランダムと考えられるが, 外部磁場の印加によるトルクにより, スピンの向きは磁場印加方向に揃うものと予想される.

また, 電子間での電荷の相互作用に比べ, スピンによる磁氣的相互作用は小さいことが知られている. 例えば, 磁気双極子的な作用による電子間の距離 r での磁氣的な相互作用エネルギー $|U_m| (\propto 1/r^3)$ は, r が 0.1-10 nm の範囲では電気的な相互作用エネルギー $U_e (\propto 1/r)$ に比べ小さく, 具体的には, $r=1 \text{ nm}$ では, $U_e (= 2.31 \times 10^{-19} \text{ J})$ は $|U_m| (= 1.72 \times 10^{-26} \text{ J})$ の約 10^7 倍の大きさである.

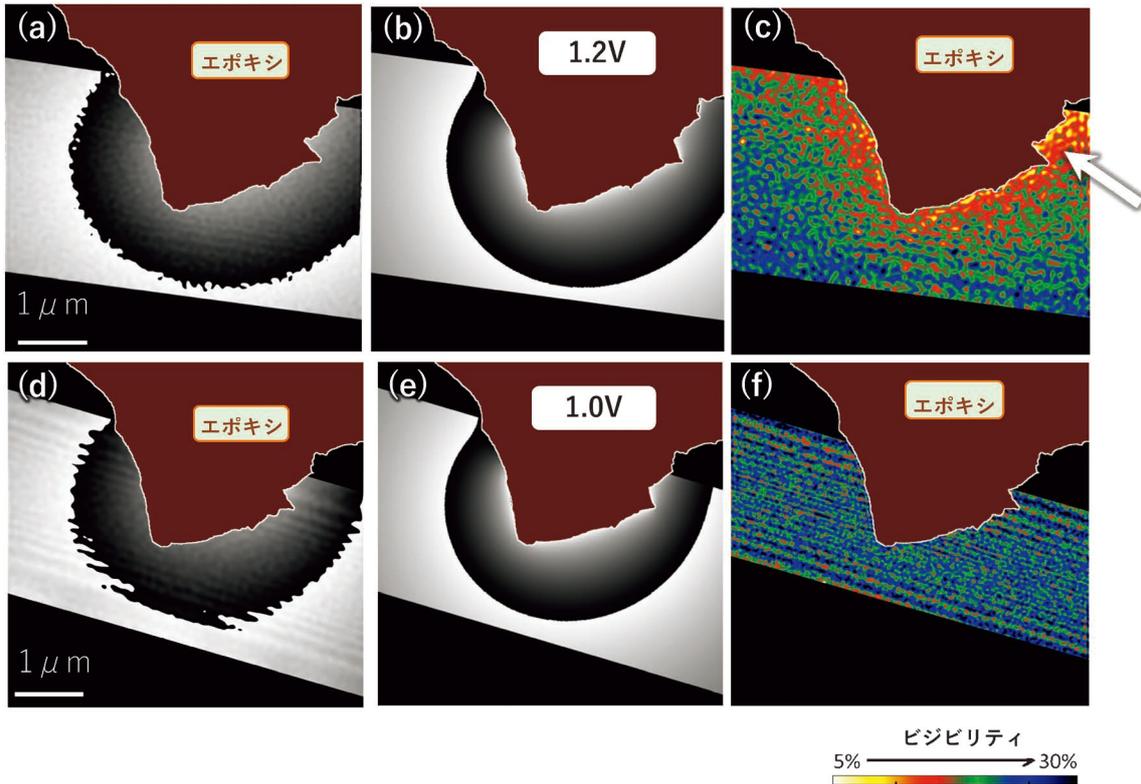


図3-6 エポキシ樹脂の帯電状態と2次電子挙動の変化。(a) ミクロトームにより切削して得られた位相再生像。(b) 位相再生像のシミュレーション。帯電した試料表面の電位は約1.2 Vであることがわかる。(c) 振幅再生像で2次電子の蓄積に伴う赤や黄領域が認められる。(d) ミクロトームで薄片化した試料の両面に弱くGa イオンを照射した後得られた位相再生像。(e) 表面電位を約1.0 Vと仮定して得られた位相再生像のシミュレーション。(f) Ga イオン照射後の振幅再生像で、試料表面近傍で観察された2次電子の蓄積に対応する赤や黄の領域は認められない。

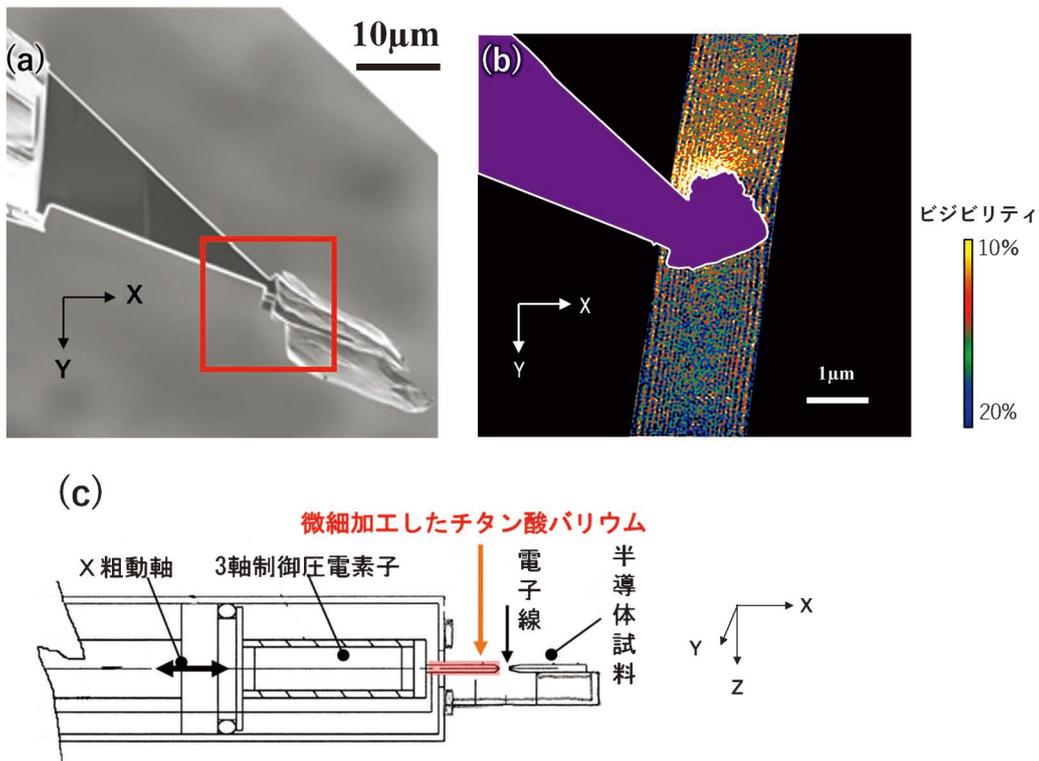


図3-7 (a) Ga イオンビームにより微細加工を施したチタン酸バリウム(BaTiO_3)の走査イオン顕微鏡像。(b) 透過電子顕微鏡に入れる直前に、機械的衝撃を加え、試料先端の未加工部の付け根部分で破壊(劈開)して得られた振幅再生像。(c) (b)の試料をピエゾ駆動探針ホルダーに装着し、2次電子マニピュレータを構築できる。

“Manganese-Steel: Manganese in its application to metallurgy, some newly-discovered properties of iron and manganese”

R. A. Hadfield (著), J. Forrest (編)
Kessinger Publishing 1888年

東北大学金属材料研究所 小山元道

鉄を愛する筆者であるが、その愛の始まりは高 Mn 鋼にある。今回紹介させていただく書籍について語るためには、少し私の学生時代の研究履歴をお話しする必要がある。筆者は学部時代に Fe-Mn-Si 形状記憶合金の研究を開始するが、そこから派生して2000~2010年に大ブームとなった Fe-Mn-Si-Al 双晶誘起塑性 (TWIP) 鋼に関連する研究に携わる機会に恵まれた。この流れを受けて、博士課程は TWIP 鋼の改良組成である Fe-Mn-C オーステナイト鋼の研究をするのだが、よくよく調べると TWIP 鋼の代表組成である Fe-22Mn-0.6C 鋼 (mass%) および関連組成の合金は低温非磁性鋼として日本ではかなり詳細に研究されており、どこに研究上のオリジナリティを見出せるのか悩む時期があった (博士課程のテーマは自分で設定することができるという非常に恵まれた環境にあったのだが、その分、研究開始後に気づいた従来研究の膨大さに焦りを感じていた)。

Fe-Mn-C TWIP 鋼の特徴は優れた力学特性にあるのだが、それそのものには新しさはない、と研究上の独創性の観点からは見切りをつけて、その加工硬化メカニズムに主軸を置いて研究を進めたのだが、ここで認識された鋼種が Hadfield 鋼である。この鋼も Fe-Mn-C を主成分としたオーステナイト鋼である。Mn-C 相互作用や双晶変形挙動、ひずみ時効硬化などの硬化に関連するメカニズムの多くがすでにこの Hadfield 鋼を用いて議論されており、その議論の深さに愕然とした。

さて、この状態になると開き直って先行文献を遡ってどこまで昔から Fe-Mn-C オーステナイト鋼が研究されていたのか明らかにするべく時間を割いたわけであるが、そこで行き当たった書籍がここで紹介するものである。本書籍の著者はまさに Hadfield 鋼の名前の由来そのもの R. A. Hadfield である。本書ではその歴史、および製造から応用先まで一貫通貫に記述されている。力学特性の観点では、pp. 40-53 に示される表に様々な Hadfield 鋼の特性が網羅、列挙されている。特に優れた力学特性が発現する Fe-12~14Mn-0.8~1.2C Hadfield 鋼の組成もこの表にある。例えば、Fe-14Mn-0.85C 鋼を溶体化処理し、水焼き入れした試料は 1 GPa を超えてかつ 44% 伸ばしても破断せず、測定限界に至ったと記載されており、その驚くべき特性が示されている (彼らが使っていた試験片での試験機の伸び測定限界は 44~

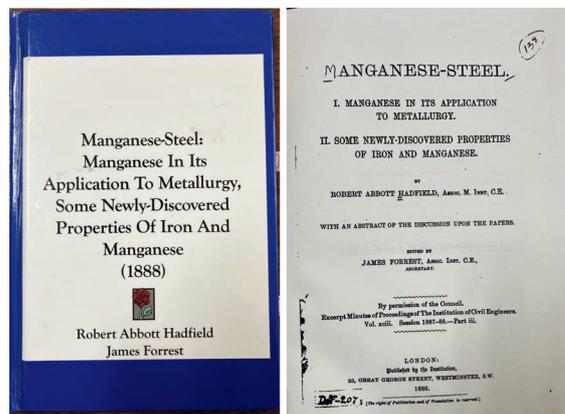


図1 本書表紙(左)および内表紙(右)。

50%程度であった模様)。備考に “This bar is still unbroke. Wonderful!” とあり、当時の測定結果に興奮している様子うかがえる。

特性が悪くなる方向の記述も充実しており、例えば溶体化処理後、水焼き入れではなく空冷だと機械的特性劣化、炭素量は 1.5% に迫ると大きな特性劣化が起こる、などの現代でも欠かせない注意点が明示されている。この表のデータなどをまとめた Hadfield 鋼の力学特性の化学組成依存性を示す図が書籍最後に付録として示されている。この図は当時最高峰の詳細なデータではないかと私は思っており、Fe-Mn オーステナイト鋼を研究している方々は必見である。この書籍の刊行は 1888 年。21 世紀に流行った、当時 Next generation steel と言われていた Fe-Mn-C TWIP 鋼の力学特性に関する熱処理条件、化学組成依存性の基礎的実験の多くは 19 世紀に研究されていたのである。ぐぬぬ、となったものの、気持ちを切り替えて「ありがとうございます、巨人の皆様!」と、心で感謝をして研究に勤しむ事とした博士課程であった。

この書籍の表紙と内表紙を図 1 に示す。この書籍に出会えたのは Kessinger Publishing が Legacy Reprint を複製して先人の知恵を現代に広く伝える活動があったおかげである。図 1 (左) の表紙は現代風にハードカバーとして製本されたものであるが、内表紙 (図 1 右) に当時の書籍表紙と思われるものが印刷されている (表題の M が手書きなのは何故だ?)。表題に “Newly-discovered” とあるところに Hadfield の意気込みを感じる。この書籍の後半は Hadfield 自身や、英国で初めてフェロマンガンを有効利用すべく研究に取り組んだ金属学者である F. Gautier などを変えて多くの研究者が集まって討論した内容が収められている。当時、十分な金属組織、結晶構造情報がない状態で可能な限り深い議論をしようとしている雰囲気十分に伝わり、現代のインターネットや e-mail 文化が発達した状況とは異なる、“確かな情報共有”への努力がうかがえるので、興味をもった方々は序盤だけでも読んでみると面白いと思う (という私も全文を読み切っているわけではないので、時間を見つけて読み進めたい)。本書は古いこと、英文であること、対象が Fe-Mn 鋼と少しニッチなテーマであること、などを理由に手に取られた方は少ないかと思う。だからこそ、この場を借りてこの思い出深い書籍を紹介させていただいた。是非、ご一読を!

(2023年10月13日受理) [doi:10.2320/materia.63.195]

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

GdBa₂Cu₃O_y 超伝導体の減圧下での磁気浮上時間の変化

福岡県立筑紫丘高等学校 3年(2023年3月卒業) 熊井悠介
九州大学工学府 修士2年(2023年3月修了) 清原悠生
九州大学工学府 修士2年(2023年3月修了) 原口顕輔

1. 緒言

私は九州大学未来創成科学者育成プロジェクトに参加し、大学の先生や先輩方と共に研究を行っています。ロケットや人工衛星などの宇宙開発に興味があり、超伝導体を宇宙開発で応用したいと思っています。超伝導体は、極低温では電気抵抗ゼロに起因して磁石に浮上する性質をもつことから、極低温の真空環境である宇宙で、人やモノを運べる乗り物に超伝導体を応用することができるのではないかと私は考えています。そこで、宇宙空間類似の減圧環境における超伝導体の挙動に注目し、減圧下における磁気浮上時間の変化と大気圧下で超伝導体を走行させるための条件を調査しました。

2. 減圧下における超伝導体の磁気浮上時間の調査

本研究では GdBa₂Cu₃O_y 超伝導体(直径 32 mm, 厚さ 3.1 mm)を用いました。GdBa₂Cu₃O_y は超伝導状態になる温度が約 95 K であり⁽¹⁾、液体窒素冷却で超伝導状態を得ることができます。まずは、減圧下における超伝導体の浮上時間の変化を調べました。

真空ポンプを繋いだ真空容器内に永久磁石を設置し、液体窒素中で 5 分間冷却した超伝導体をその磁石の上面に配置して真空ポンプにて減圧し、浮上時間を計測しました(図 1)。その結果、大気圧下では 42 s であった浮上時間が、約 10 hPa 下では 70 s まで増加しました。減圧下で浮上時間が増加した要因を考察するために浮上中の挙動をスマートフォンで撮影した結果、液体窒素温度の超伝導体によって冷却された空気中の霧が、減圧下ではほとんど発生していないことが明らかとなりました。このことは、減圧下では超伝導体に熱を伝える物質(空気)が減少することを示しており、熱伝導および対流の影響が小さくなることで超伝導体の温度上昇が抑制され、浮上時間が増加したと考えられます。

3. 大気圧下における超伝導体の走行条件の調査

より具体的な超伝導体の応用につなげたいと思い、大気圧

下で超伝導体を周回走行させる実験を行いました。本来は、減圧下で周回走行させることを想定していましたが、安定して走行させることが困難であったため、まずは大気圧下で超伝導体を周回させるために必要な条件を調査しました。グローブボックス内に N 極と S 極が周回方向で一列に揃うように配置した永久磁石のレールを作製し(図 2)、以下の手順で調査しました。

- ① 液体窒素温度に冷却した超伝導体をレール上に配置する。重り(0.88 kg~5.8 kg)を用いて超伝導体を磁石に押し付けて超伝導体内に磁束をピン止めする(磁石の磁力線が超伝導体内部へ侵入して磁化するため、超伝導体が磁石の同極上で固定され、浮上した状態のままレール上を走行できるようになる)⁽²⁾。
- ② 振り子を用いて超伝導体に初速度を与えて走行させる。(振り子の初速度は振り子の高さによって調整する。高さ: 130 mm~170 mm)
- ③ ピン止め用の重りの質量と初速度を与える振り子の高さ、磁石レールの磁石の間隔が超伝導体の周回挙動に及ぼす影響を調査する。

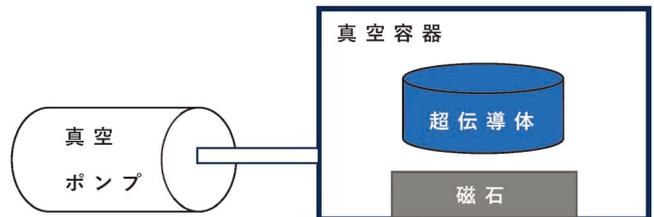


図 1 実験のレイアウト。(オンラインカラー)

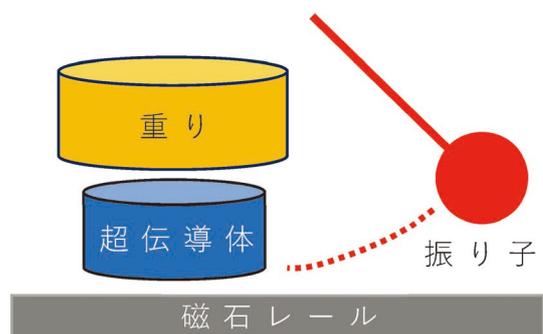


図 2 真空容器の内観。(オンラインカラー)

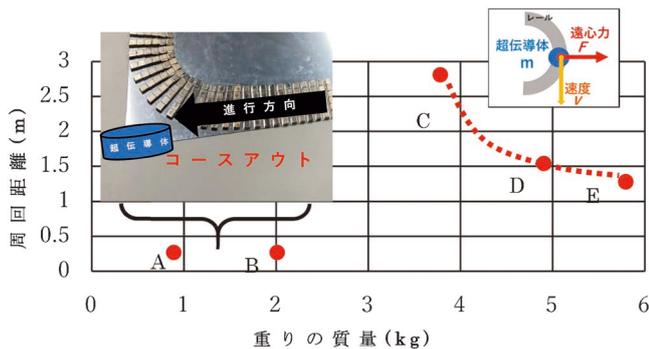


図3 重りの質量と周回距離の関係(A, Bはコースアウト)(振り子の高さは135 mm)。(オンラインカラー)

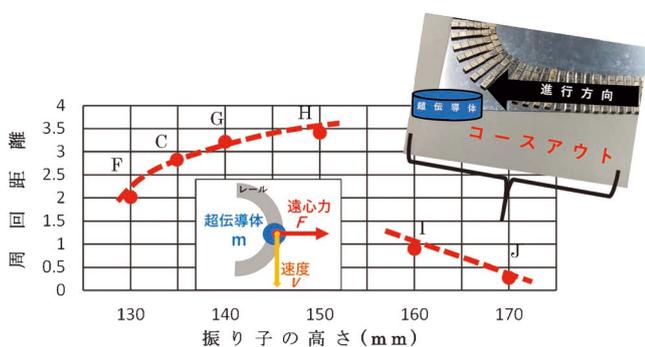


図4 振り子の高さとの周回距離の関係(I, Jはコースアウト)。(オンラインカラー)

まずは、重りの質量を変化させて、ピン止め力の影響を調べました。その結果、図3のA, Bでは重りの質量が小さすぎて、超伝導体に侵入する磁力線の数が少なくなってピン止め力が弱まり、コースアウトしてしまうことが分かりました。一方、点DやEではピン止め力が強すぎるため周回距離が伸びないことが示され、与える初速度に応じて適度に超伝導体をコース上でピン止めできた点Cが最も周回距離が長くなることが分かりました。

次に、重りの質量を図3で走行距離が最も長かった点Cの3.8 kgで統一し、振り子の高さを変化させて初速度の影響を調べました(図4)。振り子の高さが160 mm以上ではコースアウトしたことから、 $F = mv^2/r$ (F :遠心力, m :超伝導体の質量, v :コーナーにおける速度, r :コーナーを円周とする円の中心までの距離)の関係において速度が増加すると遠心力が大きくなり、コースアウトしてしまうと推察されます。また、点F, G, Hではコースアウトせず、振り子の高さ10 mmの違いで周回距離が約0.8 m変化しました。

磁石で直線のレールを作り、走行時の磁石の間隔の影響について調べました。図5のように磁石の間隔が5 mmのときが最も走行距離が長くなりました。磁石の間隔が広いと、磁石と磁石の間に磁力線の隙間が生じて、レール上で磁界が不均質になってしまうため、磁石の間隔が狭いほど安定して長

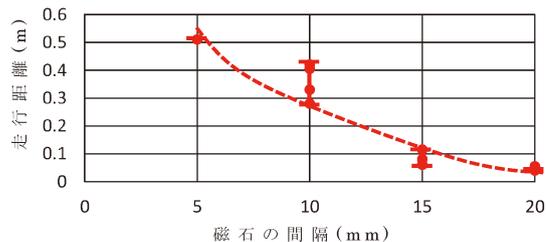


図5 磁石の間隔と走行距離の関係(重りの質量0 kg, 振り子の高さ30 mmで固定)。(オンラインカラー)

い距離を走行できることが分かりました。

以上より、「超伝導体の磁束のピン止め力」「走行時の遠心力」「磁石レールの磁界の均一性」が大気圧下で超伝導体を移動させるための重要な条件であることが明らかになりました。

4. ま と め

宇宙空間と類似の減圧環境における超伝導体の挙動に注目し、減圧下における磁気浮上時間の変化と大気圧下で超伝導体を走行させるための条件を、 $GdBa_2Cu_3O_7$ を用いて調査し、以下の結論を得ました。

- 減圧下では大気中よりも伝導および対流に伴う熱移動が起こりにくくなるため、超伝導体の温度上昇が抑制されて超伝導体の浮上時間が増加する。
- 大気圧下で超伝導体を移動させるための条件としては「超伝導体の磁束のピン止め力」「走行時の遠心力」「磁石レールの磁界の均一性」が重要である。

今後は、本研究で得られた周回走行させるための条件をもとに実際に減圧下で走行させ⁽³⁾、空気抵抗や熱伝導による走行距離の変化について研究を行っていきたくと考えています。当初、超伝導体と宇宙を関連させた研究を行いたいと思いましたが、先行研究も少なく、減圧下で実験を行うことが予想以上に困難でした。しかし、大学の先生や先輩方と意見を出し合い解決策を見出すことで、研究の楽しさを強く感じる事ができました。また、「高校生・高専学生ポスター発表」では、多くの方からご意見を頂くなど、大変貴重な経験をさせて頂きました。九州大学の寺西 亮教授をはじめ関係者の方々に深く感謝申し上げます。

文 献

- (1) 坂井直道：超伝導分科会スクールテキスト高温超伝導体データブック，公益財団法人応用物理学会，(2009)，137-151.
- (2) 高重正明，勝呂吏湖，橋本明美，山口俊久：明星大学理工学部研究紀要，52(2016)，5-12.
- (3) 南 展史，湯山純平：真空，38(1995)，1026-1029.
(2022年7月13日受理)[doi:10.2320/materia.63.196]

ボルタ電池の放電後、電解液が黄色になる2!?

鹿児島県立国分高等学校 サイエンス部 3年

中村鈴菜 大小田拓生 岡村香佳
吉村有結 山口真日斗

1. 研究動機

1800年にボルタによって発明されたボルタ電池は、亜鉛と銅を希硫酸に浸した一次電池であるが、放電の際に分極が発生するという欠点を持っている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで減極剤として過酸化水素を添加したところ、放電後の混合溶液が黄色く変色することを発見した。この原因を解明するために本研究を行った。

2. 昨年度の研究

30 mass%の過酸化水素水 2 mL を添加した 0.5 mol/L 硫酸 50 mL に亜鉛板(型番126-0356, ケニス社, 以下「亜鉛板」と略す)を溶解させると、溶液が黄色く変色することが判明した。よって、溶液の変色はボルタ電池の電極反応によるものではなく、銅板も関与していないと結論付けた。また、標準電解液の硫酸の代わりに、硫酸と同じく強酸である硝酸または塩酸を用いたところ、硫酸の場合と同様の濃度で浸漬後の溶液は黄変した。

3. 仮説

Zn^{2+} 溶液は無色であるので、溶液が黄色く変色する理由として、亜鉛板に含まれる不純物の溶出が原因ではないかと考えた。

(1) 不純物の候補

亜鉛板を販売しているケニス株式会社に亜鉛板に含まれる不純物の詳細を問い合わせたところ、表1に示した成分が含まれているとの回答が得られた。亜鉛板の化学組成を表1に示す。

表1の元素のいずれかが溶液が黄変する原因であると考えた。

(2) ペルオキシチタン酸の生成

溶液が黄色く変色するための条件は①Ti, ②過酸化水素,

表1 亜鉛板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Zn	99.4
Cu	0.30~0.50
Al	0.002~0.004
Ti	0.02~0.04
Pb	0.02未満
Cd	0.01未満
Fe	0.01未満

③酸性溶液の3つであると考えた。それを踏まえて文献⁽³⁾を調べたところ、pH 1以下の硫酸酸性溶液中で赤橙色を呈し、過酸化水素の定量法にも用いられるペルオキシチタン酸の生成が溶液の黄変の原因ではないかとの仮説を立てた。

4. 方 法

本研究では、0.5 mol/L 硫酸 50 mL と30%過酸化水素水 2 mL を混合したものを標準溶液とし、各種の金属亜鉛を30分間浸漬して溶解させた。

(1) 亜鉛板に含まれる不純物の影響

仮説を確かめるため、亜鉛板(ケニス社型番126-0356, 純度99.4%), 亜鉛板より高純度な亜鉛ねじ止め(CPZ-1, DOWA ホールディングス, 純度99.995%), 亜鉛インゴット(Lecxin, 純度99.995%)をそれぞれ標準溶液に30分間浸漬した溶液の吸収スペクトルを可視吸光度計(ASV-S3, アズワン)を用いて測定し、比較した。

(2) 各不純物の影響

亜鉛板に含まれている各不純物の金属板をそれぞれ標準溶液に溶解させた。チタン板は電気パン用の耐腐食加工されたものを使用したため、各金属板を24時間浸漬した後に溶液のスペクトルを測定し、亜鉛板のスペクトルと比較した。また、各金属板の不純物の成分を以下の表2~4にそれぞれ示す。

(3) ペルオキシチタン酸による影響

市販のペルオキシチタン酸溶液 10 mL (株式会社ソウマ) に、亜鉛板を浸漬して黄変した溶液と pH が同じになるように硫酸を加え、黄変溶液とスペクトルを比較した。

5. 結 果 と 考 察

(1) 亜鉛板に含まれる不純物の影響

亜鉛インゴットや亜鉛ねじ止めを浸漬した溶液は無色であったが、亜鉛板(ケニス社)を浸漬した溶液は黄色くなり(図1), 吸収スペクトルは350~450 nm 付近にブロードな吸収

表2 鉄板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Cu	0.02以下
Mn	0.12以下
P	0.012以下
S	0.005以下
Si	微量

表3 アルミニウム板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Si	0.25以下
Fe	0.4以下
Cu	0.05以下
Mn	0.05以下
Mg	0.05以下
Zn	0.05以下

表4 鉛板(ケニス株)の成分表.

元 素	化学組成(mass%)
Bi	0.0027以下
Sb	0.002以下
Sn	0.002以下
Cu	0.0005以下
Zn	0.0005以下
Fe	0.0005以下

銅板は不明. 亜鉛ねじ止めの成分は社外秘.



図1 30分浸漬後の溶液の色. 左: 亜鉛インゴット, 右: 亜鉛板. (オンラインカラー)

ピークを示した(図2). 亜鉛インゴットと亜鉛ねじ止めを浸漬した溶液の吸収スペクトルは吸収ピークを示さなかった. このことから亜鉛板に含まれる不純物の影響で溶液が黄色く変色したと考えられる.

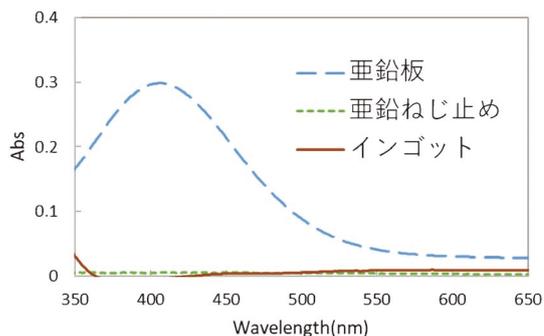


図2 亜鉛板, 亜鉛インゴット, 亜鉛ねじ止めを30分浸漬した溶液の吸収スペクトル. (オンラインカラー)

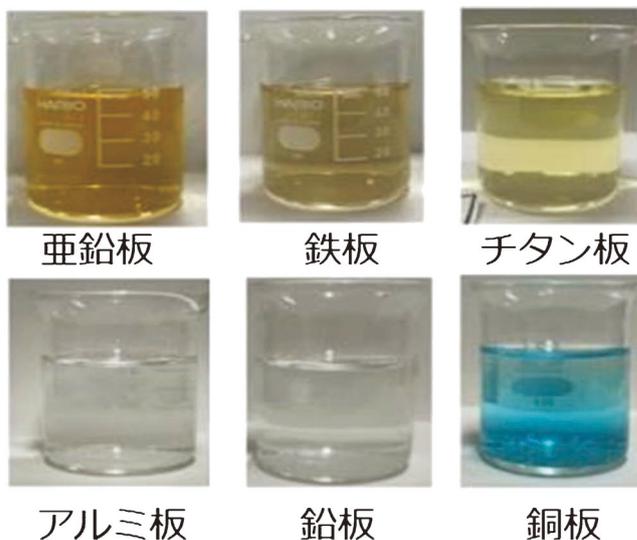


図3 各種金属板を24時間浸漬した溶液. (オンラインカラー)

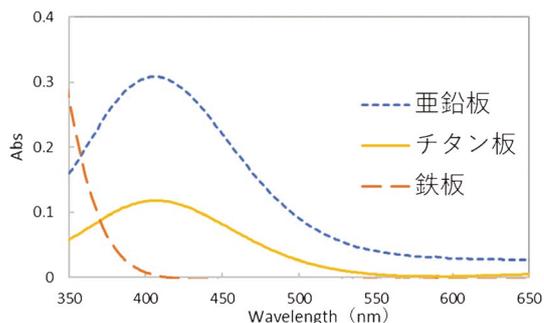


図4 亜鉛板, 鉄板, チタン板を24時間浸漬した溶液の吸収スペクトルの比較. (オンラインカラー)

(2) 不純物の溶解による各イオンによる影響

各金属板を浸漬して24時間経過後, 亜鉛板と同様に鉄板, チタン板を溶解させた溶液が黄色く変色した(図3). 不純物は H, N, O, Fe のみであったため, Ti か Fe の溶出が黄変の原因の可能性はある. 次に亜鉛板, 鉄板, チタン板を浸漬した溶液の吸収スペクトルを比較してみると, チタン板と亜鉛板の吸収ピークの波長が一致した(図4). 従って, 溶液

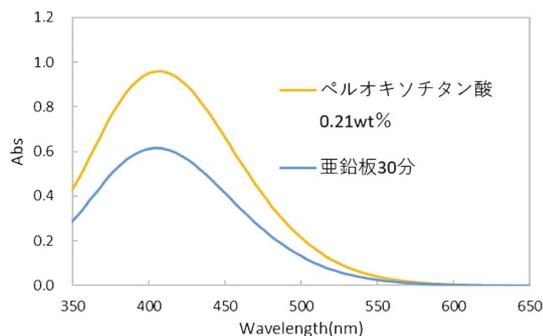


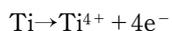
図5 亜鉛板とチタン板を浸漬した溶液の吸収スペクトルの比較。(オンラインカラー)

の黄変の原因は溶出した Ti だと考えられる。

(3) ペルオキシチタン酸の生成による影響

ペルオキシチタン酸溶液と亜鉛板の黄変溶液の吸収スペクトルを比較したところ、波長 405 nm 辺りでピークが一致した(図5)。つまり亜鉛板が標準混合溶液に溶解したとき、溶液が黄色く変色するのはペルオキシチタン酸が生成されたからと考えられる。

一之瀬弘道佐賀大学特任教授との議論により、溶液中で Ti が優先的に溶解する可能性が高いことが分かった。



また文献によると、強酸性下で金属チタンが溶解した溶液に過酸化水素が添加されると、以下のようにペルオキシチタン酸錯体を生成する⁽³⁾。



$\text{Ti} \cdot \text{aq}^{4+}$ やペルオキシチタン錯体 $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}^{4-n}$ は強酸性下で安定であり、 $n=2$ に近い構造のカチオン(陽イオン)として存在する。このペルオキシチタン錯体の生成がボ

ルタ電池の電解液が黄色く変色した原因だと考えている。

6. ま と め

- 亜鉛板に含まれる不純物の溶出により溶液が黄色く変色していることが分かった。
- チタン板を24時間溶解させた標準溶液は黄色く変色し、亜鉛板を溶解させた溶液と吸収スペクトルのピークが一致した。よって、溶液が変色する原因は Ti であると考えられる。
- 強酸性下で Ti^{4+} が過酸化水素と混合されるとペルオキシチタン酸錯体 $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}^{4-n}$ が生成する。これがボルタ電池の電解液が黄色く変色した原因だと考えている。

鹿児島大学の神長暁子先生から、研究の全般的なご指導・アドバイスなどをいただきました。佐賀大学の一ノ瀬弘道先生からペルオキシチタン酸の反応過程についてご助言をいただきました。また、ケニス株式会社から組成の詳細情報の提供をいただき、ありがとうございました。株式会社ソウマよりペルオキシチタン酸水溶液 200 mL 無償提供して頂きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 文部科学省検定済教科書(改訂版)新編 化学基礎, 数研出版, (2021), 138.
- (2) サイエンスビューー 化学総合資料 四訂版, 実教出版, (2021), 94.
- (3) 一ノ瀬弘道「微構造制御光触媒材料の開発と応用」佐賀県産業技術センター H15年度研究報告書(2003). (2023年5月29日受理)[doi:10.2320/materia.63.198] (連絡先: 〒899-4332 霧島市国分中央2-8-1)

日本金属学会フロンティア研究助成は、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2020年度に設立されました。第2回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまてりあ3号および4号で報告します。

「金属-誘電体ナノグラニューラ膜のトポロジカルモデルに基づくトンネル効果の最大化」

1. 研究期間：2021年3月～2022年2月(1年間)
2. 研究の概要

次世代の低損失なセンサデバイスへの適用を目的として、申請者らは、磁性金属ナノ粒子が誘電体マトリクス中に分散する形態の「金属-誘電体ナノグラニューラ膜」を創製し、室温における磁気-誘電、磁気-光学効果および巨大ファラデー効果など世界に先駆けて見出してきた。しかし、上記特性を飛躍的に向上させるための、磁性ナノ粒子間のスピン依存トンネル伝導(トンネル効果)の定量的知見は未だ得られていない。3次元のランダムなナノ粒子間に複数のトンネリングパスが存在することが問題を複雑にしている。そこで申請者は、接続形態の解析で用いられるトポロジカルモデルの適用を提案する。申請者は最近の研究で2次元のナノ粒子配列にも成功しており、より簡素なモデル構築が可能である。本研究の目的は、磁気-誘電ナノグラニューラ膜のトポロジカルモデルすなわち電氣的等価回路を明らかにすることであり、従来より大きなトンネル磁気抵抗・トンネル磁気誘電効果・トンネル磁気光学効果を実現することを目標とする。本申請課題によって、①等価回路で表せるナノグラニューラ膜のデバイス応用(エレクトロニクス分野)や②新機能材料創製の設計指針を提供(材料および理論分野)することが期待される。

3. 研究実施の概要

金属-誘電体ナノグラニューラ膜の室温の磁気-電気、磁気-誘電、磁気-光の複機能性は、膜中に分散する磁性金属ナノ粒子間のスピン依存トンネル伝導に起因する。隣り合う磁性金属ナノ粒子の間隔が、近いときは直流のトンネル伝導が、遠い場合はある周波数で誘電緩和を呈すトンネル分極が支配的となる。基本的に球形粒子が膜中にランダムに分散する既存のナノ複相膜では、金属添加量すなわち粒子密度の変化によって、膜の伝導もしくは分極状態を制御可能であることを報告してきた⁽¹⁾⁽²⁾。少しの界面の乱れが伝導特性に影響を与えるトンネル接合と異なり、ナノ複相膜は平均化され安定な特性が得られる⁽³⁾。一方で、粒径や粒子間隔にバラツキがありナノ複相膜中のスピン依存トンネル伝導(分極)機構を複雑にしている。本研究では、スピン依存トンネル伝導が寄与するナノ粒子間の距離に着目し、トンネル伝導と緩和周波数の間の関係を調べるため、面直方向の粒子間隔を制御可能な扁平粒子からなるナノ複相膜を創成した(図1)。バンドギャップが大きく高抵抗・高飽和磁化で結晶性に優れたナノ複相構造が得られるCo-BaF₂系膜を選択し、粒子形状が扁平

化し層を形成する粒子の面内扁平化および垂直方向のBaF₂厚(t_{BaF_2})の精密制御を検討した⁽⁴⁾。面直方向から入射するX線の小角散乱分析および膜断面および面内の透過型電子顕微鏡像から粒子径および t_{BaF_2} を決定した。 t_{BaF_2} が0.36から2.74 nmまで変化する間に、扁平粒子の粒子径は、縦2.5 nm横3.9 nmから縦3.1 nm横6.2 nmまで変化し、軸比は0.5-0.63と変化した。粒子扁平化・層状配列により面内と面直の電気特性(トンネル距離)が異なるため、面内と面直両方の電気比抵抗を評価したところ、いずれも t_{BaF_2} の増加とともに増加したが、1 nm付近を境に増加率が変化した。そこで各 t_{BaF_2} における斜めや面内方向の粒子間距離を見積もり、その最短距離をもとに電気比抵抗を整理したところ、対数軸の電気比抵抗が最短粒子間距離に比例し、トンネル確率が障壁厚みに比例するトンネル伝導に特徴的な関係が確認できた。ここで、垂直方向に測定したkHzからMHz帯の比誘電率は数100のオーダーであり、BaF₂単層膜の10倍以上に増加し、Debye-Florig緩和モデルで表される周波数依存性を示した。比誘電率の緩和周波数を垂直方向の電気比抵抗で整理したところ、線形関係であることが確認でき、マクロスコピックな誘電緩和は回路のRC共振としても近似できる可能性が示唆された。すなわち、扁平磁性金属ナノ粒子と誘電マトリクスからなるナノ複相膜の誘電/電気特性は、トポロジカルには、微小な抵抗と静電容量が並列または直列に接続された回路と等価であることを示した。本研究では、磁界操作が可能なスピン依存電荷分極が寄与するナノ複相膜が、膜構造に依存した等価回路で近似できることが示されたことから、電気磁氣的パラメーターが可変なナノスケール素子としての適用が期待できる。

[参考文献]

- (1) H. Kijima-Aoki, Y. Cao, N. Kobayashi, S. Takahashi, S. Ohnuma and H. Masumoto: J. Appl. Phys., **128** (2020), 133904.

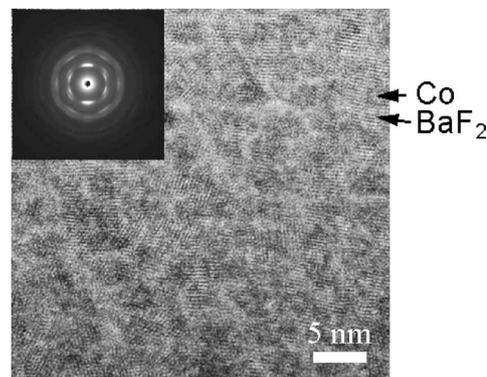


図1 扁平粒子が層状に配列するCo-BaF₂ナノ複相膜の断面TEM像⁽⁵⁾。

- (2) H. Kijima-Aoki, Y. Endo, T. Miyazaki, T. Nojima, K. Ikeda, N. Kobayashi and H. Masumoto: AIP Adv., **12** (2022), 035229.
- (3) H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa and H. Fujimori: Phys. Rev. B, **61**(2000), 46.
- (4) H. Kijima-Aoki, S. Ohnuma, N. Kobayashi and H. Masumoto: J. Magn. Magn. Mater., **547**(2022), 168890.
- (5) H. Kijima-Aoki, K. Uchikoshi, T. Miyazaki, M. Ohnuma, Y. Honda, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto: Mater. Trans.(投稿予定)

4. 成果の発表

【大会発表】

1. 日本金属学会春期講演大会
2021年3月19日 28
磁性ナノ粒子を扁平化したCo-BaF₂ ナノグラニューラー膜の電気・磁気特性
打越雄央, 青木英恵, 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本博
2. 日本金属学会春期講演大会
2022年3月17日 273
小角散乱法を用いたナノグラニューラー膜の構造とトンネル伝導の関係
青木英恵, 本田祥基, 大沼正人, 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本博
3. Joint MMM-intermag Conference
2022年1月10日
Shape effect of Co nanoparticles on the electric and magnetic properties of Co-SiO₂ nanogranular films
H. Kijima-Aoki, Y. Endo, T. Miyazaki, T. Nojima, K. Ikeda, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto
4. 日本金属学会春期講演大会
2023年3月9日 245
光周波数帯の誘電特性に及ぼすCo-BaF₂ ナノ複相膜のCo添加量の効果
青木英恵, 池田賢司, 小林伸聖, 増本博, 遠藤恭

【受賞】

1. BEST POSTER AWARD, H. Kijima-Aoki, 2022 Joint MMM-Intermag Conference, 2022

【Materials Transactions 投稿(予定)】

1. Hanae Kijima-Aoki, Katsuhiko Uchikoshi, Takamichi Miyazaki, Masato Ohnuma, Yoshiki Honda, Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto
“Structure and tunneling magnetodielectric effects of cobalt-(barium-fluoride) lateral nano-granular films”

5. 本研究終了後の計画等

本研究では粒子間のスピン依存トンネル伝導とkHz~MHz帯の誘電緩和の関係を、ナノ複相膜を電気的な等価回路に近似できることを明らかにした。現在、伝導率と誘電率の相補的な関係を利用して、ナノ複相膜の磁界依存するスピン依存伝導が寄与する直流から高周波帯、光領域に及ぶ磁気-電気/誘電特性の原理解明を行っている[2023年豊田理研スカラークラウド採択課題]。

6. 研究代表者：青木英恵(東北大学)

7. 共同研究者：

増本 博(東北大学), 小林伸聖(電磁材料研究所), 大沼正人(北海道大学)

「超微細粒金属の不均一変形挙動に 変形温度がおよぼす影響」

1. 研究期間：2021年4月~2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

結晶粒径が数 μm 未満の超微細粒金属は、一般的に使用されている結晶粒径が数十 μm の粗大粒粒材と比較すると、強度は数倍であるが均一伸びは小さい。しかしながら、不均一伸びは比較的大きく、加工性を考える上で不均一変形を理解することは重要である。そのため、未だ不明な点が多い超微細粒金属の変形メカニズムを解明するためには、種々の温度域における変形挙動の理解が重要である。

近年、高解像度カメラによって変形中の様子を取得して、更に、デジタル画像相関法によって解析することで、不均一変形中の変形挙動を解析することが可能となった。この手法はカメラを用いるために、一般的に、大気雰囲気下において行われてきた。しかし、室温以外の変形は、寒剤や炉の中で行われるため、カメラによる撮影は不可能だった。

本研究においては二重窓を備える恒温槽を新規開発し、液体寒剤中の超微細粒の不均一変形中の変形挙動を解析可能な環境を構築し、超微細粒金属の不均一変形挙動に変形温度がおよぼす影響を解明する。

3. 研究実施の概要

引張試験や圧縮試験といった力学試験時のひずみ測定にはクロスヘッド変位を用いる事がある。しかし、クロスヘッド変位には、試験片のつかみ部やR部、治具、試験機自身の弾性ひずみも含まれる。そのため、試験片そのもののひずみの測定が可能なひずみゲージを用いる事も多い。しかし、ひずみゲージは試料に張り付ける必要があり、張り付けた部分の範囲しか測定できない。それに対し本研究ではひずみを測定するのにデジタル画像相関法(Digital image correlation: DIC)を用いる。力学試験に適用する場合は、変形中に撮影した連続する2枚のデジタル画像を比較し、試料表面の点の変形後にどこに移動したかを推定する事となる。

本研究では、圧縮試験中に連続撮影した複数の写真の中の、連続した2枚の画像を比較した。その時には、試験片

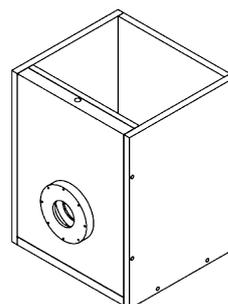


図1 新たに作製したデューワー容器。

の表面の複数の点の追跡を行った。金属の変形に DIC を適応する場合には、表面が平滑な場合には、画像のコントラストが低すぎて変形前後の点の追跡が困難なことが多い。そのため、ランダムパターン形成のために 2 種類の手法を用いた。1 種類目は、市販の白のスプレーを塗布したあとに、エアブラシを用いて黒色のランダムパターンを塗布した。2 種類目は、金属表面にスパッタ法を用いて試験片とは色の異なる金属薄膜によるランダムパターンを形成する方法である。この時、半導体プロセスのリフトオフプロセスを参考にして、薄膜形成前に上述したエアブラシを用いて塗料を塗布している。その後、薄膜形成後に有機溶媒によって塗料とその上の薄膜をまとめて除去することで、金属薄膜を用いたランダムパターンを形成した。前者は、大気中で力学試験中に画像を撮影するために利用した。それに対して、後者は、寒剤を使って室温未満の温度において力学試験を行い、同時に画像を撮影するために利用している。これは、寒剤としてメタノールといった有機溶媒を用いるために、塗料を用いたランダムパターンは使用できないためである。また、寒剤を用いた場合には、図 1 に示すような、二重窓の覗き窓を備えるデュワー容器を新たに作製して、研究を実施した。

DIC には、プログラミング言語 LabVIEW を用いて研究室にて作成した自作プログラムを用いた。このプログラムは引張試験において、ひずみゲージによって得られるひずみとほぼ同等のひずみが得られることが確認されている。

試料としては、純アルミニウムおよび純銅の、焼鈍材および ECAP の 8 パス材を用いた。ワイヤー放電加工を用いて、寸法が、幅 1 mm、高さ 2 mm、厚さ 1 mm となるように直方体の圧縮試験片を切り出した。その後、撮影面を #2000 のサンドペーパーを用いて回転研磨機で機械研磨した。研磨後、万能試験機にて、厚さ方向が圧縮試験片の奥行方向となるようにしてひずみ速度が一定の単純圧縮試験を実施した。試験条件は、大気雰囲気下もしくは液体中、293 K 以下、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} とした。

ECAP 加工を施した試料に対しては、ひずみ速度急変試験も行った。本実験では、初期ひずみ速度 10^{-4} s^{-1} で圧縮試験を開始した。その後、降伏点を超え塑性変形が始まった時点でひずみ速度を 10^{-3} s^{-1} に急変させ 10 s 間圧縮した後、 10^{-4} s^{-1} に急変させ 100 s 間圧縮した。100 s 経過後は、ひずみ速度を 10^{-4} s^{-1} と 10^{-3} s^{-1} の間で繰り返し急変させた。この急変は、最大引張強度に到達後に停止した。なお、速度急変試験は、大気雰囲気下もしくは液体中、293 K 以下で行った。

単純引張試験の結果、クロスヘッド変位から導出したひずみと DIC を用いて導出したひずみは異なっていた。これは、試験片以外の影響も含むクロスヘッド変位は、試験片そのもののひずみを取得できる DIC とは異なるためである。また、デュワー容器のない大気中、デュワー容器を用いた大気中、デュワー容器を用いた液体中の 3 種類の条件で、DIC を用いて取得したひずみを比較したところ、ひずみが大きい領域を除いて違いが見られないことが判明した。また、スパッタ薄膜を用いたランダムパターンを用いた場合も、DIC を用いてひずみの取得ができることが判明した。

これらの実験系で、ECAP 材および焼鈍材のひずみ速度

急変試験を行った。クロスヘッド変位から求めたひずみと DIC を用いて求めたひずみの 2 種類を使って s-s カーブを作成した。その結果、流動応力の急増と急減時の s-s カーブの形状より、DIC を用いて求めたひずみを用いるべきであることが判明した。また、活性化体積を求めたところ、従来報告されている ECAP 材および焼鈍材の値と同等の値が得られた。ただ、従来の値はクロスヘッド変位から求められているため、s-s カーブに試験機の剛性の影響等がどうしても入ってしまう。そのため、本研究で用いたように、DIC 等を用いて試験片そのもののひずみを取得し、s-s カーブを作成するほうが好ましいと考えられる。

4. 成果の発表

②予定			
No	題名	発表・投稿先	発表等の年月
1	有機溶媒中で行う力学試験への DIC の適用 (プログラム記載済)	日本金属学会秋期講演大会ポスター発表	2023 年 9 月
2	液体中における圧縮試験への DIC の適用 (プログラム記載済)	日本金属学会秋期講演大会口頭発表	2023 年 9 月
3	液体中で行う力学試験への DIC の適用 (仮題)	日本金属学会誌	2023 年 12 月

5. 本研究終了後の計画等

- 科研費 基盤研究に申請予定
- 科研費 学術変革領域 A の公募研究に申請予定
- 科研費 挑戦的研究(萌芽)に申請予定

6. 研究代表者：宮嶋陽司(金沢大学理工研究域機械工学系)

7. 共同研究者：

原嶋祐輔(金沢大学理工学域機械工学類 学生)

梅林大地(金沢大学理工学域機械工学類 学生)

「銅/マルテンサイト積層化による強度—導電率バランスの改善と制御」

1. 研究期間：2021年4月～2023年3月(2年間)

2. 研究の概要

近年、機械の軽量化や小型化、薄型化などにより導電材料には強度特性が求められているが、強度と導電率にはトレードオフの関係があり、強度増加は導電率劣化をまねく。一方、応募者は Cu-Fe 積層材において、導電率が両層の導電率と体積率から決まり、層厚を減少させることで導電率を一定としながら強度を増加させることができることを見出した。しかし、Cu-Fe 積層材では、低強度の Fe を用いたため従来の Cu 合金と比較して強度—導電率バランスは低かった。そこで、本研究では硬質層としてマルテンサイト(α')を採用し、Cu- α' 多積層材の体積率と層厚が強度—導電率バランスに与える影響を明らかにする。そして、強度—導電率バランスの改善法と制御法を確立することを目標とする。強度—導電率バランスの改善は新たな合金系の開発によってなされてきたが、本研究では積層化により強度—導電率バランスの改善および制御を試みる点に新規性・独自性がある。本研究成果は、新たな高性能導電材料の創製につながり、電子部品産業などの分野に应用され、最終的にこれらの部品を用いる製品(自動車など)の高品質化にも貢献できる。

3. 研究実施の概要

無酸素 Cu-炭素鋼 (SCM435) 積層材を炭素鋼層の体積率が 30%, 60%, 80% となるように作製した。炭素鋼の化学組成は, Fe-0.35% C-0.75% Mn-0.30% Mo (mass%) である。無酸素 Cu-炭素鋼積層材について種々の温度で溶体化後に焼入れを行った。溶体化温度が 1063 K までは, 温度上昇に伴い積層材の引張強度は単調に増加した。1063 K 以上では引張強度がほぼ一定になったことから, 1063 K 以上で炭素鋼層が全面でマルテンサイト組織を形成したと判断し, 溶体化温度を 1063 K に決定した。以降, 各体積率の Cu- α' 鋼積層材を 30% α' 鋼積層材, 60% α' 鋼積層材, 80% α' 鋼積層材とそれぞれ呼称する。単層材と積層材について引張試験による強度評価および四端子法による導電率評価を実施した。

Table 1 に種々の単層材と積層材の引張強度 (σ_{UTS}), 導電率 (ρ) および強度-導電率バランス ($\sigma_{UTS} \times \rho$) を示す。炭素鋼を焼入れることにより引張強度が 3 倍程度にまで増加した。この焼入れによる強度増加に起因して, 60% α' 鋼積層材は 60% 炭素鋼積層材よりも著しく高い引張強度を有している。引張強度は α' 鋼体積率の減少に伴い, 単調に低下していた。ここで, 各層の引張強度と体積率から複合則をもとに算出した引張強度は, 80% α' 鋼積層材では, 測定値と合致した。一方で, 30% α' 鋼積層材と 60% α' 鋼積層材では, 測定値は推定値よりも低い値を示した。つまりは, 各層の引張強度から期待されるほどの引張強度がこれらの積層材では発現していなかった。30% α' 鋼積層材の変形・破壊挙動を調査したところ, 30% α' 鋼積層材では, 一部の α' 層に平均ひずみの 7 倍以上のひずみが集中し, 巨視的には均一変形が生じている段階で既に多くのクラックが α' 層に形成していた。さらに, それらのひずみ集中部は α' 層が薄い領域に対応していた。80% α' 鋼積層材のみ α' 層の厚さが他の積層材と比較して大きかったことを考慮すると, 30% α' 鋼積層材と 60% α' 鋼積層材では, α' 層が薄いためにひずみ集中が生じ, その結果として早期に α' 層の割れが発生, これらの割れた α' 層が応力を担うことが出来ず複合則から推定されるよりも低い引張強度になったと考えられる。これは, 積層材の引張強度を最大限に引き出すためには層厚の制御が不可欠であることを意味する。

導電率に着目すると無酸素 Cu では, 101% IACS の値を示しており, 本測定の精度が高いことを保証する。炭素鋼と α' 鋼の導電率はいずれも小さく, 10% IACS 以下である。積

層材では, Cu 層の高導電率に起因していずれも高い導電率を示している。ここで, 引張強度と同様に各層の導電率と体積率から複合則をもとに算出された導電率はいずれの積層材においても測定値とはほぼ一致した。つまり, 導電率には各層の層厚は影響せず, 体積率と各層の導電率によってその値が決まることを意味する。60% 炭素鋼積層材と 60% α' 鋼積層材の導電率を比較するとその差は僅かであり, 熱処理による Cu 層の導電率の劣化がほとんどないことがわかる。積層材の強度-導電率バランスはいずれも高い値を示している。特に α' 鋼積層材の強度-導電率バランスは高く, 60% α' 鋼積層材では, 無酸素 Cu の 2 倍以上の値を示している。この強度-導電率バランスは, Cu-Be 合金 (3.0×10^4 MPa% IACS) よりも高く, 高強度層と高導電層を積層化させることで強度-導電率バランスの改善が可能であることがわかる。前述のように 60% α' 鋼積層材では, 複合則から推定されるほどの引張強度が発現しておらず, 今後層厚を制御することで強度-導電率バランスを更に向上させることが可能と考えられる。また, α' 鋼積層材では, 体積率を変化させるのみで強度や導電率を大きく変化させることが出来ることも特徴である。前述のように積層材のこれらの特性は, 各層の体積率と特性によって推定できる。よって, 積層材ではこれまでにない強度と導電率の組み合わせを有する材料を容易に設計・製造できる利点がある。

4. 成果の発表

1. Cu/マルテンサイト鋼積層材の焼戻しによる延性改善, 加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋, 日本金属学会 173 回秋期講演大会 口頭発表, 2023 年 9 月
2. Mechanical properties of Cu/martensitic steel multilayered sheet with high strength-electrical conductivity balance, Ryusei Kato, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe, EUROMAT2023, 口頭発表, 2023 年 9 月
3. Ultrafine-Grained Microstructure Development in Cu/Fe Multilayered Sheet During Cooling, Ryusei Kato, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe, Metallurgical and Materials Transactions A, 2023 年 8 月
4. Cu/マルテンサイト鋼積層材の引張特性と導電率, 加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋, 日本金属学会 172 回春期講演大会 口頭発表, 2023 年 9 月
5. Cu/Fe 積層材の焼鈍による超微細粒組織の形成, 加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋, 日本金属学会第 171 回秋

Table 1 Ultimate tensile stress (σ_{UTS}), Electrical conductivity (ρ), and strength-electrical conductivity balance ($\sigma_{UTS} \times \rho$) in oxygen-free copper, carbon steel, and α' steel sheets, and 30% α' steel, 60% carbon steel, 60% α' steel and 80% α' steel multilayered sheets.

	Ultimate tensile stress, σ_{UTS} (MPa)	Electrical conductivity, ρ (%IACS)	$\sigma_{UTS} \times \rho$ (MPa%IACS)
Oxygen-free copper	230	101	2.3×10^4
Carbon steel	630	9	0.6×10^4
α' steel	1720	6	1.2×10^4
30% α' steel multilayered sheet	505	71	3.6×10^4
60% carbon steel multilayered sheet	416	47	2.0×10^4
60% α' steel multilayered sheet	1130	44	5.0×10^4
80% α' steel multilayered sheet	1630	24	3.9×10^4

6. R. Kato, N. Koga and C. Watanabe: "Strength-Electrical Conductivity Balances of Cu/Martensite Steel Multilayered Sheets with Various Volume Ratios", Materials Transactions 65巻2号(2024), 205-211.

5. 本研究終了後の計画等

本研究成果から積層材では高強度層と高導電層の特性と体積率によって広範囲に強度と導電率を制御可能であることがわかった。一方で、高強度層に早期割れが発生する場合には期待されるほどの強度が発現しない。これまでに積層材の層厚が微細なほど延性は改善すると考えられてきた。しかし、それらは数 mm から数百 μm の層厚範囲での結果である。本研究のように数十 μm 程度の層厚が積層材の機械的特性に及ぼす影響については、系統的な調査がなされているとはいえない。今後、積層化による強度と導電率の制御法を確立する上でも、層厚についての制御指針を示すことが重要である。そこで、今後は層厚の異なる試料についてその機械的特性を調査し、層厚が積層材の機械的特性に及ぼす影響を明確にする予定である。

本研究成果は、積層化後にも焼入れ処理程度の熱処理であれば導電率の劣化がないことを示している。これは、熱処理が比較的自由に実施できることを示唆している。よって、これまでに開発されている Cu-Be 合金などの無酸素銅よりも強度-導電率バランスに優れた析出強化型の Cu 合金を導電層として用いることも可能である。今後、更なる強度-導電率バランスの改善を目的として、種々の Cu 合金/ α' 鋼の積層材を作製し、その強度と導電率の評価を行う予定である。

いずれの研究についてもフロンティア研究助成に申請予定である。

6. 研究代表者：古賀紀光(金沢大学理工研究域 機械工学系)

7. 共同研究者：加藤琉聖(金沢大学自然科学研究科 機械科学専攻 修士課程)

「電気化学的手法を用いた水素酸化雰囲気制御による Ni 基超合金の高温寿命の機構解明」

1. 研究期間：2021年4月～2023年3月(2年間)

2. 研究の概要

日本は2050年に温室効果ガス排出量を実質ゼロにすると宣言した。この目標を達成するためには、化石燃料の使用をやめ他のエネルギー源に移行する必要がある。そこで、化石燃料に代わるエネルギーとして水素が考えられている。この水素を燃料として火力発電および航空機用ジェットエンジンを稼働することができれば、2050年温室効果ガスゼロの目標を達成できる。しかし、燃料とした水素と酸化剤の酸素の燃焼反応により水蒸気を発生する。さらに、水素は化石燃料よりも高コストであるため高効率で発電する必要がある。したがって、燃焼温度をさらに高温にして稼働することが求められる。燃焼温度の上昇に伴い、火力発電用および航空機用ジェットエンジンにおけるタービンブレード(Ni基超合金)は過酷な環境に曝される。すなわち、燃料の水素と酸化剤の

酸素との反応により水蒸気含有雰囲気の高温過酷環境になる。本申請では、水素と酸素の混合する割合と Ni 基超合金の酸化挙動との関係を明らかにし、材料の耐用性を見極め、耐酸化性改善のための指針を提案する。

これまで申請者は酸素ポンプ・センサを用いて雰囲気中の酸素分圧を制御してきた。酸素ポンプ・センサは、固体電解質であるイットリア安定化ジルコニアを用いて管の内側外側に電極を作製し、ポンプ部とセンサ部により構成される。この時、ポンプ部で酸素を供給および排出し、センサ部で雰囲気中の酸素分圧をモニターする。このセンサ部で得られた結果をポンプ部にフィードバックすることでポンプ部に印加する電流の値すなわち供給・排出する酸素の量を制御する。このデバイスを用いてアルゴン-水素をキャリアガスとし酸素ポンプ・センサの管内に流し、酸素を供給して水蒸気を生成する。生成させた水蒸気を含む雰囲気中で材料を酸化し、供給酸素量と発生水蒸気量および高温酸化との関係を明らかにする。

本申請において、酸素ポンプ・センサというガスセンサを用いた雰囲気制御について新規性があり、これを高温酸化の分野に応用した点において独自性がある。

3. 研究実施の概要

方法

試料には Ni-10Cr および Ni-10Cr-5Al 合金(wt.%)を用いた。酸化実験は、Ar-10% H_2 雰囲気中で試料を1時間で1100°Cまで升温し、その後1100°Cで4時間保持した。Fig. 1に装置の概略図を示す。酸化炉の入口に設置した酸素供給デバイスである酸素ポンプ・センサーで電位を制御することにより異なる条件で酸素を供給して、水素と酸素を反応させることで雰囲気中の酸素分圧を変化させた。電位制御にはポテンショスタットを用いた。酸化実験時の酸素分圧制御に使用した酸素ポンプ・センサーの電解質は、酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)であるため、電位制御により電流を印加することで雰囲気中の酸素の供給量を精密に制御できる。これを電気炉前段(1st stage)に設置し雰囲気を制御した。電気炉後段(2nd stage)には酸素センサーを設置し、酸化によって発生するガスを測定することで酸素分圧の変化を測定している。

Fig. 1の1st stageの酸素ポンプ・センサーの概略図をFig. 2に示す。酸素ポンプ・センサーの電解質であるイッ

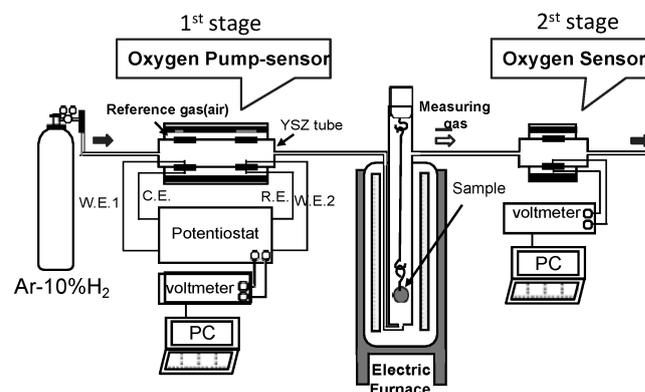


Fig. 1 Oxygen supply type oxidation experimental device in the hydrogen atmosphere.

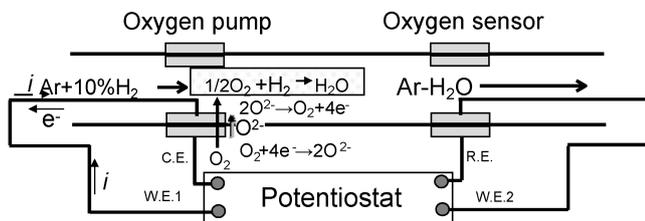


Fig. 2 Schematic diagram of principle of oxygen pump sensor.

トリア安定化ジルコニア管の内側と外側に白金を塗布して、それぞれ酸素ポンプ、酸素センサーの電極とした。また、センサー温度を850°Cとした。

センサー部ではNernstの式に従い、測定した起電力を代入することで酸素分圧($P_{O_2(\text{mea})}$)を算出した。酸素ポンプ部では、電解質管に取り付けた両電極間に電流を印加することで酸化物イオンを移動させることができ、アノード側に酸素が発生する。この仕組みを利用して電解質管内に酸素を供給している。この酸素と雰囲気の水素がPt電極表面で電気化学反応することにより水蒸気を生成する。供給する酸素を精密にコントロールすることで雰囲気の水素と酸素の反応を制御することが可能となる。このとき、酸素を供給する際の印加電流*I*を測定し、ファラデーの法則に代入することで供給される酸素量を算出した。したがって、この電流値から供給酸素量を正確に制御できる。

結果

Fig. 3に、1st stageの酸素ポンプ・センサーのポンプ部で電位制御により電流を印加して酸素を供給した時の電流と酸素分圧の変化(a)および電位と酸素分圧の変化(b)を示す。酸素分圧は2nd stageの酸素センサーで測定した。Fig. 3(a)において、電流を印加すると酸素分圧が上昇することがわかる。酸素が供給され、雰囲気中の水素と酸素の反応が進んでいると考えられる。この時、電流が0.3 Aを過ぎると急激に酸素分圧が増加した。しかし、0.3 Aまでは酸素分圧は上昇しなかった。すなわち、雰囲気中にAr-H₂として供給される水素を水蒸気生成反応により完全に消費するためには、0.3 A以上の電流印可で酸素を供給する必要がある。これは0.3 A未満でも水素と酸素は反応するが、供給された酸素はすべて水素と反応してしまうため、0.3 A以下では酸素分圧は低い、0.3 A以上では、水素との反応に必要な量以上の酸素が供給されるため、酸素分圧が急激に増加する。フ

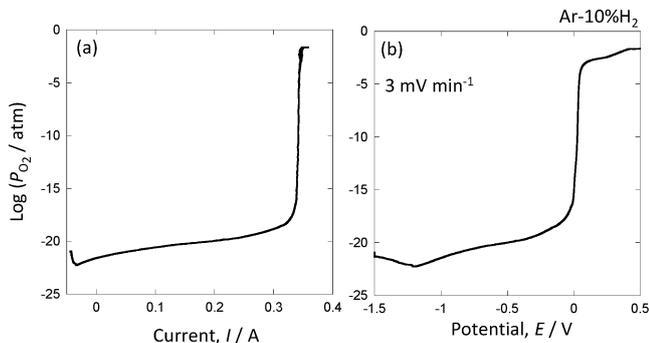


Fig. 3 Relationship between current and oxygen partial pressure when the potential is controlled by the 1st stage oxygen pump sensor.

ァラデーの法則より、0.3 Aでの供給酸素量は $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ であった。この酸素量によってAr-10% H₂雰囲気中のH₂と酸素の反応が進行する。

一方、Fig. 3(b)においてマイナスの電位では酸素分圧は上昇しなかった。しかし、電位がプラスになると酸素分圧は急激に増加した。最終的に酸素分圧は 10^{-2} atm まで上昇することがわかった。この現象は、雰囲気中の水素と酸素が反応して水蒸気になり、水素は雰囲気中に存在せず過剰な酸素が供給されるため酸素分圧が上昇すると解釈できる。酸素分圧はある変曲点を境に急激に変化する。したがって、変曲点前後の条件で実験をする必要がある。そこで、酸化実験は酸素を供給しない場合、少量の酸素を供給した場合(-0.5 V)および多量の酸素を供給した場合(0.2 V)の3条件で実施した。

Fig. 4に酸素供給時における酸化挙動の模式図を示す。図中の酸素分圧は酸化実験中に測定した結果を示している。酸素供給が無い場合および少ない場合、保護的な皮膜が生成し酸化は抑制される。しかし、酸素供給量が増加していくとNi-10CrではCr₂O₃単層が成長する。そして、直線的に酸化増量が増大した。したがって、酸素および水蒸気との反応によりCr₂O₃が成長することが考えられる。しかし、Ni-10Cr-5AlのようなAl₂O₃が生成する合金では酸素供給量がある値を超えると急激に酸化増量が増大する。すなわち、酸素供給量の増加によって酸素分圧が上昇しNiが酸化しNiAl₂O₄が生成すると考えられる。このように酸素供給によって水素と反応して生成した水蒸気が酸化挙動に大きく寄与することがわかる。

したがって、本実験のシステムは水素環境中の高温環境での材料評価に適していることが明らかになった。

4. 成果の発表

1. 原 聖也, 福本倫久, 村上秀之:

水素含有雰囲気におけるNi基合金の酸化挙動に及ぼす酸素の影響

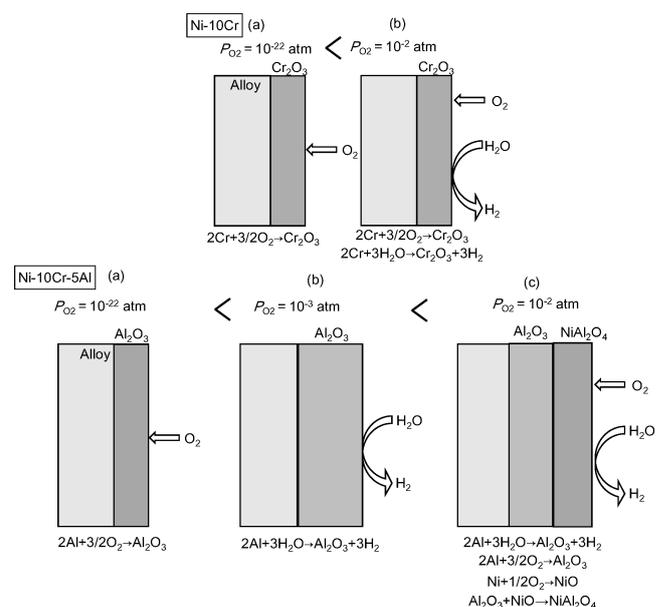


Fig. 4 Schematic diagram of the oxidation mechanism at each oxygen partial pressure.

日本金属学会秋期講演大会, 福岡工業大学, 2022年9月(89)

2. 原 聖也, 高橋弘樹, 福本倫久:

水素燃料を模擬した環境での水素センサーおよび酸素センサーを用いた純鉄の酸化挙動の解析

日本金属学会春期講演大会, 東京大学, 2023年3月(27)

3. 原 聖也, 高橋弘樹, 福本倫久:

水素環境における純鉄の高温酸化に及ぼす酸素量の影響

日本金属学会秋期講演大会, 富山大学, 2023年9月

5. 本研究終了後の計画等

本成果を Material Transactions に投稿する予定である。さらに, 本成果によって科研費等の申請を検討している。

6. 研究代表者: 福本倫久(秋田大学 理工学研究科 革新材料研究センター)

7. 共同研究者: 原 聖也(秋田大学 理工学研究科 物質科学専攻 大学院生)

「菊池バンド幅解析と画像相関法を併用した任意のマイクロ領域からの応力-ひずみ曲線取得」

1. 研究期間: 2021年3月~2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

構造材料の機械的特性を理解する上での基本の「き」は応力-ひずみ曲線である。応力-ひずみ曲線の取得には, 試験片に作用する荷重(応力)と変位(ひずみ)の測定が不可欠であるが, 近年のデジタル画像相関(DIC)法を用いたひずみ計測技術の発展は著しく, SEMスケールのマイクロ領域でのひずみ分布の計測も広く行われるようになってきている。もし, DIC法でひずみを測定した部分に作用する応力が判れば, 任意のマイクロ領域で応力-ひずみ曲線を描くことが可能となり, 構造用金属学のプレイクスルーに成り得るだろう。そこで, ミクロ領域での応力を測定するために, 本研究では Wilkinson が提案した菊池バンド幅の変化から応力を求める方法を採用し, これをさらに改良することによって任意のマイクロ領域から応力-ひずみ曲線を取得し得る方法を確立する。

3. 研究実施の概要

本研究は申請時の想定を超えた成功を収めたと言える。申請時は菊池バンド幅解析による応力評価が抱えていた「結晶回転による測定誤差」と「バンド幅測定の分解能」という問題に対して, 以下のアプローチで解決することを想定していた。

① 変形材のすべての EBSD 測定点に対して動力学的電子回折シミュレーションによって無ひずみ状態の菊池パターンを再現し, それを参照点とすることで結晶回転によるバンド幅変化の影響を完全に排除する。

② 従来の EBSD 装置に組み込まれている CCD カメラ(約100万画素)を最大2億5000万画素の超高解像度 CMOS カメラに置き換え, 弾性ひずみ測定の分解能を1桁以上向上させる。

検討を進める中で, ①については市販の菊池バンド幅解析

ソフトウェアである CrossCourt の version 4 に新たに搭載された Remapping 機能を適用することで, 最大11°程度までの結晶回転の影響を取り除くことが可能であることが判明し, 実際には本機能を適用することで十分に正確な応力評価を行えることを確認した。

②については, EBSD 検出器の解像度だけでなく感度も重要であることが判明したため, 研究方針を転換し, 従来の EBSD 検出器の空間分解能による応力評価(弾性定数の2/10000)でも十分な応力分解能となるだけの強度特性を有し, かつ高輝度の菊池パターンが得られる材料として γ' 分散強化ニッケル基合金(Inconel X-750)を試料に採用することで解決した。このように, 当初の計画に適宜修正を加えることで, 本研究の目的である「任意のマイクロ領域で応力-ひずみ曲線を描く」ことに成功した。

実験は Inconel X-750 について自作した小型引張治具を用いて SEM 内その場引張と中断を計11回繰り返し, 中断のたびに DIC ひずみ測定用の SEM 二次電子像観察と菊池バンド幅解析(以下, HR-EBSD 法と記載)用の EBSD 測定を同一視野について実施した。EBSD 測定は縦横 $40\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の視野に対して $400\ \text{nm}$ 間隔行った。EBSD 測定間隔と同一サイズになるようにサブセットを設定して DIC 解析を行った。変形や EBSD 測定時の傾斜の影響により, EBSD と DIC の両データには位置情報のズレが生じるが, これをジオリファレンスという手法を用いて修正することで, 応力とひずみ, さらに EBSD から得られた種々の結晶情報をひとつのピクセル(DIC サブセット)に格納することに成功した。DIC サブセットは変形によって位置が移動しても常にトラッキングし続けることが可能であるため, これを11段階の中断ステップすべてで行うことで, マップ中の任意のピクセルにおける応力-ひずみ曲線を描画することができる。今回の実験では, 縦横 $100 \times 125 = 12500$ ピクセルのうち, ジオリファレンスの際に視野外となった点を除く約11000点での応力-ひずみ曲線が得られている。

図1に DIC 法で測定したひずみ分布マップ, HR-EBSD 法により測定した応力分布マップ, ならびにマップ内の点 A~F における微視的応力-ひずみ曲線を示す。図からわかるように, 微視的な応力-ひずみ曲線は微細組織中の位置に応じて極めて多様な振る舞いをしていることが明らかとなった。

さらに, これらの応力-ひずみ曲線を解析することで, 微視・局所的な降伏応力分布, 加工硬化率分布, ひずみエネルギー分布などをマップとして描くことも可能となった。本手法では従来の SEM 観察や EBSD 測定で得られる様々な微細組織情報も同時に取得できているため, 従来は巨視的な実験結果に基づいて議論されていたこれらの力学特性値と微細組織の関係を微視・局所的な観点から考察することも可能となった。

4. 成果の発表

〈論文発表〉

1. S. Yamasaki, H. Matsuo, T. Morikawa and M. Tanaka: "Acquisition of microscopic and local stress-strain curves by combination of HR-EBSD and DIC methods", Scripta Materialia, **235**(2023), 115603.

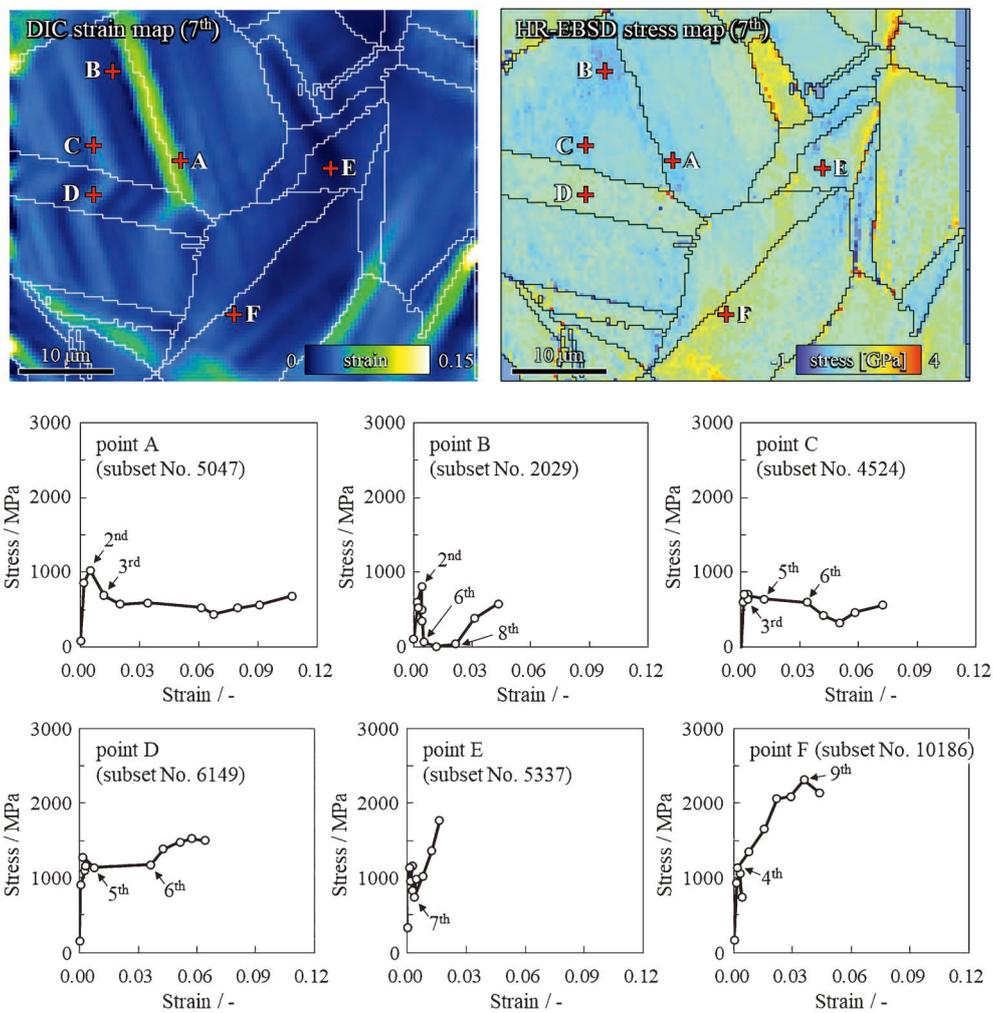


図1 マップ内の任意のサブセットから取得した微視的な応力-ひずみ曲線。(オンラインカラー)

〈口頭発表〉

1. 山崎重人：「HR-EBSD法とDIC法の併用による微細組織中からの局所的な応力-ひずみ曲線の取得」, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会第1回若手金属材料研究者の交流フォーラム, 2023年6月, 横浜市.
2. 松尾啓史, 森川龍哉, 山崎重人, 田中将己：「変形組織観察によるミクロ領域における応力-ひずみ分布の解析」, 令和5年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部合同学術講演会, 2023年6月, 熊本市.

5. 本研究終了後の計画等

本研究で確立した手法を用いれば, 少なくともニッケル基合金においては比較的簡単に微視・局所的な応力-ひずみ曲線が得られることが明らかになったため, 今後は本手法を鉄鋼材料や軽金属材料へも適用していくことを検討している.

これらの研究を実施するために, 現在, 科研費基盤研究Bへの応募を準備中である.

6. 研究代表者：山崎重人(九州大学)
7. 共同研究者：松尾啓史(九州大学・学部生)



本 会 記 事

会 告	2024年春期講演大会参加募集	209
	2024年春期講演大会懇親会参加募集(当日受付のみ)	211
	令和6年春季 全国大学材料関係教室協議会講演会のご案内	211
	2024年春期講演大会 各種シンポジウムのご案内	211
	2024年春期講演大会ランチョンセミナー開催/学生キャリアサポート・企業展示&カタログ展示/付設展示会開催のお知らせ	212
	第14回男女共同参画ランチョンミーティング開催	213
	2024年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集	213
	第70回日本金属学会賞候補者推薦依頼	214
	第19回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集	214
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	215
	第5回日本金属学会フロンティア研究助成募集	216
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	217
	オンデマンド配信：オンライン教育講座	218, 224
	会誌・欧文誌3号目次	219
	次号予告	221
	新入会員	220
	行事カレンダー	222
	支部行事	221

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~ 18:00~20:00	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)

申込方法：当日申込み

講演大会参加申込について

◆申込の種別と申込期間

(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/

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/

決済方法：クレジットカード

問合せ先：講演大会係 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 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して下さい(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。

◆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。

◆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。

2024年春季講演大会

日本金属学会・日本鉄鋼協会合同懇親会 参加募集 (当日受付のみ)

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 当日申込 一般8,000円 同伴者(配偶者同伴の場合) 3,000円

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

令和6年春季 全国大学材料関係教室協議会講演会のご案内

日時 **2024年3月15日(金) 15:00~16:00**

場所 東京理科大学葛飾キャンパス 講義棟4階405(鉄鋼協会会場13)

聴講料 無料

講演会 「GXに貢献する水素科学技術 ―ハイドロジェノミクスからの展開―

東北大学材料科学高等研究所所長, 東北大学金属材料研究所教授, エネルギー加速器研究機構客員教授,
九州大学 CESD 連携教授 折茂慎一先生

2024年春季講演大会 各種シンポジウムのご案内

公募シンポジウム

S1 マルテンサイト変態「温故知新」

S2 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成V

S3 超低損失軟磁性材料の開発動向〜パワー半導体との共創による革新的パワエレクトロニクスの実現に向けて〜

S4 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムV―さまざまな格子欠陥・相界面のアナロジー体系化による学理の再認識―

S5 材料表面の化学I―めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開―

企画シンポジウム

K1 生体界面での材料の分解・劣化・安定化

K2 産学共創シンポジウム・カーボンニュートラルを目指して1

ランチョンセミナー開催のお知らせ

春期講演大会にて、ランチョンセミナーを開催いたします。本セミナーは、参加者の皆様に講演大会の昼食時間を利用して昼食をとって頂きながら、企業による最新の技術情報を聴講いただく企画です。参加無料です。多くの皆様のご参加をお待ちしております。

主催 公益社団法人 日本金属学会
企画 株式会社 明報社
日時 2024年3月14日(木) 12:10~12:50
会場 東京理科大学・葛飾キャンパス(金属学会講演会場)
参加費 無料 昼食(ドリンク付)を無料提供いたします。
参加方法 3月13日(水)8:30より参加券を「付設展示会場」にて配布いたします。

- 日本金属学会、または日本鉄鋼協会の大会参加証をご提示下さい。引き換えにご希望のセミナー参加券をお渡しいたします。時間になりましたら、参加券をご持参の上、セミナー会場までお越し下さい。

※予定数に達し次第、配布は終了いたします。(参加券をお持ちでない場合でもご聴講頂ける場合がございます。)

※ランチョンセミナーは同業者様等のご入場(セミナー参加券をお持ちの場合でも)をお断りする場合がございます。予めご了承下さい。

参加予定企業

3/14(木) 12:10~12:50

- オックスフォード・インストゥルメンツ(株): C会場(講義棟 5F)
「MapSweeper—パターンマッチングを使ったEBSDマップ解析の応用例」
- (株)TSLソリューションズ: D会場(講義棟 5F)
「TEMを用いた結晶方位マップの作製(NanoMEGAS製品の紹介)」
- ブルカージャパン(株): G会場(講義棟 5F)
「微小力学から材料特性を明らかに! ナノインデント最新機種・評価技術のご紹介」
(ブルカージャパン株式会社 ナノ表面計測事業部 アプリケーション部 二軒谷 亮)

学生キャリアサポート・企業展示&カタログ展示

春期講演大会・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&カタログ展示を開催いたします。本企画は、学生参加者の皆様に、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、研究開発動向等を紹介解説するものです。学生参加者の皆様には、是非ご来場頂き、リクルート活動にお役立て下さい。

参加・見学無料です。多くの皆様のご参加をお待ちしております。

主催 公益社団法人 日本金属学会
企画 株式会社 明報社
日時 2024年3月12日(火) 企業展示&カタログ展示
13:00~16:30
会場 ポスターセッション会場(図書館棟 3F)
参加・見学 無料

参加予定企業(1/未現在)

- 石福金属興業(株)
- (株)徳力本店
- (株)豊田中央研究所
- 大和工業(株)
- (株)UACJ

付設展示会開催のお知らせ

春期講演大会にて、付設展示会を開催いたします。金属材料関連各社の製品やサービスを紹介いたします。

また、展示会場では、ランチョンセミナーのチケット配布(無料)、コーヒー無料サービスも実施する予定です。

是非、展示会場へご来場下さい!(大会ホームページでも出展情報を掲載いたします)

開催期間 2024年3月13日(水)~15日(金) 9:00~17:00
(15日は14:00まで)

展示会場 東京理科大学・葛飾キャンパス 講義棟 5F

出展予定企業(1/未現在)

- アイエムティー(株)
- (株)アカデメイア
- (株)アントンパールジャパン
- (株)池上精機
- オックスフォード・インストゥルメンツ(株)
- (株)キューミックス
- (株)サーモ理工
- (株)新興精機
- (株)TSLソリューションズ
- テガラ(株)
- 東芝ナノアナリシス(株)
- NISSHA エフアイエス(株)
- (株)ニューメタルスエンドケミカルスコポーレーション
- ヴァーダー・サイエンティフィック(株)
- ブルカージャパン(株)
- (株)ライトストーン

他

カタログ展示

- (株)山本科学工具研究社

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たと思います。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 (講義棟4階403)(鉄鋼協会会場)

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年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2024年秋期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

特別講演

- 講演者：著名な外国人研究者とする。
- 講演時間：30分(討論10分)
- 採択件数：3~4件
- 滞在費補助：10,000円×5日(上限日数)
- その他：大会参加費免除、懇親会招待

招待講演

- 講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者とする。

- 講演時間：15分(討論5分)
- 採択件数：5件程度
- 滞在費補助：なし
- その他：大会参加費免除

推薦用紙

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

推薦書提出期日 2024年5月9日(金)

照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

☎ 022-223-3685

E-mail: stevent@jimmm.jp

第70回日本金属学会賞 候補者推薦依頼

第70回日本金属学会賞の候補者の推薦を下記要領にて募集いたします。

第70回学会賞推薦要領

主 旨 金属およびその関連材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をした者に授賞するものです。

推薦資格 本会代議員

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り

- (1)当該分野を切り開く先導的な役割を果たしたか
- (2)学術上重要な発見をしたか
- (3)効果が大きい重要な発明をしたか
- (4)学術や技術の進歩に大きく貢献したか
- (5)金属およびその周辺材料の科学技術の振興に貢献したか
- (6)研究や開発ならびに育成や啓発によって社会へ貢献したか
- (7)金属学会の活動に貢献したか

推薦方法 下記 Web フォームよりご推薦下さい。

推薦書類提出締切 2024年5月7日(火)

留意事項

- ・本賞の受賞者は、同じ年度の増本量賞、谷川・ハリス賞を受賞することはできません。

推薦書提出先 <https://data.jim.or.jp/jim/shou/g/sui/>

問合せ先 (公社)日本金属学会 学会賞係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: award@jim.jp

第19回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集

本会では、若手研究者及び技術者の活動の活性化を図り、併せて TMS との国際交流を促進させることを目的に JIM/TMS Young Leader International Scholar Program を設けており、TMS への派遣者を募集いたします。

決定した派遣者は、金属学会の Young Leader International Scholar Award 受賞者として、2025年 TMS Annual Meeting (2025年3月23日～27日：米国 Nevada 州 Las Vegas) に派遣し、講演発表するとともに TMS から表彰を受けていただきます。また、大会前後に関連機関の訪問も可能です。

募集要領

応募資格 ①日本金属学会の正会員で派遣時点で満35歳以下であり、本会の活動に熱意を持っている人。

②日本金属学会の機関誌に論文が掲載されたか、または講演発表した経験があり、かつ英語で講演発表ができる人。

③日本金属学会の若手世代の代表として、責任ある行動がとれる人。

派遣人数 若干名(1～2名)/1回

応募手続 応募(推薦)申請書(所定の用紙)に記入の上、事務局まで E-mail で送信下さい。

応募書類 応募(推薦)申請書

①候補者情報

②応募理由(400字程度)

③論文および講演発表のリスト：5編程度

国際会議等での口頭発表リスト：5編以内

④TMS Annual Meeting で発表予定の講演のタイトルとアブストラクト(英語で400word程度)。

⑤研究内容と研究者として今後の抱負(英語で400word程度)。

⑥TMS Annual Meeting への参加・発表で期待される成果(英語で300word程度)。

⑦米国の大学・研究所・企業などへの訪問計画と目的(先方との事前コンタクトは不要)。

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

応募締切日 2024年5月8日(水)

提出先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会「Young Leader」係

☎ 022-223-3685 E-mail: stevent@jim.jp

日本金属学会主催国際会議企画提案募集

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

提案締切日 2024年5月31日(金)

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

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

提案書送付先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
(公社)日本金属学会 国際会議募集係
E-mail: stevent@jimm.jp

—公益社団法人日本金属学会主催国際会議開催の実施方針—

1. 基本的要件

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

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

2. 会議の規模と区分

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

3. 開催頻度

必要に応じ随時開催する。

4. テーマの選定方法

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

5. 財源及び経費

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

6. 会議のプロシーディングス出版

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

7. 業務処理

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

8. 会計処理

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

9. 国際学術交流資金からの補助金

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

補助金の残余は会議終了後に全額を返却する。

第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、次の事項を遵守して下さい。

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

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

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

④研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)及び成果報告書を日本語又は英語で作成し、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

問合せ先 (公社)日本金属学会フロンティア研究助成係

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

欧文誌編集委員会からのお知らせ

Materials Transactions 特集企画の投稿募集

■Materials Science on High-Entropy Alloys II (ハイエントロピー合金の材料科学II)

ハイエントロピー合金に関する研究は、その発見から20年が経つ今、世界的な活況を呈している。ハイエントロピー合金の研究で扱われる合金は、配置のエントロピーにより安定化された固溶体合金だけに留まらず、今や析出相をも含む多成分系高濃度合金にまで拡張している。多様な構成原子間の非線形相互作用に起因する物性発現に関するカクテル効果など、材料科学の基礎・応用の両面で興味深い現象が期待され、現実には、優れた高温強度、低温韌性、高耐摩耗性を示す一連の合金などが見出されている。本特集号では、ハイエントロピー合金に関するあらゆる分野の実験・理論計算からの最新の研究開発成果の論文を広く募集する。

上記テーマに関する特集を、Materials Transactions 65巻9号(2024年9月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいますようお願いいたします。

掲載予定号：第65巻第9号(2024年)

原稿締切日：2024年5月1日(水)

- 投稿に際しては、日本金属学会欧文誌投稿の手引き・執筆要領(本会 Web ページ)に従うこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会で採否を決定する。
- 著者は、投稿・掲載費用をご負担願います。

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会欧文誌編集委員会 ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

E-mail: sadoku@jimm.jp <https://jimm.jp>

New!!

オンデマンド配信：オンライン教育講座 「医療用金属材料の基礎」

配信：2024年5月7日(火)～6月2日(日)

医療における診断と治療には多くの材料が使用されており、特に金属材料の進歩と治療技術の進歩には密接な関係がある。本セミナーでは、医療用金属材料の特色と必要性、用途について紹介し、生体環境において要求される金属材料の特性とその評価方法、生体反応と表面の関係について述べる。さらに具体的な医療用金属材料としてのステンレス鋼、コバルトクロム合金、チタン・チタン合金等を紹介し、それぞれの開発の歴史や特徴、生体組織から要求される力学特性とその材料学的な制御法について学ぶ。

講師

大阪大学特任教授、東北大学名誉教授 新家光雄

1978年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期満了、1979年工学博士(名古屋大学)、1988年-1999年カーネギーメロン大学客員助教授、1995年豊橋技術科学大学生産システム工学系教授、1998年7月-1998年12月デイトン大学客員教授、米国国防総省ライトパターン・ソノ材料研究所外国人研究員、2003年博士(歯学)(愛知学院大学)、2005年東北大学金属材料研究所教授、2009年-2012年東北大学学際科学国際高等研究センターセンター長、2009年-2014年東北大学金属材料研究所所長、2010年-現在 天津大学(中国)名誉教授、2014年-2015年日本金属学会会長、2016年-現在 東北大学名誉教授、大阪大学大学院工学研究科特任教授、東北大学(中国)名誉教授、2022年-現在 日本チタン学会会長

大阪大学特任教授、神戸大学客員教授、東京医科歯科大学名誉教授 埜 隆夫

1981年北海道大学工学部金属工学科卒業、1981年北海道大学歯学部助手、1989年歯学博士(北海道大学)、1986年～1988年米国ベイヤール歯科大学客員研究員、1993年徳島大学歯学部助教授、1998年博士(工学)(東北大学)、1998年科学技術庁金属材料技術研究所生体材料研究チームリーダー、2001年独立行政法人物質・材料研究機構生体材料研究センター副センター長、2003年-2004年東北大学金属材料研究所教授(併任)、2004年-現在 東京医科歯科大学生体材料工学研究所教授、2009年-2015年東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻教授(併任)、2011年-2014年東京医科歯科大学生体材料工学研究所所長、2015年-2017年東京医科歯科大学副理事(研究担当)、2020年-現在 神戸大学未来医工学研究開発センター特命教授、2020年-現在 大阪大学大学院工学研究科招へい教授、2020年-現在 日本学術会議会員

コーディネーター 東北大学教授 野村直之

カリキュラム 1 時限目：生体材料としての金属材料

2 時限目：生体反応と表面処理

3 時限目：医療用金属材料の特徴と機能制御(1)

4 時限目：医療用金属材料の特徴と機能制御(2)

*トータルで約6時間の講義です。

視聴期間 2024年5月7日(火)～6月2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/seminarsymposium/>

申込締切 2024年5月13日(月)

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・シンポジウム係

E-mail: meeting@jim.or.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、自動車技術会、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、腐食防食学会、表面技術協会、日本チタン学会、日本歯科理工学会、日本人工臓器学会、日本バイオマテリアル学会、生体医工学学会

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 88, No. 3 (2024)

— 論 文 —

Al-Zn-Mg 合金の水素脆化発生の支配因子

戸田裕之 平山恭介 山口翔吾 藤原比呂 比嘉良大
清水一行 竹内晃久 上栢真之

高エネルギー電子線照射による銅-チタン合金の硬度と導電率の改質

岩瀬彰宏 藤村勇貴 千星 聡 斎藤勇一 堀 史説

2 元系 Mg-14Ca 亜共晶合金におけるクリープ特性

岡田雄司 池野浩平 寺田芳弘

アルカリジソケート浴からの亜鉛の電析挙動とその結晶形態に及ぼす有機添加剤の構造の影響

今谷智貴 大上 悟 谷ノ内勇樹 青木泰紀 中野博昭

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 65, No. 3 (2024)

— Review —

Giant Negative Thermal Expansion Materials: Progress of Research and Future Prospects

Koshi Takenaka

— Regular Article —

Materials Physics

Extended Valence Electron Concentration Analysis for Designing Single-Phase High-Entropy Alloys

Akira Takeuchi and Takeshi Wada

Microstructure of Materials

Fabrication of Dual-Phase Strengthened Cu-Ti Alloy Sheets

Satoshi Semboshi, Yuto Takito, Yasuyuki Kaneno, Shigeo Sato and Hiroshi Hyodo

Self-Accommodation and Deformation Microstructure of Martensite in Ti₃₀Ni₅₀Zr₂₀ Alloy

Koki Onaka, Kyosuke Hirayama and Mitsuhiro Matsuda

Microstructure and Its Evolution of Solute-Enriched Stacking Faults in Kink-Deformed Mg₉₇Zn₁Y₂

Yifang Zhao, Hongye Gao, Zimeng Guo, Daisuke Egusa, Eiji Abe and Satoshi Hata

{001}⟨101⟩ Texture Evolution by Preferential Dynamic Grain Growth in Ti-37 mol%Nb Alloy under Plane Strain Compression at High Temperatures

Osamu Umezawa, Yujiro Hayakawa, Ivo Schindler and Hiroshi Fukutomi

Mechanics of Materials

Towards Predicting Necking Instability in Metals by Acoustic Emission Model Analysis

Alexey Vinogradov, Alexey Danyuk and Igor S. Yasnikov

Evaluation of Hydrogen Embrittlement of Electroless Ni-P Plated 6061-T6 Aluminum Alloy by Three-Point Bending and Rotating Bending Fatigue Tests

Makoto Hino, Ryohei Shinno, Kota Kawaue, Ryoichi Kuwano, Koji Monden, Masaaki Sato, Yukinori Oda, Keitaro Horikawa and Teruto Kanadani

Horseshoe Lattice Property-Structure Inverse Design Based on Deep Learning

Guancen Liu, Zhiwei Zheng, Rusheng Zhao and Xuezheng Yue

Materials Chemistry

Effect of Benzotriazole on Oxidation Behavior in Pure Copper

Seung Zeon Han, Eun-Ae Choi, Gyujin Jeong, Jee Hyuk Ahn and Satoshi Semboshi

Oxidation/Carburization Behavior of TiC-Ti Composites and Improved Wear Resistance through Surface Modification

Ryo Tsukane, Kazuhiro Matsugi, Yong-Bum Choi and Hiroyasu Tamai

Materials Processing

Ultrasonic Reflection Characteristics of Defects in Sheet Metal Forming —Effects of Wrinkles and Contaminant—

Yuji Segawa, Takuya Kuriyama, Keisuke Takeda, Hiroshi Harada, Yasuo Marumo, Yasuhiro Imamura, Tomohiro Nonaka and Yutaka Sakata

Engineering Materials and Their Applications

Effect of Nitrogen Ratio on Structural, Electrical and Cell Adhesion Properties of TiZrN Thin Films Deposited at Room Temperature by Magnetron Sputtering

Dang Tuyen Nguyen, Pham Thi Mai Phuong, Sy Hieu Pham, Van Chuc Nguyen, Van Dang Tran, Anh Tuan Pham, Pham Van Huan, Thi Thu Hien Nguyen, Pham Van Hao, Vuong-Hung Pham and Duy Cuong Nguyen

Effects of Process Parameters on Room-Temperature Deep Drawability of AZ31B Magnesium Alloy Sheets with Suppressed Basal Texture

Yasumasa Chino, Xinsheng Huang, Naobumi Saito, Takeshi Nishiwaki, Takeshi Mohri and Mikio Matsuda

— Rapid Publication —

Comparison of Dislocation Accumulation Behavior upon Thermal Cycling in Ti-30Ni-20Cu and Ti-39Ni-11Pd Shape Memory Alloys

Akira Heima, Yuri Shinohara and Tomonari Inamura

Announcement

～日本金属学会誌への投稿は無料です。
是非ご活用下さい。～

新 入 会 員

(2023年12月21日～2024年1月22日)

ユース会員

武井真尋 新居浜工業高等専門学校
続木あみ 新居浜工業高等専門学校

長井保奈美 新居浜工業高等専門学校
星加沙羅 新居浜工業高等専門学校

正 員

石井秋光 物質・材料研究機構
上村守 株式会社浅野歯車工作所
内山智貴 東北大学
尾崎壽紀 関西学院大学
加藤麻穂 株式会社豊田中央研究所
川田康貴 東芝エネルギーシステムズ株式会社

楠見和久 日本製鉄株式会社
小林憲生 古河電気工業株式会社
小林正則
境沢勇人
沢崎立雄 さわさき技術士事務所
城後香里 東芝ナノアナリシス株式会社

鈴木大介 山梨県産業技術センター
浪江将成 日本原子力研究開発機構
橋本英樹 三条市立大学
吉田佳史 岩谷産業株式会社

学 生 員

青木望 東京工業大学
青山茉喜乙 東北大学
赤尾理玖 東京理科大学
新井雅樹 東京大学
飯島賢 茨城大学
飯塚大義 京都大学
伊神圭祐 京都大学
五十嵐友基 秋田大学
池阪直樹 京都大学
市川海人 茨城大学
井戸恒星 芝浦工業大学
入江洗介 京都大学
岩瀬広也 千葉大学
梅原新 東北大学
浦悠太郎 久留米工業高等専門学校
大石遼矢 京都大学
大石道 東京都立大学
大崎侃斗 熊本大学
大津光輝 秋田大学
大塚大 芝浦工業大学
大橋春希 東北大学
岡山雄飛 東北大学
奥村清香 北海道大学
尾崎太陽 東北大学
加藤蒼 千葉工業大学
金谷智聡 秋田大学
金子笙 茨城大学
兼松稜 千葉大学
川島唯 東北大学
河津颯人 熊本大学
川本玲央 名古屋大学
北舘佳史 北見工業大学
北谷成吾 東京都立大学
北原壮太 東北学院大学
喜納幹 立命館大学
KWON JUNAM 東京工業大学
久家浩 熊本大学
久門新 龍谷大学
小杉哲平 芝浦工業大学
小西晴貴 大阪大学
木幡悠輔 東北大学
小林越太 京都大学

小松昂 芝浦工業大学
小柳治輝 京都大学
齊藤馨 東京工業大学
櫻井祐一朗 北見工業大学
佐藤海斗 兵庫県立大学
佐藤七恵 東京都立大学
塩田大智 龍谷大学
島侑一郎 東京理科大学
杉峰正悟 東北大学
鈴木亮介 芝浦工業大学
関根佑樹 東京大学
孫曉艶 北海道大学
高須匠 東北大学
田中貴大 東北大学
土井紀明 秋田大学
戸澤拓海 芝浦工業大学
富永涼 大阪大学
長岡竜之輔 東京理科大学
中川亮祐 東京工業大学
中谷芹 弘前大学
中山由菜 茨城大学
西岡宏祐 東京理科大学
西場穂佳 茨城大学
野田晴暉 立命館大学
橋本宏太 東京工業大学
鳩岡裕介 東北大学
花岡真衣 東北大学
馬場俊彰 大阪大学
浜田拓光 大阪大学
濱野恵佑 慶應義塾大学
原陸大 大阪大学
原田悠司 京都大学
原田龍之介 兵庫県立大学
坂翔太 宇都宮大学
樋口裕紀 金沢大学
平田愛香 秋田大学
平林憲人 芝浦工業大学
平本尚三 広島大学
福田千遥 長岡技術科学大学
藤丸朋泰 大分工業高等専門学校
藤森一希 大阪大学
藤原由鵬 大阪大学

古谷淳一 愛媛大学
星佑樹 芝浦工業大学
本田若菜 東北大学
前原拓也 東京大学
増田太一 京都大学
増本千裕 東北大学
松井大洋 千葉大学
松居雄介 東京大学
松崎航平 東京工業大学
松永響 大阪大学
南雄大 大阪大学
南浜光希 名古屋大学
三野修平 大阪大学
宗房幸太 芝浦工業大学
村上朋 鳥取大学
村上優翔 久留米工業高等専門学校
森祐輔 大阪公立大学
森重葵 東京都立大学
矢澤智也 北海道大学
山口修平 金沢大学
山口大智 兵庫県立大学
山崎洋音 秋田大学
山下葵平 大阪大学
山田頌 大阪大学
山田眞子 大阪大学
山村健登 東京大学
山本泰生 茨城大学
山本琢心 岩手大学
楊淳祥 芝浦工業大学
余語智史 茨城大学
吉田昌雄 名古屋大学
吉田和弘 名古屋大学
吉田堯史 東京工業大学
吉田那優 熊本大学
吉田悠一朗 兵庫県立大学
米山陽人 千葉工業大学
劉衡一 立命館大学
LINCUNA Jun Rey Sullano 東北大学
和田知己 東北大学
渡部善貴 茨城大学
渡邊陸人 茨城大学
渡部祐大 芝浦工業大学

外国一般会員

CHANDIRAN Elango 物質・材料研究機構

外国学生会員

Amalia Siti Osaka University

Gerel-Erdene Nomun 東北大学

Ilman Kholqillah Ardhan Kanazawa University

YUN Jimin Pukyong National University

李 睿彬 東京大学

王 博涵 東京工業大学

KIM Yong Seong 大阪大学

ZHANG Zhaokuan 東北大学

沈 善用 東北大学

ジュグナ ベンソンキホノ 鳥取大学

CHEN LIKUN 東北大学

TONG haotian 東北大学

黄 喬 東北大学

ホベリャナ ジャン アンドゥル ケイン 東京大学

支部行事



特別講演会

日時 2024年3月22日(金) 15:15~16:45

場所 名古屋大学 工学研究科 EI 創発工学館 3階 TEL オーディトリウム
(オンライン併用ハイブリッド開催)

意見交換会 17:20~19:00 名古屋大学 ES 総合館 1階 シェ・ジロー(参加費2,000円)

名古屋大学キャンパスマップ <https://www.nagoya-u.ac.jp/extra/map/index.html>

・講演会会場: C2-1 EI 創発工学館

・意見交換会会場: C2-4 ES 総合館 1階 シェ・ジロー

講演題目 CALPHAD 法による構造材料の粒界偏析計算と偏析エンジニアリングへの展開

講師 物質・材料研究機構(NIMS)構造材料研究センター 大沼郁雄 博士

講演会参加費 無料

意見交換会参加費 2,000円(現地受付時に現金払い)

講演会定員 現地80名, オンライン Zoom 150名

意見交換会定員 50名

参加申込 URL <https://forms.gle/rjdAL71xBwoAYdT98> よりお申込み下さい。

締切日 2024年3月12日(火)

申込み・問合せ先 名古屋市中種区不老町

名古屋大学大学院工学研究科 マテリアル工学専攻内

日本金属学会 東海支部

E-mail: tokai@numse.nagoya-u.ac.jp



まてりあ第63巻4号 予告

[金属なんでもランキング!] No. 24 硫化物の標準生成ギブス自由エネルギー

[最近の研究] 最新超高圧電子顕微鏡法による厚膜組織解析と高速その場観察 阪大 佐藤和久
グラフェンへの異種元素ドーピングによる微細金属触媒の長寿命化 北大 國貞雄治 坂口紀史

[新進気鋭] 骨・関節領域感染制御のためのバイオマテリアル開発 東京医科歯科大 島袋将弥

[講義ノート] 電磁場の直接観察と相対性理論 (第4回) 電子の波動性と一般相対性理論 理研 進藤大輔

[実学講座] 金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価 2-2 X線を用いた構造計測と解析
2-2-1 X線の発生と粉末X線回折 熊大 白石貴久

—他—

(都合により変更になる場合がございます)

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2024年3月				
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)(2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)(2号136頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp https://www.jim.or.jp/convention/2024spring/	事前参加 2.22
13	懇親会(本号211頁)			
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	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	1.17
13	AI, リモート時代の資料作成, プレゼン技術(オンライン開催)	日本機械学会	https://www.jsme.or.jp/event/24-11/	
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 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
14	表面科学セミナー2024(実践編)基礎と実用例を通じてこれから学ぶインフォマティクス(東京)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvsss.jp https://www.jvsss.jp/jpn/activities/06/detail.php?eid=00017	50名
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213頁)	男女共同参画委員会	TEL 022-223-3685	
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 jimu@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/	参加 3.7
22	特別講演会(名大+オンライン開催)(本号221頁)	東海支部	tokai@numse.nagoya-u.ac.jp	3.12
23	増本記念シンポジウム「本多イズムによる新たな金属の世界を拓く」(東京)	増本研OB会	TEL 096-342-3717 rivervil@gpo.kumamoto-u.ac.jp	
28	第247回研究会「リサイクル技術やレアアースフリー磁石を中心とした磁石開発の進展」(東京+ハイブリッド)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com https://www.magnetics.jp/event/topical_247/	
2024年4月				
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」(2号145頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	4.12
2024年5月				
7～6.2	オンデマンド配信: オンライン教育講座「医療用金属材料の基礎」(本号218頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	5.13
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/	
24	第9回マルチスケール材料力学シンポジウム(長崎)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	
2024年6月				
3～5	日本顕微鏡学会第80回学術講演会(千葉)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jms-post@microscopy.or.jp http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2024/	
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.jscs.org/koenkai/29/	
13～14	第15回核融合エネルギー連合講演会—フュージョンエネルギーによる脱炭素社会の実現—(八戸)	プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会	FAX 052-735-3185 plasma@jspf.or.jp	400名程度
17～18	第28回動力・エネルギー技術シンポジウム(京都)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.jsme.or.jp/event/24-10	
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 happyoukai@jrias.or.jp https://www.jrias.or.jp/seminar/cat11/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
18~19	第58回 X線材料強度に関するシンポジウム(名城大)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/meeting/xsym_regist.html	
2024年9月				
6~8	2024年度工学教育研究講演会(九大伊都キャンパス)	日本工学教育協会他	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp http://www.jfes.or.jp/	
18~20	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				
8~10	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

追悼

本会名誉員、元会長 宮崎亨名古屋工業大学名誉教授を偲んで



宮崎亨先生が、2023年12月14日に88歳でご逝去されたことをお知らせするとともに、先生のご生前の業績を偲び、謹んで心より哀悼の意を表します。

先生は、1936年7月岡山県に生まれ、名古屋工業大学工学部金属工学科を卒業後、東北大学大学院金属工学専攻博士課程に進学、1965年に修了し翌年に工学博士の学位を取得された。大学院修了後直ちに東北大学金属材料研究所の助手になり、1967年1月には名古屋工業大学金属工学科に講師として赴任し、翌年助教授、1979年に教授に昇任された。その間の1976年から1年間、英国バーミンガム大学で文部省在外研究員として研究に従事している。1998年には副学長に就任し、任期満了と同時に定年退官し名誉教授となった。退官後はバーミンガム大学の客員教授を務められた。先生は名古屋工業大学の在任33年間において研究・教育に力を注ぎ、多くの独創的な研究を進めるとともに、270人余りにおよぶ有能な人材を社会に送り出された。

先生の研究は、金属合金の相分解に関する基礎的研究とそれに伴う材料の内部微細組織の成因解明・制御に関する学術的なものである。合金のスピノーダル分解に関する研究では、Fe-Mo, Fe-W 合金などで初めてスピノーダル分解の存在を明らかにするとともに変調構造の形成を示し、さらに超高張力マルエージング鋼の開発を行った。Ni 基合金では微細組織形態に対する弾性歪に着目し、粒子間弾性相互作用エネルギーが微細組織を支配するとの新しい考えを示され、組織形成の時間的変遷の必然性を予測する「組織自由エネルギー理論」を構築した。また、非線形拡散方程式に基づく相変態の計算機シミュレーション法を確立した。さらには、相分解の臨界現象を連続的に実験追及する手法である組成傾斜時効法の開発を行った。また、状態図研究にも貢献し、規則格子型三元鉄基合金の相分離を実験的に追及し状態図を明らかにしている。以上のように、先生は、材料科学分野で優れた研究を行い、新領域を構築された。このような研究活動・研究成果に対し、1980年に日本金属学会功績賞、1983年に日本金属学会論文賞、1994年には谷川・ハリス賞を受賞されている。学界活動においては、日本金属学会において理事、副会長等を歴任、1999年度には第48代会長を務められた。国際的には、1999年5月に京都で開催された固体相変態国際会議(PTM'99)で、共同実行委員長として指揮を執られている。

以上のように先生は、研究と教育を通じて優れた業績を挙げるとともに多くの人材を育て、日本の学術研究、特に金属材料の相分解分野の学術的発展に多大な貢献を果たして来られた。常に独創的な研究を進めて来られた在りし日の先生の研究活動に思いを馳せ、ここに心より先生のご冥福をお祈りします。

まてりあ 第63巻 第3号(2024) 発行日 2024年3月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

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ご案内します。

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@jimmm.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

分子／結晶模型モデル (組み立て用キット)

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

基本セット

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



結晶セット

- Carbon Nanotube (原子150個) ¥3,960.-
- Diamond (原子450個) ¥8,800.-
- Beta-Quartz (原子1,400個) ¥17,160.-
- Mica (原子1,550個) ¥31,680.- その他、多数あり

(製作: Cochranes of Oxford Ltd.)

化学プロセス用の物性データベース

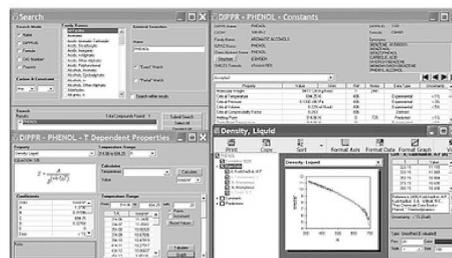
DIPPR with DIADEM pro (Design Institute for Physical Property Data)

価格 ¥434,500.- / ¥74,800.- (一般 / 教育)

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

おもな機能 (DIADEM)

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



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

30,000件のセラミックス状態図データベース Phase Equilibria Diagrams, Version 5.1 (ACerS-NIST)

新規購入価格 ¥330,000.-

(シングルユーザー用 / マルチユーザー用)

Version 4.1/4.2/4.3/4.4/4.5からのアップグレード価格あり (¥220,000~¥66,000)

検索条件

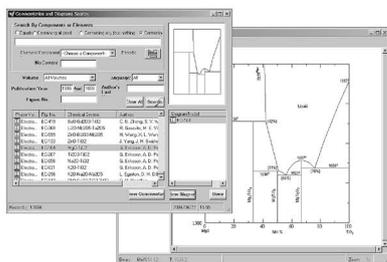
■元素記号、成分系 ■著者名、出典書誌名、出版年 ■状態図番号

収録物質系

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

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

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

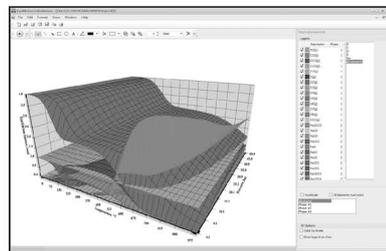


システム要件: Windows 7~10、2GB RAM、ディスク空き容量4GB 媒体: USB

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

年間使用料 ¥352,000.- / ¥126,500.- (一般 / 教育)

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



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

※表記の価格は税込です。

株式会社 デジタルデータマネジメント

東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル 〒103-0025

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

貴金属研究助成金

当社は、貴金属総合メーカーとして工業、医療、歯科、宝飾、次世代産業などの幅広い分野へ製品を供給しています。また、創業より続く貴金属地金事業や回収・精製事業にも注力しています。

貴金属の有効利用を促進し、より豊かな未来を築くために、助成金を通じて支援します。

概 要

公募時期: 2024年5月1日9時～2024年6月28日17時

発表: 9月上旬予定

募集対象: 国内教育・研究機関に所属する研究者

募集内容: 貴金属 (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) 材料、用途およびその関連技術に関する研究

助成金額: 応募頂いた研究内容について当社にて審査を実施し、優れた研究内容に対して賞および寄付金を授与します。

複数の賞を準備し、最大300万円の寄付金を予定しております。

応募方法: 当社指定の書類を添付し、件名を「【寄付金申請】名前_所属機関」として下記問合せメール宛に送付ください。詳しくは当社ホームページ(<https://www.ishifuku-kinzoku.co.jp/>)をご覧ください。

【お問い合わせ】

石福金属興業株式会社 技術戦略室 内
〒340-0002 埼玉県草加市青柳2丁目12-30

Email: ifk-grant@ifk.co.jp

石福金属興業株式会社HP: <https://www.ishifuku-kinzoku.co.jp/>



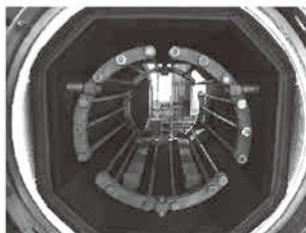
※本予告の内容は、公募開始の際に一部変更になる可能性がありますので、春頃に開示予定の公募内容をご確認下さい。

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

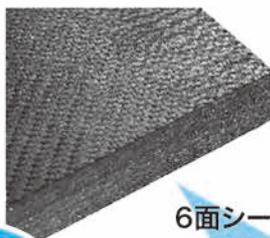


シール



CO₂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



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

日本金属学会

2024年春期

第174回講演大会



2024年3月12日(火) 東京理科大学・葛飾キャンパス (図書館棟)

学生キャリアサポート・企業展示会 (ポスターセッション会場内)

●石福金属興業(株) ●(株)徳力本店 ●(株)豊田中央研究所 ●大和工業(株) ●(株)UACJ

2024年3月13日(水)~15(金) 東京理科大学・葛飾キャンパス (講義棟)

付設展示会 (講義棟5F)

- アイエムティー(株) ●(株)アカデメイア ●(株)アントンパールジャパン ●(株)池上精機
- オックスフォード・インストゥルメンツ(株) ●(株)キューミックス ●(株)サーモ理工 ●(株)新興精機
- (株)TSLソリューションズ ●テガラ(株) ●東芝ナノアナリシス(株) ●NISSHAエフアイエス(株)
- (株)ニューメタルスエンドケミカルスコポーレーション ●ヴァーダー・サイエンティフィック(株) ●ブルカージャパン(株)
- (株)ライトストーン 他 (カタログ展示) ●(株)山本科学工具研究社

ランチョンセミナー (講演会場内)

3/14(木) 12:10~12:50

●オックスフォード・インストゥルメンツ(株) ●(株)TSLソリューションズ ●ブルカージャパン(株)

※参加予定企業は、何れも1/未現在。

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



変わりゆく未来、変わらぬ想い。



およそ三千年かけて
成長してきたとされる、屋久島の縄文杉。
その巨大な樹木を支えるのは、
強く、深く、張りめぐらされた「根」。
最先端の技術に取り組む美和製作所も
そんな縄文杉のように、
しっかりと根を張りながら、一步一步着実に、
まっすぐにモノづくりと向き合ってきました。
これからも、地道に歩み続け、
未来への可能性を広げていきます。