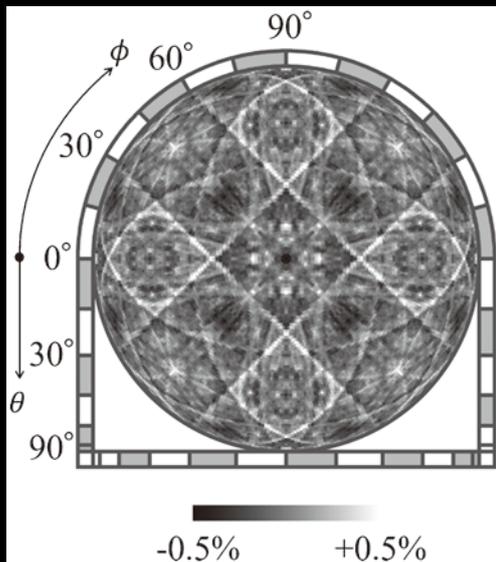


Materia Japan

まてりあ Vol.64

MTERE2 64 (1) 1~72 (2025)

No.1
2025



- 年頭のご挨拶
- 金属素描 ～カドミウム～

特集

「最先端量子ビームで切り拓く 熱電変換材料の研究最前線」

講義
ノート

固体相転移の熱力学と熱問題への応用
～第1回：固体1次相転移の熱力学再訪～

- 新技術・新製品
- はばたく
- スポットライト

1

2025
Vol.64
No.1

まてりあ

金属素描	No. 38 カドミウム(Cadmium) 藤田哲雄	1
巻頭言	年頭のご挨拶 榎 学	2
紹介	公益社団法人日本金属学会の組織と活動概況	4

特集「最先端量子ビームで切り拓く熱電変換材料の研究最前線」

企画にあたって

宮崎秀俊 藤井 進 山本知一 田中秀明 新里恵多 佐藤豊人 横井達矢	7
放射光硬 X 線光電子分光による熱電材料の電子構造解析 松波雅治	8
蛍光 X 線ホログラフィーによるホイスラー化合物熱電変換材料の高熱抵抗誘起 添加元素の局所構造解析 木村耕治 林 好一	13
熱電材料物質への X 線非弾性散乱の応用 筒井智嗣	18
電子顕微鏡によるマルチプル拡散法を用いた多元素組成空間における材料探索 焼結拡散マルチプル法を用いた多元素組成空間における材料探索 池田輝之 百合嶋隆太 趙 至洋 池田亜矢子	23
中性子線回折によるカルコパイライト熱電変換材料の微視的電子構造の研究 辻井直人 森 孝雄	28

講義ノート	固体相転移の熱力学と熱問題への応用～第1回：固体1次相転移の熱力学再訪～ 藤田麻哉	33
-------	--	----

熱力学は蒸気機関の効率運行に始まり、後に物理学に昇華したが、相転移論も基礎抽象から実践現象論まで発散し、また分野毎に硬直した慣習が蔓延る。本講義は熱現象を題材に“隣の分野と通じる相転移論”を紐解く。

新技術・新製品	繊維強化プラスチック成形体の補強部品“ぴったりくん®”の開発と応用 鈴木 勝 鈴木公夫 青山正義	41
	高磁力 EV 用ロータに資する珪素鋼板の部分非磁性改質技術の開発 濱田典彦 堀川高志 度會亜起 御手洗浩成 及川勝成 杉本 諭	44
	溶融したチタンから酸素濃度の低いチタンを直接製造する革新的技術の開発 上村 源 池田 貴 大内隆成 岡部 徹	47

はばたく	電子顕微鏡を通じて培った経験を活かして 尾中晃生	50
------	--------------------------	----

スポットライト	旭川の冬の気候を利用したペルチェ素子による発電の検討 内林虎雅 江花叶恋 鎌田廣貴 佐藤結斗 鈴木琢真	52
---------	--	----

本会記事	会告	56	次号予告	68
	支部行事	63	追悼	70
	掲示板	66	新入会員	70
	会誌・欧文誌1号目次	67	行事カレンダー	71

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、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 大型放射光施設 SPring-8 で取得した Ta 添加 Fe₂VAl の Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラム。
(木村耕治 林 好一 著 14頁 図3より掲載)

表紙デザイン：ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

複写をご希望の方へ

本会では、複写複製に係る著作権を学術著作権協会に委託しています。日本を除く国・地域で当該利用をご希望の方は、学術著作権協会ホームページ (<https://www.jaacc.org/en/>) にて、申請先をご確認下さい。複写以外の許諾（著作物の引用、転載、翻訳等）に関しては、本会へ直接お問い合わせ下さい。

Materia Japan

Volume 64 Number 1 January 2025

Contents

Sketch of Metals No. 38 Cadmium	Tetsuo Fujita	1
2025 New Year's Greeting	President of JIMM Manabu Enoki	2
Introductions	Organization & Activities of JIMM	4
Special Issue on "Frontiers of Research on Thermoelectric Conversion Materials Pioneered by Advanced Quantum Beams"		
PREFACE	Hidetoshi Miyazaki, Susumu Fujii, Tomokazu Yamamoto, Hideaki Tanaka, Keita Shinzato, Toyoto Sato and Tatsuya Yokoi	7
Electronic Structure of Thermoelectric Materials Investigated by Synchrotron Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy	Masaharu Matsunami	8
Local Structural Analysis Around a Dopant in Thermoelectric Heusler Compounds with Enhanced Thermal Resistance Using X-ray Fluorescence Holography	Koji Kimura and Kohichi Hayashi	13
Application of Inelastic X-ray Scattering to Thermoelectric Materials	Satoshi Tsutsui	18
Materials Search in Multicomponent Systems by Sintered Diffusion Multiple Method	Teruyuki Ikeda, Ryuta Yurishima, Zhao Zhiyang and Ayako Ikeda	23
Microscopic Investigation of Chalcopyrite-based Thermoelectric Materials Using Neutron Diffraction	Naohito Tsujii and Takao Mori	28
Regular Articles		
Lecture Notes A Lecture on the Thermodynamics of Solid-state Phase Transition and Application for Thermal Management Issues ~Revisit Tour to Thermodynamics of the Solid-state First-order Phase Transition~	Asaya Fujita	33
Novel Technologies and Products		
Development and Applications of Reinforcing Parts (Pittarikun®) for Fiber Reinforced Plastics Product	Masaru Suzuki, Kimio Suzuki and Seigi Aoyama	41
Development of Partial Non-Magnetic Improvement Process for Silicon Steel Sheet and its Application to Rotor Core	Norihiko Hamada, Takashi Horikawa, Aki Watarai, Hironari Mitarai, Katsunari Oikawa and Satoshi Sugimoto	44
Development of an Innovative Technology for Direct Production of Low-oxygen-concentration Titanium from Molten Titanium	Gen Kamimura, Takashi Ikeda, Takanari Ouchi and Toru H.Okabe	47
Portrait of Young Researchers Make Use of My Experience with Electron Microscopy	Koki Onaka	50
Spotlights Study of Power Generation by Peltier Elements Utilizing Asahikawa's Winter Climate	Koga Uchibayashi, Karen Ebana, Hirotaka Kamada, Yuito Sato and Takuma Suzuki	52

Published by THE JAPAN INSTITUTE OF METALS AND MATERIALS

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

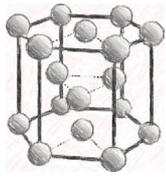
<https://www.jim.or.jp/journal/m/> (in Japanese)

©2025 The Japan Institute of Metals and Materials

How to Obtain Permission

The Japan Institute of Metals and Materials authorized Japan Academic Association For Copyright Clearance (JAC) to license our reproduction rights of copyrighted works. If you wish to obtain permissions of these rights in the countries or regions outside Japan, please refer to the homepage of JAC (<https://www.jaacc.org/en/>) and confirm appropriate organizations.

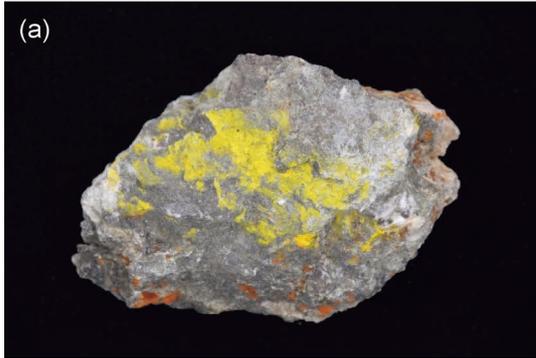
For obtained permission to quote, reproduce; translate, etc., please contact the Japan Institute of Metals and Materials directly in advance.



シリーズ「金属素描」

No. 38 カドミウム (Cadmium)

DOWA メタルマイン 藤田 哲雄



元素名：Cadmium，原子番号：48，原子量：112.41，電子配置：[Kr] 4d¹⁰ 5s²，密度：8.65 Mg·m⁻³(294 K)，結晶構造：六方最密(～594 K)，融点：594 K，沸点：1040 K⁽¹⁾，地殻存在量：0.08 μg·g⁻¹⁽²⁾【写真】(a)硫カドミウム鉱(α-CdS，秋田大学大学院国際資源学研究所附属鉱業博物館 写真提供)，(b)純カドミウム棒(ペンシル Cd)，(秋田製錬株式会社 写真提供)。

【歴史】ドイツの科学者 Friedrich Stromeyer により1817年に酸化亜鉛/炭酸亜鉛の中から黄色の不純物として発見された。酸化鉱石が Calamine (Latin 語で Cadmia) と呼ばれていたことにちなんでカドミウムの元素名が付けられた^{(3)–(5)}。カドミウムの鉱石としては Greenockite (α-CdS: 77.6% Cd) や Hawleyite (β-CdS) 等があるが、鉱床があまりにも小さいため工業的な重要性は無く、硫化亜鉛に微量成分として約0.2% 随伴するカドミウムが亜鉛製錬の副産物として採取されている^{(4)–(6)}。

【製錬】^{(4)–(7)} 蒸留法と電解法がある。蒸留法は煙灰等を硫酸に溶解し不純物を除去した後に亜鉛末を添加しスポンジ Cd を作り、これを溶融し減圧蒸留等によって高品位の金属 Cd を得る。電解法は硫酸溶液の不純物除去を行い純粋な硫酸カドミウム溶液を作ったのち、Pb アノード、Al カソードを用いて電解し金属 Cd を採取する。本邦では過去に11ヶ所(安中、飯島、茨島、細倉、三日市、神岡、三池、八戸、会津、播磨、宮古)で Cd の生産が行われていた⁽⁴⁾。現在では5ヶ所での製錬所まで整理されているが、蒸留法・電解法とも残っており、技術の継承がなされている⁽⁸⁾。

【特性(用途)】^{(4)–(6)} **電池材料**：Ni-Cd 蓄電池は最近 Ni-MH や LIB が主流となって代替品への転換が進んでいるが、過放電に強く(回復可能)、低温環境での電圧降下が少ない事を背景として、太陽光充電式ガーデニングライトや家庭用ソーラー防犯灯の普及により、需要の減少はやや落ち着いている⁽⁹⁾。**光電素子**：CdTe はバンドギャップ 1.44 eV の半導体で、CdS で挟み pn 接合型太陽電池として利用されている⁽¹⁰⁾。**原子炉制御棒**：中性子の吸収断面積が大きいため使用されている(Gd などのもっと高い数値を持つ材料への代替は行われていない)。**顔料**：CdS (黄色) や CdSe (橙/赤) 等が使われていたが、近年は殆ど無く、有機顔料等が進展している⁽¹¹⁾と推測される。

【毒性】⁽⁵⁾ Cd の慢性中毒としては、本邦では1955年10月に開催された第17回日本臨床外科学会における河野稔らによって発表された「所謂イタイイタイ病(富山県婦中町熊野地方風土病)に関する研究(第1報)」が最初である⁽¹¹⁾。近年は、汚染土壌復元、かん水管理による稲の栽培等の対策によって、本邦における Cd 摂取量は継続的に減少傾向にあり、現在では耐容摂取量を大きく下回っており、過剰に反応するレベルではないと思われる⁽¹²⁾。

【水素社会】2024年5月末に、水素社会推進法が公布された⁽¹³⁾。低炭素水素の供給や利用を促進し、脱炭素成長型経済構造への移行を図ることを目的とする法律である。そこで、約20年前に検討されたストラティファイド CdS 光触媒について再考したい。ストラティファイド光触媒は Cd を原料としたナノ粒子をカプセル状にしたもので、硫化水素を使って H₂ ガスのみを発生させる(O₂ ガスを発生させない)事に特徴がある。加えて、Pt が無くてもそれなりの H₂ ガスが発生するところが魅力である⁽¹⁴⁾。仮に炭素を少しは使っても良いというのであれば、製紙工場の Kraft プロセスが適用できる可能性があり、クローズド・サーキットを組むことが出来れば、今後大きく進展すると想像される。有害とされて忌み嫌われている Cd が水素社会で貢献できれば、この上なく嬉しい事である。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版，日本金属学会，丸善，(2004)。
- (2) R.L. Rundnick, S. Gao: “The Crust”, Elsevier Ltd. (2004), 1–64.
- (3) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典 2，共立出版，(1963)，457–459.
- (4) 田中忠平 監修：非鉄金属，産業新聞社，(1978)，225–232.
- (5) 日本化学会編：環境汚染物質シリーズ カドミウム，丸善，(1977)。
- (6) F. Habashi ed.: Handbook of Extractive Metallurgy II, Wiley-VCH, (1997), 869–889.
- (7) 吾妻潔ら編：非鉄製錬 金属工学講座 製錬編 I-3，朝倉書店，(1982)，131–135.
- (8) 日本鉱業協会技術部，操業系統図及設備能力，(2022)。
- (9) ニッケルカドミウム電池 HP
< https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-cadmium_battery#cite_note-3 >
- (10) 岡本 保：応用物理，**79**(2010)，404–407.
- (11) 河野稔ら：日本臨床外科医会雑誌，**17**(1956)，6.
- (12) 堀口兵剛：北里医学，**50**(2020)，77–85.
- (13) 経済産業省 総合資源エネルギー調査会-合同会議資料 < https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/suiso_seisaku/pdf/014_01_00.pdf >
- (14) 荒井健男ら：資源と素材，**119**(2003)，713–720.

次回！ 金属素描 No. 39 ゲルマニウム

年頭のご挨拶

公益社団法人 日本金属学会 会長 榎 学

新年、明けましておめでとうございます。皆様にはご健勝で新年をお迎えることとお慶び申し上げます。

工学をめぐる技術トレンドはかつてないほど目まぐるしい展開を見せており、生成 AI 技術の進展およびその社会実装による社会生活における行動変容が始まっております。またもう少し実現が先と思われていた量子コンピューティングによる応用も始まりを見せており、材料工学の諸課題への応用も進んでいくものと理解しております。また地球規模の気候変動に対応するためのカーボンニュートラル対策は、政策も含めて色々な議論を踏まえて多少の揺り戻しも起こしながら、全体としては多様な技術シーズを取り組んで着実に進歩しているものと思います。このような困難な社会課題の解決に対しては、我々の基盤である材料科学・工学だけでは立ち向かうことはできませんが、他分野科学技術との融合を図りながら、公益社団法人である本会としても社会的使命を果していくことが一層期待されております。そのためには、研究開発・イノベーション・社会貢献・人材育成の協業の観点から、本会のあり方や運営体制に関して学会としてのエコシステム実現の探索を引き続き行っていくことが必要かと思っております。



さて、2024年度秋期講演大会の講演申し込みの総数は前年より56件増の1062件となり、コロナ禍前の発表数に回復しました。やはり、対面での発表・討論を通じた交流に期待されるところが大きいものと思われます。特に、ポスター発表は319件と、前年秋の278件を40件以上も上回り、過去最多の発表件数となりました。また、今回も1600名を超える方々に参加申込みをいただいております。コロナ禍前の参加者数にまで回復しております。さらに高校生・高専学生ポスターは17件と前年比7件増と大幅に増加しました。発表者と参加者の討論の機会の増加により、特に今後の我が国の将来を担う若い人達との活発な議論により、これまで以上に盛況を呈する大会となったものと理解しております。研究成果の今後の展開だけでなく、人材育成における新たな展開を期待しているところです。

また、本会が目指している講演大会の国際化の方策の一つとして、秋期講演大会における国際セッションを実施していましたが、2024年度からは国際シンポジウムと呼称を改め、日本をはじめ、韓国、インド、オーストラリアに加え、インドネシア、台湾、タイからも講演者を招聘することにより国際的なシンポジウムを開催いたしました。これを契機として、特にアジア諸国との国際的な定期的交流が活発化し、この国際シンポジウムのさらなる拡大や、あるいは通常セッションにおける一層の国際化が進むものと期待しております。

また、国外の材料系学協会との連携につきましても、講演大会への相互派遣やシンポジウムの共同開催を行ってきました。韓国金属・材料学会(KIM)とは講演大会における会長の相互訪問・式典における挨拶を行ってまいりましたが、2024年度も共同シンポジウムである KIM-JIMM シンポジウムを秋の KIM 年次大会の際に開催し、活発な交流を行ったところです。例年通り米国 TMS とは JIMM/TMS Young Leader の相互派遣を進めるとともに、また ASM International との連携事業についても継続しております。TMS 会長および ASM 会長とは直接歓談の機会を得ましたが、今後のこれら学会との一層の交流の強化を確認したところです。また、我が国全体としてもさらなる交流の進展が期待されているインドとは、新たにインド金属学会(IIM)との連携を深めるために、秋期講演

大会に IIM の元会長にお越しいだくとともに、IIM の年次大会に本会から会長、国際交流委員長、事務局長を派遣して、国際交流を一層深めることを目的とした MOU 調印を行いました。今後 KIM-JIMM と同様な形での IIM-JIMM シンポジウムの定期的な開催が予定されており、両国の交流が飛躍的に発展する契機となるものと期待しております。会員の皆様にご協力をいただきながら、実質的な交流を有意義なものとするように交流計画を予定していきたいと思っております。さらに、他のアジア諸国との連携の強化も計画しておりますので、会員の皆様におかれましても引き続きご支援の程よろしくお願いいたします。このような国外学会との連携を通じて、本会のアジアでのプレゼンスの一層の向上を図っていきます。

また、このような国際化の流れの中で、外国会員の定義見直しを行いました。本会の目的および事業に賛同して入会した国内在住の個人を正員とし、外国在住の個人は外国会員とするように変更を行いました。また、大変心苦しいところではありますが、正員および外国一般会員の会費を2025年1月より改定することとしました。会費改定に伴い、正員も会報(まてりあ)の無料購読に加えて、Materials Transactions の電子ジャーナルを無料で閲覧できるようにしました。刊行事業は対外的には本会のプレゼンスを示す非常に重要な事業であり、特に歴史のある欧文誌である Materials Transactions の世界に向けた発信力を維持することが重要であります(2023年 IF は1.2)。学術誌のインパクトファクターのインフレ傾向には捕らわれることなく、良質な論文を提供する取り組みが重要かと考えます。会員の皆様におかれましては、是非長期的にインパクトのある論文を欧文誌に投稿して、さらに引用していただきますように、重ねてお願いする次第であります。また引き続きオンラインを併用した会員の活発な交流と教育講座等の実施を進めて、会員サービスを一層拡大していく予定であります。

若手研究者の研究活動のサポートとして、フロンティア研究助成事業を行っておりますが、2024年度は前年比1.5倍の15件を採択しました。今後も引き続き本会会員の研究を活性化する取り組みを進めていきます。一方、支部活動も本会の事業の中で大変重要な部分であります。支部活動においては日本鉄鋼協会の支部との共催事業も多いのですが、支部毎に事業内容や会員数などの事情が異なるため、共催事業の両会負担割合については、両会の支部間の議論の結果を尊重した形とする旨の申し入れを行いました。2025年度の各支部予算策定については、各支部における繰越金の有効活用を含めた予算案作成を依頼し、より一層円滑な支部活動を進めることができるようにサポートしていく予定であります。少子化による若年人口の減少に対する対策、ジェンダーに捕らわれない多様性を確保した人材育成は、現在日本全体で取り組むべき喫緊の課題であります。本会でも様々なレベルの議論や意見の収集により、また会員の皆様のお知恵やご協力のもとに、順次前進ができるように、様々企画を計画して行きたいと思っております。

本年も公益社団法人として、引き続き公益目的事業を公正かつ適切に推進して参りますので、会員の皆様に於かれましては厚いご支援のよろしくお願い申し上げます。

最後になりましたが、本会会員の皆様の益々のご健勝とご発展を祈念いたしまして年頭のご挨拶とさせていただきます。

2025年1月1日

公益社団法人日本金属学会の組織と活動概況

公益社団法人日本金属学会は1937年に創設され、2024年2月末時点の会員数は国内外合わせて4,605名、152団体で、金属及びその関連材料に関する研究成果を世界に発信する学会として活動を展開しています。組織図に示すように、最高議決機関である「社員総会」、業務執行決定機関の「理事会」、業務監査機関の「監事」の下で、「委員会」、「支部」、「事務局」により、学術誌や学術図書の刊行、講演会や講習会の開催、調査や研究、表彰や奨励の事業を行っています。

2024年は春期講演大会、秋期講演大会、研究集会を始め、ほぼすべての活動が対面に復帰しました。また、セミナーや講習会、会議等では、開催や参加に対する空間的、時間的な制約が少ないオンラインの利点を生かして対面との併用を継続しました。

刊行事業では、機関誌および学術図書類を刊行しています。会員の情報交換や啓発・教育を目的として、2024年も会報「まてりあ」を毎月刊行し、会員に配布しました。「講義ノート」、「実学講座」といった学びの支援や、「特集」、「最近の研究」、「新技術・新製品」等のホットな研究や開発に関する解説に加えて、近年は魅力ある会報を目指して、社会の中で見られる金属材料を紹介する「巻頭記事」、各金属元素の物理的や化学的特徴等を紹介する「金属素描」、物性等の金属にまつわる様々な数値をグラフにして可視化する「金属なんでもランキング!」、「“あのこと”のまてりあ」、「思い出の教科書、この一冊!」、「科学館めぐり」、優秀高校生ポスター賞等の受賞者に発表体験を通して感じたことなどを書いてもらう「スポットライト」、「先達からのお便り」、技術士の活動を紹介する「What's 技術士?」等の多彩な記事を掲載しました。

論文誌として、和文の学術論文誌「日本金属学会誌」および英文の学術論文誌「Materials Transactions」を毎月刊行して、研究成果を国内外に広く発信しています。Materials Transactions は日本の材料系15学協会と共同刊行しています。日本金属学会誌では年間約50編の論文を掲載していますが、近年は投稿・掲載数の減少が続いており、2024年も冊子を2号ずつ合併して発行せざるを得ませんでした。Materials Transactions では年間約300編の論文を掲載しています。Materials Transactions の2023年インパクトファクターは1.20となり、4年連続で1.2を越えました。

金属及び関連材料に関する専門書や教科書等の「学術図書類」を刊行しています。既刊図書の電子化を行って、一部は電子書籍として販売しています。また、電子化した図書は、一部を除いた37タイトルの電子書籍を会員へ無料公開しています。

講演会・講習会事業では、「講演大会」、「教育講座」、「シンポジウム」、「講習会」を開催しています。

最新の研究成果を発表・討議するとともに、会員間の交流を図ることを目的として、春秋2回の「講演大会」を開催

しています。2024年は春期講演大会を東京理科大学で、秋期講演大会を大阪大学で開催しました。春期講演大会は685件の講演、1,262名の参加が、秋期講演大会は1,055件の講演、1,772名の参加がありました。講演大会では受賞記念講演、特別講演、一般口頭講演、ポスター発表、高校生ポスター発表、公募シンポジウム講演、企画シンポジウム講演、国際シンポジウム講演、日本鉄鋼協会との共同セッション講演が行われました。学生の進路選択の参考にするために、春期講演大会では「ランチタイム学生キャリアサポートセミナー」を開催し、秋期講演大会では「企業ポスター展示」をポスター会場にて開催しました。また、会場では機器メーカー等による「機器展示」、「ランチョンセミナー」を開催しました。

若い世代に材料に関する関心を高めてもらうきっかけとするために開催している「高校生・高専学生ポスター発表」は、発表者の利便性を考慮して、対面とオンラインを選択して発表できるようにして2日間開催しました。春期62件、秋期17件の発表がありました。

「セミナー・シンポジウム」では、2022年から開始した「オンライン教育講座」を2024年は4テーマ開催しました。さらに、録画した講座の見逃し配信やオンデマンド配信を継続しました。「金属学会セミナー」は1件を開催しました。

「国際会議」はこれまでに25件を本会主催で開催していますが、2024年の開催はありませんでした。

調査・研究事業では、関連が深い専門分野の研究者や技術者が集う9つの「分科」で「調査研究委員会」の活動を行っています。ほかに、重要な運営に関する「企画委員会」や「戦略推進委員会」、「国際学術交流委員会」、「男女共同参画委員会」等が設置されています。

先端領域や学際的領域の研究を促進する目的で8件の「研究会」と2件の「若手研究グループ」が活動しており、「研究集会」等を開催しました。さらに分野を超えた取り組みを強化すべき課題に対して産・学が連携して取り組んでいくことを目的として、2022年に創設した「産学協創研究会」は、4テーマ(マテリアルズインテグレーション、カーボンニュートラル、アディティブ・マニファクチャリング、新材料・新機能創製)が活発に活動しています。また、学術・技術の発展や若手研究者の奨励を目的とした助成事業として「フロンティア研究助成」を行っており、2024年は15テーマの研究に助成金を交付しました。

国際学術交流活動として、米国 TMS との講演大会への相互派遣、韓国 KIM との共同シンポジウム開催を継続しました。さらに、インド・環太平洋諸国との連携を強化する目的の第3回「国際セッション(2024年より「国際シンポジウム」に改称)」を秋期講演大会で開催し、インド、韓国、オーストラリア、タイ、インドネシア、台湾、日本の講演者10名による講演発表が行われました。また、新たにインド IIM との国際交流相互協定を締結し、2025年から共同シンポジウムの開催を予定しています。

さらに、金属及び関連材料分野の振興に向けた材料戦略活動、次世代を担う人材の教育や育成を目的とした「人材育成」活動、女性の社会進出を支援するための「男女共同参画」活動を行っています。

表彰・奨励事業では、「学会賞」を始めとして、「各種賞」を授賞しています。

優れた研究や技術開発の成果を上げた者や当該分野の発展に寄与した者の表彰や、今後の貢献が期待される者の奨励を目的として、2024年も例年通り17件の表彰・奨励を行いました。また、1名の金属学会フェローを認定しました。

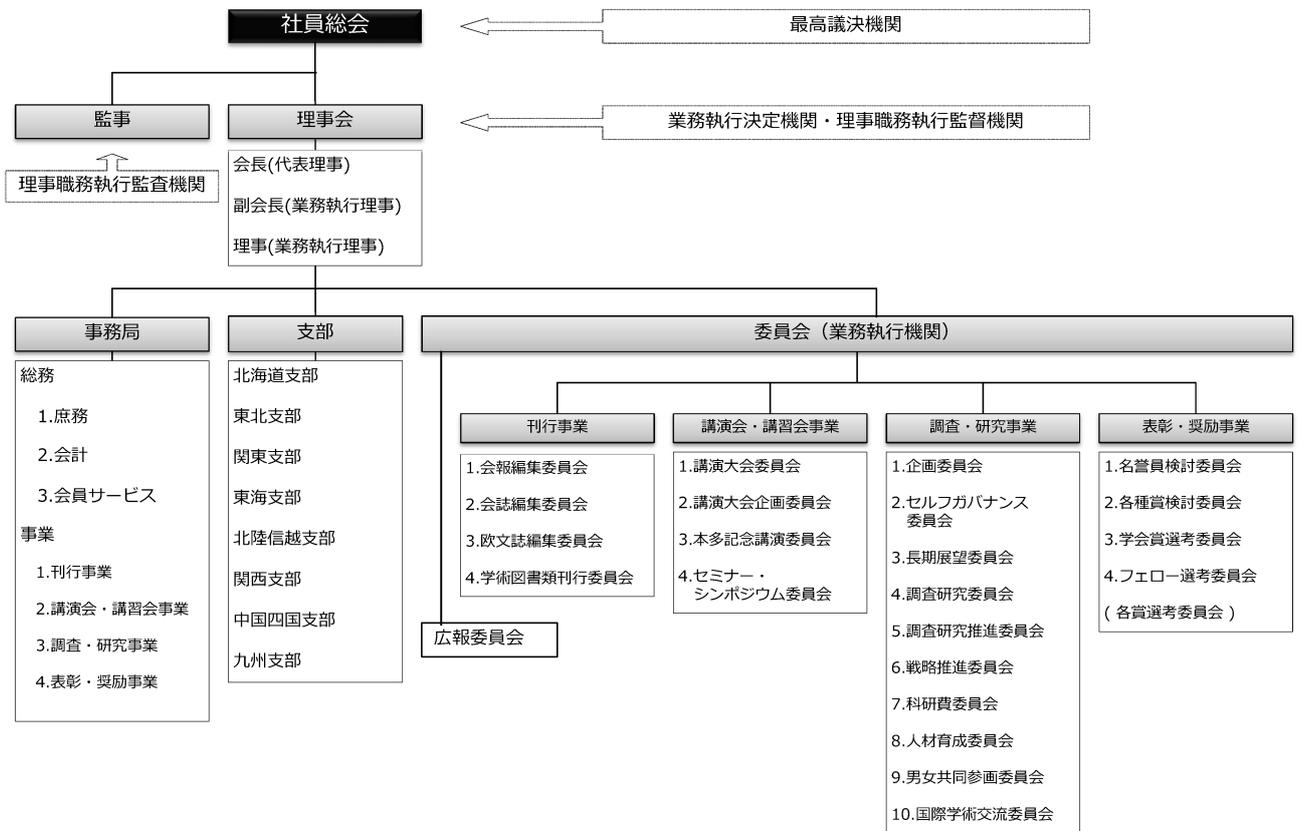
全国の8つの「支部」での活動も継続し、各支部で講演会、講習会、研究会などを活発に実施しました。

日本金属学会は21世紀の日本を背負って立つ研究者や技術者の入会を大いに歓迎します。会報「まてりあ」は、会員のみを提供されます。さらに、会員には、講演大会への会員参加費での参加及び登壇費の免除、刊行物の会員価格での購入、本会主催のセミナー・シンポジウム・講演発表会等への会員割引価格の参加等の特典があります。

また、小中高校生や大学3年生相当までの若い世代の皆さんに金属材料に関する研究や開発の世界に触れてもらい、金属材料の面白さを知ってもらうことを目的に、入会金・年会費無料の「ユース会員」を設けています。会員になるといういろいろな特典がありますので、会員の皆様のご子弟の方々にお知らせしていただき、ユース会員になっていただけるようにお勧めください。



 **公益社団法人 日本金属学会 組織図**





挑戦・柔軟・誠実
JFE スチール

JFEスチールは、常に世界最高の
技術をもって社会に貢献します。

サス鉄ナブル!



JFE スチール 株式会社

〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号(日比谷国際ビル) Tel.03(3597)3111
<https://www.jfe-steel.co.jp/>

未来を創る、メタルスタイリスト

福田金属箔粉工業株式会社

創業325年、わたしたちは常に最先端を追い続け、

1000種類以上の金属粉末、電解銅箔、多種多様な金属箔を製造・販売してきました。
PC やスマートフォンなどの情報機器、自動車、塗料、電化製品と幅広い産業分野へ製品を提供し、
あらゆる商品の「土台」を担っています。

ナノ粒子、積層造形用金属粉、高速信号用電解銅箔など、
これからは金属の箔と粉の可能性を探求し、産業や社会の発展に貢献していきます。

金属箔、金属粉の内部構造や表面形状を自由にデザインし、
より薄く、より微細な金属材料を創造する「メタルスタイリスト」。



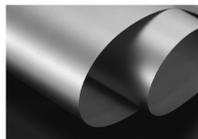
私たちと、金属の箔や粉を探求しませんか？

(研究者の配属は、京都市山科区・滋賀県東近江市です)

2026 年卒
エントリーはこちら！



2027 年以降卒
イベント等



京都工場
銅箔・電解粉・還元粉、他



滋賀工場
アトマイズ粉



ホームページ
技術情報



大同特殊鋼
Beyond the Special

すごい未来 特殊鋼と行こう!

CMはこちら!

JIMM Interviews

日本金属学会に所属する研究者の声を届けます

フロントランナー

Vol.01：宝野 和博先生

Vol.02：乾 晴行先生

Vol.03：coming soon...

未来を担う研究者たち

Vol.01：井田 駿太郎先生

Vol.02：松垣 あいら先生

Vol.03：coming soon...

金属研究にかける夢

Vol.01：三浦 永理先生

Vol.02：coming soon...

ユース・学生会員たちの挑戦

Vol.01：稲場 千怜さん

Vol.02：coming soon...

未来を担う研究者たち



次世代超高温材料の創生を目指して
井田 駿太郎先生

フロントランナー



金属材料の微細構造と特性の関係を理解し、
ものづくりに貢献する
宝野 和博先生

金属研究にかける夢



歯科材料、生体材料の研究で、人の役に立つ
ものづくりに挑戦する
三浦 永理先生

ユース・学生会員たちの挑戦



東京都立科学技術高等学校
稲場 千怜さん

未来を担う研究者たち



生物が持つ仕組みを活かして失われた体の機能
を修復する

フロントランナー



原子の配列とランダム性を見極め、金属材料
の強度・靱性を両立
乾 晴行先生

* 本会ホームページに掲載しております。是非ご覧ください。
<https://jimm.jp/activities/interviews.html>

放射光硬 X 線光電子分光による 熱電材料の電子構造解析

松波雅治*

1. はじめに

熱電材料の性能を向上させるためには、ゼーベック係数、電気抵抗率、および熱伝導度の三つのパラメータを最適化制御する必要がある⁽¹⁾。しかしながらこれらは互いに複雑に影響を及ぼし合っているため、温度変化や元素置換に対して単純に連動しないケースもあり、仮に何らかの方法で性能が上がったとしても原因がわからなければそれ以上の方向性は定まらないことになる。そのような場合には、これらの熱電特性を生み出す電子構造と関連付けて理解することが必要となる。最近では第一原理計算が比較的手軽に行えるようになってきたために、電子構造の情報は計算に任せることが多くなっている。しかしながら、現時点では計算によってあらゆる材料の電子構造が完全に再現できるわけではないので、実験的に電子構造を調べることの重要性はあまり変わっていない。この場合に筆頭となる実験手法は光電子分光(XPS = ESCA, または UPS)⁽²⁾であるが、熱電材料の研究分野においてはその普及があまり進んでいない印象を受ける。その主な要因としては光電子分光の実験手法の煩雑さとデータ解釈の任意性といった点が挙げられる。近年飛躍的な発展を遂げた硬 X 線光電子分光(HAXPES: Hard X-ray Photoemission Spectroscopy)は、通常の XPS を凌駕する高いエネルギー分解能、深い内殻準位が測定可能、オージェ成分がほとんど乗らない、ハンドリングの簡便性、といった優れた特徴をもつ。その中でも特に HAXPES の「バルク感性」は非常に強力で、難しい表面処理が必要ない(場合が多い)こと、データの任意性が少なくなること、といった点で機能性材料の研究に最適である⁽³⁾。この意味で次世代の熱電材料開発におい

ても重要な貢献ができるはずである。

本稿では熱電材料のバルク電子構造を明らかにすることを目的として行った HAXPES の二つの例として、高マンガンシリサイドと銀カルコゲナイドに関する研究を紹介する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。それぞれで研究の動機は異なるものの、p 型と n 型の典型的な熱電材料を取り上げているので、光電子スペクトルからどのような情報が得られ、どういった部分が議論の対象になるかという点に関しては、他の材料にも応用できると考えられる。特に放射光硬 X 線を用いることで価電子帯スペクトルの測定においても十分な強度が得られる点も強調したい。

なお本稿で扱う HAXPES 実験の結果は全て室温で測定されたものであるが、そのスペクトルを説明する際に「化学ポテンシャル」という用語は使わずに全て「フェルミ準位(E_F)」で統一している。これは厳密には正しくないが、光電子分光での慣習に倣ったものとしてご容赦頂きたい。

2. 高マンガンシリサイドの熱電特性に対する電子構造の影響

高マンガンシリサイド(HMS: Higher Manganese Silicides) $MnSi_\gamma$ ($1.73 \leq \gamma \leq 1.75$)は、低コストかつ無毒で高性能な熱電材料の候補の1つとして知られている。HMS の熱電特性については既に詳しい報告があるので参照されたい⁽⁶⁾⁽⁷⁾。典型的な非ドープ HMS においては、ゼーベック係数 $\sim 230 \mu V K^{-1}$ 、電気抵抗率 $\sim 2 m\Omega cm^{-1}$ 、熱伝導度 $\sim 2.5 W m^{-1} K^{-1}$ という値を示し、800 K での無次元性能指数 ZT は $0.3 \sim 0.45$ と報告されている。この ZT を向上させるために第一に考えるべきことは熱伝導度の抑制であり、そのため

* 豊田工業大学; 准教授(〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1)
Electronic Structure of Thermoelectric Materials Investigated by Synchrotron Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy; Masaharu Matsunami (Toyota Technological Institute, Nagoya)
Keywords: *electronic structure, photoemission spectroscopy, HAXPES (Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy), XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy)*
2024年9月24日受理[doi:10.2320/materia.64.8]

には重元素置換が有効であるが、HMSにおいて例えばMnに対するReの固溶限界は2.5 at%未満しかないという問題がある。これに対し我々は液体急冷法を用いることで $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ において不純物相の析出が見られない条件でReの固溶限界を10 at%まで拡張できることを示した。この方法により格子熱伝導度は抑制され、 $x=6$ の場合に ZT は900 Kで1を超えることがわかった⁽⁸⁾。ただしこの ZT の向上は格子熱伝導度の抑制だけが原因ではなく、ゼーベック係数に大きな変化がないまま電気抵抗率が低下したことも効いている。これは次の二つの点で異常である。一つは電気抵抗率とゼーベック係数はどちらもキャリア濃度に依存したトレードオフの関係にあるが、それが成立していない点、もう一つはReによるMnの部分置換によってランダムネスが増加し得る状況で電気抵抗率が低下している点である。したがってHMSにおけるRe置換による熱電性能の変化は、従来のリジッドバンドモデルでは説明できないため、フェルミ準位(E_F)付近の電子構造が何らかの形で変調されることを示唆している。

そこで本研究ではHAXPESによってHMSのバルク電子構造とそのRe置換依存性を解明することを目的とした。過飽和固溶体Re-HMSの試料については $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ は仕込み組成 $x=0, 4, 6$, および10で合成した多結晶試料を用いた⁽⁸⁾。HAXPESはSPring-8のBL46XUで行い、光子エネルギーは7940 eV、エネルギー分解能は250 meV、測定温度は室温に設定し、試料の清浄表面は真空中での破断によって得た。

図1にHAXPESによって得られた $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の価電子帯スペクトルを示す。Reを含まない試料($x=0$)のスペクトルはおおまかに2つの構造、すなわち -8 eV付近を中心とするブロードな構造と、 E_F 付近の鋭いピークから構成されている。バンド計算の結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と比較すると、前者のブロードな構造は主にSi 3s状態によるものであり、後者の E_F 付近のピークは主にMn 3d状態によるものである。Reを部分置換することによって出現する -2.7 eV付近のピークは、 x の増加とともに系統的に発達していることからRe

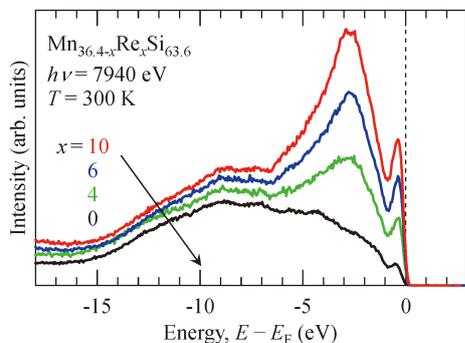


図1 HAXPESで測定した $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ ($x=0, 4, 6, 10$)の価電子帯スペクトル。スペクトル強度はSi 1s内殻ピーク(非表示)⁽⁴⁾の積分強度で規格化した。(オンラインカラー)

5d状態によるものであることがわかる。なおこのRe 5dのピーク位置はほとんど x に依存しない。

次に熱電特性を支配する E_F 付近に注目する。図2(a)は $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の価電子帯スペクトルの E_F 付近を拡大したものである。ここでは、約 $-0.2 \sim -0.5$ eVに位置するMn 3d状態のピークの高さで規格化して表示している。全てのスペクトルにおいて E_F に明確なフェルミエッジは見られないものの有限のスペクトル強度が観測されており、 $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ が全てp型であることと矛盾しない。価電子帯スペクトルは分解能を畳み込んだフェルミ-ディラック分布関数で割ることによって、図2(b)に示すような状態密度(DOS)の形に変換できる。Reで部分置換した試料($x=4, 6, 10$)についてはMn 3dピークにほとんど変化はないが、Reを含まない試料($x=0$)だけは、わずかに深いエネルギーに位置していることがわかる。この結果はMn 3dピークの積分強度がRe置換に依存しないと仮定すると、 $x=0$ でのみ E_F でのDOSが抑制されていることを示している。電気抵抗率は E_F 上のDOSに反比例するため、以上の解析により $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ の電気抵抗率の x 依存性、すなわちReのわずかな置換で大きく減少するが置換量には鈍感であること⁽⁸⁾を説明できる。

モットの理論によれば⁽¹¹⁾、ゼーベック係数は群速度と緩和時間のエネルギー依存性を無視したときに、 $\text{DOS}[D(E)]$ を用いて

$$S \sim \frac{-1}{D(E_F)} \left[\frac{\partial D(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

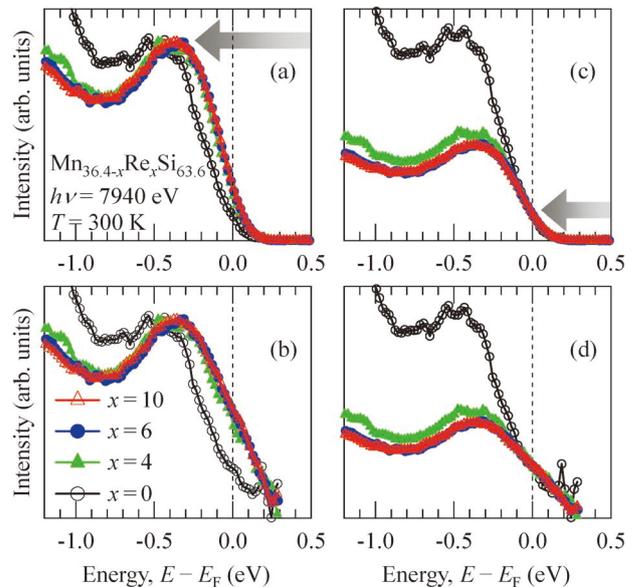


図2 (a) $\text{Mn}_{36.4-x}\text{Re}_x\text{Si}_{63.6}$ ($x=0, 4, 6, 10$)の価電子帯スペクトルの E_F 近傍の拡大図。スペクトル強度は $-0.2 \sim -0.5$ eVに位置するMn 3d状態のピークの高さ(矢印で表示)で規格化した。(b) (a)の価電子帯スペクトルをフェルミ-ディラック分布関数で割って得られたスペクトルDOS。(c) (a)と同じデータを E_F での強度(矢印で表示)で規格化したもの。(d) (c)から計算されたスペクトルDOS。(オンラインカラー)

と表されるため、 E_F 上の DOS と E_F での DOS のエネルギー微分を考慮する必要がある。この解析を行うために、図 2 (c) と (d) に示すように E_F での強度でスペクトルを規格化した。全ての DOS の E_F での傾きが負であることは、これらの試料が p 型であることと矛盾しない。またその傾向がよく重なっていることは x に鈍感なゼーベック係数の挙動とよく一致している。 E_F 上の DOS の大きさは Re 部分置換によって Mn 3d ピークが E_F に向かってシフトすることで増加するが、一方で同時に E_F での傾きは急になる。上式から明らかのように、ゼーベック係数においてこれら両方の効果は互いに相殺するため、結果として x に鈍感な挙動を示したと考えられる。以上の解析から、Re 置換 HMS における熱電特性の異常な挙動は、Mn 3d バンドのシフトによって説明できることが明らかになった。

最後に Re 置換により HMS の電子構造に変調を引き起こす原因について考察する。Re 5d ピークを含めた全ての内殻準位において明確な化学シフトは観測されていないため⁽⁴⁾、Mn の価数等の化学的性質は Re 部分置換によってほとんど変化しないと考えられる。それを踏まえると Re 部分置換によって Mn 3d ピークが E_F 側にシフトした原因としては、スピン偏極によるバンドの分裂が考えられる。このシナリオは Mn 3d バンドのシフトがわずかな Re 置換 ($x < 4$) で発生し、置換量には依存しないことを説明できる。実際に理論計算から HMS の小さな磁気モーメントを伴う弱強磁性の可能性が議論されている⁽¹⁰⁾。この点を明らかにするためには、Re 置換 HMS の磁気特性やスピン偏極バンド構造といった観点からの研究が必要である。

3. Ag_2X ($X = S, Se, Te$) における電子相関と電子構造

銀カルコゲナイド Ag_2X ($X = S, Se, Te$) は狭いエネルギーギャップ、一次相転移、高温相での超イオン伝導、 $X = S$ における金属的延性、 $X = Se$ および Te における巨大磁気抵抗といった興味深い性質を示し、熱電材料だけでなく様々な機能性材料の観点からも注目を集めている。このような Ag_2X の多彩な物性の起源を明らかにする目的で一般化勾配近似 (GGA) を用いた密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算が行われている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾。しかしながら、通常の GGA 計算では、例えば Ag_2S の格子定数の圧力依存性を再現できないことが知られている⁽¹³⁾。これを解決する方法として、1 つの Ag サイトに 2 つの電子を収納する際のエネルギーコストであるオンサイトクーロン相互作用 U を導入することがある。 Ag_2S の場合には、Ag 4d 電子としては比較的大きい値である $U = 4 \sim 6$ eV を考慮した GGA + U 計算により格子定数の圧力依存性が再現できると報告されている⁽¹³⁾。またこの U の値を参考にした GGA + U に基づく第一原理分子動力学シミュレーションが行われており、 Ag_2Se の超イオン伝導相における構造的および動的特性が説明されている⁽¹⁷⁾。当然であるが、パラメータ U の導入は構造的特性だけでな

く電子的特性にも大きな影響を与えるため、 U と電子構造の関係性を調べることは不可欠である。このような背景に基づいて、我々は HAXPES を用いて Ag_2X の電子構造の研究を行った。

Ag_2X ($X = S, Se, Te, S_{0.5}Se_{0.5}, Se_{0.5}Te_{0.5}, S_{0.1}Te_{0.9}$) の多結晶試料は自己発熱反応法と溶融法を用いて合成した。HAXPES は SPring-8 の BL09XU で行い、光子エネルギーは 8000 eV、エネルギー分解能は 250 meV、測定温度は室温 (全ての試料の低温相に相当) に設定し、試料の清浄表面は真空中での破断によって得た。電子構造計算は VASP コードで GGA + U を用いて行った。なお Ag_2X における電子構造計算と熱電特性の関係性に関してより詳細に検討した研究が行われているので参照されたい⁽¹⁸⁾。

図 3 (a) に HAXPES によって得られた Ag_2X の価電子帯スペクトルを示す。これらのスペクトルは電子構造計算との比較から次の 3 つの部分に分解できる。すなわち約 -10 ~ -15 eV に存在するピークはカルコゲンの s 電子、つまり S 3s, Se 4s, および Te 5s 状態によるものであり、約 -6 eV を中心とするメインピークは Ag 4d 状態によるものである。このメインピークから E_F までの構造は、Ag 4d, 5s 電子とカルコゲンの p 電子、つまり S 3p, Se 4p, および Te 5p 電子の間の混成状態によるものである。これらのスペクトル形状は X の置換によって系統的に変化しており、固溶体 $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$, $Ag_2Se_{0.5}Te_{0.5}$, および $Ag_2S_{0.1}Te_{0.9}$ のスペクトルは母物質のスペクトルの重ね合わせによって大まかには説明できる。

次に E_F 付近の構造を詳しく見てみると、いずれのスペクトルにも金属の場合に現れるフェルミエッジは観測されず、スペクトルの立ち上がりが E_F から離れたエネルギー位置に

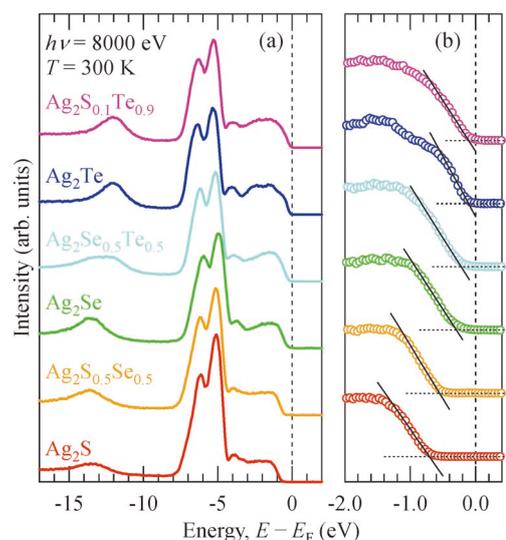


図 3 (a) Ag_2X の価電子帯スペクトル。スペクトル強度は -16.5 eV 以上のエネルギー範囲での価電子帯の積分強度で規格化した。(b) VBM 付近の拡大図。VBM はベースラインとリーディングエッジの交点によって決定した。(オンラインカラー)

存在している．この事実は，全ての試料が n 型半導体としての性質をもつことと符合する．スペクトル強度が観測されないエネルギー幅とエネルギーギャップの大きさを比較するために，図 3(b) に示すように，HAXPES スペクトルにおける立ち上がり（リーディングエッジ）を価電子帯の上端（Valence Band Maximum: VBM）として見積り，その値と E_F とのエネルギー差を評価した．これらの値と電気抵抗率⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾および GGA + U 計算から評価されたエネルギーギャップの大きさを比較した結果を図 4 に示す．電気抵抗率から求められたエネルギーギャップの大きさは，2 つの異なるグループ間で非常に近い値を示しており，またそれらの値は我々の GGA + U 計算の値ともよく一致していることがわかる．一方で HAXPES スペクトルから評価した VBM- E_F 間のエネルギー差に関しては，特に Ag_2S の場合において顕著な不一致が見られる．この点については後述する．

図 5 に Ag_2X の HAXPES スペクトルと GGA + U 計算による状態密度の U 依存性を比較したものを示す． $U = 0$ eV

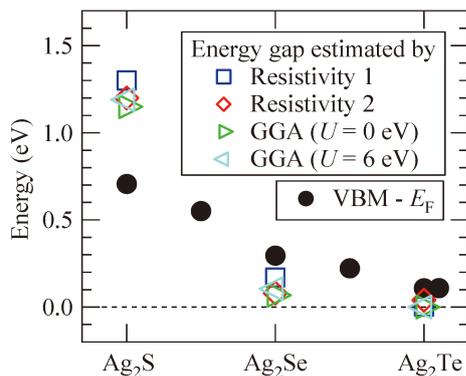


図 4 HAXPES から評価したフェルミ準位と VBM の間のエネルギー差と，GGA + U 計算および電気抵抗測定 (Resistivity 1⁽¹⁹⁾, Resistivity 2⁽²⁰⁾) から評価したエネルギーギャップとの比較．右端のデータは $\text{Ag}_2\text{S}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ のもの．(オンラインカラー)

について示した $\text{Ag } 4d$ の部分 DOS との比較から，メインピークは $\text{Ag } 4d$ 状態が支配的であることが確認できる．このメインピークは， U の値の増加とともに低エネルギー側へとシフトする．全ての試料において U が 4~6 eV の場合に HAXPES スペクトルをよく再現していることがわかる．これらの U の値は，以前に報告された格子定数の圧力依存性を再現するために用いられた値⁽¹³⁾と一致しており，その妥当性を保証すると同時に電子構造を再現する際にも U を考慮しなければならないことがわかった．他の Ag を含む系に関しては，例えば Ag 単体⁽²¹⁾や AgGaO_2 , AgO_2 ⁽²²⁾ に対する HAXPES や XPS によって U の値が 2~4 eV と推定されており，これらと比較して Ag_2X は比較的強い U が働いていることになる．

ここで重要な点は，図 4 に示してあるように，計算から評価されたエネルギーギャップの大きさは U にほとんど依存しないことである．実際，図 5 に拡大して示した計算による E_F 付近の電子構造においても $\text{Ag } 4d$ メインピークとは対照的に U の違いによる大きな変化は見られない．すなわち， U による影響は電子輸送特性においてはそれほど重要ではないことを示している．この少々変わった U 依存性は Ag_2X 特有の性質である可能性もあるが，一方でそもそも DFT 計算において $4d$ 電子に関する電子相関をどのように扱うべきかという基本的な問題に帰着すると考える方が自然かもしれない．

最後に， Ag_2X の電子構造と熱電特性の関係について議論する．前述したように Ag_2S については，図 4 に示したように，HAXPES スペクトルの VBM- E_F 間のエネルギー差と報告されているエネルギーギャップの値のズレが大きいことから， E_F が伝導帯の下端に位置していないことが示唆される． Ag_2S のゼーベック係数は，室温で 1 mV/K を超える大きな絶対値を示すことから⁽²³⁾， E_F はエネルギーギャップの中央付近に位置しており，伝導帯の下端からはエネルギー的に離れていることを示唆している．一般的に ZT の最大値は

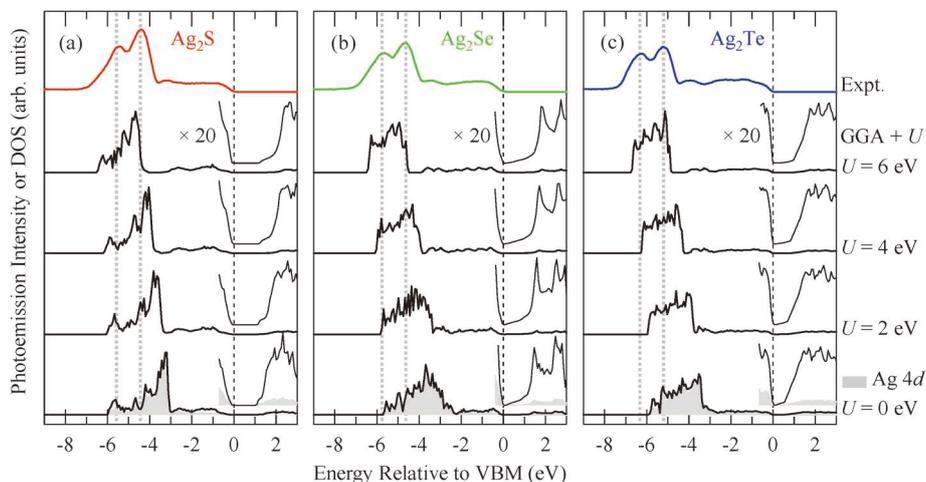


図 5 Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te における価電子帯スペクトルと GGA + U 計算から求めた DOS との比較．横軸は VBM を基準としている． $U = 0$ については $\text{Ag } 4d$ 部分 DOS も示してある．(オンラインカラー)

蛍光 X 線ホログラフィーによるホイスラー化合物 熱電変換材料の高熱抵抗誘起添加元素の局所構造解析

木村 耕 治¹⁾ 林 好 一²⁾

1. はじめに

材料の機能性は、しばしば異種元素を添加することで発現する。熱電変換材料であれば、元素添加によって pn 制御や熱伝導率の抑制などが可能であり、高い性能を有する材料を探索する上で最も基本的なアプローチと言える。添加元素の効果を深く理解するには、原子レベルの構造情報が必須である。しかし、よく行われている X 線回折実験では、母材のシグナルが支配的となり、添加元素に関する詳細な構造情報を抽出するのは難しい。そのため、添加元素に関する構造を選択的に取り出すことのできる手法が求められる。

蛍光 X 線ホログラフィーは、物質中の添加元素の周りの原子配列を 3 次元的に可視化できる強力な構造解析手法である。これまで、Zn と Y を添加した Mg 合金中のクラスター構造⁽¹⁾⁻⁽³⁾や Ti 合金における β 相安定化元素である Nb 周囲の bcc に類似した原子配列⁽⁴⁾など、様々な構造を明らかにしてきた⁽⁵⁾。

本稿では、蛍光 X 線ホログラフィーの原理や特徴を説明した後、この手法を第四元素を添加した Fe₂VAl ホイスラー化合物熱電変換材料に適用した研究⁽⁶⁾を紹介する。

2. 蛍光 X 線ホログラフィーの原理と特徴

図 1(a) (b) に可視光および蛍光 X 線によるホログラフィーの概略図を示す。可視光の場合、図 1(a) のように物体に散乱された光(物体波)と散乱されずに通過した光(参照波)との干渉パターンを記録する。この干渉パターンはホログラムと呼ばれ、これに参照波を照射すると元の物体の三次元像を

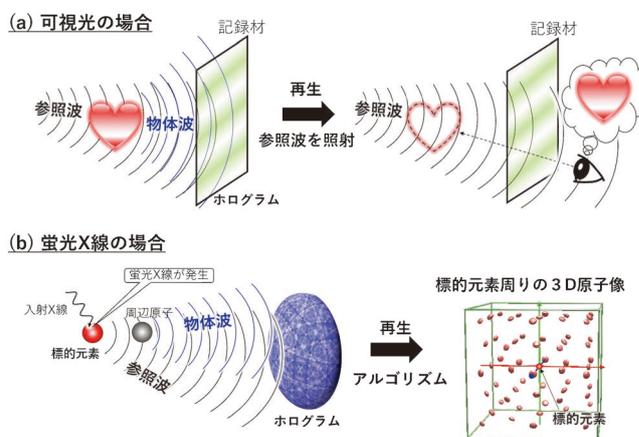


図 1 (a) 可視光および (b) 蛍光 X 線によるホログラフィーの概略図。(オンラインカラー)

再生することができる。一方、蛍光 X 線ホログラフィーではまず図 1(b) のように試料に X 線を照射して標的要素から蛍光 X 線を発生させる。蛍光 X 線が周囲の原子に散乱された波を物体波、散乱されずに通過した波を参照波とみなし、両者の干渉パターン、即ち蛍光 X 線ホログラムを記録する。得られたホログラムに像再生アルゴリズムを適用することで、標的要素周りの 3 次元原子配列を再生することができる。原子像再生の詳細については、文献(7), (8)を参照されたい。

なお、蛍光 X 線の代わりに、X 線を照射して発生する光電子を利用する手法は光電子ホログラフィー⁽⁹⁾、中性子線を照射して発生する即発 γ 線を利用する手法は中性子ホログラフィー⁽¹⁰⁾と呼ばれている。これに加えて電子顕微鏡内で電

* 名古屋工業大学; 1) 助教 2) 教授 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

Local Structural Analysis Around a Dopant in Thermoelectric Heusler Compounds with Enhanced Thermal Resistance Using X-ray Fluorescence Holography; Koji Kimura and Kohichi Hayashi (Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Keywords: X-ray fluorescence holography, Synchrotron radiation, Thermoelectric materials, Heusler compounds, Thermal conductivity

2024年9月6日受理[doi:10.2320/materia.64.13]

子線を照射して発生する蛍光 X 線を利用する逆光電子ホログラフィー⁽¹¹⁾という手法もある。これらの手法は、原子分解能ホログラフィーと総称される。各手法の特徴は、文献(8)にまとめられている。

蛍光 X 線ホログラフィーは、特定元素周りの 3 次元原子配列を、構造モデルを前提とせずに再生できる点に強みがある。X 線回折法や広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定では、3 次元構造を得るには、モデルを仮定して実験データにフィッティングする必要がある。蛍光 X 線ホログラフィーではこれらの手順無しに直接三次元原子像が得られるため、前もって予測することが難しいような特異な原子配列の発見につながる 경우가多く⁽¹²⁾、この点が蛍光 X 線ホログラフィーによる構造解析の醍醐味である。一方、蛍光 X 線ホログラフィー測定には単結晶試料が必要であるという制約もあり、複数手法を相補的に利用することが重要である。

3. 蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置

図 2(a) (b)にそれぞれ蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置の写真および概念図を示す。ホログラム振動の振幅は、蛍光 X 線の強度の約 0.1% 程度と非常に微弱であるため、実験には高強度の X 線を発生可能な放射光 X 線源が必要である。我々は主に SPring-8 や Photon Factory などの放射光施設で実験を行っている。図 2(b)に示すように、試料は θ と ϕ の二軸で回転するゴニオメータ上に設置する。試料に X 線を照射し発生した蛍光 X 線を湾曲したグラフィイト分光結晶で分光・集光し、 θ と ϕ を回しながら検出器にて計測する。この分光結晶が本装置の肝であり、放射状に放出される蛍光 X 線を検出位置に集光することで、高い効率で蛍光強度を測定することができる。これにより、 θ と ϕ の関数として二次元の蛍光強度マップが得られるが、これが蛍光 X 線ホログラムに相当する。試料と分光結晶および分光結晶と検出器の間の距離を変化させることで標的とする元素の蛍光 X 線を自由に選択することが可能である。なお、K より軽い元素については、蛍光 X 線のエネルギーが低く空気によ

る吸収が大きくなるため計測は難しいが、K 以上の原子番号の元素についてはすべて測定することができる。

4. Fe₂VAl ホイスラー化合物熱電変換材料への応用

Fe₂VAl は、高いパワーファクターを有し資源性の優れた元素から構成されるため、環境調和型の熱電変換材料として有望である。一方で、熱伝導率が高いため、様々なアプローチによってその低減が試みられている⁽¹³⁾。中でも、元素添加は最もよく用いられる手法である。

多くの添加元素の中で、Ta 添加による効果は顕著であり、最大で 85% 程度の熱伝導率低減が報告されている⁽¹⁴⁾。これには格子による熱伝導率の減少が寄与している⁽¹⁴⁾。そこで、我々は Ta を添加した Fe₂VAl に蛍光 X 線ホログラフィーを適用し、Ta 周りの原子配列を詳細に解析した⁽⁶⁾。

蛍光 X 線ホログラフィー実験は、チョクラルスキー法で育成した Fe₂(V_{0.95}Ta_{0.05})Al 単結晶を対象として実施した。

図 3 に、Ta を添加した Fe₂(V_{0.95}Ta_{0.05})Al の Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラムを示す。実験は、SPring-8 の BL13XU で実施した。入射 X 線のエネルギーは 11.4 keV である。図を見て分かるように、定在波線 (電子線における菊池線に相当) と呼ばれるパターンが明瞭に観測され、質の高いデータが得られたことが確認できる。同じ試料について置換元である V に関しても、Photon Factory の BL6C において蛍光 X 線ホログラフィー実験を行い、K α 線の蛍光 X 線ホログラムを同様に計測した。

図 4(a) (b)に、それぞれ V-K α 線および Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラムから再生した原子像を示す。各図の下部に Fe₂VAl のホイスラー構造を示しているが、そこに表示しているように標的要素から見て一つ上の Fe の面を再生した。原子像再生には Barton 法⁽¹⁵⁾と呼ばれるフーリエ変換に基づく手法を用いた。いずれの元素においても、結晶構造から予測される○の位置に明瞭な原子像を観測することができた。

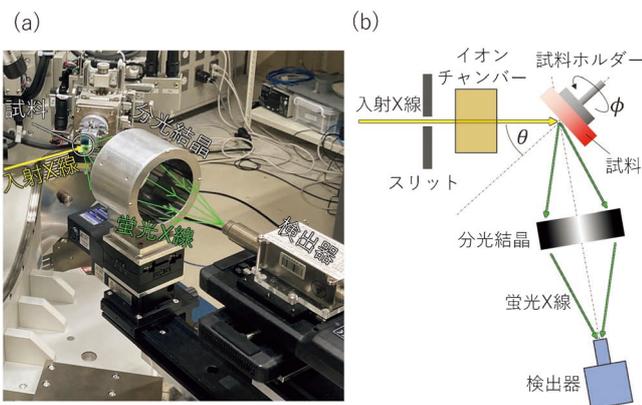


図 2 蛍光 X 線ホログラフィーの実験装置。(a) 写真および (b) 概念図。(オンラインカラー)

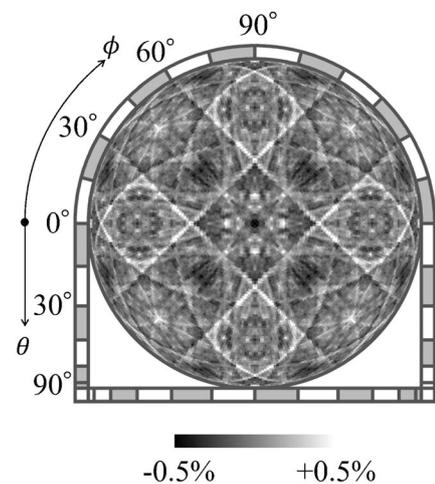


図 3 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})Al の Ta-L α 線の蛍光 X 線ホログラム。入射 X 線は 11.4 keV。

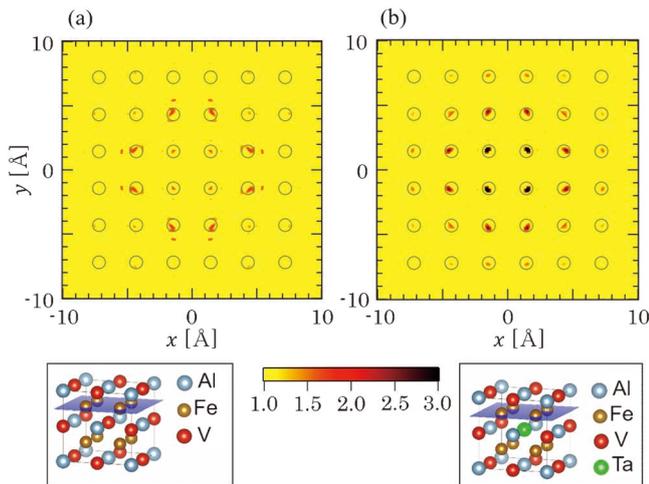


図4 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})Alにおける(a) Vまわりと(b) Taまわりの原子像. いずれも, 各図の下側に示す Fe 面の原子像を再生した. ○は結晶構造から予測される V サイトから見た Fe 原子の位置を示す. (オンラインカラー)

このことから, TaはV位置に置換していることが確認できた. 一方, 両者の原子像強度に大きな違いがあることも分かる. 即ち, Taまわりの原子像強度が, Vまわりの原子像強度を大きく上回っている. この傾向は, 中心原子近傍だけでなく再生範囲である10 Å(1 nm)程度の領域に渡って観測される.

原子像強度は, 原子位置の揺らぎによって低減することが知られている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 従って, 図4の結果は, Ta-Fe間の位置ゆらぎがV-Fe間の位置ゆらぎよりも小さいことを示している. しかも, その傾向が10 Å程度の範囲に渡って続いていることになる. 通常, 材料に元素を添加するとその周辺の格子が歪むため, 原子像強度は低減することが多い⁽¹⁸⁾. 今回の結果は, これとは全く逆の挙動を示しており, 格子歪みなどの静的な原子位置ゆらぎでは説明がつかない. このことから, 動的な揺らぎ即ち熱振動の様子が置換元のVと添加元素のTaの間で異なる可能性が考えられる.

過去に行われた中性子回折実験に基づいたRietveld解析⁽¹⁹⁾によるとFe₂VAl中のVとFeの原子変位パラメーター B_V と B_{Fe} は, それぞれ $0.8 \text{ \AA} (0.08 \text{ nm})^2$ および $0.37 \text{ \AA} (0.037 \text{ nm})^2$ と評価されている. これらの値から, VとFeの間の位置ゆらぎ δ_{V-Fe} を見積もると, 最大で $0.17 \text{ \AA} (0.017 \text{ nm})$ となる. この値をもとに図4の原子像強度の違いから, TaとFeの間の位置ゆらぎ δ_{Ta-Fe} を見積もると, $0.07 \text{ \AA} (0.007 \text{ nm})$ となり, TaとFeの間の位置相関がVとFeに比べて極めて良いことが分かる.

この結果は, 別途粉末試料に対して実施したEXAFS測定でも再現される. 図5にFe(V_{0.95}Ta_{0.05})AlのVK吸収端とTaL_{III}吸収端のEXAFS測定の結果を示す. 図5(a)のEXAFS振動 $k^3\chi(k)$ を見ると, Taの吸収端で測定した結果の方がVの結果と比較して, 明らかに振幅が大きい. これを反映して, EXAFS振動をフーリエ変換して得られる図5(b)

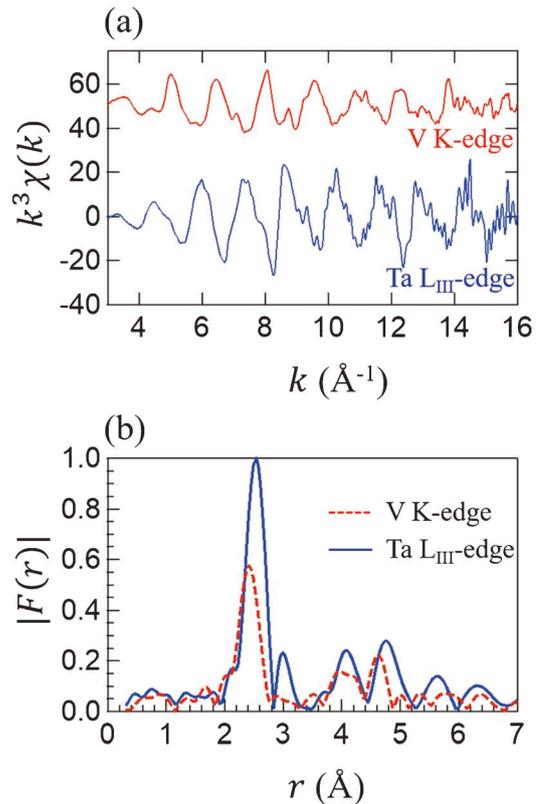


図5 Fe(V_{0.95}Ta_{0.05})AlのVK吸収端とTaL_{III}吸収端のEXAFS測定の結果. (a) EXAFS振動, (b) 動径分布関数. (オンラインカラー)

に示す動径分布関数 $|F(r)|$ において, Feとの原子間距離に対応するメインピークの高さが, Taまわりの方が大きくなっている. また, Taの原子半径がVより大きいことに対応して, Ta-Feのピーク位置がV-Feと比較してやや高 r 側にシフトしている. 実際に, この結果をもとに, ホイスラー構造を仮定してフィッティングを行うと, V-FeとTa-Fe原子間距離は, それぞれ $2.50 \text{ \AA} (0.25 \text{ nm})$ および $2.55 \text{ \AA} (0.255 \text{ nm})$ と導出される. さらに, 各々の揺らぎの大きさは, V-FeとTa-Feでそれぞれ $0.09 \text{ \AA} (0.009 \text{ nm})$ および $0.06 \text{ \AA} (0.006 \text{ nm})$ となり, Ta-Fe間の位置相関が良いことが確認でき, 蛍光X線ホログラフィーの結果と符合している. なお, これらの値が蛍光X線ホログラフィーで見積もった δ_{V-Fe} や δ_{Ta-Fe} より小さい傾向にあるのは, 蛍光X線ホログラフィーではEXAFSとは異なり, 動径方向だけでなく角度方向の揺らぎも原子像強度に反映されるためと考えられる.

以上の結果から, Ta添加Fe₂VAlは, 母結晶におけるV-Fe間と比較して, Ta-Fe間において位相の揃った振動状態を有していると考えられる. Taの原子量(180.9)は置換元のV(50.9)の3.6倍程度と非常に大きいため, その振動はVよりも遅くなる. Taの周辺原子は, この比較的遅い振動にある程度追随し, より位相の揃った振動状態になると推察される. 図4(b)におけるTaまわりの強い原子像の原

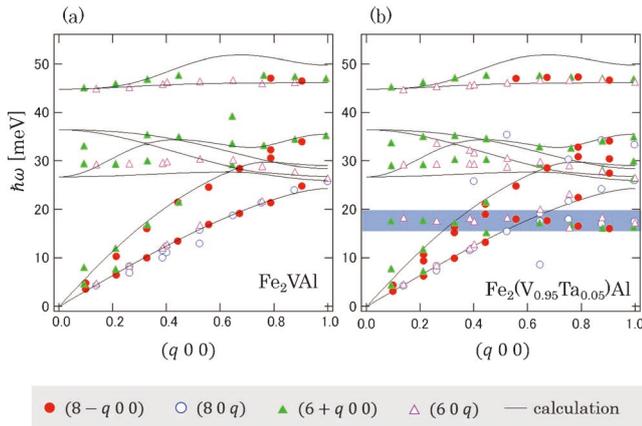


図6 X線非弾性散乱測定により求めた(a) Fe_2VAI および (b) $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ のフォノン分散. 両図の実線は計算により求めた Fe_2VAI のフォノン分散. (オンラインカラー)

因は、定性的にはこのように理解される。

上記のような添加元素特有の振動状態の有無を確認するため、我々は更にX線非弾性散乱によりフォノンの観測を実施した。X線非弾性散乱については、本特集の筒井氏の記事で取り上げられているため、そちらをご覧ください。実験は、SPring-8のBL35XUにて、Taを添加していない Fe_2VAI および Taを添加した $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ の単結晶を対象として実施した。

図6(a)(b)に、X線非弾性散乱測定により導出した Fe_2VAI および $\text{Fe}(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ のフォノンの分散関係をそれぞれ示す。実験は、縦波の音響、光学モードと横波の音響、光学モードが観測しやすい4つの実験配置で行い、図6ではそれらの結果を合わせてプロットしている。得られたフォノン分散は双方とも、第一原理計算で得られた Fe_2VAI のフォノン分散(実線)と概ね良い一致を示しているが、Ta添加試料では、フォノンのエネルギー $\hbar\omega = 17 \text{ meV}$ 付近に、新たなモードが現れることが見て取れる。この振動モードがまさに蛍光X線ホログラフィーの結果から推察された添加元素特有の振動状態に相当すると考えられる。実際に、30~35 meV付近にあるV由来の光学モードを基準として、VとTaの原子量の比率からTa由来のフォノンエネルギーを見積もると、15.9~18.6 meVとなり、観測された新たなモードのエネルギーと一致する。(ここでは、フォノンのエネルギーが原子質量の平方根に反比例するという関係を用いた。)これは先述したTaがVとの質量差により比較的遅い振動状態にあるという理解と一貫している。このように比較的低エネルギーにフォノン分枝が現れるとフォノンの平均群速度が低下する上にフォノン散乱も増強される⁽²⁰⁾。そのため、Ta添加が誘起したこの振動モードが熱伝導率低下に寄与していると考えられる。

重元素を添加することによって現れるこのような振動モードは、過去にもFeSi系熱電変換材料に対する中性子非弾性散乱実験でも報告されており、共鳴モードと呼ばれてい

る⁽²¹⁾。質量の異なる添加元素が、フォノンの振る舞いに及ぼす影響については古くから調べられており、その中で重元素が誘起する共鳴モードの存在も認識されてきた⁽²²⁾⁽²³⁾。しかし、当時は材料機能との関連が必ずしも明確ではなかったため基礎研究としての側面が強く、材料科学への大きな展開を見せることは無かった。この状況が近年変わりつつある。この背景には、量子ビーム技術の発展によって、熱電変換材料を中心として、元素添加によるフォノン分散の変調が実際に観測され出したことがあり⁽⁶⁾⁽²¹⁾⁽²⁴⁾、現在では、欠陥が誘起するフォノン研究の重要性が材料科学の観点から再認識され始めている。最近も、NbFeSb系熱電変換材料において元素添加によるフォノンの変化が観測されており注目を集めている⁽²⁵⁾。本稿で紹介した研究がこのような流れを加速し、材料科学の未開拓の領域を切り拓く契機になると期待している。

5. おわりに

本稿では、蛍光X線ホログラフィーの原理、特徴、実験方法について説明し、Taを添加し熱伝導率を低減させた $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{Al}$ ホイスラー化合物熱電変換材料を解析した研究を紹介した。その結果、Taと周囲のFe原子との位置相関が、置換元のVとFeの位置相関よりも強いことを見出した。このことは、Taが母元素とは異なる添加元素特有の振動状態にあることを示しており、実際に、X線非弾性散乱測定によって、重元素の共鳴モードを観測することができた。この新たな振動モードの出現により熱伝導率低減が生じたと考えられる。この機構は、静止した点欠陥によって生じるフォノンの散乱という従来の理解⁽²⁶⁾には収まらず、今後、熱伝導率への影響を定量評価できる理論的な枠組みの構築が望まれる。

更に、蛍光X線ホログラフィーは、主に物質の静的な構造の解析に用いられてきたが、本研究により原子ダイナミクスの解析にも利用できるという新たな一面を見出すことができた。X線非弾性散乱によるフォノン分散の計測と合わせて、添加元素が誘起する原子ダイナミクスについて、実空間と逆空間の両面から理解が得られることが分かった。理論計算なども組み合わせると、このアプローチを深化させることで、母構造のシグナルに埋もれて理解が進んでいなかった添加元素のダイナミクスを、より鮮明に捉えることができるようになることを期待される。

本研究を進めるにあたって、西野洋一教授、宮崎秀俊准教授、筒井智剛博士、細川伸也教授、八方直久准教授、山添誠司教授、田尻寛男博士、Jens R. Stellan 講師、山本裕太博士、中神秀麻氏をはじめ多くの方にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。本研究は下記の資金の支援を受けて行われました。科研費17K14801, 26105006, 26105013, 19H05126, 19H00655, 16H03849. 内藤科学技術振興財団、マツダ財団。放射光実験は、SPring-8の課題2016A1097,

熱電材料物質への X 線非弾性散乱の応用

筒井 智 嗣*

1. 緒 言

熱電材料は熱を電気に変換する材料として高効率なエネルギーの利用という観点から重要な材料の一つである。熱電材料の性能の指標となる無次元性能指数は、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度、温度を用いて

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

の様に記述される。熱伝導度に関しては、電子によって熱が運ばれる寄与 κ_{el} とフォノンによって熱が運ばれる寄与 κ_{lat} (格子熱伝導度) の 2 つの過程が存在する。このため、式 (1) は

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}} \quad (2)$$

と書き換えることができる。電子によって熱が運ばれる寄与については、経験則である Wiedemann-Franz 則の適応範囲内で電気伝導度に比例することが知られている⁽¹⁾。性能の良い熱電材料では無次元性能指数が大きいので、それを実現するために式 (2) の分母にある格子熱伝導度が抑制されることが必須となる。すなわち、格子熱伝導度の抑制機構解明は高効率の熱電材料物質の開発において重要な要素の一つである。

格子熱伝導度は物質中で原子がコヒーレントに振動していれば向上することが知られている。その一例は、ダイヤモンドやゲルマニウムの熱伝導における同位体効果である⁽²⁾⁽³⁾。ダイヤモンドやゲルマニウムは半導体であり、熱伝導全体に対する格子熱伝導の寄与は大きい。加えて、同位体効果は基本的に電子状態を変化させないので、熱伝導の変化は格子熱伝導の変化であると考えられる。ダイヤモンドおよびゲルマ

ニウムを構成する同位体はそれぞれ ^{12}C (98.9%) と ^{13}C (1.1%), ^{70}Ge (21.23%), ^{72}Ge (27.66%), ^{73}Ge (7.73%), ^{74}Ge (35.94%) と ^{76}Ge (7.44%) であるので(カッコ内は同位体存在比)、同位体純度を上げることで熱伝導度が向上することは原子が結晶中にコヒーレントに振動していることと関連付けることができる。逆に、熱伝導を抑制するためにはコヒーレントに振動しない状況を作ればよいことになる。その一つの例が、Slack によって提唱された Phonon-Glass-Electron-Crystal モデルである⁽⁴⁾。この Phonon-Glass-Electron-Crystal モデルを実現した系として充填スキュテルダイトやクラスレートなどの候補物質が該当する。これら物質群についてはフォノン分散に関する研究が精力的に行われてきたが、その研究例に関しては既に解説記事が出版されているので、そちらを参考にしていただきたい⁽⁵⁾。本稿では、直感的にダイヤモンドやゲルマニウムの同位体効果で説明できる元素置換効果をフォノン分散の立場から明らかにした例として、図 1 に示すような非常に簡単な結晶構造を有する IV 族半導体 Si-Ge およびホイスラー合金の X 線非弾性散乱を用いたフォノンに関する研究例について紹介する。

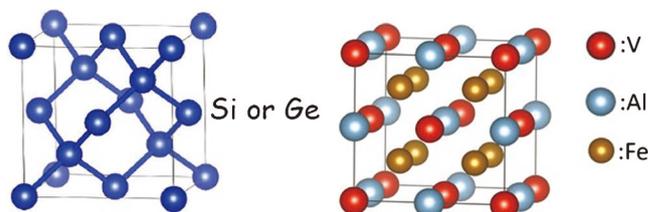


図 1 Si-Ge の混晶系の結晶構造(ダイヤモンド構造, 左)とホイスラー合金 Fe_2VAl の結晶構造(右)。(オンラインカラー)

* (公財)高輝度光科学研究センター; 主幹研究員(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)
Application of Inelastic X-ray Scattering to Thermoelectric Materials; Satoshi Tsutsui*(*Center for Synchrotron Radiation Research, Japan Synchrotron Radiation Research Institute)
Keywords: thermoelectric materials, inelastic X-ray scattering, phonon dispersion relation, lattice thermal conductivity, Si-Ge alloy, heusler alloy
2024年9月23日受理[doi:10.2320/materia.64.18]

2. X線非弾性散乱について

X線非弾性散乱は、X線を用いてフォノンに関する知見が得られる手法であり、フォノン分散やフォノン励起の観測という観点では中性子非弾性散乱と相補的な関係にある。フォノンの計測においてX線非弾性散乱と中性子非弾性散乱では、主に測定試料の準備と散乱断面積の観点で差異が見られる。前者は、X線の方が中性子に比べて集光がしやすいことから、小さな試料での測定が可能であることを意味している。中性子もX線も実験する施設によって利用可能なビームのサイズには差異があるが、概ね中性子非弾性散乱の場合には cm^3 オーダーの試料が必要であり、X線非弾性散乱の場合には mm^3 オーダーの試料があれば十分に実験を実施することが可能である。また、X線非弾性散乱はエネルギー分析装置に背面反射光学系を採用するために巨大な実験装置を設置するためのスペースが必要なことに加えて、20 keV前後の強力な入射X線が必要なことから、大型第3世代放射光施設であるESRF、APSやSPring-8だけで実施可能な実験である。装置の詳細に関しては既報の解説記事を参照していただきたい⁽⁶⁾⁽⁷⁾。後者は、X線が電子によって、中性子が原子核によって散乱されるという物質に対するX線と中性子の散乱機構の違いに依拠している。大雑把に言えば、X線の散乱は電子の2乗に比例するThomson散乱であるので、散乱強度は原子番号順に大きくなる。一方、中性子の散乱は、散乱能が原子番号とは無関係のため、軽元素でも散乱能が大きくなる場合や原子番号が連続する原子の間でも散乱強度が大きく異なる場合がある。この違いは、ホイスラー合金のX線非弾性散乱の解釈において積極的に利用しているため、詳細は後述する。

3. IV属半導体Si-GeのX線非弾性散乱

Si-Geの混晶は、全率固溶系の相図を有するダイヤモンド構造を有する系である。また、熱電材料としては、安価な熱電材料として知られている。SiやGeは半導体であることから、Si-Geの混晶系の熱伝導度の大部分は格子熱伝導であると考えて良い。また、Si-Geの混晶の熱伝導度は、Si(Ge)に少量のGe(Si)を添加することで急激に減少し、SiとGe固溶領域の広い範囲で低い熱伝導度を実現されることが知られている。SiもGeもSi-Geの混晶も全てダイヤモンド構造を有していることが知られている⁽⁸⁾。また、教科書通りフォノン分散を理解すれば、フォノン分散は結晶構造の空間群を反映している。したがって、結晶構造的にフォノンを理解しようとするならば、期待されるフォノン分散は原子量を組成から期待される平均値としたダイヤモンド構造固有のフォノン分散が観測されることが期待される。その一方で、Si-Ge混晶系では質量数が異なるSiおよびGeが同じ結晶学サイトを占有するため、ダイヤモンドやGeの同位体効果と同じモデル⁽²⁾⁽³⁾で混晶系の低い熱伝導度が説明できるように思わ

れる。

Si-Geの混晶における特徴的なX線非弾性散乱スペクトルは、(6 0 0)をゾーン中心とするブリルアン・ゾーンで観測される⁽⁹⁾。ダイヤモンド構造を有するSiやGeでは、(1 0 0)方向において(2n 0 0)がゾーン中心であるが、(4n + 2 0 0)ではブラッグ反射が観測されないため、X線非弾性散乱では極めて稀なケースとして Γ 点での非弾性散乱スペクトルが観測可能である。図2は Γ 点でのX線非弾性散乱スペクトルである。SiやGeなどのダイヤモンド構造の物質において、 Γ 点で空間群として許容な光学フォノンは1つに限られるが、Si-Geの混晶である $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ では、3本の光学フォノンが観測されていることがわかる。

X線非弾性散乱スペクトルの移行運動量依存性から得られるフォノン分散であり、本研究で得られた $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ のフォノン分散は図3の中央部分の様になる。図3の両端に配置したSiおよびGeのフォノン分散と比較すると⁽¹⁰⁾、57 meV付近に観測される光学フォノンは最近接の4つの元素が全てSiであるSiの振動(Si-Siモード)、36 meV付近に観測される光学フォノンは最近接の4つの元素が全てGeであ

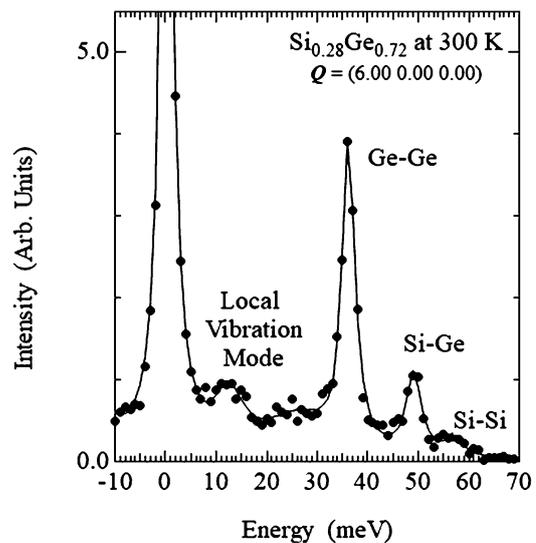


図2 $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ の Γ 点におけるX線非弾性散乱スペクトル⁽⁹⁾。

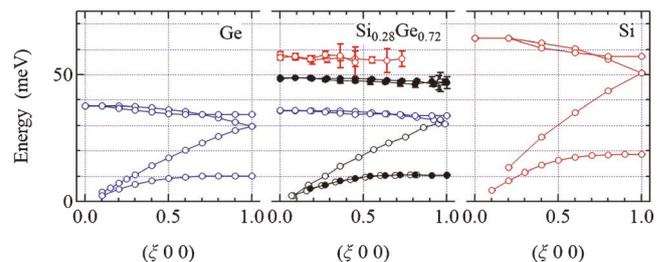


図3 Ge, $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ および Si のフォノン分散。Ge および Si は報告されている中性子非弾性散乱で得られたものであり、 $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ は X 線非弾性散乱によって得られたものである⁽¹⁰⁾。(オンラインカラー)

る Ge の振動 (Ge-Ge モード) とアサインできる. Si-Si モードは Si で観測される光学モードより全体的に低エネルギー側にシフトし, Ge-Ge モードは Ge で観測される光学モードより少なくとも X 点 ($q = (1, 0, 0)$) でわずかに高エネルギー側にシフトしているが, これらの振舞いは格子定数の組成依存性で説明できる. Si-Ge の混晶系の格子定数がほぼ Vegard 則に従うので⁽⁸⁾, Si(Ge) の格子定数の増加 (減少) によって, 負 (正) の圧力効果から期待されるフォノンのエネルギー変化で説明が可能である. また, 残された 50 meV 付近に観測される光学フォノンは Si と Ge が混在しているサイトの Si もしくは Ge の振動 (Si-Ge モード) であると定性的に解釈することができる.

一方で, これは以下の様な簡単なモデルで定量的に説明できる. 今, ダイヤモンド構造の単位胞 (primitive cell) が 2 原子で構成されるので, Si-Si モード, Si-Ge モードおよび Ge-Ge モードにおける相対質量を $\mu_{\text{Si-Si}}$, $\mu_{\text{Si-Ge}}$ や $\mu_{\text{Ge-Ge}}$ と定義する. この時に Si や Ge の占有サイトのバネ定数を K とすれば, このサイトのフォノン・エネルギーはそれぞれ $\sqrt{K/\mu_{\text{Si-Si}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Si-Si}}$), $\sqrt{K/\mu_{\text{Si-Ge}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Si-Ge}}$) および $\sqrt{K/\mu_{\text{Ge-Ge}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Ge-Ge}}$) と書ける. 各光学モードのエネルギーの比 $\omega_{\text{Si-Si}}/\omega_{\text{Ge-Ge}} \approx 0.63$ および $\omega_{\text{Si-Ge}}/\omega_{\text{Ge-Ge}} \approx 0.88$ は, $\sqrt{\mu_{\text{Ge-Ge}}/\mu_{\text{Si-Si}}} = 0.63$ と $\sqrt{\mu_{\text{Ge-Ge}}/\mu_{\text{Si-Ge}}} = 0.84$ によく一致する. すなわち, ここで提起した 2 体問題に基づく簡単なモデルで定量的に考察しても, 観測された 3 つのエネルギー帯に観測される光学モードがそれぞれ高エネルギー側から Si-Si, Si-Ge および Si-Ge モードに対応することを説明することができた.

フォノン分散に関してもう少し詳細に述べる. Si-Si モードに関しては Brillouin ゾーンの途中で消失しているように見える. これは, Si-Si モードがゾーン境界付近で消失しているのではなく, 今回の測定条件ではフォノン励起の信号強度が検出限界以下であるという解釈が妥当であると考えられる. また, 光学フォノンの移行運動量依存性は純粋な Si や Ge に比べると平坦な分散関係に見える. これは, 恐らく Si と Ge の原子半径の違いによる効果であると考えられる. Si-Ge の混晶において全ての元素が回折実験で観測される格子定数で規定される格子点に存在するのであれば, フォノン分散も Si や Ge で報告されているフォノン分散と相似形であることが自然である. しかしながら, 実際には Si-Si, Si-Ge および Ge-Ge の原子間距離が異なる可能性が排除できない. これらの原子間距離が異なる可能性については, Si-Ge の混晶系でクラスター化によるフォノン励起の観測が議論されていることと矛盾しない⁽¹¹⁾.

4. ホイスラー合金 Fe₂VAl の X 線非弾性散乱

ホイスラー合金は, 図 1 に示すような非常に単純な構造を有しつつ, その組み合わせに応じて磁性材料や熱電材料としての機能が発現する様々なデバイスの母物質として位置づけられる物質群である. ホイスラー合金は A₂BC の組成式で書かれるが, 多様な組み合わせが知られている. その中

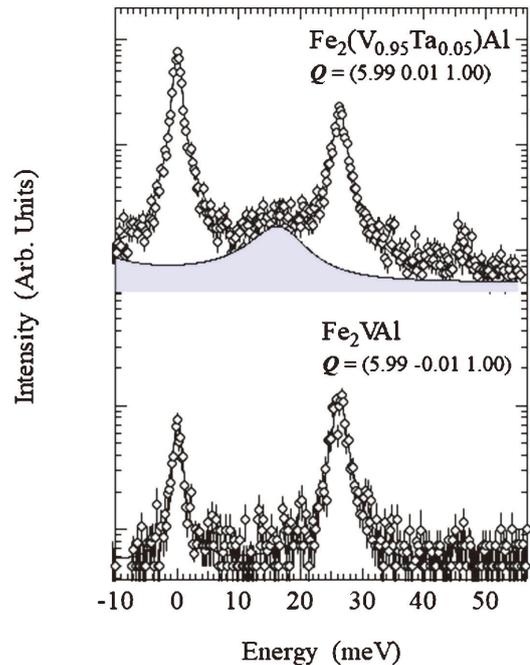


図 4 V サイトを 5% Ta 置換した Fe₂VAl (上図) および Fe₂VAl (下図) の X 線非弾性散乱スペクトル⁽¹³⁾. (オンラインカラー)

で, 自然界に多く含まれる元素で構成される Fe₂VAl は熱電材料の候補物質となる母物質であり, 各サイトの元素置換を行うことで急激に格子熱伝導度が低下することが知られている⁽¹²⁾. この格子熱伝導度の抑制機構の解明を目的として, Fe₂VAl と一部の V を同じ属の Ta で置換した Fe₂V_{1-x}Ta_xAl の X 線非弾性散乱を実施した.

(1 0 0) 方向のゾーン境界付近の Fe₂VAl と V サイトを 5% 置換した Fe₂VAl の X 線非弾性散乱スペクトルを図 4 に示す⁽¹³⁾. 明瞭な違いは 15 meV 付近のフォノン励起の有無である. このことは, 前述の Si-Ge の X 線非弾性散乱スペクトルにおいて観測された Si-Ge モードの素性とよく似ていると考えられる. X 線非弾性散乱の移行運動量依存性から得られたフォノン分散を図 5 に示すと, Ta 置換した試料だけで観測される 15 meV 付近の平坦な分散が観測されることがわかる. このフォノン分散の差異, Ta 置換で観測される新たなフォノン分枝は, Ta 置換によって晶系の変化が無いことから, 置換された Ta によるものであることが定性的に説明できる.

Ta 置換することで新たに観測されたフォノン分枝が置換効果によることは比較的簡単なモデルで概ね定量的に議論ができる. 図 5 に母物質の Fe₂VAl の各元素由来のフォノンの部分状態密度を併記している⁽¹⁴⁾. 測定した試料は V の一部分が Ta で置換されているので, 本来 V 原子がいたサイトを Ta が占有していると考えればよい. 今, V サイトのバネ定数を K とすれば, このサイトのフォノン・エネルギーは V 原子の質量を M_V とすれば, 凡そ $\sqrt{K/M_V}$ ($\equiv \omega_V$) と表記できる. 同様に, V 原子を置換した Ta のフォノン・エネルギー

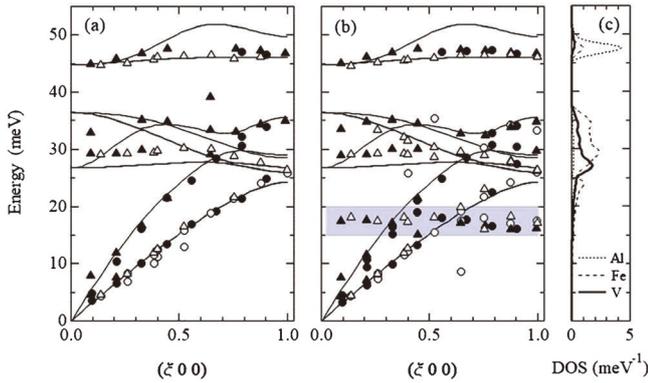


図5 X線非弾性散乱で得られた Fe_2VAI (a)とVサイトを5% Taで置換した Fe_2VAI (b)のフォノン分散⁽¹³⁾. 実線は第一原理計算によって得られた Fe_2VAI のフォノン分散. (c)は第一原理計算による個々の構成元素のフォノン部分状態密度⁽¹³⁾. Fe_2VAI ハイライトしている分散がTa置換の試料だけで観測されたフォノン分散. (オンラインカラー)

一は $\sqrt{K/M_{\text{Ta}}}$ ($\equiv \omega_{\text{Ta}}$)と表記できて、 $\omega_{\text{Ta}} = \sqrt{M_{\text{V}}/M_{\text{Ta}}}\omega_{\text{V}}$ となる. 図5の部分状態密度からV原子が大きく関わる光学フォノン分枝は28 meV付近に大きな状態密度を有する. Ta置換によって観測されたフォノン分枝は15 meV付近に観測され、Vが関わる光学フォノン分枝の $\sim 54\%$ である. この値は $\sqrt{M_{\text{V}}/M_{\text{Ta}}} \approx 0.53$ にほぼ等しいから、フォノン・エネルギーの立場からTa置換の試料だけで観測されるフォノン分枝がTa原子由来であるということが示唆される. また、微量なTa置換量で観測されることについても、X線非弾性散乱で観測される各原子由来のフォノン励起の散乱断面積が原子番号の2乗にほぼ比例するThomson散乱であることで説明ができる. Vは原子番号が23であり、Taは原子番号が73であることから、同じ組成であってもTa原子の寄与はV原子の寄与の10.1倍となる. さらに、ある移行運動量 \mathbf{Q} でのX線非弾性散乱スペクトル $S(\mathbf{Q}, \omega)$ が移行エネルギー ω の関数として

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) = N \sum_{\mathbf{q}} \sum_j |F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \boldsymbol{\tau}} \langle n_{\mathbf{q}j} + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j})$$

$$S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega) = N \sum_{\mathbf{q}} \sum_j |F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \boldsymbol{\tau}} \langle n_{\mathbf{q}j} \rangle \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}j})$$

$$|F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2 = \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j}} \left| \sum_d \frac{f_d(\mathbf{Q})}{\sqrt{2M_d}} e^{-W_d} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}jd} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} \right|^2$$

$$\mathbf{Q} \equiv \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$$

と記述できる. $S_{\text{stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$ および $S_{\text{anti-stokes}}(\mathbf{Q}, \omega)$ はそれぞれフォノンの生成および消滅に関するスペクトルであり、 $\langle n_{\mathbf{q}j} + 1 \rangle$ および $\langle n_{\mathbf{q}j} \rangle$ はボーズ因子である. 添え字の j および d はそれぞれフォノン・モードと構成元素を表す. また、 $\boldsymbol{\tau}$ はブリルアン・ゾーン中心となる格子点の逆格子ベクトル、 \mathbf{q} はブリルアン・ゾーン内での移行運動量(波数)を表す. このうち、 $|F(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{q}, j)|^2$ にあるフォノンのエネルギー $\omega_{\mathbf{q}j}$ の寄与により、Ta由来のフォノン励起は質量によるエネルギー

の低下分でさらに強度が増強される. 加えて、最近行ったX線非弾性散乱実験では15 meV付近のフォノン励起の強度はTa置換濃度と実験誤差の範囲で比例関係にあることも確認している⁽¹⁴⁾. 以上のことから、Ta置換した Fe_2VAI において15 meV付近に観測されるフォノン分枝はTa由来であると結論付けることができる.

5. 考 察

Si-Geおよび Fe_2VAI のX線非弾性散乱で観測されたフォノン分散の組成依存性が熱伝導度抑制機構と関連する理由について、ダイヤモンドやGeの同位体依存性を例として簡単に議論したい. Si-Geの場合には、混晶系の相図上の両端に位置するSiやGeにとって、Siに対してGe(Geに対してSi)は、結晶構造が組成に対して通常試料の晶系の確認程度に行われる回折実験で帰属される範囲では不変であることから、フォノンの立場からは質量数が大きく異なる同位体とみなすことができる. これはホイスラー合金 Fe_2VAI においても同様である. 一方、ダイヤモンドやGeでは同位体純度が向上すれば、熱伝導度が向上する⁽²⁾⁽³⁾. 言い換えれば、系を構成する元素の質量数の分散が大きくなれば、熱伝導度が抑制される. すなわち、今回取扱ったIV族半導体Si-Geやホイスラー合金 Fe_2VAI において、混晶や添加元素で新たなフォノン分枝が観測されたことは格子熱伝導度を提言するためのフォノン分枝が可視化されたと言い換えることができる. また、 Fe_2VAI では動的構造因子においてSi-Geのようなクラスター化を示唆する励起スペクトルは観測されていないが、ホログラフィーの実験において添加元素による周辺格子の歪は観測されている. この詳細については、本特集記事の木村氏の解説記事をご覧ください⁽¹⁶⁾.

6. ま と め

本稿では、晶系も基本的な物性も異なるIV族半導体Si-Geと Fe_2VAI のX線非弾性散乱についてフォノン分散と格子熱伝導度抑制機構との関わりを取り上げた. 両者ともに簡単な結晶構造であることを反映して、それぞれのフォノン分散を詳細に調べることができた. その結果、前者では混晶効果、後者では置換効果による新たなフォノン分枝の観測に成功した. 観測されたフォノン分枝の素性が構成元素の質量比や原子番号などで半定量的に議論できたことから、既報のダイヤモンドやGeの同位体効果を利用したモデルで格子熱伝導度の抑制機構と結びつけることに成功した. ホイスラー合金系 Fe_2VAI では置換効果による格子熱伝導度抑制機構として、本稿で紹介した機構と異なる格子熱伝導度抑制機構もX線非弾性散乱を用いて最近明らかにすることができた. 本稿で紹介したように、結晶の単位胞レベルで格子熱伝導度抑制機構が議論できる場合には、本稿で扱ったX線非弾性散乱と同様に、長年フォノン励起に関する研究に用いられてきた中性子散乱も利用することが可能である.

焼結拡散マルチプル法を用いた 多元素組成空間における材料探索

池田輝之¹⁾ 百合嶋隆太²⁾ 趙 至洋²⁾ 池田亜矢子³⁾

1. はじめに

これまで人類が獲得した様々な技術革新の流れにおいて、新しい材料機能や材料の性能向上の果たす役割は常に最も上流に位置してきた。材料科学におけるイノベーションは将来の我々の生活に大きな変革をもたらし続けるだろう。

現在人類が使用している全エネルギーのうち約6割が熱として大気中に廃棄されている。従って、カーボンニュートラル実現に向けた鍵の一つが熱の有効利用であることは明らかであり、廃熱を電気エネルギーに高効率に変換することができる熱電変換材料の開発への期待は大きい。また、Society5.0で想定される、膨大な数のIoTセンサーからサイバー空間にもたらされた情報をAIが解析し、人類がそれを利用する高度IoT社会の実現のためには、IoTセンサーを動作させ、得られた情報をサイバー空間へ発信するための電力供給に関する課題を解決しなければならない。「トリリオン」(10^{12})との構想⁽¹⁾もある莫大な数のIoTセンサー用電源として求められるのは、配線による給電や寿命のある化学電池ではなく、一度設置すれば永続的に給電でき、環境低負荷な自立電源である。このような要求に対し、地殻を構成する元素から成りいづれ土に還る熱電材料が開発されれば一つの理想である。優れた熱電材料は、例えばガラス窓の内と外など至る所に存在する5 K程度の温度差で小型IoTセンサーを駆動する100 μ W程度の出力源となりうる。環境調和性熱電材料の開発は現在の最も重要な社会的課題解決に必要な鍵の一つである。

最近、地殻存在比が酸素を除く上位3元素で構成される $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ (τ_1 相)が室温で優れた熱電物性を示すことが見出され⁽²⁾⁻⁽⁶⁾、近い将来大量に必要とされるIoTセンサー用の

独立電源の候補材料として精力的に開発研究を進められている。 τ_1 相は元素を3つ含み、0.21 eV程度のナローギャップを有する化合物半導体⁽²⁾である。Al/Si比が変化する方向に存在組成範囲が広がっており⁽⁷⁾、その範囲中でAl/Si比の制御によりフェルミ準位を変化させることができ、添加元素なしにn型からp型まで変化させられる魅力がある。一方で、存在組成範囲の中で性能が最適化されればそれ以上の性能の向上は望めない。

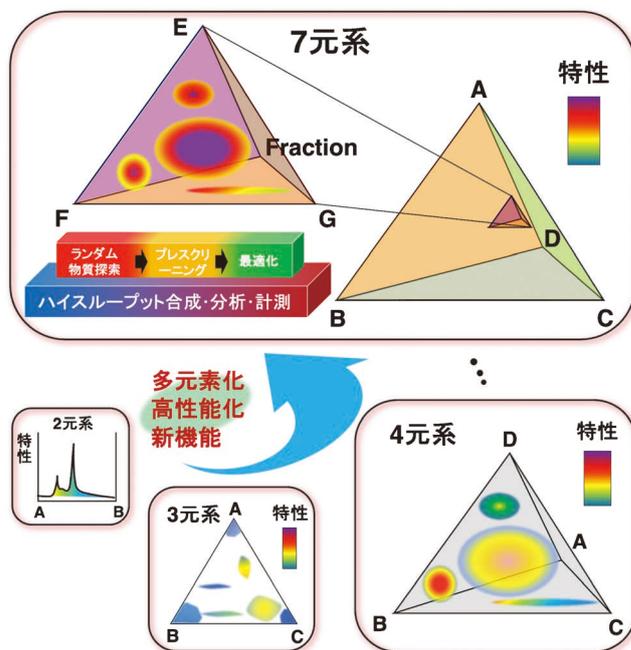


図1 多元素化にともなう高性能化や新機能の発現と物質探索。(オンラインカラー)

* 茨城大学大学院理工学研究科; 1)教授 2)大学院生 3)研究員(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1)
Materials Search in Multicomponent Systems by Sintered Diffusion Multiple Method; Teruyuki Ikeda, Ryuta Yurishima, Zhao Zhiyang and Ayako Ikeda (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi)
Keywords: *phase diagrams, highthroughput technique, diffusion multiples, sintering, multicomponent systems*
2024年11月8日受理[doi:10.2320/materia.64.23]

材料機能の高度化や革新的機能をもつ材料の誕生は、多元素化を伴うことが多々ある(図1)。熱電材料においては、元素添加や結晶構造の複雑化による熱伝導率の低下、元素添加によるキャリア濃度やバンド構造の最適化等が試みられ、多元素化は高性能化への指導原理の一つともいえる。

一方で、元素数が1つ増えると構成元素で作られる組成空間は一次元上がるため、実験的調査に要する労力は著しく増大する。例えば、ある元素ともう一つの元素の間の2元系合金の最適組成を探す際、その間の組成を等間隔で刻み a 個のサンプルが必要であるとする。ここへ一つ元素が加わった3元系では $(1/2)a(a+1)$ 個のサンプルが必要となり、4元系では $\sum_{k=1}^3 (1/2)k(k+1)$ 個...というように、必要なサンプル数、実験の労力が飛躍的に増大する。このため、現に4元系、5元系...といった多元系の実験データは甚だ不足しており多元系空間には広大な未踏領域がある。我々は実験データの取得の劇的な効率化をもたらす新しいストラテジーに向け舵を切らなければならない。

材料特性の組成依存性を調べる(加速する)ため、元素の組み合わせや含有元素を変化させた多数のサンプルを迅速に合成し、構造や組成、特性のキャラクターゼーションを行う方法の研究が有機化学や薬学分野を中心に発達し、実践もされてきた。いわゆるコンビナトリアル法、あるいはコンビナトリアルケミストリーである。そういった分野では、膨大な材料のライブラリーが構築でき有用な物質(薬剤)のスクリーニングに利用されてきた⁽⁸⁾。無機機能材料の研究にもそういった考え方や手法が取り入れられてきており、複数のスパッタ源を用いたスパッタ法により組成傾斜をもつ薄膜を作製し、それを用いて広い組成範囲における各種特性の組成依存性を得る手法などが提案されている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

我々のグループでは組成傾斜をもつバルク材料を作製したハイスループット研究法として、(1) 一方向凝固法を利用する方法^{例えば(12)}、(2) 拡散マルチプルを利用する方法^{例えば(5)(13)}、(3) 焼結拡散マルチプルを利用する方法^{例えば(14)(15)}を利用している。本稿では、このうち、最近我々が開発してきており、上記の三つの手法の中で試料の作製が最も容易である(3)焼結拡散マルチプルを利用する方法の概要を述べる。特に、熱電材料の開発や熱電変換モジュールの開発を加速する上で有効な研究の切り口を紹介したい。

2. 焼結拡散マルチプル法の原理と特徴

多元素から成る物質の探索的研究を加速させる手段として、我々はマルチプル拡散法を取り入れた高効率な探索手法を開発してきた(図2)。この方法は、次の単純なステップから成る。

- (i) 探索したい元素から成る組成空間の端成分の粉体を混合、焼結する。
- (ii) アニールにより原子拡散を促す。
- (iii) EPMA等によりランダムな点を組成分析[†]し組成空間にプロットする。

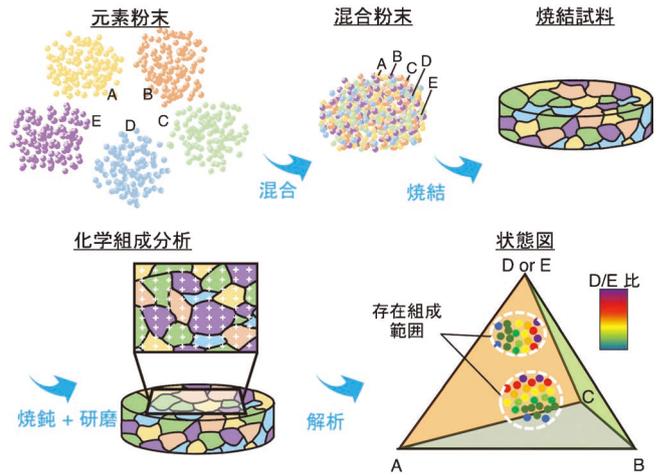


図2 マルチプル拡散法では、多元素系組成空間の端成分を混合、焼結後アニールする。その後、試料中に存在する組成をランダムに測定し組成空間に測定点をプロットし解析を行う。(オンラインカラー)

(iv) 試料座標空間で隣接する2点間は相境界を跨がる場合タイラインとみなす。

(iii) あるいは(iv)で得られる状態図は組成空間内の全ての組成領域の情報をもっている。従来法では、例えば1つの3元系状態図の全領域を明らかにするためにさまざまな組成の試料を作製しそれを長時間アニールして平衡状態とし構成相の化学組成を逐一調べるという作業を行うとすれば、数10個の試料が必要であると思われる。4元系ならば、概観を掴むだけでも、それよりはるかに多くの試料を要するだろう。このような大量の情報を一つの試料から得られるのが本手法の特徴である。

このような焼結拡散マルチプル法は、異なる元素あるいは物質同士を接合することにより試料を作製する拡散マルチプル試料を使う方法と基本的な考え方は同じである。すなわち、どちらの手法も、化学拡散により一つの試料中に調べたい組成空間中の組成を隅々まで網羅的に、連続的につくりこむ。

異なる点はいくつかあるが、重要なのは次の点である。

一つ目は、接合法の場合、接合界面がいろいろな理由で強度が低いことが多く、接合直後の冷却中や接合後のアニール中に界面で破断する場合がある一方で、焼結法の場合はその心配がない。ミクロには破断したとしても、とりあえず試料の外形を維持することができ、試料作製が容易な点である。

二つ目は、接合法の場合、熱間等方圧加工(HIP)が利用可能な場合を除き、3元系以上では接合を2度以上行う必要があり試料作製に手間が掛かるのに対し、焼結法では、一度の焼結で試料が完成する点である。

三点目は、接合法では調査可能な組成空間は4元系までであり、もし4元素の接合体を作製したとしても、その組

[†] この組成分析にあたっては、試料中に存在する相中での組成変化を捉えられる程度の空間分解能を要し、実際にはEPMA等が有用である。

成分分析のためには4元素が接する点を中心にセクショニング(グラインディングと研磨)と分析を繰り返す必要があり分析に大きな手間を要するのに対し、焼結法では5元系以上も調査可能であると考えられる上、元素数に関わらず基本的には1つの切断面に対しマッピング分析すれば十分であり、分析が容易である点である。

3. 焼結拡散マルチプル法の適用例

この手法は、多元系の状態図の概観を得るのに適している。多くの元素の組み合わせが可能であるため、大きい組成空間を調査する必要がある、多元系物質の探索に効力を発揮する。筆者らは、この手法によりこれまでにCo-Ni-TiおよびAl-Co-Ni-Ti系⁽¹⁶⁾、Al-Fe-Si系⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾等の状態図調査を行ってきた。

例としてAl-Fe-Si系の状態図を調べる目的で行ったマルチプル拡散試料中の組成プロットを図3に示す。図3において背景はMarkerらによる等温断面図の報告⁽⁷⁾であり、我々の結果と比較している。

(a)は生データ(EPMAによるマッピング分析結果)を組成空間である三角形にプロットした図、(b)はそのプロットにおけるデータの点密度を求め、点密度の低い点を除いた図である。生データでは、試料空間でたまたま測定点が相境界上にあると組成空間においては二相領域中に現れる。したがって、点密度の低い点を除けば残った点は実在する相の存在範囲にあると考えられる。

(c)は、タイラインを表す図である。試料座標空間において隣接する2点間に相境界がある場合、それら2点が十分に相境界に近ければ組成空間でそれらがなす線分はタイラインに相当するとの仮定で作成されている。2点が相境界に近いことを保証するために、組成分析はEPMAの空間分解能程度(1 μ m程度)の間隔でグリッド状に行っている。さらに、測定点が相境界上にあり、組成空間上で二相領域に現れる点を除く工夫も行っている。同様の研究は、4元系^{例えば(17)}、5元系⁽¹⁸⁾でも行っており、それぞれ状態図の概観を得ることができている。

現在のところ、本手法による状態図研究は従来法と比べて相境界組成の決定精度が高いとは言えない。しかし、状態図が未知の多元系において、どのようなおおよその組成に相が存在するのか、圧倒的スピードで知ることができる。1つの試料で多くの情報が得られる手軽さにより、未知の多元系空間の探索研究の加速に結びつくものと期待したい。

4. 熱電研究のどこで有用か？

熱電材料研究においては、最近、研究対象材料の多元化の傾向が見られる。ホイスラー合金、ハイエントロピー合金などがよい例である。化学組成によりキャリア濃度やバンド構造が変化し、熱電特性に大きい影響を及ぼす場合があるため、組成範囲の把握は必須である。本手法を用いると、存在

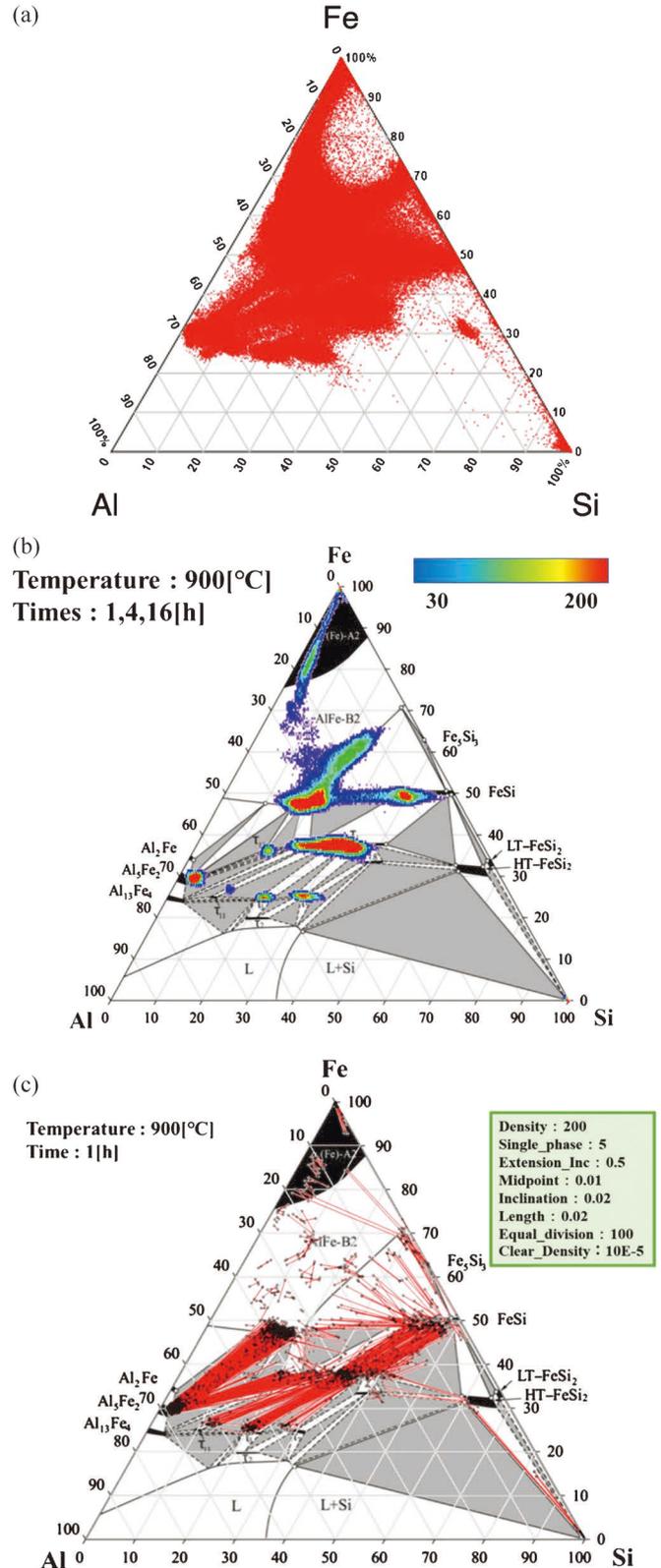


図3 焼結マルチプル拡散法により決定したAl-Fe-Si三元系状態図: (a) 生データ (b) 点密度解析 (c) タイライン解析。背景はMarkerらの報告⁽⁷⁾。(オンラインカラー)

組成範囲を多元系組成空間で立体的に捉えることが可能⁽¹⁸⁾である。系によっては、多元系組成空間中で化合物の存在組

成範囲が広がっている方向から元素の占有サイトの議論も可能だろう。

また、本稿の冒頭に述べたように、例えばIoT用の独立電源を想定した熱電モジュールの開発においては、使用する熱電材料の室温付近の優れた熱電特性は言うまでもないが、材料を構成する元素の価格や環境低負荷性、無害性なども考慮すべき重要な要素である。そのように使用可能な元素に制限のある条件の下で、すなわち、広大ではあるが限られた多元素組成空間内で新規化合物を探索する場合などは焼結マルチプル拡散法はうってつけといえる。

熱浸透率⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾、ゼーベック係数⁽¹²⁾⁽²⁰⁾などある程度の空間分解能をもって測定可能な特性情報と組み合わせることにより熱電材料としてのスクリーニングも可能であろう。量子ビームとの組み合わせとしては、放射光の微小ビームを利用して、例えば光電子分光分析に利用すれば新規化合物のバンドギャップ等の情報を得てスクリーニングに結びつける展開もありうる。

一方、新規熱電材料を使用した熱電変換モジュールの開発に目を向けると、電極として使用する適切な金属・合金の選定は重要な課題の一つである。熱電材料側に電極金属が原子拡散により不純物として流れ込めば熱電特性の劣化の原因にもなり得るし、逆に熱電材料側から電極へ元素が流れ込めば、電極の伝導率低下の原因となろう。また、熱電材料と金属間の接合時、あるいはモジュールの使用時において、熱電材料と金属の間の相平衡関係は大きい影響がある。界面に脆い化合物相が生成すると界面破断の原因となる。また、破断しないとしても界面に生成した化合物が絶縁体ならばごく薄い層であってもモジュールの出力低下を引き起こす。このように熱電材料と使用する電極金属との間の相平衡はよく把握しておかなければならない。こういった課題に対し、焼結拡散マルチプル法は比較的簡単な実験で多くの情報を与えてくれる。

5. おわりに

多元素化に対応するコンビナトリアル実験技術としては固体材料では組成傾斜薄膜を利用する方法が提案され、熱電材料に対しても成果の報告^{例えば、(21)}がある。しかし、薄膜の場合、測定可能な物性や試料が作製可能な元素に制約を有する場合がある。

他方、現在までに進展してきたマテリアルズ・インフォマティクス(MI)を中心とする材料科学と情報科学との融合は、既存のデータを学習することにより、実験を省略して優れた機能を有する物質を予測することを可能にした。MIの活用はこれからの材料開発の加速に欠かせない方向性である。しかし、この新しい力が効力を発揮するのは、ある程度の実験データがあればこそである。実情では、多元素空間の実験データは甚だ不足している。この問題が解決されなければ、情報科学との真の融合による材料イノベーションの急加速は見込めない。

本稿では、薄膜コンビナトリアル法やMIを補完する実験手法が必要であるとの認識のもと、多元素空間探索や多元系状態図を作成する方法として、最近我々が取り組んできた手法を紹介した。我々の意図は、多元系空間を網羅的に、連続的に、高速に物質探索し、状態図を作成する実験的研究ルートを確立することにある。これらの方法で、熱電材料に限らず、多元素を含有することに特徴があるハイエントロピー合金、Ni基耐熱合金、ホイスラー合金等の磁性材料、水素吸蔵合金等の探索研究が加速すれば幸いである。新材料が創製され、人類の技術革新へと伝播し、さらに材料科学が活性化される未来を期待したい。

本稿で取り上げた話題は、西剛史氏(茨城大学)、高際良樹氏(前国立研究開発法人物質・材料研究機構、現(株)日立製作所)との共同研究や筆者らと共に研究した多くの学生諸氏のご奮闘のもと得られた成果の断片である。各氏に、心より感謝の意を表します。

文 献

- (1) NEDO: TSC Foresight, **102**(2021), 14.
- (2) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: *J. Therm. Anal. Calorim.*, **131**(2017), 281-287.
- (3) Y. Shiota, H. Muta, K. Yamamoto, Y. Ohishi, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *Intermetallics*, **89**(2017), 51-56.
- (4) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: *J. Phys. Chem. Solids*, **118**(2018), 95-98.
- (5) Y. Takagiwa, T. Ikeda and H. Kojima: *ACS Appl Mater Interfaces*, **12**(2020).
- (6) Y. Takagiwa, Z. Hou, K. Tsuda, T. Ikeda and H. Kojima: *ACS Appl Mater Interfaces*, **13**(2021), 53346.
- (7) M. C. Marker, B. Skolyszewska-Kuhberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer and K. W. Richter: *Intermetallics (Barking)*, **19**(2011).
- (8) W. Moos, Foreword: *Combinatorial Chemistry at a Crossroads*, in: E. M. Gordon, J. F. K. Jr. (Eds.) *Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity in Drug Discovery*, Wiley-Liss, Inc, New York, (1998), ix-xvi.
- (9) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner and W. H. Weinberg: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**(1999), 2494-2532.
- (10) W. F. Maier, K. Stowe and S. Sieg: *Angew Chem Int Ed Engl*, **46**(2007), 6016.
- (11) R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stoewe, I. Takeuchi, B. Chisholm and H. Lam: *ACS combinatorial science*, **13**(2011), 579-633.
- (12) T. Ikeda, S. Iwanaga, H.-j. Wu, N. J. Marolf, S.-w. Chen and G. J. Snyder: *J. Mater. Chem.*, **22**(2012), 24335-24347.
- (13) T. Nishi, S. Yamamoto, M. Okawa, K. Hatori, T. Ikeda and H. Ohta: *Thermochim. Acta*, **659**(2018), 39-43.
- (14) T. Ikeda, S. Nakayama, Y. Aoki, R. Yurishima and A. Ikeda: *In preparation*, (2024).
- (15) T. Ikeda, Y. Aoki, S. Nakayama and A. Ikeda: *In preparation*, (2024).
- (16) 池田亜矢子, 池田輝之: 日本金属学会春期講演大会, (2016) 350.
- (17) Z. Zhiyang, R. Oso and T. Ikeda: *Exploration of quaternary and quinary Fe-Al-Si-X1-X2 compositional spaces for thermoelectric materials by multiple diffusion method*, in: 21th Annual Meeting of the Thermoelectrics Society of Japan, Tsukuba, Japan, (2024).
- (18) R. Yurishima, A. Ikeda and T. Ikeda: *Submitted*, (2024).

中性子線回折によるカルコパイライト 熱電変換材料の微視的電子構造の研究

辻井直人¹⁾ 森孝雄²⁾

1. はじめに

熱電材料のさらなる高性能化が求められており、様々な研究が行われている。電子状態計算やフォノン計算によるアプローチが進められている一方、新規な原理・相互作用による高性能化も提案されており、より詳細な研究が必要である⁽¹⁾。そのためには熱電材料における微視的な電子状態を直接観測することが不可欠であり、量子ビームを用いた実験は重要な知見を与える。

本記事では熱電材料開発における中性子線の適用について述べたい。中性子実験は大型施設利用でのビームタイム確保の問題や、比較的少量の試料が必要となる点などため、X線や電子顕微鏡などの実験に比べて利用者が少ないと思われる。しかしJ-PARC等で大強度のビームが利用できるようになったことで、以前よりも少量の試料で、短時間で情報を得ることが可能となった。

中性子の利点は、(i)軽元素の検出や、周期表上で近接する元素の識別に優れている、(ii)磁気構造に関する情報を得ることができる、(iii)原子位置を正確に解析できる、(iv)非弾性散乱により、コヒーレントな励起状態のエネルギー・波数に対する分散関係を知ることができる、などがあげられる。我々は天然の磁性半導体であるカルコパイライト(CuFeS_2)にキャリアドーピングを行うことで、資源豊富かつ高いパワーファクターをもつn型の熱電材料が得られることを報告した⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。その試料評価およびパワーファクターの起源に関する知見を得るために、中性子回折を利用した。以下では、まず CuFeS_2 系の熱電特性の測定結果について紹介し、中性子回折実験による磁気構造解析結果とそれによる解釈を説明する。続いて、磁性との相関による高パワーファク

ターの熱電材料開発について述べる。最後に、熱電材料に対して行われてきた中性子実験についてもいくつかの例を紹介したい。

2. カルコパイライト CuFeS_2 系の熱電特性

図1に CuFeS_2 系熱電材料の電気抵抗、ゼーベック係数、パワーファクターの温度変化を示す⁽²⁾⁽⁴⁾。試料は単体の原料粉末を石英管に真空封入して加熱することによって粉末試料を作製し、アルゴン雰囲気下で放電プラズマ焼結を行うことによって作製した⁽⁵⁾。 CuFeS_2 は大きな負のゼーベック係数を示すが電気抵抗も大きく、パワーファクターが $0.2 \text{ mW/K}^2\text{m}$ に留まっている。そこでCuサイトへのZnやFeのドーピングを行うことによってn型のキャリアが注入され、電気抵抗が2桁近く低減された。興味深いことに、ゼーベック係数はキャリアドーピングを行った試料においても $-300 \mu\text{V/K}$ の大きな値を示した。これにより、室温で $1 \text{ mW/K}^2\text{m}$ を超える高いパワーファクターを持つ安全・安価な熱電材料が得られることがわかった。

一般に電気伝導度とゼーベック係数はトレードオフの関係にあり、キャリアドーピングを行うとゼーベック係数は急激に低減する⁽⁶⁾。そのため高いパワーファクターを持つ熱電材料の開発は難しい。今回のカルコパイライト系においては、キャリアドーピングを行ってもゼーベック係数が大きく低減していないことが高いパワーファクターの要因である。ホール測定により見積もったキャリア密度とゼーベック係数から、キャリアの有効質量を算出すると、キャリアドーピングしたカルコパイライトでは、電子の有効質量が自由電子の4倍から6倍にも増大していることがわかった。これはキャリアが非常に強い電子相関を有することを意味しており、パワーファクター

* 物質・材料研究機構; 1)主幹研究員 2)ナノアーキテクトニクス材料研究センター副センター長(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Microscopic Investigation of Chalcopyrite-based Thermoelectric Materials Using Neutron Diffraction; Naohito Tsujii and Takao Mori (National Institute for Materials Science, Sengen, Tsukuba)
Keywords: *chalcopyrite, magnetic semiconductor, neutron diffraction, spin fluctuation*
2024年9月9日受理[doi:10.2320/materia.64.28]

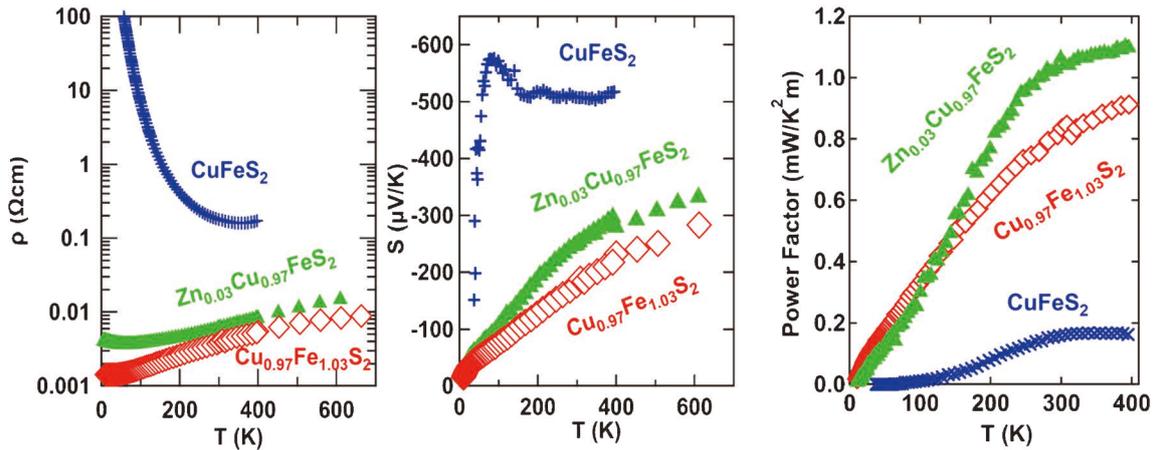


図1 カルコパイライト CuFeS₂系熱電材料の電気抵抗, ゼーベック係数, パワーファクター⁽²⁾⁽⁴⁾. (オンラインカラー)

増大の起源であると考えられる。

3. CuFeS₂ 系材料の磁気構造

CuFeS₂における強い電子相関のメカニズムを理解するため、我々はCuFeS₂系試料の中性子回折実験を行った。CuFeS₂はネール温度 $T_N = 823$ Kをもつ反強磁性体である⁽⁷⁾。カルコパイライトの磁気構造はこれまでにいくつか報告されている。1958年に Donnay らは天然の黄銅鉱を用いて室温でCuFeS₂の中性子回折実験を行った⁽⁸⁾。その結果、Feが3.85 μ_B の磁気モーメントを持つ反強磁性体であることを明らかにした。ここでCuは非磁性、すなわちCu⁺の電子配置であると考えられた。一方、1996年に Woolley らは合成されたCuFeS₂試料を用いて低温で中性子回折実験を行った。Feの反強磁性磁気モーメントはほぼ同様であったが、Cuにも小さい(約0.05 μ_B)磁気モーメントが存在し、全体として反強磁性構造を形成すると報告した⁽⁹⁾。この場合Cuは2価、もしくは1価と2価の混合原子価状態にあると推察される。CuFeS₂の磁気構造と電子状態については今でも完全には解明されていない。

我々は実験室で作製したCuFeS₂およびキャリアドープしたCu_{1-x}Fe_{1+x}S₂多結晶試料を用いて、室温と低温(10 K)で中性子回折実験を行い、磁気構造の解析を行った。測定はOak Ridge National LaboratoryのSNS(Spallation Neutron Source)粉末回折ビームラインPOWGENで行った。実験は飛行時間法(TOF)で行い、データ解析にはFullProf Suite⁽¹⁰⁾とSarah⁽¹¹⁾によるspace group analysisを用いた。

解析により得られた室温の磁気構造を図2に示す。リートベルト解析において、CuとFeの相互サイト置換についても検討した。CuとFeの原子番号が近いことX線回折ではサイトディスオーダーを議論することが難しいが、中性子回折では可能である。リートベルト解析の結果、測定に用いたサンプルではサイトディスオーダーを無視できることがわかった。室温での磁気構造解析の結果、Feは3.21 μ_B の磁気モー

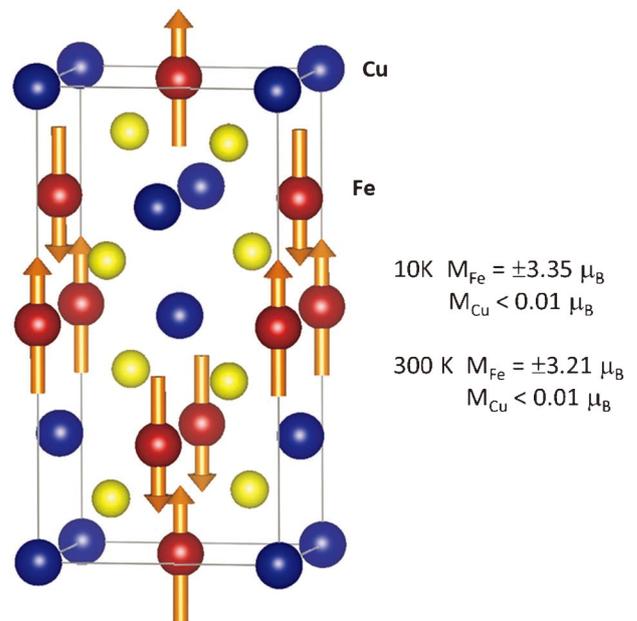


図2 中性子回折により得られたCuFeS₂の磁気構造. (オンラインカラー)

メントを担っており、図のような反強磁性秩序であることが示された。また、Cuの磁気モーメントは0.01 μ_B 未満であった。これはDonnayらの結果とほぼ一致した。さらに10 KではFeが3.35 μ_B 、Cuが0.01 μ_B 未満となり、300 Kの結果と同様であった。これはCuサイトに磁気モーメントがあるとするWoolleyらのモデルと異なる結果となった。

異なる結果が得られた原因として、Woolleyらの試料は急冷法で作製されているため、CuとFeのサイト置換が起こっていた可能性が考えられる。すなわち、Woolleyらの検出した微弱な磁気モーメントは、Cuサイトを占めるFeによるものではないかと考えられる。よって、CuFeS₂において基本的にCuは非磁性であり、Cu⁺の電子状態にあると予想される。これはX線電子分光⁽¹²⁾やX線吸収⁽¹³⁾の結果とコンシステントである。

図2の磁気構造で興味深いのはFeの磁気モーメントの大きさである。Fe³⁺では3d⁵でスピン角運動量S=5/2となり、5μ_B/Feの磁気モーメントが期待される。しかし観測されたのは3.35μ_B/Feであり、2/3程度しか磁気秩序に寄与していないことになる。このような「磁気モーメントの収縮」は、価電子帯との強い混成などで起こると考えられる。一方、磁気秩序に含まれない1/3の磁気モーメントは、揺らぎとなって系のエントロピーを増大させていると考えられる。ゼーベック係数はキャリア当たりのエントロピーと置き換えられるため、この失われた反強磁性磁気モーメントがキャリア電子の有効質量を増大させ、大きなゼーベック係数をもたらしたと考えられる⁽⁶⁾。すなわち、反強磁性磁気構造とキャリアの結合によって大きなゼーベック係数が得られたと考えられる。

4. 磁性を利用した熱電材料研究

CuFeS₂の高いパワーファクターを発表して以降、我々はCuGa_{1-x}Mn_xTe₂やCuIn_{1-x}Mn_xTe₂等の希薄磁性半導体においても、Mnの不純物スピンとキャリアの相互作用による熱電特性の増大を見出した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

また、ホイスラー系Fe₂VAlはFeを含むがフェルミ面近傍に擬ギャップを有するため非磁性の半金属となり、熱電材料の候補として多くの研究が行われてきた⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。我々はFeやCrを添加したFe₂V_{1-x}M_xAl(M=Cr, Fe)が弱い遍歴

電子強磁性を示しT_C近傍でスピン揺らぎによって顕著なゼーベック係数の増大を示すことを発見した⁽¹⁹⁾。図3にこの結果を示す。Fe₂V_{0.9}Cr_{0.1}Al_{0.9}Si_{0.1}およびFe_{2.2}V_{0.8}Al_{0.6}Si_{0.4}でそれぞれT_C=160 Kおよび285 Kにおいて強磁性秩序が出現し、さらにT_C近傍でゼーベック係数が大きく増大されていることがわかる⁽¹⁷⁾。スピン揺らぎによるゼーベック係数の増大はT_C以上の広い温度域に広がっており、室温近傍の熱電特性の向上に有益な指針となることが期待される。

同様な着眼点による研究は世界的に広がっている⁽²⁰⁾。Heremansらのグループは反強磁性半導体MnTeがネール温度T_N=307 K付近でゼーベック係数が急激に増大することから、反強磁性スピン波(マグノン)による効果を議論した。さらに非弾性中性子散乱実験により、T_Nより高温の常磁性領域でも短距離的な反強磁性相関が強く残ることを示した。この反強磁性相互作用によりT_N以上でもゼーベック係数が大きく保たれていると考えられ、この効果を「パラマグノンドラッグ」と呼んでいる⁽²¹⁾。

5. 中性子線による熱電材料の熱伝導の微視的研究

熱電材料の高性能化においては、熱伝導率を低減させることも極めて重要である。そのためにはフォノン散乱のメカニズムを理解することが必要であり、中性子回折、中性子散乱は強力なプローブとなる。冒頭で述べた(iii)原子位置の正確な解析、および(iv)非弾性散乱によるコヒーレントな励起状態の分散関係、に関して多くの実験が行われてきた。特に(iii)の特徴を利用した粉末中性子回折のリートベルト解析から得られる熱振動パラメータによる議論は、簡便でありながら各サイトごとの情報が得られる利点がある。

X線回折の場合はピーク強度が散乱角とともに減衰するため、熱振動パラメータを正確に評価することは難しい。一方、中性子回折の場合は原子間距離に比べて大きさが無視できる原子核によって散乱されるために強度の散乱角依存性が小さい。そのためデバイワラー因子を正確に評価できる利点がある。例としてクラスレート熱電材料の研究がある。

図4(a)はI型クラスレート化合物Sr₈Ga₁₆Ge₃₀の結晶構造である。GaとGeによりカゴ状構造のフレームワークが形成され、Srなどのカチオンがカゴ中にドーブされた構造をとる。Sr1は(Ga, Ge)₂₀の12面体で形成されたカゴ中に位置しており、Sr2は(Ga, Ge)₂₄の14面体中に位置する。このようなカゴ状構造ではドーブされたカチオンが乱雑な熱振動(ラットリング)を起こしフォノンを散乱することで熱伝導率が低減されるという、いわゆる「Phonon Glass-Electron Crystal」が実現していると考えられてきた。実際に、クラスレート化合物では低い熱伝導率と高い熱電特性が報告されてきた⁽²²⁾。Chakoumakosらは中性子回折データの解析により、各サイトの等方的熱振動パラメータU_{iso}を報告した。図4(b)にその温度変化を示す⁽²³⁾。Sr2において、全温度域で大きな熱振動が起こっており、ラットリングの証拠であると考えられた。一方、その後、李やChristensenによって、

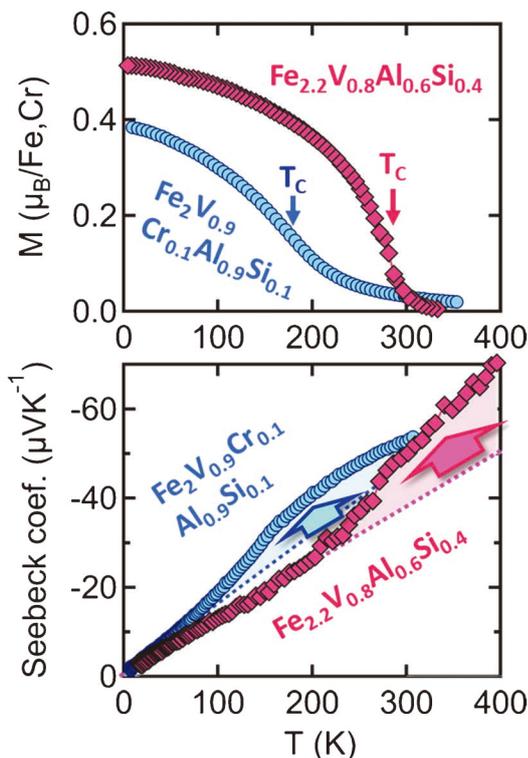


図3 Fe₂V_{1-x}M_xAl(M=Cr, Fe)の磁化とゼーベック係数の温度変化⁽¹⁹⁾。(オンラインカラー)

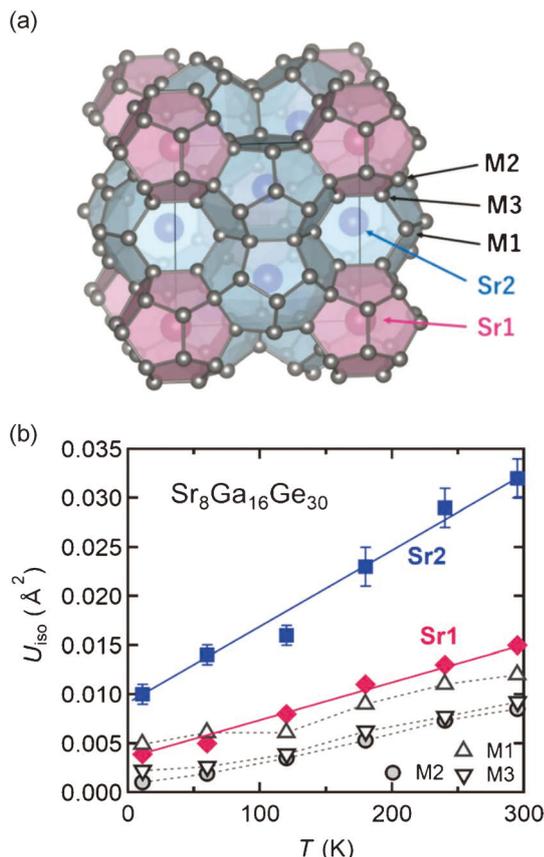


図4 (a) Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ の結晶構造, (b) 等方的熱振動パラメータの温度変化⁽²²⁾. (オンラインカラー)

中性子非弾性散乱を用いた詳細なフォノン分散測定が行われると、実際はカゴ中のカチオンの熱振動も格子と強く結合していることが判明した⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾。その結果、低熱伝導率の起源は、フレームワークの音響フォノンがカチオンの振動モードと混成したことによる群速度の低下と、ウムクラップ散乱の増大によると理解されている。同様の実験結果が充填スクテルダイト系 CeRu₄Sb₁₂, LaFe₄Sb₁₂ でも報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

ランダムな熱振動によるフォノンの散乱という描像は修正されたが、格子と弱く結合したイオンの振動によって熱伝導率が低減していることは間違いない。そのため「ラットリング」という概念は現在も熱電材料高性能化の有益な指針とみなされている。カゴ状構造だけでなく、層状構造中のイオンの異方的な熱振動においてもラットリングと同様の現象が中性子散乱により見出されている⁽²⁹⁾。

6. おわりに

熱電材料のより一層の高性能化が求められており、新規な原理に基づくブレークスルーが必要である。そのためには電子や熱輸送の微視的理解が重要であり、中性子線を利用した原子振動やフォノンの直接観測は決定的な情報を与える。さ

らに磁性を利用したゼーベック係数の増大が有益な指針となることを報告してきたが、この点でも中性子回折、中性子散乱は磁気秩序・マグノン・スピン揺らぎなどを直接観測することのできる数少ない手段となる。今後、中性子など量子ビームを活用した熱電材料研究で次々と有益な結果が得られることが期待される。

共同研究者の皆様にご感謝申し上げます。JST 未来社会創造事業 JPMJMI19A1, 科研費 23K23029, 15K05190, 24550168 の支援にご感謝致します。

文 献

- (1) 山本貴博, 小形正男, 福山英敏: 日本物理学会誌, **76**(2021), 202.
- (2) N. Tsujii and T. Mori: Appl. Phys. Exp., **6**(2013), 043001.
- (3) R. Ang, A. U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura and T. Mori: Angew. Chem. Int. Ed., **54**(2015), 12909.
- (4) N. Tsujii, T. Mori and Y. Isoda: J. Elec. Mater., **43**(2014), 2371.
- (5) 辻井直人, 森 孝雄: 粉体および粉末冶金, **61**(2014), 18-27.
- (6) 寺崎一郎: まてりあ, **43**(2004), 411-417.
- (7) T. Teranishi: J. Phys. Soc. Japan, **16**(1961), 1881-1887.
- (8) G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott and J. M. Hastings: Phys. Rev., **112**(1958), 1917-1923.
- (9) J. C. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I. P. Swainson and T. M. Holden: J. Mag. Mag. Mater., **162**(1996), 347-354.
- (10) J. Rodriguez-Carvajal: Physica B, **192**(1993), 55-69.
- (11) A. S. Wills: Physica B, **276-278**(2000), 680-681.
- (12) C. Boekema, A.M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. van Til, F. van der Woude and G. A. Sawatzky: J. Mag. Mag. Mater., **272-276**(2004), 559-561.
- (13) S. W. Lovesey, K. S. Knight, C. Detlefs, S. W. Huang, V. Scagnoli and U. Staub: J. Phys.: Condens. Mater., **24**(2012), 216001.
- (14) F. Ahmed, N. Tsujii and T. Mori: J. Mater. Chem. A, **5**(2017), 7545-7554.
- (15) F. Ahmed, N. Tsujii, Y. Matsushita, P. Sauerschnig and T. Mori: J. Elec. Mater., **48**(2019), 4524-4532.
- (16) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayashi and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett., **79**(1997), 1909-1912.
- (17) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals, **65**(2001), 652-656.
- (18) H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda and Y. Nishino: Mater. Res. Exp., **1**(2014), 015901.
- (19) N. Tsujii, A. Nishide, J. Hayakawa and T. Mori: Sci. Adv., **5**(2019), eaat5935.
- (20) S. Hébert, R. Daou, A. Maignan, S. Das, A. Banerjee, Y. Klein, C. Bourges, N. Tsujii and T. Mori: Sci. Tech. Adv. Mater., **22**(2021), 583-596.
- (21) Y. Zheng, T. Lu, M. M. H. Polash, M. Rasoulianboroujeni, N. Liu, M. E. Manley, Y. Deng, P. J. Sun, X. L. Chen, R. P. Hermann, D. Vashaev, J. P. Heremans and H. Zhao: Sci. Adv., **5**(2019), eaat9461.
- (22) G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman: Appl. Phys. Lett., **73**(1998), 178-180.
- (23) B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus and G. S. Nolas: J. Alloys Compds., **296**(2000), 80-86.
- (24) C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake: J. Phys. Conf. Ser., **92**(2007), 012169.
- (25) C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake: J. Phys. Soc. Jpn., **77** Suppl. A (2008), 260-262.

固体相転移の熱力学と熱問題への応用

～第1回：固体1次相転移の熱力学再訪～

藤田 麻哉*

1.1 はじめに

相転移現象は、液体の蒸発から金属の溶解凝固など様々な場面に登場する。固体/金属の材料利用は、強固性や普遍性など、時間や場面に依存しないエターナルな特性により、“形の維持”に役立ってきたのであるが、相転移に伴う物性変化を、時間や場面の移り変わりへの応答として捉えれば、材料として動的な機能を獲得することになる。特に、固体を維持した1次相転移、例えば構造転移あるいは磁気転移や金属-絶縁体転移などに伴う顕著な物性変化はさまざまな用途を産む可能性があり、その物理的な背景もさることながら、工学的には相転移の制御も重要となる。本稿では、相転移に伴う物性変化の中でも、熱現象にフォーカスして熱問題への展開を応用例として紹介していく。最近の世界的な温室効果ガス脱却にむけ、熱の高効率利用が注目されている。また、半導体デバイスの高出力/高集積化が加速して、動作時の発熱量も膨大となり、熱暴走への対策が性能上限を決める事態にまでなりつつある。このような社会技術情勢から、熱マネージメントの新たな展開が待望されている。このなかで、省エネルギーはインプット側のエネルギーをコントロールする意味でインパクトの大きな施策であるが、人やモノが動くということは、エネルギーを仕事に使う代価として熱を生む活動に他ならず、アウトプット側の熱そのものの取り扱いも重要となる。熱の有効利用には、再度、エクセルギー効率の高い“高品位”エネルギー形態に変換する手段もあるが、熱を熱のまま利用できる場面に排熱・未利用熱を無駄なく供給する考え方もある。

後者に関しては、人類が古くから利用してきたレトロ技術

として、相転移・相変化利用がある。氷室やカマクラは、 H_2O の固-液相転移を、打ち水はその液-気相転移を、それぞれ利用している。アンモニアの蒸発を単発で終わらせずに再圧縮してサイクリックに利用しようとしたのがファラデーによる蒸気圧縮冷凍の proof of concept であり、1800年代の出来事である⁽¹⁾。また、同様に1800年代の Nature 誌には、酢酸ナトリウム水和物を、鉄道旅行携帯用の蓄熱材として利用するアイデアが掲載されている⁽²⁾。(同物質を利用した“使い捨てカイロ”系商品は、現代の国内市場にも存在する。)その後200年近くのあいだ、相転移・相変化利用型の蓄熱あるいはヒートポンプの工学利用において、素材におけるゲームチェンジ的な変化は生じてこなかった。その見直しの大きな切掛けになったのが、蒸気圧縮冷媒の主流であったフロン系物質のオゾン層破壊であり、またそれに続く代替フロン系の巨大温室効果係数の問題である。加えて、前述の半導体素子における熱暴走のような熱源の多様化・複雑化に伴う課題に対し、固-液相変化だけでは対応に苦慮するケースも増えてきた。このような状況下でにわかに注目されているのが、固体を保持した系の1次相転移現象である。

一方、そもそも相転移とは熱力学におけるエネルギーと熱のバランスの間に生まれる現象であり、相転移の熱現象を理解するためには、結局のところ、相転移現象の熱力学的特徴に十分に馴染んでおく必要がある。本稿を単なる研究紹介ではなく、講義ノートとしてまとめるに至った動機も、多くの場面で、端折られたり天下りに与えられたりする相転移熱力学の内容がさまざまな混乱を産んでいるからであり、本稿ではできるだけストーリーが繋がる説明を積み上げることを目指した。特に材料分野において、1次相転移熱力学の扱いは、極めて現象論的であり、また、定型化・パターン化した

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター(〒463-8560 名古屋市守山区桜坂4-205)

A Lecture on the Thermodynamics of Solid-state Phase Transition and Application for Thermal Management Issues ~Revisit Tour to Thermodynamics of the Solid-state First-order Phase Transition~; Asaya Fujita (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)

Keywords: *latent heat, driving force, renormalization, nucleation probability thermal activation, phase transition hysteresis*

2024年3月19日受理[doi:10.2320/materia.64.33]

項目を無批判に導入して終わるケースをよく見かける。本稿では1次相転移を中心に、例えば、

「潜熱÷転移温度」=転移エントロピーの関係をただの単位変換と解釈する“誤解”を解くことから始めようと思う。

また、それ以外にも、

「相転移発生の説明に現れる“駆動力”の正体とは何か、障壁や潜熱とどのように関わるのか?」といった、何となくのイメージがミーム化してしまっている概念についても説明していきたい。特に駆動力をエネルギー次元で扱った上に、さらにそれが潜熱であるかのような牽強付会な勘違いを解消できれば幸いである。

あるいは1次相転移に関する説明が駆け足で進められる中で、しばしば残される疑問として

「“自由エネルギー曲線上の2状態間の障壁”と、核生成模型で導出される“核サイズ-エネルギー曲線の障壁”は、どのようにつながっているのか?」であったり、

「過冷却と相転移の履歴現象は、どこでどうつながっているのか?そもそも過冷却とは何か?」といった事項は、1次相転移が本質的に過渡的現象であるのに、準静的な仮定の熱力学を出発点にするために生じる説明の齟齬が解消されていないからである。(多くの教科書で、導入されているモデルが成立するための前提・仮定条件や、数学的トリックをきちんと説明しない例が目立つ。)このような問題は、実際に1次相転移を扱う現場では頻りに出会うのに、教科書や解説の中では紙面が裂かれておらず、棚上げされ放置されてきたことも多かろうと思われる。そこで、これらについても、できるだけ筋道立てて説明していきたい。本稿の前半では、上述のように、1次相転移にフォーカスした熱力学的な特徴を説明するが、その目指すゴールとしては、1次相転移を熱問題に応用するための理解を醸成するためである。本稿の後半では、固体相転移の熱マネジメントへの新しい利用について、具体的な事象から応用事例までを述べていく。

1.2 固体1次相転移の熱力学再訪

相転移熱力学に関する名著は枚挙に暇がなく⁽³⁾⁽⁴⁾、また、現象各々にフォーカスした専門的解説も多数存在する⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾ので、本稿では敢えて、熱問題および相転移の工学制御にかかわる項目だけ抜き出して焦点をあてた説明を中心に進める。熱力学の初学者向けの教科書を順番通りに追うと、「相転移」が登場するのはかなり後になり、その時点で学習者が息切れしていたり、解説する側も省略してしまうことが多い。これは、熱力学の出発点で基本コンセプトを説明する際には、単一の状態あるいは相(理想気体)の“内側”の話として進めざるを得ないが、一方、相転移とはそもそも、(少なくとも)2つの状態間の遷移であり、相の“外側”に関わる話である。

相転移の分類における“1次”相転移では、相を特徴づける秩序変数=オーダーパラメータ(OP)が不連続に変化し、またその変化は自発的なものである。例えば、水の蒸発を

気/液1次転移として記述する場合は、両状態の密度の差 $\Delta\rho(=\rho^{\text{液}}-\rho^{\text{気}})$ を秩序変数にとる⁽⁹⁾。(わざわざ差分にしているのは、転移が「生じない」場合を「秩序変数=0」となるよう基準とするからである。)また、蒸発の場合には、外圧が一定の圧力になると $\Delta\rho$ が0になって不連続な変化がなくなり、この点が1次転移の臨界となる。ちなみに「自発的变化」という点にこだわると、これは「自発的対称性の破れ」と深く関わっており、対称性という概念を巻き込むことになる。これも本稿の意図を超えるので、ここでは省略するが、1次相転移に現れる「自発的対称性の破れ」は、素粒子物理学における南部理論や宇宙のビッグバンの世界にはじまり、また我々の日常では、水が氷る現象から形状記憶合金まで、同じ普遍的原理が通底している。(もちろん、対称性破れの普遍性の一方として、物理空間のヒエラルキーに関わるP. W. Andersonの有名な“more is different”の概念⁽¹⁰⁾も、無数の分子や電子が構成する相の熱力学には重要である。)

ところが、より普遍性を求める視座(例えばマルテンサイト変態も、金属絶縁体転移も、強磁性-反強磁性転移も共通して鳥瞰するモデル)では、論旨が抽象化して数学的になりすぎ、一方、個別の特徴を掘り下げる視座(例えば磁気転移における核生成の反磁場モデル)では、固有の条件に束縛されて、各論化(=タコツボ化)してしまう。このため、両者が同じものをみているのに、別々の言語での記述になり、これらの間の交換性が失われて混乱して、いわゆる“科学におけるロゼッタ・ストーン”問題⁽¹¹⁾を招いてきたことも確かである。しかし、各論において細部をどれだけ重視しても、熱力学の基本パラダイムを修正しないとならぬほどの特殊事例が見出されたことは、これまで皆無であり、やはり本来の熱力学ではどのように説明されていたのか、ということ各論の説明から切り離すべきではない。

1.2.1 相転移における熱力学諸量(F なの? G なの?)

熱マネジメントと相転移との関係でユニークな物理現象として、潜熱の発生があり、これは1次相転移にだけ現れる特徴である。転移の「次数」を考慮する場合は、分類の発端となったGibbsのアイデアを踏まえて自由エネルギーの表記について触れておく必要がある。Gibbsの自由エネルギー G の温度微分において、1階微分に不連続性が現れるのが1次相転移である⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。自由エネルギーの表現には、もう一つヘルムホルツ自由エネルギー F があるが、本稿で注視しておきたいのは、それぞれの全微分系が

$$dF = -SdT - \phi d\xi \quad (1.1a)$$

$$dG = -SdT - \xi d\phi = d(F + \xi\phi) \quad (1.1b)$$

となることである。ここで、 ϕ と ξ は積がエネルギーとなる共役な変数であり、前者は示強変数(例えば圧力や磁場)になり、後者は示量変数(例えば体積や磁化)になる。この表式より、 F の独立変数は、 T と ξ であり、 G では T と ϕ であることは大抵の教科書に書かれているが、相転移をことさらに意識して説明する例は少ない。前述した相を特徴づける秩序変数(OP)は、上式では ξ となる量であり、一方、相転移

を誘起する外場は、 ϕ に相当する。ある特定の相を特徴づける秩序変数の量(例えば結晶格子の軸比や磁化など)を観測して、それらがどのぐらい変化したら相転移が生じるのかを追跡したいなら F の変化を調べればよく、一方、物質の物性値を測るのではなく、外場(例えば1軸応力や磁場)を制御して、それをどれだけ変えたら相転移が発生するかを解析/予想するときには G が役立つ。

1.2.2 潜熱/転移温度=転移エントロピーの関係をただの単位変換とする誤解について

熱力学より具体的に述べるため、まず、温度 T の変化による相転移を考えてみる。この場合、秩序変数 ξ の自発的变化に注目して F を扱う。絶対零度での基底状態(低温相)の添字を L とし、高温で現れる相の添字を H とすると、2種類の自由エネルギー F vs. T 曲線が描けて、**図1.1**のような関係になる。なお、熱力学の関係から $(\partial F/\partial T)_\xi = -S$ であり、(偏)微分から見た F の T に対する変化率(傾き)は $-S$ となる。この偏微分における丸括弧の下付き添字が秩序変数 ξ であること、つまり ξ の温度変化を無視して偏微分する点に注意が必要ではあるが、 S は常に0以上の量($S \geq 0$)なので、絶対0度以上では $F-T$ 曲線の(偏)微係数はかならず負であり、つまり自由エネルギーは温度に対して右肩下がり曲線になる。(これは、エントロピーは自発的に増加する、あるいは逆に、系はエントロピーが増加するほど安定(自由エネルギーが低下)すると言うことにほかならないが、わざわざ ξ を固定した偏微分であることを強調した理由は後に述べる。)

図1.1に戻って、相転移温度 T_C を見ると、両曲線は交差し $F_L = F_H$ となるので、この関係を内部エネルギー E とエントロピー・温度の積(ST)項で書き下すと、

$$E_L - S_L T_C = E_H - S_H T_C \Leftrightarrow E_H - E_L = (S_H - S_L) T_C \quad (1.2)$$

と書ける。ここで左辺($E_H - E_L$)は潜熱 λ に相当し、一方、右辺はエントロピー変化 $\Delta S (= S_H - S_L)$ に T_C を乗じた値になる。この関係をして、“単なる単位変換”と見なす例が、

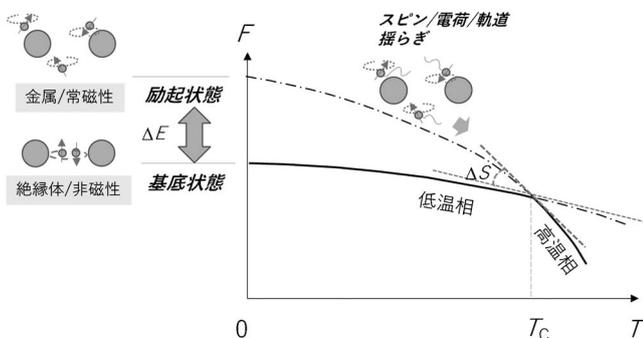


図1.1 自由エネルギーの温度依存性($F-T$)の模式図。 T_C で基底状態と励起状態の F 曲線が交差し、出現相(F が低い側)が入れ変わる。式(1.2)の左辺は、絶対零度では基底と励起状態の間のエネルギー差(電子相関などに由来)である。一方、右辺の大きさには両相の揺らぎの性質(磁気揺らぎなどに由来)の差が支配的になる。

かなり多く見られるが、しかし、コトはそう簡単ではない。左辺 $E_H - E_L$ は、あくまで両者の内部エネルギーの差であって、転移温度でなくとも定義される。その値がたまたま ΔS と等しくなったのが転移温度である、というだけであって、もし E も S も温度変化が無視できるならば、 $E_H - E_L$ は絶対零度での基底/励起状態間のエネルギー差 $\Delta E = E_H(0) - E_L(0)$ のままである。一方、前述の通り F の右肩下がりの度合いは微係数 $-S$ が支配的で、より高い準位から減少し始めた高温相が低温相の曲線と交わるためには、特に高温相のエントロピーによる F_H の“引き下げ”度合いが重要になる。両相の低下度合いの差 $-(S_L T - S_H T) = -\Delta S T$ が T_C までの引き下げ分であり、この分が絶対零度の ΔE の差を埋め合わせれば、転移が生じる、ということになる。

そもそも、別々の2つの相を考えているので、高温相のエントロピーを大きくする物理要因が、低温相の物性とリンクしている必然性は全く無い。基底状態で生じた内部エネルギー(あるいはエンタルピー)の差分には、熱効果が無いのであるから($S=0$)、熱フォノンや、熱スピン波などは関係ない。多くの場合、電子間のクーロン相互作用が重要になることが多い。(例えば、相転移発生にフォノンの重要性が注目されるような系でも、それだけでは、転移が“生じる”理由にはならない。この点については後ほど詳しく述べる。)一方、基底状態で生じた ΔE を相殺する $-ST$ 項を生み出すの

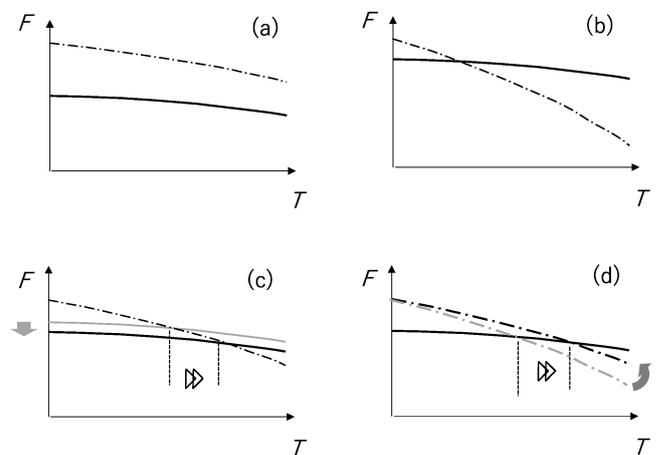


図1.2 独立した2つの相の自由エネルギー F の温度変化の様子。(a) $E_H(0) - E_L(0)$ が大きくとも高温相のエントロピーが不足すると相転移温度は高温相上昇するか、融点まで出現しない。(b) $E_H(0) - E_L(0)$ に対し高温相のエントロピーが大きいと低温でのみ転移が出現する。(c) 外場により E_H 項が低下した場合(たとえば磁気系のゼーマンエネルギーなど)、交点すなわち転移温度は高温側にシフトする。シフトの大きさは主に高温相の温度変化率すなわち S_H の寄与が大きい。転移温度上昇後の交点での接線の交差角度、すなわち転移にともなうエントロピー差は、低温相の傾き(エントロピー $-S_L$)次第であるが、この図の場合は小さくなる。(ただし、潜熱は大きくなる)。(d) 外場により高温相のエントロピー S_H が減少した場合、交点すなわち転移温度は高温側にシフトする。転移温度上昇後に転移エントロピー差は減少する。(潜熱はあまり変わらない。)

は、大雑把に言えば、秩序のない高温相のエントロピーが重要である。図1・2において、両者のバランスが両極端な事例を示す。(a)では、そもそも内部エネルギー差 $E_H - E_L$ がある程度大きく、このため大きな潜熱が期待できたとしても、高温相の S_H が小さくて釣り合わなければ、転移温度が非常に高温になり、あるいは融点以上になってしまって、転移そのものが出現しない。一方、(b)のように S_H が大きすぎれば、2つの曲線の交点は、室温よりはるか低温になって、転移が極低温でしか観測されない。もし、転移温度を保って潜熱を大きくしたければ、まず、基底状態と励起状態の絶対零度でのエネルギー差を広げ、それに釣り合うだけの(おもに高温相の)有限温度エントロピーを増やさなければならないし、潜熱の大きさを保って転移温度を上げたければ、エネルギー差を変えないように高温相エントロピーを増やさなければならない。(c)および(d)は外場や組成変化の影響を考えた場合であり、例えば(c)のように、OPに共役な外場により内部エネルギー E_L が低下し、転移温度 T_C は高温にシフトする。一方、(d)のように高温相の乱雑性が低下しエントロピー S_H が低下すると T_C は高温側にシフトする。(c)や(d)など、それぞれの場合について、潜熱とエントロピー変化は、その支配因子が別々の物理現象であるので、独立して変化する。(例えば潜熱が大きくなって転移エントロピー変化が小さくなるなど。)辻褃を合わせているのは、両者のバランス点である転移温度なのである。重要なのは、式(1・2)に示した $\lambda = 4S \cdot T_C$ は、右辺と左辺で、全く異なる物理的背景を含んでおり、特に工学的な制御のためには、それぞれを正確に捉える必要がある。(なお、繰り返すが、上記の説明は、各因子の特徴を分かりやすくするために、 ξ の温度変化が E に影響しないと仮定した場合であり、実際には ξ の素励起がエントロピーだけでなく、内部エネルギーにも影響する。絶対零度でエントロピー $S(0) = 0$ として、 $F(T) = E(0) + E(T) - TS(T)$ のような形が本来の姿である。)

1・2・3 固体系(電子相)相転移における内部エネルギーとエントロピーについて

本シリーズで中心に扱いたいのは、固体相転移であり、その相を形づくるミクロな主役は、気-液系の原子・分子に代わり、固体中の電子になる。電子の内部自由度から発生する相を、電子相と呼ぶこともある⁽¹²⁾。電子相では、基底状態と励起状態にエンタルピー差 $E_H - E_L$ を生む要因として、クーロン相互作用に由来する電子相関が関係してくる。なかでも、強相関と呼ばれる系では絶対零度での $E_H - E_L$ も増大し、例えばモット絶縁体のような強相関であれば、 $10^{-1} \sim 10^0$ eV/atom 程度の規模になることもある⁽¹³⁾。酸化物系の典型的な比重を考えると、これは 10^3 J/g 以上の大きさに相当する。また、酸化物系に比べ相関が弱いとされる金属強磁性体であっても、バンドの交換分裂相当のエネルギースケールを考えれば 10^{-1} eV/atom 程度にはなる⁽¹³⁾。普通の生活に馴染みの深い「水-氷」転移の潜熱は 333 J/g であり、この値は種々の物質間の比較の際に基準としてしばしば取り上

げられるが、これらの電子相関のエネルギースケールが、そのまま丸々潜熱に反映されれば、氷と比較してもかなり大きな熱密度になる。ところが、実際にはこのような大きさがそのまま観測されることは稀である。

大きさが目減りする主な要因には、各状態の有限温度における素励起が関わってくる。まず、上述の説明で無視してきた F (あるいは E)の温度変化に ξ の変化が影響してくる。式(1・1a, b)の全微分形であれば ξ (あるいは $d\xi$)に関わる第2項が含まれるが、これらは外場 0 や印加外場一定の条件で温度変化などを測定する場合はそれぞれ消失する。重要なのは式(1・1b)左辺に現れる $E_H - E_L$ は前述のように本来は温度の関数であって温度上昇とともに減少する。これについては、まさに各論を考えないとならない場合が多いが、できるだけ、さまざまな相転移で共通に考えられる視点での例示を試みる。相転移発生に至るほどまでには秩序構造を変えない小さい揺らぎ、すなわち素励起、が有限温度では発生するが、これを大別すると、粒子・準粒子個別の励起と、集団励起の2つがある。前者は、例えば基底絶縁相の価電子バンドから励起金属相の伝導バンドに電子が単一で励起したり、金属磁性体のバンドにおいて up スピン電子が down スピン電子に反転励起したり、あるいは、格子振動における高温近似の等分配則のように単サイト $\Leftrightarrow 1$ 振動子とするモードを扱う場合である。これらも確かに、内部エネルギー(エンタルピー)項の温度変化の原因になるが、ある程度の“励起ギャップ”があれば、室温程度のエネルギースケールでは、あまり大きな変動は起こり得ない⁽¹⁴⁾。

ところが、集団励起の場合、例えば磁気系のスピン波や、デバイ型のフォノンモードでは、複数のスピン・格子点が集団的にモードを形成すると、低エネルギーでの励起が容易に生じ、また、ボーズ統計に従う場合は同じモードが重複できる。このため、いわゆる“振動子”としてのエネルギーが累積し、内部エネルギー(エンタルピー)の温度変化に対する寄与も顕著になる⁽¹⁴⁾。

1・2・4 ポテンシャル曲線形状が温度変化する理由(繰り込み現象)

上述の各種の素励起については、さらに、ポテンシャルの非線形性も、ポテンシャルの安定点周りの揺らぎ、およびその温度変化に影響する⁽¹⁴⁾。これらの影響を考慮する際に、最も簡単なのは、ポテンシャル形状を固定して安定点まわりでポテンシャルの壁を這い上がるように扱う、熱活性型の視点である。一方、1次相転移の説明で頻繁に登場するのは、自由エネルギー vs OP(歪み、磁化など)の曲線の形状自体が温度変化し、低温で存在した二重極小構造が高温で消失するような図を用いた説明である。(つまり、曲線形状を固定せずに、安定点の底が持ち上がって極小が消え、別の安定点に落ち込む。)この変化の理由は、必ずしも絶対零度でポテンシャル(内部エネルギー)を決める物理因子の温度変化が原因ではなく、有限温度での揺らぎの振幅が影響している。格子振動の簡単なモデルを例にすると、バネ-剛体球の単振動模型

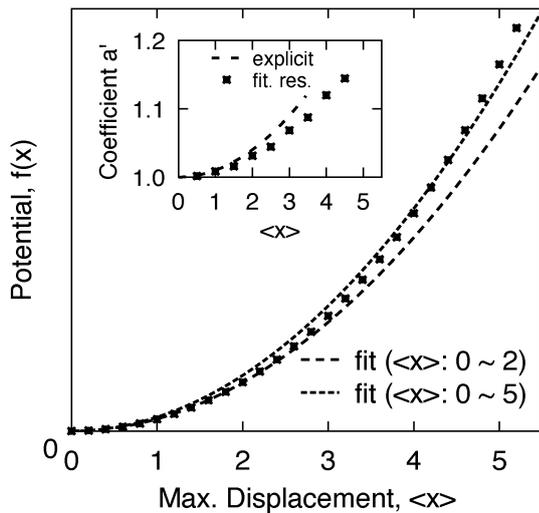


図1.3 繰り込み効果を説明する模式図。ドットで示した $f(x) = Ax^2 + Bx^4$ の変化に対し、最大振幅 $\langle x \rangle$ が 0~2 の区間と、0~5 の区間を取った場合について、 $g(x) = a'x^2$ をフィッティングした結果を 2 種の点線で示す。内挿図は、フィットした a' の結果を、解析解 $A' = (1 + Bx^2)A$ と比較した結果である。

に置き換えた際、バネ定数には、非線形項の繰り込みによる正味の温度変化が生じる。ここでいう繰り込みとは、例えば $f(x) = -Ax^2 + Bx^4 = -A'x^2$ として、4 乗項の影響を 2 乗項の係数に押し込めることを意図している。図1.3に示すように、 $f(x)$ の真の変化に $a'x^2$ をフィッティングすると、振幅 $\langle x \rangle$ の区間 0~2 と 0~5 で結果に差が生じ、 A' の変化の影響が現れる。内挿図に示すように、フィッティング結果は点線の解析解 $1 + Bx^2$ の特徴を比較的良く捉えているが、定義域が広いと“均し”が生じて、各点上での真の値ともやや異なる。このような非線形揺らぎの繰り込み効果に関する詳しい内容はそれぞれの専門書に譲るが、1 次転移現象においては、揺らぎの繰り込みは単に各相個別の熱力学諸量に影響するだけでなく、この後で説明するように、両者の間の過渡的挙動にも影響する場合がある。このような、1 次相転移ならではの揺らぎの影響をストレートに解説している例はあまりなく、詳細を述べるにはかなり細かい物理に入り込まないとならない。本シリーズでは、あまり難しいことには触れずに説明できるように、次回以降に実際の物質にそった具体例を交えて紹介する。

1.2.5 相転移発生要因の“加算性”

以上に加え、注目しておきたい 2 つの項目を挙げておく。相転移発生の説明に用いてきた、自由エネルギーの 2 つの独立項(内部エネルギー/エンタルピー項とエントロピー項)について、1.2でも述べたことを繰り返すか

(a) 2 つの独立項を支配する物理要因は同じである必要はないこと

を忘れてはならない。また、このことは、

(b) 独立項 1 つを支配する要因は必ずしもミクロスコピッ

クな現象 1 つに限られない

という意味でもある⁽¹²⁾。

ややこしい言い方になっているので具体的に例を示そう。

まず(a)については、特定の相転移において、転移直前の高温相に顕著なエントロピー変化があり、例えば仮に、それが格子振動の特定モード異常に由来したとしても、それ“だけ”が相転移を記述する物理要因とは決められない。この例では、絶対零度での基底/励起状態を引き離し、内部エネルギー差を生み出す原因が、有限温度でエントロピーに関わる格子振動(の異常)とは限らず、場合によっては、格子項とは直接関係ない、例えば電子スピンの相互作用が原因となることも大いにあり得る。

また(b)については、たとえエンタルピー差を生じる原因が単一の要因(例えば電子間クーロン相互作用)に由来しても、だからといってエントロピー項を決める物理要因が一つでなければならないことはなく、複数の要因から寄与を積み上げて、「合わせて一本」として相転移条件に達して良い、ということである。 $E_H - E_L$ の差が強相関により生じたとしても、その差を埋め合わせて相転移に至るのに必要な S_H (あるいは S_L との差) が、スピン項や格子項や電荷分布項などのそれぞれのエントロピー線分の複数が合わさった“和”であつてもかまわない。なお、このような場合に、例えばスピン項だけ取り出して、それが“相転移の原因”であると主張するのは、間違いではないかもしれないが、十分条件を述べたことにしかならないであろう。絶対零度での $E_H - E_L$ 差を生む要因が A で、さらに、高温相のエントロピーに寄与する複数の要因 B と C が絡み合っている場合に、「相転移発生の原因」と称して一点張りし、 A 由来説、 B 原理説、 C 主導説などに別れてしまうのは不毛と言わざるを得ない。

1.3 1次相転移進行と 2 相共存

1 次転移およびその応用が混乱する理由として考えられるのは、熱力学の静的あるいは準静的な体系に現れない時間依存した動的な挙動が、現実にはほぼ不可避なものとして出現することである。こう書くと、ひときわ難しい事柄を述べているように見えるが、日常的な体験として、「急いで氷が必要になり水を凍らせないとならない際に、冷凍庫内は 0°C 以下になのになかなか氷が出来上がらず、思った以上に時間経過を待つ嵌めになる」ことなどは、それほど稀な体験でもなからう。これは我々の感覚として、相変化というものが瞬時に生じるというイメージをもちつつ、それとは反対に、経時性を意識するぐらいの分/時間単位でのゆっくりした相変化進行の観察体験もしていることに由来したギャップ不協和であろう。その不可知感の根源は、相転移完了の時間スケールが何によってきまるのか把握できないことに他ならない。より工業的な蓄熱やヒートポンプなどの相変化の利用についても、吸熱して欲しい温度で動作しなかったり、放熱して欲しいタイミングで熱が使えないなどの問題がしばしば現れ、これを解決するためには、1 次相転移の過渡性に立ち向かわな

ければならない。

1次相転移が内包する過渡現象は、それを支配する動力学の要因によって時間スケールが全く異なってくる。実は、金属材料の多様性も、拡散現象が支配的な動力学の指数関数的な完了時間増加により、事実上、永続的に現れる過渡状態から生じることが非常に多い。このような場合でも、相転移としての過渡性を意識した見方をしておくことは重要である。1次転移における過渡現象として切っても切り離せないのが2相共存の概念である。そこでまず、時間軸を意識しない段階のうちに、2相共存について先に考えてみる。

1.3.1 2相共存とレバー則の普遍性

もし、水-氷の転移が連続変化であったなら、図1.4に示すように、マヨネーズの様な粘度の水や、チューインガム様な硬度の氷など、中間の性質を持った単一状態も現れうるが、現実の1次転移の場合は、水の中に氷が浮かぶような不連続な2つの相が共存する。転移の進行としては、冷却時は氷体積が増えて水体積が減り、加熱時は逆に水体積が増える変化である。また、冷凍庫の一定庫内温度に製氷機を保持して待っていれば、徐々に氷が増えていくように、温度を固定した場合も時間発展として相転移進行する場合がある。

1次相転移の熱マネジメント利用の際には、その進行過程について詳細にとらわれずに熱力学で扱ってしまう場合もある。式(1.1)から導かれるパラメータ間の関係として有名なものにMaxwellの関係式群⁽³⁾⁽⁹⁾があるが、熱利用に際して最も頻繁に現れるのが

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \phi}\right)_T = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\phi \quad (1.3)$$

であり、これを微小変位に焼き直した次式

$$\Delta S = \int_{\phi_0}^{\phi_1} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_\phi d\phi \quad (1.4)$$

を、等温エントロピー変化の目安にすることが多い。1次転移の場合にも頻繁に当てはめられることが多いが、本来この式は“単一”状態の“連続”変化について有効なのであり、1次転移への適用はあくまで近似である。水と氷が $x_1 : x_2$ の比率にあるとき、これを平均した仮想中間状態が現れたものとして、まさに、水よりは少し粘性のある仮想流体が全体を

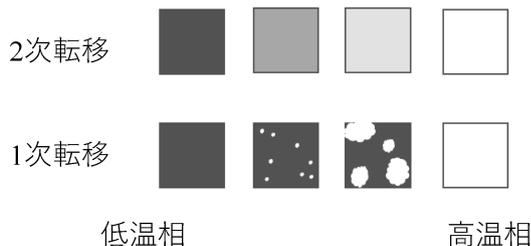


図1.4 1次転移の過渡状態における2相共存の模式図。高温相と低温相の中間状態は存在せず、2つの相が同時に現れてその体積分率が変化する。2次転移の場合は高温相と低温相が連続的に変化する。

占めていると見なしているのと同じである。熱に関しても、氷の体積が δA だけ増えると、体積あたりの潜熱 λ に対し、新たに界面進行した部分にだけ $\delta q = (\delta A \times \lambda)$ が局所発生するのであるが、Maxwell関係の式(1.4)を当てはめるということは、マヨネーズ状からチューインガム状に“全体が均一”に少し硬くなった際に、熱量 δq がバルク全体から発生したもののみなすのである。(更にいうと、自発的対称性の破れが生じたなら、 ξ が T に対して不連続になり微分不可能なはずであるが、この後で説明する過渡性によって、OPの飛びが有限時間かけて生じるために連続性が生じ、 $\partial \xi / \partial T$ が微分可能で発散が押さえられたかのような扱いをしている。)静的な参考値の比較としてなら、このような近似的な ΔS_M (下付きMはMaxwellの略)を用いることもできるが、熱現象の観測時間あるいは外場掃引速度への依存性や、後の節で説明する「過冷却」などの現象が関与してくると、 ΔS_M は精度の悪い参考値にしかならない。

中間状態が現れずに、転移の始状態と終状態の2相が混合共存して、その体積分率の変化として進行するのは、秩序変数OPの関数としての自由エネルギー曲線に特別な形状が現れることに関係する。転移の始状態と終状態はそれぞれ安定(もしくは準安定)なので、 F あるいは G の極小に対応するが、その間の曲線の上に凸の曲率が生じる場合がある⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この際、転移点では2状態の自由エネルギー(2つの極小値)は等しくなるが、その中間状態は必ず両端の極小値より値が高くなる。全体を繋ぐと、図1.5に示すように、転移前後の2相の極小の間に障壁として極大がはさまるような形状となる。このような場合、2つの極小近傍に同時に接する共通接線が存在する。この「共通接線」の概念も、非常に多くのジャンルで登場し、各論上のテクニカルな話題のように思われることもあるが、実は、非常に普遍性のある概念である。多成分系の化学溶液の問題から、合金の析出組織形成や、さらには磁気相転移系にまで、全く同じ意味をもって登場する。本稿では、あえて金属材料から遠いところと

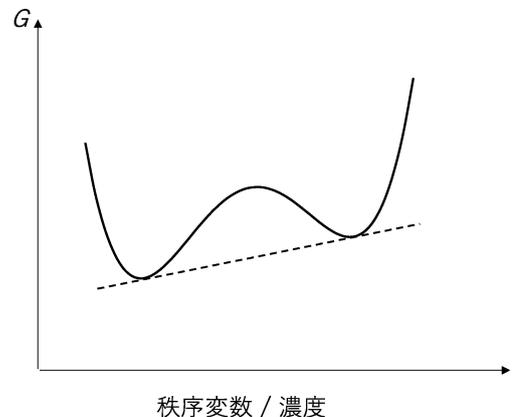


図1.5 一般化した自由エネルギーの2重極小構造の模式図。2つの極小の間には共通接線を引くことが可能であり、共通接線上の点は、元の“上に凸”の曲線より低いエネルギーの値になる。

して、参考文献(3)に登場する2成分系の例について触れ、このような単純な系でも、金属状態図でおなじみの「レバー則」が現れることを紹介する。

多成分の溶液について、系のギブス自由エネルギーが $G(x) = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = x_1\mu_1 + (1-x_1)\mu_2$ ($x_{i,j}$: 成分 i, j のモル分率, $\mu_{i,j}$: 成分 i, j のモル当たり化学ポテンシャル) のとき、共通接線が存在する条件から

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{|x_1 \rightarrow x_1^a} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{|x_1 \rightarrow x_1^b} = \frac{G^b - G^a}{x_1^b - x_1^a} \quad (1.5)$$

と書ける⁽³⁾。ただし肩の添字 a, b は x_1 (あるいは x) の a, b 各点における濃度での値であることを意味する。多成分系では $\partial G/\partial x_1 = \mu_1 - \mu_2$ になることから、

$$\mu_1^a - \mu_2^a = \mu_1^b - \mu_2^b = \frac{G^b - G^a}{x_1^b - x_1^a} \quad (1.6)$$

となり、これから $\mu_1^a = \mu_1^b, \mu_2^a = \mu_2^b$ が導かれる。これは結局、多成分系の平衡条件に他ならず、共通接線上であればどこでも、出現する混合系が平衡になり、つまり2相共存が安定化することを示す⁽³⁾。

この導出の中で肝となるのは、粒子数変化つまり濃度比と粒子の化学ポテンシャルの関係(ギブス-デュエム式)を利用しているところにある。等圧で一定温度を保持している環境 ($dp = dT = 0$) では、成分間の濃度と化学ポテンシャルのそれぞれが、勝手に独立しては変わらない。共通接線の接点 x_1^a と x_1^b の間の x_1 において、共通接線上に存在するためには、両接点上の D_α 相(濃度比 $x_1^a : 1 - x_1^a$) と D_β 相(濃度比 $x_1^b : 1 - x_1^b$) の2相を、存在比率が $x_1^b - x : x - x_1^a$ となるように混合すればよい。各存在比を足して1になるようにするためには $x_1^b - x_1^a$ でそれぞれを除す必要があるが、結局これは分率と濃度の間のレバー則であることを確かめて欲しい。

上記の混合系で、もし、何らかの方法により $G-x$ 曲線上の上凸部分 ($x = x_1$) に η 単相状態を実現しても、時間とともに D_α と D_β に分離していく。同じ x_1 濃度でありながら、共通接線上の自由エネルギーのほうが低いからである。同様の説明の枠組みで、対象を合金元素に変えれば、2相析出の問題にも対応できるし、また、濃度の代わりに相転移の秩序変数 OP に切り替えれば、例えばマルテンサイト変態や、磁気秩序1次相転移などにも適用できる。混合溶液などでは、この2相共存実現の時間スケールを支配するのは主に成分1, 2の拡散現象になるであろうが、ただし、 η 相の成分1, 2にくらべて $D_{\alpha, \beta}$ 相では、どちらかで成分1がより濃く、もう片方では成分2がより濃くなっている(もう片方では成分2について同じ事情になる)わけで、通常のエントロピーが広がる方向に進む拡散とは逆に進行することになる。つまり状態の進行、あるいは時間変化を含む意味での駆動にはエントロピーあるいは内部エネルギーを含めて考えないとならない。あるいはまた、水-氷などの凝固では、水の液体状態が 0°C 以下の低温まで到達してから氷化/固体化が開始するような、いわゆる過冷却と呼ばれる現象があるのも良く知られている。これらについても、状態の過渡的な駆動に、内部エネルギー/エントロピーが重要な役割を果たす。なお、冶金分

野において、本来の熱力学に沿ったレバー則の解釈を実用性を重視した立場から拡張して、平衡に達する前に凝固した点をトレースした“実証的な固相線”を基準にした分率にも上述の $x_1^b - x : x - x_1^a$ を見出すことで、あたかもレバー則が非平衡に拡張されたように導入する事例も散見される。この場合の相共存の分率は、過渡過程が平衡に達する前に拡散速度が低下したために強制的に固着された分率であって、本来の自発的進行が準安定に達した分率に対してのレバー則とは意味が異なる。本稿で説明した普遍性とは、熱力学的な一般性を指しており、少なくとも本来のレバー則とは経験則ではないということだけは理解しておいてほしい。過渡性については第2回以降に詳しく説明するが、その準備として自由エネルギー空間の全貌について総合的に見ておく必要がある。

1.3.2 自由エネルギー曲線の総合的な捉え方

前節までの図1.1, 1.2および1.5などで個別に示していた曲線について、実はこれらは、すべて同一の式(1.1a あるいは b) が示す挙動を、切り口を変えて見ているだけであることを把握して欲しい。これらについて統合的なビジョンをもっていたほうが、この後の説明を理解しやすくなるので、図1.6には、 $F(\xi, T) - \xi - T$ 空間における3Dグラフを示す。秩序変数 ξ としては、本当は何でも良いのであるが、著者の専門分野にちなんで、磁化 M (非規格化値) を OP に選んである。それぞれの専門に応じて、例えば構造相変化なら特定の結晶軸の軸比、などに置き換えて考えていただきたい。また、 $F(M, T) - M - T$ 平面を描画するにあたって使用した自由エネルギーの模型表式には、揺らぎの繰り込み効果も含まれており、曲線形状、特に2重極小の深さと障壁の高さが顕著に温度依存するようになっている⁽¹⁵⁾。

$F(M, T)$ 曲面の $M = 0$ を結んだ(1)線および有限の M 側の極小(丸点)を結んだ(2)線は、 $F(M, T) - T$ 面に投影すると(1')および(2')で示した点線になり、これは図1.1と同じ意味に他ならない。逆にこの交点を $F(M, T) - M$ 断面で見ると、2重極小構造が生じ、丘状の極大が存在する。つまりこの断面が図1.3に対応し、したがって、それぞれの極小か

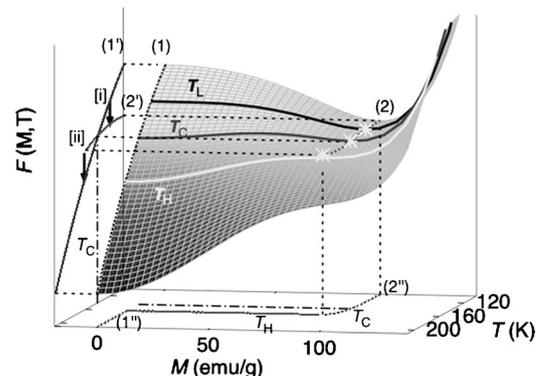


図1.6 自由エネルギー-温度-秩序変数 ($F(M, T) - T - M$) 曲面の変化の様子を示した模式図。各点および線分の説明は本文参照。

繊維強化プラスチック成形体の補強部品 “ぴったりくん[®]”[†]の開発と応用

鈴木 勝¹⁾ 鈴木 公夫²⁾ 青山 正義³⁾

1. はじめに

近年、脱炭素システムへの変換が望まれ、SDGs 視点から持続可能な社会への貢献の必要性が増している。工業材料には繰り返し使用等節約志向でリサイクル等が注目され、安価で長く使える技術や製品が望まれている。現在の社会インフラの動向として、(1)発電領域では、化石燃料から太陽光・洋上風力発電への変遷の動きが進み⁽¹⁾、風力発電設備の長寿命化と補強・補修が、(2)輸送分野領域では、自動車⁽²⁾・飛行機⁽³⁾・等の燃費向上が課題となっている。

軽量の樹脂と強度の高い繊維から成る複合材料FRP (Fiber Reinforced Plastics)は1930年代⁽⁴⁾に開発され、比強度、優れた耐食性、非磁性等の特徴から利用が拡大してきた。現在では構造物の大型化に伴い、軽量化視点で薄肉高強度かつ高い剛性を有するFRP成形体が望まれている。ここでの課題は、ボルト締め付け穴周辺部、曲げ応力がかかる部分、設計的に相対的に弱い部分の補強である。

1974年以降、FRP成形体の繊維層の長手方向に対する角度等の構造を変え強化する技術(特開2002-307585号)やFRPのボルト穴部の繊維束が切れにくくするように繊維束を切らず穴を迂回する構造にする技術(特開2003-225914号)、樹脂製部品のボルト穴に樹脂補強シートを貼る技術(特開2017-19311号)等が検討されてきた。FRPの研究は数多く行われ⁽⁴⁾、多くのデータと実績がある。

市場の変化が技術革新を生む。既に、古典的な銅系合金でも、市場の進化を捉えたマイクロ視点の研究により、新規性ある材料⁽⁵⁾を創出した。そこで、FRP破壊時の微細構造の詳

細観察解析⁽⁶⁾によりき裂発生・伝播を制御したいと思い、工業的に簡単に使える微細構造制御補強部品の開発状況を紹介する。

2. 補強部品の開発コンセプトと適用技術概要

(1) 補強部品“ぴったりくん[®]”の開発コンセプト

FRP成形体はその軽量高強度の特徴から、FRP同士やFRPと金属材料の接続等多様な使われ方をする。用途により様々な応力状態、温度域など特異な使用環境で使われる場合も多い。図1は代表使用例であり、(a)FRP/鋼材のボルト結合の例、(b)FRP/FRP/鋼材のボルト結合の例であり、図中の矢印はき裂の発生し易い位置である。実際の樹脂やFRP成形体のボルト穴付近から放射状にき裂が観察され易いので、図2に放射状き裂の形態をモデルで示した。このき裂は、David Brokeによる古典的三種類の割れモード⁽⁷⁾、き裂開口、せん断、ねじれの組み合わせによりき裂発生と伝播によって起こる。

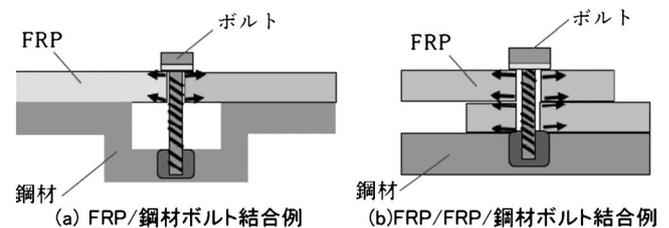


図1 FRP成形体結合構造。

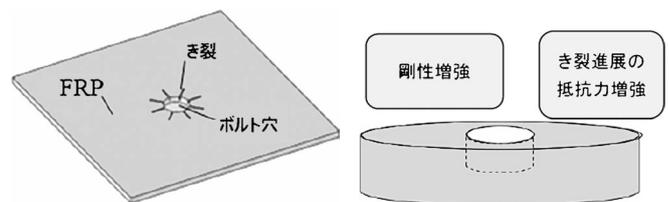


図2 ボルト穴を備えたFRP成形体に観察されるき裂モデル。

図3 剛性向上とき裂発生伝播抑制を図るためのディスク状の補強材概念。

* (株)ジェイ・オー・エヌ・七二; 1)代表取締役 2)技術部長 3)技術顧問

Development and Applications of Reinforcing Parts (Pittarikun[®]) for Fiber Reinforced Plastics Product; Masaru Suzuki, Kimio Suzuki and Seigi Aoyama. (JON72 CO., Ltd) 2024年8月1日受理[doi:10.2320/materia.64.41]

[†] “ぴったりくん”は、(株)ジェイ・オー・エヌ・七二の登録商標です。

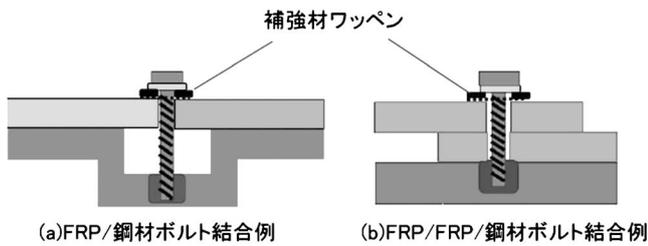


図4 FRP成形体結合部に補強材を貼りつけた結合構造。

マクロの視点では、高剛性補強部材をFRP成形体に貼り付ける対策がある。ミクロの視点では、き裂発生と伝播を抑制するため、き裂発生伝播の抵抗となるガラス繊維を配置する。即ち、曲げせん断に強い剛性に優れたガラス構造とき裂の抵抗となるガラス構造の工夫により補強できると考えられる。図3に剛性向上とき裂発生伝播を抑制するディスク状補強材(以下ワッペンと称す。)を示した。

ワッペンを図4(a), (b)に示すように、図1記載FRPに貼り付け剛体化することにより、き裂発生伝播抑制の役割を果たす。

(2) 補強部品の内部構造の検討

従来から、FRPの強化のためのガラス繊維束の配列が検討されており、ガラス繊維が長手方向に配列したFRP試料の強度と剛性率が高いことが分かっている。既知の事実を踏まえた体系的実験により破壊現象の微細構造を観察検討⁽⁶⁾した。き裂の発生伝播の挙動から、ガラス繊維の適切な配置がき裂の発生進展の抵抗になると考えられる。即ち、図5に示すようにき裂の伝播方向に直角に直線状あるいは渦巻き状にガラス繊維を配列することで、FRP形状に応じたき裂発生および伝播を抑制できると考えた。

図6は、ボルト穴部付きFRP成形体を補強する補強材内部に配置された繊維基本構成を示したものである。放射状のき裂発生進展抑制のため、FRPのボルト穴から外側に向かって渦巻き状ガラス繊維を配置した。さらにFRPのボルト穴から外側に向かって直線状のガラス束を含む格子状繊維布

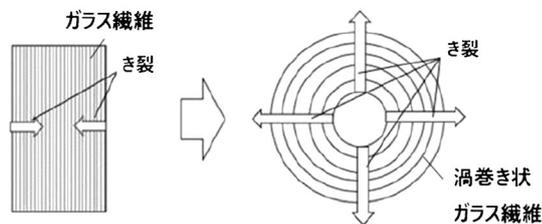


図5 き裂発生および伝播を抑制するガラス繊維構造。

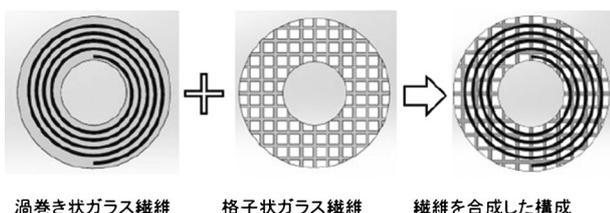


図6 理想的なFRP補強材を構成するガラス繊維構成。

の配置で、ボルト穴の深さ方向のFRP成形体の曲げ剛性を高めた⁽⁶⁾。この格子状繊維はワッペンの中心を軸に45度回転されたものを加えることで、計3層の基本構成の補強材ワッペンになる。ガラスと樹脂の割合は従来知見⁽⁸⁾から重量比3:7とした。この基本構成で製作したワッペンを基に破壊試験を行い、補強効果の有用性を調べた。次項にてワッペンの製法について述べ、3章では開発品の特徴の中で補強効果の結果を示す。

(3) 補強材ワッペンの構成と三次元プリンター製作

既報の基礎的検討にて、FRP成形体の補強効果が得られた⁽⁶⁾ので、次に工業的な生産を目的に、三次元プリンターを用いたワッペン製造技術を検討した。ここでワッペンの構成材料としてのガラス繊維は、Markforged社のCFFファイバークラスフィラメント(引張強度590MPa、破断伸び3.8%)、樹脂は製品名ONYX(ナイロン引張降伏応力36MPa、破断伸び58%)を用いた。製作した補強材ワッペンは厚さ3mmである。ガラス繊維構成は、三種の構成要素部材から成っている。ワッペンの基底面表面からファイバーを直線状に等間隔で並べて配置4枚の要素部材を製作し、次に渦巻き状のガラスファイバーからなる4枚の要素部材を製作積層した後、さらにファイバーを直線状に等間隔で並べて配置4枚の要素部材を配置し、合計12枚の樹脂/ファイバー構成の要素部材を製作した。この中で、ファイバーを直線状に等間隔で並べて配置した合計8枚のファイバーの詳細構成は、ワッペンのボルト穴中央を軸に45度ずつ回転させ格子状相当構造にしたものである。図7は、厚さ3mmの補強材ワッペンの透過X線像である。渦巻き状ファイバーと格子状ファイバーの精密な規則的配列状況が分かる。

3. 開発した補強部品の特徴

(1) 開発品の破壊試験による亀裂進展の抑制効果の検証

実社会でのFRP/鋼材のボルト結合の場合、図1のように、FRP成形体(3mm)に厳しい曲げ応力やせん断応力が作用すると考え、図8に示した破壊試験設備を考案製作した。ハンドレイアップ成形法で製作した3mm厚さ、縦150mm、横150mmのFRP基材に接着剤商品名CRESTABOND® M7-15を用いて補強材ワッペンを貼り付けた後、ボルト締め試

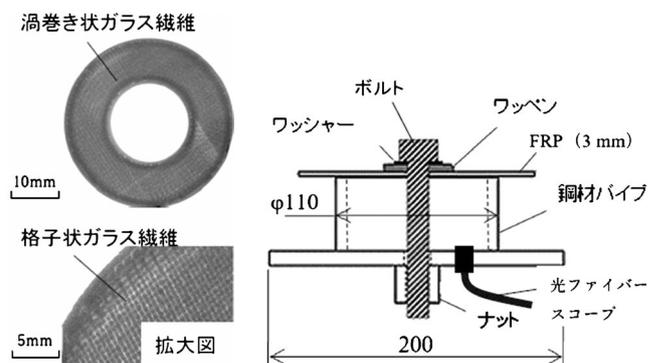


図7 補強材ワッペンのX線透過画像。 図8 補強材ワッペンの補強効果を評価する破壊試験設備。

験を行った。ここで試験は、(株)東日製作所製トルクレンチにて、回転速度約 4 min^{-1} にて押し込み変位 H を変数として、トルクを測定しつつ深さ約 5 mm (約 $10 \sim 13 \text{ N} \cdot \text{m}$) まで連続的にボルト締めによる負荷を加えた。鋼製試験機底面から光ファイバースコープを挿入し、ボルト穴を備えた FRP 板の下方から連続的にき裂発生と伝播状況のデジタル画像を取得した。図 9 にワッペンの押し込み変位 H とボルト締めトルクとの関係を示した。写真にはき裂の発生状況を示した。押し込み変位 H の変化に対応して (a) ワッペン無し (b) 補強材ワッペン有りについて伝播状況のデジタル画像を取得した。

ワッペン無し FRP 板では、トルクは増加後 $H 5 \text{ mm}$ で低下が起る。これに対しワッペンを貼り付けた FRP 板ではトルクが増加し続け、 $H 5 \text{ mm}$ でも低下しない。図 10 に押し込み変位 $H 5 \text{ mm}$ の場合の X 線透過写真を示した。補強材ワッペンを貼り付けることで貼り付けないものに比べて、割れの発生伝播が認められない。X 線透過により内部のき裂状況が分かり、FRP 基材裏面とワッペンともに損傷は見られず、き裂発生伝播が抑制されたことが分かる。

(2) 開発品接着技術の開発とせん断強度の検証

2 章にて、き裂発生と伝播を抑制するため、曲げ抵抗とせ

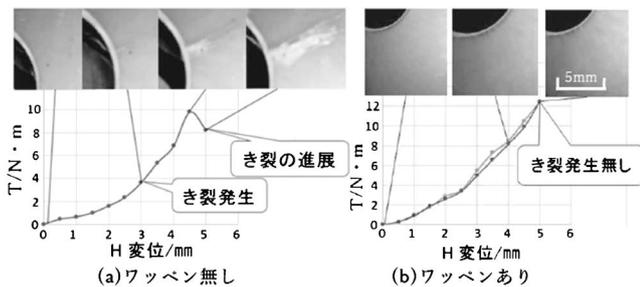


図 9 ワッペン押し込み変位 H とボルト締め付けトルク T の関係。

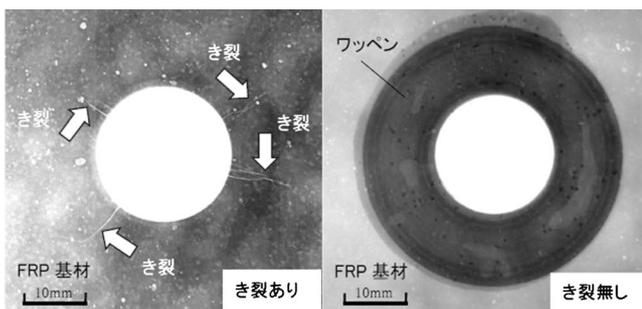


図 10 X 線透過法によるき裂発生状況(押し込み深さ $H 5 \text{ mm}$)。

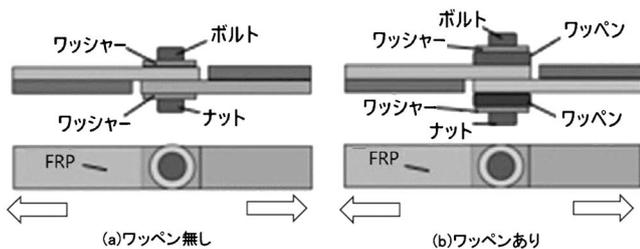


図 11 FRP 基材にワッペンを貼りつけた接合部のせん断応力評価。

ん断抵抗の向上が重要であることが分かった。そこで、接着剤商品名 CRESTABOND® M7-15 を使い、図 11 に示す試料を作製し接着条件を適正化し、約 40% 破断荷重の向上が確認された。

4. 特許および実用化の動向

FRP の出現以来、ガラスやカーボン製ファイバーを用いた製品が実用化されてきた。本製品技術は、多くの実績のあるガラスファイバー使用 GFRP 製品の優位性を見直し、時代に合せた新たな視点で開発したものである。この基本特許⁽⁹⁾は、すでに日本国で権利化され、米国、欧州、中国へ出願中である。

さらにワッペン関連のせん断力を高める接続技術をもつての応用特許等 5 件を出願した。現在お客様の技術課題に応え、配管補強部材や精密機械用保護カバー等に実用化した。

5. ま と め

持続可能な SDGs 視点で、ガラス/樹脂複合材の基本構成の見直しを行い、プラスチックや FRP 成形体を簡単に補強できる補強技術や部品を開発した。この技術は、補強材内部の微視的繊維構造を制御しているため、サイズによらず使える普遍的強化技術になる。さらにデザイン性に優れた様々な形の補強材を提供できる。本開発品と技術はその使い易さから“ぴったりくん”と命名した。本検討では、実験室での強度評価試験結果を紹介したが、使用環境・用途に応じてワッペン形状やサイズ・構成材料・接続構造・製作方法を提案できる。

本開発補強技術と補強部品が持続可能な社会に向けた諸問題解決のツールになれば幸いである。

評価技術に関して茨城大学大学院理工学研究科西野創一郎准教授に、特許出願に対し INPIT 茨城県知財総合支援窓口・武藤康晴様にご支援ご指導頂き深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 上田悦紀：風力発電の動向，日本マリンエンジニアリング学会誌，**51**(2016)，79-84。
- (2) 三国 敦：CFRP の自動車車体への適用，第 342 回塑性加工シンポジウム「複合材加工技術の最前線」，(2021)，15-21。
- (3) 青木雄一郎：航空機 CFRP 構造の軽量化を可能とする最適積層設計技術，第 342 回塑性加工シンポジウム「複合材加工技術の最前線」，(2021)，25-32。
- (4) 土木学会：複合構造レポート 09 FRP 部材の接合及び鋼と FRP の接着接合に関する先端技術，(2013)，17-40。
- (5) 青山正義：まてりあ，**51**(2012)，251-257。
- (6) 鈴木公夫，青山正義，鈴木 勝，西野創一郎：JON72 技術資料，(2024)，1-6。
- (7) David Broke: Elementary engineering fracture mechanics, Noordhoff international publishing, Leyoden, (1974)，29。
- (8) D. Hull and T. W. Clyne(宮入裕夫，池上皓三，金原勲共訳)：複合材料入門(改訂版)，培風館，(2003)，35。
- (9) 日本特許第 7190087 号：日本特許第 745866 号。

高磁力 EV 用ロータに資する珪素鋼板の 部分非磁性改質技術の開発

濱田典彦^{*1} 堀川高志^{*2} 度會亜起^{*3}
御手洗浩成^{*4} 及川勝成^{*1*} 杉本 諭^{*2*}

1. はじめに

カーボンニュートラル実現のため、エンジンを搭載した自動車からモータを搭載した電気自動車(EV, PHV, FCV など)への置き換えが急速に進んでいる。そのため、モータに使用される希土類磁石、珪素鋼板、銅などの需要が急増し、供給不足が懸念される。それらの材料の省資源化には、モータの回転部分であるロータの高磁力化やモータの高速回転化による小型化が求められる。本開発ではロータの高磁力化に着目した。

従来、ロータの高磁力化は、磁石の高磁力化や磁石・フラックスバリアの配置の工夫で実現されてきた。しかしながら、図1(a)に示すようにロータのブリッジ部分の磁気ショートは、電気自動車の駆動用モータとして主流として使われているIPM(Interior Permanent Magnet Motor)モータが発明されて以来の問題である。図1(b)に示すようにブリッジを部分的に非磁化すれば、磁気ショートを防止でき、ロータを高磁力化できることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、図2に示したように、ロータコア側面から珪素鋼板とNi-Cr合金線をCO₂レーザにより熔融混合し、ブリッジの一部をα相からγ相に部分非磁性化する先行テスト⁽³⁾を行った。ロータのフラックスは約30%増加したが、ロータコアのブリッジにはクラックなどの凝固欠陥が観察された。また、積層した珪素鋼板の上下のブリッジが短絡しているため、モータ動作時に渦電流損失を増大させモータ効率が低下した。つまり、磁気ショート防止には積層前の珪素鋼板単体に部分的な非磁性化と、その部分の凝固欠陥を抑制する必要がある。そ

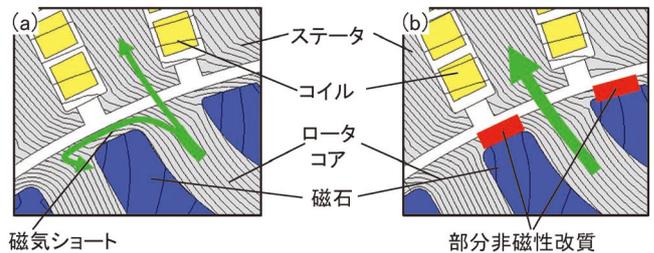


図1 モータ断面の磁力線模式図。従来設計(a)とブリッジの部分非磁性改質設計(b)。

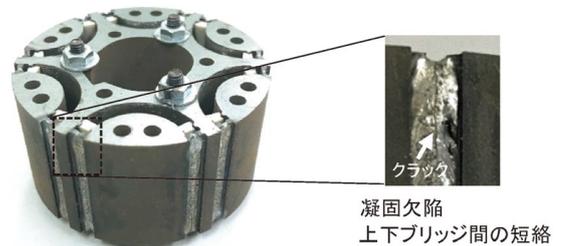


図2 先行テストのロータコアとブリッジの拡大像。

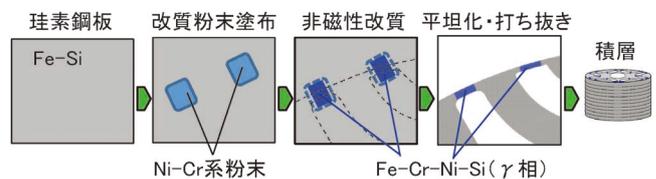


図3 部分非磁性改質のプロセス。

ここで、本開発では、図3に示すようにブリッジとなる部分の珪素鋼板を予め非磁性化後、それを積層してロータを製作する珪素鋼板の部分非磁性改質プロセスと凝固欠陥の抑制技術を開発した。

2. プロセスの検証

1つのブリッジを想定したモデル実験のプロセスを図4に

* 愛知製鋼株式会社；1)主査 2)主幹 3)室長 4)本部長

** 東北大学大学院；1)教授 2)特任教授

Development of Partial Non-Magnetic Improvement Process for Silicon Steel Sheet and its Application to Rotor Core; Norihiko Hamada*, Takashi Horikawa*, Aki Watarai*, Hironari Mitarai*, Katsunari Oikawa** and Satoshi Sugimoto**(*Aichi Steel Corporation, **Tohoku University)

2024年9月25日受理[doi:10.2320/materia.64.44]

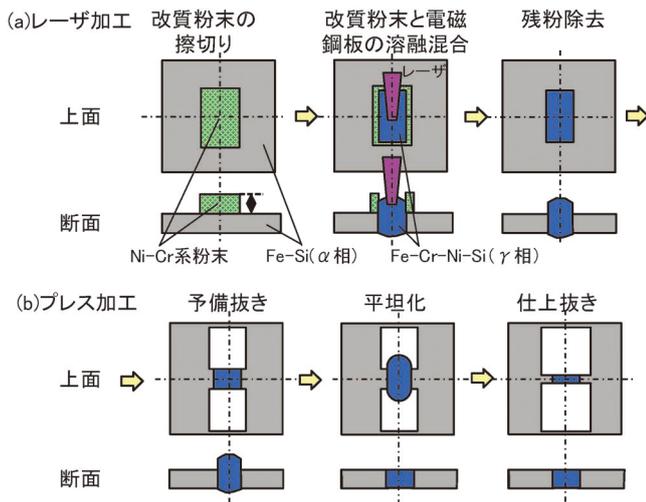


図4 モデル実験の工程 レーザ工程 (a), プレス工程 (b).

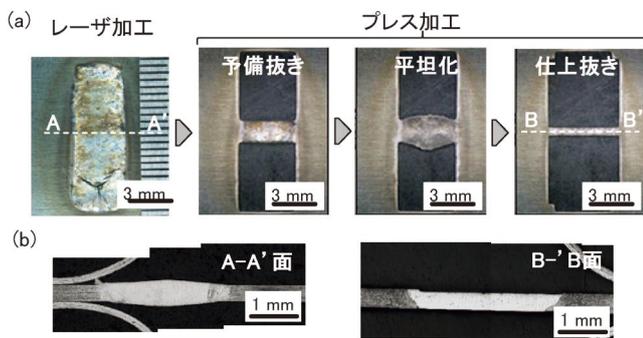


図5 モデル実験による検証結果 上面画像 (a), 断面画像 (b).

示す。非磁性改質は、シェフラーの状態図⁽⁴⁾に基づいて非磁性改質後に厚み方向全域が γ 相になるように改質粉末(Ni-50 mass%Cr)を珪素鋼板上に擦切り、その改質粉末と珪素鋼板(50HXT780T)をファイバーレーザーで熔融混合した。レーザー加工後、非磁性改質部位は珪素鋼板よりも厚いため、平坦化加工により珪素鋼板以下の厚みとし、ブリッジ幅0.5 mmを想定したプレス加工を行った。図5(a)にモデル実験の結果を示す。レーザー加工後は、レーザーの終点側に凝固欠陥(クラック、引け巣)が観察された。プレス工程では狙い通りの試料が得られ、また、試料と珪素鋼板を同時に打抜くことができた。これは、非磁性改質部と珪素鋼板が完全に結合していることを示唆している。図5(b)はレーザー加工後とプレス加工後の非磁性改質部の断面を示している。レーザー加工後では、厚み方向全域に非磁性改質され、珪素鋼板よりも厚い。プレス加工後では、珪素鋼板よりも厚みが薄く、狙い通りとなっている。このことは、積層後のロータコアにおいて、十分な占積率が得られ、また、非磁性改質部の上下が接触しないことからモータ動作時の渦電流も抑制できることを示している。

3. 凝固欠陥の抑制と非磁性改質部の特性

クラックの抑制には、組織の微細・複雑化、凝固時に補填

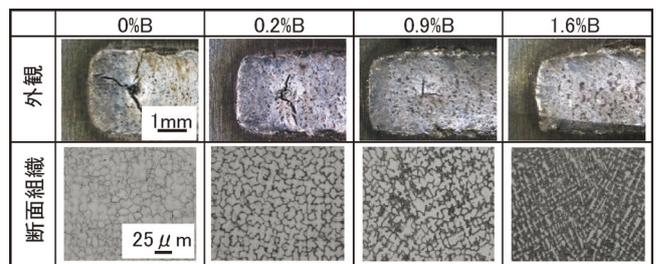


図6 非磁性改質材の外観, 断面組織, EPMA 像.

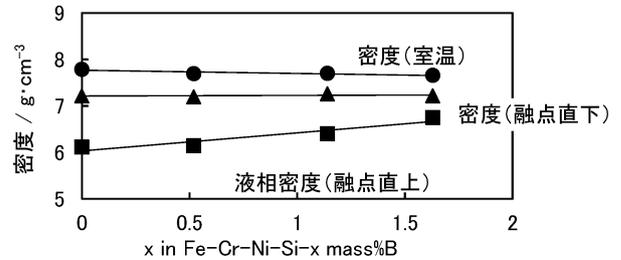


図7 密度に及ぼすB量の影響.

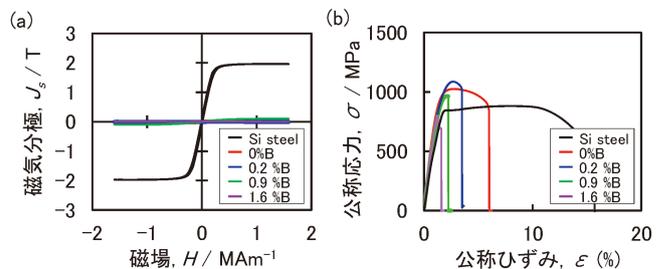


図8 非磁性改質材のヒステリシス曲線 (a) と応力ひずみ線図 (b).

する液相量の増加(共晶組織量の増加)⁽⁵⁾、BTR (Brittle Temperature Range)の低下⁽⁶⁾が求められ、また、引け巣の抑制には、凝固収縮率を抑制する低密度化合物を析出させること⁽⁷⁾が求められる。非磁性改質部に対し、さまざまな添加元素を検討し、クラックと引け巣の抑制にはB添加が効果を示すことを発見した。Bを添加した時の非磁性改質部の外観、組織を図6に示す。Bを添加すると組織が微細・複雑化、共晶組織量が増加し、また、BTRも低下した⁽⁸⁾ことからクラックが抑制されたと考えられる。非磁性改質部の密度に及ぼすB量の影響を図7に示す。B量が増加すると融点直上の密度と融点直下の密度の比、すなわち、凝固収縮率が低下した。この低下は母相よりも低密度な Cr_2B の析出によること確認している⁽⁹⁾。

図8に非磁性改質部の磁気評価と引張強度評価の結果を示す。非磁性改質部の磁気分極はほぼゼロであり、珪素鋼板に比べ極めて低い。引張強度は、0~0.9%Bでは、珪素鋼板と同等以上の強度を示した。

4. ロータの試作と評価

得られた知見に基づきコアシートを作製し、積層、磁石挿入してロータを試作した⁽¹⁰⁾とEDS像を図9(a), (b)に示

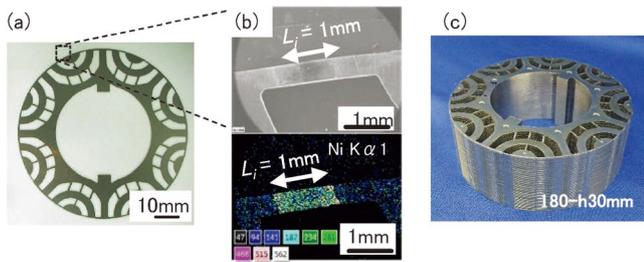


図9 コアシート外観 (a), ブリッジのSEM/EDS像 (b), ロータコア (c).

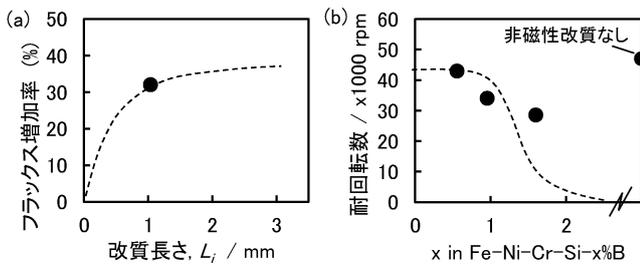


図10 ロータコア評価. フラックスに及ぼす改質長さの影響 (a), 耐回転数に及ぼす B 量の影響 (b).

す。ブリッジ中の非磁性改質部の改質長さ (L_i) は 1 mm, 成分は γ 相となる Fe-13.9Cr-15.1Ni-2.3Si-0.5B (単位: mass%) であった。

部分非磁性化したコアシートを積層し, 試作したロータコアの外観を図9(c)に示す。このロータコアにNd-Fe-B異方性ボンド磁石を挿入して部分非磁性改質ロータを作製し, ステータを模したジグを作製し, フラックス評価を行なった。フラックス増加率に及ぼす改質長さの影響を図10(a)に示す。また, 破線は磁場解析シミュレーションによる値である。非磁性改質なしのロータに比べ, フラックスは32%増加し, モータを小型化の可能性を実証した。次に, ロータのスピントテストを行なった結果を図10(b)に示す。0.5%Bでは, 部分非磁性改質ロータは43000 rpmで塑性変形が開始し, 非磁性改質なしとほぼ同じ結果が得られ, 十分な強度を持つことを検証した。

5. まとめと将来展望

ロータコアのブリッジの磁気ショートに着目し, 珪素鋼板の部分非磁性改質技術を開発した。また, 部分非磁性改質技術を使ったロータを試作し, ロータの高磁力化と耐回転の評価を行い, モータの小型化が可能であることを示した。

この技術の社会実装に向け, モータメーカー等に試作したロータの提供を始めている。電気自動車の普及につれ, モータの小型化, 高出力化が求められ本技術の活用が期待される。持続的発展が可能な社会実現にも貢献する。

6. 対 外 発 表

学協会発表 日本金属学会 4件, 他 2件

論文 Materials Transactions 4件, 他 1件

特許 登録 2件, 出願13件

本研究成果は, 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)の委託事業「部素材の代替・使用量削減に資する技術開発・実証事業」(JPNP20019), 助成事業「グリーンイノベーション基金事業/次世代蓄電池・次世代モーターの開発」(JPNP21026)の結果得られたものです。

文 献

- (1) M. Mita, M. Masuzawa, N. Hirao and F. Kimura: J. Appl. Phys., **93**(2003), 8769-8771.
- (2) Y. Honkura, H. Mitarai, H. Matsuoka, Y. Hashimoto and M. Kato: Japanese Patent Applications, JP2013-143791 (2013).
- (3) N. Hamada, A. Watarai, H. Mitarai, K. Oikawa and S. Sugimoto: Mater. Trans., **64**(2023), 1058-1064.
- (4) M. A. Pugacz: Welding Jnl., **23**(1944), 536s-544s.
- (5) T. Senda, F. Matsuda, G. Takano, K. Watanabe, T. Kobayashi and T. Matsuzaka: J. J. Welding Soc., **41**(1972), 709-723.
- (6) K. Shinozaki: J. J. Welding Soc., **71**(2002), 43-47.
- (7) T. Watanabe, R. Kimura, T. Nakazawa, H. Chiba, S. Tanaka, T. Ueki, T. Toriyama and M. Yoshida: J. J. Inst. Light Met., **58**(2008), 464-472.
- (8) N. Hamada, T. Horikawa, H. Mitarai, K. Oikawa and S. Sugimoto: Mater. Trans., **64**(2023), 2508-2514.
- (9) N. Hamada, T. Horikawa, K. Oikawa and S. Sugimoto: Mater. Trans., **65**(2024), 422-427.
- (10) N. Hamada, A. Watarai, K. Oikawa and S. Sugimoto: Mater. Trans., **65**(2024), 1341-1348.

熔融したチタンから酸素濃度の低いチタンを直接製造する革新的技術の開発

上村 源¹⁾ 池田 貴²⁾
大内隆成³⁾ 岡部 徹⁴⁾

1. はじめに

チタン(Ti)ならびに Ti 合金は、優れた力学特性や耐腐食性を有する夢の金属材料である。Ti は、地殻中で 9 番目に豊富に存在する元素であるため、建築物やインフラ、民生品など幅広い分野で需要が高まっている。

Ti は酸素(O)と極めて高い反応性を示すため、Ti の酸化物鉱石から直接金属の Ti を生産することは困難である。現在、金属の Ti はクロール法と呼ばれる塩化物製錬法を用いて生産されている。しかし、クロール法の生産性は著しく低く、プロセスコストが高いため、金属 Ti を安価に量産することはできない。その結果 Ti は価格の高いレアメタルとして、限られた分野でしか利用されていない。また、製造過程で大量の二酸化炭素(CO₂)が発生する。Ti 製造のコストや環境負荷を下げるために、Ti 鉱石から金属 Ti を効率的に製造する新しいプロセスが求められている。

以上の課題を踏まえて著者らは、熔融した Ti から酸素濃度の低い Ti を直接製造する新技術を開発した⁽¹⁾。本新技術により、希土類金属のオキシハライド生成反応を用いることで、熔融 Ti 中の酸素濃度を 200 mass ppm (0.02 mass%) まで低減できるようになる。本技術を応用することで、これまで不可能だと考えられていた「Ti の直接製・精錬」や「Ti のアップグレード・リサイクル」が可能となる。本報告では、新技術の概要や意義、将来性について紹介する。

2. 熔融したチタンから酸素濃度の低いチタンを直接製造する新技術

(1) 熱力学的原理

Ti の高速大量生産を実現するには、熔融した Ti を処理して、酸素との分離を行うプロセスが望ましい。しかし、熔融 Ti は酸素との反応性が極めて高く、酸素を除去(脱酸)することが技術的に困難であった。

本技術では、希土類金属の脱酸能力とそのオキシハライド生成反応に着目した。Ti の融点 1941 K (1668 °C) 以上の温度において、熔融 Ti の脱酸剤として希土類金属(RE)を、反応助剤(フラックス)として希土類金属のハロゲン化物(REX₃)を用いる。この場合反応式(1)に示されるように、脱酸生成物として希土類金属のオキシハライド(REOX)を生成する、従来にない脱酸原理となる。

$$\text{O(in Ti(l))} + 2/3 \text{RE(l)} + 1/3 \text{REX}_3(\text{l}) \rightarrow \text{REOX(s, l)} \quad (1)$$
ここで、RE はイットリウム(Y)やランタン(La)、セリウム(Ce)などの希土類金属を、X はフッ素(F)や塩素(Cl)などのハロゲンを表す。

本技術では、希土類金属の中でも特に優れた脱酸能力を示す Y に着目した。フラックスとして、Ti の融点以上の高温でも液体として安定に存在するフッ化物(YF₃)の利用を考えた。金属 Y の脱酸能力とイットリウムオキシフルオライド(YOF)の生成反応を利用する Ti の脱酸反応は、以下の式(2)のように示される。

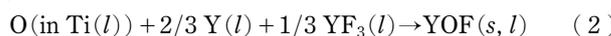


図1に、2000 K (1727°C) における Y-O-F 系の等温化学ポテンシャル図を示す⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。図2に、Ti-O 二元系状態図における各脱酸反応系による Ti 中の平衡酸素濃度を示す⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。

金属 Y と YF₃ フラックス、YOF 脱酸生成物が共存する平衡(Y/YOF/YF₃ 平衡)下では、Ti 融体中の不純物酸素を 100-1000 mass ppm (0.01-0.1 mass%) レベルまで除去できることがわかる。図2にプロットした過去の実験研究結果と比較しても、Y/YOF/YF₃ 平衡の脱酸能力が特に高いことがわ

* 東京大学生産技術研究所; 1) 助教(現マサチューセッツ工科大学), 2) 特任研究員, 3) 講師, 4) 教授

Development of an Innovative Technology for Direct Production of Low-oxygen-concentration Titanium from Molten Titanium; Gen Kamimura*, Takashi Ikeda*, Takanari Ouchi* and Toru H. Okabe* (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

2024年10月20日受理[doi:10.2320/materia.64.47]

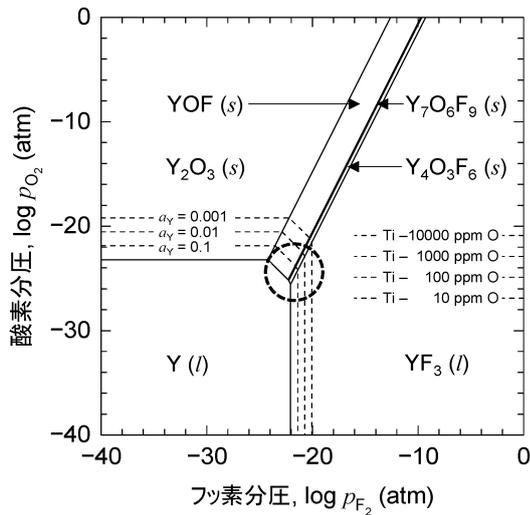


図1 2000 K (1727 °C)における Y-O-F 系の等温化学ポテンシャル図⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾.

○ : 本技術の脱酸素条件

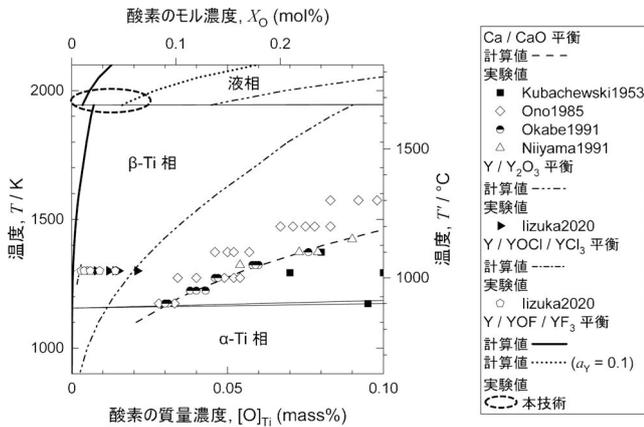


図2 Ti-O 二元系状態図にプロットした様々な脱酸素反応系における Ti 中の平衡酸素濃度⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾.

かる。

以上のように、希土類金属の脱酸素能力と希土類金属オキシハライドの生成反応を利用すれば、熔融 Ti から酸素を、十分に低い濃度まで直接除去できる可能性が示された。しかし、高温における希土類金属オキシハライドの熱力学的な安定性には不明点が多く、上記の計算予測は大きな不確かさを有する。そこで、熔融 Ti の脱酸素実験を実施し本技術の有効性および脱酸素限界を調査した。なお、イットリウムオキシハライド ($Y_xO_yF_z$) 生成反応を利用した熔融 Ti の脱酸素に関する熱力学的解析の詳細については、著者らの最近の論文を参照されたい⁽¹⁰⁾。

(2) 方法⁽¹⁾

Ti の溶解には、高周波誘導加熱装置の一種であるコールドクルーシブル誘導溶解炉を使用した。水冷銅 (Cu) りつば内に、Ti の棒材や管材 (初期酸素濃度: 約 1000 mass ppm (0.1 mass%)) 350 g と Y 塊 2-65 g, YF_3 粉末 110 g を装入した。一部の実験では、熔融 Ti 中の初期酸素濃度を 10000

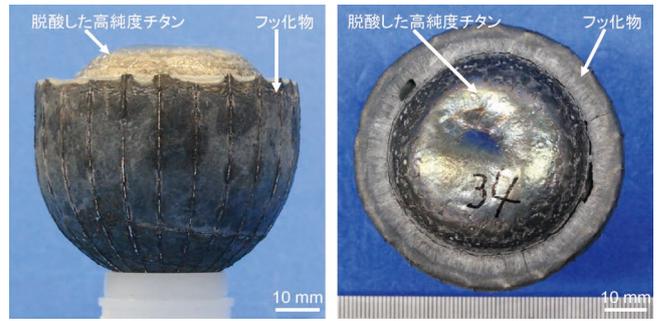


図3 新技術により製造した高純度 Ti 試料 (酸素濃度約 200 mass ppm (0.02 mass%)) の側面図 (左) と上面図 (右)⁽¹⁾。

mass ppm (1 mass%) まで上げるために、酸化チタン (TiO_2) 粉末 9 g も合わせて装入した。

金属試料を 500 Torr のアルゴン (Ar) 雰囲気下で誘導加熱により溶解した。試料が全て溶解したことを目視で確認してから 10~20 分保持した。所定時間経過後、炉の出力を下げ空冷し炉から試料を取り出した。

(3) 結果⁽¹⁾

一部の実験では、110-230 mass ppm (0.011-0.023 mass%) の極めて酸素濃度の低い金属試料が得られた (図 3)。試料の全領域において、酸素濃度は 200 mass ppm (0.02 mass%) まで低下しており、熱力学的予測と一致する結果であった。本技術により、工業的な塩化物製錬法で得られる金属 Ti よりも低酸素濃度の Ti が得られたことは、特筆すべき結果である。金属試料の周囲に存在していたフラックス中には、イットリウムオキシフロライド ($Y_xO_yF_z$) の生成が確認され、 $Y_xO_yF_z$ 生成反応により低酸素濃度まで脱酸素が進行したと考えられる。

また、Y 添加量を抑え、金属試料中の Y 濃度が 1 mass% 以下と低い場合も、約 600 mass ppm (0.06 mass%) の低酸素濃度の金属試料が得られた。このように脱酸素した Ti への Y の混入を最低限に抑えつつ、1000 mass ppm (0.1 mass%) 以下の低濃度まで酸素を除去できることが明らかとなった。

さらに、 TiO_2 を加えて、Ti 中の初期酸素濃度を 10000 mass ppm (1 mass%) とした場合にも、本技術により約 1000 mass ppm (0.1 mass%) まで酸素が除去された。また、La や Ce を脱酸素剤として用いた場合にも、低酸素濃度の Ti を得られることが確認された。

一連の実験結果は、本技術が TiO_2 から直接金属 Ti を製造する新製錬法に応用できることを示している。

3. まとめと今後の展望

本技術により、熔融した Ti から、200 mass ppm (0.02 mass%) 以下の低濃度まで不純物酸素を直接除去し、高純度の Ti を製造できる。図 4 に、本技術により実現される Ti の直接製・精錬プロセスの概略図を示す⁽¹⁾。新プロセスではまず、アルミニウム (Al) やマグネシウム (Mg) のスクラップにより TiO_2 を還元することで、実質的に CO_2 を発生させず

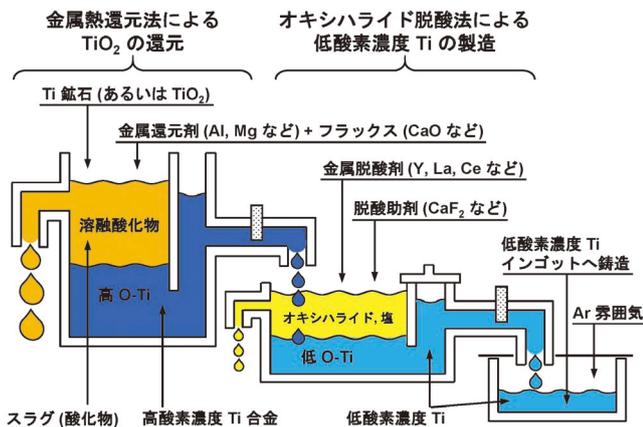


図4 Ti 鉱石から金属 Ti や Ti 合金を製造する新プロセスの概念図⁽¹⁾。本新技術を用いれば、Ti 鉱石や Ti スクラップから直接、低酸素濃度の Ti を製造できる。

に高酸素濃度の Ti 合金を製造する。次に、得られた高酸素濃度 Ti 合金の融体を本技術により脱酸して、極低酸素濃度の Ti または Ti 合金を製造する。得られた低酸素濃度の Ti または Ti 合金の融体は、直接インゴット状に铸造することができる。このように、現行の塩化製錬法を用いずに TiO₂ 原料から低酸素濃度の Ti を直接製造する革新的製錬法を設計できる。

また、新技術を利用することで、不純物酸素を多量に含む Ti スクラップから低酸素濃度の Ti を製造できる。Ti インゴットの切削工程で発生するスクラップや、使用済みの製品に由来する Ti スクラップをアップグレード・リサイクルすることで、Ti 製錬における CO₂ の排出量を大幅に削減することも可能である。スクラップのリサイクルは、鉱石から金属を製造する工程に比べてコストが低だけでなく、環境への負荷も小さいため、今後一層重要な技術となる。

本技術で利用する Y, La, Ce は、電気自動車などのモーター用磁石に用いられるネオジウム(Nd)やジスプロシウム(Dy)といった希土類金属の「副産物」として多量に生産されている。これら「副産物の希土類金属」は、高性能磁石の需要の急激な増大に伴い供給が過剰となっている。これらの余剰な希土類金属を、Ti の製造やリサイクルに利用することは、資源の有効利用という観点においても画期的な提案である。

今後、航空機の生産量増加に伴い、Ti の需要量がますます増加することが予想される。また、Apple 社製スマートフォンの筐体など、民生品への Ti の利用量も増加している。本技術が発展し、資源的に豊富な Ti 鉱石から、直接、高純度の金属 Ti を製造することができれば、Ti の生産コストが劇的に低下し Ti の大量生産が可能となる。その結果、レア

メタルである Ti がコモンメタル・ベースメタルに姿を変え、Ti 製品が爆発的に普及する将来が期待される。

4. 特 許

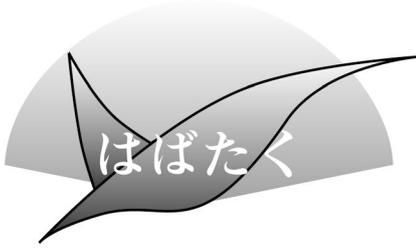
本技術に関して既に特許出願を行っている。以下に詳細を示す。

- (1) 岡部 徹, 上村 源, 池田 貴, 大内隆成: “チタンまたはチタン合金の製造方法”, 日本国特許, 特願 2023-117129号(2023年 7 月 18 日出願)。
- (2) 岡部 徹, 上村 源, 池田 貴, 大内隆成: “チタンまたはチタン合金の製造方法”, PCT 国際出願, PCT/JP2024/015012(2024年 4 月 15 日出願)。

信越化学工業株式会社 廣田晃一 氏に、希土類金属試料をご提供いただいた。株式会社コベルコ科研 工藤史晃 氏に、溶解実験をご支援いただいた。トーホーテック株式会社 藁科洋一 氏, 東邦チタニウム株式会社 結城典夫 氏に、Ti 試料および Ti 合金試料をご提供いただいた。東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 大学院生 山崎智揮 氏に、実験の補助をしていただいた。東邦チタニウム株式会社 兼 東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 大学院生 金子拓実 氏に、原稿への助言をいただいた。本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成金 基盤研究(S)(課題番号: JP19H05623)の助成を受けて行われた。

文 献

- (1) T. H. Okabe, G. Kamimura, T. Ikeda and T. Ouchi: Nat. Commun., **15**(2024), 5015.
- (2) I. Barin: Thermochemical data of pure substances, vol. 2, 3rd ed., (1995), 1819-1821.
- (3) S. Baek and I.-H. Jung: J. Eur. Ceram. Soc., **42**(2022), 5079-5092.
- (4) V. A. Levitskii and G. M. Balak: Russ. J. Phys. Chem., **56** (1982), 668-673.
- (5) J. L. Murray and H. A. Wriedt: Bull. Alloy Phase Diagr., **8** (1987), 148-165.
- (6) O. Kubaschewski and W. A. Dench: J. Inst. Met., **82**(1954), 87-91.
- (7) K. Ono and S. Miyazaki: J. Jpn. Inst. Met., **49**(1985), 871-875.
- (8) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi and K. Ono: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 485-488.
- (9) H. Niiyama, Y. Tajima, F. Tsukihashi and N. Sano: J. Less-Common Met., **169**(1991), 209-216.
- (10) G. Kamimura, T. Ouchi and T. H. Okabe: JOM, (under review).



電子顕微鏡を通じて培った経験を活かして

九州大学超顕微解析研究センター；学術研究員
尾中晃生

1. はじめに

私は熊本大学大学院自然科学教育部工学専攻において松田光弘先生の下、2024年3月に博士(工学)の学位を取得いたしました。学位取得後、現在は九州大学超顕微解析研究センターに学術研究員として勤務しています。この度、本稿執筆の貴重な機会をいただきましたので、これまでの研究活動を振り返って思うことと現在の業務内容などについて紹介いたします。

2. 大学での研究内容

私は研究室配属された学部4年次から大学院の博士後期課程を修了するまでに、大きく分けて、①新規Ti酸化物半導体の創生、②Ti-Ni合金の構造解析、そして③Zr基合金における結晶学的特徴の調査、の3つのテーマに取り組みました。ここで、各々のテーマについて、それらの選定経緯と概要を簡単に説明します。

まず初めは、新規材料の開発をしたいと思い、研究①を選択しました。TiO₂は通常、白色を呈する光触媒ですが、材料自身の色が原因で光に対する変換効率が低いことが課題として挙げられており、その課題を解決するべく、簡便に黒色のTiO₂を作製する方法を研究していました。続いて、自身の材料創生に関するスキルに加え、解析技術も身に付けたいと考え、構造解析をメインとする研究②を選択しました。形状記憶合金として知られるTi-Ni合金は、熱と力によってマルテンサイト変態を起こして結晶構造が変化しますが、その中で私は構造変化後に微妙な違いが生じた組織それぞれにおける共通点と相違点を抽出して研究していました。最後に、①で得た「ものづくり」、②で得た「ものしらべ」の双方の経験を活かしたいと考え、博士課程進学を契機に、Zr基合金を自分で作製し、その材料に現れる特異な形態を呈するマルテンサイト相の微細組織を詳細に調査するという研究③を行うことにしました。①②③はそれぞれ主となる分野が異

なりますが、「電子顕微鏡を使う」という共通点がありました。ここでの電子顕微鏡とは、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)の両方を指しています。SEMでは断面・表面観察や電子線後方散乱回折(EBSD)法を用いた結晶方位解析、TEMでは微細組織の観察と回折パターンを使った結晶構造解析を行っていました。ただ、観察や解析を行うと一口に言っても、SEMもTEMも使い始めるまではハードルが高く感じる上に、ようやく操作に慣れたと思っても、望む結果が得られないことが多々あります。それに加え、技術の先生方や指導教員の先生の手にかかればいとも簡単にデータが出ているように見え、自身の力不足を痛感して、密かに心を折られることもありました。それでも諦めず地道に、目に見えない成長を信じて観察に取り組むことで、卒業までに何とかデータを形にできたと感じています。

私が取り組んだ研究では、一歩進めるたびに壁にぶつかり、ぶつかっては軌道を修正し、当初描いていた道筋から大きく寄り道しながら、時には目指していたゴールではないところを終着点とせざるを得ないときもありました。しかし、卒業や修了という時間的制約がある中でこれだけ分野が異なる研究に取り組むことができたのは、テーマ変更の選択肢があるという恵まれた環境であったのは勿論のこと、「電子顕微鏡を使ってデータを得る」という一つの軸を作ることができたからだと感じています。テーマを大きく変更すると、研究背景を一から調べたり、試料作製におけるノウハウの蓄積をやり直したりする必要があり、実験以外にも多くの時間と労力をそれらに割く必要がありました。その反面、自分自身に様々な知見が積み重なることを体感でき、さらに、SEMやTEMの操作方法とデータに関する解釈も広がっていくの

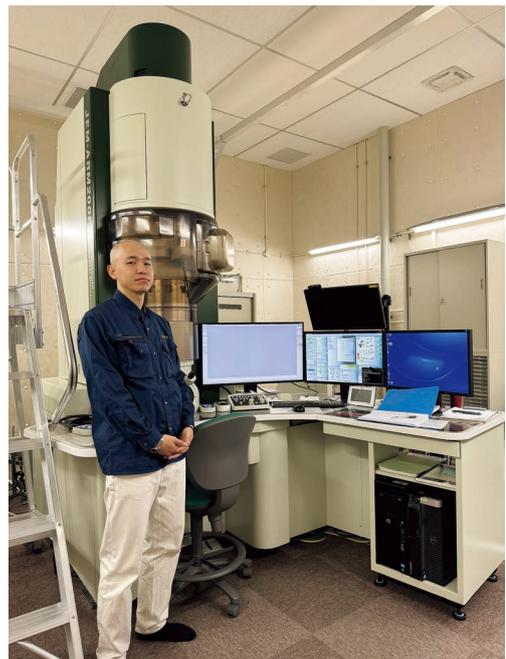


図1 筆者と現在主に使用している収差補正走査/透過電子顕微鏡、日本電子製JEM-ARM200F。(オンラインカラー)

を感じました。こうして培ってきた多角的な視点は、現在行っている超顕微解析研究センターでの業務に間違いなく役立っています。

3. おわりに

現在は九州大学の超顕微解析研究センターにおいて、主に SEM や TEM を用いて、学生さんや企業の方々を持ち込む試料の観察をサポートしています(図 1)。電子顕微鏡はオペレーターによって得られるデータに大きな差が表れますし、依頼されるサンプルは本当に様々で、金属や触媒材料、ナノ粒子など多岐に渡ります。さらに、依頼される内容も微細組織観察に留まらず、収差補正電子顕微鏡による高倍率でのエネルギー分散型分光(EDS)分析や原子分解能走査透過電子顕微鏡(STEM)像の撮影、集束イオンビーム(FIB)加工を用いた 3 次元 EBSD データの取得など、多種多様です。その

ため、観察・分析の際は大きな責任を感じますが、今後も、自身が学生時代以来培ってきた幅広い専門知識と電子顕微鏡を扱う経験と技術力を武器に、自信をもって研究や開発に携わっていければと考えています。

最後になりましたが、この紙面をお借りして、学位取得に至るまで手厚くご指導くださいました松田光弘先生、博士課程にて様々な場面でサポートいただいた連川貞弘先生、松田元秀先生、ご多忙にも関わらず実験に協力くださった NIMS の井誠一郎先生、九州大学の西田稔先生、赤嶺大志先生、香川大学の平山恭介先生に心より感謝申し上げます。また、日々の生活を支えてくれた家族、研究室のメンバー、関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

(2024年10月21日受理)[doi:10.2320/materia.64.50]

(連絡先: 〒819-0395 福岡市西区元岡744)

スポットライト

～第11回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

旭川の冬の気候を利用した ペルチェ素子による発電の検討

北海道旭川西高等学校 高校生

内林虎雅 江花叶恋 鎌田廣貴
佐藤結斗 鈴木琢真

1. はじめに

現代の主流な発電方法の一つとして火力発電がある。火力発電には燃料がある限り安定的に電力を供給でき、技術力をあまり要せずに稼働できるといった利点がある一方、化石燃料がいずれ枯渇する可能性や、地球温暖化、大気汚染の一因であるといった欠点がある。そこで、化石燃料を用いた発電の問題を改善したいと考えていたところ、ペルチェ素子に温度差を与えることでゼーベック効果により起電力が生じることを知った。そこで、2月の平均気温が -11°C まで下がり、大きな温度差を生み出しやすい、私たちが住む旭川市の気候を生かして効果的に発電し、この問題の改善をしたいと考え研究に至った。

2. 実験Ⅰ：得られる電圧と温度差の関係

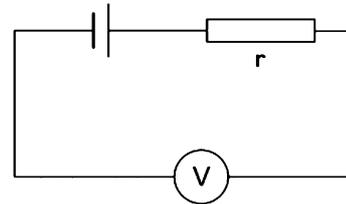
(1) 仮説

ペルチェ素子には適当な温度での使用範囲が設定されているため、ある温度差で端子電圧の上昇が止まり、その後一定になる。今回使用したペルチェ素子の適当な温度の使用範囲は -60 から 100°C である。なお、今回すべての実験においてペルチェ素子“TEC1-12708”を用いた。

(2) 検証方法

- イ) 25°C (誤差の範囲は $\pm 1^{\circ}\text{C}$)のペルチェ素子とホットプレートで 10°C (誤差の範囲は $\pm 1^{\circ}\text{C}$)の温度差を作る。
- ロ) ホットプレートの上にペルチェ素子を置き、その上に 25°C (誤差の範囲は $\pm 1^{\circ}\text{C}$)の平滑で十分に重いおもりを、ペルチェ素子の冷却側を完全に覆うように置く。
- ハ) 電圧計(直流電圧計 HQ-300)で、その試行での最大端子電圧を測定する(約4s後)。
- ニ) ペルチェ素子をホットプレートから離し、 25°C (誤差の範囲は $\pm 1^{\circ}\text{C}$)になるまで冷やす。
- ホ) イにおいて、温度差を 10°C ずつ 120°C まで(誤差の範囲は $\pm 1^{\circ}\text{C}$)変え、イから二を繰り返す。

- へ) 横軸を温度差、縦軸を端子電圧として散布図を作成する。以下にこの実験の回路図を示す。回路図1中の r はペルチェ素子の内部抵抗である。



回路図1.

(3) 結果

温度差が 100°C を境に5回のデータのばらつきが大きくなった(図1)。

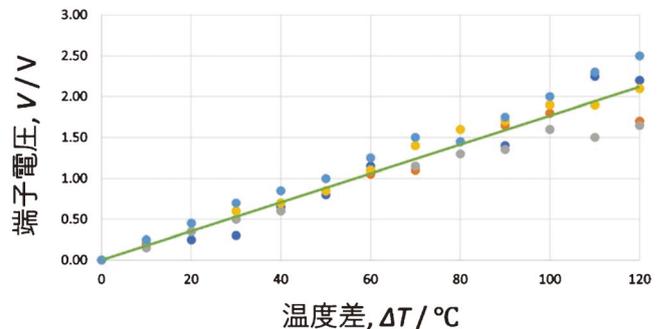


図1 ペルチェ素子に与えた温度差と端子電圧の関係。(オンラインカラー)

(4) 考察

図1のデータを各温度差あたり5回の試行回数の平均値を代表値として一次式でフィッティングしたところ、相関係数が0.998と強い正の相関を表すため、ペルチェ素子に与えた温度差と端子電圧には、比例の関係があると考えられる。また、温度差を大きくすると使用温度範囲を超え、素子を構成している金属の融点に達したのでデータがばらついた。ペルチェ素子を構成しているはんだの融点は約 120°C であり、それ未満の温度では、ホットプレートにおける加熱時間が4sで、測定後すぐに室温下で冷却するので端子内部のはんだ部分の温度は上がりきらないと考えられるため、ペルチェ素子を安全に使用するための温度の範囲の 100°C までの使用であると考えられる。また、仮にペルチェ素子を構成する金属が融解したとしてもゼーベック効果を発揮したため、適切な温度での使用範囲を超えても端子電圧が一定とならなかった可能性がある。

3. 実験Ⅱ：端子電圧と内部抵抗の関係

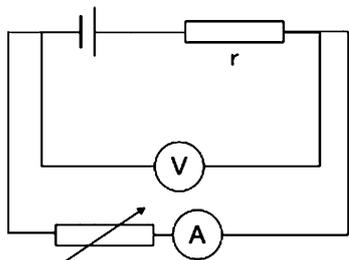
(1) 仮説

ペルチェ素子の内部抵抗を何度か計測したところ、温度差が上昇するにつれて1回の試行で算出された内部抵抗の値も上昇したため、端子電圧の上昇によって内部抵抗の値も上

昇する。

(2) 検証方法

- イ) 25°C(誤差の範囲は±1°C)のペルチェ素子とホットプレートで10°C(誤差の範囲は±1°C)の温度差を作る。
- ロ) ホットプレートの上にペルチェ素子を置き、その上に25°C(誤差の範囲は±1°C)の平滑で十分に重いおもりを、ペルチェ素子の冷却側を完全に覆うように置く。
- ハ) 抵抗器を10Ωに設定し、直流電圧計(Shimadzu HQ-300)と直流電流計(Shimadzu HQ-55)で、その試行での最大である端子電圧と電流を測定する(いずれも約4s後)。
- ニ) ペルチェ素子をホットプレートから離し、25°C(誤差の範囲は±1°C)になるまで冷やす。
- ホ) イにおいて、温度差を10°Cずつ100°Cまで(誤差の範囲は±1°C)変え、イからニを繰り返す。
- ヘ) ハにおいて、抵抗器を10Ωずつ30Ωまで変え、イからホを繰り返す。
- ト) 横軸を端子電圧、縦軸を内部抵抗として散布図を作成する。回路図2中の r はペルチェ素子の内部抵抗である。



回路図2.

(3) 結果

内部抵抗は端子電圧が0.20Vのとき最大5.2Ω、0.60Vのとき最小1.1Ωとなった(図2)。

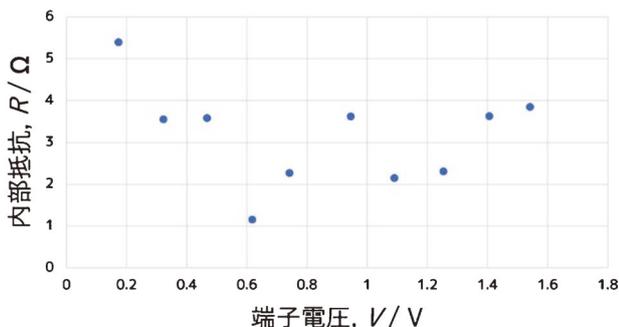


図2 端子電圧と内部抵抗の関係。(オンラインカラー)

(4) 考察

図2より、内部抵抗は端子電圧が0から1.6Vまでの範囲

ならば同じ条件で複数回測定すると測定値にばらつきが出ると思われる。また、冷却側で±1°C、加熱側で±1°Cの誤差を見込んでいるため、実験中に最大で4°Cの温度差の誤差が生じていると考える。最大4°Cの温度差の誤差があった場合、端子電圧と電流にそれぞれ約0.1V、約0.06Aの変化があるため内部抵抗も大きく変化してしまった。さらに、その範囲で毎度異なった値として得られる端子電圧と電流は内部抵抗を大きく変化させるのに十分であり、今回の実験では温度制御の誤差が大きく、内部抵抗の傾向を確認できるだけの精度の測定をすることができなかったものと考えられる。

4. 実験Ⅲ：旭川市の気候を生かした発電

(1) 仮説

温度差を一定に保つことができるならば、端子電圧は常に一定に得られ、実験Ⅰの結果と同じ電圧を得られる。

(2) モデルハウスについて

図3中の丸囲いのように内部に白熱電球を置き、ハウス内の天井にペルチェ素子を一箇所配置した。また、ハウスの素材は発泡スチロールであり、ペルチェ素子が外気と触れる部分以外の内部と外部にアルミニウムのシートを取り付けた。ペルチェ素子は銅板に触れている。



図3 使用したモデルハウスの細部。(オンラインカラー)

(3) 検証方法

- イ) 旭川市の冬の気温を想定し、冷凍庫内の温度を-20°Cに設定する。
- ロ) 冷凍庫内にモデルハウスを設置する。
- ハ) 旭川市の冬の室内の温度を想定し、モデルハウス内の温度を白熱電球の電源を付けたり消したりして25°C(誤差の範囲は±2°C)に保つ。
- ニ) 5min毎に60min間、ペルチェ素子の端子電圧を計測する。
- ホ) 横軸を経過時間、縦軸を端子電圧として散布図を作成する。

(4) 結果

端子電圧は実験開始直後 $1.1 \times 10^{-2} \text{ V}$ を示し、その後はほぼ一定で推移したが、モデルハウス内の温度、冷凍庫内の温度が一定であった(表1)にもかかわらず、温度差が 45°C においての実験Iの結果と同じ端子電圧(0.60 V)を得られなかった(図4)。

表1 モデルハウス内の温度及び冷凍庫内の温度。

時間(min)	モデルハウス内温度($^\circ\text{C}$)	冷凍庫内温度($^\circ\text{C}$)
0	25.2	-18
5	25.6	-17.4
10	25.2	-17.6
15	24.6	-19
20	25.6	-18.6
25	25.6	-18.4
30	25.2	-18
35	26.2	-18.4
40	25.4	-18.2
45	25	-18
50	25.2	-18.6
60	25	-18.4

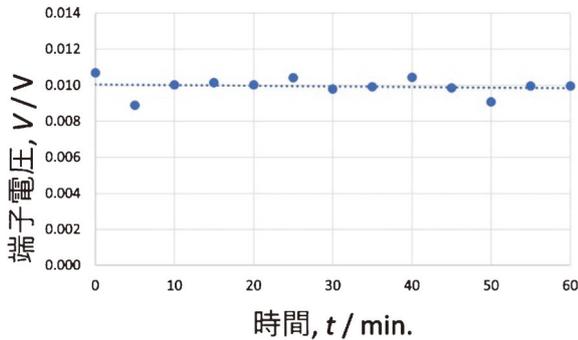


図4 25°C (誤差の範囲は $\pm 2^\circ\text{C}$)の温度差を与えたペルチェ素子に発生した端子電圧の時間変化。(オンラインカラー)

(5) 考察

実験Iの結果と同じ端子電圧を得られなかった理由として、モデルハウス内と冷凍庫の温度差が実際のペルチェ素子本体の温度差ではなかったことが考えられる。

そこで、空気と触れる表面積を大きくし、発電効率を上げるべく、ペルチェ素子の両面にヒートシンクを取り付けて(図5)同様の実験を行った。この際、図4より短時間で端子電圧が一定となることがわかったため、ヒートシンクを取り付けたケースにおいては、実験時間を15 min間に短縮した。なお、ペルチェ素子は銅板に触れている。

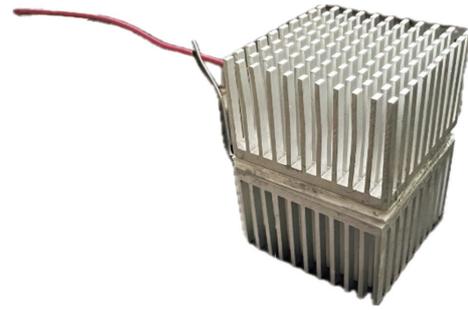


図5 ヒートシンクを取り付けたペルチェ素子。(オンラインカラー)

(6) 結果

得られた端子電圧はヒートシンクを付けていない条件においての結果の値(同実験の(4)の結果の値)の $1.1 \times 10^{-2} \text{ V}$ の約10倍の値である、平均 0.10 V を得られた(図6)。

表2 モデルハウス内の温度及び冷凍庫内の温度。

時間(min.)	モデルハウス内温度($^\circ\text{C}$)	冷凍庫内温度($^\circ\text{C}$)
0	25.4	-18.0
5	23.7	-18.0
10	25.1	-18.0
15	24.4	-18.4
20	25.2	-19.0

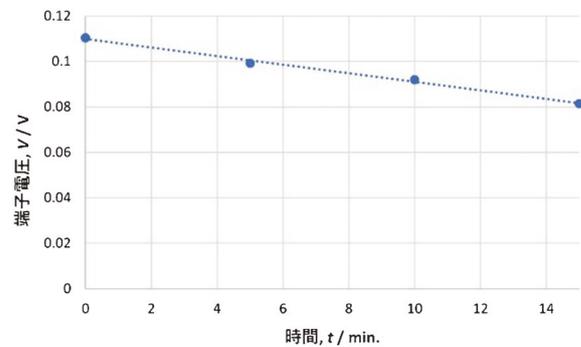


図6 ペルチェ素子にヒートシンクを付けた条件で5 minごとに得られた端子電圧。(オンラインカラー)

(7) 考察

ヒートシンクを取り付けたことによって端子電圧の値が約10倍になった理由として、ヒートシンクによって熱伝達が行われ、ペルチェ素子に与えられた温度が上昇したため、ペルチェ素子の温度差が大きくなったことが考えられる(表2)。また、図4と比較して端子電圧が安定して得られなかった理由として、ペルチェ素子にヒートシンクを取り付けたため、温度の誤差に敏感になり、安定した端子電圧を得られなかったと考える。

5. 結 論

旭川市の冬の気候を想定した環境下では、ペルチェ素子から一定して $1.1 \times 10^{-2} \text{ V}$ を得られた。更にペルチェ素子の両面にヒートシンクを取り付け同様の実験を行ったところ、端子電圧はヒートシンクを付けていない条件における結果の $1.1 \times 10^{-2} \text{ V}$ の約10倍の値である、平均 0.10 V を得られ、ヒートシンクによるペルチェ素子への効果的な熱伝達が認められた。

6. 考 察

旭川市の冬の気候を生かしたペルチェ素子の活用の一つの案として、比較的電力を必要とせず、日常生活でも使うLEDライトを用いるとする。赤色のLEDライトを光らせるためには電圧 1.5 V が必要である。実験Ⅲの結果から、ペルチェ素子本体のみでは約150個、ヒートシンクを取り付けたペルチェ素子では約15個必要になる。また、今回は温かい空間と冷たい空間の境界にペルチェ素子を設置した想定で実験を行ったが、ペルチェ素子の一方の面を雪に触れさせ、もう一方の面をストーブなどに触れさせ発電する方法も、旭川市の冬の気候を生かしたペルチェ素子の活用として挙げられる。

7. 今後の展望

ペルチェ素子を利用した発電の実用化は現段階では現実的ではないが、ペルチェ素子の両面にヒートシンクを取り付けたことによって発電効率は格段に上昇した。ヒートシンクを取り付けた条件で行った実験Ⅲについて、安定した端子電圧を得られなかったと考えられるが、一定の割合で端子電圧の値が減少している可能性も考えられるため、実験の試行回数を増やし、ヒートシンク以外の熱伝導性の物質を取り付けて同様の実験をすることによって検討していきたい。今後も発電効率を上げるための工夫を施し、実用可能な段階まで上げていきたい。また、様々な機器の動作に適切な配列やペルチェ素子の必要な個数を調べていきたい。

研究の実施にあたり終始熱心なご指導を頂いた北海道教育大学旭川校の永山昌史教授に深く感謝いたします。

この研究において必要不可欠であったペルチェ素子を貸与くださった北海道立教育研究所の皆さんには大変お世話になりました。ありがとうございました。

文 献

- (1) <https://mcm-www.jwu.ac.jp/~physm/buturi18/perutye/WPE.htm>(2023年3月9日閲覧)。
- (2) 桐生 徹, 久保田善彦, 西川 純: 日本科学教育学会年会論文集, **31**(2007), 333-334.

(2024年7月1日受理)[doi:10.2320/materia.64.52]
(連絡先: ☎070-0815 旭川市川端町5条9-1-8)

本 会 記 事

会 告	2025年春期(第176回)講演大会参加申込みについて……………56
	2025年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム ……58
	会誌・欧文誌2025年春期講演大会関連論文募集 ……58
	2025年春期講演大会金属学会・鉄鋼協会合同懇親会開催 参加募集案内 ……59
	2025年春期講演大会関連広告募集 ……60
	2025年秋期講演大会企画・公募シンポジウムテーマ募集 …61
	各賞推薦(自薦)のお願い(村上記念賞・村上奨励賞・奨励賞 ・新進論文賞・貢献賞・まてりあ賞) ……61
	電子ジャーナル機関購読のご案内 ……61
	第6回日本金属学会フロンティア研究助成募集 ……62
	日本金属学会オンライン教育講座開催案内 ……64
	オンデマンド配信：オンライン教育講座開催案内 ……65
	会報編集委員会からのお知らせ ……70
支部行事……………63	追悼……………70
掲示板……………66	新入会員……………70
会誌・欧文誌1号目次……………67	行事カレンダー……………71
次号予告……………68	

◎本会へのお問合せは下記URLをご利用下さい。

<https://jimm.jp/contact/>

- 投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい。
- 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)

2025年春期(第176回)講演大会参加申込みについて

2025年春期講演大会を、3月8日(土)から10日(月)まで、東京都立大学南大沢キャンパスで開催します。

ご講演発表ならびに皆様のご参加を下記の通り募集します。

高校生・高専学生ポスターセッションは、3月8日(土)に東京都立大学南大沢キャンパスで、3月13日(木)にオンラインで開催します。(選択された発表方法により開催日が変わります。)

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

～講演大会日程(会期は3日間です。)～

日 時	行 事
3月8日(土) 9:00～9:40 9:50～11:50 午後 13:00～17:30 18:30～20:30	開会の辞、贈呈式 学会賞受賞講演、本多記念講演 ポスターセッション、高校生・高専学生ポスターセッション シンポジウム講演(一般講演は行いません) 懇親会
3月9日(日) 9:00～18:00	学術講演
3月10日(月) 9:00～17:00	学術講演
3月13日(木)午後	高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

◆懇親会

開催日時：2025年3月8日(土)

開催場所・料金：詳細59ページ参照

講演大会参加申込

◆申込の種別と申込期間

- 1) 事前申込(2月19日(水)をもって事前参加申込完了となります)
 申込期間：2024年11月15日(金)～2025年2月19日(水)
 ウェブサイト URL：https://www.jim.or.jp/convention/2025spring/
 決済方法：クレジットカード，コンビニ支払，銀行振込
 
- 2) 後期(当日)申込
 申込期間：2025年2月25日(火)～3月13日(木)
 ウェブサイト URL：https://www.jim.or.jp/convention/2025spring_after/
 決済方法：クレジットカード
 
- 3) 相互聴講(鉄鋼協会参加者 現地申込のみ)
 申込期間：2025年3月8日(土)～10日(月)
 ウェブサイト URL：https://www.jim.or.jp/convention/2025spring_after/
 決済方法：クレジットカード
 

問合せ先：講演大会係 annualm@jimm.jp

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

参加費・懇親会の消費税の取扱いは、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

会 員 資 格	事前参加申込	後期(当日)申込	相互聴講	登壇費
正員	10,000円	13,000円	—	—
非会員の維持員会社社員	10,000円	13,000円	—	10,000円
非会員のシンポジウム共催・協賛の学協会会員	10,000円	13,000円	—	10,000円
2025年3月1日時点で65歳以上の個人会員*1	無 料	無 料	—	—
学生員*2	6,000円	7,000円	—	—
ユース会員*3(中高生会員，高専専科1年生以下，大学3年生以下)	無 料	無 料	—	5,000円*3
非会員*4 一般	24,000円	27,000円	—	10,000円
非会員*4 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000円	—	5,000円
鉄鋼協会講演大会参加者(一般学生問わず) 講演者は選択できません。	—	—	6,000円	—

• お支払後の取消は、ご返金できませんのでご了承下さい。

• 領収書は、決済完了後に申込画面(「講演大会 MyPage」)からダウンロードし、印刷して下さい。

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

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

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

*4 非会員は講演申込サイトの各講演種別の「非会員はこちら」をクリックして、講演申込みをして下さい。非会員の参加申込者には、1年間の会員資格を付与します。ただし特典は重複して付与しません。

◆参加証

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

*「参加証ケース」をお持ちの方はご持参下さい。ケースが必要な方には受付で配布します。

◆講演概要の閲覧・ダウンロード

公開場所：講演大会ウェブサイト(ログインが必要です)

公開日：大会2週間前の**2025年2月22日(土)**(特許関係の手続きは、公開日までに済ませて下さい。)

閲覧のためのログイン方法が変わります！

① confit 共通アカウントを作成(今回のみでOK. 次回から不要)



②学会で配信する「参加者個別認証コード」と結びつける作業をする。

※参加者個別認証コードは会員番号や会員パスワードではなくなります。

参加者個別認証コード：

- (事前参加申込の方) 参加費を納入済みの方に、概要公開日に「参加者個別認証コード」を配信します。
(後期(当日)申込の方) 参加申込受理通知に記載の「参加者個別認証コード」をお使い下さい。

◆講演概要集の購入

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

◆相互聴講について

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

申込資格：日本鉄鋼協会に参加登録された方(会員資格問わず)。

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

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

2025年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム

公募シンポジウム

- S1 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムⅥ—マルチスケール構造制御による材料設計の新展開—
- S2 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング
- S3 材料表面の化学Ⅱ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
- S4 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成Ⅶ

企画シンポジウム

- K1 What's 技術士？国家資格技術士(金属部門)になりませんか？
- K2 生体機能を指向したバイオマテリアルデザイン
- K3 産学共創シンポジウム・カーボンニュートラルを目指して2

会誌2025年春期大会講演精選論文原稿募集 欧文誌 Selected Papers from JIMM Spring Meeting (2025)原稿募集

下記の投稿論文を募集いたします。多くのご投稿をお待ちしております。

◎日本金属学会誌「2025年春期大会講演精選論文」89巻9号および10号(2025年)掲載

Materials Transactions「Selected Papers from JIMM Spring Meeting (2025)」66巻9号および10号(2025年)掲載

◎原稿締切 **2025年5月1日(木)**

◎予備登録、投稿および審査方法は、一般投稿論文に準ずる(ホームページの会誌・欧文誌投稿の手引き・執筆要領参照)。

◎欧文誌掲載論文は投稿掲載費用を必ず負担する。(会誌掲載論文は投稿掲載費用無料)

問合せ先 sadoku@jimmm.jp

2025年春期講演大会
日本金属学会・日本鉄鋼協会合同懇親会開催・参加募集案内

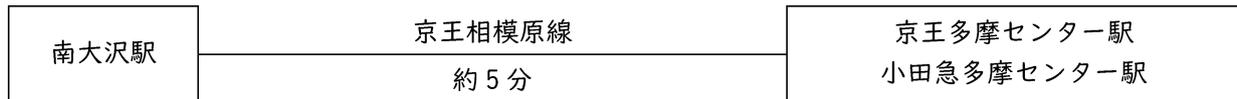
2025年春期講演大会における懇親会を日本鉄鋼協会と合同で下記の通り開催いたします。ご参加を希望される方は期日までに下記要領にてお申し込み下さい。

開催日時 **2025年3月8日(土)18:30-20:30**

開催場所 LINK FOREST(〒206-0034 東京都多摩市鶴牧3丁目5-3 KDDI多摩センタービル)
(多摩センター駅から徒歩約10分)



アクセス:



参加費 予約申込 一般 8,000円 同伴者(配偶者同伴の場合)5,000円
当日申込 一般 10,000円 同伴者(配偶者同伴の場合)5,000円

予約申込期間 **2024年12月2日(月)~2025年2月13日(木)**

申込方法 <https://www.jim.or.jp/seminarsymposium/index.php?k=47>

※講演大会参加申込とは別になります。

支払方法

予約申込 上記申込サイトで登録後、登録受理通知メールに記載のサイトにてクレジットカード決済、コンビニ決済の手続きをして下さい。受理通知に記載のURLより請求書をダウンロードすることができますので、振込支払いも可能です。(ただし、**2月13日(木)着金**)

領収書は決済後、支払い通知メールに記載のURLよりダウンロードできます。

当日申込 現金のみでのお支払い

※お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

当日の参加について

〈予約申し込みの方〉

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

〈当日申込の方〉

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

問合せ先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 講演大会係

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



2025年春期講演大会 大会ホームページ・バナー広告, 大会プログラム広告(まてりあ3号付録),
付設展示会, 誌上展示会(まてりあ5号) 各募集要領

本会2025年春期講演大会は、3月8日(土)~10(月)の3日間、東京都立大学・南大沢キャンパスにて開催いたします。
本講演大会にて、各種広告、付設展示会の出展を募集いたします。

■大会ホームページ・バナー広告

掲載期間 2025年1月~(会期終了後もアーカイブで閲覧できます)

アクセス数 267,761アクセス(約2ヶ月, 前回参考値)

サイズ タテ100ピクセル×ヨコ250ピクセル(静止画)

※今回よりサイズが変更となります。

データ形式 静止画のPNG(.png), JPEG(.jpg), GIF(.gif)
リンク先アドレスも合わせてご指定下さい。

バナーデータ(+リンク先指定)入稿後、1週間程度で掲載させていただきます。

掲載料金 1枠50,000円(税別)

※バナーデータ制作費は別途です。

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

申込 随時受付致します。

申込最終締切 2月14日(金)

■講演大会プログラム広告(冊子)

発行予定日 3月1日(土) まてりあ3号付録

原稿サイズ A4 1頁 天地260mm×左右180mm

1/2頁 天地125mm×左右180mm

入稿形態 完全データ(グレースケール)

掲載料金 後付モノクロ1頁 ¥70,000(税別)

後付モノクロ1/2頁 ¥40,000(税別)

※広告データ制作費は別途です。

※付設展示会出展社様は50%OFF。

申込締切 1月31日(金)

広告データ締切 2月5日(水)

■付設展示会

展示会会期 3月8日(土)~10日(月)9:00~17:00

※10日は、12:00まで(予定)

搬入日:3月7日(金) 14:00~16:00(予定)

展示会場 東京都立大学・南大沢キャンパス

〈機器・書籍展示〉

研究開発用機器, 書籍, ソフトウェア等の出展を募集致します。

1コマ 間口2,100mm, 奥行き800mm(予定) ※例年と異なります。

展示台(テーブル), バックパネル(高さ2100mm

×幅1800mm), 椅子をご用意します。

※電気使用容量を制限する場合がございます。

(例:1コマ100Wまで)

出展料金 機器展示:1コマ 140,000円(税別)

書籍展示:1コマ 90,000円(税別)

出版社様限定

申込締切 2月14日(金)

※規定数に達し次第, 先着順に締切ります。

〈カタログ展示〉

展示部数 2点(A4サイズ, 8頁以内)につき30部以内

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

申込締切 2月14日(金)

■まてりあ5号・誌上展示会

付設展示会のフォローアップ広告を募集いたします。

発行予定日 5月1日(木)

掲載料金 1枠(1/4頁) ¥28,000(税別)

申込締切 3月28日(金)

広告原稿締切 3月28日(金)

※本広告企画は、付設展示会に出展されていない企業様も出稿できます。

■大会協賛: ネックストラップ・ロゴ広告

大会参加者に配布するネックストラップに貴社ロゴマーク(白)を印刷します。

掲載料金 ¥70,000(税別) 3社限定

申込締切・ロゴデータ提出締切 1月31日(金)

※規定数に達し次第, 締切ります。

配布数 1,000本程度

■申込・問合せ先

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル7F
株式会社 明報社

(担当: 月岡太郎 または、営業担当者まで)

☎ 03-3546-1337 FAX 03-3546-6306

E-mail: tsukioka@meihosha.co.jp

(または営業担当のアドレスまで)

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

2025年秋期講演大会企画シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2025年2月14日(金) 期日厳守

最新の研究や技術を発信し、多くの研究者・技術者が集い交流する魅力ある講演大会を目指して、2017年秋期講演大会より企画シンポジウムを実施しています。従来の公募シンポジウムとは違い、企業の方に積極的に講演頂くため、講演概要原稿の提出は問いません。講演発表は、一般(応募)講演枠は設けず、依頼講演および基調講演に限定いたします。次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマおよび他学協会との連携企画等積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

詳細 までりあ63巻12月号 875頁またはホームページ→講演大会→2025秋

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jimm.jp
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

2025年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2025年2月14日(金) 期日厳守

会員の研究活動の一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしてあり、活況を呈しております。秋期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

詳細 までりあ63巻12月号 874頁またはホームページ→講演大会→2025秋

問合せ・照会先 E-mail: stevent@jimm.jp
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

各賞推薦(自薦)のお願い

下記の推薦をお願いします。

第22回村上記念賞 候補者推薦のお願い

推薦資格 本会代議員による推薦
推薦締切 2025年2月28日(金)
詳細 までりあ63巻12号またはホームページ→各種賞

第1回貢献賞 候補者推薦のお願い

推薦資格 本会支部長(自薦は不可)
推薦締切 2025年2月28日(金)
詳細 までりあ63巻12号またはホームページ→各種賞

第22回村上奨励賞・第35回奨励賞 候補者推薦のお願い

推薦資格 本会代議員1名、講演大会委員1名または正員3名による推薦
推薦締切 2025年2月28日(金)
詳細 までりあ63巻12号またはホームページ→各種賞

第15回までりあ賞 推薦(自薦)のお願い

推薦資格 会報編集委員、正員3名による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切 2025年2月28日(金)
詳細 までりあ63巻12号またはホームページ→各種賞

第5回新進論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

推薦資格 本会代議員、会誌・欧文誌編集委員、当該論文の査読者による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切 2025年2月28日(金)
詳細 までりあ63巻12号またはホームページ→各種賞

電子ジャーナル機関購読のご案内

機関(IPアドレス)認証による以下の電子ジャーナルのご購読が可能となっております。ご利用下さい。

対象誌 日本金属学会誌, Materials Transactions
年間購読料金 別途お知らせいたします。お問合せ下さい。
対象機関 大学類, 独立行政法人, 企業等
問合せ先 〒105-0022 東京都港区海岸1-9-18 国際浜松町ビル
丸善雄松堂株式会社 学術情報ソリューション事業部
外国雑誌・eリソースセンター
☎ 03-6367-6114 FAX 03-6367-6184 E-mail: eproj@maruzen.co.jp

第6回日本金属学会フロンティア研究助成募集

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

募集期間：2025年3月1日(土)～4月30日(水)まで

募集要項

1. 応募資格

応募者(代表者)は、2025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. 助成金の用途

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

7. 助成金の交付方法及び交付期間

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

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

8. 応募方法

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

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

(2)作成要領

「研究助成金申請書」に記載された作成要領に従って日本語又は英語で作成すること。申請書については、作成要領に明記されたページ数制限(概ね4ページ程度)を遵守すること。制限ページ数を超えた申請は受け付けません。

(3)提出方法

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

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

【遵守事項】

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

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

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

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

④研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)及び成果報告書を日本語又は英語で作成し、原則としてE-mail添付にて提出すること。なお、成果報告書は“まてりあ”への成果報告(2頁)の投稿に代えるものとし、まてりあ及び金属学会ホームページに公表する。なお、成果報告は研究終了からおおむね1年後に“まてりあ”に掲載するものとする。

⑤研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に、本会の講演大会又はセミナー・シンポジウムにおける発表2件以上、及び本会の欧文誌(Materials Transactions)又は和文誌(日本金属学会誌)に論文を必ず投稿しなければならない。

支部行事



第57回「若手フォーラム」 －ポスターセッション併催－

[共催] 軽金属学会中国四国支部

日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部では、若手研究者および技術者の研究・開発への意欲向上ならびに議論を通じての支援のために、講演の場を提供することを実施しています。またポスターセッション(フリーテーマ)を開催しますので、意欲あふれる研究発表を期待しています。高校生や一般の方の発表や、聴講のみでも大歓迎です。

日時 **2025年2月15日(土)10:00～16:00**

場所 ビュアリティまきび3階 橋の間
(<http://www.makibi.jp/>)

プログラム

10:00～10:10 開会の挨拶 清水一郎(岡山理科大)

10:10～11:00 座長：清水一郎(岡山理科大)

切削加工のシミュレーションとデジタルツインへの取り組み
岡山大学 学術研究院 金 和暉

11:00～11:10 — 休憩 —

11:10～12:00 座長：竹元嘉利(岡山大)

切削加工液としてのアルカリ電解水の有用性に関する研究
—旋削作業における乾式・エマルジョン・アルカリ電解水条件下での検証—
岡山理科大学 研究・社会連携機構 篠原 隆

13:00～16:00 ポスターセッション(下記要領にてお申込下さい。件数により1～3部構成で行います。)

<ポスター発表募集>

申込方法 (a)題名, (b)所属・氏名(発表者に○印)を明記の上, E-mailで**1月31日(金)まで**にお申し込み下さい。高校生の発表に対しては学会より認定書を発行いたします。

ポスターサイズ 横90 cm×縦200 cm以内

参加費 無料

企画世話人 竹元嘉利, 荒川仁太(岡山大), 宮岡裕樹(広島大), 竹村明洋, 清水一郎(岡山理科大)

申込・問合せ先 岡山大学工学部 竹元嘉利

☎ 086-251-8027 FAX 086-251-8266

E-mail: tanutake@okayama-u.ac.jp

⑥ 本会から求められた場合は、実施状況を報告すること。また本会が研究施設への訪問を希望した場合は、可能な範囲で対応すること。

⑦ 研究実施者又は研究実施者の所属する組織は、帳簿を備え、助成研究に係わる経理を他の経理と明確に区別し、本会から照会があった場合はこれに応ずること。

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

⑨ 以下の場合、交付された研究助成金の全額を返還するものとする。

- ・ 実施計画に記載した研究を実施しなかったとき。
- ・ 提出期限後1年を経過しても研究成果報告書の提出及び本会の講演大会又はセミナー・シンポジウムにおける2件以上の発表及び本会の欧文誌(Materials Transactions)又は和文誌(日本金属学会誌)への論文投稿がないとき。

⑩ 研究実施者が研究中断を申し出た場合は、交付された研究助成金の一部を返還するものとする。返還額は、調査研究委員会が決定する。

【留意事項】

1. 機器・設備等の帰属

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

2. 助成研究の成果の帰属

助成研究の成果として得られた特許等の知的財産権は、原則として研究実施者に帰属します。

3. 助成研究の成果の公表等

成果報告は、この法人の会報及びホームページ上で一般の閲覧に供します。

4. 申請書記載情報の取り扱い

申請書に記載された研究情報については、審査・選考以外の目的には一切使用しません。

また、個人情報については、本会外へは一切漏洩しません。

5. その他留意事項

① 採否の事由は非公開とし、これに関する問い合わせにはお答えしません。

② 研究助成金の申請後、何らかの理由により研究を実施できないことが判明した場合、速やかに本会に報告すること。

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



日本金属学会オンライン教育講座 開催案内

『結晶学の基礎』

日 時 一日目 2025年2月6日(木)13:00~16:30
二日目 2月7日(金)13:00~16:30

講義概要

本講座では、一定の周期で配列した原子あるいは分子からなる物質の構造、すなわち「結晶構造」を理解する上で必要な知識と、この結晶構造を明らかにするための最も一般的な実験ツールである X 線回折について学びます。この講座では、2022年に開催した同タイトルの講座をブラッシュアップした内容で講義いたします。

本講座は、当日に受講できない方や理解を深めたい受講者の方のために、開催後に講義録画のオンデマンド配信を行います。受講申し込み者は追加料金なしに視聴できます。

プログラム

2025年2月6日(木)13:00~16:30

13:00~14:00 結晶の幾何学(結晶系, 単位胞, ブラベー格子)
14:00~14:15 一休憩—
14:15~15:15 結晶構造と結晶面(ミラー指数)・結晶方位の記述法
15:15~15:30 一休憩—
15:30~16:30 X線の基本的性質(電磁波, X線発生, X線吸収)

2025年2月7日(金)13:00~16:30

13:00~14:00 原子による散乱, 結晶からの回折強度
14:00~14:15 一休憩—
14:15~15:15 非結晶物質(気体, 液体, ガラス, アモルファス)への応用
15:15~15:30 一休憩—
15:30~16:30 その他の応用の紹介: 小角散乱・異常散乱

受講方法 オンライン(Zoom)

講師紹介 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構客員教授, 京都大学名誉教授 松原英一郎先生

1977年3月京都大学工学部冶金学科卒業。1984年8月ノースウエスタン大学 Ph.D. 東北大学助手・同大学講師・京都大学助教授を経て、1999年9月東北大学金属材料研究所教授。2005年4月京都大学工学研究科教授。2020年4月より現職。

コーディネーター ㈱プロテリアル 部長 西内武司

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

申込締切 2025年1月30日(木)

受講料

対象者	受講料	2講座目以降の受講料※
正員	20,000円	15,000円
学生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

○本会維持員会社社員, 協賛学協会会員は正員扱い。
○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2講座以上受講する場合, 2講座目からは割引料金となります。

○本会の維持員社員は正員と同額の受講料です。さらに, 維持員が同一講座に3名以上の申込みをすると受講料がさらに25%オフとなります(申込前にご相談下さい)。ただし, 複数受講との重複割引はありません。

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。

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jimmm.jp ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

協賛予定 応用物理学会, 軽金属学会, 資源・素材学会, ステンレス協会, 電気化学会, 電気学会, 日本 MRS, 日本化学会, 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



オンデマンド配信：オンライン教育講座 「材料強度の基礎」

New!!

配信：2025年2月3日(月)～3月2日(日)

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

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

講師紹介

九州大学名誉教授 東田賢二 先生

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

コーディネーター 豊橋技術科学大学教授 戸高義一

カリキュラム 1 限目 結晶塑性(転位論)と破壊(クラック論)との結びつき
2 限目 FCC, BCC, HCP 構造をもつ材料の力学特性の特徴
3 限目 転位論の基礎(転位の概念は何故必要か)
*約6時間の講義です。

視聴期間 **2025年2月3日(月)～3月2日(日)**

視聴方法 オンデマンド配信システム UIshare から視聴いただけます。

資料は同システムのウェブサイトからダウンロードいただけます。

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

受講料

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

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

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

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

申込締切 **2025年2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 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jimm.jp ☎ 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、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

〈公募類記事〉

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

「あたりあ」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

集 会

◇レアメタル研究会◇

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

2024年度レアメタル研究会等の今後の予定

- 第114回 2025年1月10日(金) (2024年度 第4回)
★貴金属シンポジウム(第12回)+新年会★(合同開催)
- 第115回 2025年3月21日(金) (2024年度 第5回)

令和6年度 レアメタル研究会のご案内
(2024.11.15現在)

- 第114回 2025年1月10日(金) 14:00～
An 棟 2F コンベンションホール
【オンライン配信(Zoom Webinar, YouTube など)は行わない予定です】

★貴金属シンポジウム(第12回)+新年会★ (合同開催)

テーマ：貴金属の製錬・リサイクル 午後2:00～

講演【敬称略】

★プログラムの順番等は変更する可能性があります★

- JX 金属の貴金属回収工程における Se,Te 回収について (30分)
JX 金属株式会社 金属・リサイクル事業部 技術部 主任技師 山口陽介
- 貴金属湿式回収プロセスでの白金族回収について(30分)
住友金属鉱山株式会社 金属事業本部東予工場 精金課 課長 土岐典久
- 貴金属市場の動向(仮)(30分)

田中貴金属工業株式会社 貴金属市場部 副部長 岡 賢

- Technology for peeling rare metals from precious metals and e-waste(仮)(30分)

UWin Nanotech Ltd. Founder and CEO Mr. Kenny Hsu

- PGM Recycling and the Hydrogen Economy(仮)(30分)

Executive Vice President Business Line Hydrogen Systems,

Heraeus Precious Metals Dr. Philipp Walter

ショートプレゼンテーション 午後6:00～

意見交換会+ポスター発表(+新年会)

@An 棟 1F レストランアーベ

会費 シンポジウム：資料代として3,000円(企業会員・学生等は無料)，意見交換会：無料

■第115回 2025年3月21日(金) 14:00～

An 棟 2F コンベンションホール

リアル講演会+講演のネット配信(Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会

テーマ：バッテリーメタルの現状と将来 午後2:00～

講演【敬称略】

- レアメタルフリーあるいはレアメタル使用を最小化する電池の動向と展望(仮)(60分)
株式会社テクノバ OB 井田和彦
- レアメタルの最近の話題(仮)(30分)
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹
(他の人に代わる可能性もあり)
- ニッケル資源，製錬と需要，将来展望(60分)
東京大学 生産技術研究所 特任教授 黒川晴正

このあと総合討論を予定

午後6:00～ 研究交流会・意見交換会 @An 棟 2F ホワイエ

レアメタル研究会ホームページ

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

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 89, No. 1 (2025)

——特集「巨大ひずみ加工で創出した超機能ナノ材料」——
企画にあたって 堀田善治

高圧ねじり法で加工した Si および関連半導体材料の
構造・機能特性 生駒嘉史

逐送高圧スライド (IF-HPS) 加工法による金属材料の
巨大ひずみ領域拡大と機械的特性向上

瀧沢陽一, 堀田善治

リューダース型変形を生じる Fe-Ni-Al-C 系合金冷
間圧延材の機械的性質と変形挙動 - 研究動向のま
めと最近の実験結果 -

倉本 繁, 河野悠太, 森 柚和, 小林純也,
江村 聡, 澤口孝宏

強ひずみ加工法により作製した超微細結晶粒材料の高
耐食性化の一要因: ステンレス鋼の場合 宮本博之

組織を微細化した準安定オーステナイト系ステンレス
鋼における水素脆化および疲労き裂進展挙動のマイク
ロ力学試験評価 峯 洋二

巨大ひずみ加工による半導体およびセラミックスのバ
ンドギャップエンジニアリングが可能にする太陽エネ
ルギー収穫 瀬奈 ハディ, 藤 正督

機械部品製作を目的とした AZ80Mg 合金の多軸鍛造
に関する基礎研究 三浦博己, 中村 亘, 渡邊千尋

高エントロピー合金における超塑性変形

アーメド シャミア, モハメド サハド メランブア,
川崎 恵, テレンス ラングドン

岩塩構造 ZnO の生成を目指したその場放射光高圧 X
線解析 堀田善治, 唐 永鵬, 増田高大,
エダラチ カベ, 肥後祐司

放射光高エネルギー X 線・中性子回折と共焦点レー
ザー走査型顕微鏡: バルクナノ結晶金属のその場特性
評価技術 川崎 恵, ジェギョン ハン,
シャオジン リュウ, シャオジン リュウ,
ソクチョン ムン, クラウス-ディーター リス

生体用 Ti-6Al-7Nb 合金の機械的性質に及ぼす高圧
ねじり加工の影響 蘆田菜希

繰返し重ね接合圧延 (ARB) と高圧スライド (HPS) 加
工によって作製した超微細粒工業用純アルミニウム
(A1050) の機械的性質の比較 唐 永鵬, 藤井俊樹,
廣澤渉一, 松田健二, 寺田大将, 堀田善治

HPT 加工による ($\alpha + \gamma$) 二相ステンレス鋼の特異な微
細組織 長野健太郎, 川畑美絵, 南谷大樹, 藤原 弘,
鉛山 恵, Kaveh Edalati, 堀田善治

<一般論文>

純チタン冷延薄板における引張特性のひずみ速度依存
性とそれに及ぼす結晶粒径および引張方向の影響

岳辺秀徳, 潮田浩作

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 66, No. 1 (2025)

——Overview——

Atomistic Model Study on Magnetic Properties of
Permanent Magnets—Treatment of Thermal Fluc-
tuation and Thermal Effects, and Future Perspec-
tive— Masamichi Nishino and Seiji Miyashita

——Regular Article——

Materials Physics

Al_{12.5}Hf₃₅Ti₃₅Zr_{17.5} Alloy with Hexagonal Close-
Packed Structure Designed from Al₄₀Ti₆₀ Alloy

Akira Takeuchi and Takeshi Wada

Microstructure of Materials

Discontinuous Precipitating Behavior for Cu-Ni-Si
Alloy with Mn Addition

Seung Zeon Han,
Eun-Ae Choi, Sung Hwan Lim and Satoshi Semboshi

Effects of Cooling Rate on Hot-Cracking Suscep-
tibility of Cu-Ni-Si Alloys

Yuki Muto, Kazuki Kammuri, Junji Miyake,
Tetsusei Kurashiki and Hiroaki Mori

Effect of Cooling Rate on Microstructure, Phases,
and Properties of Al-Si Coated Hot-Press-Forming
Steel Sheets

Dong-Gyu Kim, Sanjaya Kumar Pradhan, Yeseul Na,
Changwoo Nam and Min-Suk Oh

Characterization of δ Ni₂Si Precipitates in Cu-Ni-Si
Alloy by Small-Angle X-ray Scattering, Small-
Angle Neutron Scattering, and Atom Probe
Tomography

Hirokazu Sasaki, Syunta Akiya, Kunitaru Mihara,
Yojiro Oba, Masato Onuma, Jun Uzuhashi
and Tadakatsu Ohkubo

Mechanics of Materials

Visualization of Local Deformation in Metallic
Materials through *In Situ* X-Ray Diffraction Map-
ping

Kazuya Tokuda, Kazuhiro Goto, Junji Iihara
and Hiroki Adachi

Materials Chemistry

Inhibition of Copper Corrosion by Corrosion Inhi-
bitors in the Presence of Scale Dispersants

Kaho Sugiura, Yuna Yamaguchi, Toyohiro Arima,
Yuma Kano, Takato Sasaki, Itaru Ikeda, Takashi Iyasu,
Yutaka Yamada and Osamu Sakurada

Distribution Behavior of Nickel, Cobalt, and Cop-
per between Al₂O₃-Li₂O-CaO Slag or Al₂O₃-Li₂O-
SiO₂ Slag and Molten Ni-Co-Cu Alloy at 1623 K

Yu Yamashita, Junichi Takahashi and Katsunori Yamaguchi

Preparation of Photocatalytic Coating Materials
and Application in Prefabricated Buildings

Shikun Wang

Effect of Soil Moisture on Corrosion Behavior of Zinc in Simulated Soil Environment

Mizuki Miyauchi, Azusa Ooi and Eiji Tada

Materials Processing

Effect of Crack Propagation on Residual Stress of Sheared Edge

Takashi Yasutomi, Yoshiaki Honda, Yuuji Sakiyama and Masahiro Nakata

Solidification Sequence of High-Stiffness Al-14% Si-5.5%Ni-15%Cu-0.5%Mg Cast Alloy

Koki Takeya, Yusaku Sugawa, Hirofumi Miyahara and Keisaku Ogi

Effect of Nb Content on Mechanical Properties and Solidification Microstructure of Stabilized Ferritic Stainless Cast Steel

Rie Nishio, Takuo Umetani, Yasuhiko Nakamura, Chiharu Obata, Kaoru Yamamoto and Keisaku Ogi

Measurement of Laser Absorptivity of Inconel Powders with Additive Manufacturing Machine

Hiroshi Honda and Makoto Watanabe

Engineering Materials and Their Applications

Spectroscopic Analysis of Blue Diode Laser Induced Plume Generated by Welding of Pure Copper

Keisuke Takenaka, Mao Sudo, Shumpei Fujio, Masami Mizutani, Yuji Sato and Masahiro Tsukamoto

Investigation of the Cause of Serration Generation in Al-Mg Alloy Using *In-situ* XRD/DIC Simultaneous Measurement

Hiroki Adachi, Tatsuya Kitano, Masahiro Hirata and Daisuke Okai

Estimation of Punching Clearance in the Manufacturing Process of Iron Cores

Kyohei Hayakawa, Takumi Hamaguchi and Isao Matsui

Environment

Preparation of Nickel-Based Zeolitic Imidazolate Framework-C₆₀ Fullerene Nanowhisker Composite and Its Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride under UV Light Irradiation

Jeong Won Ko and Weon Bae Ko

—Technical Article—

Microstructures of SUS304 Stainless Steel after Long-Term Service in Vacuum Carburizing Quenching

Ngo Huynh Kinh Luan, Tetsuya Okuyama and Koreaki Koizumi

—Current Trends in Research—

Review of “Integrated Computer-Aided Process Engineering Session in the 17th International Symposium on Novel and Nano Materials (ISNNM, 14–18 November 2022)”

Yeon-Joo Lee, Pil-Ryung Cha, Hyoung-Seop Kim and Hyun-Joo Choi

Erratum



◎日本金属学会誌では、新規論文の投稿を歓迎しております。

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



まてりあ第64巻2号 予告

- [新 進 気 鋭] 光反射・透過・吸収スペクトルの自在制御に向けた光学薄膜材料の開発 ……東北大 石井暁大
水溶液を用いた電析法による超高アスペクト比型強磁性金属ナノワイヤー配列素子の創製 ……九大 佐伯龍聖
- [講義ノート] 固体相転移の熱力学と熱問題への応用～第2回：固体1次相転移の過渡性と非定常性～ ……産総研 藤田麻哉
- [実学講座] 「金属材料の手引き」2. 特性の計測評価 2-3 電気特性の計測と解析 ……日本スベリア社 池田勝彦 関西大 上田正人

[新技術・新製品]

—他—

—編集の都合により変更になる場合があります—



日本金属学会会報「まてりあ」に関するアンケート実施のお願い

会報編集委員会

会員各位におかれましては、平素は会報「まてりあ」をご愛読いただき、ありがとうございます。

このたび当委員会では、皆様に本誌により関心を持っていただくため、本誌に対するご意見を頂戴するべく、アンケートを実施することといたしました。つきましては、以下の URL または QR コードにある設問にてご回答ください。

お寄せいただいたご意見、ご感想、ご要望等の結果につきましては当委員会で諮り、今後の「まてりあ」企画立案等の参考として活用させていただきます。是非ともご協力をお願いいたします。

<https://forms.gle/qgrGYsfV3wZtcAhf7>



締め切り：2025年1月31日(金)

～どうぞよろしくお願いたします。～

*このGoogleフォームをご利用できない方は、matekoubo@jimm.jp までお知らせ下さい。

第15回まてりあ賞 推薦(自薦)のお願い

■第15回「まてりあ賞」推薦要領

(1) まてりあ論文賞

日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した論文で、学術または科学技術上優秀でかつ金属およびその周辺材料に係る分野の進歩発展に顕著な貢献をした論文に対し授賞する。

(2) まてりあ啓発・教育賞

日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した記事で、まてりあ記事の特徴を活かし、金属およびその周辺材料に係る啓発や教育に顕著な貢献をした記事に対し授賞する。

授賞対象記事 2022年～2024年掲載済記事(授賞済記事は除く：授賞済記事はホームページに掲載します。)

記事種別 (1) まてりあ論文賞：解説、最近の研究、技術資料、集録、新進気鋭、特集記事、物性・技

術データ最前線、プロジェクト報告

(2) まてりあ啓発・教育賞：講義ノート、入門講座、プロムナード、実学講座、材料教育、材料科学のパイオニアたち

推薦資格 「会報編集委員」または「著者ご本人」あるいは「正員3名」

推薦方法 下記 URL の推薦フォームにより、①種別②タイトル③著者名④掲載巻号頁⑤推薦理由(300～400字)⑥推薦者名を入力する。

推薦数の要件 1名の推薦者がこの賞に推薦出来る数は、1部門につき2編以内である。

推薦締切 2025年2月28日(金)

推薦 URL

まてりあ論文賞

<https://data.jimm.jp/jim/materiashou/ronbun/>

まてりあ教育・啓発賞

<https://data.jimm.jp/jim/materiashou/kyouiku/>

照会先 会報編集委員会 E-mail: materia@jimm.jp

追悼

本会名誉員 清水謙一先生を偲んで



本会名誉員清水謙一先生は2024年11月12日に逝去されました。謹んで哀悼の意を表します。清水先生は、1928年に北海道に生まれ、享年96歳でした。1951年3月に東北大学理学部物理学科を卒業し、同年4月に大阪大学産業科学研究所に研究補助として勤務し、助手、助教授を経て、1966年に教授に昇任されました。1992年に大阪大学を停年退官、同年4月に大阪大学名誉教授の称号を授与されています。その後、2008年まで金沢工業大学教授(2006年からは客員教授)として勤務されました。

清水先生は、金属材料内のマルテンサイト変態の基礎および応用に関して数多くの世界に先駆けた優れた業績を残されました。具体的には、鉄合金および非鉄合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的生成・成長機構の解明、同変態と密接に関係して発現する形状記憶効果と超弾性の機構解明、同変態に及ぼす応力、磁場ならびに静水圧の効果の解明などが挙げられます。その他にも、電子顕微鏡を用いた材料分析技術の発展に尽力され、ナノ領域の制限視野電子回折を可能にした5段レンズ系超高電圧電子顕微鏡や高分解能像観察と組成分析が同時に行える電界放射型電子銃付き分析電子顕微鏡を初めて開発・応用されました。これらの研究業績に対して、1962年には日本電子顕微鏡学会より瀬藤賞、1985年にはASM Internationalよりフェローの称号、1996年には本多記念賞、2002年には日本金属学会賞が授与され、その研究業績は国内外から高く評価されています。国際交流においても、マルテンサイト変態国際会議の第一回および第五回会議の組織委員会委員長や同会議の国際委員会委員あるいは顧問として指導的役割を演じられました。さらに、1993年から2006年まで形状記憶合金協会の会長として、産業界における同合金の発展にも大いに貢献されました。清水先生、本当にお疲れ様でした。安らかにお眠りください。



新入会員

(2024年10月1日～2024年10月31日)

正員

石川 貴之 大同メタル工業株式会社
顧 少杰 熊本大学

妹尾 剛士 株式会社デンソー
高木 芳史 JFE スチール株式会社

原田 寛 名古屋大学
的 場 彰成 石川県工業試験場

学生員

梅田 大輝 公立小松大学

後藤 蛍 秋田大学

外国一般会員

Cheng Chin-Pao National Taiwan Normal University

ユース会員

佐野 エル 富士宮市立富士根南中学校



会員情報のご変更手続きのお願い

本会への会員情報のご登録は、最新のものになっておりますでしょうか。

[本会ホームページ](#) → [入会・会員](#) → [会員マイページ](#)より確認ができますので、ご利用下さい。

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2025年1月				
10	レアメタル研究会(東大生産技研)(本号66頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
14	第6回MSJ講習会「モータ駆動システムの磁気工学」(オンライン)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com https://www.magnetics.jp/education/ msjworkshop_magneticsensors_6/	12.27
17	AM研究会第11回委員会・セミナー(阪大中之島センター)	日本金属学会AM研究会	https://ji-am.jp TEL 06-6879-4448	
21~22	第32回超音波による非破壊評価シンポジウム(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 beppu@jsndi.or.jp https://sciences.jsndi.jp/	
23	R6年度 学術討論会・技術交流フォーラム合同講演会(オンライン)(63-12号877頁)	日本金属学会東海支部	TEL 052-789-3372(4640) tokai@numse.nagoya-u.ac.jp https://forms.gle/8pubgj7awuaFieDMA	1.19
23	腐食防食部門委員会第358回例会(大阪)	日本材料学会	jimu@office.jsms.jp	1.16
23~24	第188回塑性加工学講座「圧延加工の基礎と応用」(東京+オンライン)	腐食防食協会	http://www.jstp.jp/	定員 70名
23~24	第30回電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—(沼津)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会他	TEL 03-3828-7723 soka@jsap.or.jp http://www.edit-ws.jp/	200名
23~24	第46回安全工学セミナー(東京+オンライン)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
24	第61回X線材料強度に関する討論会「LabX線はどこまで進化するか」(草津)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
25	第30回高専シンポジウム(岡山)	高専シンポジウム協議会	https://kosen-sympo.org/	
28~29	第31回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム(Mate2025)(横浜)	スマートプロセス学会他	TEL 06-4798-2078 mate@glm-p.com https://glm-p.com/mate2025/index.htm	
29	第73回材質制御研究会 金属材料の高機能化を目指して~耐水素脆性~(広工大)(63-12号876頁)	日本金属学会中国四国支部	TEL 082-921-4454 hino@me.it-hiroshima.ac.jp	1.22
30	第200回腐食防食シンポジウム「防食塗装の国際標準の重要性とその適用の現状」(東京)	腐食防食協会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/200.html	
30~31	第53回ガスタービンセミナー(東大+オンライン)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.or.jp http://www.gtsj.org/	
31	第99回 塑性加工技術フォーラム「カーボンニュートラル実現に向けた自動車用材料および成形技術」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
31	表面科学技術研究会2025 半導体産業の現状と課題—これからの日本を支える半導体技術—(大阪+オンライン)	表面技術協会関西支部・日本表面真空学会関西支部	TEL 075-823-1794 https://www.jvss.jp/chapter/kansai/hyou-mengijutsu2025/	1.24
31	マテリアル戦略総合シンポジウム2025(MatISS 2025)(東京)	物質・材料研究機構	TEL 029-859-2777 MatISS@nims.go.jp https://nanonet.mext.go.jp/page/matiss_2025.html	
2025年2月				
3~3.2	オンデマンド配信: オンライン教育講座「材料強度の基礎」(オンライン)(本号65頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	2.10
6~7	オンライン教育講座「結晶学の基礎」(本号64頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	1.30
15	第57回「若手フォーラム」-ポスターセッション併催-(岡山)(本号63頁)	日本金属学会中国四国支部	TEL 086-251-8027 tanutake@okayama-u.ac.jp	1.31
20	第442回講習会「技術のタスキで未来へつなぐーJIMTOF2024に見るサステナビリティ」(中央大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 jspe_koushu@jspe.or.jp https://www.jspe.or.jp/custom-event/ event-12140/	60名
21	トライボシンポジウム第27回「トライボコーティングの現状と将来」(和光)	理化学研究所大森素形材工学研究室, トライボコーティング技術研究会	TEL 03-5918-7613 tribo@tribocoati.st http://www.tribocoati.st	定員 65名
27~28	第189回塑性加工学講座「塑性加工技術者のための熱処理の基礎と応用」(オンライン)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp/	
2025年3月				
4	第33回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織」中級編(時効析出)(第13回)(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/symposium/view?id=116	定員 40名
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)(本号56頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp https://pub.conf.it.atlas.jp/ja/event/ jimm2025spring	参加事前 2.19
8, 13	第13回「高校生・高専学生ポスター発表」(63-11号809頁)	日本金属学会		講演 1.8

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
11	第134回シンポジウム「アルミニウムの水素脆化・応力腐食割れの最前線」(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 60名
12	第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織」応用編(加工・熱処理による組織変化)(第11回)(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/symposium/view?id=117	定員 40名
12~14	2024年度量子ビームサイエンスフェスタ(つくば)	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所他	TEL 029-219-5300 qbsf2024-office@ml.j-post.kek.jp https://www2.kek.jp/imss/qbsf/2024/	
17	第28回 電磁気応用部門・磁粉・浸透・目視部門・濡れ試験部門合同シンポジウム「表面探傷技術による健全性診断, 品質検査」(東京)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	
18	第50回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」(東京)	材料技術教育研究会	TEL 047-431-7451 http://www.mskoshukai.jp jimukyoku@mskoshukai.jp	3.4
21	レアメタル研究会(東大生産技研/ハイブリッド)(本号66頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
2025年 5月				
14~16	2025年度塑性加工春季講演会(姫路)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
22~23	第41回希土類討論会(倉敷)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 office@kidorui.org http://www.kidorui.org/discussion.html	
2025年 6月				
4~6	第30回計算工学講演会(埼玉)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org https://www.jsces.org/koenkai/30/	
15~19	第41回熱電変換国際会議および第7回アジア熱電変換国際会議(仙台)	第41回熱電変換国際会議組織委員会他	ict2025@intergroup.co.jp https://ict2025.jp	事前 3.31
2025年 7月				
1~4	COMPSAFE2025(第4回安心・安全・環境に関する計算理工学国際会議)(神戸)	日本計算工学会他	compsafe2025@compsafe2025.org	
2~4	第62回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 happyokai@jrias.or.jp https://www.jrias.or.jp/seminar/cat11/	
2025年 8月				
10~13	17th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids(PNCS17)(つくば)	第17回非晶質固体の物理に関する国際会議組織委員会	pncs17-committee-request@ml.nims.go.jp https://amorphous.tf.chiba-u.jp/pncs2025/index.html	
2025年 9月				
17~19	日本金属学会秋期講演大会(北海道大学)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	64-5号 会告予定



～ 本年もどうぞよろしく申し上げます。～

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	佐々木秀頭	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	永瀬文嗣	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64巻 第1号(2025) 発行日 2025年1月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

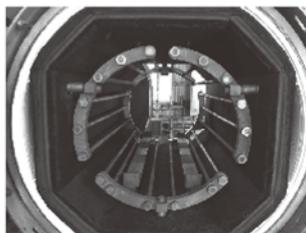
発行所 公益社団法人日本金属学会 発行人 谷山 明
〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 印刷所 小宮山印刷工業株式会社
TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 発売所 丸善雄松堂株式会社
〒104-0033 東京都中央区新川 1-28-23

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



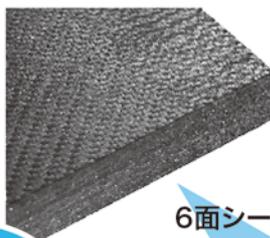
カーボンヒーター



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



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

卓上放電加工機 Desktop EDM

JEM-D70

コンパクトなワイヤカット装置
新素材の加工に最適
従来機から処理スピードアップ
型彫り放電加工にも対応出来る複合機

「難削材、材料切断」
「安定加工、操作簡便」



Z軸デジタルカウンター 加工条件設定パネル
電極形状や加工ワークの材質に対する加工条件設定が簡単に入ります。



ワイヤカット装置
コンパクトで使いやすいワイヤカット装置です。



加工液貯蔵タンク (50L)



電極装置
ヘッド部分は特別付属品の電極装置に付け替えが可能です。

卓上放電加工機 JEM-D70 仕様書

1 機械本体			2 電源	
ワイヤカット装置	装着部	アリ溝受け (取付け位置再現性確保)	加工電源方式	トランジスタ回路
電極回転装置			最大平均加工電流	5A
静止電極取付具			最良面粗さ	1 μ Rmax
電極ストローク	75mm		総入力	1KVA (3相200V 50/60Hz)
加工ヘッド昇降ストローク	50mm		電源外形寸法	幅550×奥行500×高さ520mm
加工槽寸法	幅450×奥行300×深さ200mm		重量	約50kg
ワーク固定テーブル寸法	幅210×奥行110mm			
移動ストローク	X軸105mm Y軸105mm			
機械本体外形寸法	幅590×奥行650×高さ840mm			
重量	約85kg			



株式会社 **日本放電技術**
NIHON HOHDEN GIYUTSU CO.,LTD.

〒578-0967 大阪府東大阪市新鴻池町 12-2
TEL : 072-965-8781 FAX : 072-965-8674
E-mail : info@nhg-jem.co.jp <https://www.nhg-jem.co.jp/index.html>

販売代理店 **株式会社アイクス**

〒187-0011 東京都小平市鈴木町1-494-1 エステート1-302
TEL : 042-327-2221 / FAX : 042-322-7901
<http://www.aikusu.co.jp> E-mail:kubota@aikusu.co.jp
古物商許可:東京都公安委員会308950505123号