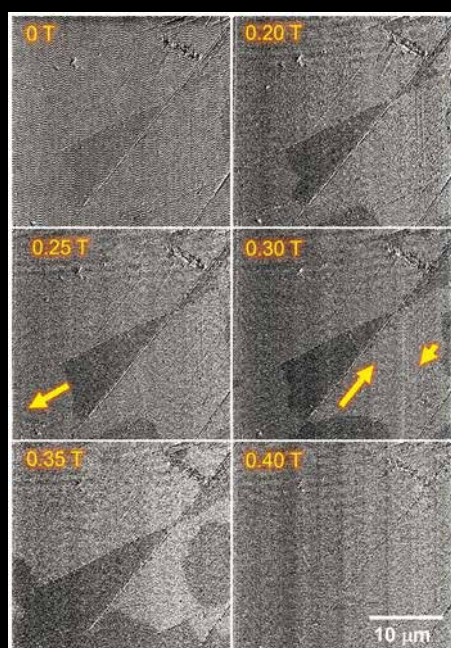


Materia Japan

まてりあ Vol.64

MTERE2 64 (4) 223 ~ 284 (2025)

No.4
2025



・ 金属なんでもランキング! 融解時のモル体積変化

インタビュー 未来を担う研究者たち

- ・ 反強磁性スピントロニクス材料の新展開
- ・ 複合酸化物触媒の触媒活性構造と触媒作用
- ・ 金クラスター担持触媒の精密組成制御による触媒特性評価

実学講座 金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価
2-5 熱分析の方法と解析

- ・ What's 技術士?
- ・ 先達からのお便り



貴金属開発助成金

Create the Future with PRECIOUS METALS

当社は1930年の創業より、工業、医療、歯科、宝飾、精製、次世代産業など幅広い分野の需要に応じて様々な貴金属製品を製造してきました。

貴金属の新たな付加価値を生み出し、より豊かで持続可能な世界・社会の実現に貢献していくため、本助成金を通じて、未来ある研究者の可能性を支援します。

概 要

公募時期: 2025年5月1日～2025年6月30日

発 表: 9月中予定

募集対象: 国内教育・研究機関に所属する研究者

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

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

複数の賞を準備し、最大300万円の寄付金を予定しております。

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

【お問い合わせ】

石福金属興業株式会社 技術戦略室 内

〒340-0002 埼玉県草加市青柳2丁目12-30

Email: ifk-grant@ifk.co.jp

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

貴金属開発助成金HP: <https://www.ishifuku-kinzoku.co.jp/topics/2025/grant.html>



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

4

2025
Vol.64
No.4

まてりあ

金属なんでもランキング！	No. 27	融解時のモル体積変化	223
インタビュー	未来を担う研究者たち	松垣あいら	224
最近の研究	電場-スピン相関材料を用いた反強磁性スピントロニクスの新展開	白土 優	227
	これまで制御不可能とされてきた磁性材料：反強磁性材料によって実現できるスピン機能を紹介。従来材料を凌駕する低電圧動作にも成功。		
	多元系 Mo-V 複合酸化物触媒の局所構造の解明と活性発現機構	石川理史	236
	高度に秩序だった局所構造中に高機能触媒活性サイトが形成する！		
新進気鋭	金クラスター担持触媒の精密組成制御による触媒特性評価	増田晋也	244
実学講座	金属材料実験の手引き		
	2. 特性の計測評価 2-5 熱分析の方法と解析	森下政夫	250
What's 技術士？	平凡な技術者から技術士への成長	荒城昌弘	260
先達からのお便り	相転移—研究の位置付けと理論体系構築の意義—	久保 紘	263
本会記事	会告	268	会誌・欧文誌 4 号目次 277
	掲示板	274	次号予告 277
	支部行事	275	行事カレンダー 282
	新入会員	276	

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

今月の表紙写真

走査型 XMCD 顕微鏡により観察した XMCD シグナルの 2 次元分布の磁場による変化⁽²¹⁾。図中のコントラストの濃い領域は表面磁化が上向き、薄い領域は下向きの領域を表す。測定に用いた積層構造は、図 6 と同一の Pt (2 nm) / Cr₂O₃ (10 nm) / Pt (20 nm) である。（白土 優著 232 頁 図 7 (転載：本文記載の文献 (21)) より改変掲載）

表紙デザイン：ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

複写をご希望の方へ

本会では、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 4 April 2025

Contents

Ranking of Metals

Volume Change in Melting 223

Interview Article

Researchers Bearing the Future Aira Matsugaki 224

Regular Articles

Recent Research

Recent Advances in Antiferromagnetic Spintronics Based on Correlation Between Dielectricity and Magnetism Yu Shiratsuchi 227

Clarification of Catalytically Active Structure and Catalysis of Multi-component Mo-V Based Complex Metal Oxides Satoshi Ishikawa 236

Emerging Young Researchers

Precise Composition Control of Supported Au Cluster Catalyst for Evaluating Catalytic Properties Shinya Masuda 244

Practical Courses

Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties
2-5 Procedures of Thermal Analyses and Their Data Analyses Masao Morishita 250

What's the Professional Engineer?

Growth from Common Technician to Professional Engineer Masahiro Araki 260

Letters from Seniors

Phase Transition—the Significance in Constructing the Total Scheme of the Statistical Thermodynamics of Phase Transition Hiroshi Kubo 263

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.

金属なんでもランキング!

No.27 融解時のモル体積変化

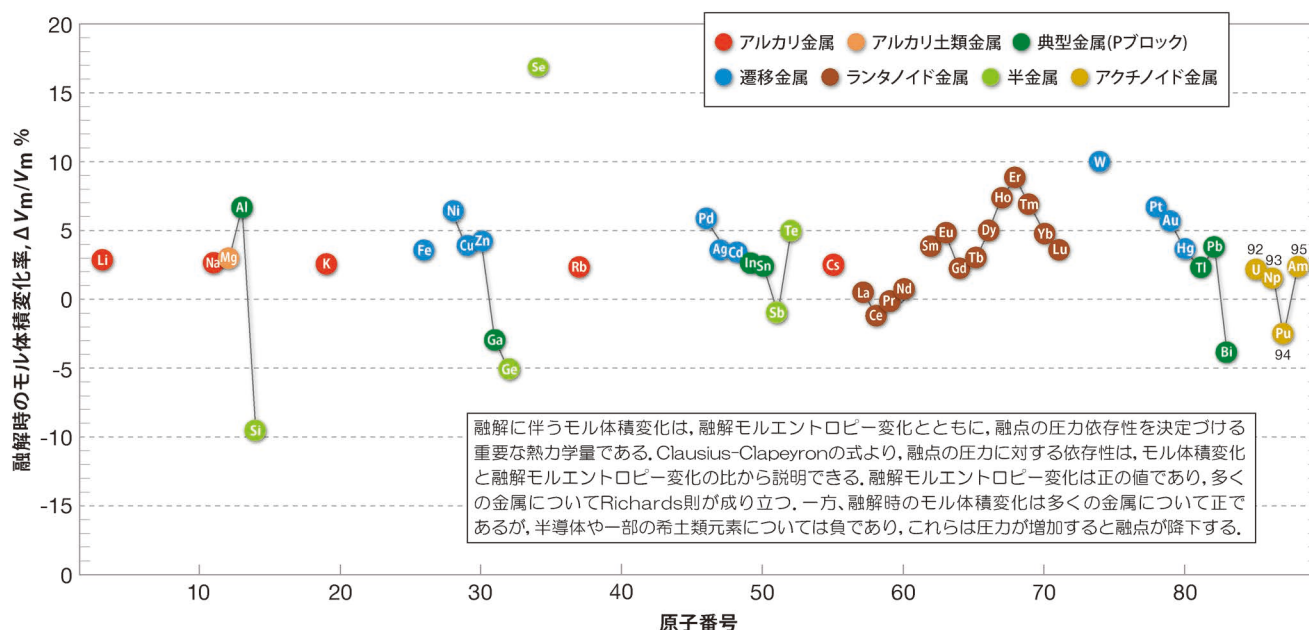


図1 各元素の融解時のモル体積変化。

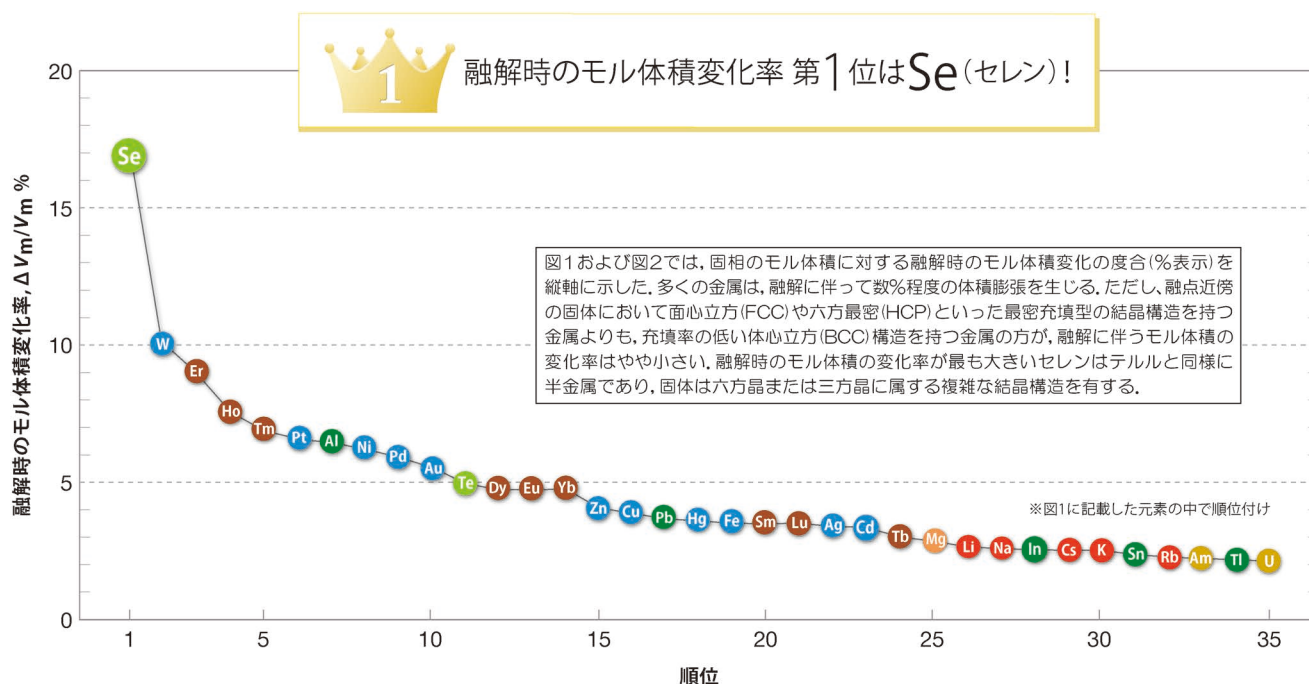


図2 各元素の融解時のモル体積変化ランキング(上位35位まで)。

参考文献：

- (1) T. Iida and R. L. Guthrie: The Thermophysical Properties of Metallic Liquids, Oxford Science Publications, (2015).
- (2) L. J. Wittenberg and R. DeWitt: J. Chem. Phys., **56**(1972), 4526-4533.
- (3) V. N. Chuvil'deev and A. V. Semenycheva: Inorganic Materials, **53**(2017), 770-773.

次回！ 金属素描 No.40 イットリウム

未来を担う研究者たち

vol.2

生物が持つ仕組みを活かして、 失われた体の機能を修復する

松垣 あいら Aira Matsugaki

大阪大学大学院工学研究科

マテリアル生産科学専攻

構造機能制御学講座 材料組織制御工学領域

材料機能化プロセス工学講座 生体材料学領域(兼)

准教授(2024年4月現在)

インタビュー動画は
こちら



未曾有の超高齢社会が加速する現在、命を守るための材料に対するニーズは日々高まっています。私は、生物が持つ仕組みを活かして、病気や怪我で失われた体の機能を修復するための材料設計・開発に取り組んでいます。特に、生活の質(Quality of Life)に直結する骨や関節の治療に役立つ金属材料研究を進めています。

金属材料と生体は、一見大きく乖離した性質をもちますが、それぞれの強みを活かすことで生物そっくりの機能を人工的に引き出すことも可能です。骨や関節の代わりとなる生体材料として、機械的特性や生体との親和性が高いチタンやチタン合金が使われます。私が取り組むのは、生物がもつ多様な機能発現の仕組みを理解し、それらを活用することではじめて可能になる、金属材料の高機能化です。

具体的には、金属材料を活用した骨組織の早期修復を促すために、骨の細胞機能を遺伝子レベルから制御し、骨回復させるための材料設計を行っています。金属材料と生体組織との界面は、水分子やタンパク質などの生体内の物質を介して、時間的にも空間的にも幅広い階層性で生物細胞と材料が相互に作用し合う反応場です。細胞の機能をコントロールするという観点から、金属材料の新しい設計指針も見えてきました。

バイオの知識を金属生体材料に応用

実は学生時は、化学・バイオ分野出身です。生き物が持つタンパク質や遺伝子学の仕組みを突き詰めるうちに、こうした機能を人工的に生み出し、治療さえも可能とする生体材料開発へと興味が転換したのは自然の流れかもしれません。

生体内の仕組みは驚くほど複雑。未だに解明できていない生命現象も数多くあります。生体内の多様性ゆえに材料設計



が予測通りにいかずに困難になるという点もありますが、だからこそ生物と金属材料設計という異分野融合のアプローチには大きな可能性があると思っています。

人の体の中で、金属材料の機能を最大限発揮させるために、生体内の環境を人工的に作りあげて試験することも重要です。材料と細胞との関わりは、ミリ秒単位で開始する分子のやり取りから年月を経て全身の身体機能にも作用する、壮大な時間・空間軸のなかで紡がれる生命のダイナミクスです。生物の仕組みを理解して材料設計にフィードバックする、まさに生体材料研究の醍醐味と言えます。

もちろん実用材料として開発するために、より耐久性の高い、そして人体に負担がかからない材料を作ることが重要です。材料が体内で摩耗などの経年劣化をきたすことにより、再度手術をして、交換をしなくてはならないケースがありますが、耐久性の高い材料を開発することで、手術回数や患者さんの負担を大幅に減らすことができます。

金属研究者たちと切磋琢磨できる場 —日本金属学会—



日本金属学会には若手研究者の支援制度が充実しており、私もフロンティア研究助成では研究費を支援して頂き現在の研究へとつながっています。また、若手研究グループとしても、東北大学の先生方をはじめとしたチームで、生体材料開発における規格標準化に取り組みました。生体材料開発では、臨床試験に対する明確な規律が整備されている一方で、基礎知見の収集について、実験手法の標準化は意外と進んでいないものです。金属に限らず幅広く材料設計・開発の点から、ますます多くの分野の研究者が医療材料研究に共に取り組めるきっかけになったと思います。

年2回開催される講演大会で聴講や発表の機会を頂くことは、新たな共同研究につながったり、他の研究者と切磋琢磨できる貴重な場になっています。金属材料研究の仲間たちと定期的に集まり、情報交換ができる有意義な機会です。講演大会は3,4日間におよびますが、その間、託児所を設けて下さることで、私も子供を預けて、講演大会に集中することができました。研究者が研究に没頭できる環境を作って頂けるのは、とてもありがたいです。

医療デバイスとして実際に患者さんにお使いいただくために

医療機器は開発されてから実際に患者さんの手元に届くま

で、安全性の検証などに長い年月が必要となります。所属する研究室では骨の内部の原子配列に注目することで、より短期間の治療で患者さんの負担を少なくする生体材料開発に取り組んでいます。基礎研究の知見をもとに、脊椎治療のためのデバイスを実用化し、現在、実際に多くの患者さんにお使い頂いております。

これからも生体材料の研究を通して、医療を変える、そして人や社会に役立つ材料開発を目指していきたいです。



Profile 松垣 あいら 博士(工学)

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻
構造機能制御学講座 材料組織制御工学領域
材料機能化プロセス工学講座 生体材料科学領域(兼)
Researchmap: <https://researchmap.jp/aira>

2006年 大阪大学理学部化学学科卒業

2008年 大阪大学大学院理学研究科 生物科学専攻 博士前期課程 修了

2013年9月 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 博士後期課程 修了

2013年10月～ 大阪大学大学院工学研究科 特任助教

2021年10月～ 継続中 大阪大学大学院工学研究科 准教授

〈日本金属学会活動〉

2019年4月～現在 日本金属学会・日本鉄鋼協会 男女共同参画委員

2021年4月～現在 日本金属学会 まてりあ編集委員

2023年4月～現在 日本金属学会講演大会委員

本インタビューは2023年12月の内容で、本会ホームページにも掲載されております。

https://jimm.jp/activities/wakate/vol_02.html

本内容に関するお問い合わせ、取材依頼は日本金属学会までご連絡をお願いいたします。



**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

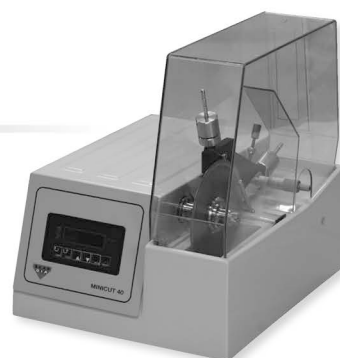
ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



- 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



CMはコチラ!



日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

前付）1色1P ￥100,000（税別） 1/2P ￥60,000（税別）

後付）1色1P ￥95,000（税別） 1/2P ￥55,000（税別）

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付）1色1P ￥70,000（税別） 1/2P ￥40,000（税別）

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明 報 社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

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

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



〈刊行物のご案内〉



●日本金属学会誌（月刊） <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jinstmet/-char/ja/>

オンラインジャーナルは、全論文フリーダウンロード可能。投稿・掲載費用無料。各種データベース搭載（Web of Science, CrossRef...）。レビュー・オーバビューの定期的な掲載。速報論文等早期公開のカテゴリも充実（受付から掲載まで最短 40 日で公開）。



●共同刊行欧文誌：Materials Transactions（月刊） <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/matertrans/-char/ja/>

材料系 15 学協会での共同刊行を実施。公開から 6 ヶ月経過した論文は、フリーダウンロード可能。尚、本会会員は、公開後すぐにフリーダウンロードが可能。各種データベース登載（Web of Science, CrossRef...）。Review・Overview の定期的な掲載。Rapid Publication 等早期公開のカテゴリも充実（受付から掲載まで最短 40 日で公開）。



●日本金属学会会報「まてりあ」（月刊） <https://www.jim.or.jp/journal/m/>

会員の情報交換や啓発・教育を目的とした会報誌「まてりあ」。啓発を促す「最近の研究」・「講義ノート」、若手の活躍を紹介する「新進気鋭」「はばたく」「スポットライト」記事、大学・企業の現場を紹介する「研究室紹介」などバラエティに富んだ内容を毎月お届けしております。その他、「金属素描」「金属なんでもランキング!」など『金属』に視点を当てた記事も掲載しております。オンラインジャーナルでの閲覧も出来ます。是非、ご活用下さい。

〈学術図書類出版案内〉 会員への一部無料公開も有り。

- | | | |
|-------------|----------------|----------------|
| ●金属化学入門シリーズ | ●講座・現代の金属学 材料編 | ●講座・現代の金属学 製錬編 |
| ●金属工学シリーズ | ●セミナーテキスト | ●シンポジウム予稿集 |
| ●単行本 | | |

◇日本金属学会春秋講演大会 開催予定◇

- ★2025年 9 月17日（水）～19日（金） 北海道大学札幌キャンパス
高校生・高専学生ポスターセッション（オンライン別日）
- ★2026年 3 月25日（水）～27日（金） 千葉工業大学新習志野キャンパス
高校生・高専学生ポスターセッション（オンライン別日）

〈多彩な学会活動〉

- 講演大会（年2回）・調査研究活動
- 高校生・高専学生ポスター発表（年2回）
- セミナー/シンポジウム・研究会・若手研究グループ活動
- オンライン教育講座
- 支部活動（全国8支部）
- 表彰事業（学会賞/論文賞/金属組織写真賞etc・・・）
- World Materials Day Award 事業
- 男女共同参画活動 等



熱気溢れるポスター発表

～ ご入会をお待ちしております。 <https://jim.jp/> ～

電場-スピン相関材料を用いた 反強磁性スピントロニクスの新展開

白 土 優*

1. はじめに

磁性材料は、モーターや発電機等の輸送・エネルギー機器から、ハードディスクドライブや磁気ランダムアクセスメモリを始めとする微小・情報処理デバイスに渡って、広範囲に利用されている機能性材料である。磁性材料の機能は、方位磁針から上記の現代の機器・デバイスに至るほとんどの場合において、磁化と呼ばれるマクロな物理量を所望の向きに制御することを前提としている。磁化は、図1(a)に示すように各原子やイオンが持つ磁気モーメントが同じ向きに配列した集合体であり、単位体積当たりの磁気モーメントの総和として定義される。永久磁石をはじめとする強磁性材料では、磁気モーメントが図1(a)のように配列することで材料の外部

に磁束が漏れ(漏洩磁場)、この磁束が外部磁場や他の材料の磁化と相互作用することでデバイスが機能している。一方、スピントロニクスと呼ばれる学術分野が発展し始めて久しく、この学術分野では、マクロな磁化に加えて磁気モーメントを直接制御し検出することを可能にしつつある。例えば、強磁性薄膜にスピン偏極した電流⁽¹⁾⁽²⁾やスピン流⁽³⁾と呼ばれる磁気の流れを注入すると注入されるスピンの向きに応じて磁性層の磁気モーメント、および磁化の向きを制御できるようになっている。なお、「スピン」とは上記の磁気モーメントの起源となる電子の角運動量の一つで、軌道角運動量とスピン角運動量の内、磁気モーメントの大きさが主にスピン角運動量に起因することに由来しているものと思われる。スピントロニクスにおいても材料の主役は強磁性体であったが、上記のように、スピントロニクスにおける制御対象はもはやマクロな磁化である必要はなくなり、これにともなって、制御・検出の対象となる磁性材料の範囲も飛躍的に拡充しつつある。図1(b)に、隣接する磁気モーメントが反平行に配列した材料の模式図を示す。こうした磁気秩序を持つ物質は反強磁性体と呼ばれ、図から明らかなように、反対向きの磁気モーメントが互いに相殺されるため、マクロな磁化は生じない。このため、外部磁場や漏洩磁束をベースとする従来の技術では、反強磁性体は制御も検出もできない物質として認識されてきた⁽⁴⁾。スピントロニクスでは、上述したように原子(層)レベルでの磁気モーメントにアクセスできる可能性を秘めており、実際に、電流や電圧といった磁場ではない外的刺激によって反強磁性体の磁気モーメントを制御することも可能にしている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。反強磁性体の動作周波数(反強磁性共鳴周波数)は、強い交換結合磁場のためにテラヘルツ領域にあり、この周波数は強磁性体の動作周波数(強磁性共鳴周波数)と比較して約3桁大きい。すなわち、反強磁性体をデバイス中での動的エレメントとして利用することで、テラヘルツ

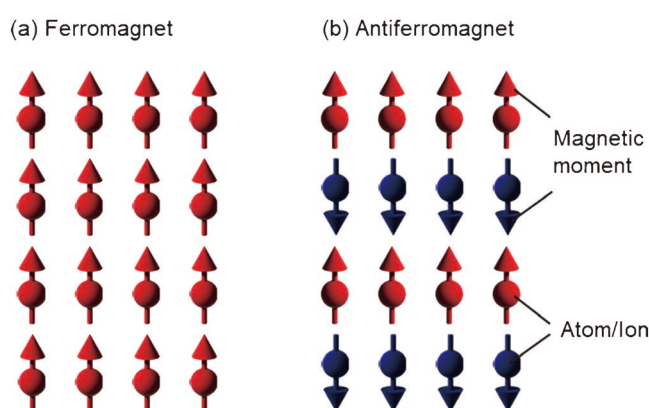


図1 強磁性材料と反強磁性材料における磁気モーメントの配列。丸は原子・イオンを表し、矢印は磁気モーメントを表す。反強磁性材料については、(b)に示した共線性の磁気構造に限らないが、ここでは、簡単のために(b)の構造で議論する。(オンラインカラー)

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻; 准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Recent Advances in Antiferromagnetic Spintronics Based on Correlation Between Dielectricity and Magnetism ; Yu Shiratsuchi (Graduate School of Engineering, Research Osaka University, Suita)
2024年12月12日受理[doi:10.2320/materia.64.227]

領域での高速デバイスが期待できる。さらに、駆動方式として電圧(電場)駆動を実現することは、電流を用いない点で低電力駆動が可能になるとともに、磁場のような空間的な外場の拡がりを抑制できることから単一素子アクセスにも適した方法となりえる。

上述した原理に基づく機能創出の場合は、材料の表面や界面であることが多い。図1(b)に示すように、反強磁性体の磁気モーメントは、完全結晶の場合は材料内部では補償されるが、表面(界面)においては隣接原子および磁気モーメントの欠如により、相殺されない非補償な磁気モーメント(界面非補償磁気モーメント)が生成する。反強磁性体の磁気特性を利用するには、この非補償磁気モーメントを如何に検出し制御するかが最も重要な課題となる。本稿では、著者らが取り組んできた研究の一部として、絶縁性反強磁性体である Cr_2O_3 を用いた界面磁性制御に関する最近の成果について述べる。まず、次節で Cr_2O_3 表面において形成される非補償磁気モーメントの特徴について述べ、その後、重金属非磁性体との界面におけるスピン依存伝導を利用した界面スピン検出(第3節)、低膜厚化による界面効果の増強(第4節)について概説し、これらを利用することで実現できる電圧(電場)による反強磁性スピン制御の例(第5節)について述べる。

2. Cr_2O_3 における表面形成と非補償磁気モーメント

非補償磁気モーメントが表面や界面で生成する(あるいは表面・界面での構造欠陥に由来して結晶内部で生じる)場合、表面を形成させることによる数的な不均衡⁽⁷⁾、表面・界面における電子状態の変化⁽⁸⁾、異種原子界面との交換結合⁽⁶⁾等が非補償磁気モーメントの形成原因となり得る。図2に、 Cr_2O_3 の結晶構造と各 Cr^{3+} サイトにおける磁気モーメント

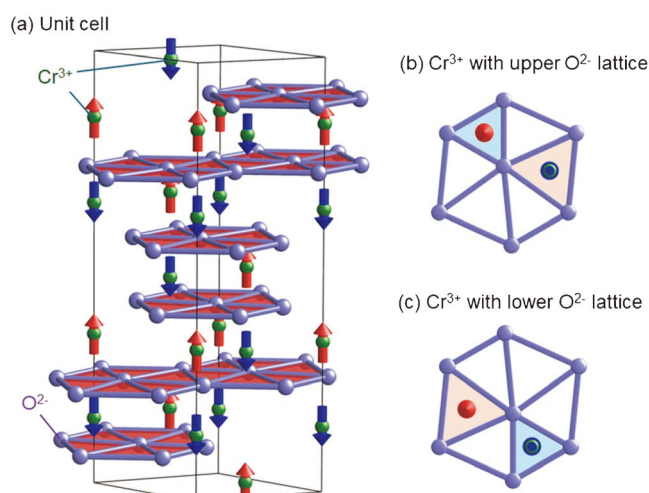


図2 Cr_2O_3 の結晶構造。(a)単位格子、(b)、(c)は磁気モーメントの向きが異なる Cr^{3+} と共に、その上下に位置する O^{2-} の格子を表している。(a)の実線は単位格子を表す。なお、本図は、結晶構造の空間反転対称性の破れを誇張して表記している。(オンラインカラー)

の向きを示す。 Cr_2O_3 内では、 Cr^{3+} の磁気モーメントは c 軸方向に平行となり、 c 面内では強磁性的に配列する。 c 軸方向の隣接する相関では、磁気モーメントが互いに反平行となることで反強磁性体となる。このような配列の場合、例えば、(0001)を形成した場合には、最表面は一方の磁気モーメントのみが現れる非補償面となる。有限の表面ラフネスがある場合には一部で磁気モーメントが補償されるが、 Cr_2O_3 (0001)においては、 Cr^{3+} 終端面が最低エネルギー面であることが予測されており⁽⁹⁾、表面ラフネスがある場合でも非補償磁気モーメントが得られることが期待できる。

Cr_2O_3 においてさらに重要なことは、 Cr^{3+} サイトにおいて結晶構造の空間反転対称性が破れていることにある。図2(b)、(c)には、 O^{2-} 層の[0001]からの上面図、[000 $\bar{1}$]からの下面図を示している。図には、同視野内に含まれる O^{2-} 層直上・直下の Cr^{3+} も示した。上向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} は、直下の O^{2-} が形成する格子(ハッチングした三角形)のサイズが小さく、直上の O^{2-} が形成する格子(ハッチングした三角形)のサイズが大きい。一方、下向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} においては、その関係性が逆転する。 Cr_2O_3 は、こうした磁気モーメントの向きと対応する結晶構造の対称性の破れのために、いわゆる、電気磁気効果を示す⁽¹⁰⁾。例えば、 Cr_2O_3 の c 軸方向に沿って電場を印加する場合、 Cr^{3+} と O^{2-} は逆向きに偏倚する。この時、逆向きの磁気モーメントを持つ Cr^{3+} は、それぞれ、大きさの異なる O^{2-} 格子に近づくことになり(図2(b)、(c))、その結果、磁気モーメントの向きに応じて Cr^{3+} に作用する有効場が変化する。有効場の変化は、有限温度下では磁気モーメントの電場印加方向の期待値を変化させることになるため、結果として、電圧(電場)による正味の磁化が生成する(電気磁気効果)。

電場の印加は、対称性操作の観点からは軸方向の対称性を低下させる操作に対応する。一方、材料に表面を生成させる操作も対称性の観点からは同様の効果を与える⁽¹¹⁾ことが示されており、この結果、電気磁気効果を示す材料の表面では、本質的に結晶内部とは異なる強磁性的な磁気状態が現れることが予測されている。この表面磁気状態は、表面磁化(surface magnetization)や境界磁化(boundary magnetization)⁽¹¹⁾と呼ばれ、この現象を利用した界面磁性の電場制御が試みられている⁽⁶⁾⁽¹²⁾。(以降、本稿では、異種原子間の界面を扱う場合でも、表記の統一のために表面磁化と称することとする。)次節では、第一段階として、表面磁化をどのように検出するかについて、従来研究も含めて概説する。

3. 界面非補償磁気モーメントの検出

界面非補償モーメントや表面磁化の大きさは、強磁性体の磁化と比較すると桁違いに小さい。また、表面・界面に局在しているためバルク敏感な計測方法での検出は困難である。この課題に対する一つの解決方法として、反強磁性薄膜と強

磁性薄膜を積層することで、界面での交換結合を介して界面磁化の情報を強磁性層の磁化にトレースする方法が用いられてきた⁽⁶⁾⁽¹²⁾。この手法は、スピンバルブ薄膜において活用されてきた交換バイアス⁽¹³⁾と呼ばれる現象を利用したものである。交換バイアスとは、反強磁性層の磁気構造が外部磁場に対してロバストであることを利用したものであり、通常の強磁性材料では、磁化曲線が原点对称になることに対して、反強磁性層と結合した強磁性薄膜においては、磁化曲線が磁場軸方向にシフトする現象として観測される。磁化曲線のシフトの向き(交換バイアスの極性)が反強磁性層の界面非補償磁化や表面磁化の向きを反映する。この手法は、強磁性層の強い磁化によって反強磁性層の界面磁化を検出できるため高いシグナルを得られるが、界面交換結合エネルギーが反強磁性層の表面磁化の制御に際しての余剰のエネルギーバリアになり得ることや、交換バイアスの生成のために反強磁性層の膜厚低下に限界があること等が課題となる⁽¹²⁾。 Cr_2O_3 の交換バイアス、ならびに本手法を用いた表面磁化検出の詳細は、著者の既報⁽¹²⁾を参照されたい。

交換バイアスは、通常の計測では検出が困難な反強磁性層の表面磁化を高感度に検出する手法として用いられてきたが、この手法に対して、重金属非磁性体の強いスピン軌道相互作用を利用することで重金属非磁性体/絶縁性磁性体の界面では、強磁性層の磁気情報を反映した界面スピン依存伝導が生じることが見出された⁽¹⁴⁾。この手法は、磁性層が絶縁体であるため電気伝導を担わないにもかかわらず、重金属非磁性体の電気伝導に磁性層のスピン情報が反映される点に特徴がある。この手法は、Pt/YIGを始めとする強磁性絶縁層を用いた研究に始まり、近年では、本研究で主眼としている Cr_2O_3 等の絶縁性反強磁性体にも適用可能であることが見出されている^{(15)–(17)}。以下では、特に異常ホール効果(Anomalous Hall Effect, AHE)測定を用いた Cr_2O_3 薄膜の界面磁化情報の検出例について記す。

図3に、Pt(111)/ Cr_2O_3 (0001)エピタキシャル薄膜に対するAHE測定結果⁽¹⁸⁾を示す。図には、 Cr_2O_3 膜厚が200 nmの薄膜に対する結果を示す。図3(a)に測定に用いたホール素子の光学顕微鏡像と等価回路、図3(b)に残留AHE抵抗の温度依存性を示す。ここで、残留AHE抵抗は磁場中冷却後、磁場を除荷した後のゼロ磁場状態で測定したAHE抵抗を表す。なお、ホール効果測定においては、デバイス形状の非対称性により、有限のオフセット電圧が生じることがあるが、著者らはオフセットを除去するためにマルチプレクサを用いたゼロオフセット法を用いることでホール抵抗の絶対値の評価を可能にしている。図3(b)から、Pt/ Cr_2O_3 薄膜において、約290 K以下で有限の残留AHE抵抗が観測されている。また、冷却時の磁場の向きによって、残留AHE抵抗の符号が反転していることが分かる。このことから、観測されたAHEがPt/ Cr_2O_3 界面におけるスピン情報を反映している、すなわち、重金属非磁性体/絶縁性反強磁性体積層構造においても、電気伝導により反強磁性体の界面磁化を検出できることが分かる。残留AHE抵抗が消失する温度は、反強

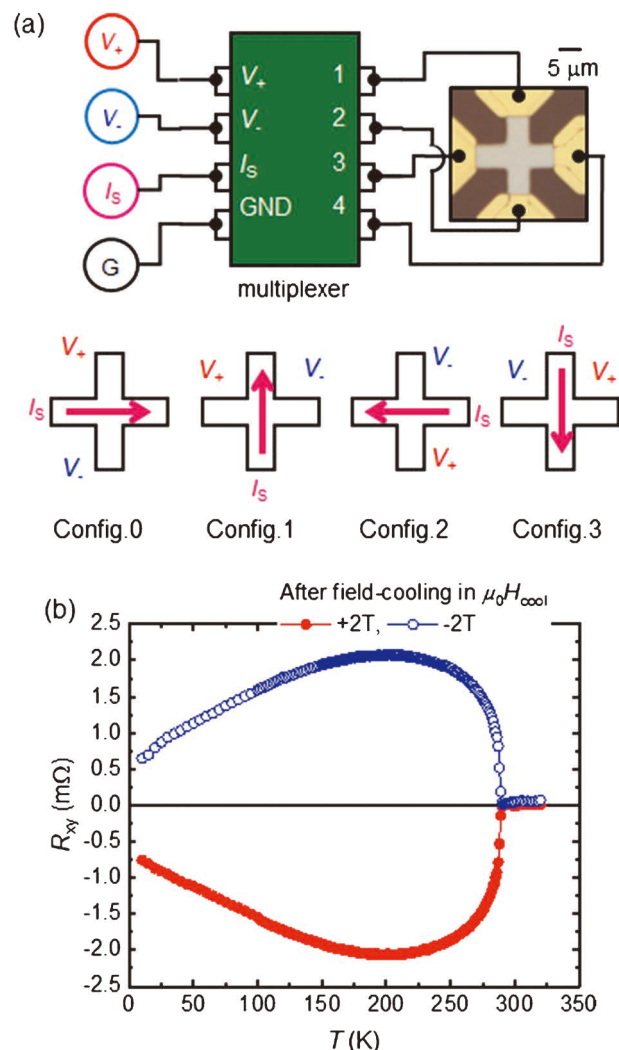


図3 (a) ホール素子の光学顕微鏡像とゼロオフセット法によるホール効果測定の概略図⁽¹⁸⁾。(b) Cr_2O_3 膜厚が200 nmの薄膜に対するホール抵抗の温度依存性。赤(closed circle)と青(open circle)は、冷却時の磁場を ± 2 Tとした場合の測定値を表す。(オンラインカラー)

磁性-常磁性転移温度(Néel 温度)に対応する。

なお、重金属非磁性体/絶縁性反強磁性体界面でのスピン依存伝導の起源は、必ずしも統一的な理解に至っていない。例えば、強磁性体と重金属非磁性体界面では、重金属非磁性体がスピン偏極⁽¹⁹⁾することが知られており、同様の効果が生じているとの主張⁽¹⁶⁾の他、Pt/YIG等の系で現れるスピンホール磁気抵抗(Spin Hall Magneto-Resistance: SMR)効果⁽²⁰⁾や、界面の電子構造に由来する運動量空間でのスピンカイラリティ⁽¹⁷⁾等、様々な起源が提唱されている。図3(b)に示した残留AHE抵抗の温度依存性には、低温領域での低下が観測されており、この温度依存性と界面磁化の温度依存性との対応等、詳細な議論が待たれる状況にある。

4. 低膜厚化による磁場応答性の獲得

図3に示した測定では、表面磁化の向きを反転させる方

法として磁場中冷却を用いた。この方法は冷却中に印加する磁場の符号により表面磁化を反転させるものであり、磁化反転に温度履歴が必要になる。このため、高速性・単一素子アクセス・低エネルギー性等の観点で制御性に乏しく、磁場や電圧(電場)等の微小デバイスとの適合性の良い外場による表面磁化制御方法が必要となる。磁性体の磁化は、一般的には磁化と共役量である磁場によって制御される。磁場印加によるエネルギー利得は、単位体積当たりの非補償な磁気モーメントの総和(磁化)に比例する。反強磁性体における磁化を表面磁化の寄与も含めて表すと

$$M = M_{uc_bulk} + \frac{M_{surf_top} - M_{surf_bottom}}{t} \quad (1)$$

M_{uc_bulk} (Wb/m²) は結晶内部での磁化(単位体積当たりの非補償モーメント)を表し、反強磁性体の場合はゼロと近似できる。 M_{surf_top} と M_{surf_bottom} は、薄膜の上下界面での表面磁化であり、単位面積当たりの磁気モーメント (Wb·m/m² = Wb/m) を表す。 Cr_2O_3 においては、図 2 に示したように両者の向きは逆向きであることが予測されるため、正味の量は差分 ΔM で表される。上下界面が完全に同一である場合には、 ΔM はゼロとなるが、特に、薄膜においては、エピタキシャル成長過程での格子整合やミスフィット転位の形成により、上下界面の構造が完全に一致せず、 ΔM が有限の値となり得る⁽⁷⁾。この効果を効率的に利用するには、式(1)の第2項の寄与を増大させる必要があり、これには膜厚 t の低下が有効である。図 4(a)–4(c) に、 Cr_2O_3 膜厚を 200 nm, 40 nm, 10 nm とした Pt/ Cr_2O_3 (/Pt) 薄膜におけるホール抵抗の磁場

依存性(以下、ホール効果曲線と表記する)を示す。 Cr_2O_3 膜厚が 200 nm の場合には、ホール抵抗は磁場に対してほぼ線形に変化し、Pt の正常ホール効果が観測されている。一方、 Cr_2O_3 膜厚を 40 nm まで低下させると、ホール抵抗に磁場によるヒステリシスが観測されるようになる。上述のように、この系でのホール効果は Pt/ Cr_2O_3 界面にある Cr^{3+} のスピン情報を反映したものと考えられるため、ヒステリシスの生成は磁場により表面磁化が等温可逆的に反転していることを示している。さらに膜厚を低下させると表面磁化の反転に必要な磁場が低下し、反転磁場を 1 T 以下にまで低下させることができる。なお、ホール効果曲線にヒステリシスが生じる場合でも、通常の磁化曲線測定や磁気光学 Kerr 効果測定においては磁化反転が観測されず、こうした試料においても、一般的な磁化測定装置で計測可能なレベルの磁化は生成していないことを確認している。膜厚低下によるヒステリシスの発現、および、反転磁場の低下は、表面磁化の寄与を増大させることで、小さいながらも正味の磁化を生成させ、磁場によって材料全体の反強磁性秩序を制御できることを示唆している。上述のように、正味の磁化は薄膜の上下界面の非対称性によるものであり、このため、反転磁場の絶対値も界面を構成する材料に依存する。Pt/ Cr_2O_3 /Pt 薄膜の場合には、図 4(d) に示すように、概ね 15 nm 以下まで低膜厚化することで、反転磁場を通常の電磁石で生成可能な 2 T 以下に低下させることが可能になる。今後、界面構成材料の探索により、更なる高効率制御が期待される。

強磁性材料の磁化反転プロセスは、磁化の一斉回転と磁壁移動に大別されるが、一般的な強磁性材料では、磁化反転は磁壁移動によって生じる。強磁性材料における磁区や磁壁は、反磁界を低下させるために生じるが、反強磁性材料においては、上述のように自発磁化が生じないため反磁界も生成せず、磁気エネルギーを低下させる目的での磁区・磁壁の生成は必ずしも必要ではない。表面磁化による正味の磁化が生成する場合でも、その強度は 10^{-2} Wb/m² 台(膜厚を 10 nm と仮定)であるため、反磁界強度も非常に低い。すなわち、反強磁性薄膜における表面磁化の反転プロセスは、強磁性薄膜と類似したプロセスとして扱えるかどうかは自明ではない。以下に、異常ホール効果が試料の磁化の膜面垂直方向(z 成分)を反映することを利用して、反転磁場の磁場印加角度依存性の観点から、Pt/ Cr_2O_3 系薄膜の磁化反転プロセスについて検討した結果⁽²¹⁾ を記す。図 5 に、磁場印加角度を変化させホール曲線と磁場印加角度に対する反転磁場の変化を示す。磁場印加角度の定義は、図 5(b) 上図に記した。磁場印加角度の増加(磁場印加方向が膜面垂直方向から膜面内方向に変化する)とともに、反転磁場が単調に上昇していることが分かる。また、反転磁場の変化は $1/\cos\theta$ に比例しており、これは、所謂、磁化反転プロセスが磁壁移動に支配されたとした Kondorsky モデル⁽²²⁾ に一致する。

上記の結果は、ホール効果測定により表面磁化を間接的に検出した結果であるが、磁気モーメントの情報をより直接的に検出することで、異常ホール効果の起源や表面磁化の挙動

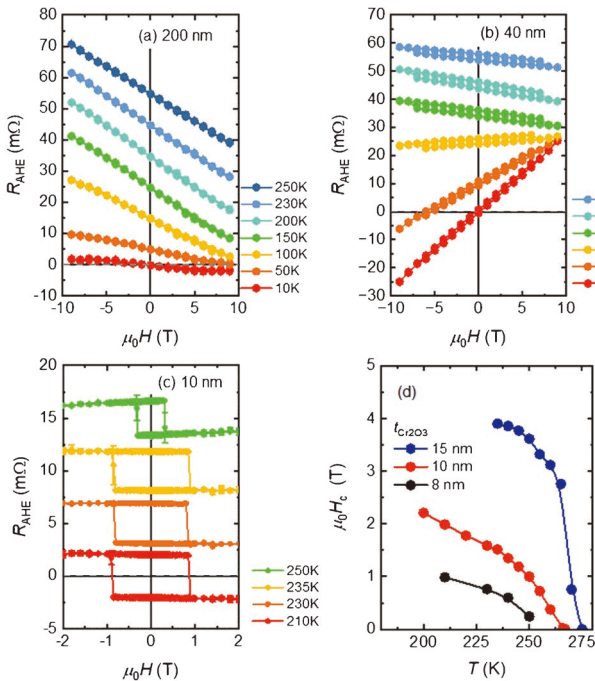


図 4 (a)–(c) Cr_2O_3 膜厚の異なる薄膜に対するホール抵抗の磁場依存性(ホール曲線) Cr_2O_3 膜厚は (a) 200 nm, (b) 40 nm, (c) 10 nm とした。 (d) Cr_2O_3 膜厚が 8–15 nm の薄膜に対する反転磁場の温度依存性⁽²¹⁾。(オンラインカラー)

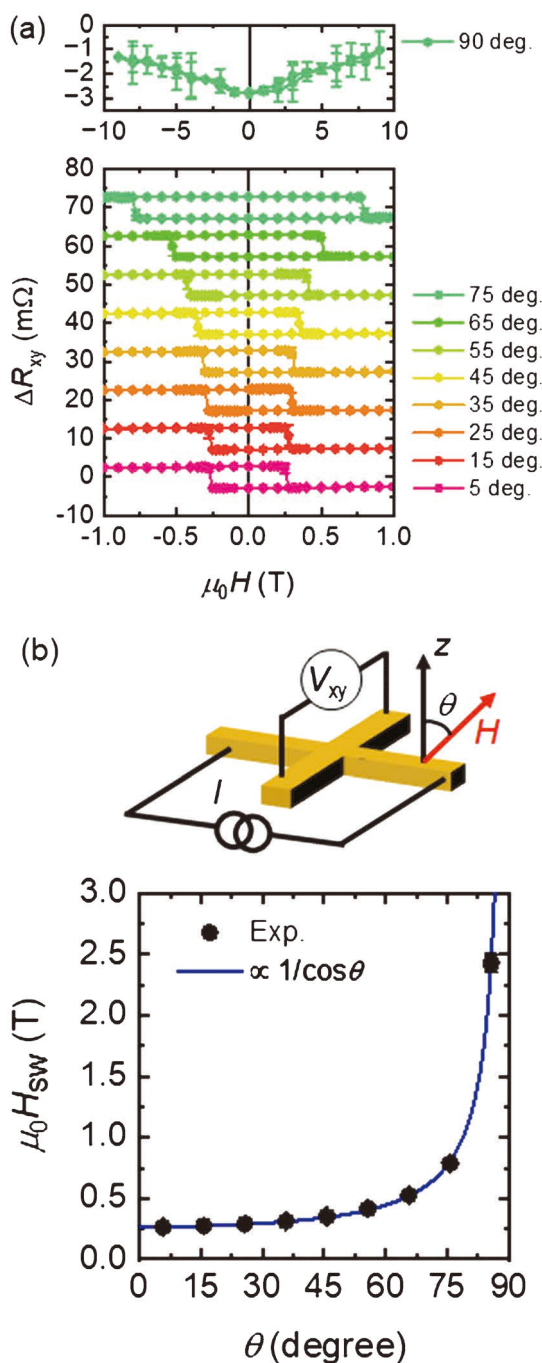


図5 (a) 磁場印加角度の異なるホール効果曲線と(b)反転磁場の磁場印加角度依存性⁽¹⁸⁾。角度の定義は、(b)上図に示した。(オンラインカラー)

の詳細を明らかにすることができる。磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism, MCD)は、円偏光を磁性材料に照射した際、磁化や磁気モーメントの向きに依存して左右円偏光に対する吸収率が異なる現象である。入射円偏光として放射光を用いれば、光子エネルギーを特定元素の吸収端にすることで、目的の元素に対するスピン情報を元素選択して検出することができる。また、X線吸収の検出手法として表面敏感な手法を用いることで、試料表面から数 nm 領域の情報を検出することも可能になる。以下では、異常ホール効

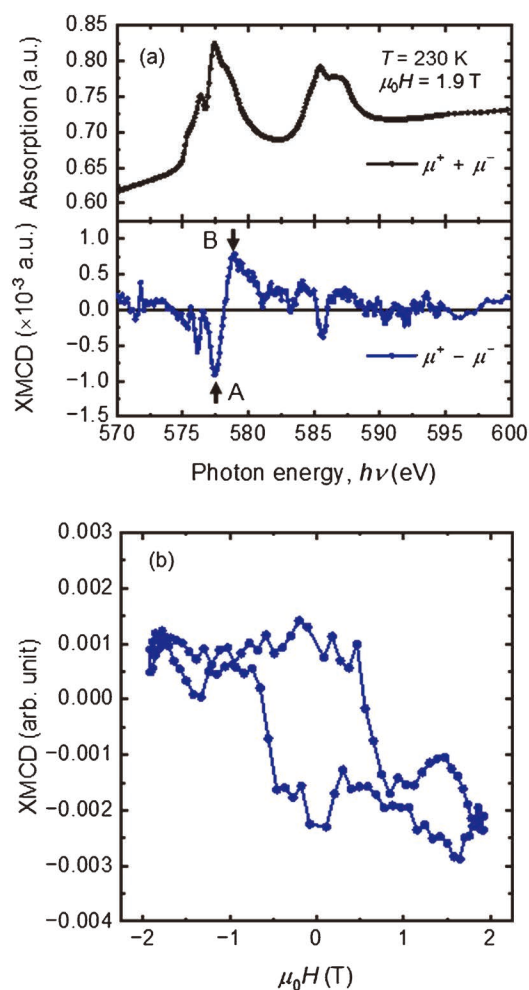


図6 (a) 軟X線吸収スペクトル(上段)およびXMCDスペクトル(下段)。(b) XMCDシグナルの磁場依存性(元素選択磁化曲線)シグナル/ノイズ比の向上のために、XMCDスペクトル内に示したA, Bの光子エネルギーで測定した2つの曲線の差分をとった⁽¹⁸⁾。測定に用いた積層構造は、Pt(2 nm)/Cr₂O₃(10 nm)/Pt(20 nm)である。(オンラインカラー)

果の磁場依存性に明確なヒステリシスが現れた薄膜に対して、軟X線MCD(以下、XMCDと表記)を適用することで、磁場応答性の起源を検討するとともに、著者らが共同開発してきた軟X線ナノビームを用いたXMCDイメージング技術⁽²³⁾を用いて、表面磁化の反転プロセスを可視化した例を示す。

図6(a)に、Cr $L_{2,3}$ 吸収端付近でのX線吸収スペクトルとXMCDスペクトルを示す⁽²¹⁾。測定温度は230 K、1.9 Tの磁場を膜面垂直方向に印加した状態で測定した結果である。X線吸収強度とXMCDは、それぞれ、

$$\text{absorption} = \mu_+ + \mu_-$$

$$\text{MCD} = \frac{\mu_+ - \mu_-}{\mu_+ + \mu_-} \quad (2)$$

と定義した。ここで、 μ_+ 、 μ_- は、それぞれ、右円偏光と左円偏光に対する吸収強度を表す。X線吸収スペクトルには、Crの3d軌道が結晶場により分裂していることを表すマルチ

プレットが観察され、酸化物の形成を示している。X線吸収スペクトルの形状は、報告されている Cr_2O_3 に対する結果⁽²⁴⁾と類似しており、表面近傍においても Cr^{3+} の価電子状態が保たれている。下段に示したXMCDスペクトルにも明確なシグナルが観測されており、表面近傍の Cr^{3+} に非補償磁気モーメント(あるいは表面磁化)が生成していることが分かる。さらに、XMCDの磁場依存性(元素選択磁化曲線)によって、AHE曲線との対応を検討した。図6(b)に、XMCDの磁場依存性を示す。図に示した曲線は、シグナル・ノイズ比の上昇のために、XMCDスペクトル中に矢印で示したフォトンエネルギーで測定した2つの曲線の差分を示している。元素選択磁化曲線においても、ヒステリシスが観測され、図4に示したAHE曲線に表れるヒステリシスの起源が界面磁化にあることを強く示唆する。また、正の磁場領域において、 L_3 吸収端でのXMCDが負となるが、これは、界面磁化の向きが磁場に平行であることを示しており、図4の結果と合わせると、図4で定義したホール電圧の定義では、磁場平行方向の界面磁化が負のAHE抵抗を生成すること示している。

XMCDスペクトルと元素選択磁化曲線では、X線照射領域の平均シグナルが得られるが、軟X線をナノレベルまで集光し、試料上を走査する(あるいは、入射X線の位置を固定して、試料を走査する)ことで、試料表面のXMCD強度の2次元イメージングが可能になる。図7に、走査型XMCD顕微鏡によって観察したCr L_3 吸収端でのXMCD強度の2次元分布を示す。ゼロ磁場冷却後の像(図7(a))には、濃淡のコントラストが現れ、磁区構造が形成している。正方向に磁場を印加すると濃いコントラストの磁区が広がる。また、磁区の拡がりに際して矢印の向きに磁壁移動が生じていることが分かる。この結果は、図5に示した反転磁場の角度依存性から予測される磁化反転プロセスを可視化した結果に対応する。すなわち、反強磁性材料においても界面

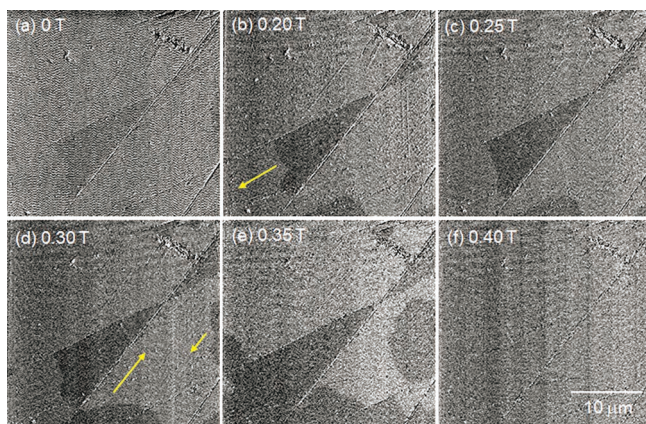


図7 走査型XMCD顕微鏡により観察したXMCDシグナルの2次元分布の磁場による変化⁽²¹⁾。図中のコントラストの濃い領域は表面磁化が上向き、薄い領域は下向きの領域を表す。測定に用いた積層構造は、図6と同一のPt(2 nm)/ Cr_2O_3 (10 nm)/Pt(20 nm)である。(オンラインカラー)

磁化反転プロセスは強磁性材料と同様に磁壁移動によって生じている。

この結果、を前述した電気磁気効果材料の視点で考察する。電気磁気効果材料では、磁気分極と誘電分極が結合する。磁気分極(磁化)の反転プロセスについては、上述の通りであるが、強誘電体の誘電分極プロセスについては、横方向(膜面内方向)分極壁移動が生じる場合やKAIモデルで記述されるような核生成と膜厚方向へのドメイン成長が生じるとされている⁽²⁵⁾。また、分極壁幅についても、磁気系では有限の厚さがあることに対して、誘電系では数原子層レベルにもなり得る⁽²⁶⁾。このように、磁性と誘電性が結合した電気磁気効果材料の分極反転プロセスについては、未解明な部分が多く、ここで示した結果を一助として、今後の更なる解明が期待される。

5. 電圧(電場)による反強磁性スピンの低電力制御

ここまで述べてきたように、電気磁気効果は熱力学的には非共役な磁化と電場を結合させることのできる効果である。前節までに、電気磁気効果材料である Cr_2O_3 に対して、重金属非磁性体との界面を形成することで表面磁化を電氣的に検出できること、また、 Cr_2O_3 層の低膜厚化により磁場による界面磁化の等温可逆反転が可能になることを示してきた。本節では、これらの結果をベースにして、電圧(電場)による界面磁化制御について、最近の成果を紹介する。

図8(a)に、実験に用いたデバイスの光学顕微鏡像、模式図と等価回路を示す。界面磁化検出のためのホール素子とともに、 Cr_2O_3 層に電場が印加可能な下部電極を備えた構造としている。図8(b)に、電圧印加状態で測定したホール効果曲線を示す⁽²⁷⁾。図4(c)と同様に、角型比の良い矩形のヒス

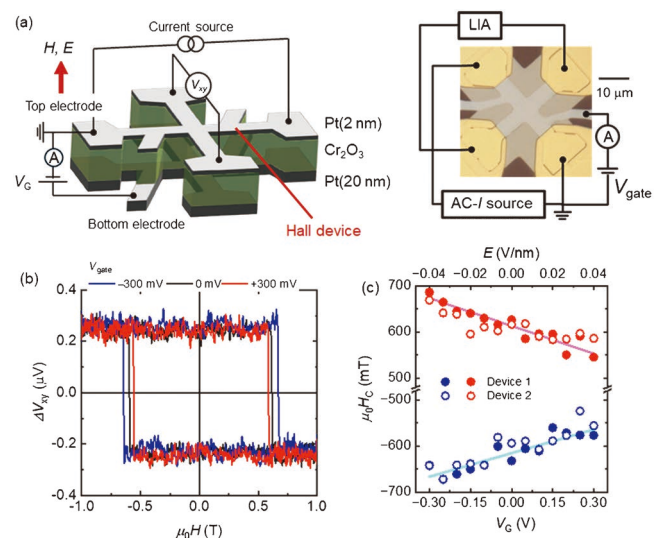


図8 (a) 電圧(電場)印加可能なホール素子の模式図と光学顕微鏡像。(b) 電圧(電場)状態で測定したホール曲線。(c) 反転磁場の電圧(電場)依存性⁽²⁷⁾。図に示した結果は、 Cr_2O_3 層の膜厚が8 nmの薄膜に対する結果である。(オンラインカラー)

テリシスが観測される。反転磁場は印加電圧によって変化しており、正の電圧印加により反転磁場が低下し、負の電圧印加により反転磁場が上昇していることが分かる。図8(c)に、反転磁場の印加電圧の変化を示す。図には異なるデバイスで測定した結果を記号を分けてプロットした。いずれのデバイスにおいても反転磁場は印加電圧の増加とともに単調に低下している。反転磁場が電圧に対して線形に変化すると仮定して変調効率を算出すると変調効率は -180 mT/V ($-1400 \text{ T} \cdot \text{nm/V}$)となる。電圧による磁化反転磁場の変調の原理として、磁気異方性エネルギーの電場制御(Voltage Control of Magnetic Anisotropy, VCMA)効果⁽²⁸⁾が知られているが、上述の変調効率をVCMA効果による報告値⁽²⁹⁾と比較すると10倍(電場あたりでは20倍)も高効率となる。以下では、観測された高い変調効率の起源がVCMA効果とは異なる起源である電気磁気効果にあることを示す。

まず、変調効率の温度依存性について検討した結果を示す。図9に上記の方法で見積もった反転磁場の変調効率の温度依存性を示す。図には、 Cr_2O_3 膜厚を10 nm, 8 nmとした場合の結果を示すが、前者に本系の特徴が顕著に表れている。温度が低下すると変調効率は増大した後、再度低下している。変調効率温度最大値は、250 Kにおいて -500 mT/V ($-4800 \text{ T} \cdot \text{nm/V}$)にも達し、この値はVCMA効果を用いた強磁性材料に対する変調効率と比較して約50倍となる。また、強磁性体におけるVCMA効果においては、その温度依存性は温度上昇とともに単調減少する⁽³⁰⁾ことに対して図9に示したように、反強磁性体を用いた本系では、ピークをとともなう複雑な温度依存性を示す。図9に示した変調効率の複雑な温度依存性は、変調効率の温度依存性を図8(c)のように直線近似によって求めたことに起因している。観測された反転磁場を電気磁気効果を含めた磁気エネルギーにより解釈する。式(1)で示した正味の磁化を用いて磁化反転のエネルギーは、

$$\left(\alpha E + \frac{\Delta M}{t}\right) H_{\text{SW}} = 2K_{\text{eff}} \quad (3)$$

と表される。 H_{SW} は反転磁場、 K_{eff} は実効的な磁気異方性エネルギーを表す。式(1)では、バルクサイトでの非補償磁化 $M_{\text{UC_bulk}}$ をゼロとしたが、電気磁気効果材料では、電場により正味の磁化を生成させることができるため、 $M_{\text{UC_bulk}} = \alpha E$ として、式(3)左辺の第1項にこの効果を明記した。 α は、電気磁気効果係数である。この場合、反転磁場の電場依存性を直線近似することは、式(3)のゼロ電場付近での1時微分を表し、

$$\frac{d\mu_0 H_{\text{SW}}}{dE} \Big|_{E=0} = -\frac{2\mu_0 K_{\text{eff}}}{\alpha E_0^2} \quad (4)$$

に対応する。 K_{eff} が電場に依存しないことを仮定して、式(3)を用いて反転磁場の電場依存性をフィッティングし、式(4)を評価した結果を図9に合わせて示した。直線近似によって得られた値と式(3)、(4)によって評価した値はよく一致しており、本研究で観測された反転磁場の電場変調が電気磁気効果によって生じていることを強く支持する。なお、式(4)における評価では、 K_{eff} が電場に依存しないことを仮定した。 K_{eff} の電場変調は上述のVCMA効果そのものであり、Pt/ Cr_2O_3 界面におけるVCMA効果を実験的に見積もることは困難であるが第一原理計算により、本界面におけるVCMA効果の強度として約 -98 fJ/m^2 を得ている。この値は、強磁性材料におけるVCMA効果⁽²⁸⁾とはほぼ同等となる。すなわち、Pt/ Cr_2O_3 系において観測される巨大な反転磁場の電場変調は、VCMA効果のみで説明することは困難であり、電気磁気効果が支配的であることを示している。

上述のように、VCMA効果では磁化反転のエネルギー障壁を電圧(電場)により変調するがこれに対して、電気磁気効果は正味の磁化を介して磁化反転の駆動力を電場で変調していることに対応している。さらに、電気磁気効果係数(α)の符号が反強磁性秩序パラメータと結合することを利用することで、VCMA効果では実現困難な機能性を創出することができる。 α の符号反転は、図2(b), (c)において、イオン位置を固定した状態で Cr^{3+} の磁気モーメントのみを反転させた場合でも、電場によるイオンの移動方向が変わらないことから理解できる。図8(c)に示した反転磁場の電場依存性は、正の電場印加によって正味の磁化が増大することで磁化反転の駆動力が上昇することに対応しており、すなわち、 α の符号は正となる。一方、式(3)から分かるように、負の電場を印加した場合は、バルクサイトで誘起される磁化の向きが反対方向となり、 $E=E_0$ において表面磁化とバルク磁化が相殺することで反転磁場が発散する。 E_0 よりさらに低い電圧(電場)を印加した場合には、界面磁化と逆向きに生成されるバルクサイトの磁化が M (式(1))を支配する。この効果は実験的には、ホール曲線における磁化反転の向きが反転することとして観測される。図10(a), (b)には、 Cr_2O_3 膜厚を40 nmとしたPt/ Cr_2O_3 /Pt薄膜に対する電場印加下で

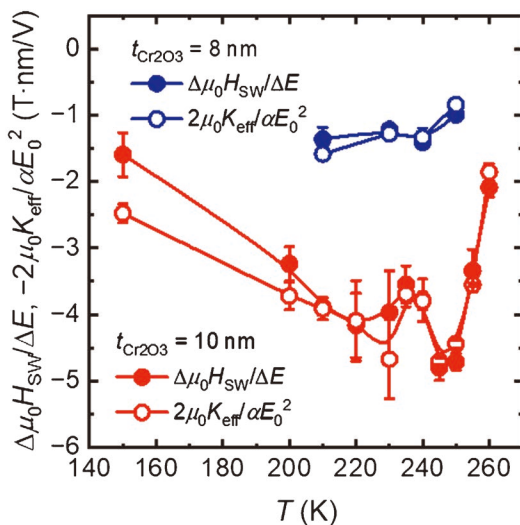


図9 反転磁場の電場変調効率の温度依存性⁽²⁷⁾。(オンラインカラー)

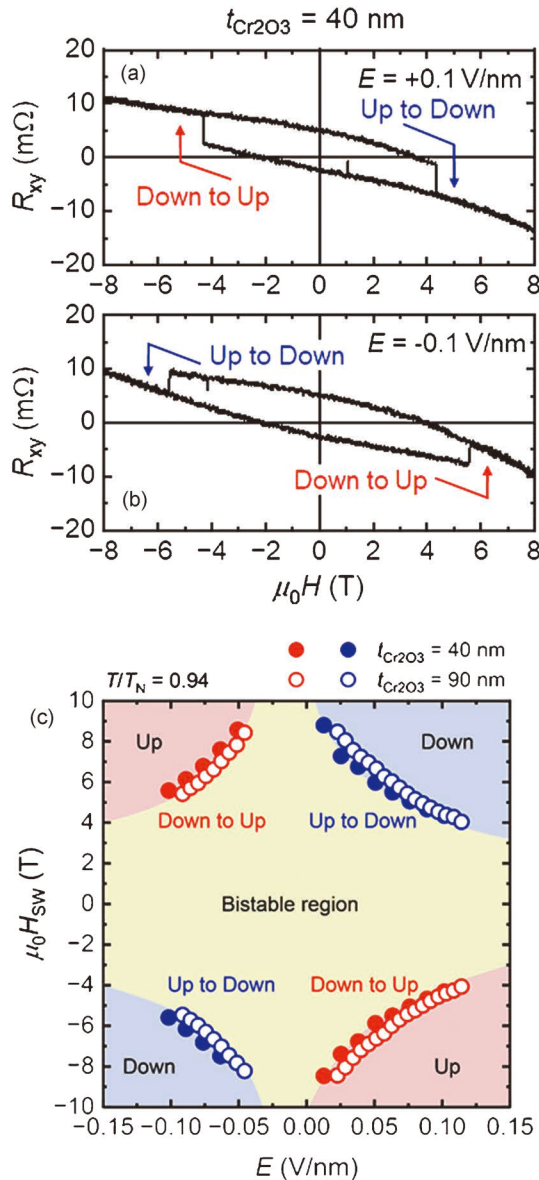


図10 (a), (b) 正負の電場印加状態でのホール曲線. (c) 反転磁場の電場依存性と各領域での安定磁化方向の相図⁽²⁷⁾. (オンラインカラー)

のホール効果曲線を示す. 正の電場を印加した場合は, 図4, 8に示したホール曲線と同じ向きの反転が観測される. これに対して負の電場を印加した場合は, ホール効果曲線におけるホール抵抗(界面磁化の向き)の反転が逆向きとなり, 上記の界面磁化と電気磁気効果によって誘起される磁化の競合が生じていることを支持する. ホール抵抗の反転方向について, 図10(c)を用いて補足する. 図10(c)中の矢印は, 各 Cr^{3+} サイトの磁気モーメントのうち, z 方向($[[0001]]$)の期待値を表すものとする. 図10(c)上段には, 電場の向きと同じ向きの磁化が生成される様子, すなわち電気磁気効果係数(α)が正の場合の磁化生成の様子を示している. この場合, 磁場と電場が同じ向きの場合, 生成された磁化はエネルギー安定状態となる. 一方, 図10(c)下段には, Cr^{3+} サイトの磁気モーメントを反転させた場合の模式図を示す. 電圧印

加の向きと生成される磁化の向きが逆向き, すなわち, 電気磁気効果係数(α)が負となり, この場合, 電場と磁場の向きが逆向きの場合に Zeeman エネルギーが低下することになる. 外部磁場に平行となる磁化は, 式(1)に示した電気磁気効果によって生成されるバルクサイトの磁化と表面磁化の和(両者が逆向きの場合は差)であることに対して, ホール効果測定で検出するスピン情報は, 界面 Cr^{3+} のスピン状態(表面磁化)である(図3を参照). このため, 電気磁気効果係数の符号によってホール曲線に現れる電圧反転の向きが反転することになる.

最後に, 反転磁場の電圧(電場)依存性を用いて電気磁気効果を利用した電場スピン制御によって可能になる新機能について述べる. 図10(c)に, Cr_2O_3 膜厚を40 nm, 90 nmとしたPt/ Cr_2O_3 /Pt薄膜に対する反転磁場の電場依存性を示す. 図10(a), (b)に示した反転方向に対する値を別記号で示した. 図には, 式(3)で特徴づけられる双曲線が観測され, 2種類の双曲線はそれぞれ, 電気磁気効果係数(α)が正・負の場合の曲線に対応する. 通常の強磁性材料では磁場のみに応答し, 誘電体材料では電場のみに応答する. これに対して電気磁気効果材料においては, 安定分極方向が磁場・電場の積で決定論的に決まり, 電場-磁場平面内の全4象限を利用できる. これにより, 例えば, 磁場・電場の2入力に対して, 分極状態を反映する1出力を得る論理演算機能を模した機能が実現できる. さらに, 双曲線内部に双方向安定領域が存在することから, 入力情報を安定的に保持することも可能になる. こうした機能は, 熱力学的には非共役であり磁性-電場相関, 誘電性-磁場相関を利用した新機能である.

6. まとめと今後の展望

本稿では, 磁性材料としての利用価値が乏しいとされてきた反強磁性材料について結晶構造や界面効果を用いることで磁気機能の検出と制御ができ, さらに, 従来の強磁性材料では実現困難な新機能創出に関しての最近の成果を紹介した. 特に, 低エネルギーかつ高速制御の可能性を秘める電圧(電場)による磁性制御は, 将来的なスピンドバイスの駆動原理として期待されるものである. 一方, 現状では動作温度に課題があるが, 格子歪制御⁽³¹⁾や新奇な電気磁気効果材料⁽³²⁾⁽³³⁾によるアプローチも始まっており, こうした課題への糸口もつかめるものと期待している.

反強磁性材料の磁気モーメントの制御・検出が可能になることは, 従来は交換バイアス等の静的機能として用いられてきた反強磁性材料の磁気機能を動的機能へ展開させるものであり, 反強磁性材料の本質的な超高速ダイナミクスの利用など磁性材料の更なる発展に寄与する. 広義には, 従来の磁性材料で制御対象とされてきたマクロな磁化に基づく磁気機能開拓・材料開発からの脱却の可能性を秘めている. 磁性材料の学術分野は歴史の長い研究分野ではあるが, 上記のような学理・材料の未踏領域が残されており, さらなる発展を期待したい.

多元系 Mo-V 複合酸化物触媒の 局所構造の解明と活性発現機構

石川 理 史*

1. 最近の複合金属酸化物触媒に関する研究動向

金属酸化物は構造的に多様であり、電子構造、欠陥構造、表面物性などを制御可能である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。金属元素を複合化して複合金属酸化物とすると、その電子状態や構造はますます多様化し、様々な機能の創出、集積が可能となる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この点に着目し、エネルギー変換材料、電極材料、触媒材料など幅広いフィールドで基礎・応用研究が盛んに行われている。触媒分野において複合金属酸化物に関する研究は古くから行われている。長年の研究の蓄積により複合金属酸化物触媒は触媒研究の大きな柱となっており、化学工業の心臓部である工業触媒としても広く用いられている。

近年の炭素循環型社会の構築に向けた取り組みの中、複合金属酸化物触媒にかかる期待はますます大きくなっている。しかし近年、社会から要請される化学反応は著しく高難度化しており、既存触媒ではその達成が難しい。新たな触媒、さらに言えば、新たな触媒開発コンセプトの登場が待たれる。この問題に接し、触媒開発に関する現状を俯瞰し、将来の触媒開発に関する私見を述べたい。

そもそも複合金属酸化物触媒とはどのようなものなのだろうか？ これを考えるうえで、触媒作用とは何か、原点に立ち返って考えてみたい。触媒作用とは、基質変換と触媒活性構造再生のサイクルを繰り返すことで生じる。このようなサイクルは、触媒活性構造が安定すぎても不安定すぎても生じえない(安定すぎる→基質変換しない；不安定すぎる→触媒活性構造再生しない)。すなわち、触媒作用とは原理的に、準安定な物質状態で生じると言える。金属元素の適切な複合化は準安定な物質状態を成立させるため、触媒開発の基本原則の一つとなっている。例えば、異原子価元素による

置換は他の元素の原子価あるいは不定比性によって電荷補償されるため、単独酸化物では不安定な異常原子価や酸素欠陥をもたらす。これらを活かした触媒機能研究は古くから盛んに行われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

それでは、複合金属酸化物触媒は実際にどのように合成されているのだろうか？ 多くの場合、目的反応に好適な金属元素を複数混合して得られる多成分前駆体を低温焼成することで合成される。いわゆる「Mix and Bake」の手法である。これにより様々な非平衡中間体が生じ、組成・構造が不均質な複雑系が得られる。不均質な組織の中に、構造的に準安定な触媒活性構造が成立するため、これらは一般に優れた触媒性能を示す。このような見方をすれば、触媒のさらなる高性能化には、より適切な元素構成の探索や、活性構造割合の増加などが有効な手段となろう。しかし、言うは易しで、その実現は難しい。不均質な物質状態の上では、触媒活性構造やその作用など、触媒反応に関する基礎情報の取得が極めて難しく、それゆえ各金属元素の役割や、構築すべき構造が分からない。触媒開発の未来が問われる。

近年、機械学習とハイスループット実験を組み合わせたデータ駆動型研究が、触媒開発に新たな潮流を生んでいる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これはAIやロボティクスの発展に依るところが大きい。この方法により、様々な触媒反応において、新たな元素構成の触媒が開発されてきている。これまでに人類が蓄積してきた化学知識の延長線上にない触媒の登場が期待される。この方法とは別に、既存触媒の作用を分析によって明らかにし、その学理をもって新たな触媒開発を目指す研究も盛んである。近年では分析技術が著しく向上しており、これまでに知られていなかった触媒活性構造や作用が明らかにされてきている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

前者の研究は元素構成に、後者の研究は局所構造に着目し

* 東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所；准教授(〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259 R3-31)
Clarification of Catalytically Active Structure and Catalysis of Multi-component Mo-V Based Complex Metal Oxides; Satoshi Ishikawa (Materials and Structures Laboratory, Institute of Integrated Research, Institute of Science Tokyo, Yokohama)
Keywords: Mo-V based complex metal oxides, selective oxidation, ethane, acrolein, local structure
2024年12月 5 日受理[doi:10.2320/materia.64.236]

た触媒開発と言えよう。これらを融合し、多成分から成る、高度に秩序化された局所構造が設計できるようになれば、触媒開発研究の次代の柱となろう。課題となるのは後者の研究である。最先端分析をもってしても、触媒が不均質である限り、その作用について確たる結論を導くことは、原理的に難しいためである。触媒を高度に分析するためには、分析に適した触媒の開発も同時に求められるのである。本稿ではこの点に着目した筆者の最近の研究を紹介したい。

2. Mo_3VO_x の局所構造で進行する選択酸化

多元系 Mo-V 複合酸化物は、アルカンや不飽和アルデヒド選択酸化反応に優れた酸化触媒活性を示すことから古くから研究が盛んであった。この触媒は特に、エタン、アクロレイン (ACR) の選択酸化反応に極めて高活性であり、工業触媒としても使用されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。興味深いことに、これらの反応に高活性な触媒には共通点が見られ、いずれの反応においても、酸素八面体の積層により形成される V/Mo 比が約 3 の相が優れた性能を示すと報告されている。これらの指摘を受け、正方晶系の Mo_3VO_x (Tet-MoVO) が触媒活性相として提案されるに至ったが、この触媒はこれらの反応にほとんど不活性であった。そんな中、20年ほど前に、直方晶系の Mo_3VO_x (Orth-MoVO) が上田らによって開発された⁽¹²⁾。この触媒は触媒活性相としての物性をすべて満足し、単一相でありながら、エタン、ACR 選択酸化反応においては工業触媒をも上回る、極めて優れた触媒性能を示す。その後の研究によって、三方晶 Mo_3VO_x (Tri-MoVO) と酸素八面体の積層は、周期的であるが径方向に長周期構造がないアモルファス Mo_3VO_x (Amor-MoVO) が開発された。同様の組成、同様の構造的特徴を備えた 4 種の Mo_3VO_x である Orth-MoVO, Tri-MoVO, Tet-MoVO, Amor-MoVO が単一相として合成されたことで、触媒構造と触媒性能の関係を詳細に調べることが可能となった⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

これらの触媒の結晶構造を図 1 に示す。これらは 5 員環ユニット ($\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$: 以下 PU) の配列によって構成される板が c 軸に積層した棒状結晶であり、断面の構造が異なる構造変態である。棒状結晶断面には細孔構造が形成しており、Orth-MoVO, Tri-MoVO, Amor-MoVO は 5, 6, 7 員環細孔を、Tet-MoVO は 5, 6 員環細孔を有する。これらを用いて N_2 吸着測定を行ったところ、構造中に 7 員環を有する Orth-MoVO, Tri-MoVO, および Amor-MoVO ではマイクロ細孔に起因した低圧部 ($P/P_0 < 10^{-5}$) の吸着が見られた。一方、7 員環を有さない Tet-MoVO ではそのような吸着は見られなかった。構造中の 7 員環が小分子を吸着するマイクロ細孔として機能することが分かった。これらを用いてエタン、ACR 選択酸化反応を行ったところ、Orth-MoVO, Tri-MoVO, および Amor-MoVO はこれらの反応に触媒活性を示したが、Tet-MoVO はこれらの反応にほとんど不活性であった (図 1)。これらの触媒の構造的特徴を基に、結晶構造中の 7 員環上で触媒反応が進行すると結論できる。固体の

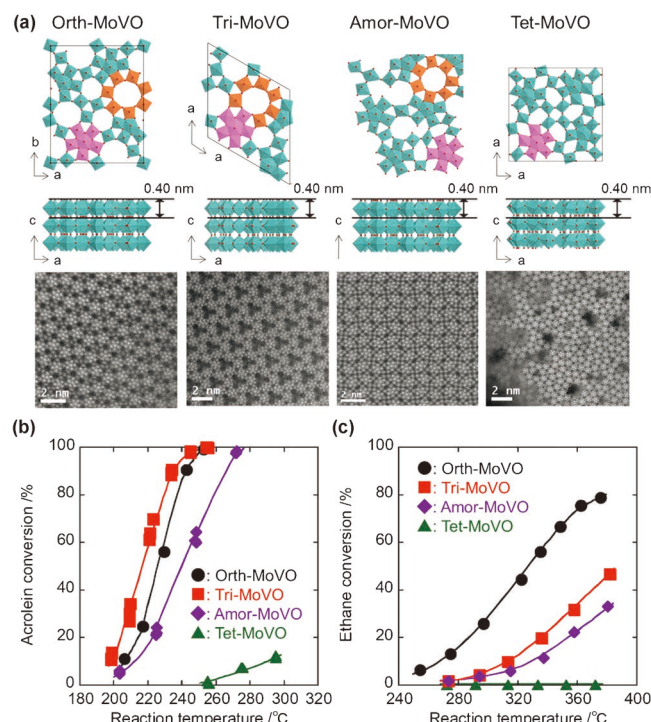


図 1 (a) 4 種の結晶性 Mo_3VO_x 触媒の結晶構造図と対応する HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope, 環状暗視野走査透過電子顕微鏡) 像。ピンクは $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットを、オレンジは 7 員環組織を示す。(b) 各結晶性 Mo_3VO_x 触媒の示した ACR 酸化活性。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/31.8/13.0 \text{ mL min}^{-1}$ 。(c) 各結晶性 Mo_3VO_x 触媒の示したエタン酸化活性。反応条件: 触媒, 0.50 g; 反応ガス流速, $\text{エタン}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 5/5/40 \text{ mL min}^{-1}$ 。(オンラインカラー)

局所構造で触媒反応が進行する様子が見て取れた。

では、7 員環上ではどのような触媒機能が生まれるのだろうか? Orth-MoVO を例にとり、その機能をさらに調査した。まず、7 員環の触媒作用場の決定を試みた⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。結晶サイズを制御することでマイクロ細孔容積は同じであるが、外表面積の異なる数種の Orth-MoVO を合成した。図 2 に、外表面積の異なる Orth-MoVO を触媒として用いて行ったエタン、ACR 選択酸化反応における基質転化率を示す。生成物選択性は触媒に依らず同様であり、エタン酸化反応においてはエチレンが 90% 程度の選択率で、ACR 酸化においてはアクリル酸 (AA) が 93% 程度の選択率で得られた。

ACR 酸化活性は触媒の外表面積に対して一次関数的に増大した。ACR は触媒表面の 7 員環上で反応していると理解できる。この効果は別途、Orth-MoVO 結晶の粉碎有無の実験によっても確認している (SEM 写真を図 2(b), (d) に示す)。すなわち、Orth-MoVO を粉碎し、棒状結晶の軸方向長を短くすると触媒活性は大きく増大する。この結果は、棒状結晶断面に露出した 7 員環の表面で ACR 酸化が進行することを支持する。一方、エタン酸化活性は触媒の外表面積に依らず一定であった。このことは、エタン酸化が 7 員環の

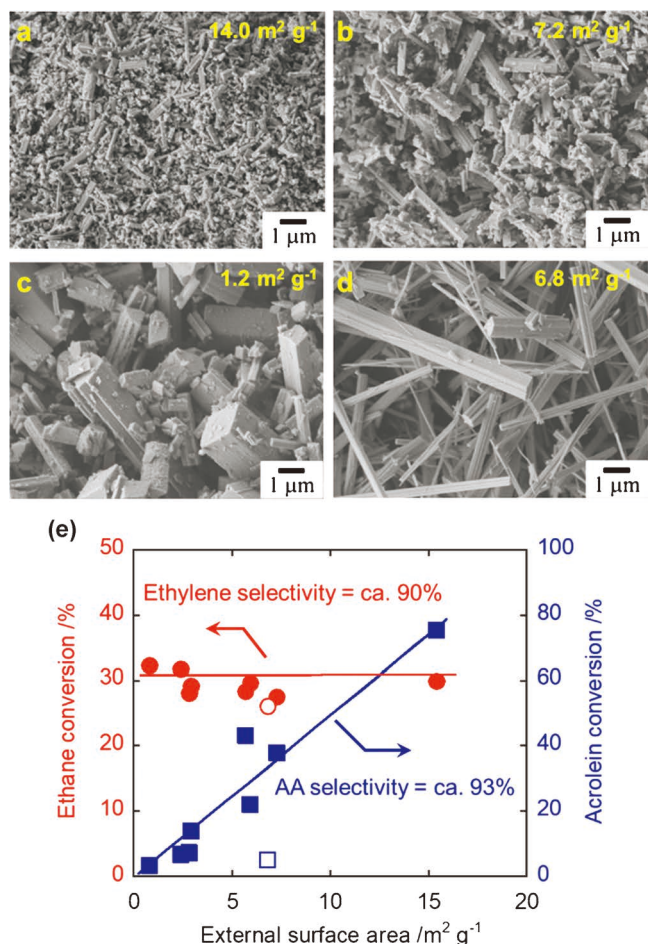


図2 (a)–(c) 結晶サイズの異なる Orth-MoVO の SEM (Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡) 像。 (b) (d) に対応する未粉碎試料。 (e) 外表面積の異なる各 Orth-MoVO の示した ACR 酸化活性およびエタン酸化活性。 白抜きの点は未粉碎試料の活性を示す。 ACR 酸化反応条件：触媒，0.13 g；反応ガス流速，ACR / O₂ / (N₂ + He) / H₂O = 2.5 / 8.0 / 70.0 / 27.0 mL min⁻¹；反応温度，220°C。 エタン反応酸化条件：触媒，0.50 g；反応ガス流速，エタン / O₂ / N₂ = 5 / 5 / 40 mL min⁻¹；反応温度，300°C。 (オンラインカラー)

ミクロ細孔内で進行することを示している。 Orth-MoVO 結晶粉碎有無実験においても，エタン酸化活性は棒状結晶の軸方向長に依らないことが確認された。 エタン，ACR 酸化とも 7 員環上で酸化されるが，その作用場は異なり，前者はミクロ細孔内で，後者は表面で反応することが分かった。 なお，7 員環ミクロ細孔径は 0.40 nm であり，これはエタンの分子サイズとよく似ている (分子サイズ：0.40 nm)。 エタン吸着測定においては，エタンが 7 員環ミクロ細孔容積の理論値の 80% 程度まで吸着されることが分かっている。 分子サイズの違いによって触媒作用場が異なると推察される。

3. エタン選択酸化反応における Mo₃VO_x の触媒機能

エタン選択酸化反応に着目し，7 員環内でどのような酸化触媒作用が生まれているかを調査した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。 興味深いこと

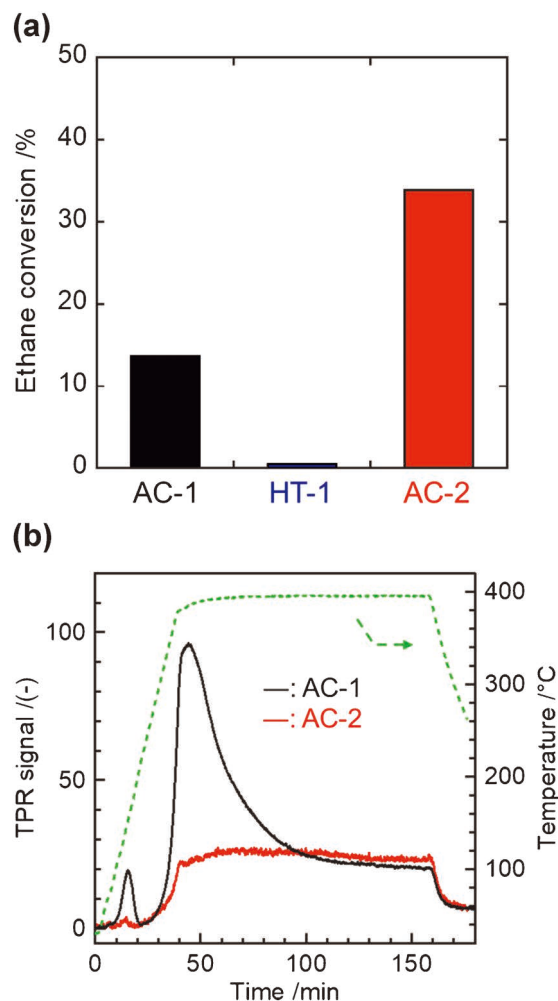


図3 (a) 酸化還元処理後の Orth-MoVO のエタン酸化活性。 反応酸化条件：触媒，0.50 g；反応ガス流速，エタン / O₂ / N₂ = 5 / 5 / 40 mL min⁻¹；反応温度，300°C。 (b) AC-1 および AC-2 の TPR プロファイル。 (オンラインカラー)

に Orth-MoVO のエタン酸化活性は，酸化還元処理によって大きく変化した。

図3(a)に酸化還元処理の異なる Orth-MoVO のエタン酸化活性を示す。 空気焼成後試料 (AC-1) のエタン転化率は，設定した反応条件では 14% 程度であった。 AC-1 を還元した HT-1 では，XRD (X-Ray Diffraction, X 線回折) で見られる結晶構造にほとんど変化は見られないものの，エタンの転化はほとんど見られなくなった。 一方，HT-1 をさらに空気焼成した AC-2 では，エタン転化率は大きく増大し，34% 程度のエタン転化率が見られた。 特筆すべきは AC-1 と AC-2 の触媒性能差である。 両触媒とも空気雰囲気下で焼成されており，XRD で見られる結晶構造や分光によるスペクトル解析ではほとんど違いが見られなかった。 これらの触媒の触媒機能変化を解明できれば，7 員環中で生じる酸化触媒作用の詳細を理解できると考え，AC-1 および AC-2 に関して様々な分析を行った。

顕著な差が観測された実験は TPR/TPO (Temperature

Programmed Reduction/Oxidation, 昇温還元/酸化法)である。希釈水素気流下で昇温しながら水素の消費を見るTPRをAC-1に行ったところ、還元初期に大きなピークが見られ、その後の温度保持により一定となっていた(図3(b))。このプロファイルは、AC-1中の格子酸素が水素と反応し、水が生じたことに由来する。ピーク面積を基に水素気流下熱処理によってOrth-MoVOから脱離した格子酸素量を見積もったところ、単位ユニット($\text{Mo}_{30}\text{V}_{12}\text{O}_{114}$)あたり6.8個であった。希釈酸素気流下で昇温しながら酸素の消費を見るTPOをTPR後試料(HT-1調製と同様の還元条件であるため、実質的にHT-1と言える)に行ったところ、構造への酸素の戻り量は、単位ユニット当たり3.7個と見積もられた。この時点で還元して構造から脱離するが、再酸化によって構造に戻らない酸素が、単位ユニット当たり3.1個あると結論できる。TPO後試料(AC-2調製と同様の酸化条件であるため、実質的にAC-2と言える)を用いてTPRを行ったところ、還元初期の酸素脱離はほとんど観測されなかった(図3(b))。TPRで見積もった格子酸素脱離量は、単位ユニット当たり3.8個であった。AC-1を還元後再酸化してAC-2を調製する過程で、結晶構造中から単位ユニット当たり、3.0~3.1個の格子酸素が不可逆的に脱離することが分かった。以下、還元によって結晶構造から不可逆的に脱離する格子酸素を α 酸素と表記する。

α 酸素は結晶構造中のどこの格子酸素であろうか？ 図4(a)に示すように、Orth-MoVOはPU配列により形成される骨格構造内に、酸素八面体5つで構成されるペンタマーユニット(以下Pen)が埋め込まれるように構造が形成される。これにより、結晶構造中には6員環、7員環マイクロ細孔が形成される。詳細は省くが、中性子回折、ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope, 環状明視野走査透過電子顕微鏡)、吸着測定等

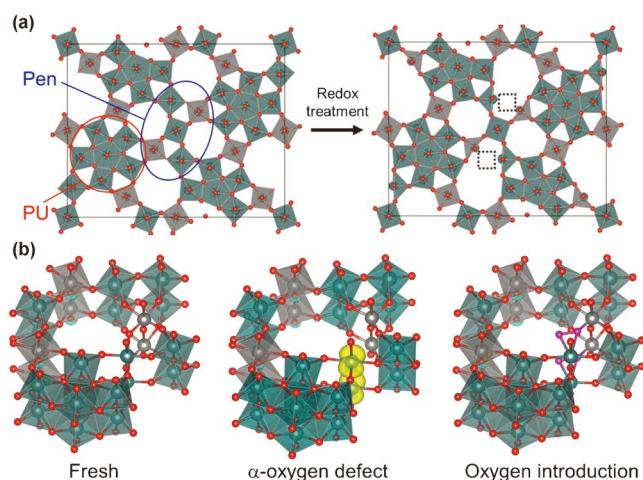


図4 (a) α 酸素脱離前後のOrth-MoVOの結晶構造。Mo, 深緑; V, グレー; O, 赤。(b) 各酸化還元状態のOrth-MoVOにおける7員環近傍の局所構造。還元処理前モデル, Fresh; α 酸素欠陥形成モデル, α -oxygen defect; α 酸素欠陥形成構造への分子状酸素導入モデル, Oxygen introduction. (オンラインカラー)

により、 α 酸素はPenの格子酸素と決定された。Pen中の酸素欠陥はPen内で非局在化しているが、小分子が7員環に接近すると7員環に面したPen中の架橋酸素部に欠陥が集中する。以下、この部位を α 酸素欠陥と表記する。 α 酸素欠陥の形成によりAC-1とAC-2ではマイクロ細孔サイズに違いが見られ、AC-1はプロパン(分子サイズ: 0.43 nm)を吸着できないが、AC-2はプロパンを吸着できる。

さて、 α 酸素が脱離することで、電子状態はどのように変化するのであろうか？ この点を調べるため、VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)を用い、DFT(Density Functional Theory, 密度汎関数理論)計算を実施した。 α 酸素の脱離前/脱離後の7員環近傍の局所構造を図4(b)に示す。 α 酸素欠陥が形成されることで、7員環に面したPenのMo上に2電子の局在が見られた。Orth-MoVOはマイクロ細孔内でエタン酸化を進行するため、7員環内で活性酸素種が生成しているはずである。 α 酸素欠陥形成構造に分子状酸素を導入し、DFT計算による構造最適化を行ったところ、Mo上の電子が分子状酸素に移行してペルオキシを形成した結晶構造が、最安定構造として得られた。ペルオキシは、結晶構造中、他部位の格子酸素に比べてBader電荷が高く、求電子性を帯びていることが分かった。ペルオキシの形成は、同位体酸素を用いたFT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, フーリエ変換赤外分光法)によって、実験的にも確認された。

以上の結果から、 α 酸素欠陥数、さらに言えば、形成されるペルオキシ数の違いが、AC-1とAC-2の触媒活性差の原因と推察される。ペルオキシを触媒活性種と仮定し、DFT計算により反応メカニズム調査を行った。DFT計算により得られた反応メカニズムを図5に示す。ペルオキシはエタンから水素をラジカル的に引き抜き、反応を進行させることが分かった。反応の律速段階はエタンからの水素引き抜きであり、この時の活性化エネルギーは94 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ と計算された。Arrheniusプロットで見積もった、エタン酸化におけるAC-2の見かけの活性化エネルギーは82 kJ mol $^{-1}$ であり、計算によって得られた値とよく一致していた。提案反応メカ

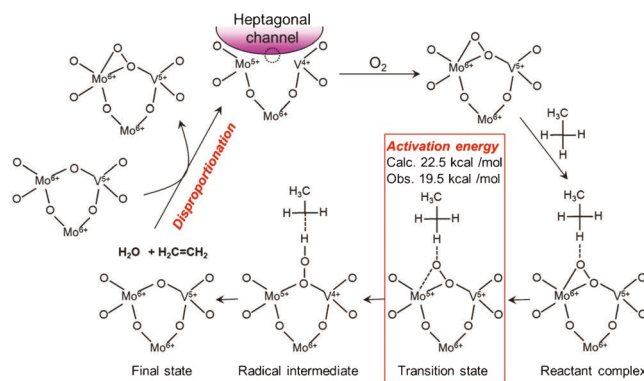


図5 Orth-MoVOを用いたエタン選択酸化反応における提案反応機構。(オンラインカラー)

ニズムの妥当性が伺える。なお、AC-1 と AC-2 では活性化エネルギーはほとんど同様であり ($81\text{--}82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、触媒活性差は反応頻度因子の違いに起因する。すなわち、これらの触媒活性構造は同様であるが、その数が異なると結論できる。これは両者の α 酸素欠陥数、すなわち生成し得るペルオキシ数に起因すると考えられる。酸化的脱水素反応が進行してエチレンと水が生成した後は、 α 酸素欠陥に酸素が一つ残存する。この酸素は隣接層の同部位酸素と不均化を起こしてペルオキシと α 酸素欠陥を形成し、触媒活性点を再生すると考えている。

以上の実験から、エタン酸化反応における多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒機能を以下のように結論する。① エタン選択酸化反応に高活性な多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性相は、7 員環を形成した Mo_3VO_x である、② エタンは 7 員環マイクロ細孔内部で反応する、③ 7 員環マイクロ細孔を構成する格子酸素の一部は酸化還元処理によって不可逆的に脱離する、④ 同酸素が脱離すると近傍の Mo 上に電子が 2 つ局在する、⑤ 分子状酸素を導入すると Mo 上から酸素へ電子移行が生じ、求電子性のペルオキシが形成される、⑥ ペルオキシはエタンからラジカル的に水素を引き抜き、円滑に脱水素反応を進行する。

4. ACR 選択酸化反応における多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性構造

結晶性 Mo_3VO_x を用いることで、多元系 Mo-V 複合酸化物の酸化触媒機能の一端が見て取れた。しかし工業触媒は「多元系」である。多元化されることで添加金属元素は触媒活性構造をどのように修飾し、どのように機能を変化させているのであろうか？

この点は、特に多成分化が要請される ACR 酸化反応において重要である。この触媒反応に用いられる多元系 Mo-V 複合酸化物では、ほとんどの場合、添加金属元素として Cu, W が加えられる。収率向上に正の効果があることは明白であるが、その役割はほとんど理解されていなかった。組成・構造とも不均質な工業触媒からは、触媒活性構造に関する情報が得られなかったためである。今回、ACR 酸化の触媒活性構造である 7 員環を含む Orth-MoVO および Tri-MoVO に Cu や W を導入し、これらの導入部位と触媒機能変化の関係を調べることで、ACR 選択酸化反応に高活性な多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性構造解明を試みた。

詳細は割愛するが、新たな物質合成手法の開発により、Orth-MoVO への Cu の導入に成功した (Orth-MoVCuO) ⁽¹⁹⁾。Cu の導入により、(210) の XRD ピーク強度が変化し、酸素八面体積層方向の格子定数の増大が見られた。吸着測定からは、7 員環マイクロ細孔サイズの縮小が見られた。Cu が 7 員環近傍かつ酸素八面体の積層間に位置していると示唆される。XRD シミュレーションにより、c 軸における α 酸素間に Cu が位置した場合において、Cu 導入によりみられる XRD ピーク強度比変化を再現できた。同部位に Cu が取り込まれる

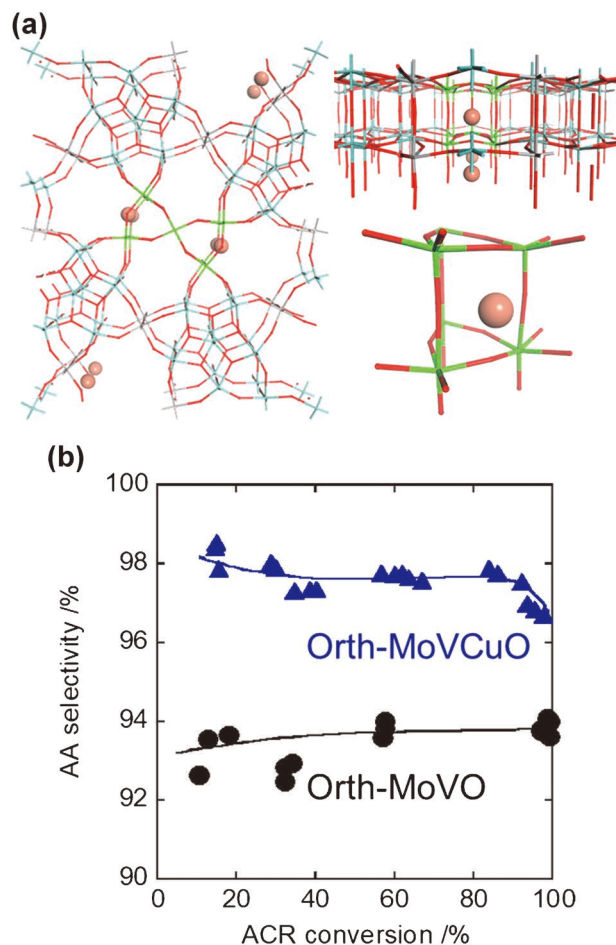


図 6 (a) Orth-MoVCuO の結晶構造モデル。Mo, 深緑; V, グレー; Cu, 深オレンジ; O, 赤。Cu はボール表記で示している。Cu 周りの局所構造は右に示す。(b) Orth-MoVO および Orth-MoVCuO を用いて行った ACR 酸化反応における ACR 転化率と AA 選択率の関係。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 0.8/4.0/31.8/12.0\text{ mL min}^{-1}$; 反応温度, 250°C 。(オンラインカラー)

ことは、Rietveld 解析や DFT 計算によっても支持された。以上の結果から、Orth-MoVCuO は、図 6(a) に示す結晶構造を有していると結論した。構造内への Cu の導入可能量は単位ユニットあたり 1.2 個であった (Cu 占有率: 32%)。

Orth-MoVO および Orth-MoVCuO を用いて ACR 酸化反応を行った結果を図 6(b) に示す。Cu の導入により ACR 酸化活性は減少したが、ACR 転化率に関わらず AA 選択率は優位に増加した (92% → 97%)。

前述の通り、Pen 中の α 酸素欠損部では、求電子性の活性酸素種であるペルオキシが生じる。これはエタン酸化に関する研究で得られた結論ではあるが、エタン酸化と同様に 7 員環で反応が進行する ACR 酸化においても、同様の活性酸素種を仮定することに無理はない。なお、Alabugin らは、求電子剤が、アルデヒド酸化の律速段階である水素引き抜きを円滑に進行することを報告している ⁽²⁰⁾。Cu の導入部位と ACR 酸化機能変化に基づき Cu 導入により、 α 酸素欠陥で生

じるペルオキシの活性が減少すると推察される。この点に関して、Mo-V 複合酸化物に CuO を導入することで、触媒の酸素吸着熱が変化することが報告されている⁽¹¹⁾。これにより ACR 酸化活性が減少する一方、ACR や AA の C-C 開裂など、望まない副反応の進行が抑制され、AA 選択率が向上したと考察した。

続いて 7 員環を有する結晶性 Mo_3VO_x への W の導入を試みた⁽²¹⁾。Orth-MoVO への W の導入は未だ実現できていないが、Tri-MoVO には W を導入できた (Tri-MoVWO)。ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法)、XRD, FT-IR, Raman 分光法および HAADF-STEM 測定の結果から、W は Tri-MoVO 中の PU を構成する Mo を部分的に置換することが分かった。W が Mo のみを専ら置換できる W の最大量は Tri-MoVO の単位ユニット ($\text{Mo}_{20.4}\text{V}_{6.6}\text{O}_{75}$) 中 2.9 個程度であった。以下、W が導入された Tri-MoVO を xW と表記する。x は単位ユニット中の W 数を示す。Tri-MoVO および Tri-MoVWO を用いて行った ACR 酸化反応結果を図 7 に示す。反応温度を変化させた実験では、W の導入に関わらず ACR 酸化活性、AA 選択率は同様であった (図 7(a))。W の導入効果は反応ガス中の水分圧を変化

させた際に見られた。Tri-MoVO の場合、反応ガス中の水分圧を減少させると ACR 酸化活性が著しく減少した。W の導入効果は水分圧を変化した際に見られた (図 7(b))。Tri-MoVO では、反応中の水分圧を減少させると ACR 転化率が連続的に減少した。一方、1.3W では水分圧減少による転化率減少の程度が穏やかとなり、1.8W では水分圧を減少しても ACR 転化率はほとんど減少しなかった。続いて Tri-MoVO および 1.8W を用い、各水分圧条件下において長時間反応を実施した (図 7(c)-(d))。Tri-MoVO の場合、低水分圧条件 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P$ 比 = 0.05) では ACR 転化率の経時劣化が見られた。一方、1.8W の場合、いずれの水分圧条件下においても活性の変化はほとんど観測されなかった。低水分圧条件下において触媒量を調整し、初期の転化率を抑えた場合においても、経時による活性変化は観測されなかった。水分圧減少による ACR 転化率減少抑制効果は、一時的な現象ではないことは明らかである。反応ガス中の水は、ACR 吸着のための表面水酸基形成および反応中間体の AA としての脱離 (触媒活性点再生) に関与すると報告されている⁽²²⁾。W の導入により ACR 転化率の水分圧依存性が軽減されたことから、W の導入により上記の水の作用が促進されたと考えられる。

Tri-MoVO および 1.8W を用いて、反応温度下 (250°C)、ピリジン吸着 IR 実験を行った。ピリジン吸着後に水を導入したところ、Tri-MoVO の場合、水供給によりルイス酸 (L 酸) 由来の吸収強度は大きく減少し、ブレンステッド酸 (B 酸) 由来の吸収強度は微減した。一方、1.8W の場合、水供給により L 酸由来の吸収強度は減少したが、B 酸由来の吸収強度は増大した。水供給により水の解離吸着が進行し、B 酸が生成したと考えられる。W のルイス酸強度は Mo や V に比べて高く、そのため W 上で水吸着が効果的に進行したと考えられる⁽²³⁾。同様の W の効果は、W が固溶した V_2O_5 でも観測されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。以上の結果から、Tri-MoVWO において、W は PU 中の Mo と置換して構造中に取り込まれ水の吸着機能に作用し、ACR の吸着や AA の脱離を促進すると結論した。

Tri-MoVO には W と Cu を同時に導入できた (Tri-MoVWCuO)。様々な分析により、Tri-MoVWCuO 中の Cu は PU 配列により構成される骨格構造内に孤立化した、3 つの酸素八面体で構成されるトリマーユニット中の、7 員環に面した架橋酸素間に位置していると結論した。この Cu は、Orth-MoVCuO 中の Cu と同様の構造環境にある。高い結晶性を保ちながら導入できる Cu の最大量は Tri-MoVO の単位ユニット中 0.4 個程度であった (Cu の占有率: 13%)。Tri-MoVO の単位ユニット中 2.4 個の W、0.4 個の Cu が導入された 2.4W0.4Cu を合成し、低水分圧下 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P = 0.05$)、250°C において ACR 酸化活性の経時変化を調べた (図 8)。

Tri-MoVO の場合、反応時間増大に伴い ACR 転化率は減少した。一方、1.8W および 2.4W0.4Cu の場合、ACR 転化率の経時変化はほとんど観測されなかった。ACR 転化率の水分圧依存性が改善されたためである。AA 選択率は Tri-MoVO および 1.8W では 92% 程度であったが、2.4W0.4Cu

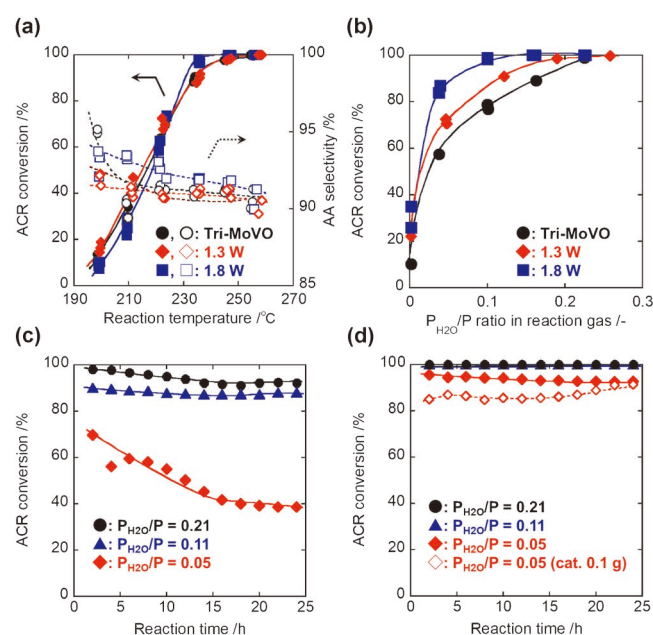


図 7 各触媒を用いて行った ACR 選択酸化反応の結果。(a) 各触媒の反応温度変化による ACR 転化率および AA 選択率変化。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/31.8/13.0 \text{ mL min}^{-1}$ 。(b) 各触媒の水分圧変化による ACR 転化率変化。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/45.0 \sim 58.0/0 \sim 13.0 \text{ mL min}^{-1}$; 反応温度, 250°C。(c)-(d) Tri-MoVO (c) および 1.8W (d) の各水分圧における ACR 転化率経時変化。反応条件: 触媒, 断りがない限り 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/45.0 \sim 55.0/3.0 \sim 13.0 \text{ mL min}^{-1}$; 反応温度 250°C。(オンラインカラー)

では97%程度であった。以上の結果から、2.4W0.4CuはW、Cuの両方の触媒効果を有していると結論できる。

続いて、特許に従い、ACR酸化の工業触媒モデルとしての多元系Mo-V複合酸化物触媒($\text{Mo}_3\text{VW}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$ 、以下MC-MoVO)を合成し、その物性、触媒機能を2.4W0.4Cuと比較した⁽²¹⁾。図9(a)-(b)にMC-MoVOおよび2.4W0.4CuのXRDパターンおよびFT-IRスペクトルを示す。MC-MoVOは既報の通り、 $d=4.0\text{ Å}$ (0.4 nm)に酸素八面体の積層に由来したXRDピークを示し、また、波数 1000 cm^{-1} 以下に特徴的なFT-IR吸収を示した⁽²⁶⁾。興味深いことに、これらの特徴は2.4W0.4Cuにも共通して見られた。これらが共通した触媒局所構造を有している可能性がある。これらの触媒活性を比較したところ、両触媒ともACR酸化反応に高い触媒活性を示したが、重量当たりの触媒活性は2.4W0.4Cuの方がMC-MoVOよりも3倍程度高かった。

2.4W0.4CuおよびMC-MoVOの構造組織を直接観察する

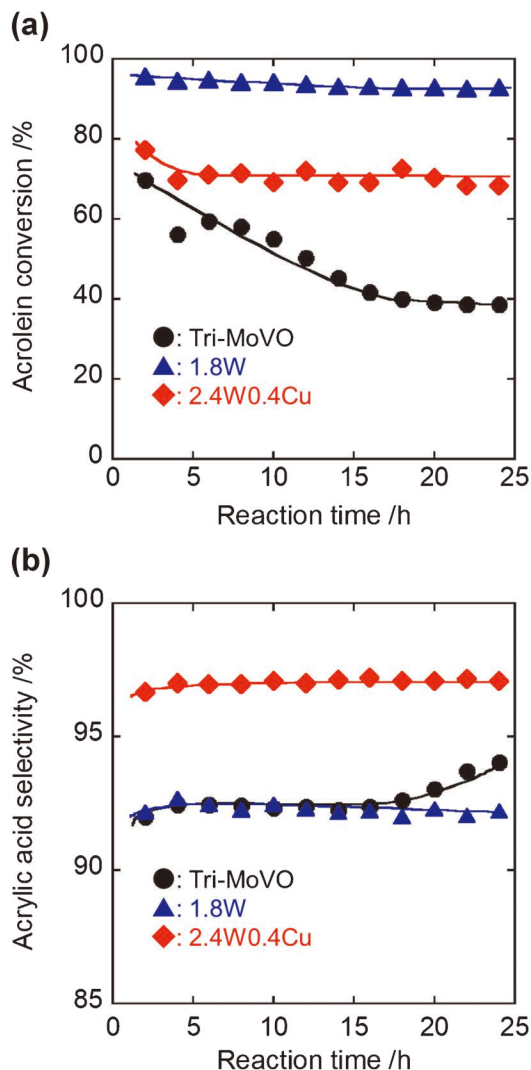


図8 各触媒の反応時間変化によるACR転化率(a)およびAA選択率(b)変化。反応条件：触媒、0.15 g；反応ガス流速、 $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/55.0/3.0\text{ mL min}^{-1}$ ；反応温度、 250°C 。(オンラインカラー)

ため、HAADF-STEM測定を行った。XRDパターンから予想される通り、両触媒とも酸素八面体の積層に由来した棒状結晶であった。棒状結晶断面部のHAADF-STEM像を図9(c)に示す。両触媒ともPUの配列で構成されており、これらの配列により6, 7員環が構築していた。MC-MoVOには部分的に2.4W0.4Cuの構造組織が観測された。

以上の結果に鑑み、2.4W0.4CuがMC-MoVOの真の触媒活性構造と結論した。構成金属元素がそれぞれ独立した構造部位に配置された7員環近傍の局所構造(図10)において、

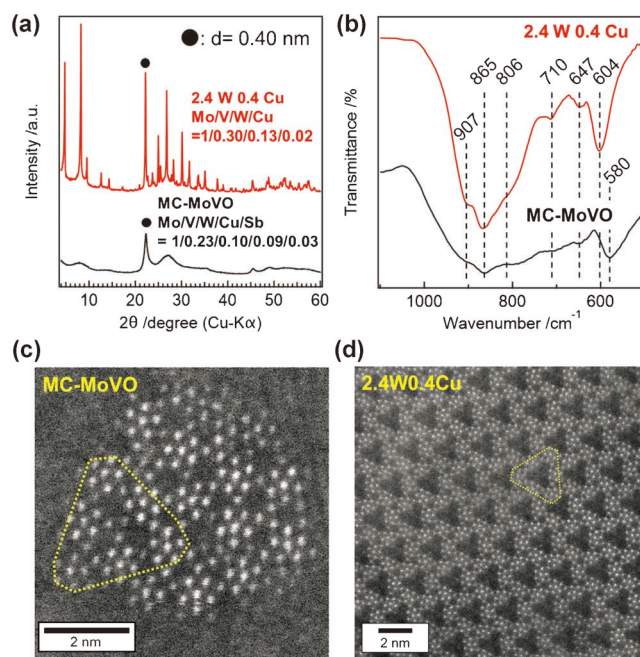


図9 (a) MC-MoVOおよび2.4W0.4CuのXRDパターン。図中の元素組成はICP-AES測定により得た。(b) MC-MoVOおよび2.4W0.4CuのIRスペクトル。(c)-(d) MC-MoVO (c)および2.4W0.4Cu (d)のHAADF-STEM像。黄色囲いは(c), (d)で共通した局所構造を示す。(オンラインカラー)

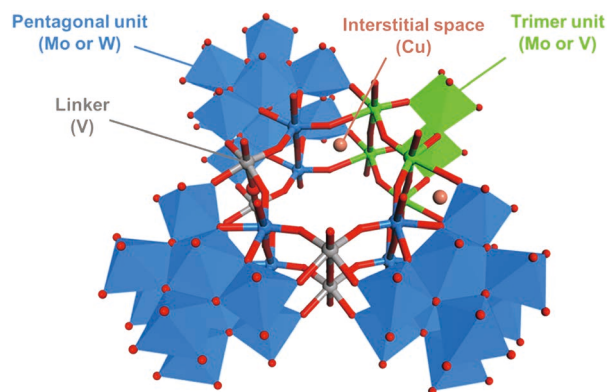


図10 ACR酸化反応用MC-MoVOの推定触媒活性構造。MoまたはW、青；V、グレー；MoまたはV、黄緑；Cu、深オレンジ；O、赤。Cuはボール表記で、7員環マイクロ細孔はスティック表記で示している。(オンラインカラー)

それぞれの機能が協奏した触媒機能が現れ、極めて優れた触媒機能を実現することが分かった。

5. 結 言

本稿では、エタンや ACR 酸化反応に極めて優れた触媒活性を示す、多元系 Mo-V 複合酸化物に焦点を当て、その触媒活性構造や触媒活性種について紹介した。固体触媒には安定な物質状態形成が要求されるが、従来の物質合成化学では、高純度で、その様な状態を成立させることは困難であった。そのため、固体触媒の触媒機能がクリアに解明された例はほとんどなく、それゆえに固体触媒開発は明確な学術基盤のないまま進められてきたとも言える。この点については、複合金属酸化物に限らないであろう。固体触媒設計を次代に進めるためには、触媒化学の学理構築が急務である。分析化学や計算化学の進化に大いに期待したいが、分析に適した固体触媒の開発も並行して進められるべきであろう。触媒の高性能化は時代の要請である。本稿が高性能固体触媒開発のための一助となれば幸いである。

本稿で紹介した実験成果は、前所属先である神奈川大学化学生命学部応用化学科で得られた。ご指導いただいた上田渉教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) W. Ueda: Crystalline Metal Oxide Catalysts, Springer Nature Singapore, Singapore, (2022), 1-397.
- (2) R. K. Grasselli: Top. Catal., **15**(2001), 93-101.
- (3) J. C. Védrine: Catalysts, **7**(2017), 341.
- (4) W. P. Dow and T. J. Huang: J. Catal., **160**(1996), 171-182.
- (5) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara and K. Kamata: ACS Appl. Mater. Interfaces, **16**(2024), 62244-62253.
- (6) G. Wang, S. Mine, D. Chen, Y. Jing, K. Ting, T. Yamaguchi, M. Takao, Z. Maeno, I. Takigawa, K. Matsushita, K. Shimizu and T. Toyao: Nat. Commun., **14**(2023), 5861.
- (7) T. Taniike, A. Fujiwara, S. Nakanowatari, F. G. Escobar and K. Takahashi: Commun. Chem., **7**(2024), 11.
- (8) M. Zabilskiy, V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. A. Newton, F. Krumeich and J. A. Bokhoven: Nat. Commun., **11**(2020), 2409.
- (9) B. Shen, H. Wang, H. Xiong, X. Chen, E. G. T. Bosch, I. Lazić, W. Qian and F. Wei: Nature, **607**(2022), 703-707.
- (10) E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young and P. H. Kasai: J. Catal., **52**(1978), 116-132.
- (11) T. V. Andrushkevich: Catal. Rev., **35**(1993), 213-259.
- (12) T. Katou, D. Vitry and W. Ueda: Chem. Lett., **32**(2003), 1028-1029.
- (13) T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey and W. Ueda: Catal. Sci. Technol., **3**(2013), 380-387.
- (14) C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama and W. Ueda: ChemCatChem, **5**(2013), 2869-2873.
- (15) S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama and W. Ueda: Appl. Catal. A: Gen., **474**(2014), 10-17.
- (16) S. Ishikawa and W. Ueda: Catal. Sci. Technol., **6**(2016), 617-629.
- (17) S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane and W. Ueda: J. Phys. Chem. C, **119**(2015), 7195-7206.
- (18) S. Ishikawa, K. Shimoda, T. Kamachi, N. Aoki, T. Hagiwara, A. Urakawa and W. Ueda: ACS Catal., **13**(2023), 15526-15534.
- (19) S. Ishikawa, Y. Yamada, C. Qiu, Y. Kawahara, N. Hiyoshi, A. Yoshida and W. Ueda: Chem. Mater., **31**(2019), 1408-1417.
- (20) I. V. Alabugin, L. Kuhn, M. G. Medvedev, N. V. Krivoshchapov, V. A. Vil', I. A. Yaremenko, P. Mehaffy, M. Yarie, A. O. Terent'ev and M. A. Zolfigol: Chem. Soc. Rev., **50**(2021), 10253-10345.
- (21) S. Ishikawa, Y. Yamada, N. Kashio, N. Noda, K. Shimoda, M. Hayashi, T. Murayama and W. Ueda: ACS Catal., **11**(2021), 10294-10307.
- (22) A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold and H. Vogel: Top. Catal., **59**(2016) 1518-1532.
- (23) K. Chen, A. T. Bell and E. Iglesia: J. Phys. Chem. B, **104**(2000), 1292-1299.
- (24) E. Broclawik, A. Góra and M. Najbar: J. Mol. Catal. A: Chem., **166**(2001), 31-38.
- (25) Y. Inomata, H. Kubota, S. Hata, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Yoshida, N. Sakaguchi, T. Toyao, K. Shimizu, S. Ishikawa, W. Ueda, M. Haruta and T. Murayama: Nat. Commun., **12**(2021), 557.
- (26) H. Sugi, F. Sakai, K. Wada, K. Shiraiishi, T. Kojima, A. Umejima and Y. Seo: Catalysts and Process for the Preparation Thereof. U.S. Patent US 5,959,143, Sept. 28, (1999).



石川理史

★★
2015年 北海道大学大学院総合化学院分子化学コース博士課程修了
主な略歴
2017年4月-2024年3月 神奈川大学工学部物質生命化学科 特任助教
2024年4月-現職
専門分野：触媒化学，材料化学
◎結晶性複合酸化物触媒の開発と応用に従事。
選択酸化反応や酸・塩基反応に関する研究を専門とする。
★★

金クラスター担持触媒の精密組成制御による触媒特性評価

増 田 晋 也*

1. はじめに

不均一系触媒は、昨今の持続可能な社会の実現(SDGs)やカーボンニュートラルの達成に向けて欠かせない材料である。不均一系触媒材料の中でも多用される金属触媒に注目すると、単価の高い金属の使用量を低減し、反応で働く金属表面を効率的に利用することを目的としてナノサイズ化された金属微粒子が汎用される。一方で、こうした金属微粒子は単体では安定でなく容易に凝集が進行するため、一般的に固体担体上に担持することで安定化され不均一系触媒材料として用いられる。

金属の微粒子化は触媒性能を飛躍的に向上させる。例えば春田らは、バルクの状態で不活性な金を還元を受けやすい酸化担体上でナノ粒子化することで、顕著なCO酸化触媒能が発現することを発見した⁽¹⁾。この発見を契機として、金触媒のサイズ特異的な触媒能に興味を持たれ、世界中で研究が展開されてきた。筆者の所属する研究室でも、水溶性高分子であるポリビニルピロリドンで安定化された金ナノ粒子のサイズを単分散に作り分け、アルコール酸化反応での触媒特性を評価すると、表面金属原子数で規格化した活性が平均粒径を2 nm以下まで微細化させていくに連れて向上することを見出した⁽²⁾。これらの結果は、微細な金属粒子の活性向上要因が、単純な表面原子割合の増加では説明できないことを示している。

金属ナノ粒子をさらに微細化し、粒径が2 nm以下程度、構成原子数で数百個以下程度になった極微粒子は金属クラスターと呼ばれる。金属クラスターは単純に高い表面原子割合

を持つため触媒能の向上が期待されるが、それに加えて、電子構造が離散化する、特異な幾何・表面構造を持つなど、バルクの金属では見られない特徴を示す。そのため、金属クラスターの触媒特性を理解する上では、高い精度で組成を制御することが求められる。筆者の所属する研究室では、有機配位子で保護することで金クラスターを原子精度で組成制御して合成してきた。一方で、保護配位子は金属クラスターの触媒性能を著しく低減させるため、筆者らは配位子保護金クラスターを固体担体上に担持して焼成し、構成金属原子数を保ったまま配位子を除去する精密触媒調製法を開発した⁽³⁾。しかし、焼成過程での粒子の肥大化を避けるために0.2 wt%以下の低担持量に抑える、高比表面積担体を利用するといった条件が必要であり、得られた裸の金クラスターの触媒反応中での安定性にも課題があった⁽³⁾。

そこで筆者らは、(i)金に対して親和性の高い担体材料を新規合成する、(ii)保護配位子と担体間の相互作用を利用して一部配位子を金クラスターと担体の界面に残存させる、といった手法により、既存触媒よりも高担持量でも金クラスター組成を保持して担持することに成功した⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。これらの触媒を用いて、金が他の貴金属と比較しても温和な条件で高活性を示すアルコール酸化反応をモデルとして、金クラスター組成が触媒特性に与える影響を評価した結果を本稿にて紹介する。

2. 金に対して親和性の高い担体上での活性点構築

(1) Au₂₅ クラスター担持触媒の調製

筆者らは、金に対して親和性の高い担体の合成を目的とし

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻；特任助教(〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)

Precise Composition Control of Supported Au Cluster Catalyst for Evaluating Catalytic Properties; Shinya Masuda (Catalytic Chemistry Laboratory, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: supported Au cluster catalyst, ligand protected Au cluster, oxidation catalysis, non-covalent ligand-support interaction, size effect, single-atom doping

2024年12月9日受理[doi:10.2320/materia.64.244]

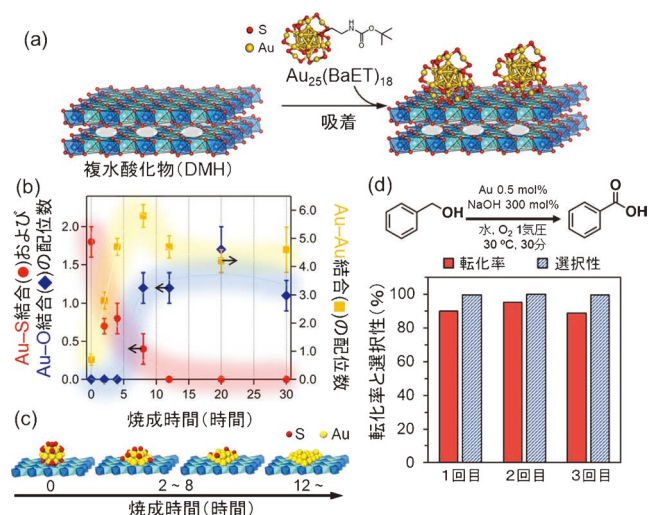


図1 (a) 複水酸化物担持 $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ 触媒の調製方法. (b) Au-L₃ 端 XAFS 測定から算出した焼成下での各結合の配位数の時間変化と (c) 金クラスターの推定構造変化. (d) 焼成後触媒によるベンジルアルコール酸化反応での再利用試験. (オンラインカラー)

て、2価と3価の2種の金属水酸化物で構成される複水酸化物担体(Double Metal Hydroxide: DMH)を複数種類合成し、本担体上に担持した $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (RS^- : チオラート)への低温酸化処理が与える影響を評価した(図1(a)).

2価金属塩として Mg, Ni または Co を、3価金属塩として Al または Ce を 3:1 の組成で溶解した水溶液を塩基性水溶液に滴下して析出沈殿を行うことで6種類の DMH を合成した. そこに、水酸化物担体に吸着する配位子である 2-(Boc-amino)ethanethiolate (BaET) で保護された $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ を金量で 1 wt% 担持し、熱処理条件の検討を行った. 得られた $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$ の純度は、紫外可視吸収分光法(UV-vis)、熱重量測定(TG)および質量分析により評価した.

モデル反応としてベンジルアルコールの酸化反応を行った. 本反応は、配位子で保護されている金クラスターでは進行しないため、熱処理を行った試料の触媒性能によって配位子除去が進行しているかを評価できる. また、温和な条件下でも反応が進行するため、耐久性の影響をできるだけ排除しつつ触媒特性を評価できる反応として優れている. 熱処理時間を12時間に固定し、温度を125°Cから200°Cの間で25°C刻みで検討した結果、Co と Ce から成る DMH(Co_3Ce)上では150°Cの低温焼成後も高い活性が得られた. 一方で、焼成温度を150°Cから上昇させると活性の低下が見られたため、150°Cを最適な熱処理温度とした. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ クラスターからの配位子脱離は~250°C程度から進行するため、本担体が低温での配位子除去を促進したと推察される. そこで、 $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{Co}_3\text{Ce}$ の150°Cでの熱処理過程における金クラスターの構造変化を Au-L₃ 端 X線吸収微細構造(XAFS)解析により評価した(図1(b)). 広域 X線吸収微細構造(EXAFS)のカーブフィッティング結果から Au-S 結合の配位数

を見積もると、12時間までの焼成で Au-S 結合の配位数が徐々に減少しており、予想通り配位子脱離が進行していた. 一方で、8時間以上焼成した試料では、Au-S 結合の配位の代わりに Au-O 結合由来の配位が観測された. Au-Au 結合の配位数は、配位子脱離に伴い一度は6程度まで上昇したが、Au-O 結合の配位数増大に伴い、4.5程度まで低下した. この値は30時間の焼成後も保たれており、本熱処理条件において金クラスターが安定状態となっていた. 面心立方構造(fcc)で25核の金が半球構造を取った時の Au-Au 結合の配位数は6~6.5程度であり、二次元構造を取った際の配位数は4.6程度と算出される. すなわち、本端担体上では Au_{25} クラスターの組成が保持されたまま、担体表面上の酸素原子が金に配位することで二次元的な構造を形成したと結論付けた(図1(c)). また、XAFS および X線光電子分光から、本触媒上の金クラスターは主に0価だが正に帯電した状態であった.

本触媒を用いて酸素下、水中でのベンジルアルコール酸化反応を30°Cの温和な条件で行うと、既報触媒と比べて高い触媒活性が得られ、数回の再利用試験で活性低下は見られなかった(図1(d)). 新規合成した Co_3Ce 担体の金に対する高い親和性によって、精密性を維持したまま触媒特性を評価することに成功した⁽⁴⁾.

(2) MAu_{12} ($\text{M} = \text{Au, Ir, Rh, Pt, or Pd}$) クラスター担持触媒の調製と単原子金属ドーピング効果

筆者らの研究室では近年、小西らが報告した $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2$ クラスター(dppe: 1,2-ジフェニルホスフィンエタン)⁽⁸⁾に対して、構造・構成原子数を維持したまま Ir, Rh, Pt, Pd を単原子ドーピングすることに成功した⁽⁹⁾. そこで $[\text{MAu}_{12}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Au, Ir, Rh, Pt, or Pd}$) を前駆体として、前章の Co_3Ce 複水酸化物担体の安定化効果を利用して MAu_{12} クラスター活性点を構築し、触媒反応における単原子異種金属ドーピング効果を評価した.

Co_3Ce 担体を分散した有機溶媒中に、有機溶媒に溶かした $[\text{MAu}_{12}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]$ を滴下し、蒸発乾固することで金属量で 1 wt% のクラスターを担持した. その後、空気下、175°Cで8時間焼成することで触媒を得た(図2(a)). 前章の結果を参考にして、ベンジルアルコールの酸化反応で高い活性が見られる、可能な限り温和な熱処理条件を最適熱処理条件とした. 収差補正した高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡で金属クラスターの粒径を観察すると、すべてのサンプルで一部 2 nm 以上の粒子が確認されたが、ほとんどのクラスターは 1 nm 前後の粒径で担持されており、平均粒子径は 1.1~1.2 nm であった(図2(b)-(f)). Au-L₃ 端 XAFS において、Au-P 由来の配位は観測されず配位子が脱離したと推察され、前章と同様で Au-O 結合の配位が確認された. Au-Au 結合の配位数は 5.9~7.1 程度で、前駆体 Au_{13} クラスターの持つ配位数 5.5 と比べると少し大きく算出されたが、電子顕微鏡観察の結果と合わせて大部分のクラスターは元のサイズを保持していると結論付けた. 前章の $\text{Au}_{25}/\text{Co}_3\text{Ce}$ と比べる

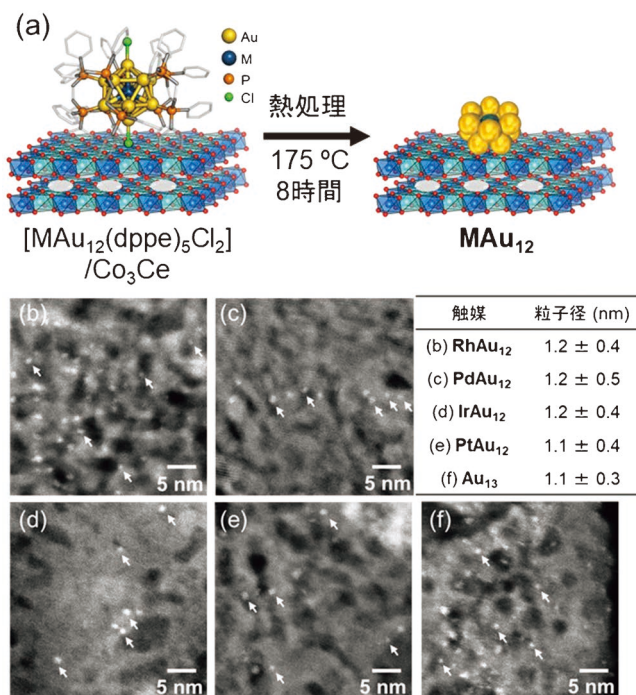


図2 (a) Co₃Ce 複水酸化物担持 MAu₁₂ 触媒の調製方法. (b) RhAu₁₂, (c) PdAu₁₂, (d) IrAu₁₂, (e) PtAu₁₂ および (f) Au₁₃ 触媒の走査透過型顕電子微鏡像. (オンラインカラー)

と、全体的に Au-O 結合の配位数が小さく、X 線光電子分光からドーパントによらず本触媒は 0 価で少し負に帯電していた。そのため、前駆体の配位子によって最終的に形成する活性点の電子性が変化することが明らかとなった。

本触媒を用いて、1 気圧酸素下でのベンジルアルコールの酸化反応での速度定数を比較したところ、Au₁₃ 触媒と比べて Ir, Rh, Pt の単原子ドーピングでは～1.2 倍程度の増加しか見られなかったが、PdAu₁₂ 触媒は 4.4 倍活性が増加した(図 3 (a))。PdAu 合金触媒が Au 単金属触媒よりも触媒性能が高

いことは多くの論文で報告されているが、単原子の Pd ドーピングでも十分に触媒性能を向上させることを見出した。この起源を理解するため、1 気圧酸素下と疑似空気 (79% N₂ + 21% O₂) 下での速度定数を比較すると、MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) 触媒は同等の値を示したが、PdAu₁₂ 触媒では 1 気圧酸素下での速度定数が疑似空気下の 1.7 倍であった。次に、5 種のパラ位置置換ベンジルアルコール (R-C₆H₄CH₂OH; R = MeO, Me, H, Cl, CF₃) を基質とした際の速度定数を PdAu₁₂ と Au₁₃ で比較し、ハメット則を評価した。ハメットプロットでは、どちらの触媒においても負の傾きが得られたため、律速段階において電子欠乏な炭素が遷移状態で形成することを示している(図 3 (b))。PdAu₁₂ の場合は置換基定数が負の場合と正の場合で明確に傾きが変化しており、基質によって反応機構が異なる可能性が示唆された。そこで、PdAu₁₂ を用いて R = H または Cl で 1 気圧酸素下と疑似空気下の速度定数を比較すると、R = H では顕著な差が見られたが、R = Cl では同等の値が得られた。これらの結果から、MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) 上での律速段階は、アルコールからの水素引き抜き段階であり、PdAu₁₂ 上では、(i) 置換基定数が負の場合は MAu₁₂ (M = Au, Ir, Rh, or Pt) と同様の機構で、Pd がアルコールからの水素引き抜きを行い、(ii) 置換基定数が正の場合は PdAu₁₂ 上で活性化された酸素が律速段階でアルコールからの水素引き抜きを行うことで Au₁₃ よりも高い触媒活性が得られたと結論付けた⁽⁵⁾。

3. 保護配位子と担体間の非共有結合性相互作用を利用した活性点構築

(1) 部分的配位子保護 Au₂₅ クラスター：配位子と炭素担体の相互作用による高耐久性

筆者らは以前、独自合成した高比表面積炭素担体に金量で 0.2～1.0 wt% の Au₂₅(SR)₁₈ を吸着させ、真空下 450～500 °C で焼成することで Au₂₅ クラスター担持触媒の合成を報告し

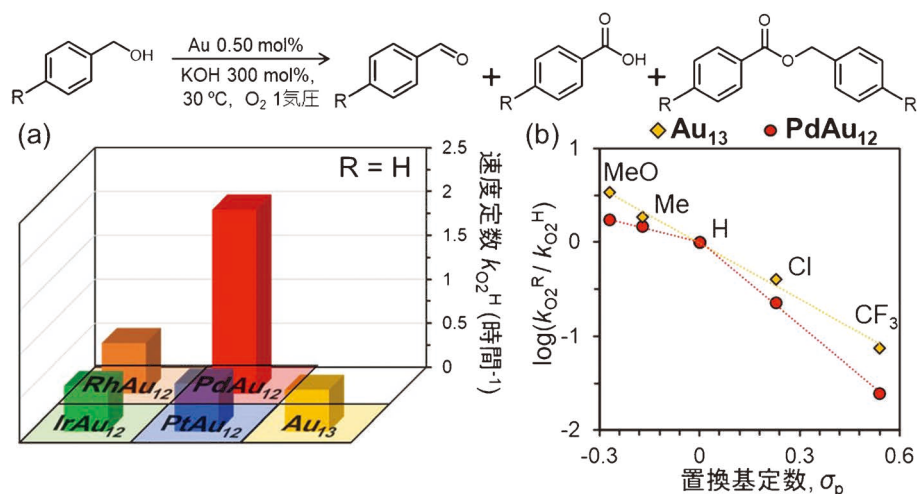


図3 MAu₁₂ 触媒による (a) ベンジルアルコール酸化反応での速度定数比較と (b) Au₁₃ と PdAu₁₂ 触媒でのハメットプロット. (オンラインカラー)

た⁽³⁾。高温下で焼成することで活性が得られるためこの条件が用いられていたが、粉体の $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ から本来 $\sim 300^\circ\text{C}$ 程度で配位子脱離が起こるため、この結果は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と炭素担体の間に強い相互作用が働いていることを示唆している。そこで、3種類の異なる配位子を持つ Au_{25} クラスタ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC6})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ (C6S^- =ヘキサチオラート; C12S^- =ドデカチオラート; PET =2-フェニルエタニチオラート)を市販の高比表面積炭素担体である CNovel(東洋炭素)に担持し、熱処理過程での配位子脱離挙動を精査した。

3種類のクラスタは既報に従い合成した。得られた $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の組成・純度は、UV-vis, TG および質量分析により評価した。CNovelを分散させたトルエン懸濁液にクラスタを溶解したトルエン溶液を滴下することで吸着させ、濾別することで固体を回収した。回収した固体は真空乾燥ののち、真空中、 450°C で t 時間焼成することで $\text{Au}_{25}(\text{SR})/\text{C}-t$ を得た(図4(a))。既報のカーボン担持 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 系で活性が見られ始めた温度を基にして、熱処理条件を選定した⁽³⁾。

$\text{Au}-\text{L}_3$ 端 XAFS 測定から算出された $\text{Au}-\text{Au}$ 結合および $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数の時間変化を図4(b), (c)にプロットする。チオラートの種類によらず、 $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数は8時間まで単調に減少し、8~12時間の間はほとんど保持され、24時間後にはほとんどの配位子が脱離していた。24時間焼成後は、 $\text{SR}=\text{SC6}$, PET では配位子が完全に脱離しており、 $\text{SR}=\text{SC12}$ では少し残存していた。一方で $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数は8時間にかけて単調増加し、8~12時間では $\text{Au}-\text{S}$ 結合の配位数と同様にほぼ一定に保たれており、12~24時間の間は再度増加していた。上述の通り、半球構造の Au_{25} の $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数は6~6.5程度であり、 $\text{SR}=\text{PET}$, SC12 の時に24時間焼成後に得られた配位数は5.9~6.5だっ

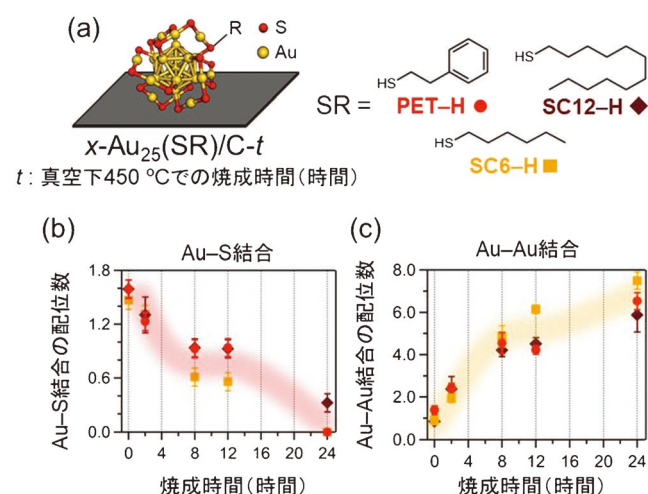


図4 (a) カーボン担持 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の模式図と AuL_3 端 XAFS 測定から算出した焼成過程での (b) $\text{Au}-\text{S}$ および (c) $\text{Au}-\text{Au}$ 結合の配位数の時間変化。(オンラインカラー)

たため、初期の組成がほとんど維持された Au_{25} クラスタが形成したと考えている。一方で、 $\text{SR}=\text{SC6}$ では24時間後の配位数が7を超えていたため、一部凝集が進行したことが示唆される。以上の結果は、配位子-担体間の相互作用の違いによって配位子脱離の速度が少し変化しており ($\text{SC6} > \text{PET} > \text{SC12}$)、それに伴い凝集の進行具合 ($\text{SC6} > \text{PET} > \text{SC12}$) が異なることを示している。

24時間焼成において配位子が完全に脱離しつつ凝集を抑制できた、 $\text{SR}=\text{PET}$ を用いてベンジルアルコールの酸化反応特性を 30°C の温和な条件で評価した(図5(a))。未焼成の触媒は全く活性を示さず、配位子がほとんど残存している $t=2$ もわずかな活性しか示さなかったが、配位子が3分の2程度残存している $t=8, 12$ は $t=24$ には少し劣るが高い触媒活性を示した。XAFS と触媒活性の結果を合わせて考えると、焼成過程において炭素担体と相互作用していない配位子が焼成初期(~ 8 時間)に選択的に脱離したことで高活性が発現したと考えられる。一方で、担体と相互作用した配位子は8~12時間の焼成過程で金クラスタと担体の界面に保たれ、長時間の焼成で徐々に脱離したと考えられる(図5(c))。この残存配位子の影響を調査するため、反応温度 80°C での触媒性能を評価した。 $t=24$ の配位子が完全に脱離した触媒では時間経過に伴い触媒活性が低下したのに対し、 $t=12$ の配位子が残存している触媒は、初期は $t=24$ と同等の活性を有しており、そのまま失活することなく安定した活性を示した(図5(b))。実際に粉末 X 線回折や電子顕微鏡観察で反応前後の $t=12$ と 24 を比較すると、 $t=12$ では凝集が抑制されていたが、 $t=24$ では反応後に顕著な凝集が見られた。すなわち、金クラスタと担体の界面に残存した配位子は、触媒活性を大きく低下させずに金クラスタの耐久性を向上させるため、本手法によって高活性と耐久性を併せ持つ精密金クラスタ担持触媒の合成に成功した⁽⁶⁾。

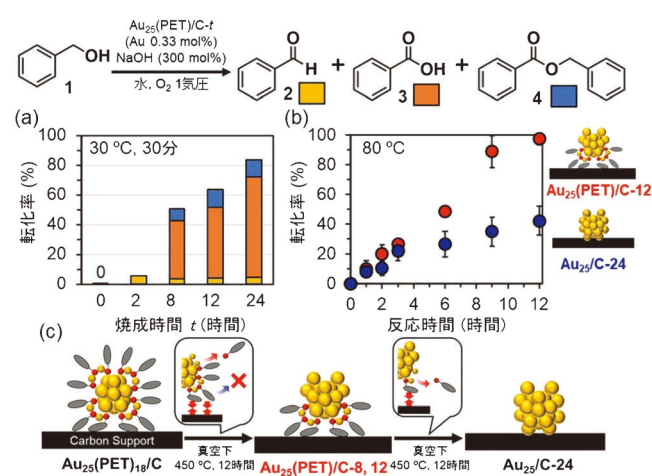


図5 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}/\text{C}$ 触媒の (a) 焼成時間がベンジルアルコール酸化反応活性に与える影響と (b) 残存配位子の有無による耐久性評価。 (c) 配位子脱離の推定メカニズム。(オンラインカラー)

(2) 配位子—担体間静電相互作用による部分的配位子保護金クラスター触媒の組成制御調製

前章で用いた有機配位子と炭素担体の相互作用を利用した触媒合成の拡張の手始めとして、層状複水酸化物(LDH)に注目した。LDHは、層状構造を持つ物質で、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の骨格を維持したまま Mg^{2+} を一部 Al^{3+} に置換することで層表面が正電荷を帯び、炭酸イオン、硝酸イオン、カルボン酸イオンなどの対アニオンが、電荷補償のため各層の間に共存する。筆者らは、カルボン酸末端を有する p -メルカプト安息香酸(L)で保護された金クラスターとLDHの間に働く静電相互作用を活用して、部分的配位子保護金クラスターの合成を試みた。また、用いる前駆体金クラスターとして、 Au_nL_m ($(n, m) = (25, 18)$ または $(102, 44)$) を用いることで、触媒反応における金クラスターのサイズ効果を評価した。

Au_nL_m ($(n, m) = (25, 18)$ または $(102, 44)$) クラスターは既報に従い合成した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。得られた配位子保護金クラスターの組成・純度はUV-vis, TG および質量分析により評価した。LDHは硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムを3:1で混合した水溶液を、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを溶解した水溶液に滴下することで合成した。金クラスターとLDHの複合化は、LDHを合成する際の塩基性水溶液に対して、所定量の Au_nL_m を溶解させてから硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムの混合液を滴下することで、複合体 $x\text{-Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ (x は金の担持量(wt%))を調製した(図6(a))。作製した複合体を、空気下、225°Cで t 時間焼成することで金触媒 $x\text{-Au}_n\text{L}/\text{LDH}-t$ を得た。熱処理条件は、熱処理後試

料がベンジルアルコールの酸化反応で最高活性を示す条件に設定した。また、比較のため、析出沈殿法で水酸化金を担持後、空気下、225°Cで4時間焼成することで金ナノ粒子担持触媒1-Au/LDH(dp)-4を作製した。

LDH構造の形成は粉末X線回折(PXRD)により確認した。金クラスターを導入したサンプルは、LDH担体と同様の回折パターンを示した。次に、 $x\text{-Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ の Au-L_3 端XAFS測定によって、配位子脱離挙動を調査した(図6(b), (c))。金クラスターサイズ n および担持量 x によらず、 Au-S 結合の配位数が~8時間にかけて減少し、8-24時間の間ほとんど一定であった。 Au-Au 結合の配位数も同様に、~8時間にかけて増加し、8-24時間の間ほとんど一定であった。担持量によらず同様の結果が得られたこと、および、得られた Au-Au 結合の配位数が、25または102個の金原子を面心立方格子構造で球状に配置したと仮定して算出した配位数よりも小さいことから、およそ原子精度のサイズを保持していると結論付けた。また、前章と同様に配位子が残存しているにも関わらずベンジルアルコール酸化反応において高い触媒活性が得られていたため、金クラスターと担体の界面に存在している配位子が選択的に残存したと考えられる。

本触媒を用いて、バイオマス由来の化合物である5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の酸化反応における金クラスターのサイズ効果を評価した。HMFの酸化は、主に5-(ヒドロキシメチル)フラン-2-カルボン酸(HMFCA)、5-ホルミル-2-フランカルボン酸(FFCA)への酸化を経て、2,5-フランジカルボン酸(FDCA)へと逐次的に酸化され、最終生成物FDCAはテレフタル酸に代わるバイオプラスチック原料として有用な化合物である。 $x\text{-Au}_{102}\text{L}/\text{LDH}-t$ 触媒(x, t)

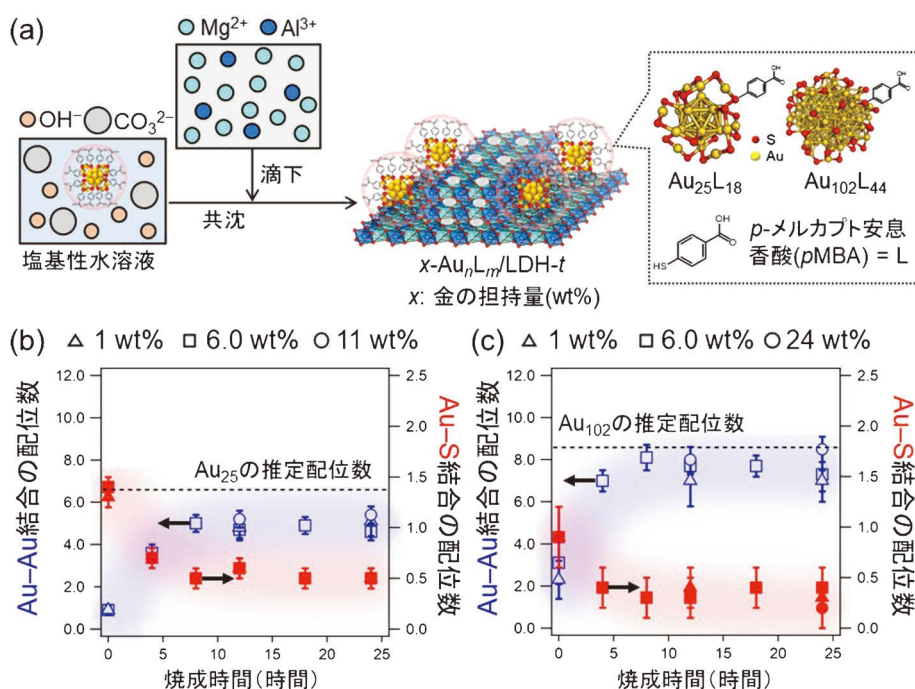
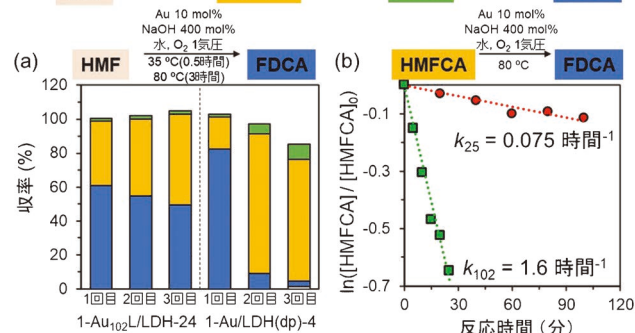


図6 (a) $\text{Au}_n\text{L}_m/\text{LDH}$ ($(n, m) = (25, 18), (102, 44)$) の合成の模式図と Au-L_3 端 XAFS 測定から算出した焼成過程での (b) $x\text{-Au}_{25}\text{L}_{18}/\text{LDH}$ または (c) $x\text{-Au}_{102}\text{L}_{44}/\text{LDH}$ の Au-S および Au-Au 結合の配位数の時間変化。(オンラインカラー)



= (1, 24), (6, 24), (24, 12))を用いて再利用試験を行うと、わずかな活性低下は見られたが、担持量によらず数回再利用することが可能であった(図7(a))。一方で、汎用的な析出沈殿法で金ナノ粒子を担持した触媒では、再利用するにつれて触媒活性が著しく低下した。この結果から、残存配位子によって金クラスターの耐久性が向上しており、サイズ効果を評価する上で十分な耐久性を有していると判断した。そこで、HMF酸化反応の律速段階である HMFC の酸化反応における速度定数を比較すると、1-Au₁₀₂L/LDH-24が1-Au₂₅L/LDH-24よりも22倍高活性を示した(図7(b))。この原因として、サイズが増大することによる酸化ポテンシャルの低下⁽¹²⁾や電子親和力の増加⁽¹³⁾が反応活性に影響を与えたと考えられる。金属粒子の微細化は高活性化につながると考えられることが多いが、反応によっては極度の微細化が大きな活性低下を引き起こすことを見出した⁽⁷⁾。

金属クラスターは組成に応じてその物理化学特性が大きく変調するため、その触媒特性も大きく変化する。本稿では原子精度での組成制御が可能な配位子保護金クラスターを前駆体として不均一系触媒を調製し、触媒反応における金クラスター組成の影響を評価した。金クラスターは高い触媒活性を示す魅力的な材料だが、実際に触媒反応に用いる上では安定性が低いことが課題となる。本稿で紹介した配位子の選択的残存による担体への固定化は、一般的な金と担体の弱い親和

本研究は学術研究助成基金助成金(研究活動スタート支援・若手研究), 田中貴金属研究助成の支援を受けて実施した。また, 実験の遂行に多大なご助力をいただいた東京大学大学院理学系研究科の佃達哉教授並びに共同研究者各位に謝意を表する。また, 本稿を執筆する機会を下さった関係者各位に深く謝意を表する。

- (1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada: *Chem. Lett.*, **16**(1987), 405–408.
- (2) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009), 7086–7093.
- (3) S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **2**(2012), 1519–1523.
- (4) S. Masuda, S. Takano, S. Yamazoe and T. Tsukuda: *Nanoscale*, **14**(2022), 3031–3039.
- (5) K. Sakamoto, S. Masuda, S. Takano and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **13**(2023), 3263–3271.
- (6) S. Masuda and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **13**(2023), 16179–16187.
- (7) S. Masuda, H. Hirai, P. Zhao, S. Takano, M. Ehara and T. Tsukuda: *ACS Catal.*, **14**(2024), 17123–17131.
- (8) Y. Shichibu and K. Konishi: *Small*, **6**(2010), 1216–1220.
- (9) H. Hirai, S. Takano, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu and T. Tsukuda: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **61**(2022), e202207290.
- (10) F. Bertorelle, I. Russian–Antoine, C. Comby–Zerbino, F. Chiroi, P. Dugourd, P.–F. Brevet and R. Antoine: *ACS Omega*, **3**(2018), 15636–15642.
- (11) Nonappa, T. Lahtinen, J. S. Haataja, T.–R. Tero, H. Häkkinen and O. Ikkala: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**(2016), 16035–16038.
- (12) K. Kwak, V. D. Thanthirige, K. Pyo, D. Lee and G. Ramakrishna: *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**(2017), 4898–4905.
- (13) K. J. Taylor, C. L. Pettiette–Hall, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 3319–3329.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2020年3月 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
博士(工学)取得

2020年4月 大阪大学大学院工学研究科学術振興会特別研究員(PD)

2020年4月ー 現職

専門分野：触媒化学，材料化学

◎金属粒子担持触媒の高機能化に向けた材料設計に従事。近年は金属クラスター触媒の精密合成による触媒反応特性の解明を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

金属材料実験の手引き

2. 特性の計測評価
2-5 熱分析の方法と解析[†]

森 下 政 夫*

2-5-1 はじめに

18世紀ワットの蒸気機関の発明によって産業革命が起こり、永久機関があるのかないのか、最大のエネルギー効率はいくらか、熱の科学が始まりました⁽¹⁾。19世紀、カルノーは、エネルギー源として投入した熱を全て気体の体積仕事に変換する、すなわち、エネルギー効率を最大にするための機関を提案しました。クラウジウスは、カルノーの機関を時間無限大で運行する思考実験を行い、永久機関はないことと、絶対零度には到達できないことが等価であることを数学的に証明しました⁽¹⁾。20世紀、プリゴジンスに代表される不可逆過程の熱力学研究者は、現実世界におけるエネルギー効率の理論構築を目指しました⁽²⁾。21世紀、地球温暖化対策に迫られ、二酸化炭素を排出削減するためのエネルギー効率の理想像が追求されています。グリーントランスフォーメーション(GX)を達成するためには、個々の機構の熱と仕事との関係を定量化する必要があります。物質の形態変化や反応に伴う熱を測定するための最も基本的な実験が熱分析です⁽³⁾。本稿では、研究室のありあわせの器材で熱分析装置を自作する方法⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾に始まり、エントロピーなどの熱力学諸量を精密決定する方法⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾に至るまで簡潔に紹介します。

2-5-2 熱分析の原理

2-5-2-1 熱起電力

2種類の金属を接合すると熱起電力が発生し、その起電力は温度の上昇に伴い増加します⁽³⁾。すなわち、2種類の金属

を接合して熱電対を作製し、電圧計に接続すると、温度計として用いることができます⁽³⁾。この金属の組み合わせとして、アルメル合金-クロメル合金⁽³⁾、および白金-(白金/ロジウム)合金⁽³⁾などがあります。また、次項以下に述べる回路を組むと、物質の形態変化に伴って生じる熱量の検出⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、および熱容量($C_{p,m}$)の精密測定⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾が可能となります。

2-5-2-2 自然冷却熱分析

筆者の所属した大学では、3年次の学生実験において、自作の装置を用いて、自然冷却熱分析によってZn-Sn 2成分系状態図を作成しています。図1に実験器材を示します。安

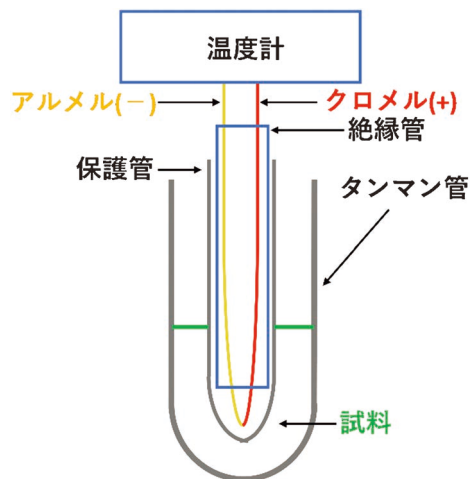


図1 自然冷却熱分析の回路。

* 兵庫県立大学名誉教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構；特別研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

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

2-5 Procedures of Thermal Analyses and Their Data Analyses; Masao Morishita (Professor Emeritus at University of Hyogo, Present address: National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: differential thermal analysis, differential thermal calorimetry, relaxation calorimetry, Endo and exothermic reactions, heat capacity, entropy, enthalpy, thermodynamic data

[†] 本解説は原著論文より転載した：森下政夫、永井 宏、庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，25-30；森下政夫、永井 宏、庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，141-145；M. Morishita, H. Nagai, K. Shouji: Trans. JIM, **27**(1986)，61-69；M. Morishita, T. Abe, A. Nozaki, I. Ohnuma: Thermochim. Acta, **690**(2020)，178672, Copy Right Elsevier.

2024年9月13日受理[doi:10.2320/materia.64.250]

価なアルメルクロメル熱電対を用いています。この熱電対を2つ孔の絶縁管に通した後、保護管に入れ、これをZn-Sn合金が入ったタンマン管に挿入しています。この装置の加熱炉は小型炉心管にカンタル線を巻き付けて、鉄製の円筒(実は茶筒)に挿入、アルミナ繊維を断熱材として充填するなどによって手作りしています。

教員側の準備としまして、合計15 gとなるように秤量した所定量のZnとSnをタンマン管に挿入し、まず、大気中で全量熔融させました。次に、全量熔融した融液中に前述の熱電対をセットした保護管を挿入し、一旦室温まで冷却しました。この熱電対付インゴットを教材として学生に配布しました。

学生は、大気中で653 Kまで加熱して合金試料を全て熔融させた後、電源を切り、自然冷却を開始しています。その後、自然冷却における時間と温度を20秒毎に記録しています。後述の測定例に示すように、初晶や共晶が晶出すると、発熱反応によって、温度低下が停留します。この停留温度を晶出温度として状態図を決定しています。

2-5-2-3 示差熱分析

私が大学院生として博士論文を作成の際、自作の装置を用いてNi基超耐熱合金IN-100の融解と凝固反応を示差熱分析によって調べました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。IN-100を含めてNi基超耐熱合金は、タービンブレードとして1273 K(1000℃)以上の高温で利用される場合には、粒界滑りによる破断を抑制するため、一方向凝固による単結晶が用いられています。一方、タービンディスクとして873-973 K(600-700℃)の耐高温疲労特性のためには、結晶粒を微細化して粒界における集積転位の密度を減少させる必要があります。急冷凝固粉末を熱間静水圧プレス(HIP)でニアネットシェープに造形、これを超塑性加工して最終形状を付与する検討が活発になされていました。したがって、Ni基超耐熱合金では、ゆっくり平衡凝固した場合と急冷凝固した場合の組織の相違を明らかにする必要があります。IN-100急冷凝固粉末の融解過程と、それが全て融解の後、平衡凝固する場合の相違を検討しました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。このような多成分系合金の複雑な融解と凝固反応は、自然冷却熱分析では検出しきれないため、示差熱分析(Differential Thermal Analysis, DTA)を実施しました。

図2に、当時自作した示差熱分析装置⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾の回路図を示します。原著論文⁽⁴⁾では、融解温度を明らかにするため、示差熱分析に相補して、熱膨張計を用いて液相発生に伴う収縮による寸法変化を測定しました。この熱膨張計を用いた測定では、急冷凝固粉末を圧縮成形した後、真空中、1373 Kで3.6 ks予備焼結した試料を用いました。そのため、示差熱分析においても同様の予備焼結体を用いました。まず、500 mgの予備焼結体をアルミナ管に挿入し試料極としました。一方、200 mgのアルミナ粉末を標準試料としてアルミナ管に充填し、参照極としました。Pt-(Pt-13 mass%Rh)合金製の熱電対を2つ孔の絶縁管を通して、IN100合金粉末試料および標準試料の入ったアルミナ管に挿入しました。なお、こ

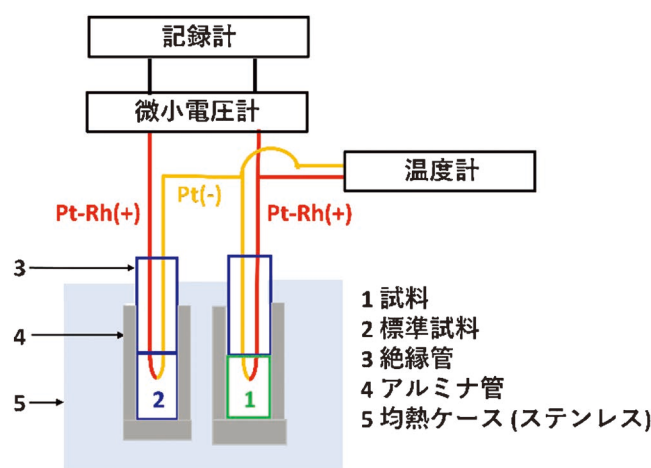


図2 示差熱分析(DTA)の原理。

の測定では市販装置以上に感度を高くする必要がありましたので、これらの2つの熱電対の先端に耐熱性塗料スミセラムを塗布して1473 K(1200℃)で煅焼し、アルミナ焼成膜で被覆しました。この被覆熱電対を直接試料に接触させました。圧縮成形後予備焼結した試料を用いて凝固に伴う体積収縮の影響を低減したこと、また、図2に示したようにステンレス鋼製の均熱ケースの中に試料を収納したことにより、测温した温度を試料温度として採択しました。試料極と標準試料の入った参照極のPt線同士を溶接して接合しました。Pt線は(Pt-13 mass%Rh)合金線よりも剛性が低く、取り扱いのし易さから、この手作り装置ではPt同士を接続しました。試料が融解して吸熱すると、熱起電力において、試料極は参照極よりも小さくなります。すなわち、参照極がプラス、試料極がマイナスとなり、参照極(+)から試料極(-)に向かって電流が流れます。逆に、試料が凝固して発熱すると、熱起電力において、試料極は参照極よりも大きくなります。すなわち、試料極がプラス、参照極がマイナスとなり、試料極(+)から参照極(-)に向かって電流が流れます。この試料極と標準試料極をステンレスのケースに収納し、均熱性を良好にしました。この測定機構をシリコニットを発熱体とする電気炉にセットし、Ar雰囲気中、室温から5 K/minで1623 Kまで昇温し、急冷凝固粉末の予備焼結体が全て融解に至る過程について、示差熱分析を行いました。また、すべて溶解した後、5 K/minで冷却する平衡凝固過程について、示差熱分析を行いました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。示差熱分析では、液相線、固相線、共晶および包晶温度など、相転移による発熱および吸熱反応が起きると、それぞれ、後述する熱起電力のピークおよび谷として測定されます。それらピークおよび谷の始まりと終わりの温度を相転移の開始および終了温度とします。ここで、相律⁽¹⁹⁾による相転移が特定の温度で起きる場合、例えば、2成分系における不変系共晶反応(後述の補遺参照)でありましても、示差熱分析では、ピークおよび谷として観察されます。昇温および降温に伴い試料内部に微視的温度勾配が生じることは不可避であり、相転移点に達した局

部から発熱および吸熱反応が起きます。このような場合、発熱および吸熱反応の開始温度を相転移点として判断すればよいでしょう。一方、前項の自然冷却曲線では、不変反応による発熱反応が温度の低下を抑制するため、温度の時間変化が一定として観察されます。また、次項の示差走査熱量計(DSC)による熱容量($C_{p,m}^{\circ}$)測定では、不変反応において、ピークの頂点を相転移点に採択することを推奨します。この理由は、低温相と高温相の標準生成ギブズエネルギー($\Delta_f G_m^{\circ}$)が、 $C_{p,m}^{\circ}$ 曲線の頂点温度で幾何学的に交差するからです⁽⁸⁾。すなわち、低温側では低温相の $\Delta_f G_m^{\circ}$ が高温相のそれよりもマイナスに深く、低温相は高温相よりも安定になり、逆に、高温側では、高温相が低温相よりも安定になるからです⁽⁸⁾。示差熱分析において、昇温および降温速度が大きいくほど、試料極と参照極との温度差により熱起電力が大きくなり、相転移を検出し易くなります。しかしながら、試料内部の温度が不均一のまま昇温および降温するため測定温度の精度は低くなります。また、これらの熱起電力の大きさと測定温度の精度は試料の量や形状に依存します。したがって、熱起電力の大きさと温度の精度を確保できる昇温および降温速度、および試料の形状と量を検討する必要があります。このことは、次項で述べる示差走査熱量測定においても同様です。

2-5-2-4 示差走査熱量測定

$C_{p,m}^{\circ}$ を絶対値として精密に測定するための示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)について解説します。図3に、示差走査熱量計を用いた $C_{p,m}^{\circ}$ の測定原理を示します。私の研究室では、写真に示す試料ステージの直径が25 mm、厚みが5 mmの大きな白金ステージによって構成され、熱流束を安定にした装置(独、ネッチ製)を用いています⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。奥側に白金容器を1つ置いています。白金容器とステージの焼き付き防止のため、手前側に示すアルミナプレートを含んでいます。この手前側には、標準試料ま

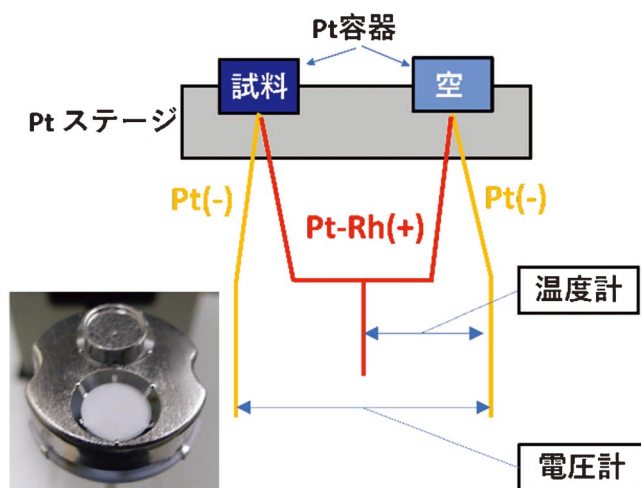


図3 示差走査熱量測定(DSC)の回路。

たは試料をセットした白金容器を置きます。まず、標準試料の測定を行います。標準試料には外径6 mm および厚さ1 mm のアルミナ単結晶を用いました。奥側の空の白金容器を参照極とします。20 K/min 程度の速度で昇温すると、アルミナ単結晶を挿入した試料極は参照極に対して温度上昇に遅れが生じ、その結果、参照極から試料極に向かって熱流束(標準試料の熱流束, $F_{\text{standard sample}}$)が発生します。この $F_{\text{standard sample}}$ を熱起電力差として記録します。次に、この測定を終了後、測定対象とする試料をアルミナ単結晶と交換し、同様にして試料の熱流束(F_{sample})を測定します。これら2つの熱流束の比は、アルミナ単結晶の $C_{p,m}^{\circ}$ (standard sample) と試料の $C_{p,m}^{\circ}$ (sample) との比と等価です。すなわち、式(1)の関係が成立します。

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{sample})}{C_{p,m}^{\circ}(\text{standard sample})} = \frac{F_{\text{sample}}}{F_{\text{standard sample}}} \quad (1)$$

ここで、アルミナ単結晶の $C_{p,m}^{\circ}$ (standard sample) は既知です。したがって、 $F_{\text{standard sample}}$ と F_{sample} を測定することによって、試料の $C_{p,m}^{\circ}$ (sample) を決定することができます⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。この精密測定の要点は、試料をアルミナ単結晶と同等外径6 mm および厚さ1 mm の形状に加工することです。試料の形状がいびつであり、試料容器にセットの度毎に位置が変化するようにであれば、絶対値として試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定することができなくなります。私の研究室では、エメリー紙を用いた手作業で試料を巧みに研磨しており、丁寧に時間をかければ絶対値としての $C_{p,m}^{\circ}$ 測定に資する試料を作製できます。また、白金ステージの大きさも肝要であり、この直径を25 mm 程度に大型化して熱流束を安定にしていないと絶対値として試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定することが困難です。なお、難焼結性のセラミック粉体を測定する場合には、白金容器の内径に合わせたパンチが販売されています。粉体を白金容器に充填、パンチで圧縮成形し、そのまま白金ステージにセットして、熱流束を安定にさせることが可能です。

2-5-2-5 緩和法カロリーメトリ

1990年代以前、400–5 K の $C_{p,m}^{\circ}$ 測定は断熱法⁽³⁾によって行われてきました。この方法は装置本体が高価であることと、冷媒には液体ヘリウムを使用せねばならず維持費も高額でした。そのため、G7 先進各国において、2–3 機関程度が保有して実測が行われてきました。1990年代以降、緩和法⁽³⁾⁽²⁰⁾が開発され、5–30 mg 程度の少量の試料で測定可能であること、測定時間も短縮され、急速にこの方法が適用されています。特に緩和法では、液体ヘリウムの液化循環装置を付帯させて、ランニングコストを低減した装置が販売され、汎用されるようになってきました。そこで、本稿では、市販装置(米国カンタムデザイン PPMS)を用いた緩和法⁽³⁾⁽²⁰⁾による低温熱容量測定を紹介します。

図4に、緩和法の試料とそれを取り付けたステージのモデルを示します。ステージにグリースを塗布し、5–30 mg の結晶あるいは粉末焼結体を取り付けます。ステージの裏側には Pt–W 合金を蒸着したヒーターとセルノックス温度

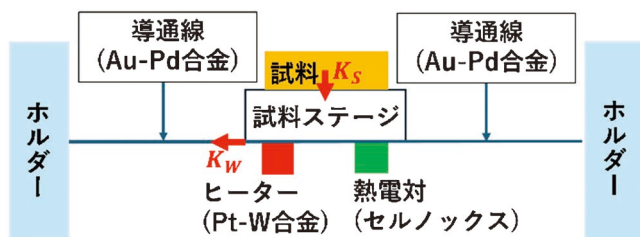


図4 緩和法カロリメトリーの原理.

計⁽²¹⁾が取り付けられています。この温度計は、酸化窒化物薄膜を感温素子として用いており、極低温の 100 mK から 420 K までの測温性能に優れています⁽²¹⁾。

これらのヒーターと温度計は、熱浴部からの Au-Pd 合金線と結線して導通されています。まず、グリースを塗布したステージの熱容量を測定し、次に試料を取り付けたステージの熱容量を測定し、両者の差から試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定します。所定の温度に保持後、ジュール熱 (q_J) を所定の時間 (t) 供給して、熱容量を決定します。熱浴の温度 (T_b)、熱浴と試料ステージ間の熱伝導率 (K_W)、試料ステージの温度 (T)、試料を取り付けたステージの熱容量 (C_p) との間には式 (2) の熱収支が成立します。

$$C_p \frac{dT}{dt} = q_J - K_W(T - T_b) \quad (2)$$

まず、 q_J を供給して、定常状態になると、 $(T - T_b)$ は一定の温差 ΔT になります。この定常状態では、 $\frac{dT}{dt} = 0$ となり、

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{K_S + K_W}{C_{p, \text{stage}}} + \frac{K_S}{C_{p, \text{sample}}} \right) \quad (6)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{4} \left[\frac{(K_S + K_W)^2}{C_{p, \text{stage}}^2} + \frac{K_S^2}{C_{p, \text{sample}}^2} + \frac{(K_S + K_W)K_S}{C_{p, \text{stage}}C_{p, \text{sample}}} \right] - \frac{K_W K_S}{C_{p, \text{stage}}C_{p, \text{sample}}}} \quad (7)$$

液体ヘリウムを充填したクライオスタットに以上の試料容器をセットすることで 2–400 K までの $C_{p,m}^{\circ}$ を決定できます⁽³⁾⁽¹⁸⁾。なお、液体ヘリウムの沸点 4.2 K 以下の測定では、ヘリウムガスを断熱膨張させることで 2 K まで冷却することができます。さらに、冷媒にヘリウム 3 (^3He) を用いると 0.4 K からの測定が可能です。なお、断熱のため、クライオポンプを用いて 12 mPa の高真空中で測定します。固相の熱容量は、圧力に依存しないため、測定結果は、標準圧力 1 bar 下の標準熱容量 ($C_{p,m}^{\circ}$) としてみなすことができます。

2-5-2-6 データ解析

熱力学諸量を決定するために、一般に以下の式を用いてフィッティングが行われています^{(13)–(18)}。

$$C_{p,m}^{\circ} = \gamma T + \sum_{i=3,5,7,9,11} A_i T^i \quad 2 \text{ K} < T < 10\text{--}15 \text{ K} \quad (8)$$

すなわち、 $q_J = K_W(T - T_0)$ となり、 K_W を求めることができます⁽³⁾⁽²⁰⁾。次に、 q_J の供給を停止すると、 $q_J = 0$ となり、一旦上昇した T は、 T_b に熱平衡するよう、 $C_p \frac{dT}{dt} = -K_W(T - T_b)$ に従って緩和していきます。この微分方程式の解は、式 (3) となります⁽³⁾⁽²⁰⁾。

$$T = \Delta T \exp(-K_W t / C_p) \quad (3)$$

式 (3) を実測の緩和曲線にフィッティングし、緩和の時定数 $\tau = C_p / K_W$ を決めることができます。 τ と K_W とから C_p を決定します⁽³⁾⁽²⁰⁾。

金属や合金の場合、式 (3) に従って試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定できます。しかしながら、セラミック焼結体など、試料と試料ステージとの熱接触が悪い場合、試料からステージまでの熱緩和、およびステージから熱浴までの熱緩和を考慮する必要があります。この 2 つの熱緩和は、試料と試料ステージ間の熱伝導率 (K_S) も関与しますので、式 (4) と (5) によって定義されます⁽³⁾⁽²⁰⁾。

$$C_{p, \text{stage}} \frac{dT_{\text{stage}}}{dt} = q_J - K_S(T_{\text{stage}} - T_{\text{sample}}) - K_W(T_{\text{stage}} - T_b) \quad (4)$$

$$C_{p, \text{sample}} \frac{dT_{\text{sample}}}{dt} = -K_S(T_{\text{sample}} - T_{\text{stage}}) \quad (5)$$

式 (4) および (5) の 2 つの時定数は、それぞれ、 $\tau_1 = 1/(\alpha + \beta)$ 、 $\tau_2 = 1/(\alpha - \beta)$ と表すことができ、 α および β は、式 (6) および (7) で定義されます⁽³⁾⁽²⁰⁾。

$$C_{p,m}^{\circ} = \sum_{i=0}^6 B_i T^i \quad 10\text{--}15 \text{ K} < T < 30\text{--}70 \text{ K} \quad (9)$$

$$C_{p,m}^{\circ} = 3R \left\{ mD \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + nE \left(\frac{\Theta_{E_1}}{T} \right) + lE \left(\frac{\Theta_{E_2}}{T} \right) + \{ C_1 T + C_2 T^2 \} + \left\{ \sum_{i=1,3,5,7} D_i T^i + B_{\text{mag}_1} T^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-A_1}{T} \right) \right\} \right\} \quad 30\text{--}70 \text{ K} < T < 300\text{--}400 \text{ K} \quad (10)$$

$$C_{p,m}^{\circ} = \{ a + bT + cT^2 + dT^{-2} + eT^{-\frac{1}{2}} \} + B_{\text{mag}_2} T^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-A_2}{T} \right) \quad 300\text{--}400 \text{ K} < T \quad (11)$$

式 (8) に示す $0 \text{ K} < T < 10\text{--}15 \text{ K}$ の温度範囲では電子項と格子振動項からなる半経験的な温度のべき乗関数を用いています。ここで γ は $C_{p,m}^{\circ}$ に寄与する電子項の係数⁽²²⁾であり、 A_i は $C_{p,m}^{\circ}$ に寄与する格子振動項の係数⁽²²⁾です。式 (9) に示す $10\text{--}15 \text{ K} < T < 30\text{--}70 \text{ K}$ の温度範囲では係数 B_i を用いた経験

的な温度のべき乗関数を用いています．式(10)に示す 30-70 K < T < 300-400 K の温度範囲では修正したデバイ-アインシュタイン関数⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾が用いられています．ここで， $\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$

はデバイ関数であり， $\left(\frac{\Theta_{E_1}}{T}\right)$ および $\left(\frac{\Theta_{E_2}}{T}\right)$ はアインシュタイン関数です． m, n および l はこれらの関数の占有率を最適化するための係数であり，その総和は化合物の化学式あたりの原子数となります． C_1 および C_2 は熱膨張の係数です．300-400 K 以上の温度範囲ではハース-フィッシャー形式の温度関数を用いています． a, b, c, d ，および e は経験的係数です．式(10)および(11)における $B_{\text{mag}, i} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta_i}{T}\right)$ ($i=1, 2$) は磁気項を評価するためのスピン波関数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾です． $B_{\text{mag}, i}$ はスピン波定数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾であり， Δ_i は磁気的スピン波のギャップの定数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾であり，その単位は温度に対応してケルビンです．後述の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ⁽¹⁶⁾ では，133.7 K および 385.3 K において，それぞれ，スピンの再配列および強磁性相転移があります．これらの磁気相転移に対してスピン波関数を用いてフィッティングしました⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾．なお，式(10)では，スピン波関数項とデバイ-アインシュタイン関数項とが滑らかに接続できるよう，温度のべき関数 $(\sum_{i=1,3,5,7} D_i T^i)$ を加えています⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾．式(8)-(11)のフィッティング関数の接続温度は $C_{p,m}^\circ$ が相互に小数点以下 5 桁まで一致するようにニュートン・ラプソン法を用いて決定しています⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾．

フィッティング関数を式(12)および(13)に代入すると標準エントロピー (S_m°)，およびエンタルピーの温度変化 ($H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ K})$) を決定することができます⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾．

$$S_m^\circ = \int_0^T \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT \quad (12)$$

$$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0 \text{ K}) = \int_0^T C_{p,m}^\circ dT \quad (13)$$

著者の研究室では，FORTRAN 77 および Scilab によってソフトを自作し，以上の数式処理を行っています．最近では，ChatGPT でも数式処理が可能となっています．

2-5-3 測定例

2-5-3-1 自然冷却法による Zn-Sb 2 成分系状態図の作成

四種類の組成の合金の自然冷却曲線を前述の午後半日の学生実験で測定しています：(I) 80 mol% Zn-20 mol% Sn；(II) 60 mol% Zn-40 mol% Sn；(III) 40 mol% Zn-60 mol% Sn；(IV) 20 mol% Zn-80 mol% Sn．

図 5 に，自然冷却曲線を示します．試料(I) 80 mol% Zn-20 mol% Sn では，645 K において，自然冷却曲線の勾配が緩やかになっています．すなわち，初晶 Zn が晶出し，この発熱のため温度勾配が緩やかになっています．また，470 K に達すると Zn-Sn 共晶反応が開始し，この温度で一定となりました．さらに，一定の時間が経過して，共晶反応が終了しますと，再び温度が低下し，これを見届けて測定を終了し

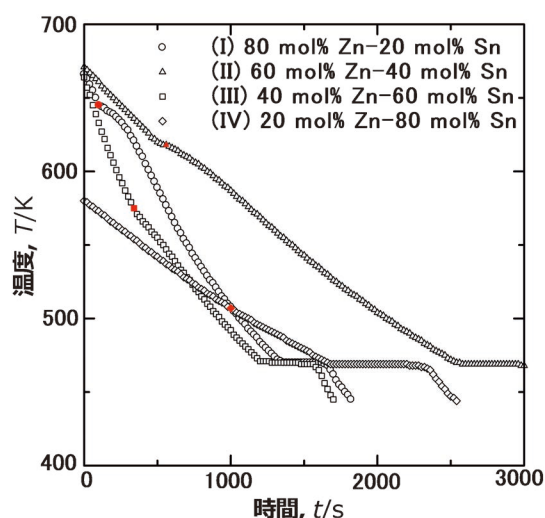


図 5 Zn-Sn 2 成分系の自然冷却曲線．

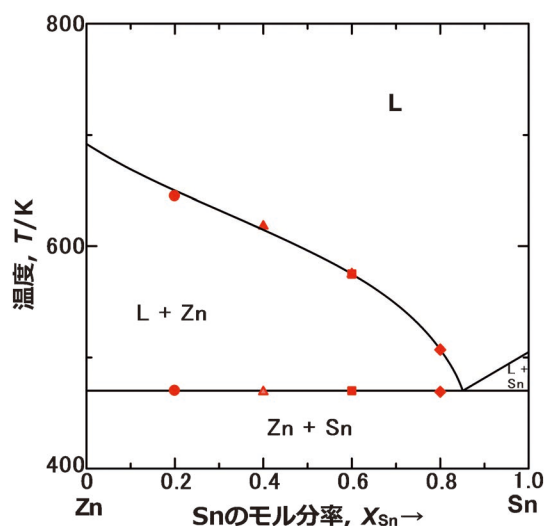


図 6 Zn-Sn 2 成分系状態図．

ました．その他の試料も同様にして，初晶 Zn の晶出により，試料(II)では 618 K，試料(III)では 575 K，試料(IV)では 507 K において冷却曲線の温度勾配が変化しました．試料(II)から(IV)の共晶温度は，試料(I)に一致し，470 K と決定しました．学生実験では午後半日で終える必要があるため，二つの電気炉を用いて実習しています．試料(I)と(III)に用いた電気炉は，試料(II)と(IV)に用いた電気炉よりも小型であることから冷却速度が速くなっています．

試料(I)から(IV)の Zn 初晶の晶出温度および共晶晶出温度をプロットし，また，純 Zn と純 Sn の融点，共晶組成は状態図⁽²³⁾の値を引用し，単純共晶型として描くと図 6 が得られます．厳密には，Zn 側は Sn の固溶限が 0.039 mol%⁽²³⁾，Sn 側は Zn の固溶限が 0.6 mol%⁽²³⁾の固溶体が形成されています．図 6 の結果は，状態図集に収録の状態図⁽²³⁾の液相線および共晶線温度と $\pm 2 \text{ K}$ の誤差で一致しています．

2-5-3-2 示差熱分析による Ni 基超耐熱合金の融解と凝固反応

表 1 に IN-100 の組成⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾を示します。Ni 基超耐熱合金は、高温になるほど強度が増加する γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) 相を Ni マトリックスに分散させた合金です。マトリックスには、耐酸化性を保持するため Cr、固溶強化のため Mo、積層欠陥エ

表 1 Ni 基超耐熱合金 IN-100 の化学組成 (mass%)

Cr	Co	Mo	Fe	Ti	Al	V
12.38	18.52	3.53	0.225	4.26	4.90	0.70
C	B	Zr	Si	N ₂	O ₂	Ni
0.068	0.017	0.058	0.089	0.0022	0.012	bal.

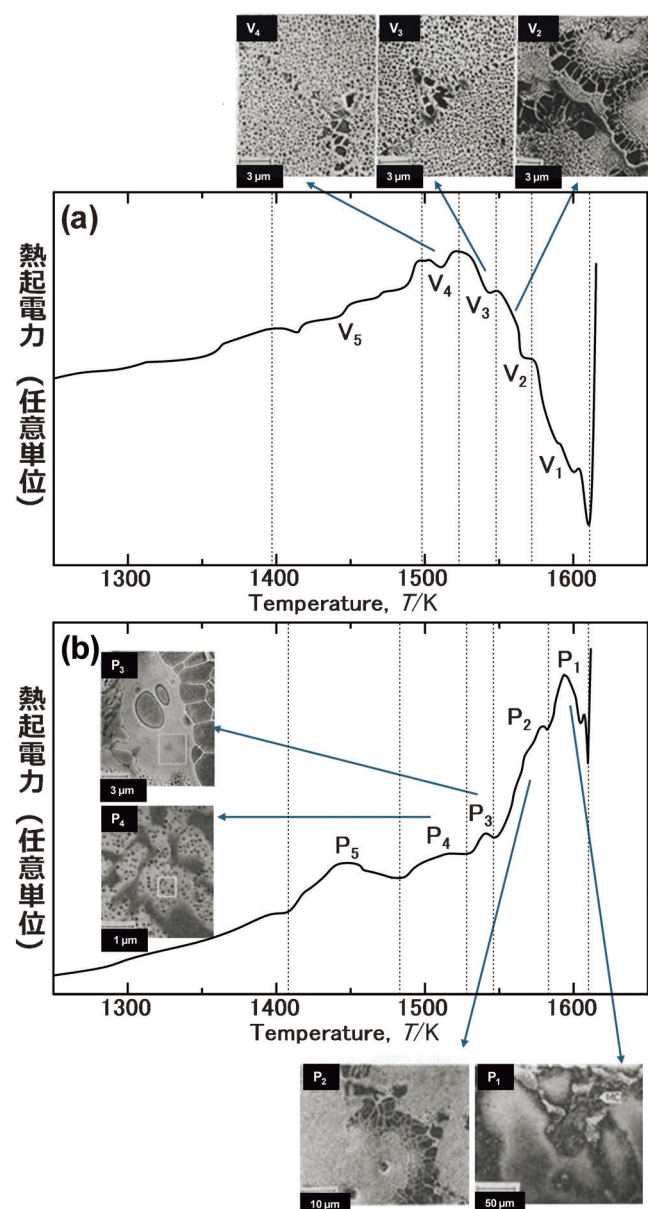


図 7 IN-100 の急冷凝固粉末の融解反応および全て溶融後の平衡凝固反応。

ネルギーを下げて機械的性質を改善する Co、結晶粒界強化のため B および Zr が添加されています。

図 7(a), (b) に、急冷凝固粉末の融解過程および平衡凝固過程の示差熱分析の結果⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾を示します。融解過程では、(a) に示すように、V₅, V₄, V₃, V₂, および V₁ の 5 つの吸熱の谷が検出されました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。平衡凝固過程では、(b) に示したように、P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ の 5 種類の発熱ピークが検出されました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

平衡凝固過程において、P₁ (1610–1583 K) の発熱ピークにおいて、 γ 初晶がデンドライト状に晶出しました。すなわち、 γ 初晶の晶出が、1610 K において開始し、1583 K にて終了しました。次に、P₂ (1583–1546 K) の発熱ピークにおいて、 γ - γ' 共晶が晶出しました。すなわち、 γ - γ' 共晶の晶出が、1583 K において開始し、1546 K にて終了しました。次いで、P₃ (1546–1528 K) の発熱ピークにおいて、Cr, Mo に富んだ残存する融液と γ - γ' 共晶中の γ' 相が反応し、白い枠で囲ったように γ 相が形成されました。すなわち、このような γ 相の形成が、1546 K において開始し、1528 K にて終了しました。写真は γ - γ' 共晶中の γ' 相が残存する融液に蚕食される様子を捉えています。凝固反応の最後に、P₄ (1528–1483 K) の発熱ピークにおいて、Zr の濃縮相と γ 相が形成されました。すなわち、Zr の濃縮相と γ 相の形成が、1528 K において開始し、1483 K にて終了しました。固相反応として、P₅ (1610–1583 K) の発熱ピークにおいて、 γ' 相が母相の γ 中に析出しました。すなわち、 γ' 相の析出が、1610 K において開始し、1583 K において終了しました。なお、粒界付近の MC 炭化物は初晶 γ の晶出が終了する間際の温度で形成され则认为⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

一方、急冷凝固粉末の融解過程では、V₄ (1498–1523 K) のピークは、結晶粒界の初期溶融による第 1 の融液発生反応による吸熱反応であり、その融液が凝固すると、黒くみえる γ' 相と白くみえる γ 相が晶出しました。V₃ (1523–1548 K) のピークは、第 2 の融液発生反応による吸熱反応であり、V₄ の初期溶融の場合に一見したところ類似していますが、よく観察すると白くみえる γ 相が増加しています。すなわち、その融液からは γ 相が晶出すると判断します。V₂ (1548–1572 K) のピークは、第 3 の融液発生反応による吸熱反応であり、明らかに平衡凝固過程と同様の γ - γ' 共晶組織が形成されています。V₁ (1572 K 以上) のピークは試料の全てが溶融する吸熱反応です。また、V₅ (1397–1498 K) のピークは、析出している γ' 相が γ 相に溶解する吸熱反応に対応しています⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。なお、平衡凝固過程で述べたことと同様に、これら各融解反応の開始と終了温度が各谷の温度幅として検出されています。

上記の平衡凝固過程で形成された各相と融解過程の液相から生じた各相を比較すると次の通りとなりました。

まず、融解過程の V₄ による第 1 の融液発生反応から生じた生成相と、平衡凝固過程の P₄ により生じた生成相を比較すると、第 1 の融液発生反応からは γ 相と γ' 相が生じ P₄ で Zr の濃縮相と γ 相が生じるという点において差異が認めら

れました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

次に、融解過程の第2の融液発生反応から γ 相が生じるということは、平衡凝固過程の P_3 で γ 相が生じるということに一致しました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

融解過程の第3の液相発生反応から γ - γ' 共晶が生じるということは、平衡凝固過程の P_2 で γ - γ' 共晶が生じるということに一致しました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

融解過程の第1の液相発生反応からは γ 相と γ' 相が生じ、平衡凝固過程の P_4 ではZrの濃縮相と γ 相が生じるという相違点について考察します。 P_4 で生じたZrの濃縮相は、Zr以外の成分ではNi, Co, Ti richとなっており⁽⁵⁾⁽⁷⁾、これらは γ' 相構成元素です。すなわち、第1の液相発生反応から生じた γ' 相と γ 相は、 P_4 により生じた組織においてZrが欠乏している場合に相当すると判断します。今回用いた原料粉末は急冷されたものであるため、Zrは粉末内部に均質に分布しており、粒界における焼結過程の液相の場合、Zrの欠乏が起こっていると結論します⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。粉末を第1の液相発生温度で、1.73 Msの長時間保持を行うと、Zrの濃縮相が形成され、平衡凝固過程の P_4 の組織に漸近することが分かりました⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

以上のように、融解過程の第1の溶融反応からは γ' 相が生じ、平衡凝固過程の P_4 ではZrの濃縮相が生じるという相違点を除き、各生成相は一致することが認められました。しかしながら融解過程の場合、粉末製造時に形成された粉末内部のデンドライトは消失し均一になった基地中の粒界より滲み出すようにして各液相が発生しています⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。したがって、融解過程において液相が発生する機構は、平衡凝固過程の逆反応として融解せず、それが両過程での示差熱分析曲線の各反応温度の差異を生じていると推測します。なお、HIP中元の粉末の表面にMC炭化物が析出し、その表面が粒界として残留することを抑止のため、急冷凝固粉末では炭素量が低減されていることに注意が必要です⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

なお、多成分系のIN-100で観察される γ - γ' 共晶は、2成分系の不変系共晶反応のように温度一定の反応ではなく、温度の低下と上昇に伴い晶出と融解する反応です。したがって、発熱および吸熱の温度幅は、試料内部の微視的温度不均一に起因するものではないことに留意する必要があります。

2-5-3-3 緩和法とDSCを組み合わせた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の極低温から高温に至る熱容量の測定と熱力学諸量の決定

図8に、レアアース磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の極低温から高温に至る $C_{p,m}^{(16)}$ の実測値を示します。ここで、2-400 Kは緩和法、400-900 KはDSCによって測定しました。常磁性から強磁性への磁気相転移の大きなピークがみられ、キュリー温度は585.3 Kであることが分かりました。熱力学諸量を決定するために実測値を式(9)-(11)に示す関数を用いてフィッティングした結果を実線で示します。フィッティング関数は実測値を精度よく再現できることが分かりました⁽¹⁶⁾。 $C_{p,m}^{(16)}$ におけるフォノン項とスピン項を分離するため、フォ

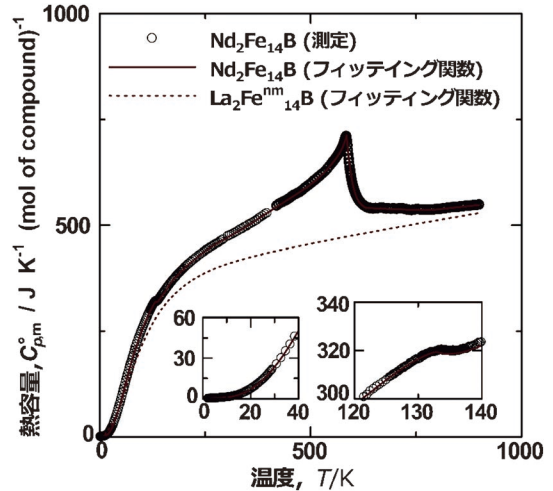


図8 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の2-900 Kにおける $C_{p,m}^{(16)}$ の実測値(○)およびフィッティング関数による計算値(実線)、および仮想物質 $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}$ の同様形式の関数による計算値(破線)⁽¹⁶⁾。

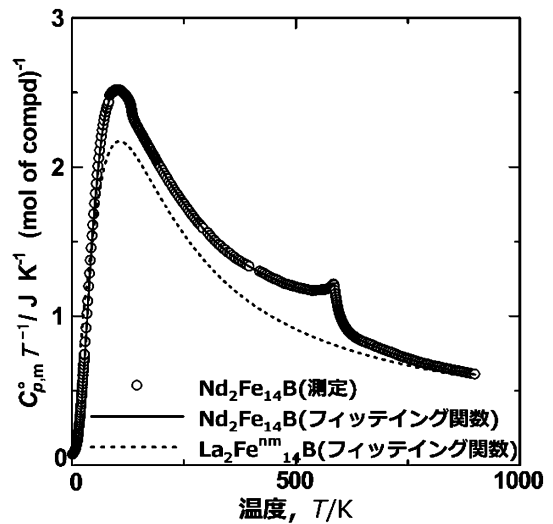


図9 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および仮想物質 $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}$ の2-900 Kにおける $C_{p,m}^{(16)}/T$ 対 T の関係。実測値(○)および計算値(実線と破線)を示す⁽¹⁶⁾。

ノン項として仮想物質 $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}(\text{cr})$ (破線)の $C_{p,m}^{(16)}$ を推算しました。この仮想物質では、純La⁽¹⁶⁾、非磁性(non-magnetic(nm))のbcc Fe^{nm(16)(24)(25)}、および純B⁽¹⁶⁾の組成平均として評価しました。 $C_{p,m}^{(16)}$ において、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\text{cr})$ と $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}(\text{cr})$ とは50 K以下で漸近して重なり、また、900 Kではほぼ一致することが分かりました。すなわち、スピンの秩序化は900 Kから始まり50 Kで終了することが分かりました。このスピンの秩序化の温度範囲の妥当性を確かめるため、磁気エントロピーとその関数としての磁気モーメントを検討しました。

図9に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}$ について、 T に対して、 $C_{p,m}^{(16)}/T$ をプロットした結果を示します⁽¹⁶⁾。磁気エントロピーは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と仮想物質 $\text{La}_2\text{Fe}^{\text{nm}}_{14}\text{B}$ の S_m の差

として定義されます⁽¹⁶⁾．すなわち，図9の実線と破線の間の領域の面積として定義されます⁽¹⁶⁾．ここで，高温における不規則状態から低温に向かって規則化するスピン配置の変化は，ブラッグ-ウィリアムズ近似(B-W-G 近似⁽²⁴⁾)によって定量評価が可能です．すなわち，隣同士のスピン配置に相関がないとして，平行または反平行になる配置のエントロピーを評価します．このことは，B-W-G 近似によって原子配置の短範囲規則化と長範囲規則化⁽²⁶⁾を評価することと同等です．Inden⁽²⁴⁾は，磁気相転移点よりも高温側を単範囲規則化，一方，それよりも低温側を長範囲規則化として磁気エントロピーを評価するモデルを提案しました．Inden⁽²⁴⁾の定義に基づき，絶対零度からキュリー点($T_C=585.3$ K)までの磁気エントロピー($\Delta S_{T_C}^{\text{ro}}$)， T_C から温度無限大までの磁気エントロピー($\Delta S_{(\infty)}^{\text{sro}}$)，およびそれらの合計($\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$)を決定しました．ここで，記号 lro および sro は，それぞれスピン配置の long range ordering および short range ordering の略語として用いられています⁽²⁴⁾．

$$\Delta S_{T_C}^{\text{lro}} / \text{J K}^{-1} (\text{mol of compound})^{-1} = 124.31 \pm 19.23 \quad (14)$$

$$\Delta S_{(\infty)}^{\text{sro}} / \text{J K}^{-1} (\text{mol of compound})^{-1} = 20.85 \pm 3.23 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}} &= \Delta S_{T_C}^{\text{lro}} + \Delta S_{(\infty)}^{\text{sro}} / \text{J K}^{-1} (\text{mol of compound})^{-1} \\ &= 145.16 \pm 22.46 \end{aligned} \quad (16)$$

ここで $\Delta S_{(\infty)}^{\text{sro}}$ は近似的に T_C から 900 K まで積分しました．前述の図8と同様，図9において，900 K において実線と破線は漸近的に一致します．すなわち， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の強磁性から常磁性への磁気相転移は終了したとみなすことができます．

Inden⁽²⁴⁾ (25) は， $\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$ を式(17)に示す原子の磁気モーメントの関数として定義しています．

$$\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}} = R \ln(\beta + 1) \quad (17)$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Fe 1 モルが磁気モーメントを担うと仮定すると，その値はボーア磁子の単位で式(18)の値となりました⁽¹⁶⁾．

$$\beta / (\mu_B (\text{Fe atom})^{-1}) = 2.48 \pm 0.21 \quad (18)$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\text{cr})$ は化学式当たり 14 モルの Fe を含みます．したがって，化学式あたりの磁気モーメント(β)は式(19)の値になりました⁽¹⁶⁾．

$$\beta / (\mu_B (\text{compound})^{-1}) = 34.72 \pm 2.98 \quad (19)$$

広沢ら⁽²⁷⁾ および Abache と Oesterreicher⁽²⁸⁾ は，それぞれ単結晶および多結晶の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の最大飽和磁化(M)を測定しました．表2に， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のそれらの値を純 Fe の $\beta^{(20)}$ と比較して示します．著者らの $\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$ から求めた磁気モーメントは，広沢ら⁽²⁷⁾ および Abache と Oesterreicher⁽²⁸⁾ の

表2 磁気エントロピー($\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$) および飽和磁化測定⁽²⁷⁾ (28) によって求めた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気モーメント(β)．

物質	$\beta / \mu_B (\text{compound})^{-1}$	$\beta / \mu_B (\text{Fe atom})^{-1}$	備項
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	34.72 ± 2.98	2.48 ± 0.21	Ref. (16)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	37.7	—	Ref. (27)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	34	—	Ref. (28)
Fe	—	2.219	Ref. (22)

値と一致しました．ここで， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Fe の磁気モーメントは純 Fe よりも大きいことが分かりました．

レアアース化合物の希土類の 4f 成分の局在性と遍歴性は，極低温域の電子熱容量係数(γ)⁽²²⁾を調べることで理解できます．極低温領域では，熱容量に寄与する電子の熱励起項は T に比例し，一方，格子振動項は T^3 に比例します⁽²²⁾．したがって，式(20)によって与えることができます⁽²²⁾．

$$C_{p,m}^{\circ} = \gamma T + AT^3 \quad (20)$$

γ はフェルミ準位近傍(E_F)の電子状態を反映します⁽²²⁾．

式(20)は式(21)に書き直すことができます．

$$C_{p,m}^{\circ} T^{-1} = \gamma + AT^2 \quad (21)$$

また， A とデバイ温度(θ_D) とには式(22)の関係が成立します⁽²²⁾．

$$A = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{1}{\theta_D} \right)^3 \quad (22)$$

図10に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の $C_{p,m}^{\circ} T^{-1}$ と T^2 をプロットした結果を示します． T^2 が 56.48 K^2 よりも小さい ($T < 7.515 \text{ K}$) とし，式(21)に一致して線形の関係が成立していることを認めることができます． $T=0$ における切片が γ であり，勾配が A となります．

表3⁽¹⁶⁾に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の γ ， A および A より求めた θ_D を，純 Fe⁽²²⁾ および純 La⁽²²⁾ と比較して示します．Nd の γ は 8.09 K における反強磁性相転移⁽¹⁶⁾に起因して，実験的に γ を求めることができないため，La の値を表3に記載しました． $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の γ は純 Fe の値⁽²²⁾に類似していることが明

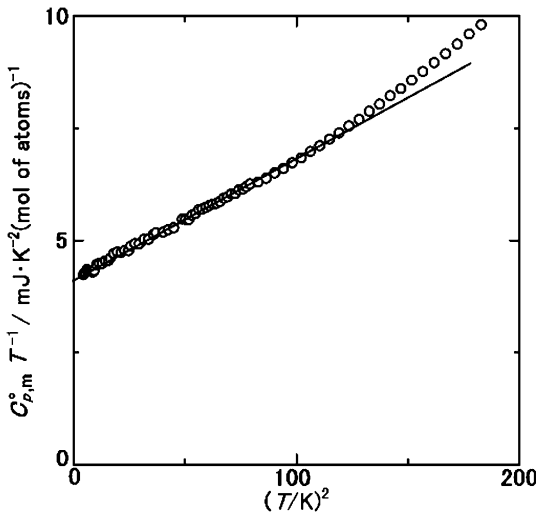


図10 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の極低温における $C_{p,m}^{\circ} T^{-1}$ 対 T^2 の関係⁽¹⁶⁾．

表3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe および La の $C_{p,m}^{\circ}$ の電子熱容量係数(γ)，格子振動係数(A)，およびデバイ温度(θ_D)⁽¹⁶⁾ (22)．

物質	$\gamma / \text{mJ K}^{-2} (\text{mol of atoms})^{-1}$	$A / \text{mJ K}^{-4} (\text{mol of atoms})^{-1}$	θ_D / K
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}^{(16)}$	4.13 ± 0.12	0.027 ± 0.001	418 ± 12
Fe ⁽²²⁾	4.98	—	470
La ⁽²²⁾	10	—	142

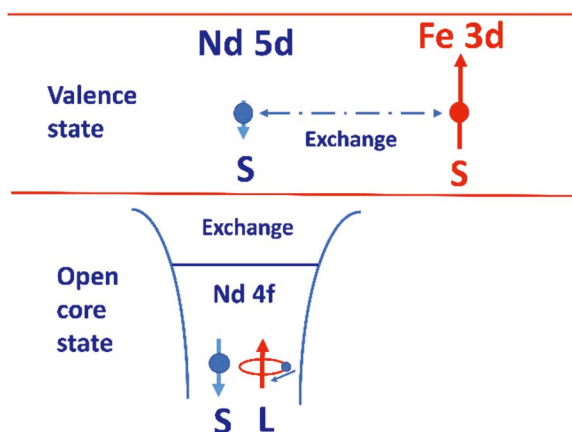


図11 レアアース磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気的性質⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

らかとなりました⁽¹⁶⁾。その γ は $\text{La}^{(22)}$ と比較してかなり小さいことが明らかとなりました。したがって、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の E_F 近傍の電子状態密度は Fe の 3d 成分からなることが分かりました。また、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の θ_D も純 Fe の値に類似していることが分かりました。すなわち、価電子バンドが Fe の 3d 成分から構成されており、フォノンも Fe に類似していることが分かりました。このことは、同時に Nd の 4f 成分は内殻に局在することを意味します⁽¹⁶⁾。

以上の 2-900 K における $C_{p,m}^\circ$ の測定とその結果の理論解析に基づき、なぜ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ がレアアース磁石の主相として優れた性質を示すのか考察しました⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。図11に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気的性質⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾を示します。結晶場によって異方性が発現した Nd の 4f 軌道モーメントは、軌道とスピンの相互作用 (LS 結合) により、4f スピンモーメントと反平行に整列します。次いで、Nd の 4f スピンモーメントは価電子バンドの Nd-5d スピンモーメントと交換結合し、互いに平行に配列します。空間的に広がっている Nd-5d 電子は Fe-3d 電子と反強磁性的に混成バンドを形成します。その結果、Fe-3d スピンは Nd-4f スピンと平行に配列します。Fe-3d 成分の強い交換結合が大きな飽和磁化を与えます⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。熱容量を測定して、磁気エントロピーを決定し、磁気モーメントを求めることで、強力磁石主相の役割を理解することにつながっています⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。

2-5-3-4 熱力学諸量の決定

極低温からの $C_{p,m}^\circ$ によって決定した S_m° および $H_m(T) - H_m(0\text{ K})$ と、溶解熱カロリメトリー⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾や第1原理計算⁽¹⁶⁾で決定した標準生成エンタルピー ($\Delta_f H_m^\circ$) とから、極低温から高温に至る標準生成ギブズエネルギー ($\Delta_f G_m^\circ$) を決定することができます⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、熱力学サイクルを完備すると水溶液中イオン⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾の熱力学諸量を決定でき、電気化学列⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾を求めることができます。これらのカロリメトリー全般の方法論は別途本誌の講義ノートなどで紹介します。なお、状態図を計算する CALPHAD データベース⁽²⁶⁾は室温以上で構成されており、室温以下の熱力学諸量が重要な水素エネルギー関連物質などの研究に適用できない

問題があります。極低温に至る熱力学データベースを構築する必要があります。

2-5-4 おわりに

物質の形態変化や反応に伴う熱を測定するための最も基本的な熱量測定実験として熱分析の方法を紹介しました。まず、自然冷却熱分析装置を自作して単純共晶型の状態図を作成する方法を紹介しました。次に、回路を工夫した示差熱分析装置を自作して多成分合金の複雑な融解と凝固反応を明らかにする方法を紹介しました。ここではエネルギー構造材料 Ni 基超耐熱合金を事例にして説明しました。また、緩和法と熱流束を安定にした示差走査熱量計を用いて極低温から高温に至るまでの熱容量を測定する方法を説明しました。二酸化炭素削減のための電気自動車駆動モーター用のレアアース磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を題材にして、極低温から高温に至る熱容量のスピン項とフォノン項を分離し、優れた磁気特性発現機構を説明しました。熱分析を溶解熱カロリメトリーやその他の方法と組み合わせると標準生成ギブズエネルギーなど、熱力学諸量の全容解明につながります。グリーントランスフォーメーションのための熱分析が発展することを期待します。

補遺

相律は式(A1)によって定義されます⁽¹⁹⁾。

$$F = c - P + 2 \quad (\text{A1})$$

F は自由度であり、系の平衡状態を指定するのに必要な示強変数の最小数として定義されます。 c は成分の数、 P は相の数です。ここで、温度と圧力の2つの示強変数が自由度に加わります。圧力が少しぐらい変化しても、凝縮相のモルギブズエネルギーや溶体成分の化学ポテンシャルは実質的に変化しませんので、凝縮相間だけの平衡では、圧力を変数から除き、自由度は式(A2)に与えられます⁽¹⁹⁾。

$$F = c - P + 1 \quad (\text{A2})$$

系の状態が、 $F=0, 1, 2, \dots$ のとき、それぞれ不変系、1変系、2変系…と定義されています⁽¹⁹⁾。例えば、2成分系の共晶点では、 c が 2、2つの固相と1つの液相が平衡するので P が 3、その結果、 $F=0$ の不変系となります。すなわち、自由度がなく、組成と温度が一義的に決定されます。

Zn-Sn 2 成分系状態図の教材作成で有意義に討議いただきました兵庫県立大学大学院工学研究科教授山本宏明先生に感謝します。電算機ソフト作成に協力いただきました兵庫県立大学大学院生(現神戸製鋼所)木下義樹氏に感謝します。本稿は、科研費(15360351; 26420758; 20K05183)、経済協力開発機構(OECD)原子力機関(NEA)熱力学データバンクプロジェクト(NEA-TDB Phase VI)、文科省元素戦略磁性材料研究拠点プロジェクト(ESICMM)(JPMXP0112101004)、および文科省データ創出・活用型磁性材料研究拠点プロジェクト(DXMag)(JPMXP1122715503)の助成により行われました。

文 献

- (1) 朝永信一郎：物理学とは何だろうか(上)，岩波新書，45刷，(2003)，144-238.
- (2) D. Kondepudi: Introduction to Modern Thermodynamics, John Wiley & Sons, West Sussex, (2008), 106-127, 141-158, 280-282.
- (3) 織田昌幸編：熱量測定・熱分析ハンドブック，第3版，日本熱測定学会，丸善，(2020)，3-12, 17-19, 45-47, 50-52.
- (4) 森下政夫，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，25-30.
- (5) 森下政夫，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，141-145.
- (6) 森下政夫，興石房樹，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**32**(1985)，22-26.
- (7) M. Morishita, H. Nagai, K. Shouji: Trans. JIM, **27**(1986)，61-69.
- (8) M. Morishita, A. Navrotsky: J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003)，1927-1932.
- (9) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikada, M. Kusumoto: Metall. Mater. Trans. B, **35**(2004)，891-895.
- (10) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikada, M. Kusumoto: Z. Metallkd., **96**(2005)，32-37.
- (11) M. Morishita, H. Yamamoto, S. Shikada, M. Kusumoto, Y. Matsumoto: Acta Mater., **54**(2006)，3151-3159.
- (12) M. Morishita, K. Ikeda, N. Nishimura, S. Miura, Y. Yamada: J. Phys. Chem., C., **116**(2012)，20489-20495.
- (13) M. Morishita, Y. Kinoshita, H. Houshiyama, A. Nozaki, H. Yamamoto: J. Chem. Thermodyn., **114**(2017)，30-43.
- (14) M. Morishita, Y. Kinoshita, H. Tanaka, A. Nozaki, H. Yamamoto: Monatsh. Chem., **149**(2018)，341-356.
- (15) M. Morishita, Y. Kinoshita, A. Nozaki, H. Yamamoto: Appl. Geo. Chem., **98**(2018)，127-140.
- (16) M. Morishita, T. Abe, A. Nozaki, I. Ohnuma, K. Kamon: Thermochim. Acta, **690**(2020)，178672.
- (17) M. Morishita, T. Abe, H. Yamamoto, A. Nozaki, S. Kimura:

Thermochim. Acta, **721** (2023), 179410.

- (18) M. Morishita, T. Abe, T. Ohkubo, T. Tadano, H. Yamamoto, A. Nozaki, H. Miyazaki: *Thermochim. Acta*, **727**(2023), 179573.
- (19) 香山渥一郎, 化学熱力学, アグネ, 東京, (2002), 201-204.
- (20) J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(1997), 94-101.
- (21) <https://www.lakeshore.com/products/categories/overview/temperature-products/cryogenic-temperature-sensors/cer-nox>.
- (22) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1986), 141.
- (23) Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior, J. Salawa: Sn-Zn, Binary Alloy Phase Diagram, Second Edt., ASM, OH, **3**(1990), 3417.
- (24) G. Inden: *Physica B*, **103**(1981), 82-100.
- (25) A. T. Dinsdale: *Calphad*, **15**(1991), 317-425.
- (26) 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, 講座・現代の金属学 材料編 2, 日本金属学会, 仙台, (2005), 175-188.
- (27) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 873-879.
- (28) C. Abache, H. Oesterreicher: *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4112-4114.



森下政夫

★ ★ ★ ★ ★

1981年3月 兵庫県立姫路工業大学工学部金属材料工
学科卒業

1986年3月 大阪大学大学院工学研究科金属材料工学
専攻博士後期課程修了

1986年4月 株式会社神戸製鋼所技術開発本部

1992年1月 兵庫県立姫路工業大学工学部材料工学科

2004年4月 改組により兵庫県立大学大学院工学研究
科物質系工学専攻

2015年4月 名称変更により兵庫県立大学大学院工学
研究科化学工学専攻

2024年4月より現職

◎極低温から高温に至る熱力学諸量の決定研究および化学熱力学教育に従事。グリーントランスフォーメーション(GX)のための熱力学データベースの構築を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

“What’s 技術士?”

平凡な技術者から技術士への成長

YKK AP 株式会社 技術研究本部 材料・製法技術グループ 荒城 昌弘



1. はじめに

「What’s 技術士」は金属部門で活躍する技術士の活動を紹介するもので、2回目は日本技術士会金属部会長の田中和明氏が日本技術士会(以下、技術士会)と金属部会について、3回目は桐野氏が大学、教育現場での技術士の活動について、4回目は副部会長の藤間氏がキャリア形成、ダイバーシティ・エクイティ & インクルージョン(DE&I)について、6回目は独立して技術士事務所を経営されている山崎氏が技術士資格取得のメリットについて、各々述べられた。8回目となる今回は、筆者が企業で働く技術士の立場で技術士資格を取得した感想や技術士会での活動について、個人的な想いを交えて述べてみたいと思う。

2. 金属部門の技術士

技術士登録者の実数は2024年3月末で10,790人⁽¹⁾、うち金属部門で登録している技術士は1558人である⁽²⁾。そして、技術士会の金属部会には367名の正会員が在籍している、すなわち金属部門の技術士のうち23.6%が技術士会の会員である計算になる。一見すると少なく思えるが、部門別でいえば全部門平均(16%)に比べて高い数値である。また、技術士会が公表している技術士登録者の勤務先情報によると、一般企業と地方自治体に勤める者が大半を占めている。金属部門の技術士の場合、一般企業で勤務する、いわゆる企業内技術士の方の割合がかなり多いと推測される。筆者は、金属部門の技術士の多くを占められる企業に所属する技術士の一人である。また筆者は、2回の第二次試験不合格を経て技術士試験に合格したが、この時の年齢は43歳であり、これは公表されている合格者の平均年齢にほぼ相当する。合格までに要した受験回数3回についても、公表されている第二次試験の合格率[†]から考えて平均的な数値である

[†] 令和元年(2019)から令和5年(2023)までの技術士第二次試験、金属部門の合格率単純平均は26.7%であった。この合格率で受験を続けた場合、1回目の受験で合格する確率は26.7%、2回目の受験で46.3%、3回目の受験では60.6%の確率で合格することから、合格率が50%を超える受験回数3回を平均的な回数と推測した。

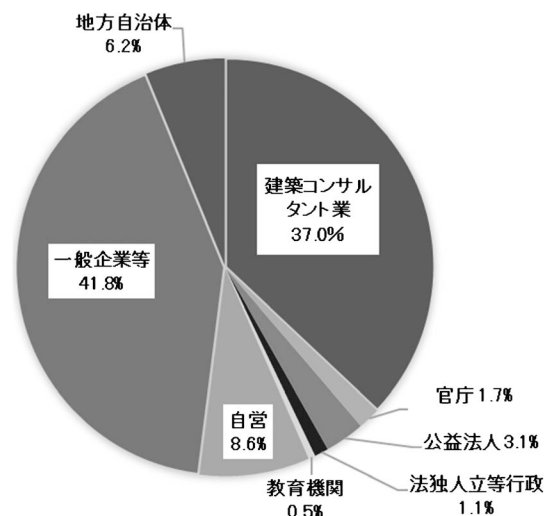


図1 技術士登録者の勤務先。

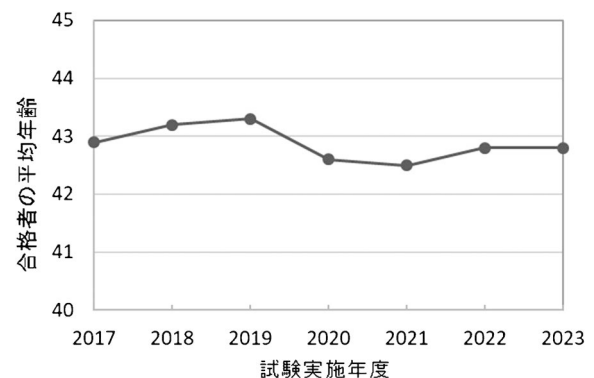


図2 技術士第二次試験合格者の平均年齢推移(2017~2023年度)。

と考えられる。これらのことから、筆者は決して特殊な経歴や能力を有する者などではなく、技術士として平均的な部類ではないかと考える。

3. 企業内技術士として

令和2年度(2020)の国勢調査によると、技術者として働く人は日本に約269万人おり、うち金属技術者は25,660人で

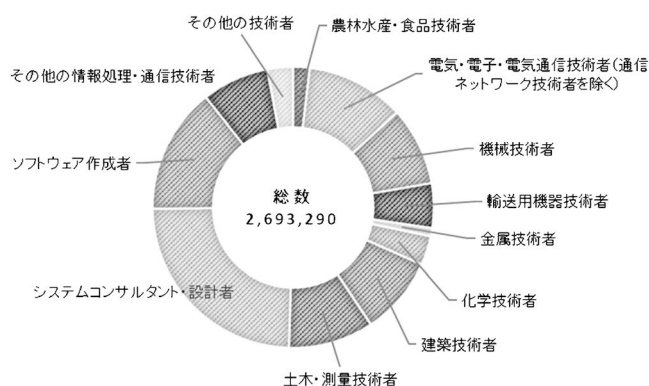


図3 職業分類から見た日本の技術者。

ある⁽³⁾。このように金属技術者は多くいるが、「技術士とそうでない方で、仕事に何か違いますか」と訊かれると、筆者には明確な答えは無く、「特に違いは無い」と答えると思う。金属部門の技術士しかできない業務(独占業務)は無いので、企業内では他の技術者と同じように業務を行うことになる。筆者のところには日々、金属材料の評価分析、品質保証、製品の加工製造など様々な問い合わせ、相談が持ち込まれる。一見すると独立技術士が行う技術コンサルティングのような仕事をしているが、相談者は筆者が技術士だから依頼するのではなく、相談した際に割とすんなりと答えが得られる(相談しやすい)から依頼するのであろうと感じている。幅広い相談、依頼事項に対応できるのは、技術士を目指す過程で関連技術分野に関して幅広く知識の整理を行ったことや、課題解決についてトレーニングを行ったことが活かしているためと思うが、技術士資格を取得していなくとも同じような業務を行っていたと推測される。技術士と他の技術者との違いをあえて述べるとすれば、技術士倫理や3義務、2責務[†]を意識して業務を行っていることではないかと思う。

4. 技術者としての成長

技術士の資格を取るに際しては、第一次試験、次いで第二次試験を受験して各々合格し、文部科学省に登録する必要がある。

第一次試験は、基礎科目、適性科目、専門科目の3科目で行われる。基礎科目では科学技術全般にわたる基礎知識を判定する問題が出題され、設計・計画、情報、解析、材料、環境・エネルギーなど技術に関する幅広い知識を確認される。試験の難易度は高くはないが、受験することで技術全般に関する知識を再確認する機会となる。一方、適性科目では技術士法に関する問題が出題される。

[†] 技術士法に記載されている。技術士試験(第一次、第二次とも)では確実に問われる内容である。

3義務: 信用失墜行為の禁止、守秘義務、名称表示の場合の義務。

2責務: 公益確保の責務、資質向上の責務

第二次試験には、選択した技術部門に関する内容を問われる必須科目と金属部門の場合、金属材料・生産システム、表面技術・金属加工に関する専門知識、応用能力、問題解決能力、課題遂行能力を問われる選択科目がある。第二次試験の受験資格は、第一次試験の合格、もしくは一般社団法人日本技術者教育認定機構(Japan Accreditation Board for Engineering Education: JABEE)認定プログラムを修了することに加えて、4年(技術士補として技術士の指導、もしくは職務上の監督者の指導を受ける場合)あるいは7年(指導者や監督者が就かない場合)を超える業務経験が要求される。なお、理科系大学院の修士課程等の修了及び博士課程在学期間は2年を限度として上記期間から減じることができる。

企業で7年を超える技術業務経験を積んでいるのであれば、企業内でも特定分野の専門家として活躍し、深い知識と多くの経験を積んだ立場であると推測される。しかし、第二次試験の必須科目は受験する部門全体の技術が対象であり、特定分野の高い専門性もさることながら、専門とする分野全般に関する幅広い知識や問題解決力能力が求められる。評価、分析、品質を主な業務としていた筆者の場合、比較的広い分野の技術に関わってはいたが、勤務先が非鉄金属製品を主に扱う企業であることもあって鉄鋼材料に関する知識は断片的であったため、第二次試験の受験に向け、鉄鋼材料に関する知識を整理し、理解するように努めた。このことは、後の業務を行う上で大いに役に立ったと感じている。

5. 企業内技術士の貢献

技術士登録を済ませ、技術士会に入会した後は、登録部門ごとに部会に所属することになる。筆者は技術士登録と合わせて技術士会に入会したので、今年で入会8年目になる。本コラムの連載2回目に田中部会長が説明している通り、金属部会では独自の勉強会が行われており、その一つに2023年に始まった「企業内技術士勉強会」がある。この会は、企業に所属する技術士がどのように成長していくかを考える「ライフステージ論」、技術士の企業への貢献をサポートする「企業内技術士活動ツール」の整備について議論している。2024年度は企業貢献方法の一つとして、技術者倫理を企業内に広め、浸透させることに取り組んだ。近年、日本を代表する企業でも内部告発をきっかけに、認証不正、品質不正など多くの不祥事が明らかになっている。そこでこの勉強会では、技術者レベルで不正を無くすにはどのようにすればよいか、なぜ問題が起こったのかなど、開発現場に関わる技術者と管理者、各々の視点で真剣に議論を重ねた。勉強会では技術者の視点で過去の不正事例などを分析、検証し、研究者倫理や企業倫理とは異なる観点から技術者向けの倫理をまとめた。倫理には必ずしも正解は無いが、本活動を通して得られた見解を基に、勉強会参加者が勤務先で倫理をテーマとした勉強会やセミナーを開催するといった行動につながった。筆者も、社内で行う技術者向け材料教育の中の一つのテーマとして技術者倫理を取り上げて実施した。自身が人に対

6. ま と め

技術士資格を取得することが直ちに目に見える変化を及ぼすことはないが、漢方薬のように後の業務にゆっくりと作用し、技術者としてよりよい成果の創出につながっていくものと今になって思う。資格取得を目指して行動を始めた時から本人の中で少しずつ変化があり、技術士を名乗ることによる意識の変化、技術士の責務に基づいた継続研鑽、技術者倫理に対する認識などの積み重ねが技術士としての成長を促し、企業を支える技術者へと成長させてくれるのではないかと考える。先述のように、筆者は企業に属する技術士であり、技術士登録した年齢などから金属部門の技術士としては平均的な属性ではないかと思う。技術士会や部会で委員、役員などの役職にも就いておらず、会員としてごく普通の部類である。そんな平凡な筆者でも、振り返ってみると、技術士資格の取得や取得後の活動によって、僅かばかりではあるが自身の成長や変化を感じている。これから技術士を目指す方も、

7. 最後 に

文 献

- (2025年2月17日受理) [doi:10.2320/materia.64.260]



荒城昌弘

★ ★ ★ ★ ★

1999年 富山大学大学院工学研究科修士課程修了

1999年 YKK 株式会社入社

2002年 YKK AP 株式会社へ転籍(現職)

2018年 技術士(金屬部門)

2018年	投術工(金屬部)
2019年	博士(工学)取得

2023年 技術士(総合技術監理部門)

専門分野：金属材料(評価・分析・品質マネジメント)

◎アルミニウムなど軽金属を中心に、各種金属材料、金属製品の評価・分析・品質マネジメント業務を担当

★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★

相転移—研究の位置付けと理論体系構築の意義—

静岡理科大学；特別研究員 久保 紘

1. 相転移理論体系の芯：自由エネルギー

鋭いけれども温かな人柄で知られている恩師から、「西洋人はステーキ、日本人はお茶漬けサラサラとよく表現されるが、君はステーキ派だね」と言われたことがあります。‘相転移理論の構築とは理論体系を構築することであって、たとえその体系の芯を成すといえども、相転移における自由エネルギー表現を導出しただけでは相転移理論の構築とはなりません’というような押し付けがましい話をお伝えした後でした。先生のご指摘に対し、私は心の中で「私の脳の文化は、俳句で表現することを得意とする日本人らしく（本稿「4. 後書き」を参照のこと）、明らかにお茶漬けサラサラの単脳文化です。そのことを比較的強く認識しているがために、逆に、科学分野ではステーキにこだわる姿勢を見せています」というような言い訳をしていたように覚えています。本稿は、そんなお茶漬けサラサラが描いた研究・開発の‘1つのあり方’について、歳を経て気付いたことを述べたものです。読み物として読んでいただき、ご批判いただければ幸いです。

顧みて、既に半世紀程前(1960～1970年代)の話になります。私(大学生～大学院生)が実験系の研究者として、電子顕微鏡を使って形状記憶合金マルテンサイトの結晶構造の同定を行っていたちょうどその頃、一方で、電子論に基礎を置いた計算によって相の安定性を評価して、平衡状態図を作成しようとする気運が高まっていました。科学に寄与できる仕事に憧れを抱いていた私は、実験分野では電子顕微鏡を武器に、理論分野では、空中に浮遊している第一原理計算だとか、スピノーダル分解理論だとかを捕まえてきては利用し、相変態機構の一部を説明・解明することに喜びを感じていました。当時は知的好奇心もあって、量子力学や熱・統計力学など多くの理系基礎学問を独自に勉強したわけですが、その背景にある概念や他の学問との繋がりまでは習得するに至らず、私にとってそれら基礎学問は、上記のように空中に浮遊している学問であったように思います。私の頭の中では、体系化された科学・工学の中でのそれら学問の位置付けはなされていませんでした。

例えば、現在にわたる私の研究対象である『相転移の熱・統計力学』もそのうちの一つですが、そこで使用する2元合金のHelmholtzの自由エネルギーといえは $F = U - TS$ と覚えていて、

$$F = U - TS = U - Nk_B T C \ln C \quad (1)$$

ここで、 F は自由エネルギー、 U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 T は熱力学温度、 N は原子の数、 k_B はBoltzmann定数、 C は2元合金における溶質濃度を指します。

この表式が均質相の熱力学ポテンシャルを表現しているという背景までは、習得していなかったのです。そのエントロピーについては、情報科学のシャノン・エントロピーとの対応を知って初めて、不均質相におけるエントロピーが均質相のエントロピーとは違う表現になっていてもよいという理解が得られたように思います⁽¹⁾。

時は下り、1983年、人生という流れの中で真に溺れかけていた自分は、寄り添っていただいていた多くの先輩や友人によって辛くも掬い上げられ、当時、助手(今の助教)として勤めていた阪大産研(大阪大学産業科学研究所)から鉄鋼会社(新日本製鐵㈱)の職員(1983年入社ですので、昭和で表現して58年組と呼ばれた研究員)へと職を変えることになりました。しかし、そこでも多少の生き辛さを感じたことの一つに、その社会では常に自分の立ち位置を明確にしておく必要があったことを挙げることができます。例えば、(日本)物理学会や(日本)金属学会に入っているという表明をした時に、「どのような位置付けで金属学会に入っているのか？」と問われたものです。そのような雰囲気＝環境(人権も含めて、丸ごとその人を雇用しているという当時の企業倫理観)の中での研究・開発は常に、属する企業および社会との結び付き

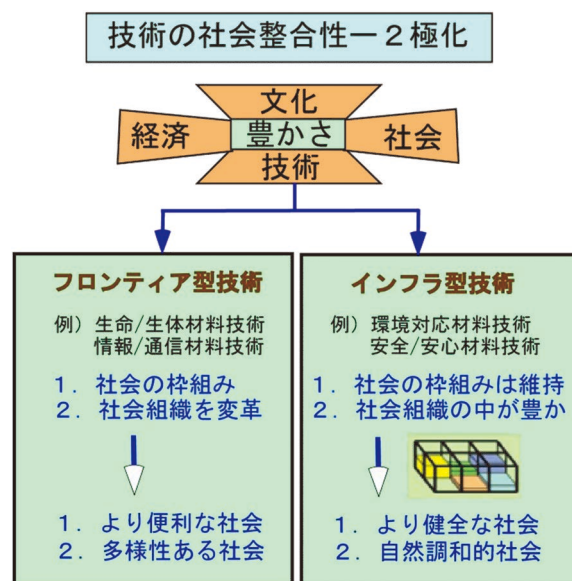


図1 技術の社会整合性。(オンラインカラー)

を明確にして進める必要がありました(図1参照)。例えば、自動車用鋼板(薄板)は安全・安心材料としてだけでなく、環境対応材料として強いけれども柔らかで異方性無く加工ができて、溶接性、耐候性、塗装性、時には耐疲労特性をも備えたものとして供給する必要がある、そのような製品としての出口を持つ流れの中での研究・開発は、実質的内容のある重要な工程の一つとして位置付けられる必要がありました。

こうして学んだ『研究開発の位置付けをしなくてはならない』という概念は、やがて、私の現在にわたる研究対象である『対相関単位胞モデル』による構造相転移理論の構築』という流れ(=体系構築)における自由エネルギー表現とその位置付けにも受け継がれることになります。即ち、該相転移理論における自由エネルギーは、先に述べたような空中に独り浮かんでいる均質相を表現する自由エネルギー、 $F=U-TS$ であってではなく、相転移という事象や川下の工学(工学は科学に從属する)との関係性を必然的に明確にするもの(でなくてはならない)ということになります。それは、不均質相である非平衡状態も含む表現でなくてはなりません。具体的には、相転移理論の流れの中では『交番級数則』を備えた『スケーリング関数 $\sim(\sigma/\tau^\beta)^{2n}$ 』 $F\equiv\Phi(\sigma)$ として表現されることになります。なお、『交番級数則 $(-1)^n$ 』は系の不均質性(揺らぎ)を保証し、『スケーリング関数』は Curie-Weiss 則を保証する役割を担っています⁽¹⁾。

$$\Phi(\sigma) = \left(\frac{C}{2}\right)^2 a_v^{2\gamma} \tau^{2(\gamma+\beta)} \left[(-1)^1 R_0(1) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^2 + (-1)^2 R_0(2) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^4 + (-1)^3 R_0(3) \left(\frac{\sigma}{\tau^\beta}\right)^6 + \dots \right] \quad (2)$$

$$R_0(n) = \frac{(2n)!}{(2n-1)!!\Gamma(n+1)^2} b_\beta^{2(1-n)} \quad C, a_v, b_\beta = \text{const} \quad (3)$$

ここに、 σ は直接パラメーターを表現する自由度であって、 $0 \leq \sigma \leq 1$ の範囲で小さな値をとる、いわゆる‘規則度 σ ’として定義されています。また、 τ は還元温度で、相転移温度 T_0 を用いて、 $\tau = T - T_0$ と定義されます。また、温度に関する臨界指数 ν, γ, β は相転移のメカニズム毎に決められる値であり、定数とみなしてよいものです。式(2)-(3)の中の未知数 C, a_v, b_β は第一原理計算から求めることができる定数ですが、 a_v は相関距離 ξ の温度依存性から、また、 b_β は規則度 σ の分散である $(\Delta\sigma)^2$ の温度依存性から求めることができます。また $R_0(n)$ の n は、式(2)の σ^n 幕級数の次数、 $\Gamma(n+1)$ は Γ 関数を表しています。

ここで、後の体系化の説明に必要なエントロピーの温度($\tau = T - T_0$)依存性の表式を得ておきます。

$$S(T) = - \frac{\partial \Phi(\sigma)}{\partial T} \sim \frac{\partial \tau^{2\gamma+2\beta(1-n)}}{\partial \tau} \sim \tau^{2\gamma+2\beta(1-n)-1} \quad (4)$$

即ち、相転移理論の中で用いられるエントロピー $S(T)$ は、平衡状態で用いられる式(1)中のエントロピー S と違って、温度に依存する表式を持っているということです。そして、このように位置付けされ、表現されたエントロピーは普遍性を持っていますから、相転移のあらゆる場面で利用され、活躍することになります。例えば、海水の氷点は 0°C より

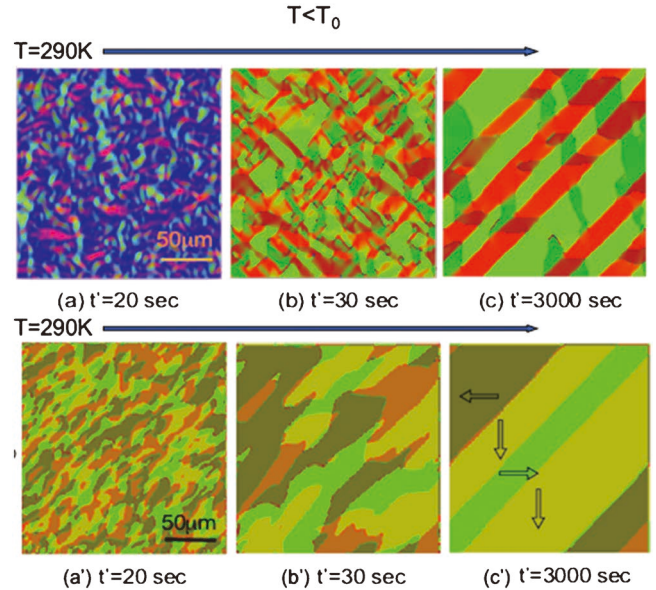


図2 BaTiO₃ の 290 K での等温焼鈍シミュレーション組織図。(a)～(c)は均質相自由エネルギー表現式(1)を用いた場合、(a')～(c')は不均質相自由エネルギー表現式(2)を用いた場合。(オンラインカラー)

り低くなります。皆さんの知る、いわゆる‘凝固点降下’ですが、これも相転移の一種です。これは、熱力学的観点から見ると、水に塩が混じって、混合のエントロピー分 $S(T) = -k_B C(T) \ln C(T) > 0$ だけ(C は塩の濃度)エントロピーが大きくなります。則ち、 $F = U - TS(T)$ で、エントロピー $S(T)$ が大きくなると F の値が小さくなりますから、水が凍るという相変態が起こりにくくなります(今の場合、水溶液の状態が安定になります)。この理屈は、白菜が霜が降りると甘くなるという事実に通ずるものです。即ち、白菜は霜が降りて葉が凍ると枯れてしまうので、糖分を葉の中で生成してエントロピーを増やし、葉の中の水が凍るのを防いでいるというのです⁽²⁾。

ここで、この章の小さなまとめとして、自由エネルギーの表式の違いによって、結果にどのような違いが出るかを図2のシミュレーション図で示しておきます。均質相自由エネルギー表現式(1)を用いたシミュレーション組織図(a)～(c)ではバンド内に 180° 逆位相領域(anti-phase domain)が生成し、色鮮やかで美しいパターンを示しているのに対し、不均質相自由エネルギー表現式(2)を用いたシミュレーション組織図(a')～(c')にはそのような anti-phase domain は存在せず、くすんだ色合いは秩序の度合いを反映しています(スケーリングを反映して、Curie の法則に忠実)。厚い試料の PbTiO₃ の電子顕微鏡観察では、やはりバンド内に 180° anti-phase domain は生成していないという観察結果があるということを指摘しておきます⁽³⁾。

2. 相転移の時間に関する表現と理論体系構築の意義

上記のように、‘相転移理論の構築’という流れ(=体系構築

策)の中で位置付けられた自由エネルギーは、普遍性を持って事象の解明に対峙し得るのですが、強調しておきたいことは、ここで言う理論的位置付けとは、研究分野でよく言われる分類学とはその精神において異なるということです。物理学的に言えば、相転移理論という体系ありきの話(doctrine)をしているのです。その中で、自由エネルギーがどのような役割を果たすべきか、そして、その役割を果たすためにはどのような表現になるべきかを理論的に導き出す必要があるということを言いたいのです。このことを俯瞰した見方をして述べると、前出の『製品としての出口を持つ流れの中での研究・開発は、実質的内容のある重要な工程の一つとして位置付けられる必要があります』という概念に帰着します。

ところで、筆者は、現在も上記のような観点に立って研究・開発を継続して行っていますから、「先達からのお便り」というテーマで話をするには適していないかも知れません。しかし、それでも、研究開発に対峙するのにどのようなスタンスで向き合ってきて、どのような成果(あるいは不成果)を挙げてきたかという経験を披露することはできます。それらの事実を参考にして、後に続く若手の方々が、研究開発上でのモノやコトに対しての見方を広げたり、角度を変えた見方をして成果に繋がる研究・開発をしてくださればありがたいことだと思い、筆を執った次第です。事実、私自身も先達(例えば、A. G. Khachaturyan⁽⁴⁾)に触発されて、‘見方を変えると(=拘束表面系でない自由表面系から見ると)、変態析出物によって母格子が歪めば歪むほど、変態温度は上昇する’という、それまでの常識に反する結論を得ています⁽⁵⁾。

以上のような背景があって、そこでテーマとして取り上げたものが、本稿のタイトル『相転移—研究の位置付けと理論体系構築の意義』であったということです。

さて、筆者を含み一般に、統計力学を扱う研究者は、相転移理論の構築とは『理論体系を構築すること』であって、上記の自由エネルギーがどのような表現になるかを導き出しただけでは『相転移理論の構築』とはならないと考えています⁽⁶⁾。相転移では、そこにもう一つ、相転移の時間に関する表現が常に顔を覗かせて来ます。例えば、NiTi(-Fe)合金の強弾性マルテンサイト変態のダイナミカルな前駆現象、ペロプスカイト BaTiO₃ の常誘電体から強誘電体への相転移における前駆現象、あるいはそれら前駆現象とそれに続く核生成—成長との継続性、あるいは、ゆっくりと起こる相転移である Al-Cu 合金中での Guinier-Preston ゾーン 1(GP1)と GP2 析出の生成順序と安定性の相関関係などの自然からの問いかけにも答えを出さなくてははいけません。いわゆる緩和現象問題に対応する物理学が、「相転移理論」には必然的に含まれることになります⁽⁶⁾。

このことは、相転移の熱・統計力学を解説する場合、2つの説明の仕方があることに対応しています。1つは、平衡熱力学である Landau の対称性の破れという観点から始める方法と(熱・統計力学では平均場近似とか、分子場近似という)、Langevin 方程式(あるいは Fokker-Planck 方程式)を立てて、非平衡から平衡相に近付けて行く(Feynman の経路積分

の方法でそれを解いていく)という2つの方法です。この後者の方法は、熱・統計力学分野の言葉を使うと、式(2)で得られた自由エネルギー $F \equiv \Phi(\sigma)$ (あるいは化学ポテンシャル $\mu \equiv \delta\Phi(\sigma)/\delta c(r, t)$) から導かれるカイネティックス方程式、いわゆる Langevin 方程式を扱う方法ということになります。ちなみに Langevin 方程式とは、Brown 運動解明のために用いられた粒子の運動方程式で、確率・統計を扱う統計力学の立ち位置から見ると、その簡便型が時間に依存する Ginzburg-Landau 方程式、あるいは川崎ダイナミクス関数です。組織形成を扱う金属学では、発展方程式とも呼んでいます。その Langevin 方程式は、速い相転移を扱う方程式として下記のクラスターダイナミクス式(5)と、また、遅い相転移を扱う拡散方程式式(6)の2つに分かれます。ちなみに、下の式(5)は、場を記述する状態変数、例えば規則度 $\sigma(r, t)$ の非保存則が成り立つとして設定された Allen-Cahn 方程式と同等であり、式(6)は、例えば、状態変数の1つである濃度 $c(r, t)$ に保存則が成立するとして設定された Cahn-Hilliard 方程式と同等です。

$$\frac{\delta\sigma(r, t)}{\delta t} = -L \frac{\delta\Phi(\sigma)}{\delta\sigma(r, t)} + \xi(r, t); \langle \xi(r, t)\xi(r, n) \rangle = 2M\delta(t-n) \quad (5)$$

$$\frac{\delta c(r, t)}{\delta t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta\Phi(\sigma)}{\delta c(r, t)} \right) + \zeta(r, t); \langle \zeta(r, t)\zeta(r, n) \rangle = 2N\delta(t-n) \quad (6)$$

上記の両者にはともに、自由エネルギー $\Phi(\sigma)$ が入っていることに注意してください。

ここで、相転移の時間に関する表現を代表する前駆現象のシミュレーション図を示しておきます。図3は、式(5)を

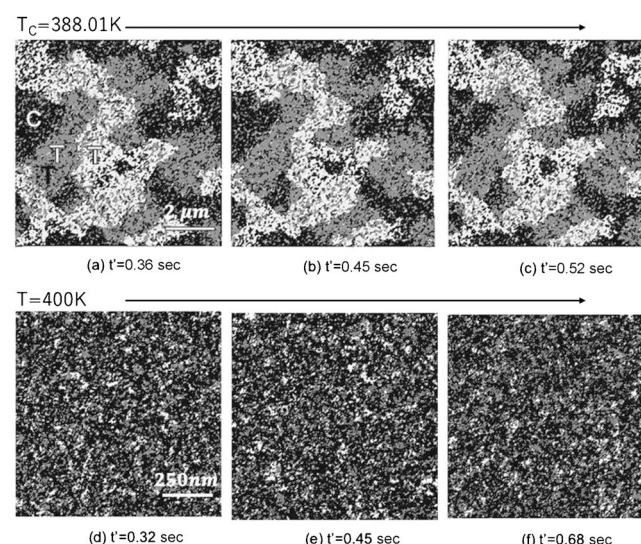


図3 BaTiO₃ の常誘電体(立方晶相)から強誘電体(正方晶相)への相転移における前駆現象の等温焼鈍シミュレーション組織。(臨界相転移温度 $T_0 = 388$ K)。(a)~(c)は T_0 直上の 388.01 K での立方晶相中に生成した正方晶クラスターの集合体(白と灰色部分)。(d)~(f)は T_0 より 12 K 高い 400 K での立方晶相中に生成した正方晶クラスター(白と灰色の点)。

ベースにフェーズフィールド法⁽⁷⁾を用いて得られた、ペロブスカイト BaTiO_3 の立方晶相(常誘電体)から正方晶相(強誘電体)への相転移における前駆現象のシミュレーション結果であり、長年にわたりその存在の有無が議論されてきた現象に決着をつけたものです⁽¹⁾⁽⁸⁾。

3. 相転移理論体系としての『対相関単位胞モデル』

さて、金属学において相転移といえば、マルテンサイト変態や強磁性相転移などの速い相転移がその代表例として挙げられますが、俯瞰して見渡してみると、その他にも、原子の拡散という過程を経て相変態をする遅い相転移も古くから研究され、且つ、実用に供されていることが見てとれるのは前にも述べた通りです。一方、それらよく知られている金属学上の相転移は、主として実用化に向かって研究されたこともあり、各々は独自のメカニズム(機構)による特色ある相転移をするものとして理解されているように思われます。即ち、それら各々の相転移を体系化された科学・工学の中で位置付けをするという観点からの研究は、金属学および材料科学(化学)では殆どなされて来ませんでした。そこで、それらの相転移を統一的に理解する理論プロセスを提示できれば、相転移事象という体系の中での各々の位置付けが明確になり、それら個々の相転移に対し、より広く深い理解ができるとともに、ひいては、それら相転移をより広く、より深く実用に供する(微視的構造設計をする)ことができるものと思われま

す。『対相関単位胞モデル』は、上記の要望に応えるべく、各相転移を俯瞰して統一的に理解する理論プロセス(アルゴリズム)として登場してきた理論であり、特に、相転移に伴って必ず現れる弾性歪みエネルギーをハミルトニアンの中に取り込んで表現しているという特徴を持っています⁽⁵⁾。その内容は、熱・統計力学という学問(技法)を用いて、ハミルトニアンの設定→自由エネルギーの定式化→カイネティクス理論の確立→シミュレーションと相転移のアルゴリズムに従って1段1段積み上げて体系化したものです。これが冒頭述

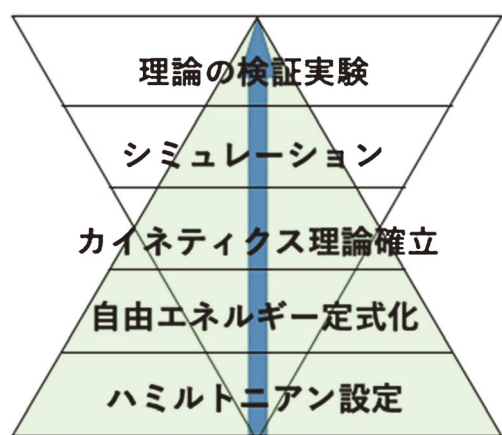


図4 対相関単位胞モデルの構築。(オンラインカラー)

べました‘相転移の理論体系を構築すること’に相当しますが、この上に着目している相転移機構を直接検証できる実験が載れば、1サイクルの研究として完結するように思います(図4)。

4. 後 書 き

さて、研究するとは、分析、解析し、体系を構築すること、というのが本稿での私の主張、まとめですが、どうも西洋の科学者と東洋の科学者とは科学して行き着くところが違うように思えます。私が大学で教えていた数学でも同様の傾向がありますので、関孝和の和算(鶴亀算)とサラスの定理として知られている行列式を例に出して比較してみましょう。前者は解析・分析を徹底して和算という技法を確立。後者は解析・分析をした後、その分野から離れて、その背後にある共通する芯を捉えて数式で表現したということが出来ます。

数学者であった秋月康夫氏は、彼の著書⁽⁹⁾の中で、東洋人の直感は即物的であり、西洋人のそれは構想的であるとして、上記の才能を解析しています。東洋人、特に日本人はよく器用だと言われるように、そのものに即した直感がよく働く、即ち、具体的に問題が与えられますと、それを解く力は非常に強い。従って、歴史的な未解決の数学の問題の多くが日本人によって解かれていると指摘しています。これに対し、西洋人は問題を提出する直感に優れているとしています。当面する問題から離れて、さらにその背後にあるものに通ずるようにその問題を捉える。いわば、個を超えた一般概念の構想力、想像力に優れているとしています。

Newtonの運動方程式のように、目に見えないもの(力や加速度など)、触れられないものに抽象化して、それを数式で表現する、すなわち、ブレークスルーの後に体系化するの、どうやら西洋人の方が優れているように思えます。一方、東洋人の方は徹底した分析・解析をして、物理で言えば、その事象の機構を解明するのが得意なようです。なお、周知のように、個を超えた一般概念の構想力によって体系化されたNewton力学は、Kantの批判的認識論のモデルになっています。即ち、物理学は自然を模写しているのではなく、我々の理性がそのように構想したものであり、物理的空間は構成されたものだということです。

文学で言えば、俳句。日本人は「閑さや、岩にしみいる、蟬の声」のように、極限に詰められた五七五の数で、目前に広がる山寺の全体感を見事に表現します。これに対し、西洋人は一旦、目前に広がる山寺の夏の姿から離れて、どこの山寺でもよくて、「山寺(の)、夏(は)、静寂(そのもの)」のように元々複雑に表現されていた行列をあたかも対角化して、対角要素で表現する語を得るように抽象化して、それを数式で表現するのが得意だと思うのです。

このような能力が何に起因しているかは、長い人間の歴史の中で生きていく上での自然との関わり方にあったと考えられます。東洋人、特に日本人は自然との共生でよかったのに

しかし、体系を構築することが必要であれば、私のようなお茶漬けサラサラの単脳文化でも、それを意識すれば十分に叶うのではなからうか、というのが私が主張したいところでもあります。

- (1) H. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **92**(2023), 094003.
- (2) 田中 修: ‘植物はすごい—生き残りをかけた仕組みと工夫’, 中央公論新書, (2012).
- (3) T. Nishimatsu, K. Aoyagi, T. Kiguchi, T. J. Konno, Y. Kawazoe, H. Funakubo, A. Kumar and U. V. Waghmare: J. Phys. Soc. Jpn., **81**(2012), 124702.
- (4) A. G. Khachaturyan: ‘Theory of structural transformations in solids’, Wiley–Interscience, New York, (1983).
- (5) H. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **93**(2024), 064005.
- (6) 富永 昭: 低温工学, **38**(2007), 363–370.

- (2025年1月20日受理) [doi:10.2320/materia.64.263]



久保 紘

★ ★ ★ ★ ★

1970年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
1983年4月 新日本製鐵(株)技術研究所勤務
2001年4月 雇用・能力開発機構、関東能開大；校長
2013年4月 静岡理工科大学客員教授～特別研究員～
現在に至る

専門分野：現在は転移理論(熱・統計力学)；経験した分野は、人材育成(雇用・能力開発)，材料開発(鉄鋼，セラミックス，铸造技術)，解析・分析技術(電子顕微鏡，光学散乱，放射線軟化技術)

本 会 記 事

会 告	第89回定時社員総会開催案内	268
	第71回日本金属学会賞 候補者推薦依頼	268
	各賞(技術賞, 増本量賞, 谷川・ハリス賞, 功績賞, 研究技能 功労賞, 論文賞)受賞候補者推薦(自薦)のお願い	269
	第20回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集	272
	第6回日本金属学会フロンティア研究助成募集	273
	2025年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	273
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	273
	会誌・欧文誌編集委員会からのお知らせ	276
	2025年度新設「研究会」のお知らせ	278
	2025年度新設「若手研究グループ」発足のお知らせ	279
	日本金属学会オンライン教育講座開催案内	280
	オンデマンド配信：オンライン教育講座	281
掲示板	会誌・欧文誌4号目次	277
支部行事	次号予告	277
新入会員	行事カレンダー	282

◎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)

第89回定時社員総会開催案内

第89回定時社員総会を下記の通り開催いたします。
社員総会の構成員は定款上の社員である「代議員」となります。

日 時 2025年4月25日(金) 13:30~13:50

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

報告事項

1. 2024年度事業報告及び事業報告の附属明細書の報告の件

協議事項

- 第1号議案 2024年度決算承認の件
- 第2号議案 定款改訂の件
- 第3号議案 2025, 2026年度代議員選任の承認の件
- 第4号議案 2025, 2026年度理事および補欠理事一括選任の承認の件
- 第5号議案 2025, 2026年度理事の選任の件
- 第6号議案 2025, 2026年度監事および外部監事の選任の件

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

第71回日本金属学会賞 候補者推薦依頼

第71回日本金属学会賞の候補者の推薦募集しております。推薦書類提出締切日は、2025年5月7日(水)です。下記 Web フォームよりご推薦下さい。詳細は、まてりあ3号210頁または、「ホームページ」→「各種賞」をご覧ください。

留意事項 本賞の受賞者は、同じ年度の技術賞, 増本量賞, 谷川・ハリス賞を受賞することはできません。

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

問 合 先 (公社)日本金属学会 ☎ 022-223-3685 E-mail: award@jimm.jp

各賞受賞候補者推薦(自薦)のお願い

◎下記の各賞のご推薦をお願い申し上げます。ご推薦方法は、すべて Web フォームによる推薦です。
是非、ご推薦下さい。これらの賞は2026年3月の授賞となります。

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

推薦締切 各賞共通 **2025年6月30日(月)**

第67回技術賞 推薦要領

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

候補者の対象 2026年の4月1日時点で46歳以上かつ勤務先が民間企業の研究者・技術者。

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法 下記 URL の推薦フォームにより入力して下さい。

1. 推薦フォーム

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

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

3. 論文リストおよび特許リスト

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

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

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

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2025年6月30日(月)

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

第32回増本量賞 推薦要領

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

候補者の対象 2026年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

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

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法

1. 推薦フォーム

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

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

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

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

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

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2025年6月30日(月)

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

第65回谷川・ハリス賞 推薦要領

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

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

候補者の対象 2026年の4月1日時点で46歳以上の研究者。

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

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦

推薦方法

1. 推薦フォーム

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

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

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

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

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

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2025年6月30日(月)

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

第84回功績賞 推薦要領

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

候補者の対象

「学術」部門：受賞年度の2026年4月1日時点で45歳以下の研究者。

「技術」部門：企業の研究者または技術者。

対象部門 学術部門，技術部門の2部門。

推薦資格 本会代議員1名または、正員3名による推薦。

推薦方法

1. 推薦フォーム

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

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

3. 論文リストおよび特許リスト：

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

※学術部門は、論文リスト計15編以内を入力する。

技術部門は、論文リストおよび特許リスト計15編以内を入力する。

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り。

学術部門

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

技術部門

- (1) 新規性・進歩性の高い卓越した業績を上げているか。

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

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2025年 6 月30日(月)

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

第57回研究技能功労賞 推薦要領

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

候補者の対象

- 通算30年以上にわたり金属及び関連材料の試験及び研究並びに開発に関する支援業務に従事してきた方。
- 研究遂行上、かげの功労者として多年にわたり功績が著しい方。「かげの功労者」とは、装置の製作、試料調整、測定及び分析などにおいて卓越した技術や技能を有している方。
- 2026年の4月1日時点で50歳以上の方。

推薦資格： 本会支部長

※支部長以外の方が推薦される場合には、支部長に依頼してご推薦下さい。

推薦方法

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

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り

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

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切 2025年 6 月30日(月)

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

第73回論文賞 候補論文推薦(自薦)のお願い

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

候補論文の対象

日本金属学会誌：第88巻 1～12号(2024年)掲載分

Materials Transactions: Vol. 65 No. 1～12(2024年)掲載分

注： 次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

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

推薦数の要件

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

審査基準 この賞の審査基準は下記の通り。

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

推薦方法 下記 URL のフォームにより推薦内容を入力して下さい。

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

選択された部門で選考されます

(5) 推薦理由

下記の項目について入力する。

○特長(日本語の場合は300字以内、英語の場合は800字以内)

次のいずれか又は複数の観点から記載する。

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

○学術的貢献度(日本語の場合は200字以内、英語の場合は500字以内)

関連分野に及ぼすインパクトについて、次のような

点から記載する。

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

(6) 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)

登録完了 推薦者のメールアドレス宛に登録完了通知を送信します。

推薦締切: 2025年 6 月30日(月)

照会先 会誌・欧文誌編集委員会

E-mail: sadoku@jimm.jp

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

第20回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集

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

決定した派遣者は、金属学会の Young Leader International Scholar Award 受賞者として、2026年 TMS Annual Meeting (2026年 3 月15日～19日: 米国 California 州 San Diego) に派遣し、講演発表をするとともに TMS から表彰を受けていただきます。また、大会前後に関連機関の訪問も可能です。

募集要領

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

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

③日本金属学会の若手世代の代表として、責任ある行動がとれる人。

派遣人数 若干名(1～2名)/1回

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

応募書類 応募(推薦)申請書

①候補者情報

②応募理由(400字程度)

③論文および講演発表のリスト: 5編程度

国際会議等での口頭発表リスト: 5編以内

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

⑤研究内容と研究者として今後の抱負(英語で400word程度)。

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

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

本会補助 派遣費用上限45万円。ただし、TMS への派遣に合わせて北米内の大学・研究機関・企業等を訪問する場合は上限60万円。

応募締切日 2025年 5 月 8 日(木)

提出先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会「Young Leader」係

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



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

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。

詳細は、まてりあ64巻3号212頁またはホームページをご確認下さい。 <https://jimm.jp> →「研究会・研究助成」→「フロンティア研究助成」

問合先 (公社)日本金属学会フロンティア研究助成係

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

2025年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2025年秋期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

特別講演

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

- ・滞在費補助：なし
- ・その他：大会参加費免除

推薦用紙

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

推薦書提出期日 2025年5月9日(金)

照会・推薦書提出先

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

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

招待講演

- ・講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者とする。
- ・講演時間：15分(討論5分)
- ・採択件数：5件程度

日本金属学会主催国際会議企画提案募集

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

提案締切日 2025年5月9日(金)

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

- (1) 会議の名称(和文名・英文名)
- (2) 会期
- (3) 開催地・会場予定
- (4) 会議の目的・特徴
- (5) 日本開催の経緯と意義
- (6) 計画概要
 - a. 協賛、後援団体
 - b. 主要準備日程
 - c. 使用語
 - d. 参加予定国(国名・国数)

- e. 参加予定者数(国内外)
 - f. 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
 - g. パラレルセッション数およびポスターセッションの有無
 - h. プロシーディングスの出版(出版元・予定頁数、製作部数・頒価・配布方法)
 - i. 予算(収入・支出明細)
- (7) 準備委員会委員(氏名・所属・役職)
 - (8) 提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

詳細は、まてりあ64巻3号209頁またはホームページをご確認下さい。 <https://jimm.jp> →「イベント」→「国際会議」

提案書送付先 (公社)日本金属学会 国際会議募集係

E-mail: stevent@jimm.jp

〈公募記事〉は現在「まてりあ」への掲載を停止中。
 有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。
 「まてりあ」とホームページに掲載；16,500円
 ホームページのみ掲載；11,000円
 〈その他の記事〉原則として有料掲載。
 原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。
 原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)
 E-mail: materia@jimm.jp

助 成

◇JFE21世紀財団 2025年度 技術研究助成 募集要項◇

公益財団法人 JFE21世紀財団

1. 助成対象となる研究

鉄鋼技術研究：鉄鋼材料、製造プロセス、鉄鋼副産物を対象とする基礎/応用研究。
 計測・制御・分析・計算科学・数値解析等で鉄鋼を対象とする関連技術や生産技術の研究を含む。
 地球環境・地球温暖化防止技術研究：地球環境保全と地球温暖化防止を目的とした技術開発を対象とするエンジニアリング(工学)に関係する基礎、応用技術の研究。

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

2. 助成件数と助成金額

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

3. 研究期間

原則1年間(2026年1月研究開始・同年12月終了・2027年1月報告書提出)。但し、1年間を上限として延期・延長は可(その場合2028年1月報告書提出)

4. 応募資格

日本の国公私立大学または公的研究機関に勤務(常勤)する研究者であって国籍は問わない。なおグループでの研究の場合、代表研究者以外の共同研究者は3名以内で、大学院生および外国の大学、日本の他の大学や公的研究機関に所属する研究者も可とする。2022～2024年度の本研究助成を代表研究者として受領した者は、代表研究者としての応募はできない。

5. 申請の手続き

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

財団 HP: <https://www.jfe-21st-cf.or.jp>
 受付開始：4月14日(月) 締切：6月23日(月)

6. 審査・選考と助成研究(者)の公表

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

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

* お問い合わせ先(財団事務局)

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

お知らせ

◇第66回本多記念賞、第22回本多フロンティア賞 及び第46回本多記念研究奨励賞受賞者◇

公益財団法人 本多記念会

本多記念会は、令和7年2月7日開催の第202回理事会において、令和7年度の第66回本多記念賞、第22回本多フロンティア賞、第46回本多記念研究奨励賞の受賞者を決定しましたので、お知らせいたします。

なお、贈呈式は、令和7年6月5日(木)14時より、KKRホテル東京(東京都千代田区)で行う予定です。

1. 第66回本多記念賞(本賞 金メダル、副賞 200万円)

受賞対象研究	金属工学に基づく超微細薄膜配線の研究開発
氏 名	Ph. D こいけ じゅんいち 小池 淳一
現 職	東北大学未来科学技術共同研究センター特任教授

2. 第22回本多フロンティア賞(褒賞金 各50万円)

受賞対象研究	実用超伝導材料の開発と強磁場応用
氏 名	博士(工学) あわし さとし 淡路 智
現 職	東北大学金属材料研究所教授

受賞対象研究	ナノ構造制御した触媒材料の開発と環境調和型反応への応用
氏 名	やました ひろみ 山下 弘巳
現 職	大阪大学大学院工学研究科教授

3. 第46回本多記念研究奨励賞(褒賞金 各30万円)

受賞対象研究	高効率な熱電変換と熱制御を目指した新材料の設計と開発に関する研究
氏名	博士(工学) かたせ たかよし 片瀬 貴義
現職	東京科学大学総合研究院元素戦略 MDX 研究センター准教授

受賞対象研究	準粒子ダイナミクス・原子核に基づくスピントロニクスの開拓
氏名	博士(理学) きっかわ たかし 吉川 貴史
現職	日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターチームリーダー

受賞対象研究	化学合成法による非平衡金属ナノ物質の開発と触媒応用
氏名	博士(理学) くさだ こうへい 草田 康平
現職	京都大学白眉センター特定准教授

受賞対象研究	カルコゲナイド薄膜材料の設計・高品質成膜・電子デバイス応用に関する研究
氏名	博士(工学) さいとう ゆうた 齊藤 雄太
現職	東北大学グリーン未来創造機構グリーンクロステック研究センター教授

受賞対象研究	積層造形技術による金属構造材料の高機能化に関する研究
氏名	博士(工学) やまなか けんた 山中 謙太
現職	東北大学金属材料研究所准教授

支部行事



2025年度春季講演会

[共催] 日本鉄鋼協会九州支部

日時 2025年4月24日(木) 14:00~17:25
(オンライン開催)

プログラム

14:00~15:00 湯川記念講演会

連続体力学を基礎とした弾塑性材料モデリングの高度化
山形大学 大学院理工学研究科 機械システム工学分野 教授

黒田充紀氏

15:15~17:25 講演討論会

テーマ: 金属材料のマルチスケールシミュレーションの最前線

1. 離散転位動力学シミュレーション

東京理科大学創域理工学部 機械航空宇宙工学科 教授

高橋昭如氏

2. 第一原理計算と機械学習型 MD 法による長周期積層構造を有する Mg 合金の形成メカニズムの解明

熊本大学工学部 材料・応用化学科 准教授 圓谷貴夫氏

3. 分子動力学シミュレーションを用いた鉄の水素脆化素過程解析

佐賀大学理工学部 機械工学部門 准教授 武富紳也氏

参加費 無料

参加申込先(後日 URL をご連絡いたします)

九州工業大学 堀部陽一

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



掲示板, 支部行事等はホームページにも掲載されております. ご活用下さい.



日本金属学会誌・Materials Transactions の規程上限頁変更のお知らせ

読者の便に供すること、および、論文情報の充実を目的として、論文末尾の引用(参考)文献一覧に、従来から記載している著者名、掲載誌名、掲載巻・号・頁に加え、論文題目も記載するようになったことから、各種別における刷り上げりの上限頁数を下記のように引き上げることといたしました。

多数のご投稿をお待ち申し上げます。

日本金属学会誌

学術論文(12頁以内)
速報論文(5頁以内)
レビュー(原則20頁以内)
オーバービュー(原則20頁以内)
技術論文(12頁以内)
最近の研究動向(15頁以内)
オピニオン(3頁以内)

Materials Transactions

Regular Article(12頁以内)
Rapid Publication(5頁以内)
Review(原則20頁以内)
Overview(原則20頁以内)
Technical Article(12頁以内)
Current Trends in Research(15頁以内)
Opinion(3頁以内)



会報編集委員会からのお知らせ

(予告) まてりあ特集企画 「顕微鏡法による材料開発のための微細構造研究最前線(12)」

掲載予定号：第64巻12号(2025)、第65巻1号(2026)予定

本委員会では本年、久しぶりに「顕微鏡法による材料開発のための微細構造研究最前線」の特集企画を検討しております。詳細は、決まり次第お知らせいたします。

(公社)日本金属学会 会報編集委員会



(2025年1月1日～2025年1月31日)

正 員

CHU Chenliang 京都大学
HO NGOC Nam 名古屋大学
石原 淳 東北大学
楫 公平 株式会社プロテリアル

佐藤 貴晃 株式会社キッツエスシー
イー
澤井 直久 株式会社黒木工業所
鶴 将嘉 株式会社神戸製鋼所

安田 幸司 京都大学
柳瀬 剛 株式会社レゾナック
山本 将五 新興化学工業株式会社
若林 洸希 進工業株式会社

学 生 員

Xu Honglu 京都大学
金田 悠磨 室蘭工業大学

宮崎 将汰 北海道科学大学
宮嶋 大輝 小松大学

外国一般会員

Balachandran Nair Shanoob Alloyed Ltd.

日 本 金 属 学 会 誌 掲 載 論 文
Vol. 89, No. 4 (2025)

——論 文——

Cu 酸化剤を用いた酸性溶液中での NiS からの Ni 浸出における金属片の添加効果

大島 一真, 高井良 優作, 川田 寛之, 山本 剛,
平郡 伸一, 岸田 昌浩

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 66, No. 4 (2025)

——Regular Article——

Microstructure of Materials

Decisive Difference between as Cast and Tempered Graphite Distribution in Permanent Mold Spheroidal Graphite Iron Castings

Kazuya Edane, Kazuhiro Matsugi, Haruki Itofuji,
Yong Bum Choi, Kenjiro Sugio and Hitoshi Kambayashi

Mechanics of Materials

Investigation on Creep Resistance of Lead-Free Bi-Based Solder Alloy with In Doping by Nanoin-dentation

Bin Liu, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu,
Yongbum Choi, Ken-ichiro Suetsugu and Jinku Yu

A Comparative Study on Microstructure and Properties of Fe17Mn and Fe17Mn0.1C0.4Ti Damping Alloys under Different Annealing Processes

Yu Yan, Song Zhang and Yonggang Xu

Bake Hardening Behavior and Plastic-Strain-Dependent Elastic Modulus of Steel Sheets for Automotive Outer Panels

Shota Kusaka, Takashi Iwata, Kentaro Sato,
Yoshikiyo Tamai and Fusahito Yoshida

Materials Chemistry

Effect of Silver on the Corrosion Resistance of Copper Phosphorus Brazing Filler Metals

Toyohiro Arima, Yuna Yamaguchi, Seizo Obata,
Motoki Kuratani, Yutaka Yamada and Osamu Sakurada

Materials Processing

Development of Titanium-Hydrogen Sintered Alloy for Advanced Hydrogen Analysis Technology

Tomoki Maruoka and Yasuhiro Hoshiyama

Effect of Sand Material Type on Heat Absorbing Properties of Mold in Expendable Pattern Casting Process of Aluminum Alloy Castings

Sadatoshi Koroyasu

——Technical Article——

Microstructural Development and Fracture of SUS304 Jig under Gas Nitriding and Gas Nitrocarburizing

Ngo Huynh Kinh Luan, Kaoru Yamamoto,
Tetsuya Okuyama, Masaru Nakayama, Masaki Kudo
and Koreaki Koizumi

Improvement of Impact Properties at Low Temperatures by Statically Heat Treatment for 0.13C-0.45Si-0.7Mn-0.5Mo-0.1Cr Low Alloyed Cast Steel

Takashi Sakamoto, Kazuhiro Matsugi, Yusuke Ochi,
Yongbong Choi, Kenjiro Sugio, Keisuke Yamada
and Shuto Sakaki

——Current Trends in Research——

Recent Research Trends in Severe Plastic Deformation of Metallic and Non-Metallic Materials

Kaveh Edalati and Zenji Horita



◇会員の方は、Materials Transactions の公開後、電子ジャーナルを ID とパスワードを入力してすぐに関覧できます。◇

まてりあ第64巻5号 予告

〔紹介〕2025年春受賞者紹介

〔学会賞受賞記念講演〕転位とクラック：強靱化メカニズムのさらなる理解に向けて……………九大名誉教授 東田賢二

〔本多記念講演〕異方性材料デザインにより材料を主役に

～耐熱性金属間化合物から、骨組織、金属 3D プリンティングによる生体材料まで～……………阪大 中野貴由

—他—

～編集の都合により変更になる場合がございます～

2025年度新設「研究会」のお知らせ

本年3月から新たに下記の研究会が発足いたしました。メンバーとして登録を希望される方は、氏名、勤務先、連絡先(E-mail address 含む)を明記の上、世話人宛にお申込み下さい。研究会の活動期間は1期5ヶ年以内です。継続更新の場合は、延長期間1期3年以内、最長活動期間は2期8年以内です。

(研究会新設募集：7号会告予定/申請締切日/9月1日)

■89. コンプレキシティ・トレランス研究会

活動期間 1期5年間(2025年3月～2030年2月)

本研究会では、不純物を多く含むアルミニウム基やマグネシウム基、チタン基リサイクル地金の利用範囲拡大のための材料設計、材料組織制御、材料プロセスに関する指導原理として、新たにコンプレキシティ・トレランス(微視的組織やプロセス条件の階層的な不均一性に基づいた損傷許容設計)を提案し、それらを基に実際の工業製品の製造時に安心してリサイクル地金が利用できることを実証することを目的とする。これまで工業用金属材料から取り除くべき存在であった不純物元素や介在物の影響・有害性を理解し、事前に製品や構造物の寿命を予測、設計上の留意点を喚起することで、リサイクル地金を構造材料として創造的再生、すなわち現時点のカスケードリサイクルを水平リサイクルに格上げするための新たな方策(学術変革)を提言することを目指している。

代表世話人 廣澤渉一

横浜国立大学；教授

E-mail: hirosawa@ynu.ac.jp

■90. 転位と力学特性に関するマルチスケール解析研究会

活動期間 1期5年間(2025年3月～2030年2月)

これまで転位論を基盤として、材料の降伏挙動、加工硬化、破壊挙動など様々な力学特性が明らかとなってきた。転位一本一本の挙動については弾性論を基盤として多くのことが明らかにされているが、従来特異点として無視されてきた転位芯における溶質原子、特に水素や炭素と転位芯の相互作用や、転位の集団運動の結果として表れるマクロな力学特性との相関については、未解決の問題が多く残されている。一方、近年、計算科学や計測技術のめまぐるしい発展に伴って、これらメゾスケールにおける転位運動挙動と、マクロな力学特性との相関が徐々に明らかになってきている。山口珪次が刃状転位とはほぼ同じ幾何的構造を有する塑性すべりのモデルを1929年に提案し、1934年にテイラー・オロワン・ポラニーらが結晶中の転位モデルを発表した。本研究会では、転位生誕100周年を見据えて、計算科学・実験科学のそれぞれ携わる研究者間での活発なディスカッションを通してメゾスケールでの力学特性とマクロスケールの力学的性質

の発現メカニズムについての明確化を目的とすると共に、本分野の国際的プレゼンス向上を目指す。

代表世話人 田中將己

九州大学；教授

E-mail: tanaka.masaki.760@m.kyushu-u.ac.jp

■91. 格子欠陥基礎機能研究会

活動期間 1期5年間(2025年3月～2030年2月)

格子欠陥は結晶性材料の合成・加工・利用の各段階において支配的役割を果たすだけでなく、個々の格子欠陥自身が電気伝導・熱伝導・光伝導など材料の機能的性質において局所的に大きな影響を及ぼす点で近年注目されている。これは最近の計測技術の向上により、従来不可能であった微小領域の計測が可能となり、かつ計算解析技術の向上の結果として現象の理解が深まったことと無関係ではない。今まさに、こうした格子欠陥の基礎的機能を再定義し、学問体系を再構築することが求められている。そこで、本研究会では格子欠陥の基礎的機能について最新の材料開発、高精度計測、高度な計算解析を通して、微小スケールからマクロスケールに至るまで、格子欠陥の機能を理解することを目的とする。

代表世話人 中村篤智

大阪大学；教授

E-mail: a.nakamura.es@osaka-u.ac.jp

■92. アモルファス合金・金属ガラスに関する研究会

活動期間 1期5年間(2025年3月～2030年2月)

1970年代に急冷凝固リボン状アモルファス合金が、高強度・高靱性、優れた軟磁気特性や耐蝕性を呈することを世界に先駆けて示す等、我が国は、アモルファス合金研究をその黎明期から牽引し、学問の発展と産業化に大きく貢献した。1990年頃からは、過冷却液体の熱的安定化の学理を探索する、バルク金属ガラスの研究が我が国主導で開花した。近年、構造・組織やダイナミクスの解析法が飛躍的に進出し、稠密無秩序充填構造と考えられた金属ガラスにナノスケール不均質組織が内在することが示された。これがガラス形成・緩和といった物理現象や、マクロな諸性質に及ぼす影響を調べることで、金属ガラスの学理が深化を遂げ、新たな組織・性質制御プロセスの開発にも繋がっている。この研究の流れは、間もなくアモルファス合金もその対象として巻き込み、学問的融合を経て、新たな産業展開をもたらすと考えられる。この研究会は、産学官に跨る我が国の関連研究・開発者を集結し、世界に先だてこれに取り組むことで、アモルファス合金・金属ガラス研究およびその新たな産業化について、世界的イニシアティブを取り戻すことを目的とする。

代表世話人 加藤秀実

東北大学；教授

E-mail: hidemi.kato.b7@tohoku.ac.jp

2025年度新設「若手研究グループ」発足のお知らせ

若手および調査・研究事業を活性化することを狙いとして、若手主体の研究グループを発足しています。本年3月から新たに下記の研究会が発足いたしました。

■10「構造材料とデータ科学の融合研究グループ」

活動期間：2025年3月1日～2027年2月28日の2年間

2021年に閣議決定された第6期科学技術・イノベーション基本計画において、第5期基本計画で掲げたSociety 5.0を現実のものとするのが目指されている。Society 5.0では「サイバー空間とフィジカル空間の高度な融合」が提唱されており、その実現のために、特に材料科学の分野においては国が主体となって、「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP、第1期：H26-H30、第2期：H30-R4、第3期：R5-R9)」や「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト(DxMT, R4.4-)」といった国家プロジェクトが実施されている。材料開発における「フィジカル」は多大な実験結果の集積であり、これをデータベースとみなす。そして「サイバー」は理論や情報工学であり、フィジカルであるデータベースと両輪を成すことで、これまで膨大な期間を要した材料開発の短期化や、データに埋もれていた新たな理論の発見に繋がる。

しかし、国家プロジェクトの性格上、若手研究者が研究を先導する機会は少なく、また一定の成果が求められる以上、自由な発想に基づく研究を行うことは難しい段階にある。

さらに、自らの研究に情報工学的手法を取り込む必要性を感じつつも、理解が追いつかない、どのようなアプローチがあるのか単独で考えるには限界があるという声も聞こえてくる。

特に構造材料の分野においては、要求される力学特性や耐環境特性がますます厳しくなっていることから、その微細組織は複雑化の一途を辿っている。それに伴い、応力-ひずみ応答や破壊挙動、腐食、酸化挙動も単純な理論式では記述が不可能となり、組織と特性の関係性を一筋縄では解明できな

い状況にある。

このような状況において、データ解析に情報科学的手法を用いることにより、これまで単純には分離できなかった組織因子の抽出が可能となり、特性におよぼす組織因子の関係を階層的に明確化できる可能性がある。

今後10年、20年先の材料開発を見据えたとき、現在若手と呼ばれる人材が先頭に立ち研究を主導する立場になる。今この段階から情報科学を援用した材料開発手法について理解し、その考え方を深めることが、将来的にこれまで追求してきた実験的手法やアイデアに加え、「データサイエンス」をもう一つの武器として活かし、世界をリードする力を得ることに繋がる。

本若手研究会では、産官学において、これまで組織制御や力学特性、耐環境性といった構造材料に関する研究に従事してきた若手研究者と、情報工学を主たる手段として用いてきた若手研究者が一堂に会することによって、構造材料研究と情報工学を融合し、新たな研究テーマの開拓と学際的な協力体制の確立を目指す。また、若手研究者が主体となり、次世代の材料研究と技術革新を推進する。

新規研究テーマの開拓

構造材料と情報工学の融合によって、従来にはない研究テーマの創出を目指す。両分野の最前線で活躍する若手研究者が集まり、学際的なアプローチを推進するプラットフォームの形成を目指す。

学際的なネットワークの構築

異なる専門分野の研究者が一堂に会することにより新しい協力関係を生みだし、共同研究機会の創出を目指す。

また、若手研究会にて得られた知見やアイデアを起点として、科学研究費助成事業への申請やその他外部資金の獲得を本研究会メンバーによる共同研究という形で実施する。若手研究会終了後には、得られた知見を総括し、さらなる学理の発展を目的に金属学会の「研究会」への申請を目標とする。

代表者 山形遼介(千葉大学大学院工学研究院)

E-mail: yamagata@chiba-u.jp



日本金属学会オンライン教育講座 開催案内

New!!

『金属組織学の基礎』

日 時 一日目 2025年5月21日(水)13:00~16:30 二日目 5月22日(木)13:00~16:30

講義概要

金属材料の力学特性は、そのミクロ組織(Microstructure)と密接に関係しています。そして、ミクロ組織は加工熱処理プロセス中に起こる相変態現象を通して形成されます。本講座では再結晶・拡散変態・マルテンサイト変態の三現象を取り上げ、ミクロ組織の形成機構を基礎から理解することに重点を置きます。その上で、望みの力学特性を得るためのミクロ組織に注目して、そのミクロ組織を達成するための化学組成とプロセス条件について鉄鋼材料における具体例をあげながら説明します。

なお、本講座では、当日に受講できない方や理解を深めたい受講者の方のために開催後に講義の見逃し配信を行います。受講申し込み者は追加料金なしで視聴できます。見逃し配信のみの聴講もできます。

プログラム

2025年5月21日(水)

13:00-14:00 再結晶1 変形と回復
14:00-14:10 —休憩—
14:10-15:10 再結晶2 再結晶と粒成長
15:10-15:20 —休憩—
15:20-16:20 拡散変態1 変態の種類と核生成

2025年5月22日(木)

13:00-14:00 拡散変態2 析出物の成長と形態
14:00-14:10 —休憩—
14:10-15:10 マルテンサイト変態1
変態の特徴と速度論
15:10-15:20 —休憩—
15:20-16:20 マルテンサイト変態2
形状記憶効果とTRIP効果

受講方法 オンライン(Zoom)

講師紹介 物質・材料研究機構名誉研究員 九州大学名誉教授 津崎兼彰先生

1977年京都大学工学部金属加工学科卒業、1982年同大学院工学研究科博士課程修了、1983年米国マサチューセッツ工科大学博士研究員、1985年京都大学工学部助手、1991年同助教授、1996年同大学院工学研究科助教授(配置換)、1997年金属材料技術研究所ユニット・リーダー、2002年物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター・副センター長、2006年同新構造材料センター・センター長、2011年同元素戦略センター・センター長、2013年九州大学大学院工学研究院教授、2016年同主幹教授、2020年同名誉教授、2020年物質・材料研究機構招聘研究員、2021年同フェロー、2025年同名誉研究員、現在に至る。

コーディネーター 物質・材料研究機構 グループリーダー 上路林太郎

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

申込締切 2025年5月14日(水)

受講料

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

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

※本年度開催のオンライン教育講座を2講座以上受講する場合、2講座目からは割引料金となります。

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

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

問合先 (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 ☎ 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、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、腐食防食学会、表面技術協会、日本チタン学会、日本バイオマテリアル学会



オンデマンド配信：オンライン教育講座

「金属材料の耐環境性(2) 高温酸化・高温腐食の基礎—熱力学・速度論・高温強度—」

New!!

配信：2025年6月2日(月)～6月29日(日)

耐熱金属材料の使用環境は近年、益々高温化し、金属材料にとって非常に厳しい環境となるため、材料の高温特性向上が強く求められています。また高温酸化・腐食の原理原則に基づき高温酸化・腐食現象を正しく把握して、適切な材料選定や防食対策に活かすことが要求されます。本講座では、熱力学、速度論及び高温強度を中心に、高温酸化・腐食の基礎を学習することで、業務で高温酸化・腐食に携わる研究者・技術者として必要な素養を醸成することを目標とします。

本講義は、2023年6月6日および7日に開催した当該講座の録画をオンデマンドで視聴いただきます。配信期間中は好きな時間に聴講できます。

講師紹介

東京科学大学物質理工学院 准教授 上田光敏 先生

1999年3月東京工業大学工学部金属工学科卒業。2004年3月東京工業大学博士(工学)。東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻・助手・助教・准教授を経て、2016年4月より現職(改組)。

荏原製作所 野口 学 先生

1991年3月北海道大学工学部金属工学科卒業。1996年3月北海道大学博士(工学)。1996年4月株式会社荏原製作所入社。2019年4月より現職。

長岡技術科学大学 教授 南口 誠 先生

1990年3月長岡技術科学大学工学部創造設計工学科卒業。1995年3月長岡技術科学大学工学博士。東京工業大学助手・長岡技術科学大学助教授を経て、2018年4月より現職。

コーディネーター 北海道大学 教授 林 重成、大阪大学 教授 土谷博昭

カリキュラム 1時限目 高温酸化・腐食の熱力学(上田光敏先生)
2時限目 高温酸化の速度論 (上田光敏先生)
3時限目 高温腐食・熔融塩腐食 (野口 学先生)
4時限目 酸化物の高温強度と高温酸化皮膜の機械特性(南口 誠先生)

*トータルで約6時間の講義です。

視聴期間 2025年6月2日(月)～6月29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/> よりお申込み下さい。

申込締切 2025年6月9日(月)

受講料

対象者	受講料	2講座目以降の受講料※
正 員	20,000円	15,000円
学 生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

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

※本年度開催のオンライン教育講座を2講座以上受講する場合、2講座目からは割引料金となります。

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

問 合 先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

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

協賛予定 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、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、腐食防食学会

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 4 月				
24	2025年度春季講演会(オンライン開催)(本号275頁)	日本金属学会九州支部	horibe@post.matsc.kyutech.ac.jp	
25	第89回定時社員総会(東京)(本号268頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 secretary_gen@jimm.jp	
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	
14~30	第443回講習会「精密計測の基礎講座」(オンライン)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 jspe_koushu@jspe.or.jp https://www.jspe.or.jp/custom-event/event-12831/	
15	第361回塑性加工シンポジウム「スマート工場に向けたDX」～センシング技術の最新活用事例～(姫路)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
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/	
17~11.8 (全7回)	セラミックス大学2025(CEPRO2025)(オンライン開催)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyoiku@cersj.org https://www.ceramic.or.jp/ikyoku/cepro2025/index.html	
20~23	第60回真空技術基礎講習会(和泉)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/jpn/activities/18/detail.php?eid=00007	5.12
21~22	日本金属学会オンライン教育講座「金属組織学の基礎」(オンライン)(本号280頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	5.14
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	
23, 6.4	第255・256回西山記念技術講座「製鉄所における資源循環と廃熱利用」(大阪)(東京+オンライン)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/event/event2025/nishiyama255.html	
26~28	トライボロジー会議2025 春 東京(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp https://www.tribology.jp/	
27	腐食防食部門委員会第360回例会(大阪)	日本材料学会	jimu@office.jsms.jp	5.20
2025年 6 月				
2~6.29	オンデマンド配信: オンライン教育講座「金属材料の耐環境性(2)」(オンライン)(本号281頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 meeting@jimm.jp	
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@jscs.org https://www.jscs.org/koenkai/30/	
5~6	第29回動力・エネルギー技術シンポジウム(金沢大)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.jsme.or.jp/conference/pes29/cosponsor.html	
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/	
4	レアメタル研究会(東大生産技研/オンライン)(3号218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	
24~25	第59回X線材料強度に関するシンポジウム(名城大)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/meeting/xsym_regist.html	
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	
27~29	2025年度工学教育研究講演会(京大)	日本工学教育協会	2025_jsee_conference@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/event/conference/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2025年9月				
5	レアメタル研究会(東大生産技研/オンライン) (3号218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	
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	第27回日本感性工学会大会(東京)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/conference/jske27/	
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
24~25	第75回塑性加工連合講演会(茨城大)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.jp/	
2025年10月				
27, 11.17	第257・258回西山記念技術講座「カーボンニュートラル社会実現のためのエネルギー材料における科学基盤と開発最前線」(大阪)(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2025/ nishiyama257.html	
2025年11月				
4~7	IIIAE2025 (International Institute of Innovative Acoustic Emission2025)(名古屋)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 yasoshima@jsndi.or.jp https://2025.iiiae.org/	
12~14	EcoDesign 2025(早稲田大)	エコデザイン学会連合	TEL 03-5286-2147 ecodesign2025_secretariat@ecodenet.com https://ecodenet.com/ed2025/02/07	
14	第27回ミレニアム・サイエンス・フォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム運営委員会	TEL 03-6744-4713 msf@oxinst.com	
2026年3月				
25~27	日本金属学会春期講演大会(千葉工業大学)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	



会員情報のご変更は…

本会会員情報のご変更は、

[本会ホームページ](#)

→

[入会・会員](#)

→

[会員マイページ](#)

より手続きができますのでご利用下さい。



2023, 2024年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

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

まてりあ 第64巻 第4号(2025) 発行日 2025年4月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 谷山 明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒104-0033 東京都中央区新川 1-28-23

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	燐	銅	P>14.5%
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	銅	Si 15%
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	銅	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	銅	Mg 50%
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	銅	Cr 10%
銀 粒	99.99%	粒 状	無 酸 素 銅	99.99%	10×10×1mm	テルル	銅	Te 50%
ボロンクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	コバルト	銅	Co 10%
ボロンアモルファス	95~97%	粉 末	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	ニッケル	銅	Ni 30%
ビスマス	99.99%	針 状	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	銅	Ti 50%
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	不定形ショット状	インジウム	99.999%	粒状100g入	ジルコニウム	銅	Zr 50%
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	インジウム	〃	約100g塊	鉄	銅	Fe 50%
電解クロム	99%	薄片状	マンガン	99.999%	薄片状50g入	ボロン	銅	B 2%
電解クロム粉	99%	粉末500g入	錫	〃	約100g塊	アルミ	銅	Cu 40%
電 気 銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	〃	粒状100g入	アルミマグネシウム	Mg 20%	約5~7kg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%	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	〃	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	テ ル ル	99.9999%	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テ ル ル	〃	粒状100g入	アルミクロム	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電 解 鉄 粉	99%	粉末1kg入	亜 鉛	99.999%	約100g塊	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%	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜 鉛	〃	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	チ タ ン	99.8%	5φ×150mm	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	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊 状	アルミ鉄	Fe 50%	塊 状
モリブデン粉	99.9%	粉 末	レアアースメタル			アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブグラニュー	99.9%	3~10mm小塊	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニ オ ブ 粉	〃	粉 末	ランタニウム	〃	〃	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	ブラセオジウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	セオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
レニウム粉	99.99%	粉 末	サマリウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊 状
アンチモン	99.9%	塊 状	テルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊 状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	ジスプロシウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ホルミウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	エルビウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
錫 粒	〃	粒 状	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2℃	約500gインゴット
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2℃	〃
タンタル粉	〃	粉 状	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2℃	〃
テルル	99.99%	小 球 状	セリウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2℃	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2℃	〃
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm200g入	Uアロイ 95	95±2℃	〃
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	フェロアロイ			Uアロイ 100	100±2℃	〃
バナジウム	〃	粉 末	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	Uアロイ 124	124±2℃	〃
タングステン粉	99.9%	〃	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm 〃	Uアロイ 150A	150±2℃	〃
タングステンスクラップ	99%	板 状	フェロバナジウム	V75~85%	10~30mm			
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	(太陽鋳工製品)					
亜 鉛 粒	〃	粒 状	フェロボロン	B 20%	1~30mm 〃			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小 塊 状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊 状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

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

FAX (03)
3294-9336

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

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

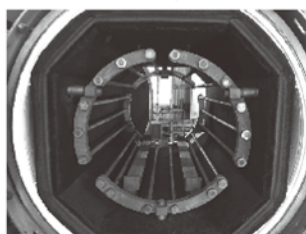
●土曜・日曜・祭日休業 ●手形取引はいたしません
●輸出はせず国内取引のみ

高断熱+省エネ

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

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

高温真空炉



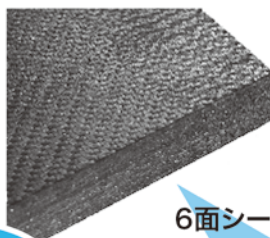
カーボンヒーター



シール



CO₂削減



6面シート
貼り



カーボンフェルト



メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

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



チタンなど、 高融点金属の受託溶解は お任せください!

響いてこそ技術
SINFONIA

ガスアトマイズ受託溶解

高純度な金属粉末製造を実現

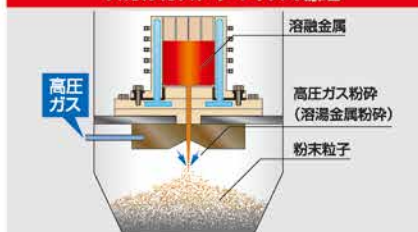
3種類のアトマイズ方式

3種類のアトマイズ方式をご用意!

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



スカルガスアトマイズの原理



高融点金属粉末の用途例

金属3Dプリンタ

航空機部品にも活用可能



金属成膜

スパッタリング

各種粉末

冶金製品

シンフォニア テクノロジー 株式会社

産業インフラ営業部

〒105-8564 東京都港区芝大門1-1-30 芝NBFタワー

☎03-5473-1832

受託溶解の
詳細はこちら



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.



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。

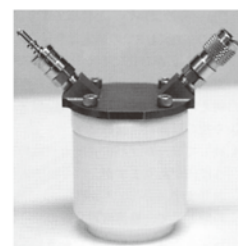
特色

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

フリッチュ社の技術で 容器1個で遊星型に



P-6

微量の試料を 対象に



P-7

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

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュ・ジャパン株式会社

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

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

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