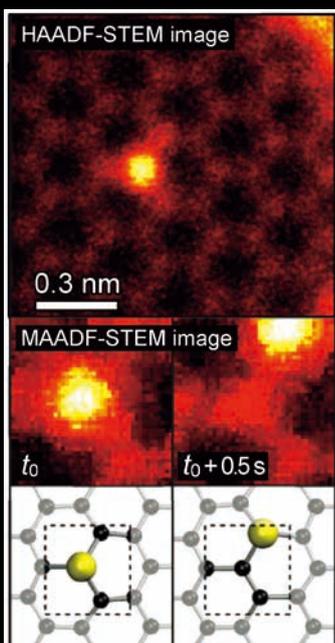


Materia Japan

まてりあ Vol.63

MTERE2 63 (4) 225 ~ 288 (2024)

No.4
2024



- 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
- 異種元素ドーパ担体による金属触媒の長寿命化
- 最新超高压電子顕微鏡の機能と効用

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～

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

- What's 技術士?
- 研究所紹介

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

ドイツ フリッチュ社製遊星型ボールミル

“NANO領域” PREMIUM LINE P-7.



本体価格(税別):
2,350,000円~

容器がセットされる様子。

明日の遊星型ボールミルはこれだ。

特色

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



CLASSIC LINE 遊星型ボールミル P-5/4, P-6, P-7

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



CLASSIC LINE 雰囲気制御容器一例

遊星型ボールミルの パイオニア



本体価格(税別):
3,000,000円~

フリッチュ社の技術で 容器1個で遊星型に



本体価格(税別):
1,350,000円~

微量の試料を 対象に



本体価格(税別):
1,450,000円~

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュ・ジャパン株式会社

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

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>
Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

4

2024
Vol.63
No.4

まてりあ

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	225
最近の研究	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	国貞雄治 坂口紀史	227
	異種元素をドーピングしたグラフェンを触媒担体として利用することで、サブ nm クラスター触媒や単原子触媒を長寿命化する方法を紹介。		
	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	佐藤和久	236
	最新超高圧電子顕微鏡の機能と効用を紹介。マイクロメートル厚さの極厚膜組織の透過観察に有効!		
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	島袋将弥	243
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～	進藤大輔	248
	一般相対性理論に基づく Einstein の場の方程式の特徴を分かりやすく解説。電子の集団運動の観察と一般相対性理論を考慮して得られた回転する線状波モデルによる電子の回折・干渉現象の解析も紹介。		
実学講座	金属材料実験の手引き		
	2. 特性の計測評価 2-2 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	白石貴久	252
材料ニュース	曲げられるペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の開発	石川亮佑	261
What's 技術士?	技術士と金属部会の活動の紹介	田中和明	265
研究所紹介	早稲田大学 理工学術院 大学院基幹理工学研究科 材料科学専攻	岩瀬英治 平田秋彦	268
はばたく	これまでの研究生活を振り返って	永島涼太	269
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(2)		270
本会記事	会告	276	会誌・欧文誌4号目次
	支部行事	281	次号予告
	掲示板	284	行事カレンダー
	書評	285	新入会員

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

今月の表紙写真 ケイ素ドーピンググラフェンの HAADF-STEM 像, ある時刻とその 1 フレーム(0.5秒)後の MAADF-STEM 像, およびそれらの原子構造モデル。電子線に誘起されたケイ素の拡散過程を原子分解能で確認している。
 (国貞雄治 坂口紀史 著 229頁 図4(文献(46))転載)より改変掲載)

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

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

Materia Japan

Volume 63 Number 4 April 2024

Contents

Ranking of Metals

No. 24 Standard Formation of Gibbs Free Energy of Sulfide 225

Regular Articles

Recent Research

Heteroatom-doped Graphene to Extend the Life of Sub-nanometer-scale Metal Catalysts
Yuji Kunisada and Norihito Sakaguchi 227

Advances in Characterization of Thick Specimens and Time-Resolved *In-situ* Observation by Modern High Voltage
Electron Microscopy Kazuhisa Sato 236

Emerging Young Researchers

Development of Biomaterials for Infection Control in Bone and Joint Area Masaya Shimabukuro 243

Lecture Notes Direct Observation of Electromagnetic Field and Theory of Relativity
—4. Wave Behavior of Electron and General Relativity— Daisuke Shindo 248

Practical Courses

Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:
2-2 Structural Measurement and Analysis Using X-rays: 2-2-1 X-ray Production and Powder X-ray Diffraction
Takahisa Shiraishi 252

Materials News

Development of Bendable Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells Ryouyusuke Ishikawa 261

What's the Professional Engineers?

Introduction of Activities of Professional Engineers and the Metals, the Institution of Professional Engineers, Japan
Kazuaki Tanaka 265

Welcome to My Laboratory

Department of Materials Science, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University
Eiji Iwase and Akihiko Hirata 268

Portrait of Young Researcher Looking Back My Research Life Ryota Nagashima 269

Research Grant Report

Report on the Results of the Second JIMM Frontier Grants (2) 270

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.

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

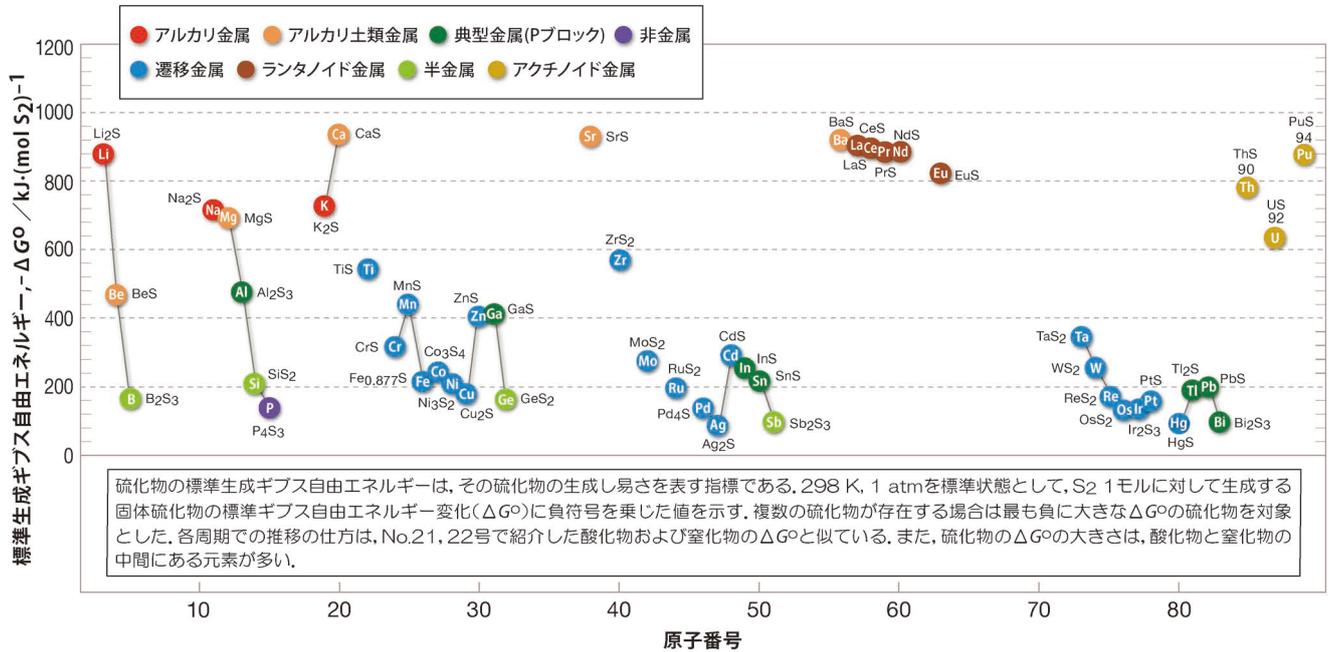


図1 各元素の硫化物に対する標準生成ギブス自由エネルギー⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

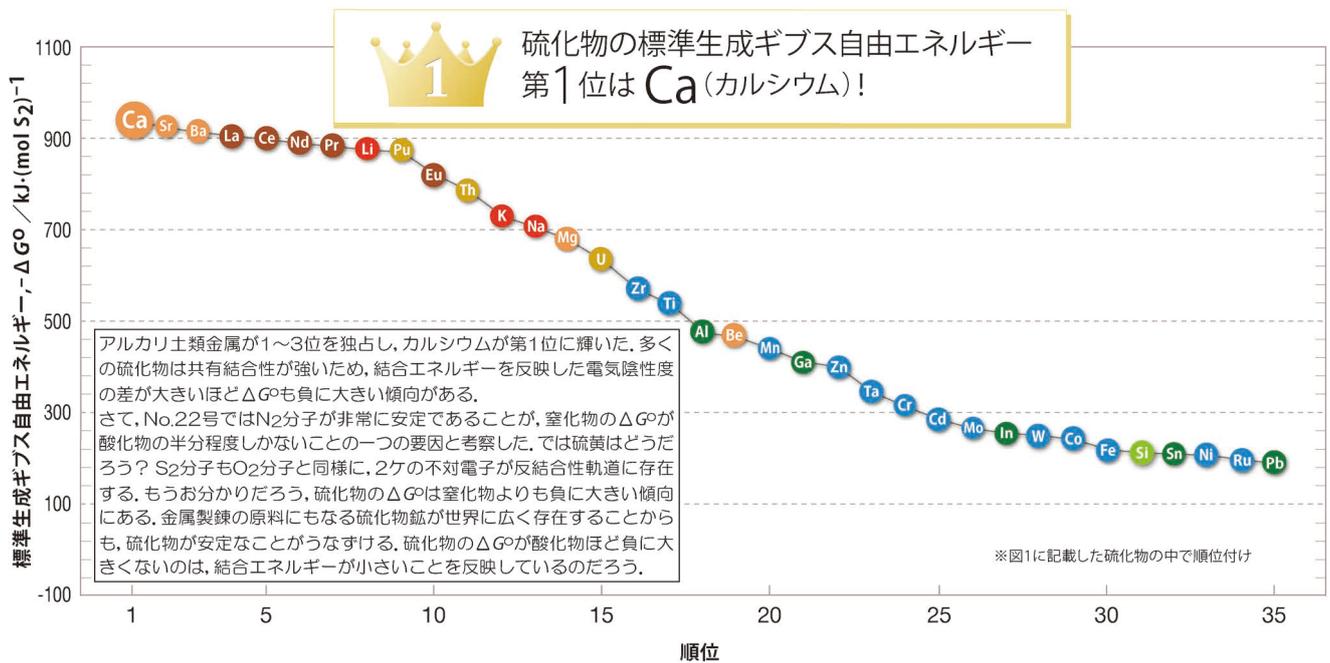


図2 硫化物の標準生成ギブス自由エネルギーに対するランキング(上位35位まで)。

参考文献：

- (1) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., rev. and enl. Pergamon Press, (1979).
- (2) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, (1989).
- (3) JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database, (1998).

次号！ 金属素描 No.34 シリコン



暮らしになる。

思い出になる。

未来になる。

日々になる、特殊な鋼。

大同特殊鋼。



CMはコチラ!

日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

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

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

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

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

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.co.jp

ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
純金属			高純度金属			中間合金		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	磷	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム3N粒	99.9%	粒状1kg入	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム4N粒	99.99%	〃	ビスマス	〃	約100g塊	マグネシウム	Mg 50%	約800gインゴット
アルミニウム粉	99.7%	粉末	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片片状	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
銀	99.99%	粒状	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	テルル	Te 50%	〃
ポロнокリスタ	99.4%	3~8mm小塊	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	コバルト	Co 10%	〃
ポロノアモルファス	95~97%	粉末	ゲリウム	99.9999%	粒状25g入	ニッケル	Ni 30%	〃
ビスマス	99.99%	針状	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	鉄	Fe 100%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	インジウム	99.999%	粒状100g入	チタン	Ti 50%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	インジウム	〃	約100g塊	ジルコニウム	Zr 50%	〃
金属クロム	99%	塊状	インジウム	99.999%	薄片片状	ボロン	B 2%	粒状
金属クロム	99%	薄片片状	錫	99.999%	粒状100g入	アルミ	Cu 40%	約5~7kgインゴット
クロム粉	99%	粉末500g入	錫	〃	約100g塊	アルミ	〃	〃
電気	99.99%	約25×50×10mm	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	アンチモン	〃	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	亜鉛	99.999%	粒状100g入	アルミシリコン	Si 25%	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	99.9999%	約100g塊	アルミコバルト	Co 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	〃	5φ×150mm	アルミタングステン	W 2.5%	〃
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	塊状	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
電解マンガン	99.9%	薄片片状	チタン	99.98%	〃	アルミ鉄	Fe 50%	塊状
モリブデン粉	99.9%	粉末	高純度シリコンスクラップ	99.999%	〃	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	レアアース金属			アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	ランタン	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
ニッケルベレット	99.97%	6~12mm球状	プラセオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
レニウム粉	99.99%	粉末	ネオジウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	サマリウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
アンチモン	99.9%	塊状	イッテルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	テルビウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ジスプロシウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	ホルミウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
錫	〃	粒状	エルビウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
タンタル	99.9%	3~10mm小塊	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
タンタル粉	〃	粉末	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	セリウム	〃	〃	Uアロイ 95	95±2°C	〃
チタン板	JIS1種	250×250×1mm	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 100	100±2°C	〃
バナジウム	99.7%	3~10mm小塊	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm200g入	Uアロイ 124	124±2°C	〃
バナジウム粉	〃	粉末	フェロアロイ			Uアロイ 150A	150±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状			
タングステンスクラップ	99%	板状	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm			
垂鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロバナジウム(太陽鋳工製品)	V75~85%	10~30mm			
垂鉛	〃	粒状	フェロボロン	B 20%	1~30mm			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

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

FAX (03)
3294-9336

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

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

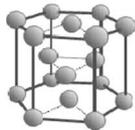
●土曜・日曜・祭日休業 ●手形取引はいたしません
 ●輸出はせず国内取引のみ

までりあ企画

「金属素描」「金属なんでもランキング！」

2019年1月から「までりあ」に掲載している「金属素描」と「金属なんでもランキング！」が https://jimm.jp/around_metal/ranking.html より閲覧できます。

金属素描



金属の物理的・化学的特徴、製法、用途等について紹介しています。意外に知らない事実だけでなく、読んで楽しく、かつ、具体的に役立つ情報を纏めています。

- No.1 チタン
- No.2 ジルコニウム
- No.3 ハフニウム
- No.4 コバルト
- No.5 クロム
- No.6 マグネシウム
- No.7 ナトリウム
- No.8 マンガン
- No.9 ガリウム
- No.10 インジウム
- No.11 鉄
- No.12 アルミニウム
- No.13 銅
- No.14 タングステン
- No.15 ネオジム
- No.16 モリブデン
- No.17 白金
- No.18 ニオブ
- No.19 タンタル
- No.20 ルテニウム
- No.21 イリジウム
- No.22 パラジウム
- No.23 ニッケル
- No.24 レニウム
- No.25 亜鉛
- No.26 金
- No.27 銀
- No.28 ロジウム
- No.29 ビスマス
- No.30 鉛
- No.31 パナジウム
- No.32 カルシウム
- No.33 サマリウム

金属なんでもランキング！



物性等、金属にまつわる様々な数値をグラフにして「見える化」しています。金属全体に渡ってデータを整理することによって、全体像がわかるようになっています。

- No.1 地殻存在量
- No.2 密度
- No.3 融点・沸点
- No.4 電気伝導度
- No.5 熱伝導度
- No.6 比熱
- No.7 デバイ温度
- No.8 イオン化エネルギー
- No.9 宇宙の元素組成
- No.10 磁化率
- No.11 電気陰性度
- No.12 電子半径
- No.13 超伝導転移温度
- No.14 中性子散乱長
- No.15 融解熱
- No.16 蒸発熱
- No.17 純物質液体の表面張力
- No.18 海水中の元素存在量
- No.19 月の元素組成
- No.20 純金属液体の粘度
- No.21 酸化物の標準生成ギブス自由エネルギー
- No.22 窒化物の標準生成ギブス自由エネルギー
- No.23 純金属の拡散係数の活性化エネルギー
- No.24 硫化物の標準生成ギブス自由エネルギー

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

國 貞 雄 治* 坂 口 紀 史*

1. はじめに

水素エネルギー分野では、燃料電池電極⁽¹⁾⁽²⁾や水素製造⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、ギ酸などの有機分子を用いた水素貯蔵⁽⁶⁾などで貴金属触媒が広く利用されている。高い触媒活性を示す貴金属は埋蔵量が少ないことに加えて地球上で偏在しており、地政学的リスクも高い。また、二次電池⁽⁷⁾⁽⁸⁾など様々な分野でも貴金属の需要は増加しており、需給ひっ迫によるさらなる価格高騰も予想されている。そのため、貴金属触媒の使用量を削減することは、グリーントランスフォーメーション推進のための最も重要な目標の一つとなっている。

貴金属触媒の使用量を削減する有望な方法の一つが、サブnmオーダーのクラスターや単原子のような極めて小さなサイズまで金属触媒を微細化するものである。これらの微細化した触媒では、比表面積、すなわち単位重量当たりの活性サイト数がバルク触媒よりも飛躍的に増加する。また、量子サイズ効果によりバルク金属とは異なる原子構造や電子構造を示す⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。例えば、離散的なエネルギー準位、高い表面エネルギー、表面磁性、表面近傍の原子間の結合長の変化などは、触媒の活性や動的挙動において極めて重要である。様々な触媒反応において触媒活性と金属触媒の粒径の関係が調べられており、触媒反応や触媒金属種に依存して最適な粒径が異なることが報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。したがって、金属触媒の粒径の制御と維持が、微細金属触媒の活性向上と長寿命化に必要不可欠である。

不均一触媒分野において、ホスト材料の結晶格子内へ取り込まれた構造を有する単原子触媒が広く研究されている。例えば、金属フタロシアニンや金属ポルフィリンなどの分子系⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾やグラフェン⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾、MXeneなどのセラミックス

材料⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、単原子合金⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾などが注目を集めている。これらの単原子触媒は配位する原子と強固な結合を形成しているため表面拡散や凝集などを起こしづらいものが多いが、合金触媒においては雰囲気ガスや温度に依存して偏析を起こし、表面の組成が変化することが報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

担体材料へ微細金属触媒を担持する場合、結晶格子内へ取り込まれる場合と比較して多様な粒径や形状、合金化によるアンサンブル効果などを利用することができる。また、担体-触媒間の相互作用に起因する金属触媒の電子状態や磁性の変化(担体効果)も触媒の特性を決定する重要な要因である。金属触媒の粒径が大きい場合には、担体効果は金属触媒と担体材料との界面近傍領域に局在化し、触媒反応の活性サイトも界面近傍に偏在することが報告されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。一方、クラスター触媒や単原子触媒の場合には、触媒を構成する原子の大部分が担体材料と直接配位しているため、大きな担体効果が発現し触媒特性を大きく変化させることが可能である。一方、担持型の微細金属触媒は、結晶格子内に取り込まれたものと比較し、担体材料上での吸着エネルギーや拡散障壁が小さく、凝集やオストワルド成長を通じて粗大化を容易に引き起こす⁽³¹⁾。そのため、微細金属触媒の長寿命化のためには、触媒の脱落や拡散、粗大化を抑制することが必要不可欠である。

金属触媒の担体として、炭素材料が広く使用されている。特に二次元構造を有するグラフェンは軽量で比表面積が高く、化学的耐久性、機械的特性、電子伝導性、および熱伝導性に優れており、触媒担体として有望な物性を有している⁽³²⁾⁽³³⁾。しかし、グラフェンは非局在的な π 電子で覆われているため、金属触媒との相互作用が弱く、表面上の拡散障壁も小さい⁽³⁴⁾。そのため、グラフェン担体のさらなる普及には、グラフェン上、特にベール面における金属触媒の安

* 北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター；准教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) Heteroatom-doped Graphene to Extend the Life of Sub-nanometer-scale Metal Catalysts; Yuji Kunisada and Norihito Sakaguchi (Center for Advanced Research of Energy and Materials, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: single atom catalyst, metal cluster, graphene, hetero-atom doping, density functional theory, transmission electron microscopy
2023年10月19日受理[doi:10.2320/materia.63.227]

定性の向上や拡散の抑制の実現が求められている。

本稿では、微細金属触媒のアンカーサイトとなる異種元素をドーパしたグラフェンに着目する。まず、グラフェンへの異種元素ドーパの手法やドーパント近傍の原子構造に関する報告を簡単に紹介する。また、異種元素ドーパグラフェン上での微細化金属触媒の吸着・拡散特性についても、著者らの密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算を用いた単原子金属触媒に関する研究成果⁽³⁴⁾⁻⁽³⁸⁾を中心に紹介する。

2. グラフェンへの異種元素ドーパ

グラフェンへの異種元素ドーパは長年にわたり広く研究されている⁽³⁹⁾。異種元素ドーパには、炭素に加えてドーパント元素を含む原料ガスを用いた化学気相成長法(CVD)、ドーパント元素のイオンビームを用いた注入法、ドーパント元素を含む雰囲気ガス中で還元型酸化グラフェンを熱処理する方法などが用いられる。これまでに報告されている異種元素ドーパグラフェンの多くはホウ素や窒素、およびこれらを同時に置換したものである⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。これは、ホウ素原子や窒素原子が炭素原子と同程度の共有結合半径を持つため、ドーパにとともに導入される格子歪みが小さいためである。図1に第一原理電子状態計算により得られたグラフェンへの軽元素の置換エネルギーを示す⁽³⁴⁾。ここで、グラフェン中へのドーパントXの置換エネルギー $E_{\text{sub}}^{\text{X}}$ は以下の式で計算される。

$$E_{\text{sub}}^{\text{X}} = (E_{\text{gra}}^{\text{X}} + \mu_{\text{C}}) - (E_{\text{gra}} + \mu_{\text{X}}). \quad (1)$$

ここで $E_{\text{gra}}^{\text{X}}$ と E_{gra} はXドーパグラフェンと清浄グラフェンの全エネルギー、 μ_{X} と μ_{C} はドーパントXと炭素原子の化学ポテンシャルである。図1より、第3周期の元素の置換エネルギーはホウ素や窒素と比較し大きく、ドーパが難しいことがわかる。炭素原子と共有結合半径に近いホウ素、窒素、および酸素はドーパ後も sp^2 混成軌道による平面構造を有する。一方、第3周期の元素は共有結合半径が大きいため、内部応力を緩和するためグラフェン面からドーパントが突き出た立体的な構造を形成する。このような三配位の立体構造において、ドーパントは sp^3 混成軌道を形成し、グラフェン面に垂直な方向にダングリングボンドを有する。このダングリングボンドの形成も置換エネルギーの増加の要因の一つである。酸素原子は炭素原子と同じ第2周期の元素であ

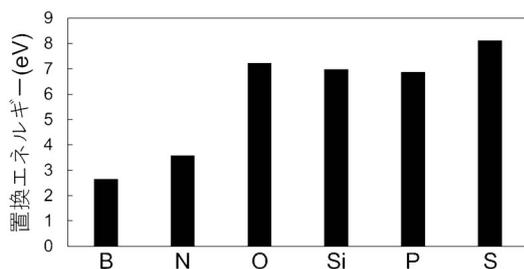


図1 グラフェンの異種元素置換エネルギー⁽³⁴⁾。

るが大きな置換エネルギーを示す。これは、酸素原子が6個の価電子を有するため、 p_z 軌道と sp^2 混成軌道の1つが満たされており、酸素酸素原子に配位している3個の炭素原子のうち2個と共有結合を形成する。一方、残りの炭素原子1個には不安定なダングリングボンドが形成されるためである。また、図2に示すように、ドーパントは格子歪みに加え、隣接する炭素原子との電子移動を引き起こす⁽³⁴⁾。このような不均一な電子が感じるポテンシャルは、平面構造を有するグラフェンにおいても π 軌道から局在 p_z 軌道への遷移を促進する。

Zhangらは、X線吸収端近傍構造(XANES)およびX線光電子分光法(XPS)を用いて、グラフェン中の窒素ドーパサイトが試料作製時の熱処理温度に依存して変化することを明らかにした⁽⁴²⁾。グラフェン中の窒素ドーパサイトを図3に

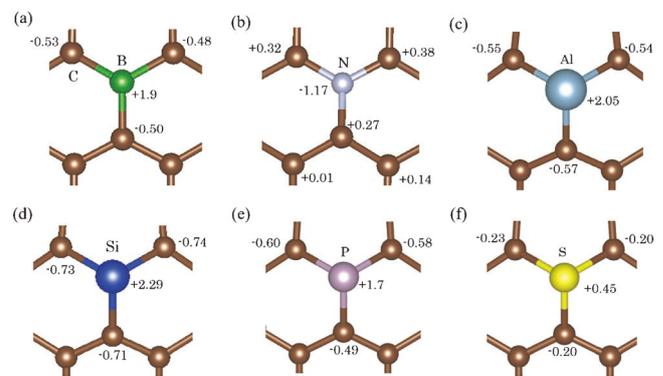


図2 異種元素ドーパグラフェン中のドーパント近傍の各原子の価数。(a)ホウ素、(b)窒素、(c)アルミニウム、(d)ケイ素、(e)リン、および(f)硫黄ドーパグラフェン。文献(34)より許可を得て転載。Copyright (2017) American Chemical Society. (オンラインカラー)

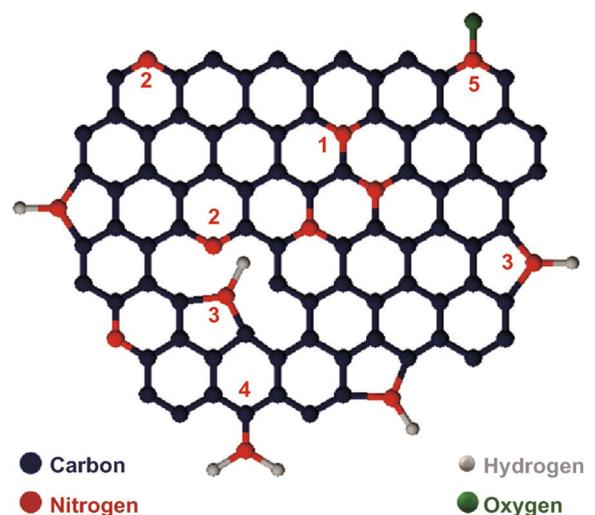


図3 グラフェン中の窒素ドーパサイト。(1)グラファイト型、(2)ピリジン型、(3)ピロール型、(4)アミノ型、および(5)酸化物型窒素。文献(43)より転載。Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (オンラインカラー)

示す⁽⁴³⁾。NH₃フロー中で酸化グラフェンを300°Cで熱処理した場合、アミノ型窒素(8.13%)がピリジン型窒素(2.06%)とグラファイト型窒素(0.74%)よりも多く形成された。熱処理温度を上げると、ピリジン型窒素とグラファイト型窒素量が増加する。これは、ピリジン型窒素およびグラファイト型窒素を形成するためには複数の炭素-炭素結合を切断する必要がある、より高温の熱処理が必要なためである。ピリジン型窒素の場合には2本の炭素-炭素結合を、グラファイト型窒素の場合には3本の炭素-炭素結合を切断する必要があるため、ピリジン型窒素と比較しグラファイト型窒素の存在量は少ない。さらに熱処理温度を上げると、炭素-窒素結合を1本しか持たないアミノ型窒素は脱離して減少した。これらの結果より、炭素-窒素結合を3本有するグラファイト型窒素は、炭素-炭素結合を3本切断しないとイケないため最も形成しづらいが、一度形成すると安定であることが明らかとなった。また、酸化グラフェンの還元を利用する合成手法だけでなく、水熱合成法により作製された窒素ドーピンググラフェンでも、エッジサイトに窒素原子が多く存在することが報告されている⁽⁴⁴⁾。グラフェンのエッジ近傍ではベール面よりも格子緩和を起しやすいため、ドーパント元素の共有結合半径が増大するとエッジへのドーパントの偏在が顕著になると考えられる。

幅広い担体効果を実現するためには、ドーパント元素の選択肢の増加が求められる。近年、炭素原子よりも共有結合半径の大きなアルミニウム⁽⁴⁵⁾、ケイ素⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁴⁸⁾、リン⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵⁰⁾、硫黄⁽⁵¹⁾、およびゲルマニウム⁽⁵¹⁾をドーピングしたグラフェンが作製されている。これらのドーパントは炭素と原子番号が大きく異なるため、原子番号に敏感な高角散乱や中角散乱を検出する原子分解能環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM, MAADF-STEM)を用いてドーパント近傍の原子構造を詳細に解析することができる。図4から図6に低エネルギーイオンビーム照射を用いてケイ素⁽⁴⁶⁾、リン⁽⁴⁹⁾、ゲルマ

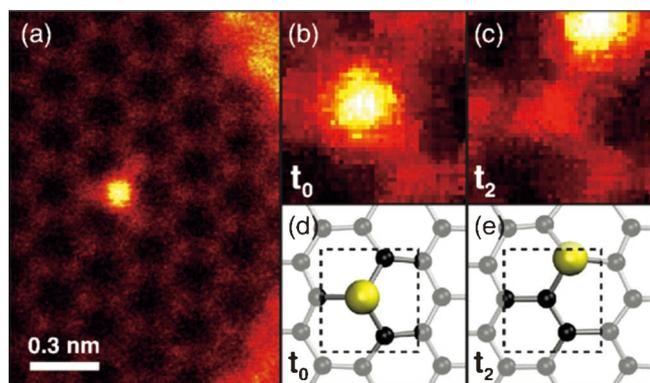


図4 (a) ケイ素ドーピンググラフェンのHAADF-STEM像。(b) ある時刻におけるMAADF-STEM像。(c) (b)と同じ領域で、1フレーム(0.5秒)後の時刻におけるMAADF-STEM像。(d), (e) 原子構造モデル。文献(46)より転載。Licensed under CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (オンラインカラー)

ニウム⁽⁵²⁾をドーピングしたグラフェンのADF像を示す。これらの結果より、いずれのドーパント元素においてもグラファイト型構造が実現していることが明らかになった。これらの立体的なグラファイト型構造は、グラフェン面垂直方向にsp³混成軌道に起因するダングリングボンドを形成するため、高い触媒のアンカー効果を発揮すると期待できる。

グラフェンの高い比表面積を活用するためには、ベール面への異種元素のドーピング量を増やす必要がある。ベール面へのドーピング量を増やす有望な方法の一つは、前処理によりベール面に単原子空孔を多量に形成し、その空孔サイトへ異種元素を添加する方法である。図7に示すように、単原子空孔を有するグラフェンへのドーパント添加エネルギーは負の値を示す⁽³⁴⁾。グラフェンへイオンビームや原子ビームを照射することにより、様々な構造欠陥が導入される⁽⁵³⁾⁻⁽⁵⁵⁾。Liuらは反応力場を用いた古典分子動力学(MD)シミュレーションにより、イオンビームの照射条件とグラフェン中へ形成される構造欠陥の関係を明らかにした⁽⁵⁴⁾。照射する原子や入射エネルギーを適切に選択することにより、単原子空孔の形成も可能であることを示した。これらの結果

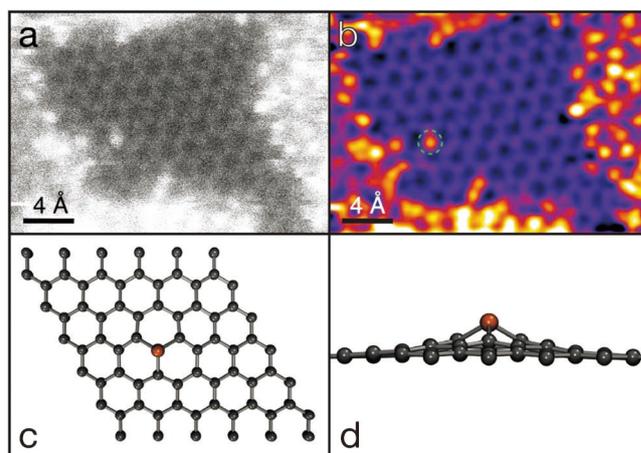


図5 リンドープグラフェンの(a) 未処理と(b) ガウシアンフィルターを用いて処理したMAADF-STEM像。(c), (d) 第一原理電子状態計算から得られた原子構造モデル。文献(49)より転載。Licensed under CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> (オンラインカラー)

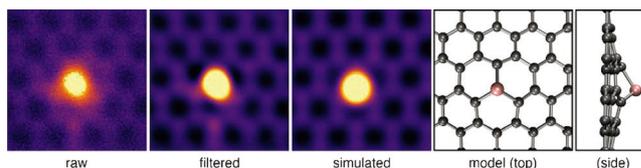


図6 ゲルマニウムドーピンググラフェンの未処理とガウシアンフィルターを用いて処理したMAADF-STEM像、STEMシミュレーション像、および第一原理状態計算から得られた原子構造モデル。図示された領域はおよそ1×1 nm²である。文献(52)より許可を得て転載。Copyright (2018) American Chemical Society. (オンラインカラー)

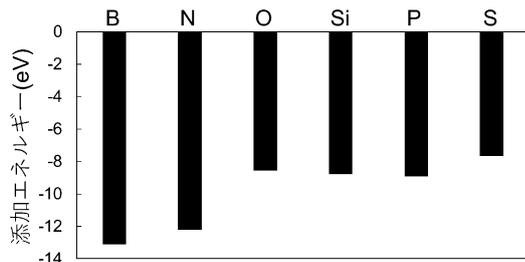


図7 単原子空孔を有するグラフェンへの異種元素添加エネルギー⁽³⁴⁾.

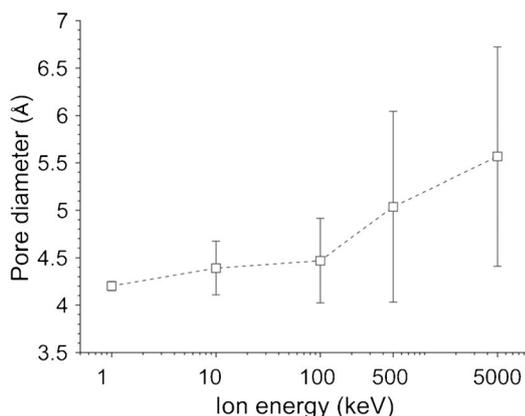


図8 照射する原子や入射エネルギーと形成される構造欠陥の関係. 文献(56)から許可を得て転載. Copyright (2021) American Chemical Society.

は、適切な照射条件の選択によるグラフェン中の構造欠陥制御の可能性を示している。しかし、図8に示すように、イオンビームや原子ビーム照射はノックオン損傷が大きく、容易にナノポアが形成されてしまう⁽⁵⁶⁾。そのため、より精密な損傷量の制御が可能な手法が求められている。電子線照射を用いた場合、原子空孔の導入と試料観察の同時実施や、照射位置や電流密度の調整も容易である。YamamotoらはMDシミュレーションを用い、電子照射下のグラフェンにおける構造欠陥の形成過程や動的挙動を調査し、照射開始から0.5 ns後でもナノポアは形成されず単原子空孔が存在することを明らかにした⁽⁵⁷⁾。ここから、適切な電子線照射条件を設定することにより、異種元素ドーピングに適した単原子空孔の形成が実現することが期待できる。

3. 異種元素ドーピンググラフェン上の金属触媒の動的挙動

異種元素ドーピンググラフェン上への金属単原子やサブ nm オーダーのクラスターの担持は、原子層堆積法(ALD)⁽⁴⁾やプラズマスパッタリング⁽⁵⁸⁾により実現している。グラフェン上に担持された微細金属触媒は、グラフェンのエッジやグラフェン上のコンタミネーションにトラップされている⁽⁵⁹⁾。また、金属触媒のアンカーサイトとなるドーパントはグラフ

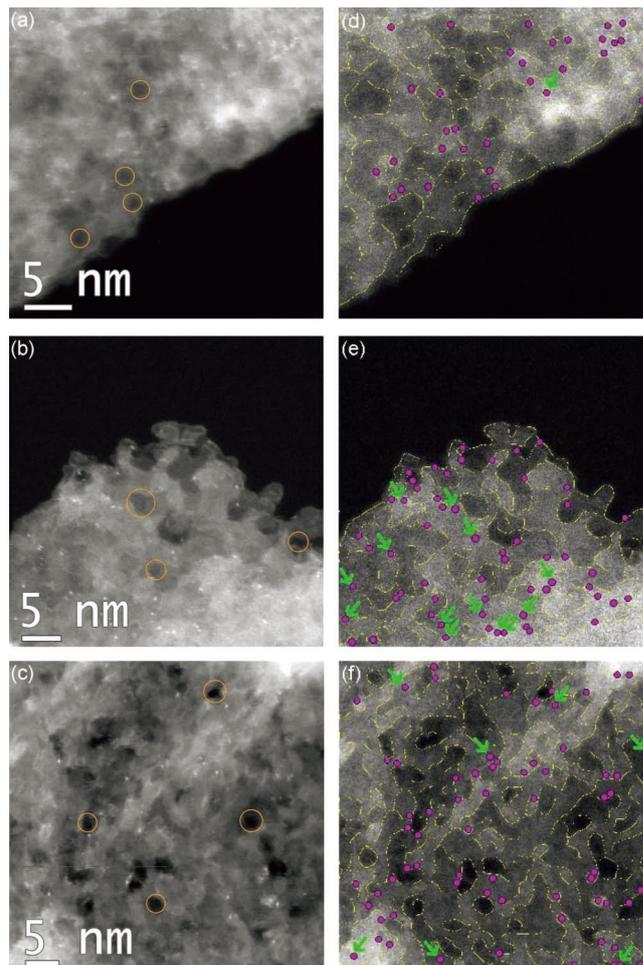


図9 ALDサイクルを(a, d) 50回, (b, e) 100回, (c, f) 150回繰り返して白金を担持した窒素ドーピンググラフェンの(左)未処理と(右)ガウシアンぼかし処理を行ったHAADF-STEM像。グラフェンのエッジを黄線で、白金を桃点で示している。緑矢印はグラフェンのエッジ近傍以外に位置している白金を示している。文献(60)から許可を得て転載。Copyright (2014) American Chemical Society. (オンラインカラー)

フェンのエッジに偏在している。そのため、窒素ドーピンググラフェンに担持した白金単原子や白金クラスターもグラフェンのエッジ近傍に偏在している。Stambulaらは様々な白金の担持量における窒素ドーピンググラフェン上の白金触媒の吸着位置を調査した⁽⁶⁰⁾。得られた白金担持窒素ドーピンググラフェンのHAADF-STEM像を図9に示す。ALDサイクルを150回まで繰り返し白金の担持量を増やしてもナノ粒子は形成されなかったため、ドーピングされた窒素が触媒のアンカーサイトとして機能していることがわかる。担持した白金の多くはグラフェンのエッジ近傍に存在するが、ベール面においてもわずかに白金が観察された。これは、ベール面に存在する原子空孔やドーパントに白金がトラップされていると考えられる。Yinらは炭素担体上での白金ナノクラスターの粗大化における硫黄ドーピングの影響を調査した⁽⁶¹⁾。図10に700°Cで10時間の熱処理を行った前後の炭素担体上の白金クラスターの

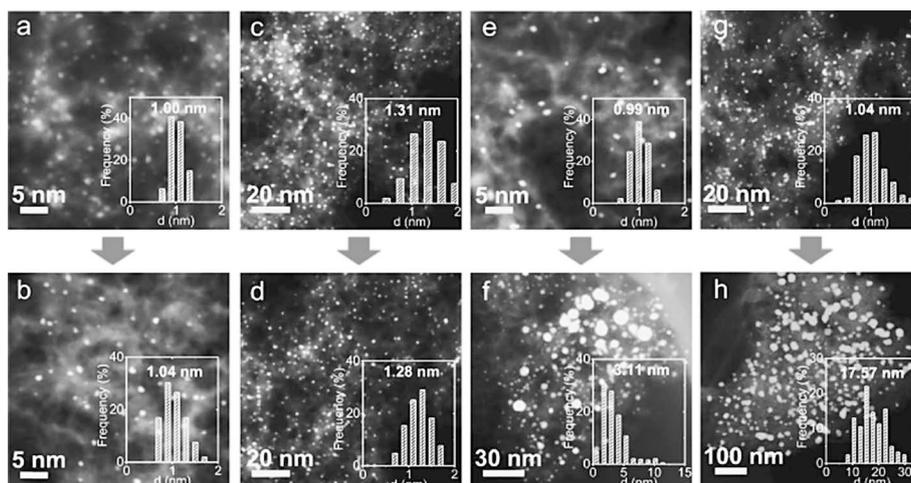


図10 (a, c, e, g)熱処理前と(b, d, f, h)熱処理後の白金触媒の HAADF-STEM 像. (a, b)mass%白金担持硫黄ドーブ炭素担体, (c, d)5 mass%白金担持硫黄ドーブ炭素担体, (e, f)1%白金担持硫黄炭素担体, および(g, h)市販の白金担持炭素担体. 熱処理条件は5% H_2/Ar , 700°C, 10時間である. 文献(61)から転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

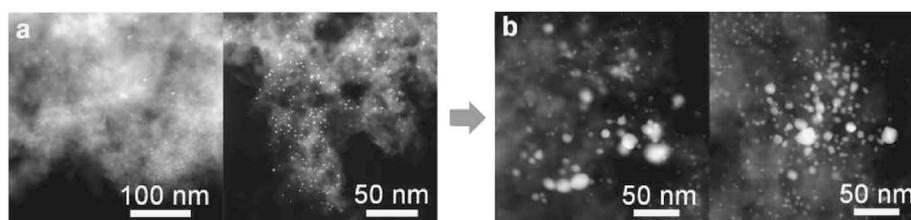


図11 (a)熱処理前と(b)熱処理後の白金担持窒素ドーブ炭素担体の HAADF-STEM 像. 熱処理条件は5% H_2/Ar , 700°C, 10時間である. 文献(61)から転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

HADF-STEM 像を示す. 市販の炭素担体上に担持した白金クラスターは熱処理前の粒径はおよそ1 nmであったが, 熱処理後には17 nm程度のナノ粒子へと粗大化していた. また, その粒径分布も広がっている. 一方, 14 mass%程度の硫黄をドーブした炭素担体上では, 熱処理後も粗大化は見られなかった. この粗大化の抑制は, 白金の担持量を5 mass%まで増加させても維持された. この結果は, 硫黄ドーブにより高温条件下においても白金触媒の拡散や粗大化が抑制されることを示している. また, 同様の結果はロジウムやイリジウムなどでも得られており, 硫黄ドーブによる微細金属触媒の長寿命化は様々な金属種へ応用することが可能である. このような拡散や粗大化の抑制には, ドーパントだけでなく構造欠陥も寄与している. 硫黄ドーブの寄与を明らかにするため, 脱硫処理を行った炭素担体で同様の実験を行ったところ, 白金の粒径は3 nm程度まで増加した. ここから, 構造欠陥だけでなく硫黄ドーブが白金触媒の拡散や粗大化の抑制に重要であることが明らかとなった. また, 図11に示すように, 窒素ドーブ炭素担体を用いた場合には, 熱処理中に窒素が脱離し白金が粗大化した⁽⁶¹⁾. そのため, ドーパントの安定性も微細化触媒の長寿命化の実現において重要な要素である.

第一原理電子状態計算によってもグラフェン中のドーパント

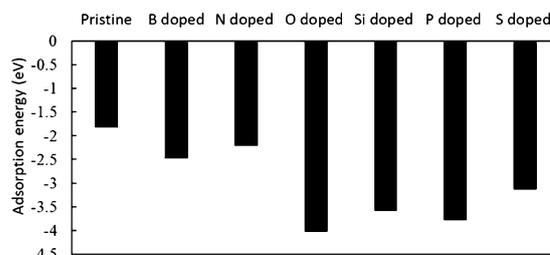


図12 異種元素ドーブグラフェン上での白金単原子の吸着エネルギー. 文献(37)より許可を得て転載. Copyright (2019) American Chemical Society.

トのアンカー効果が示されている⁽³⁷⁾. ここで, ドーパント X をドーブしたグラフェン上の白金単原子の吸着エネルギー E_{ad}^X は以下の式で計算される.

$$E_{ad}^X = E^X(Pt/gra) - [E^X(gra) + E(Pt)]. \quad (2)$$

ここで, $E^X(Pt/gra)$, $E^X(gra)$, $E(Pt)$ はそれぞれ, Pt/X ドーブグラフェン, X ドーブグラフェン, および真空中に孤立した白金現原子の全エネルギーである. 図12から, グラフェン中への異種元素ドーブによって白金単原子の吸着エネルギーが負に大きくなり, 吸着が強固になることがわかる. 特に, ダングリングボンドを有する酸素, ケイ素, リン, お

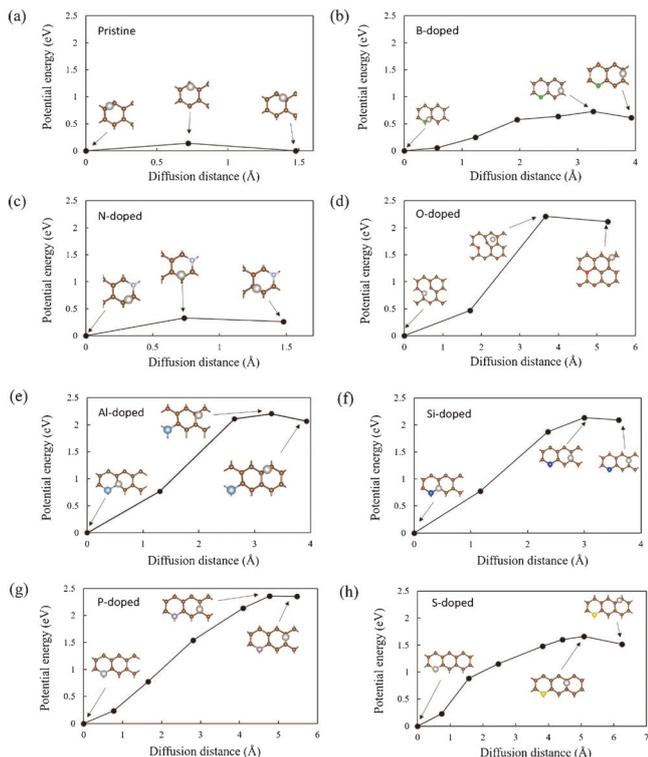


図13 (a) 清浄, (b) ホウ素, (c) 窒素, (d) 酸素, (e) アルミニウム, (f) ケイ素, (g) リン, および (h) 硫黄ドーピンググラフェン上での白金単原子の拡散障壁. ポテンシャルエネルギーの原点は, 各グラフェン上の最安定白金単原子吸着サイトである. 文献(34)より許可を得て転載. Copyright (2017) American Chemical Society. (オンラインカラー)

および硫黄をドーピングしたグラフェンにおいて, 白金単原子の吸着が大きく安定化している. また, ファン・デル・ワールス (vdW) 相互作用の一つである分散力の重要性も明らかになった. 清浄グラフェン上への白金単原子の吸着エネルギーにおいて, 分散相互作用によっておよそ 0.3 eV 吸着エネルギーが負に大きくなる. これは清浄グラフェン上の白金単原子の吸着エネルギーの15%程度に相当する.

図13は, 第一原理電子状態計算とクライミングイメージ・ナジド・エラストック・バンド (CI-NEB) 法を用いて得られた異種元素ドーピンググラフェン上の白金単原子の拡散障壁を示している⁽³⁴⁾. 清浄グラフェン上での白金単原子の拡散障壁は 0.15 eV 程度で, 100°Cでの拡散係数が 10^{-9} m²/s のオーダーとなる. そのため, 清浄グラフェン上の白金単原子は室温から100°C程度の条件においても容易に拡散し凝集や粗大化してしまう. 一方, 異種元素ドーピングにより拡散障壁が増加する. 特に酸素, アルミニウム, ケイ素, リン, 硫黄をドーピングしたグラフェン上での拡散障壁は清浄グラフェン上の場合よりも 1 eV 以上増加している. これは拡散係数が20桁以上減少することに相当し, 強力なアンカー効果が実現している. このようなアンカー効果の起源は, 表面拡散の鞍点サイトにおけるエネルギーが増加しているのではなく, ドーパント近傍の吸着ポテンシャルが深くなっていることに起因す

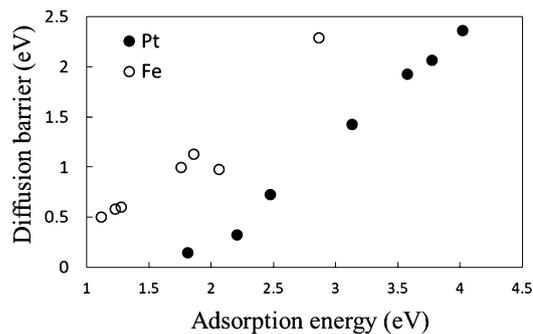


図14 異種元素ドーピンググラフェン上における白金および鉄単原子の吸着エネルギーと拡散障壁の関係. 文献(36)より転載. Licensed under CC BY-NC 2.1 JP <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.1/jp/>

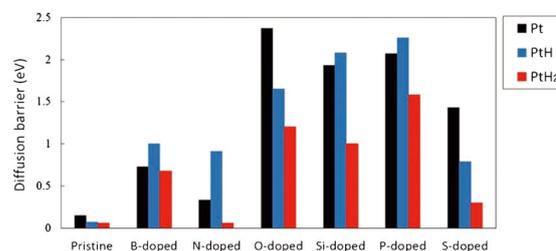


図15 異種元素ドーピンググラフェン上の白金単原子の拡散障壁. 文献(37)より許可を得て転載. Copyright (2019) American Chemical Society. (オンラインカラー)

る. そのため, 図14に示すように各ドーピンググラフェン上での白金単原子の吸着エネルギーと拡散障壁は線形関係を示す⁽³⁶⁾. これは, 清浄グラフェン上と着目するドーピンググラフェン上での白金単原子の吸着エネルギーの差から近似的に異種元素ドーピンググラフェン上での拡散障壁を評価することが可能であることを示している. 同様の傾向は鉄単原子の吸着においても見られた⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

4. 金属触媒の動的挙動における雰囲気ガスや温度の影響

雰囲気ガスも金属触媒の動的挙動を決定する重要な要因である. 水素雰囲気下での白金触媒の動的挙動を明らかにするため, 水素原子や水素分子の吸着がグラフェン上の白金単原子の拡散特性に与える影響を第一原理電子状態計算を用いて調査した⁽³⁷⁾. 図15に示す拡散障壁から, いくつかの系を除き水素雰囲気は白金の拡散を促進することが明らかとなった. また, 水素雰囲気は白金-グラフェン間の相互作用を弱体化し脱落も促進する. 図10や図11で観察された白金触媒の粗大化も水素雰囲気により促進されたと考えられる.

雰囲気ガスや温度が微細金属触媒の動的挙動に与える影響は拡散特性に留まらない. Liu らは, ゼオライト結晶に担持した白金クラスターの動的挙動に及ぼす雰囲気ガスや温度の影響を *in situ* TEM を用いて系統的に調査した⁽⁶²⁾. 図16は, 様々な反応条件下での白金触媒の粒径変化をまとめたも

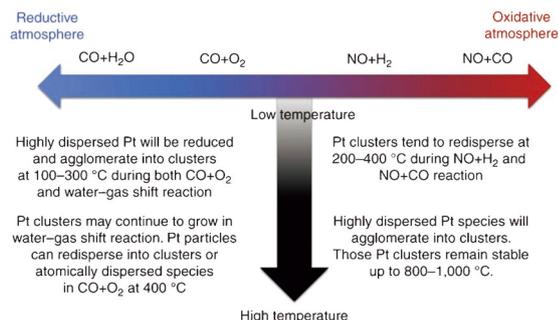


図16 様々な反応条件下での白金触媒の粒径変化. 文献(62)より転載. Licensed under CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (オンラインカラー)

のである. ここから, 白金触媒の粒径の雰囲気ガスと温度依存性は複雑であり, 粗大化だけでなく微細化も起こることを明らかにした. 還元雰囲気下($\text{CO}+\text{O}_2$ や $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$)では, 100~300°Cでは白金単原子が凝集し白金クラスターへと粗大化する. その後, 400°Cまで昇温すると $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ 中では粗大化が継続するが, $\text{CO}+\text{O}_2$ 中では白金単原子へと再分散する. 酸化雰囲気下($\text{NO}+\text{H}_2$ や $\text{NO}+\text{CO}$)では, 200~400°Cで白金クラスターが白金単原子へ微細化する. その後, 600~800°Cへ昇温すると, クラスターや微粒子へ粗大化する. これらの結果から, 雰囲気ガスや温度が微細金属触媒の動的挙動に与える複雑な影響を理解し, 触媒反応中の微細金属触媒の粒径の維持を実現するためには, 速度論と平衡論の双方の観点から触媒を設計する必要がある.

5. おわりに

本稿では, 微細金属触媒の長寿命化を目指し, ドーパントによるアンカー効果に焦点を当てながら, グラフェン担体への異種元素ドーピングと異種元素ドーピンググラフェン上での微細金属触媒の動的挙動に関する研究を概観した. XANES や XPS やなどを用いた窒素ドーピンググラフェンの詳細な構造解析から, ドーパントはグラフェンのエッジに偏在しており, ベーサル面内のグラファイト型構造はあまり観察されなかった. 一方, イオンビーム照射を用いることで, ゲルマニウムのような原子半径の大きなドーパントもグラフェンベーサル面にグラファイト型構造でドーピングできることが HAADF-STEM 法および MAADF-STEM 法により明らかになった. グラフェンの高い比表面積を活用するためには, ベーサル面内のドーパント量を増加させることが必要不可欠である. 第一原理電子状態から, 原子空孔の存在によりドーピング過程が吸熱過程から発熱過程へ変化することを示した. そのため, 適切な条件で電子線やイオンビームを照射し構造欠陥を形成することで, ベーサル面内へのドーピング量の増加が期待できる.

窒素ドーピンググラフェンに担持した白金単原子や白金クラスターは, ドーパントが偏在しているグラフェンのエッジサイ

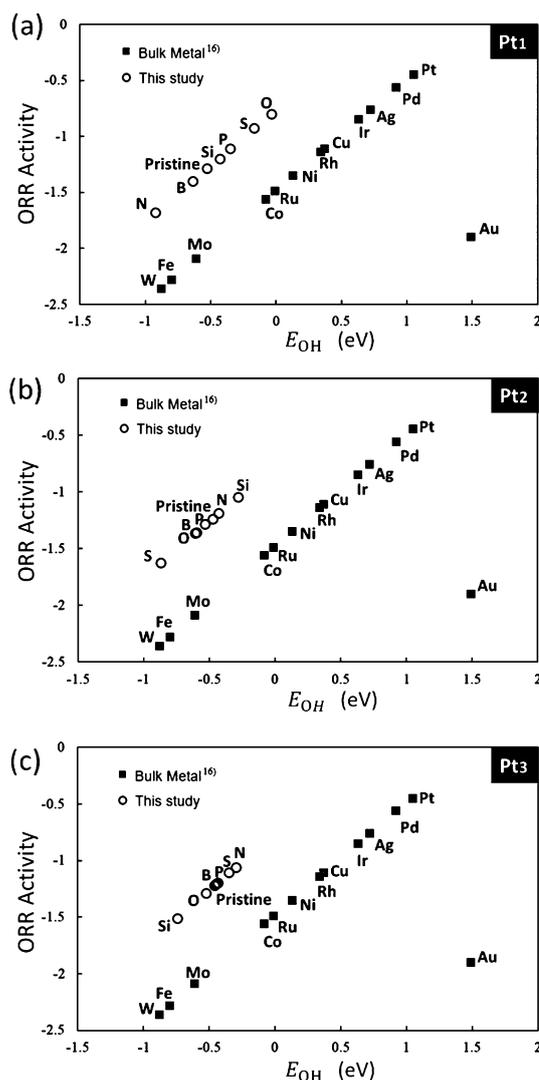


図17 (a) Pt₁, (b) Pt₂, (c) Pt₃ 担持異種元素ドーピンググラフェンとバルク金属触媒におけるヒドロキシ基の吸着エネルギーと酸素還元反応活性の関係. 文献(38)より転載. Licensed under CC BY-NC 2.1 JP <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.1/jp/>

トにトラップされることが HAADF-STEM 法により明らかになった. また, 硫黄ドーピング炭素担体が白金触媒の粗大化を抑制することも明らかとなった. 脱硫処理を行った炭素担体上では白金触媒が粗大化したため, 原子空孔に加えてドーパントも重要な寄与を果たしていることが明らかとなった. 第一原理電子状態から, グラフェン中のドーパントのアンカー効果により, 清浄グラフェンと比較し異種元素ドーピンググラフェン上では白金単原子の吸着の安定化と拡散障壁の増加が起こる.

雰囲気ガスや温度により, 白金触媒の動的挙動が複雑に変化することを紹介した. 今後は, 金属触媒の脱離や拡散だけでなく, 雰囲気ガスが吸着した金属触媒の安定性における粒径依存性などの観点を含んだ触媒設計が求められる.

本稿では微細金属触媒の動的挙動に焦点を当てたが, 触媒活性における微細化や担体効果の理解も触媒設計に重要であ

る。第一原理電子状態計算で得られた白金担持異種元素ドーブグラフェン触媒とバルク金属触媒の酸素還元反応における火山プロットを図17に示す⁽³⁸⁾。ここから、白金担持異種元素ドーブグラフェン触媒は、バルク触媒とは異なる火山形状を示すことが明らかになった。また、Katoらは窒素ドーブ炭素触媒へ担持したナノフレーム構造を有する白金ニッケル触媒が、従来の白金担持炭素触媒を超える活性を示すことを明らかにした⁽⁶³⁾。このように微細化やナノ構造化により従来の金属触媒と異なる触媒特性が発現することから、適切な担体効果や触媒のナノ構造を組み合わせることで長寿命かつ高い活性を示す触媒が実現することが期待できる。

本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 20K15165, 23K04577の支援を受けて実施した。また、本稿で紹介した研究の一部は、東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターを利用して得られた。研究の遂行にあたり、北海道大学大学院生の長谷川瞬氏にご協力いただいた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) A. F. Ghenciu: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**(2002), 389–399.
- (2) J. F. Huang and H. W. Yang: *Anal. Chem.*, **88**(2016), 6403–6409.
- (3) N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M. N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T. K. Sham, L.-M. Liu, G. A. Botton and X. Sun: *Nat. Commun.*, **7**(2016), 13638.
- (4) Z. Wang, J. Yang, J. Gan, W. Chen, F. Zhou, X. Zhou, Z. Yu, J. Zhu, X. Duan and Y. Wu: *J. Mater. Chem. A*, **8**(2020) 10755–10760.
- (5) C. Wan, L. Zhou, S. Xu, B. Jin, X. Ge, X. Qian, L. Xu, F. Chen, X. Zhan, Y. Yang and D.-G. Cheng: *Chem. Eng. J.*, **429**(2022), 132388.
- (6) P. Verma, S. Zhang, S. Song, K. Mori, Y. Kuwahara, M. Wen, H. Yamashita, T. An: *J. CO₂ Util.*, **54**(2021), 101765.
- (7) M. Li, J. Lu, Z. Chen and K. Amine: *Adv. Mater.*, **30**(2018), e1800561.
- (8) S. Qi, D. Wu, Y. Dong, J. Liao, C. W. Foster, C. O'Dwyer, Y. Feng, C. Liu and J. Ma: *Chem. Eng. J.*, **370**(2019), 185–207.
- (9) W. P. Halperin: *Rev. Mod. Phys.*, **58**(1986), 533–606.
- (10) M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman: *Science*, **281**(1998), 1647–1650.
- (11) M. Haruta: *Catal. Today*, **36**(1997), 153–166.
- (12) M. Haruta and M. Daté: *Appl. Catal. A*, **222**(2001), 427–437.
- (13) T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W.-J. Chun, M. Takahashi and K. Yamamoto: *Nat. Commun.*, **8**(2017), 688.
- (14) T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi and M. Haruta: *Chem. Rev.*, **120**(2020), 464–525.
- (15) J. Y. Gu, Z. F. Cai, D. Wang and L. J. Wan: *ACS Nano*, **10**(2016), 8746–8750.
- (16) A. R. Ramuglia, V. Budhija, K. H. Ly, M. Marquardt, M. Schwalbe and I. M. Weidinger: *ChemCatChem*, **13**(2021), 3934–3944.
- (17) H. Y. Zhuo, X. Yu, Q. Yu, H. Xiao, X. Zhang and J. Li: *Sci. China Mater.*, **63**(2020), 1741–1749.
- (18) Q. Li, H. Yang, J. Ouyang, M. Solovyev, N. Lahanas, C. Flach, R. Mendelsohn, E. Garfunkel, M. Pavanello, J.V. Lockard and H. He: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(2020), 8266–8275.
- (19) H. Cao, G. J. Xia, J. W. Chen, H. M. Yan, Z. Huang and Y. G. Wang: *J. Phys. Chem. C*, **124**(2020), 7287–7294.
- (20) Y. Meng, K. Li, D. Xiao, Y. Yuan, Y. Wang and Z. Wu: *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(2020), 14311–14319.
- (21) J. Zhang, Y. Zhao, X. Guo, C. Chen, C. L. Dong, R. S. Liu, C. P. Han, Y. Li, Y. Gogotsi and G. Wang: *Nat. Catal.*, **1**(2018), 985–992.
- (22) Y. Gao, Y. Cao, Y. Gu, H. Zhuo, G. Zhuang, S. Deng, X. Zhong, Z. Wei, J. Chen, X. Pan and J. G. Wang: *Appl. Surf. Sci.*, **465**(2019), 911–918.
- (23) L. Li, B. Li, H. Guo, Y. Li, X. Sun, Z. Tian and L. Chen: *Nanoscale*, **12**(2020), 15880–15887.
- (24) M. T. Greiner, T. E. Jones, S. Beeg, L. Zwiener, M. Scherzer, F. Girsdsies, S. Piccinin, M. Armbrüster, A. Knop-Gericke and R. Schlögl: *Nat. Chem.*, **10**(2018), 1008–1015.
- (25) M. D. Marcinkowski, M. T. Darby, J. Liu, J. M. Wimple, F. R. Lucci, S. Lee, A. Michaelides, M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Stamatakis and E. C. H. Sykes: *Nat. Chem.*, **10**(2018), 325–332.
- (26) R. T. Hannagan, G. Giannakakis, M. Flytzani-Stephanopoulos and E. C. H. Sykes: *Chem. Rev.*, **120**(2020), 12044–12088.
- (27) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *Appl. Surf. Sci.*, **463**(2019), 1161–1167.
- (28) J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, A. Yoshigoe, T. Tokunaga, K. Mukai, I. Matsuda and J. Yoshinobu: *Appl. Surf. Sci.*, **480**(2019), 419–426.
- (29) I. X. Green, W. Tang, M. Neurock and J. T. Yates: *Science*, **333**(2011), 736–739.
- (30) H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda: *Science*, **335**(2012), 317–319.
- (31) J. E. Mondloch, E. Bayram and R. G. Finke: *J. Mol. Catal. A Chem.*, **355**(2012), 1–38.
- (32) H. Yan, H. Cheng, H. Yi, Y. Lin, T. Yao, C. Wang, J. Li, S. Wei and J. Lu: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(2015), 10484–10487.
- (33) H. Li, H. X. Zhang, X. L. Yan, B. S. Xu and J. J. Guo: *New Carbon Mater.*, **33**(2018), 1–11.
- (34) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *J. Phys. Chem. C*, **121**(2017), 17787–17795.
- (35) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **16**(2018), 193–200.
- (36) 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史: *表面と真空*, **62**(2019), 344–349.
- (37) S. Hasegawa, Y. Kunisada and N. Sakaguchi: *ACS Omega*, **4**(2019), 6573–6584.
- (38) 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史: *表面と真空*, **63**(2020), 413–418.
- (39) H. Huang, H. Shi, P. Das, J. Qin, Y. Li, X. Wang, F. Su, P. Wen, S. Li, P. Lu, F. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Z. S. Wu and H. M. Cheng: *Adv. Funct. Mater.*, **30**(2020), 1909035.
- (40) L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare and C. N. R. Rao: *Adv. Mater.*, **21**(2009), 4726–4730.
- (41) Z. S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng and K. Müllen: *Adv. Mater.*, **24**(2012), 5130–5135.
- (42) L. S. Zhang, X. Q. Liang, W. G. Song and Z. Y. Wu: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010), 12055–12059.
- (43) N. M. Santhosh, G. Filipič, E. Kovacevic, A. Jagodar, J. Berndt, T. Strunskus, H. Kondo, M. Hori, E. Tatarova and U. Cvelbar: *Nano-Micro Lett.*, **12**(2020), 53.
- (44) I. Matanovic, K. Artyushkova, M. B. Strand, M. J. Dzara, S. Pylypenko and P. Atanassov: *J. Phys. Chem. C*, **120**(2016), 29225–29232.
- (45) Y. Qin, H. H. Wu, L. A. Zhang, X. Zhou, Y. Bu, W. Zhang, F. Chu, Y. Li, Y. Kong, Q. Zhang, D. Ding, Y. Tao, Y. Li, M. Liu and X. C. Zeng: *ACS Catal.*, **9**(2019), 610–619.
- (46) T. Susi, J. Kotakoski, D. Kepaptsoglou, C. Mangler, T. C. Lovejoy, O. L. Krivanek, R. Zan, U. Bangert, P. Ayala, J. C. Meyer and Q. Ramasse: *Phys. Rev. Lett.*, **113**(2014), 115501.

最新超高压電子顕微鏡法による厚膜組織解析と高速その場観察

佐藤和久*

1. はじめに

超高压電子顕微鏡 (High Voltage Electron Microscope: HVEM) は高い透過能 (観察可能試料厚さ) とともに, 高い空間分解能と幅広い観察視野 (約 $1 \text{ nm}^2 \sim 100 \mu\text{m}^2$) を併せ持ち, 数 μm 厚試料の微細組織 (実空間) と構造 (逆空間) を同一視野において観察することができる唯一の手法である. HVEM はバルク状厚膜試料の微細組織解析法として他の実験手法にはない多くの長を有し, 特に膜厚効果 (薄膜効果) を示す現象の解析に不可欠である. そのため, 加速電圧に対する透過能の評価が1960年代から種々試みられてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. しかしながら, 観察可能試料厚さは加速電圧だけでなく結像条件や物質にも依存することから, 統一的な見解は得られておらず, 厚膜試料の像コントラストに関連した研究が続けられている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾. 最近に至り, mass-thickness contrast の試料厚さ依存性が定量的に明らかにされた⁽⁸⁾. 近年, 半導体デバイスにおける故障解析や結晶欠陥への関心の高まりから, 厚膜試料を用いた組織解析が再び注目を集めている. HVEM 観察では, 高エネルギー電子による照射損傷は不可避であるが, 蓄積された多くの知見をもとに, 特に生物系試料では制御されたドーズ量のもとで観察が行われている⁽⁹⁾. 金属においても, 例えば, マグネシウム合金は弾き出し損傷の閾値エネルギーが低く照射損傷が懸念される⁽¹⁰⁾, 走査透過電子顕微鏡法 (STEM) の利用により, 加速電圧 1 MV にて厚膜試料の 3 次元構造解析が実現している⁽¹¹⁾. さらに, 3.(3) 節にて後述するように, ミリ秒オーダーでの時間分解観察は弾き出し損傷 (knock-on atom displacement) 抑制に極めて有効である.

HVEM における最近の手法的な発展として, STEM 像の分解能向上 (約 2 nm) とクライオステージの開発が挙げられ

る. 前者では, 収束ビームに起因して等厚干渉縞や等傾角干渉縞が現れず, 結像系レンズに起因する色収差の影響も無いことなど, 平行ビームを用いた透過電子顕微鏡法 (TEM) とは異なる長を有しており⁽¹²⁾, 厚膜試料における微細組織解析に有用である⁽¹³⁾. 後者のクライオ電子顕微鏡法は, 電子照射損傷に敏感な生物試料やソフトマテリアルの観察に有効である. さらに近年, 電子直接検出型カメラの発達により, 時間分解能も著しく向上しつつある⁽¹⁴⁾.

本稿では, 最新 HVEM を用いた半導体厚膜試料中の格子欠陥の観察と強誘電体ドメイン構造の電場印加その場観察に関する著者らの最近の研究について概説し, HVEM の効用と魅力の一端を紹介したい.

2. 物質・生命科学超高压電子顕微鏡

本稿で紹介する研究は, いずれも大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置の物質・生命科学超高压電子顕微鏡 (JEOL JEM-1000EES, 加速電圧: 1 MV, 2014年度設置) を用いて実施した. 本装置の特徴として, 3 段照射系による STEM 機能 (分解能 2 nm), 電子直接検出型 CMOS カメラ (Gatan K2IS) を用いた高速観察 (最速 1600 フレーム/秒) ならびに単電子カウンティングによる超解像撮影が挙げられる. 電子直接検出の原理と TEM 観察における利点は宮崎と村田による解説等を参照されたい⁽¹⁵⁾. なお, 本 HVEM の電子源は LaB₆ フィラメントであり, TEM の点分解能は 0.16 nm である (1 MV). さらに, 液体窒素冷却下で極めて安定に稼働するクライオ専用試料ステージを搭載可能であり, 上記の高速カメラと併用することにより, 電子照射損傷を極限まで抑えた条件下での観察が可能である⁽⁹⁾. 対物レンズのホールピースギャップが広く, 試料室空間が大きいことも特徴である (電子線トモグラフィーや各種その場観察に有効). 試

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター; 准教授 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1)

Advances in Characterization of Thick Specimens and Time-Resolved *In-situ* Observation by Modern High Voltage Electron Microscopy; Kazuhisa Sato (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: high-voltage electron microscopy, maximum usable thickness, crystal defects, threading dislocations, in-situ observation, cryo-electron microscopy, direct electron detection camera

2023年10月5日受理 [doi:10.2320/materia.63.236]

料室はターボ分子ポンプとスパッタイオンポンプにより排気され、約 $1\text{--}2 \times 10^{-5}$ Pa の真空度に保持されている。通常型試料ステージとクライオ専用試料ステージは数年毎に定期的に変換して装置を運用することとなっている。個々の実験・観察条件は以下の各節に記載する。

3. 物質・生命科学超高压電子顕微鏡を用いた研究成果

(1) 厚膜半導体試料中の転位を用いた観察可能厚さの定量評価

HVEM を用いた観察可能厚さの評価はこれまで種々試みられてきたが、統一的な見解は得られていない。文献調査の結果、(1)観察視野における試料厚さを正確に評価する、(2)観察可能厚さの評価に際して視認性に関する曖昧さを避ける統一的な基準を導入する、の2点の重要性を認識した。条件(1)の試料厚さ評価は、集束イオンビーム(FIB)加工を用いて楔形状の TEM 試料を作製し、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて形態観察を行うことにより可能である。条件(2)の基準として、結晶中の転位線幅に着目し、本研究では ξ_g/π 以下の転位線を観察可能と判断することとした⁽¹⁶⁾。ここで、 ξ_g は2波筋起における回折波の消衰距離を表す。これらを踏まえて、最新 HVEM を用いた結晶材料における観察可能厚さの定量評価を行った^{(17)–(19)}。本節では主に 1MV-STEM を用いた観察可能厚さ評価に関して、GaN 楔形単結晶膜について得られた結果⁽¹⁸⁾を中心に紹介する。GaN 膜中には多数の貫通転位が含まれ、観察可能試料厚さを定量評価するための指標として有用である。

本研究では、GaN の $\bar{1}100$ あるいは $1\bar{1}00$ 反射を励起し、2波条件にて明視野(BF)STEM 像ならびに BF-TEM 像を観察した。STEM 像(画像サイズ: 1024 pixel \times 1024 pixel)はビーム収束半角 3.75 mrad, BF-STEM 検出器取り込み半角 13 mrad, dwell time 256–1365 μs /pixel で取得した。BF-TEM 像(画像サイズ: 2048 pixel \times 2048 pixel)は CCD カメラ(Gatan Orius200D)を用いて記録した。観察に用いた楔形試料は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上に成長した単結晶 GaN 膜から、FIB 加工を用いて作製した。

図 1 に楔形試料の 2 次電子像を示す。試料サイズは長手方向に 13.7 μm 、試料厚さは 0.5–8.3 μm であり、楔の側面(断面)が GaN (0001) に対応する。このような楔形状試料を用いることにより、観察視野とその場所における試料厚さとを対応させることができる。楔の斜面が TEM による観察面となる。側面がほぼ二等辺三角形であることから、楔の斜面を表側と裏側から観察する場合にほぼ同条件での観察が可能である。

図 2(a) に楔形試料の BF-STEM 像を、図 2(b) に制限視野電子回折(SAED)図形を示す。画像右端が試料端(試料厚さ 0.5 μm)であり、左に向かって試料厚さが増加する(左端で厚さ 2.5 μm)。膜成長方向 ($[0001]_{\text{GaN}}$) に伸びた暗い線状のコントラストは貫通転位である。不可視条件⁽²⁰⁾に基づいて、これらは貫通刃状転位(a 転位)または貫通混合転位(c+a 転位)であることが判明した。続いて、楔型試料の表裏を逆に、同様の観察を行った(図 2(c), (d))。図 2(c) では

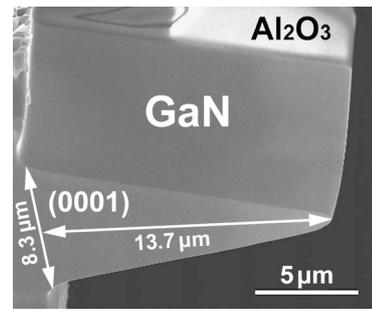


図 1 楔形に微細加工した GaN 単結晶膜の 2 次電子像。楔の側面が (0001)、楔の斜面が観察面。文献(18)を改変引用。

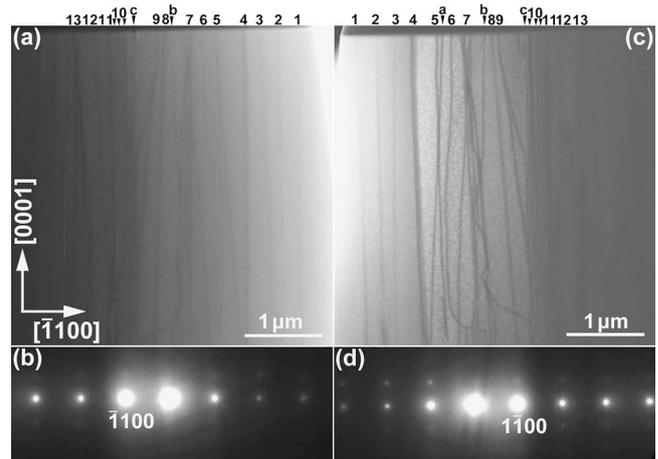


図 2 (a) 楔形 GaN 単結晶膜中の貫通転位の BF-STEM 像(1 MV)と (b) SAED 図形 ($g = \bar{1}100$)。画像右端が試料端(試料厚さ 0.5 μm)、左に向かって試料厚さが増加する(左端で厚さ 2.5 μm)。画像上部の数字は転位線を表す番号を示す。(c), (d) 同一試料の裏面からの観察結果(楔形試料の表裏を逆にして観察)。画像の左から右にかけて試料が厚くなる。転位線を示す番号は (a) と対応している。(c) BF-STEM 像, (d) SAED 図形 ($g = \bar{1}100$)。文献(18)を改変引用。

画像の左から右にかけて試料が厚くなる。画像のコントラストを調整しながら転位線を確認したところ、図 2(a), (c) ともに同一の転位線が観察された。試料端から順に転位線に番号を付した。7 番目では 3 本以上の転位線が交差しており、10 番目では 3 本の転位が近接している。左右の画像を比較すると、これら 13 箇所の転位線がそれぞれ対応していることがわかる。ここで、矢印で示す転位 a(図 2(c) の転位線 5 と 6 の間)は図 2(a) では識別できない。さらに、転位 b(転位線 7 と 8 の間)と転位 c(転位線 9 と 10 の間)のコントラストは図 2(c) の方が明瞭である。これらは、試料中での転位線が存在する深さと転位線の 3 次元的な形態に起因すると考えられる。貫通転位の本数は試料厚さとともに徐々に増加するが、転位密度は試料厚さに無関係にほぼ一定であった ($\sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$)。

図 3(a), (b) に同一視野で観察した BF-STEM 像と BF-TEM 像の比較例を示す。試料厚さは画像右端で 0.8 μm 、左端で 2.2 μm である。転位線のコントラストは STEM の方がやや鮮明であるが、双方の画像において同一の転位線が

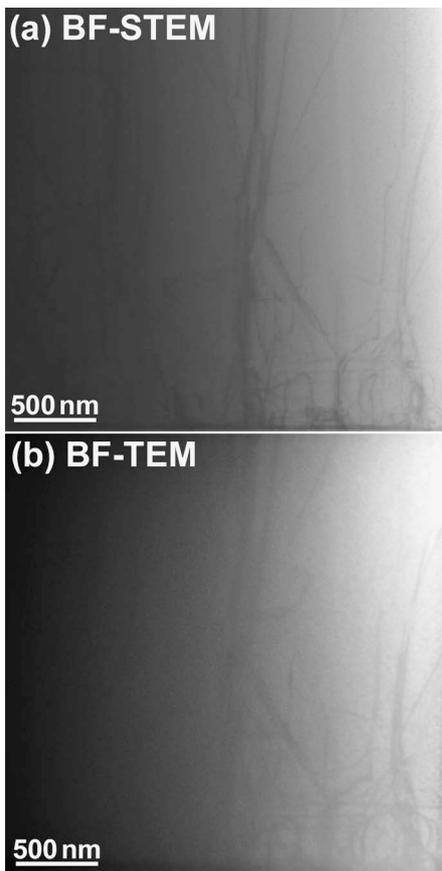


図3 同一視野において観察した (a) BF-STEM 像と (b) BF-TEM 像の比較 (1 MV, $g = \bar{1}100$)。画像右端が試料端近傍 (試料厚さ $0.8 \mu\text{m}$)、左に向かって試料厚さが増加する (左端で厚さ $2.2 \mu\text{m}$)。試料の方位は図2(a)と同一である。文献(18)を改変引用。

観察される。これは STEM と TEM の相反性を示す一例である⁽²¹⁾。楔形試料の先端から試料厚さが増加する方向にコントラストを調整しながら STEM 像と TEM 像を順次撮影し、それぞれ比較検討したところ、試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以下の範囲において STEM 像と TEM 像の双方に同一の転位線が観察されることが判明した。試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以上では同一の転位線を識別できなかった原因は、試料厚さ増加とともに、試料中で転位線が存在する深さが像コントラストに影響を与えるためと考えられる (top-bottom 効果)⁽²²⁾。一般に、STEM 像は入射側の微細構造に敏感であることが知られている⁽²³⁾。

図4は STEM ならびに TEM 像から測定した転位線幅の試料厚さ依存性を示す。転位線幅は、転位線と直交方向に測定した像強度プロファイルの半値幅と定義した。試料厚さ増加とともに転位線幅は広がる。本研究では、転位線幅が $\xi_g/\pi = 28.2 \text{ nm}$ 以下の転位線を観察可能と判断した (図4点線)。ここで、 ξ_g は $\bar{1}100$ 反射の消衰距離である (1 MV で 88.6 nm)。得られた観察可能試料厚さは、加速電圧 1 MV において BF-STEM では $6.9 \mu\text{m}$ 、BF-TEM では $4.4 \mu\text{m}$ であり、STEM の方が TEM よりも厚い領域まで観察可能であった。これは、STEM では像形成に際して結像系レンズを必要とせず、試料から後のレンズ系による色収差の影響を受けないことに起因する。試料厚さが約 $4 \mu\text{m}$ を超えると、

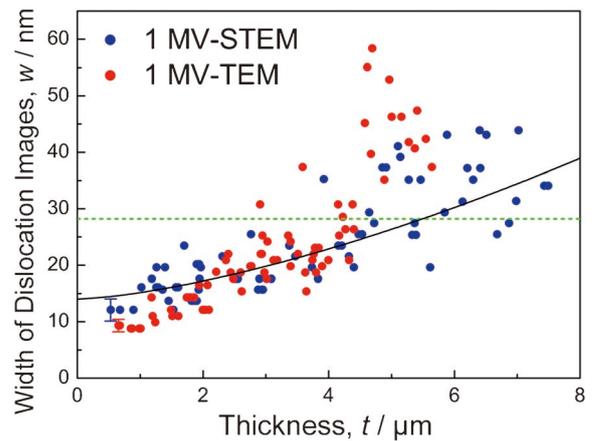


図4 BF-STEM 像と BF-TEM 像から測定した転位線幅の試料厚さ依存性 (1 MV, $g = \bar{1}100$)。実線は STEM によるデータ点のフィッティング曲線を、点線は $\xi_g/\pi = 28.2 \text{ nm}$ を表す。エラーバーは画像のピクセルサイズを表す。文献(18)を改変引用。

TEM, STEM とともに転位線幅の分布は急速に広がる。これは前述したように、試料厚さ $4 \mu\text{m}$ まで STEM 像と TEM 像において同一の転位線が観察されることに対応する。TEM 像における極厚膜領域での転位線幅の広がりには主に色収差に起因する。一方、STEM 像における転位線幅の広がりには、試料厚さ (t) 増加による STEM プロープの試料面内方向への広がり ($\delta \propto t^{3/2}$) に起因すると考えられる⁽²¹⁾。図4に示す実線はフィッティング曲線 ($\delta = 14 + 110t^{3/2}$) を表している。さらに、試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以上では STEM データ点のばらつきが大きくなるが、これは試料厚さ方向で転位が存在する位置による top-bottom 効果に起因すると考えられる。一方、STEM プロープの広がり δ と収束半角 α を用いて、実効的な焦点深度は $\Delta z = \delta/\alpha$ と表される⁽²⁴⁾。厚膜試料において観察される転位線幅の広がりを δ 程度と考えて、例えば $\delta = 15 \text{ nm}$ として $\alpha = 3.75 \text{ mrad}$ とともに上式に代入すると、 $\Delta z = 4 \mu\text{m}$ となる。非常に単純化した見積もりではあるが、図4の実験結果を見ると、試料厚さ約 $4 \mu\text{m}$ 付近まで BF-STEM と BF-TEM で転位線幅に大きな相違は見られないことがわかる。本研究では厚膜試料中で転位線が存在する深さは考慮していないが、HVEM による観察可能厚さを定量的に説明するためには、投影方向で転位が存在する位置と焦点深度を考慮した解析が今後必要である。なお、Si(110)単結晶の場合には BF-STEM を用いて得られた観察可能最大厚さは $14.7 \mu\text{m}$ であった⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。以上の例に示すように、超高压 STEM は厚膜試料における微細組織解析に有用な手法である。今後、厚膜試料中での観察対象 (格子欠陥や析出物) が存在する深さを考慮した解析を行うことにより、厚膜組織に関してさらに有用な知見が得られると考えられる。

(2) クライオ HVEM による Si 照射欠陥の研究

本節では、クライオ HVEM の無機固体結晶への応用例として、94 K にて Si(110) の格子像観察を行った結果について述べる⁽²⁵⁾。単結晶 Si(110) ウェハ (Cz, p 型, 比抵抗 $8\text{--}12 \Omega\text{cm}$) を機械研磨と Ar イオンミリングにより薄片化し

た。作製した TEM 観察用試料を専用カートリッジに装着後、液体窒素に浸漬し、オートローダーシステムによりクライオ試料ステージへと搬送した。所定の試料位置に搬送後、HVEM を用いて、試料ステージ温度 94 K にて Si の格子像観察を行った。画像 (4096 pixel × 4096 pixel) は電子直接検出型 CMOS カメラ (Gatan K2 Summit) を用いて Counted モードにて記録した。このモードでは、低電子線量 (20 e/Å²) での画像取得が可能である。

図 5(a) に Si [110] 入射格子像の観察例と SAED 図形 (右下挿入図) を示す。像観察時のドーズレートは 5.5×10^{22} e/m²s であり、露光時間 0.8 s にて取得した画像を 10 枚積算した。格子像ではあるが、Si (110) ダンベルが観察できる。図 5(b) に格子像のフーリエ変換 (FFT) 図形を示す。強度は非常に弱い 008 反射 (実空間で 67 pm に相当) が観察され、低温においても試料ステージが安定していることがわかる。FFT 図形中の 11 時-5 時の方向に見られるコントラストはドリフト補正 (<100 pm) と画像積算に起因したアーティファクトである。

格子像観察中 (<10³ s)、格子欠陥と考えられるコントラストが観察視野内に出現した。解析の結果、これらは {113} 欠陥⁽²⁶⁾ であることが判明した。図 6 に {113} 欠陥を含む格子像を示す。[110] 入射で投影すると、<332> 方向に伸長した線状の欠陥コントラストが観察される。二方向の {113} 欠陥が交差して観察される箇所も見られる (二重矢印)。

図 7 は 94 K にて観察中に {113} 欠陥が生成、成長、消滅する様子を捉えた例である。この観察は、試料端 (Ar イオンミリングによる開口部) から内陸に約 5 μm 入った厚い領域で行った。観察中のドーズレートは 8.0×10^{22} e/m²s である。以下では、弾き出し損傷の程度を弾き出し損傷量 (displacement per atom: dpa) を用いて表記する。弾き出し損傷量は、照射電子線量 (e/m²) と弾き出し断面積 (m²) の積で表される (1 dpa とは、構成原子が平均して 1 回、弾き出されることに相当する)。まず (a) は観察開始から 120 s 経過後であり、格子欠陥は観察されない (0.06 dpa)。775 s 経過後、約 3 nm サイズの微細な欠陥コントラストが現れた (図 7(b), 0.42 dpa)。その後、急速に成長し、900 s 経過後には約 6 nm サイズに達し、1250 s までその大きさを保持した (図 7

(c), 0.67 dpa)。1375 s 経過後にはサイズが縮小し始めたが (図 7(d), 0.74 dpa)、同時に矢印で示す位置に新たな欠陥が生成した。これらはともに 2125 s 経過後には消滅した (図 7(e), 1.14 dpa)。{113} 欠陥のコントラストが消滅した後、格子像には不均一なコントラストが観察された (図 7(e) と (a) を比較するとコントラストの相違がわかる)。図 7(f) に {113} 欠陥サイズ (<332> 方向への長さ) の時間変化を示す。この欠陥サイズ変化をもとに推算した拡散係数は 10^{-20} m²/s のオーダーであり、94 K においても 1 MeV 電子照射下において Si が固体中で極めて高速で移動することが判明した。ダイヤモンド構造の {113} 面には等価な面が 12 個存在し、入射方位に対して edge-on となる場合、図 6, 7 に示したような明瞭な線状の欠陥コントラストが観察される。一方、自己格子間原子が試料表面に移動すると {113} 欠陥は消滅する。入射方位に対して edge-on を満たさない {113} 面に移動した場合にも、線状の欠陥コントラストは消滅する。従来、電子照射による Si {113} 欠陥は室温以上で観察されてきたが、本研究では低温 (94 K) において比較的低い弾き出し損傷量 (>0.42 dpa) で Si 単結晶中に {113} 欠陥が多数導入されること、ならびにそれらが高速で移動することを明らかにした。これら低温での格子欠陥ダイナミクスには非熱的なプロセスの関与が示唆される。このように、クライオ HVEM は生物系試料やソフトマテリアルのみならず、無機固体結晶の低温構造物性研究にも有用である。

(3) 強誘電体ドメインにおける分極反転の電場印加高速その場観察

リラクサー強誘電体 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) は、菱面体晶と正方晶との間の組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary: MPB) において巨大誘電・圧電特性を示し、アクチュエータやキャパシタなど広範な応用を有しており、その構造物性に関して X 線回折や TEM により多くの研究が行われてきた。例えば、TEM 内での電場印加その場観察により、可逆的な分極反転が報告されている⁽²⁷⁾。電子直接検出型カメラの連続高速撮像機能を利用す

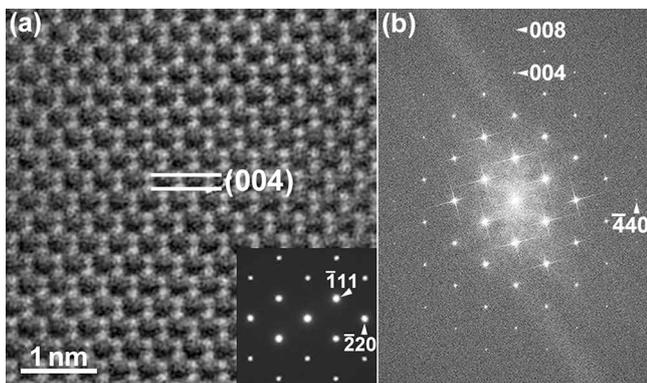


図 5 (a) Si [110] 入射格子像 (94 K, 1 MV) と SAED 図形, (b) 格子像の FFT 図形。文献 (25) を改変引用。

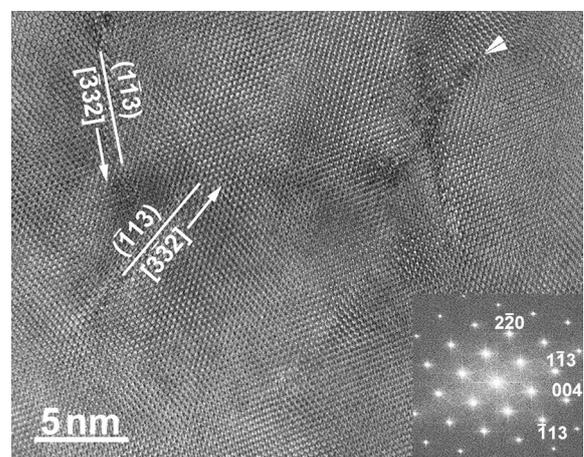


図 6 {113} 欠陥を含む Si [110] 入射格子像と FFT 図形 (94 K, 1 MV)。文献 (25) を改変引用。

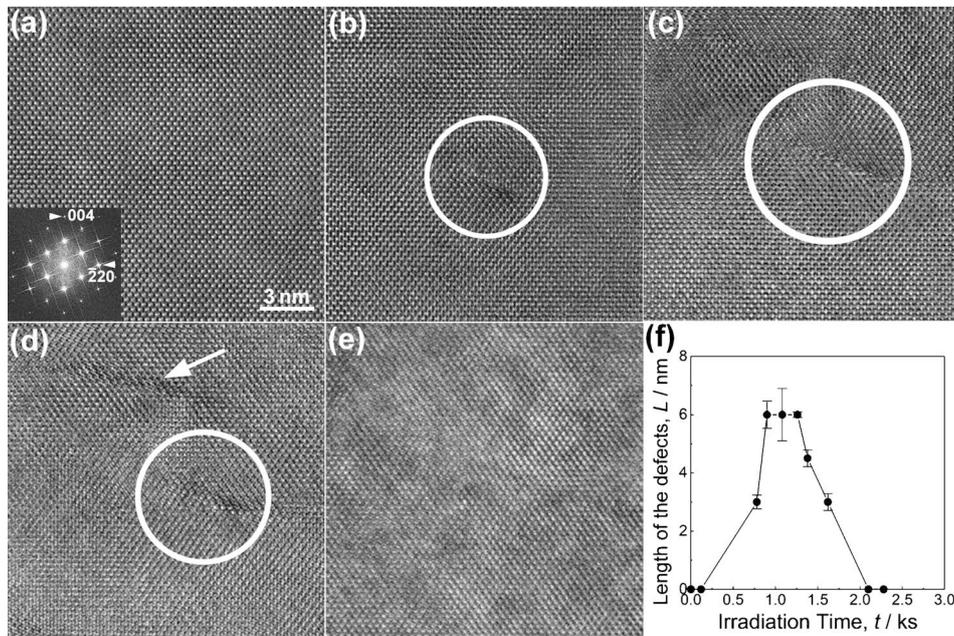


図7 94 Kでの{113}欠陥生成その場観察結果(1 MV). (a) 9.6×10^{24} e/m²(0.06 dpa), (b) 6.2×10^{25} e/m²(0.42 dpa), (c) 1.0×10^{26} e/m²(0.67 dpa), (d) 1.1×10^{26} e/m²(0.74 dpa), (e) 1.7×10^{26} e/m²(1.14 dpa), (f) {113}欠陥サイズの時間変化. 画像(a)~(e)のスケールは同一である. 文献(25)を改変引用.

ると、従来の CCD カメラを超える時間分解能でのその場観察が可能である。しかしながら、強誘電体の TEM 観察では、表面緩和層の影響によりドメインサイズが膜厚依存を示すこと(薄膜効果)が指摘されている(BaTiO₃の場合、表面緩和層の厚さは約 10 nm)⁽²⁸⁾。よって、強誘電体ドメインの観察には厚膜試料が適している。本節では、電子直接検出型カメラ(Gatan K2IS)を活用した HVEM 内での電場印加による強誘電体ドメインスイッチングの高速その場観察結果を示す⁽²⁹⁾。

本研究ではまず、TEM 試料に電場を印加することが可能な試料ホルダーを設計・試作した。設計に際し、(1)JEM-1000EES に対応した形状・寸法とすること、(2)直径最大 3 mmφの試料を装着可能なこと、(3)最大 1 kV/mm の電場印加が可能なこと、(4)試料一軸傾斜(±50°)が可能であること、(5)試料および電極の着脱が繰り返し可能であること、の 5 点を条件とした。TEM 観察用試料は、PMN-PT 単結晶を機械研磨と Ar イオンミリング(~100 K)により薄片化することにより作製した。PT 濃度は公称組成 30 at%であり、薄片化後の EDS 分析値は 28-30 at%であった。文献によると、この組成範囲では結晶構造は単斜晶(空間群 *Cm*)と報告されている⁽³⁰⁾。作製した TEM 観察用試料に電極を取り付けた。電極には直径 0.14 mmφの Cu-Ni 合金線を用い、イオンミルによる開口部を挟むように Ag ペーストで固定した。端子間距離は約 1 mm とした。前述の薄膜効果を避けるべく、観察視野の試料厚さは約 200-300 nm とした。加速電圧 1 MV にて BF-TEM 像を観察しながら、卓上型直流電源を用いて端子間に 1 kV 印加した。HVEM に搭載した K2IS カメラを用い、フレームレート 400 frame/s (fps), look-back time は 1 s (設定した時間(本研究では 1 s), 撮像開始

より遡って画像を記録する機能)にて画像記録を行った(時間分解能 2.5 ms)。実験方法の詳細と電場印加時の動画は原著論文⁽²⁹⁾の Supplementary Materials を参照されたい。

電場印加によるドメイン構造変化を捉えた BF-TEM 像の例を図 8 に示す。観察に際し、*h**h*0 系統列反射を励起した(図 8(a)左下に SAED 図形を示す)。電場($E = 1$ kV/mm)は紙面内矢印の向きに印加した。(a)は電場印加 45 ms 後、(b)は 75 ms 後の画像である。矩形のコントラストが観察される。BF-TEM 像では、回折コントラストにより 90°ドメインが識別される。電場印加により矩形コントラストが消失したことから、これらは分極を反映したドメインコントラストであると判断した。BF-TEM 像には複雑なコントラストが観察されるが、この中で電場印加により明瞭なコントラスト変化を示したドメインを 5 個選択し(破線で囲んだ #1~#5)、コントラストの時間変化を解析した。各ドメインの幅(w)と長さ(l)から初期面積(S)を求め、その時間変化を調べた(図 8(b)右下にドメインの模式図を示す)。各ドメインは時間経過とともにコントラストを変え、分極反転が進行していると考えられる。観察中の弾き出し損傷量は 5.5×10^{-5} dpa であり、無視しうる程度である。このように、短時間での高速観察は弾き出し損傷抑制に極めて有効である。なお、内殻電子励起によるイオン化断面積は加速電圧増加とともに減少することから⁽³¹⁾、電子励起効果は低エネルギー電子照射において顕著であり⁽³²⁾、HVEM 観察では多くの場合、問題とならない。

典型的なドメイン構造変化を捉えた BF-TEM 像とドメイン形態の模式図を図 9 に示す。上段は BF-TEM 像、下段はその模式図である。電場印加により、ドメインの隅から反転が始まり(stage 1)、ドメイン内部へと急速に分極反転が伝

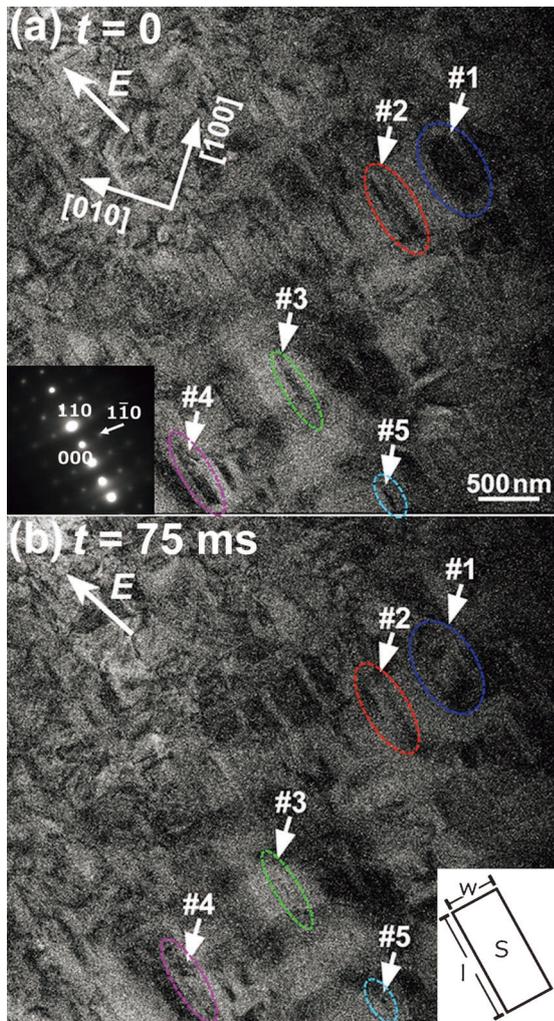


図8 電場印加前後でのBF-TEM像の比較(1 MV). (a) $t = 0$, $E = 0$, (b) $t = 75$ ms, $E = 1$ kV/mm. 文献(29)を改変引用.

播(stage 2)することが判明した. 最後に元のドメイン壁近傍にコントラストが残留し, やがて消滅した(stage 3). このように, 分極反転は概ね多段的な変化であり, 2次元的なコントラスト変化を伴って進行した.

図10は分極反転に伴うドメイン面積の時間変化 p (分極反転率に相当)を示す. これらは図8に示す5個のドメインについて2.5 ms 間隔で得られた結果である. 急激な反転が生じる区間はドメインにより異なるが, いずれも約20 ms 程度であり, そこでの変化速度(6~8 $\mu\text{m/s}$)はドメインサイズに依存しなかった. 電場印加後77.5 ms 経過時点でドメイン#1の反転率は他のドメインよりも低い, これは選択した5個のドメインの中でドメイン#1の初期サイズが最大, アスペクト比が最小($l/w \sim 2.3$)であることが関係していると推察される. このような分極反転の時間変化を, 核生成・成長を伴う相変態の速度論を表現するKolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI)モデル⁽³³⁾⁽³⁴⁾に基づいて解析した. ここで, 分極反転率 $p(t)$ は以下の式(1)で表される.

$$p(t) = 1 - \exp[-(t/t_0)^n] \quad (1)$$

式中の t_0 と n はフィッティングパラメーターである. その結果, ドメイン#1について $n = 3.2$ ($t_0 = 10^{-1.08}$), ドメイン

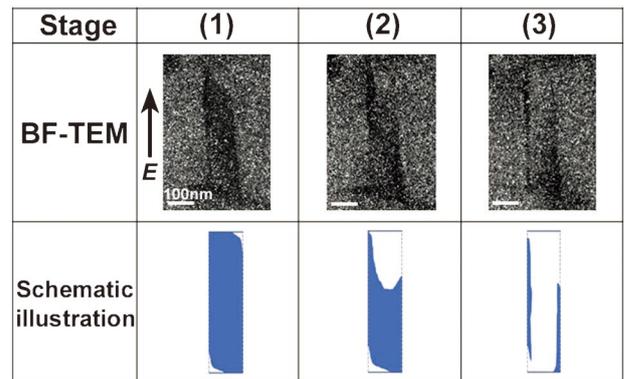


図9 その場観察から得られた分極反転過程でのBF-TEM像(上段)とドメイン形態変化を表す模式図(下段). 文献(29)を改変引用.

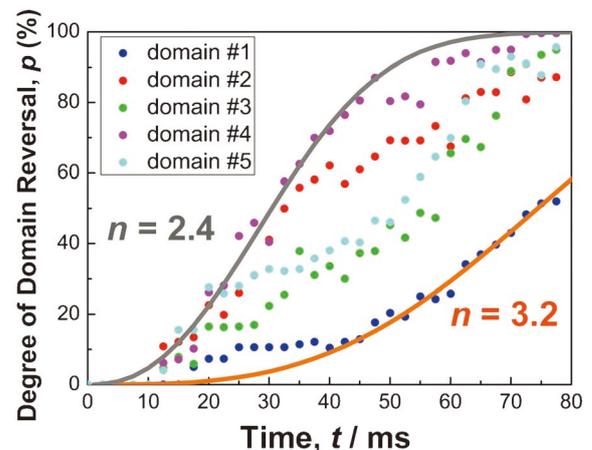


図10 電場印加による分極反転率(p)の時間変化とKAIモデルによるフィッティング. 文献(29)を改変引用.

#4について $n = 2.4$ ($t_0 = 10^{-1.45}$)が得られ, その他のドメインでは n 値は2.4から3.2の間の値となった. したがって観察されたドメイン形態変化は2次元的な現象であることが判明した. これは, 図9に示した観察結果に対応している. このように本研究では, 電場印加によるリラクサー強誘電体における2次元的な分極反転の一端をミリ秒オーダーで可視化することができた.

上記の例のほか, 著者らは高エネルギー電子照射下における強磁性規則合金ナノ粒子内での規則化過程(radiation enhanced ordering)の時間分解観察を行い, 正方晶規則格子の c 軸配向の揺らぎを2.5 msの時間分解能で捉えた⁽³⁵⁾. 本研究で用いたK2ISカメラでは最大1600 fpsで観察可能である. しかしながら, フレームレートが高くなるにつれ, 個々の画像の画質(S/N比)は顕著に低下することから, ノイズを含む画像から有意な情報を抽出する情報科学的手法が必須となる. 本節で紹介した高速その場観察と3.(1)節で述べた厚膜試料観察との組み合わせは, 結晶成長や相変態など材料科学における多様な分野への応用が期待され, 研究を進めているところである.

骨・関節領域感染制御のための バイオマテリアル開発

島袋 将 弥*

1. はじめに

骨組織は自重支持や臓器保護といった力学機能に加え、代謝機能、造血機能を有する重要組織である。骨・関節疾患治療では、骨組織の搔爬あるいは切除によって骨欠損が生じ、骨組織が本来有していた機能を結果的に損失してしまうことがある。このような場合、骨欠損の規模や治療目的に応じて、人工関節あるいは人工骨を用いた骨組織再建が必要となる。人工関節や人工骨の素材には、主に金属材料や無機材料が利用されており、代表例としてチタンやリン酸カルシウムが挙げられる。チタンやリン酸カルシウムは、細胞の生育や組織形成の足場として機能し、材料埋入部位近傍の骨組織を再建することができる。一方、これらの材料は、細胞のみならず細菌の生育や後述のバイオフィーム形成の足場としても機能してしまう。このため、材料表面に細菌が接着すると、骨・関節領域における感染症が惹起される。

人工関節周囲感染、骨折関連感染、骨髄炎は代表的な骨・関節領域感染症である。これらの感染症の発症要因の1つとして、材料や壊死骨上におけるバイオフィーム形成(図1)が挙げられる。バイオフィームは細菌とその分泌物である細胞外高分子物質(EPS)が一体化した3次元構造体であり、構造内の細菌を薬剤や免疫応答から保護する特性を有する⁽¹⁾。この特性により、診断・治療技術が発展した今日においても、骨・関節領域感染症は難治性である場合が多く、骨組織の喪失を伴う重篤な機能障害を惹起してしまう。さらに骨・関節領域感染症治療では、抗生物質の投与や入院期間の長期化によって医療費が激増してしまう。このため、人工関節・人工骨開発においては、細胞生育や骨組織形成に有益な

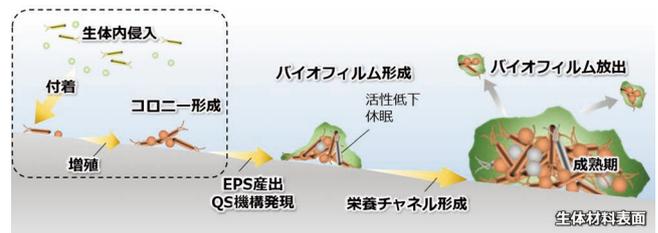


図1 材料表面におけるバイオフィーム形成の概略図⁽²⁾。材料表面への浮遊細菌の接着を開始点とし、増殖とともにEPSを産出することで最終的にバイオフィームが形成される。バイオフィームが成熟すると、凝集体の一部を外部へ放出するため、広範囲で感染が起こる。図中破線部は形成初期に分類される。(QS:クオラムセンシング(細菌間のコミュニケーション))(オンラインカラー)

性質だけでなく、細菌の生育を抑制し、その後のバイオフィーム形成を防止する性質が要求される。

2. 骨・関節領域感染制御のための材料設計

バイオフィーム形成を効果的に防止する性質として、抗付着性(Anti-biofouling property)あるいは抗菌性(Antibacterial property)が挙げられる。本稿では、抗付着性と抗菌性を、細菌の死滅の有無によって分類した。

抗付着性は細菌接着を抑制する性質であり、細菌の死滅を伴うことはない。これまでのところ、機能性分子を固定化することにより、材料表面への抗付着性付与がなされている。一方、抗付着性を人工関節や人工骨に付与する場合は、骨組織を形成する骨芽細胞の接着をも抑制してしまうことが課題として挙げられる⁽³⁾。抗菌性は細菌増殖を抑制する性質であ

* 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所；助教(〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10)
Development of Biomaterials for Infection Control in Bone and Joint Area; Masaya Shimabukuro*(Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)
Keywords: antibacterial biomaterial, antibacterial scaffold, titanium, apatite, surface modification
2024年1月19日受理[doi:10.2320/materia.63.243]

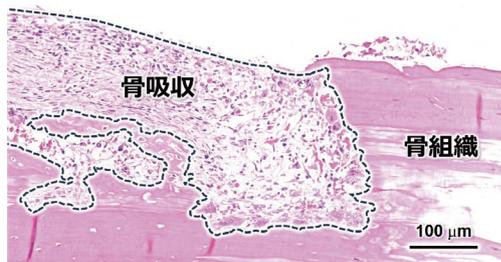


図2 純銅をラット頭蓋冠上に4週間設置した検体のHematoxylin-eosin(HE)染色標本。図中破線で囲んだ領域は骨吸収部を示す。(文献(4)より改変)(オンラインカラー)

り、材料表面に接着した細菌や表面近傍の細菌を死滅させることができる。材料表面への抗菌性付与においては、有機系あるいは無機系抗菌剤を用いる手法が主流である。とりわけ、無機系抗菌剤である銀、銅およびそれらの化合物は、骨・関節領域感染症の原因菌である表皮ブドウ球菌、黄色ブドウ球菌およびメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)を含む様々な細菌の増殖を抑制することができる。一方、無機系抗菌剤は細胞や生体組織に対して毒性や悪影響を及ぼすことが知られている。例えば、純銅は主として表面からの銅イオン溶出によってMRSAの増殖を抑制するが、同様の理由で骨芽細胞様細胞であるMC3T3-E1細胞の増殖も抑制してしまう。このため、細菌と細胞は、いずれも純銅表面で増殖することはできない。さらに純銅をラットの頭蓋冠上に設置すると、4週間経過時点で骨組織は形成されず、図2の破線部で示したような骨吸収が起きてしまう⁽⁴⁾。すなわち、無機系抗菌剤を人工関節・人工骨として単独使用すると、抗菌性と骨形成能を両立することはできない。一方、Liらによれば、MC3T3-E1細胞に対する銅イオンの半数阻害濃度は $135 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ であるのに対し、黄色ブドウ球菌や大腸菌の増殖を抑制する銅イオン濃度は $37 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ と報告されている⁽⁵⁾。すなわち、無機系抗菌剤に対する細菌と細胞の感受性には相違があり、至適量の無機系抗菌剤は、細菌増殖のみを抑制することができる。筆者はこれまでに、細菌と細胞の感受性の相違に基づいて、チタンやリン酸カルシウムへの抗菌性付与に取り組んできた。本稿では、抗菌性付与手法や、感染予防における抗菌性材料の有効性を検討した結果について紹介する。また、抗菌性付与手法については優れた文献があるので、ご興味のある読者はこちらも参照されたい⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

3. チタン表面への抗菌性ポーラス酸化物層形成

ここでは、電気化学的処理によるチタン表面への抗菌性ポーラス酸化物層形成について紹介したい。人工関節の素材には、優れた機械的強度と破壊韌性に加え、生体内で良好な耐食性を示す金属材料が使用されている。とくに人工股関節のステム部など、骨組織と接触する部位においては、チタンや

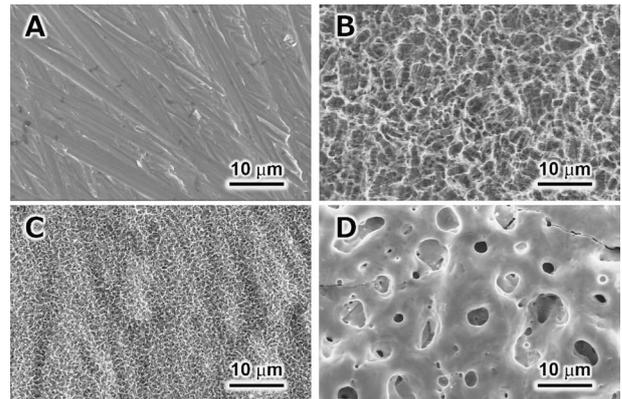


図3 代表的な表面処理技術(ウェットプロセス)を施したチタン表面のSEM像。処理前(未処理)(A)、酸エッチング後(B)、アルカリ加熱後(C)、マイクロアーク酸化後(D)。

チタン基合金が応用されている⁽⁹⁾。これはチタンが比較的骨組織との密着性に優れることに起因する。また図3のように、種々の表面処理技術によってチタン表面を多孔質化あるいは粗造化すると、骨との密着性を劇的に向上することができる。一方、多孔質化あるいは粗造化したチタン表面は、平滑面よりも黄色ブドウ球菌の増殖を促進することが報告されている⁽¹⁰⁾。このため、早期の骨組織再建と感染予防においては、多孔質化あるいは粗造化したチタン表面に抗菌性を付与することが理想的である。

電気化学的処理であるマイクロアーク酸化は、絶縁破壊現象を伴う陽極酸化処理であり、チタンをはじめとするバルブメタル(弁金属)表面に、電解浴と基板成分からなるポーラス金属酸化物層を形成することができる。カルシウムイオンとリン酸イオンを含んだ電解浴中におけるマイクロアーク酸化をチタンに施すと、チタン表面にはリン酸カルシウムを含有したポーラスチタン酸化物層(pTiO_2)が形成される(図3(D))。また pTiO_2 の構造(孔サイズ・表面粗さ・膜厚)は、上限電圧、電流密度といった処理条件によって制御できるため、マイクロアーク酸化はチタン表面の組成および微細構造制御に有用な手法である。また図4に示すように、リン酸カルシウムを含有した pTiO_2 は良好な骨-インプラント接触率を示し、骨組織との密着性に優れている。このため、マイクロアーク酸化は、歯科インプラントの歯根部に適応されており、表面にポーラス酸化物層を有した歯科インプラントが上市されている。

筆者はマイクロアーク酸化の特性を利用し、チタン表面への抗菌性付与を試みた。まず、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の酢酸カルシウムと $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のグリセリン酸カルシウムからなる電解浴中に $0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ の硝酸銀を添加した溶液を用いて、チタン表面にマイクロアーク酸化を施した。種々の表面分析の結果から、チタン表面にはリン酸カルシウムと酸化銀を含有した pTiO_2 が形成されていた。また各条件で形成した pTiO_2 の抗菌性と骨形成能は、電解浴中の硝酸銀濃度に応じて変化した。 $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ の条件と比較すると、2.5

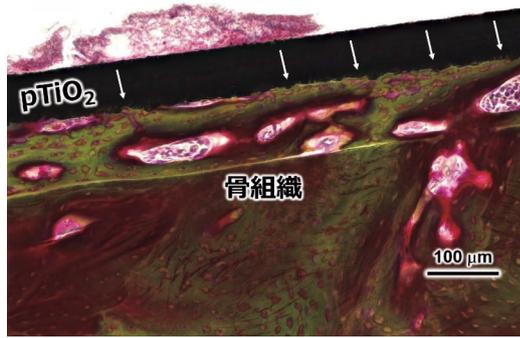


図4 カルシウムイオンとリン酸イオンを含んだ電解浴中におけるマイクロアーク酸化によってpTiO₂を形成したチタン箔をラット頭蓋冠上に4週間設置した検体のVillanueva-Goldner染色標本. 図中の黒色部は試料を示し, 白色の矢印部分でpTiO₂と骨組織とが直接密着している. (オンラインカラー)

mmol · L⁻¹の条件では, 大腸菌の増殖を99%以上抑制したが, MC3T3-E1細胞の増殖も50%以上抑制した. 一方, 0.5 mmol · L⁻¹以下の条件になるとMC3T3-E1細胞の増殖, 骨分化に対する悪影響は観察されず, 表面の多孔質化によって平滑なチタン(未処理試料)よりも石灰化を促進した. また0.05 mmol · L⁻¹以上の条件であれば, 大腸菌の増殖を99%以上抑制することがわかった. これらの性質の変化は, 電解浴中の硝酸銀濃度に応じてpTiO₂中のAg₂O含有量が変化したことに起因していた. したがって, 適切な硝酸銀濃度条件(0.05–0.5 mmol · L⁻¹)でマイクロアーク酸化を行うと, 抗菌性と骨形成能を両立したpTiO₂をチタン表面に形成することができる⁽¹¹⁾.

陽極酸化によって形成された酸化皮膜が整流作用を示す場合, その金属は弁金属に分類される. マイクロアーク酸化はチタンをはじめとする弁金属に適応可能である. 2.5 mmol · L⁻¹の硝酸銀を含む電解浴中でジルコニウム表面にマイクロアーク酸化を施すと, ジルコニウム表面においても, ポーラスジルコニウム酸化物層(pZrO₂)を形成することができる. ただし, pZrO₂中の銀の存在状態は, Ag₂Oと金属銀(Ag⁰)の中間的な状態である可能性が高い(図5). pTiO₂とpZrO₂中の銀の存在状態の相違によって, 試料表面から溶出する銀イオン量が異なるため, 金属基板によって細胞や細菌の応答が変化することを最近報告した⁽¹²⁾. また弁金属としての特性を反映し, pTiO₂は整流作用を示すため, カソード反応を利用することで, pTiO₂上に無機系抗菌剤を担持することができる. カソード反応により至適量の銅を担持したpTiO₂は, 抗菌性と骨形成能を両立することができる⁽¹³⁾.

4. 抗菌性炭酸アパタイトハニカム

さて, ここからはリン酸カルシウムへの抗菌性付与について紹介したい. 炭酸アパタイト(Ca_{10-a}(PO₄)_{6-b}(CO₃)_c)は, 骨の無機成分と類似組成を示し, 優れた骨形成能を示す

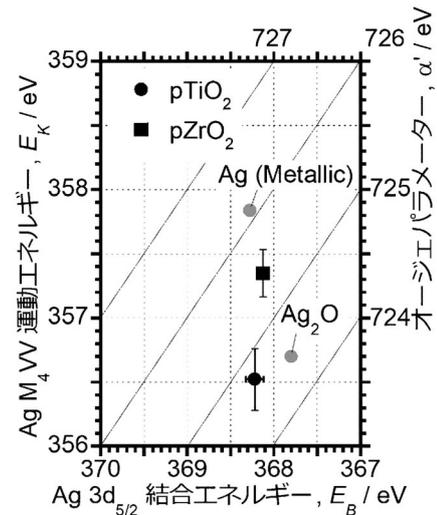


図5 Ag⁰, Ag₂O, およびpTiO₂あるいはpZrO₂中に存在するAgのワグナープロット. 図中に示された斜線はオージェパラメーター(α')軸を示す. pTiO₂とpZrO₂間の化学シフトは0.1 eVであったが, α'は0.8 eVの差があった. pZrO₂のα'は, Ag⁰とAg₂Oのα'の中間的な位置にあった. (文献(12)より改変)

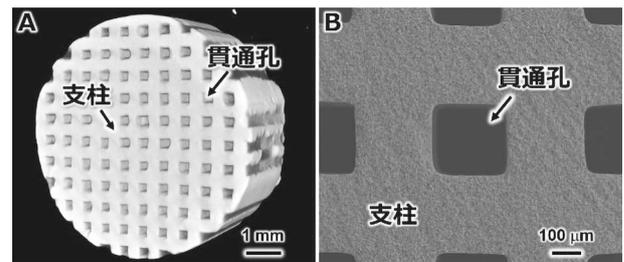


図6 炭酸アパタイトハニカムのマイクロコンピュータ断層撮影(μCT)(A)像とSEM像(B).

ことに加え, 骨リモデリングに調和して新生骨へと置き換わる性質(生体吸収性)を有する⁽¹⁴⁾. 2018年には, 歯科インプラント治療で使用できる人工骨として上市されている. また炭酸アパタイトは, 前駆体を用いた溶解-析出法によって調製することができる. 溶解-析出法では, 前駆体である炭酸カルシウムのマクロ構造を維持したまま, 炭酸アパタイトへと組成を変換することができるため, 炭酸アパタイトからなる様々な形状の三次元構造体を作製することができる^{(15)–(17)}. とりわけ, 一軸貫通孔を有するハニカム構造体(図6)は, 高気孔率でありながら比較的優れた強度を示す. さらにハニカム構造の孔サイズは, 骨形成に多大な影響を及ぼすことがHayashiらによって報告されている^{(18)–(20)}. ここでは, 炭酸アパタイトハニカム(HCS)表面への金属リン酸塩修飾について紹介したい^{(21)–(22)}. 炭酸アパタイトを適切な条件の銀イオン含有溶液に浸漬すると, マクロ構造を維持しつつも, 炭酸アパタイト表面にリン酸銀(Ag₃PO₄)を修飾することができる. さらにAg₃PO₄含有量の制御によって抗菌性と骨形成能の両立が達成されている⁽²³⁾. このため, HCS表面に至適量のAg₃PO₄を修飾することで, HCSが抗

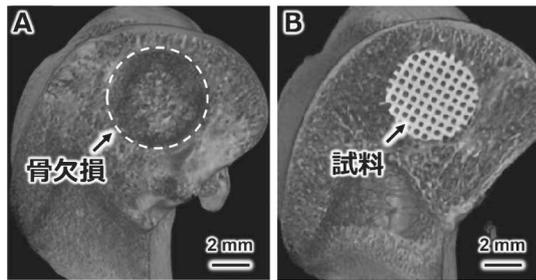


図7 骨欠損を作製した大腿骨内側上顆(A)と骨欠損中に試料を埋入した大腿骨内側上顆(B)の μ CT像。

菌性と骨形成能を両立する可能性がある。

HCSを $0.01\sim 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硝酸銀溶液に浸漬し、 Ag_3PO_4 修飾量の異なるAg-HCSを作製した。*in vitro*試験によって各条件で作製した試料の抗菌性と骨形成能を評価し、最適な処理条件を探索した。その結果、 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下の条件で作製したAg-HCSが、抗菌性と骨形成能を両立することがわかった。感染予防と骨組織再建におけるAg-HCSの有効性を明らかにするために、Yangらの実験モデル⁽²⁴⁾を一部改変し、MRSAを用いた感染動物実験を実施した。同実験モデルでは、ウサギ大腿骨内側上顆に直径6mm・深さ3mmの円柱状骨欠損(図7(A))を作製し、埋入直前に、MRSAの菌液中に10分間浸漬したAg-HCSあるいはHCSを用いて骨組織再建を試みた(図7(B))。

埋入2週間後の術部を観察すると、Ag-HCS群では感染の所見は観察されなかったが、HCS群では膿瘍の形成が観察された。また、試料とその近傍を摘出・粉砕し、試料埋入部位近傍の生菌数を測定した。Ag-HCS群では、MRSAは検出されなかったが、HCS群ではMRSAが検出された。図8にAg-HCSあるいはHCSを2週間埋入した検体のHE染色標本とGiemsa染色標本を示す。図8(a)よりAg-HCS近傍では炎症の所見は観察されず、貫通孔内部では支柱を沿うように骨が形成され、試料側面と骨組織が密着していることがわかった(図8(a-1), (a-2))。また骨膜側では間葉組織の浸潤が観察された(図8(a-3))。Giemsa染色標本では、貫通孔内部におけるMRSAの存在は認められなかった(図8(a-4))。一方、図8(b)よりHCS近傍では大規模な骨吸収が観察され、試料周囲における炎症性細胞の浸潤(図8(b-1))や、貫通孔内における腐骨形成が認められた(図8(b-2), (b-3))。またGiemsa染色標本では、貫通孔内部にMRSAの存在が認められた(図8(b-4))。これらの結果から、HCS群では細菌感染が惹起され、骨組織再建を達成することはできなかった。また興味深い現象として、図8(b-3)では腐骨や細菌が凝集しており、貫通孔を介して、骨組織内部から骨膜側へと腐骨や細菌が排出されていた。すなわち、HCSはその構造機能によって細菌や腐骨を組織外へと排出することができ、その結果、膿瘍を形成したと考えられる。一方、Ag-HCS群からは、感染や炎症の所見は観察されず、試料側面や内部で骨組織が形成されていた。このため、至適量の

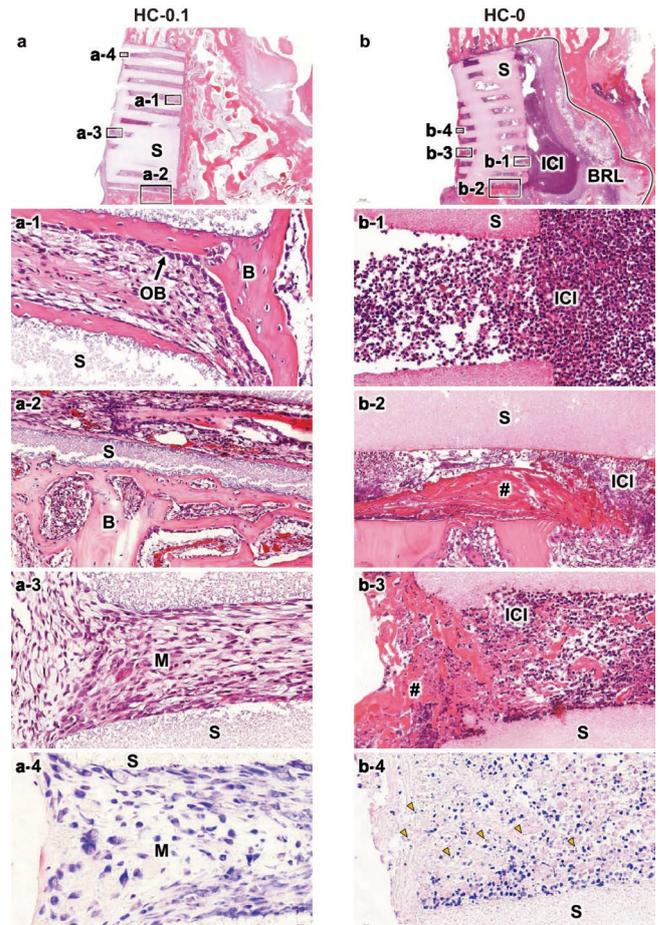


図8 MRSAの菌液中に10分間浸漬したAg-HCS(a)およびHCS(b)を2週間埋入した検体のHE染色(1-3)とGiemsa染色(1-3)標本。(BRL:骨吸収, ICI:炎症性細胞浸潤, B:新生骨, OB:骨芽細胞, #:壊死骨, S:試料, M:間葉組織, 矢印:細菌)(文献(21)より改変)。(オンラインカラー)

Ag_3PO_4 修飾によって抗菌性と骨形成能を両立したAg-HCSは、感染予防と骨組織再建を同時に達成することが明らかとなった。すなわち、骨・関節領域感染制御において、細菌と細胞の感受性の相違に基づいた抗菌性バイオマテリアル開発は効果的な戦略といえる。

5. おわりに

本稿では骨・関節領域感染制御を目指したバイオマテリアル開発について紹介した。現在も「抗菌」をキーワードとして研究活動を展開している。本研究の遂行に際して、東京医科歯科大学 塙隆夫名誉教授、川下将一教授、九州大学 石川邦夫教授、林幸彦朗准教授、土谷享助教、岸田良助教、物質材料研究機構 堤祐介主席研究員にご指導・ご助言を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究は、JSPS 科研費 JP21K18057, JP23H04614, 公益財団法人 MSD 生命科学財団の助成を受けて行われたものである。

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～

進藤大輔*

4.1 はじめに

前回(第3回)の講義「電子の集団運動の直接観察」を踏まえ、最終回となる本講義では、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の問題を取り上げる。本講義の第1回では、電子線ホログラフィーによる電磁場の観察と関連し、Maxwellの方程式について説明し、特殊相対性理論との整合性について述べた。今回は、電子の波動性を特徴づける干渉長について注目し、その取扱いには、一般相対性理論を踏まえる必要があることを指摘し、電子の干渉・回折効果について考察を進める。

一般相対性理論の重要性を指摘したEinsteinの言葉も引用しながら、最終回の講義を纏めたい。

4.2 電子線ホログラフィーによる電子の集団運動の観察の意義

前回述べた「電子の集団運動の直接観察」の成果における重要な2点を、図4.1の模式図で説明したい。まず、図下方に赤で示す2次電子の微細線維周辺での周回軌道のナノメートルスケールでの観察を取り上げる。この観察結果は、点電荷を仮定したMaxwellの方程式に基づく電場のシミュレーション結果と合致しており、特殊相対性理論と整合していることを示している。また、電荷保存則がナノメートルスケールの分解能で確認できており、点電荷としての挙動として理解できる。

一方、図上方に青で示す、入射電子の波動性は、試料位置

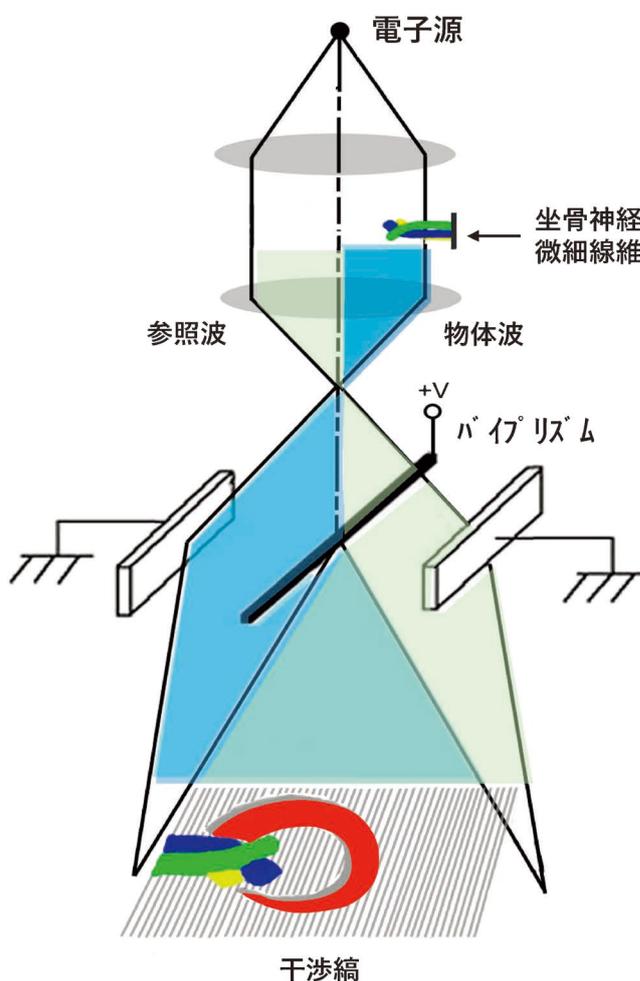


図4.1 電子の集団運動の直接観察を示す模式図。

* 理化学研究所客員主管研究員，東北大学名誉教授(〒350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520日立基礎研センター内)
 Direct Observation of Electromagnetic Field and Theory of Relativity — 4. Wave Behavior of Electron and General Relativity —;
 Daisuke Shindo*(RIKEN Center for Emergent Matter Science, Hikigun, Saitama)
 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.63.248]

でマイクロメートルスケールに及ぶ干渉性を有している。干渉長 L は、

$$L = \lambda/2\alpha = h/(2p \cdot \alpha) \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで、 λ と α は電子の波長と入射電子線の照射角、また h と p は、それぞれ Planck 定数と電子の運動量である。この干渉長は、波長や運動量には依存するものの、電荷には依存しないことが分かる。ここで、本講義の第1回で引用した Einstein と Infeld の言葉⁽¹⁾、

「物理現象の記述に対して本質的なものは、電気でも質点でもなく、電気並びに質点の間の空間における場である…」

を思い起したい。この干渉長に対応する場合は、運動量、質量に関わる重力場が関係しており、特殊相対性理論では扱えず、重力場を考慮した一般相対性理論に基づく、Einstein の場の方程式を考慮する必要があることを示している⁽²⁾。

4.3 一般相対性理論に基づく Einstein の場の方程式

第1回の講義で述べた Maxwell の方程式の特殊相対性理論による書き換えでは、スカラー量である線素 ds を Minkowski 空間の計量テンソル $\eta_{\mu\nu}$

$$\eta_{\mu\nu} = \eta_{\nu\mu} = \begin{cases} 1 (\mu = \nu = 0) \\ 0 (\mu \neq \nu) \\ -1 (\mu = \nu = 1, 2, 3) \end{cases} \quad (4.2)$$

を用いて記述したが、重力が存在し、歪んだ時空に対しては、線素はより一般化された Riemann 空間での計量テンソル $g_{\mu\nu}$ を用いて

$$(ds)^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (4.3)$$

と記述する必要がある⁽³⁾⁽⁴⁾。この重力場の様子を示す $g_{\mu\nu}$ は、Einstein の場の方程式

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} R g_{\mu\nu} = -\kappa T_{\mu\nu} \quad (4.4)$$

より、求めることになる。ここで、 $R_{\mu\nu}$ と $R (= g^{\mu\nu} R_{\mu\nu})$ は、それぞれ Ricci テンソル、スカラー曲率と呼ばれ、式(4.4)の左辺は、時空の曲率を示している。一方、右辺の κ は Einstein の重力定数、また $T_{\mu\nu}$ は重力場を除くエネルギー運動量テンソルを示している。(4.4)の Einstein の場の方程式は、計量テンソル $g_{\mu\nu}$ について、非線形な微分方程式となっており、この式を解いて、重力場の様子を示す $g_{\mu\nu}$ を求めることは、一般に困難である。

特殊相対性理論は、 $g_{\mu\nu}$ が式(4.2)の $\eta_{\mu\nu}$ の成分が定数で与えられる特別な場合と見なされ、重力場を無視した場合に相当する。Einstein の場の方程式の近似解として、Newton の法則が導かれる⁽³⁾。

1905年⁽⁵⁾に特殊相対性理論を発表し、1915年⁽³⁾⁽⁶⁾に一般相対性理論を確立した Einstein は、1919年に荷電粒子としての電子の安定性を議論している⁽⁷⁾。電荷の存在を考慮し、彼は一般相対性理論に基づいて導いた場の方程式(4.4)の右辺に、本講座の第1回で述べた Maxwell の方程式に基づく電磁場のエネルギー運動量テンソルを示す式(1.31)を代入し

た。さらに、荷電粒子の安定性は専ら、重力によると仮定し、代入した電磁場のエネルギー運動量テンソルが、 $g_{\mu\nu}$ とその dx^μ の微係数から成るとして、次式を導いている。

$$f_{\mu\nu} j^\nu + \frac{1}{4\kappa} \frac{\partial R}{\partial x^\mu} = 0 \quad (4.5)$$

ここで、 $f_{\mu\nu}$ は第1回の講義で述べた、特殊相対性理論形式で記述した電場と磁場の成分を示す反対称2階共変テンソル(式(1.25))であり、 j^ν は4元電流(式(1.21))を示す。 κ は定数で、 $8\pi K/c^4$ (K は、万有引力定数、 c は光速)で与えられる。式(4.5)左辺の第1項は Coulomb 斥力に対応し、第2項は重力による圧縮力を示し、それらが打ち消しあっていることを示している。つまり、一般相対性理論に基づく Einstein の場の方程式から導かれた式(4.5)は、Coulomb 斥力と重力の圧縮力のつり合いにより、電子の安定性がもたらされていることを示している。

相対性理論として、主に特殊相対性理論が対象となり、電磁場の解釈やエネルギーと質量の等価性が議論されてきている中で、Einstein は一般相対性理論の重要性を以下の様に述べている⁽⁸⁾。

「次のような考えを支持する理由はまったくないと私は思う。その考え方とは、重力に対してだけ一般相対性原理が発見の意味をもっているが、一方、重力以外の物理学は、それと別に特殊相対性理論によって取り扱えるとする。だが、後でそれらを全体として、一般相対論の体系として矛盾のないように統合できる望みがあるとするのである。このような考え方は歴史的なものとしては理解できるのであるが、客観的には正当なものとは思えない。現在、重力の影響について比較的僅かしか知られていないからといって、そのことが、原理的な性格をもつ理論研究において、一般相対性原理を無視してよいとする決定的な理由にはならない。いいかえれば、重力なしの物理学はどんな形をしているか?といったことなど問題にする値うちもないと確信している。」

4.4 Einstein の場の方程式に対する Infeld と Schild の近似解と線状波モデル

1949年、Infeld と Schild は、図4.2(a)に模式的に示すように、粒子を N_0 個の1次元の特異点 (m_0) と見做し、 $N_0 \rightarrow \infty$ 、 $m_0 \rightarrow 0$ ($N_0 \times m_0 = 1$) の条件で、Einstein の場の方程式の近似解として、1次元の波動方程式が得られることを示している⁽⁹⁾。その近似解は、図4.2(a)の特異点列に対応した場であり、この場合は図4.2(b)に示す1次元な波動からなると理解できる。この1次元の波動、つまり線状波は、図4.2(c)に模式的に示す量子論で用いられる平面波と対比できる。一方、電子は $h/4\pi$ の大きさのスピ角運動量を有しており、線状波は粒子位置で回転しているものと考えらる。この回転する線状波モデルを基に電子の干渉・回折現象を定式化し、1個、1個の電子の寄与を考慮しながら、シミュレーションにより干渉縞や回折強度分布を求め、観察結果と対比することができる⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

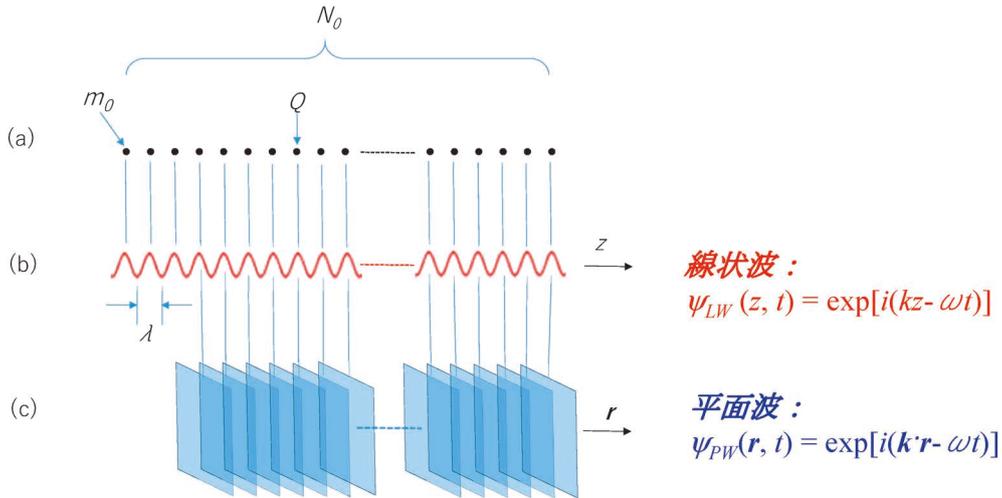


図4.2 (a) 電子を N_0 個の1次元的特異点 (m_0) 列で近似した場合のモデル. (b) 波長 λ の重力場からなる線状波の模式図. (c) 等位相面を青で示した平面波の模式図.

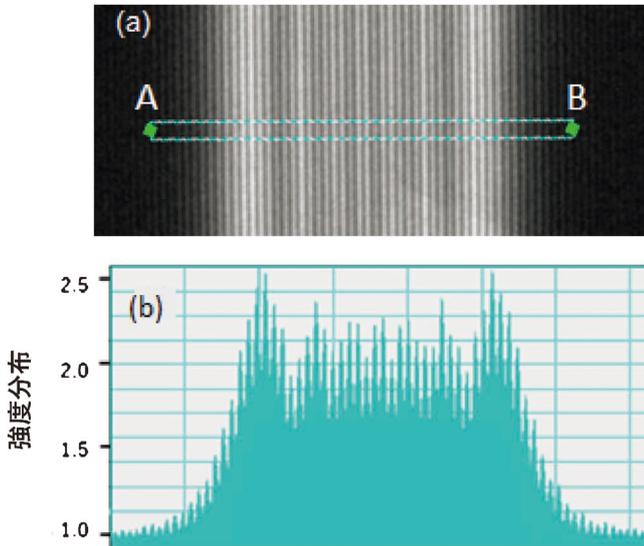


図4.3 バイプリズムを搭載した 300 kV 電子顕微鏡で撮影された電子の干渉縞 (a) と A-B 間の強度分布 (b).

以下では、電子の典型的な波動挙動の一つである、干渉縞の形成過程の解析結果について説明する。図4.3は、バイプリズムを搭載した 300 kV 電子顕微鏡で撮影された電子の干渉縞(a)とその強度分布(b)である。

図4.4は、回転する線状波モデルを用いて、電子が 2×10^2 個(a)、 2×10^3 個(b)、 2×10^4 個(c) 入射した際の干渉縞のシミュレーション像を示している。図4.4(d)は、入射電子数の多い図4.4(c)の Y 軸方向に積算した強度分布を示しており、観察された図4.3(b)と良く対応している。

このように、波動としての干渉縞の形成過程を、回転する線状波モデルを基に、1個、1個の電子による寄与を考慮してシミュレーションを行い、実験結果が再現できる。一方、高速で回転する線状波は、点電荷として観測されることになり、電子の波動と粒子の二重性が回転する線状波モデルを用いて説明できることがわかる⁽⁴⁾。

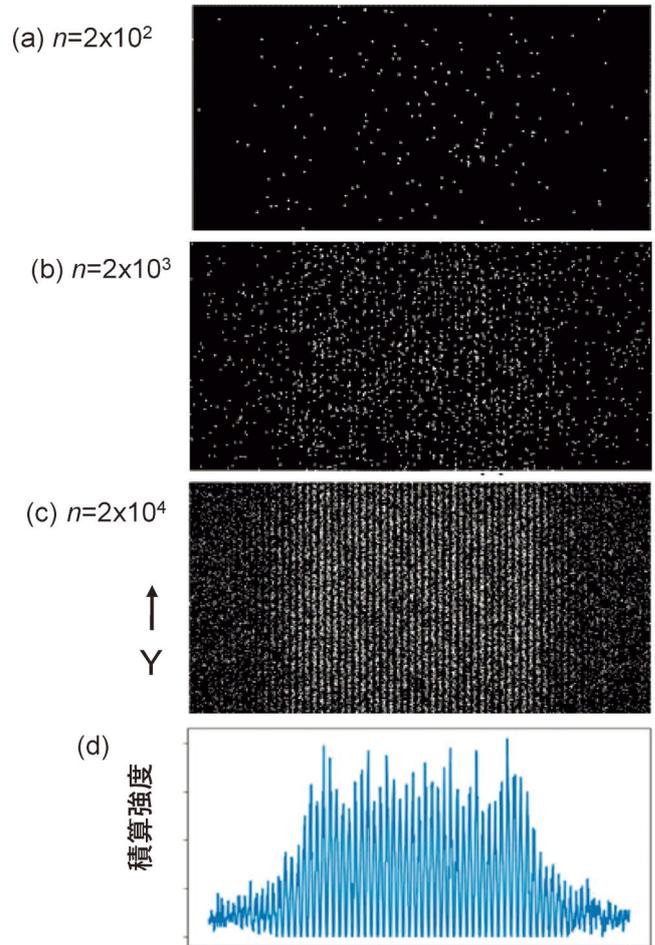
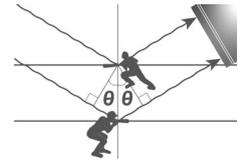


図4.4 回転する線状波モデルを用いて、電子が 2×10^2 個 (a)、 2×10^3 個 (b) および 2×10^4 個 (c) 入射した際の干渉縞のシミュレーション像. (d) (c) の Y 軸方向に積算した強度分布.



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

白石 貴久*



2-2-1-1 はじめに

X線回折法は、材料の構造情報を非破壊で調べることができるため、汎用性の高い材料評価技術として利用されています。その中には、粉末X線回折、単結晶X線回折、薄膜X線回折など多種多様な測定方法があるため、試料形態や調べたい構造情報に適した測定が選択できます。さらに、特別な測定ステージと組み合わせることで、加熱、応力、電場などを印加した際の構造変化も直接的に観測できます。

本稿では、X線回折法の中でも広く活用されている「粉末X線回折」について取り上げ、実際に使うことを念頭に、基礎的な事項、測定時におけるポイント、測定結果に含まれる情報などについて解説します。

2-2-1-2 X線回折装置

2-2-1-2-1 X線の発生

X線回折装置には、X線の発生源が搭載されており、その種類によって利用できるX線の波長や強度が異なります。図1(a, b)にX線回折装置によく用いられている封入型X線管の例と内部の模式図を示します。管内部は真空に保たれており、フィラメント(陰極)とターゲット金属(陽極)が向かい合って設置されています。通電加熱によりフィラメントから発生した熱電子は、真空管の両端に印加した高電圧により加速され、ターゲット金属に衝突します。この時、熱電子とターゲット金属の相互作用によりX線(連続X線と特性X線)が発生します。両者の発生原理は、ボーアの原子モデル(図1(c))を用いて説明されていますので、専門書などで確認してください⁽¹⁾。また、X線の出射部には透過性に優れたベリリウム薄が取り付けられており、管内部で発生し

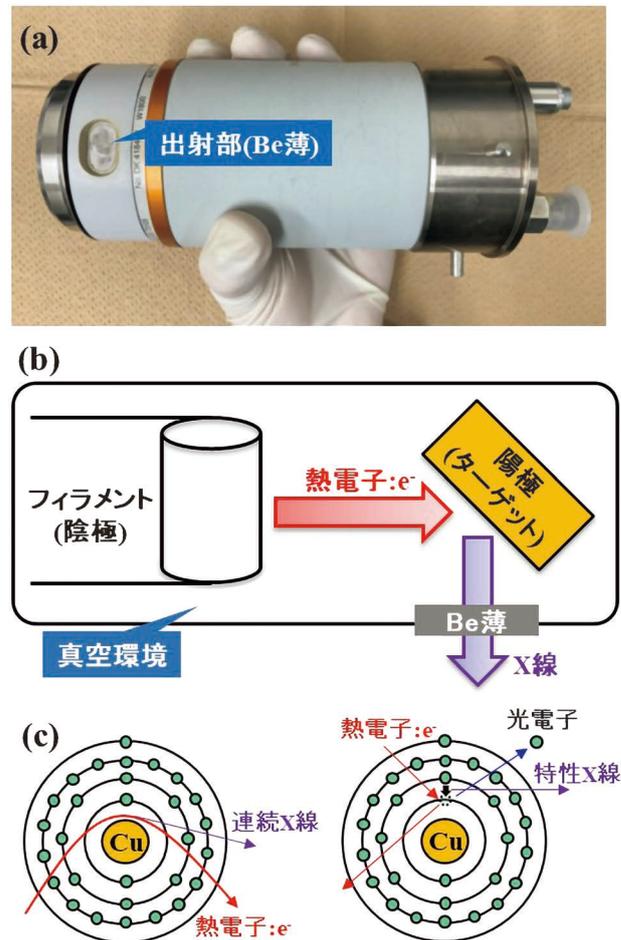


図1 (a)装置に用いられている封入型X線管の例。サイズは片手で持てる程度です。(b)封入管内部の模式図。(c)ターゲット金属にCuを用いた際の連続X線と特性X線の発生に関する模式図。

* 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター；准教授(〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1)
 Experimental Guides for Metallic Materials : 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:
 2-2 Structural Measurement and Analysis Using X-rays: 2-2-1 X-ray Production and Powder X-ray Diffraction; Takahisa Shiraishi
 (Magnesium Research Center, Kumamoto University, Kumamoto)
 Keywords: X-ray production, diffractometer, powder diffraction, sample preparation, structural analysis
 2024年1月22日受理[doi:10.2320/materia.63.252]

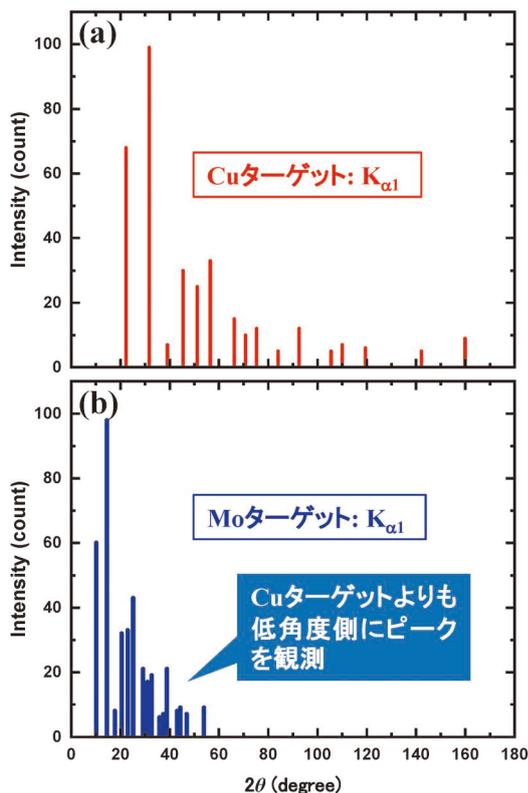


図2 ターゲット金属による回折パターンの変化. (a) Cu ターゲットの $K_{\alpha 1}$ 線 (0.15405 nm), (b) Mo ターゲットの $K_{\alpha 1}$ 線 (0.07093 nm) でシミュレーションした結果です.

た X 線を効率よく取り出せるようになっています. 封入型の他には, 回転対陰極型 X 線源も広く用いられており, 封入型よりも高強度な X 線が得られます⁽²⁾.

図2は Cu および Mo ターゲットで測定した際の回折パターンの違いを示しています. これより, 測定対象が同じ試料であっても, ターゲット金属によって回折ピークの観測位置が大きく異なることが分かります. これは, 測定に用いた特性 X 線 ($K_{\alpha 1}$ 線) の波長が Cu (0.15405 nm) と Mo (0.07093 nm) で異なるためであり, Mo ターゲットでは全ての回折ピークが低角度側にシフトしています. そのため, 用いるターゲット金属によって測定結果のピーク角度が異なる点に注意しましょう. しかし, 得られる構造情報はターゲット金属に依存しませんのでご安心ください.

2-2-1-2-2 X 線の単色化

X 線による材料評価では, 測定方法によって連続 X 線と特性 X 線を使い分けます. 特に, ターゲット金属固有の波長を持つ特性 X 線は, 種々の物性を評価する上で都合が良いため, 多くの X 線分析で利用されています. 粉末 X 線回折では, X 線の発生効率や連続 X 線の影響(バックグラウンド強度が変化)などから, Cu ターゲットを備えている場合が多いです. しかし, 一つのターゲット金属から複数の特性 X 線が同時に発生するため, その選別(単色化)が必要になります. 特性 X 線の中でも $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β} 線が測定結果に強

族 周期	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

図3 周期表上でのターゲット金属と K_{β} 線の除去に適したフィルタの関係. 矢印は“フィルタ用金属←ターゲット金属”を表します.

く影響しますが, 強度と波長のバランスから $K_{\alpha 1}$ 線に単色化されます.

K_{β} 線の除去には, そのエネルギーを吸収する金属箔(フィルタ)を用います. 図3にターゲット金属とフィルタの関係を示します. これより, ターゲット金属の左隣がフィルタとして適していることが分かります. また, 特性 X 線の吸収は, フィルタのみならず測定試料でも発生するため, 押さえておくべき重要な現象です. 例えば, Fe を主成分とした試料に対して Cu ターゲット由来の K_{α} 線を照射すると, Fe の K-吸収端エネルギーと K_{α} 線のエネルギーが近いため, 試料から Fe 由来の特性 X 線が2次的に発生します. これは, 測定結果のバックグラウンド強度を増加させるため, 観測したい回折ピークが埋もれてしまいます. これを避けるには, Cu 以外のターゲット金属を備えた X 線源に変更する必要があります.

分光結晶(単結晶や多層膜)を備えたモノクロメータとよばれる光学ユニットを使用することで, 特定の波長のみを取り出すことができます. $K_{\alpha 1}$ 線に単色化する際はモノクロメータの使用が必須となります. しかし, 試料に照射する X 線の強度も低下するため, 目的に合わせて使い分けるのが良いでしょう. K_{β} 線のみを除去して測定した場合, 図4に示すように $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線に起因した二つのピークが観測されます. ターゲット金属が分かれば, 特性 X 線の波長を同定できますので, どちらか一方のピークで構造解析を行います. また, 試料の状態や結晶構造によって $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線の分離が困難な場合があります. その際は, 両者の平均的な波長(K_{α} 線)を用いることで同様に解析ができます. 各ターゲット金属における特性 X 線と波長の関係は多くの専門書に記載されていますので, 適宜確認してください.

2-2-1-2-3 装置構成

図5に X 線回折装置の例を示します. 測定部は, X 線が発生する入射側(図の右側), 試料ステージ(図の中央), 回折した X 線を検出する受光側(図中の左側)の三つで構成されています. また, 入射側と受光側には複数の光学ユニットが備わっており, X 線の波長, ビーム形, 照射面積, 進行方向, 角度分解能を制御しています(スリットやマスクの役割については後述の2-2-1-2-4を参照してください). これらユニットをまとめて光学系とよび, 集中型と平行ビーム型に

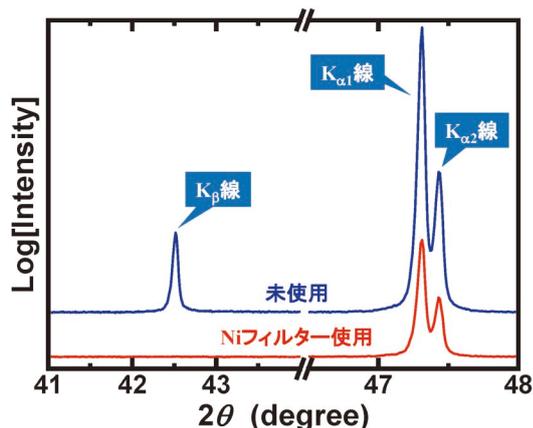


図4 Si粉末の 2θ - θ パターン. ターゲット金属はCuを使用しており, Niフィルターの無い場合には $K\beta$ 線が観測されています. また, $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線の強度比は2:1程度であり, 判別指標の一つになります.

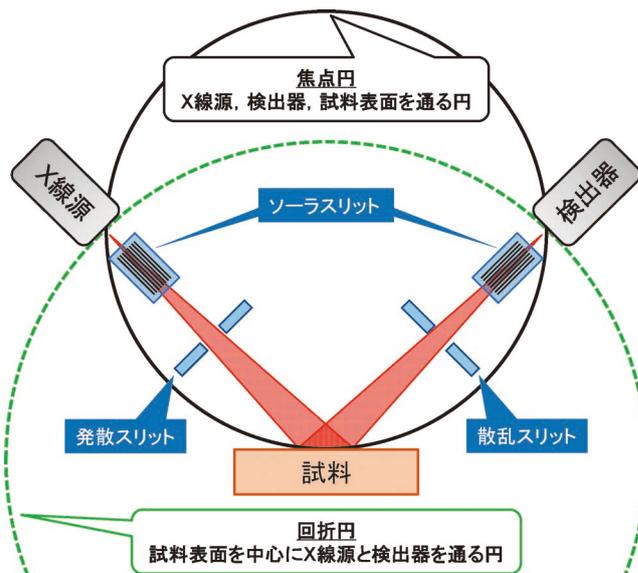


図6 ブラッグ-ブレンターノ配置の模式図.

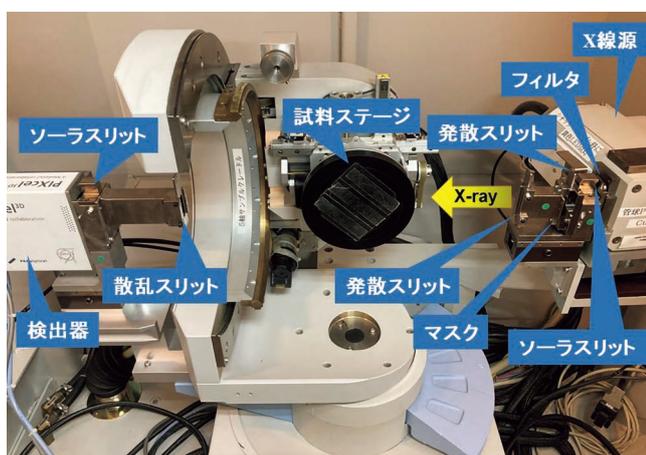


図5 実験室に設置されているX線回折装置の測定部. 右側, 真ん中, 左側の順に入射側, 試料ステージ, 受光側となっています. 本装置には多軸可動ステージが備わっています. 試料に入射するX線のサイズや方向を制御し, 選択的に回折X線を受光するために種々のフィルタ, スリット, マスクがセットされています.

大別されています. 粉末X線回折では, 集中型の光学系に分類されるブラッグ-ブレンターノ配置が広く用いられており(図6), 集中法とも呼ばれます. この構成では, X線源と検出器が試料表面を中心とした回折円上に配置されており, X線源, 試料表面, 検出器は焦点円で結ばれています. 回折円の直径は装置によって決まっており, 2θ と θ の角度関係を保ってX線源と検出器が動きます. そのため, 正しい測定結果を得るには, 焦点円を満たす位置に試料をセットする必要があります. また, 試料の表面凹凸によっても誤差が生じるため, 試料の調整も重要となります.

一方, 平行ビーム型の構成では, 指向性の高いX線ビームを作るため, 理想的な試料位置からのズレや表面凹凸の影響が小さくするとされています. しかし, 実際には理想状態に調整してから測定することが望ましいです. また, 入射角

度と検出角度を調整することで, 試料の表面近傍の構造情報が取得できます. ただし, 検出できるX線強度は集中型と比較して大きく低下する点に注意してください. 集中型は多結晶試料や粉末試料に対して用いられることが多く, 平行型は単結晶試料や薄膜試料に対して用いられることが多いです.

試料ステージは, 試料形態と測定方法によって適切なものを選択します. 例えば, 粉末を充填したホルダをセットする固定ステージ, 配向性試料用の多軸可動ステージ, 単結晶や微量な粉末から回折パターンを得るためのキャピラリーなどがあります. これに合わせて, 回折X線の検出器も多岐に渡っており, 各角度からの回折X線を一点一点観測する0次元検出器, 特定の角度範囲からの回折X線を同時に観測できる1次元検出器, 面で回折X線を観測できる2次元検出器などがあります. 検出器によって, 強度, 分解能, 測定時間, 対応する測定方法に特徴があるため, 使用装置の検出器について理解しておきましょう.

2-2-1-2-4 光学ユニット

X線回折装置の入射側と受光側には種々の光学ユニットがセットされており, 入射X線と回折X線を制御しています. そのため, 試料, 測定方法, 調べたい構造情報に合わせて組み合わせを最適化する必要があります. ここでは, 代表的な光学ユニットの働きについて解説します.

発散・散乱スリット(図7(a)): 発散スリットは入射側にセットされ, 散乱スリットは受光側にセットします. どちらも長方形の開口を持ち, 試料に照射される入射X線および検出器に入る回折X線の量(面積)と方向を制限しています. 発散スリットの開口サイズは, 入射X線の照射跡が試料からはみ出ないように選択される必要があります. 散乱スリットは発散スリットと同サイズを選択します. また, 発散スリットの開口幅幅によってX線ビームの横幅が決まるため,

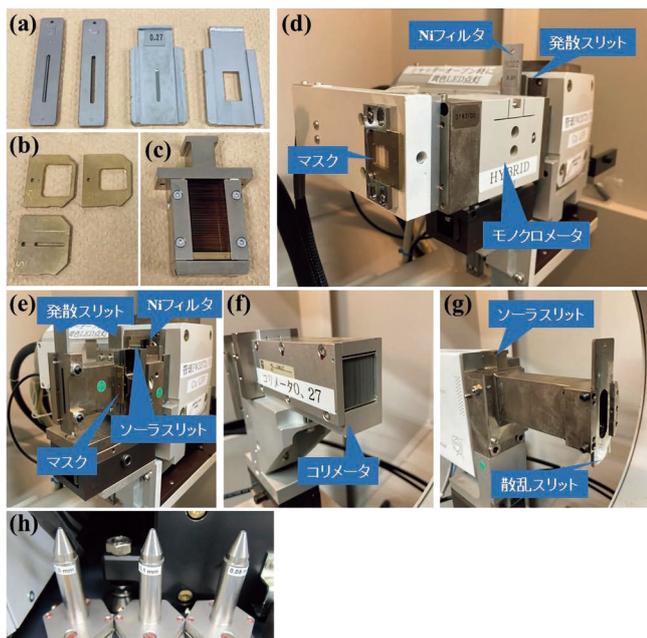


図7 (a)開口幅の異なるのスリット。発散および散乱スリットとして使用されます。また、開口幅によってX線ビームの横幅が決まります。(b)開口サイズの異なるマスク。X線ビームの縦幅を制限する際に用います。(c)ソーラスリット。上下に射出されるX線をカットします。(d, e)出射側のセット例。(f, g)受光側のセット例。(f)コリメータ。測定試料によって、セットアップを使い分けれます。

後述するマスクと組み合わせることでX線ビーム径を制御できます。

受光スリット：検出器の直前(集光点)にセットされるスリットであり、回折X線が検出される角度を高分解能に調べる際に用いられます。ただし、分解能と検出されるX線強度はトレードオフの関係にあるため、測定内容や試料によって適切な開口サイズを選択する必要があります。スリットの例としては図7(a)と同様のものが使用されます。

マスク(図7(b))：入射側にセットされるスリットの一つであり、X線ビームの縦幅を制限する際に用いられます。発散スリットと組み合わせることで、X線ビームの縦幅と横幅を制御できますが、強度の低下に繋がる点に注意して下さい。ビームサイズの選択としては、試料表面での照射面積(フットプリント)が試料サイズと同程度であることが望ましいです。しかし、入射角度によってフットプリントが変化するため、測定範囲においてどれほど広がるのかを見積もるとよいでしょう。

ソーラスリット(図7(c))：金属箔板が上下方向に等間隔で配置されたユニットです。入射および回折X線がこのユニットを通過することで、上下方向への発散分が除去され、回折面に平行なX線のみを検出できます。薄板の間隔とスリット長さによって角度分解能が変わり、低角度側のピーク形状が変化します。

モノクロメータ(図7(d))：分光結晶として複数の単結晶(Si

やGe)を備えたユニットです。入射X線がこのユニットを通過することで特定波長のX線のみが回折し、通過後のX線は単色化されます。入射側にセットする場合、受光側にセットする場合があります。ブラッグ-ブレンターノ配置では後者が選択されます。

コリメータ(図7(h))：入射側の最終出口に長さや開口径の異なるコリメータをセットすることで、試料に照射されるX線の面積を制限します。キャピラリーにセットされた微結晶や、特定の箇所から回折X線を得たい場合に使用します(微小部X線回折とも呼ばれます)。

ミラー：人工多層膜を備えた光学系であり、入射側にセットすることで平行ビームを作ることができます。

2-2-1-3 X線回折測定

2-2-1-3-1 X線の回折

物質に照射したX線は、原子を構成する電子と相互作用するため、散乱、吸収、透過、蛍光、電子放出が生じます。これら現象は物質の構造情報を反映しているため、種々のX線分析に活用されています。本稿で取り上げているX線回折は“散乱”の一つであり、主に結晶性物質で観測される現象です。

X線の散乱には、トムソン散乱(弾性散乱)とコンプトン散乱(非弾性散乱)があります。前者はX線の波動性に起因しており、入射X線が試料内の電子を強制振動させることで、入射X線と同じ波長のX線が試料から発生します(この2次発生したX線を散乱X線と見なします)。後者は、X線の粒子性に起因しており、入射X線が試料内の電子と衝突することで、入射時よりも波長が長くなって散乱されます。ここで重要なのは、トムソン散乱により発生したX線同士は干渉するという点です。物質内は散乱体である元素が周期配列しており、その一つ一つから同波長の散乱X線が発生します。その際、干渉により特定方向に強め合った散乱X線のみが強度分布として観測できるため、これを回折X線と呼んでいます。

X線の回折条件は、式(1)のブラッグの条件で表されます。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

d は格子面間隔、 θ は回折X線が観測された角度、 λ は入射X線の波長、 n は整数を表しています。これより、各元素で発生した散乱X線は、波長の整数倍の光路を通る場合に強め合うことが分かります。また、入射X線の波長が分かれば、原子の配列周期を表す格子面間隔が算出できるため、前述したように特性X線による測定が有効となります。

2-2-1-3-2 回折パターンの読み取り

図8に粉末X線回折測定の結果を示します。横軸に回折X線の検出角度、縦軸に強度を表示します。これは 2θ - θ パターンと呼ばれており、最も基本となる測定方法です。単純な結果に見えますが、含まれる構造情報は多岐に渡ります。

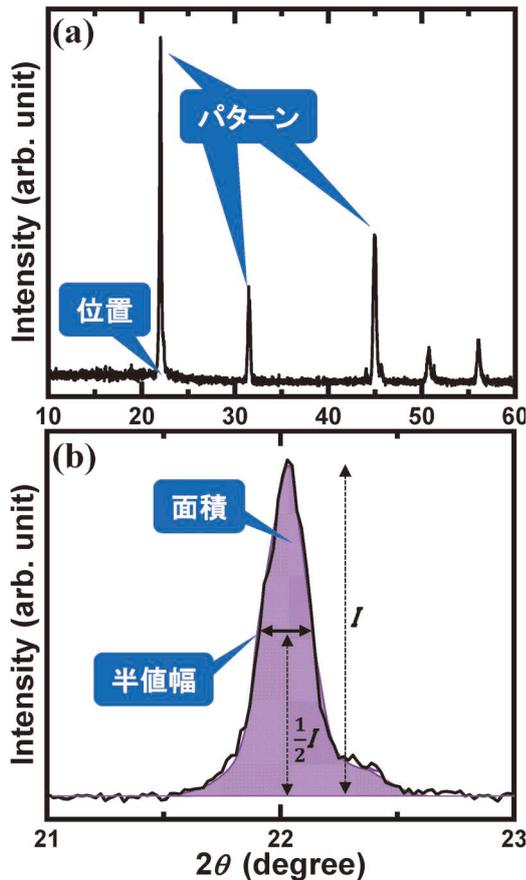


図8 (a)粉末試料を測定した際の 2θ - θ パターン。使用しているX線はCuターゲットの $K_{\alpha 1}$ 線です。(b)22°近傍のピークを拡大した図。 I は強度を表しています。

そこで、どのような構造情報が読み取れるのかについて解説します。

回折パターン：多結晶体の場合、回折ピークの本数とピーク強度比は結晶相によって決まります。そのため、既知試料であれば、回折パターンから構成相の判別(相同定)が可能です。また、結晶相が決まれば、各ピークのミラー指数(h, k, l)も決まるため、測定試料の単位格子(格子定数と軸角)を求めることができます。結晶相における格子面間隔、ミラー指数、単位格子の関係は、表1のように定式化されているので、容易に算出できます。

ピーク位置：回折ピークはブラッグの条件を満たしていることから、ピーク位置を用いて格子面間隔が算出できます。また、参照試料と比較することで、化学組成や外的要因(温度、応力、電場・磁場など)による格子面間隔の変化が評価できます。読み取るピークは、強度が強いピーク、単純なミラー指数をもつピーク、高角度で観測されるピークが好ましいです。強度が弱いとピークとして認識することが難しくなります。また、ミラー指数が単純であれば単位格子の算出が容易になります。さらに、高角度の方がピークの分離を明瞭に観察できるため、ピークの重なりを判別し易くなります。しかし、原子散乱因子(原子がX線を散乱させる能力を表す因子)の影響で、高角度になるほどピーク強度が弱くなるた

表1 各結晶相における格子定数の算出式。

結晶相	式
Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinic	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)$

め、目的に合ったピーク選択が求められます。

ピーク強度：結晶相が判別できれば、最も強度が強く観測されるピークや、ピーク同士の理想的な強度比が分かります。また、ピーク強度は配向度や集合組織に強く依存するため、それらの構造的特徴を評価することができます。多結晶体における配向の尺度として式(2)のロッドゲーリングファクターが用いられます。

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad (2)$$

$$p = \frac{\sum I}{\sum I(hkl)} \quad (3)$$

f はロッドゲーリングファクター、 p は配向方位の計算値、 p_0 は多結晶での計算値、 I は強度を表しています。多くの場合 p_0 はデータベースの値を用いて計算されます。

ピークの半値幅：理想的な回折ピークは、幅を持ちません。しかし、結晶の不完全性(欠陥、不純物、歪など)や結晶子サイズ、装置と測定条件による影響(X線ビームの幅、角度分解能など)によって必ず幅を持ちます。そこで、ピーク強度の半分の高さから見積もられる幅(半値幅)により、上記の影響を評価することができます。多結晶体であれば、結晶子サイズの評価が広く行われており、式(4)のシェラーの式が用いられます。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

D は結晶子サイズ、 K はシェラー定数、 λ は入射X線の波長、 B は半値幅、 θ は回折角度を表します。ここで押さえるべき点は、得られる結晶子サイズは平均値であること、シェラー定数に依存すること、ガウス関数形状(左右対称)のピークに適していることです。非対称なピークでの評価には、ウィリアムソン-ホール法⁽³⁾が適しており、結晶子サイズと歪の影響を切り分けて解析できます。

面積強度：測定結果のピーク強度は、検出した回折X線の量を反映しています。つまり、強度が強いピークに起因した構造的特徴は、強度が弱いピークのそれよりも試料内に多量に存在していると判断できます。そのため、対象とする回折ピーク的面積強度を算出することで、結晶相、集合組織、複

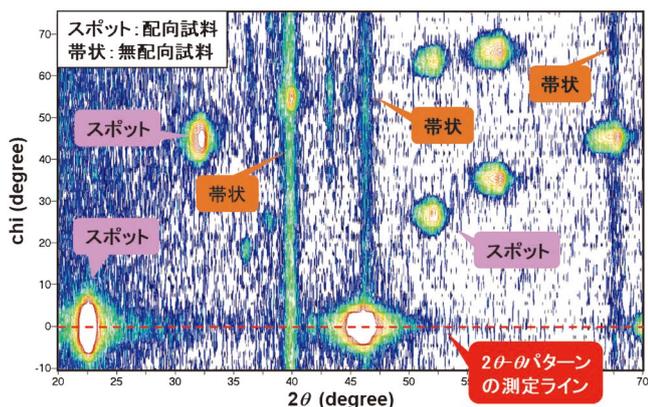


図9 逆空間マッピングの例。多軸可動ステージを用いて測定しています。縦軸の χ は試料のあおり角度です。試料は単結晶層と多結晶層の2層で構成されています。単結晶層からの回折はスポットで観測されており、多結晶層からの回折は帯状で観測されています。これより、配向性試料では縦軸に強度分布があり、無配向試料では分布が無いことが分かります。粉末X線回折では、 $\chi = 0^\circ$ の位置(赤点線)で 2θ - θ パターンを測定しているため、配向による強度分布を考慮できません。そのため、逆空間マッピングの結果より、縦軸に沿って強度を積算することで、スポットによる強度分布の影響を考慮した面積強度が得られます。

合している材料・構成相などの存在比率を評価できます。材料開発において非常に重要な評価であり、強度の積分やピークフィッティングにより求まるため、容易に取り組むことができます。ただし、配向性試料の場合、強度の空間的広がり分布を持つため、それを反映していない 2θ - θ パターンからは正しい面積強度を見積もることができません。そこで、強度分布も観測できる逆空間マッピング(図9)の結果から見積もる必要があります⁽⁴⁾。

ここで、簡易的ですが逆空間マッピングについても紹介します。実空間をフーリエ変換することで表現される“逆空間”には、特定の格子面を反映した逆格子点が3次元に広がっています。X線回折では、それら逆格子点を強度として観測していることとなります。この時、 2θ - θ パターンでは、逆空間の特定ラインのみを測定するため、強度分布はピークとして観測されます。一方、逆空間マッピングでは特定面を測定するため、強度分布はスポット(配向性試料)あるいは帯状(無配向試料)として観測されます。図9のように逆格子点の広がりをマッピングすることで、配向度合(強度分布)、結晶相や対称性(スポットの並び方)、格子面間隔(検出角度)を評価することができます。

2-2-1-3-3 測定結果に与える誤差

正しい構造情報を取得するには、精度良くX線の回折パターンを測定する必要があります。しかし、回折ピーク的位置、強度、形状は種々の影響を受けて変化します。特に、誤差の影響は排除されるべき因子であり、発生原因とその対策について把握しておくことが重要です。

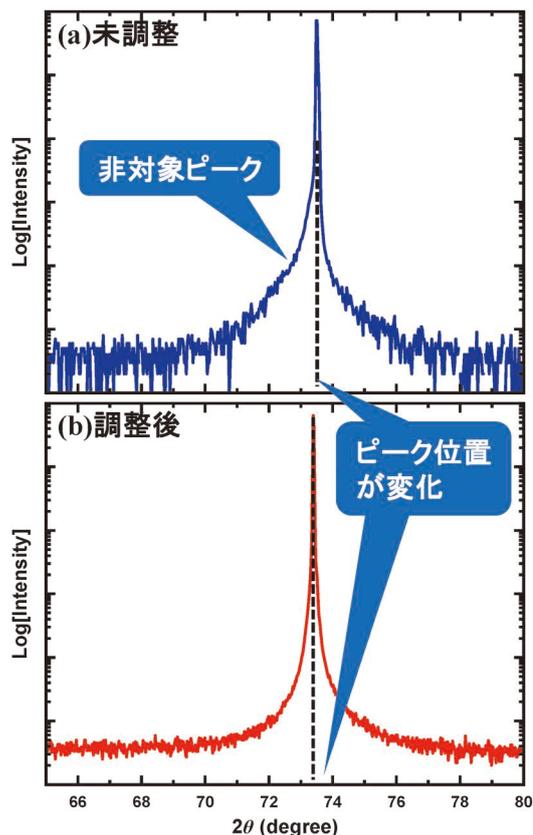


図10 光路調整によるピーク形状の変化。

誤差の発生箇所は、装置、光学系、試料の三つに大別されます。装置で生じる誤差の主要原因は、X線の通り道である“光路”の調整不足です。X線回折装置を使用する際、必ず光路の調整から行います。まず、 2θ と θ の角度を 0° にし、X線が検出器に直接入射される状態にします。その後、X線の射出部-光学系の中心-検出器の中心が直線関係を満たすように、つまり検出できるX線強度が最大となるように各部位の位置を調整します。これには、稼働できる軸を動かしながらX線の強度を測定することで判断できます。図10に調整度合による回折ピークの変化を示します。調整が不十分な場合、ナイフエッジと呼ばれる非対称なピーク形状となり、ピーク位置にズレが生じています。そのため、光路調整は手を抜けない項目です。また、試料が正しい位置にセットされていない場合、焦点円を満たさないため、偏心誤差が生じます。これは、ピーク位置のズレを伴うため、必ず排除しましょう。偏心誤差で押さえておくべき事項は、焦点円からのズレが数十 μm でもピーク位置に影響する点、高角度側のピークほど誤差が大きくなる点です。粉末試料の場合は固定ステージを用いるため、粉末の充填状態で抑制できます。一方、多軸可動ステージでは、焦点円上に試料表面がセットされるようにステージ高さを調整します。

光学系で生じる誤差は、前述の光路に加えて、光学ユニットのスリット幅によっても生じます。代表的な誤差は垂直発散効果(アンブレラ効果)であり、ピーク形状がナイフエッジ

状になります。これは、検出器に入る X 線の進行方向がばらついている場合に発生するため、ソーラスリットを用いることで解消できます。しかし、スリット間隔が広すぎると十分な解消には至らず、狭すぎると検出できる X 線の強度が大きく減少するため、測定前に最適な幅を検討します。また、発散・散乱スリットも開口幅によってピークの半値幅が変化する場合があるため、こちらも事前の検討が必要です。

試料で生じる誤差も、ピーク位置やピーク形状に影響します。これは、焦点円上に試料表面をセットできるように調整することで抑制できます。粉末試料では、ホルダへの充填状態と調整時の歪導入が誤差の要因となります。バルク試料では、表面形状とステージに対する試料表面の平行度が誤差の要因となります。また、粒径が大きくなると、多結晶試料であっても異方性が現れるため、測定結果を解析する際は試料状態も考慮する必要があります。

2-2-1-4 試料準備

2-2-1-4-1 粉末試料の詰め方

X 線回折測定において、試料の準備は重要な項目です。粉末試料の場合、試料は専用ホルダの窪みに充填されます。しかし、前述したように充填の仕方によって焦点円からのズレが生じるため、誤差に繋がります。そこで、粉末試料の詰め方について解説します。

図11に大まかな流れを示します。まず、予め調整された粉末試料をホルダの窪みに投入します(図11(a, b))。その後、窪み一杯に粉末が充填されるようにスライドガラスなどで押し固めるように詰めます(図11(c, d))。ただし、強く押し過ぎると余計な応力が試料に加わる可能性があるため、力を入れ具合には注意が必要です。最後にホルダを逆さまにして詰めた試料が落ちなければ完成です(図11(e, f))。充填状態としては、窪みに過不足なく詰められているのが理想的です(図11(g))。それよりも多くても少なくとも焦点円からのズレに繋がるため、測定結果に誤差が含まれる可能性があります。

試料ホルダは、ガラス製が広く使われていますが、Al 製や Si 製のホルダもあります。特に、Si 製は X 線回折の生じない面で切り出した単結晶で作られているため、測定結果に Si の回折ピークが入りません。そのため、無反射板とも呼ばれます。

2-2-1-4-2 試料調整

粉末 X 線回折により多結晶試料から構造情報を得る際、粒径と残留歪の影響に注意する必要があります。図12に無配向試料と配向性試料の 2θ - θ パターンおよびシミュレーションパターンを示します。無配向試料のパターンは、無配向時のシミュレーションパターンと同じピーク本数、ピーク位置、強度比であることが分かります。一方、配向性試料は、特定の結晶方位のピーク強度が強く、他の回折ピークはほとんど観測されません。つまり、配向性を持つと 2θ - θ パター

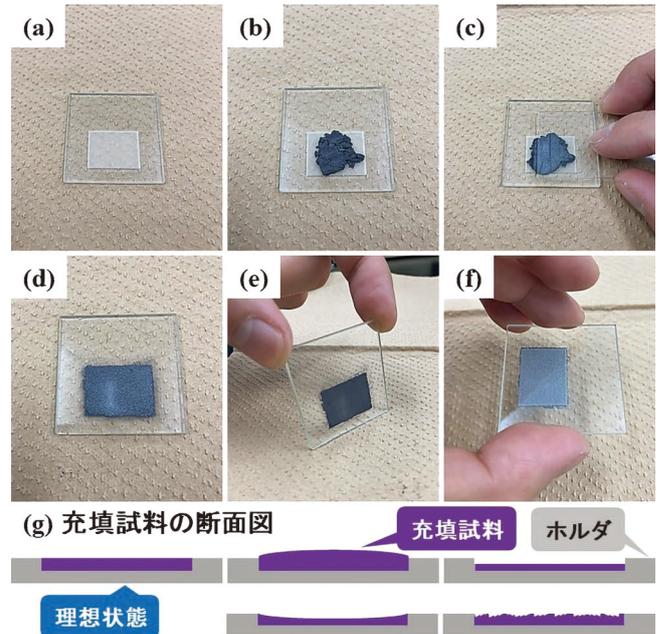


図11 (a-f)粉末試料の詰め方。(f)はホルダを裏返して落ちないことを確認しています。(g)ホルダ断面から見た充填状態の模式図。窪みに過不足なく粉末が詰まっている状態が理想です。

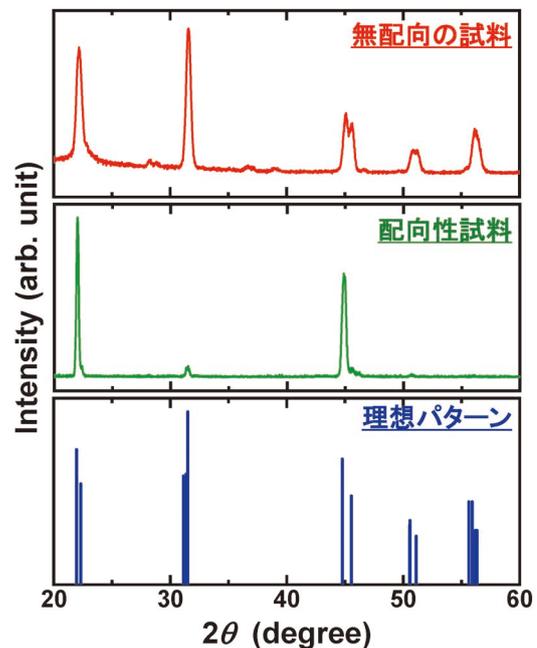


図12 配向性による回折パターンの変化。(a)無配向試料、(b)配向試料、(c)無配向時のシミュレーションパターン。

ンから得られる情報が限定されます。粒径が大きい粉末試料においても同じことが生じます。無配向試料であるにも関わらず、あたかも配向性を持つような測定結果が得られる場合があるため、粒径は数 μm 以下であることが望ましいとされています。また、粉末の作製時や充填時に余計な応力が加わると、格子面間隔が変化する(残留歪が生じる)可能性があり

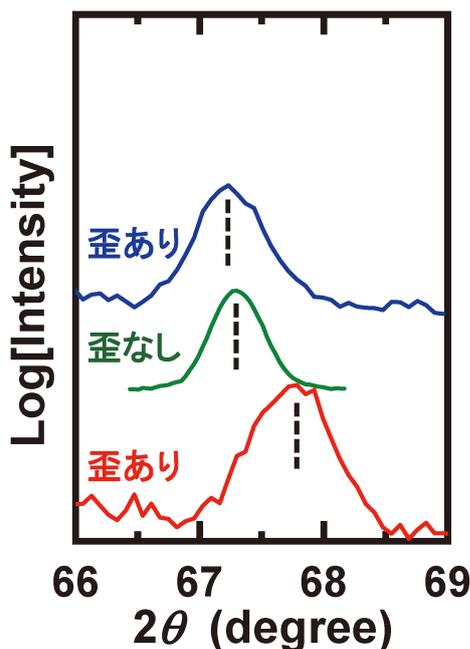


図13 歪を導入した際のピーク位置の変化。試料は白金です。歪方向によって左右にズレが生じています。これを逆手に取ることで、歪量の算出や応力印加による構造変化に関する情報が得られます。

ます。この場合、図13に示すようにピーク位置にズレが生じるため、正しい構造情報が取得できなくなります。

2-2-1-4-3 標準試料による補正

どれだけ丁寧に装置や試料の調整を行っても誤差を完全に無くすことは困難です。そこで、最後の一押しとして標準試料を用いた補正が有効になります。これは、ピーク位置の補正が可能であり、外部標準法と内部標準法があります。使用する標準試料は、装置の購入時に付属しているものと、メーカーから購入できるものがあります。

外部標準法：装置の光路調整を行った後に、回折ピークの位置が保証されている試料を測定します。測定結果より、ピーク位置と保証値のズレを把握します。その後、目的の試料を測定します。この時、試料が調整されていれば、標準試料を測定した時と同じ分だけピーク位置がズレて検出されるはずなので、格子面間隔を算出する際に、そのズレ分を補正することで正確な構造情報に近づけることができます。あるいは、標準試料の測定結果が保証値と同じになるまで装置の調整を繰り返すことで、含まれる誤差の度合を低減できます。

内部標準法：目的の試料に粉末状の標準試料を混ぜ込む、あるいは塗布することで両者の回折パターンを同時に測定する方法です。そのため、粉末試料やバルク試料に適しています。補正方法は外部標準法と同じです。両者の回折パターンが混在するため、ピークの重なりなどが懸念されます。しかし、試料交換に伴う誤差が排除でき、実状に即した結果での補正ができます。

図14にSiを用いた内部標準法の実施例を示します。測定

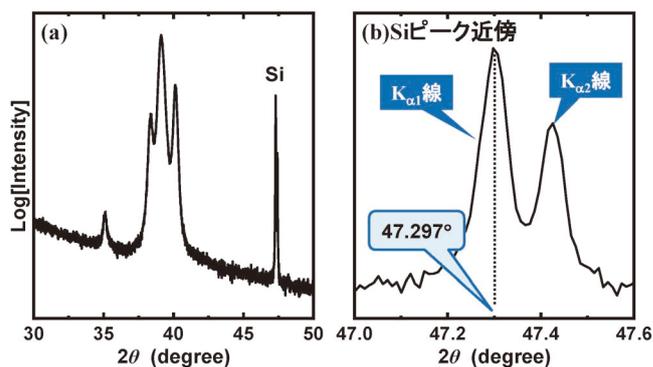


図14 内部標準法の実施例。

結果には目的材料に起因したピークとSiに起因したピークが観測されています。Siのピーク位置は保証されていますので、 $K_{\alpha 1}$ 線の値を読み取ると47.297°でした。保証値は47.301°であることから、格子定数の算出時に差分を考慮する、あるいは保証値となるように装置を調整することで正しい構造情報が得られます。数値を合わせる桁数は装置の分解能に依存しますので、確認しておきましょう。

2-2-1-5 粉末 X 線回折測定⁽⁵⁾

2-2-1-5-1 手順

装置構成や光学系の章において、多くの考慮すべき事項について記載しました。しかし、粉末 X 線回折による測定は決して難しいものではありません。そこで、粉末試料で 2θ - θ パターンを測定する際の手順について解説します。

まず、装置を起動することで可動軸座標の初期化(イニシャライズ)が始まります。これは、装置側でプログラムされているため、オペレータで何かを行う必要はありません。次に、利用したい光学ユニットをセットして、光路調整を行います。多くの場合、装置によって選択できる測定内容が決められており、それに合わせた光学系が付属しています。そこで、オペレータは光学系にセットする発散・散乱スリットなどのスリット開口幅を選択します。光路調整が終わると測定です。予めホルダに充填した試料をセットし、オペレータが設定した測定プログラムを走らせることで、 2θ - θ パターンが取得できます。

実際に測定してみると分かりますが、上述のように難しい作業はありません。装置の操作方法さえ修得すれば、構造情報が取得できます。

2-2-1-5-2 測定プログラム

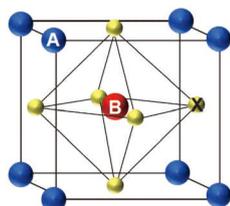
回折パターンを測定するには、予め測定プログラムを作成する必要があります。装置メーカーによって制御ソフトのインターフェースは異なりますが、基本となる設定パラメータは測定範囲、測定ステップ、各ステップでの測定時間です。測定範囲はオペレータの測定したい角度範囲を設定するだけです。ただし、装置によって稼働限界があるので、注意しま

曲げられるペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の開発

石川 亮 佑*

1. ペロブスカイト太陽電池の基本と開発動向

ペロブスカイト太陽電池は2009年に桐蔭横浜大学の宮坂教授により最初に提唱された日本発の新しい太陽電池である⁽¹⁾。ペロブスカイトとはチタン酸カルシウムを主成分とする鉱物「灰チタン石」の英名であり、現在は灰チタン石と同じ結晶構造の名称である。現在注目されている太陽電池材料は鉛などの金属原子とヨウ素などのハロゲン原子、炭素や窒素などからなる有機物を組み合わせた有機金属ハライドペロブスカイトが主流となっている(図1)。この有機金属ハライドペロブスカイトは高い光吸収係数⁽²⁾や長いキャリア拡散長⁽³⁾、デバイスに影響を与えにくい浅い結晶欠陥準位⁽⁴⁾など太陽電池材料として非常に優れた特徴を持ち合わせている。さらには簡便な塗布プロセスによりデバイスを作製できることから世界中の研究者がペロブスカイト太陽電池の研究開発に挑み、2024年現在、小面積で26.1%という高いエネルギー変換効率が達成されている⁽⁵⁾。ペロブスカイト太陽電池が誕生してから僅か十数年にもかかわらず、その変換効率は、市場のほとんどを占めるシリコン太陽電池の変換効率に迫る勢いである。また、ペロブスカイト太陽電池の厚さは数 μm 以下で非常に薄く、軽量であり、さらに塗布製膜が可能のためプロセスを低温化することでプラスチックなどのフレキシブル基板にも作製することが可能である。このような特徴を活かして、現在多くの研究者が高効率タンデム応用、室内環境発電向け、車載・移動体向け、住宅・BIPV (Building



- A カチオン: CH_3NH_3^+ , NH_4NH_2^+ , Cs^+ など
- B 金属: Pb^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ge^{2+} など
- X ハロゲン: I, Br, Cl, F など

図1 ペロブスカイトの結晶構造。(オンラインカラー)

Integrated Photovoltaics)向けなど様々な応用展開に取り組んでいる。ペロブスカイト太陽電池に関する詳しい総説は以下の文献などを参考にされたし⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

2. ペロブスカイト太陽電池のタンデム応用

まずタンデム型太陽電池の原理について簡単に述べる。タンデム型太陽電池とは異なる禁制帯幅(バンドギャップ)の太陽電池を積層することで広い波長範囲の光を有効に電力に変換するものである(図2)。二つの太陽電池を積層した2端子タンデム太陽電池においては、一般的に光入射側にバンドギャップの大きな太陽電池(トップセル)を、その下にバンドギャップの小さな太陽電池(ボトムセル)を配置することで、トップセルでは短波長の光をボトムセルでは長波長の光をそれぞれ効率良く光電変換する。モノリシックな2端子タンデム太陽電池の場合は各セルが直列に接続されるため、電圧は単純に加算され高効率化する。ここで注意すべきは電流に関しては直列接続されるために小さい方に律速されるため、各セルで発生する光電流の量になるべく等しくなるように最大

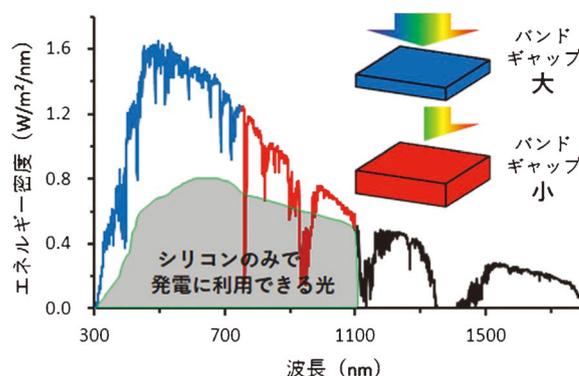


図2 AM1.5の太陽光スペクトルとシリコンのみで発電に利用できる光のスペクトルを示す。タンデム型太陽電池においては、エネルギーが高く主に熱として損失されてしまう短波長の光をバンドギャップの大きな太陽電池で効率よく光電変換する。(オンラインカラー)

* 東京都市大学 理工学部電気電子工学科; 教授(〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Development of Bendable Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells; Ryouyuke Ishikawa (Faculty of Science and Engineering, Department of Electrical and Electronic Communication Engineering, Tokyo City University, Tokyo)

Keywords: *perovskite, silicon, tandem, solar cells, bendable*

2024年1月29日[doi:10.2320/materia.63.261]

化する必要がある。

ペロブスカイト太陽電池材料のもう一つの特徴として、構成する元素の組成比を変えることでバンドギャップを連続的に変調することができる⁽⁸⁾。これは吸収する光の波長を自在に変えることができることを意味し、組み合わせる太陽電池の特性に合わせてペロブスカイトのバンドギャップを微調整することが出来る。このような理由からペロブスカイト太陽電池をタンデム応用する試みも精力的に研究されており、多岐にわたるペロブスカイトタンデム太陽電池が提案されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。例えばペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池では2024年現在、小面積ながら33.9%という非常に高いエネルギー変換効率が達成されており、またこれが世界最大のシリコン太陽電池メーカーからの報告ということも注目すべきである⁽¹¹⁾。他にもフレキシブル化が可能な薄膜太陽電池材料であるカルコパイライト系太陽電池とのタンデム太陽電池や⁽¹²⁾、ペロブスカイトとペロブスカイトを組み合わせたタンデム太陽電池にも大きな期待が寄せられている。ペロブスカイト/ペロブスカイトタンデム太陽電池では29.1%⁽¹³⁾、フレキシブルなペロブスカイト/ペロブスカイトタンデム太陽電池でも24.7%という高いエネルギー変換効率が報告されている⁽¹⁴⁾。

3. 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池

前述のとおり、ペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池は次世代の高効率太陽電池として期待されている。一方、従来のペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池ではペロブスカイト太陽電池のフレキシブル性を活かすことができないという課題があり、フレキシブル化することで様々な用途へ展開するためには、ボトムのシリコンセルにも柔軟性を与える必要がある。我々は、シリコン基板を部分的に薄くすることでシリコン太陽電池を高性能化する独自の技術を有して

いたため⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、この技術を活かしてシリコン基板を曲げられる程薄くしてフレキシブルで高効率な結晶シリコンボトムセルを開発することを目指した。

そこで、まずペロブスカイト太陽電池の塗布製膜に都合の良いミラー表面のまま、裏面側には光閉じ込め効果のためのテクスチャ構造を有する極薄ヘテロ接合太陽電池の作製プロセスについて検討を行った。厚みが約300 μmの量産ベースの太陽電池グレードのn型CZ 6インチウェハの両面にプラズマCVD法でSi₃N₄膜を形成し、5cm角サイズに切り出したものを基板として用いた。ハンドリングを考慮して外周に厚板部を残すため、この片面の4cm角エリアにYVO₄レーザーを照射してSi₃N₄膜を除去した後、KOH溶液に浸漬してSi₃N₄膜が除去された部分をエッチングすることにより100 μm以下の薄板部を得た。更にその表面にKOHベースの溶液でテクスチャ形成を行った後、HF溶液により両面の残りのSi₃N₄膜を除去し、洗浄および酸化膜除去を行った後にプラズマCVD法を用いてアモルファスシリコン層を堆積することで、ヘテロ接合構造を作製した。簡単なプロセスフローを図3に示す。このように作製した薄板部の厚みが50~60 μmの片面ミラー、片面テクスチャ構造を有する極薄シリコンヘテロ接合を用いてフレキシブルな極薄シリコンヘテロ接合太陽電池を作製した結果、開放電圧0.74 V、短絡電流33.27 mA、19.8%の変換効率が得られた。さらに、片面ミラーの極薄シリコンヘテロ接合太陽電池上にバンドギャップ1.68 eVの半透明なマルチカチオン逆構造ペロブスカイト太陽電池を作製し、軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を試作した結果、開放電圧1.85 V、短絡電流14.50 mA、変換効率22.2%が得られた(図4)。

極薄シリコンヘテロ接合太陽電池はそもそも発電層であるシリコンが薄く、表面もミラー表面であるため、光吸収が十分ではなく特に長波長域において外部量子効率が低かった。一方で表面側に通常のテクスチャ構造を形成すると凹凸が大きいため、ペロブスカイト層を塗布製膜することが難しくな

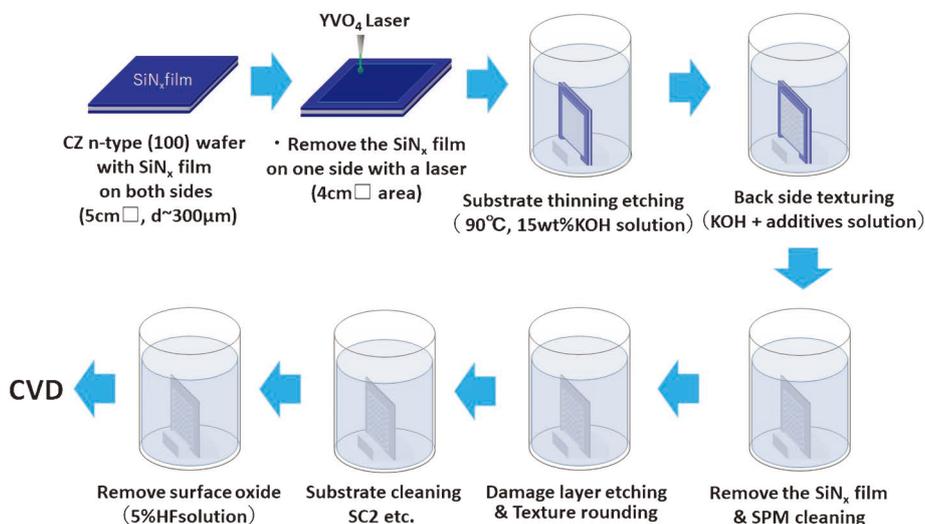


図3 片面テクスチャ構造を有する極薄シリコン基板の作製プロセス。(オンラインカラー)

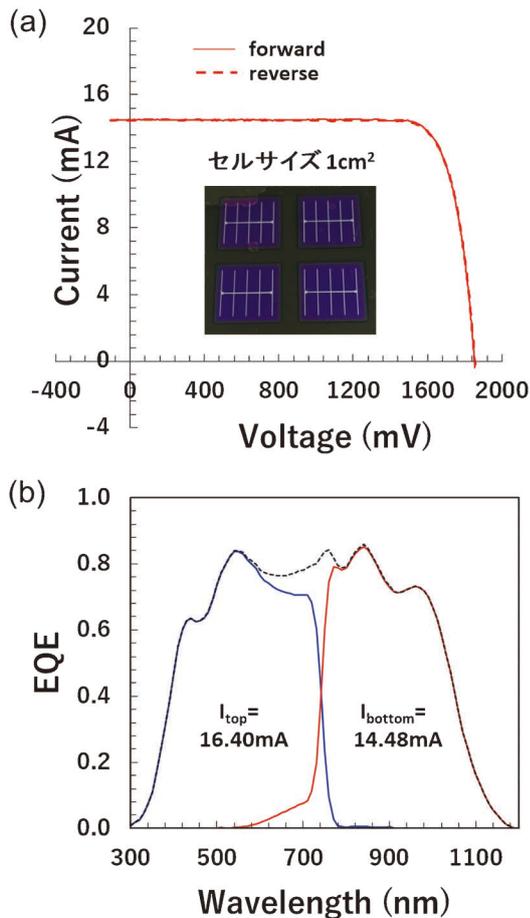


図4 片面テクスチャを有する極薄シリコンを用いた軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)IV特性と(b)EQEスペクトル。(オンラインカラー)

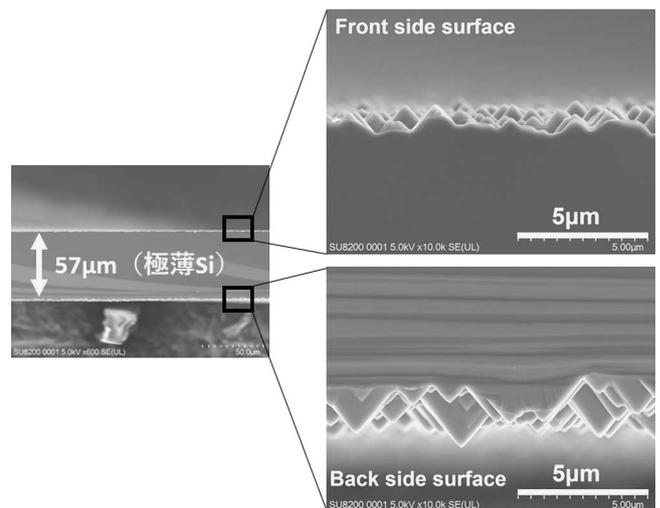


図5 表面および裏面側テクスチャ部の断面SEM像。

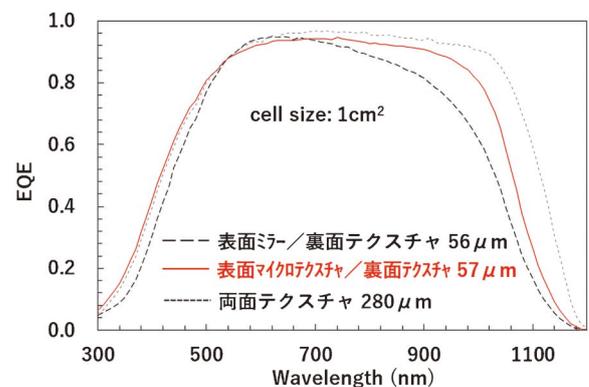


図6 表面テクスチャ構造を変えたときのEQEスペクトル。(オンラインカラー)

る。そこでペロブスカイト層を「塗布製膜可能な」テクスチャ構造を表面側にも適用し、長波長領域での電流増大について検討を行った。具体的には裏面側に通常の高さ約 $2\ \mu\text{m}$ のテクスチャを形成した後に表面側ミラー面に高さ約 $1\ \mu\text{m}$ のマイクロテクスチャの形成を行った。テクスチャサイズの変更はエッチング液組成やエッチング温度の調整により行った。この基板を用いて作製したヘテロ接合太陽電池の表面および裏面側テクスチャ部の断面SEM像を図5に示す。図6にシリコン表面の構造を変化させたときのヘテロ接合太陽電池の量子効率スペクトルを比較したものを示す。黒いダッシュ線は表面：ミラー/裏面：テクスチャの薄型シリコン、赤い実線は表面：マイクロテクスチャ/裏面：通常テクスチャの薄型シリコン、灰色の点線は両面通常テクスチャの厚型シリコンの量子効率スペクトルをそれぞれ示す。表面側にマイクロテクスチャを導入することにより特に $700\ \text{nm}$ 以上の長波長領域において量子効率が向上しており、短絡電流は $33.27\ \text{mA}$ から $35.94\ \text{mA}$ に増加した⁽¹⁷⁾。この長波長域はタンデム太陽電池のボトムセルの電流を増加するのに非常に効果的である。

表面にマイクロテクスチャ構造を導入した極薄シリコンへ

テロ接合太陽電池上にペロブスカイト太陽電池を塗布製膜することを試みた。表面マイクロテクスチャ上にキャリア再結合層としてITOを製膜した後に、逆構造ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層として自己組織化単分子膜(SAM膜)を堆積した⁽¹⁸⁾。SAM膜の被覆性によってその上のペロブスカイト層の膜質が大きく影響されるため、まずは凹凸のある表面上でのSAM膜の塗布条件を最適化することでSAM膜の被覆率を向上した。さらにペロブスカイト溶液の濃度と塗布条件を最適化することで、マイクロテクスチャの凸部が十分に被覆するように厚いペロブスカイト層を堆積することに成功した。電子輸送層としてC60を真空蒸着し、ITOスパッタの保護膜としてALD-SnO₂を堆積後に入射側の電極としてITOと銀、さらに反射防止膜のMgF₂を堆積することで、図7に示されるようなフレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を完成させた。セルサイズは $1\ \text{cm}^2$ で開放電圧 $1.83\ \text{V}$ 、短絡電流は $17.92\ \text{mA}$ となり変換効率 26.5% が達成された(図8)。この効率はペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池としてはまだ低いものの、我々の知る限りペロブスカイト太陽電池ベースのフレキシブル太陽

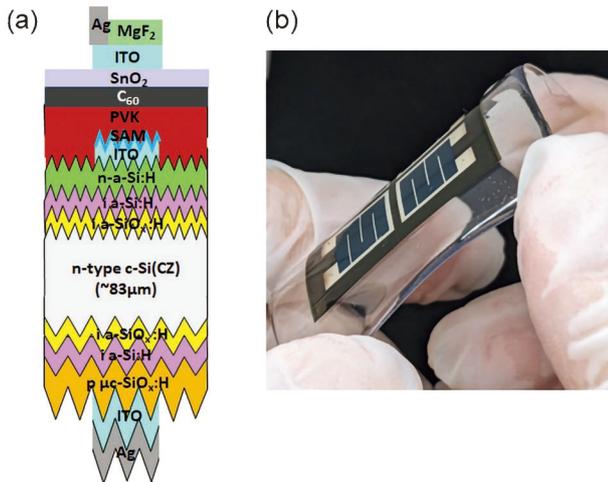


図7 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)概念図と(b)写真。(オンラインカラー)

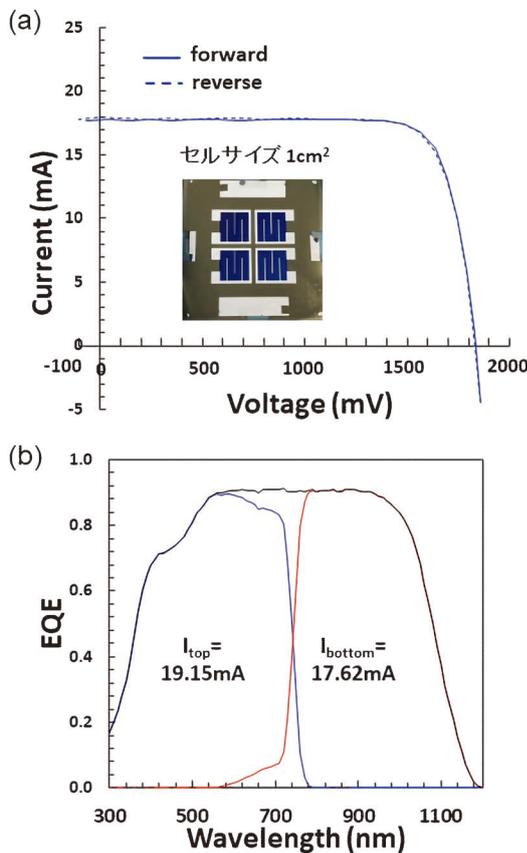


図8 軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池の(a)IV特性と(b)EQEスペクトル。(オンラインカラー)

電池として報告されている中では最高効率である。

4. まとめと今後の展望

本稿ではまずペロブスカイト太陽電池の基本と開発動向、さらにペロブスカイト太陽電池のタンデム応用について解説

した後に、我々が取り組んでいる軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム型太陽電池の研究について紹介した。独自のシリコン薄型化技術を活用して、表面にマイクロテクスチャ構造を有する、厚さ100 μm以下の極薄シリコンヘテロ接合太陽電池を開発し、その上に半透明逆構造ペロブスカイト太陽電池を形成することで軽量・フレキシブルなペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池を作製した。ペロブスカイト太陽電池ベースのフレキシブル太陽電池としては世界最高の26.5%が達成された。今後はトップセルの界面パッシベーションによる開放電圧の向上とボトムセルの両面受光構造の導入による電流増加などにより、変換効率のさらなる改善を目指す。このような取り組みにより、持続可能なペロブスカイト太陽電池の社会実装へのプレイクスルーを起こし、カーボンニュートラル社会の実現に少しでも貢献したいと考える。

本稿は齊藤公彦研究員および研究室学生らの研究成果をまとめたものであり、心より感謝いたします。また、本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業を受けたものであり、関係各位に感謝いたします。

文 献

- (1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 6050–6051.
- (2) S. de and Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Loper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum and C. Ballif: J. Phys. Chem. Lett., **5**(2014), 1035.
- (3) F. Zhang, B. Yang, Y. Li, W. Deng and R. He: J. Mat. Chem. C, **5**(2017), 8431–8435.
- (4) W. J. Yin, T. Shi and Y. Yan: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 063903.
- (5) M.A. Green, E.D. Dunlop and M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer and X. Hao: Prog. Photovolt. Res. Appl., **32**(2024), 3–13.
- (6) 宮坂 力: 応用物理, **90**(2021), 662–669.
- (7) 瀬川浩司, 中崎城太郎: 光アライアンス, **29**(2018), 6–10.
- (8) M. Kato, T. Fujiseki, T. Miyadera, T. Sugita, S. Fujimoto, M. Tamakoshi, M. Chikamatsu and H. Fujiwara: J. Appl. Phys., **121**(2017), 115501.
- (9) J. Werner, B. Niesen and C. Ballif: Adv. Mater. Interfaces, **5**(2018), 1700731.
- (10) F. Fu, J. Li, T.C.J. Yang, H. Liang, A. Faes, Q. Jeangros, C. Ballif and Y. Hou: Adv. Mater., **34**(2022), 2106540.
- (11) LONGi, <https://www.longi.com/en/news/new-conversion-efficiency/> (2023).
- (12) M.A. Ruiz-preciado, *et al.*, : ACS Energy Lett., **7**(2022), 2273–2281.
- (13) R. Lin, *et al.*, : Nature, **603**(2022), 73.
- (14) L. Li, *et al.*, : Nat. Energy, **7**(2022), 708.
- (15) S. Yoshiba, M. Hirai, Y. Abe, M. Konagai and Y. Ichikawa: AIP Adv., **7**(2017), 025104.
- (16) 小長井 誠, 高村 司, 齊藤公彦, 市川幸美: 応用物理, **89**(2020), 208–212.
- (17) K. Saito, H. Shishido and R. Ishikawa: EUPVSEC2023 proceedings, (2023), 020009–001.
- (18) A. Al-Ashouri, *et al.*, : Energy Environ. Sci., **12**(2019), 3356–3369.

“What’s 技術士?”

技術士と金属部会の活動の紹介

公益社団法人日本技術士会；金属部会長 田中和明



1. 技術士活動

技術士の資格について知りたいと思っている方にとって、その資格を持つことのメリットは何かということが関心事であろう。果たして技術士とは、「資格保持者である」とのアドバンテージだけで技術コンサルタントや技術顧問として活躍し、社会貢献と収益を両立させることができる職業なのだろうか。

(1) 独立技術士と組織内技術士

残念ながら、技術士資格を取得しただけで、業務が保証されたり、顧客が殺到するわけではない。五大国家資格と言われる医師、弁護士、公認会計士、弁理士および技術士でも、資格を取得することとその資格が職業として認められるか（報酬や名誉を得られるか）は別の問題である。

金属部門の技術士の約7割は、企業や公的機関、学校などの組織に所属する組織内技術士である。それ以外の大半は、自主的に独立したり、定年後に組織を離れて個人事務所を開設した独立技術士である。企業の技術コンサルタントや技術顧問をしているのは、この独立技術士の一部である。しかしながら、技術コンサルタントや技術顧問を務めるに際して、技術士資格を有することは必須ではない。技術士の資格は、技術者の技術レベルを国が保証する役割を果たすかも知れないが、それだけのものである。

(2) 技術士とは⁽¹⁾

現実にはそれほど甘くない。本稿をここまで読まれた方の中には、技術士資格への興味が薄れた方もいるかも知れない。

それでは、技術士とは何なのだろうか。一言で言うと、資格取得後も終わりのない技術者としての修行が続く。これが技術士の本質である。資格取得はスタートラインに立ったことを示す通行手形を得ただけのことに過ぎず、報酬や名誉を保証するものでは決してない。

(3) 技術士の4つの要件

技術士には、備えるべき4つの要件があるとされる。そのうちの2つは、卓越した技術力と優れた問題解決能力を持つことである。ただ、これらの能力は技術士資格を取得し

ていない方であっても、企業や研究機関にお勤めの技術者や研究者にも備えていらっしゃる優秀な方は大勢おられる。あと2つは、技術者倫理に基づいて業務を遂行することと、継続的な研鑽を行うことである。技術士には、技術者倫理を理解し、仕事に活かし、周囲を良い方向に導く能力を持つことが求められる。また、技術士は単に仕事に真摯に取り組むだけでは不十分で、継続的な技術研鑽が求められる。最新技術を学び続け、技術者倫理に基づく事例を研究し、自らの業務能力を向上させ続ける努力が必要となる。

(4) 技術士は協力して学び続ける

日本技術士会では、技術者倫理と最新技術の継続的な研鑽を支援するため、地域本部や県支部単位の活動、技術部門別部会、勉強会、活動グループ、委員会など様々な研鑽活動をしており、それぞれ異なるプログラムを提供している。日本技術士会に登録されている活動グループは、技術者倫理を考え続ける研究会や、技術鑑定スキルを向上させる研修会、中小企業の課題や労働安全に関する勉強会など38のテーマについて技術部門を超えた研鑽を続けている。また委員会では、若手が集まる青年技術士交流会や修習技術者支援委員会、海外活動支援委員会などは、全会員を対象に講習会や勉強会を企画・開催しており、ビジネススキルを学ぶ機会が豊富である。

近年は、日本技術士会の会員であればこれら活動グループや委員会の活動にオンラインでも参加可能となるなど、技術部門や地域によらず、各自の関心に応じた研鑽活動に容易かつ低価格でアクセスすることができる環境が整備されつつある。ちなみに、金属部会主催の研鑽行事の参加費はすべて会員500円、その他の参加者は1,000円に統一しており、2023年は日本技術士会内外から1,600名が参加した。

(5) 技術士CPD登録システム

技術士は、年間50時間以上の継続研鑽(CPD: Continuing Professional Development)が求められている。研鑽時間は自己申告制だが、日本技術士会のウェブサイトに掲載されたイベントや研修に参加すると、研鑽内容や参加形態、時間が自動的に集計される。このウェブサイトには月間数十件にのぼる研修や講演の案内が掲載されており、興味のある技術分野の質の高い講義や講演に参加できる。日本技術士会が行う

イベント等の他、学協会での講演・聴講や委員会活動、社会貢献活動、論文や書籍の執筆なども研鑽活動として認められる。そして年度末には、研鑽結果を文部科学省の技術士自己研鑽データベースに登録することができる。このシステムにより、年度毎にどれだけの研鑽を行ったかを継続的かつ定量的に把握することができる。推奨時間以上の研鑽を5年間続けると、継続研鑽をしている技術士と認定(CPD認定)され、専用のロゴを使用することができる。

実際にこの仕組みを利用すると、日々の仕事や日常生活の中で忘れがちな自己研鑽を計画的に行い、数値として状況を把握することができる。自己研鑽結果が文部科学省のデータベースに毎年登録されることは、自身の技術士としての成長の動機となると感じられる。

2. 金属部会の活動

(1) 金属部門の構成

日本技術士会に正会員あるいは技術士補など準会員として登録している技術士は約2万人であり、そのうち金属部門の技術士は約400人である。その中には、社長や技術コンサルタントを務めていたり、大学等で教鞭を執っていたり、地域や海外への貢献や防災、あるいは次世代の技術系人材の裾野を広げるために理科教育に力を入れている者などがある。勿論、企業勤務の社員として、日々の仕事に精を出す者も大

勢いる。部会活動で活躍している子育て世代の女性技術士もいる。歴史を振り返れば、金属部門における技術士登録第一号は女性であった。

金属部門の技術士の技術分野は、鉄鋼や非鉄といった材料種類による区分はなく、金属材料・生産プロセス、金属加工、表面技術の3つからなっている。金属分野の技術士の割合が低い(日本技術士会員として約2%)理由は、金属があらゆる技術分野に関連しているため、他の技術部門に組み込まれてしまうことによる。乃ち、多くの金属技術者が建設部門、機械部門、電子・電気部門などに散らばっているのが実際である。

一方で、金属部門は上記技術分野にとどまらず、あらゆる技術部門・分野に門戸を開いている。事実、金属部門のCPD活動には、他部門から多くの技術士が参加している。

(2) 金属部会の CPD 活動

金属部会の活動には主に、部会本体(東京)が主催する活動と地域の部会員が単独あるいは他部会と合同で行う活動、そして部会若手が運営する YES-Metals! 活動がある。

部会本体の CPD 活動は、概ね以下の4つに区分される。

- (i) 定例部会：ほぼ毎月、CPD 技術講演と新技術紹介が行われる。
- (ii) CPD 技術セミナー：年間4~5回、各回3件の技術講演が行われる。参加者の半数近くは他部会の技術士である。

表1 2023年の定例部会や技術セミナーでの技術講演表題。

2023年 (CPD講演会のみ)	講演テーマ (1時間)
1月講演会	水素吸蔵合金の現状とその利用技術 -ボールミリングによる鉄チタン合金の開発- 日本初の技術コンサルタント野呂景義の業績と技術者倫理からの評価
2月CPD技術セミナ 「デジタル技術」	マテリアルズインフォマティクス時代のものづくりへの期待と課題 マテリアルズインテグレーションによる材料開発の加速 磁石材料におけるインフォマティクス技術の開発
3月CPD技術セミナ 「表面技術」	産業界におけるプラズマを利用した表面改質技術 アルマイト技術が歩んだ道 湿式めっきを応用した機能性表面処理の事例紹介
3月定例部会	鋼材を用いた土木施工費用について マグネシウム合金二次電池用負極材
5月CPD技術セミナ 「歴史金属学」	鉄鋼組織学発展に見る技術展開条件の考察 「明治日本の産業革命遺産」にみられる日本の製鉄スピリット 西洋史を変えた金属
5月定例部会	めっき業務で扱う化学物質と安全衛生について
6月定例部会	エンジニアのための話し方 酸化皮膜を活用した古代人の新技術
7月CPD技術セミナ 「熱処理はこんなに面白い」	冷間圧延鋼板における熱処理を活用した特性制御技術 自動車用懸架ばねの熱処理乗り心地を陰で支えるコア技術 熱処理ひずみを考慮した初期形状設計手法
7月定例部会	マルエージング鋼
8月資源・化学・繊維・金属合同部会	身近な銅 古代から現代へ (まほろば・色彩・イノベーション)
8月定例部会	金属積層造形技術と材料開発の概要 三菱自動車リコール隠し
9月CPD技術セミナ 「最新金属技術」	自動車車体へのハイテン適用・開発状況と周辺技術 家電リサイクルにおける金属リサイクルの実状 マグネシウム合金を取り巻く状況と新しい技術
9月定例部会	技術士による中小企業支援の現状と課題 正しい想いは必ず実現する
10月CPD技術セミナ 「独立・開業」	独立技術士として海外で働く 技術士事務所の課題と将来展望 ~29歳独立から成功と失敗の30年
10月定例部会	日本溶接協会九州地区溶接技術検定委員会の活動について
11月定例部会	ポーラス金属の作製と応用
12月定例部会	電子ビーム溶接技術について

研究所紹介

早稲田大学 理工学術院 大学院 基幹理工学研究科 材料科学専攻

材料科学専攻；主任 岩瀬英治 幹事 平田秋彦

1. はじめに

本専攻は早稲田大学における材料工学80年の歴史を基とし、来るべきスマート社会に対応した新しい材料科学の専攻として、2019年4月に発足しました。ここで言う新しい材料科学とは、数理科学的な視点と機械科学的な視点とを融合した材料科学のことであり、人類の持続的発展のために必要不可欠な学問・教育体系のひとつです。材料科学専攻では、我が国の基幹産業である鉄鋼、非鉄金属などに関わる学問体系を追求し、そこに数理的な視点や次世代材料に関わる視点も加えた次世代基幹材料産業分野の研究開発に関わる人材を育成・輩出することを目的としています。すなわち、本専攻では、熱力学、結晶学、構造力学などの材料学の基本学理の習得を基礎として、ミクロ材料学から大規模構造体に関わるマクロ材料学まで、トポロジーに立脚した階層横断的な視点に立ち、計算ホモロジーなどを用いた数理計算材料学、次世代スーパーコンピュータによる材料シミュレーションの最適化やビッグデータ解析、宇宙での材料製造・材料実験や極限環境下での材料開発を可能にする、数理情報の計算実験や革新的な材料試験法など、材料学の先端的研究開発能力を持つ人材の教育と研究を行います。

2. 本専攻の特徴

本専攻では、鉄鋼、非鉄金属、素形材等の材料系産業をはじめとして、我が国の基幹産業である、重工業、自動車、電気機械、精密機器、インフラ系(電力、ガス、水道、エネルギー)、運輸等の発展に必要な材料科学の学問体系を追求し、そこに数理的な視点や次世代材料に関わる視点も加えた次世代基幹産業分野における材料科学の視点に基づく研究開発に関わる人材を育成・輩出することを目指します。また、材料学分野に関わる学問・研究分野の急速な進展を踏まえ、その内容を研究指導や講義に反映させ「数理的で柔軟な思考力」、「多角的視野」、「革新的材料実験法の構築など進取の精神」を備えた、基盤材料学および先端材料学の研究と基幹材料産業に応用する力を有する学生を育成します。

3. 学問分野

本専攻では、大きな学問分野の枠として、我が国の産業の根幹である鉄鋼、非鉄金属をはじめとする基盤材料産業への人材輩出のために、基礎から先端材料研究までを目指す「基盤材料学分野」を本専攻の基礎部門に据える一方、次世代基幹材料産業の研究開発を支える「先端材料学分野」を設置し、更にそれぞれの分野は研究内容に応じて、2つずつの部門か

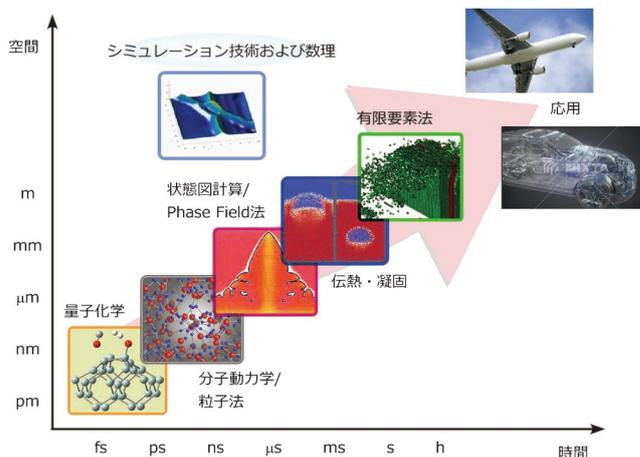


図1 早稲田大学・材料科学専攻の必修科目「材料の数理モデリング特論」での実習項目。(オンラインカラー)

ら構成されています。まず、「基盤材料学分野」は、現代数理科学において発見された新しい手法を材料科学の諸問題に適用することを目指す「数理材料学部門」および、機械構造材料を対象に、強度特性、耐久性、軽量化、機能性の高度化を追求する「新構造材料部門」から構成されます。次に、「先端材料学分野」は、社会の持続的発展の鍵を握る様々な金属材料の製造・加工技術の開発とその基礎学理の探求を目的とした「基盤金属材料部門」および、材料の基礎物性に関して、主として微視的視点に立った基礎的研究を行うことを目的とする「基礎材料物性部門」から成ります。また、「先端材料学分野」においては、物質・材料研究機構から客員教員2名が参加していることも特徴となります。

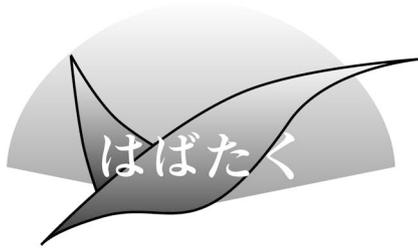
4. カリキュラム

材料における複雑な時空間の階層構造を有機的に理解するためには、数理的な思考力が必須であり、新しい材料を社会実装するには、機械科学の精緻な設計(デザイン)能力が求められます。このため、修士1年の春学期には講義と計算機演習によって、材料研究に必要なシミュレーションの基礎を習得する画期的な授業、「材料の数理モデリング特論A,B」を必修科目として設置しました。そこでは、図1に示すように、シミュレーションの数理に始まり、時空間のスケールに従って、第一原理計算、量子化学、分子動力学法、Phase Field法、伝熱・凝固、粒子法、計算熱力学、有限要素法等の項目を系統的に学ぶことが出来ます。その後は、様々な科目の履修と修士論文研究に進みますが、常に数理科学的な視点と機械科学的な視点とを併せ持ち、材料の研究・開発に携わることのできる人材育成を目指した教育が行われます。

5. 学生と進路について

2023年12月現在、修士学生43名、博士学生8名が本専攻に所属しています。また、修士学生に関して、材料系企業(鉄鋼、非鉄金属、素形材等)、重工業、自動車、電気機械、精密機器、インフラ系、研究機関、博士後期課程などが主な進路となっています。博士学生に関しては、海外や国内の研究機関での研究員が主な進路となっています。

(2023年12月21日受理)[doi:10.2320/materia.63.268]



これまでの研究生活を振り返って

東京工業大学物質理工学院材料系；助教
永島 涼太

1. はじめに

筆者は現在、東京工業大学物質理工学院材料系にて中田伸生教授の研究室で助教をしております。2022年3月に同大学の竹山雅夫教授(現名誉教授)のご指導の下、博士(工学)の学位を取得しました。このたび、本稿を執筆する大変貴重な機会をいただきましたので、学生時代からこれまでの研究について振り返るとともに、今後の抱負について述べさせていただきます。

2. これまでの研究活動

筆者は学士課程から博士課程まで東京工業大学物質理工学院にて、一貫して耐熱金属材料の研究に取り組んできました。学部3年生の後期から4年生までは林重成准教授(現在は北海道大学教授)の研究室で、アルミナ(Al_2O_3)形成オーステナイト系耐熱ステンレス鋼の高温酸化に関する研究を行っていました。拡散係数の小さいオーステナイト系耐熱ステンレス鋼の表面に保護性のアルミナ皮膜を形成させるためには、フェライト系よりも高濃度のAlの添加が必要である一方、この添加に伴い硬くて脆い β -NiAl相等の金属間化合物相が形成され、鋼の製造性や加工性が著しく低下します。Cu添加がアルミナ皮膜形成のために必要な臨界Al濃度を著しく低減させるとの先行研究例を踏まえて、当時の筆者の研究テーマは、モデル合金を用いてそのメカニズムを解明することでした。林先生とのディスカッション中に意見が衝突することもありましたが、それは当時4年生であった筆者に対して一人の研究者として接して下さっていたからだと感じております。筆者を含め誰もが安心して意見を言える雰囲気づくりを徹底されていた先生の姿勢は、現在の筆者の研究指導の根幹として引き継がれています。

合金表面の高温酸化の研究を行う中で、表面だけではなく合金内部の組織制御にも興味を持つようになり、修士・博士課程では竹山雅夫教授ならびに小林覚准教授の研究室で、 γ' -Ni₃Al相に頼らない新たなNi基合金の組織設計指導原理の構築に資する研究を行っていました。2050年のカーボンニュートラル実現へ向けて、エネルギーの安定供給と持続可

能な社会の実現のために、CO₂無排出の酸素水素専焼タービンと蒸気温度700°C以上の蒸気タービンを組み合わせた高効率ガスタービンコンバインドサイクル発電技術の開発が求められています。高温で10万時間以上を耐え得る耐熱材料の設計のためには、材料の熱力学的な最終状態(平衡論)とそこに至るまでの過程(速度論)の知見が必要となります。研究室に配属されたばかりの頃、竹山先生の部屋に呼ばれてHaynes244という合金中の760°C/8000h時効材の粒内にNi₂(Cr, Mo)相と粒界に塊状の相が析出するという論文を渡され、「Ni-Cr-Mo三元系の相平衡の実験をしてみないか」と言われたことをよく覚えています。「はい」と答えて、その日から実験が始まりました。今、教員の立場になって改めて考えると、シンプルなNi-Cr-Mo三元系の状態図の再調査というテーマはかなり挑戦的なものであったと思います。合金溶製～平衡化熱処理～組織観察と半年以上もの時間と労力をかけた挙げ句、もし新しい結果が出なかったらと、考えるだけで恐ろしいです。幸いなことに、 γ 相がP-NiCrMo相とNi₂(Cr, Mo)相の2種類の金属間化合物相と平衡することを明らかにしました。

正直なところ、最初の頃は、組織制御のテーマを行っていた研究室の同期を羨ましく思うこともありましたが、そのため学生時代に、筆者の心情を察した竹山先生から「一芸に秀でるものは多芸に通ず」とよく言われていました。状態図の研究を通じて、組織をデザインするためには単に状態図の見方や使い方だけではなく、作り方を経験することによって、相の存在情報だけではなく、相変態およびそれを利用した組織制御の方法が見えてくると実感しています。博士課程進学後にも同じテーマの研究を続け、自身で明らかにしたNi-Cr-Mo三元系状態図に基づいてモデル合金を作製し、粒界にP相、粒内にNi₂(Cr, Mo)相を析出させる組織制御を実現することができました。

3. 現在の研究活動

現在は、上述の酸素水素専焼ガスタービンコンバインドサイクル発電用の耐熱材料の開発に資する研究に加えて、中田伸生教授のご指導をいただきながら、変形に及ぼす粒界(同相界面)と異相界面の効果に関する研究にも挑戦しています。これらの研究を通して、金属材料の変形への理解を深める(学理の追究)だけではなく、その知見を応用して新材料の実用化(社会へ貢献)ができるように、多面的な視野を持って取り組むことが重要であると感じています。まだまだ勉強しなければならないことが多々ありますが、これまで学んできたことを生かしつつ、新しいことを吸収しながら研究に取り組んでいきたいと思っております。

最後になりましたが、本稿執筆の機会を設けていただいた関係者の皆様、これまでご指導、ご鞭撻をいただいた東京工業大学 竹山雅夫教授、北海道大学 林重成教授、そして現在お世話になっております東京工業大学 中田伸生教授をはじめ、これまでお世話になった多くの方々はこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

(2024年1月29日受理)[doi:10.2320/materia.63.269]

(連絡先: 〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259)

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。

「電子ビーム積層造形法における特異な組織形成機構の理解に立脚した新規 TiAl 合金の開発」

1. 研究期間：2021年4月～2023年3月(2年間)
2. 研究の概要(申請書の内容を記載すること)

様々な輸送機器用エンジンの燃費向上、CO₂排出量削減が急務とされる中、その軽量化が重要な課題となっている。本研究では、軽量耐熱合金である TiAl 合金について、電子ビーム積層造形(EB-PBF)法を用いた『形状・組織・力学特性』の同時制御が可能な独自の新規製造法を確立し、既存合金を凌駕する極めて優れた高温力学特性を有する新規合金の創製を目指す。これを実現するため、EB-PBF 法特有の「急速凝固および繰り返し熱処理」に由来する特異な組織形成機構を活用した、従来の熱処理では不可能な EB-PBF 特有の組織制御法を確立する。さらに、二相ラメラ組織や粒界反応型セル状組織といった複雑な組織を有する同合金について、各組織構成要素の変形挙動を系統的に調査し、その理解に基づく組織設計法を構築する。本研究の成果は、EB-PBF 法における特異な組織形成機構と TiAl 合金の変形挙動の理解を深化させるという学術的な意義を有するだけでなく、同合金の“製造が困難”という工業的課題を克服し、その応用範囲拡大に資することで、人類が直面する最重要課題の一つである環境問題の解決に大きく貢献することができる。

3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

本研究では、造形時の投入エネルギー密度(E)と形成される微細組織の関係を明らかにするため、異なる E にて角柱試料を作製し、微細組織を解析した。Fig. 1 (a)に高 E 材(32 J/mm³)、(b)に低 E (16 J/mm³)材の縦断面の微細組織を示す。高 E 材には、 β 相(白色)と γ 相(黒色)を含む β/γ 二相領域と α_2 相(灰色)と γ 相からなる α_2/γ ラメラ領域で構成される $\alpha_2+\beta+\gamma$ 混合組織が形成されている。本組織は、熔融池からの高温の熱影響によって① β 単相組織が形成された後、冷却にともなう② $\beta+\alpha$ 組織への相分離を経て、③各相に γ 相が析出したものである。この三相混合組織は、一般的な熱処理材にも見られる組織であるが、EB-PBF 法を用いることで各相の平均粒径が5 μm 以下の圧倒的に微細な組織を得ることができる。これは、熔融池近傍の冷却速度が非常に速く、短時間のうちに上記の相変態、組織形成過程を経ることに由来する。一方、低 E 材には、三相混合組織に加え、 β/γ セル状組織で粒界を被覆されたラメラ間隔が約30 nmのナノ α_2/γ ラメラ粒が形成されている(Fig. 1(b))。このナノラメラ粒は、①凝固時に形成された β 単相組織が E 低下にともなう冷却速度の高速化によって生じる②マッシュ

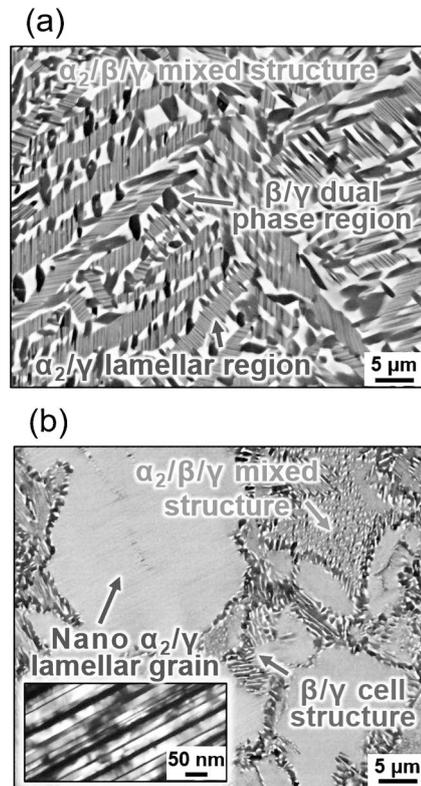


Fig. 1 Microstructure of the rods fabricated by EB-PBF at high (a) and low (b) E conditions.

α 変態によってマッシュ α 粒となり、さらなる冷却によって③ラメラ組織化したものである。この時、ラメラ粒界では③不連続析出反応によって β/γ セル状組織が形成する。これらの組織は、その形成に超高速冷却時に生じるマッシュ α 変態を経由することが必須であることから、安定的かつ継続的に超高速冷却が生じるEB-PBF法で作製した合金に特異な微細組織であると言える。Fig. 2に造形体全体に含まれる β 相の体積率(V_β)と E の関係を示す。 E が増加するとともに熔融池からの温度分布が高温化するため、各組織中の β 相割合が増加し、 V_β は増加する。以上のように、 E に着目することで、組織形態や各相の体積率を制御可能であることが明らかとなった。

そこで、EB-PBF法によって組織制御した角柱試料について、高温引張特性を調査した。Fig. 3に各試料の750°Cでの(a)最大引張強さ(σ_B)と(b)破断伸び(EL)の E 依存性を示す。 E が増加するほど強化相である β 相体積率が高くなるため、強度は向上する(Fig. 3(a))。一方、 β 相体積率の低い低 E 材においも、強度低下は限定的である。これは、EB-PBF材特有のナノラメラ粒が β 相の減少を補う強化因子と

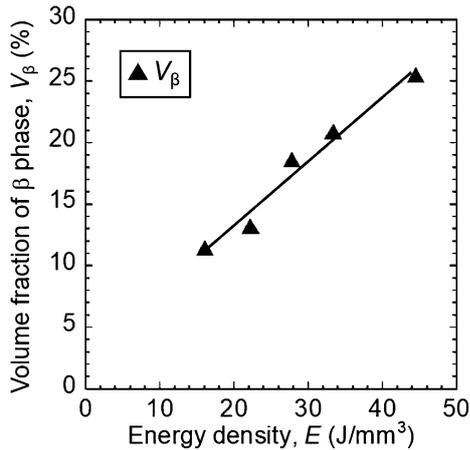


Fig. 2 Volume fraction of the β phase as a function of E .

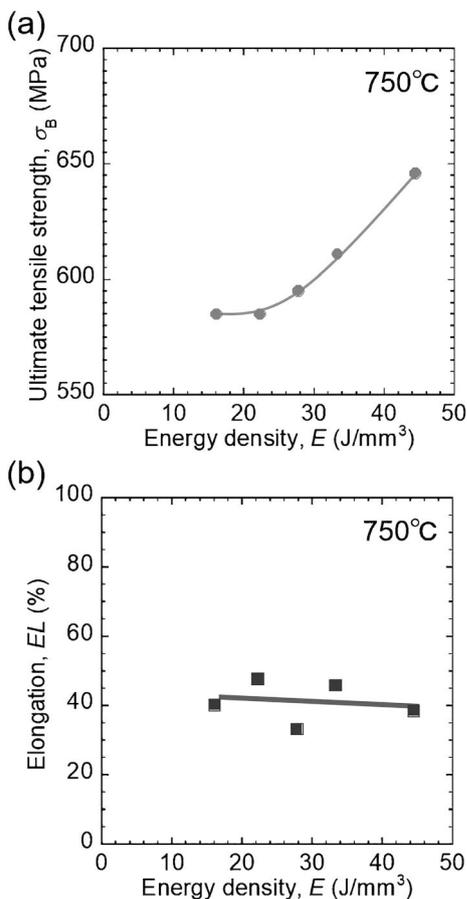


Fig. 3 Variations in σ_B (a) and EL (b) of the rods fabricated by EB-PBF as a function of E .

して作用するためである。さらに、EB-PBF 材の興味深い点として、約40%もの大きな EL が挙げられる (Fig. 3 (b))。変形後の γ 相には多数の転位や双晶が観察されることから、三相混合組織やセル状組織中の数 μm 程度の微細な γ 相が延性因子として作用していると考えられる (Fig. 4)。この優れた延性は、TiAl 合金の問題点である破壊靱性の低さを克服するものである。

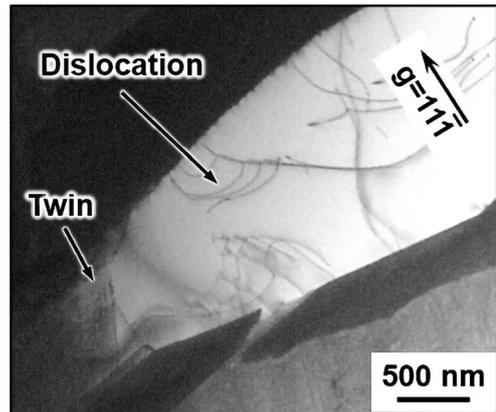


Fig. 4 Typical TEM image of the γ phase in high E rod tensile-deformed at 750°C.

さらに、Fig. 1 に示した低 E 材と高 E 材の750°Cでの疲労特性を調査した結果、どちらも既存合金よりも高い疲労強度を示すことが明らかとなった。これは、低 E 材ではセル状組織中、高 E 材では三相組織中の β 相にてき裂進展の停止と偏向が繰り返されるためである。

以上に示す通り、本研究により、EB-PBF 製 β 相含有 TiAl 合金の組織形成機構と力学特性に及ぼす各組織の影響を明らかとした。これにより、EB-PBF 法を利用した同合金の組織制御法を提案し、既存合金より優れた力学特性を有する新規合金の創製に成功した。

4. 成果の発表

【学会発表】

「電子ビーム粉末床熔融結合法により作製した β 相含有 TiAl 合金の微細組織および力学特性の造形方向依存性」日本金属学会2021年秋期大会, 2021年9月

「電子ビーム粉末床熔融結合法により作製した β 相含有 TiAl 合金におけるセル状析出反応を利用した組織制御による高温力学特性向上」日本金属学会2022年春期大会, 2022年3月

「電子ビーム粉末床熔融結合法で作製した β 相含有 TiAl 合金の微細組織と疲労特性の関係」日本金属学会2022年春期大会, 2022年3月

「不連続粗大化反応を利用した β 相含有 TiAl 積層造形体の組織制御」日本金属学会2022年秋期大会, 2022年9月

「 β 相含有 TiAl 合金の電子ビーム積層造形」日本金属学会2022年秋期大会, 2022年9月

「金属3Dプリント製 β 相含有 TiAl 合金のナノラメラ組織を利用した高強度化」日本金属学会2023年春期大会, 2023年3月

「金属3Dプリント製 β 相含有 TiAl 合金の高温疲労挙動」日本金属学会2023年春期大会, 2023年3月

「Microstructure and Mechanical Properties of Additively Manufactured β -containing TiAl Alloys」7th International Workshop on Titanium Aluminides, 2023年6月

「 β -containing TiAl alloy prepared by additive manufacturing」

THERMEC'2023, 2023年7月

「金属3Dプリント製β相含有TiAl合金の微細組織に及ぼす酸素添加の影響」日本金属学会2023年秋期大会, 2023年9月

【論文発表】

「Influence of Input Energy Density on Morphology of Unique Layered Microstructure of γ-TiAl Alloys Fabricated by Electron Beam Powder Bed Fusion」Materials Transactions, 64 (2023) 44-49.

「Effect of Scan Speed on Microstructure and Tensile Properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloys Fabricated via Additive Manufacturing」Materials Transactions, 64 (2023) 1112-1118.

5. 本研究終了後の計画等

耐熱材料の実用化には、高温クリープ特性も重要な指標となる。今後は、このような材料信頼性に関わる特性にも着目した最適組織をEB-PBF法特有の相変態に着目した組織制御によって実現することで、EB-PBF製TiAl合金の実用化ステージに大きく引き上げる。

6. 研究代表者：趙 研(大阪大学大学院工学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者)

安田弘行(大阪大学大学院工学研究科)

中野貴由(大阪大学大学院工学研究科)

田中幸樹(大阪大学大学院工学研究科)

野島駿佑(大阪大学大学院工学研究科)

「骨適合性と抗菌性を両立した生体内溶解性バイオアクティブコーティング膜の創製」

1. 研究期間：2021年3月～2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

人工歯根等の硬組織代替デバイスには骨との迅速かつ強固な結合(骨適合性)と術後の炎症予防(抗菌性)が求められる。チタン製デバイスにはリン酸カルシウム(主にHAp)コーティングが施されているが、生体内において、デバイスはHAp膜を介して骨と結合しており、チタンのオッセオインテグレーション(骨とチタンが光学顕微鏡レベルで結合)を十分に活用できていない。そこで本研究では、生体内溶解性を有するSi-Ca-O系生体活性ガラスに着目し、そこに抗菌性元素を担持させることで、生体内における生体活性ガラスの溶解による骨適合性向上と抗菌性元素の放出による抗菌性を両立したバイオアクティブガラスコーティング膜の創製を目的とする。

埋入初期においてはコーティング膜の溶解による骨形成促進と抗菌性を発現させ、その後、コーティング膜は完全に溶解し、最終的には骨とチタン(デバイス)が直接接合する、「生体内における完全溶解」という新しい概念を、学術的根拠を基に導入する。日本の整形外科・歯科用インプラント市場は90%程度が輸入品で占められており、新たなコンセプト

と確実な有効性を発現する製品の開発は、我が国の競争力強化につながる。将来的には金属イオンの骨形成促進や抗菌性発現機序の解明にまで踏み込んだ研究に展開可能であり、金属イオン/生体間相互作用という新しい学理の構築につながる。

3. 研究実施の概要

SiO₂-CaO系生体活性ガラスは骨伝導性に加え、生体内での高い溶解性を有することから、ガラスの溶解に伴う添加元素徐放が可能である。そこで、抗菌性元素酸化物X_mO_nを固溶させたSiO₂-CaO-X_mO_n生体活性ガラスをチタン製硬組織代替デバイス表面にコーティングすれば、骨との強固かつ迅速な結合に加え、抗菌性元素Xの徐放に伴う抗菌性の発現も期待できる。

歯科インプラント等の複雑な形状を有するデバイス上へのコーティングを念頭に、本研究ではゾルゲル・ディップコーティング法に着目した。しかし、ゾルゲル・ディップコーティング法では、コーティング膜と基板との密着力は数MPaと、ISO 13779-4で規格化されている基板との密着力(25MPa)よりも小さい。そこで、基板の前処理としてチタンへのNaOH処理⁽¹⁾を活用した。すなわち、NaOH処理によりチタン基板表面にTi-Na-OHゲル層を作製し、その上にSiO₂-CaO-X_mO_n系ゾルをディップ法によりコーティングすることで、化学的な結合を目指した。さらに、生体活性ガラス膜が完全溶解した後においてもTi-Na-O層は残存し、これがチタンの骨適合性を向上させることが期待される。

片面鏡面研磨を施した工業用純チタン(CP Ti)円板(φ13mm×1mm^t)を、10M NaOH水溶液に24時間浸漬することで表面にTi-Na-OHゲル層を作製した(図1)。NaOH処理により網目状のゾル層が形成されており、その厚さは約0.8mmであった。

コーティング材として80SiO₂-19CaO-1X_mO_n(mol%)組成の生体活性ガラスを用いた。ガラス原料としてオルトケイ酸エチル(TEOS)、硝酸カルシウムおよび添加元素Xの硝酸塩を、溶媒には水およびエタノールを用い、その比を変化させた。得られたゾル中にNaOH処理チタン基板を浸漬させ、各引抜速度でディップコーティング後、大気中873Kにて熱処理した。図2に、ゾル中溶媒の水/エタノール比およびディップコーティング時の引抜速度を変化させて作製したコーティング膜の表面および断面SEM像を示す。水/エ

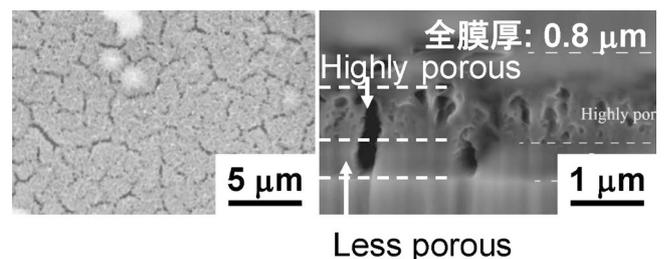


図1 NaOH処理+焼成後のチタン基板表面および断面SEM像。

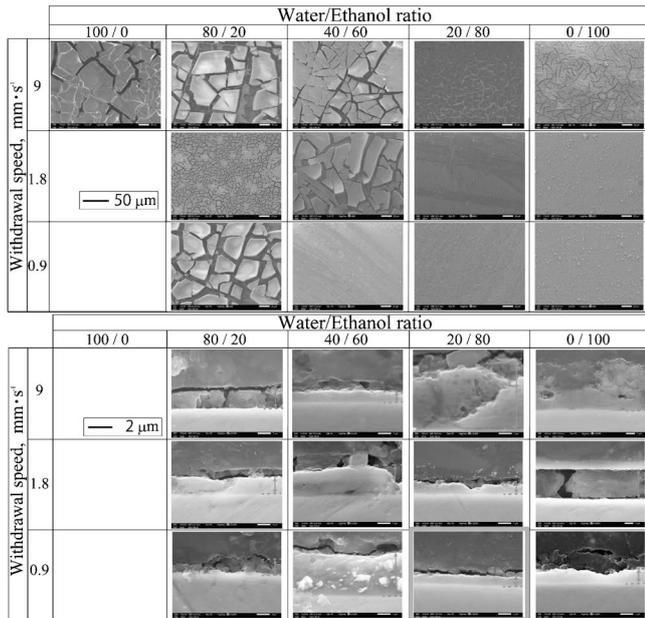


図2 ゴル中溶媒の水/エタノール比およびディップコーティング時の引抜速度を変化させて作製したコーティング膜の表面および断面 SEM 像。

タノール比20/80, 引抜速度 $0.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の条件において, 基板全体にクラックの無いガラス層を作製することができた. 薄膜 XRD 分析の結果, 短時間熱処理では NaOH 処理基板由来の Ti-Na-O 相と非晶質相が検出され, ガラス層が得られた. 一方, 長時間の熱処理ではガラス中の CaO と基板の Ti が反応して生成した CaTiO_3 相が検出されたことから, 熱処理時間も重要なパラメータであることが分かった.

得られたコーティング膜の断面 STEM 分析から, コーティング膜は二層構造を有していることが分かった. Inner 層からは Ca の濃化が確認された. Outer 層は NaOH 処理により形成した網目状 Ti-Na-O が SiO_2 -CaO 系生体活性ガラスにより充填されており, 機械的な嵌合もしていた. コーティング膜と基板との密着力をピン引抜法により測定したところ, 上記の最適条件にて作製したコーティング膜においては 40 MPa 以上の密着力を示した. Tris-HCl 溶液への浸漬試験により, Si, Ca および抗菌性元素 X の放出が確認され, 骨形成能の向上と抗菌性の発現が期待される.

参考文献

- (1) T. Kokubo et al.: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996), 1127-1129.
4. 成果の発表
1. Alexander Samuel, **Kyosuke Ueda**, Takayuki Narushima: "Preparation of bioactive glass layers on NaOH-treated Ti substrates via sol-gel dip coating method," 2022年度東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会「臨床応用へ向けたバイオマテリアルサイエンス」2022年10月26日

2. 上田恭介, Alexander M. Samuel, Julian Jones, 成島尚之: "NaOH処理チタン表面へのゾルゲル・ディップ法による生体活性ガラス膜コーティング," 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会 2023年3月10日
3. **Kyosuke Ueda**, Alexander Samuel, Takayuki Narushima, Julian Jones: "Synthesis of bioactive glass layers on NaOH-treated Ti using sol-gel dip-coating process," International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, THERMEC' 2023 2023年7月5日 (Invited)
4. Takuro Masuda, **Kyosuke Ueda**, Takayuki Narushima: "Synthesis of tantalum- and silver-codoped SiO_2 -CaO- P_2O_5 bioactive glasses by the sol-gel method," Biomaterials International 2023 2023年8月1日 (ポスター発表, Best Poster Award)
5. 本研究終了後の計画等

本研究においては, 密着力に優れるコーティング膜作製条件を明らかにすることができた. 加えて, 擬似体液中への抗菌元素の徐放も確認することができた. 一方, 抗菌性評価までは行うことができなかった. 今後は, 大腸菌を用いた抗菌性試験, 骨芽細胞(MC3T3)を用いた骨形成能評価および線維芽細胞(V79)を用いた細胞毒性評価を行う.

これまでの成果を発展させるために, 2023年9月には科学研究費補助金に申請予定である. さらに, 生体応用を念頭に, AMED, 橋渡し研究等に申請し, 基礎研究を継続しつつ, 企業との連携も進めていきたい.

6. 研究代表者

上田恭介(東北大学大学院工学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者)

成島尚之(東北大学大学院工学研究科)

Alexander Mammen Samuel(東北大学大学院工学研究科 修士課程2年)

増田拓朗(東北大学大学院工学研究科 修士課程1年)

「変形誘起ナノ双晶と酸化物分散強化を利用した高延性高強度アルミナフォーミング CoNiCrAl 合金の創製」

1. 研究期間: 2021年3月~2023年2月(2年間)
2. 研究の概要

耐熱超合金は, 耐食性と高温強度を確保するために, 1000°C 以上でのアルミナ被膜形成と安定した強化相の両方が必要になる. 高強度と高延性を同時に得ることは困難であり, 耐熱合金の常温での延性が低いことは, 材料の加工難易度を大きく高める. 本研究の目的は, 1200°C でも耐酸化性と高強度を維持し, 室温で高い延性を有する新しいアルミナフォーミング耐熱超合金を開発することである. 従来の炭化物や γ' 強化型 Co/Ni 系耐熱合金に Al を添加すると, 強度の低下を招くため, アルミナフォーミング材料になることができなくなる. 酸化物分散強化(ODS)型耐熱合金に第3元

素である Hf/Zr を添加することで、Al による強度低下の影響がなくなり、アルミナフォーミング高温合金となることが期待できる。室温延性について、変形誘起ナノ双晶の形成が促進されるため、CoCrNi 合金は室温でも伸び率60%の超延性が得られることがある。CoCrNi 合金に数%の Al 添加し、ODS 化によって1200°C以上の高温でも安定性の高い分散強化とアルミナフォーミングが得られるようになれば、室温延性強化機構だけではなく高温で強度と耐酸化性向上も併せ持つ新しい合金強化法を提示する。本研究は、高温用途への応用に向けた新しいエネルギー材料設計指針を提供できると考えられる。

3. 研究実施の概要

2021年度(1年目)

1年目は、実用材料を想定して $\text{Co}_x\text{NiCr}-x\text{Al}$ (at.%) - $1.5\text{Y}_2\text{O}_3-2.0\text{Hf}$ (wt.%) をベース組成とし、熱力学拡散状態図と酸化物マップ状態図を用いて Ni と Al 濃度をパラメータに生成する相の体積率とアルミナ形成を制御した成分設計を行なった。選定した合金の組成を **Table 1** に示す。メカニカルアロイニングと放電プラズマによる粉末の焼結処理、熱間圧延により、8種類の CoNiCrAl ODS 合金バルク材の試作が成功した。また、生成する相とそこでの元素濃度、酸化物粒子の形態を高分解 TEM 顕微鏡で解析した。特に、STEM や 3D アトムプローブ装置を用いて直径~10 nm で微細な $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 系複合酸化物が形成していることが明らかになった。東北大金研分析コアにある ICP 分析装置を利用して、試作された CoNiCrAl ODS 合金の成分を測定した。

2022年度(2年目)

(1) 機械的特性解析：アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の延性を向上させるために、Co-Cr-Al 酸化物分散強化型超合金の微細組織と機械的特性に及ぼす Ni 添加の効果を調べた。作製した ODS 合金における室温引張試験を行い、Ni と酸化物粒子添加の体積割合と強度の関係を定量

的に評価した。Ni を添加しない超合金の完全な脆性破壊と異なり、Ni 添加超合金は延性破壊を示し、Ni 含有量の増加に伴って延性が直線的に増加したとことが証明された (**Fig. 1**)。高分解能 TEM 顕微鏡を用いて引張試験後試料に変形した場合観察することにより、変形誘起マルテンサイト相変態によるナノ双晶形成および転位とナノ双晶・Y-Hf 酸化物粒子の相互作用が観察され、Ni 添加 Co-Cr-Al ODS 超合金の強度と延性の向上が実証された。微細構造の特性評価と機械的特性の結果に基づいて、塑性の増加に関するメカニズムを解明した[学術論文 *Materials Characterization*, 200, 2023 ; 金属学会講演 2件]。

(2) 耐高温酸化性評価：大気高温耐酸化試験を行い、選定した成分が高温環境にも優れていることを確認した。Co-20Cr-15Al(at%) ODS 超合金の大気中900°Cでの酸化挙動に及ぼす10, 20, 30 at%の Ni 添加の影響を系統的に調査した。Ni 添加は、初期酸化中の外側 θ -アルミナの成長と、長期暴露中の内側 α -アルミナの成長を抑制することにより、酸化速度を低下させたことを明らかにした。 θ -アルミナ層と α -アルミナ層の界面における Cr_2O_3 の生成は、Ni 含有量の増加とともに確認された[学術論文 *Corrosion Science*, 212, 2023 ; 金属学会講演 1件]。Ni 添加が Y-Hf 酸化物粒子の分散に及ぼす影響を発見し、関連するメカニズムを解明した。CoNiCrAl ODS 超合金におけるアルミナ被膜成長への $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Hf}$ 共ドーピングの影響についても調査し、関連する実験結果をまとめてジャーナルに投稿した[掲載済み, *Corrosion Science*, 227, 2024]。また、アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の微細構造と機械的特性に及ぼす $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Hf}$ 共添加の役割を解明し、その結果を *Materials Transactions* 誌に投稿する予定である。本研究で開発する ODS 合金では、Y-Hf 系酸化物分散粒子によるピンニング効果を付与することで、変形誘起ナノ双晶の減少を抑制することが証明された。

4. 成果の発表

大会発表

(1) 余 浩*, 近藤創介, 奥野泰希, 笠田竜太: Effect of Ni addition on the oxidation behavior and mechanical

Table 1 創製した CoNiCrAl 合金の成分.

No.	Co	Cr	Al	Ni	Y_2O_3	Hf
	at. %				wt. %	
1	Bal.	20	15	0	1.5	2.0
2	Bal.	20	15	30	1.5	2.0
3	Bal.	20	10	20	1.5	2.0
4	Bal.	20	20	20	1.5	2.0
5	Bal.	20	15	20	1.5	2.0
6	Bal.	20	15	10	1.5	2.0
7	Bal.	20	15	10	0	0
8	Bal.	20	12	20	0	0

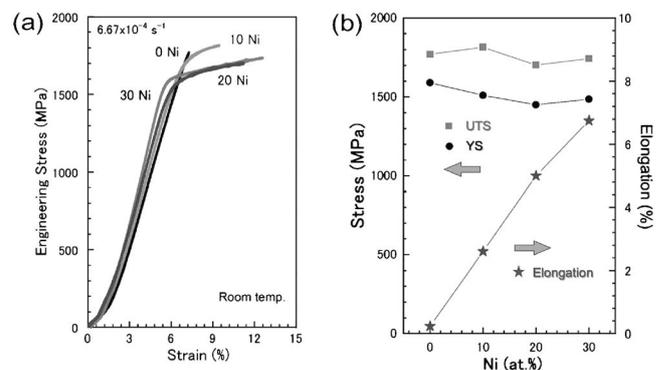


Fig. 1 CoNiCrAl ODS 合金の機械的特性に及ぼす Ni の影響：(a) 応力-ひずみ曲線；(b) 詳細な YS, UTS, 伸び率。

properties of Co-based oxide dispersion strengthened superalloys (一般講演) 金属学会2022年春期(第170回)講演大会

- (2) 余 浩*, 近藤創介, 笠田竜太: 高延性・高強度アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の開発(ポスター) 金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
- (3) 余 浩*, 近藤創介, 荻野靖之, 笠田竜太: Co-doping Y/Hf on the oxidation behavior of alumina-forming Co-based oxide dispersion strengthened superalloys (一般講演) 金属学会2023年春期(第172回)講演大会

論文投稿

- (1) Hao Yu*, Sousuke Kondo, Ryuta Kasada and Shigeharu Ukai: Effect of Ni addition on the microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Al oxide dispersion strengthened superalloys, *Materials Transactions* に2022年6月投稿, 7月末にリジェクトされた(受付番号: MT-M2022091). 当該論文は *Materials Characterization* にトランスファーして2023年4月にアクセプトされた: *Materials Characterization*, 200, 2023, 112892
- (2) Hao Yu*, Sousuke Kondo, Ryuta Kasada and Shigeharu Ukai: Influence of Ni content on the oxidation behavior of alumina-forming Co-based oxide dispersion strengthened superalloys at 900°C, *Corrosion*

Science, 2023, 212

- (3) Hao Yu*, Ryuta Kasada, Koji Inoue, Sousuke Kondo, Yasuyuki Ogino and Shigeharu Ukai: Contribution of Y2O3/Hf co-doping to alumina scale growth on oxide dispersion strengthened Co-based superalloy (*Corrosion Science*, under review)
- (4) The role of Y2O3/Hf co-doping on the microstructure and mechanical properties of alumina-forming Co-Cr-Al-Ni ODS superalloy, Submitted to *Materials Transactions*

5. 本研究終了後の計画等

東北大学金研に就職以来, 新たな ODS 合金の材料製造・加工プロセスの開発や材料特性に関する研究に携わっている。この中で, Al 添加型 ODS オーステナイト鋼の開発において, 従来の同種材料を超える高強度高耐腐食性が得られており, 本研究と同様に変形誘起双晶変形の発生が示唆された。このような中で, 変形誘起ナノ双晶による高強度化の高温限界と, 高強度化と高延性の同時付与に関する新たな合金設計指針の構築に対する興味が高まった。当該研究を申請内容として今後の助成の申請予定がある。

6. 研究代表者: 余 浩(東北大学)

7. 共同研究者(研究実施者)

笠田竜太(東北大学); 近藤創介(東北大学); 劉嘉瑞(東北大学); Wang Haoran(東北大学)



本 会 記 事

会 告	第88回定時社員総会開催案内	276
	第70回日本金属学会賞 候補者推薦依頼	276
	技術賞, 増本量賞, 谷川・ハリス賞, 功績賞, 研究技能 功労賞, 論文賞授賞候補者推薦依頼	277
	第19回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集	280
	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	281
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	281
	第5回日本金属学会フロンティア研究助成募集	282
	オンデマンド配信: オンライン教育講座	283
支部行事	次号予告	281 286
掲示板	行事カレンダー	284 287
会誌・欧文誌4号目次	新入会員	286 288

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
あたりあ・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)

第88回定時社員総会開催案内

第88回定時社員総会を下記の通り開催いたします。
社員総会の構成員は定款上の社員である「代議員」となります。

日 時 2024年4月25日(木) 13:30~13:50

場 所 エッサム神田ホール 1号館(東京都千代田区内神田3-24-5)および web

報告事項

1. 2023年度事業報告及び事業報告の附属明細書の報告の件

協議事項

- 第1号議案 2023年度決算承認の件
- 第2号議案 理事選任の件
- 第3号議案 定款改訂の件
- 第4号議案 会員に関する規程の改訂の件

問合先 (公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685 E-mail: secgnl@jimm.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募集しております。推薦書類提出締切日は、2024年5月7日(火)です。下記 Web フォームよりご推薦下さい。詳細は、あたりあ 3号214頁または、「ホームページ」→「各種賞」をご覧ください。

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

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。

問合先 (公社)日本金属学会 学会賞係 ☎ 022-223-3685 E-mail: award@jimm.jp

各賞推薦(自薦)のお願い

◎下記の各賞のご推薦をお願い申し上げます。ご推薦方法は、すべて Web フォームからできます。
是非、ご推薦下さい。この賞は2025年3月の授賞となります。

問合せ 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32 (公社)日本金属学会 各種賞係
☎ 022-223-3685 E-mail: award@jimm.jp

推薦締切 各賞共通 **2024年6月28日(金)**

第66回技術賞 推薦要領

主 旨 金属およびその関連材料に関する工業技術の進歩発展に貢献した者に授賞するものです。
受賞対象者は所属および年齢に制限が設けられております。

候補者の対象 2025年の4月1日時点で46歳以上かつ勤務先が民間企業の研究者・技術者。

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字内(英語の場合800字)以内で入力する。

2. 業績の概要と推薦理由：1,000字(英語の場合3,000字)以内にまとめ、入力する。

3. 論文リストおよび特許リスト

- ① 論文リスト：特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、論文題目、発表誌名、巻号頁、すべての著者を入力する。
- ② 特許リスト：特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

- (1) 工業技術の改良進歩などに大きな業績を残したか
- (2) 工業技術の改良進歩などに大きく貢献する特許を取得したか
- (3) 有用な技術を実用化したか
- (4) その技術の社会への影響度は大きいのか
- (5) その技術は社会に広まっているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/giju/sui/>

第31回増本量賞 推薦要領

主 旨 機能材料分野で卓越した新素材の創出または発見により貴重な研究業績を挙げて同分野の学理または技術の進歩発展に貢献することが大であると認められた者に授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられております。

候補者の対象 2025年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

※同じ年度の学会賞受賞者は候補者となりません。また、候補者の業績が、過去に候補者が受賞した谷川・ハリス賞と同一の業績と認められる場合は候補者となりません。

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字(英語の場合800字)以内で入力する。

2. 業績の概要と推薦理由：1,000字(英語の場合3,000字)以内にまとめ、入力する。

3. 論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、すべての著者を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

- (1) 機能材料分野で卓越した新素材の発明・発見をしたか
- (2) 当該分野で学理または技術の進歩発展に貢献したか
- (3) 当該分野で学術上の意味が大きい論文を発表したか
- (4) 当該分野で効果が大きい重要な発明をしたか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/masu/sui/>

第64回谷川・ハリス賞 推薦要領

主 旨 次の各号に該当する優れた研究業績で構造材料分野または高温プロセスに関連する金属および関連材料分野の学術または工業技術の発展に貢献することが大であると認められた者に授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられておりません。

- (1)鉄鋼，非鉄等金属の製錬・精錬
- (2)金属材料の熱処理に関連する研究
- (3)金属および非金属の耐熱材料に関する研究
- (4)構造材料分野またはその他高温プロセスにおける金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

候補者の対象 2025年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

※同じ年度の学会賞受賞者は候補者となりません。また、候補者の業績が、過去に候補者が受賞した増本量賞と同一の業績と認められる場合は候補者となりません。

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字(英語の場合800字)以内で入力する。

2. 業績の大要と推薦理由 1,000字(英語の場合3,000字)以内にまとめ、入力する。

3. 論文リスト ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計20編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、すべての著者を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

- (1) 構造材料分野で金属および関連材料の学術および工業技術に関して格段の業績をあげたか
- (2) 高温に関連する製錬・精錬，熱処理，耐熱材料，高温物性，高温における金属学等における金属および関連材料の学術および工業技術に関して格段の業績をあげたか
- (3) 当該分野で学術または技術の進歩発展に貢献したか
- (4) 当該分野で学術上の意義が大きい論文を発表したか
- (5) 当該分野で効果が大きい重要な発明をしたか
- (6) 金属学会の活動に貢献しているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/tani/sui/>

第83回功績賞 推薦要領

主 旨 金属およびその関連分野の学術または工業技術の進歩発達に寄与する有益な論文を発表したものとまたは有益な特許を取得したもので、しかも将来を約束されるような新進気鋭の研究者・技術者に授賞するものです。「学術」部門の受賞対象者には年齢制限が、「技術」部門の受賞対象者には所属の制限が設けられております。

候補者の対象

「学術」部門：受賞年度の2025年4月1日時点で45歳以下の研究者。

「技術」部門：企業の研究者または技術者

対象部門 学術部門，技術部門の2部門

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法

1. 推薦フォーム

- 推薦者資格を選択する。
- 入力項目は、全て必須。
- 応募部門：2部門から該当する部門を選択する。
- 最終学歴：卒業年次および学校名(学部名)を入力、また、大学院修了者は修了年次と大学名も併せて入力する。
- 本会活動への貢献：本会の委員会、シンポジウム企画、セミナー企画、論文投稿等の活動実績を300字(英語の場合800字)以内で入力する。

2. 業績の大要と推薦理由 1,000字(英語の場合3,000字)以内にまとめ、入力する。

3. 論文リストおよび特許リスト

- ① 論文リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し、計15編以内を選び、論文題目、発表誌名、巻号頁、すべての著者を入力する。
- ② 特許リスト：ページのヘッダに候補者名および勤務先名を明記し、特に主要な取得済特許の番号、題目、発明者、登録日を入力する。

※**学術部門**は、論文リスト計15編以内を入力する。**技術部門**は、論文リストおよび特許リスト計15編以内を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

学術部門

- (1) 創造性・独創性に富み、卓越した研究業績を上げているか
- (2) 学術の進歩につながる学術上特に優れた成果(論文等)を上げたか
- (3) 工業技術の発展につながる有益な発明をしたか
- (4) 将来更なる研究の発展が見込まれ、世界をリードする研究者に成長すると期待されるか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

技術部門

- (1) 新規性・進歩性の高い卓越した業績を上げているか

- (2) 工業技術の発展につながる特に優れた製品や製造方法等を開発したか
- (3) 工業技術の発展につながる有益な発明をしたか
- (4) 将来更なる発展が見込まれ、世界をリードする技術者に成長すると期待されるか
- (5) 金属学会の活動に貢献しているか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/kou/sui/>

第56回研究技能功労賞 推薦要領

主 旨 装置の製作、試料調整、測定及び分析などにおいて卓越した技術や技能を有しており、多年にわたり金属及び関連材料の試験及び研究や並びに開発に関する支援業務に従事してきた、いわゆる「かげの功労者」に対して授賞するものです。受賞対象者には年齢制限が設けられております。

候補者の対象

- 通算30年以上にわたり金属及び関連材料の試験及び研究並びに開発に関する支援業務に従事してきた方。
- 研究遂行上、かげの功労者として多年にわたり功績が著しい方。「かげの功労者」とは、装置の製作、試料調整、測定及び分析などにおいて卓越した技術や技能を有している方。
- 2025年の4月1日時点で50歳以上の方。

推薦資格： 本会支部長

※支部長以外の方が推薦を希望する場合には、支部長に依頼してご推薦ください。

推薦方法

1. 推薦フォーム
 - 推薦者資格を選択する。
 - 入力項目は、全て必須。
2. 推薦理由ならびに実務における功労：1,000字(英語の場合2,500字)以内にまとめ、入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

- (1) 試験および実験装置等の制作、試料の調整、測定および分析などにおいて卓越した技術や技能を有するか
- (2) 長年にわたり金属及び関連材料の試験及び研究並びに開発に関する支援業務に従事してきたか
- (3) 創意工夫や粘り強い取り組みをもって支援業務に従事してきたか

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/k/sui/>

第72回論文賞 候補論文推薦(自薦)要領

主 旨 前々年1カ年の会誌、欧文誌に掲載された論文中、学術上または技術上特に優秀な論文に対し授賞するものです。論文賞候補論文の推薦は会誌、欧文誌の「編集委員」または「当該論文の査読者」あるいは「代議員」の方々をお願いしております。また、より広く推薦していただくため、「著者本人」からの自薦も認めております。

候補論文の対象

日本金属学会誌：第87巻1～12号(2023年)掲載分

Materials Transactions: Vol. 64 No. 1～12(2023年)掲載分

注：次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

- (1) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」または「技術論文」のカテゴリーに属する論文であること。Materials Transactions 掲載論文は、「Regular Article」または「Technical Article」のカテゴリーに属する論文であること。
- (2) Materials Transactions に英文発表後に和訳して日本金属学会誌に投稿された論文、もしくは日本金属学会誌に発表後に英訳して Materials Transactions に投稿された論文ではないこと。
- (3) コピーライトが本会に帰属していること(本会に著作権を委譲している論文)。
- (4) 過去に本会の論文賞または新進論文賞を受賞していない論文であること。

推薦数の要件

- ① 推薦者は、同じ論文を複数の部門に推薦することはできない。
- ② 1名の推薦者がこの賞に推薦出来る論文数は、一部門につき1論文である。

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り。

- (1) 独創性に富んでいるか
 - ① 研究方法が独創性に富むか
 - ② 問題の取上げ方、考え方が独創性に富むか
 - ③ 新しい境地を開拓しているか
 - ④ 精緻な方法で行われているか
- (2) 発展性があるか
 - ① 方法、測定装置が他に広く利用されているか
 - ② 得られた結果が他の問題に大きく影響するか
 - ③ その方法をもってすれば新しい発展が期待されるか
- (3) 長年の懸案を解決したか
- (4) 他の追従を許さないほど広く深く研究されているか
- (5) 後続の研究につながる内容を含むか

推薦方法 下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。

- (1) 論文題名
- (2) 著者名
- (3) 掲載・巻・号・頁
- (4) 対象部門(物性、組織、力学特性、材料化学、材料プロセス、工業材料、環境・教育・歴史および新領域の中から選択)

選択された部門で選考されます。なお、推薦が複数ある場合は、選考委員長が最も適切な部門を決定します。

(5) 推薦理由

下記の項目について入力する。

○特長(日本語の場合は300字以内、英語の場合は800字(130語相当)以内)

次のいずれか又は複数の観点から記載する。

- 独創性・新規性
- 発展性
- 長年の懸案の解決
- 広く深く研究されているか

○学術的貢献度(日本語の場合は200字以内、英語の場合は500字(80語相当)以内)

関連分野に及ぼすインパクトについて、次のような

点から記載する。

- 論文の内容で招待講演を行った、または、招待講演の内容を含んでいる。
- 実用化、製品化につながる内容を含んでいる。
- 後続の研究につながる事が期待できる。

(6) 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2024年6月28日(金)

照会先 会誌・欧文誌編集委員会

E-mail: sadoku@jim.jp

推薦 URL <https://data.jimm.jp/jim/shou/ron/>

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400words程度)。

⑤研究内容と研究者として今後の抱負(英語で400words程度)。

⑥TMS Annual Meeting への参加・発表で期待される成果(英語で300words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@jimm.jp



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」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

推薦書提出期日 **2024年5月9日(木)**

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@jimm.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。

- 会議の名称(和文名・英文名)
- 会期
- 開催地・会場予定
- 会議の目的・特徴
- 日本開催の経緯と意義
- 計画概要
 - 協賛、後援団体

- 主要準備日程
 - 使用語
 - 参加予定国(国名・国数)
 - 参加予定者数(国内外)
 - 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
 - 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
 - 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)
 - 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)

詳細はまてりあ3号215頁またはホームページをご確認下さい。<https://jimm.jp> →「イベント」→「国際会議」
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

支部行事



2024年度春季講演会

[共催] 日本鉄鋼協会九州支部

日時 **2024年4月19日(金) 13:00~16:25**

オンライン開催(プログラム)

13:00~14:00 湯川記念講演会

半導体化学気相成長のプロセスモデリング

九州大学 教授 寒川義裕氏

プログラム

14:15~16:25 講演討論会

テーマ：計算的手法を用いた半導体・金属研究最前線

- 第一原理計算による次世代パワー半導体材料の原子レベルの構造および動的機構の解明
九州工業大学 大学院工学研究院 物質工学研究系 准教授 制野かおり氏
- 第一原理フェーズフィールド法による微細組織予測
物質・材料研究機構 構造材料研究センター計算構造材料グループ グループリーダー 佐原亮二氏
- 電子論計算に基づく鉄中の窒化物クラスター予測
島根大学 材料エネルギー学部 材料エネルギー学科 准教授 榎木勝徳氏

参加費 無料

参加申込先(後日 URL をご連絡いたします)

九州工業大学 堀部陽一

E-mail: horibe@post.matsc.kyutech.ac.jp

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。ご応募下さい。遵守事項等は、まてりあ3号216頁またはホームページ→研究助成をご参照下さい。

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(奨学寄付受付窓口の連絡等)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。

【募集から採択までのスケジュール】

2024年4月末 募集締切
5月 審査
8月 採択決定
9月～10月 助成金交付

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



オンデマンド配信：オンライン教育講座 「弾性異方性の考え方」

配信：2024年6月3日(月)～6月30日(日)

多くの力学特性や組織変化の基本的要因の一つである弾性異方性の基本的な考え方とその利用例を講義する。結晶構造の対称性と物性、巨視的な弾性と微視的な弾性の関係、弾性定数の測定方法、組織形成と弾性異方性について基礎から解説を行います。

講師

神戸大学教授 田中克志先生

1986年3月大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業，1991年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，同年3月工学博士(大阪大学)。同年4月京都大学工学部助手。2002年10月香川大学工学部助教授。2005年4月京都大学大学院工学研究科助教授。2007年4月同准教授。2010年10月神戸大学大学院工学研究科教授，現在に至る。

コーディネーター 物質・材料研究機構グループリーダー 上路林太郎

- カリキュラム
- 1 時限目 巨視的な弾性(フックの法則の一般化から対称性の影響まで)
 - 2 時限目 微視的な弾性(そもそもなぜ弾性が生じるのか原子間結合から考える)
 - 3 時限目 実在する結晶の弾性定数(金属から半導体までどのように弾性的特徴があるのか)
 - 4 時限目 弾性定数の測定方法いろいろ(異方性があると測定するのも一苦労)
 - 5 時限目 弾性異方性に寄与する力(何が異方性の大きさを左右するのか)
 - 6 時限目 弾性異方性が組織形成に及ぼす影響(固相反応の多くが弾性異方性の影響を受けている)

視聴期間 2024年6月3日(月)～6月30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 講座日以降割引料金*
正 員	20,000	15,000
学 生	8,000	6,000
非会員	40,000	30,000

(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6月10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 (公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

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



掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合せ先のみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

「まてりあ」とホームページに掲載；16,500円

ホームページのみ掲載；11,000円

〈新刊案内〉

会員による出版案内(書誌情報の掲載)

〈その他の記事〉原則として有料掲載。

原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。

原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)

E-mail: materia@jimmm.jp

公 募

◇物質・材料研究機構 定年制研究職(正職員)公募◇

公募人数

研究職：物質・材料一般(分野不問、女性枠あり)数名

分野指定公募(9分野)各1名

専門分野

研究職：

①物質・材料一般(材料工学、固体物理、材料化学、材料データ科学など、物質・材料に関する研究であれば分野を問わない。以下を専門とする応募者を歓迎；水素関連材料、蓄電池材料、量子マテリアル、半導体材料、人工知能材料、金属・無機材料、有機材料、バイオ材料、データ駆動型材料開発、先端材料解析技術)

②物質・材料一般(女性枠)

③電気化学デバイス材料・解析

④磁気冷凍システム

⑤循環型材料の開発

⑥金属 3D 積層造形

⑦次世代半導体デバイス

⑧ニューロモルフィック素子

⑨先端光電子分光

⑩放射光イメージング計測

⑪計算・データ駆動型材料設計

公募締切 2024年5月15日(水)

研究内容、応募資格、応募方法などの詳細は当機構のホームページを参照。

<https://www.nims.go.jp/employment/index.html>

問合せ先

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

国立研究開発法人物質・材料研究機構

人材部門 人材開発室

☎ 029-859-2555, E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

助 成

◇JFE21世紀財団

2024年度 技術研究助成 募集要項◇

公益財団法人 JFE21世紀財団

1. 助成対象となる研究

鉄鋼技術研究：鉄鋼材料、製造プロセス、鉄鋼副産物を対象とする基礎/応用研究

計測・制御・分析・計算科学・数値解析等で鉄鋼を対象とする関連技術や生産技術の研究を含む。

地球環境・地球温暖化防止技術研究：地球環境保全と地球温暖化防止を目的とした技術開発を対象とするエンジニアリング(工学)に関する基礎、応用技術の研究

*研究分野の範囲は、財団ホームページ掲載の募集要項別紙「研究分野分類表」をご覧ください。

2. 助成件数と助成金額

件数 28件(原則) (200万円/件)	鉄鋼技術研究 地球環境・地球温暖化防止技術研究	概ね14件 概ね14件
-------------------------	----------------------------	----------------

3. 研究期間

原則1年間(2025年1月研究開始・同年12月終了・2026年1月報告書提出) 但し、1年間を上限として延期・延長は可(その場合2027年1月報告書提出)

4. 応募資格

日本の国公私立大学または公的研究機関に勤務(常勤)する研究者であって国籍は問わない。なおグループでの研究の場合、代表研究者以外の共同研究者は3名以内で、大学院生および外国の大学、日本の他の大学や公的研究機関に所属する研究者も可とする。2021～2023年度の本研究助成を代表研究者として受領した者は、代表研究者としての応募はできない。

5. 申請の手続き

本財団ホームページ(HP)の申請様式に記入し、HP内の申請画面から財団に送信する。

財団 HP : <https://www.jfe-21st-cf.or.jp>

受付開始：4月15日(月) 締切：6月24日(月)

6. 審査・選考と助成研究(者)の公表

本財団委嘱の審査委員会による審査・選考を経て、財団理事長が決定し、9月末頃に応募者に結果を通知の後、財団HP等で公表する。

*詳細は財団 HP : <https://www.jfe-21st-cf.or.jp> をご覧ください。

*お問合せ先(財団事務局)

☎ 03-3597-4652 E-mail: zai21c@jfe-21st-cf.or.jp

お知らせ

◇第65回本多記念賞、第21回本多フロンティア賞 及び第45回本多記念研究奨励賞受賞者◇

公益財団法人 本多記念会

本多記念会は、令和6年2月2日開催の第197回理事会において、令和6年度の第65回本多記念賞、第21回本多フロンティア賞、第45回本多記念研究奨励賞の受賞者を決定しましたので、お知らせいたします。

なお、贈呈式は、令和6年5月24日(金)13時20分より、東京・神田 学士会館で行う予定です。

1. 第65回本多記念賞(本賞 金メダル, 副賞 200万円)

受賞対象研究	金属系構造材料の学理探求と合金開発
氏名	工学博士 三島 良直
現職	(国研)日本医療研究開発機構理事長

2. 第21回本多フロンティア賞(褒賞金 各50万円)

受賞対象研究	材料構造と非調和フォノン物性および電子物性の非経験的予測手法の開発
氏名	理学博士 常行 真司
現職	東京大学大学院理学系研究科教授

受賞対象研究	量子スピン液体における創発準粒子の研究
氏名	理学博士 松田 祐司
現職	京都大学大学院理学研究科教授

3. 第45回本多記念研究奨励賞(褒賞金 各30万円)

受賞対象研究	ナノ物質の対称性制御と量子力学的整流現象の開拓
氏名	博士(工学) 井手上 敏也
現職	東京大学物性研究所准教授

受賞対象研究	溶融塩と金属界面における反応制御による新規金属材料プロセスの開発
氏名	博士(工学) 大内 隆成
現職	東京大学生産技術研究所講師

受賞対象研究	室温スキルミオン磁性合金の開拓とトポロジカル物性の研究
氏名	博士(理学) 軽部 皓介
現職	理化学研究所創発物性科学研究センターユニットリーダー

受賞対象研究	界面スピン変換機能の開拓から有機分子材料における新規スピントロニクス機能の発現への研究展開
氏名	博士(理学) 近藤 浩太
現職	理化学研究所創発物性科学研究センター上級研究員

受賞対象研究	単結晶金属酸化物ナノワイヤ構造体の自在設計と新奇デバイス機能開拓に関する研究
氏名	博士(工学) 長島 一樹
現職	北海道大学電子科学研究所教授

書評

動かして理解する 第一原理電子状態計算 第2版

前園 了, 市場友宏 著

研究テーマをどのように発展させるかは、若手研究者の悩みの筆頭格であろう。評者はこれまでの研究で得られた知見を、(全くの初学状態であるが)第一原理計算の観点から解析してみたいと思い至ったときに本書と出会った。

本書は帯紙にある通り、「初学者が最速で実務者になるための入門書」という位置づけである。まず、付録の教材セットを使って密度汎関数法(DFT)のパッケージを動かして成功体験を積み、その後理論を振り返ることができるようになっている(本書では振り返りを「大人の修学旅行」と例えている)。加えて、内容を深めながら基礎理論の説明が繰り返される配慮もされている。このような全体の俯瞰と個別の理解を並行する構成により、出口や目標を見失わず、モチベーションが保たれるように工夫されている。

ダウンロードできる教材セットでは、例題に加えて、Linux環境の構築およびコマンドの実行方法といった初歩的

な部分も丁寧に解説されている。加えて、初学者が陥りがちなミスについても詳細なヒントが記載されており、学習意欲が停滞しないための工夫が随所に施されている。評者も全くの初学者であるが、本書の手引きに従って環境の設定からスタートして、ほとんどの例題を自分の手で計算することができた。まさに著者の狙い通り、成功体験を積むことで楽しみながら学習を進められたのである。

更に、学び方の勘所や自分の研究に第一原理計算を適用するための道筋についても、アドバイスが記載されている。評者が本手法を実務で有効に活用できるようになるには更に勉強が必要であるが、当手法を扱いたい初学者にとって、本書はその足掛かりとなるであろう。初学者に伴走してくれる教科書として、ぜひおすすめしたい一冊である。

(電気通信大学 篠原百合)

[2023年 菊版 森北出版 224頁 定価 3,740円]

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 88, No. 4 (2024)

—オーバービュー—

透過性赤外線レーザ注入による Si 中のポイドと亀裂の発生機構に関する電子顕微鏡観察

岩田博之 坂 公恭

—論 文—

17%Cr 添加フェライト系ステンレス鋼の耐酸化性に及ぼす Cu, Ni 添加および浸炭性雰囲気の影響

林 篤剛 平出信彦 濱田純一 井上宜治

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 65, No. 4 (2024)

—Regular Article—

Materials Physics

Synthesis and Characterization of Graphene Nanoplatelets Fabricated by Electrochemical Exfoliation Method for Conductive Adhesive

Fakfa Payayam, Sutawee Jomrieng, Charoenkwan Kraiya, Somchai Kiatgamolchai, Duangamol Tungasmita and Sukkaneste Tungasmita

Short-Range Ordering Structure Found in Pd₈₂Ge₁₈ Amorphous Alloy Determined from Anomalous X-ray Scattering (AXS) Data by Applying Reverse Monte-Carlo (RMC) Simulation Method

T. Kawamata, R. Hayashi, K. Sugimoto and K. Sugiyama

Mechanics of Materials

Effect of Silicon Addition on Microstructure, Hardness and Young's Modulus of Injection Molded AZ91D Alloy

Yasutoshi Hideshima, Fumiya Maeda, Tadao Fukuta and Koichi Ozaki

Effect of Graphite Addition on Microstructure, Mechanical Properties and Thermal Properties of Injection Molded AZ91D Alloy

Yasutoshi Hideshima, Fumiya Maeda, Tadao Fukuta and Koichi Ozaki

Materials Chemistry

Conversion of Debris-Treated Ash into a Cesium-Adsorbent Using Alkali Reaction

Takaaki Wajima

Corrosion Study of Aluminum 7075 Alloy in Cationic Aqueous Medium by Surface Analysis

Md. Saiful Islam, Masatoshi Sakairi, Akira Kaneko and Md. Shakhawat Hossain

Materials Processing

Durability of Dense Alumina Coating Deposited by Hybrid Aerosol Deposition under High-Speed Steam-Jet at Elevated Temperatures

Mohammed Shahien, Kentaro Shinoda, Masato Suzuki, Hideyuki Takagi and Norihiko Iki

The Effects of Alkaline Earth Metal Ions on the Crystal Growth of ZnO Using Layered Zinc Hydroxide Acetate as a Precursor

Yuri Honda and Haruhisa Shiomi

Combustion Foaming of Porous (Al, Fe)₃Ti with L₁₂ Ordered Structure

Asuka Suzuki, Terumasa Fujishiro, Naoki Takata and Makoto Kobashi

Engineering Materials and Their Applications

Suppression of Shrinkage Cavity Formation in Silicon Steel by Partial Non-Magnetization

Norihiko Hamada, Takashi Horikawa, Katsunari Oikawa and Satoshi Sugimoto

Estimating the S-N Curve by Machine Learning Random Forest Method

Nobuo Nagashima, Masao Hayakawa, Hiroyuki Masuda and Kotobu Nagai

Enhancing the Properties of Oxygen-Free Copper for High-Current Applications through Trace Element Additions

Tomomi Iihara, Yuki Ito, Kosei Fukuoka, Kenichiro Suehiro and Kazunari Maki

Improvement of the Sintering and Mechanical Properties of SiC Utilizing the Increased Milling Efficiency of Si Source Recycled from Si Sludge

Hanjung Kwon, Jaemin Song, Doyeon Lee, Jonghyuck Jeon and Jin-Young Lee

Environment

Estimation of the Increase Potential of Global Soil CO₂ Efflux by Surface Air and Soil Warming Based on the Mathematical Model Formula for Diurnal and Seasonal Variations in Soil Temperature

Salmawati, Yuichi Sugai and Kyuro Sasaki

Announcement

まてりあ第63巻5号 予告

〔紹介〕2024年春表彰

〔金属素描〕シリコン

〔学会賞受賞記念講演〕金属材料の組織制御と高性能化 堀田善治

〔本多記念講演〕先進構造材料の結晶塑性における新展開 —ハイエントロピー合金を中心に 乾 晴行

—他—

～編集の都合により変更になる場合がございます～

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
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
19	2024年度春季講演会(オンライン開催)(本号281頁)	九州支部	horibe@post.matsc.kyutech.ac.jp	
25	第88回定時社員総会(東京)(本号276頁)	日本金属学会	secgnl@jimm.jp	
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」(3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	
15~31	第436回講習会「ものづくりにおける生成AIの活用」(オンライン開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
16~17	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/	
18~11.2全(7回)	セラミックス大学2024(CEPRO2024)(オンライン開催)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyoiku@cersj.org https://www.ceramic.or.jp/ikyoku/cepro2024/index.html	
22~24	ナノ学会第22回大会(東北大)	ナノ学会	https://www.medphys.med.tohoku.ac.jp/nano22/index.html	
24, 31	第251・252回西山記念技術講座「今後激変することが予想される鉄源の確保に向けて」(大阪)(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2024/nishiyama251.html	
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	
27~29	トライボロジー会議2024 春 東京(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp https://www.tribology.jp/	
28~31	第59回真空技術基礎講習会(大阪)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/jpn/activities/18/detail.php?eid=00006	5.20
2024年6月				
3~30	オンデマンド配信：オンライン教育講座「弾性異方性の考え方」(本号283頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	
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 jsm-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@jcses.org http://www.jcses.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@jpsf.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	
18	機械材料・材料加工のシミュレーション・計測と力学(第4回：材料への治癒・修復機能付与)(オンライン開催)	日本機械学会	https://www.jsme.or.jp/event/24-27/	
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/	
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
2024年10月				
16, 30	第253・254回西山記念技術講座「最新シミュレーション技術の進歩と鉄鋼業への展開」(大阪)(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2024/nishiyama253.html	
2024年11月				
13~15	第65回高圧討論会(盛岡)	日本高圧力学会	TEL 070-5545-3188 touronkai65@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/65forum/	参加事前 9.13
15	第26回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 090-8024-7568 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
21	第75回白石記念講座 データ駆動型材料開発の最前線とその適用例(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/event/event2024/shiraishi75.html	
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

新 入 会 員

(2024年1月23日～2024年2月20日)

ユース会員

城戸良太郎 福井県立武生高等学校

久米くらら 愛知教育大学

松本光来 兵庫県立大学

正 員

青木豊広 日本アイ・ピー・エム株式会社

熊谷正芳 東京都市大学

谷田幸宏 京都府中小企業技術センター

小川祐平 国立研究開発法人物質・材料研究機構

真田一人

戸澤宏一 国立研究開発法人物質・材料研究機構

荻野勇紀 株式会社共立合金製作所

篠原康志 TPR 株式会社

堀川大介 田中貴金属工業株式会社

金在虎 福井大学

白藤司 三菱電機株式会社

米田隆志 株式会社ヨネダアドキャスト

学 生 員

伊藤鉄朗 大阪大学

佐藤衣吹 北海道大学

神田太郎 千葉大学

白田智也 北海道科学大学

◇◇ 事務局人事異動のお知らせ ◇◇

2024年4月1日付

谷山 明が事務局長に就任いたします。

どうぞ宜しくお願い致します。

2023, 2024年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

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

まてりあ 第63巻 第4号 (2024) 発行日 2024年4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 谷山 明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

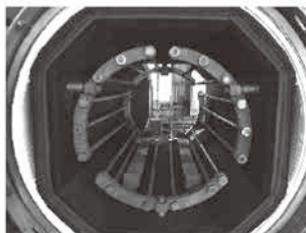
〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

高断熱+省エネ

URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- 回転式アルミ脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造

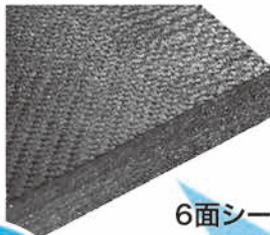
高温真空炉



カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト

CO₂削減



メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

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



チタンなど、 高融点金属の受託溶解は お任せください!

響いてこそ技術
SINFONIA

ガスアトマイズ受託溶解

高純度な金属粉末製造を実現

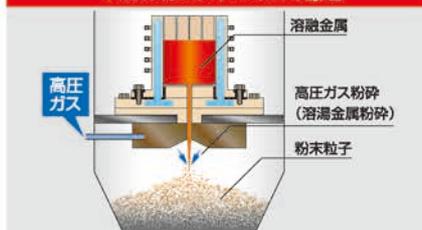
3種類のアトマイズ方式

3種類のアトマイズ方式をご用意!

- スカルガスアトマイズ方式
- 電極方式
- ディスクアトマイズ方式 **NEW**



スカルガスアトマイズの原理



高融点金属粉末の用途例

金属3Dプリンタ

航空機部品にも活用可能



金属成膜

スパッタリング

各種粉末
冶金製品

シンフォニア テクノロジー 株式会社

産業インフラ営業部

〒105-8564 東京都港区芝大門1-1-30 芝NBFタワー

☎03-5473-1832

受託溶解の
詳細はこちら



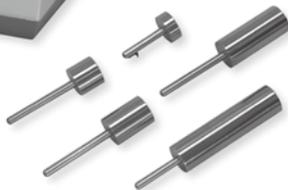


**研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!**
詳細はお問い合わせください。



自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

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



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

精密切断機 MINICUT 4000

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



試料埋め込み材料、アクセサリ

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

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリツチュ・ジャパン株式会社

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

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

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