

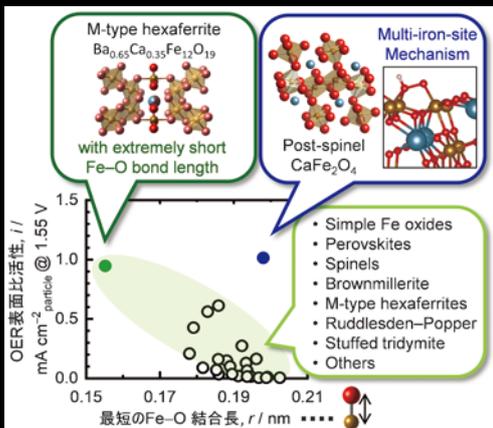
Materia Japan

まてりあ Vol.64

MTERE2 64 (2) 73~144 (2025)

No.2

2025



- 結晶構造に基づく水電解用触媒の高活性化
- 光学薄膜材料の開発
- 電析法による機能性金属ナノ材料の創製

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～

実学
講座

金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価
2-4 電気特性の計測と解析

- 新技術・新製品
- What's 技術士?
- はばたく
- 学会・研究会だより

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

ドイツ フリッチュ社製遊星型ボールミル

“NANO領域” PREMIUM LINE P-7.



本体価格(税別):
2,350,000円~

容器がセットされる様子。

明日の遊星型ボールミルはこれだ。

特色

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



CLASSIC LINE 遊星型ボールミル P-5/4, P-6, P-7

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



CLASSIC LINE 雰囲気制御容器一例

遊星型ボールミルの パイオニア



P-5/4

本体価格(税別):
3,000,000円~

フリッチュ社の技術で 容器1個で遊星型に



P-6

本体価格(税別):
1,350,000円~

微量の試料を 対象に



P-7

本体価格(税別):
1,450,000円~

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュ・ジャパン株式会社

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

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

2

2025
Vol.64
No.2

まてりあ

最近の研究	金属複合酸化物型水電解用電極触媒の結晶構造に基づく高活性化 菅原勇貴……………73 安価な卑金属からなる水電解用電極触媒の高活性化について、結晶構造の観点から設計指針を提案し高性能触媒の開発に結び付けた研究を紹介。
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 石井暁大……………81 電析法による機能性金属ナノ材料の創製 佐伯龍聖……………87
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～ 藤田麻哉……………93 熱力学で扱う1状態の準静的変化や、独立2状態の化学平衡と異なり、1次相転移には双安定な2状態が登場するが、目に見えるのは1つだけで、過渡的に入れ替わる。相転移の厄介さであり面白さでもある特徴を眺める。
実学講座	金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価 2-4 電気特性の計測と解析 上田正人 池田勝彦……………101 相変態や微細組織変化をトータルに検討できる手法である電気抵抗率測定法の「肝」を紹介。
新技術・新製品	金属材料の結晶粒超微細化と高性能化を実現する高圧スライド加工(HPS: High-Pressure Sliding)法の開発 瀧沢陽一 湯本 学……………108 積層造形による患者適合型チタン製体内固定プレートの開発と製品化 角谷達也 植野高章 中野旬之 中島世市郎 山口誠二 松下富春 福岡克典 北垣 壽 北山青空 寺内俊太郎……………111 鋼構造物の耐疲労性能向上に貢献する新溶接法(FLExB®溶接) 高木芳史 崎本隆洋 沖田泰明 植田圭治……………114 高硬度・高靱性過共析鋼「TOUGHFIT®」の開発 杉本隼之 山本幸治 萩原幸司 徳永透子 南埜宜俊……………117
What's 技術士?	技術士による技術者倫理教育 中山佳則……………120
はばたく	アルミニウム合金の局部腐食抑制のための金属間化合物に着目した表面処理 海老名 航……………124
学会・研究会だより	15th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2024) 会議報告 齊藤拓馬 原田広史……………125 第14回ミクロ・ナノ解析に関するポーランド・日本合同セミナー開催報告 松田健二……………126
本会記事	会告……………128 新入会員……………141 会誌・欧文誌2号目次……………137 行事カレンダー……………142 次号予告……………137 入会のおすすめ……………144

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

【今月の表紙写真】 OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係性のオーバービュー。(Reproduced with permission from ref(53))
(菅原勇貴 著 77頁 図9より改変)

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 2 February 2025

Contents

Regular Articles

Recent Research

Enhancement of Activities on Multimetal Oxide-type Electrocatalysts for Water Electrolysis Based on Their Crystal Structures Yuuki Sugawara 73

Emerging Young Researcher

Development of Optical Thin-film Materials for Flexible Control of Light Reflection, Transmission, and Absorption Spectra Akihiro Ishii 81
Synthesis of Functional Metallic Nanomaterials by Electrodeposition Ryusei Saeki 87

Lecture Notes A Lecture on the Thermodynamics of Solid-state Phase Transition and Application for Thermal Management Issues ~Transience and Non-stationarity of Solid-state First-order Phase Transition~ Asaya Fujita 93

Practical Courses

Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties
2-4 Measurement and Analysis of Electrical Properties Masato Ueda and Masahiko Ikeda 101

Novel Technologies and Products

Development of High-Pressure Sliding Process for Grain Refinement with Enhanced Properties in Metallic Materials Yoichi Takizawa and Manabu Yumoto 108
Development and Clinical Application of Patient-specific Ti Internal Fixation Plates Using Additive Manufacturing Tatsuya Kakutani, Takaaki Ueno, Hiroyuki Nakano, Yoichirou Nakajima, Seiji Yamaguchi, Tomiharu Matsushita, Katsunori Fukuoka, Hisashi Kitagaki, Aozora Kitayama and Shuntarou Terauchi 111
New Welding Method for Improving Fatigue Strength of Steel Structure: FLExB[®] Welding Yoshifumi Takaki, Takahiro Sakimoto, Yasuaki Okita and Keiji Ueda 114
Development of High Hardness and High Toughness Hypereutectoid Steel "TOUGHFIT[®]" Toshiyuki Sugimoto, Koji Yamamoto, Koji Hagihara, Toko Tokunaga and Yoritoshi Minamino 117

What's the Professional Engineer?

Professional Engineer Ethics Education by Professional Engineers Yoshinori Nakayama 120

Portrait of Young Researcher

Improvement of the Localized Corrosion Resistance of AA7075 Aluminum Alloy by Forming Protective Films on Intermetallic Particles Wataru Ebina 124

News · Report

15th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2024) Takuma Saitou and Hiroshi Harada 125
14th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis Kenji Matsuda 126

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.

**研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



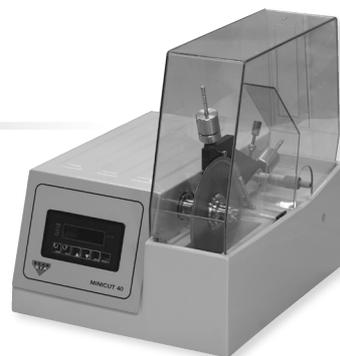
自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

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

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

精密切断機 MINICUT 4000

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



試料埋め込み材料、アクセサリ

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

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリツシュ・ジャパン株式会社

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

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

ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
純金属			高純度金属			中間合金		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	磷	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム3N粒	99.9%	粒状1kg入	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム4N粒	99.99%	〃	ビスマス	〃	約100g塊	マグネシウム	Mg 50%	約800gインゴット
アルミニウム粉	99.7%	粉末	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
銀粒	99.99%	粒状	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	テルル	Te 50%	〃
ポロクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	コバルト	Co 10%	〃
ポロアモルファス	95~97%	粉末	ゲリウム	99.9999%	粒状25g入	ニッケル	Ni 30%	〃
ビスマス	99.99%	針状	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	鉄	Fe 100%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	インジウム	99.999%	粒状100g入	チタン	Ti 50%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	インジウム	〃	約100g塊	ジルコニウム	Zr 50%	〃
電解クロム	99%	薄片状	マンガン	99.999%	薄片状	ボロン	B 2%	粒状
クロム粉	99%	粉末500g入	錫	99.999%	粒状100g入	アルミ	Cu 40%	約5~7kgインゴット
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	〃	約100g塊	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	テール	99.9999%	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	亜鉛	99.999%	粒状100g入	アルミシリコン	Si 25%	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミコバルト	Co 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミタングステン	W 2.5%	〃
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
電解マンガン	99.9%	薄片状	亜鉛	〃	5φ×150mm	アルミ	Fe 50%	塊状
モリブデン粉	99.9%	粉末	亜鉛	99.9999%	塊状	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブグラニューール	99.9%	3~10mm小塊	チタン	99.8%	〃	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	レアアースメタル			アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
レニウム粉	99.99%	粉末	ランタン	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	プラセオジウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
アンチモン	99.9%	塊状	ネオジウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	サマリウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	イッテルビウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	テルビウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
錫粒	〃	粒状	ジスプロシウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ホルミウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
タンタル粉	〃	粉末	エルビウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 95	95±2°C	〃
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 100	100±2°C	〃
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	セリウム	〃	塊状のみ	Uアロイ 124	124±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 150A	150±2°C	〃
タングステンスクラップ	99%	板状	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm200g入			
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロアロイ					
亜鉛粒	〃	粒状	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm			
			フェロバナジウム(太陽鋳工製品)	V75~85%	10~30mm			
			フェロボロン	B 20%	1~30mm			
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

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

FAX (03)
3294-9336

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

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

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

〈構造材料実験機器・製品〉

自動精密試料作製システム IS-POLISHER ISPP-1000

¥3,278,000～

※オプションは別途です

技能者の品質を自動化

品質を標準化する次世代の試料作製システム

手研磨の感覚で使える自動機

技能者の技術を数値化することで、誰でも簡単に高品質な研磨が可能
これからの分析現場や技術継承に最適なソリューションです

- 研磨条件をかたんに数値で設定できる
- 低負荷で試料作製できる「ウェイトキャンセラ」
- 削り量を2μm単位で設定できる
「削り過ぎ防止機能」
- 研磨面の傾きを調整できる「1軸傾斜ホルダ」「2軸傾斜アダプタ」
- 試料を取り外すことなく観察できる
「倒立型光学顕微鏡」
- 包埋のいらぬ「試料ホルダ」



株式会社 池上精機

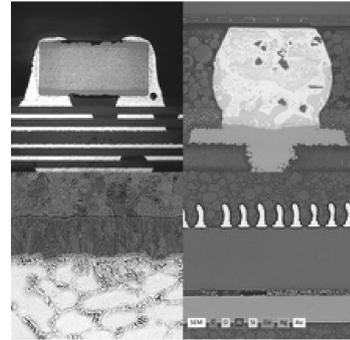
〒224-0021 神奈川県横浜市都筑区北山田1-2-5-201

TEL 045-717-5136 FAX 045-717-5137

URL: <https://ikegamiseiki.com/> e-mail: ispp-toiwase@ikegamiseiki.com

〈構造材料実験機器・製品〉

試料研磨サービス



試料研磨メーカー
だからできる
試料研磨サービス

EBSD観察ができる研磨を頼みたい
故障解析のための研磨を頼みたい
不良解析を急ぎたいので研磨を頼みたい
社内の試料研磨をやめさせたい
工程内の試料研磨を外部委託したい
時間がかかる試料の研磨を頼みたい
数の多い試料の研磨を頼みたい
難しい試料の研磨を頼みたい

試料研磨に関することは
ご相談下さい!

株式会社 池上精機

〒224-0021 神奈川県横浜市都筑区北山田1-2-5-201

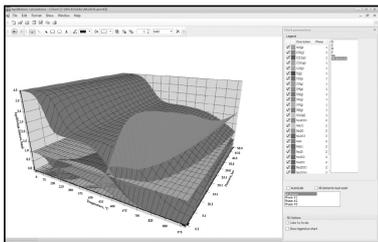
TEL 045-717-5136 FAX 045-717-5137

URL: <https://ikegamiseiki.com/> e-mail: ispp-toiwase@ikegamiseiki.com

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

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

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



年間使用料(税込)
¥528,000(一般)
¥176,000(教育)

システムプラットフォーム:
Windows 8/10/11
(Outototec Research
Oy. 製作)

株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル

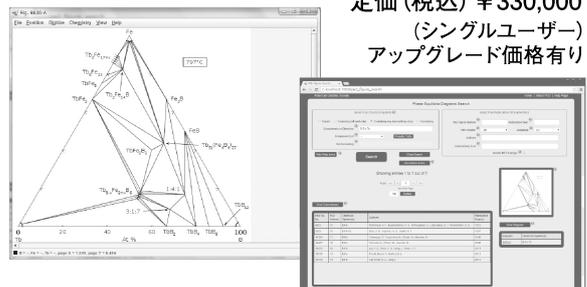
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772

<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

約33,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 5.2

定価(税込) ¥330,000
(シングルユーザー)
アップグレード価格有り



- データソース : Phase Equilibrium Diagrams for Ceramics, Vol. 1 - 14 (対応書籍) XIV, Annual 91-93, High-Tc Superconductors I - II, Zirconium and Zirconia System, Electric Ceramics I
- 検索項目 : 元素、成分系、コメントテキスト、PED Volume, Figure Number, 刊行年, Authors
- 検索条件 : Inclusive, Exact, Not (partially)
- データ出力 : PDF, PNG (Portable Network Graphics)
- システム構成 : Windows 8/10/11, Java 7 Runtime Environment, PDF Reader (Javaはサムネイル画像の拡大に必要) (American Ceramic Society)

株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル

TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772

<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

第3巻 「永久磁石の保磁力と関連する技術課題」

第1巻、第2巻に引き続きモータ技術者、磁気測定技術者向けの永久磁石の第3巻技術図書。
今回は元日立金属勤務で電気学会マグネティクス調査専門委員会等で長年磁石業界に従事されてきた徳永雅亮氏に共著頂いた。

主な内容；

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

著者；徳永雅亮、山本日登志
B5版、118頁
価格；¥2,300 + 送料



ご注文はHPの書籍注文書から申し込みお願いします。

ネオジコンサル(京都市内在)

TEL 090-2204-7294 <https://hitoshiad26.sakura.ne.jp>
e-mail: hitoshiad_0330@yahoo.co.jp

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

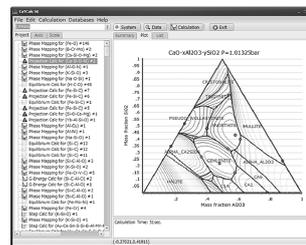
熱力学平衡計算・状態図計算ソフトウェア CaTCalc

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

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

【仕様】 動作環境：Windows11以降の64bit版OS

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



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

*溶体データベースは別売です。
価格はお問合せ下さい。

株式会社 計算熱力学研究所

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

〈実験周辺機器・製品〉

固定砥粒式ダイヤモンドワイヤー切断機 CS-203

結晶、セラミクス、金属、複合材ほか、様々な試料の切断に対応



CS-203は約30mのダイヤモンドワイヤーにより高精度な切断が可能です。
試料へのダメージが少ないので、電子顕微鏡をはじめとする様々な分析機器の試料作製の用途にて使用されています。

オプションのCCDカメラを利用することで観察面に近いところで切断位置を調整できますので、後工程(研磨、ミリング、観察)の簡略化が可能です。

- ◆ダイヤモンドワイヤーで切断するため、切り代、発熱影響を少なくすることが可能
- ◆湿式切断だけでなく、乾式切断にも対応
- ◆最大125mmサイズの切断に対応 ※要具具検討
- ◆試料・切断内容に適した固定治具をご提案

本体定価(税別)：3,300,000円～
※オプション、カスタマイズは別途

株式会社ニューメタルズ エンドケミカルズ コーポレーション

〒104-0031 東京都中央区京橋1-2-5 京橋TDビル 東京本社:03-5202-5619
〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2-5-23 小寺プラザビル 大阪支店:06-6202-5108
URL: <http://www.newmetals.co.jp>

〈材料加工実験機器・製品〉

パルス通電加圧焼結(SPS)装置 LABOX シリーズ

価格(税込)：440万円～
(機種、仕様による)

■特徴

- ・粉末充填から焼結完了まで雰囲気制御可能な機種もございます(グローブボックス付きSPS装置GHシリーズと既設グローブボックス利用MCシリーズ)。
- ・真空雰囲気、他、陽圧不活性ガス中(max0.98Mpa)での焼結が可能な機種をLABOXラインナップに加えしました。
- ・ON/OFFパルス直流焼結電源の他、交流式電源も選定いただけます。

■仕様

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

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



株式会社シンターランド

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

金属複合酸化物型水電解用電極触媒の結晶構造に基づく高活性化

菅原 勇 貴*

1. はじめに

大気中の二酸化炭素濃度は2023年の時点で415 ppmを超えており⁽¹⁾、さらに今後の発展途上国での人口爆発と経済発展により、2050年のエネルギー消費は現状の180%に達するとの試算もある⁽²⁾。しかし2018年のIPCC報告⁽³⁾では2050年までに二酸化炭素排出量を2010年の半分以上にする必要性が示されており、地球温暖化抑止は喫緊の課題である。したがってエネルギー変換技術のブレークスルーが求められている。それゆえ、風力発電や太陽電池発電で得た電力を一度エネルギーキャリアとしての化学燃料に変換し、大規模に貯蔵・運搬する“Power to Gas”のアプローチが提唱されている。例えば、水素は重量エネルギー密度が30 kWh/kg以上と大きく、燃やしても二酸化炭素を排出しないため有望な化学燃料である。よって図1に示すような、水素などのエネルギーキャリアが再生可能エネルギー拠点と人々の生活する社会の間を結ぶ社会システムにすべきである。エネルギーキャリアとしては水素の他に液体のギ酸や有機ハイドライド、

アンモニアなども想定される。水電解は、地球に無尽蔵に存在する水から水素を生成し、二酸化炭素を発生させない手法であることから、炭素循環社会実現のためのキーテクノロジーとして期待されている。従って、水電解の高効率化と普及拡大が必要不可欠である。

水電解デバイスにおいては電極触媒や電解質膜などの個々の材料開発は当然重要であるが、異種材料の組み合わせや、物質移動・電荷移動、さらにはガス生成・クロスオーバーも含むデバイス全体のデザインが必要となる。現在、触媒材料は分子レベルから設計可能な時代であり、材料の微視的構造、材料特性、耐久性、そして価格などの複数の階層を組み立てることで、水電解デバイスに用いる材料を系統的に設計・開発するべきである。従来研究されてきたプロトン交換膜形水電解、アルカリ水電解に対し、近年はアニオン交換膜形水電解(AEMWE)の研究が注目を集めている⁽⁴⁾。アルカリ環境で行うAEMWEでは、マンガン・鉄・ニッケルなどの酸に溶解する安価な卑金属の使用が可能であり、レアメタルフリーとすることで設備投資の抜本的な低コスト化が期待できる。これまでは電解質膜に用いるアニオン交換ポリマーの耐久性が低いことがAEMWEの課題であった。しかし近年の研究で耐久性の高いAEMWE用電解質膜が続々と開発されてきており⁽⁵⁾⁽⁶⁾、実用的なレベルに近づきつつある。一方で電極反応の過電圧が大きく非効率であることがAEMWEのボトルネックとなっているため、AEMWE用の高活性な卑金属電極触媒の開発が強く望まれている。一昔前までの触媒材料開発は、実験者がそれまでの知見や経験あるいは勘に基づく試行錯誤的な方向性の研究がほとんどであった。このような開発の進め方では、目標とする性能を満たす材料を見出すまで長い年月と高いコストを費やすこととな

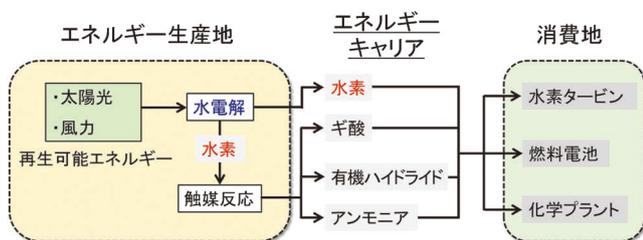


図1 再生可能エネルギーを大規模に使用する社会の概念。(オンラインカラー)

* 東京科学大学総合研究院化学生命科学研究所；助教(〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259, R1-17)
 Enhancement of Activities on Multimetal Oxide-type Electrocatalysts for Water Electrolysis Based on Their Crystal Structures; Yuuki Sugawara (Institute of Science Tokyo, Yokohama)
 Keywords: electrocatalysis, density functional theory, hydrogen production, materials informatics, metal oxide, structure-activity relationship, water electrolysis
 2024年12月6日受理[doi:10.2320/materia.64.73]

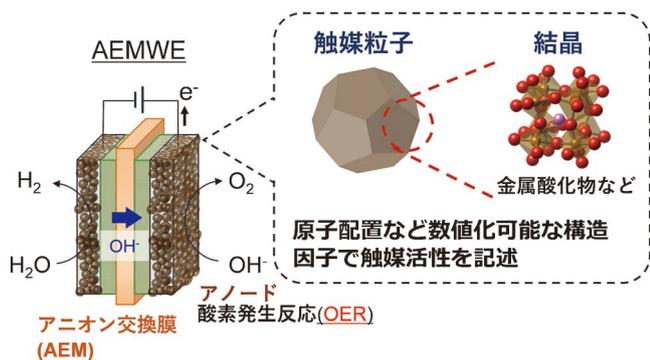
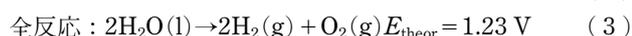
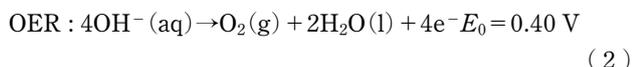
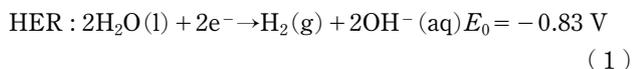


図2 水電解用電極触媒の結晶構造に基づく設計論。(オンラインカラー)

る。しかし地球環境問題は喫緊の課題であるため、信頼のおける包括的な設計指針に基づく迅速な研究開発の推進が求められる。本稿では、安価な卑金属からなる AEMWE 用電極触媒の設計論に基づく高活性化の事例について、図 2 に示すように結晶構造の観点から設計指針を提案し高性能触媒の開発に結び付けたこれまでの我々の研究を中心に述べる。

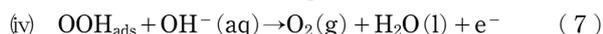
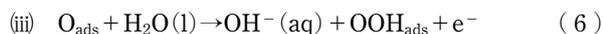
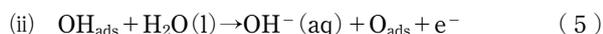
2. 水電解電極反応と卑金属酸化物触媒の研究動向

アルカリ環境での水電解では、以下のようにカソードで水素発生反応 (HER), アノードで酸素発生反応 (OER) が起きている。



理論的には、電極間に 1.23 V の電圧をかけることで上記反応が進行するはずだが、両極の過電圧のためにより大きな電圧が必要となる。その過電圧を低減し反応を促進するため、触媒を電極に導入することが必須となっている。特に 2 電子反応である HER に比べ 4 電子反応である OER の過電圧が大きく全体の律速となっているため、OER 用触媒の開発が重要な課題となっている。OER のベンチマーク触媒であるイリジウムおよびルテニウム⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾は価格が非常に高いため、安価な卑金属からなる触媒の高活性化が求められている。ニッケル・鉄などの 3d 遷移金属は価格が低い利点があるが、前述のように酸に溶解するため、触媒としての使用はアルカリ環境に限定される。

アルカリ環境での OER の反応プロセスは最も一般的には以下の“adsorbate evolution メカニズム”と呼ばれる 4 つのステップからなり中間体である酸素種の O-H 結合、O-O 結合の形成/開裂が起こる。



各反応ステップには吸着した酸素種が関わっていることから、各酸素種の吸着の自由エネルギー変化が OER の活性指標として用いられ、 $\Delta G_{\text{OOH}}^{\text{ads}} = \Delta G_{\text{O}}^{\text{ads}} + 3.2 \text{ eV}$ のスケール規則が知られている。よって、理論的な OER 活性は $\Delta G_{\text{O}}^{\text{ads}} - \Delta G_{\text{OOH}}^{\text{ads}}$ に対するボルケーノ型プロットで表される⁽¹⁰⁾。それら $\Delta G_{\text{O}}^{\text{ads}}$ や $\Delta G_{\text{OOH}}^{\text{ads}}$ は表面スラブモデルを用いた第一原理計算により求めることができる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

卑金属を含む OER 触媒として硫化物⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、リン化合物⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、窒化物⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、セレン化合物⁽²⁰⁾など様々な化合物が開発されているが、その中で最も一般的に用いられている化合物群は金属酸化物である。卑金属からなる複合酸化物は容易に合成が可能で、材料の元素組成の微妙な変更で触媒性能を柔軟に調節できるという利点があり注目を集めている。中でもスピネル型酸化物やペロプスカイト型酸化物は、優れた電気化学的活性を示すために OER 触媒として多くの研究がなされている⁽²¹⁾⁽²²⁾。優れた複合酸化物型触媒の開発のための活性指標として、これまでに材料の持つ電子軌道の観点から議論がなされてきた。例えば Suntivich ら⁽²³⁾は、ペロプスカイト型酸化物の OER 活性と反応サイトとなる遷移金属の e_g 軌道を占める d 電子数の間に Volcano プロットの関係が存在し、 e_g 電子数がおおよそ 1.2 個で OER 活性が最大となることを示した。また Hong ら⁽²⁴⁾は、ペロプスカイト型酸化物の OER 活性が酸素の占有 p 軌道と金属の非占有 d 軌道のエネルギー準位の差と相関があり、エネルギー準位の差が小さいほど OER 活性が上がることを見出した。さらにスピネル型酸化物においても OER 活性が、酸素の占有 p 軌道と金属の占有 d 軌道のエネルギー準位の差の最大値と、Volcano プロットの関係が存在することが Sun ら⁽²⁵⁾によって示された。

上述の電子軌道のエネルギー準位などの電子的なパラメータは、高性能な計算機を使用した第一原理計算または放射光施設での測定などの大掛かりな実験が必要である。一方、バルク構造の情報は、Materials Project⁽²⁶⁾、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)⁽²⁷⁾、CompES-X⁽²⁸⁾など材料のデータベースから CIF ファイルの形式で実験をせずとも簡単に収集ができ、結合長などの構造のパラメータを数字として容易に入手できる。そのため、バルク構造のパラメータは触媒活性の指標として有用である。構造のパラメータと OER 活性の関係性と設計論の提案について次章で詳しく述べる。

3. 結晶構造に基づく金属複合酸化物触媒の設計論

(1) 活性指標となる構造のパラメータ

これまでの当分野の研究で、金属複合酸化物の金属元素の組成が OER に大きく影響することが知られていた⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。元素組成の最適化による触媒開発は、試行錯誤的な研究方法が採られる傾向があり、多くの時間と労力を必要とする。一方で、触媒材料の原子配置の違いに由来する結晶構造に基づく触媒開発は、より効率的で汎用的な戦略である。材料の結晶構造、特にバルク構造は、上述のように容易に収集するこ

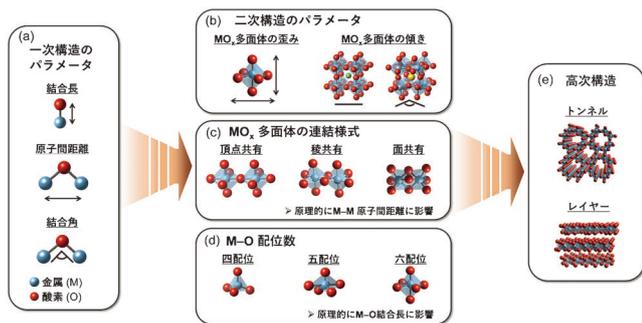


図3 (a)–(e) 金属酸化物結晶から抽出可能な構造のパラメータ。(オンラインカラー)

とができるため、実験を実施せずに構造のパラメータを迅速に入手することができるため利便性が高い。

有機高分子や核酸分子など「ソフト」な分子と異なり、電極触媒を成す「ハード」な固体の結晶材料は原子配置が明確に定まっており、構造のパラメータを数値として容易に抽出可能である。図3(a)に示す結合長、原子間距離、結合角などは最も一次的なパラメータである。そこから派生した二次的な構造のパラメータとして、図3(b), (c), (d)に示すような中心金属原子とその周りの配位酸素原子が作る多面体の歪み(正多面体からのずれ)や、また2つの多面体同士の傾き、corner-shared, edge-shared, face-shared といった2つの多面体の連結様式、中心金属原子への酸素原子の配位数などが挙げられる。さらにより高次の構造の違いとして、図3(e)に示すような同一多面体の組み重なり方の違いにより、中空のトンネル構造や層間を有するレイヤー構造などの高次構造が異なる場合がある。これらの構造の違いによるOER活性への効果が報告されている。例えば、多面体2つが直線的に連結するよりも傾いて連結するほうがOER活性が向上することが報告された^{(31)–(33)}。また、結晶相の制御によるOER触媒の高活性化も調査されている。例えば、元素組成が同一で結晶構造が異なるポリモルフの種類によりマンガン酸化物⁽³⁴⁾、鉄酸水酸化物⁽³⁵⁾のOER活性が異なることが報告されている。さらにより高次の構造の違いとして、我々はコバルト–マンガン複合酸化物の結晶がレイヤー構造の場合、スピネル構造、トンネル構造と比べて優れたOER活性を発揮することを示した^{(36)–(37)}。

(2) 鉄系複合酸化物触媒の結晶構造とOER活性の間に見る法則

我々は安価な卑金属として鉄に着目した。鉄は地殻に豊富に存在し⁽³⁸⁾、また生体に対して無毒であるため魅力的な金属である。ただし鉄の単純酸化物はOER活性が低いことが知られており、他の金属と組み合わせた複合酸化物とすることで活性を向上させた材料が報告されている^{(31)–(33)–(39)–(40)}。しかしこれまでの鉄系複合酸化物型OER触媒研究のほとんどはスピネル型複合酸化物またはペロプスカイト型複合酸化物に限られている。それ以外の材料群についてはOER活性

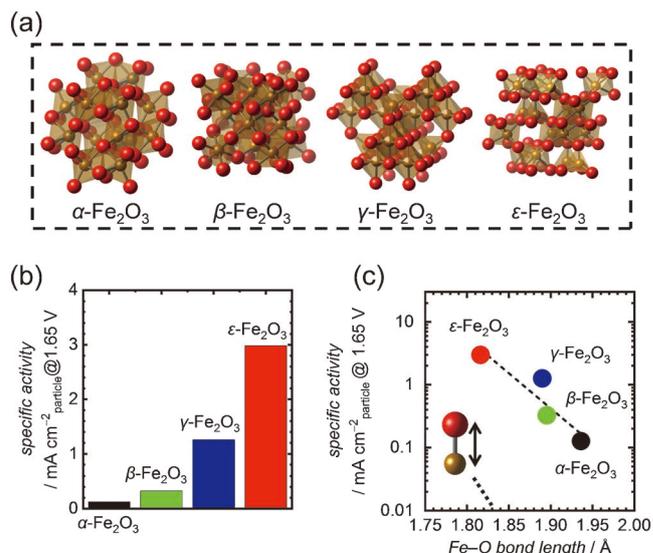


図4 (a) Fe_2O_3 ポリモルフの結晶構造。(b) 1.65 Vでの Fe_2O_3 ポリモルフのOER表面比活性。(c) OER表面比活性と最短のFe–O結合長の関係。Adapted with permission from ref⁽⁴⁹⁾. Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

がほとんど調査されておらず、鉄系金属酸化物の元素組成および構造とOER活性の関係の解明は未だ十分とは言えない。以前我々は、簡便で再現性よく広範な結晶系の複合酸化物を合成できるmalic acid-aided sol-gel法^{(41)–(44)}を用いて合成した複合酸化物 SrRuO_3 が水電解のカソード反応に対して白金と同等の触媒活性および圧倒的に高い耐久性を示すことを見出した⁽⁴⁵⁾。malic acid-aided sol-gel法は原料として加える金属塩の比を替えるだけで様々な金属比を有する鉄系複合酸化物を作り分けられるため、我々は当手法を用いて鉄と金属から成る高活性複合酸化物触媒の探索を行った。

まず我々は、組成の効果を排除し真に構造の効果のみを分析するため、組成が同一の Fe_2O_3 のポリモルフを解析した。ゾルゲル法もしくは固相法で合成した図4(a)に示す α -⁽⁴⁶⁾、 β -⁽⁴⁷⁾、 ϵ - Fe_2O_3 ⁽⁴⁸⁾および市販の γ - Fe_2O_3 の1 M KOH中のOER活性を回転ディスク電極で評価し、各触媒粒子の比表面積で規格化した表面比活性(単位 $\text{mA cm}^{-2}_{\text{particle}}$)により比較した。その結果、図4(b)のように活性に差が見られ、 ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Fe_2O_3 の順で活性が高いことが示された。これらの触媒活性の差は結晶構造の違いに由来すると考えられる。そこで4種の Fe_2O_3 ポリモルフの結晶構造情報から構造パラメータを抽出しOER活性との関係を解析した結果、図4(c)に示すように、 Fe_2O_3 ポリモルフの結晶中のFe–O結合長が短いほどOER活性が高くなっていることが判明した。そこで、 Fe_2O_3 ポリモルフの電子構造をDFT計算により得られた状態密度から分析した。結晶中の酸素および鉄原子の電子軌道とFe–O結合長の関係を調査した結果、Fe–O結合長が短いほど材料の電荷移動エネルギー(鉄の空のd軌道と酸素の占有p軌道のエネルギー差)が小さいことが示された。酸素の電子を鉄の空の軌道に移動さ

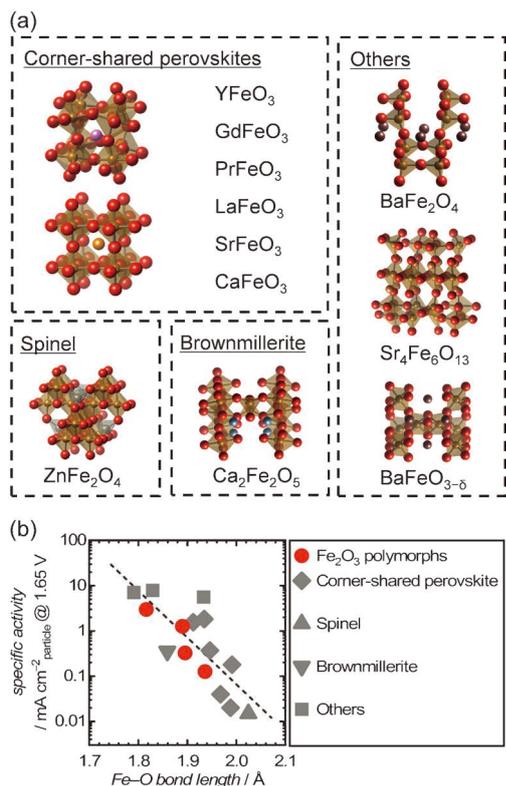


図5 (a) 収集した鉄系複合酸化物の結晶構造. (b) Fe₂O₃ ポリモルフと収集した鉄系複合酸化物の OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係. Adapted with permission from ref⁽⁴⁹⁾. Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

せるエネルギーは両者の距離に依存するためである. 電荷移動エネルギーが小さいと OER の律速段階のエネルギー障壁が低減され活性が向上することが知られている⁽²⁴⁾. このことから, Fe-O 結合長が短い場合に鉄系酸化物が OER に有利な電子構造を有することが明らかになった. これらの結果より, 鉄系酸化物触媒の OER 活性の指標として, Fe-O 結合長という新規な構造因子を提案した.

続いて, 鉄以外の金属を 1 種類含む様々な元素組成および構造を有する鉄系複合酸化物触媒の OER 活性に当構造因子が適用可能か検証した. 図 5(a) に示す 11 種類の鉄系複合酸化物の各材料の結晶中の Fe-O 結合長と OER 活性を調査したところ, 図 5(b) のように Fe₂O₃ ポリモルフと同様に OER 活性と Fe-O 結合長には強い相関が見られた. 材料の元素組成, 鉄の価数, 材料の結晶系のカテゴリーに依存せず, それらの触媒活性が Fe-O 結合長という単純な構造因子で OER 活性を記述可能であることは本研究で初めて明らかになった. 以上のように, 本研究では広範な種類の鉄系複合酸化物触媒に適用可能な新規な構造因子を発見し, より短い Fe-O 結合長がより高い OER 活性をもたらすという, 高活性鉄系触媒開発のための重要な設計指針が得られた⁽⁴⁹⁾.

次に我々は, 発見した上記の法則を用いて高性能触媒の迅速な開発を目指した. 当法則によれば, 短い Fe-O 結合長の材料を追求すれば高性能触媒が手に入ることになる. そこで

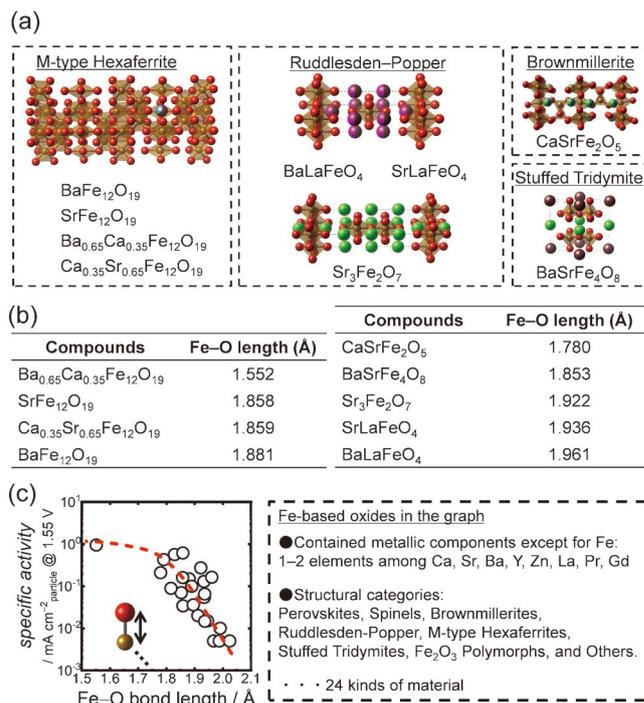


図6 (a) データベースから選定した鉄系複合酸化物の結晶構造. (b) (a) の材料の結晶内の最短の Fe-O 結合長. (c) (a) で選定した材料を含めた OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係性のグラフ. Adapted with permission from ref⁽⁵⁰⁾. Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

我々は, 前述の無機材料のデータベースから Fe-O 結合長の短い鉄系酸化物を選択し, それを合成し測定することで短期間で触媒開発を試みた. 図 6(a) に ICSD と International Centre for Diffraction Data (ICDD) から選択した 9 種類の鉄系複合酸化物を示した. これらは OER 触媒として未報告の材料であり, 構造の複雑な金属 2 種類または 3 種類から成る鉄系酸化物である. 図 6(b) にこれら 9 種類の材料の結晶中に含まれる Fe-O 結合長を示した. Fe-O 結合長が短い材料だけでなく, 結合がより長い材料も選択している. これらの材料を malic acid-aided sol-gel 法で合成し, それらの OER 活性を前述の材料と共に Fe-O 結合長に対しプロットしたところ, 図 6(c) のように OER 触媒として未報告の金属 3 種類からなる複雑な構造の鉄系酸化物も Fe-O 結合長の法則に適合した. 従って, 鉄系酸化物型 OER 触媒の活性に対する指標として Fe-O 結合長の高い汎用性が示された. また, 結晶内に図 3(d) に示した 5 配位の FeO₅ 多面体を含み非常に短い Fe-O 結合長を有することで高い OER 活性を示す Ba_{0.65}Ca_{0.35}Fe₁₂O₁₉ を短期間に迅速に探索することに成功した. さらに我々は, 鉄系酸化物型 OER 触媒の構造因子と活性の関係性をデータ科学的に解析するため, 機械学習による回帰分析から活性に対する重要度を分析した. 非線形回帰であるランダムフォレストによる分析から, 図 7 に示すように様々な構造因子のうち Fe-O 結合長が OER 活性に対する最重要因子であることが示された. そして Fe-O 結合長と触媒活性の関係は, ペロブスカイト, スピネル, ブラウンミラ

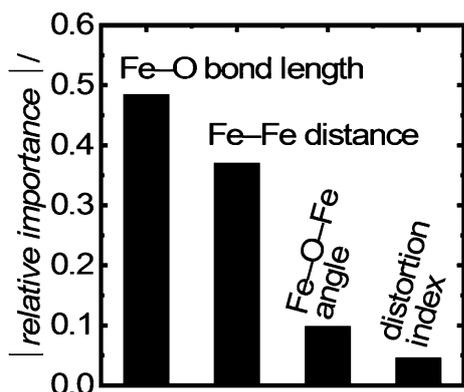


図7 機械学習で出力された、構造のパラメータのOER活性に対する重要度。Adapted with permission from ref⁽⁵⁰⁾. Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.

ライト, スタッフトリジマイト, Mタイプ-ヘキサフェライト, そしてルドレスデンポッパー型を含む多様な結晶系のカテゴリーに分類される鉄系単純酸化物および複合酸化物に適用可能であることも示した。以上のように, 我々は新規なOER活性の指標として, 包括的で信頼性を有する結晶構造のパラメータを報告した⁽⁵⁰⁾。

(3) 触媒反応メカニズムの切替えによる高活性化

しかし, 鉄系酸化物のFe-O結合長は原理的に約1.5 Å (0.15 nm)以下のものは存在せず⁽⁵¹⁾, それ以上の活性を有する材料の開発を当指標で達成することは不可能である。よって, さらなる鉄系触媒の高性能化のためには別の指標が必要と考えられる。上記のFe-O結合長という指標が当てはまる触媒では同一の触媒反応メカニズムで進行すると思われる。よって, 異なる反応メカニズムでは異なる指標が存在するはずと推察した。したがって, 別の活性指標が使えるように鉄原子配置を制御し, 反応メカニズムを切り替えれば, さらなる高活性化が可能と予想した。そこで我々は, 図7で2番目に重要なFe-Fe原子間距離に着目し, 図8(a)に示すpost-spinel構造のCaFe₂O₄を見出した。当材料は, FeO₆多面体のうち50%がcorner-shared(図3(d))で連結されており, 鉄原子同士が近接した原子配置を多く含んでいる。まず始めにDFT計算にてCaFe₂O₄表面に安定に存在する反応中間体を解析した。通常のアルカリ中でのOERの反応サイクルは金属1原子が活性サイトとなりO₂が生成する。一方でDFT計算の結果, CaFe₂O₄触媒上の反応中間体では図8(b)のようにCaFe₂O₄表面で近接する鉄3原子が反応サイトを担い, 反応中間体がO-O結合を介した橋掛け構造を形成していると判明した。この鉄3原子が反応サイトを担うメカニズムを我々は「multi-iron-siteメカニズム」と呼ぶことにした。そして表面スラブモデルによる触媒反応ステップのエネルギーダイアグラムを求めたところ, 図8(c)のようにmulti-iron-siteメカニズムを経由する反応のほうが既知のメカニズムと比べてエネルギー的に有利でOERの過電圧が低下することが判明し, CaFe₂O₄が優れた活性を発揮すると

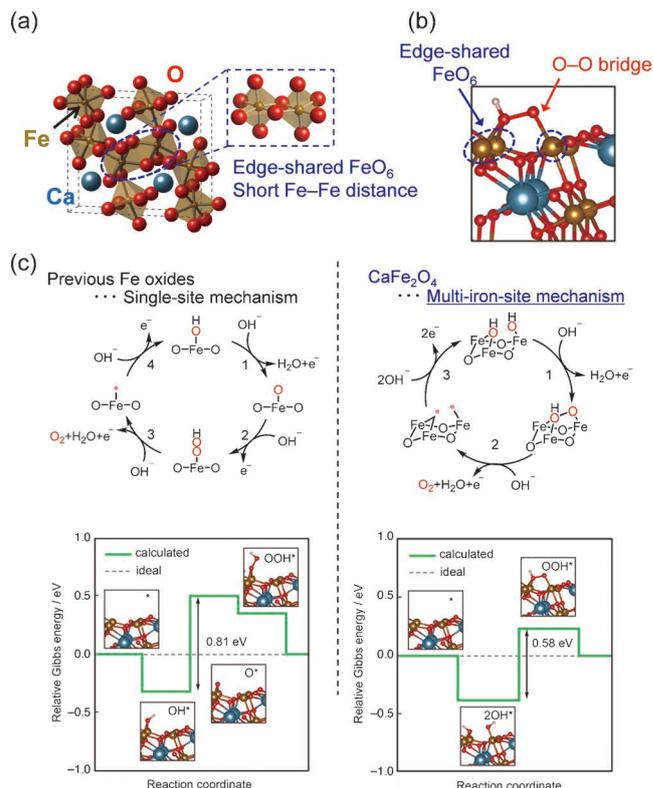


図8 (a) CaFe₂O₄の結晶構造。(b) DFT計算で得られた, CaFe₂O₄表面に形成される反応中間体。(c) 一般的なOERメカニズムとmulti-iron-siteメカニズム, およびCaFe₂O₄におけるそれらのエネルギーダイアグラム。Adapted with permission from ref⁽⁵²⁾. Copyright 2021 American Chemical Society. (オンラインカラー)

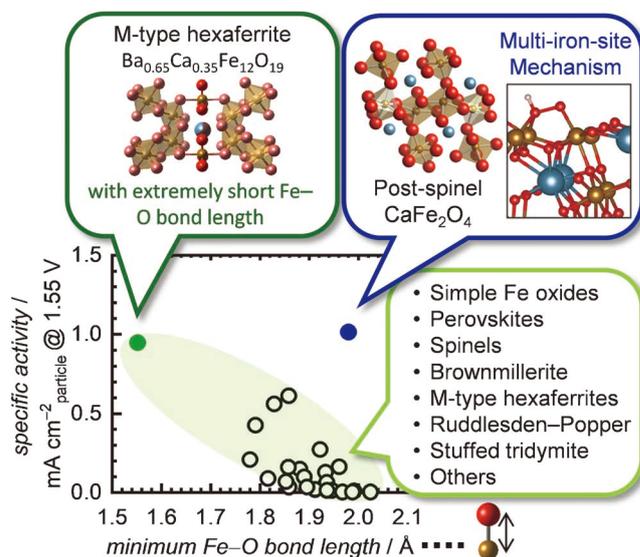


図9 OER表面比活性と最短のFe-O結合長の関係性のオーバービュー。Reproduced with permission from ref⁽⁵³⁾. Copyright 2023 American Chemical Society. (オンラインカラー)

予想された。

実際にCaFe₂O₄の活性を評価したところ, 図9に示すようにCaFe₂O₄は長いFe-O結合長を有するにも関わらず優

れた OER 活性を示し, Fe-O 結合長により記述される他の触媒の分布から外れている. これは鉄近傍の原子配置を制御し反応メカニズムが切り替わったためである. それにより CaFe_2O_4 は既報のアルカリ土類または希土類を含む鉄系複合酸化物触媒と比べて圧倒的に高い OER 活性を示し, さらに当触媒反応のベンチマークであるレアメタル触媒の酸化イリジウム (IrO_2) に匹敵する, 優れた活性を發揮した. また, CaFe_2O_4 は長期間の電位サイクル後も活性の低下が見られず, 高い耐久性を示した⁽⁵²⁾. 以上のように, 鉄近傍の原子配置の制御で反応メカニズムを切り替えることで鉄系複合酸化物触媒の高性能化が可能であることを示した.

(4) 鉄系酸化物触媒に関する設計論のリン酸化物への展開

鉄系金属酸化物ではこれ以上の大幅な活性上昇は難しいと推察される. よって触媒のさらなる高性能化のためには, 別の化合物群の探索が必要である. そこで我々は金属リン酸化物に着目した. 既往の研究で, コバルトなどを含むリン酸化物が OER に対し高い活性を示すことが報告されている⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁶⁾. よって我々は, 上述の鉄系酸化物で見出した触媒設計論を鉄系リン酸化物にも展開した. 3種の鉄系リン酸化物, FePO_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ をゾルゲル法⁽⁴⁶⁾⁽⁵⁷⁾で合成し, それぞれ電極に用いて OER 活性を調査した. その結果, CaFe_2O_4 と同じく FeO_x 多面体3つが稜共有で結合する原子配置を有する $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ は図10(a)に示すように鉄系酸化物でトップレベルの活性を持つ CaFe_2O_4 , $\text{Ba}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ と比べてより高い活性を發揮した. OER 測定後に $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ の触媒粒子を STEM-EDX で分析したところ, 測定中に粒子からリンが溶出し鉄の酸化物またはオキシ水酸化物へ電気化学的に変化したことが判明した. そして XRD, Raman および TEM 測定により, 変化後の粒子の成分として FeO_x 多面体3つが稜共有で結合する $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}$ が生成している可能性が示唆された(図10(c))⁽⁵³⁾. ただし, 一部のリンが粒子表面に偏析し残留していることが STEM-EDX 像から確認されており, 活性へのリンの影響も考えられる. 当触媒の高活性化のメカニズムについては未だに不明であり, 今後の研究の進展が待たれる.

さらに, 我々は別の活性金属としてニッケル(Ni)に着目した. これまでの報告で, バナジウム, クロム, マンガン, 鉄, コバルトなどの 3d 金属に比べ Ni 化合物は高い OER 活性を示している⁽⁵⁸⁾. よって我々は, Ni リン酸化物 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ の OER 活性を調査した. その結果, 図11(a)のように3種の Ni リン酸化物は Ni の単純酸化物 (NiO), 単純リン化物 (Ni_2P) と比べて OER 過電圧が小さく, より高い活性を示した. また, Ni リン酸化物の中で最も高い活性を示した $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ は, 図11(b)に示すように既往の安価な金属からなる結晶粒子型 OER 触媒の中で最高の表面比活性を示し, 貴金属触媒である IrO_2 も大きく超えた. Ni リン酸化物の耐久性を電位サイクルで評価したところ, 1000サイクル後も OER 電流値は低下せず, 元素組成

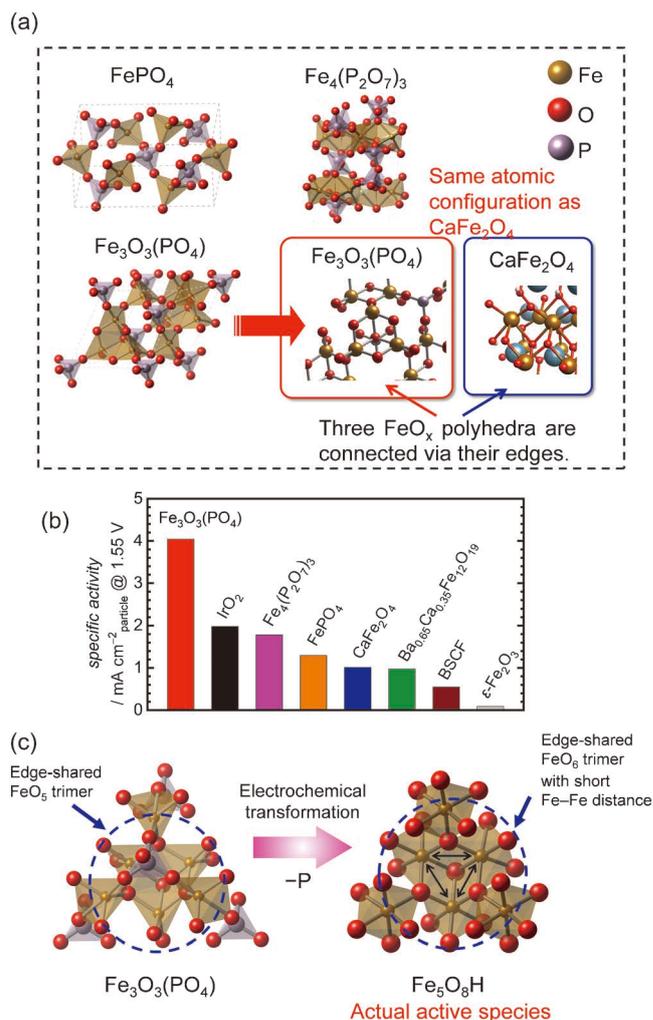


図10 (a) 調査した鉄系リン酸化物の結晶構造. (b) 鉄系リン酸化物, 酸化物, 酸化イリジウムの OER 表面比活性の比較. (c) OER 測定中の $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ から $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}$ への電気化学的相変化. Adapted with permission from ref⁽⁵³⁾. Copyright 2023 American Chemical Society. (オンラインカラー)

および Raman スペクトルも変化しなかった. よって Ni リン酸化物の高い耐久性が確認された. Ni リン酸化物の高い OER 活性の要因を調査するため, バルク構造と OER 活性の関係を分析した. その結果, 図11(c)に示すように, Ni リン酸化物および NiO の OER 過電圧と触媒の結晶構造内の最小の Ni-O 結合長に相関があり, Ni-O 結合長が短いほど活性が高くなることが明らかとなった. 当相関は前述の鉄系酸化物の活性指標と一致したが, Ni リン酸化物が圧倒的に高い活性を發揮したため, Ni の活性金属としての有用性が示された. さらに DFT 計算の結果から, 短い Ni-O 結合長を形成する Ni 原子が OER に有利な電子軌道を有し, 図11(d)に示すように, NiO に比べ Ni リン酸化物の触媒表面の Ni サイトの O^* 中間体の吸着時のエネルギー変化 (ΔE) が小さく, つまり O^* 中間体の吸着力がより強く, OER 活性が向上していることが示された⁽⁵⁹⁾.

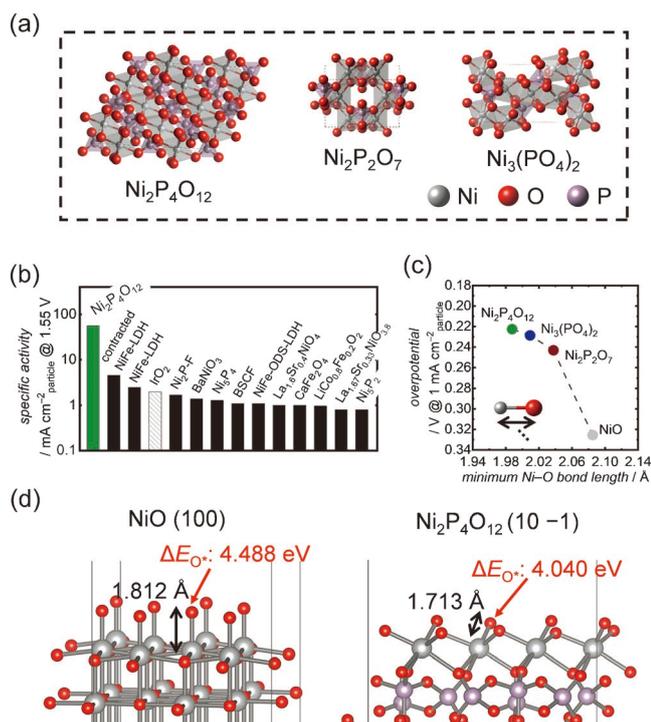


図11 (a) 調査したニッケル系リン酸化合物の結晶構造. (b) $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ と既報の卑金属 OER 触媒, 酸化イリジウムの OER 表面比活性の比較. (c) ニッケル系リン酸化合物と NiO の OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係. (d) DFT で構造最適化した $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ と NiO の表面構造とニッケル活性サイトと吸着 O 原子の結合長およびその吸着エネルギー. Adapted with permission from ref⁽⁵⁹⁾. Copyright 2024 Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

4. おわりに

本稿では、結晶構造に基づく水電解用複合酸化物触媒の設計論の提案および高活性触媒の開発事例を紹介した。我々は水電解反応の触媒活性における結晶構造の効果という、従来あまり注目されてこなかった観点で触媒作用の法則を示し、材料の元素組成の影響は構造に反映されるため構造のパラメータのみで活性に対する元素の影響も包含できることを明らかにした。さらに、触媒反応が起こるのは材料粒子表面であるにも関わらず、バルク構造のパラメータで OER 活性を記述できることも示すことができた。表面構造の同定は表面スラブモデルでの DFT 計算などが必要で時間がかかり、さらに信頼性や精度の問題もある。一方、バルクの構造であれば X 線回折で測定が可能であり、また ICSD や Materials Project などの無機材料に関する各種データベースに収録された構造情報を容易に利用することもできるため、触媒活性の指標としての利便性が極めて高く有用であると言える。

このように、材料のシンプルな構造パラメータに基づく触媒の設計指針を確立し、触媒開発の大幅な効率化を可能とした。結果、我々はこれまでに鉄・ニッケルなど安価な金属から成る高活性触媒を続々と発表してきている。開発した触媒は既存の非貴金属結晶粒子系触媒の中で最も高活性で、さら

に貴金属触媒をも超える活性を発揮した。開発した触媒は安価、低環境負荷、合成容易という利点を有しており、実用化に有利である。これらの結晶系粒子で見出された設計論に基づき材料構造の最適化をすることで、アニオン交換膜形水電解の実用化を迅速に推進することが可能である。当成果により再生可能エネルギーを用いた水素製造用電極触媒の研究がより一層進展し、持続可能な水素社会の実現に向けて大きく貢献すると期待される。

本稿で紹介した研究成果は、東京科学大学総合研究院山口猛央教授の御指導・御助言のもとに得られました。深く感謝申し上げます。この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP14021, JPNP20003), ならびに JSPS 科研費 (20K15087) の助成により得られました。関係各位に感謝申し上げます。結晶構造の図は VESTA プログラムを用いて描画した⁽⁶⁰⁾。

文 献

- (1) WMO WDCGG DATA SUMMARY, WDCGG No. 48(2024), Ed. WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION.
- (2) OECD (2012), OECD Environmental Outlook to 2050, OECD Publishing.
- (3) SPECIAL REPORT: GLOBAL WARMING OF 1.5°C, 2018, Ed. International Panel on Climate Change.
- (4) Y. Sugawara, S. Sankar, S. Miyanishi, R. Illathvalappil, P. K. Gangadharan, H. Kuroki, G. M. Anilkumar and T. Yamaguchi: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **56**(2023), 2210195.
- (5) Y. J. Leng, G. Chen, A. J. Mendoza, T. B. Tighe, M. A. Hickner and C. Y. Wang: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(2012), 9054-9057.
- (6) A. G. Wright, T. Weissbach and S. Holdcroft: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(2016), 4818-4821.
- (7) J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov and J. K. Norskov: *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2005), J23-J26.
- (8) Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry and Y. Shao-Horn: *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(2012), 399-404.
- (9) Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki and T. Yamaguchi: *Nanoscale Adv.*, **2**(2020), 171-175.
- (10) I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Norskov and J. Rossmeisl: *ChemCatChem*, **3**(2011), 1159-1165.
- (11) J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jonsson: *J. Phys. Chem. B*, (2004), 17886-17892.
- (12) J. Rossmeisl, A. Logadottir and J. K. Norskov: *Chem. Phys.*, **319**(2005), 178-184.
- (13) T. T. Liu, Y. H. Liang, Q. Liu, X. P. Sun, Y. Q. He and A. M. Asiri: *Electrochem. Commun.*, **60**(2015), 92-96.
- (14) Y. Q. Yang, K. Zhang, H. L. Ling, X. Li, H. C. Chan, L. C. Yang and Q. S. Gao: *ACS Catal.*, **7**(2017), 2357-2366.
- (15) D. Y. Xu, M. B. Stevens, M. R. Cosby, S. Z. Oener, A. M. Smith, L. J. Enman, K. E. Ayers, C. B. Capuano, J. N. Renner, N. Danilovic, Y. G. Li, H. Z. Wang, Q. H. Zhang and S. W. Boettcher: *ACS Catal.*, **9**(2019), 7-15.
- (16) Z. Li, G. F. Qiu, Y. C. Shen, X. Wang, W. C. Zhuang, J. Li, M. Song, P. Wang and L. Tian: *J. Alloy. Compd.*, **820**(2020), 153161.
- (17) W. C. Zhuang, Z. Li, M. Song, W. Y. Zhu and L. Tian: *Ionics*,

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

石井 暁 大*

1. はじめに

この度は、第34回日本金属学会奨励賞を頂き、感謝申し上げます。本記事の執筆の機会も頂き、大変光栄である。私は、東北大学マテリアル・開発系の高村仁教授が主宰する研究室にて、学部・修士・博士課程を一貫してご指導頂いた。在学中より、パルスレーザー堆積(PLD)法と密度汎関数理論(DFT)と一般化勾配近似(GGA)に基づく第一原理計算を中心とした手法で、光学薄膜材料の開発に取り組んできた。博士号取得後は、米国 Clemson University にてポスドクとして固体酸化物型燃料電池や水蒸気電解セル、二次電池に関するエネルギー材料について研究した。その後、再び高村仁教授が主宰する研究室にて、助教として研究する機会を頂き、現在は光学分野とエネルギー分野に関する新材料開発を中心に研究している。

本稿では、本受賞の対象研究である、光学薄膜材料の開発に関する研究成果について紹介する。光学薄膜は、光反射・透過・吸収スペクトルを制御する機能膜である。制御するスペクトル形状や波長域により、可視光反射防止コーティングや誘電体ミラー、近赤外バンドパスフィルターなどと呼ばれることも多い。これらの光学薄膜は、ショーウィンドウ、レンズ、リフレクタ、イメージセンサ、電子ディスプレイ、太陽電池、レーザー発振、など光が関与する製品の多岐にわたって応用され、現代社会を支えている。

光学薄膜の構造模式図を図1に示す。反射・透過スペクトルの制御には光干渉効果を用いるため、屈折率の異なる透明薄膜を、ナノレベルで厚さを制御しながら、基材に多数積層させる必要がある。これには通常スパッタリングなどの物理

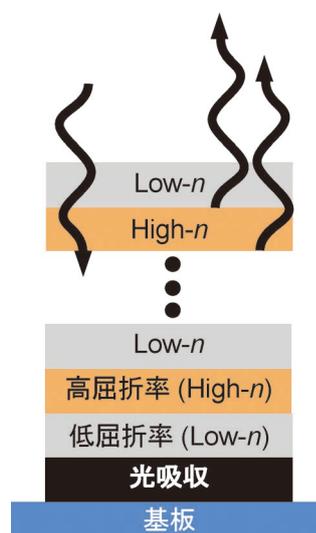


図1 屈折率界面で生じる反射光の干渉や光吸収層により、光学薄膜が光反射・透過・吸収スペクトルを制御する模式図。(オンラインカラー)

気相蒸着法が用いられる。吸収スペクトルの制御については、バンド間遷移など物質そのものの光吸収能を活用することが多い。こちら、既存材料で所望の吸収スペクトルを得るには複数の光吸収層の積層が必要になる。

これら積層構造の最適化アルゴリズムは1980年代にはすでに醸成され、光学薄膜による光反射・透過・吸収スペクトルの自在な制御が実現されてきた。例えば、61層の積層によりタージ・マハルの外形に合うように反射率スペクトルを制御した光学フィルターや⁽¹⁾、26層の積層により出雲大社の外形に透過率スペクトルを制御した光学フィルター⁽²⁾、な

* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻; 助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Development of Optical Thin-film Materials for Flexible Control of Light Reflection, Transmission, and Absorption Spectra; Akihiro Ishii
(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: optical thin films, high refractive index, transparent, visible-light absorption, pulsed laser deposition
2024年10月31日受理[doi:10.2320/materia.64.81]

どが発表されている。しかし、自在な制御には多数の積層が必要のため、高性能な光学薄膜は高コストで普及しにくい状況にある。にも関わらず、光学薄膜で用いられる材料は、古くから知られる既知材料ばかりであり、新材料を開発して反射・透過・吸収スペクトル制御に必要な積層数を減らそうとする試みは少ない。

そこで、筆者は、独自の材料設計指針を構築しながら、多様な薄膜材料を比較的容易に合成可能なイオンビーム付きPLD装置と分光エリプソメーターによる光学物性解析技術、さらにDFT-GGA計算を駆使して、反射・透過・吸収スペクトル制御に要する積層数を減らせる新材料を開発してきた。これまで開発した、高屈折率な透明薄膜材料、および、可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料について、以下に紹介する。

2. 高屈折率な透明薄膜材料の開発

反射・透過スペクトル制御に必要な積層数を減らすには、屈折率界面での反射率を高めて可干渉光を増やすことが有効である。物質の屈折率とバンドギャップ(E_g)には、負の相関がある(図2)。そのため、制御する波長域ごとに異なる高屈折率透明材料が用いられてきた。可視光域で透明な既知材料の中で、最も高い屈折率を示すのはルチル型 TiO_2 である。 TiO_2 の多形のうち、ルチル相は熱力学的に最安定だが、光学薄膜基板や低屈折率透明層としてよく用いられる SiO_2 (ガラス) 上では、屈折率が比較的に低いアナターゼ型 TiO_2 が一般的に生成する。これは、アナターゼ型の表面エネルギーが比較的低いためである⁽³⁾。十分に粒成長を進めれば、ルチル型 TiO_2 薄膜も作製できるが、表面粗さが大きくなり光学薄膜には不適となる。

表面平滑な高屈折率透明ルチル型 TiO_2 薄膜を作製する方策として、酸素空孔の導入に注目した。これは、酸素欠損のある $\text{TiO}_{2-\delta}$ (すなわち $2[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [\text{e}']$) は、熱酸化でアナターゼ

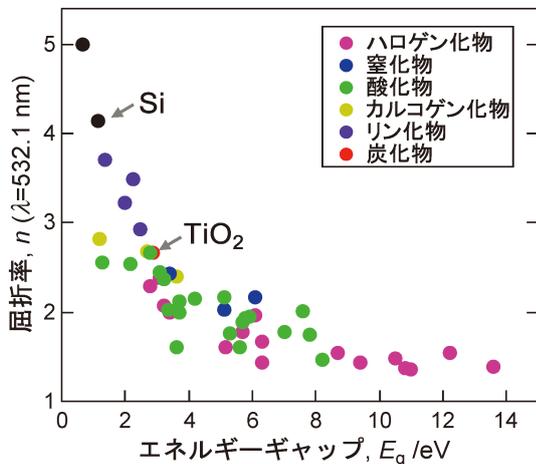


図2 閉殻電子配置の典型的な二元系材料およびSiやGe(黒丸)の屈折率とバンドギャップ。(オンラインカラー)

相よりもルチル相になりやすいことから着想を得た。だが、単に $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜を熱酸化しただけでは、酸化温度で粒成長が過度に進展し、表面が平滑にならない⁽⁴⁾。そこで、熱酸化を不要とするために、 TiO_2 薄膜に閉殻な電子配置のアクセプターとなる Al^{3+} や Mg^{2+} を固溶させ、その電荷補償で酸素空孔を導入する(すなわち $[\text{Al}_\text{Ti}] = 2[\text{V}_\text{O}^\bullet]$ や $[\text{Mg}_\text{Ti}] = [\text{V}_\text{O}^\bullet]$) ことを着想した。 Al^{3+} や Mg^{2+} は熱力学的平衡状態では TiO_2 に固溶しないが、 Al^{3+} や Mg^{2+} を含む TiO_2 ターゲットを用いてPLD法で薄膜を作製すると、比較的低温の 350°C 程度でルチル微結晶からなる平滑(表面粗さ 1 nm 以下)な高屈折率透明ルチル型 TiO_2 薄膜が得られた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。 Al^{3+} を含むルチル型 TiO_2 薄膜では、部分的に Al^{3+} アクセプターが析出せずに凍結されたルチル型 TiO_2 が認められた(図3(a))。この微細組織は Mg^{2+} 添加の場合も同様だった。プラズマの急冷過程を含むPLD法でも材料合成により、アクセプターが析出できずに凍結され、それによりルチル相の生成が誘起されたと考えられる。

このアクセプター添加によるルチル相生成誘起効果は、酸素欠損による不透明化が顕著にならない程度の低酸素分圧下で成膜した場合のみ認められた。そのため、アクセプターがルチル相の生成を促進したメカニズムのカギは、アクセプターの電荷補償で導入された酸素空孔($[\text{Al}_\text{Ti}] = 2[\text{V}_\text{O}^\bullet]$)と、

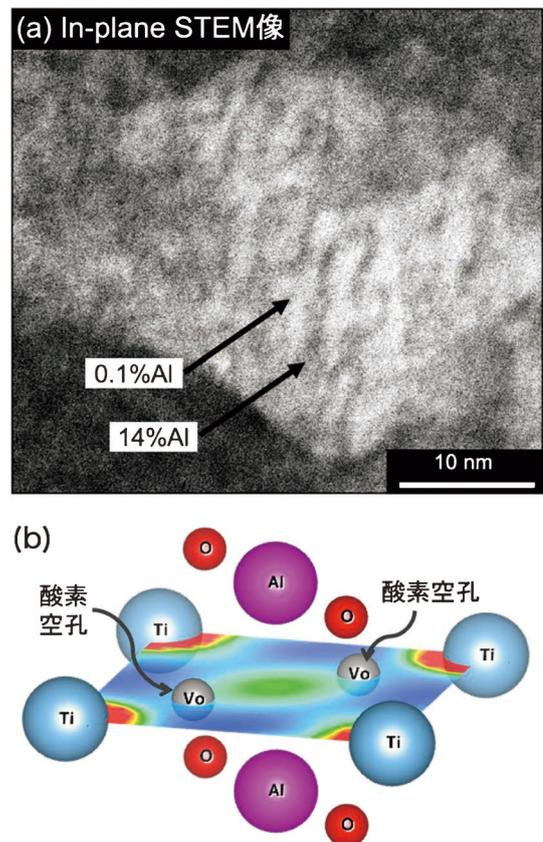


図3 (a) 高屈折率透明ルチル型 Al^{3+} 添加 TiO_2 薄膜の in-plane 走査型透過電子顕微鏡像、および、(b) その Al リッチ部に存在が示唆された会合欠陥。(オンラインカラー)

わずかな酸素欠損のため導入された酸素空孔($2[V_{O}^{\bullet}] = [e']$)が共存することにあると考えた。その共存状態の欠陥配置は、DFT-GGA 計算により、 $2e' - 2V_{O}^{\bullet} - 2Al_{Ti}$ の会合状態と示唆された(図3(b))。この会合欠陥の生成は、電気化学的な酸化還元挙動からも支持された⁽⁷⁾。よって、この会合欠陥がルチル相の核生成点と推察される。Ti-O系には、TiO₂からわずかに酸素欠損したマグネリ相Ti_nO_{2n-1}があり、その結晶構造にはルチルブロックが含まれる。よって、アクセプターと酸素空孔の会合欠陥がマグネリ相様のルチル核生成点として機能したと推察される。

このアクセプター添加により作製されるルチル型TiO₂薄膜は、光学薄膜で通常使用される非晶質またはTiO₂薄膜に比べ、屈折率が0.3ポイント高い。この高屈折率ルチル型TiO₂薄膜を通常のTiO₂薄膜に代替して用いれば、例えば、垂直反射率99%以上の可視光誘電体ミラーの作製に要する積層数を15層から11層に削減できると試算される。研究レベルでは、高屈折率ルチル型TiO₂薄膜を用いた誘電体ミラーの作製にも成功している⁽⁵⁾。

さて、以上までの研究では、既知の高屈折率透明材料を光学薄膜へ応用可能にしたが、もし、既知材料より屈折率の高い新規な透明材料を発見できれば、光学薄膜のみならず光学分野に大きなインパクトがある。屈折率とE_gには負の相関があるが(図2)、よく見ると、同様のE_gでも屈折率はばらついている。この要因を理解すれば、未踏の高屈折率を示す透明材料を開発できると考えた。

決められたE_gで高屈折率を実現するための筆者が理解したカギを図4にまとめた。屈折率の起源は電子分極であるから、重元素からなる稠密な結晶構造の物質は電子密度が高いため高屈折率となる。これは、ほとんどE_gが同じアナターゼ型とルチル型のTiO₂で、約10%高密度なルチル型の方が高屈折率なことからも理解される。高屈折率を示すもう一つのカギは、電子分極(Lorentz 振動子)の共鳴振幅増加である。そのためには、屈折率の虚数項である消衰係数のピークを強めればよい。これはすなわち、バンド間遷移による光吸

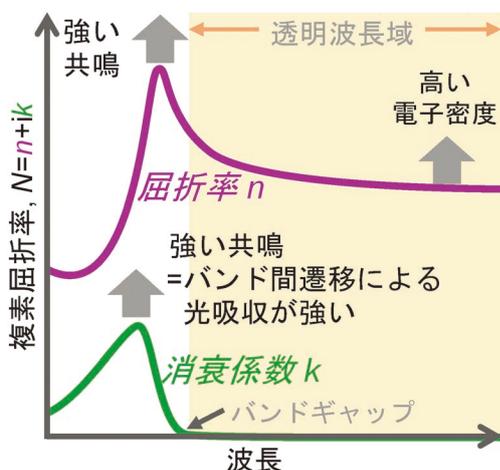


図4 高屈折率な透明材料を開発する指針。(オンラインカラー)

収を強くすることに対応するので、バンドギャップ近傍の結合状態密度が大きい電子構造の材料が高屈折率になると考えられる。実際、代表的な高屈折率透明酸化物であるTiO₂では伝導帯下端がTi 3d軌道なため結合状態密度は大きい一方で、代表的な低屈折率透明酸化物であるSiO₂では伝導帯下端がSi 3sおよび3p軌道であり結合状態密度は小さい。

以上の理解に基づけば、重元素に富み、稠密な結晶構造で、伝導帯下端や価電子帯上端がd軌道やf軌道で構成される材料が、高屈折率透明材料として理想的と考えられる。そこで、注目した材料系がハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ である。本材料は、岩塩型副格子 $\alpha\gamma$ に閃亜鉛鉱型副格子 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ が重なった稠密な結晶構造からなる三元系化合物で、 α および β は遷移金属元素、 γ はpブロック元素なため重元素に富む。伝導帯下端や価電子帯上端はd軌道を主とするため結合状態密度も大きい。E_gは各元素の価電子数が計18の場合に、 α -d軌道と β -d軌道の相互作用で1eV程開くため、近赤外域で透明な高屈折率材料になる可能性がある。だが、これまでハーフホイスラー化合物は高屈折率透明材料として注目されていなかった。

DFT-GGA 計算で得られたハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ の屈折率とE_gの関係を図5に示す⁽⁸⁾。なお、modified Becke-Johnsonポテンシャルを用いた計算でもE_gは同様だった。代表的な近赤外域で透明な高屈折率材料であるSi(E_g ≈ 1.1 eV)の屈折率がこの波長域で3.5程度なことを鑑みると、ハーフホイスラー化合物の屈折率は著しく高い。これは、ハーフホイスラー化合物は重元素に富み、稠密な結晶構造で、結合状態密度が大きいためと考えられる。特定の組成でのみE_gが比較的広がるメカニズムは、有効核電荷で主に決定される α -d軌道と β -d軌道のエネルギー差にあることも明らかにした。現在、近赤外域で透明かつ超高屈折率なハーフホイスラー化合物の合成に取り組んでいるところである。

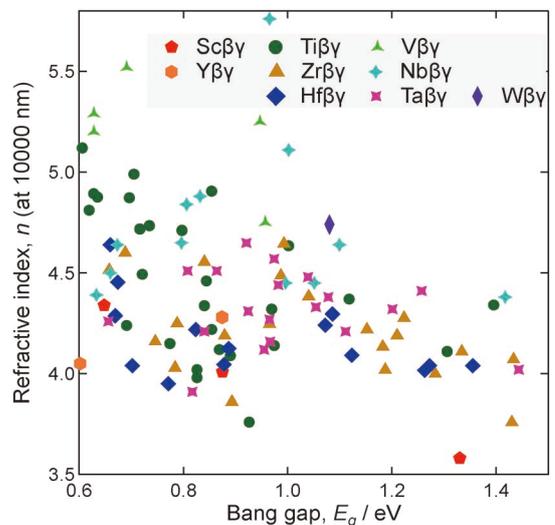


図5 DFT-GGA 計算されたハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ の屈折率とバンドギャップ。(オンラインカラー)

3. 可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料の開発

可視光全域を強く、かつ、一定強度で吸収する光吸収層を含む反射防止コーティングは、光学機器の眩光低減技術や、電子ディスプレイの黒色部を美しく表現する新技術として期待されている。しかし、カーボン系の黒色材料は表面粗さが大きいので光学薄膜に応用できない。CrO_x や Fe₃O₄ などの既知の黒色材料も、可視光吸収強度の波長依存性が大きいので、反射防止膜に用いる際は複数の光吸収層を積層する必要が生じる問題がある。そのため、可視光全域を強く、かつ、一定強度で吸収する黒色薄膜材料を新たに開発する必要があった。

筆者は、その材料設計として、バンド間遷移によって短波長ほど光を強く吸収する特性を示す誘電性物質(バンド構造として絶縁体の物質)に、遍歴性の強い電子をドーピングすることを着想した(図6)。ここで、バンド間遷移による光吸収は比較的波長依存性が強いので、その緩和のため、誘電性物質は E_g 1 eV (≈ 1240 nm) 程度の間接禁制遷移型ナローギャップ半導体が好ましい。

そこで、間接禁制遷移型ナローギャップ半導体である NbO₂ に注目した。本材料は 1080 K 以下で Nb-Nb 二量体を形成して Nb 4d 軌道の縮退が解け、1 eV 程度の間接禁制遷移型の E_g を呈する。よって、NbO₂ は E_g より短波長の光を吸収し、その吸収強度は波長が短いほど緩やかに強くなると予想される。実際、PLD 法で作製した NbO₂ 薄膜は、その予想通りの可視光吸収性を示した(図7赤線)。ただし、赤色光の吸収が比較的弱いので、可視光全域の等強度吸収にはやはり遍歴性電子ドーピングが必要である。なお、紫外域での強い波長依存性は、O2p-Nb4d 間の許容遷移によるものである。

NbO₂ への遍歴性電子ドーピングのため、TiO_{2-δ} を添加した。NbO₂ と TiO_{2-δ} は共に低酸素分圧下で生成し、それらは互いによく固溶する。Ti-Nb 間は二量体とならないため、TiO_{2-δ} 添加により電子ドーピングされる。実際に TiO_{2-δ}-NbO₂ 固溶体薄膜を作製したところ、30~75 mol% Ti 添加により、可視光全域をほぼ等しい強度で吸収する特性が得られた(図7青線および緑線)⁽⁹⁾。この TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色膜

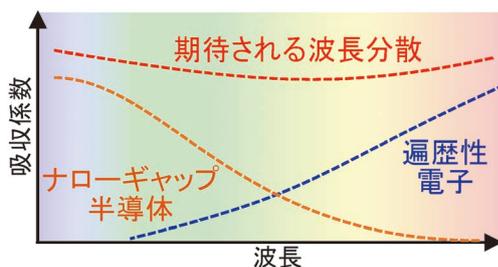


図6 可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料の設計指針。(オンラインカラー)

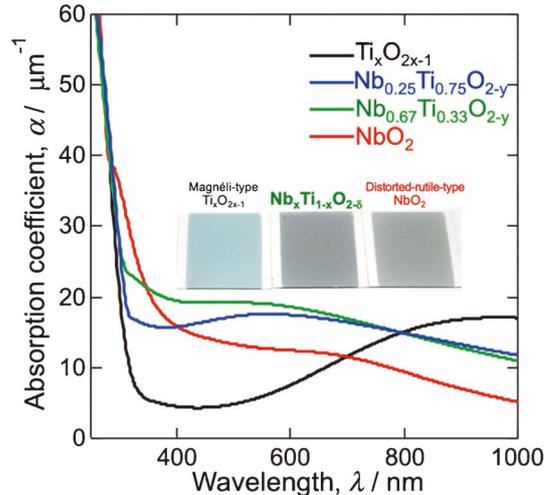


図7 TiO_{2-δ}-NbO₂ 系薄膜の光吸収係数の波長依存性。無アルカリガラス基板上の試料写真も示す。(オンラインカラー)

は、X線回折やラマン分光、分光エリプソメトリーにより、Nb-Nb 二量体と Nb および Ti 単量体が不規則化した単相材料と判断され、微結晶からなるため表面粗さが 1 nm 以下で光散乱の影響を強く受けず、黒色反射防止コーティングの光吸収黒色層として応用可能である。実際、TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色層を TiO₂ 系高屈折率透明層および SiO₂ 系低屈折率透明層と組み合わせて、黒色反射防止膜の作製に成功している⁽¹⁰⁾。

TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色膜では、遍歴性 Ti/Nb d 電子による光吸収と Nb4d-Nb4d 間バンド遷移に由来する光吸収を組み合わせ、波長依存性の少ない可視光吸収特性を実現した。だが、この材料設計では d 電子のない Ti⁴⁺ が可視光吸収に寄与しないため、光吸収係数が約 20 μm⁻¹ と比較的弱い。

そこで、同様の材料設計だが、可視光吸収に寄与しないカチオンを含まず、強く光吸収する TiN 系黒色薄膜を開発した⁽¹¹⁾。TiN は、遍歴性 Ti d 電子および N2p-Ti3d 間遷移により、可視光長波長域および短波長域で大きい光吸収係数を示すが、中間波長域の吸収が比較的弱いので、そのままでは黒色層への応用に向かない。そこで、部分酸化して N2p-Ti3d 間遷移による光吸収を弱めるべく、窒素イオンビーム付きパルスレーザー堆積装置にて TiO₂ をターゲットにして岩塩型 TiO_xN_y 系多結晶体を作製したところ、窒素イオンビームの放電電圧が高い場合に、可視光全域を等強度で吸収する試料が得られた(図8(a))。この試料には、イオンソース部材に由来すると考えられる Fe および W がそれぞれ 22 mol% および 11 mol% 含まれ、それらが岩塩型結晶中に均一に分布していた。DFT-GGA 計算により、TiO_xN_y 系岩塩型格子に固溶した Fe と W の電子状態を求めたところ、それらの d 電子は Ti 3d バンドの低エネルギー側に弱く局在していた。すなわち、この試料では、遍歴性 Ti d¹ 電子による光吸収と N/O2p-Ti3d 間遷移による光吸収に、弱局在性 Fe/W d 電子のバンド間遷移による光吸収が加わって、可視

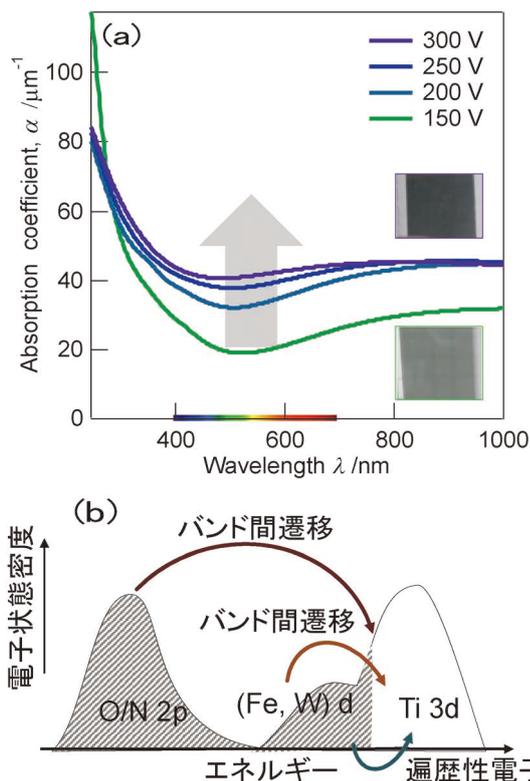


図8 (a) TiO_xN_y 系薄膜の光吸収係数の波長依存性. 無アルカリガラス基板上の試料写真も示す. (b) TiO_xN_y 系黒色膜の光吸収メカニズム. (オンラインカラー)

光全域を等強度吸収する特性が得られたと考えられる(図8(b)). この TiO_xN_y 系黒色膜の吸収係数は $40 \mu\text{m}^{-1}$ に達する. これはよく知られた黒色材料であるグラファイトの吸収係数よりも高い.

以上に述べた $\text{TiO}_{2-\delta}\text{-NbO}_2$ 系黒色膜および TiO_xN_y 系黒色膜では, 可視光全域をほぼ等しい強度で吸収するメカニズムは基本的に同じである. すなわち, 遍歴性電子およびバンド間遷移による可視光吸収が単一相で同時に発現し, そのバランスが容易に調節できることが鍵である. E_g が小さいほど $\text{TiO}_{2-\delta}\text{-NbO}_2$ 系黒色膜のように等強度吸収性は高まるが, 多少 E_g が大きくても, TiO_xN_y 系黒色膜のように弱く局在した不純物準位を導入すれば, 可視光全域をほぼ等しい強度で吸収する. この材料設計に基づけば, 他の材料系でも可視光全域を等強度吸収する黒色膜となると考えられる.

さて, 黒色反射防止コーティングはタッチパネルディスプレイへの応用も期待される. 一般的に用いられる静電容量方式のタッチセンサーは, タッチ位置と透明電極間の距離に依存する容量結合値の変化を観測するため, タッチセンサーの上に塗布される黒色反射防止コーティングの各層には高い電気的絶縁性(膜抵抗でおよそ $10^8 \Omega/\square$ 以上)が要求される. だが, 先に述べた黒色膜は遍歴性電子を有する単相材料なため, 膜抵抗値は高々 $10^4 \Omega/\square$ オーダーである.

黒色絶縁薄膜材料を開発すべく, 図6の材料設計のうち, 可視光長波長側の吸収機構をプラズモン共鳴吸収で代替

した材料設計を着想した. プラズモン共鳴は, 絶縁性マトリックス中に遍歴性電子を有するナノ粒子を分散させたサーメット組織で発現するため, 材料全体では絶縁体となる. プラズモン共鳴波長は粒子形状や大きさに依存するため, PLD法で作製すれば多様な形状・サイズのナノ粒子が生成し, 可視光長波長域全体を吸収すると期待した. なお, この金属と誘電体の電気・光学的性質の差異を利用したジョブシェアリング型の黒色絶縁材料の設計は, ナノフィラメント分散型透明導電体の材料設計と類似している.

黒色絶縁薄膜材料において, プラズモン共鳴粒子の材料としては, 非平衡性の強い物理蒸着プロセスでも絶縁性マトリックスから分相しやすい貴金属のうち, 比較的安価な Ag が好ましいと考えた. 一方で, マトリックス材料としては, 卑なカチオンからなるナローギャップ誘電体である Fe_2O_3 (E_g 2.1 eV \approx 590 nm) を選択した. この Ag ナノ分散 Fe_2O_3 では, Fe_2O_3 のバンド間遷移による光吸収に加え, 様々なサイズの

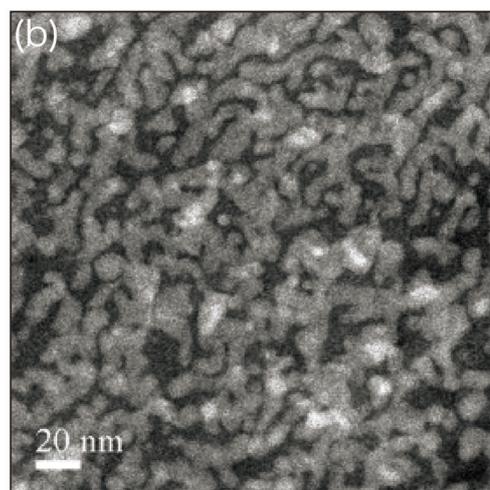
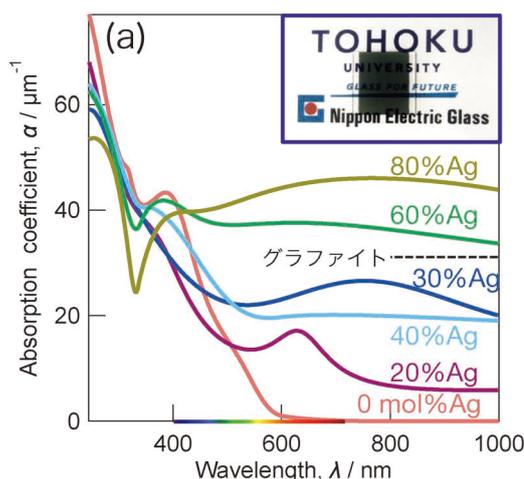


図9 (a) Ag- Fe_2O_3 系薄膜の光吸収係数の波長依存性, および, 無アルカリガラス基板上の 60 mol% Ag 試料写真. 比較のためグラファイトの吸収強度も示す. (b) 60% Ag 試料の in-plane 走査型透過電子顕微鏡像(白色: Ag 粒子, 灰色: Ag と Fe_2O_3 の混相, 黒色: Fe_2O_3). (オンラインカラー)

電析法による機能性金属ナノ材料の創製

佐伯 龍 聖*

1. はじめに

この度は、日本金属学会会報まてりあの「新進気鋭」へ寄稿する機会を頂き大変光栄に存じます。この場をお借りして、関係各位に深く御礼申し上げます。私は、2023年3月に長崎大学で博士(工学)を取得した後に、同年4月より九州大学(材料工学部門)の助教として研究活動に取り組んでおります。長崎大学では大学・大学院の計9年間を過ごし、学部4年生のときに研究室に配属されてからは大貝猛先生の御指導の下、電析法(電気めっき)を用いた新規金属材料の開発に向けた研究に取り組んできました。現在は、学生時代からの研究を継続するとともに、九州大学の宗藤伸治先生の下で、これまでと分野の異なる半導体材料(熱電変換材料)の研究にも関わらせて頂いております。本誌では、電析法を用いた金属材料の作製に関する研究成果について簡単に紹介させていただきます。

従来より、電析法は材料の表面処理技術の1つとして産業界で広く利用されており、素材(基板)に対してNiやCu、Cr等の金属膜をコーティングすることで耐食性や強度・耐磨耗性等を付与することができます。電析法では、水溶液に電極を浸し、外部電源を用いて電流を流して電気分解を行った際に陰極側で起こる金属イオンの還元反応を利用します。これにより、高温・高真空環境を要せず簡便に金属膜を高速形成(数十~数百nm/sオーダー)できるため、電析法は工業的にも大変重宝されています。しかしその一方で、電析金属自体は、主役である被めっき物の化学的安定性や機械的耐久性を向上させるための補助役・脇役に回ることが多いという側面もあります。もし電析金属自体が主役として材料を構成し、モノづくりに用いることも可能になれば、その社会的効果は極めて大きいと考えています。その着眼点の下で私は電

析法を用いた機能性金属材料(磁性材料や電極触媒材料)の創製に向けた研究に取り組んでいます。一例として、本誌では水溶液を用いた電析法により作製した超高アスペクト比型((長さ/直径) ≥ 1000)金属ナノワイヤー配列素子の磁気特性や磁気抵抗効果を調査した研究について紹介させていただきます。

2. アルミナ製テンプレートを用いた電析法による強磁性金属ナノワイヤー配列素子の作製とその垂直磁化特性

情報化社会の発展に伴って、HDDをはじめとした情報蓄積用デバイスの需要は益々高まっており、面記録密度等の性能向上が図られている⁽¹⁾。HCP-Co結晶のc軸を膜面に対して垂直に配向させた磁性薄膜は垂直磁気記録媒体として利用可能である。一般に、このような磁性薄膜はスパッタ法や分子線エピタキシー法などの真空プロセスを用いて、数nm/s以下の低速成膜条件下で作製されている。水溶液からの電析法を用いれば成膜速度の大幅な向上を見込めるが、結晶配向性の制御が難しいことに加え、膜形状由来の反磁界の影響を強く受けるため、完全な垂直磁化特性を示す薄膜の作製に関する報告は少ない。一方で、強磁性金属(Fe, Co, Ni)をナノワイヤー形状化することにより、優れた形状磁気異方性を示すことが報告されており⁽²⁾、新しい硬質磁性材料として注目を集めている。強磁性金属が膜形状である場合、膜面に対して垂直に外部磁場を印加すると反磁界が生じる。一方で、円柱形状に成形した場合には、そのアスペクト比(長さ/直径)が増加すると、ワイヤー軸方向に外部磁場を印加した際に生じる反磁界の影響が大きく低減することが、反磁界係数の計算から予測されている⁽³⁾⁽⁴⁾。よって、高いアスペクト比を有する強磁性金属ナノワイヤーは、ワイヤー軸に対して平行方向に磁化し易い形状磁気異方性を有する。ここで、強

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門; 助教(〒819-0395 福岡市西区福岡市西区元岡744)

Synthesis of Functional Metallic Nanomaterials by Electrodeposition; Ryusei Saeki(Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: *electrodeposition, ferromagnetic metals, nanowire, anodization, aluminum oxide, magnetic materials, coercivity, squareness, giant magnetoresistance*

2024年11月26日受理[doi:10.2320/materia.64.87]

磁性金属の中でも hcp-Co は最も大きな結晶磁気異方性を示し⁽⁵⁾⁽⁶⁾, *c* 軸方向に容易磁化する性質を示す. ゆえに, Co ナノワイヤーは形状磁気異方性と結晶磁気異方性の相乗効果により, 保磁力や角形比等の硬質磁気特性に優れた磁性材料への応用が期待される. ところで, ナノワイヤー材料を作製するために, ソルボサーマル法やスパッタリングのような高温や高真空環境を有する手法が用いられる場合もあるが⁽⁷⁾⁽⁸⁾, 常温・常圧下でも実施可能な作製手法として, ナノチャンネル(円柱状細孔)構造を有するテンプレートを用いた電析法が挙げられる. テンプレートとしては, 例えば重イオンビームを用いたトラックエッチング法(重イオンの飛跡を化学エッチングにより広げる手法)により作製されるポリカーボネート製のものなどが利用可能である. しかしながら, 実験室レベルでも作製しやすいナノチャンネルテンプレートとしては, 硫酸やシュウ酸等を含有する酸性水溶液中で Al を陽極酸化(アルマイト処理)することで得られるアルミナ製メンブレン(以下, アルミナ製テンプレートと称する)が挙げられる⁽⁹⁾. アルミナ製テンプレートは, 陽極酸化を実施する際の電解条件(極間電圧や酸濃度, 反応時間)を調整することで, 細孔径や細孔長さ(テンプレートの膜厚)等を簡便に制御できるため大変扱いやすい. このようなテンプレートを用いた電析法により強磁性金属ナノワイヤー配列素子を作製することで, 薄膜材料よりも保磁力(1 kOe~)や角形比(0.6~)などが向上したことが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. ここで, 多くの先行研究ではナノワイヤーのアスペクト比が数十~数百程度に留まっているが, ワイヤー径を絞り込み, その一方で長さに関しては増大させることでアスペクト比を高めること(具体的には, アスペクト比を1000以上まで高める)ができれば, 反磁界の影響が低減され硬質磁気特性が大幅に向上すると見込まれる. 加えて, 強磁性金属ナノワイヤーの直径を減少させることで, (断面方向における)磁区構造も多磁区構造から単磁区構造に近づくと考えられる. Shtrikman らの無限円柱モデル⁽¹²⁾に基づけば, 強磁性金属ナノワイヤーの保磁力 H_c は以下の式(1)を用いて表記される.

$$H_c = \frac{27.12A}{M_s d^2} \quad (1)$$

式中の A は交換定数, M_s は飽和磁化, d は円柱状の強磁性金属(ここではナノワイヤー)の直径である. この式に基づくと, ナノワイヤーの直径 d が小さくなると, 保磁力 H_c が増大すると予測される. これらの予測を踏まえて, 本研究では Al の陽極酸化によって超高アスペクト比型アルミナ製テンプレート(細孔径 D_p : 約 25 nm, 細孔長さ L_p : 約 45 μm , アスペクト比 L_p/D_p : 約1800)を開発した. さらに, 硫酸浴や塩化物浴を用いた定電位電析法によってナノチャンネル内に Co を充填することでナノワイヤー配列素子を作製した. このとき, 陰極電位や浴組成などの電解条件が, ナノワイヤーの成長過程や構造(形状や結晶構造), 硬質磁気特性に及ぼす影響を調査した.

図1は, Al の陽極酸化により得られたアルミナ製テンプレートの電子顕微鏡像である⁽¹³⁾. (Al 棒の断面を陽極酸化

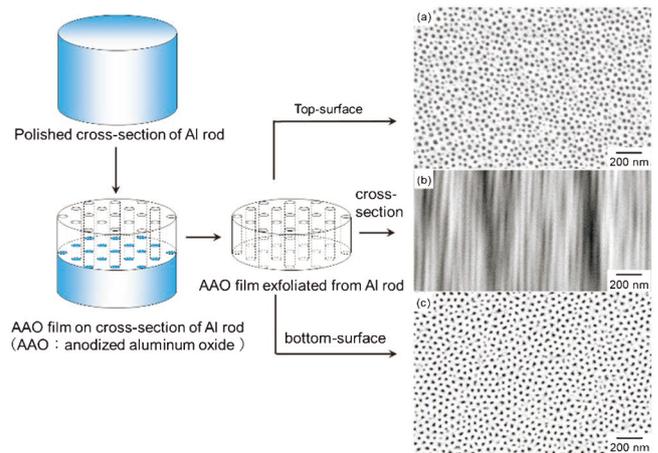


図1 アルミナ製テンプレートの走査型電子顕微鏡像⁽¹³⁾. (オンラインカラー)

した後に, アノードエッチングによりアルミナ層のみを分離している.)アルミナ製テンプレートの細孔径は陽極酸化を行う際の極間電圧に依存することが報告されている. そこで, 陽極酸化時の極間電圧を 20 V と小さめに設定し, さらにクールインキュベータを用いて電解浴(硫酸)を 5°C 以下の低温に保つことでテンプレートの再溶解を防ぐ工夫を施した. これにより, 細孔の直径(d_p)と長さ(L_p)がそれぞれ約 25 nm, 45 μm の超高アスペクト比型ナノチャンネルテンプレート ($(L_p/D_p) \cong 1800$) の作製に成功した. このテンプレートの細孔内に, 硫酸浴や塩化物浴を用いた電析法により Co を充填することで金属ナノワイヤー配列素子を創製した. Co ナノワイヤーの電析に先立って, サイクリックボルタンメトリー(陰極電位を掃引し, その際の電流値の応答を確認することで電気化学的反応の解析を行う手法)を測定することで, 電析反応における物質移動過程(金属イオンが電極近傍に泳動する過程)が律速段階にならず均一電着性に優れていると考えられる陰極電位領域を判断した. 本研究では, 定電位電析時の陰極電流値の経時変化(図2に模式図を示す)に基づいてナノワイヤーの成長過程をモニタリングした. 電析開始を開始してしばらくの間は電流値の変化が緩やかであり, 各細孔内でナノワイヤーが成長している段階である(step 1). その後, 電流値の絶対値が大きく増加するが, これはナノワイヤーがテンプレートの表面に達した箇所を起点とし, 膜状の電析物が形成され周囲に広がっていき, Co/溶液界面の面積が増大することによるものである(step 2). さらに電析を継続すると, テンプレートの表面全体が膜状の電析物で覆われ, Co/溶液界面の面積がほとんど一定となるため電流値の変化は再び緩やかになる(step 3). 図3は, 実際に様々な陰極電位で Co ナノワイヤーを電析した際に観測した陰極電流値の経時変化である⁽¹³⁾. 上記に基づいて, 細孔内で成長したナノワイヤーがテンプレートに表面に達したと考えられる時間(ナノワイヤーの電析が完了した時間)でテンプレートの膜厚(細孔長さ)を除することでナノワイヤーの成長速度を算出した. 陰極電位を卑(マイナス)側にシフトさせ, 過電圧を減少

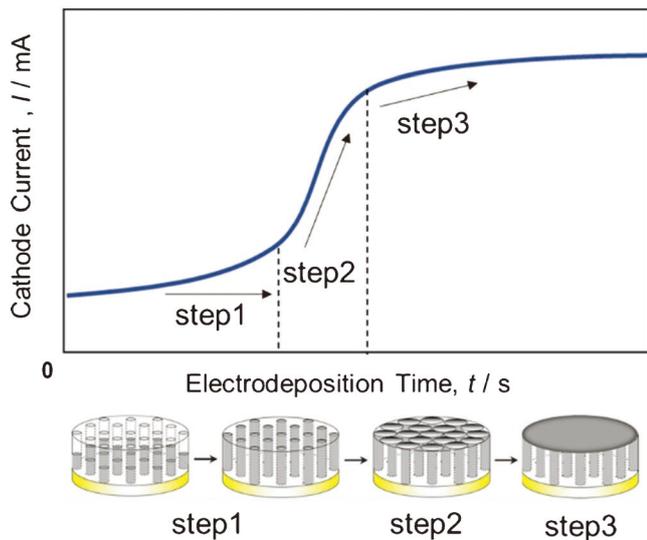


図2 電析時の陰極電流の経時変化に基づいた Co ナノワイヤーの成長過程解析(模式図)。(オンラインカラー)

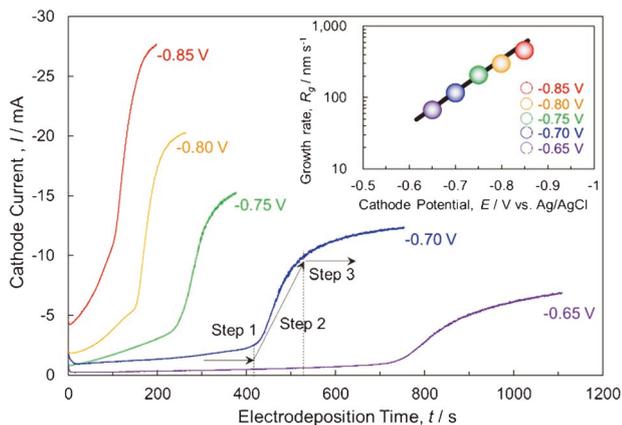


図3 Co ナノワイヤー電析時の陰極電流の経時変化(挿入図: 電析時の陰極電位がナノワイヤーの成長速度に及ぼす影響)⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

させることでナノワイヤーの成長速度は増加する傾向が見られた。また、ナノチャンネル内での Co 電析における電流効率は、電解条件にもよるが75%以上(最大98%を確認している)であることを確認した⁽¹⁴⁾。その他、ナノワイヤーの電析過程の解析として、Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)理論に基づいた金属ナノワイヤーの結晶成長次元の解析や、Arrhenius 式を用いた結晶核発生における活性化過電圧の算出、Pangarov 理論を用いた電析金属の結晶配向性解析等も行ったが⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、紙面の都合上ここでは割愛する。図4は、電析 Co ナノワイヤーの電子顕微鏡像である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。観察に際しては、アルミナ部分は薄い水酸化ナトリウム水溶液により除去している。これらの写真から、多数のナノワイヤーが配列している様子を確認でき、その直径はテンプレートの細孔径と同程度であった。このことから、1000を超える極めて高いアスペクト比を有するナノワイヤーの電析に成功したと考えられる。また、本研究では X 線

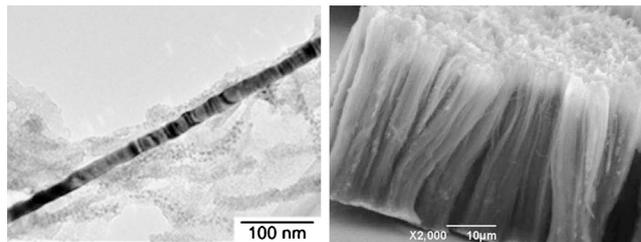


図4 電析 Co ナノワイヤーの電子顕微鏡像⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

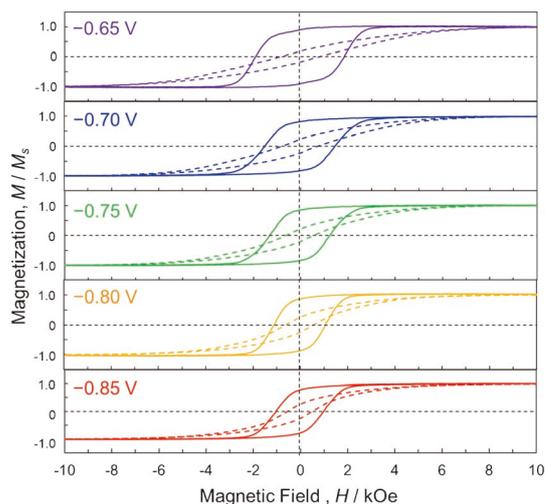


図5 Co ナノワイヤー配列素子の磁気ヒステリシス曲線⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

回折や電子線回折法を用いた Co ナノワイヤーの結晶構造解析を行った。その結果、電析時の陰極電位を貴(プラス)側に設定し、過電圧を減少させてナノワイヤーの成長速度を小さくした際には、HCP-Co 結晶の *c* 軸がワイヤー軸に沿って優先配向することを確認した。図5は、添加剤としてほう酸を含有する塩化物浴を用いて電析した Co ナノワイヤー配列素子の磁気ヒステリシス曲線を示している⁽¹³⁾。磁気測定は、上記したテンプレート表面の膜状の電析物は除去した後実施した。また、外部磁場はナノワイヤーに対して平行方向(実線)と垂直方向(破線)に印加し、それぞれの場合の磁化挙動を観測した。外部磁場の印加方向によって磁気ヒステリシス曲線の形が大きく異なっている(磁化挙動が異なっている)ことが確認できるため、ナノワイヤー配列素子が優れた垂直磁化特性を有していることが分かった。また、電析時の陰極電位を貴(プラス)にシフトさせた場合には、ワイヤー軸方向と HCP-Co 結晶の容易磁化方向である *c* 軸方向がよく一致したことで保磁力と角形比はそれぞれ最大で 1.88 kOe と 0.87まで向上した。さらに、電解浴にクエン酸などの錯化剤を添加した場合には、Co²⁺ イオンとクエン酸が錯形成するために Co/Co²⁺ の平衡電位が卑(マイナス)に大きくシフトすることを確認した。このとき、ナノワイヤーの成長速度が大きく減少し、それに伴ってワイヤー軸に沿った *c* 軸配向性がさらに向上したため、2 kOe を超える保磁力を達成し

た⁽¹⁷⁾。特に、クエン酸浴を用いたパルス電解(陰極電位を周期的に切り替える手法)を適用した場合には、保磁力と角型比は最大で2.68 kOeと0.93に達した(論文発表準備中)。これらの硬質磁気特性は、先行研究において報告されている物性値を大きく上回っている。ゆえに、強磁性金属ナノワイヤーのアスペクト比を大幅に高め、さらにc軸配向性を制御すること(形状磁気異方性と結晶磁気異方性の相乗効果)が硬質磁気特性を飛躍的に向上させるための有効なアプローチであることが確認された。

一般的な磁気テープやHDD(ハードディスク)等の磁気記録媒体では約3 kOe以上の保磁力が求められるが⁽¹⁸⁾、本研究では超高アスペクト比型Coナノワイヤー配列素子を作製し、実用化水準に近い硬質磁気特性を確認した。ネオジムやディスプロシウム等の高価な希土類元素を一切使用せずに優れた硬質磁気特性を実現することに成功しており、今後は電解条件の調整によるナノワイヤーの構造(直径やアスペクト比、結晶粒径・結晶配向性等)の制御を行うことで更なる特性改善を図りたい。

3. 電析法により作製されたCo/Cu多層ナノワイヤー配列素子の巨大磁気抵抗(GMR)効果

近年、小型・薄型情報端末の普及に伴う情報蓄積デバイスの面記録密度の増加に対応するため、狭い範囲の磁場を高感度で検出可能な磁気ヘッド等に利用できるセンサ材料の開発が求められている。例えば、磁気抵抗素子は磁気センサ材料に応用可能であり、外部磁場の印加により電気抵抗値が変化する性質を示す。代表的な素子として、GMR(Giant Magneto-Resistance)やAMR(Anisotropic Magneto-Resistance)、TMR(Tunnel Magneto-Resistance)素子が知られている。中でも、GMRおよびAMR素子は、NiやCo、Fe、Cu等の一般的な金属を用いて作製可能である。GMR素子は強磁性金属と非磁性金属が交互に積層した構造を有し、AMR素子の10倍以上の磁気抵抗効果を示すことが確認されている。GMR素子では、図6に示すように、外部磁場を印加すると強磁性層が磁化され、スピンバルブ効果によって電気抵抗値

が大きく減少する⁽¹⁹⁾。これは、強磁性層の磁化の向きと伝導電子のスピン向きが等しい場合には電子が散乱されにくく(電気抵抗が小さい： r)、向きが異なる場合には電子が散乱されやすい(電気抵抗が大きい： R)ことに基づいている。最近では特に、強磁性層と非磁性層との積層界面に対して垂直に通電した場合に発現する巨大磁気抵抗(CPP-GMR)効果が注目されており、次世代の超高感度磁気センサ素子等への応用可能である。さらに、素子を多層ナノワイヤー形状にすると、検出される電気抵抗値が大きく増加し、シグナルノイズ(S/N)比の大幅な改善が見込まれる。このような多層ナノワイヤー構造を簡便に形成する手法の1つとして、先述したようなナノチャンネル構造を有するテンプレートを用いた電析法が挙げられる。このとき、先述したパルス電解法という電析中に陰極電位を周期的に切り替える手法が用いられる。先行研究では、電析する強磁性金属と非磁性金属の種類や層厚の組合せが、GMR特性に及ぼす影響が主に調査されてきた⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。一方で、ナノワイヤーの直径(ナノチャンネルテンプレートの細孔径)が、積層構造やGMR特性に及ぼす影響についてはほとんど調査されていない。しかしながら、パルス電解を行う際の細孔内における金属イオンの拡散挙動は、積層界面の形成に影響を与えることが推定される。そこで本研究では、Alの陽極酸化処理を行際の極間電圧を調整することでアルミナ製テンプレートの細孔構造を制御し、細孔径が電析Co/Cu多層ナノワイヤーの積層状態およびGMR値(MR比)に及ぼす影響を調査した。

図7は、陽極酸化アルミナ製テンプレートの電子顕微鏡像である⁽²²⁾。極間電圧(20 V~110 V)を大きくすると、細孔径が増大する(35 nm~130 nm)傾向が確認された。本研究では、陽極酸化後にリン酸を用いた化学エッチング(細孔のワイドニング)処理を施したため、細孔貫通性に優れたテンプレートを作製することができた。その後、テンプレートの細孔内に、パルス電解(陰極電位：-0.40 V(非磁性Cu層の形成)および-0.90 V~-1.05 V vs. Ag/AgCl(強磁性Co層の形成))によりCo/Cu多層ナノワイヤーを電析した。ナノワイヤーの電子顕微鏡観察を行ったところ、ナノワイヤーの直径が35 nm~95 nmである場合に、Co/Cu積層界面の形成

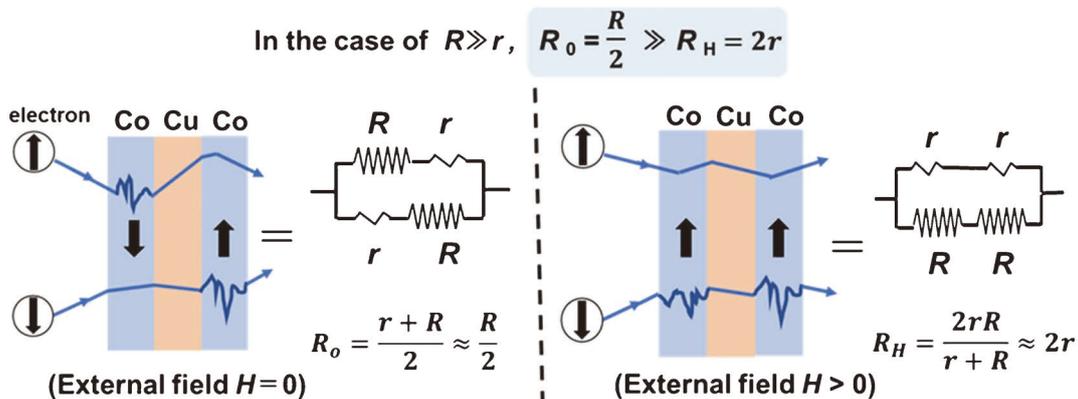


図6 GMR効果の発現メカニズム：スピンバルブ構造⁽¹⁸⁾。(文献を参考にして模式図を作成している)⁽¹⁹⁾(オンラインカラー)

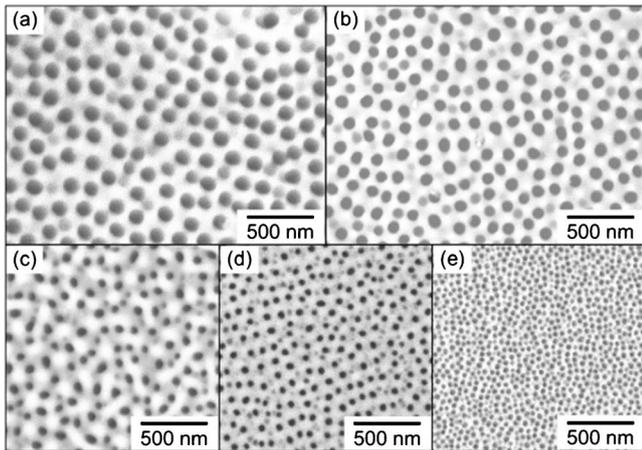


図7 陽極酸化アルミナ製テンプレートの走査型電子顕微鏡像⁽²²⁾。(極間電圧：(a) 110 V, (b) 90 V, (c) 70 V, (d) 50 V, (e) 20 V)

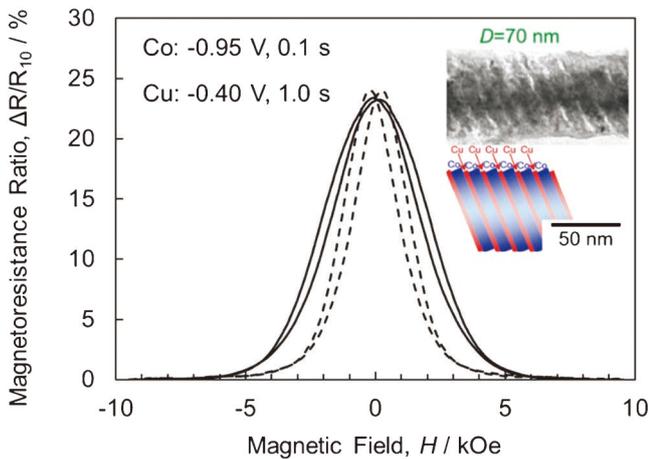


図8 Co/Cu ナノワイヤー配列素子の磁気抵抗曲線⁽²²⁾。(スルファミン酸浴, 直径 70 nm)(オンラインカラー)

を確認することができた(図8)⁽²²⁾。直径が 130 nm 場合には、積層界面は確認できなかったが、後述するように GMR 効果は確認されたため、直径の増加により電子線の透過率が低下した可能性がある。また、直径を 35 nm まで減少させた場合には、Co や Cu 層の層厚のばらつきや、積層界面における合金相の出現が確認された。ナノチャンネル内の金属イオンの拡散係数は、特にイオン濃度が小さい場合にバルク(溶液全体)と比べて大きく低下することが報告されており⁽²³⁾、その傾向は細孔径が小さい場合にはより顕著に表れると推定される。本研究では、電析に用いたスルファミン浴中に金属イオンとして Co^{2+} と Cu^{2+} イオンが含まれているが、 Co/Co^{2+} より Cu/Cu^{2+} の平衡電位が貴(プラス側)であるため、強磁性 Co 層の電析時には同時に Cu の析出も起こる。そこで、Co 層中の Cu の含有率を大きく減少させるため、電解浴中の金属イオン濃度比を $\text{Co}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 100 : 1$ (0.5 mol/L : 0.005 mol/L) に保った。ゆえに、アルミナ製テンプレートの細孔径を減少させた場合には、電解浴中の金属

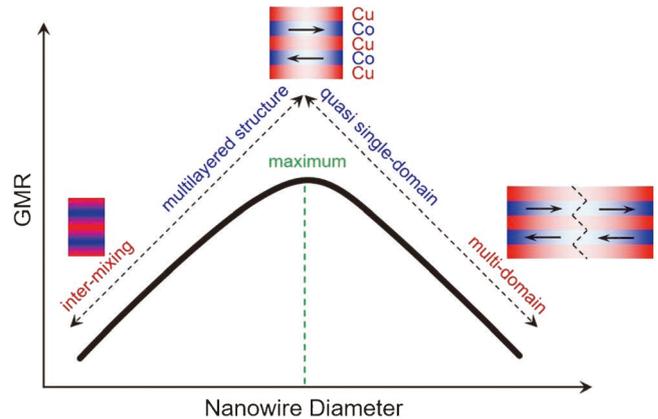


図9 ナノワイヤーの直径が CPP-GMR 特性に及ぼす影響(模式図)⁽²²⁾。(オンラインカラー)

イオン(特に低濃度の Cu^{2+} イオン)の拡散係数が低下し、局所的な濃度ゆらぎが生じたために層厚が不均一になったと考えられる。図8は、直径 70 nm の Co/Cu 多層ナノワイヤーの磁気抵抗曲線である⁽²²⁾。本研究の実験条件下では、ナノワイヤーの直径が 70 nm のときに最大の MR 比(23.4%)を達成した。MR 比は直径 70 nm よりも直径が減少/増大すると低下する傾向であった。磁気測定の結果に基づくと、ナノワイヤーの直径が減少すると保磁力が増加することを確認しており、磁区構造が単磁区に近づいたため、GMR 効果の発現メカニズムに関わるスピナルブ構造が安定化したと考えられる。一方で、ナノワイヤーの直径(テンプレートの細孔径)が 70 nm 以下に減少した場合には、細孔内での金属イオンの枯渇により明瞭な積層界面が形成されなかったため MR 比が減少したものと結論付けた(図9)⁽²²⁾。

近年、HDD 用の磁気ヘッドや回転角センサ等には、AMR や GMR 素子よりも高い MR 比(20%以上)を有する TMR 素子が使用される場面が増えている。TMR 素子は、磁性層間に薄い絶縁層が存在した素子であり、スパッタリングなどの真空プロセスを用いて作製される。一方で、本研究ではナノチャンネル構造を有するテンプレートを用いた電析法により、常温・常圧下で Co と Cu という単純な 2 つの金属から構成される多層ナノワイヤーを作製し、CPP-GMR 特性の評価を試みた。電析 Co/Cu 多層ナノワイヤーの MR 比は、一般的な GMR 素子の特性値(5~15%)を超越しており、TMR 素子に匹敵する水準であることが確認されたため、次世代の超高感度磁気センサ素子への応用が期待される。

4. おわりに

本稿では、水溶液を用いた電析法により作製した金属ナノワイヤー材料の硬質磁気特性や巨大磁気抵抗効果について調査した研究の一部を紹介しました。紙面の都合上、詳細を述べるのが難しかったため、もしご興味を持たれた方がいらっしゃいましたら、原著論文等をご一読頂けますと幸いです。今後も、私は電析法を用いた機能性金属材料の創製に関

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～

藤田 麻哉*

2.1 過渡性と熱活性

シリーズの2回目として、前回予告した通り、1次相転移の過渡性及び非定常性を中心に説明する。熱力学の理想世界では、準静的過程が実現され、また、観測時間は無限にすることができるため、秩序変数 OP (体積、軸比や磁化など) が文字通り不連続に変化する。しかし、前回の説明の通り、現実世界では、準静的過程や無限長の観測時間を人類が扱うことができず、実際に目にする相転移進行は過渡状態を考えずにすむことはない。相転移現象およびそれに付随する熱現象がややこしいのは、平衡性を前提に、熱力学の抽象性・普遍性で説明できるところと、非平衡性・過渡性を前提に、熱力学の枠からはみ出す動的挙動を微視的・付加的に説明せねばならないところである。特に、過冷却、相転移履歴、また駆動力という概念などは、そもそも物理量として何を扱っているのか認識しないと、熱力学の抽象化が正しい物理の因果関係を覆い隠してしまう。

有限温度におかれた秩序状態は、元の状態に近いが少しだけ乱れた、“揺らいだ”状態(前回に説明した「素励起」)にある。この状態の記述で最も簡便なのは、自由エネルギー曲線の極小まわりのポテンシャル形状は温度が少々変化しても変わらず、状態だけが揺らいで、一瞬やや高いエネルギーに達する場合である。簡単なアナロジーとして、碗の底に留まっている玉を少し突いて運動させた場合、玉の到達高さが碗の縁以下なら、再度底にむけて戻り、振り子様に動く。この場合に、玉の位置の平均は碗の底と一致する。しかし、さらに大きく突いて、到達点が碗の縁より高くなれば、碗の外に飛び出してしまうが、もし外に別の碗が控えていれば、玉はも

う一つの碗に入り込むであろう。この“玉突き”とは、たとえば、気体分子の固体表面への衝突によるフォノン励起である。また、ぶつかる側の力の大きさと頻度にも、あるいは揺らぐ側の応答挙動にも何らかの制約があり、そこにはある種の関数型が定まるような、“揺らぐなりの秩序”がある(例えば常磁性のキュリー則や、フォノン比熱の低温 T^3 則)。特にエネルギー障壁に対し、統計力学的・確率論的扱いと、熱力学の抽象的かつ静的な概念を組み合わせる際に登場するのが、「熱活性」の考え方である。逆に、熱活性を考える際には、統計的な詳細が不明なままであっても、エントロピーのボルツマン原理(状態数の対数とエントロピーとの比例関係)は普遍的に現れるため、ともするとその意味がよくわからないが形式的・現象論的には“うまくいく関数が見つかる”という例も多数ある。本項では、細かな各論現象にはあまり踏み込まず、相の間のエネルギー障壁と環境温度の関係から、相が移り変わる確率・頻度が与えられる、というところまでに注目する。

まず、 T_C において常磁性状態と強磁性状態の自由エネルギーが等しい場合について考える。なお、最初のうちは、系を構成する単位量(1原子、1スピンあるいは1単位胞など)の総数が N_t として、 $F(\Phi_0/N_t) = F(\Phi_0)/N_t$ が成り立つ範囲で諸々の説明を行う。つまり、ある単位量にある OP が感じるポテンシャルとその障壁が、系全体の値の個数平均と差がない場合を考える。熱活性プロセスにより、障壁に遮られても常磁性状態が強磁性状態に確率的に移り変わり得るが、 T_C においては $F_L = F_H$ なので、一旦移り変わった強磁性状態が常磁性状態に戻る逆反応も等確率で起こり得る。なお、注意しなければならないのは、この際、両状態にはエネルギー差がないが、潜熱は定義できることである。式(1.2)は両

* 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 ~Transience and Non-stationarity of Solid-state First-order Phase Transition~; Asaya Fujita (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)

Keywords: *non-stationarity, thermal arrest, homogeneous nucleation, inhomogeneous nucleation, renormalization, nucleation probability*

2024年3月19日受理[doi:10.2320/materia.64.93]

状態の F に差がないところから出発していることに再度注目してほしい。この点については、この後に説明する“駆動力”とあわせて、次節であらためて注意点を述べることにする。

2・2 1次相転移の開始と駆動力(の正体)について

温度が T_c から極わずかだけ離れた場合を考える。たとえば磁気系の場合、強磁性状態の $F(M, T_1)$ が、常磁性状態の $F(0, T_1)$ がより低くなっても、両状態の間の障壁も消えるとは限らない。もし、障壁を熱活性により超える場合には、逆に戻ってくる確率も同等であるが、今の条件では、 $F(M, T_1)$ が低くなっているため、強磁性状態に移行する確率が逆に戻る確率よりも高くなり、その結果、強磁性状態の発生確率が上昇する。さらに温度差がついて、順方向には超えられるが、逆方向に戻る熱活性が足りない点に達すれば、不可逆な進展、つまり相転移が開始する。逆に言うと、相転移開始点では、障壁に応じた余剰な温度変化分(多くの場合は $-ST$ 項による分)だけ、自由エネルギー差が発生しており、それを埋め合わせる方向に転移が進む。(繰り返しになるが、この余剰分は潜熱とは関係ない。)この転移進行を説明する際に、しばしば“駆動力”(Driving Force)という用語が登場する。この用語はその語感も含め、定義がやや曖昧で正体が掴みづらい。そこでもう少し具体的にその意味を理解するために、以下に背景要因を整理してみる。

(a) 単位の次元として、ポテンシャルあるいはエネルギー次元の量 $f(\sigma)$ の変数 σ に対する“勾配”が一般化された“力”であり、特に、構造変態など力学的変化を伴う相転移で、ポテンシャルの自発歪量に対する勾配は次元としては“力”となる。ただし、これはあくまで転移に伴い発生する自発的な歪みから導出される内部的な量(前回の式(1・1)におけるヘルムホルツ自由エネルギーから $dF/d\xi$ として定義される)であり、たとえば応力誘起転移を“誘起”する外部応力とは別ものである。この場合には、ギブス自由エネルギーの勾配が $dG/d\xi$ になり、これに転移出現条件を課すことになるが、 ξ に由来する項は線弾性率 κ を用いた ξ/κ ($\neq dF/d\xi$) の形で力として外部力 ϕ との釣り合いを考えることになる。この点は本節の最後にもう少し丁寧に説明する。

(b) 熱力学ポテンシャルについて、たとえば磁化を OP にとれば勾配は磁場の単位になる。これを駆動“力”と一般化して呼んでも悪くはないが、もちろん単位は力学系でない。たとえば磁気系ならこの量は磁場に相当するが、もちろん外に取り出せる磁場ではない。

(c) 実際上は、駆動“力”つまり“エネルギーの勾配”を考えておらず、エネルギー差と勾配を混同して使っている、という例もあろう。前回の図1・6で説明したように、 $F-M-T$ 局面の $F-T$ 平面投影だけみていると、 $F-M$ 平面での障壁乗り越えと、 M の変化が見えない。このため勾配も定義できず、転移オンセット/オフセットのために必要な余剰分エネルギーの定義もできず、極めて曖昧なままに、図

1・6の $F-T$ 平面上の矢印 i あるいは ii のエネルギー差分を“駆動力”として天下一りに示すことになる。(この場合、単位系も辻褄があわない。)

一方、この後に説明する核成長などを考える際に、界面進行の説明に力学系のアナロジーを用いて、駆動力と抗力(表面張力)の関係に落とし込むことがあり、この場合は、力学的なバランスを意識して、駆動“力”を考えた方がほうが理解しやすい場合もある。(なお、後ほど説明するが、表面張“力”も単純な“力学系”単位のチカラ量ではない。)

また、上記(b)でも触れたが、力学系の外力との対応もないわけではない。例えば、一定のエネルギー差にある2つの状態について、エネルギーの勾配を駆動力 ϕ として拾うことにすると、 $T = T_c$ で $\phi = 0$ であるが、 T_c よりやや高い T_1 では、両状態の自由エネルギー差 ΔF は $(T_1 - T_c)\Delta S$ で近似できる。転移点での OP の不連続変化分を $\Delta\xi$ と書くと、

$$\phi \simeq \frac{\Delta F}{\Delta\xi} = \frac{(T - T_c)\Delta S}{\Delta\xi} \quad (2\cdot1)$$

となる。一方外力が作用した場合を考えるために、多少天下一りではあるが、Clausius-Clapeyron (CC) の関係を参照すると

$$\Delta S = \Delta\xi \left(\frac{d\Phi_c}{dT} \right) \quad (2\cdot2)$$

となる。ここで Φ_c は T_c 以上の等温状態において、転移(高温相→低温相)を生じさせる外場臨界値(臨界圧力や臨界磁場)である。この2つを単純に比較すると

$$\phi = (T_1 - T_c) \left(\frac{d\Phi_c}{dT} \right) \simeq \Phi_c|_{T_1} \quad (2\cdot3)$$

となる。ただし、 $\Phi_c|_{T_c} = 0$ であるとした。つまり、温度 T_1 での臨界外場(高温相→低温相)が駆動力(低温相→高温相)と同じになる。CC の関係自体、Gibbs 自由エネルギーの Taylor 展開を1次まで拾った近似に相当し⁽¹⁾、また勾配については、エネルギー差の傾きとして直線近似しているの、ここまで単純化されたわけであるが、温度差によりある方向の転移を生じさせる駆動力は、逆方向の転移を生じさせる外場(応力)と同じ大きさになるというのは、直感的に受け入れやすい。

ここまで気難しい話をせずとも、もう少し直感的な例をあげると、形状記憶合金を機械力発生源とする場面(たとえば熱エンジン)などで、機械動作の意味での“駆動力”という言葉がしばしば用いられるようである。本稿では詳しくは述べないが、考え方として大事なのは、やはり、「力はエネルギーを微分、あるいは変位で除した関係にある」ことで、駆動エネルギーが同じなら、変位が大きいと発生する力は小さくなってしまふことであろう。(形状記憶合金でアクチュエータを作った際などによく生じるジレンマでもある。)

本節の最後に、もう一点、重要な注意事項について述べる。転移開始のために平衡 T_c よりも余計に冷却/加熱して生まれる障壁越えのための過剰エネルギー差は、“潜熱”とは全く別物である、ということである。一見すると確かに、障壁を乗り越えるまで持ち上げられた状態は(駆動力を得

て), 安定状態に“自発的”に落ち込むので, 何某かの自発的な利得の発生のように見えるが, よく考えれば, 障壁乗り越えのために系の外部は(過剰な過冷却に相当する)仕事をしています, その分が相殺され, つまり余分な仕事が散逸するだけである. 潜熱とは, 決して, この量ではない. 潜熱はあくまで式(1・2)で示した量であり, これは, 自由エネルギー空間では見えない. (自由エネルギーを構成する内部エネルギーとエントロピーの“自由度”によるため.)この説明で虚をつかれた読者は, あらためて第1回を確認してほしい.

2・3 過渡状態としての2相共存

ここからは, より現実の過渡現象に近づくように, 2相共存と熱活性を結びつけていく. 単相状態から, ある体積分率で混じった2ドメイン状態になるまでの変化を説明する際の定石として, 「核生成・成長」の考え方を取り入れる. 一様な純状態でも揺らぎを考慮すると, 局所的には秩序変数の値が空間の一定部分であたかも揃っているようなクラスター(短距離秩序)が発生することは確率的にあり得る⁽²⁾. 図2・1に模式的に示したように, 高温で無秩序なOPの局所密度の揺らぎを内包している系において, 環境温度が少し低下すると短距離秩序が発生する. これは, 後の2・5節でも説明するが, 無秩序状態であっても, OPに相当する物理量には相関があるためである. OP物理量(たとえば磁性体の磁気モーメント)の間の相互作用は無秩序相でも存在しており, ただ, 熱揺らぎに擾乱されるために長距離秩序が保持できずにいるのである. 熱擾乱が減れば, ある地点のOP量の揺らぎは, 相互作用によって別の地点にまで伝搬し, その地点のOPの運動に影響を及ぼす. このような相関伝搬の距離を相関長と呼び, ある程度多数のOP量が巻き込まれる空間距離に相関長が成長すれば, 短距離秩序の存在が明瞭になる. 相転移の次数が2次の場合, 相転移温度に向かって相関長は急激に増大し, 相転移温度では無限遠に発散する⁽²⁾. 空間的

には単範囲秩序が成長し連結して, 連続的に相転移が生じる. 1次の相転移では, 相転移温度での相関長に物理的な決定要因がない. (相関長に関係なく転移が生じる.)ただし, “無秩序相の短範囲秩序”が, “短範囲の微小な秩序相”と見分けがつかなくなる条件があり, この様な条件が確率的に発生しうる. 通常の揺らぎであれば, 生じる確率と消える確率が同じになるはずで, このような小さな秩序相はすぐに消えてしまうはずである. しかし, 第1回の図1・5で示したような, 自由エネルギーの2重極小構造においては, 無秩序状態の極小まわりで発達した揺らぎの振幅が, 秩序状態の極小にまで(局所的に)達したことに相当し, いわば, エネルギー障壁を熱活性で乗り越えたことに相当する. この際, 図1・5の共通接線が, 秩序相側に傾いていれば, 化学ポテンシャルあるいは, 前回議論した駆動力が働くため, 一度現れた“短範囲の微小な秩序相”が消失する確率が極端に減少し, この局所部分(ドメインの芽)がドメインの「核」として定在化できる. 塩水を0℃より少し低い温度に冷却したときに, 塩の濃度にはムラがあるので, 濃い部分は凝固点が下がっているが, 薄いムラの局所領域が瞬間的に生じると, 凝固点が下がりきらず, 氷点に達して氷の微小粒(核)に転ずる. 続く相転移進行(氷の発達)は, 核の数が増加する場合(核発生)と, 核のまわりに氷ができて雪だるま式に氷クラスタのサイズがどんどん広がっていく場合(核成長)の両方がありえて, 全体が氷で埋め尽くされていく. 実は水-氷相転移も深く掘り下げると複雑で⁽³⁾, 正確な話を始めるとキリがないため省略するが, 相転移現象に共通した重要な特徴は, 核発生と核成長のそれぞれに時間依存の因子が付随することである. 前者はおもに, 系の揺らぎに関する実空間での相関距離など, 比較的微クロな要因とリンクする. 後者は, ドメイン界面に作用する様々な現象が関与し, 拡散や移動/輸送現象であったり, 原子変位を伴う場合は弾・塑性現象の伝搬が絡むこともある.

これらを抽象化して核生成・成長現象を熱力学の枠につなげるためによく用いられるのが, 核の体積あたりのエネルギー利得 Ω と表面張力 γ 由来のエネルギー損失を比較する方法である⁽⁴⁾. 出現核の形状を半径 r の球状とすると, 球の体積 $V_{sp}(r) (= 4/3\pi r^3)$ と表面積 $S_{sp}(r) (= 4\pi r^2)$ を用いてエネルギー変化 ΔE は次のように単純化できて

$$\Delta E = -V_{sp}(r)\Omega + S_{sp}(r)\gamma \quad (2.4)$$

と書ける. この式はおおよそ相転移を論ずる際に必ず登場するポピュラーなものであるが, ただし, この考え方には大前提があることに注意が必要で, 簡単にいうと「式(2.4)は表面(2つの相の境界)が“完全に2次元”である場合にのみ成り立つ」ことが本来の条件である⁽⁵⁾. 実は, 境界領域に“厚み”がある場合は, この式は不正確になってしまう⁽⁵⁾. なお, ここでいう厚みとは, 構造転移における原子変位だけでなく, 格子不整合まわりの応力場や, あるいは磁気転移における磁束が届く範囲のことである.

本式は明解なモデルであるため, 安易に現象論に則して扱われることが多いが, 実は, 抽象化・近似性が非常に高い式である. 第一項は, 体積 $V_{sp}(r)$ の線形1次形式で, それ以

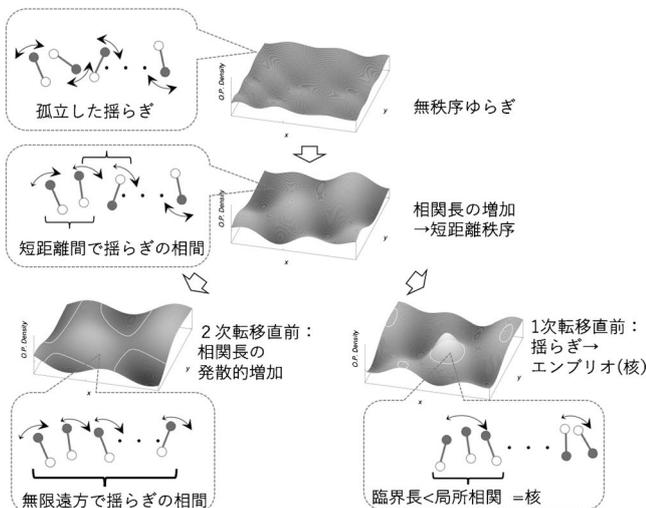


図2・1 揺らぎの相関長, 短距離秩序とエンブリオの発生.

外に(係数 Ω についても)体積依存性は考慮されない。熱力学に準拠すると、体積と共役になってエネルギーを与える量は「圧力(N/m²)」でなければならず、確かに体積当たりのエネルギー(Nm/m³)と次元は整合している。ところが、この式は、“系の体積は膨張するが圧力は一定である”という熱力学変化を意味し、係数の中身については軽々に見通せるものではない。式の単純さから、現象論に安易に流用する例を見かけるが、その際には、ある段階で抽象度を変える操作が含まれることを強く意識するべきである。(抽象度についての事例を挙げておくと、「1+1=2をペアノ公理から説明」するのと、「水1ccとアルコール1ccを混ぜると2ccより少なくなる事象を説明」するのは、異なる抽象度を見渡す視座に立てば、同時に成立し互いに矛盾しないが、同じ土俵上で片方を間違いとするならば、それは単なるレトリックでしかない。)本来、係数 Ω は、上記の熱力学要請を満たせば、ありとあらゆる全ての寄与(相互作用により独立化や定式化が困難な寄与まで)がア prioriに含まれると考えるべきであり、個別因子を取り出して寄与を議論するためのものではない。どうしても実現現象の説明のために係数 Ω 中の個別の物理に触れたいのであれば項を設けても構わないが、抽象度の違いを説明しなければならないし、それが真に本質的な寄与を果たす項であることの吟味も必須である。固相 Fe が示す $\gamma \rightarrow \alpha$ 構造変態は、格子定数変化や、それによる歪みが大きく目立つが、実は、相転移に寄与する自由エネルギー項は磁気項であり、しかもエントロピー成分である。しかし、磁気エントロピー項を、独立項として自明であるかのように付け足すのは、(それを使って議論しない限り)、一般的な立場からは返って不自然に感じるであろう。あくまで、元から先験的に Ω に含まれているもの、とするのが筋が良い。結局、自然科学に通底する抽象度の高い議論に触れていないと、慣れ親しんだ具象だけが目に入ってしまうので、式(2.4)のモデルについては、慎重な解釈での利用を推奨したい。

詳しくは後述の2.4節で述べるが、ひとまず、式(2.4)が成立する場合を考えると、この関数は r 依存性において極大を持ち、すなわち、ある臨界半径以上において利得が勝って核生成が自発的に生じることになる。系を冷却して T_c よりやや低い T_1 まで到達すると、2つの極小の間にエネルギー差が生じ、共通接線の傾きが生じて駆動力が発生する。この際、式(1.2)の左右のイコールが成り立たなくなり、 $\lambda|_{T_1} > -T_1 \Delta S|_{T_1}$ となる。両相のエネルギー差を体積あたりにすると Ω になるので、

$$\Omega = \frac{L|_{T_1} - T_1 \Delta S|_{T_1}}{V} \quad (2.5)$$

である。式(2.5)の極値解が臨界半径 r_c になるので

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Omega} \quad (2.6)$$

である。

実は、相転移熱力学の講義や解説では、この先に話を進めるために、頻繁にあるトリックが使われているが、そのこともあまり意識されずに省略されることが多い。そのトリック

とは、「式(2.6)の変形にあたり温度が T_c から少々変化しても潜熱およびエントロピー差それぞれは T_c の値から変わらない($L|_{T_1} \sim L|_{T_c}$ および $\Delta S|_{T_1} \sim \Delta S|_{T_c}$)と仮定する」ことである。すると、体積あたりの潜熱 $\lambda(=L/V)$ と関係付けられて、 Ω と r_c は

$$\Omega = t\lambda, \quad \left(t = \frac{T_c - T}{T_c}\right) \quad (2.7a)$$

$$r_c = \frac{A}{t}, \quad \left(A = \frac{2\gamma}{\lambda}\right) \quad (2.7b)$$

と書ける。この表式はいろいろな場面に頻出するが、 r_c と潜熱の間の因果を示しているのではなく、“潜熱を基準にしてエネルギーを規格化できるようにしただけ”であることに注意して欲しい。両状態のエネルギー差と潜熱は別もので、 $\Omega = 0$ でも $\lambda \neq 0$ なのである。

これらの式展開をもってして、 $\Delta E - r$ 曲線に山ができるので、この山が相転移エネルギー障壁の原因である、と片付けてしまう説明を見かけるが、これは、本来は因果関係が逆であろう。この式からは、表面張力 γ の大きさと符号を決める物理要因には何も触れていないことに気づいて欲しい。この関係を図2.2に模式的に示してある。図2.2(b)のような液滴モデルのエネルギー-半径図は、本来、自由エネルギーに現れるエネルギー障壁を力学のアナロジーから抗力・推力に見立て、これを焼き直すことで初めて、「表面張力」の天下りな登場を避けることができる。また、表面張力は1次相転移を妨げるだけな印象を抱きがちであるが、逆に、表面張力 γ があるからこそ、母相の内部に別のドメインが安定して存在できるのである。ところが、この表面張力の物理的な正体に触れた説明は少ないうえに、表面「張力」という用語もまた、誤解を招きやすい。本来 γ は界面面積をわずかに増やすために必要な仕事に相当する分のエネルギー変化であり、J/m²(=N/m)次元を持つ量で、力(N)にはならない⁽¹⁾。仮に、ある長さ当たりの力と考えても良いが、であれば、2次元の面を考える際に、どの長さで規格化しないとしないのか、その意味は説明しづらい。(あえて Thomas Young の直感的説明に習って言えば、2次元の対象物に1次元方向の応

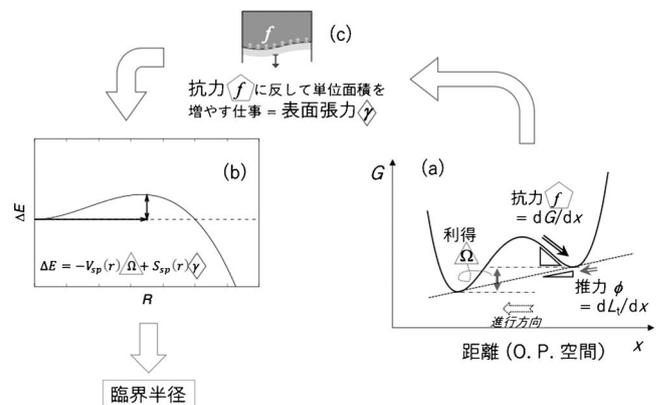


図2.2 自由エネルギーの二重極小構造と液滴モデルの臨界半径の関連を示す模式図。

力を加えた際は、“余った”もう一つの次元方向で規格化しておく必要が生じる⁽⁶⁾。興味のある読者は、マックスウェル枠に張った分子膜の実験などを参照のこと⁽⁷⁾。)表面張力の作用については、例えば、水滴が蒸発する変化では、水滴の表面積を縮めるための表面張力分の仕事を与えないと蒸発が進まない。沸騰する水中の気泡では、外部液体よりも高い内圧のために界面が広がろうとするのを表面張力が押し戻す。逆に、水蒸気から水粒ができる際は、表面張力に対抗して水粒表面積を増やす仕事を加えないと粒内液相が拡大せず、つまり、先ほどと逆に、内部圧が低い液滴側が広がろうとするのを抑える方向に働く。両状態の圧力差(より一般的にはOPに共役な場)があるとしても、表面張力はその差と釣り合っているだけで、“差圧が表面張力の原因ではない”ことは容易にわかるであろう。転移がどちらに向かうにせよ、その向きに必ず反対に作用することになる。もし、転移を進める方向に「駆動力」が働く、という言い方をするなら、同じ力学系のアナロジーとしては、駆動力への抗力・摩擦力に相当するのが表面張力の役割である。

さて、A相の核発生が生じたのち、母相B相との間に界面張力が作用する境界で区切られたA相ドメインの存在を考える。すでに説明したように、巨視的に系全体をみれば、レバー則にしたがって共通接線上の2相共存状態にあるが、局所構造としての界面あるいは界面張力の影響は、この巨視的な2相共存の説明からは見えてこない。転移を進めてAドメインを広げるために界面をわずかに進行させるには、界面前方のB相部分をA相に転移させねばならないが、この局所的なB相→A相転移の経路にまで、2相共存によるとしてしまうと、界面が複雑に細分化されていくだけで際限がない。そもそも2相共存ができるのは、たとえ界面張力の損失が出て、上凸の $F(T, \xi)$ 曲線上に位置するよりは、共通接線上に位置したほうが利得があるためであって、利得が生じるだけのサイズメリット(体積なり原子数なり)がなければ、2相は共存し得ない。そこで、界面近傍の局所部分については、体積あたりに直した $F(M, T)$ 曲線の2重極小構造について、直に2相間の上凸の障壁を超えなければならない。ここまでの説明において、全体の平均と部分での違いを考えないことにしてきたが、熱活性で障壁を超える、という文脈を考えると、両者には状況に差が生まれる。全体で障壁を越えるためには、臨界値以上の活性を受けるだけの揺らぎが全体に発生しないとにならないが、局所的な活性で良いのであれば、残りの大部分は小さな揺らぎでもかまわず、注目する部分だけ(例えば界面の先の原子層1層だけ)活性できる揺らぎで十分である。

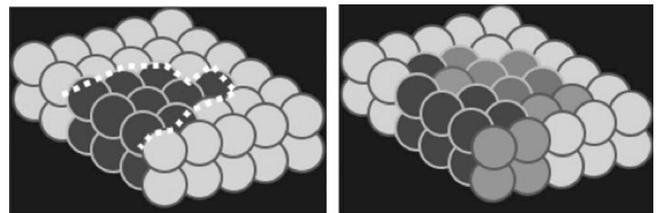
界面の進行について、駆動力と界面張力を意識して説明すると、エネルギー差の勾配に相当する駆動力(圧力、磁場など)により、界面前方がAから少しBに近づこうとすると、エネルギー障壁の上凸曲線の勾配に相当する外場(駆動力とは反対符号で、秩序変数が体積なら負の圧力、磁化なら負の磁場)を感じることになる。BからA側に寄ろうとしても同じである。表面張力はこの“抗力”に関係していて、つ

まり、表面張力を生み出している原因は、2重極小構造のエネルギー障壁を生み出している物理要因を見ないとわからない。

2・4 核発生模型における表面/体積エネルギーの扱いについての注意点

物理量間の関係により、ある秩序変数が他の物理量と結合していることがある。この場合、単純に自由エネルギーの表式をOPだけで組み立てて観察すると、OPに連動した物理量に由来するエネルギーを取り込めない。例えば磁化が体積と結合している場合では、磁化発生により自発的に対称性が破れて相転移が生じると、体積変化も同時に生じるが、体積変化のほうは等方的で格子の“対象性の破れ”を起さないと、秩序変数としてカウントされない。この場合は、もし磁化 M と体積変化 $\omega_V = \Delta V/V$ の結合関係が $\omega_V = AM^2$ の様に書かれるなら、圧縮率 κ をもちいて $\delta F = \omega_V^2 / (2\kappa) = A^2 M^4 / (2\kappa)$ と書き下して、もとの M を変数とする $F(M, T)$ に付け加えれば巨視的には問題ない⁽⁸⁾。ところが、微視的に見た際に、発生核ドメイン界面において、体積変化の差による付加的な弾性項が生じて転移進行を妨げる原因になるが、界面に作用しているのがせん断成分であったりすると、巨視的な(当方的体積変化による弾性エネルギー由来の)表式には現れないこともありえる。

式(2・4)に基づく説明の際に、この式の頻出度合いに比べ、式成立に必要なとされている前提条件については、ほとんど説明されることがないことを述べたが、この点について(前提条件が成立しないのはどんな場合か)再度考えておく。式(2・4)に取り込んだ界面由来のエネルギーの空間次元は2Dであり、つまり、図2・3の左図のように、生成核ドメイン/母相マトリクス間の境界は、厚さの無い皮を仮定している。界面が2次元か3次元かでどれだけ状況が変わるか、について確かめるために、相転移とは異なるが、強磁性の磁区を用いて考察してみる。上向き磁化の磁区と下向き磁化の磁区の間で、1サイト隣になると急激に180°の反平行に変わる、というのが、2次元界面の意味である。もちろん、現実の磁区構造には、180°磁区の間には有限の厚さを持つ磁壁の存在が知られている。あるいは別の例では、原子変位



2D界面

3D境界

図2・3 相界面/境界の“厚さ”イメージ。

をとまう変形の場合、界面1層で変位を受け持つと弾性の比例限を超えてしまうため、変位が複数の原子間に広がり、隣接原子間1ステップごとの変位を抑え込むこともある。2相共存の界面においても、さまざまな要因により、厚さ0の“皮”であるよりも、図2・3の右のように、有限の厚さを持つ“殻”になっていることの方が現実的である。しかもその厚さについては、相転移機構が制約をあたえるものでもないで、逆に言うと、中・長距離の広がりが生じても不思議ではない。統計理論からしても、このような中長距離相互作用が、古典的な均一/不均一核生成理論とは異なる挙動に結びつくことが指摘されている⁽⁵⁾。磁気系の1次転移の場合でも、強磁性-常磁性相転移では、常磁性マトリクス内に発生した強磁性核は静磁気相互作用が働くので、マクロな試料形状を反映した反磁場効果が働くこともある。このように中・長距離の影響を含めて正確な扱いを試みるなら、もはや界面が皮か殻かというレベルですらなくなる。(均一/不均一核生成という区別すらかわってくる。)弾性や静磁気相互作用などでは、さらに、3D境界殻が有限幅に収まっても、母相マトリクスを経由して中・遠距離の別のエンブリオや発生ドメインに影響を及ぼすこともある。

2・5 時間現象としての過冷却と熱活性

核生成・成長について一通りの説明をしたところで、相転移における過冷却の問題に触れることにする。相転移潜熱を蓄熱に用いようとする、ある設定温度に達したときにすぐさま相転移が生じて吸放熱をしてほしいのだが、動作点に至るまでの温度変化が早いと、過冷却により動作しないことがある。特に、相変化蓄熱物質(Phase Change Material: PCM)と呼ばれる、パラフィン系融解-凝固型材料では、特に凝固過程において、設定点まで冷却しても固まらずに動作しない過冷却問題は深刻な課題になることもある。冷却・昇温曲線に現れる過冷却は、温度変化速度に強く依存し、また、その後、リカレンスと呼ばれる温度回復現象を経て経時的な転移進行が進む。この転移進行の際に冷却/加熱曲線にはプラトーが現れる事が多く、このプラトー状態はサー

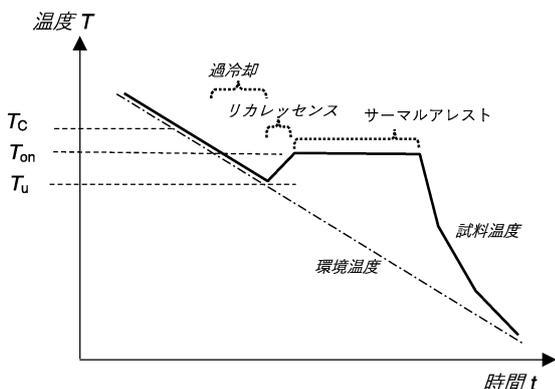


図2・4 過冷却現象の概略図。各温度の説明は本文を参照。

マル・アレストと呼ばれる。温度-時間平面上でそれぞれの特徴と呼称を対応付けるため、過冷却現象の概略を図2・4に示す。このような過冷却曲線は、例えば合金の凝固過程や、水が氷る際の冷却曲線としてはおなじみかもしれないが、固体系の例えば磁気相転移であっても典型的なリカレンス-サーマル・アレスト挙動が観測される。つまり、やはりこの現象も、各論によるものでなく、ある程度の普遍性をもって熱力学的な視点で、一度は理解しておくほうが良い。本稿では順を追って、最初に過冷却の説明をした後に、リカレンス/サーマル・アレストについて考えてみる。

2・6 過冷却現象に関する確率統計的な考え方

ところでまず、この過冷却という概念も、使用分野・使用者によって若干捉え方がかわってくるので整理しておく。物性値として代表すべき転移温度とは、式(1・2)が成立する点であり、図1・6の $F(M, T_c) - M$ 曲線のように両相が平衡する状態であるが、すでに述べたように、多くの場合は、これではエネルギー障壁を超えられず転移が進まない。この状態を破るためには熱活性で超えられる程度に、どちらかの極小を底上げしないとならない。駆動力を出現させるために必要なこの $T_c - T_1$ の差分を生じさせることを過冷却と呼ぶ場合がある。(高温相→低温相と低温相→高温相の実際の転移出現を以後それぞれオンセット、オフセットと呼ぶことにする。)有限の時間内で相転移を達成するには、必ずこの駆動力分のエネルギー差は必要となり、1次相転移の履歴(ヒステリシス)現象、すなわち昇降温過程のオンセットとオフセット温度の差は、準静的極限以外の現実の系ではかならず出現する。これは、式(2・4)の議論において、表面張力の代表値が決まれば、核臨界半径も一意に決まることに通じるが、この場合は、式(2・7b)で $\Omega = 0$ にすれば臨界半径が無限大に発散する。もし出現しうる核(エンブリオ)半径に何も制限がなければ、 r_c に対する出現確率はあくまで連続に変化するの、理想的には、1次転移履歴は、非常に長時間かけて観測すれば消失してしまうことになる。しかし、ある瞬間の揺らぎによってバルク全体に届くぐらいの巨大エンブリオが発生する、という議論には無理がある。実は、無秩序状態において、あるサイトの情報(たとえば揺らぎであったり、局所場への応答であったり)が、一定距離を置いた別のサイトに反映されるか(たとえば位相が揃うか)どうか、の指標となる相関長 ζ という物理指標が存在する。無秩序相であっても、 ζ の範囲ぐらいの短距離では、 ζ がある程度揃った“擬秩序”クラスターが瞬間的に発生しており、これこそがエンブリオの概念につながる。この短距離秩序(Short range order SRO)は、理想気体や自由電子のようなモデル的な非相互作用系で無い限り、“なんらか”の相互作用によってかならず発生する。2次転移の場合は、相転移点に向かって温度低下する ζ が急激に成長し、無限大に発散する点がまさに2次相転移点であるが、1次転移の場合は、温度低下して ζ が成長するにしても、相転移点において、 ζ の大きさを規定する

要素がなにもない。したがって、エンブリオのサイズ測度を直接で表せるとすると、 $r_c(T_c) < \zeta(T_c)$ になっている場合には、核発生の頻度が有限になり、核が形成されやすくなる一方、 $r_c(T_c) > \zeta(T_c)$ であれば、 ζ が r_c 相当の大きさに成長する温度が、 T_c 以下でも現れる得る。このような話は一見すると、重箱の角を突くようなマニアックな話に見えるかもしれない。しかし、1次相転移履歴の考え方がジャンルごとに大きく異なることもあり、あたかも1次転移に各論のパラダイムが存在するような奇妙さが現に現れている。たとえば、水やパラフィンの溶解凝固では、理想的に十分長い時間かければ履歴は消失するもの、と扱われる一方、マルテンサイト変態の分野では、 M_s と A_s の差が静的(観測時間/速度に依存しない)物性値として扱われる。あるいは、このあとに説明するリカレンスでの温度反転ののちに至るサーマル・アレストは、もはや冷却速度に関わらないパラメータのはずであるが、その進行温度は熱力学的な平衡($\Omega=0$)としての T_c と一致しないことも良く見られる。上述の相関長 ξ との兼ね合いも、one of them であって、無限時間を仮定しても履歴が消失しない原因は他にもある。いずれにしても、得体の知れない現象論アプローチを“活性化”という用語に全て押し込んで完了とするのは、相転移の妥当な理解と応用の上ではあまり好ましくない。

過冷却を説明する上で、その程度、つまり過冷度を定量的に評価するために、“本来の転移が開始するはずの温度”の定義が必要となる。式(1-2)が成り立って、両状態の F が等しい準静的な意味での平衡 T_c を基準とするのがわかりやすい。しかし、上述のようにリカレンス後のサーマル・アレスト温度が T_c と一致しない場合もあり、であれば、リカレンスの回復幅(最過冷温度からサーマル・アレスト温度の差)を過冷度とする考え方もある。核生成現象では、上述のとおりある温度に対し臨界核サイズに満たない場合は、有限だが非常に小さい確率を考えるよりも、そのような核発生はありえないとして、カットオフしてかまわないであろう。しかし、揺らぎ振幅が臨界半径を超えることができる場合には、核発生は確率事象として発生頻度もしくはその逆数としての発生時間に依存する動的現象であり、その場合には T_c を基準とした Ω をもちいて確率密度を検討したほうがよい。

核発生頻度を温度の関数として $f(T)[s^{-1}]$ としたとき、冷却測度 $v_c[K/s]$ のもとでは、温度当たりの発生確率が $f(T)/v_c$ となり、過冷却の到達点が T_u であるためには

$$\int_{T_c}^{T_u} \frac{f(T)}{v_c} dT = 1 \quad (2.8)$$

でなければならない⁽⁹⁾。 $f(T)$ の関数形はこの後で説明するが、ひとまず、 $T_c \sim T_u$ 間で単調変化であり、複雑な曲率変化もないものとして、線形変化を仮定し、積分を台形近似すると、

$$\frac{\{f(T_c) + f(T_u)\} \Delta T_{sc}}{2} = v_c \quad (\text{ただし } \Delta T_{sc} = T_c - T_u) \quad (2.9)$$

となり、 $f(T_c) \sim 0$ のので

$$\frac{2}{f(T_u)} = \frac{\Delta T_{sc}}{v_c} \quad (2.10)$$

となる⁽⁹⁾。左辺の $1/f(T_u)$ は、断熱的に T_u の環境に系を到達させたあとのインキュベーション時間であり、実際には実現不可能であるが、冷却時間0の究極の急冷をしたあと、どれだけ待つと核生成が生じるか、の指標である。一方、 $\Delta T_{sc}/v_c$ は T_c から T_u までの冷却に要する時間である。つまり、ある温度までの冷却時間が、その温度固有のインキュベーション時間の2倍程度に相当するような条件になると過冷却が終了して核生成する、ということになる。この式は、実験的に観測できない理想インキュベーション時間と、物理的な扱いがむずかしい連続プロセス時間を結びつける、という意味で重要であるが、では、過冷却終了温度が何°Cになるのか、は両辺にそれぞれ T_u が含まれるので解析的に求まらない。

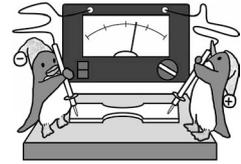
そこで、実際に $f(T_u)$ がどのような形になるか検討してみる。平衡系が揺らぐことにより、ある事象が生じる確率は、エントロピーと結びつく。これはエントロピーが状態数と関わり合うので、つまり「これから振るサイコロには面がいくつあるのか」の指標であると考えれば納得しやすい。ところが、一旦、“増えてから減って”こそ揺らぎであるが、エントロピーは、局所的であれ、“一度増えたのに自発的に減る”ことはない。(インク水のどの局所部分でも、いちど固溶したインクが勝手に水から再分離する箇所が一瞬でも現れることはない。)これが、時間の反転に対称な力学系の揺らぎと、時間反転不可逆なエントロピー現象の違いであるが、本稿では深く立ち入らず、教科書通りに、形式的に考えることにする。なお、1次相転移の場合は潜熱として系外の環境と熱をやり取りするので、もはや閉じた系ではなくなるが、エンブリオの段階ではその消滅についてやはりグレーな解釈が残ることだけは述べておく。ある部分が揺らぎによりエネルギーなり体積なりが増加した場合、これを自発変化と捉えるのは無理があるので、局所仕事を加わったものとみなす。(その仕事の作業主体がなにかは問わない。)ただし全体の平衡は壊れないものとするれば、平衡状態ではエントロピーがエネルギーの関数 $S(E)$ になる。つまり局所仕事 R がされると E が変化するが、平衡状態ではかならず S が変化し、仕事とエントロピーが結びつく。この形式的な変化として

$$\delta S_{loc} = -\frac{dS(E)}{dE} R_{loc} \quad (2.11)$$

と書ける⁽¹⁾。ここで、平衡系でのエネルギーのエントロピー微分は、熱力学的の絶対温度に他ならない($dE/dS = T$)。また、このようなエントロピー変化による状態量変化 w_{st} は

$$w_{st} = \exp\left(\frac{\delta S_{loc}}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{R_{loc}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

になる⁽¹⁾。もし、式(2.4)の r 依存性において、その極大に届くまでに、内部の小部分に周囲の残り部分から揺らぎ(の仕事)が生じたとすると、その統計的状态数が元の平衡からどれだけ変わったか、が ΔE 極大に相当する臨界半径 r_c になるクラスターが現れる確率に比例する。このため、



2. 特性の計測評価
2-4 電気特性の計測と解析



上田正人* 池田勝彦**

2-4-1 緒言

オームの法則(1827年)で周知の電気抵抗は、測定される試料の長さ(正しくは電圧端子間距離)で割ると比抵抗(電気抵抗率が一般的ですが、比電気抵抗の利用度も低くありません; ρ)という物性値が得られます(図1)。比抵抗は、測定される物質(試料)の温度、組成、加工、熱履歴などで変化する物理量です。組織観察では見落とされがちな基質固溶体の溶質濃度や欠陥密度の変化に敏感なため、平衡固溶度の決定や、時効、焼なましなどの熱処理過程の研究に ρ 測定が多用されています。透過電子顕微鏡(TEM)やアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP-FIM)など微細組織観察法と、回折現象を利用した組織解析手法(電子線, X線, 中性子回折とそれらの小角散乱)が常識的な手段となった現在で

も ρ 測定が続けられているのは、かなり大きな体積の平均値を測っているにもかかわらず、伝導電子の散乱が微細組織や構造の変化に非常に鋭敏なためです⁽¹⁾。このように比抵抗は格子欠陥や溶質濃度に敏感ですので、時効を含む熱処理に伴う相変態挙動を検討する上で有用で、比較的容易な測定方法として利用されています。ここでは、比抵抗の測定法について簡潔に説明をさせていただき、その測定法について「難しくなさそう」、「一度試してみたい」と思っていたかのような説明を目指しています。さらにチタン合金を用いた比抵抗(抵抗率)測定の例示も説明させていただき、この測定法の理解する一助としていただければと思っています。

金属および合金に関する比抵抗の基礎的な解説は⁽²⁾⁽³⁾小松先生らによってすでに行われていますので、ご興味ある読者の方々は読みいただければと思います。

2-4-2 電気抵抗測定法

電気抵抗を測定する方法としては、接触させて測定する方法と非接触で測定する方法があります。ここでは、「接触法」として「2端子法と4端子法」と「2探針法と4探針法」、非接触法として「渦電流法」について、簡潔に説明を行うこととします。

2-4-2-1 2端子法と4端子法

ここでいう「端子」とは測定試料に電極部分を作製するか、または測定用リード線を何らかの方法(溶接・はんだ付け・かしめなど)でその試料に電氣的・機械的接合した部分とします。電極を作製する場合は、測定試料と共材で作製すること、少なくとも測定試料の溶媒金属を用いて作製することが望まれます。作製された電極端子を測定試料に接合する場合

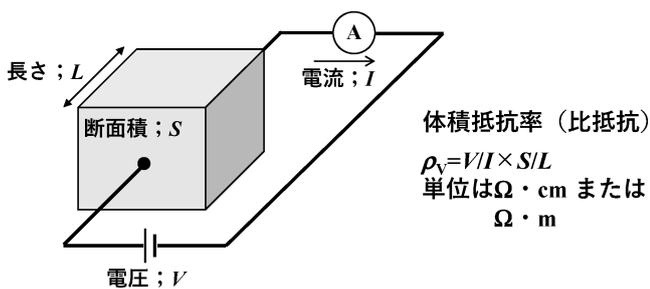


図1 体積抵抗率(比抵抗)(ρ_v)は試料抵抗(R_v)に試料の断面積(S)を掛けて、その長さ(L)で割って求めます。もちろん、試料抵抗は(R_v)は試料に直流電圧(V)を印加して、試料の直流電流(I)を測定し、その電圧を測定電流で割ることで求めます。

* 関西大学化学生命工学部; 教授(m-ueda@kansai-u.ac.jp)

** 株式会社日本スベリア社; 常任顧問(〒561-0894 豊中市勝部1-9-15 hikoik@kansai-u.ac.jp)

Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties

2-4 Measurement and Analysis of Electrical Properties; Masato Ueda* and Masahiko Ikeda**(*Kansai University, Suita. **NIHON SUPERIOR., CO., LTD, Suita)

Keywords: electrical resistance measurement, electrical specific resistivity, direct current four-probe method, direct current four-terminal method, eddy current method

2024年4月2日受理[doi:10.2320/materia.64.101]

はスポット溶接で行い、特に電圧端子である場合はスポット溶接で生じるスポット痕(打痕)が電圧端子の中心でなく、左右の各一か所のできるように接合する必要があります(図2)。

2端子と4端子の違いは、電極として電流端子と電圧端子を共用するか、独立させるかの違いです。2端子および4端子法の例を図3に示します。一般に測定する値が低抵抗測定の場合、普通は無視してよい接触抵抗を含んでしまい、これが誤差となって正確な測定ができません。より精密な抵抗値測定が高まっている中、このプローブピン2本を同じ接点にコンタクトすることにより、電流と電圧を別々に測定する4端子測定を可能にしています(4)。

まず、2端子法について説明を進めます。図4(a)にその回路と(b)に等価回路を示します。回路の R_S は測定試料の抵抗、 V は電圧計、 A は電流計、等価回路の $R_1(=R_{1C}+R_{1L})$ と $R_2(=R_{2C}+R_{2L})$ は測定試料とリード線との接触抵抗およびリード線の配線抵抗を表しています。もちろん、電圧計で測定できるのは電圧 V であって、抵抗 R ではありません。各々の抵抗で生じる起電力を V_S 、 V_1 および V_2 として、直流回路の電流を I とすると、各抵抗値は $R_S=V_S/I$ 、 $R_1=V_1/I$ および $R_2=V_2/I$ で算出できます。従って得られる抵抗値は試料抵抗と測定試料とリード線との接触抵抗およびリード線の配線抵抗の合算値、 $R_S+R_1+R_2$ となります。した

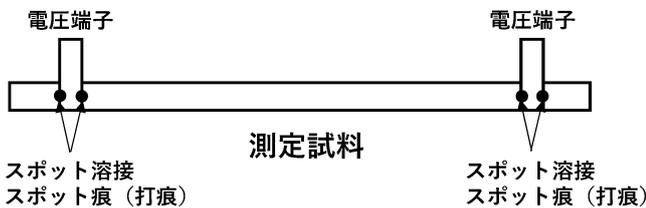


図2 4端子法の測定試料外観。電圧端子は測定試料の共材または原料金属(例えば、チタン合金であれば、工業用純チタン)の板材を測定試料にスポット溶接で接合しています。

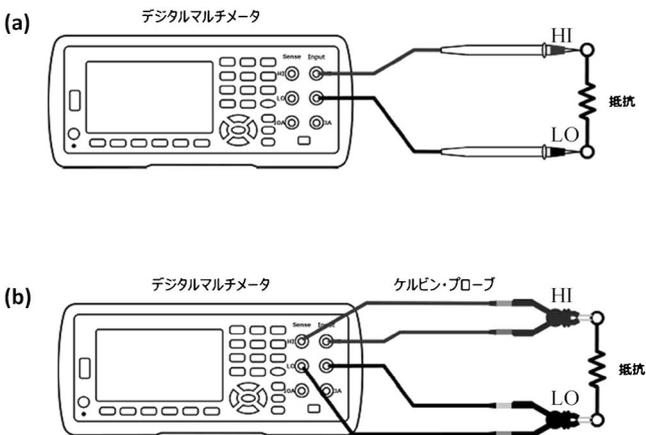


図3 デジタルマルチメータを用いた電気抵抗測定の実例イラスト。(a)直流2端子法と(b)直流4端子法を示しています。ケルビン・プローブは低抵抗測定を正確に行うための4端子測定を行う端子です。

がって、 $V=V_S+V_1+V_2=I\times(R_S+R_1+R_2)$ であり R_1+R_2 の抵抗値より R_S の値がわずかに大きい場合は R_1+R_2 の抵抗値は R_S に対して無視できず、正確な R_S の値は測定できません。 R_S の値を正確に測定できるのは、つまり $V=I\times R_S$ となるのは R_1+R_2 の抵抗値より R_S の値が非常に大きい場合のみです。したがって、 R_S の値が小さい場合は、測定法として適切なものを選択する必要があります。その方法の代表的なものが4端子法になります。

4端子法の回路とその等価回路を図5(a)および(b)に示す。 $R_1(=R_{C1C}+R_{C1L})$ 、 $R_2(=R_{C2C}+R_{C2L})$ 、 $R_3(=R_{V1C}+R_{V1L})$ および $R_4(=R_{V2C}+R_{V2L})$ は電流端子および電圧端子が持つ測定試料とリード線との接触抵抗およびリード線の回路抵抗を表しています。電流回路と電圧回路が並列回路となっているため、電圧計で測定している起電力は、測定試料と電圧測定

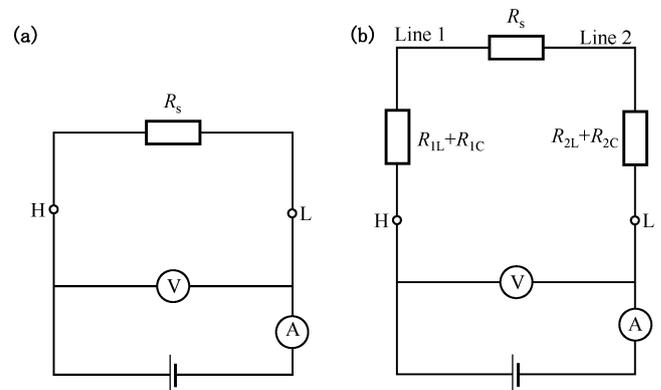


図4 直流2端子法の(a)回路と(b)等価回路。 R_S は試料抵抗です。等価回路の R_{1L} 、 R_{1C} および R_{2L} 、 R_{2C} はおののLine1の回路抵抗および試料との接触抵抗、Line2の回路抵抗および試料との接触抵抗を示しています。 V は電圧計、 A は電流計を示しています。

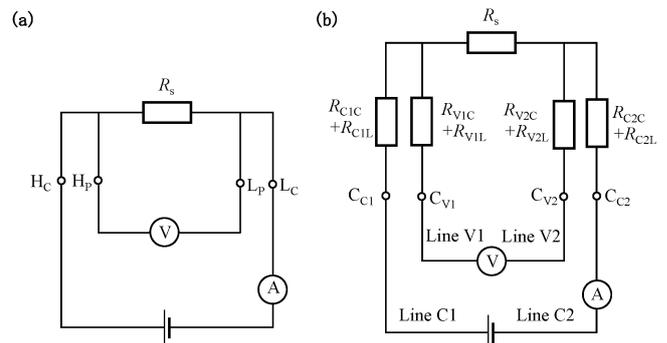


図5 直流4端子法の(a)回路と(b)等価回路。 R_S は試料抵抗です。等価回路の電流回路(Line C)の回路1(Line C1)の回路抵抗(R_{C1L})と試料との接触抵抗(R_{C1C})および電流回路の回路2(Line C2)の回路抵抗(R_{C2L})と試料との接触抵抗(R_{C2C})を示しており、さらに、電圧回路(Line V)の回路1(Line V1)の回路抵抗(R_{V1L})と試料との接触抵抗(R_{V1C})および電圧回路(Line V)の回路2(Line V2)の回路抵抗(R_{V2L})と試料との接触抵抗(R_{V2C})を示しています。 V は電圧計、 A は電流計を示しています。4端子法測定では、電流回路抵抗の影響を受けずに試料抵抗、 R_S の測定が可能となります。

回路に関係する R_3 と R_4 のみです。一般的に電圧計の内部抵抗は非常に高いために、電圧測定回路の電流は非常に小さくなり、その電流で R_3 および R_4 で生じる起電力も極めて小さくなり、電圧計では R_S によって生じる起電力 V_S のみを測定していることになり、電流計の測定値 I を用いて、 V_S から $V_S/I=R_S$ で試料の抵抗値 R_S が算出できます。つまり、低抵抗試料の抵抗値を測定する場合は4端子法で行うべきであることが理解できると思います。

さらに測定精度を向上させるためには、異種金属間で生じる浮遊熱起電力の影響を対処する必要があります。浮遊熱起電力について以下に説明します。ループを構成するように2本の異なる金属導体を接続し、接合部の一方を他方より高温にするとループに電流が流れます。電流の大きさは、2本の金属の種類と接合部の温度差に依存します。ループを開くと熱起電力による電圧が開放端に現れます。この現象もまた、2つの金属の種類と接合部の温度差に依存します。この現象が浮遊熱起電力です。小さな電圧を測ろうとすると、熱によるこの起電力は読み取り誤差となることが多いです。

その浮遊熱起電力をキャンセルするための方法はいくつかありますが、我々が良く利用しているのは、回路電流の方向を変えて測定試料の起電力を測定し、その値の和を2で割った値を用いて測定試料に生じた起電力として採用するという方法です。生じている浮遊熱起電力は測定時間が短時間であれば大きく変化しないと考え、電流方向を変えることで、浮遊熱起電力がプラスで働いている場合の測定起電力とそれがマイナスで働いている場合の測定起電力が得られることとなります。それらの値の和で浮遊熱起電力は ± 0 となり、測定試料に起電力の倍の値となるので、その半分の値が測定試料の起電力となります。直接浮遊熱起電力を測定する方法として「回路電流オン・オフ法」があります。電流をオフにした場合でも試料抵抗の温度が変化しないとすると、オフ時に測定できる電圧は浮遊熱起電力に由来するものとなり、オンにした時の試料抵抗に電圧からオフ時の電圧を引いた値が、試料抵抗で生じた電圧となります。

2-4-2-2 2探針法と4探針法

この方法は2端子法・4端子法とほぼ同じですが、電極を作製したり、リード線を測定試料に接合したりせず、針状の電極を測定試料に押し当てて、一定電流を流して電圧を測定し、その電圧を回路電流で割ることで抵抗を得るという方式になります。探針法の理解を深めるために図6⁽⁵⁾に4探針プローブの一例の写真を示します。探針プローブと測定試料間の接触抵抗を低減するために荷重が不足しないようにする必要があります。例えばプローブに与える荷重を担うバネの変更や材質変更(ステンレス鋼製など)があります。先端形状をアール・ニードル・フラット・逆円錐・三角錐・クラウンなどがあり、測定物によって変更が必要です。例えば図7に示すような、アール、フラット(円柱)、ボール、ニードルがあり、各サイズとバネ圧が設定されており、電極素材としてはタングステンカーバイドやオスミウム合金



図6 4探針プローブの一例(写真)を示しています。

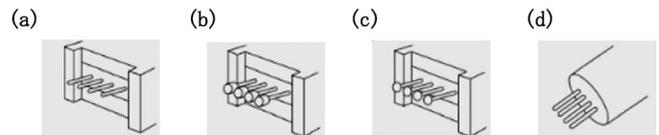


図7 探針法に用いられているプローブ形状と材質の例を示します。

- (a) 標準プローブ JIS K 7194対応; ピン間; 5 mm, ピン先; $\Phi 0.35$ mm, バネ圧; 210 g.
- (b) 不均一サンプル用; ピン間; 5 mm, ピン先; $\Phi 2.0$ mm, バネ圧; 240 g.
- (c) 柔らかいサンプル用; ピン間; 5 mm, ピン先; $\Phi 2.0$ mm, バネ圧; 130 g.
- (d) 小さいサンプル用(薄膜); ピン間; 1.5 mm, ピン先; $\Phi 0.26$ mm, バネ圧; 70 g.

などが採用されています⁽⁶⁾。さらに、先端の材質や表面改質も必要となります。例えば、電気的性能を向上する、具体的には許容電流値を大きくするために金メッキにカーボンナノチューブを含有させる方法があります⁽⁷⁾。

2探針法では、測定試料に探針(電極)を接触させ、直流電圧を加えて電流を流して、抵抗率をこの時の探針間の電圧 V と電流 I を用いて求めます。図8(a)に2探針法の回路と(b)に等価回路を示しています。 R は探針間の抵抗、 R_{L1} は電源と探針Aをつなぐ導線の抵抗と探針Aの抵抗を合わせた抵抗、 R_{L2} は電源と探針Aをつなぐ導線の抵抗と探針Dの抵抗を合わせた抵抗、 R_{C1} は探針Aと測定試料との接触抵抗、 R_{C2} は探針Dと試料との接触抵抗を表しています。2探針法では探針にも電流が流れるので、電圧 V には R での電圧降下 V_R だけでなく、 R_{L1} での電圧降下 V_{L1} 、 R_{L2} での電圧降下 V_{L2} 、 R_{C1} での電圧降下 V_{C1} 、 R_{C2} での電圧降下 V_{C2} も含まれます。すなわち

$$V = V_R + V_{L1} + V_{L2} + V_{C1} + V_{C2} \quad (1)$$

したがって、 V と I から求められる抵抗率は V_{L1} 、 V_{L2} 、 V_{C1} 、 V_{C2} による誤差が含まれることになります。このために、正確な抵抗率を必要とする場合にはこの2探針法を使用することはできません。

読者の方々が良く利用されているハンディなデジタルマルチメータやテスタなどの簡易的な測定器に利用されています。これらについて「2端子法」の範囲に入れて説明されている解説も多いです。

4探針法は、4端子法と同様に電流の探針と電圧の探針があり、それを一直線上に等間隔で測定試料に押し付けて、電

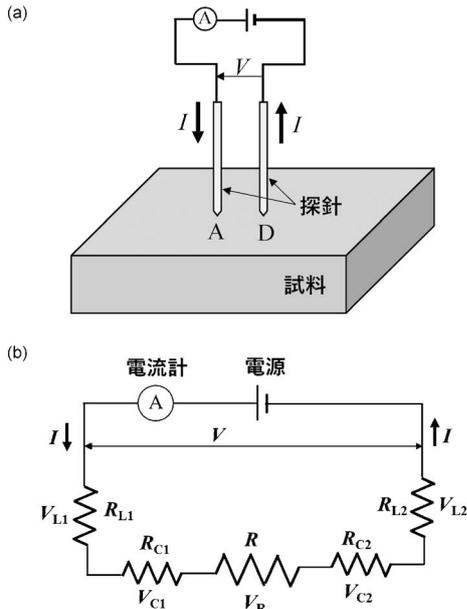


図8 (a) 2 探針法の回路と (b) 等価回路. 等価回路の R は試料抵抗, R_{L1} と R_{L2} は回路抵抗 (具体的には配線抵抗と探針部分の抵抗) で R_{C1} と R_{C2} は探針と試料間の接触抵抗を示しています.

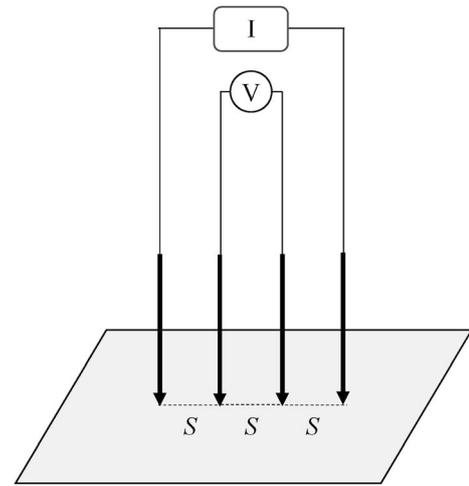


図9 4 探針法によるシート抵抗を求めるための測定の様式図. S は探針間距離を示しています.

圧探針間の起電力を測定し, 通電電流でそれを割って, 抵抗となります.

この 4 探針法では, シート抵抗 (表面抵抗率) と比抵抗 (抵抗率) が測定できます. シート抵抗 (表面抵抗率) (ρ_s) と抵抗率 (比抵抗) (ρ) の関係は, $\rho_s = \rho/t$ となります. t はシート厚です.

まずシート抵抗の測定・算出方法について説明します. 図 9 にシート抵抗を求めるための測定方法を示しています. 図中の I は定電流直流電源, V は電圧計, S は探針間距離となり, シート抵抗 (表面抵抗率) ρ_s は $\rho_s = (V/I) \times RCF$ で表され, その単位は Ω/\square , Ω/sq と記述され, オーム/スクウェアと読みます. このように記述する理由は抵抗値 Ω と区別するためです. RCF は抵抗率補正係数 (Resistivity Correction Factor) です. ここでは詳しくは述べませんが, その詳細については参考文献 (8) でご確認ください. 表面抵抗値は, 表面に電流および電圧用電極を置いて, その電圧電極間の起電力 (V) を測定し, それを通電電流 (I) で割ること (つまり V/I) で求められます.

図 10 は電流探針に生じる電界を模式的に描いたものです (8). このように電場には広がりがあるので, 試料形状や測定位置によっては, 例えば試料が小さい場合や試料の端で測定している場合は (試料の端から 5 cm 以上離す必要があるという報告もあります (9)). 電場の自由な広がりが抑制され, 電界エネルギー分布が変化し, そのエネルギー分布の最高値が増加し, その結果として抵抗値が高い値となります. したがって, シート抵抗 (表面抵抗) を測定する場合は, 試料形状 (長方形, 円形), サイズ, 測定位置から抵抗率補正係数 RCF を求める必要があります. 一般的には, 測定装置, 例

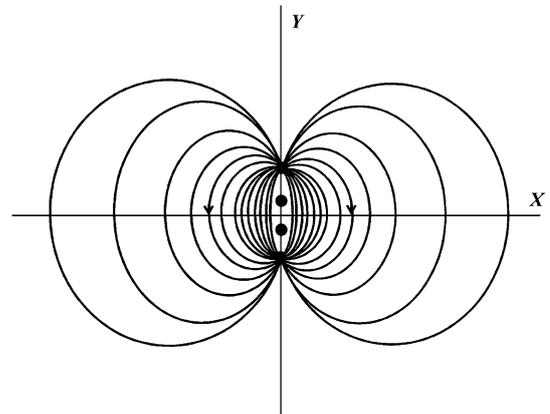


図10 4 探針法の電流端子に生じる電界の様式図.

えば高精度高機能抵抗率計 ロレスター GP (三菱化学製) (10) などがあり, それにその演算ソフトウェアは組み込まれており, 試料形状, サイズ, 測定位置をその装置に入力することで自動的に RCF を算出し, それを用いてシート抵抗や抵抗率を表示するようになっています.

強磁性材料では強磁性の担い手である局在スピン (d スピン) 間の相互作用はこの d スピンと伝導電子 (s 電子) との間の交換相互作用 ($s-d$ 交換相互作用) によって媒介されています. 電気伝導の立場からいうと, 電気伝導の担い手は s 電子で, この s 電子と局在した d 電子との間の交換相互作用は s 電子を散乱し電気抵抗の増大の原因になります. これを磁気抵抗と呼んでいます.

金属純度の指標として残留抵抗比 (Residual Resistance Ratio; RRR) を用いることがあります. RRR は, 物質の抵抗率を高温 (具体的には室温, 例えば 300 K) と低温 (液体ヘリウム温度, 4.2 K) の 2 点で測定し, その比をとることで定義されます. RRR は, 物質の抵抗率の温度依存性を評価するための指標となり, 金属の不純物および欠陥の少なさを, 残留抵抗の低さを表す指標となります. 通常, RRR は以下の式

(2)で表されます。

$$RRR = R_{300\text{K}} / R_{4.2\text{K}} \quad (2)$$

式(2)から、 RRR の値が大きいくほど、物質が高品質であると評価されます。 RRR は、特に超伝導体や金属材料の品質評価、純度の確認において重要なパラメータとなります。

前述したように強磁性材料では磁気抵抗が生じます。磁気抵抗とは、電界に対して垂直方向に磁界をかけると、磁界の強さ(磁束密度) B の二乗に比例した抵抗率(比抵抗) $\Delta\rho$ が現れる現象です。低温では磁気抵抗が不純物による抵抗より大きくなり、見かけの RRR は実際のものより低くなることになります。強磁性材料では、電気抵抗の測定前に消磁を行う必要があります。また通電電流による電流磁場の影響も考慮する必要がありますので、通電電流を100 mA以下にすることが重要です。もちろん地磁気の影響も無視できません。例えば、地磁気内で消磁する場合と地磁気を消した状態で消磁した場合で測定される抵抗が異なることも知られています⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

2-4-2-3 渦電流法⁽¹⁴⁾

金属材料を非破壊で、非接触(厳密には非接触ではないかもしれませんが)で導電率(電気伝導度)を測定する方法として代表的な測定方法が渦電流方法です。

渦電流法の測定システムは、電磁誘導作用により発生する渦電流を利用することにより、抵抗率の測定を行います。渦電流とは、導体を通る磁束が変化するとき、電磁誘導(レンツの法則)によって導体内に生じる渦状の電流のことです。図11のようなプローブ構造で、一定のギャップで両面(上下)に配置した対となるプローブコア(磁性体)があり、そのプローブコア間に、高周波電流を負荷することで磁束を発生させます。この構造は非接触片面プローブにも対応しています。

変化する磁束のギャップ間に導電試料を挿入すると、それに渦電流が発生します。このとき、渦電流は電磁誘導(レンツの法則)によって磁束の変化を妨げる向きに流れます。試料に渦電流が流れることにより、試料内で電力損失が生じます。電力損失に比例した形で、高周波を発生している回路内の電圧が減少します。回路内の減少した電圧を検出します。検出したその電圧と試料の抵抗は反比例の相関関係にあります。

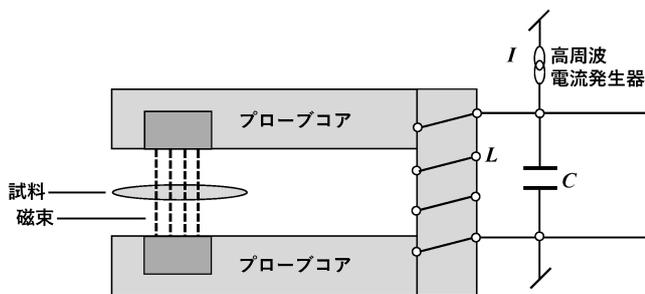


図11 渦電流法測定のためのプローブユニット。上下にプローブコアがあり、そのコア間に高周波電流を印加することで、コア間に挿入されている試料に渦電流が生じます。試料の抵抗は測定される電流値に反比例します。

この反比例の関係から、予め既知の抵抗値をもった校正試料を使用して検出される電圧と抵抗率の校正カーブ(計算式)の作成を行います。作成した校正カーブを使用して、未知の抵抗サンプルより検出した電圧から抵抗率を導き出します。

一般的には導電率(σ)の単位は S/cm となります。導電率(σ)と比抵抗(ρ)の関係は、導電率(σ) = 1/比抵抗(ρ)となります。IACSは international annealed copper standard で、297 K (20°C)での標準焼鈍軟銅の体積抵抗率、17.241 nΩmにける導電率(5.8001 × 10⁷ S/m)を100%IACSとして、相対的に導電率を与えることができます。この%IACSは渦電流法で測定された導電率の単位として用いられています。原則として測定前に標準試料でキャリブレーションすることが必要です。また、ある程度の温度変化は装置で補正できますが、原則室温での使用が望まれます。また、表面被覆についても影響が出る場合があるので、それに関連してのキャリブレーションを行う場合もあります。被膜が存在する場合、次に挙げるような影響が考えられます。(1)信号の減衰：非導電性の被膜は渦電流の発生と伝播を妨げるため、信号の強度が減衰します。このため、測定される導電率が実際の値よりも低くなる可能性があります。(2)信号の位相変化：渦電流法は、信号の位相も測定することができます。被膜の厚さや性質に応じて渦電流の信号の位相が変化し、これが導電率の評価に影響を与えることがあります。(3)周波数依存性：渦電流の深さは周波数に依存します。高周波数で測定する場合、渦電流は表面近くに集中するため、被膜の影響が大きくなります。逆に低周波数で測定する場合、渦電流はより深いところまで届くため、被膜の影響は相対的に小さくなります。被膜厚との相関関係があるので、導電率が明確な試料に被膜厚さの異なる被膜付き試料を作製し、その試料を用いて渦電流法の測定器のキャリブレーションをすることで、被膜付きの試料の導電率は比較的高い精度で導電率が測定できることになります。この導電率測定法は膜厚測定方法にも利用できます。先ほど説明したように、被膜の厚さと渦電流法で測定される抵抗値に相関関係がありますので、事前にその校正曲線を作成しておくことで、膜厚測定が可能となります。

2-4-2-4 電気抵抗測定例；直流4端子法で2定点温度(77 K, 300 K)での電気抵抗測定について(実施例)

これまで、いくつかの代表的な電気抵抗測定法についての説明を行ってきました。ここでは、チタンおよびチタン合金の電気抵抗測定の実例について、電気抵抗測定では重要な2定点温度、具体的には300 Kと77 Kでの測定法について説明を行います。

関西大学の上田が使用している2定点温度測定および引張変形時の電気抵抗測定システムを図12(a)に、測定試料を各々図12(b)、および(c)に示します。定電流直流電源で回路に通電し、試料に生じた起電力をデジタルマルチメータで測定しました。試料に生じる浮遊熱起電力は、回路電流の通電方向を反転させることで消去しました。具体的には前述したように、反転前の通電電流で試料の起電力(V_1)を測定

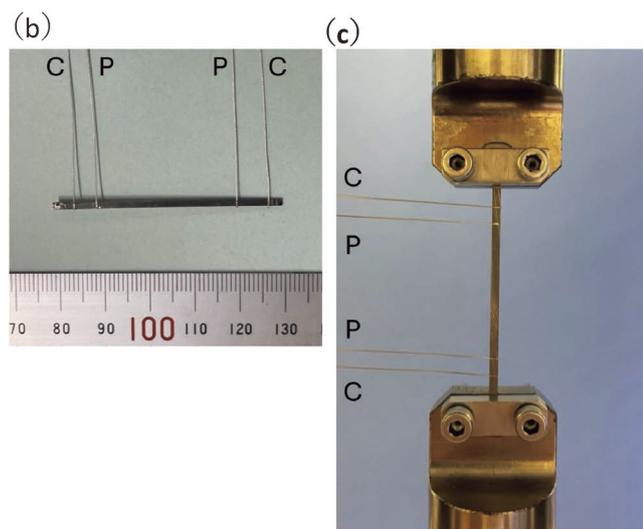
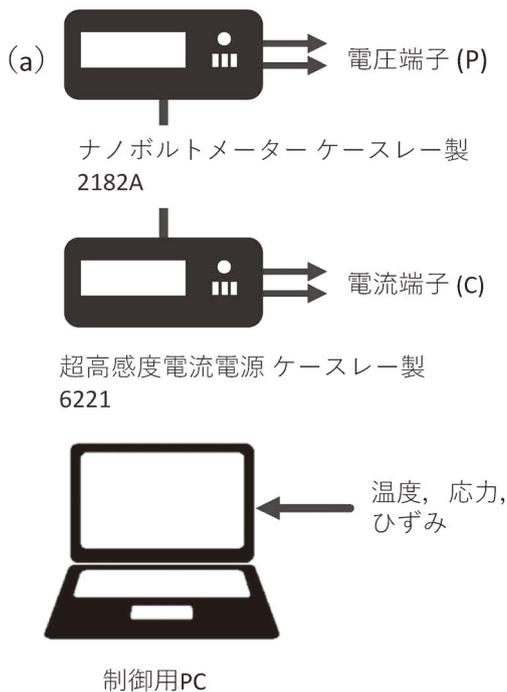


図12 (a) 電気抵抗測定システム(電流計; 超高感度電流電源 ケースレー製6221, 電圧計; ナノボルトメーター ケースレー製2182A, 制御用 PC; 温度・応力・ひずみ制御用), (b) 電気比抵抗(抵抗率)測定試料(フラットバー), (c) 引張試験時の電気抵抗測定. 電気抵抗測定部の寸法例: 1-2×1-2×50 mm, リード線: Mo ワイヤ(線径 0.3 mm)や SUS304ワイヤー(線径 0.5 mm)など.

し, 速やかに通電電流を反転し, その状態で試料の起電力 (V_2) を測定します. 次に $(V_1 + V_2)/2$ で, 浮遊熱起電力を消去した試料の起電力を求めました. 試料の起電力測定, 通電電流の反転等などの測定制御は GP-IB を用いてパーソナルコンピュータで実施しました. さらに, 測定結果を解析するためにも同パーソナルコンピュータを用いました.

試料(図12(b))はチタン材料で, リード線はステンレス鋼線を用いています. 試料(図12(c))もチタン材料でリード線

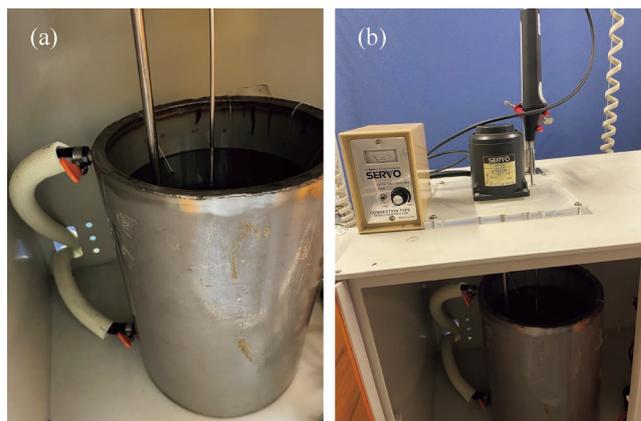


図13 (a) 室温近傍の電気抵抗測定に使用したオイルバス; 2重構造ステンレス鋼製容器の内壁・外壁間に精密恒温水循環装置を用いて水を循環させることで容器の温度を制御. 容器内には絶縁性ならびに発火点が高く, 熱容量の大きなジメチルポリシロキサンを dimethylpolysiloxane) を使用, (b) オイルバス温度測定用デジタル温度計, ジメチルポリシロキサンの攪拌用定速モータおよび取付架台.

は試料(図12(b))と同じくステンレス鋼線を用いています. リード線と測定試料はスポット溶接で接合をしています. チタン合金にはチタンに対して拡散係数の小さいモリブデン線や工業用純チタン線をリード線として用いる場合もあります.

300 K 定点測定ためには 2 重構造のステンレス鋼製容器における内壁・外壁の間に精密恒温水循環装置で水を循環させることで容器の温度を制御しています(図13). 容器内には絶縁性ならびに発火点が高く, 熱容量の大きなジメチルポリシロキサン(dimethylpolysiloxane)を満たし, その中に試料を浸漬し電気抵抗を測定しました. そのオイルは十分に攪拌し, 温度の均一性を保持した. 温度変動は 0.01 K 以下です.

本測定システムでの結果については, 上田らによって発表された文献で確認できます⁽¹⁵⁾.

2-4-3 まとめ

本説明では, 金属材料の物性を調査するための電気比抵抗の測定法として, 直流電流を用いる 2 端子・4 端子法, 2 探針・4 探針法さらに非接触で電気抵抗(電気伝導度)から比抵抗に換算できる渦電流法について, できるかぎりわかりやすく説明することを心掛け, 実施例としてチタン合金の 2 定点温度(室温・液体窒素温度)での電気比抵抗の測定例を示しました. この説明をお読みいただいた方々に, 電気比抵抗の測定で金属材料の物性を評価する方法として利用していただければと思っております.

文 献

- (1) P. L. Rossiter: The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge Science Press, (1986), xiii.

金属材料の結晶粒超微細化と高性能化を 実現する高圧スライド加工 (HPS : High-Pressure Sliding)法の開発

瀧 沢 陽 一^{*1)} 湯 本 学^{*2)}

1. 緒 言

金属材料の結晶粒径はホールペッチ則に従った強度向上に加え、水素貯蔵性、水素透過性、電気伝導性、生体適合性等、様々な機能性向上にも影響を及ぼすと言われている。すなわち、既知の材料であっても従来得られなかった結晶粒径に制御できれば、未開拓領域に踏み込んだ特性を活用できるものと期待される。

材料の結晶粒を1 μm以下に超微細化する方法として巨大ひずみ加工 (SPD : Severe Plastic Deformation) 法が知られている⁽¹⁾。代表的な SPD 法としては ECAP (Equal-Channel Angular) 法、ARB (Accumulative Roll Bonding) 法、HPT (High-Pressure Torsion) 法が挙げられる。結晶粒が超微細化された材料は優れた特性が発現することが報告されている。しかし、一方で、従来の SPD 法では試料サイズや均質性などに課題があり、実用に至った例はほとんどない。このような背景の中、SPD による結晶粒超微細化技術を実用可能サイズで実現できる新たな技術の開発が望まれていた。

2. 開発経緯と開発技術

(1) 開発の背景

Ni 基超合金は航空機エンジンや発電機などに用いられる耐熱材料である。高温耐食環境においても優れた性能を発揮する反面、極めて難加工な材料である。

当社では Ni 基超合金製エンジン部品の熱間鍛造や機械加

工を行っているが、成形荷重が大きく鍛造金型の摩耗が激しいことから、ばらつきの大きな粗形状の鍛造品となってしまふ。機械加工においても機械加工取代が過大となることから、コスト低減が大きな課題となる。当社は、Ni 基超合金の低荷重かつ高精度成形を実現すべく、超塑性成形を利用する研究開発に取り組んだ。超塑性とは、特定のひずみ速度や温度条件下で得られる現象で、小さな力で大きな伸びを得ることができる。主たる変形メカニズムは粒界すべりで、400%以上の“超”塑性変形が超塑性と定義される⁽²⁾。超塑性は結晶粒径が細かいほど低温/高ひずみ速度で発現する。そこで当社は、超塑性成形に用いる Ni 基超合金の結晶粒を超微細化する技術として高圧スライド加工法の実用開発に取り組んだ。

(2) 高圧スライド加工法の開発

まずはじめに、代表的な Ni 基超合金であるインコネル 718 の結晶粒を超微細化できるのか、高強度合金や脆性材料への適用が可能な SPD 法である高圧ねじり加工 (HPT : High-Pressure Torsion) 法を用いて評価を行った。実際に結晶粒を 100 nm ほどに超微細化することに成功し、400%を超える超塑性現象の発現を確認した⁽³⁾。これより、SPD 法がインコネル 718 にも適用可能であることが示された。しかし、HPT 法は原理上、円板状試料やリング状試料への適用に限られ、また回転中心からの半径距離によって導入できるひずみ量が異なるため、均質性の確保や実用試料形状への適用が困難で、さらには大型化が課題となった。そこで、板材や棒状試料への SPD 加工が可能な高圧スライド加工法 (HPS : High-Pressure Sliding)⁽⁴⁾に着目し、HPS 法を考案した九州大学のグループとともに HPS 技術の実用化に取り組んだ⁽⁵⁾。HPS 法の模式図と断面図を図 1 に示す⁽⁶⁾。

HPS では片方向にスライド加工する場合を 1 パスとし、必要に応じ往復方向に複数パス繰り返してひずみを大量導入することができる。

* 長野鍛工株式会社

1) 技術統括本部長 2) 技術部長

Development of High-Pressure Sliding Process for Grain Refinement with Enhanced Properties in Metallic Materials; Yoichi Takizawa and Manabu Yumoto (Nagano Forging Co., Ltd.)

2024年10月25日受理 [doi:10.2320/materia.64.108]

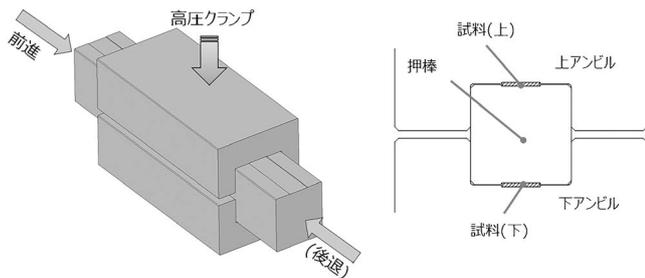


図1 HPS法の模式図と断面図⁽⁶⁾。

導入できるひずみ量 ϵ は式(1)にて示される⁽⁴⁾。

$$\epsilon = \frac{X}{\sqrt{3}t} \quad (1)$$

ここで、 X はスライド量、 t は試料厚さである。導入ひずみは X に比例して増えることになる。一定量を超えると得られる特性は概ね飽和して安定化するため⁽³⁾、その領域までひずみを導入することが加工条件の目安となる。

(3) 結晶粒微細化された材料の特性

図2(a)にHPS加工前の光学顕微鏡組織(左)とHPS加工によって超微細化したインコネル718のTEM組織(右)、(b)に応力-ひずみ曲線を示す。結晶粒はHPT加工と同様に100 nmほどに超微細化され、1073 Kの引張試験では400%を超える超塑性特性が確認された⁽⁷⁾。

すなわち、高温引張試験と同等条件にて鍛造成形すれば、超塑性特性を利用した低荷重高精度成形が達成できることが見込まれ、HPS加工は超塑性成形のための超微細化技術として有効であることが確認される。なお、超塑性成形に関する取り組みについては、日本塑性加工学会の解説論文⁽⁶⁾に詳

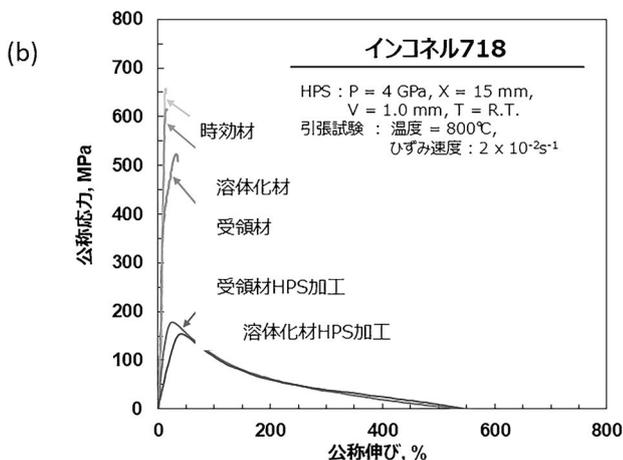
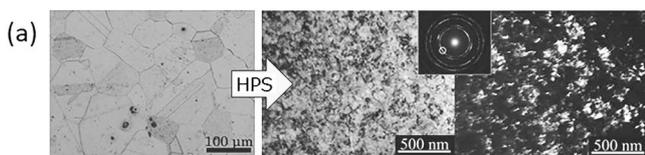


図2 HPS加工したインコネル718の(a) TEM組織と(b) 応力-ひずみ曲線⁽⁷⁾。

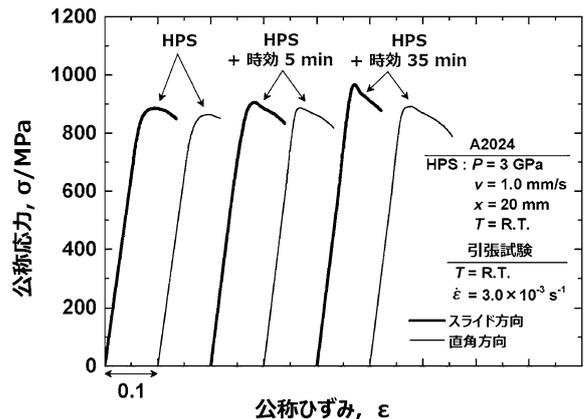


図3 HPS加工および続けて時効処理を行ったA2024アルミニウム合金の室温引張試験の結果⁽⁸⁾。

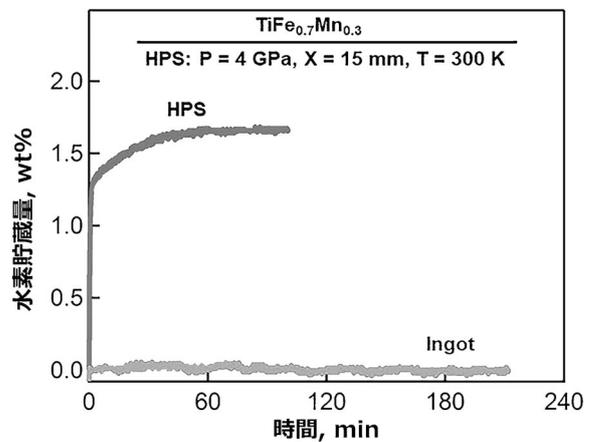


図4 HPS加工したTiFe_{0.7}Mn_{0.3}の水素貯蔵特性。比較としてインゴット(铸造)材の結果を含む⁽⁹⁾。

細をまとめている。

ところで、超微細化された材料は高温域では超塑性現象が発現するのに対し、常温域ではホールペッチ則に従って高強度化する。図3には、HPS加工したA2024アルミニウム合金(超ジュラルミン)とさらに続けて時効処理を施した同合金の常温引張試験における応力-ひずみ曲線を示す⁽⁸⁾。A2024合金はHPS加工と時効処理を組み合わせることで1 GPaに迫るほどに高強度化されている。

HPS加工した材料は、機能性の向上についても期待される。図4はTiFe(Mn)合金における水素貯蔵試験の結果である⁽⁹⁾。HPS加工した場合、铸造ままのインゴット材に比べて水素貯蔵性が向上していることが確認される。

SPD法に関する研究成果は2023年7月、8月号のMaterials Transactionsで特集号が編集され、これらを総括したオーバービュー論文⁽¹⁰⁾が別途公表されている。HPS法とは異なる方法であってもHPS法によって加工すれば、強度・延性をはじめ種々機能特性についても同様の結果が得られるものと期待される。

3. 応用技術の開発

(1) 大判板材料の結晶粒微細化

当社が開発した 500 ton 容量の大型装置を用いた場合であっても適用できる試料サイズはインコネル718等の高強度材料で 10 mm×100 mm 程度、強度の低い材料であっても 50 mm×100 mm 程度の面積で板厚は～数 mm 程度の小片である⁽⁵⁾。このため、製品サイズは極めて限定されることになる。そこで、産業技術総合開発機構(NEDO)の戦略的基盤技術高度化支援事業(プロジェクト委託型)のもとさらに HPS 技術の開発を進めた。HPS 加工技術を活かしたまま試料の大型化が実現できる方法として逐送 HPS (IF-HPS: Incremental Feeding HPS)法を開発した⁽¹¹⁾。

IF-HPS 法では試料拘束のための溝を有しない平らな金型を使用し、HPS 加工とその後の試料送りを必要回数繰り返す、最終的には大面積に亘る加工とこれに伴う微細粒化を可能とした。溝がないことで材料の側面方向の拘束条件は弱まり、ひずみ導入量は少なくなるが、不足分についてはスライド量を増やして補うことになる。IF-HPS 法に関する詳細は、別途オーバービュー論文⁽¹²⁾でまとめている。

(2) 棒材、パイプ材の結晶粒微細化

HPS 法は板材の結晶粒微細化に留まらず、棒状試料の結晶粒微細化も可能である。HPS 法では上下金型の中央合わせ部近傍にひずみが集中する。このため、棒状試料への適用では均質性が課題となるが、合わせ位置を上下方向にずらすか、もしくは長軸回りに回転させることで試料全体の均質化を実現した。この HPS 加工技術を Multi-pass HPS (MP-HPS) と称し⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、これより、 $\phi 16$ mm の棒状インコネル 718 の結晶粒微細化を可能とした。

また、パイプ状試料についても棒状試料と同様に MP-HPS を行うことで全体的に均質に組織微細化をすることができた。マンドレルを固定して上下金型がスライドする方式とマンドレルがスライドしてひずみを導入する方法に取り組み、いずれも MP-HPS 加工を行うことで、改質に成功した⁽¹⁵⁾。

(3) 粉末材料の固化と結晶粒微細化

HPS 法は粉末試料にも適用可能である。純アルミニウム粉末を HPS 加工し、固化成形と同時に結晶粒微細化を行い、強度とともに電気伝導率の向上を図った事例を論文公開している⁽¹⁶⁾。

4. 特許および将来展望

本開発にかかわる特許は特許第 6353753 号、特許第 6353754 号をはじめこれまでに 7 件登録されている。

HPS 法は大量ひずみの導入で結晶粒を超微細にする技術である。金属・合金の初期状態に依存せず結晶粒超微細化が可能で、微細化された材料は上述の通り様々な特性向上に効果的となる。

IF-HPS 法ではこれまで最大 200 mm×300 mm サイズの材料改質に成功しているが、理論上は半無限に長手方向に拡大可能である。今後、より大きな材料の結晶粒超微細化技術としてブラッシュアップし、HPS 材の社会実装を実現すべく、研究開発に取り組んでいきたい。

HPS 法による材料改質で依頼試験を多数受けている。各種専門分野の研究開発に協力し、学術の進歩や社会実装に貢献できることを願っている。

本技術は関東経済産業局の戦略的基盤技術高度化支援事業および産業技術総合開発機構(NEDO)の戦略的基盤技術高度化支援事業(プロジェクト委託型)のもとで開発を行った。また、立上当初より多大なるご指導、ご協力を頂いた九州大学名誉教授の堀田善治氏にこの場を借りて厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) R. Z. Valiev, *et al.*: JOM, **58**(2006), 33-39.
- (2) T. G. Langdon: J. Mater. Sci., **44**(2009), 5998-6010.
- (3) Takizawa, *et al.*: Mater. Sci. Eng. A, **648**(2015), 178-182.
- (4) Fujioka and Z Horita: Mater. Trans., **50**(2009), 930-933.
- (5) Takizawa, *et al.*: Metall. Mater. Trans. A, **47**(2016), 4669-4681.
- (6) 瀧沢陽一, 堀田善治: ぶらすとす, **5**(2022-3), 137-142.
- (7) Y. Takizawa, *et al.*: Mater. Sci. Eng. A, **682**(2017), 603-612.
- (8) T. Masuda, *et al.*: Mater. Trans., **58**(2017), 1647-1655.
- (9) Z. Horita, *et al.*: Mater. Trans., **64**(2023), 1920-1923.
- (10) K. Edalati, *et al.*: Jour. All. Comp., **1002**(2024), 174667.
- (11) Takizawa, *et al.*: Metall. Mater. Trans. A, **49**(2018), 1830-1840.
- (12) Y. Takizawa and Z Horita: Mater. Trans., **64**(2023), 1364-1375.
- (13) Y. Tang, *et al.*: Mater. Sci. Eng. A, **748**(2019), 108-118.
- (14) Y. Tang, *et al.*: Mater. Lett., **300**(2021), 130144.
- (15) Y. Tang, *et al.*: Mater. Sci. Tech., **36**(2020), 877-886.
- (16) Y. Tang, *et al.*: Materialia, **14**(2020), 100916.

積層造形による患者適合型チタン製体内固定プレートの開発と製品化

角谷達也^{1)*} 植野高章^{1)**} 中野旬之^{1)***} 中島世市郎^{2)**}
 山口誠二^{1)****} 松下富春^{2)****} 福岡克典^{1)****} 北垣 壽^{2)*}
 北山青空^{3)*} 寺内俊太郎^{4)*}

1. はじめに

下顎骨は摂食や会話に不可欠の重要器官であるが、交通事故による骨折や腫瘍の切除等により顎骨が離断されると日常生活に支障が生じ、患者の下顎形状に適合するチタン製固定プレートをを用いて顎骨を修復する。従来、世界共通的に外科医が平板プレートを手術中に曲げ加工して用いるが、①形状精度が悪い、②繰返し曲げによる強度劣化、③曲げ加工に長時間を要するなどの問題があり、手術時間が長く、医師の疲労と患者の苦痛を犠牲にしている。また、修復後にプレートの破折や感染・露出等の不具合が生じ、再手術も多い。これらは既存固定プレートシステムの最重要の課題と言われつつも放置され、不具合対策も効果的な手立てがないままである。

2. 医工連携による開発目標の設定

上記の課題①～③の発生原因は、プレート供給側がチタン製展伸材にスクリュー穴を機械加工するにとどまり、3次元湾曲形状付与を医療現場に任せていることにあり、医療現場の課題に対する製作側の認識不足や治療側との意思疎通不足の結果でもある。筆者らは医工連携によるプレート開発に際し、工側はCT画像を基に下顎骨に適合するプレートを設計し、積層造形法による患者適合型プレートの方が上質のものになることを提案し、医側は積層造形品の品質および形状の信頼性の点で不安感を示したが、積層造形法によるGBR (Guided Bone Regeneration: 骨誘導再生法)用メッシュの使用経験⁽¹⁾により払拭された。また、工側は医側の情報提供

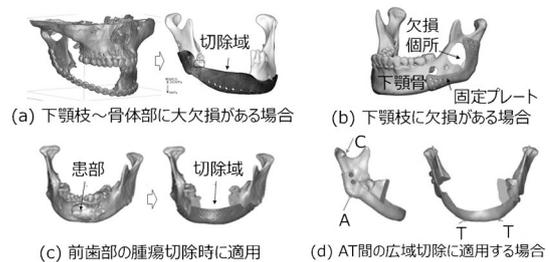


図1 下顎骨切除域の例とそのためのプレート設計。

により下顎骨疾患の種類と部位(図1)、プレートの寸法・形状精度、固定法などのプレート具備要件、術後の不具合対策への知識を吸収するとともに、図1の損傷例に適するプレートの設計・試作を行い、医側の改善指摘に改良策で応じ、使用可能と評価されて、プレート開発の不安が解消した。さらに、既存品では神経を避けて良好な骨質の箇所にスクリューを配置することに制約があること、移植骨や軟組織の固定が困難なこと、合併症対策に必要なプレート形状の変更ができないこと等の問題も明確になった。これらを解決するプレート設計技術と積層造形による製造技術の確立が本開発の目標である。

設計に医師の治療方針を反映することも必須事項であり、本開発では製作側の一次設計後に医師と設計者によるweb会議を開催し、一次設計案の修正や修正後の強度評価を行う。最終案に対する医師の承認を得て製造がスタートする。設計図の完成後10日以内の納品を開発目標とした。本稿では開発の概要および開発品の生産実績等について簡潔に紹介する。

3. 下顎骨/プレートの強度評価シミュレーターの開発

固定プレートの設計に際し、強度の支配因子を明確にし、また、完成したプレートの機械的安全性を確認するために、解析ソフト Mechanical Finder (株式会社力学研究センター)に下顎骨の数値解析モデル(図2)を構築した。モデルでは前歯の中央に集中的に作用する下向きの咬合力が咬筋、内側翼突筋および側頭筋による力の上向き成分の合力と釣り合う状態を想定した。3種類の筋の作用方向と分担比率は先行研究⁽²⁾を参考に、咬筋:側頭筋:内側翼突筋=3:6:1と設定し、そ

* 大阪冶金興業株式会社; 1)造形メディカル部門 課長

2)同取締役 3)同係長心得 4)代表取締役社長

** 大阪医科薬科大学; 1)口腔外科学教室 教授 2)同講師

*** 金沢医科大学; 1)歯科口腔科 教授

**** 中部大学 生命健康科学部; 1)准教授 2)同元教授

***** 帝人メディカルテクノロジー株式会社; 1)取締役

Development and Clinical Application of Patient-specific Ti Internal Fixation Plates Using Additive Manufacturing; Tatsuya Kakutani*, Takaaki Ueno**, Hiroyuki Nakano***, Yoichirou Nakajima**, Seiji Yamaguchi****, Tomiharu Matsushita****, Katsunori Fukuoka*****, Hisashi Kitagaki*, Aozora Kitayama* and Shuntarou Terauchi*

2024年10月29日受理[doi:10.2320/materia.64.111]

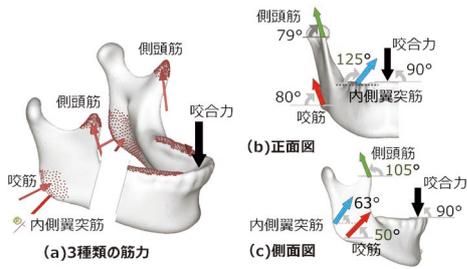


図2 下顎骨の数値解析モデル.

これらの作用方向は水平線に対して角度 50° ~ 125° の方向とした。解析時の拘束条件として下顎頭を固定した。

4. 下顎骨固定プレートの強度を支配する因子

(1) プレート断面形状の影響

プレートの破折防止には高い曲げ剛性の方が有利と考え、プレートを下顎骨底部まで伸ばしたもの(J字断面)あるいは移植組織の受け皿を設けたもの(U字断面)を考案し、その効果を数値解析により評価した。骨体部切除幅33 mm、咬合力611 Nの条件で、厚さ2 mm、上下幅11 mmの平板(I字断面)材と平板に顎骨底部を覆う部分を設けたJ字断面材に生じる相当応力の計算結果を図3に示す。J字断面材の方が相当応力は小さいので、J字断面もしくはU字断面を形状設計の基本にした。

図4は下顎角部から前歯までの切除部分に平板(既存品)およびJ字断面のプレートを取付け、咬合力611 Nを作用させた場合の応力分布を数値解析により求めた結果を示す。下顎角部付近の応力は平板材では2877 MPa、J字断面材では277 MPaである。また、J字断面材の顎前端下降量は1.51 mmで平板材の半分以下である。この差は、平板材ではI字断面内で顎形状に合わせて曲げた状態で咬合力が作用するのに対し、J字断面材では下顎角部の底面を覆う形状に設計したことにより、曲げ剛性が高まった結果である。これは積層造形法の活用によりプレートの形状付与に自由度が増した効果でもある。

(2) プレート厚さの影響

骨体部切除幅21 mm、咬合力611 Nの条件でJ字断面プレートの厚さのみを1.5 mmと2.0 mmに設定した場合のプレートの最大相当応力は、それぞれ259 MPa、145 MPaであった(図5)。プレート厚さの増加は応力低減に有効である。

(3) 切除幅の影響

骨体部切除幅を21 mmと33 mmに設定した場合のプレートの最大相当応力の差は30 MPaであった。これは本解析モデルでは咬合力の作用位置および下顎枝側プレート固定位置が同一であるので切除幅の影響が少なくなったためである。

(4) 下顎骨/プレート間の骨結合有無の影響

下顎骨/プレート間の骨結合有無の影響を検討するために、 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の積層造形チタン板を硫酸/塩酸混合液に浸漬($70^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$)後、大気中で加熱処理($600^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$)を施した試験片を8週齢のラット頭蓋部に埋植し、埋植後1, 4, 8, 12週の骨結合力を測定した。骨結合力は埋植期間とともに増加し、酸-加熱処理チタン材は骨と結合することが判明した。

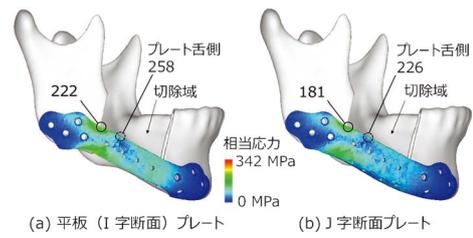


図3 プレートの応力(MPa)に及ぼす断面形状の影響.

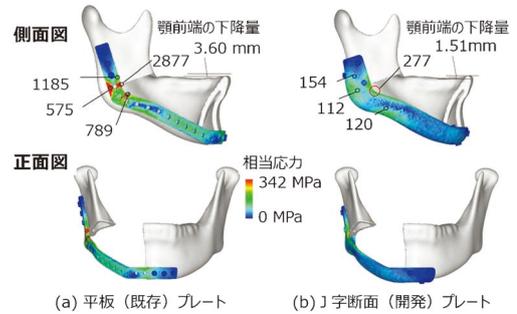


図4 既存プレートと開発プレートの応力(MPa)の比較.

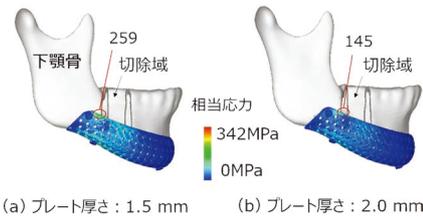


図5 プレートの応力(MPa)に及ぼすプレート厚さの影響.

次に、プレート/下顎骨間の骨結合有無の場合を、咬合力611 Nの条件で数値解析した結果、骨結合有り無しでは最大相当応力はそれぞれ188 MPa、341 MPaとなった。また、骨結合有りの方がプレート全体の応力が低めであったので、生体活性処理は下顎骨/プレート間の骨結合を促進し、破折を抑制する手段と考えられた。

5. 固定スクリーンの強度に及ぼす本数と配置の影響

プレート固定スクリーンの強度を数値解析的に評価した。解析は咬合力611 N、スクリーン直径 $\phi 2.5 \text{ mm}$ とし、プレート/下顎骨は「骨結合無し」で行った。スクリーン本数(図6●印)の増加とともに最大相当応力が低下し、底面へのスクリーン刺入は側面スクリーンの応力を減少させた。また、プレート/下顎骨間に骨結合有りでは相当応力は半減した。このことから、固定部一か所当たり側面3本、底面に1本の組合せで、神経等を避け、良好な骨質部分への刺入を設計の基本とした。

6. 患者適合型三次元固定プレートの設計技術

固定プレートの設計においては、患者のCT画像を設計ソフトに取り込み、医師が指示した切除域を決める。ついで、4章、5章に記載の項目を考慮にいて、切除域および固定域を包含するプレートの左右幅を決め、さらにJ字断面形状を決める(移植組織補填用トレー部を内(舌)側に設ける)。プレートの上下幅(高さ)は13 mmを基準とし、合併症対策として等曲げ強度の範囲で上下幅と厚さを変更、下顎骨の外郭線

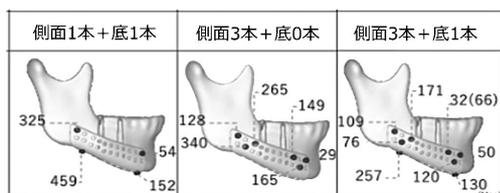


図6 スクリューの最大相当応力(MPa)に及ぼすスクリュー本数および配置の影響。

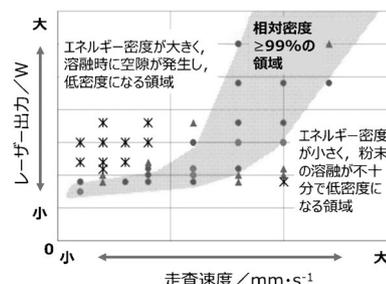


図7 レーザー溶融積層造形純チタンの密度。

を元の位置よりも内(舌)側に変更することもある。厚さは2 mmを基本とするが、強度上局所的に増すこともある。スクリュー位置は神経を避けて、骨質の良好な個所を選択し、平面内に三角形を形成するように配置する(平板材では一直線上)。また画面上でスクリュー長さを予測する。平板プレートでは不可能な項目を、医師とのweb会議により決定する。

7. 積層造形チタンの造形条件と諸特性

鍛錬した純チタンと積層造形純チタン材の同等性を示すために、開発ガイドライン⁽³⁾を参考に種々のデータを収集した。

(1) 造形条件

本開発では、粒径15~53 μmの球状純チタン粉末(ASTM F67)を原材料として、EOS社製M290積層造形装置を用いて、Arガス雰囲気下で造形する場合の最適な造形条件を検討した。図7はレーザー出力と熱源の走査速度で相対密度が変化する状況を示し、斜線部が密度99%以上の領域である。大出力ほど高走査速度の造形が可能である。各種条件下の試験の結果、粒径15~53 μmチタン粉末の場合、良品質の造形材を得る条件はレーザー出力 P : 180 W、走査速度 v : 1000 mm/s、走査間隔 H : 120 μm、粉末層厚さ T : 30 μmであった。

(2) 積層造形チタン材の機械的性質

(1)項の条件で作製した純チタン棒は引張強度; 500~600 MPa、伸び; 22~26%を有した。この値は、原料粉末がJIS 2種の成分にも係わらずJIS 3種あるいは4種並みの値である。また、マイクロ組織は微細再結晶粒であった。この特性は粉末の繰返し使用による積層造形においても再現性良く得られ、造形位置や造形方向が変わっても、実用上問題の無い範囲に収まった。さらに、開発品と既存品の曲げ疲労試験の比較から、開発品の板幅および板厚の下限値を決定した。

(3) 積層造形チタン材の耐食性

アノード分極試験(JIS T 0302: 2000)により開発品の耐食性を評価した。積層造形チタン板(20×30×2 mm³)および同寸法の市販圧延チタン板を検体にして得たn3平均アノード分極曲線はほぼ同一の曲線になり、耐食性は同等と考えられた。

(4) 固定プレートの寸法精度および表面粗さ

積層造形チタン材は表面に約0.1 mmの不完全溶融層を有するが、好適な研磨剤を用いた遠心バレル研磨により、表面粗さ $Ra \leq 0.6 \mu m$ の鏡面が得られた。寸法範囲は板厚: 1.7~3.0 mm、板幅: 10~13 mm、全幅: 120~150 mmであり、寸法精度は板厚、板幅が±0.1 mm以内、全幅は±2 mmである。



図8 患者適合型プレート例の外観と主な特徴。

8. 固定プレートの製作手順と供給

医療機関から注文を受けたプレート(図8)の製作は次の手順で行う。①患者のCT画像情報および切除域の情報の入手、②固定プレートの設計案1、③設計案1に関する医師とのweb会議、④医師の指示により設計図の修正、承認を得た設計案2、⑤設計案2によるプレートの製作、⑥生体活性化処理、⑦プレートの仕上げ、⑧医療機関への納品。

9. 今後の展望

積層造形法は本開発品のような3次元形状を有する患者適合型医療機器には理にかなった製法である。本品は日本口腔外科学会でも話題になり、試験使用を経て、輸入品を凌ぐ勢いで臨床使用が拡大しているが、今後下顎骨再建に必要な技術を集積したシステム化が必要である。特に、下顎骨を固定するのみならず移植を行う軟組織や硬組織などの生体組織と結合する特性も望まれる。また、手術後の摂食による感染が生じ易く、感染防止技術の開発も重要である。その実現に向けて、医と工は知見を出し合い、医工連携の継続的取り組みが必要である。

10. 特許出願実績

- (1) 特許5484357 骨修復材料とその製造方法、出願日2009年1月31日
- (2) 特許7533859 骨修復インプラント及びその製造法、出願日2019年8月5日

11. 生産・販売実績

開発品の生産・販売実績は、2022年5月の発売開始以来2024年6月までに、累積件数160件で、医療機器償還価格換算で1.3億円に達した。

本研究はAMEDの事業名: 令和3年度医工連携イノベーション推進事業、研究開発課題名: 「下顎骨形状に適合し骨結合能を有する新たなレーザー積層造形チタンデバイスの開発・事業化」の支援を受け実施した。ご支援に感謝致します。

文 献

- (1) 植野高章: チタン, 66(2018), 27-29.
- (2) 本橋具他: 歯科医学, 81(2018), 65-73.
- (3) 経済産業省/日本医療研究開発機構: 三次元積層造形技術を用いた顎顔面インプラントの開発ガイドライン2021, (手引き), (2021).

鋼構造物の耐疲労性能向上に貢献する 新溶接法 (FLEX[®]溶接)

高木 芳史¹⁾ 崎本 隆洋²⁾
沖田 泰明²⁾ 植田 圭治³⁾

1. 緒 言

長期間で使用される鋼構造物は、老朽化に伴うメンテナンスコスト及び更新コストの低減が求められる。特に高速道路などの多くの鋼橋では自動車等の繰返しの交通荷重が作用するため、溶接部での疲労損傷が問題となる⁽¹⁾。このような疲労損傷は、溶接によって生じた引張残留応力及び繰返し作用する応力が形状不連続部となる溶接部に集中するため、発生するものである。特に鋼橋の疲労設計において、設計応力が厳しくなるのは水平補剛材の主桁ウェブへの接合部である⁽²⁾。その接合部に用いられる面外ガセット溶接継手の疲労破壊の起点は応力集中が高くなる溶接止端部であることが多い⁽²⁾。そこで、溶接止端部の疲労強度低下の対策として、溶接止端部を滑らかにして応力集中を低減させるグラインダ処理⁽³⁾や溶接止端部を打撃して圧縮残留応力を付与させるハンマーピーニング処理⁽⁴⁾、UIT⁽⁵⁾処理がある。しかしながら、これらの対策手法は、溶接施工後に追加して施工を実施するため、施工能率が低下する。さらに、溶接以外の特殊装置の準備も必要となるため、施工者にとって大きな負担となる。

本報では、この施工能率が低下する課題を解決しつつ疲労強度を向上させるために開発した新たな回し溶接技術について紹介する。新たな回し溶接として、面外ガセットの溶接ビードをガセットの短辺側及び長辺側に分割し、その長辺側の溶接ビードをガセットの短辺側及び長辺側に分割し、その長辺側の溶接ビードをガセット端部よりも延伸させることを特徴とする分割回し溶接 (FLEX[®]溶接) を提案した。

2. FLEX[®]溶接の提案

一般的な面外ガセット溶接は図1に示すようにガセットの長辺側からガセットの短辺側を經由し、角部を回して連続的に施工される。このような面外ガセット溶接継手では、主板の長手方向つまりガセット長辺と平行な方向に外力が作用する場合に、ガセット短辺部の溶接止端部の応力集中が高くなる。その結果、回し溶接に起因する溶接残留応力及び外力に起因する繰返し応力が重畳してガセット短辺部から疲労亀裂を発生し、その疲労亀裂が伝播して疲労破壊が生じる。この疲労破壊を抑制するために、FLEX[®]溶接を提案した。

図2に示す通り、FLEX[®]溶接手法は従来の隅肉溶接した場合とは異なり、面外ガセット溶接継手のガセットの短辺及びガセットの長辺で分割して溶接を行う。FLEX[®]溶接は

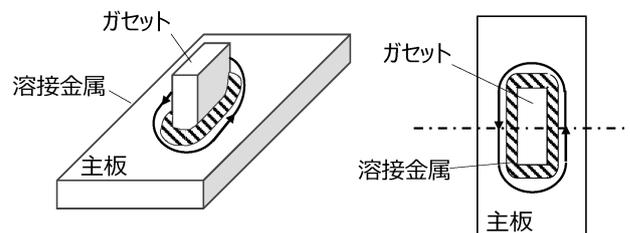


図1 従来回し溶接.

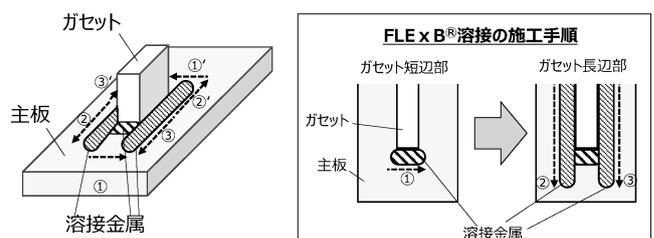


図2 分割回し溶接 (FLEX[®]溶接).

* JFE スチール株式会社 スチール研究所
接合・強度研究部 1)主任研究員 2)主査研究員 3)部長
New Welding Method for Improving Fatigue Strength of Steel
Structure: FLEX[®] Welding; Yoshifumi Takaki, Takahiro
Sakimoto, Yasuaki Okita, Keiji Ueda (JFE Steel Corporation)
2024年10月31日 [doi:10.2320/materia.64.114]

まず、ガセットの短辺(図2の①)と主板を隅肉溶接する。次に、ガセットの長辺と主板を図2の②, ③の順番で隅肉溶接し、両溶接ビードをガセット長辺方向に20 mm程度延伸させる。ガセットの対辺においても同様の溶接順序となる。このとき、長辺溶接は短辺溶接ビードの始末端に被せて溶接することで、仮に①の短辺溶接部の始末端に欠陥が存在しても再溶融により無害化している。

3. FLExB® 溶接による疲労強度向上効果

一般的な回し溶接と本報で提案した FLExB® 溶接による面外ガセット溶接継手の疲労強度を比較するため、面外ガセット溶接継手の疲労試験を実施した。本報で用いた供試材は板厚 14 mm の SM490YB である。SM490YB の化学成分及び機械的性質をそれぞれ表 1, 表 2 に示す。また、ガスマタルアーク溶接により、面外ガセット溶接継手を製作した。溶接電流は 240[A], 溶接電圧は 32[V], 溶接速度は 30[cm/min]とした。製作した面外ガセット溶接継手は従来通り隅肉溶接した溶接継手及び本報で提案した FLExB® 溶接による溶接継手である。両溶接継手の脚長は 8 mm とした。FLExB® 溶接における延伸させたビード同士の止端間隔の狙いは 6 mm とし、製作した分 FLExB® 溶接での延伸させたビード同士の止端間隔は 5 mm~7 mm の範囲であった。また、FLExB® 溶接の延伸させたビード長さの狙いはガセット短辺の端部より 20 mm とし、製作した FLExB® 溶接での延伸させたビード長さは 19 mm~21 mm であった。電気油

表 1 供試材の化学成分.

C	Si	Mn	P	S
0.12	0.30	1.34	0.010	0.004

表 2 供試材の機械的性質.

降伏応力 [MPa]	引張強さ [MPa]
321	463

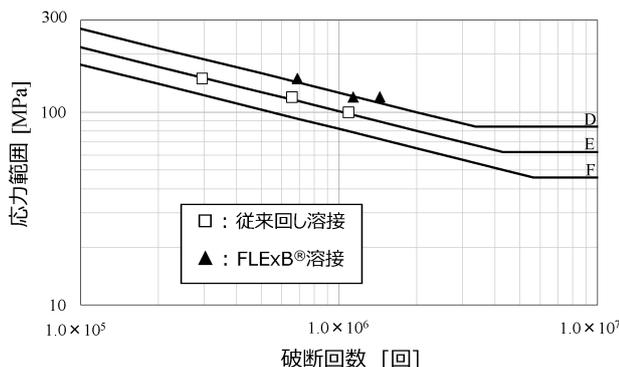


図 3 S-N 線図.

圧サーボ方式疲労試験機により応力比を 0.1 (R=0.1) とした疲労試験を実施した。

疲労試験を実施した溶接継手の疲労試験結果を日本鋼構造協会⁽⁶⁾に示されている疲労等級と合わせて図 3 に示す。従来の回し溶接した場合の疲労等級は F 等級となった。一方で、FLExB® 溶接した場合の疲労等級は E 等級を満足した。したがって、面外ガセット溶接継手に FLExB® 溶接を適用すると、疲労等級は従来の回し溶接と比較して 1 等級向上した。

4. FLExB® 溶接による疲労強度向上メカニズム

FLExB® 溶接の溶接止端の局所応力が疲労強度に及ぼす影響について検討するため、主板の端面に静的な外力を作用させ、弾性有限要素解析により溶接止端部の局所応力を計算した。解析に使用したヤング率は 206000 MPa, ポアソン比は 0.3 とした。解析モデルの寸法は実験で使用した溶接継手と同様に板厚 14 mm に脚長 8 mm の溶接ビードを再現し、基準となる FLExB® 溶接の延伸ビード間隔は 6 mm とし、延伸ビード長さを 5 mm~50 mm の範囲で解析を実施した。

FLExB® 溶接の延伸ビード長さがガセット短辺部の溶接止端からの局所応力分布に及ぼす影響について検討するため、各延伸ビード長さの解析モデルにおけるガセット短辺部

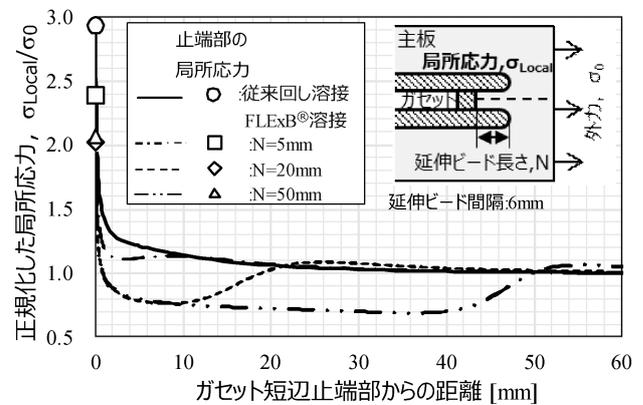


図 4 ガセット短辺止端部からの局所応力分布⁽⁷⁾.

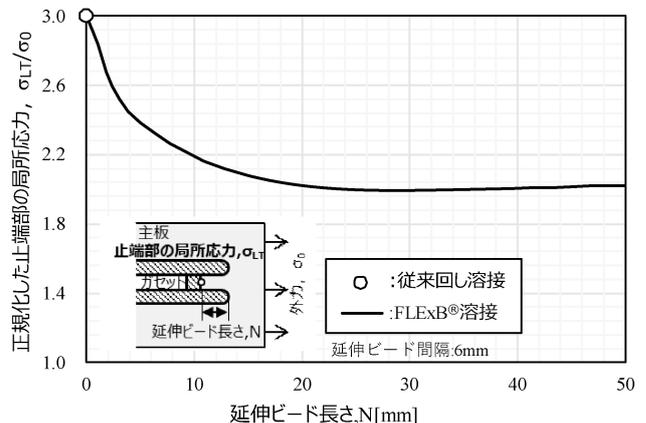


図 5 延伸ビード長さと止端部の局所応力の関係⁽⁷⁾.

の溶接止端からの局所応力分布を図4に示す。局所応力は主板的公称応力 100 MPa で正規化した。FLExB® 溶接の延伸ビードが存在し、長くなることで、ガセット短辺部の溶接止端付近の局所応力は従来回し溶接と比較して低下した。このFLExB® 溶接のガセット短辺部における溶接止端付近の局所応力の低下は、延伸ビード間の主板を流れる応力の一部が延伸ビードに流れたためと考えられる。延伸ビード長さとガセット短辺部における溶接止端の局所応力の関係を図5に示す。FLExB® 溶接の延伸ビード長さを大きくすると、ガセット短辺部の溶接止端の局所応力は従来回し溶接と比較して33%低下したが、延伸ビード長さが20 mm以上となるとガセット短辺部の溶接止端の局所応力は変わらなかった。これは図4に示すように延伸ビード長さが20 mm以上となると、溶接止端付近で低下した局所応力が変わらず、延伸ビードに流れ込んだ応力が変わらなかったことが原因と考えられる。以上より、FLExB® 溶接のガセット短辺部の止端部における局所応力は低下し、この効果により疲労亀裂発生を抑制したと考えられる。

5. 結 言

本報では面外ガセット溶接継手にFLExB® 溶接を新たに適用し、疲労試験及びFEM解析によりFLExB® 溶接の疲労強度向上効果について明確化した。FLExB® 溶接を面外ガセット溶接継手に適用することで、従来通り回し溶接を実施した場合よりも疲労等級が1等級向上した。FLExB® 溶接は従来の回し溶接よりも面外ガセット溶接継手の疲労強度向上が確認できたため、溶接施工の工数が削減可能となり、有益な技術になると期待される。

6. 実用性・将来性

提案したFLExB® 溶接は主板上にガセット短辺に平行な

溶接ビードを有し、ガセット短辺に平行な溶接ビードに被せてガセット長辺に平行な溶接ビードを延伸させることを特徴としており、所定の溶接ビードのレイアウトにするだけで疲労強度を改善可能となる。特殊な溶接材料や鋼板も不要なため、橋梁の水平補剛材を含む広範囲な部材に適用可能である。また、溶接ビードのレイアウトについては、水平補剛材で使用される最大板厚を想定し、広範囲で権利化している。

FLExB® 溶接は、学協会での研究成果発表にとどまらず、革新的な技術として、2023年5月に国土交通省の新技术情報提供システム(NETIS)に登録された。橋梁等のインフラ分野での適用や公共事業の技術提案に用いられることが期待される。また、FLExB® 溶接は溶接施工の工数削減が可能のため、業界の関心が高く、新聞や雑誌などにも多数掲載されている。

7. 特 許

本溶接技術に関わる特許は基本特許の特許6733683号をはじめ、6件登録されている。

文 献

- (1) 山田健太郎, 牧野時則, 馬場千尋, 菊池洋一: 土木学会論文報告集, **1980**(1980), 31-41.
- (2) 西村俊夫, 三木千寿: 土木学会誌, **60**(1975), 55-64.
- (3) 平山幸, 森 猛, 猪股俊哉: 鋼構造論文集, **12**(2005), 111-121.
- (4) 穴見健吾, 三木千寿, 谷 秀樹, 山本晴人: ハンマーピーニング及びTIG処理による溶接継手部の疲労強度向上法, **2000**(2000), 67-78.
- (5) 米澤隆行, 島貫広志, 森 猛: 溶接学会論文集, **37**(2019), 44-51.
- (6) 日本鋼構造協会: 鋼構造物の疲労設計指針・同解説(2012年改訂版), 技報堂出版, (2012).
- (7) 高木芳史, 崎本隆洋, 植田圭治, 伊木 聡, 半田恒久, 森影康: 溶接構造シンポジウム2023講演論文集, **14**(2023), 134-143.

高硬度・高靱性過共析鋼「TOUGHFIT®」の開発

杉本 隼之*

山本 幸治**

萩原 幸司¹⁾***

徳永 透子²⁾***

南 埜 宜 俊****

1. はじめに

近年、カーボンニュートラル(CN)推進への対応は喫緊の課題であり、各メーカーで様々な取組みが進められている。自動車や建設機械、産業機械といった特殊鋼が使用される代表的な業界では、燃費や電費の改善に繋がる部品の小型・軽量化、さらには部品の製造工程における熱処理簡素化によるCO₂排出量の低減などCNへ繋がる動きが加速している。

これらの部品に共通して求められる特性として、耐摩耗性と高い疲労強度を得るための高硬度と部品稼働中などの突発的な衝撃に対応するための高靱性が挙げられる。

しかしながら鋼の硬度と靱性はトレードオフの関係であり、高硬度で耐摩耗性が高い過共析鋼であるJIS SUJ2鋼(以下SUJ2と表記)は軸受鋼として幅広く活用される一方で靱性は極めて低いことが一般的に知られている(図1)。このような過共析鋼が低靱性となる理由は、鋼中に多量に存在する炭化物に由来しており、特に旧オーステナイト粒界上に存在する炭化物がき裂の伝ば経路として作用するため、粒界破壊を引き起こすことである。

そのため、表面硬さと靱性の両立が要求される部品では、肌焼鋼(JIS SCM420 鋼に代表されるような、炭素量が0.25 mass%以下の低炭素合金鋼、以下SCM420と表記)への浸炭焼入れが用いられている。

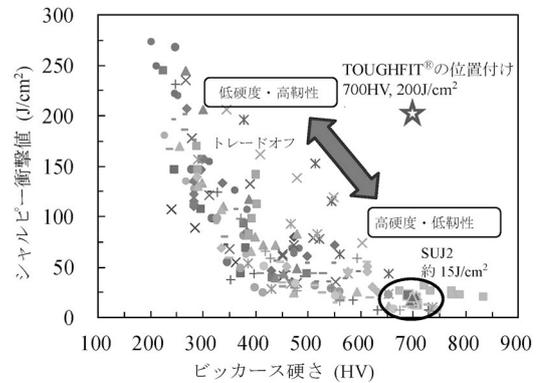


図1 硬度と靱性の関係と TOUGHFIT® の位置付け。

肌焼鋼への浸炭焼入れでは、表面は高炭素のため高硬度であり、芯部は素地の炭素量であることから高靱性を保つことができる。一方で、浸炭には長時間を要すること、浸炭パターンは部品の設計仕様に応じて種々異なることから工程負荷の大きな熱処理である。

さらには昨今のCNへの対応から、生産工程で多量のCO₂を排出する浸炭処理は省略が望まれており、浸炭に頼らず高硬度と高靱性の両立が可能な鋼に対する需要はますます高まっている。

山陽特殊製鋼株式会社、コマツ、ならびに国立大学法人大阪大学からなる産学連携チームは硬度と靱性のトレードオフを打破するべく、過共析鋼において粒界破壊の要因となる旧オーステナイト粒界上の炭化物の有害性低減、さらには結晶粒内の組織の適正化に取組み、高硬度と高靱性の両立が可能な合金成分と熱処理条件を見出した⁽¹⁾⁽²⁾。これら共同研究の成果を基に開発し量産化した高硬度・高靱性過共析鋼がTOUGHFIT®(タフフィット)である。以下にその特長を示す。

2. TOUGHFIT® 開発のポイント

(1) 合金成分設計

TOUGHFIT® の概略成分を表1に示す。TOUGHFIT® はずぶ焼入れにて高硬度を得ることを目的に、0.6 mass%のC

* 山陽特殊製鋼株式会社 研究・開発センター 基盤研究室 材料研究グループ; 研究員

** コマツ 生産本部 生産技術開発センタ パワートレイングループ材料・熱処理チーム; 技師

*** 名古屋工業大学 大学院工学研究科 工学専攻 材料機能プログラム; 1)教授 2)助教

**** 大阪大学; 名誉教授
Development of High Hardness and High Toughness Hypereutectoid Steel “TOUGHFIT®”; Toshiyuki Sugimoto*, Koji Yamamoto**, Koji Hagihara***, Toko Tokunaga*** and Yoritoshi Minamino****(*Material Research Group, Basic Research Office, Research & Development Center, Sanyo Special Steel Co., Ltd. **Power Train Group, Manufacturing Engineering Development Center, Komatsu Ltd. ***Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology. ****Osaka University)

2024年11月1日受理[doi:10.2320/materia.64.117]

を添加した過共析組成としている。焼入れ性と焼戻軟化抵抗性の確保のため、Cr, Si, Moを適宜添加した成分設計であり、微量添加しているVは後述する高靱性化メカニズムのキーとなる元素である。その詳細は本章の(3)項で記述する。

(2) 高硬度・高靱性化熱処理「FM処理」

TOUGHFIT®はFM(Full Martensite)処理と称する高硬度・高靱性化熱処理を施すことでその優れた特性を発揮する。FM処理のヒートパターンを図2に示し、FM処理で目指す組織像を図3に示す。FM処理は鋼中の粗大炭化物の固溶と組織のパーライト化を目的とした固溶化処理と、オーステナイトとV系炭化物の二相域(900~950°C)からのずぶ焼入れからなる⁽³⁾⁽⁴⁾。焼戻しを含めた一連の熱処理にて、優れた靱性を維持しつつユーザーにて求められる硬度に応じて熱処理条件を調整することが可能である。また、加工性確保のため、固溶化処理と焼入れの間に軟化焼鈍を追加することもできる。

(3) 高硬度・高靱性化のメカニズム

TOUGHFIT®は合金成分設計でも述べた通り、微量なV添加がキーとなっている。TOUGHFIT®は一般的な過共析鋼(SUJ2等)の焼入れ温度と比べ、高い温度から焼入れを行っている。これは旧オーステナイト上の炭化物を固溶させ、粒界破壊の抑制を狙っているためであるが、通常このような高温焼入れでは旧オーステナイト粒の粗大化が生じ、粒界破壊を招く一因となる。TOUGHFIT®はVを微量添加することで、微細なV系炭化物を形成し、図4に示すように微細分散させることで、ピン止め効果によって整細粒化を図っている。図5にV添加の有無によるFM処理を施した際

表1 TOUGHFIT®の概略成分。(mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
0.6	1.0	0.4	-	添加	0.3	添加

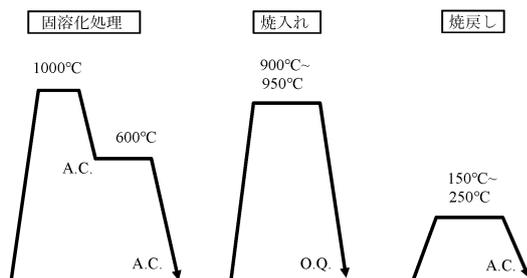


図2 FM処理のヒートパターン。

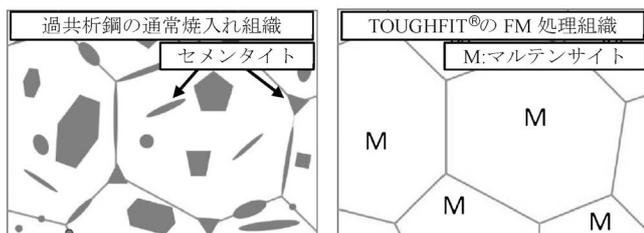


図3 FM処理で目指すTOUGHFIT®の組織イメージ。

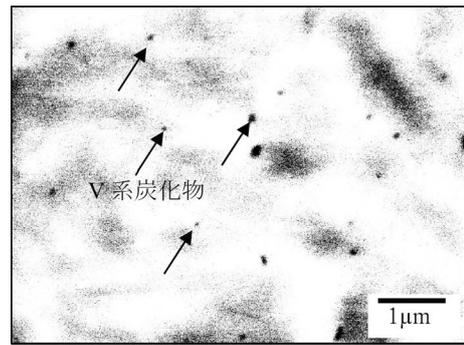


図4 焼入れ焼戻し後のV系炭化物の微細分散状態のSEM観察結果。

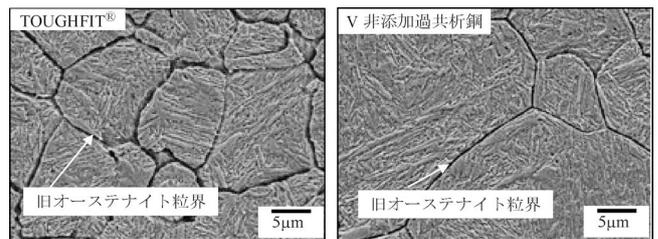


図5 TOUGHFIT®とV非添加過共析鋼における旧オーステナイト粒径のSEM観察結果(飽和ピクリン酸腐食)。

の結晶粒径の違いを示す。Vを添加したTOUGHFIT®は整細粒であり、旧オーステナイト粒界上の炭化物固溶と併せて、高硬度・高靱性が発現していると考えている。

3. TOUGHFIT®の特性

(1) 耐衝撃特性(2mm-10RCノッチ, 室温シャルピー衝撃試験)

シャルピー衝撃試験にてTOUGHFIT®の靱性評価を実施した結果および試験後の破面を図6に示す。

SUJ2のずぶ焼入れ品は61HRCの硬度で17 J/cm²のシャルピー衝撃値であることにに対し、TOUGHFIT®は60HRCの硬度で211 J/cm²のシャルピー衝撃値であり、極めて高い靱性を示した。また、破面観察から、SUJ2は粒界破壊を呈しており、その破断面はほぼ塑性変形がみられない。これ

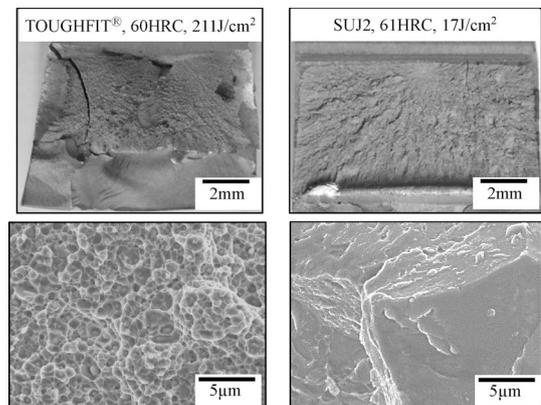


図6 シャルピー衝撃試験結果と試験片破断面の光学顕微鏡観察ならびにSEM観察結果(破面上部が10RCノッチ面)。

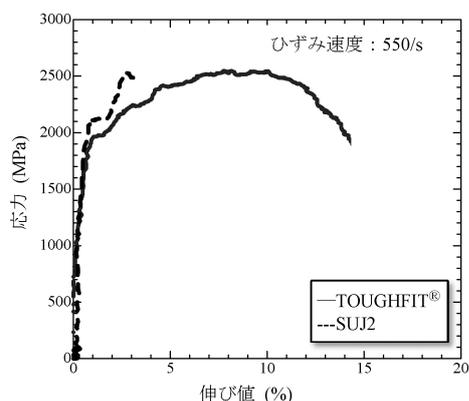


図7 高速引張試験における荷重変位曲線.

表2 高速引張試験における機械的性質。(ひずみ速度：550/s)

鋼種	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	絞り (%)
TOUGHFIT®	2520	14.7	18.5
SUJ2	2540	2.8	0

に対して TOUGHFIT® はディンプル状の延性破壊を呈しており、またその破断面は大きく塑性変形がみられることから高い靱性を有することを示している。

(2) 引張特性

高速稼働環境で使用される部品を想定した高速引張試験(ひずみ速度：550/s)にて TOUGHFIT® の延性を評価した結果を図7ならびに表2に示す。

代表的な過共析鋼である SUJ2 は、2500 MPa 級の高い引張強さを示すが、破断伸びは3%程度であり、ネッキングは生じない。TOUGHFIT® は SUJ2 と同様の2500 MPa 超の高い引張強さを示しながら、さらには15%程度の大きな破断伸びを併せ持つ。この破断伸びは10%程度の大きな均一伸びと5%程度の不均一伸びからなり、破断に至る前に明瞭なネッキングが発現するという、過共析鋼では極めて特異な性質を示す。この破断伸びが大きくネッキングを示すという特性は、部品が突発的に破損せずに前兆として捉えることが出来ること、すなわち破損前に危険箇所を察知できるという点で安全係数の観点から重要かつ有益な特性である。

TOUGHFIT® のような、高硬度と高靱性そして高延性を併せ持った過共析鋼はこれまで報告されておらず、従来の過共析鋼の一般常識を覆すような革新的な機械的特性を有することは TOUGHFIT® の優れた特徴である。

4. TOUGHFIT® の市場実績

産学連携による研究成果に基づいて開発された TOUGHFIT® の市場実績として、コマツにて実用化されたトンネルボーリングマシン(TBM)のカッターリング用鋼への適用事例を紹介する。図8にTBMとカッターリングの概要図を示す。TBMのカッターリングは岩盤に押し当て回転させることで岩盤を破碎する建機部品であり、高い耐摩耗性と耐衝撃性が要求されることから、従来は多量のレアメタルが添加された冷間ダイス鋼が用いられていた。本開発鋼である

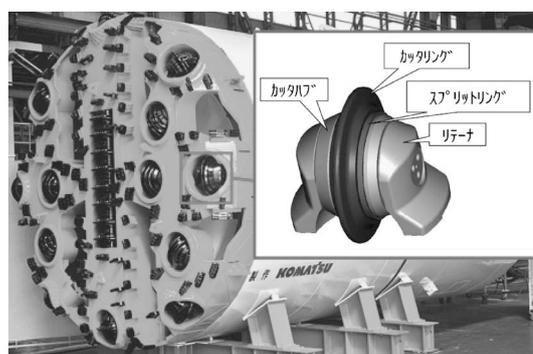


図8 TOUGHFIT® が適用されたTBMの外観とカッターリングの概要.

TOUGHFIT® は、一般的な軸受鋼や機械構造用鋼に類した省合金組成でありながら、従来鋼と比べて優れた硬度と耐摩耗性ならびに耐衝撃性を有することが種々の実験や検証から確認されており、カッターリング用鋼として採用に至っている。実際に市場に投入された TOUGHFIT® 製のカッターリングを搭載した TBM は良好な実績を積んでいる。

5. TOUGHFIT® のさらなる市場展開

TOUGHFIT® のさらなる市場展開として、自動車や建設機械、産業機械といったあらゆる分野における軸受や駆動系部品への適用を見込んでいる。これらの部品は表面硬さと芯部靱性を両立する観点から肌焼鋼への浸炭焼入れが多用されているが、CO₂を多量に排出する硬化熱処理であるため、近年世界的に重要性が高まっているCNを進める上で、その代替方法が望まれている。これら肌焼鋼の代替として、ずぶ焼入れにて高硬度と高靱性の両立が可能な TOUGHFIT® が適用できると考えており、ギヤやシャフトを想定した疲労特性調査からも優れた特性を示すことを報告している⁽⁵⁾。

6. まとめ

TOUGHFIT® はトレードオフの関係にある硬度と靱性を高位に両立する画期的な過共析鋼であり、60HRCの高硬度でありながらSUJ2の10倍以上の靱性を有し、さらには優れた延性として大きな均一伸びとネッキングを示すなど、革新的な特性を有した鋼である。

TOUGHFIT® は既に量産化しており、浸炭省略や部品の小型・軽量化に繋がるエコプロダクトとして需要家から好評を得ており、今後の適用拡大が期待される。

文 献

- (1) 南埜宜俊, 萩原幸司, 山本幸治, 杉本隼之: 熱処理 62 (2022), 79-87.
- (2) 特許第7223997号 公報.
- (3) 南埜宜俊, 萩原幸司, 相原 巧, 平岡和彦, 藤松威史, 杉本隼之, 宮部一夫, 浜坂直治, 山本幸治: 山陽特殊製鋼技報, 26(2019), 36-42.
- (4) 高橋春香, 常陰典正, 藤松威史: 山陽特殊製鋼技報, 28 (2021), 2-13.
- (5) 山陽特殊製鋼技報, 30(2023), 50-55.

技術士による技術者倫理教育

公益社団法人日本技術士会 金属部会副部長 中山佳則



1. 倫理とは

倫理と言うと、道徳、モラル、倫理学について研究する学問であったり、高校や大学入試における科目名などを連想することがある。私達は道徳について、子供の頃から守るべきルールとして親や学校、そして社会から個人的に学ぶし、モラルにおいては道徳を含めた常識的に守るべき規範のことと理解する。一方、倫理学⁽¹⁾は行動の規範となる物事の道徳的な評価を理解しようとする哲学の研究領域の一つであり、古代ギリシアのソクラテス(善い生き方の探求)、プラトン(理想の個人と国家のあり方の考案)、アリストテレス(中庸の徳)からの考えが、まず有名である。日本においては古くから倫理的な思想や哲学を研究する分野があり、比較的近代では和辻哲郎による和辻倫理学が源流のようである。和辻は倫理学を人間の学問として捉え直し、人の生きる道筋としての倫理を求めた。

現代社会の課題より倫理を考えた場合、例えば、遺伝子操作やクローン技術に関する生命倫理、クローン胚からES細胞やiPS細胞を利用した臓器製造での医療倫理、看護倫理が挙げられる。また、持続可能な社会を構築する上で重要な環境倫理、同様に核家族の増加、男女共同参画社会、少子高齢化などの諸問題を背景とした様々な倫理がある。

本稿では、技術者や研究者が現代社会の様々な課題の解決や発展に取り組む上で必要不可欠な技術者倫理について、創作事例も取り入れながら解説する。

2. 技術者倫理とは

技術者倫理に関する書籍は多数出版されているが、技術者倫理の定義を明確に記述しているものはほとんど見当らない。そのような中において、札幌⁽²⁾は技術者倫理について「技術者が、研学・経験・実務を通じて獲得した数学的・科学的知識を駆使して、人類の利益(=価値)のために自然の力を経済的に活用する上で必要な行為の善悪、正不正や、その他の関連する価値に対する判断を下すための規範体系の総体、ならびに、その体系の継続的・批判的検討。さらに、この規範体系に基づいて判断を下すことのできる能力。」と、

非常に難解ながら定義している。

そこで、筆者なりに技術者倫理を表現してみることにする。まず、電気学会倫理委員会編の事例集⁽³⁾より、新幹線と地震対策の事例を紹介する。JRグループなどでは、阪神・淡路大震災での山陽新幹線の橋脚破損や橋桁落下、新潟県中越地震での上越新幹線の脱線事故などを通じて得た教訓を基に、技術者らが橋脚の補強、脱線防止策、レール損傷防止策、地震検知システムの充実など様々な検討・努力を重ねていた。その結果、2011年3月11日の東日本大震災では、揺れの激しかった地域を走行していた列車10本がいずれも安全に停止できた。この事例では、技術者の「幸運」について強調している。すなわち、技術者倫理とは「技術者の倫理的責任を通しての幸運に関わることであり、逆に言えば、技術者が幸運を得るために倫理面を考えながら努力を続けた結果、果たした責任」のことと考える。

次に、畑村の著書⁽⁴⁾から学んだことについて示す。日本は太平洋戦争終了後に、戦勝国アメリカの指導の下に民主化への道を歩み始め、技術立国として高度経済成長を成し遂げた。しかし、昨今の経済低迷に対して日本の生きる道を指南した畑村は、「決定的なのはトップの考え方で、技術とお金の使い方が分かるトップの指示で部下が努力し続けることが必要である」と述べている。これを拡大して言うならば、技術者倫理とは「安定した経済成長を取り戻すために、組織の有能なトップ(お金と技術が分かる人)と、建設的な提案・実行ができる部下(管理者・技術者)が協力して、組織ぐるみで成果を出せるように定められた規範」のことと考える。

ここで、自分の専門である防食技術並びに表面技術を支える材料技術・評価で考えてみる。材料技術とは、研究者・技術者がそれをある製品に採用する際の品質を提案し、試作を経て商品化された製品が社会(消費者)から評価を受け、様々な改良が繰り返されることで、発展に繋がっていくものと考ええる。材料を制する者は技術を制し、技術を制する者は経済を制し、経済を制する者は社会を制する⁽⁵⁾と言っても過言ではなく、すなわち社会貢献のためには技術者や研究者の頑張りが重要となる。図1に、以上述べたことに法と技術者倫理を関連付けて示す。法や技術者倫理は共に社会貢献へのステップの各段階に関係するが、ウエイトは後者の方が大きい。技術者倫理は、職務上の責任やそれより大きい技術者として

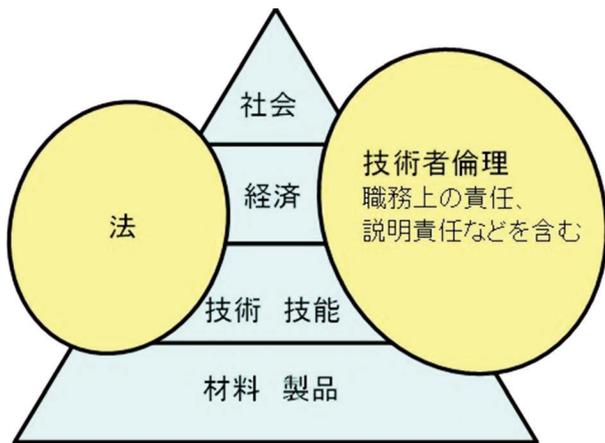


図1 技術者の社会貢献，そして法及び技術者倫理との関係。(オンラインカラー)

の説明責任を回避しないことを含むからである。

以上より，技術者倫理とは技術者が社会貢献するために必要な根本的な説明責任を果たすための行動規範でありたい。

3. 技術士倫理綱領

筆者の所属する公益社団法人日本技術士会では，図2に示すように技術士倫理綱領を定めており，現行のものは2年程前に12年ぶりに改定されたものである。改定理由としては，東日本大震災での原発事故や組織ぐるみの不正など，技術者倫理に関わる社会問題が多発していたこと，また，新たな持続可能な開発の視点が世界の主要会議で議論され，社会

情勢の大きな変化があったことが挙げられる⁽⁶⁾。一方，実践に繋げるための変更としては，基本綱領への指針の追加，従来の「～しない」「～してはならない」を前提とする予防倫理から「～していこう」を主体とした志向倫理への移行などがあり，技術士(技術者)の日常の活動において活用し易いように考えられた⁽⁶⁾。

それでは，図2では省略した基本綱領の指針⁽⁷⁾について概説する。

[1] 安全・健康・福利の優先において，技術士は，業務の履行により公衆の安全，健康や福利が損なわれると判断した場合には，リスクを評価し，関係者に代替案を提案し，適切な解決を図る。

[2] 持続可能な社会の実現において，技術士は，業務の履行が環境・経済・社会に与える負の影響を可能な限り低減する。

[3] 信用の保持において，技術士は，信用や名誉を傷つけることのないよう行動し，欺瞞的，恣意的な行為をしないこと，契約に基づく報酬以外の利益を授受しない。

[4] 有能性の重視において，技術士は，登録を受けた技術部門を明示し，業務事前に必要な調査，学習，研究を行う。また必要に応じて，適切な力量を有する他の技術士や専門家の助力・協業を求める。

[5] 真実性の確保において，技術士は，雇用者又は依頼者に対して，業務実施内容と結果を的確に説明する。また，論文や報告書等では捏造・改ざん・盗用は行わないこと，議論では専門の見識の範囲で意見を表明する。

[6] 公正かつ誠実な履行において，技術士は，履行している業務の目的・計画・進捗・想定される結果等について，適

2023年3月8日 理事会変更承認

技術士倫理綱領

前文 技術士は、科学技術の利用が社会や環境に重大な影響を与えることを十分に認識し、……中略……公益の確保に貢献する。
 技術士は、広く信頼を得てその使命を全うするため、本倫理綱領を遵守し、……中略……公正・誠実を旨として自律的に行動する。

基本綱領指針

- 1 技術士は、公衆の安全、健康及び福利を最優先する。
- 2 技術士は、地球環境の保全等、将来世代にわたって持続可能な社会の実現に貢献する。
- 3 技術士は、品位の向上、信用の保持に努め、専門職にふさわしく行動する。
- 4 技術士は、自分や協業者の力量が及ぶ範囲で確信の持てる業務に携わる。
- 5 技術士は、報告、説明又は発表を、客観的で事実に基づいた情報を用いて行う。
- 6 技術士は、校正な分析と判断に基づき、託された業務を誠実に履行する。
- 7 技術士は、業務上知り得た秘密情報を適切に管理し、定められた範囲でのみ使用する。
- 8 技術士は、業務に関わる国・地域の法令等を遵守し、文化を尊重する。
- 9 技術士は、業務上の関係者と相互に信頼し、相手の立場を尊重して協力する。
- 10 技術士は、専門分野の力量及び技術と社会が接する領域の知識を常に高めるとともに、人材教育に努める。

図2 技術士倫理綱領の概略。(オンラインカラー)

宜説明することと責任をもつ。また、業務の履行では法令・契約事項・規則を遵守し、利益相反の事態の回避に努める。

[7] 秘密情報の保護において、技術士は、業務上知り得た秘密情報を、漏洩や改ざん等が生じないように管理する。また、契約に定められた範囲でのみ使用する。

[8] 法令等の遵守において、技術士は、業務に関わる国・地域の法令・基準・規格・国際条約・国際規格・社会慣行・宗教等を守る。

[9] 相互の尊重において、技術士は、共に働く者の安全・健康・人権を守り、多様性を尊重する。また、他の技術士又は技術者の名誉を傷つけ権利を侵害したり、業務を妨げたりしない。

[10] 継続研鑽と人材育成において、技術士は、常に新しい情報に接し、専門分野に係る知識や資質能力を向上させる。また専門分野の拡張、視野の拡大を図り、専門分野以外の領域に対する理解を深める。さらに、社会に貢献する技術者の育成に努める。

ここでは技術士の活用すべき倫理綱領の概要を記したが、研究倫理などにおいても倫理綱領あるいはそれに準ずる規程類があると思われる。技術者や研究者は、倫理に関して真摯に向かい合っていく必要がある。

4. 技術者倫理事例

日本技術士会の会員は、技術者倫理事例集を当会ホームページ⁽⁸⁾で閲覧できる。

その事例集の形式に倣って、ここでは「ある業務用機器の扉固定ねじ破断事例」について、創作事例として紹介する。参考資料として、ねじの破断箇所を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図3⁽⁹⁾に示す。ある業務用機器の扉の上下に固定ねじが3本ずつあるが、破断はこの中の上部扉固定用ヒンジ取付けねじ(SUS410製)で発生した。数か所ある破断の起点のうちの2か所の近傍をSEMで観察したところ、大半が粒界破面であったが、一部に擬へき開破面が認められた。また、破面上の赤錆の成分をエネルギー分散型X線分光法(EDS)により分析すると、母材構成元素(Fe, Cr)の他に、O, S, Cl, Znが検出された。この結果から、破断は酸化鉄の形成や、腐食加速要因元素Clが締結対象ヒンジのZnめっきの腐食を促したことに起因していると判断された。一方、図4に図3Aに示したねじの破面において、起点近傍を含む一部の断面マイクロ組織を示す。組織はマルテンサイトを有するが、断面観察像には応力腐食割れの特徴である枝分かれを持った粒内及び粒界割れは認められない。以上より、破断のメカニズムは、ねじの締結相手の亜鉛めっき鋼板の腐食、もしくは、ねじ表面での腐食により発生した拡散性水素がねじ内に侵入して水素脆性破壊したものと判断できる。検証結果より、結合部での腐食が軽微となるよう、“ねじ/ヒンジ”の材料の組み合わせを“SUS304/SUS304”に変更する防食対策を採用した。この対応によって問題は解決したが、ここから技術者倫理を考えて、技術者(例えば設計

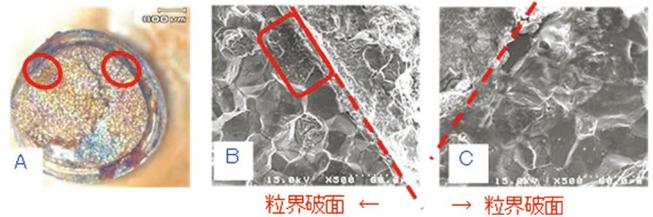


図3 破断したねじの破面。

A: 破断面外観。○は起点近傍2ヶ所。

B, C: 起点近傍のSEM像。Bにおいて□で示した箇所は擬へき開破面、他は粒界破面。(オンラインカラー)

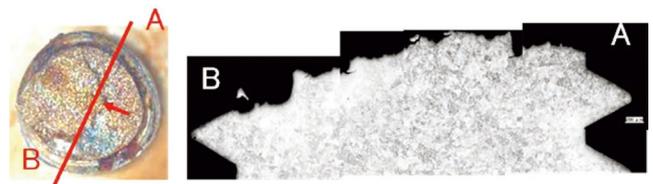


図4 破断したねじの断面マイクロ組織。

A-B線を矢印方向から見た組織が右の写真。(オンラインカラー)

技術者)は日頃からどのように対処すれば良いのかを創作事例として考える。

5. 技術者倫理創作事例:「ある業務用機器の扉固定ねじ破断事例」

[1] 概要

ある業務用機器は、市場で10年~15年程にわたって使用されるのが通常である。大型商業施設において約8年使用された、ある業務用機器の扉固定用ヒンジ取付けねじ3本のうち1本が破断し、その結果、作業中の従業員が軽微なケガをした。

[2] 背景の検証

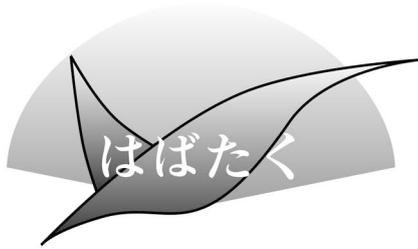
大型商業施設では、この業務用機器の庫内に商品である生鮮食料品などを一時保管して、それらを加工したり、あるいはそのまま店舗内に移動させるために、従業員による扉の開閉が頻繁に行われていた。しかし、過去に扉固定ねじが破断したことは無かった。また、材質は強度重視で、SUS410製が用いられていた。

[3] 技術者の視点

本事例をハインリッヒの法則「1:29:300」に当てはめた場合、おそらく29か300に相当する。機器は劣化する。長年不自由無く使えているからといって、必ずしも良い製品とは限らない。ヒンジ取付けねじの材質は最適であるのか、また、ヒンジ取り付け方法や補強板材質は最適なのかを再考すべきである。製造者側では1件の問題でも、当事者のお客様にとっては100%の問題である。したがって、お客様目線で対応することが重要である。

[4] 考えてみよう(教訓)

業務用機器において考えられる問題としては、発火・発



アルミニウム合金の局部腐食抑制のための 金属間化合物に着目した表面処理

東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻；
博士課程3年

海老名 航

1. はじめに

私は東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻博士後期課程に在籍し、アルミニウム合金の腐食に関する研究に取り組んでおります。この度、本稿を執筆するという大変貴重な機会をいただきましたので、これまでの研究について振り返るとともに、今後の抱負について述べさせていただきます。

2. これまでの研究について

大気環境に置かれたアルミニウムは、表面を覆う緻密で薄い酸化皮膜によりバルクが保護されるため、優れた耐食性を示すことが知られています。一方で、塩化物イオンの存在下などの腐食環境にあるアルミニウム合金では、局部腐食が発生する場合があります。アルミニウム合金の耐食性は、合金元素の添加による高強度化に伴い、一般的に低下する傾向があります。これは、強度の向上に寄与する金属間化合物の一部が局部腐食の起点になるためであるとされています。アルミニウム合金の高耐食化を図るための代表的な手法の一つとして、合金の表面全体に化合物皮膜を形成させる化成処理が挙げられます。ただ、この処理では、均一な皮膜を形成させるために、皮膜の主成分となる金属イオンに加えて、皮膜形成を促進させる成分を添加する必要がある他、処理浴を適切な組成に維持する十分な管理が必要でした。また、多くの場合アルミニウム母相の溶解に伴い、スラッジが発生するため、廃棄時の環境負荷が課題とされていました。ところで、保護性の高い酸化皮膜に覆われているアルミニウム母相は、金属間化合物と比較して耐食性に優れると考えられることから、「金属間化合物の表面に限定して改質を行うことで、より省資源での合金の耐食性向上が可能ではないか」との考えに至り、本研究に取り組みました。

本研究において私たちは、アルミニウム合金を処理浴中でカソード分極することによる表面皮膜形成を試みました。この処理により、保護性の高い酸化皮膜に覆われたアルミニウム母相と比較して導電性が高いと考えられる金属間化合物の

表面で、酸素還元反応を生じさせます。この反応により水酸化物イオンが生成され、金属間化合物表面が局所アルカリ化することを利用して皮膜を形成させます。この処理ではカソード分極によるアルカリ化を利用するため、処理浴として金属イオンを含む単純な組成のものを使用できます。また、皮膜形成の駆動力としてのアルミニウム母相の溶解を必要としないため、スラッジの発生を抑制でき、従来手法よりも環境負荷を低減することが期待できます。本研究では、アルミニウム合金中で最も高い強度を有する合金の一つであるAA7075に対して、 $MnSO_4$ 水溶液中で定電位分極することによるカソード処理を施しました。その結果、金属間化合物の表面にのみMnを含む保護皮膜を形成させることができました。また、腐食試験を行った結果、カソード処理を通じてMn系皮膜を形成させた試料では腐食による変色が抑制されており、さらに、この皮膜により金属間化合物の周囲での局部腐食が抑制されていたことが分かりました⁽¹⁾。以上の結果から、金属間化合物の表面のみに皮膜を形成させることによって、アルミニウム合金の高耐食化が可能であることが明らかになりました。本研究ではアルカリ環境で安定な酸化物相や水酸化物相が存在するMnに着目しましたが、同様の性質を有するその他の元素を用いても本処理は適用可能と考えられ、条件の最適化により更なる高耐食化が期待できます。さらに、アルミニウム合金の多くでは一部の金属間化合物が耐食性低下の原因となることから、本研究で用いたAA7075以外の様々なアルミニウム合金に対しても本処理は有効と考えられます。

3. おわりに

これまでの研究室生活を振り返りますと、実験に用いる試料の取り扱い方、研究を進める上で必要となる物事の考え方などを基礎から手厚くご指導いただき、初めて本格的な研究活動に就いた私にとって大変貴重な数年間であったと痛感します。また、社会の基盤となる金属材料やその腐食・防食に関する研究は人々の暮らしを支えるため必要不可欠なものであることを実感し、その研究の一端を担えたことを誇りに感じます。自身で実験や考察を進めることによって培われた経験や感覚、思考力、技術は、自身の分野に留まらず、今後の人生の様々な場面で必ず役に立つものであり、大切にしていきたいと思います。普段の研究活動の中で自身の不甲斐無さを感じることも多々ありますが、今までの活動の積み重ねから得られたものを信じ、今後も研究と向かい合っていきたいと思います。

最後になりましたが、本稿執筆の機会を設けていただきました日本金属学会関係者の皆様、ご指導をいただいております先生方をはじめ、日頃より大変お世話になっております皆様に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) K. Ebina, M. Nishimoto, I. Muto and Y. Sugawara: *Corros. Sci.*, **220** (2023), 111299.
(2024年11月18日受理) [doi:10.2320/materia.64.124]
(連絡先: 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)



15th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2024) 会議報告

ルール大学フォーラム；研究員

齊藤拓馬*

超合金設計研究所；代表，物質・材料研究機構；特別名誉研究員

原田広史

2024年9月8日から12日まで、アメリカ合衆国ペンシルバニア州セブンスプリングスのスキースキーリゾートにおいて、第15回超合金国際会議「15th International Symposium on Superalloys (Superalloys 2024)」が開催された。本会議は、TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) の主催のもと、航空エンジン・ガスタービンメーカーや部材・材料サプライヤーの強力な後援を受けており、産学の垣根を越えた研究者間の積極的な交流が行われる国際会議である。

本会議は1968年に第1回が開催されて以来、4年に1度、夏季オリンピックの年に同じ場所で開催されている。「超合金研究のオリンピック」とも称され、国際的に高い注目を集めてきた。当初は、米国、英国、仏国、独国などの主要航空エンジンメーカーの関係者が中心であったが、産業の多国籍化に伴い参加者の出身国も多様化し、現在ではよりグローバルな会議となっている。物質・材料研究機構 (NIMS) は1984年の第5回から参加し、単結晶超合金ほか各種超合金の合金設計、開発研究などで欧米諸国と肩を並べて重要な役割を果たしてきた。

今回の Superalloys 2024 では、「超合金およびその部品の修復・改良」をテーマに掲げ、今まで以上に産業応用を強く意識した研究が多く発表された。NIMS は過去の会議にてリサイクル技術に関する発表を継続的に行い、この分野のトレンド形成にも寄与している。

会議の参加者は、米138名、仏37名、英35名、独11名など世界各国から312名 (大学・研究機関125名、産業界から187名) であった。日本からは、NIMS の他に、早稲田大学、島根大学、JAXA、HONDA、IHI、三菱重工業、大同特殊鋼、キグチテクニクス、中部電力など計19人が参加した。ジェットエンジン独自開発を打ち出した韓国からは日本を上回る21名が参加した。一方、中国からは1名のみで、ビザ発給の遅れが原因とのことであった。

発表論文としては、応募のあった160報の Extended Abstract から厳正に選ばれた111報について論文査読を経て最終的に101報 (登壇44報、ポスター57報) が採択された。分野別には、単結晶合金23.5報、鍛造合金25報、粉末冶金合金10報、積層造形18報、コーティング10.5報などであった。NIMS 関連では著者 (齊藤・原田) ら他の「界面歪み異方性の Ni 基超合金のラフト組織への影響、および格子定数・弾性定数ミスフィット制御による新しい合金設計アプローチ」など6報が発表された。大学や研究所だけでなく、エンジ



図1 講演会場の外の様子。(オンラインカラー)



図2 講演会場の様子。伝統のシングルセッション。(オンラインカラー)

ンメーカーや材料サプライヤーの研究者も参加し、非常に盛り上がった議論が交わされた。

最優秀論文賞には独国の航空エンジン企業 MTU Aero Engines 等が参画した「タービン動翼材の溶接修復技術に関する研究」が選ばれ、最優秀講演賞は産業界から MTU Aero Engines と仏国の研究機関 Pprime による「実機模擬損傷後の熱処理による降伏強度回復」、学术界から独国 FAU (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) 等による「積層欠陥への元素偏析の温度・時間依存性」に関する研究がそれぞれ受賞した。後者は、故鈴木秀次博士が1952年に東北大学在籍時に発表した「鈴木効果」を基礎としていることを日本から参加した我々は強調する必要がある。「鈴木効果」とは、溶質元素が材料中の積層欠陥に偏析する現象で、現在では「Local Phase Transformation (LPT)」とも呼ばれる。この知見は2014年以降、米国 Ohio State University や独国 FAU を中心に進められている700~800°C付近における超合金の強度発現メカニズム解明の基礎となっている。

本会議では、実機環境で想定される温度/応力変動のサイクルを模擬した力学試験や、原子スケールでの描像を明らかにする透過型電子顕微鏡に代表される観察機器の高度化が、実機使用中の材料挙動の理解に大きく貢献していることが示された。また、従来から知られている技術や現象を産業スケールで応用した際に生じる課題や影響にも強い関心が寄せられた。レーザー肉盛りによる補修技術、大型タービンディスク材の組織制御などはそれらの一例である。

一方で、既存のトレンドから外れた全く新しいアイデアに基づく研究発表は少なく、超合金分野全体として新たな研究方向性を模索している段階であると感じられた。今後の超合金研究のダイナミックな展開に期待するとともに自らもそれに寄与したいと考えさせる会議であった。

(2024年12月17日受理) [doi:10.2320/materia.64.125]
(連絡先: * Universitätsstraße 150, 44780 Bochum, Gebäude ICFO, Ebene 04, Raum 315)
E-mail: Takuma.Saito@ruhr-uni-bochum.de

第14回ミクロ・ナノ解析に関するポーランド・日本合同セミナー開催報告

富山大学学術研究部都市デザイン学系；教授
松田 健二

2024年9月3日～6日に「第14回ミクロ・ナノ解析に関するポーランド・日本合同セミナー」を富山国際会議場にて開催した。本セミナーは、京都工芸繊維大学名誉教授の塩尻 詢先生のご尽力により、1997年のワルシャワ開催以降、2年毎にポーランドと日本で交互開催として実施されている。コロナ禍の影響で2020年はスキップされ、前回2022年のポーランド・ウストロンでの開催から2年ぶり、日本での開催は2018年の九州工業大学に続いて6年ぶりである。コロナの影響はなかったものの、直前に日本各地で大雨による災害が相次ぎ、当日まで予断を許さなかったが、幸い76名のご参加をいただき、34名が海外からの参加であった(図1)。発表件数は直前に2件のキャンセルがあったが、46件となった。内訳はプレナリー講演3件、基調講演3件、招待講演11件、一般講演13件、ポスター講演16件である。

【第1日目】富山大学の松田健二実行委員長(図2)、ポーランド科学アカデミー(PAN)のW. Maziarz 副実行委員長の開会の辞に続き、3件のプレナリー講演が行われた。1件目は塩尻 詢 名誉教授(京都工芸繊維大学)の「High Quality Ni-



14th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis at Toyama International Conference Center, 3rd-6th, September, 2024.

図1 参加者全員での集合写真。講演会場となった富山国際会議場前にて。(オンラインカラー)



図2 2024年9月3日 松田実行委員長による開会宣言。(オンラインカラー)

tride Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition」(ビデオ講演)、続く2件目のJan Dutkiewicz 教授(PAN)は、冒頭にこのセミナーの1997年からの歴史を振り返り、続いて「Effect of high pressure on properties and structure of Zr-based glasses」として、新しいZr系金属ガラスの話題を紹介した。3件目のSławomir Kret 教授(PAN)は「Strain and defects in hetero and hybrid nanowires」という題名で、シェルとコアが異なる材質のナノワイヤーの作製とその特性評価について、それぞれ最新の顕微鏡法での解析技術と電子デバイス系の材料を扱う大変興味深い講演が行われた。セッション終了後、近くの居酒屋で当日参加者有志での夕食会を行った。ほぼ全員が参加し、今後の継続の大切さ、継続性、さらなる連携について大いに議論した。

【第2日目】柴山環樹教授(北海道大学)の基調講演「A new pathway to prevent surface oxidation of Copper by He+ ion implantation」で始まり、2件の招待講演 Dariusz Oleszak 教授(ワルシャワ工科大学)「High Entropy Multicomponent Materials – a wide variety of structures, properties and processing routes」、石丸学教授(九州工業大学)による「Radiation-induced short-range ordered structures in ceramics」を含む、4件の講演が行われた。続く第二、第三セッションでは、基調講演として西村克彦名誉教授(富山大学)の「Muon Spin Relaxation Measurement of Al-Sc Alloy」、招待講演として坂口紀彦准教授(北海道大学)の「Observation of Pt monoatomic diffusion by continuous HAADF-STEM」、午後には Anna Wójcik 博士(PAN)による基調講演「Microstructure and functional properties of 3D printed NiMn based magnetic shape memory alloys」を含む計11件の講演が行われた。終始、活発な議論がなされ、スケジュールは押し気味であった。個人的な印象かもしれないが、日本側のトピックスはエネルギー、材料多機能化を目指した多岐にわたる研究が多かったが、ポーランド側は、ハイエントロピー合金の流れだろうか、ナノワイヤーや3D法で作製された磁気特性を持つNi系やCo系合金の相変態挙動の性能評価とマルテンサイト変態、形状記憶の関係の発表が多かった。続いて若手研究者(40歳未満)の発表として4件の発表がなされた。いずれも基礎的研究であったが、内3件が素材軽量化のためのアルミニウム合金の研究であったことは興味深かった。

【第3日目】Anna Sypień 准教授(PAN)「Effect of plastic and heat treatment on the microstructure, phase composition and thermo-mechanical properties of new functional Cu-Zn-In alloys」の招待講演に始まった講演最終日では、村上恭和教授(九州大学)による基調講演「Electron Holography Studies on Catalyst Metal Nanoparticle」、副実行委員長 Wojciech Maziarz 准教授(PAN)による招待講演「Multiscale microstructure characterisation of Metal Matrix Composites (MMC) reinforced by the ultrafine particles」を含む12件の発表がなされた。非鉄系材料、複合材料の発表が多く、高強度のみならず、接合性と生体対応の形状記憶特性を応用する材料開発の講演が多かった。お昼時間に開催された



図3 第3日目の昼食時間に開催された Committee meeting の1コマ。(オンラインカラー)



図5 第3日目の夕刻に ANA クラウンプラザホテル富山にて開催されたバンケットの様子。(オンラインカラー)



図4 ポーランド科学アカデミー W. Maziarz 副実行委員長による次回開催予告。(オンラインカラー)



図6 第4日目のエクスカージョン参加者による記念撮影。(立山・室堂にて) 晴天に恵まれた。(オンラインカラー)

Committee meeting では、2年後の本セミナーの担当について諮られた(図3)。ポーランドでの開催とし、ホストとしてポーランド側は AGH 科学技術大学とポーランド科学アカデミーが、日本側は北海道大学が担当することになった。このことは、第3日目のセミナーの最後に副実行委員長の W. Maziarz 教授(PAN)より公表された(図4)。開催候補地はポーランド・クリニカとのことである。3日目の夕刻にはバンケットが開催された(図5)。前回開催地の石丸 学教授(九州工業大学)の司会で、松田健二実行委員長(富山大学)の挨拶に続き、副実行委員長の Wojciech Maziarz 教授(PAN)の挨拶、そして富山大学 齋藤 滋 学長からの祝辞と乾杯で、和やかに始まった。途中、第2日目の夕刻に開催されたポスター発表に対しての優秀学生発表の表彰が行われた。実行委員会メンバーによる採点結果に基づき、12件のポスター発表の中から4名が選考・表彰された。ポーランド側1名、日本側3名であったが、日本側3名も留学生を含み、国際色豊かであった。

【第4日目】エクスカージョンでは、晴天に恵まれ、参加者

の親睦がより一層深められた(図6)。またエクスカージョンに参加しない参加者は、同日、発表した内容についてさらに議論を行って、研究内容に関する相互理解を深め、2年後の再開を約束した。なお本会議での発表論文は、ポーランド科学アカデミーの国際誌 Archives of Advanced Metallurgy and Materials に peer review の後、2025年1月及び2月号に掲載予定である。

最後に、本セミナーの開催にあたり、日本学術振興会「二国間交流事業・セミナー」のご支援をいただいた。付記して謝意を表するとともに、本セミナー開催にご協力いただいた日本側実行委員各位、そして富山大学の関係各位に心より感謝申し上げる。

(2024年12月24日受理) [doi:10.2320/materia.64.126]

(連絡先: 〒930-8555 富山市五福3190)

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 ……128
	2025年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム ……130
	会誌・欧文誌2025年春期講演大会関連論文原稿募集 ……130
	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 ……131
	2025年春期講演大会ホームページ・バナー・各種広告募集 ……132
	2025年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ ……133
	第15回男女共同参画ランチョンミーティング開催案内 ……133
	2025年秋期講演大会企画・公募シンポジウムテーマ提案募集 ……134
	各賞(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)推薦(自薦)のお願い ……134
	第6回日本金属学会フロンティア研究助成募集 ……135
	オンデマンド配信：オンライン教育講座のご案内 ……138
会誌・欧文誌2号目次 ……137	新入会員 ……141
まてりあ次号予告 ……137	行事カレンダー ……142

◎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：詳細本号131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ってください(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日(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)

■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。

■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



～付設展示会、ランチョンセミナー風景。多くの会員が利用しております。～

2025年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2025年春期講演大会期間中、日本金属学会と日本鉄鋼協会が共同で託児室を開設いたします。利用ご希望の方は下記要領をご確認の上、お申込み下さい。

■設置期間および利用時間

設置期間	利用時間
2025年3月8日(土)	8:30~17:30
2025年3月9日(日)	8:30~18:00
2025年3月10日(月)	8:30~17:00

※お申込状況等により、利用時間を変更する場合がございます。

■場所 東京都立大学南大沢キャンパス内(詳細は、お申込み後にご案内します)

■対象・利用料金 0歳~学童(小学生) 無料

■利用シッター会社 コンビスマイル(株)
担当者：小鮎(こぶな)

■お申込み方法

- ①日本金属学会・日本鉄鋼協会ホームページ託児室案内(<https://www.isij.or.jp/meeting/2025spring/nursery.html#sec01>)の「託児室利用規約」と「託児サービスをご利用のお客様へ」をご確認の上、「お子様カード(問診票)」をダウンロードし、必要事項をご入力下さい。
- ②電子メールにて日本鉄鋼協会事務局(admion@isij.or.jp)までお申込み下さい。その際、件名を「春期講演大会の託児室予約」とし、ご入力済みの「お子様カード(問診票)」を添付下さい。
- ③申込メール受領後3営業日以内に事務局より受付完了メールをお送りします。ご利用方法の詳細につきましては、申込締切後の2月19日以降にお申込みいただいた方へご連絡いたします。

■申込期間 **2025年1月15日(水)~2月18日(火)**

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

■申込・問合せ先 日本鉄鋼協会事務局 担当者：阿部恵理

☎ 03-3669-5931

E-mail: admion@isij.or.jp

第15回男女共同参画ランチョンミーティング開催案内 「金属材料分野での多様なキャリアパス」



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

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

【内容紹介】

今回は育休取得経験のある男性を複数名お招きし、自己紹介後にパネラーとして参加者と質疑応答でディスカッションしていただく形式を予定しております。

主催 男女共同参画委員会 日本金属学会・日本鉄鋼協会

日時 **2025年3月10日(月)12:00~13:00**

会場 東京都立大学南大沢キャンパス ※決まり次第ご案内します。

参加費 無料 弁当30人分までは無料提供。

(講演大会参加申込の有無にかかわらず、このミーティングに参加できます!!)

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22回村上奨励賞 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

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

<https://jimm.jp> → 各種賞 → 表彰・本会賞の募集

～ ご推薦をお待ちしております。～

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1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附の形とする。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。

- 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。

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

【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。



日本金属学会各種研究費申請比較表

◎応募検討の際、ご参照下さい。

	研究会	若手研究グループ	フロンティア研究助成
目的	先端領域又は学術領域における研究会を効率的に推進するために活動することを目的とする	若手および調査・研究事業を活性化することを目的とする。新たな研究会の設立、新規研究テーマの開拓やフロンティア助成研究の申請に向けた研究課題の抽出や研究目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。	教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として、金属及びその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する研究に助成金を交付する
対象者	代表世話人および世話人は会員であること。代表世話人は調査研究委員であることが望ましい。構成員は必要に応じて外部の専門家(非会員)でも可。他	申請者および構成員は40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。 ・申請時には、構成員は5名以上であり、非会員を構成員とすることができるが、過半数は正会員であること。 ・構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていることが望ましい。 ・活動開始時には、非会員の構成員は会員になること。	応募者(代表者)は、応募年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し、日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること。ただし、共同研究者は国外でも可とする。他
研究期間	5年間(申請により最長8年可)	2年間(延長なし)	2年間
支給金額	年間運営費 10万円 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	年間50万円を上限 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	150万円以下 用途は、研究等に直接必要な費用及び所属組織の必要最低限の間接経費とする
審査	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認
採択上限	新規2件程度、更新2件程度	5件程度	15件以下
活動報告	研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画すること。	講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。 1年経過後および活動終了後に報告書A4版1枚を調査研究委員会に提出し、会報および本会ホームページにも掲載する。	研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)及び成果報告書を日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成。 研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に本会の講演大会における発表2件及び本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿すること。
募集期間	例年7月会告 締切9月初旬	例年7月会告 締切9月初旬	3号会告 募集期間3月1日~4月末日

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 89, No. 2 (2025)

—レビュー—

テラヘルツ検出デバイス開発、社会実装に向けたアプリケーション開発：非破壊検査から結晶成長まで

岩崎宗将, 田邊匡生

—論文—

Cu-Ni-Si合金の一方向凝固におけるミクロ組織に及ぼす添加元素濃度の影響

武藤有輝, 三宅淳司, 倉敷哲生, 森 裕章

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 66, No. 2 (2025)

—Regular Article—

Materials Physics

The Temperature-Dependent Interface States and the Reverse Current Conduction Mechanism of Single-Crystal ZnO Schottky Diodes

Hogyoung Kim

Microstructure of Materials

Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Zn-Si Alloy Bars Produced by Groove Rolling

Hailun Zhou, Guanyu Chen, Yanshuo Li, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe and Hiromi Miura

Mechanics of Materials

Evaluation of Hydrogen Embrittlement of Three Aluminum Alloys by Three-Point Bending Test Affected by Three Types of Plating

Kota Kawaue, Makoto Hino, Ryoichi Kuwano, Yukinori Oda, Keitaro Horikawa and Teruto Kanadani

Simple Estimation of Mechanical Fatigue Life of Negative Electrode for Lithium-Ion Battery

Takahiro Nomoto, Hiroshi Yamazaki, Kohta Kikuchi, Yoshinao Kishimoto, Yukiyoshi Kobayashi, Shota Ono and Kairi Shiraishi

Effect of Diameter and Thickness on Bat-Ball Coefficient of Restitution of Aluminum Alloy Baseball Bat

Hidechika Karasawa, Kenichi Tokieda, Nanami Asai and Kazuyoshi Arai

Effect of Microcracks Formed in Zn-Ni Alloy Plating Films on Hydrogen Embrittlement of High Strength Steel

Makoto Hino, Tomonari Oda, Ryohei Shinno, Kota Kawaue and Keitaro Horikawa

Materials Chemistry

Effect of pH and Potential on the Corrosion Behavior of WC-Ni-Cr-Mo Cemented Carbide in NaCl Solution

Nobuaki Ito, Ryotaro Yamamoto, Kenichi Sugiyama, Hiroshi Yakuwa, Azusa Ooi and Eiji Tada

Materials Processing

Simulation on Keyhole Behavior and Pore Control in Pulsed Laser Induced Arc Welding Process of Magnesium Alloy

Cheng-Peng Lai, Zhong-Lin Hou, Hai-Quan Guo and Miao Guo

Engineering Materials and Their Applications

The Influence of Combining Inorganic Nano Materials to Improve Asphalt Structure and Performance in Road and Bridge Inspection Practice

Jingyi Liu, Kaiping Liu and Jiuran Wen

Effect of Deformation on Mechanical Properties and Microstructure of Al-1%Cu-0.96%Mg-0.36%Si (mass%) Alloy

Vu Ngoc Hai, Seungwon Lee, Taiki Tsuchiya, Tetsuya Katsumi, Kazuhiko Kita, Pham Mai Khanh, Randi Holmestad, Calin D. Marioara and Kenji Matsuda

High Magnetic Field Effects on Phase Transformation Kinetics of ϵ -Mn-Al Probed Using Differential Thermal Analysis

Yoshifuru Mitsui, Shuto Fumoto, Ryota Kobayashi, Kohki Takahashi and Keiichi Koyama

Effects of σ Phase on the SCC Susceptibility and the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steel F55

Yuhei Matsuo, Masahiko Hatakeyama, Riko Tsugawa, Kenta Makizaki and Satoshi Sunada

Fabrication of Zr_3AlC_2 by Spark Plasma Sintering

Yang Wang, Hiroshi Oka, Shigehito Isobe and Naoyuki Hashimoto

Coercivity and Microstructure Dependence on B Content in $ThMn_{12}$ -Type Sm-Zr-Fe-Co-Ti-Cu-B Alloys

Hirokazu Makuta, Hiroaki Machida and Teruhiko Fujiwara

Formation of Amorphous Calcium Phosphate on Strontium-Containing Calcium Carbonate (Aragonite)

Kohei Hosoki, Akiko Obata and Toshihiro Kasuga

まてりあ第64巻3号 予告

特集「材料科学の人文科学分野(文化財・考古学)への展開」

〔講義ノート〕固体相転移の熱力学と熱問題への応用 第3回：転移進行と熱移動の関係およびまとめ(ケーススタディ)

.....産総研 藤田麻哉

—他—

—編集の都合により変更になる場合があります—



オンデマンド配信：日本金属学会オンライン教育講座 「電子顕微鏡と格子欠陥の基礎」

New!!

配信：2025年3月31日(月)～4月27日(日)

講義概要

本講座では電子顕微鏡による格子欠陥の解析を行うために必要不可欠な回折コントラストについて、結晶学の基礎から電子顕微鏡による実際の観察例までやさしく解説します。難解な数学は一切用いずに格子欠陥の回折コントラストに迫ります。各講義の内容は下に記載しています。

本講座は、2024年6月に開催した当該講座の録画をオンデマンドで視聴いただきます。配信期間中は好きな時間に聴講できます。

カリキュラム

1. 結晶学の基礎の基礎
2. ステレオ投影
3. 転位論の基礎
4. 電子顕微鏡の基礎
5. 明視野(BF)像と暗視野(DF)像, 制限視野回折(SAD)
6. 欠陥のコントラスト
7. 走査電子顕微鏡(STEM)
8. 最新の研究例

講師紹介

愛知工業大学 客員教授 坂 公恭 先生

1964年3月名古屋大学工学部金属学科卒業, 1969年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了, 1970年11月名古屋大学工学部助手, 1977年9月～1979年8月英国オックスフォード大学留学, 1979年名古屋大学助教授, 1988年名古屋大学教授, 2005年3月名古屋大学名誉教授, 2007年6月～2011年3月名古屋大学特任教授, 2012年4月～2014年3月知の拠点あいち嘱託研究員, 2014年4月愛知工業大学客員教授, 現在に至る。

コーディネーター 名古屋工業大学 准教授 宮崎秀俊

視聴期間 **2025年3月31日(月)～4月27日(日)**

視聴方法 オンデマンド配信システム UIshare から視聴いただきます。

資料は同システムのウェブサイトからダウンロードいただけます。

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

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

申込締切 **2025年4月7日(月)**

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。

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@jim.jp ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

【各講義の内容】

「結晶学の基礎の基礎」

ここでは FCC, BCC, HCP を中心に結晶方向, 結晶面の定義について述べるが, 特に FCC, BCC に重点を置く. 逆格子の概念は結晶学でも難解とされているが, 逆格子は結晶面の法線方向に対応することを強調した.

「ステレオ投影」

ステレオ投影は本来, 球状物体の表面の位置を平面上に投影する方法のひとつであり, 地球上の地点を2次元に投影した地図に対応するものである. 無味乾燥な結晶方位や面方位とは少し離れて, 日常慣れ親しんだ地球上の都市を例にしてステレオ投影の操作の演習を試みよう. ロンドン-東京間が約1万キロであることがすぐわかる. また, 結晶表面の情報(トレース)から内部の結晶面を決定するトレース解析についても詳述する.

「転位論の基礎」

転位の基礎はバーガース・ベクトルである. バーガース・ベクトルを定義するものがバーガース回路である. これが理解できれば転位論が理解できたといっても過言では無い. 逆にバーガース回路が理解できないと転位論の理解はおぼつかない. 拡張転位, 部分転位, 積層欠陥, トンプソンの四面体についても述べる.

「明視野(BF)像と暗視野(DF)像」

結晶による回折について述べる. 回折には Bragg の法則が適用されるが, Bragg の法則にドンピシャリあっているか, わずかにずれているか, 全く離れているかによってコントラストがつくのが回折コントラストである. この理解には Ewald 球の理解が必須である. 回折効果を最大限に活用するためには小さな(対物)絞りをいなければならぬことを強調したい. 電子顕微鏡では電子回折図形(逆格子)と拡大像(実格子)が同時に観察できる. これらを結びつけるのが DF と制限視野回折である. 電子回折図形の指数付けについても演習する. DF の有用性も強調したい.

「転位のコントラスト」

いよいよ本題である. 転位のバーガース・ベクトルの決定法, 積層欠陥の intrinsic と extrinsic の識別法, 転位ループが格子間原子タイプか空孔タイプかの識別法など詳述する. 回折コントラスト法での高分解能であるウィーク・ビーム(WB)法についても詳述する. STEM-LACBED についても簡単に述べる.

「厚い試料を見る必要性」

最近では電顕の高分解能化に伴い薄い試料を見るのが日常化している. しかしこれでは2次元に投影した情報しか得られず, 3次元情報は得られない. この対処法としてはステレオ観察がある. 超高圧電子顕微鏡(HVEM)はこれに最適であるが, 最近厚い試料を観察することが決定的である事象に遭遇した. 即ちレーザーによる結晶内部の損傷で, 薄い試料の観察では肝心のことが完全に欠落してしまう. 最後にこの最新情報を提供して皆様の参考にした.

〈参考書〉

- 「結晶電子顕微鏡学」(内田老鶴圃)
- 「問題と解答 結晶電子顕微鏡学」(内田老鶴圃)
- 「結晶転位論」(丸善出版)

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, 日本铸造工学会, 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





オンデマンド配信：オンライン教育講座 「材料強度の基礎」

配信：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科部門教授、2016年3月同退職(九州大学名誉教授)。同年4月国立高等専門学校機構 佐世保工業高等専門学校校長、2018年4月-2020年3月国立高等専門学校機構理事(校長兼任)、2021年3月同退職(国立高等専門学校機構顧問)。同年4月九州大学鉄鋼リサーチセンター学術研究員(特任教授)、現在に至る。

コーディネーター 豊橋技術科学大学教授 戸高義一

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

視聴期間 **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@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

新 入 会 員

(2024年11月1日～2024年11月30日)

正 員

井手 将	SWCC 株式会社	志満津 孝	株式会社豊田中央研究所	古澤 央 士	
柴田 智史	古河電池株式会社	曾根 弘 昭	DOWA テクノロジー株式会社	部 家 彰	兵庫県立大学
柴田 寿人	秋田県産業技術センター	土肥 正 芳	三協立山株式会社三協マテリアル社	未 順 秋	小名浜製錬株式会社

学 生 員

江藤 葉	筑波大学	高木 遼 弥	東京科学大学	武 曾 稜	東北大学
鎌田 大士	東京科学大学	津田 珠 夏	総合研究大学院大学	村上 明 陽	熊本大学
許 添 淇	広島大学	土橋 真 紀	早稲田大学	森園 明 凱	熊本大学
XU Yifan	名古屋大学	馬 世 純	東北大学		

外国一般会員

Lee Jinsu Hyundai

ユース会員

渥美 慧 流	仙台高等専門学校	篠崎ニキータ 二季也	栃木高校	西村 颯 泰	北海道北見北斗高等学校
宇野遼太郎	兵庫県立宝塚北高校	柴田 千 歳	静岡大学附属浜松中学校	秦 聡 矢	兵庫県立神戸高校
遠藤 海 岬	兵庫県立神戸高校	柴田 萌 愛	兵庫県立夢野台高校	波田 崇 陽	兵庫県立宝塚北高校
及川 友 花	仙台高等専門学校	下村安芽里	兵庫県立宝塚北高校	早坂 美 尋	仙台高等専門学校
大関 健 斗	北海道北見北斗高等学校	下村 隼 舞	兵庫県立宝塚北高校	原田 大 樹	栃木高校
岡田 成 翔	兵庫県立神戸高校	城 龍之介	兵庫県立神戸高校	菱沼侑太郎	仙台高等専門学校
河西 琴 美	仙台高等専門学校	清 家 心 実	兵庫県立神戸高校	藤井妃奈乃	兵庫県立宝塚北高校
木村 颯 翔	北海道北見北斗高等学校	関田 大 輝	栃木高校	船津 大 翔	兵庫県立宝塚北高校
國吉 悠 介	半田高校	関根凜太郎	栃木高校	松 高 和 奏	佐賀県立佐賀西高等学校
小林慎之介	栃木高校	早乙女翔大	栃木高校	三宅 克 典	兵庫県立神戸高校
近藤みなみ	兵庫県立宝塚北高校	高橋 夢 南	兵庫県立宝塚北高校	向田 篤 史	栃木高校
齋藤 嵐	栃木高校	竹内 悠 稀	栃木高校	矢部 航 資	兵庫県立神戸高校
佐々木ゆい	仙台高等専門学校	武田 芽 依	仙台高等専門学校	山口 優 空	栃木高校
佐野 匠 飛	北海道北見北斗高等学校	田 中 楓	兵庫県立宝塚北高校	山下 剛 弘	半田高校



◎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。



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140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」(1号64頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	1.30
15	第58回「若手フォーラム」-ポスターセッション併催-(岡山)(1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	第2回AM Worldセミナー～新AMプロセスの可能性～(大阪大)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 https://www.jwes.or.jp/committees/am/	
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
26	第135回シンポジウム「アルミニウム産業におけるGHG排出量削減取組の最前線」(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/	定員100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/	
27～31	第16回日本複合材料会議(JCCM-16)(東京農工大)	日本材料学会, 日本複合材料学会	TEL 03-5981-6011 jscm@asas.-mail http://www.jscm.gr.jp/conference/jccm-16/	
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
4～5	LMPシンポジウム2025「レーザ加工技術の応用と最新動向」(北九州+オンライン)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 https://www.jwes.or.jp/committees/laser/	2.18
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128頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp https://pub.confit.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
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/	
13	第253回研究会「TMR研究のこれまでとこれから～室温TMR効果の発見から30年～」(東京)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 https://www.magnetics.jp/event/topical_253/	
13～14	ウィンタースクール「トポロジー最適化の基礎～積層造形によるものづくりへの応用～」(東京理科大+オンライン)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org https://www.jscs.org/	定員60名
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/オンライン)(1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	
31～4.27	オンデマンド配信：日本金属学会オンライン教育講座「電子顕微鏡と格子欠陥の基礎」(本号138頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	4.7
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	
16～18	軽金属学会第148回春期大会(北九州)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 jilm-shomu@jilm.or.jp https://www.jilm.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				
2～6	The 20th International Conference on Strength of Materials (ICSMA20)(JIMIC-9)	ICSMA20	https://www.icsma20.com/index.html	
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.jscs.org/koenkai/30/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
9～11	日本顕微鏡学会第81回学術講演会(福岡)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2025/index.html	
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				
15～19	先進赤外線計測技術と応用に関する国際シンポジウム(AITA 2025)(神戸)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4011 aita2025@jsndi.or.jp https://english.jsndi.jp/aita2025/index.html	
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



- 2025年度の会費のお支払いはお済みでしょうか。会員マイページ等でご確認をお願いいたします。
- 2025年春期講演大会の事前参加申込締切は、**2月19日(水)**です。多くのご参加をお待ちしております。
- 2025年**2月14日(金)**は、本会の創立記念日より**事務局は休業**となります。



2023, 2024年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

編集委員長	田中秀明					
編集副委員長	鈴木真由美					
委員	李誠鎬	池尾直子	石川史太郎	井田駿太郎	岩岡秀明	植木洸輔
	上田恭介	宇部卓司	大塚誠	岡弘	小笹良輔	川崎由康
	川西咲子	河野義樹	木口賢紀	北原弘基	北村一浩	國枝知徳
	小嶋隆幸	小島淳平	小山元道	齊藤雄太	佐々木秀顕	佐藤豊人
	篠原百合	新里恵多	鈴木賢紀	高橋弘樹	高山直樹	竹田修
	田辺栄司	Chang Tso-Fu Mark	塚田祐貴	圓谷貴夫	寺西亮	土井康太郎
	豊木研太郎	永井崇	永瀬文嗣	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2号(2025) 発行日 2025年2月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会 発行人 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



公益社団法人日本金属学会への入会のおすすめ

公益社団法人日本金属学会は、本多光太郎先生のご提唱により1937年2月14日に創設され、金属およびその関連材料分野の学術および科学技術の振興を目的として、学術誌や学術図書の刊行、講演会や講習会の開催、調査・研究、表彰・奨励の事業を行っています。社会基盤材料をはじめエネルギー材料、エコマテリアル、電子・情報材料、生体・福祉材料、材料と社会等の分野でご活躍の研究者、技術者、学生の皆様、当該分野に関心のある方の入会をお待ちしております。

会報「まてりあ」は、会員のみ提供されます。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での参加特典があります。

最新の研究や技術の動向をいち早く得ることができます

- 会報「まてりあ」が毎月無料で配付されます(電子ジャーナルも閲覧できます)。まてりあでは、専門外の方のための入門講座や講義ノート、解説記事で分野の基礎を学ぶことができます。
- 機関誌や教科書等の刊行物を会員価格で購入できます。
- 英文論文誌「Materials Transactions」の電子ジャーナルを無料で閲覧できます。
- 最新の研究成果が発表される年2回の講演大会に会員参加費で参加できます。
- 最新の研究や技術に関するシンポジウムに参加できます。
- 最先端の研究を討議する研究会が開催する研究集会に参加できます(新たな研究会を設立することも可能です)。

多様な研究者や技術者と交流ができます

- 様々な場で大学や企業の研究者や技術者と学術・技術の交流ネットワークを作ることができます。
- 各分野の専門家集団で構成される分科の活動に参加することができます。
- 最新の研究成果を発表する、春と秋の年2回開催される講演大会へ会員価格で参加できます(参加費には講演概要が含まれています)。
- 全国に8つの支部があり、身近な研究者や技術者と交流できます。

研究成果を発表、討議して、研究を深めることができます

- 講演大会で研究成果を発表して、分野の専門家と討議できます(非会員が講演するには大会参加費および登壇料が必要になります)。
- 研究成果を論文として日本金属学会誌や Materials Transactions 誌に発表できます。投稿された論文は分野の権威による査読を受けることができます。
- Materials Transactions の投稿料の割引が受けられます(日本金属学会誌の投稿は無料です)。

技術者・学生の能力開発や進路選択への支援が受けられます

- 教科書、データブック、セミナーテキスト等の学術図書類を会員価格で購入できます。
- 本会主催または本会協賛のセミナーや講習会、見学会等に会員価格で参加できます。
- 学生員は本会主催の企業説明会に参加できます。

表彰を受けられます

- 表彰・奨励制度があります。
- 本会外の表彰へ推薦することができます(各種の学術賞や奨励、助成等の候補の推薦団体に指定されています)。

[入会するには(入会手続き)]

本会ホームページの入会ページ(下記 URL)から入会申し込み下さい。

https://jimm.jp/member/member_info.html

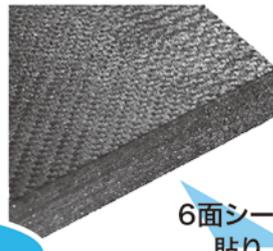
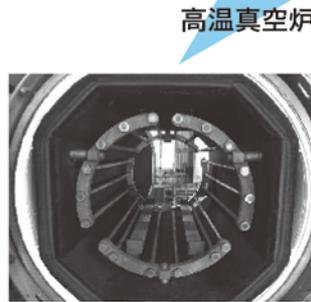
高断熱+省エネ

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



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



鉄、コバルト、ニッケルからチタン、ニオブまで



真空誘導溶解炉 ならお任せください!

コールドクルーシブル

耐火物ルツボ

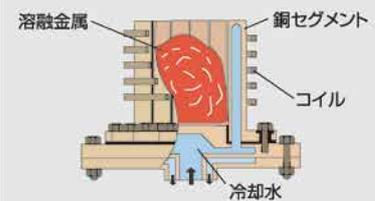
真空誘導溶解炉

水冷ロール(アモルファス)など、
様々な鑄造方式にも対応可能!

納入事例



コールドクルーシブルの原理



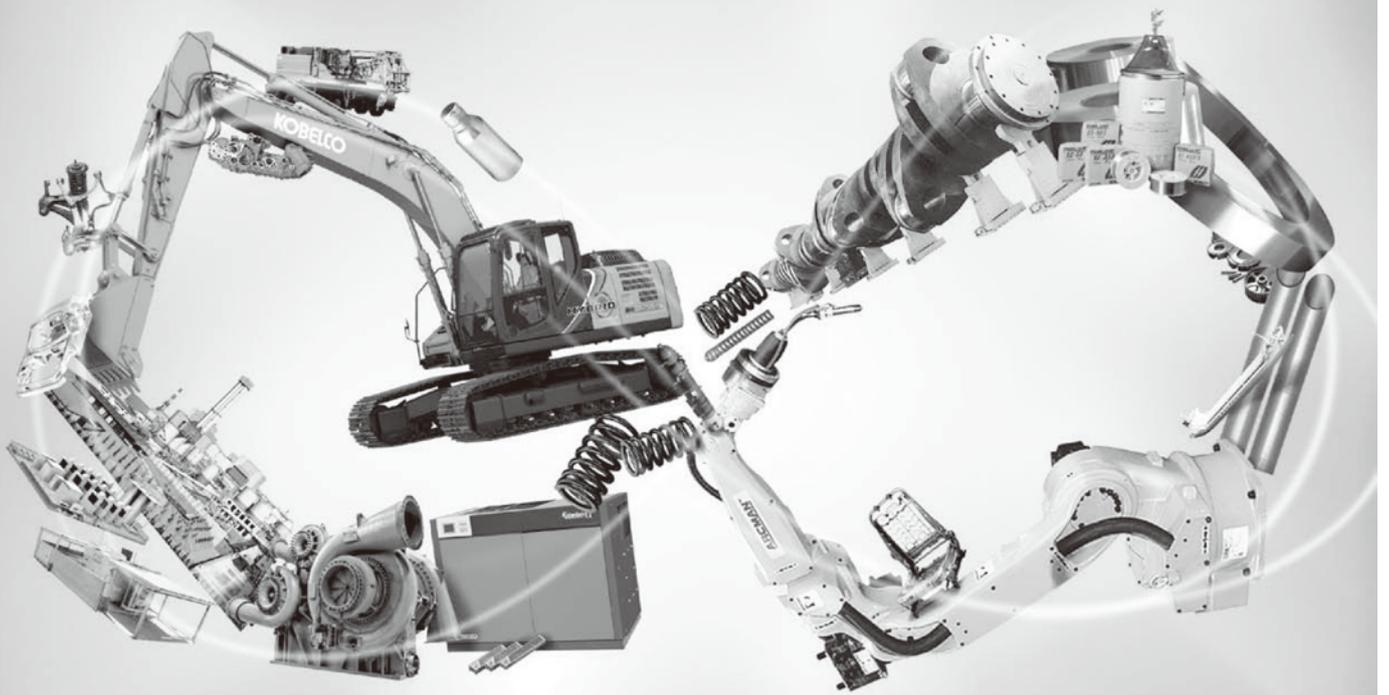
シンフォニアテクノロジー株式会社
 産業インフラ営業部
 〒105-8564 東京都港区芝大門1-1-30 芝NBFタワー
 ☎03-5473-1832

受託溶解はお任せください!

詳細は
こちら ▶



領域を超えると、
可能性は無限大。



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

「素材」「機械」「電力」で、未来を切りひらく。

KOBELCO
神戸製鋼グループ