郵政省告示　第159号
昭和42年２月28日　学術刊行物指定

ISSN 0371-408X

水曜會誌

第 24 巻　第 5 号

目　　次

退職記念講演
出会い　そして　複合材料
－感謝とわくわく研究の40年－……落合　庄治郎 …… 567

大会記念講演
資源、環境、エネルギー危機の時代と材料技術への期待……足立　芳寛 …… 580

談　話　室
岩石のき裂に関する研究……奈良　禎太 …… 585
山岳トンネルの路盤隆起とその対策工の効果に関する研究……嶋本　敬介 …… 590
リモートセンシングでわかる地殻の構造と変動……小池　克明 …… 594
研究紹介―長期的な地殻環境プロセスの理解と予測を目指して― ……柏谷　公希 …… 600
混合導電性酸化物の酸素不定比性と欠陥構造に関する研究……大石　昌嗣 …… 604
京大とMITで行った研究……今宿　晋 …… 608
第一原理熱力学に基づいた相平衡の高精度計算……世古　敦人 …… 613
電子伝導性をもつ多孔性チタン酸化物モノリス体の作製……北田　敦 …… 619
X線光電子分光装置と電子プローブマイクロアナライザー ……佐々木　宣治 …… 624
圧延再結晶集合組織金属テープを基材とした高温超伝導線材に関する研究……土井　俊哉 …… 628

研究速報 …… 633

会　　報 …… 657

卒業者名簿 …… 686

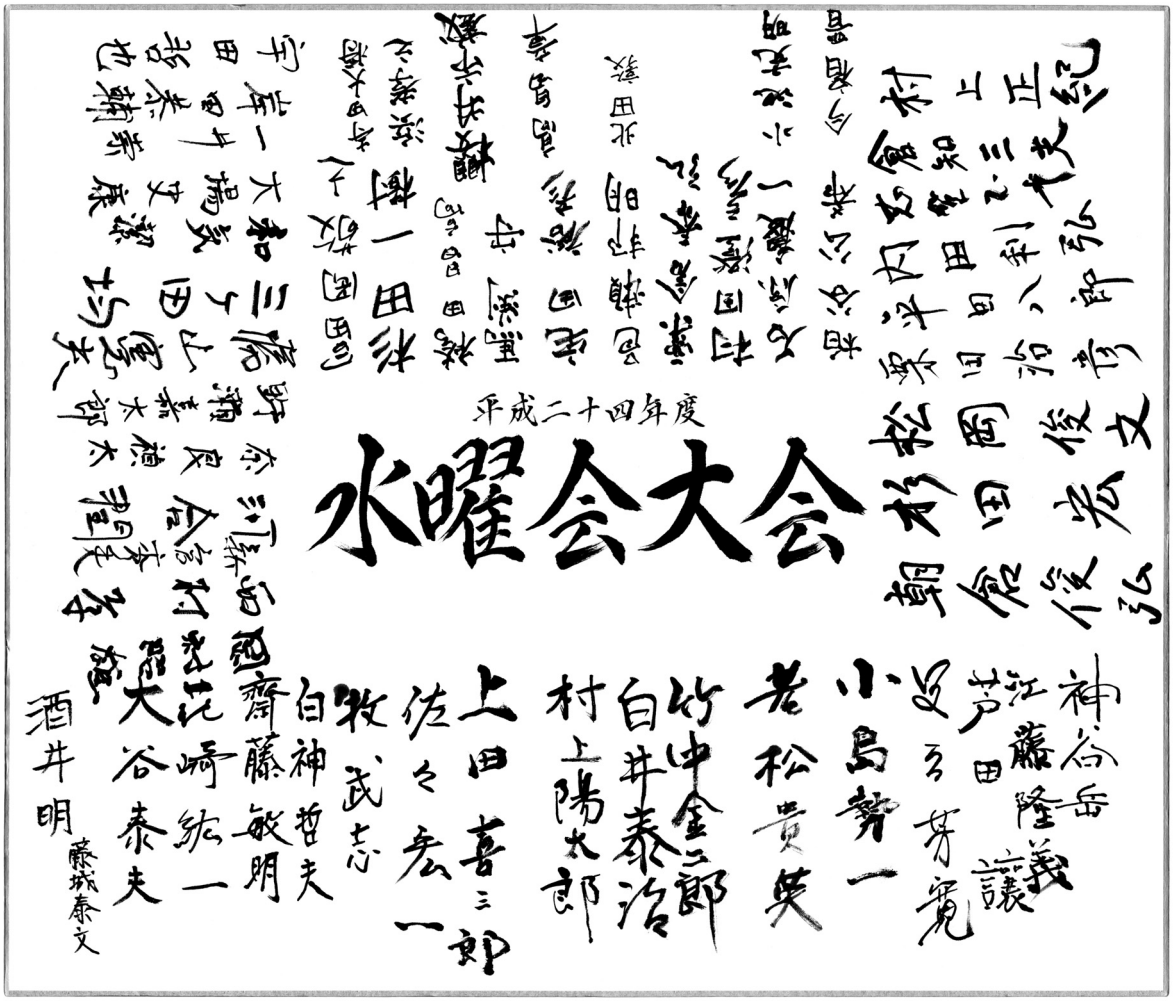
会　　則 …… 700

平成 24年 10月 31 日 発行

京　都　大　学

水　曜　会

平成24年度　水曜会大会　記念写真（平成24年６月２日　京大百周年時計台記念会館にて）



平成24年度　水曜会大会　懇親会寄せ書

退職記念講演

出会い　そして　複合材料

－感謝とわくわく研究の40年－

落　合　　庄　治　郎*

Delightful encounter with wonderful people and composites -Thanks and exciting research experience in 40 years-

by Shojiro OCHIAI

1. は　じ　め　に

太平洋戦争終戦の2年後，いわゆる団塊の世代に生まれ，高度成長時代に金属系学科に入学しました．金属系学科を選んだのは，新しい素材に携わる仕事がしたいと思ったからです．

金属技術者としてやっていこうと考えていた私にとって，大きな転機が修士課程進学直後に訪れました．恩師・村上陽太郎先生が，Antony Kelly 先生の書かれた Strong Solids を和訳出版（図1）され，複合化による強靭化の理論を我が国に紹介されました．これを機に村上研究室でも研究テーマの一つとして複合材料研究を始めることになりました．私の4回生時の卒論テーマは相分解･時効析出に関するものでしたが，このときから複合材料がテーマになりました．村上先生のご指導の下，複合材料の研究を進めていくうちに面白さ，奥深さが少しずつ分ってきて，もっと研究したいと思うようになり博士課程に進学しました．そして複合材料は終生のテーマになりました．村上先生と出会い，村上先生のおかげで複合材料と出会うことができた幸運に心から感謝しております．

出会いは新たな出会いを生みました．院生および助手時代は宇宙・航空用構造材料としての繊維強化複合材料の変形･破壊の研究に従事していました．その縁でドイツ宇宙航空研究所に留学でき，そこで Wolfgang Bunk 先生はじめ多くのドイツ研究者，さらにその縁でヨーロッパの複合材料研究者と出会いました．留学時の私の研究テーマは積層型炭素繊維強化エポキシ複合材料の変形･破壊に関するものでした．この複合材料は旅客機の垂直尾翼に使う計画が立てられていました（その後1984年に搭載されました）．新材料を実機に搭載する使命感・高揚感の中で，仲間となった研究者たちと共同研究・議論したのは何物にも代えがたい経験となりました．これらの研究者との交流は今も続いており，国際会議や訪問時に会うと研究から私生活の話まで，話題は尽きません．

留学から帰国してまもなく，長村光造先生からお誘いをいただき，繊維強化複合材料と同じ構造をしているフィラメント系超伝導線材／テープ材の力学的挙動の研究を始めました．機能材料といえども力学的安全性･信頼性確保は欠かせないとの観点から，変形･破壊そのものを調べていましたが，そのうちに変形･破壊と機能の相関に興味を持ち，残留応力の集積や静的･動的負荷応力による損傷の発生および進展が超伝導特性に及ぼす影響，さらに試料ごとの損傷挙動の違いに起因する超伝導特性のばら

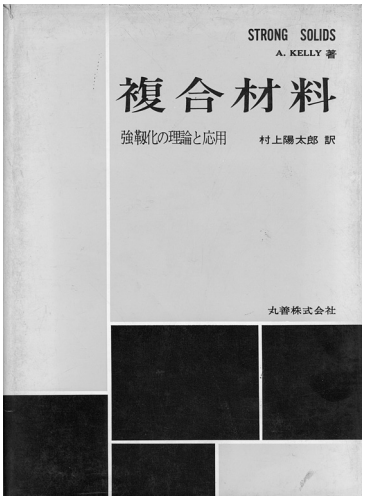


図1　複合材料の強靭化の理論と応用をわが国に紹介された村上陽太郎先生の訳本表紙．

*京都大学・名誉教授，京都大学構造材料元素戦略研究拠点・特任教授・企画マネージャー

つきを調べるようになりました. さらに縁あって, 複合組織合金, 非晶質合金, 表面被覆材料, 発泡金属, 半導体など多様な複合形態物質·材料分野の多くの方々と知り合いになり, 多彩な複合系材料の研究をすることができました.

複合材料は金属, セラミック, 高分子などを組み合わせて作ること, またその応用が構造材料, 機能材料として多岐にわたることから, 国内外で, 材料工学, 化学, 物理, 機械工学, 航空工学, 電気工学など多彩な分野の研究者と出会い, 共同研究, 討論, 交流を通じて情報や研究のヒントを与えていただきました. 研究を遂行する上で, 研究室スタッフ（北條正樹先生, 奥田浩司先生）, 研究室卒業生との出会いにも恵まれました. 曲がりなりにも研究者として定年まで勤められたのは出会った皆様のおかげです. 論文の共著者は 300 名を越えました. 多くの方々のご支援に感謝しております.

研究ではずっとわくわくの連続でした. 仮説を立てて実験でその妥当性を証明できたときや, 実際に生じている現象をモデリング・シミュレーションで再現できたときの喜びは忘れられません. 対象としたどの材料も, 研究内容も, 思い出深いものばかりですが, 以下では, 繊維強化複合材料, 表面被覆材料, 超伝導複合材料の研究でのいくつかの結果を紹介させていただきます.

2. 一方向繊維強化複合材の変形・破壊・剥離のモデリング・シミュレーション

繊維強化複合材料の研究でまず興味を持ったのは, 内在する不均一性や変形·破壊における損傷間の相互作用が材料全体に及ぼす影響をどのように表現するかでした. 一方向性繊維強化複合材料の繊維·マトリックスの破壊や界面剥離などの損傷は, 初期段階では損傷は独立的に空間的にばらついて生じますが, その後はお互いに相互作用しながら進行し, 材料全体の挙動·特性を決定します. これを表現するには多体間の相互作用を解く必要があります. 当時いくつかの試みがなされ, シェアラグアナリシスと呼ばれる応力計算法が NASA の研究者によって提案されていました. しかし, 実際に材料の中で生じる現象を表現するには以下の問題点が残されていました.

(A) 均質系（繊維直径一定, 繊維間隔一定）をモデルとして取り扱っていたため, 繊維直径のばらつき, 繊維配列の不均一性を組み入れられない.

(B) マトリックスは応力伝達媒体としてのみ働くとし, 繊維軸方向へのマトリックス応力は無視されていた. そのため, (i) ポリマーや極めて柔らかい金属がマトリックスの場合は適用できるが, 高強度金属やセラミックがマトリックスの場合は適用できない, (ii) 残留応力が組み入れられない.

(C) 線形挙動が対象になっていた. そのため, 実際に生じて問題となる非線形挙動が記述できない.（例えば金属マトリックスの塑性変形が組み入れられていない, 界面剥離後の界面摩擦が組み入れられていない, など）

そこで, これらの問題点を解決した修正シェアラグ法を考案し, 繊維やマトリックスの強度の空間分布はワイブル分布関数とモンテカルロ法で与えることで, 材料の挙動をシミュレートする方法を提案しました. 以下この方法の適用例を挙げます.

図 2 は損傷間の相互作用でどのように界面剥離が進行していくかをシミュレートしたものです. セラミック繊維（灰色）がセラミックマトリックス（白色）に埋め込まれ, 負荷ひずみ ε_c=0% で横黒線で示されるクラックが既に存在していた場合に, 界面剥離だけが進行する仮想的な場合を示しています. この例では, クラック間の相互作用は既に存在していますが, 負荷ひずみ ε_c=0.21% になるまでは界面剥離を引き起こす応力状態にはなりません. ε_c が 0.21% に到達すると, クラック間相互作用でまず界面 1 が剥離を起こす条件を満たし, 剥離します. 界面 1 が剥離すると, 界面 1 と既存のクラックが相互作用し, 同じ ε_c=0.21% でも界面 2 が剥離する条件を満たし, 剥離します. さらに界面 1, 2 と既存クラックの相互作用で界面 3 で剥離が誘発されます. このようにして界面剥離が次々と誘発され, 界面 6 まで ε_c=0.21% で剥離します. ここで

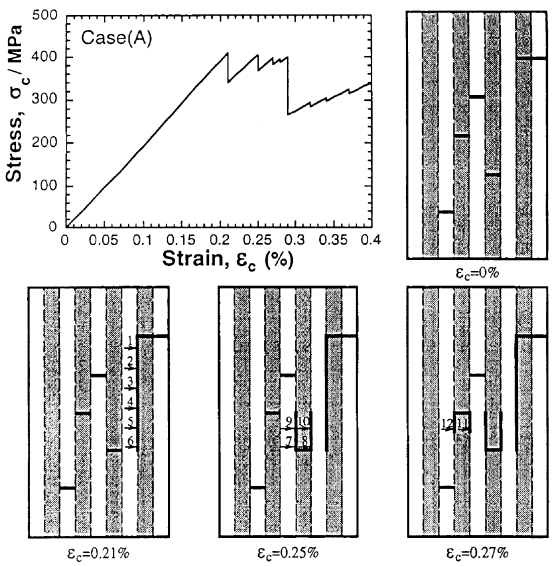


図 2　繊維・マトリックスに損傷（負荷ひずみ ε_c=0% の図に横線で示したクラック）が存在する仮想的な場合の, 損傷間相互作用により引き起こされる界面剥離（ε_c=0.21, 0.25, 0.27% の図に示した番号付きの縦線）進行のシミュレーション例[1].

剥離は止まります．その結果 ε_c=0.21% では応力は垂直に低下します．さらに負荷ひずみを上げていくと剥離を生じることなく，ε_c=0.25% まで変形します．このひずみではまず界面7が剥離し，その後，界面8，9，10で次々と剥離が誘発されますが，それ以上は剥離しません．その結果 ε_c=0.25 %でも応力が低下します．さらに負荷ひずみを増すと同様に全損傷間の相互作用で剥離の条件を満たしたところから剥離していきます．このように間歇温泉のように剥離は生じては止まり，また生じては止まりを繰り返していきます．このような繊維系複合材料でしばしば観察される現象は，損傷間相互作用を解いて初めて再現できるものです．

図3はB（ボロン繊維）/Al 複合材料をホットプレスで作製した場合の強度（最大荷重点での繊維の平均応力で表示）と破壊モルフォロジーのプレス時間依存性の実験結果とシミュレーション結果です．シミュレーション結果は10回の平均値です．プレス時間が短いと界面強度は低く，繊維は長く引き抜けます．このことは複合材中の繊維がその強度を発揮するのに必要な長さ（臨界長さ）が長く，繊維の強化効率が低いことを意味します．界面強度はプレス時間の増加と共に増していきます．界面強度が高くなると，繊維の臨界長さは短くなり強化効率は上がりますが，一方では破壊繊維が隣接繊維に高い応力集中を与えますので，隣接繊維が破壊しやすくなります．隣接繊維が破壊するとその隣の繊維にはもっと高い応力集中が生じますので，隣の繊維も破壊しやすくなります．このように界面が強くなると，隣接繊維が次々と同一断面で破壊する現象が出てきます．観察結果のプレス時間の増加に伴う繊維の引き抜け長さの減少現象と，強度が一端上昇しその後低下する現象は，界面強度の変化を反映しています．つまり，臨界長さの変化と応力集中の変化の兼ね合いで破面や強度が決まっています．

図4は繊維強度のばらつきが複合材強度に及ぼす影響についてのNASAの実験結果とこの結果をシミュレートした場合の結果です．右側の図の (a) は繊維強度のば

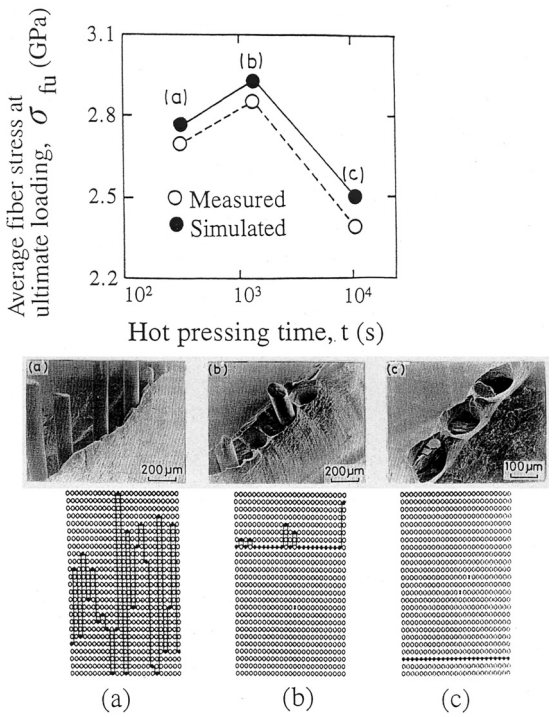


図3　B（ボロン繊維）/Al 複合材におけるホットプレス時間の増加に伴う界面状態変化が複合材引張強度での繊維平均応力および破壊形態に及ぼす影響（実験結果とシミュレーション結果）[2].

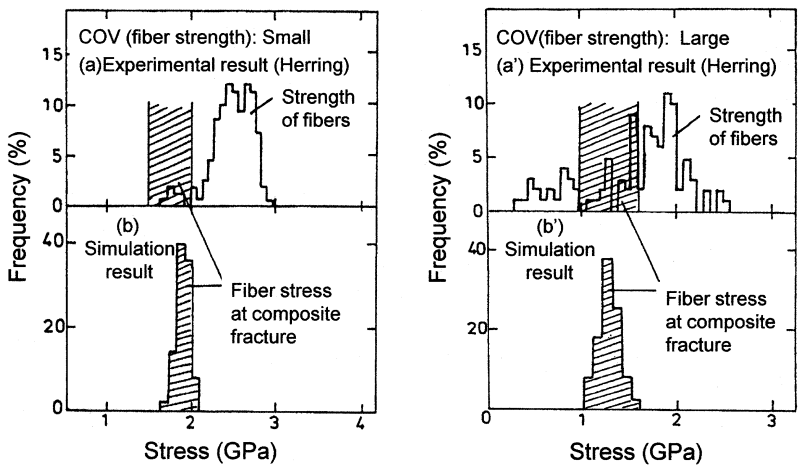


図4　繊維強度のばらつきと複合材の破壊強度（B/Al 複合材料で繊維強度分布を変えた場合のNASAの実験結果と著者らのシミュレーション結果）[3].

らつきが小さい場合は低強度の繊維が破壊すると複合材も破壊する（非集積型破壊）傾向を，右側の図の (a) は繊維強度のばらつきが大きい場合は弱い繊維が破壊してもすぐには複合材の破壊にはつながらず，ある程度の弱い繊維の破壊は集積する（集積型破壊）ことを示しています. これは, 繊維強度のばらつきが小さい場合はそのなかで最も弱い繊維するとそれに近い強度の隣接繊維も応力集中で破壊し，複数の繊維が破壊するとますます応力集中が高くなるのでその隣の繊維が次々と破壊してしまうこと，繊維強度のばらつきが大きい場合は弱い繊維が壊れてもその隣は確率的には高い強度を持つので，応力集中があっても隣接繊維を壊すには至らない現象が現われることを反映しています．それぞれの場合のシミュレーション結果 (b) は実験結果 (a) をよく再現しており, 上記メカニズムで破壊挙動に差が出たことを明確に示しています.

3.　多重破壊現象（多重クラッキング現象）のモデリングシミュレーション

図 5 に酸化物超伝導フィラメント（$YBa_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$）が銀中に埋め込まれた高温酸化物超伝導単芯線材の応力-ひずみ曲線例を示します．この例のように，フィラメントとマトリックスの強度やフィラメント体積率の兼合いにより，多数の応力低下が見られる場合があります．各応力低下はフィラメントの破壊に対応し, 図 5 右方に示すように, もともと連続であったフィラメントは破壊を重ねます. このように, より低破壊ひずみの構成材が破壊を繰返す現象は多重破壊現象と呼ばれ, 本例の銀シース酸化物超伝導線材中の酸化物だけでなく, 繊維強化複合材中の繊維, 繊維軸が引張軸と平行（0°）および直角（90°）のプライを積層した（0°/90°）s タイプの炭素繊維/エポキシ直交積層複合材中の 90° プライ, 自動車用溶融亜鉛めっき鋼板の金属間化合物皮膜，アルミニウム表面の陽極酸化皮膜等など多くの複合系材料で観察されています.

多重破壊現象は低破壊ひずみ材の体積率が臨界値以下の場合に以下のメカニズムで生じます．低破壊ひずみ材が破壊するとその断面での荷重負担能力は一旦減少し応力の低下を示しますが,その後は高破壊ひずみ材のひずみの増加により再びその断面での応力負担能力は上昇し他の断面と同じレベルに到達します.この過程で破壊した低破壊ひずみ材には界面のせん断応力を介して応力が伝達され，他の断面でも低破壊ひずみ材は破壊します.このような過程の繰返しにより低破壊ひずみ材は多重破壊します.

この現象を記述する方法として，シェアラグアナリシスや有限要素法による応力伝達計算法, および, それとモンテカルロ法を組み合わせたシミュレーション法を開発してきました. ここでは, 延性金属材料と脆性材料, および脆性材料と脆性材料を組み合わせた複合材料における多重破壊現象の実験･モデル解析結果例やこの現象の応用例を紹介します.

図 6 に酸化物超伝導フィラメントの破壊数 N_f と負荷応力 σ_c の関係を示します．破壊数 N_f は高負荷応力（σ_c が $YBa_2Cu_3O_x$ では約 30 MPa 以上, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ では約 40 MPa 以上）ではほぼ一定です. このことはフィラメントの破壊が高応力では生じていないことを意味します．この原因は破壊形態の観察から界面剥離にあることがわかりました. そこで, シェアラグアナリシスとモンテカルロ法を組み合わせて，界面せん断強度 τ_i の値を振ったシミュレーションによる結果と実験結果の対比から，界面せん断強度 τ_i を求める方法を提案しました. τ_i の値を30, 40, 50 MPa としてシミュレートした結果と実験結果を比較しますと，図 6 の (a), (b), (c) のようになりま

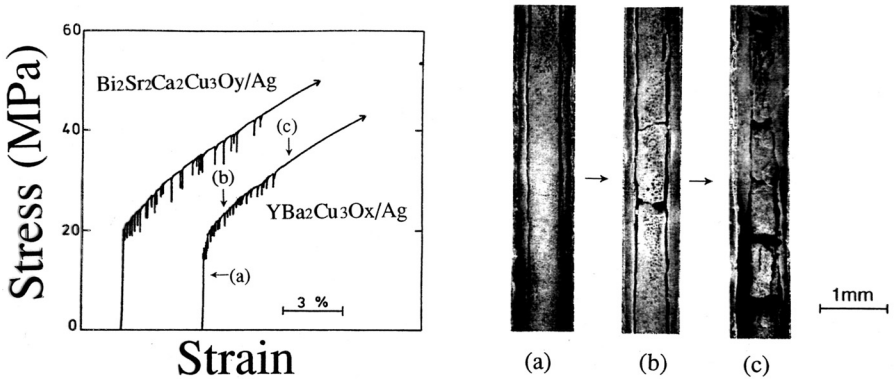


図 5　1 本の高温酸化物超伝導フィラメント（$YBa_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$）が銀に埋め込まれた複合線材におけるフィラメントの多重破壊．左図：応力―ひずみ曲線. 右図：左図の (a), (b), (c) での $YBa_2Cu_3O_x$ 酸化物フィラメントの様相[9].

す. この結果から, シミュレーション結果が実験結果とほぼ合致する τ_i=40 MPa が界面せん断強度とわかりました. 酸化物超伝導複合テープにおける界面強度はフィラメント破壊部でのフィラメントから銀への電流の迂回に関わる重要な因子ですが, それまで評価した例はありませんでした. 本例がはじめての評価値となりました.

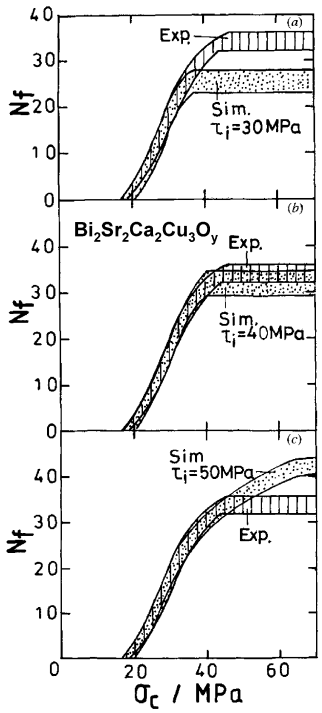


図6　銀に埋め込まれた $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ フィラメントの複合材への負荷応力増加に伴う破壊数の増加の実験結果とシミュレーション結果[4].

自動車鋼板として用いられている溶融亜鉛めっき鋼板は表面に Fe-Zn 金属間化合物皮膜を形成させ, 犠牲防食効果を持たせています. この皮膜も図7左側の下図に示すように多重破壊し, 寸断された皮膜の引張方向の長さ(=引張方向の皮膜破壊点間距離)は, 図7右図に示すように負荷ひずみの増加と共に減少します. この結果に, 有限要素応力解析から求めた基材鋼から皮膜への応力伝達(負荷ひずみの増加と共に上昇する)を組み入れたモデルを適用して, 皮膜強度を見積もる方法を開発しました. 図7右図に皮膜強度を 230, 260, 290 MPa と仮定したときの皮膜長さの負荷ひずみ依存性のモデル計算結果と実験結果との対比を示します. 二つの試料（Sample L：基材は IF 鋼, 皮膜厚さは 10 μm, Sample P：基材は SPCC 鋼, 皮膜厚さは 5 μm）で, 皮膜強度は約 230-290 MPa の範囲にあり, 平均皮膜強度は約 260 MPa と求めることができました. 多重破壊の基礎的な研究から出発して実用材料としての自動用鋼板の皮膜強度を求めることができたのは大きな喜びでした.

上記の延性金属材料と脆性材料の組み合わせでは, 静的応力下では多くの場合, 脆性材料の破壊で形成されるクラックが延性材料に進展することはありません. これは延性材料の破壊靱性が高いことによります. 一方, 脆性材料と脆性材料の組み合わせでは構成材が共に破壊靱性が低いため, 一方の構成材に形成されたクラックがもう一方の構成材に進展します. クラックが進展する応力レベルは多重破壊が進むと変わってきます.

図8の上図に脆性繊維にそれより低破壊ひずみの脆性層をコーティングした場合の, 繊維への負荷応力の増加

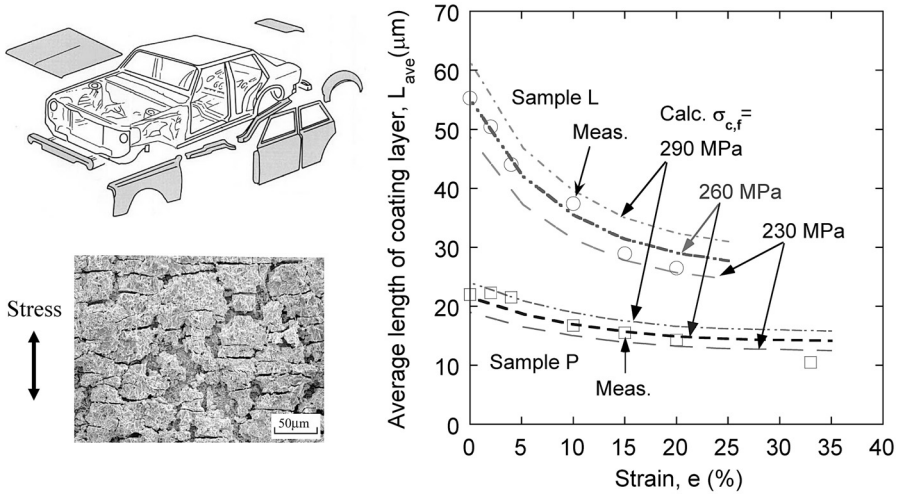


図7　引張負荷ひずみ下での多重破壊による自動車鋼板（溶融亜鉛めっき鋼板）皮膜の平均長さ（＝平均クラック間隔）の変化とこの現象を利用した皮膜強度評価[5].

に伴うコーティング層の破壊数（形成されるクラック数）N_fの増加のモンテカルロシミュレーション例を，下図に上図の (a)～(f) でのクラック形成状況を示します．クラック数が増すとクラック間の間隔は減少すること，クラック間隔は均一ではないことなど実際の材料で見られる特徴が再現されています．クラック間隔が減少していくと近接するクラックが相互作用（干渉）するようになりますが，クラック間隔が均一ではないため，図 9 の左図に示すように，各クラックでの繊維への進展のエネルギー解放率は異なってきます．図 9 左図の例では P7 の位置にあるクラックのエネルギー解放率が最大であることから，このクラックの繊維への進展が繊維の破壊強度を決定することになります．したがって，多くのクラックのうちどのクラックがどの応力レベルで繊維に進展するかを同定することによって，繊維強度を求めることができます．

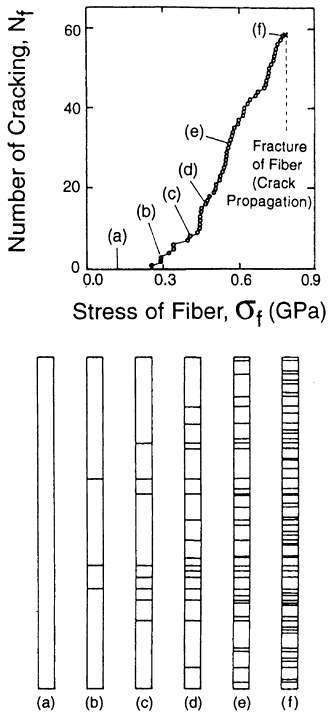


図 8　脆性繊維／脆性コーティング層複合体におけるコーティング層の多重破壊の進行（シミュレーション例[6]）．

図 9 の右図にこのような状況で決定される繊維強度のモンテカルロシミュレーション結果例を示します．ここではコーティング層強度はワイブル分布に従うものとしてシミュレートしています．横軸はコーティング層強度のワイブル分布における尺度母数σ_0で，この値が高いことはコーティング層の平均強度が高いことに相当します．尺度母数σ_0が約 250 MPa 以上では，繊維の破壊強度は一定で，単独クラックが進展する場合の強度にほぼ等しくなります．これは，この高σ_0領域ではクラック間隔は広く，クラック間の相互作用はあっても小さいからです．一方，尺度母数σ_0が約 250 MPa 以下の領域では，クラックがより多数形成されクラック間距離が減少しますので，クラック間の相互作用が顕著になります．そのため，クラック進展のエネルギー解放率は多くのクラックのなかで最大のものでも単独クラック進展のエネルギー解放率より低くなります．この特徴は尺度母数σ_0の減少と共により顕著になり，破壊強度は尺度母数σ_0の減少とともに上昇します．

この結果は，脆性材料同士の組み合わせの複合材では，

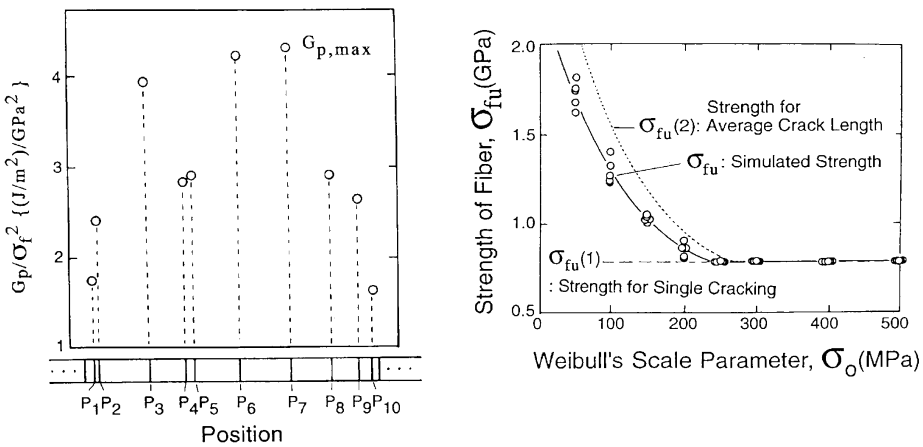


図 9　脆性繊維／脆性コーティング複合体のおけるクラック間の干渉　(a) コーティング層クラックの繊維への進展のエネルギー解放率のクラック位置依存性　(b) 繊維破壊強度のシミュレーション例[6]．

多重破壊をより顕著起こすことによりクラック間の干渉を利用して強度を向上させることができること，高強度材料同士の組み合わせが高強度の複合材を実現するとは限らない，むしろ高強度材料と低強度材料を組み合わせることで高強度を発現させられる場合があることを示すもので，示唆に富んだ興味深いものとなっています．

4.　延性金属上皮膜の多重破壊後に生じる破壊・剥落

延性金属上の皮膜は多重破壊が進行した後，図10に示すように皮膜が剥落します．これは，負荷ひずみが増すと，皮膜と塑性変形する基盤の収縮量の差によって，線材では円周方向に，板材では試料幅方向に圧縮応力が生じることに起因します．この圧縮応力により，図11に示すように皮膜は座屈し，皮膜の剥落が生じます．この基本プロセスを自動車鋼板皮膜について詳細に観察した結果を模式的に表したのが図12です．この皮膜はζ，δ_1，Γ_1，Γ相から成っており，剥落を引き起こす試料表面に平行な破壊はδ_1層内，$\Gamma_1+\delta_1$層内，Γ－基板界面で生じる場合があります．δ_1層内，$\Gamma_1+\delta_1$層内で破壊が生じた場合は，それぞれの上層部（$\zeta+\delta_1$，$\zeta+\delta_1+\Gamma_1$）がまず剥落しますが，基板の表面に残された下層部もさらに負荷ひずみが高くなると圧縮応力で座屈し剥落します．このように２段階で剥離する現象も合金系によっては見られます．

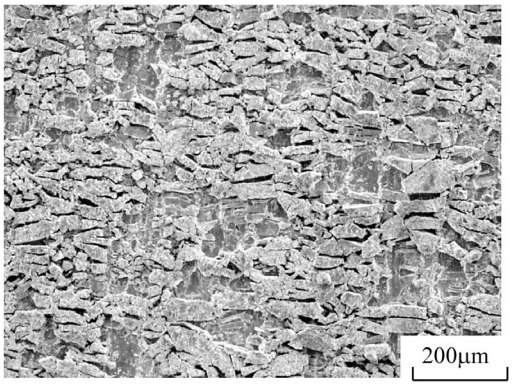


図10　溶融亜鉛めっき鋼板皮膜の剥落例．

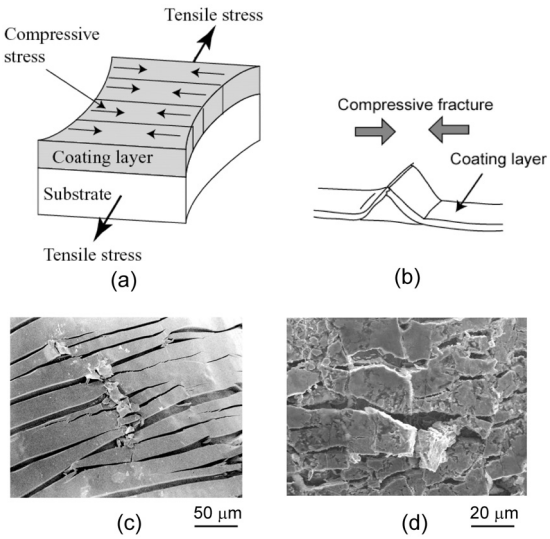


図11　金属表面皮膜の多重破壊後の座屈．(a) 板材における皮膜の試料幅方向の圧縮応力模式図．(b) 座屈模式図．(c) アルミニウムワイヤ上の陽極酸化皮膜の座屈例．(d) 溶融亜鉛めっき鋼板皮膜の座屈例．

Γ－基板界面で一度に皮膜全体が剥落するプロセスを有限要素法で解析した結果を図13に示します．この図では引張方向に垂直な試料幅方向の応力分布を暖色系が引張，寒色系が圧縮の色分けで示しています．(a) は負荷ひずみが低い場合を示します．皮膜は基板鋼に比して線膨張係数が高いため，金属間化合物を形成する合金化温度と呼ばれる温度から室温への冷却で全体として引張応力状態にあります．負荷ひずみを上げると，(b) に示すように，基板－基板鋼界面近傍の皮膜は圧縮応力状態になります．皮膜上部は引張応力状態ですから，皮膜は曲がった形状になります．その結果，皮膜と基板鋼の界面には厚さ方向に引張応力が生じます．この引張応力が界面引張強度を越えると界面剥離が生じます．この状態では皮膜上部の引張応力は高いため，さらに負荷ひずみが増すと c に示すように皮膜上部からクラックが生じます．クラックが生じると d に示すように，界面剥離は加速されます．

界面剥離をさらに加速する原因の一つに図14に示す集団座屈現象があります．これは一箇所で座屈が生じるとそこでの局所変形によりその隣（図14ではその上下）の皮膜に応力集中がかかり，隣の皮膜，さらにその隣の皮膜も座屈する現象です．このように縦方向の干渉によって数個の皮膜で座屈が生じる現象が試料全体に起こります．そのため，図10に示したように，多重破壊して帯状に寸断された皮膜の剥落は集団的に試料のあちこちで生じることになります．このような剥落は図14の例だけでなく，コーテッド超伝導テープの超伝導層の剥落でも見られています．

5.　応力ーひずみ曲線を利用した超伝導特性予測

超伝導複合線材では，作製時・使用時の熱履歴により内部で熱応力・残留応力が生じ，巻き取り時に曲げおよび引張応力，使用時に電磁気学的応力を受けます．その結果，応力レベルおよび引き起こされる損傷のレベルに依存して超伝導特性は変化します．この現象から，超伝導特性の応力／ひずみ依存性を利用して力学的見地から超伝導特性の向上を図ることも可能になります．超伝導線材

の本格的な実用化時代を迎えるにあたって，力学的見地からの超伝導特性評価は欠かせません．本節では応力－ひずみ曲線を利用した超伝導特性予測についての，次の６節では構成材間の力学的物性差を利用した超伝導特性向上についての研究結果例を紹介します．

図 15(a) に多芯 Bi2223 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$) 超伝導フィラメント／銀複合テープの引張応力 (σ_T)-ひずみ (ε_T) 曲線の例を示します．図中の高ひずみ域（$0.25\% < \varepsilon_T < 0.3\%$）で応力がほぼ一定になっている段階は以下の理由で生じます．フィラメント破壊の初期段階（$\varepsilon_T < 0.25\%$）では，多数

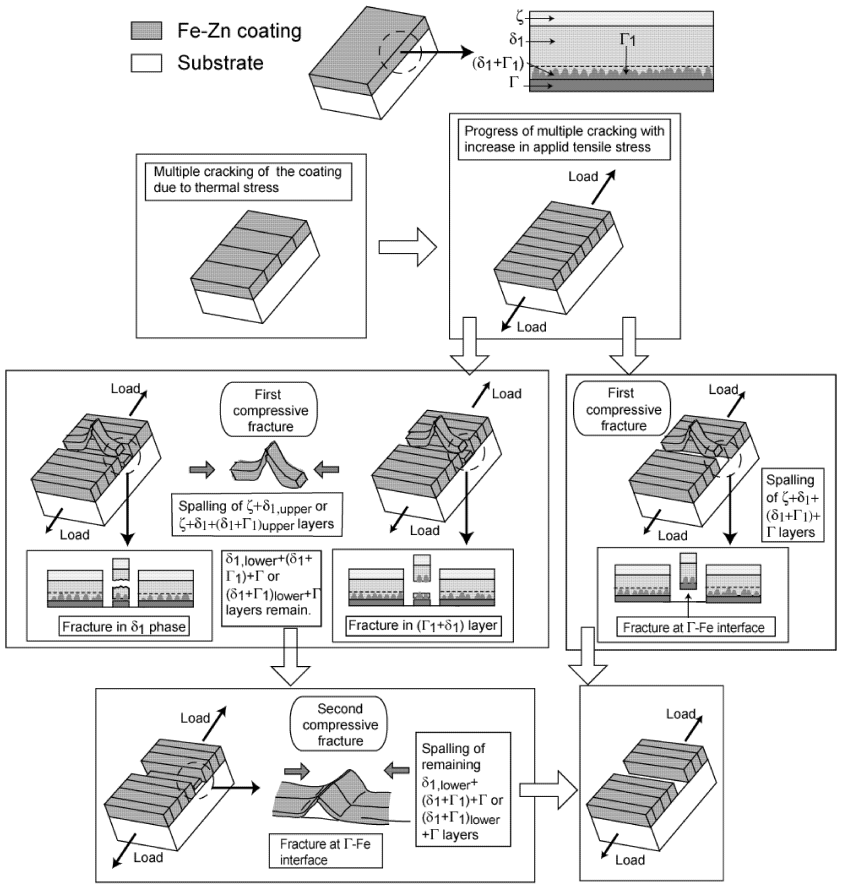


図12　溶融亜鉛めっき鋼板皮膜の剥落プロセス．

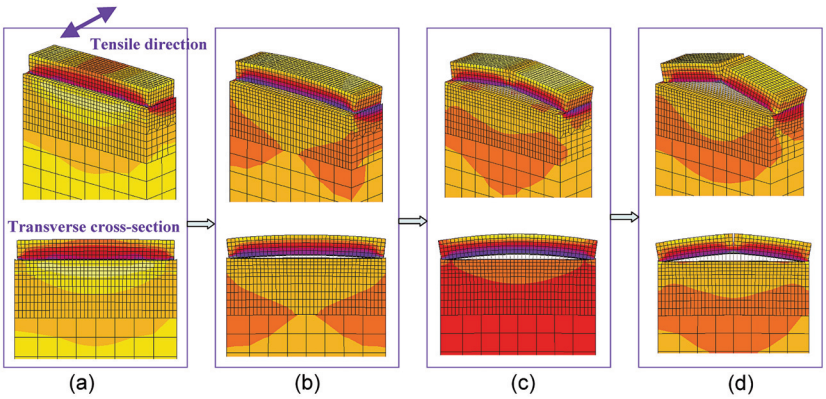


図13　負荷ひずみを (a)→(b)→(c)→(d) と増加させたときの溶融亜鉛めっき鋼板皮膜の試料幅方向応力の分布変化と剥離プロセス．暖色系は引張，寒色系は圧縮の応力を示す[7]．

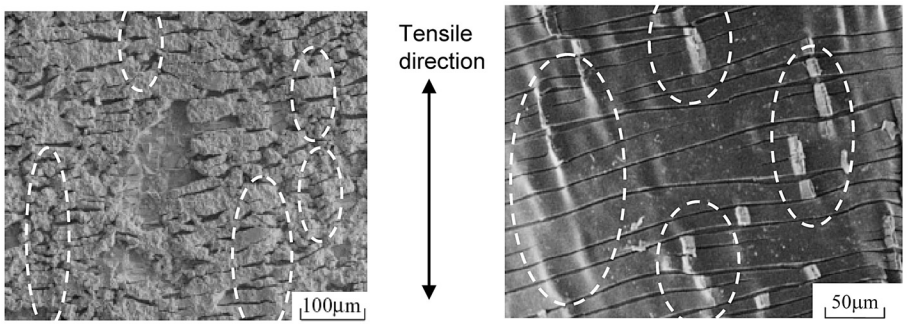


図14　(a) 溶融亜鉛めっき鋼板皮膜および (b) 陽極酸化皮膜の集団座屈例.

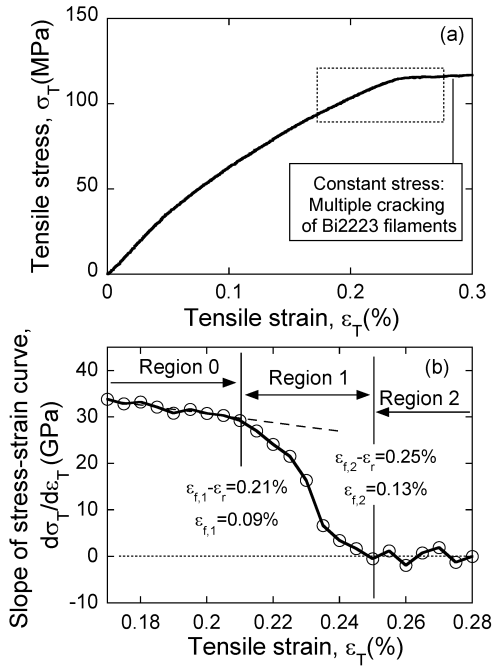


図15　Bi2223（$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$）超伝導フィラメント／銀複合テープの (a) 応力—ひずみ曲線と (b) (a) の点線で囲った領域の応力—ひずみ曲線の傾き（微分）の変化と無損傷領域（Region 0），部分的損傷領域（Region 1），甚大損傷領域（Region 2）の同定[8].

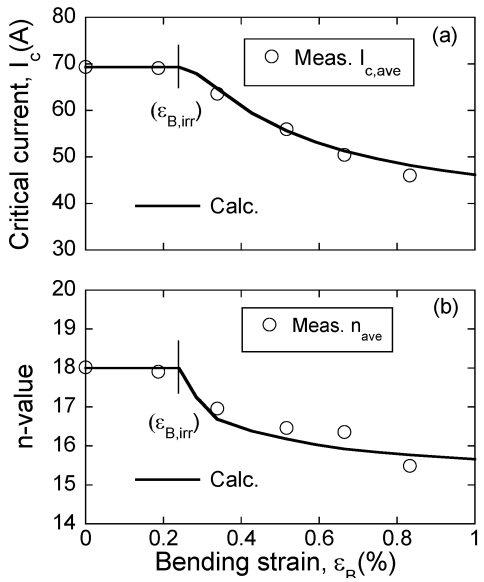


図16　Bi2223（$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$）超伝導フィラメント／銀複合テープの曲げひずみに伴う (a) 臨界電流 I_c および (b) n 値（超伝導から常伝導への遷移の鋭さを示すパラメータ）の変化. ○は測定値を，実線は計算結果を示す[8].

のフィラメントのうちの弱いフィラメントがそれぞれの弱い箇所で離散的に破壊します. この初期段階では, 未破壊フィラメントは連続性を保っていること，および破壊したフィラメントの長手方向の破壊箇所間距離も長いことから，フィラメント破壊による応力負担能力の低下より銀と銀合金の加工硬化による応力上昇効果が大きいので，複合テープの応力は負荷ひずみとともに増加します（ただし, 後述のように応力－ひずみ曲線の傾きは低下します）. このような段階のあと，さらに負荷ひずみを増すと，フィラメント破壊に伴う隣接フィラメントへの応力集中で，隣接フィラメントがほぼ同一断面で次々と破壊する現象が生じ，この現象が試料長さ全体にわたって繰り返し生じる（multiple cracking）段階に入ります. この段階が図 15(a) に示した応力一定領域です. この領域ではフィラメントの集団的破壊による応力負担応力減少と銀･銀合金の加工硬化による荷重負担能力の増加が異なる断面で繰り返し生じるので，図 15(a) に示した巨視的な応力－ひずみ曲線では応力がほぼ一定のひずみ域とし

て現れます. この応力一定領域の出現は, この試料だけでなく, 仕様や作製会社の異なる多くの Bi2223 テープ材でも観察されている普遍的な現象です.

フィラメントの初期破壊は，応力一定域に入る前に生じます．図 15(a) に長方形で囲った領域はフィラメント初期破壊と multiple cracking 初期を含む領域です. 初期破壊域では，上述のように複合テープの応力は負荷ひずみとともに上昇はしますが，応力を負担していたフィラメントの破壊は，破壊しない場合に比して複合テープの荷重負担能力を相対的に減じ，応力―ひずみ曲線の傾き $d\sigma_T/d\varepsilon_T$ を低下させます．さらに負荷ひずみが増加し，multiple cracking を開始すると応力は一定なので $d\sigma_T/d\varepsilon_T$ はゼロになります．この現象から，テープ中のフィラメントの破壊開始ひずみ $\varepsilon_{f,1}$-ε_r と multiple cracking 開始ひずみ $\varepsilon_{f,2}$-ε_r を同定することができます．図 15(b) に図 15(a) で点線で囲った領域の応力―ひずみ曲線の微分を示します．微分は ε_T=0.21% で低下しており，$\varepsilon_{f,1}$-ε_r は 0.21% と見積もることができます．また微分は ε_T=0.25% でゼロになっており，$\varepsilon_{f,1}$-ε_r は 0.25% と見積もることができます．このようにして図 15(b) に示したように無損傷領域 (Region 0)，部分的損傷領域 (Region 1)，甚大損傷領域 (Region 2) が分別できます. この試料の応力―ひずみ曲線測定温度における Bi2223 の残留ひずみ ε_rは，別実験と解析から -0.12% と求められますので，$\varepsilon_{f,1}$ は 0.09%，$\varepsilon_{f,2}$ は 0.13% となります．$\varepsilon_{f,1}$=0.09% はフィラメントが複合材中に埋め込まれていない場合に壊れ始める引張ひずみです．フィラメントが複合材中に埋め込まれた場合は引張負荷ひずみ ε_T= $\varepsilon_{f,1}$-ε_r=0.21% で壊れ始めます．フィラメントは複合化により圧縮の残留ひずみを受けることによって破壊し始める引張負荷ひずみが約 2 倍向上していることがわかります．安全性・信頼性の観点から，複合化により導入された圧縮残留ひずみは大きな役割を果たしています.

上述のように応力－ひずみ曲線の解析から破壊に関する様々な情報が得られます. これらの結果を使うと, 引張ひずみ負荷時の不可逆ひずみ（臨界電流が損傷により低下し始めるひずみ. 臨界電流は, このひずみ以上ではひずみに対して不可逆的に変化します）や曲げひずみ負荷時の臨界電流の曲げひずみ依存性が予測できます.

(1) 臨界電流測定温度での応力－ひずみ曲線を解析して得た $\varepsilon_{f,1}$-ε_r は, 臨界電流の不可逆ひずみそのものです. つまり, 応力－ひずみ曲線だけから不可逆ひずみを予測できます. 実際に予測値は実験結果と精度良く一致することを確認しています.

(2) 曲げひずみ下においてもフィラメント破壊を生じるのは試料長手方向の引張ひずみです. 曲げ変形下では，Bi2223 フィラメントが銀に埋め込まれた領域 (以下コア (core) と呼ぶ) の引張側最外部でまず損傷が生じ, その後負荷ひずみの増加と共に損傷域が中立軸に向かって進展していきます. 曲げひずみ下での長手方向の引張ひずみは厚さ方向の位置によって異なり, コアの引張側最外部で最大で中立軸に向かって減少し，中立軸でゼロになります．したがって与えられた曲げ負荷ひずみ下で図 15(b) に示した引張で現われる Region 1, 2, 3 が形成されることになります. このことを利用したコアの形態を組み込んだ力学的計算および Region 1, 2, 3 を特徴付ける臨界電流および n 値から, 臨界電流および n 値の曲げひずみ依存性を予測できます. 予測結果と実験結果（12試料の平均値）は図16に示すようにほぼ一致しています．なお，図16では室温で曲げひずみを与え，77 K で臨界電流や n 値を測定しています．冷却すると Bi2223 フィラメントには試料長手方向に圧縮ひずみが負荷されるので, 室温で導入された損傷は進展しません．そのため，室温での応力―ひずみ曲線を解析した結果を使っています.

上記結果は，曲げひずみを負荷する前の臨界電流（I_{c0}）に対する負荷後の臨界電流（I_c）の比（I_c/I_{c0}）は引張応力―ひずみ曲線の傾きの変化を使って記述できる，すなわち, 臨界電流の相対値 I_c/I_{c0} の曲げひずみ依存性は, 引張応力―ひずみ曲線の解析のみで，予測できることを示しています. 図17に, 仕様の異なる 3 試料の引張応力―ひずみ曲線の解析値を使って計算で予測した相対臨界電流（I_c/I_{c0}）の曲げひずみ依存性（実線）と実験結果の比較を示します．予測結果の妥当性は実験結果で裏付けられています．このように，超伝導テープのような機能材料でも, 損傷が生じる場合の機能特性の再現や予測に, 応力―ひずみ曲線は活用できます．機能材料の実使用時の信頼性･安全性確保に力学的見地からの特性の評価や予測は欠かせません．この分野の発展に期待しています.

6. 構成材間の力学的物性差を利用した超伝導特性向上

臨界電流（I_c），上部臨界磁場（H_{c2}），臨界温度（T_c）などの超伝導特性は，損傷が生じない状態でもひずみ依存性を持っています．4.2 K で測定した Nb_3Sn 超伝導線材を例にとると，図18に示すように，(a) 上部臨界磁場，(b) 臨界電流ともに Nb_3Sn の電流輸送方向のひずみ（$\varepsilon_{1,4.2K}$）がゼロで最大値（H_{c2m}, I_{cm}）を示し，引張側でも圧縮側でもひずみの増加と共に減少します.（ひずみ依存性は物質ごとに異なります. 酸化物と A15 型化合物では異なりますし, また, 同じ A15 型化合物でも Nb_3Al は Nb_3Sn では異なっています.）

図19左図に Nb_3Sn 超伝導線材の断面例を示します. こ

の例では線材は 1. Nb_3Sn, 2. Nb, 3. Cu-Sn, 4. Cu から構成され，高温で Nb_3Sn を形成させた後，室温さらに 4.2 K に冷却されています．構成材間の線膨張係数差により，4.2 K では Nb_3Sn と Nb は電流輸送方向に圧縮の，Cu-Sn と Cu は引張の残留ひずみ状態になっています．そのため，Nb_3Sn の残留ひずみを制御できれば，上部臨界磁場や臨界電流を上昇させることができるはずです．この具体化の手法の一つとして，構成材間の力学的物性差を利用して，応力負荷－除荷処理の適用を思いつきました．図19右図に複合線材をひずみ ε_L まで負荷し，その後応力がゼロになるまで除荷してひずみが ε_{UL} になった場合の各構成材の応力―ひずみ曲線の模式図を示します．この力学的処置により，Nb_3Sn の残留応力は，応力負荷前の $\sigma_{1,0}$ から応力負荷―除荷後は $\sigma_{1,UL}$ に変化します．このように応力負荷―除荷処理により残留応力の状態を変え，超伝導特性値の向上を図ることができます．

室温で応力負荷―除荷処理を行った後，4.2 K へ冷却す

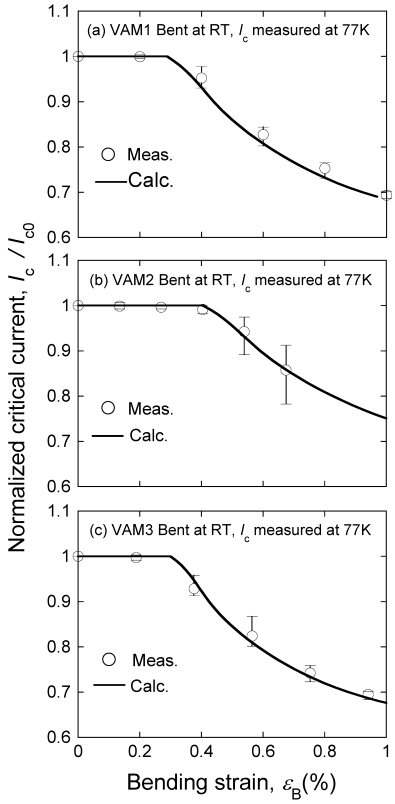


図17　室温の引張応力―ひずみ曲線を使った 77 K での相対臨界電流（I_c/I_{c0}）の曲げひずみ（ε_B）依存性の予測（実線）と実験結果（○）[9]．

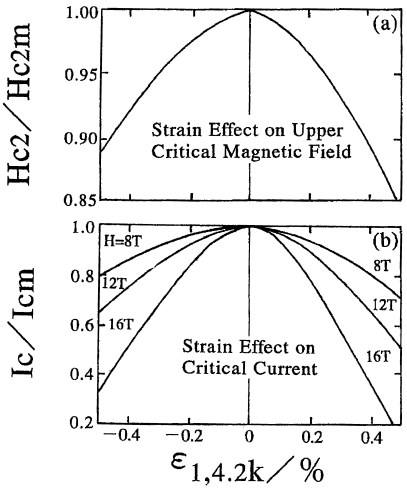


図18　超伝導複合線材中の Nb_3Sn の 4.2 K での上部臨界磁場（H_{c2}）と臨界電流（I_c）のひずみ依存性．

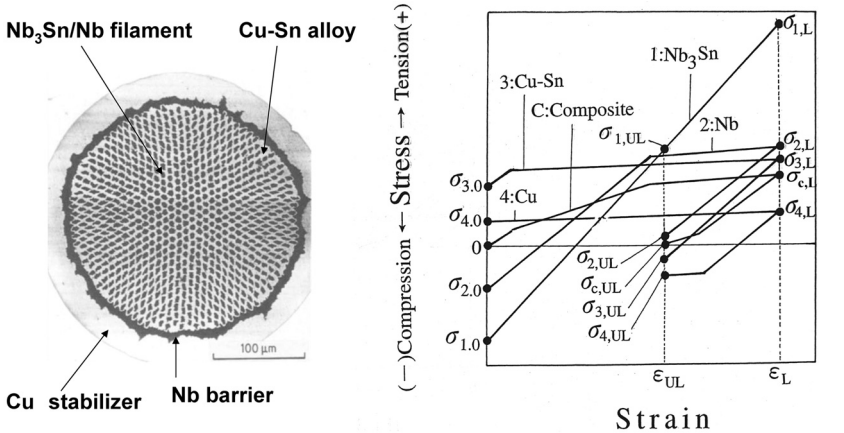


図19　Nb_3Sn 超伝導複合線材の（左図）断面写真と（右図）応力負荷－除荷処理による残留応力変化模式図．1 Nb_3Sn, 2 Nb, 3 Cu-Sn, 4 Cu の残留応力は，応力負荷―除荷処理前の $\sigma_{i,0}$ から処理後は $\sigma_{i,UL}$（i=1 から 4）に変化する[10]．

ると構成材間の線膨張係数差により Nb_3Sn には圧縮の応力がさらに負荷されます．室温で線材に様々な応力を負荷後，除荷し，4.2 K に冷却した場合の4.2 K での Nb_3Sn のひずみと図19左図の上部臨界磁場のひずみ依存性を組み合わせると，図20に実線で示すように上部臨界磁場を室温での負荷応力の関数として計算できます．実験値も図20に丸印で示してあります．実験結果は計算結果とほぼ一致しています．このように，力学的処理により超伝導特性を向上させることができます．

超伝導特性は負荷ひずみ下では損傷（超伝導フィラメントや超伝導コーティング層のクラッキング）が生じると著しく低下するため，特に酸化物超伝導複合材料では耐ひずみ特性の向上（クラッキングが生じるまでの負荷ひずみレベルを向上させる）は大きな課題の一つです．引張負荷ひずみ下では，５節で述べたように臨界電流がクラック形成で低下し始める試料ひずみは $\varepsilon_{f,l}$-ε_r であり，この値は圧縮（マイナス）の値である残留ひずみ ε_r を増加させることにより増加します．つまり耐ひずみ特性が向上します．酸化物超伝導相の $\varepsilon_{f,l}$ の値は Nb-Ti や Nb_3Sn のそれに比して低いため，耐ひずみ特性の改善には残留ひずみの制御は重要です．

残留ひずみは構成材間の線膨張係数の差により生じるので，線膨張係数の高い金属を酸化物超伝導テープに被覆すると超伝導相により高い圧縮残留ひずみを導入できます．図21は DyBCO（$DyBa_2Cu_3Oz$）コーテッドコンダクターに異なる体積率の銅を被覆した場合の相対臨界電流（I_c/I_{c0}）の負荷ひずみ依存性の測定例です．DyBCO は無損傷状態では負荷ひずみの増加と共にほぼ直線的に臨界電流が低下するので，ここでは，無損傷状態に比して99%の臨界電流を保持する限界のひずみを耐ひずみ特性とし，矢印で示しています．このようにして異なる銅体積率（V_{Cu}）で実験的に求めた耐ひずみ特性値（$\varepsilon_{T,t}$）とそのときの応力（耐応力特性値：$\sigma_{T,t}$）および解析計算した $\varepsilon_{T,t}$ と V_{Cu} の関係ならびに $\sigma_{T,t}$ と V_{Cu} の関係を図22に示します．予測通りに被覆銅の体積率の増加に伴い耐ひずみ特性は向上しています．一方実使用に際しては，特に高磁場では高いローレンツ力が働くので，耐応力特性も重要な因子です．耐ひずみ特性と耐応力特性は，一方が増加すると一方が低下する，いわゆるトレードオフの関係にあります．本研究結果は，臨界電流の耐ひずみ特性と耐応力特性とのトレードオフの関係のはじめての定量化例です．

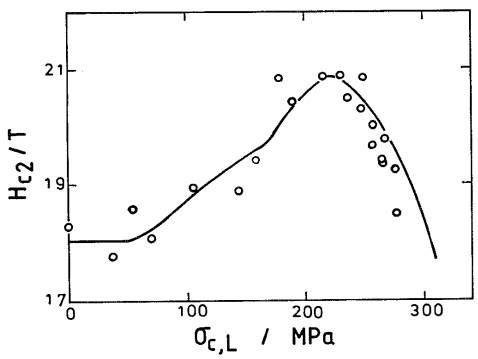


図20　Nb_3Sn 超伝導複合材における室温での応力負荷－除荷処理による応力残留ひずみ変化が 4.2 K での上部臨界磁場 H_{c2} に及ぼす影響．実線は予測計算結果，○は測定値を示す[10]．

お　わ　り　に

人類は，空を飛ぶ，快適な生活空間を造る，健康で長生きする，豊かな文化を楽しむといった古代では夢であったことを一定程度実現してきました．いずれも材料そして材料を組み立てた器具･装置･システムが無ければ実現しなかったものです．このなかで金属，ポリマー，セラミ

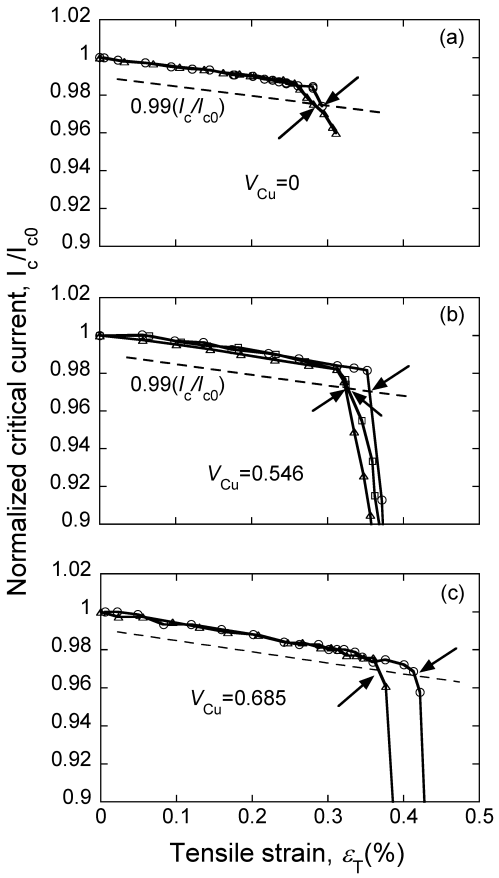


図21　DyBCO（$DyBa_2Cu_3O_x$）超伝導テープへの銅被覆による臨界電流の耐ひずみ特性（矢印で示した値）の最近の測定結果例．

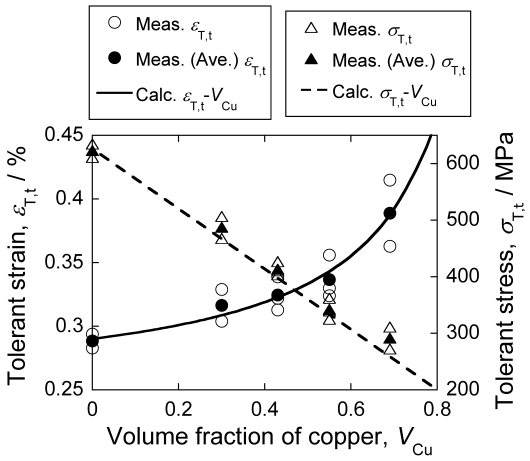


図22　DyBCOコーテッドコンダクターにおける銅被覆体積率の増加に伴う耐ひずみ特性と耐応力特性の変化．点線と実線は最近の計算結果．

ック，さらにそれらの複合材料まで，新規材料も数多く開発され，貢献してきました．しかし，新たに，環境･エネルギー･資源問題の緩和，真に安全な社会の構築，生体･福祉材料の開発など，人類が取り組むべき課題も多々出てきています．これら課題に応えるには，要求される機能を有する材料の開発は必須となっています．材料は工学全般の基盤です．材料研究の益々の発展を期待しています．

引　用　文　献

1) S. Ochiai, S. Kimura, M. Tanaka and M. Hojo: Materials Transactions, Vol.41, No.12, (2000) 100-107.
2) S. Ochiai: "Mechanical Properties of Metallic Composites", Marcel Dekker Inc., New York, (1994) pp.473-510.
3) S. Ochiai, K. Osamura and K. Abe: Z. Metallk., Vol.76, No.6, (1985) 402-408.
4) Ochiai, K. Hayashi and K. Osamura: Metall. Mater. Trans. A, Vol.25, No.2, (1994) 349-356.
5) S. Ochiai, S. Iwamoto, T. Tomida, T. Nakamura, H. Okuda, M. Tanaka and M. Hojo: Metall. Mater. Trans. A, Vol.36, No.7, (2005) 1807-1816.
6) S. Ochiai and M. Hojo: J. Mater. Sci., Vol.30,No.2, (1995) 509-513.
7) S. Iwamoto, S. Ochiai, H. Okuda and T. Inoue: ISIJ International, Vol.47, No.6, (2007) 930-934.
8) S. Ochiai, H. Okuda, M. Fujimoto, J.-K. Shin, M. Sugano, M. Hojo, K. Osamura, S. S. Oh and D. W. Ha: Supercond. Sci. Technol., Vol.25, No.5, (2012) 054016 (10pp).
9) S. Ochiai, H. Okuda M. Sugano, M. Hojo and K. Osamura: J. Appl. Phys., Vol.107, No.8, (2010) 083904 (9pp)
10) S. Ochiai, K. Osamura and K. Watanabe: J. Appl. Phys., Vol.74, No.1, (1993) 440-445.

大会記念講演

資源，環境，エネルギー危機の時代と材料技術への期待

足　立　芳　寛*

Expectations on materials engineering and science in the era of resource, environment, and energy crises.

by Yoshihiro ADACHI

1．はじめに：地球温暖化問題の現状

温室効果ガスの中で地球温暖化に対する影響が最も大きい二酸化炭素の濃度は，産業革命以前は 280 ppm であった．それが2010年の世界の平均濃度は前年と比べて 2.3 ppm 増え，389 ppm とされている[1]．この大気中の温室効果ガス濃度を安定化させるためには，人為的排出量を自然吸収量と同等の水準まで削減する必要がある．2000年から2005年の平均値で見ると，人為的排出量は72億炭素トンである一方，自然吸収量は31億炭素トンであり，人為的排出量が自然吸収量の 2 倍以上となっている．これにより，2000年から2005年では，大気中の二酸化炭素は，年平均 1.9 ppm の割合で増加しており，2010年には平均値以上に増加している．二酸化炭素の排出が主要な要因となって引き起こされる地球温暖化による影響の度合いは，温室効果ガスの安定化濃度と安定化のタイミングにより左右されるとされている[2]．例えば，最も早急に温室効果ガスの排出抑制を実施できるケースとして，温室効果ガス安定化濃度を CO_2 換算で 445-490 ppm とすると，産業革命前からの気温上昇が 2.0－2.4 度になると想定される．ただし，この場合，2050年の CO_2 排出量は，2000年比で 50～80% 削減しなければならない．現状の排出量の推移から考えて，いかに，この削減目標の実現が難しいことであるか容易に想像できよう．

2007年の温室効果ガス排出量は，世界全体で79億トン（炭素換算）である．この排出国の内訳をみると，中国が 21% と最も大きく，米国（20%），EU 旧15か国（11%），ロシア（5.5%），インド（4.6%），日本（4.3%）と続く．わが国の寄与は，世界全体でみると 4.3% もある，とも言えるが，半減したところで世界全体では 2% 程度しか削減されない，とも言えよう．また，今後の CO_2 排出量予測では，現在の排出量では途上国と先進国の排出量がほぼ同量であるものが，2050年には，途上国が先進国の 2 倍以上の排出量になると推計されている．CO_2 は，世界中のどこで排出されたかに依らず温室効果は同じであることを鑑みると，全体量に対する寄与率の大きな国，増加率の大きな国での削減が望まれる．また，今後の温室効果ガスの発生抑制に対しては，１つの国などの限られた地域を対象とした削減ではなく，地球規模で温室効果ガス発生を抑制することが重要である．

2．ライフサイクル思考と CO_2 排出量の削減

温室効果ガスの排出削減に向けた対策として，思想の異なる 2 つの方法がある．一方はフロントランナー方式，他方はキャップ・アンド・トレード方式である．前者は，エネルギーの使用の合理化に関する法律（トップランナー方式とも言う）において採用されている方式であり，環境性能が優れた技術を普及させ，さらに環境性能を高める技術開発を誘導する仕組みである．後者は，京都議定書のメカニズムにも採用されている方式であり，個別の対象に排出枠の制限（キャップ）を課す仕組みである．ただし，自社（自国）の取組みにより削減するよりも，他社（他国）の取組みの方が安価であれば，他社（他国）の削減分を排出権として買うこと（トレード）ができる仕組みも付与される．これにより，キャップが課せられた対象全体において，排出枠以内の排出量となることが見込まれる．どちらも温室効果ガスを削減する方策であり，相反するものではない．前者は環境効率の高い製品の普及を，後者はなるべくコストの低い取組みにより総量規制を達成することを狙っていると言えよう．

ここで，製品にはライフサイクルがあることを考えて

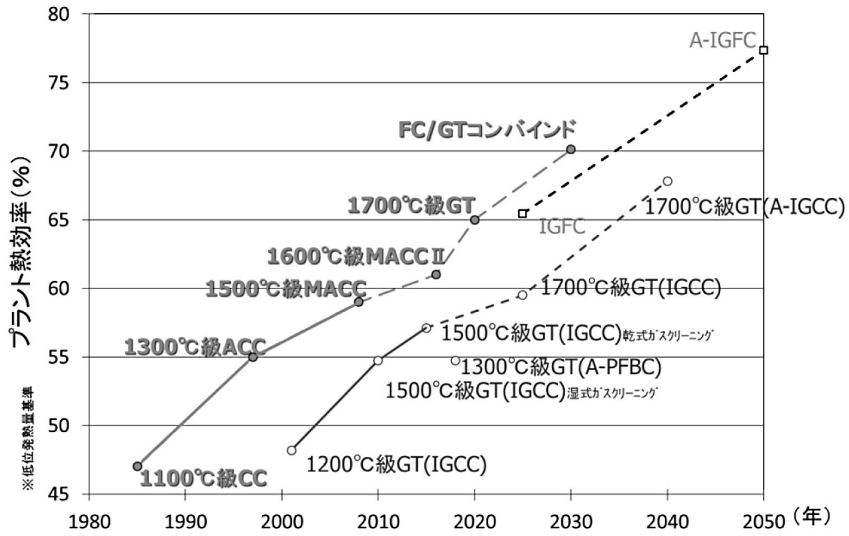
*東京大学大学院工学系研究科　マテリアル工学専攻　教授

欲しい. ライフサイクルの各段階を大雑把に区分すると，資源採掘，素材製造，加工，組立，使用（消費），廃棄物処理，リサイクル／埋立などと表現できる. 例えば，日本で生産した製品を，他国で消費する場合を考えてみよう. 京都議定書のように，国単位で計上する場合，その製品の組立段階までが日本における排出となり，使用以降は他国での排出と計上される. その製品が，他国の製品や従来の製品より省エネ性に優れており，それを実現するために製造により誘発される CO_2 が従来製品より多い場合，その製品を製造し使用することで，日本での排出量は増え，他国での排出量は削減できることになる. グローバル化が進んだ現在，製品はライフサイクルの各段階で国をまたぐことも多く，国単位での排出量勘定による削減と，地球全体での排出削減が一致しない場合もある. しかしながら，製品のライフサイクルを通した排出量が，従来製品よりも低減されるような製品は，それがどこで製造され，どこで消費されようとも，温室効果ガスの削減に寄与することは明白である. そのため，製品のライフサイクルを通した温室効果ガス発生を抑制することが重要である.

3.　素材による低炭素化貢献技術

わが国は，各産業における製造時の CO_2 排出量が世界で最も小さい技術を有する国の1つである. 世界における最高効率の技術（best practice）を用いると，化学，鉄鋼，セメント，紙パルプ，アルミニウム，その他製造業は，それぞれ15%，18%，33%，18%，8%，25% の CO_2 削減可能性を有する[3]. これは，CO_2 削減量に換算すると15.6億トンと見積もられ，日本における環境効率の高い製造技術を他国へ移転することにより，多くの CO_2 削減ポテンシャルを有することを意味している. 同様に，環境性能の高い製品やシステムについて，モータ，CHP（combined heat and power），蒸気システム，リサイクル，エネルギー回収の各システムにおいて，世界最高効率の技術（best practice）を世界全体に展開した場合，1年間でそれぞれ7.5，1.7，1.8，2.1，1.9億トンの CO_2 削減効果が見込まれる[3]. 日本の2010年度の総 CO_2 排出量が12.6億トンである[4]ことを考えると，トップランナーである日本の技術が，いかに多くの削減ポテンシャルを有するかが分かる. 他の例では，日本の石炭火力発電における高いエネルギー効率の技術が，米国，中国，インドの3か国の石炭火力発電すべてに導入されたことを想定すると，石炭火力発電からの年間の CO_2 排出量が，13億トン削減可能と試算されている. これは，日本の年間の CO_2 排出量に匹敵する規模である. 1章で述べたように，地球規模で排出削減する必要があることを考えると，日本の環境技術を世界に普及することが，大きなポテンシャルを有する温暖化対策であることがわかる.

翻って，このような高効率発電を支える技術を見てみると，高効率化は，タービン入口温度の上昇により実現している（図1）. この温度の上昇の裏には，高耐熱性材料の開発がある. 超合金タービンブレードは，普通鋳造による多結晶から，一方向凝固による柱結晶，単結晶凝固による単結晶へと技術が進むことで，耐熱性を増してきてい



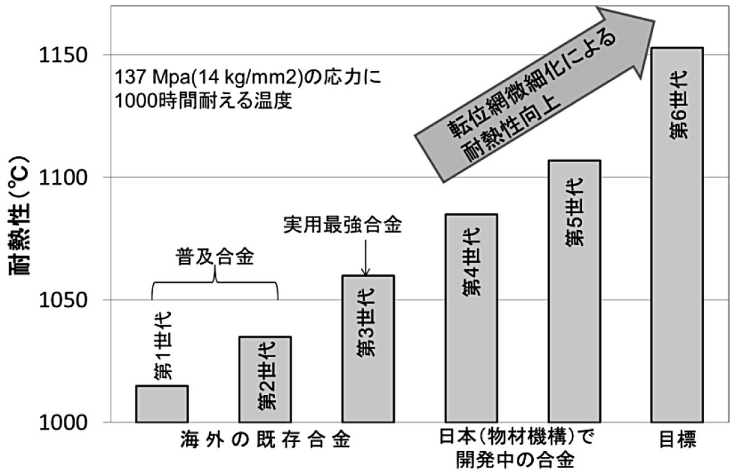
Clean Coal Technologies in Japan, Cool-earth ロードマップ，東京電力資料を元に著者ら作成

図1　ガス火力発電における熱効率の変遷と2050年までの予測

る．さらには，単結晶超合金のミクロ構造界面の転位網を細かくする合金設計（成分調整）により耐熱性の向上が図られている[5, 6]．材料技術の発展が寄与する温室効果ガス削減ポテンシャルは，膨大であることがうかがえる．

4．素材開発における資源制約

前章で紹介したタービン材料は，Ni 基合金で，Ni (ベース)-Co-Cr-Mo-W-Al-Ta-(Re-Ru) 合金などがある[5]が，果たしてこれら添加元素は，今後も安定的に供給され続けるであろうか．中国におけるレアアースの輸出規制以来，わが国でも資源セキュリティーということが活発に論じられるようになってきた．表１に挙げただけでも，レアアースが供給障害になれば，様々な製品の生産に影響することが分かろう．材料の成分を設計するに際しては，このような資源面も考慮することが望まれよう．また，レアアースが使用された製品が廃棄物となった後に，二次原料として回収する仕組みの構築，ならびに経済性に見合うリサイクル技術の開発が，供給障害に対する方策として挙げられる．ただし，使用済み製品からのリサイクルの効果は，各元素のライフサイクルを通したマテリアルフローを“見える化”して，確認する必要があろう．このような分野は，産業エコロジー（industrial ecology）と呼ばれ，物質フロー分析（material flow analysis: MFA）として研究が進められている[7]．その中で例えば，レアメタルであるインジウムなどは，使用済み製品から回収できる量に比べ，２桁多い量を採掘，精錬段階でロスし，１桁多い量を加工時にもロスしていることが分かっている[8]．このような元素では，採掘，精錬，製造時の収率を上げる技術の



文献５，６より著者ら作成

図２　発電用耐熱材料における耐熱性の変遷と目標値

表１　レアアースの代表的な用途

	用途
セリウム	ハードディスク基板等用研磨剤、自動車用排ガス触媒
ランタン	光学ガラス
ネオジム・ジスプロシウム	ハイブリット自動車や電気自動車等のモーター用磁石
ミッシュメタル	ハイブリット自動車等用ニッケル水素電池
イットリウム	蛍光体（赤）、YAG レーザー

方が望まれよう．

5.　素材の低炭素化貢献量の評価

4章で話は資源問題に移ってしまったが，ここで再び温暖化対策に話を戻そう．2章で言及したように，製品のライフサイクルにおいて環境効率の高い製品を構成する素材は，生産時に従来製品以上の温室効果ガスを排出している場合も少なくない[9]．これを概念図で示したものが図3である．製品ライフサイクルの合計では，削減している製品であるが，生産時だけ切り出すと増加しているように見える．これに対して，企業ごとや地域ごとの温室効果ガス排出制限（キャップ）を設けてしまうと，このような高効率化を支える生産技術が実施されず，さらには開発するインセンティブすらなくなってしまうことが危惧される．これでは，世界全体でのCO_2削減との目標に対して，本末転倒である．

そこで，1つの方策として，生産時に排出量が増加しても，後のライフステージにて削減しているのであれば，その削減効果のうち一部を，生産事業者に配分することが考えられる．平成24年度から，この思想が施策として，川崎市で具現化しつつある．筆者は，かわさき原則（A-A doctrine）として，温暖化対策における基本原則を以下の2点に集約した．

■ 世界規模での低炭素化に大きく貢献
■ 日本の保有するスマート・コンビナート製品や低炭素化技術を世界に輸出する

これに基づき，（仮称）川崎メカニズムという施策が構築されている．これは，市内企業の優れた環境技術により，ライフサイクル全体を考慮した地球規模での温室効果ガスの削減に貢献するため，世界に先駆け，市域外の温室効果ガスの削減貢献量をライフサイクルアセスメント（life cycle assessment: LCA）により算定・評価し，“見える化”する制度である．

具体的な事例として，自動車の軽量化に供されるハイテン（高強度鋼）を挙げよう．強度が高くない鋼材を用いた場合をベースラインとし，50%ハイテン化されたときを想定すると，軽量化により図4の使用段階に示すような温室効果ガス削減効果があると試算されている[10]．一方で，同じく図4に示すように，製造時のプロセス変化によって，生産段階での温室効果ガスの増加が見られる．この増エネ（省エネの対義語として）は，一次的には製鋼工程の電力消費，冷延工程の燃料消費，表面処理工程のエネルギー（電力，燃料等）消費の増加が要因となる．さらに，ハイテン化による板厚の減少は，熱延工程，冷延工程の生産性の低下を招き，生産量あたりの電力や燃料の消費が増加するという副次的なエネルギー増加も引き起こす．ただし，高強度化により消費される鋼材量が減少するため，原料調達と輸送にかかるエネルギー消費が減少することになる．このようなハイテン化による各ライフステージでの増減を加味すると，ライフサイクル全体では4.0%の削減効果が見込まれる．これは，使用段階の温室効果ガス排出量が支配的であることが一因である．

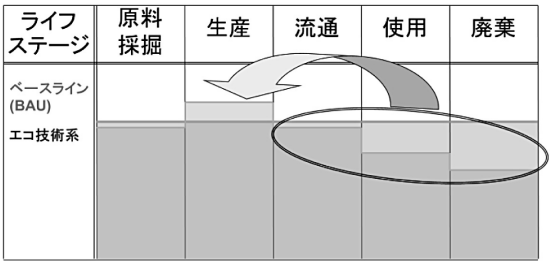


図3　高い環境特性を持つ製品におけるライフサイクルでの温室効果ガス排出量変化模式図

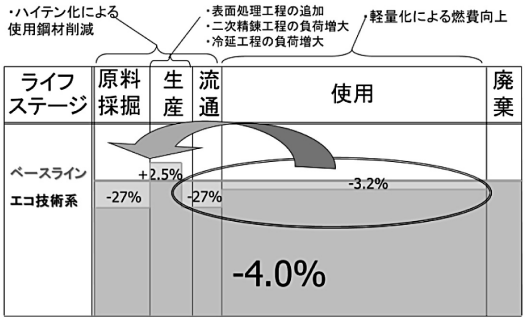


図4　自動車のハイテン化によるライフサイクルでの温室効果ガス排出量変化

図4に大きな矢印で示したように，この使用時の貢献を下支えするために増エネした素材製造に，この削減効果を配分しようというのが，川崎メカニズムのコンセプトである．

6.　さ　い　ご　に

筆者は，大学にて環境を“見える化”するための評価技術の研究を進めてきた．環境を見える化した先には，持続可能な発展に向けた社会のグランドデザインがアウトプットとして望まれている．川崎メカニズムは，その好例であり，“見える化”から実際に社会をデザインしなければいけない時代に差し掛かっている．

本稿で見て来たように，高い環境効率を支える技術をひも解くと，材料技術の寄与は非常に大きい．これからの持続可能な発展は，この材料技術のさらなる進展がなければ実現しないと考えられる．環境の世紀と言われる21世紀に，材料技術がますます発展し，持続可能な社会の形成が実現されることを願って，本稿のまとめとしたい．

[1] 気象庁ホームページ：http://ds.data.jma.go.jp/ghg/

kanshi/ghgp/21co2.html, 2012/7/11
[2] Intergovernmental panel for climate change, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.): IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. IPCC, Geneva, Switzerland. (2007) pp 104 (available at http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_synthesis_report.htm)
[3] IEA, Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions (Available at http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/tracking_emissions.pdf)
[4] 環境省，2012：2010年度（平成22年度）の温室効果ガス排出量（確定値）について（available at http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2010gaiyo.pdf）
[5] 原田広史，次世代超合金開発～航空ニッポン復活を願って～．科学技術政策研究所シンポジウム　近未来への招待状～ナイスステップな研究者2009からのメッセージ～ 2010.4.22（available at www.nistep.go.jp/conference/nt100422/pdf/05harada.pdf）
[6] 小林敏治，原田広史：ジェットエンジンおよび発電ガスタービン用動翼材の開発. 未来技術 11(10). 47-53
[7] 足立芳寛，松野泰也，醍醐市朗：マテリアル環境工学，東大出版会，2010
[8] 吉村彰大　醍醐市朗　松野泰也: 鉱石から始まるインジウムの世界における物質フローの構築，日本金属学会誌，75(9), 493-501, 2011
[9] 低 CO2 川崎ブランド事業ホームページ：http://www.k-co2brand.com/products/index.html
[10] 小川芳樹，工藤拓毅，太田完治：LCA 的視点からみた鉄鋼製品の社会における省エネルギー貢献に係る調査各論 3．自動車（高強度鋼板），日本エネルギー経済研究所ホームページ，2002（available at http://eneken.ieej.or.jp/data/pdf/465.pdf）

談　話　室

岩石のき裂に関する研究

奈　良　禎　太*

Study of Crack in Rock

by Yoshitaka NARA

1. はじめに

平成23年4月に社会基盤工学専攻資源工学講座地殻開発工学分野（石田毅教授）の助教に着任いたしました奈良禎太（ならよしたか）と申します．この場を借りまして，ご挨拶申し上げます．これまでの経歴を述べますと，平成11年3月に北海道大学工学部資源開発工学科を卒業後，北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻修士課程および博士後期課程へ進学し，金子勝比古教授のご指導の下，平成16年3月に博士（工学）の学位を取得いたしました．その後，平成16年4月から平成20年3月まで北海道大学でポスドク研究員として在籍し，平成20年4月から平成23年3月まで日本学術振興会特別研究員（学振PD）として北海道大学に所属いたしました．学振PDとして活動している際に，英国・ロンドン大学ユニバーシティーカレッジに1年半ほど留学し，英国にて研究活動を行う機会がありました．

北海道大学在籍時には，主として岩石のき裂進展に関する研究を行いました．ロンドン大学においては，き裂の閉塞が岩石の透水特性に及ぼす影響について研究を行いました．つまり，「き裂」に関して研究を進めてまいりました．本稿では，これまでの研究に関する主な成果を述べたいと思います．

2. 岩石のき裂進展に関する研究

岩石のき裂進展に関する研究は，学部生の頃から始めたものであります．学部生の頃には様々な講義を受けましたが，その中で「固体力学」や「材料力学」に最も興味がありました．学部4年生の時に所属した研究室において示された卒論テーマの中で，これらに関連性の深い「破壊力学」の研究があり，それを選択したことが，岩石のき裂進展に関する研究を始めたきっかけであります．

地下発電所や石油地下備蓄空洞，放射性廃棄物地下処分施設などの岩盤構造物には，長期にわたる安定性が要求されます．このため，岩石の破壊に関して十分な情報を収集しておく必要があります．岩石の破壊を十分に理解する上では，破壊じん性や，低応力下でゆっくりとき裂が進展する「サブクリティカルき裂進展」の研究は極めて重要といえます．

岩石のサブクリティカルき裂進展については，国内外でこれまでに多くの研究が行われてきました[1]．既往の研究では，岩石のサブクリティカルき裂進展には水が大きな影響を及ぼし，水中においてき裂進展速度が極めて高くなることが示されています[2]．一方で，温度と相対湿度の両方を制御した条件下での計測は行われておらず，温度と相対湿度がき裂進展に及ぼす影響が不明でありました．そこで，温度と相対湿度の両方を制御した環境下でサブクリティカルき裂進展測定を行い，温度や相対湿度が岩石のき裂進展速度に及ぼす影響を調べました．特にここでは，相対湿度が及ぼす影響について述べたいと思います．

試験方法として，定変位ダブルトーション（Double Torsion，以下DT）試験法を用いました[3]．DT試験法では，長方形断面の薄板状の供試体が用いられます．また，き裂を供試体の中央部に進展させることを目的として，岩石においては，四角形断面のガイド溝が供試体の中央部に形成されるのが一般的です[4]．用いた試験装置を図1に示します．この装置では，試験装置本体はレベル調整台の上に設置しています．装置本体の下面プレートとレベル調整台の中央部に隙間を設けているため，デジタルマイクロスコープによって，供試体の下側からき裂を観察することが可能です．試験装置は恒温室の中に設置し，温

*京都大学大学院工学研究科　社会基盤工学専攻　助教

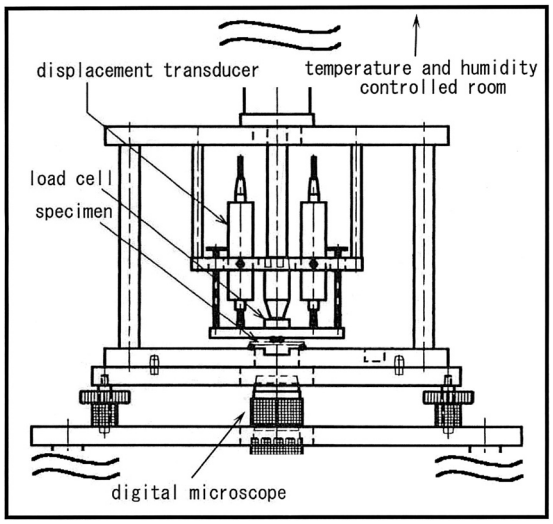


図1 ダブルトーション試験装置の概要図

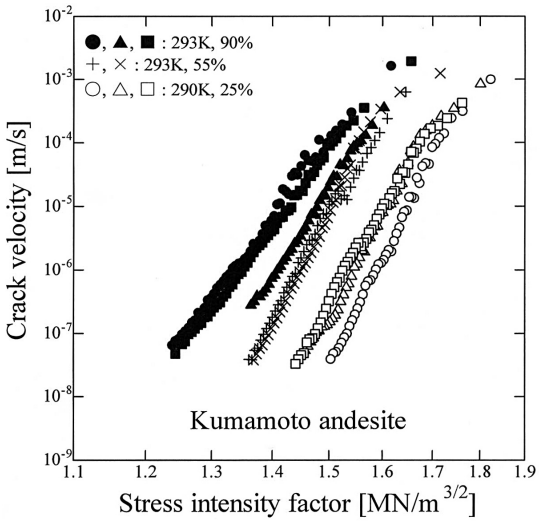


図2 熊本安山岩で得られたき裂進展速度と応力拡大係数の関係[6]

度・湿度の制御系および計測系は，恒温室外に設置しました．この恒温室中では，試験中の温度は 283～353 K（10～80℃）の範囲内で ±0.1 K の誤差で制御可能であり，相対湿度は 40～90% で ±1% の誤差で制御可能です．

試験結果より，き裂進展速度に及ぼす相対湿度の影響は，広く知られていた応力腐食理論[5]から予測されるものよりもはるかに大きいことが示されました．温度一定の条件下で相対湿度が 3 ～ 4 倍上昇すると，火成岩では 1 ～ 4 オーダーき裂進展速度が上昇しました（図 2 参照）[6]．一方，スメクタイトのような膨潤性の粘土鉱物を含む砂岩においては，9 ～10オーダーもの速度上昇が生じることが示され，膨潤性の粘土鉱物の存在が湿度上昇に伴うき裂進展速度の上昇に大きく影響していることが示されました（図 3 参照）[7]．ゆえに，岩石および岩盤構造物の長期安定性には，周辺環境の湿度が大きく影響し，低湿環境下が構造物の長寿命化に望ましいと結論づけられます．

また，花崗岩を用いた試験により，き裂進展速度に異方性があることも明らかにしました[8]．特に，き裂進展が花崗岩の「目」[9]に沿って生じる場合，き裂進展速度が相対的に高くなることが示されました．また，目に沿ったき裂進展の場合，き裂経路が平滑になることも示されました[10]．

この試験方法は，岩石のほかセメント系材料にも適用しました．特に，株式会社太平洋コンサルタントとの共同研究で，高強度高緻密コンクリートでのサブクリティカルき裂進展測定を基にした長期強度の理論評価より，岩石とセメント系材料の寿命に及ぼす周辺環境の影響を調べました[11]．さらに，サブクリティカルき裂進展のみならず，破壊じん性の測定にも応用しており，岩石の破壊じん性に及ぼす相対湿度の影響を明らかにしました[12]．

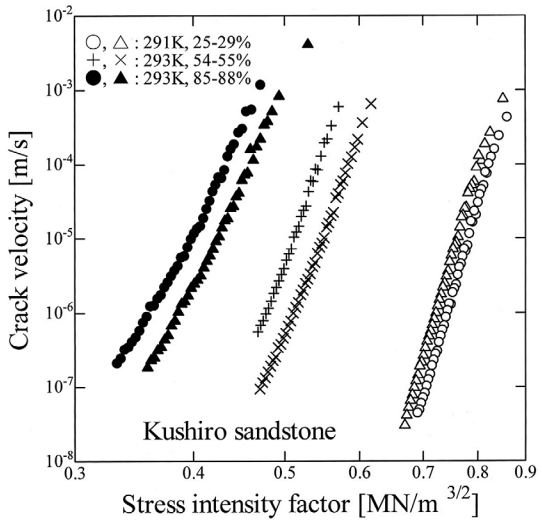


図3 釧路砂岩で得られたき裂進展速度と応力拡大係数の関係[7]

この一連の研究の成果として，資源・素材学会第31回奨励賞および，文献 6) と文献 7) において平成23年度岩の力学連合会論文賞を頂くことができました．き裂進展に関する研究は，現在も私の研究活動の中心となっております．

3. 岩石のき裂閉塞に関する研究

岩石のき裂閉塞に関する研究は，ロンドン大学で行いました．北大・金子研究室在籍時には極めて有意義な時

間を過ごすことができましたが，その一方で，異なる環境での研究生活にも興味が出てまいりました．特に，国際会議に参加するようになった博士後期課程在籍時より，海外での研究活動に興味を持つようになりました．前述のとおり，北大在籍時には主に岩石のき裂進展に関する研究を行っていましたが，その際に良く参考にしていたのが，B. K. Atkinson や P. G. Meredith らの研究の論文でした[1, 13, 14]．彼らの論文を読みながら，「現在はどのような研究室でどんな研究を行っているのか？」ということに興味がわいてきました．そこで，国際会議に参加した際にロンドン大学に在籍する Meredith 教授を訪問することにより，彼との面識を持ちました．見ず知らずの日本人の訪問であったにもかかわらず，大変快く迎えて頂き，研究室を親切に案内して頂けましたので，大変ありがたく思いました．また，研究室も大変良い設備がそろった素晴らしいところであったので，チャンスがあればぜひとも留学し，そこで研究を行いたいと思うようになりました．Meredith 教授の研究室とは特別な繋がりがなかったため，自分で何らかの機会を得るしか手がなかったのですが，博士後期課程修了後数年間の北大ポスドク研究員としての活動の後，平成20年度日本学術振興会特別研究員に採用され，晴れて１年半のロンドン大学滞在の機会を得ることができました．

研究内容としては，き裂の閉塞に関することを選びました．これは，Meredith 教授の研究室に圧力下での試験を行う装置が揃っており，圧力下でのき裂閉塞に関する研究を行うのに適していたことが理由の一つです．また，き裂が閉塞すると一般に岩石の遮蔽性が高められますが，工学や自然現象に関する様々な問題において岩石の遮蔽性に関する情報が重要であるため，き裂の閉塞に関する研究に興味があったということも理由として挙げられます．

例えば，放射性廃棄物地層処分においては，岩盤の遮蔽性能が極めて重要ですので，岩石中のき裂や空隙の分布および，岩石の透水性を調べることが不可欠です．さらに，岩石の物理的性質や透水特性は，火山活動や地震のような自然災害の理解においても不可欠な情報であります．

岩石中の水はき裂・空隙のネットワーク中を移動し，さらにはそこに蓄えられることを考えると，き裂や空隙の分布に関する情報は，地下環境下での流体の移動現象の理解において不可欠です．特に，水の流れを抑制することを考える場合，き裂や空隙の閉塞について調べることが重要です．そこで，岩石の透水特性と弾性波速度に及ぼす圧力の影響を調べることとしました．特に，静水圧下で透水係数と弾性波速度を測定することにより，き裂や空隙の閉塞が透水性や弾性波伝播特性に及ぼす影響を調べました．

岩石試料として，き裂の影響を詳しく調べるために，インタクトな状態では先在微視き裂をほとんど含まないア

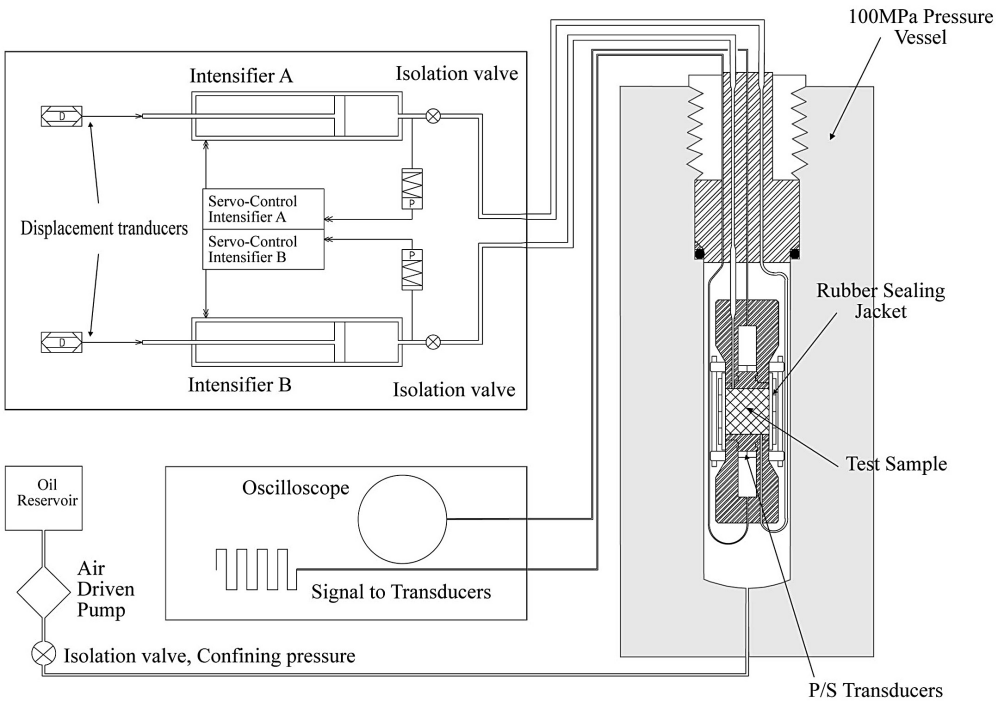


図４　透水試験装置の概要図[15]

イスランド産の玄武岩(Seljadur basalt)を用いました.特に,インタクトな供試体,圧裂引張試験を用いて巨視き裂を導入した供試体,加熱により微視き裂を導入した供試体を測定に用いることによって,き裂が透水性や弾性波速度に及ぼす影響を調べました.

また,試験装置には,定水位法による測定ができる透水試験装置を用いました.図4に装置の概要図を示します.この装置には,P波速度とS波速度測定用のPZT振動子が備えられているため,超音波パルス透過法により岩石供試体の上端から下端へ進行する弾性波速度も同時に測定できます.S波については,巨視き裂面に垂直に振動する速度を測定しました.

図5に玄武岩において得られた透水試験の結果を示します[15].この図より,巨視き裂を導入した場合(SB(3F))では,インタクトな場合(SB(I))よりも透水係数がはるかに大きいことがわかります.これは,巨視き裂の導入による透水係数の増大と考えられます.また,巨視き裂を導入せず,微視き裂のみを導入した場合(SB(800))でも,インタクトな場合よりも透水係数が高くなることから,微視き裂の導入も透水性を増大させると考えられます.さらに,全てのケースにおいて,圧力の上昇に伴い透水係数が低下することがわかります.特に,巨視き裂のみを導入したSB(3F)において圧力上昇に伴う透水係数の低下が顕著であり,これに微視き裂を導入した場合(SB(MM))は,圧力上昇に対する透水係数の低下の程度は緩やかになることが示されています.

圧力の上昇に伴う透水係数の低下は,き裂の閉塞を示すものと考えられます.巨視き裂と微視き裂の両方を導入したSB(800)での結果を調べると,透水係数は,圧力が低い場合は巨視き裂のみを導入したSB(3F)とほぼ等しくなります.ただし,圧力が高くなるにつれて微視き裂のみを導入したSB(800)に近くなり,有効封圧90 MPaでは同じオーダーとなります.このことから,き裂の導入に伴う透水性の上昇は,低圧側では巨視き裂の影響が支配的であるものの,圧力の上昇に伴いその影響は小さくなり,反対に微視き裂の影響が高圧側でより大きくなると考えられます.すなわち,アスペクト比の低い巨視き裂は圧力の上昇によって容易に閉塞し,透水性の増大に及ぼす影響が小さくなるものの,アスペクト比の高い微視き裂は閉塞しにくく,圧力が高い場合も多くが開いた状態にあると考えられます.

続いて,弾性波速度測定の結果について示します[15].図6と図7にそれぞれ,静水圧下におけるP波速度とS波速度を示します.これらの図より,弾性波速度は圧力の上昇に伴い増加することがわかります.また,P波速度とS波速度ともに,微視き裂を導入した場合に顕著な低下が認められました.さらに,巨視き裂面に垂直に振動するS波速度は,インタクトな岩石よりも低くなることが示されました.ただし,巨視き裂を含む供試体SB(3F)とSB(MM)において,有効封圧が40 MPa未満の場合,S波の到達を検出することができませんでした.

圧力の上昇に伴う弾性波速度の増加は,き裂の閉塞を

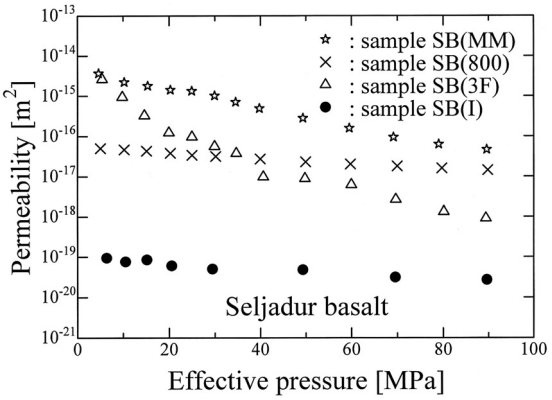


図5 玄武岩での静水圧下における透水係数の変化[15]

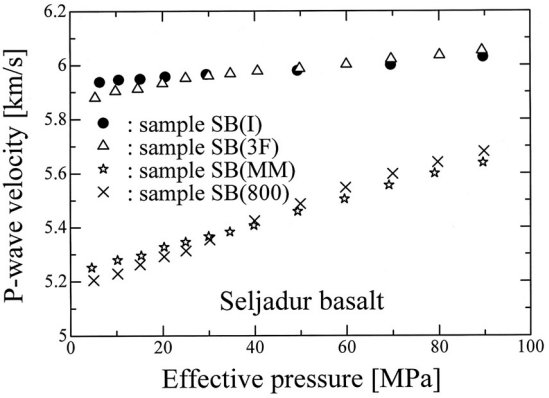


図6 玄武岩での静水圧下におけるP波速度の変化[15]

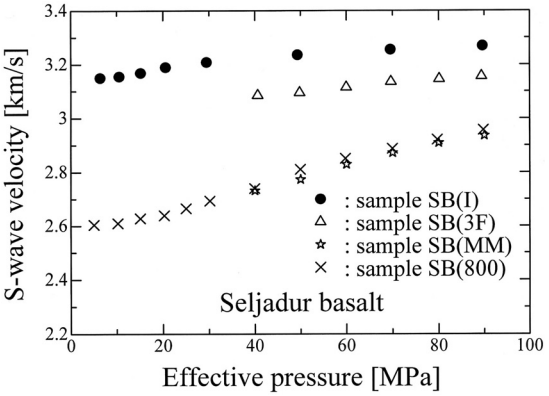


図7 玄武岩での静水圧下におけるS波速度の変化[15]

示すものです．したがって，弾性波速度測定の結果からも，圧力下においてき裂が閉塞することがわかります．ただし，弾性波速度の変化は数パーセント程度であるのに対し，透水係数の変化は，最も小さい場合でも3倍程度で，最も大きい場合は3～4オーダーとなりますので，き裂の閉塞の影響は透水性により大きく表れると考えられます．

上述のような研究が，ロンドン大学滞在時に行った研究であります．1年半ほどの限られた期間でありましたが，玄武岩のような緻密な岩石だけでなく，多孔質な砂岩を用いての試験も行うことができ[14]，十分な実験の機会を与えて頂けたと思っております．ロンドン滞在中に上述の透水試験の結果に興味を示しているイギリス人研究者に会うことができ，ロンドンを離れたこれからも，海外とのコラボレーションという形でこの研究を続けることができそうです．さらに，前に述べたき裂進展の研究結果に興味を示しているイギリス人研究者とも出会うことができ，き裂進展に関する研究も海外とのコラボレーションを進められそうであります．これらのコラボレーションについては，現在のところまだ不確定な部分もあるのですが，ロンドン大学にて研究活動を行うことによって，自分自身の研究成果を挙げるだけでなく，将来的に続けられそうな国際的な繋がりを築くことができ，極めて貴重な経験を積むことができたと思っています．

4. おわりに

私のこれまでの研究は，京都大学資源工学科出身の先生方に助けて頂きながら進めることができたと思っております．北海道大学時代の指導教官であった金子勝比古先生には，研究全般において大変親身にご指導頂きました．金子先生にご指導いただき，研究環境をしっかりと整えて頂けたことによって，上述の様々な研究成果が得られたと思っております．また，私が北大修士課程の学生であった当時，山口大学に在籍されていた佐野修先生には，き裂進展測定のための試験装置を製作する際に貴重な助言を頂きましたが，それがその後の研究の発展に大きく役立ちました．佐野先生にはその後，博士論文の副査もご担当いただきました．私が北大博士後期課程に進学した当時，熊本大学に在籍されていた小池克明先生には，き裂経路の画像処理に関する研究の関係で2週間熊大の研究室に滞在させて頂くなど，大変お世話になりました．これら多くの貴重なご指導およびご助言に対し，心から謝意を表したいと思います．また，これからも研究活動に邁進し，さらに学生への教育にも励みたいと考えておりますので，皆様からのご指導・ご鞭撻のほど，よろしくお願いします．

参考文献

1) B. K. Atkinson and P. G. Meredith: Fracture mechanics of rock, edited by B. K. Atkinson, (Academic press, London, 1987), pp.111-166.
2) T. Waza, K. Kurita and H. Mizutani: Tectonophys., **67** (1980), 25-34.
3) D. P. Williams and A. G. Evans: J. Test. Eval., **1** (1973), 264-270.
4) Y. Nara and K. Kaneko: Int. J. Rock Mech. Min. Sci., **42** (2005), 521-530.
5) S. M. Wiederhorn, E. R. Fuller Jr. and R. Thomson: Met. Sci., **14** (1980), 450-458.
6) Y. Nara, N. Hiroyoshi, T. Yoneda and K. Kaneko: Int. J. Rock Mech. Min. Sci., **47** (2010), 640-646.
7) Y. Nara, K. Morimoto, T. Yoneda, N. Hiroyoshi and K. Kaneko: Int. J. Solids Struct., **48** (2011), 1130-1140.
8) Y. Nara and K. Kaneko: Int. J. Rock Mech. Min. Sci., **43** (2006), 437-453.
9) 工藤洋三, 佐野修: 地質ニュース, **470** (1993), 36-45.
10) Y. Nara, K. Koike, T. Yoneda and K. Kaneko: Int. J. Rock Mech. Min. Sci., **43** (2006), 1256-1261.
11) Y. Nara, M. Takada, D. Mori, H. Owada, T. Yoneda and K. Kaneko: Int. J. Fract., **164** (2010), 57-71.
12) Y. Nara, K. Morimoto, N. Hiroyoshi, T. Yoneda. K. Kaneko and P. M. Benson: Int. J. Solids Struct., **49** (2012), 2471-2481.
13) B. K. Atkinson: J. Geophys. Res., **89** (1984), 4077-4114.
14) P. G. Meredith and B. K. Atkinson: Phys. Earth Planet. Inter., **39** (1985), 33-51.
15) Y. Nara, P. G. Meredith, T. Yoneda and K. Kaneko: Tectonophys., **503** (2011), 52-59.
16) 奈良禎太，中林亮，米田哲朗，金子勝比古，P. G. Meredith：材料，**61** (2012), 214-221.

談　話　室

山岳トンネルの路盤隆起とその対策工の効果に関する研究

嶋　本　敬　介*

Study on the Effect of Countermeasures or Heaving of Mountain Tunnels

by Keisuke SHIMAMOTO

はじめに

平成23年１月１日付で京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻資源工学講座計測評価工学分野の助教に着任いたしました，嶋本敬介と申します．

私は平成19年３月に，朝倉俊弘教授，塚田和彦准教授のご指導の下，修士課程を修了し，公益財団法人鉄道総合技術研究所に入所いたしました．同研究所ではトンネル研究室に所属し，鉄道トンネルが直面している問題を中心に検討をしておりました．そして平成23年１月１日付で京都大学に着任となりました．現在は，鉄道総合技術研究所に居た経験を活かし，山岳トンネルの設計，施工，維持管理の中で発生する種々の問題について，実験や解析により検討しています．今回はその中でも，供用中のトンネルにおける路盤隆起とその補強工に関する研究について一部を紹介させていただきます．

路盤隆起現象のメカニズム

トンネルを掘削すると，トンネル周辺地山はトンネルの内側に向けて押出します．特に，地山の応力状態に対して，地山の強度が小さい場合には塑性変形を伴って大きな押出しが発生することがあります．路盤部ではこの押出しが隆起として現れることとなります．この路盤隆起およびその補強工に関する研究は，以前は炭鉱の坑道維持の観点からいくつかなされてきましたが，近年では，鉄道や道路のトンネルで，トンネル供用後に路盤隆起が発生する事例が多く報告されています．図１に路盤隆起が発生した10本の鉄道，道路のトンネルの路盤隆起計測開始からの経過年と路盤隆起量の関係を示します．これらは全て，対策工が実施されるまでの計測データですが，これより，時間の経過とともに長期にわたって緩慢・線形的に隆起が継続する場合が多いことが分かります．

この路盤隆起のメカニズムとして，大きく分ければスクイージング（地山の塑性化に伴う押出し）とスウェリング（吸水膨張）が考えられます．スクイージングとスウェリングによる路盤隆起のメカニズムの模式図を図２に示します．

スクイージングによる路盤隆起は，地山強度比（地山の

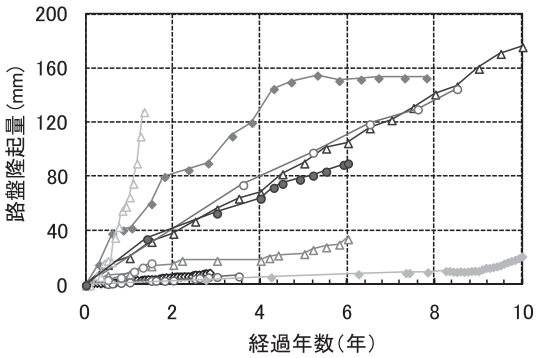


図１　対策前の路盤隆起の経時変化

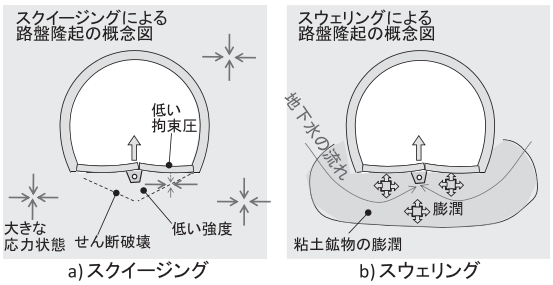


図２　想定される路盤隆起メカニズム

*京都大学大学院工学研究科　社会基盤工学専攻　助教

一軸圧縮強度に対する土被り圧の比）が小さい場合，特に拘束圧の小さい路盤部において水平方向応力に対して鉛直方向応力が小さくなり，すなわち路盤部において軸差応力が大きくなるため塑性化し隆起が発生します．

スウェリングによる路盤隆起は，トンネル周辺の地下水がトンネルに向けて流れ，山岳トンネルの場合，排水管のある路盤部に地下水が集まりやすいために路盤部に存在する膨張性粘土鉱物が吸水し膨張することで発生します．吸水膨張は軟岩に見られる性質で，軟岩中に含まれる膨張性粘土鉱物の吸水による底面間隔（結晶の底面同士の間隔）の拡大が主な原因です．

特に図1に示したように供用開始後に徐々に進行する路盤隆起については，トンネル掘削に伴う応力状態や地下水環境の変化によりスレーキングやスウェリングの性質が発揮されやすい状態となることが主因であると考えられます．スレーキングやスウェリングが発生すれば，トンネル周辺地山の強度が徐々に低下し，地山が塑性化し，保持できなくなった応力が内空に押し出します．すなわちスクイージングが経時的に発生し続けるということになります．

さらに，その他の路盤隆起要因としては構造上の問題も考えられます．トンネルは路盤部にインバート，すなわち逆アーチ形状の底盤があれば剛性が各段に向上し，路盤隆起も発生しにくくなります．近年ではいくつかの供用開始後の路盤隆起事例を受け，インバートの設置基準が昔と比べて厳しくなってきてはいますが，古いトンネルでは長期安定性が見込めない地山でもインバートが無いケースも多く見られます．インバートがない場合，あるいはあっても曲率が十分ではない場合には，アーチ部と比較して力学的に弱い路盤部で変状が発生しやすいと考えられます．また，インバートと側壁接合部の不具合や，トンネル掘削時の地山の変位が十分に収束していない状態でインバートコンクリートを打設し余力が不十分な状態で供用開始を迎える場合といったトンネル建設時の要因も，路盤隆起に影響を与えると考えられます．

路盤隆起を生じたトンネルの再現解析

実際に路盤隆起を生じたトンネルについて，その変状の再現解析を実施しました[1]．解析対象としたAトンネルはNATMによって建設された新幹線複線断面のトンネルで，供用開始後に40 m弦で最大15 mm/年の軌道隆起が確認されており，供用開始10年後にロックボルトによる対策工が施工され，路盤隆起速度は数mm/年に抑制されています．変状区間の土被りは200 m程度であり，地質は，火山活動により堆積した凝灰岩・凝灰角礫岩・火山角礫岩を主体として安山岩が貫入する複雑な構造となっています．

図3に解析モデルを示します．路盤隆起変状の表現手法として，地山の強度を低下させて，トンネルや周辺地山の変形を表現する「地山劣化モデル」を用いました．図4に地山劣化モデルの概念図を示します．地山の強度を（c_0, ϕ_0）から（c_1, ϕ_1）に低下させると，応力状態が破壊包絡線に近いトンネル近傍の要素から塑性化します．その時，塑性ひずみが発生しトンネル内空に向けて押出しが発生します．すなわち，前節で説明したような，スクイージング現象を表現していることになります．解析は，陽解法有限差分法コードであるFLACを使用しました．FLACは支配方程式に運動方程式を採用しており，一般の有限要素法と比較して，大変形の問題を得意としています．なお，FLACにおいては混合離散化法[2]と呼ばれる独自の離散化手法により，一般的な差分法のイメージである規則的な差分格子に縛られることなく，自由な形状の要素を使用することができます．

地山劣化モデルでは，地山の強度低下を時間の関数として定義することにより解析結果の評価に時間軸を導入しています．今回は，強度定数として地山の粘着力のみが低下するとして，その強度低下を式(1)で表現しました．

$$c(t)=c_0\cdot e^{-at} \qquad (1)$$

ここで，$c(t)$は強度低下開始からt年経過したときの粘

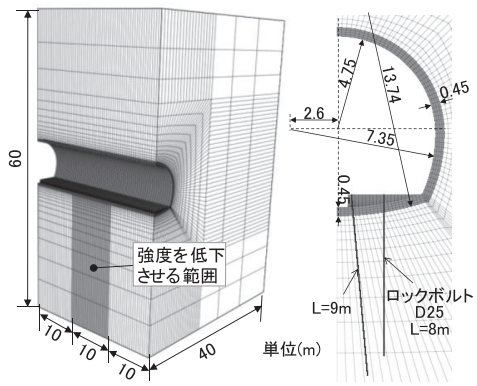


図3　解析モデル

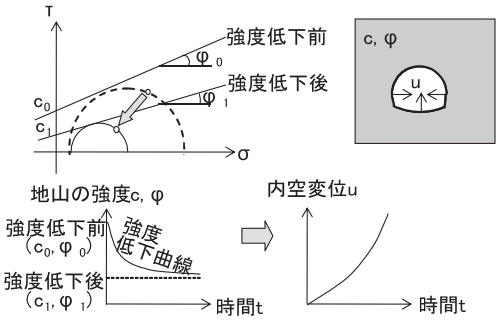


図4　地山劣化モデルにおける変状の表現

着力，c_0 は初期の粘着力，a は定数（強度低下速度係数）です．地山の粘着力 c は20年間で 2.0 MPa から最終強度 c_r まで低下させることとしました．最終強度 c_r と強度低下速度係数 a についてはそれらをパラメータとして試行錯誤的に解析を行い，実測の路盤隆起と一致する c_r，a を求めました．その結果，c_r は 0.2 MPa，a は 0.115/年と設定されました．なお，図 3 に示すように，強度を低下させる領域は実際のトンネルの変状状況を勘案して，トンネル線路方向中央の 10 m 間としました．

ロックボルトは独立した構造要素である Cable 要素でモデル化しました．Cable 要素はボルト軸方向にせん断ばねとスライダーを有しており，軸方向の引張，圧縮とともに周辺要素との滑りも表現できます．

図 5 に路盤鉛直変位について，実計測結果と解析結果を比較したものを示します．図より，解析において地山の強度の低下に伴う路盤隆起や側壁押出しの発生が確認できます．また，供用開始から10年後のボルトの施工により，鉛直変位速度を抑制することができることが表現されています．

本解析では隆起現象について，横軸を時間とし，路盤鉛直変位やその傾きである路盤鉛直変位速度という実務で良く使用される指標により表現できていることがわかります．また，将来的な予測も可能となるため，目標とする隆起量や隆起速度内に収めるためにどのような諸元がロックボルトに要求されるかについての検討が可能となります．次節では，ロックボルトの合理的な諸元について検討いたします．

下向きロックボルトの合理的な諸元

ロックボルトに関する諸条件をパラメータとした数値解析により，下向きロックボルトの合理的な諸元を検討することとします．路盤隆起に対する対策工としては，大きく分けてインバートの新設，打替えを実施する場合とロックボルトを下向きに打設する場合の 2 通りがあります．インバートの新設，打替えの方が対策効果は絶大なのですが，路盤下の掘削，コンクリートの打設・養生が必要となり，しばらくの間車両を通行止めにする必要があります．これは迂回路のない鉄道トンネルの場合では社会的な影響も大きく，特に列車本数の多い線区では実施困難です．そのようなところでは終電から始発までの間の夜間間合いで作業可能な下向きロックボルトによる対策がなされます．よって，本節では特に下向きロックボルトによる対策について，その合理的な諸元を数値解析により検討します．

解析は，ロックボルトの本数，打設角度，線路方向の打設間隔，ボルト長さに着目して，それぞれインバートのあり，なしのケースを実施しました．解析モデルを図 6 に，解析ケースを図 7 に示します．インバートの有無，ボルトの諸元は前節から変更しましたが，入力物性値，強度低下の方法，対策工の施工時期等は前節の再現解析で用いたものと同じものを使用しています．

図 8 にケース 1（ボルトなし）について，供用開始20年後のせん断ひずみコンター図を示します．路盤下に V 字状のせん断ひずみが大きい領域が発生していることがわかります．

対策工施工後10年間の路盤鉛直変位 u を，ボルトなしの場合を 1 として比較したものを図 9 に示します．以下，図 9 について，ケース間の比較と考察を行います．

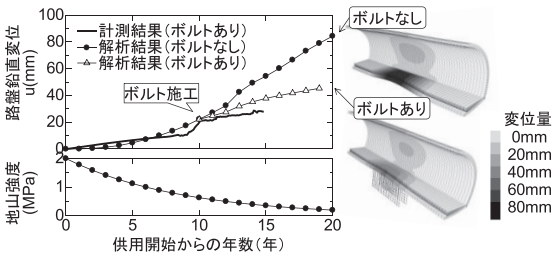


図 5　計測結果と解析結果の比較

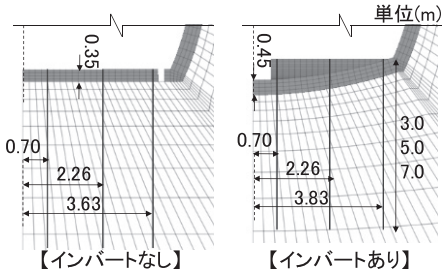


図 6　解析モデル

ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4	ケース 5
標準 対策無	ボルト 鉛直 6 本 間隔 1m	ボルト 鉛直 4 本 間隔 1m	ボルト 内側 2 本 間隔 1m	ボルト 斜め 4 本 間隔 1m
	L=5m	L=5m	L=5m	30° L=5m
ケース 6	ケース 7	ケース 8	ケース 9	
ボルト 鉛直 4 本 間隔 0.5m	ボルト 鉛直 4 本 間隔 2m	ボルト 短 4 本 間隔 1m	ボルト 長 4 本 間隔 1m	
L=5m	L=5m	L=3m	L=7m	

図 7　解析ケース

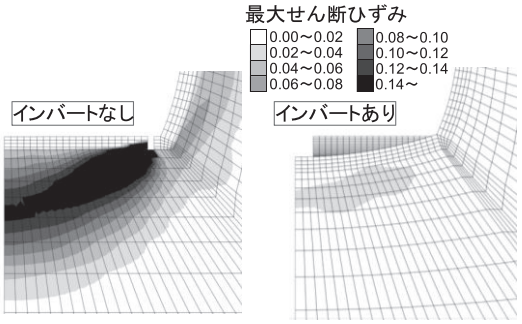


図８　せん断ひずみコンター図（ケース１）

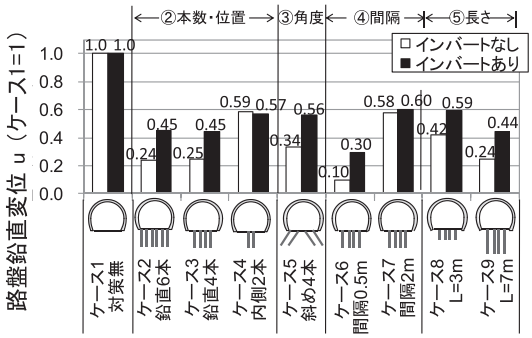


図９　路盤鉛直変位量 u の比較

①インバートの有無

全体的には，インバートなしの方がインバートありよりもロックボルトの効果が大きくなっています．これは，インバートがある場合は，インバートがない場合よりもトンネル全体としての剛性が補強前の時点で大きく，同一量の補強に対する効果はインバートがない場合よりも表れにくいものと考えられます．

②本数・位置

ケース２，３より，インバートの有無に関わらず，ボルト４本に対し外側に２本増し打ちして６本に増やしても，ボルト４本の場合と隆起抑制効果はあまり変わらない結果となりました．ケース４（内側２本）は，ケース３（４本）と比べて，効果が小さく，今回の条件では，内側２本だけでは補強が不十分であることがわかります．

③角度

ケース３，５より，斜め方向に打設すると隆起抑制効果は低下しています．ボルトによる補強効果は不連続面に対してある程度の角度をなして打設すると補強効果が大きいという研究例えば[3]がありますが，今回の場合，図８より，せん断帯が斜めに発生しており，鉛直方向打設をした場合にちょうどせん断帯と良い角度で交差したものと考えられます．

④間隔

ケース３，６，７より，打設間隔を小さくし，単位路盤面積あたりの打設本数を増加させることにより隆起抑制効果が大きくなります．鉛直変位量の絶対値を確実に抑制するには，打設間隔を短くすることが有効な手段であることがわかります．ただし，一本あたりの効果は本数が増えるほど小さくなります．

⑤長さ

ケース３，８，９より，ケース８（L=3 m）よりもケース３（L=5 m）の方が路盤隆起抑制効果が大きい一方で，ケース９（L=7 m）はケース３（L=5 m）と効果はあまり変わらない結果となっています．ロックボルトが十分に効果を発揮するには，隆起範囲（塑性領域）を超えて定着させる必要がありますが，必要以上に定着長を確保する必要はないことがわかります．

お　わ　り　に

本稿では，山岳トンネルの路盤隆起に関するメカニズム，および補強工の効果の評価法について数値解析手法の実務への適用を目的とした研究を紹介させていただきました．トンネルに関わる諸問題は，地山の不均質性や施工時の細かい情報，地下水に関わること等，完全に数値解析で再現するのは不可能であり，いくら詳細にモデル化したとしても現場の状況と数値解析が完全に一致することは有り得ません．特に山岳トンネルの維持管理に関する問題ではその傾向が顕著です．よって，そのような問題を考える時は大胆な仮定をしたモデル化が必要となります．実務に適用しやすくて，実挙動と一致した結果が得られる手法で，しかも学術的にも違和感のないモデル化とすることが困難であり，逆におもしろい点でもあると考えています．

一層精進していく所存ですので，今後ともご指導ご鞭撻のほど，よろしくお願いいたします．

参　考　文　献

1) 野城一栄，嶋本敬介，中西祐介，小島芳之：山岳トンネルの路盤隆起補強工の効果とその設計手法，鉄道総研報告，Vol.24, No.4, pp.41-46, (2012).
2) Marti, J. and Cundall, PA. (1982): Mixed discretization procedure for accurate solution of plasticity problems. Int. J. Num. Meth. Engng 6, 129-139.
3) Bjurstrom, S. (1974) Shear strength of hard rock joints reinforced by grouted untensioned bolts, ISRM 3rd Congress, Denver, pp.1194-1199.

談　話　室

リモートセンシングでわかる地殻の構造と変動

小　池　克　明*

Structures and dynamics of the Earth crust estimated by remote sensing

by Katsuaki KOIKE

1. はじめに

衛星画像というものを初めてじっくり眺めたのは修士1年のときである．それは1m四方ほどのボード上に切り貼りされていた白黒のLandsat MSS画像であり，当時，ご指導いただいていた西山孝先生（現・京大名誉教授）の部屋に置いてあった．チベット高原からヒマラヤ山脈周辺にいたる広い範囲が写されており，かなりの部分が雪に覆われていた．上から見るとヒマラヤ山脈の高さがわからなくなることに違和感を覚えたものの，巨大な褶曲構造，侵食されて山脈に無数に発達する谷地形，チベット高原の平坦さなどがよく見えて，衛星リモートセンシングの有用性を認識できた．修士課程修了後，20年以上勤務した熊本大学では，リモートセンシングは研究の柱の一つとなった．特に大学院での所属が環境分野に移ってからは，リモートセンシングの研究で博士号取得を希望する留学生が増え，地質と環境を含むようにテーマが広がった．その中で衛星画像の幾何学的特徴，可視から短波長赤外域にかけての反射率，マイクロ波に対する散乱強度を主に利用してきた．本稿ではそれぞれの研究の一例と成果を簡単に紹介したい．

2. リニアメントの抽出と分布形態解析

リニアメントとは，空中写真や衛星画像上に現れる直線状，あるいは緩やかな曲線状の模様であり，地形の陰影効果でよく目立つ．断層，連続性の良い裂罅や節理，岩脈，地質境界などの地質的弱線は選択的に侵食されやすく，それがこのような線状模様を形成する．衛星リモートセンシングの黎明期から広域的な断層構造，カルデラ形成と関連した環状構造などを見出すためにリニアメントの判読や自動抽出が行われ，それぞれテクトニクスの理解や熱水鉱床分布の解釈に応用されていた．リモートセンシングの研究を始めた80年代の終わりは，これまで大型コンピューターでしかできなかった衛星画像処理が，512×400画素程度であればパソコンでもできるようになった時期に当たる．微分フィルターを用いて衛星画像からリニアメントらしきものを自動抽出することが当時も数多く行われていた．いまさらリニアメント？　という気もしたが，熊本県北部の花崗岩体で放射能探査を実施したところ，最も明瞭なリニアメント上でラドン濃度が急増した[1]ことから，リニアメントの重要性を再認識し，自動抽出の研究に取り掛かった．

従来の自動抽出では，太陽照射に平行する方向のリニアメント数が少なく，陰の領域からの抽出精度が悪い，という2つの問題点があった．これを改善するために，丁度その頃勉強を始めた地球統計学（Geostatistics）でいうバリオグラムの考えを導入してみた．バリオグラムとはデータ間の空間的相関構造を定量化し，相関性の高い方向や相関距離などを見出すための統計量である．まず，画像に小さなウインドウを設定し，中心画素のデータ値（太陽光に対する地表面の反射強度に対応する）との差が小さな方向を検索する．次に，それに直交する方向で微分を計算し，中心画素での微分値がしきい値よりも大きければ中心画素を線素として残す．全領域にウインドウ操作を適用した後，距離のしきい値以内にある線素を繋ぐ．これら2つのしきい値の設定に太陽照射方向を考慮した．このリニアメント抽出法をSTA（Segment Tracing Algorithm）と名付けた[2]．STA適用の一例として，釜石鉱山（岩手県東部）が位置する花崗岩体のLandsat TM画像を図1aに示す．東北東－西南西方向に連続する谷地形が明瞭である．太陽照射方向は北西－南東であるが，これに平行な方向のコントラストは弱い．しかし，STAに

*京都大学大学院工学研究科　都市社会工学専攻地殻環境工学講座

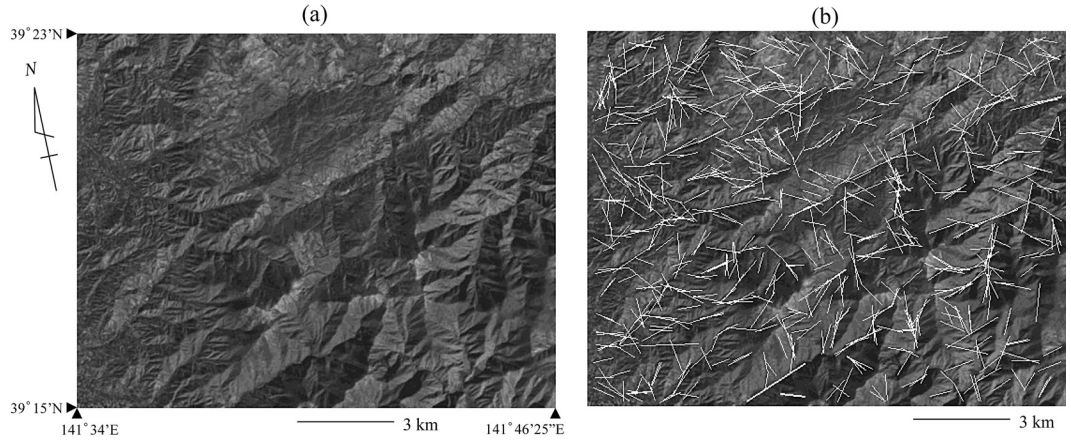


図1　釜石鉱山付近の (a) Landsat TM サブシーンと (b) リニアメント抽出結果

よればこの方向のリニアメントが多く，陰の領域からも抽出されていることが図1bより確かめられる．

このように従来の手法よりも抽出精度は高められたが，従来と同じくリニアメントは2次元情報のままである．リニアメントの一部は断層のような断裂面に対応するのであれば，面は方位をもつので3次元の情報が不可欠となる．その頃ドミニカからの留学生と熊本県北部の採石場を回り，亀裂の地表トレースから亀裂面の方位を推定するとともに，亀裂面によりどのようなブロックが形成されるかなどを調査していた[3]．この方法をリニアメントに適用すれば良いことに気付き，次のようにSTAを拡張し，FESTAと称した．まず，方向が類似し，距離が近いリニアメント群を1つのグループにまとめ，同じ断裂面が途切れ途切れに地表に現れたものとみなす．次に，数値地形モデル（DEM）を用いて，リニアメントが通る斜面の法線ベクトルを求める．これと未知数である断裂面の法線ベクトルとの外積がリニアメントの方位ベクトルとなる．この仮定から最小二乗法によって推定断裂面の方位が算定できるようになる[4]．上記の釜石地区TM画像にFESTAを適用した結果，最も長いリニアメント群の走向はN74°E，傾斜は76°NWと求められ，これは坑道で計測された2000本近くの節理の卓越方位とほぼ同じであることを明らかにできた[4]．

地震発生域，地すべり域，浅熱水性鉱脈鉱床域，地熱地帯における断裂系の分布形態を推定するためにFESTAを九州全域[5]，六甲山地周辺[6]，阿武隈山地，菊間花崗岩体，八幡平など様々な地域に適用した．この過程で，衛星の種類による画質の相違を上記のしきい値設定で考慮できるようにSTAを改良した[7]．一例として豊肥地熱地区で推定された断裂面の分布形態を鳥瞰図で表す（図2）．地熱発電所もある当地区では，地熱流体の通路や貯留層形成に断裂系が重要な役割をもっていると考えられる．

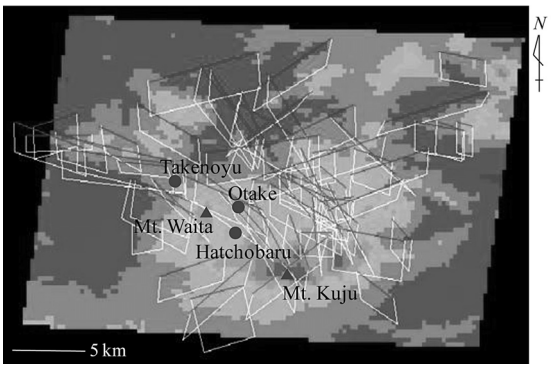


図2　豊肥地熱地区で推定された断裂面の分布形態

全体的に西北西－東南東と北東－南西に走向をもつ2系統が卓越し，後者は活断層の方向と調和する．これらの分布と傾斜が熱水の流動系に強い影響を及ぼしていることもわかった[5]．

最近ではDEMの分解能が向上し，その陰影図からもリニアメントが抽出できる．これを利用し，アフリカとユーラシアプレートの境界付近に位置する2000×2000 km^{2}を対象として，陸域と海域に跨る広域的な地質構造の把握を試みた[8]．これにブーゲ重力異常と空中磁気異常という地球物理データも用いた．これら3種類のデジタルデータからSTAにより抽出されたリニアメント分布を図3に表す．主に，重力リニアメントは基盤岩の大規模不連続構造（断層），磁気リニアメントは地質境界に対応するが，3種類のリニアメントの卓越方向が共通し，多くの箇所で重なりが見られる．重複箇所には断裂系の存在の可能性が高いと考えられる．また，対象地域では北東～東北東と北北西～北西の2系統の大規模断裂が支配的であり，これらは陸域から海域にかけて連続することが特徴的である．海域北部で緩い弧を描くリニアメントに沿っ

て震央が分布していることもわかった．このような箇所では地殻変動が大きいことが示唆され，深部から海底に向けて熱水の供給もあり得る．よって，地震の多いリニアメントは熱水鉱床探査の一つの指標になると考えられる．同様の解析をシナイ半島全域に対しても行い，地質年代でリニアメントの卓越方位を区分することで，断裂系の発達史を推定できた[9]．

3. 分光反射率を用いての風化指標と植生指標

衛星画像には太陽光に対する地表からの反射成分のみでなく，大気からの散乱成分が含まれている．よって，画像解析結果の精度を保証するには，可搬型の機器を用いた現地計測による反射率データとの照合が不可欠となる．衛星画像解析のみでなく，このようなグラウンド・トゥルースもリモートセンシングでは重要である．科研費が採択されたこともあり，可搬型分光計を用いての反射率から地質工学的に重要な情報を引き出せないか，の問題に90年代半ばから取り組み始めた．

その一つとして，花崗岩，花崗閃緑岩，安山岩，砂岩など多くの種類の岩石試料を用いた室内実験により，風化の程度と反射スペクトルとの関係について検討した[10]．酸化鉄鉱物や粘土鉱物の存在に起因して特定の波長域で

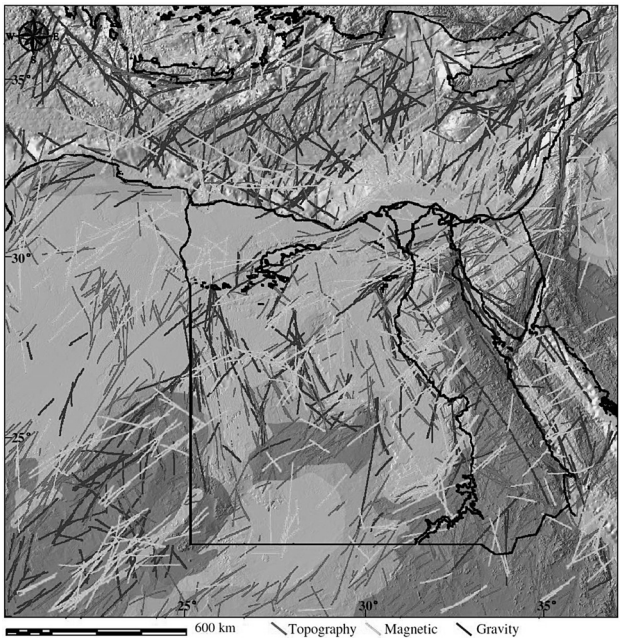


図3 アフリカ北部での広域的な地形・重力・磁気リニアメントの分布

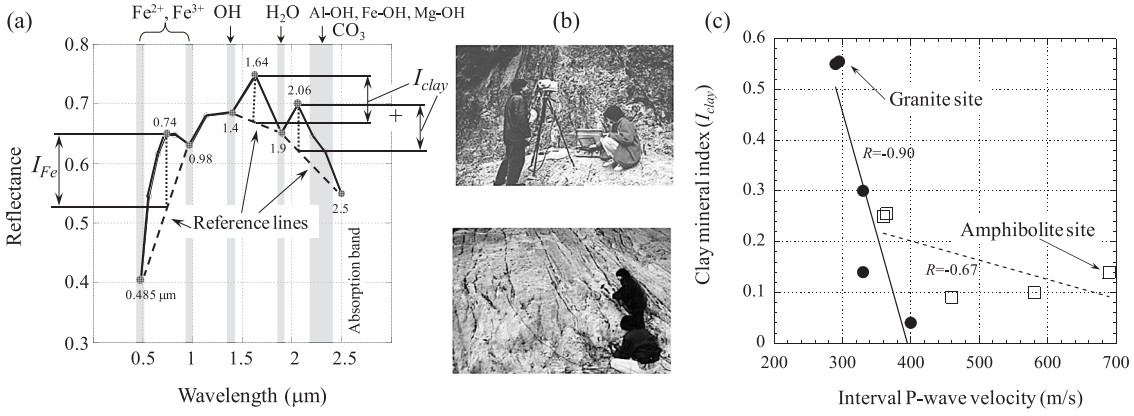


図4 (a) 分光反射率に基づく2つの風化指標（I_{Fe} と I_{Clay}）の定義，(b) フィールドでの測定風景，および (c) 区間P波伝播速度と I_{Clay} との関連性

反射率が急減することが知られているが，これらの低下量を表す指標として I_{Fe}, I_{Clay} を定義した（図 4a）．150 個以上の試料の物性として X 線 CT 値や P 波伝播速度を用いたところ，岩種に共通してこれらと I_{Clay} との相関性が強いことがわかった．酸化鉄鉱物の生成は表面近くに限られるので，I_{Fe} と物性との相関性は弱い．次に，フィールド調査として，角閃岩体の断層破砕帯付近と花崗岩体の露頭で分光反射率と区間 P 波伝播速度（Vp）を測定した（図 4b）．データ数は限られてはいるが，I_{Clay} と Vp とは両サイトで良い関連が得られ（図 4c），I_{Clay} は風化の程度の推定に有効であることが確かめられた．

分光反射率に関連し，植生に隠された地下の地質情報を何とか衛星画像から読み取れないか，という問題にも社会人ドクターなどと取り組んだ．従来，植生の活性度を表す指標として NDVI が広く用いられている．これは，クロロフィルが可視域赤の電磁波を選択的に吸収し，葉の細胞構造による電磁波の体積散乱が近赤外域で大きく，植物の生理活性状態が高いほどこれらの吸収と反射が大きいという性質に基づいている．水ストレスに対する感度を高められるように NDVI を改良し，岐阜県東濃地域の SPOT 衛星データに適用した．得られた高植生指標地点は，斜面上の傾斜変換点，地質境界付近などの地下水流出が発生しやすい場所に多く分布している（図 5）．高植生指標地点ではアカマツの成長量・葉の容積が他の場所に比べて大きいこと，および地下水の毛管現象や宙水により樹木の根系到達深度まで地中水が存在することが確かめられ，本手法の有効性を検証できた[11]．

4．活火山と氷層地形への SAR の応用

光学センサでは衛星画像の質は天候に左右され，雲の下の地表は観測できないので，熱帯域や極地圏で地表がクリアに見られる衛星画像は滅多に入手できない．これに対して合成開口レーダ（SAR）リモートセンシングによれば，マイクロ波が雲を透過するので全天候型であり，しかも 2 つの SAR 画像の干渉処理からインターフェログラムが作成できるという大きな利点がある．インターフェログラムは DEM の作成，および地震，火山噴火，地盤沈下，氷床移動などに伴う地形変化の量とパターンの抽出に応用できる．

この SAR の特長を活用するため，複数の機関との共同研究により，またインドネシアからの留学生の博士研究としてメラピ火山の解析に取り組んだ．標高 2965 m のメラピ火山はジャワ島のほぼ中央に位置し，火砕流が頻繁に発生するという危険度の高い火山として知られている．JERS-1 と RADARSAT 衛星による1996～2006年までの10年間の SAR データを用い，後方散乱強度からメラピ火山周辺での火砕流堆積物の分布域を詳細に抽出した．その結果，分布域は西側斜面に限定され，火砕流の流出方向は南西から西方向へと時計回りに回転していることを明らかにできた（図 6）．火砕流堆積物の抽出結果の妥当性は，現地での地質調査や岩石試料の分光反射率測定から検証できた．また，この流出方向の変化は基盤岩の構

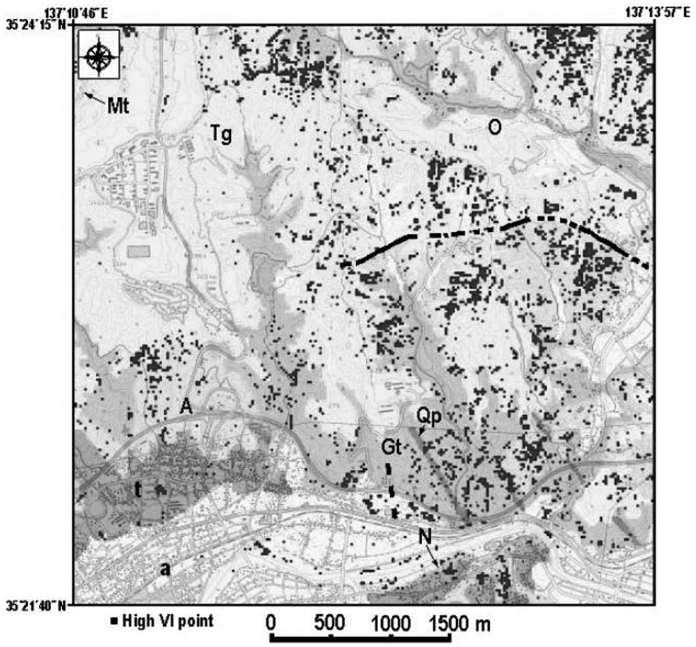


図 5　植生指標値が高い地点（ドット）と表層地質図との重ね合わせ（東濃地域）

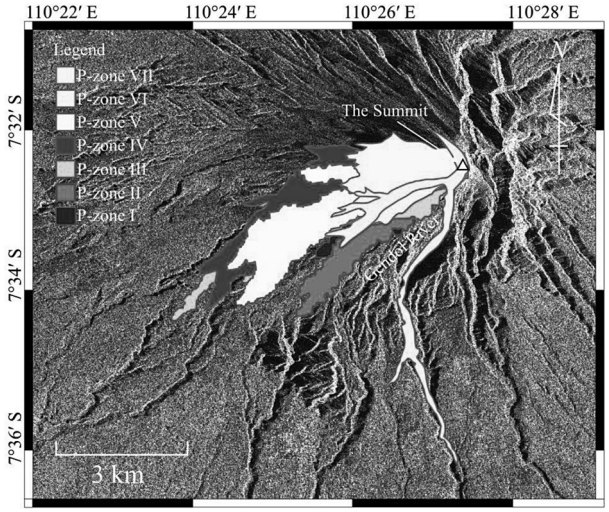


図6 メラピ火山での火砕流堆積物分布域の変化と SAR 強度画像との重ね合わせ（I〜VII にかけて堆積時期が新しくなる）

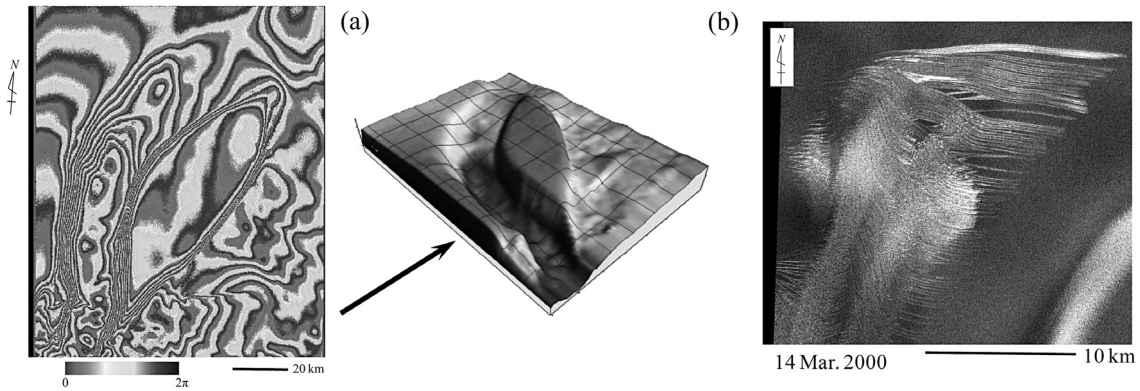


図7 (a) 干渉 SAR 処理によって推定された南極コーツランドでの特徴的地形と (b) SAR 強度画像によるクレバス集合体の羽毛状地形

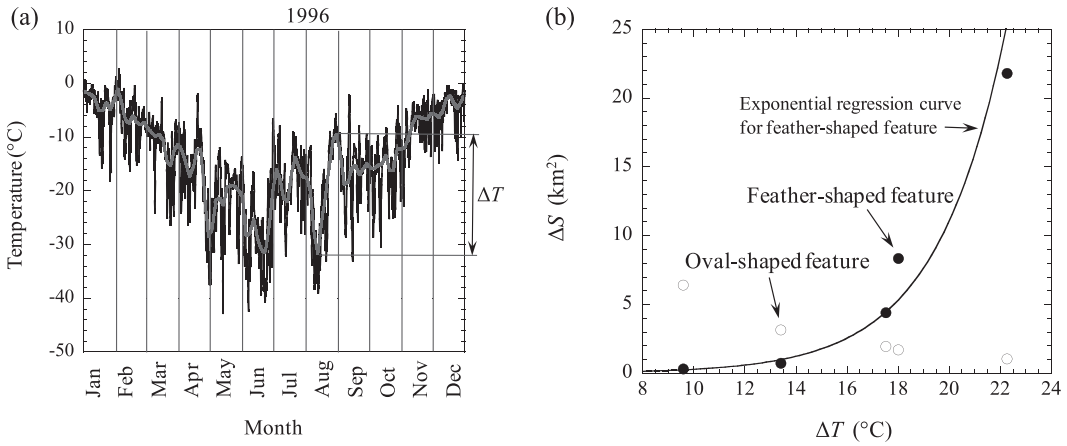


図8 (a) 冬季での気温の急上昇量（ΔT）の定義，および (b) ΔT とクレバス全面積の増加量との関係

造，火道の西側への傾斜，および浅部と深部に位置する２つのマグマ溜まりの存在によって解釈できることがわかった[12]．

SAR の偏波解析も発展が著しい．その応用として桜島の航空機 SAR データを用い，ベイズ理論に基づく分類法と偏波信号解析法を適用した．その結果，地表の凹凸を基準とした地形分類が可能になり，これは植生下の地質に関連することが確かめられた[13]．

さらに，国立極地研究所との共同研究で南極東部にあるコーツランドの氷層地形解析も行った[14]．当地域には楕円形状と羽毛状の地形が並列しており，他には見られないこの珍しい地形は一体何なのか？　が共同研究の切っ掛けとなった．ERS-1/2 衛星による89シーンの SAR データを用いて強度画像解析や干渉処理を行った結果，楕円形状は図 7a に示す残丘のような地形であることがわかり，シル（岩床）や堆積岩で構成されると解釈した．また，羽毛状は多くのクレバスの集合体であり（図 7b），しかもクレバスの全面積は増加しているものの，増加率は年によってかなり異なることがわかった．この原因を探るために，コーツランドに近い Neumeyer 基地（ドイツ）で観測された気象データを提供していただいた．一週間ほど試行錯誤しながら膨大なデータを分析していたところ，いずれの年でも冬季（7，8 月）に気温の急低下，その反動での急上昇が生じ（図 8a），この極小値からの気温のジャンプ量が羽毛状地形でのクレバス面積の増加量と強く関連していることに気付いた（図 8b）．この増加量はジャンプ量の指数関数で近似できる．よって，氷層地形変化は，グローバルな気温変化よりもローカルな変化に強く影響されている可能性が高いことを見出した．このような氷層地形解析を資源分野と関連付けられないかと模索しているところである．

5. ま と め

衛星画像上の幾何学的情報を利用したリニアメント解析と広域断裂系の分布形態の推定，可視から短波長赤外域における反射率の急減・急増を利用した風化指標と植生指標，物性や土壌水分データなどとの照合によるこれらの指標の妥当性，および SAR による火砕流堆積物分布域やクレバスに注目した氷層地形の時間的変化について紹介した．リモートセンシングは基本的には表面の計測であり，日本のような高植被率地域では殆どが植生の情報になる．しかし，地形などの他の情報と組み合わせることで地質，物性，構造，変動が推定できるようになる．画像の空間分解能，観測波長帯，偏波 SAR などに関する精度が大幅に向上していることから，鉱物・エネルギー資源分野でリモートセンシング応用の新しい展開が図れるものと考えられる．

文　　献

1) 小池克明，大見美智人，吉永徹：物理探査，**46**, [1], 36-48, (1993).
2) K. Koike, S. Nagano and M. Ohmi: *Comput. Geosci.*, **21**, [9], 1091-1104, (1995).
3) 小池克明，大見美智人：資源と素材，**108**, [5], 345-350, (1992).
4) K. Koike, S. Nagano and K. Kawaba: *Comput. Geosci.*, **24**, [6], 573-583, (1998).
5) K. Koike, R. Kouda and T.Ueki: *Bull. Geol. Surv. Japan*, **52**, [9], 405-423, (2001).
6) 小池克明，一川雄一，古宇田亮一，植木俊明，幸彬：日本リモートセンシング学会誌，**19**, [2], 1-19, (1999).
7) K. Koike and Y. Ichikawa: *Comput. Geosci.*, **32**, [8], 1079-1095, (2006).
8) A.A. Masoud and K. Koike: *ISPRS J. Photogramm. RS*, **66**, [6], 818-832, (2011).
9) A.A. Masoud and K. Koike: *Tectonophysics*, **510**, [3-4], 219-308, (2011).
10) 小池克明，吉永徹，水上陽誠，西山賢一：日本リモートセンシング学会誌，**24**, [3], 267-281, (2004).
11) K. Koide and K. Koike: *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, **19**, 88-103, (2012).
12) A. Saepuloh, K. Koike, M. Omura, M. Iguchi and A. Setiawan: *B. Volcanol.*, **72**, [2], 221-232, (2010).
13) A. Saepuloh, K. Koike and M. Omura: *IEEE Geosci. Remote Sens. Letters*, **9**, [4], 554-558, (2012).
14) K. Koike, H. Yoshida, M. Omura, K. Shibuya and K. Doi: *Earth, Planets and Space*, **64**, [3], 257-267, (2012).

談　話　室

研究紹介
—長期的な地殻環境プロセスの理解と予測を目指して—

柏　谷　公　希*

My works: for understanding and prediction of long-term processes in geosphere environments.

by Kouki KASHIWAYA

は　じ　め　に

今年の4月に地殻環境工学講座の助教として着任しました柏谷公希と申します．私は北海道大学で2006年に学位を取得した後，北海道大学 COE 研究員，電力中央研究所特別研究員，熊本大学特任助教を経て現職に至ります．その間，岩石の変質過程における微視的亀裂の生成と岩石物性への影響，鉱物処理技術を用いた未利用資源の活用法や廃棄物のリサイクル法の開発，環境トレーサーを用いた地下水流動評価などの研究を行って参りました．この場をお借りして，これまでの研究の一部について紹介させていただきます．

岩石の変質過程における微視的亀裂特性と巨視的物性の変化に関する研究

岩石の内部には，岩石が生成して我々の目に触れるまでに経てきた履歴に応じて，様々な空隙や亀裂が存在しています．工学的に重要な透水性や強度は，この亀裂の特性（数，分布，形状など）に大きな影響を受けます．風化や熱水変質など岩石の変質過程は，機械的に亀裂が生じる物理的プロセスと水－岩石反応による化学的プロセスが組み合わさって進行し，それに伴って亀裂特性や岩石の物性も変化します．ある地質環境で変質過程によって岩石の亀裂構造や物性がどのように変化するのかをモデル化し，物性の経時変化を予測することができれば，長期的な岩盤利用を考える上で有用な知見となるものと考えられます．このようなモデル化を最終目標として，まずは岩石の変質過程で生じる亀裂と物性変化の関係性を明らかにするための研究を実施してきました．

風化した稲田花崗岩と黒石山斑糲岩の亀裂画像を図1に示します．これらは，蛍光染料を混合した樹脂を亀裂部分に含浸させて薄片を作製し，蛍光顕微鏡によって紫外線照射下で観察したものです．風化作用の結果，構成鉱物と組織の特徴が異なる花崗岩と斑糲岩では亀裂特性にどのような違いが生じ，それによって物性にはどのような差異が生じるのかを明らかにするため，マルチフラクタル理論を用いた亀裂構造の定量化を行いました．

解析画像の例を図2に示します．解析画像は，共焦点レーザー走査型顕微鏡を用いて図1と同様の蛍光薄片の顕微鏡画像を取得し，十分な解析領域を確保するためこれ

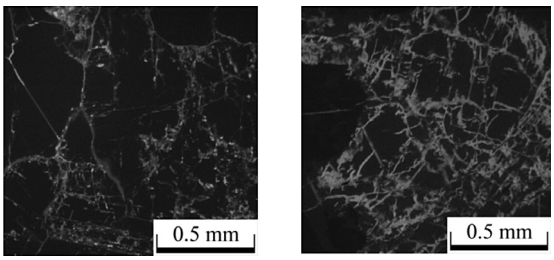


図1　風化試料の薄片で観察される微視的亀裂
（左：稲田花崗岩，右：黒石山斑糲岩）

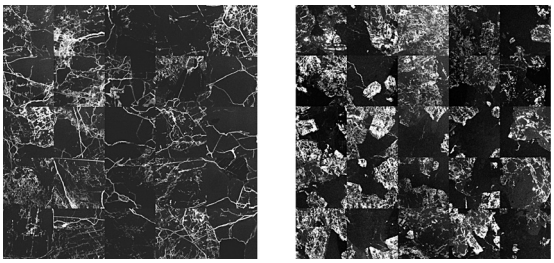


図2　マルチフラクタル解析用画像の例
（解析領域 6.4×6.4 mm，左：稲田花崗岩，右：黒石山斑糲岩）

*京都大学大学院工学研究科　都市社会工学専攻　助教

らの画像を25枚貼り合わせたものです．マルチフラクタル解析では，亀裂に対応するピクセルの輝度値が画像内でどのように分布するのかを特徴付けることとしました．マルチフラクタル解析で得られる一般化次元スペクトルは亀裂の空間分布の不均質さを特徴付けており，モーメント次数が正の領域では，亀裂分布が不均質なほど一般化次元は小さくなります．

風化程度の異なる花崗岩と斑糲岩の一般化次元スペクトルを図3に示します（モーメント次数≧0）．風化が進んだ試料ほど一般化次元が小さく，亀裂の空間分布が不均質化していることがわかります．また，花崗岩と斑糲岩で一般化次元の大きさを比較すると，花崗岩よりも斑糲岩で亀裂分布が不均質化しています．図3にはそれぞれの岩石試料の一軸圧縮強度も合わせて示してありますが，花崗岩に比べて，斑糲岩では亀裂の不均質化が進んでも一軸圧縮強度がそれほど低下しません．

稲田花崗岩の主成分鉱物は石英，Naに富む斜長石，カリ長石，黒雲母などであり，角閃石やCaに富む斜長石からなる斑糲岩に比べるとGoldichの風化系列（Goldich, 1938）において風化耐久性が高い鉱物を多く含みます．実際，風化の進行によって斑糲岩中の斜長石には多くの粒内亀裂が生じるのですが，斜長石の周囲を角閃石が埋めており，角閃石にはあまり亀裂が生成しないことで亀裂

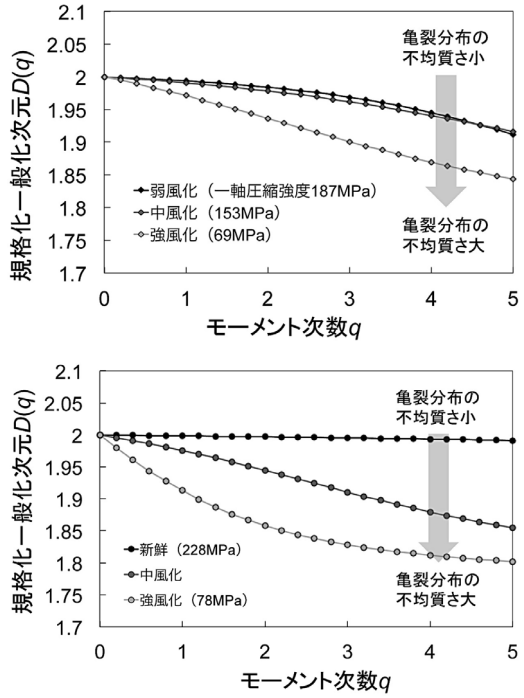


図3　マルチフラクタル解析で得られた一般化次元スペクトル
（上：稲田花崗岩，下：黒石山斑糲岩）

の空間分布が不均質化するものと考えられます．これに対して，花崗岩は等粒状組織で，風化によって鉱物粒子の固結力低下に寄与する粒界亀裂や粒間亀裂が岩石全体で発達します．このように，構成鉱物の風化耐久性や空間分布に起因して風化で生じる亀裂分布が異なり，斑糲岩では亀裂分布の不均質化が進んでも強度が低下しにくい可能性が示されました．実際，阿武隈地方などでは花崗岩体中に分布する斑糲岩の小岩体が，地形的高まりや山頂部を構成している例が認められます．その原因として，本研究で明らかとなったような風化特性の違いによる削剥速度の差異が考えられます．

マルチ環境トレーサーによる地下水流動状態の把握

地下水は生活用水，農業用水，産業用水など様々な用途で用いられる貴重な水資源であり，世界的に水源を地下水に依存する地域は数多く存在します．良好な水質と水量を維持し，地下水を持続的に利用するためには，涵養源や流動状態など水循環に関する理解に基づいた適切な地下水資源管理を行うことが必要です．

また，各種廃棄物を地下に埋設処分する場合には，地下水によって有害物質が溶出・移行することで生活圏に悪影響を及ぼす可能性があり，処分サイトの選定を行う上でサイト周辺の地下水の流動状態を把握することが重要になります．

地下水の起源や流動状態を把握する上で，強力な手がかりとなるものに環境トレーサーがあります．これまで私は天然由来・人為由来の同位体や化合物を環境トレーサーとして用いた地下水流動調査に携わってきました．一例として，北海道の幌延町で実施した地下水流動調査（柏谷ほか，2011）についてご紹介します．

調査地域は北海道北部に位置する幌延町です．町西部に広がる手塩平野には多数の自噴井戸が分布しており，比較的滞留時間の短い地下水を対象とする複数の環境トレーサーを用いた地下水年代測定法の構築を目的に，本調査を実施しました．

測定した環境トレーサーは^{3}H（トリチウム），希ガス（^{4}He濃度，^{3}He/^{4}He，Ne濃度），^{36}Cl/Cl，CFCs（CFC-12，CFC-11，CFC-113），SF_6などで，これらの他に一般水質や地下水の酸素・水素同位体比（δ^{18}O，δD）の測定も行いました．

^{3}Hは半減期が12.32年（Lucas and Unterweger, 2000）の放射性同位体で，^{36}Clは半減期が301,000年（Lehmann et al, 1993）の放射性同位体です．^{3}Hは宇宙線と^{14}Nの反応により（Solomon and Cook, 2000），^{36}ClはK，Ca，Arの核破砕反応や^{35}Clの熱中性子捕捉などによって（Phillips, 2000）自然環境でも生成されますが，1950年代から60年代にかけて実施された熱核実験によって大量に

大気中に放出されました．それらが降水の一部として地下水に含まれており，地下水が涵養した年代や流動，混合の状態を明らかにするための強力なツールとして利用されています．

また，地下水試料に含まれる CFCs や SF_6 の濃度を測定し，地下水が涵養した地点の標高と温度を考慮することで涵養時の大気濃度に換算し，大気濃度の推移と比較することでも涵養年代を求めることができます．

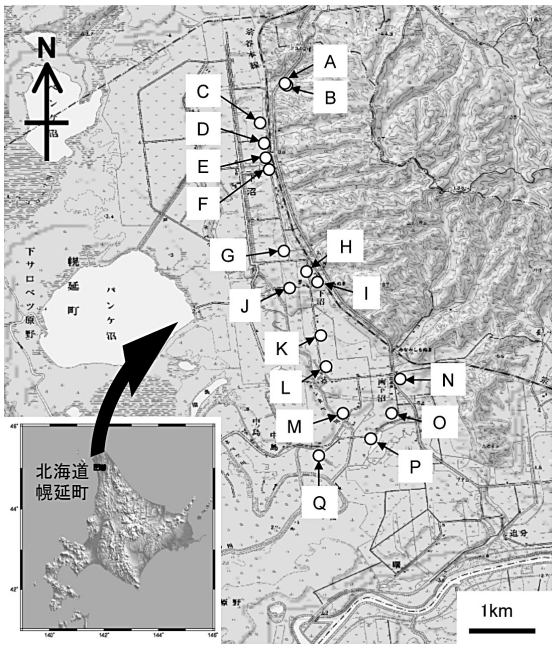


図 4　調査井戸配置図（柏谷ほか，2011）

調査井戸の位置関係を図 4 に，得られた結果を表 1 に示します（柏谷ほか，2011）．南側の井戸に比べて，北側の井戸では ^{3}H 濃度と ^{36}Cl/Cl，^{3}He/^{4}He が大きい傾向が認められました．現在の降水中の ^{3}H 濃度は数 TU 程度（TU: Tritium Unit，H 1×10^{18} 原子に対して ^{3}H 1 原子が存在する場合 1TU とする），調査地域の降水の ^{36}Cl/Cl は 10×10^{15} 以下と推定されます．また，^{3}He/^{4}He が大きいのは ^{3}H の β 崩壊により生成された ^{3}He のためと考えられました．以上から，北側の井戸は熱核実験によるフォールアウトの影響を受けた1950年代以降に涵養された地下水，南側の井戸は核実験の影響を受けていない1950年代以前の地下水であることが明らかとなりました．

このように，フォールアウトの影響が認められたことで大まかな滞留時間を明らかにすることができましたが，さらに ^{3}H-^{3}He 法，CFCs 法，SF_6 法に基づく滞留時間の推定を行いました．上述のように，^{3}H は半減期 12.32 年の放射性同位体であり，涵養時の ^{3}H 濃度と採取した地下水の ^{3}H 濃度の差から滞留時間を求めることができます．しかしながら，涵養時の ^{3}H 濃度を知ることは通常困難です．^{3}H-^{3}He 法は，^{3}H の β 崩壊によって生じた ^{3}He が地下水に蓄積することを利用し，^{3}H 濃度と ^{3}H 起源の ^{3}He の濃度から涵養時の ^{3}H 濃度を求める手法です．

^{3}H-^{3}He 法，CFCs 法，SF_6 法など複数の年代測定法で同程度の滞留時間が得られれば問題ないのですが，得られた滞留時間が整合しないことも多く，そのような場合にはそれぞれの環境トレーサーで求められた滞留時間の信頼性を評価する必要があります．本研究では，lumped parameter model（Zuber and Maloszewski, 2001）による

表 1　地下水試料の分析結果（柏谷ほか，2011）から抜粋）

井戸	^{3}H 濃度	^{3}He/^{4}He	^{36}Cl/Cl	CFC-12	CFC-11	CFC-113	SF_6
	TU		−	大気換算値（pptv）			大気換算値（pptv）
A	4.8	1.9E−06	77.8	27.5	0.3	0.0	1.1
B	4.5	4.2E−06	103.6	119.1	60.1	0.0	1.3
C	7.9	3.1E−06	171.5	76.9	34.1	0.0	2.0
D	6.7	3.9E−06	146.5	11.3	0.0	0.1	0.9
E	7.7	3.6E−06	168.5	15.7	0.1	0.0	1.0
F	8.5	3.2E−06	165.7	19.7	0.8	0.0	1.2
G	1.1	2.0E−06	25.9	5.4	0.2	0.0	0.7
H	7.0	2.9E−06	133	50.2	7.3	0.0	0.8
I	6.6	3.8E−06	148	7.0	0.7	0.0	0.5
J	0.3	1.4E−06	5.4	0.0	0.0	0.0	0.5
K	0.5	1.4E−06	12	0.0	0.0	0.0	0.7
L	0.3	1.4E−06	5.2	0.0	0.0	0.0	0.4
M	0.3	1.3E−06	7.1	3.9	0.3	0.0	0.4
N	0.3	1.4E−06	−	0.0	5.0	0.0	0.2
O	0.3	1.0E−06	−	0.0	5.0	0.0	0.2
P	0.3	1.2E−06	−	0.0	3.0	0.0	0.2
Q	0.3	1.2E−06	−	0.0	1.0	0.0	0.3

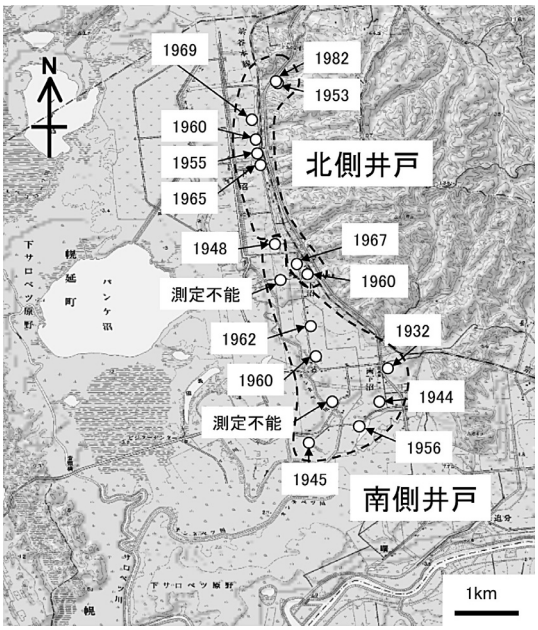


図5　^{3}H-^{3}He 法で求められた地下水の涵養年代（(柏谷ほか，2011）を修正）

信頼性の検討を行いました．lumped parameter model では，ピストン流モデル，バイナリ混合モデルなど地下水の流動モデルに基づいて複数の環境トレーサーの濃度にどのような相関が出現するかを推定し，これを実測値と比較します．これにより，地下水の流動状態を推定したり，信頼性の高い滞留時間を求めることができる環境トレーサーを把握したりすることができます．

lumped parameter model を用いた検討から，本地域の地質環境では ^{3}H-^{3}He 法によって求められる滞留時間の信頼性が高く，CFCs は分解の影響が，SF_6 ではコンタミの影響が認められることが明らかとなりました．^{3}H-^{3}He 法により求めた涵養年代を図5に示します．調査の時点で，北側の井戸では1953～1982年，南部の井戸では1932年～1962年に涵養した地下水が分布していることが明らかとなりました．

また，地下水の酸素・水素同位体比の特徴から，採取した地下水は天水起源であることが確認されました．南側の井戸に比べて北側の井戸は，東側に分布する丘陵地からの距離が小さく，地下水の滞留時間も短いことから，丘陵地に涵養された地下水が平野部に向けて流動していることが示唆されました．

京都は地下水資源に恵まれた地域であり，古くから人間活動が地下水循環に影響を及ぼしてきたものと考えられます．今後は，京都をフィールドの一つとして地下水流動の詳細を把握し，都の形成以降1000年以上続いてきた本地域の人間活動が地下水の量と質にどのような影響を及ぼしてきたのかを明らかにしていければと考えております．詳細については別の機会にご紹介させていただきますが，世界の様々な地域で適切な地下水資源管理を実現するのに役立つ手法と知見がそのような研究を通して得られるものと期待しています．

お　わ　り　に

勤務地も研究分野もいろいろと渡り歩いて参りましたが，携わってきた研究は「資源」に関連しているという点では一貫しております．資源工学という学際的な分野で，何か面白いことができますよう精一杯努力する所存ですので，今後ともご指導ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます．

「マルチ環境トレーサーによる地下水流動状態の把握」で紹介した幌延町での地下水調査は，経済産業省からの受託研究として電力中央研究所が実施した「平成20年度～平成22年度岩盤中地下水移行評価技術高度化開発」の一部です．ここに記して関係各位に感謝の意を表します．

引　用　文　献

Goldich, S.S. (1938) A study in rock-weathering, J. Geol., 46, pp. 17-58.

Lucas, L.L. and M.P. Unterweger (2000) Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 105, pp.541-549.

Lehmann, B.E., S.N. Davis, and J.T. Fabryka-Martin (1993) Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating, Water Resources Research, 29, pp.2027-2040.

Phillips, F.M. (2000) Chlorine-36. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer, Boston, pp. 299-348.

Solomon, D.K. and P.G. Cook (2000) 3H and 3He. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer, Boston, pp. 397-424.

Zuber, A. and P. Maloszewski (2001) Lumped-parameter models, in Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, vol. 6, Modelling, Tech. Doc. Hydrol. 39, pp. 5?35, Int. At. Energy Agency, Paris.

柏谷公希・長谷川琢磨・中田弘太郎・富岡祐一・後藤和幸（2011）北海道幌延町における浅層地下水のマルチ環境トレーサーを用いた地下水年代測定，日本地下水学会2011年秋季講演会講演要旨，pp.180-185.

談　話　室

混合導電性酸化物の酸素不定比性と欠陥構造に関する研究

大　石　昌　嗣*

Studies on Defect Structure and Nonstoichiometry of Mixed Conductive Oxides

by Masatsugu OISHI

1. はじめに

平成24年5月より，材料工学専攻設計工学分野（松原英一郎教授）の講師，（工学研究科付属グローバルリーダーシップ大学院工学教育推進センター兼担教員）として着任致しました．この場を借りましてご挨拶を申し上げると共に，これまでの略歴と研究成果の一部をご紹介させて頂きます．私は，平成14年3月に東北大学大学院工学研究科機械知能工学専攻博士前期課程を修了，同年4月よりヤマハ発動機株式会社にて3年半，燃料電池二輪車用途として直接メタノール型燃料電池の研究開発に従事しました．平成17年10月に東北大学大学院工学研究科機械システムデザイン工学専攻博士後期課程に編入学，平成20年9月に同課程を修了し，「B-Site Mixing Effects on Functional Property and Nonstoichiometry of Perovskite-Type Oxides（Bサイト混合系ペロブスカイト型酸化物の機能特性と不定比性に関する研究）」と題する論文により，博士（工学）の学位を取得しました．博士後期課程では高温セラミックス材料の固体内イオン・電子移動現象に関する基礎物性研究として，欠陥平衡論に基づく熱力学解析と電子構造解析を行いました．平成21年1月よりトヨタ自動車株式会社に入社し，燃料電池自動車用途として固体高分子形燃料電池の研究開発に従事しました．平成22年7月から京都大学産官学連携本部特定助教としてリチウムイオン二次電池材料に関して放射光などの高度解析技術を用いた材料研究に従事し，現在に至っています．

筆者は，固体化学，電気化学，固体イオニクスの分野に立脚し，機能性材料である固体イオニクス材料の欠陥構造に関する研究に取り組んできました．具体的には，酸素イオン導電性固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）に関して$LaCrO_3$，$LaCoO_3$, $LaFeO_3$系材料，プロトン導電性固体電解質を用いた中温作動SOFCに関して$BaCeO_3$系材料，またリチウム二次電池に関してLi_2MnO_3系正極材料を研究対象としてまいりました．本稿では，これらの研究内容の一部をご紹介させて頂きます．

*京都大学大学院工学研究科　材料設計学　講師

2. 固体内のフローダイナミクス現象

地球環境問題への関心が高まる中，平成23年3月の東北地方太平洋沖地震による福島原発事故を経験した事もあり，今後は電力供給電源の多様化が今まで以上に加速すると考えらます．蓄電池や燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる事から，高効率エネルギー変換システムとして電気化学デバイスの研究開発が学術機関，産業界で盛んに進められています．電解質内イオンの拡散現象は，溶液では古くから知られており，鉛蓄電池やアルカリ蓄電池等に応用されています．固体でもイオンの拡散速度が大きい材料が1970年代以降，多く発見されるようになりました．これらは，固体中に多くの欠陥と高速導電経路を併せ持っており，特に高温において大きいイオン導電性を示す事から，SOFCやNaS電池などに応用されるようになりました．近年では室温でもイオン導電性を示す有機高分子材料（ナフィオン膜）の発現により固体高分子形燃料電池の開発も盛んです．

固体内のイオン拡散は，格子の不完全性（欠陥）の移動によってのみ生じます．固体酸化物は，一般的に不定比であり，欠陥構造を持ちます．欠陥は偶然入り込んだものであったり，意図的に導入されたものであったりしますが，組成のほんのわずかな変化が材料のフローダイナミクスに著しく影響し，それは欠陥に起因する為，不定比性の研究は欠陥構造の重要な情報をもたらします．

3. 酸素不定比性

化合物の中には,「定比性の法則」が成り立たず構成比が一定にならない不定比性化合物があります. 今, 簡単な例として金属酸化物 MO で考えてみますと, MO が定比組成であれば，定比状態の M，O の価数はそれぞれ＋2価, −2価となります. 金属 M が還元されると＋2価以下の低原子価状態で安定に存在すると仮定します．MO の酸素ポテンシャルの低下に伴い，M が混合原子価状態を取り電荷中性条件を保つため，以下の式より酸素不定比性を示します.

$$O_O^x \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 + 2e^- \qquad (1)$$

ここでO_O^xは MO 中の酸素イオン，$V_O^{\bullet\bullet}$は酸素空孔，O_2は気相中の酸素，e^-は電子を表しています.

原子価変動を伴い不定比組成を示す典型例として，ペロブスカイト型酸化物の酸素不定比量については，非常に多くの報告例があります[1−5]. ペロブスカイト型酸化物は一般的に ABO_3 で表され, 様々な元素による A, B サイトの置換固溶により物性制御が可能なことから，機能性材料として広く用いられています．ペロブスカイト型酸化物では，各サイトに異なる価数の元素でも入りうる事から，価数変動しやすい 3d 遷移金属などの B サイト元素は，雰囲気によって混合原子価または異常原子価状態が比較的容易に安定化されます．$LaCrO_3$ は，ランタンイオンは＋3価安定，クロムイオンも＋3価安定であり，還元してもほとんど酸素不定比性を示さず，導電性を示しません. しかし, La^{3+} の一部を低原子価の Sr^{2+} にて置換すると, 高酸素ポテンシャル雰囲気ではクロムイオンが＋4価になり，スモールポーラロンのホッピングによる伝導機構が発現します．酸素ポテンシャルを下げていくと，Cr^{4+} よりも酸素空孔で電荷補償する方がエネルギー的に安定な為，＋4価のクロムイオンが還元され，＋3価のクロムイオンが増加する事により酸素空孔が生成します．還元雰囲気ではすべてのクロムが＋3価に戻り，Sr 置換による電荷補償は酸素空孔のみによって行われます．このように酸素空孔ができる事によりその材料の性質，例えばイオン・電子導電性, 相安定性などが変化します. よって，酸素不定比性を測定する事によってその材料の導電特性や機械特性などの情報を得る事ができる事から，酸素不定比性が材料評価の基礎物性値として重要な役割をもちます.

4. 酸素イオン導電性酸化物 $LaCrO_3$ のイオンダイナミクスの解明

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の A サイトの酸素配位数が12で，B サイトの酸素配位数が 6 である事から B サイト元素が結晶内で酸素格子と強く結びついて結晶の骨格構造を作るため，B サイト元素の性質が材料の特徴（機能物性，電子構造）を決定します（図１）. B サイトがペロブスカイト型酸化物の基本的性質を決定する事を利用して，B サイトに異なる元素を混合する事 [A (B_1, B_2) O_3] により, B_1 と B_2 両方の特性を備えた材料が出来上がるのではないかという期待から，材料の機能向上を狙って B サイト混合系材料を用いた研究例が近年，多く報告されるようになりました. 例えば，$(La,Sr)CoO_3$ は大きな酸素不定比性を示し，良好な電極特性や導電率を示すものの, 一般的な電解質材料と比べて熱膨張率が高く, 両立性が悪い．一方で $(La,Sr)FeO_3$ は高温での両立性が $(La,Sr)CoO_3$ に比べて良い材料です．B サイト混合系である $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.5}Fe_{0.5})O_{3-\delta}$ は $(La,Sr)CoO_3$ と $(La,Sr)FeO_3$ の両特性を備えた良好な空気極特性を示す事から注目されております[6]. その他にも，高いイオン導電性を示す材料として，中温 SOFC の研究開発のきっかけを作った $(La, Sr)(Ga, Mg)O_3$ は中温電解質材料として，大変有名な材料です7). 中温作動 SOFC の空気極材料として $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ も優れた電極特性を示すことが報告されております[8].

しかしながら，材料特性を決定する B サイトの一部を置き換える事によっては，欠陥形成による電子構造への影響が大きく，また結晶格子の不安定化を導く可能性があります. そこで, $LaCrO_3$ の B サイトに異なる金属をドープした $La(Cr_{0.9}M_{0.1})O_{3-\delta}$（M=Ni, Fe, Ti, Co）の酸素不定比量，δ を，熱重量測定装置を用いて，温度，酸素分圧の関数として測定し，異なる B サイト元素により酸素不定比性挙動に違いがあることが分かりました[9]（図２）. A サイトへの異なるドーパント種のドープでは酸素不定比性挙動に違いが見られないことから[10]，B サイトドーパント元素が Cr の酸化還元性, もしくは格子の安定性に大きく影響を及ぼすことを明らかにしました．Sfeir らは，$La(Cr_{1-x}M_x)O_3$（M=Ni, Fe, Mn, Co）において $La(Cr_{1-x}$

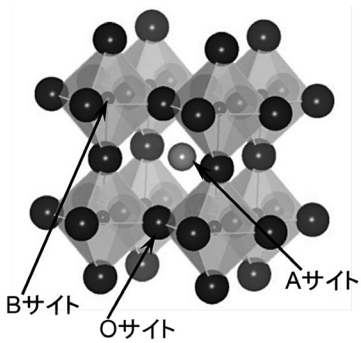


図１　ペロブスカイト型酸化物の結晶構造

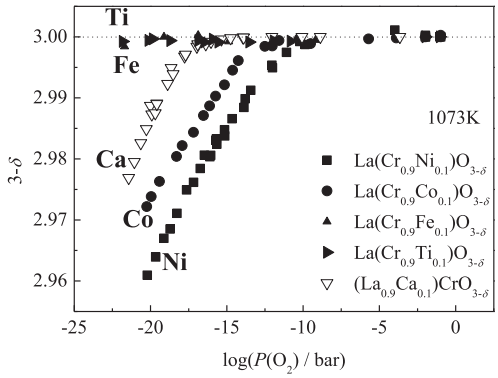
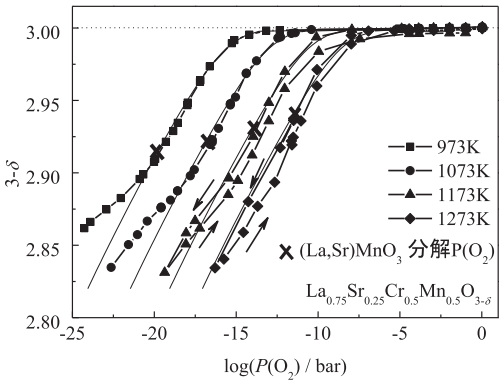


図2　$La(Cr_{0.9}M_{0.1})O_{3-\delta}$（M=Ni, Fe, Ti, Co）と $(La^{0.9}Ca^{0.1})CrO_{3-\delta}$. の酸素不定比性



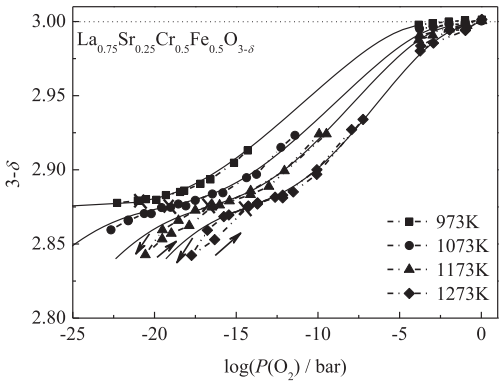


図3　(a) $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Fe_{0.5})O_{3-\delta}$ と (b) $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-\delta}$ の酸素不定比性

$Ni_x)O_3$ がアノード電極としてもっとも優れた特性を示したと報告しており，これらの酸化物が新しい燃料極電極とて注目されています[11]．しかし，$LaCr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ の酸素不定比性測定結果より，B サイト混合により酸素空孔が容易に生成される事が示され，これにより $LaCr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ では，酸素透過量が大きくなり，従来の金属電極よりも炭素析出に有効な電極材料になる可能性がある事が示されましたが，B サイト内の Ni 安定性が低く，高温還元雰囲気にて Ni が B サイトから相分離する為に，長期使用には不適当な材料である事を明らかにしました．

また，$(La,Sr)CrO_3$ の Cr サイトに Fe 及び Mn を混合した $(La_{1-x}Sr_x)(CrM)O3-\delta$（M=Fe, Co）の酸素不定比性測定により，$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCrF) と $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCrM) で B サイト混合元素によって，酸素不定比性が大きく異なる事が示されました（図 3）．$(La_{0.75}Sr_{0.25})FeO_3$ の欠陥モデルを用いたフィッティング結果（図の実線）が，LSCrF の酸素不定比量変化の実測値と一致しており，LSCrF の酸素不定比性は鉄イオンの価数変化により良く説明できました．一方，LSCrM は，高酸素分圧側では，Mn の価数変動による挙動が強調されました．低酸素分圧側では，LSCrM の酸素空孔量を $(La_{0.75}Sr_{0.25})MnO_3$ と比べると，酸素空孔量が大幅に減っており，Cr 金属の価数変動または Cr と Mn の混合による電子構造変化の影響を示唆する測定結果となりました[12]．本研究により，$LaCrO_3$ 系材料においては，A サイトに混合したドーパントは単純にアクセプターまたはドナーとして機能するのに対して，B サイトに混合したドーパントは，アクセプターまたはドナーとして機能するのみではなく，格子の安定性，または B サイト元素の酸化還元性（電子構造）に大きな影響を及ぼす事が明らかになりました．3d 電子金属である Cr サイトの一部を Ti, Fe, Mn で置換した B サイト混合系 $LaCrO_3$ の酸素不定比性結果より，温度や雰囲気変化に伴う欠陥量変化は，Cr サイト元素の中で電子の最高被占位レベルを与える元素の価数変化にて説明できる事が示されました．最高被占位エネルギー準位を与える元素の電子軌道は，混合した他方の元素の電子軌道の存在による影響を強く受けると考えられます．混合した他方の元素の電子軌道は低エネルギー準位に位置しており，その存在により系のフェルミ準位が低エネルギー側へ安定化します．そのフェルミ準位の変化幅が混合比率によって変化し，これは単純に B_1 と B_2 の混合比によって加算的に決まっておらず，B サイトへの異種元素混合によるその特異な性能を示すと考えております．

5.　リチウムイオン二次電池正極／電解質界面におけるナノイオニクス現象の解明

最後に，リチウムイオン導電体酸化物についての最近の研究をご紹介させて頂きます．Li_2MnO_3 系正極材料は，300 mAh/g 近い放電容量を示しリチウムイオン二次電池の高容量正極として注目されています．この化合物は，初期充電時にのみ観察される電位平坦部にて，酸素脱離

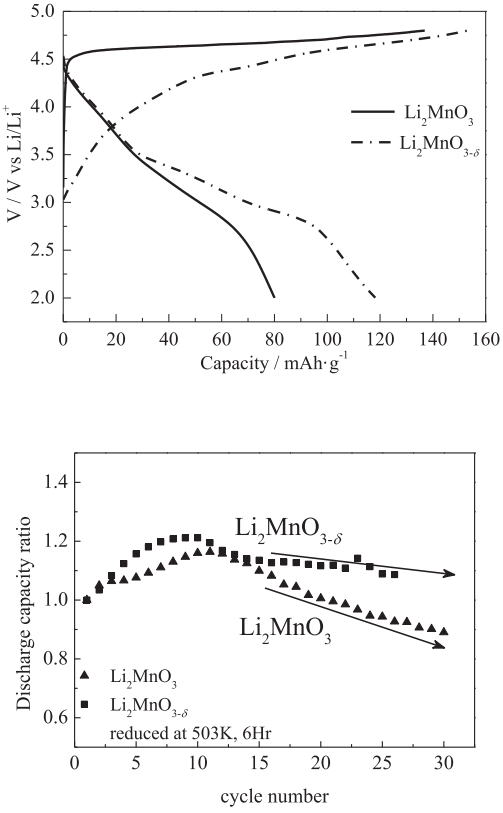


図4　$Li_2MnO_{3-\delta}$/Li 電池での (a) 初期充放電曲線と (b) サイクル特性評価結果

に伴う構造変化を経て，構造安定化し，高容量を発現すると考えられていますが，その詳細な機構は明らかにされていません．本研究では Li_2MnO_3 の欠陥構造に注目し，酸素欠陥を有する $Li_2MnO_{3-\delta}$ を合成し，その電気化学特性評価を行いました．酸素欠損 $Li_2MnO_{3-\delta}$ は，LiH を還元剤として用いた低温真空還元法により化学還元より得ました．得られた粉末を導電助剤と結着剤を加えスラリーを調整し，アルミニウム箔に塗工し正極を作製しました．正極および負極（リチウム箔），セパレータ，電解液（1M $LiPF_6$, EC/EMC）からなる単電池を作製しました．試料のキャラクタリゼーションは，XRD 及び X 線吸収微細構造に（XAFS）にて行いました．XAFS 測定は，SPring-8 BL14B2 にて，Mn の K 吸収端を透過法にて測定を行いました．

XRD 結果より，還元処理後の粉末にて，低角度側へのシフトを確認しました．また，XAFS 測定より，Mn K 吸収端の XANES スペクトルが還元処理後の試料において低エネルギー側へのシフトを確認され，Mn の還元を示唆しました．これら結果より，還元処理に伴い酸素欠損が生成され，Mn の価数変動に伴い，試料が還元膨張した事を示唆しています．図5に 503 K，6 h の低温真空還元した試料で作製した電極での単電池の初期充放電結果を示します．酸素欠損 $Li_2MnO_{3-\delta}$ 電極ほど初期充電時電位平坦部が減少し，充放電容量が大きくなっており，またサイクル特性も酸素欠損電極において向上しました（図5(b)）．Li_2MnO_3 の欠陥構造変化が，電極特性に大きく影響している事が示され，その詳細な反応メカニズムの考察を行っております．

6. おわりに

現状の蓄電池や燃料電池の本格的な普及には，現状の材料性能では不十分であり，技術的ブレイクスルーが求められております．私は，固体内の欠陥構造に注目し，酸素イオン，プロトン，リチウムイオン，電子のダイナミクス現象の解明を進めてきましたが，今後は，革新型電池の新規材料への展開を進めたいと考えております．

また，放射光を用いた高度解析技術を用いた詳細な構造解析や反応メカニズム解析に関しても，松原研究室の先生方及び学生さんと共に取り組み，吸収していきたいと思いっております．今後ともよろしくご指導くださいますようお願い申し上げます．

参考論文

1) T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, Mat. Res, Bull. Vol.14, 649 (1979).
2) H. U Anderson, Solid State Ionics, 52, 33 (1992).
3) N. Kamegashira, Y. Miyazaki, H. Yamamoto, Mat. Res. Chem. 11, 187 (1984).
4) J. Mizusaki, Solid State Ionics 52, 79 (1992).
5) J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, Solid State Ionics 129, 163 (2000).
6) Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamono, N. Yamazoe, M.R.Bull., 23, pp. 51-58, (1988).
7) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita: J. Am. Chem. Soc., 126, 3801 (1994).
8) Z. Shao and S.M. Haile, Nature 431, 170, (2004).
9) M. Oishi, K. Yashiro, J. Hong, Y. Nigara, T. Kawada and J. Mizusaki Solid State Ionics 178, 307 (2007).
10) S. Onuma, K. Yashiro, S. Miyoshi, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T.Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, N. Sakai, H. Yokokawa, Solid State Ionics 174 (2004) 287.
11) J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Mockli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H.J. Mathieu, J. Van herle, K. Ravindranathan Thampi, Journal of Catalysis 202, (2001).
12) M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada J. Solid State Chem., 181, 3177 (2008).

談　話　室

京大と MIT で行った研究

今　宿　　晋*

Researches I have done at Kyoto University and MIT

by Susumu IMASHUKU

1. はじめに

私は，平成23年 2 月付けで，材料工学専攻物質情報工学分野の助教に着任いたしました．平成16年 3 月に京都大学工学部物理工学科を卒業し，平成18年 3 月に京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士を修了し，京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士後期課程へと進学し，粟倉泰弘教授，宇田哲也准教授のご指導のもと，平成21年 3 月に博士（工学）の学位を取得いたしました．その後，平成21年 4 月から平成23年 1 月までマサチューセッツ工科大学にて博士研究員として赴任しておりました．本稿では，私のこれまでの研究および現在行っている研究について紹介させて頂きます．

2. これまでの研究

2.1 博士課程における研究

「アクセプターをドープしたジルコン酸バリウムの結晶粒界の電気伝導度」という題目で研究を行いました．プロトン伝導性酸化物の一つである 3 価の金属元素をドープしたバリウムジルコネート（$BaZrO_3$）は，加湿雰囲気下で 10^{-3} S cm^{-1} 程度（600℃）の比較的高いプロトン伝導度を有し，燃料電池動作雰囲気において化学的に安定であることから，600℃ 程度で動作する中温型燃料電池の電解質の有力な候補であります．しかし，結晶粒界抵抗が高いため，実用化のためには結晶粒界抵抗を低減させなければなりません．そこで，3 価の金属元素をドープした $BaZrO_3$ の結晶粒界抵抗を低減させる研究を行いました．まず，焼結体の微細組織を調査したところ，ドープする元素によって微細組織が大きく異なることを見出しました．この違いは，合成温度（1300℃）と焼結温度（1600℃）における相平衡関係が関係しており，相平衡関係を詳細に調査することで，それぞれの焼結体の焼結メカニズムを明らかにしました．例えば，イットリウム（Y）を 15% ドープした $BaZrO_3$ の場合，合成温度では Y の濃度が異なる $BaZrO_3$ の 2 相に相分離し，焼結温度では単相になります．そのため，焼結の際，カチオンの長距離拡散が必要となります．したがって，結晶粒成長に時間がかかり，焼結時間が24時間程度では合成温度の相平衡関係を引きずって，組成の異なる 500 nm 程度の大きな結晶粒と 50 nm 程度の小さな結晶粒が混在してしまいます（図 1(a)）．この結果を踏まえて，焼結前の合成粉末の粒径を小さくすることで，均一で 1μm 程度の大きな結晶粒を持つ焼結体を 4 時間という短時間の焼結で得ることに成功しました（図 1(b)）．結晶粒径が増大すると結晶粒界密度が減少するため，結晶粒界抵抗が低減すると予想されますが，その結晶粒界抵抗は結晶粒径から予想されるほど減少しませんでした．この原因を究明した結果，Si の混入とバリウム成分の散逸であることがわかりました．

2.2 MIT における研究

学位取得後は，博士研究員としてマサチューセッツ工科大学（MIT）の Shao-Horn 研究室に赴任いたしました．

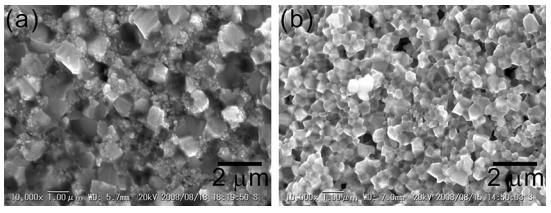


図 1　(a) 従来の焼結法（固相反応法）および (b) 結晶粒径の小さな合成粉末を用いて焼結した Y を 15% ドープした $BaZrO_3$ 焼結体の破断面 SEM 写真（焼結温度：1600℃，焼結時間：(a) 24時間 (b) 4 時間）

*京都大学大学院工学研究科　材料工学専攻　助教

博士課程の3回生から日本学術振興会特別研究員に採用されていましたで，博士号の学位を取得しても，その後の1年間はポスドクとしての身分は保障されていました．海外で研究をしたいと昔から思っていましたので，迷わず海外で研究する道を選びました．最初の1年間は受け入れ先の先生が給料を払わなくてもよいという強みとShao-Horn研究室におられた日本人ポスドクの方のおかげで，面接を受けることになりました．面接は，午前中，教授と研究室の学生達の前で1時間程度の発表をし，午後は研究室のポスドクや博士課程の学生と一人ずつ計4人と私の研究内容や相手の研究について1時間ずつの計4時間ディスカッションをするという高密なスケジュールでした．面接はうまくいったとは言えませんでしたが，Shao-Horn先生と一緒に研究がしたいという熱意が伝わったのか，ポスドクの誘いを受けることができました．

そして，いよいよMITで働くことになり，混合伝導性酸化物を用いた酸素透過膜の研究を行うことになりました．天然ガスを燃料に用いた火力発電において，燃料を空気ではなく純酸素を用いて燃焼させると発電効率を上昇させることができます．さらに，発生する排ガスはNO_xが含まれておらず，二酸化炭素と水蒸気だけなので，温室効果ガスである二酸化炭素を容易に分離回収することができます．現行の酸素製造法は極低温で空気を分留するため，エネルギー消費が非常に大きくコストがかかります．そこで，我々は酸化物イオン伝導性と電子伝導性を有する混合伝導性酸化物を利用した酸素透過膜を用い，酸素透過度を上昇させる研究を行いました．酸素透過膜の両端の酸素ポテンシャル差によって膜中を酸化物イオンが移動するため，外部からエネルギーを与える必要がありません．また，この酸素透過膜は600℃以上の温度で動作するため，火力発電の燃焼プロセスに直接組み込むことができます（Direct combustion）．私が赴任した当時，酸素透過膜の研究は全く新しいプロジェクトであったため，装置もなく，一からすべて自分で行わなければなりませんでした．博士課程のときに装置を作った経験があるため，装置の組み立てなどに困ることはありませんでしたが，一番大変だったのは業者とのやりとりでした．アメリカでは，注文してもこちらから催促しないと何もしてくれません．そのため，しつこいぐらいこちらから業者に連絡をしないと，予定通りに納品してもらえませんでした．そのようなカルチャーショックを体験して，半年ぐらいかかって酸素透過度測定装置を完成させることができました（図2）．現在は，私が制作した酸素透過度測定装置を参考にして2号機を制作しているらしく，私の知識が役に立っていると思うとうれしい限りです．装置が完成して，いよいよ混合伝導性酸化物を用いた酸素透過膜の研究を始めました．これまで報告されてきた酸素透過膜は1種類の混合伝導性酸化物あるいは酸化物イオン伝導体と貴金属の混合体が用いられてきました．我々は，混合伝導性酸化物である$LaNi_2O_4$（LNO）の薄膜で酸化物イオン伝導体である$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O_{3-\delta}$（LSGMC）を覆うことで，電子伝導を電子伝導度の高いLNO中に，酸化物イオン伝導を酸化物伝導度の高いLSGMCに担わせる新しい酸素透過膜を提案し，LNOを酸素透過膜に用いた場合よりも酸素透過度が上昇することがわかりました．また，この酸素透過膜の律速段階が酸素供給側の膜表面における還元反応（$O_2 + 4e = 2O^{2-}$）であることを突き止め，触媒活性のある銀粒子を酸素供給側の表面に分散させることで，酸素透過度をさらに上昇させることに成功しました．このとき得られた酸素透過度は700℃で2.2×10^{-8} cm^{-2} s^{-1}で，この値は酸素透過膜を実用化させるために必要な酸素透過度（8×10^{-6} cm^{-2} s^{-1}）に及ばないため，さらなる酸素透過度の上昇が必要とされます．このプロジェクトはサウジアラビアのKing Fahd University of Petroleum and Materials（KFUPM）という大学との共同プロジェクトであったため，月に1回KFUPMとテレビ電話でミーティングを行うという貴重な経験をしました．また，KFUPMから教員が訪問した際には，装置の製作や試料の作製などに関してKFUPMでも同じ実験ができるように事細かに説明をしました．おそらく，このような成果を認められたため，日本学術振興会特別研究員終了後もShao-Horn先生のもとで引き続きポスドクとして雇っていただけることになったものと思います．

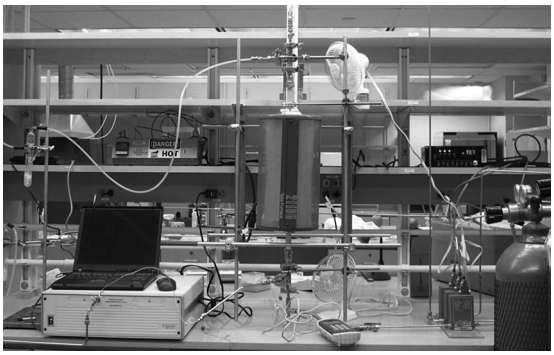


図2　筆者が製作した酸素透過度測定装置

研究に関しては大きな成果を得ることができたとは言えませんが，世界一といわれる研究機関の研究環境を体験できたことと，世界中から集まってきた優秀な研究者や学生と関わりあえたことが私にとってとても貴重な財産となりました．私が所属していた材料工学の研究環境は，京大の材料工学専攻とそれほど大きな違いはなく，むしろ日本のほうがいい環境である部分もありました．例えば，SEMやXRDなどの大型装置は専攻で共有されて

いるために，予約が詰まっていることが多く，好きな時間に気軽に使用することはできませんでした．このように，MIT に留学することで，京大の材料工学専攻の研究環境の高さを再確認することができました．MIT に在籍する研究者特に私が所属していた研究室の研究者は優秀なことはもちろんですが，遅くまで研究をしている人が多く，私のアメリカでの研究者のイメージ（夕方 5 時頃には帰る）を大きく覆されました．この原因は研究室のボスである Shao-Horn 先生にあると思います．Shao-Horn 先生は朝から夜遅くまで研究室におられ，毎日のように研究室のメンバーの誰かと研究についてミーティングをされておりました．また，私がメンバーに加わった時，Shao-Horn 先生は妊娠しておられ，その年の 6 月に子供を出産されたのですが，たった 2 週間で仕事復帰されました．このことからも，研究室のメンバーがどれほど研究しているかわかると思いますし，アメリカで研究者としてやっていく大変さもわかると思います．私は研究室のメンバーの中でも台湾人の博士課程の学生と韓国人のポスドクと話をする機会が多く，将来 3 人で共同研究をしようという約束をして，日本に帰ってきました．このように，世界的に有名な研究者や将来世界的に有名になるであろう研究者たちと知り合えたことが留学した一番の成果といえるかもしれません．

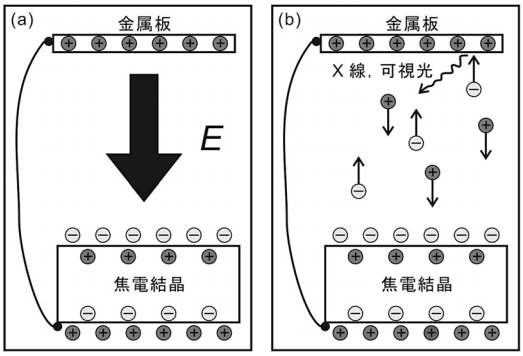


図 3 真空中で焦電結晶に温度変化を与えて電場および電子線が発生する様子

2.3 現在行っている研究

アメリカから帰国後は，物質情報工学研究室（河合研究室）の助教として赴任し，焦電結晶を用いた小型分析装置の開発，イオン液体を帯電防止剤に用いた絶縁試料の走査電子顕微鏡観察および小型全反射蛍光 X 線分析装置の検出感度の向上という主に 3 つのテーマについて研究を行っています．ここでは，3 つの研究テーマについて簡単に紹介させていただきます．

2.3.1 焦電結晶を用いた小型分析装置の開発

焦電結晶に温度変化を与えると，自発分極の値が変化して，結晶表面が帯電します．大気中では浮遊電荷の衝突によって焦電結晶表面の帯電は速やかに解消されますが，数 Pa 程度の真空中では，衝突する浮遊電荷が少ないため，焦電結晶表面の帯電が解消されるまでに数分程度の時間がかかります．そのため，焦電結晶表面と焦電結晶表面と電位が異なる場所との間に電場が生じ（図 3(a)），わずかに存在する雰囲気中の浮遊電荷が加速されます．加速された浮遊電子が焦電結晶に対向して設置した金属板に照射されることで，X 線や可視光が発生します（図 3(b)）．Brownridge はこの原理を利用して，浮遊電子を金属ターゲットに衝突させる X 線管を開発することに成功しました[1]．我々は金属ターゲットの代わりに未知試料を設置し，発生する特性 X 線を分析する小型電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）を開発しました．また，

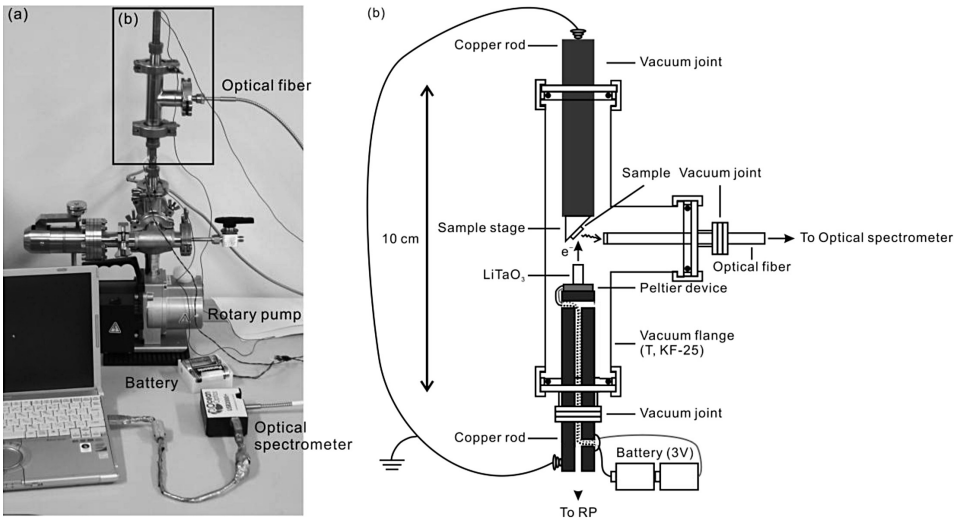


図 4 小型カソードルミネッセンス装置の (a) 写真および (b) 模式図

試料（特に希土類元素を含む）から発生する可視光を光ファイバーと小型分光器を用いて測定することで希土類元素を特定できる小型カソードルミネッセンス（CL）装置も開発しました（図4）．我々が開発した焦電結晶を用いた小型分析装置の特徴は試料をカーボンテープに張り付けるだけでよいため，容易に試料交換ができるということです．この特徴を利用して，試料の代わりに様々な金属ターゲットを用いることで容易にターゲットを交換できる小型X線管も開発しました．さらに，焦電結晶上に金属イオンを含むイオン液体を塗布し，真空中で発生する高電圧を利用して，電界放射によって金属イオンを取り出す小型金属イオンビームの開発も行っております．

2.3.2　イオン液体を帯電防止剤に用いた絶縁試料の走査電子顕微鏡観察

従来，ナノ粒子などの結晶粒径が小さい粒子を除く絶縁試料を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する際，観察中の帯電を防ぐため，試料表面に金属や炭素などの電導性薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングで観察前に成膜する必要があります．この操作はSEM以外に別の装置が必要である上，複雑な構造をもつ絶縁試料の場合は，この操作を数回行う必要があります．また，新種の化石や鉱石といった数が少ない絶縁試料については，保存の観点からこの前処理を行うことはできず，帯電しない鮮明なSEM像を撮影することが困難です．近年，イオン液体を絶縁試料に塗布した後，SEM観察すると，帯電せずに絶縁試料を観察できることが報告されています[2]．また，イオン液体は容易にアセトンで洗浄できるため，稀少な絶縁試料ついてもイオン液体による帯電防止法を用いることができます．しかし，この方法ではマイクロメートルオーダーの構造をSEM観察することはできず，用いられているイオン液体はフッ素あるいは硫黄が含まれているため，これらのイオン液体を帯電防止剤として用いて，SEM-EDX分析を行った場合，絶縁試料中にフッ素や硫黄が含まれていれば，これらの元素は分析できません．マイクロメートルオーダーの構造が観察できない原因は，絶縁試料表面に形成されたイオン液体の膜が厚すぎるためであり，滴下するイオン液体の濃度と量を減少させることでマイクロメートルオーダーの構造をSEM観察できるようになりました（図5）．また，フッ素および硫黄を含まないイオン液体（EMI-CH_3COO）を用いることで，絶縁試料中のフッ素および硫黄の元素分析も行えるようになりました．

また，希釈イオン液体を用いる帯電防止法を利用して，SEM-EDX分析中，試料が帯電している場合のEDXスペクトルを解釈して，電子線の動きを解明しました．図6に帯電防止処理を行った場合と行っていない場合の鉄鋼スラグのEDXスペクトルを示します．鉄鋼スラグが帯電していない場合は，鉄鋼スラグの成分であるマグネシウム，アルミニウム，ケイ素，カルシウム，マンガンおよび鉄の特性X線が検出されました．一方，鉄鋼スラグが帯電している場合は，鉄鋼スラグの成分であるカルシウムの強度が大きく減少し，マンガンおよび鉄の特性X線は検出されませんでした．さらに，鉄鋼スラグの成分でないジルコニウムおよび銅の特性X線が検出されました．試料台が真鍮製であり，X線検出器のコリメータにジルコニウム箔が用いられており，帯電している場合のEDXスペクトルが図の点線のように2つのスペクトルに分離できることから，最高エネルギーが5keVのスペクトル（スペクトルI）は鉄鋼スラグによるもので，最高エネルギーが13keVのスペクトル（スペクトルII）は試料台によるものであると予想しました．そこで，加速電圧5kVで得られた帯電防止処理を行った鉄鋼スラグのEDXスペクトルと加速電圧13kVで得られた銅板およびジルコニウム板のEDXスペクトルを重ね合わせ，図6の帯電している場合の鉄鋼スラグのEDXスペクトルと比較しました．この結果，2つのスペクトルは非常に類似していることがわかりました．以上より，試料が帯電している場合は図7に示すように，電子線は試料表面で減速され，その後試料表面近傍で曲げられて，試料室内の試料台などの試料以外の場所に照射されていることがわかりまし

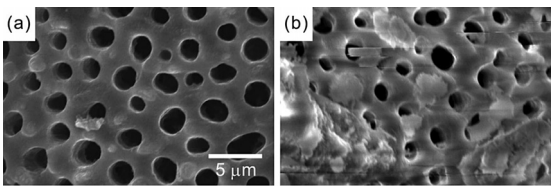


図5　(a) 1%に希釈したイオン液体EMI-CH_3COOを滴下した場合と (b) 帯電防止処理を行っていない場合の星の砂のSEM写真

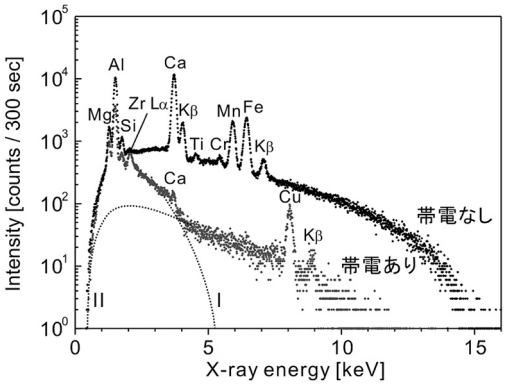


図6　帯電している場合と帯電していない場合における鉄鋼スラグのEDXスペクトル

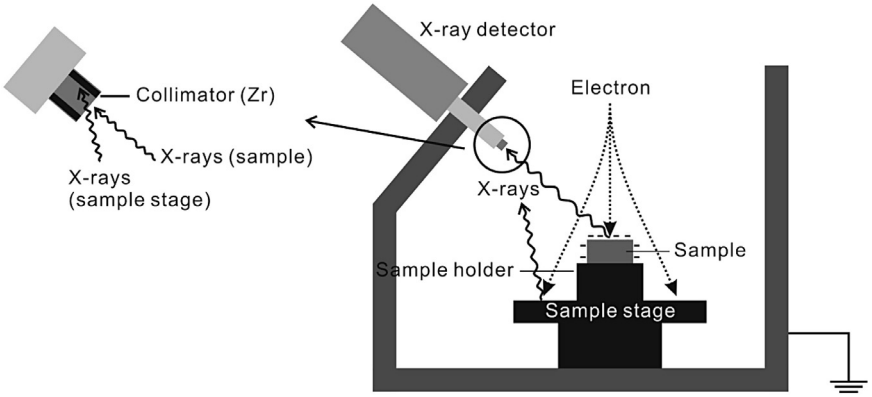


図 7　試料が帯電している場合における電子線の動き

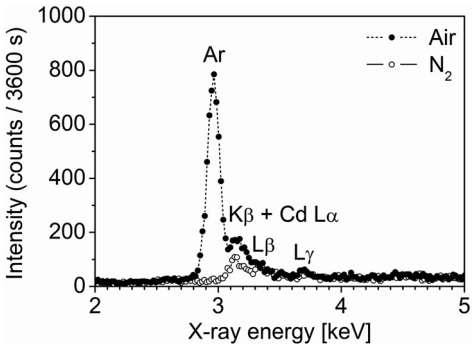


図 8　窒素ガスを吹き付ける前後のカドミウムを 10 ng 含む溶液の EDX スペクトル

た．その結果，試料台の成分である銅の特性 X 線が発生し，試料台から発生した X 線がコリメータに照射されジルコニウムの特性 X 線が発生していることがわかりました．

2.3.3　小型全反射蛍光 X 線分析装置の検出感度の向上

全反射蛍光 X 線分析法は微小試料に含まれる微量元素の分析が可能である上，試料作製が容易であるため，材料分析，環境分析，生体試料分析，食品および生活用品分析などの非常に幅広い分野で応用されています．当研究室では，最大出力が 5 W の小型 X 線管，X 線導波路および Si-PIN フォトダイオード X 線検出器を用いた小型全反射蛍光 X 線分析装置を過去に開発し，10 pg 程度の検出下限を達成しました[3]．この装置は大気中で測定するため，測定した EDX スペクトルには，大気中に存在する約 1 vol.% のアルゴン由来の特性 X 線（Ar Kα 線 (2.96 keV)）が現れるため，2.96 keV 付近に存在する元素の検出下限が高くなります．そこで，これらの元素の検出下限を向上させるために，検出器と試料の間に窒素ガスを吹き付けるという非常に簡便な方法を用いて，Ar Kα 線を除去することを行いました．3.13 keV に Lα 線が存在するカドミウムを含む溶液の測定を例として行ったところ，窒素ガスを 500 mL min^{-1} 以上吹き付けることで，図 8 に示すように Ar Kα 線が検出されなくなり，Cd Lα 線のピークがはっきりと現れました．このとき，Cd の検出下限は 2.0 ng まで向上しました．

3.　最　後　に

これまでは私はセラミックスに関する研究を行ってきましたが，現在は X 線を利用した分析装置の開発という全く違った研究をしており，日々勉強させていただいています．今後はさらに分析化学の分野を極めると同時に，これまで研究してきた分野の経験を生かして新しい研究をしたいと考えておりますので，ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします．

参　考　文　献

1) J.D. Brownridge, Nature, 358, 287 (1992).
2) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, and T. Torimoto, Chem. Lett., 35, 600 (2006).
3) S. Kunimura and J. Kawai, Anal. Chem. 79, 2593 (2007).

談　話　室

第一原理熱力学に基づいた相平衡の高精度計算

世　古　敦　人*

Calculation of phase stability from first principles thermodynamics with controlled accuracy

by Atsuto SEKO

1. はじめに

平成23年4月付けで材料工学専攻量子材料学分野の助教に着任しました．これまでの経歴を簡単に述べますと，京都大学工学研究科材料工学専攻博士課程にて田中功教授のご指導のもと，平成19年3月に「Phase stability and structure of oxides from first principles」という論文で博士（工学）の学位を取得しました．また平成19年4月から平成23年3月まで，京都大学次世代開拓研究ユニットの助教として研究に従事していました．本稿では，これまでの研究成果の一部についてご紹介させていただきたいと思います．

物質の相平衡を議論するためには，物質の自由エネルギーを温度の関数として求めることが一般的である．第一原理計算により絶対零度における結晶の全エネルギーを評価することは容易であるが，有限温度下での自由エネルギーを評価し相平衡を議論するため，第一原理計算と統計熱力学手法を組み合わせた方法を用いなければならず多数の計算を行うことが必要となる．このような方法を著者らは「第一原理熱力学計算」と呼んでいる．

現実の系に適した配置のエネルギーを表現するため，構造に含まれる原子のペアや三角形，四面体といった「クラスター」の数と相互作用の大きさにより規則構造や固溶体のエネルギーを表現するというのがクラスター展開法[1-3]であり，古くから主にFCC，BCCといった構造を持つ合金系での平衡状態図計算に適用されてきた．例えば，Connolly-Williamsの方法[4, 5]では，FCCの二元系合金において，5個の規則構造の計算から，5個のクラスターの相互作用を評価する．しかし，このような方法では，エネルギー予測の精度が不十分であることや，セラミックス材料のような非最密構造の系への適用が困難であることなど様々な問題があった．

近年，計算機と計算技術が飛躍的に進歩したことにより，高精度の第一原理計算を多数実行することが可能になってきた．この網羅的な第一原理計算とクラスター展開法や統計熱力学手法を組み合わせることにより，自由エネルギーの高精度な予測が可能となってきた．また，非最密構造や欠陥構造，表面・界面，多元系などに適用範囲を広げることが可能になり，実用的に興味ある材料系についての相平衡を議論することが視野に入ってきた．本稿では，著者らが提案した第一原理熱力学の計算手法を用いた研究例として，酸化スズにおける酸素欠陥を含む結晶構造，NiO-MgO系の結晶構造・磁気構造の予測や，カルコパイライト型$CuInSe_2$-$CuGaSe_2$系などにおける平衡状態図計算，$MgAl_2O_4$スピネル酸化物における規則不規則現象の予測結果について紹介する．

2. 多元系における第一原理熱力学計算

クラスター展開法では，各格子点iでの原子種をスピン変数σ_iで区別する．A-B二元系において，原子配置のエネルギーは

$$E = V_0 + \sum_i V_i \sigma_i + \sum_i V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \cdots = \sum_\alpha V_\alpha \cdot \varphi_\alpha \qquad (1)$$

と表される．αはクラスターの識別子である．ϕ_αは，クラスターαの相関関数と呼ばれ，与えられた原子配置におけるクラスターの平均的原子配置を表現したものである．例えば，A原子をσ_i=+1，B原子をσ_i=-1とした場合に，最隣接の格子点にあるペアがすべてA-A, A-B, B-Bである原子配置の場合，最隣接ペアの相関関数$\varphi_{\mathrm{NNpair}}$はそれぞれ$\varphi_{\mathrm{NNpair}}$ = +1，$\varphi_{\mathrm{NNpair}}$ = -1，$\varphi_{\mathrm{NNpair}}$ = +1となる．$V\alpha$

*京都大学大学院工学研究科　材料工学専攻　助教

はクラスターα項のエネルギーEへの寄与の大きさを表す係数であり，有効クラスター相互作用（Effective cluster interaction, ECI）と呼ばれる．ECIを第一原理計算から高精度に見積もることができれば，基底状態の構造，自由エネルギーや平衡状態図などを高精度に評価することができる．

第一原理計算では，原子の種類と組成，原子座標を決めた上で，構造最適化計算を行い，全エネルギーを評価する．第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせる場合，一般的に，N種類のモデル構造について第一原理によるエネルギー計算を行い，最小二乗法により$m(<N)$個のECIを決定する[2]．この場合，エネルギーの予測精度に影響を与えるものは，クラスターの数・種類，エネルギー計算を行うモデル構造の数・種類である．クラスターの数・種類は，遺伝的アルゴリズムなど効率の良い手法により，交差検定スコア（CVスコア）を最小にするように最適化することが一般的である[6,7]．交差検定スコアは，第一原理計算を行ったモデル構造以外に対する予測精度を，第一原理計算を行ったモデル構造のみから評価する指標の一つである．クラスターの最適化に加え，第一原理計算を行うモデル構造の数・種類の最適化も，高精度な予測には重要である．偏ったモデル構造に対してのみ第一原理計算を行った場合，計算を行ったモデル構造と離れた構造に対する予測精度は低い．有限温度での自由エネルギーや平衡状態図を計算する場合には，すべての構造のエネルギーを高精度に予測することが重要であるため，モデル構造の最適化が重要になる．そのため著者らは，統計学的な方法に基づくモデル構造最適化の方法を提案した[8,9]．最適化されたモデル構造の第一原理計算から，クラスターの数・種類の最適化を行うことにより，高精度なECIを得ることができる．その後，基底状態の構造を探索する場合には，膨大な数の原子配置のエネルギーを網羅的に計算する．あるいはシミュレーテッド・アニーリング（Simulated annealing, SA）法などの最適化手法を実行する．また，有限温度における原子配置効果を評価する場合には，モンテカルロ法などの統計力学的な手法が有用である．詳細なECIの最適化方法やECIを用いた基底状態探索・有限温度効果の評価方法に関する解説は文献[10]を参照されたい．

3.　不定比酸化スズの構造

SnO_2は常温・常圧下でルチル型構造を持ち，酸素欠乏型の不定比を取りやすいことが知られている．不定比SnO_{2-x} $(0<x<1)$については，Sn_2O_3のような化合物形成の報告例はあるものの，その構造や相安定性についてほとんど実験的情報はなかった．著者らは，第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせることで，不定比SnO_{2-x} $(0<x<1)$の構造と相安定性についての知見を得た[11]．実験的に知られているSnOのリサージ型構造は，ルチル型構造のSn原子副格子を保ったまま，O原子副格子に空孔を規則的に配置した構造と考えることができる．著者らはこれに注目し，不定比SnO_{2-x}の酸素空孔の配列を検討した．

酸素空孔を様々に取り入れた750種類のモデル構造について第一原理計算を行い，261種のクラスターの候補から遺伝的アルゴリズムによって最適な25種のクラスターを選び出した．FCCなどの結晶構造を持つ二元系と比較すると，結晶の対称性が低く，多くのクラスターが必要となる．また，モデル構造に多くの酸素空孔を含んでいるため，第一原理計算において構造緩和が大きく，構造緩和によるエネルギーを表現するためには，多くのクラスターが必要となる．このように酸化スズ系では多くのクラスターが要求されるため，多くのモデル構造における第一原理計算が必要となっている．ECIの評価後，48原子の2×2×2スーパーセルの中でのすべての酸素原子配置のエネルギーを算出し，基底状態での構造探索を行った．また，より長周期の構造を探索するため，10,368原子までのスーパーセルを用いて，シミュレーテッド・アニーリング法を行った．

図1は，幾つかの組成において，最安定構造の形成エネルギーを示したものである．形成エネルギーはリサージ型SnOとルチル型SnO_2を基準としている．凸包上にエネルギーが位置するSn_2O_3とSn_3O_4だけが安定相となることを示している．図1に示すように，このSn_2O_3およびSn_3O_4は，ルチル構造の(101)面に酸素空孔が並んだ層状構造を持ち，酸素層n層，酸素空孔層1層を繰り返す

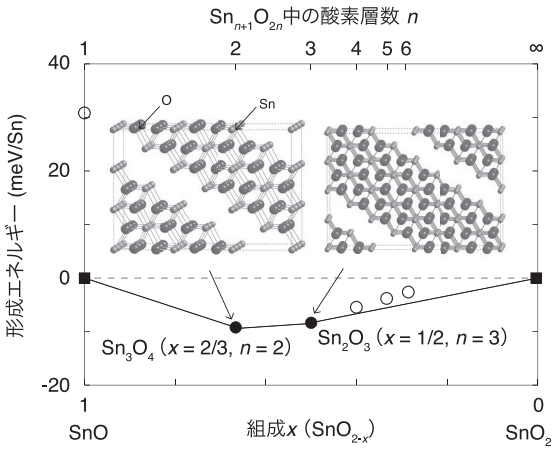


図1　酸化スズ化合物のリサージ構造SnOとルチル構造SnO_2を基準にした形成エネルギー．●および○はルチル構造の(101)面に酸素空孔が一層並んだ$Sn_{n+1}O_{2n}$ホモロガス構造．●は安定な構造．

$Sn_{n+1}O_{2n}$という一連のホモロガス構造となることが判明した．酸素層数 n は組成に応じて変化する．この構造は，従来の粉末 X 線回折の実験結果と矛盾しないものであった．電子状態の解析の結果，酸素空孔層に隣接した Sn は形式電荷 +2 価の状態にあり，孤立電子対（ローンペア）をもつことがわかった．これがホモロガス構造における酸素空孔層の安定化に寄与しているものと推測できる．

4. NiO-MgO 系の基底状態構造

磁性を持つ多元化合物において基底状態構造を探索する場合，原子配置に加え磁気配置の自由度を考慮する必要がある．しかし，探索するべき自由度が一つ増えるだけで配置の数は膨大となるため，著者らは，各原子配置での安定な磁気配置を特定した上で，原子配置のエネルギー計算を行い，基底状態の探索を行う方法を提案した[12]．本稿では，この手法の適用例として，NiO-MgO 系で行った基底状態探索の結果を紹介する．まず，様々な原子および磁気配置のエネルギーを第一原理計算により算出した．電子間の交換相関相互作用は GGA+U 法にて取り扱った．次に，クラスター展開法およびハイゼンベルグモデルにより原子配置，磁気配置によるエネルギーを表現し，相互作用を抽出した．ここでは，9 種の ECI および第 4 近接までの磁気相互作用を取り出した．得られた磁気相互作用を用いて，第一原理計算を行った各原子配置での最安定磁気配置をシミュレーテッド・アニーリング法により決定した．この最安定磁気配置を持つ各原子配置に対して再度第一原理計算を行い，クラスター展開法により最安定磁気配置での磁気相互作用を含んだ12種の ECI を求めた．ECI の評価後，64原子のスーパーセル中でのすべての原子配置に対するエネルギーを算出し，最安定原子配置を求めた．さらに，この最安定原子配置に対して，シミュレーテッド・アニーリング法により最安定な磁気配置を求めた．これらの手続きを基底状態の原子配置，磁気配置が収束するまで繰り返し，基底状態での構造を決定した．

図 2(a) に，64原子の 2×2×2 スーパーセルの中でのすべての原子配置の形成エネルギーを示す．これらのエネルギーは最安定磁気配置に対するものである．図 2(a) より，すべての原子配置の形成エネルギーは負であり，25%MgO，50%MgO, 75%MgO において，それぞれ $L1_2$, $L1_0$, $L1_2$ 構造が安定となることが分かる．図 2(b) に示すように $L1_2$, $L1_0$ 構造は，ECI を反映し，その組成で最大数の第一近接 Ni-Mg 対を持つ．また，最大数の第二近接 Ni-Ni 対を持つ構造であり，強い反強磁性的相互作用を持つ Ni イオン第二近接対により安定化している．また，強磁性を仮定してクラスター展開を行った場合，磁気相互作用を考慮したものと，異なる安定構造が予測され，磁気的相互作用の大きい NiO-MgO 系では，磁気配列をあらわに取り扱うことが不可欠であることが分かった．

5. カルコパイライト型 $CuInSe_2$-$CuGaSe_2$ 系および $CuInSe_2$-$CuAlSe_2$ 系の平衡状態図

太陽電池の光吸収層として利用されている $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) はカルコパイライト型の結晶構造を有する $CuInSe_2$ (CIS) と $CuGaSe_2$ (CGS) の固溶体である．固溶体として利用することでバンドギャップを調整し，エネルギー変換効率を増加させることが可能であり，多くの実験的研究がなされている．同様に CIS と $CuAlSe_2$ (CAS) の固溶体 $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ (CIAS) を利用することでもバンドギャップを調整することができる．著者らは，この CIS-CGS 系および CIS-CAS 系において，平衡状態図の作成とバンドギャップの組成・温度依存性の評価を行った[13]．

CIS-CGS 系において，In と Ga を配置させた43種類のモデル構造について第一原理計算によりエネルギーを算出した．バンドギャップの計算精度を上げるために，ここでは交換相関汎関数としてハイブリッド型 HSE を用いた．次に，遺伝的アルゴリズムによって最適なクラスターの組み合わせを選び出し，それらの ECI を評価した．この ECI を用いて，温度-組成平衡状態図をモンテカルロ法により算出した．温度-組成平衡状態図の計算をする場

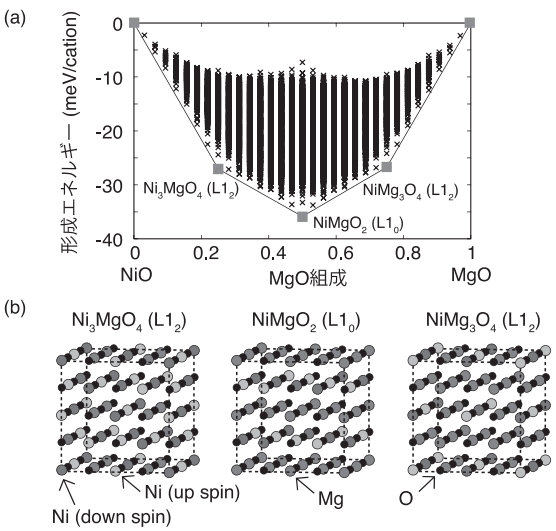


図 2　(a) NiO-MgO 系のクラスター展開法により予測された64原子のスーパーセル中でのすべての原子配置に対する形成エネルギー．これらのエネルギーは最安定磁気配置に対するものである．凸包上にエネルギーが位置する $L1_2$, $L1_0$, $L1_2$ 構造が基底状態と判断できる．(b) 基底状態での原子配置および磁気配置．

合，一般にグランドカノニカルアンサンブルが用いられることが多い．その場合，グランドポテンシャルを評価することにより相平衡が議論できる．しかし，グランドポテンシャルは，アンサンブル平均により計算することができないため，グランドポテンシャルが既知である状態からの熱力学積分を用いて評価することが一般的である[14]．同様の計算を CIS-CAS 系についても行った．

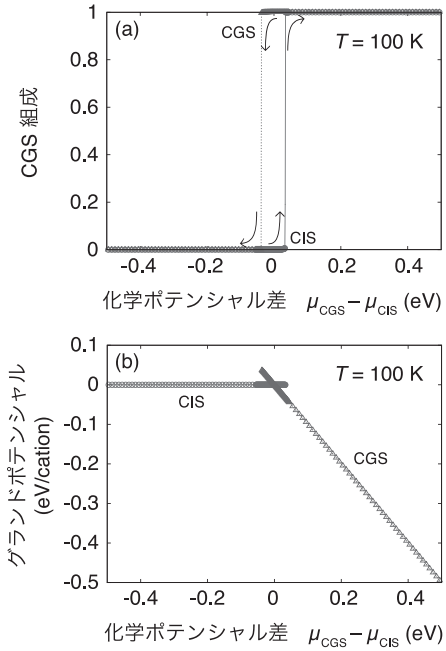


図 3 (a) CIS-CGS 系における 100 K での組成の化学ポテンシャル依存性．図中の CIS で指定されている点は初期構造が CIS の計算によるもの，CGS で指定されている点は初期構造が CGS の計算によるものである．(b) CIS-CGS 系における 100 K でのグランドポテンシャルの化学ポテンシャル依存性．グランドポテンシャルの交点が二相平衡の点となる．

図 3(a) に 100 K におけるモンテカルロ計算から得られた組成－化学ポテンシャル図を示す．臨界温度より低い温度である 100 K では，化学ポテンシャルの変化に対して組成が不連続に変化する．また，初期構造が CIS の計算と初期構造が CGS の計算では計算結果が異なり，ヒステリシスが見られた．それに対し臨界温度より上の温度では，化学ポテンシャル変化に対して組成が連続的に変化し，ヒステリシスは見られなかった．次に，モンテカルロ計算により得られたエネルギーと組成を用い，熱力学積分を行い，グランドポテンシャルを評価した．図 3(b) に 100 K におけるグランドポテンシャルの化学ポテンシャル依存性を示す．初期構造が CIS の計算と CGS の計算でのグランドポテンシャルの交点を求めることにより，二相平衡の化学ポテンシャルを求めることができる．二相平衡の化学ポテンシャルに対する組成を組成－化学ポテンシャル図から求めれば，評価できる．このようにして得られた CIS-CGS，CIS-CAS 系の平衡状態図を図 4(a) および (b) に示す．CIS-CGS 系，CIS-CAS 系における二相領域の臨界温度は 420 K, 460 K であった．これらの系の平衡状態図の実験報告はないが，CIS-CGS 系において，1073 K では全率固溶という実験報告と本計算結果は矛盾しない．

また，43種のモデル構造に対する第一原理計算により得られたバンドギャップから，エネルギーと同様にクラスター展開を行い，モンテカルロ計算によりバンドギャップの組成・温度依存性を評価した．その結果，バンドギャップは CGS，CAS 組成に対して非線形的な増加傾向を示すことが分かった．経験的にはバンドギャップの組成依存性を組成の二次関数で近似することが多く，二次の係数はボウイングパラメータと呼ばれている．本稿での計算は，二次関数による近似よりも高精度なものであるが，得られたバンドギャップの組成依存性を二次関数にフィッティングしてボウイングパラメータを求めると，CIGS および CIAS のボウイングパラメータはそれ

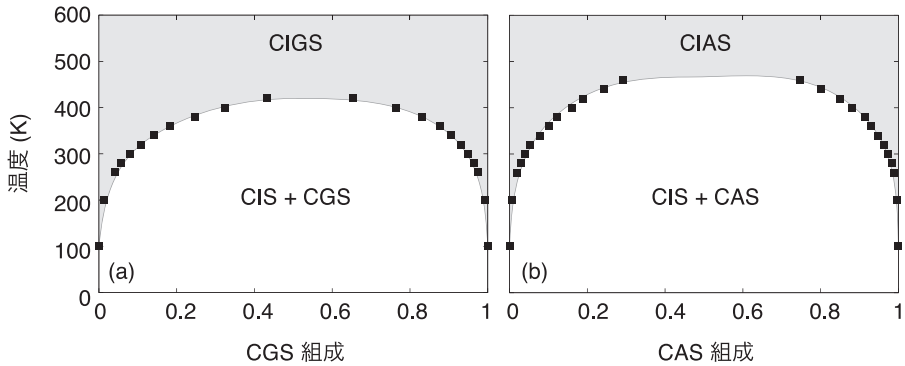


図 4 (a) CIS-CGS 系および (b) CIS-CAS 系における温度-組成平衡状態図の計算結果．

ぞれ 0.16 eV，0.57 eV であり，実験値の 0.15 eV，0.51－0.62 eV に近いものであった．

6. $MgAl_2O_4$ スピネルにおける規則不規則過程

スピネル酸化物は，一般に AB_2O_4 という組成式で表現され，A，B 原子が O 原子副格子（FCC）の四面体位置と八面体位置を占有する構造を持つ．低温では A 原子と B 原子が規則的に配列し正スピネルあるいは逆スピネルと呼ばれる構造を持つが，温度上昇により A 原子と B 原子が部分的に置換し，陽イオンサイトにおける不規則化が起こる．このような現象が実験的に知られている $MgAl_2O_4$ スピネルにおいて，第一原理熱力学計算により，規則不規則過程の予測を行った．上述のように，有限温度物性を高精度に予測するためには，クラスター選択，モデル構造選択に基づいた方法を用いることが重要となる．また，スピネル酸化物のような形式電荷の異なるイオンの配置を伴う複合酸化物においては，原子配置に伴う長距離の相互作用が非常に大きくなるため，有効的に長距離相互作用を取り入れる必要がある．ここでは，最適化した 250 種の構造の第一原理計算から14種類のペアクラスターを含む41種のクラスターを最適化すると同時に，点電荷モデルにより長距離クーロン相互作用を取り入れた[15]．長距離相互作用を取り入れることにより，短周期の構造に対する予測精度だけでなく，より長周期の構造に対する予測精度も向上することが判明した．規則不規則過程をシミュレーションするため，与えられた組成について，カノニカルアンサンブルのモンテカルロ法の計算を行った．

まず，56原子のユニットセル内でのすべての陽イオン配置のエネルギーを計算し，基底状態の構造を探索した．その結果，基底状態の構造は，四面体位置にすべての Mg 原子が存在する正スピネル構造と予測された．これは実験報告と一致している．次に，モンテカルロ法により陽イオンの置換比率（Mg 原子が八面体位置を占有する比率）の温度依存性を見積もった．図 5 に示すように，温度の上昇に伴い置換比率が上昇し，実験においても温度上昇に伴い置換比率が上昇する傾向が見られ，高温域においては，クラスター展開により予測された置換比率は実験値に近くなった．しかし，計算では温度が下がるにつれて正スピネルに漸近するのに対し，実験では置換比率が 0.1 以下にはなっていない．これは，1000 K 以下のような低温では，実験的に熱平衡状態を得るのが困難であることが最大の理由である．低温での熱平衡状態は理論計算によってのみ精確にアプローチできるのであろう．このような計算結果は，短距離相互作用と長距離相互作用の両方を高精度に評価して得られたもので，有限温度下での現象や熱力学量の予測においては，すべての構造に対するエネルギーの予測精度を評価すると同時に，その予測精度を系統的に向上させることが非常に重要であることを強調したい．

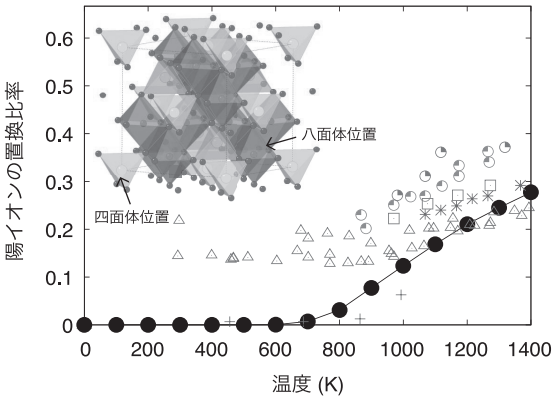


図 5　$MgAl_2O_4$ スピネルにおける置換比率（Mg 原子が八面体位置を占有する比率）の温度依存性．●は第一原理計算をもとにしたクラスター展開法とモンテカルロ計算による計算値．その他の点は実験値

7. お　わ　り　に

本稿では，材料の相平衡を計算するために必要な第一原理計算とクラスター展開法，モンテカルロ法を組み合わせた方法を紹介した．この方法を用いることにより，非最密構造を持つ系に対しても，実験データに依らず，また第一原理計算の精度を損なうことなく自由エネルギー・平衡状態図を求めることができる．このような第一原理熱力学計算の方法はまだ発展途上であり，今後の発展が期待される．なお，著者が開発したクラスター展開法，モンテカルロ法に基づいた自由エネルギー・平衡状態図計算のためのプログラムが[16]に公開されている．

材料工学専攻の助教に就任して一年数カ月，まだまだ浅学の身ではありますが精一杯研究に邁進していく所存です．今後ともご指導・ご鞭撻のほど宜しくお願い致します．

参　考　文　献

1) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias, Physica **128 A**, 334 (1984).
2) D. de Fontaine, *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic Press, 1994), Vol. 47, 33-176.
3) F. Ducastelle, *Order and Phase Stablity in Alloys* (Elsevier Science, 1994).
4) J. W. D. Connolly and A. R. Williams, Phys. Rev. B **27**, 5169 (1983).

5) 菊池良一, 毛利哲雄, クラスター変分法―材料物性論への応用（森北出版, 1997）.
6) G. L. W. Hart, V. Blum, M. J. Walorski and A. Zunger, Nat. Mater. **4**, 391 (2005)
7) A. van de Walle and G. Ceder, J. Phase. Equil. **23**, 348 (2002).
8) A. Seko, Y. Koyama and I. Tanaka, Phys. Rev. B. **80**, 165122 (2009).
9) A. Seko and I. Tanaka, Phys. Rev. B. **83**, 224111 (2011).
10) A. Seko, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 1201 (2010) (feature article).
11) A. Seko, A. Togo, F. Oba and I. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **100**, 045702 (2008).
12) Y. Kumagai, A. Seko, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **85**, 012401 (2012).
13) Y. Kumagai, Y. Soda, F. Oba, A. Seko, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **85**, 033203 (2012).
14) A. van de Walle and M. Asta, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **10**, 521 (2002).
15) A. Seko and I. Tanaka, in preparation.
16) A. Seko, clupan code, http://sourceforge.net/projects/clupan/

談　話　室

電子伝導性をもつ多孔性チタン酸化物モノリス体の作製

北　田　　敦*

Preparation of Porous Titanium Oxide Monoliths with Electrical Conductivity

by Atsushi KITADA

はじめに

平成24年4月付けで材料工学専攻材料材質制御学研究室（邑瀬邦明教授）に助教として着任いたしました，北田敦と申します．以後よろしくお願い申し上げます．これまでの略歴を簡単に述べますと，私は平成19年3月に京都大学理学部を卒業後，平成21年3月に同大学院理学研究科化学専攻修士課程を修了，そして平成24年3月に同大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士後期課程を修了しました．学部・修士の頃私は金相学研究室にて吉村一良教授，陰山洋准教授（現在は工学研究科物質エネルギー化学専攻教授）の御指導のもと遷移金属酸化物の二次元量子磁性体の研究を，そして陰山先生の転出に伴い博士2回生から工学研究科に移った後は，導電性をもつ遷移金属酸化物の薄膜・多孔質材料についての研究もあわせて取り組みました．今回はそのうち，博士時代の最後に取り組んだ，導電性をもつ多孔性チタン酸化物モノリス体について，研究のきっかけを交えつつお話しさせていただきます．

チタン酸化物について

チタン酸化物は，環境負荷，生体親和性，化学的安定性，資源の豊富さなどにおいて非常に優れており，これを用いた機能性材料の開発は元素戦略上重要な課題といえます．d電子をもたない二酸化チタン（TiO_2；d^0）はワイドギャップ絶縁体であり，安価な白色顔料としての用途に限らず，光触媒機能を利用した様々な応用も面白いものです．一方，有限のd電子が存在するマグネリ Magnéli 相[1]とよばれる一連の相 Ti_nO_{2n-1}（$n=2,3,4,...,10$）は，様々な興味深い電気磁気物性を有することが古くから知られています．例えば，これらの物質は，パイエルス的機構による金属－絶縁体転移を示しますが，この金属－絶縁体転移は温度，光，圧力などの外部刺激によって制御できるため，メモリーやスイッチとしての応用が最近考えられています[2]．また特に高い電子伝導性をもつ Ti_4O_7（$n=4$）は電極材料として幅広く使われています[3]．

既存の多孔性酸化物モノリス体

多孔性酸化物は，低密度，高比表面積でありかつ物質輸送が可能であり，特に，モノリス形状をもつ多孔性酸化物は，クロマトグラフィー用分離カラム[4]や電極材料[3]などの応用の可能性があります．このような多孔性酸化物モノリスは通常ゾルゲル法によって作製されますが，ポリマーなどを用いる鋳型法[3, 5]と，ゾル－溶媒の相分離を利用する方法[4, 6–9]の2つに大別されます．ここでスピノーダル分解に基づく相分離法では，細孔特性（孔サイズや孔体積）を出発組成の調整だけで精密に制御でき，孔サイズが均一かつ連続したマクロ孔を得ることが可能です．この相分離法によるマクロ多孔性酸化物モノリスの歴史はシリカに始まりますが，シリカ以外にもアルミナ[6]，ジルコニア[7]，そしてチタニア（TiO_2）[8, 9]にも適用されるなど研究は大きな進展をみせてきました．しかし，これらの優れた細孔特性をもつ多孔性酸化物モノリスは全て絶縁体でした．もしこれらが伝導性をもてば，電極材料としておおいに有効であると考えられますが，残念ながら伝導性・多孔性を併せ持つモノリスはこれまでほぼ炭素材料に限られていました．酸化物材料での数少ない例としては筆者が知る限り，Ti_4O_7（商品名 Ebonex）と (La, Sr)MnO_3 が伝導性，多孔性を有する酸化物モノリスとして報告されています．ここで Ti_4O_7 は，TiO_2 粉末とポリマーの混合物を熱分解して多孔性 TiO_2 を得たのちに，水素還元によって得られるものです[3, 10]．また (La, Sr)MnO_3

*京都大学大学院工学研究科　材料工学専攻　助教

は，K_2CO_3，$MnSO_4 \cdot 5H_2O$，La_2O_3，$SrCO_3$ の焼成により目的組成と K_2SO_4 とのコンポジットを得たのちに，K_2SO_4 を水洗除去することで得られます[11]．しかしこれらの相分離に依存しない方法では，均一孔径の実現といった精密な細孔特性の制御は不可能です．

飲み会から始まった同期との共同研究

ところで，前述の相分離法にもとづく多孔性モノリス体の研究は，京都大学大学院理学研究科化学専攻の中西和樹先生らのグループが先導してこられました．そして二酸化チタンの多孔質モノリス体については，私と理学部の同期で中西グループ所属であった長谷川丈二君（現在京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士研究員）が取り組んでいました．とあるシンポジウムの懇親会で，長谷川君とお互いの研究の話になり，ちょうどそのとき私はアナターゼ型二酸化チタンの薄膜試料の還元を研究していたので，モノリス体でも還元できれば面白いということで両者の意見が一致しました．後日彼からサンプルをもらい，半年ほどたった頃，絶縁性の多孔性モノリスを前駆体とした反応によって，多孔性モノリスの形態を維持したまま電子伝導性を付与することに成功しました[12]．具体的には，相分離法によって得られた多孔性 TiO_2 モノリスに対し，簡便な処理を施すことによって，一連の電子伝導性を有するマグネリ相（Ti_6O_{11}，Ti_4O_7，Ti_3O_5，Ti_2O_3）へと構造，組成を変換しました．得られたモノリスは，約 2μm の均一細孔径をもつマクロ孔（細孔径が 50 nm 以上のものをマクロ孔と呼ぶ）が連続した構造をとり，約 60% の比較的高い空孔率をもっています[12]．

合　成　方　法

還元前の多孔性 TiO_2 モノリスの合成方法の詳細は紙面の都合上文献に譲り[9]，ここでは概要にとどめます．まず，チタン n-プロポキシドの 1-プロパノール溶液に，プロポキシドの加水分解性を抑制するキレート剤としてエチルアセチルアセテートを混合して，均一な黄色の溶液を得ました．次に，得られた溶液にゲル化剤としてポリエチレングリコールを加えたのちに，相分離開始剤として 1 M 硝酸アンモニウム水溶液を加え，40℃ で24時間放置しました．このとき，スピノーダル分解に基づいた，ゾル相と溶媒相への相分離が系中で起こると同時にゲル化が進行することで，多孔性ゲルが得られます．このゲルを72時間乾燥したのち，600℃ で焼成して残留有機物を除去し，図 1(a) のような，白色のアナターゼ型 TiO_2 モノリスを得ました．

酸素欠損モノリスの作製は，以下の手順で行ないました．TiO_2 モノリスとジルコニウム箔を約 5 mm 離した状態で石英管に真空封入（圧力 $2\times10^{2}-4\times10^{2}$ Pa）しました．ジルコニウム箔の量は，TiO_2 モノリス骨格を構成する二酸化チタンを還元して酸素欠損型酸化チタンに変化させる化学量論比（次式）の 5〜10 wt% 過剰な量としました．

$$2n\mathrm{TiO_2} + \mathrm{Zr} \rightarrow 2\mathrm{Ti}_n\mathrm{O}_{2n-1} + \mathrm{ZrO_2}\quad (n=2,\ 3,\ 4,\ 6)$$

この石英管を，昇温及び降温速度 100℃ 毎時間で，反応温度 1050℃（n = 4，6 の場合）または 1150℃（n = 2，3 の場合）で24時間，加熱処理を行いました．

還元モノリスの特性

図 1(a) からわかるように反応後のモノリスは黒色に変化しました．モノリスの半径は反応前と大きな違いが見られず，またクラック発生も認められませんでした．詳細は後で述べますが，得られた試料は骨格とマクロ孔との共連続構造を有するマクロ多孔性モノリスであり，マクロ孔の直径の高い均一性を含め，前駆体モノリスの構

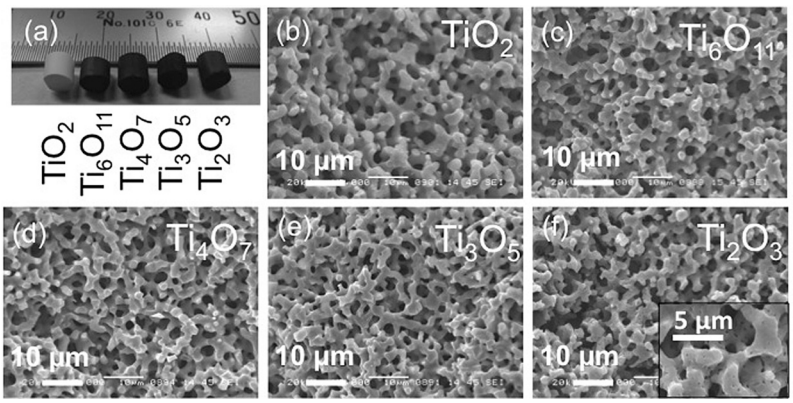


図 1　(a) 各種モノリスの写真および (b)-(f) 走査型電子顕微鏡（SEM）像

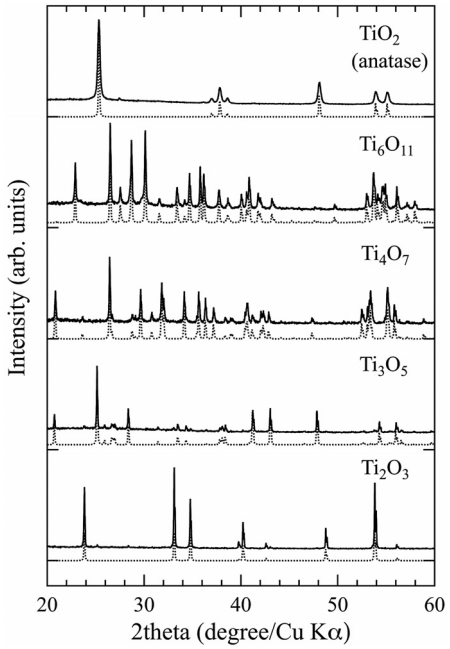


図2　モノリスの一部を粉砕して測定した粉末X線回折パターン（実線）および計算データ（点線：文献より）

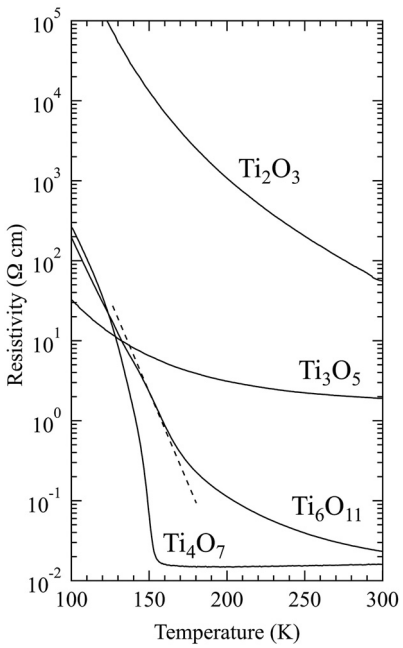


図3　還元後のモノリスの電気抵抗の温度依存性

造を維持していることを確認しました．前駆体モノリスはワイドギャップ絶縁体[9]であったのに対し，還元後のモノリスは，室温での電気抵抗が $10^{-2}-10^{1}\,\Omega$cm と良好な電子伝導性をもちます（後述）．

図2に還元反応前後のモノリスの粉末X線回折パターン（実線）を示します．還元後の試料は，それぞれ Ti_nO2_{n-1}（$n=2,3,4,6$）の計算パターン（点線）に一致します[1]．不純物や2種以上の混合相の存在は認められず，このことから Ti_nO_{2n-1}（$n=2,3,4,6$）のモノリス体を選択的に作製できたことがわかります．前駆体のアナターゼの回折ピークは，結晶サイズの大きさを反映してブロードで，シェラー式より得た32 nmは，透過型電子顕微鏡（TEM）の結果（20−60 nm）と一致しました．これに対し，還元体の回折ピークは，結晶成長を反映してシャープになり，ピーク幅から見積もった $n=6$，4，3の試料の結晶サイズは，それぞれ67 nm，83 nm，119 nmでした．$n=2$ の試料では，装置の分解能と同等の半値幅をもち，焼結がかなり進んでいることが示唆されました．

ここで重要なのは，モノリスを相手にした還元反応であるにも関わらず，各マグネリ相が単相として得られることです．市販のEbonexは単相ではなく，Ti_4O_7 と Ti_5O_9 の混相です[3]．また前駆体のアナターゼ型の TiO_2 モノリスのかわりにルチル型の TiO_2 モノリスを使った場合（乾燥ゲルの熱処理を800℃をすることで得られる[12]）には，反応が量論比どおりに進まず単相化が非常に困難でした．しかし，この観測結果は，アナターゼ構造から，直接，還元チタニアに変換されることを意味していません．実際に，粉末X線回折より，アナターゼ型構造から，ルチル型構造へ変換したあと，順次，Ti_6O_{11}，Ti_4O_7，Ti_3O_5，Ti_2O_3 へと還元される様子が観測されました．

図3に示しますように，電気抵抗率は Ti_4O_7 と Ti_6O_{11} はパイエルス型の金属−絶縁体転移を示しました．転移温度150 K，170 Kは既存の報告と一致します．転移がシャープでないのは，多結晶試料であることによります．Ti_3O_5，Ti_2O_3 の電気抵抗率の温度変化は室温以下で半導体的です（ただし両者とも450 K付近で金属−絶縁体転移を示す）．

図1(b)-(f)に示す走査型電子顕微鏡（SEM）像は，還元前後で顕著な変化が見られず，連続したマクロ孔構造が維持されることを示しています．水銀圧注入法による測定（図3(a)）では，全ての還元モノリスが，前駆体（TiO_2）と同程度の約2 μmのマクロ孔をもつことがわかりました．さらにマクロ孔の細孔径と細孔体積もサンプルによらず一定です．Zrによる還元反応によって大量の酸素原子が取り除かれるにも関わらず，また，構造変換はトポケミカルなものでないにも関わらず，モノリス内のマクロ孔が保たれることは大変興味深いものです．

窒素吸着測定によって，前駆体の TiO_2 アナターゼモノリスは，マクロ孔の他にメソ孔（細孔径2−50 nmのもの）およびミクロ孔（細孔径2 nm以下のもの）が存在し，

BET 比表面積は 20 $m^2\ g^{-1}$ と見積もられました．しかし還元後には，既に述べたように高温処理により焼結したことにより，メソ孔とミクロ孔はごく少量しか残っていません（図 3(b)）．最も還元された組成である Ti_2O_3 試料の SEM 像には，ピンホールが観測されました（図 1(f)）．このピンホールがなぜこの組成でのみ観測されたかは興味が持たれるところです（少なくともメソ孔やミクロ孔ではない）．

表 1 に各還元モノリスについての密度，空孔率，室温でのバルク電気抵抗率の値を，市販の Ebonex のデータとともに示します[3]．骨格密度はアナターゼ前駆体では 3.83 g cm^{-3}，還元型 $TinO_{2n-1}$ では 4.25－4.38 g cm^{-3}です．これらの値は，結晶学的データから計算される真密度（それぞれ 3.89 g cm^{-3}，4.25－4.57 g cm^{-3}）と良い一致を示します．一方，還元モノリス体のバルク密度は，1.75－1.85 g cm^{-3} と小さく，空孔率は 57－60% にも及び，前駆体モノリスの 64% と遜色ない値であります．この高い空孔率が伝導性モノリス酸化物で得られたのは本研究が初めてのことです．Ebonex では，バルク密度が3.6－3.8 g cm^{-3} と 2 倍近く大きく，空孔率は 20% 程度にすぎません．また一般に空孔率が高くなると正味の伝導パスが長くなりバルク電気抵抗率は上昇すると考えられますが，我々が得た多孔性モノリス Ti_4O_7 では，Ti_4O_7 と Ti_5O_9 の混相である市販の Ebonex のバルク電気抵抗率をやや下回る値を実現しています．これは我々の得たモノリス体が単相で，抵抗率の高い Ti_5O_9 を不純物相として含まないためと考えられます．

炭素電極材料と比べて多孔性 Ti_4O_7 電極は電位窓が広く，強酸・強塩基中での腐食耐性が高いことからバイポーラー鉛電池の電極として産業的に利用されています．また，燃料電池としての酸素／水素発生，酸素還元挙動や，廃液中の二酸化硫黄や含ハロゲン有機分子の酸化分解挙動が研究されています．本研究で得られた Ti_nO_{2n-1} 多孔性モノリスは，低いバルク密度や高い伝導性のほかに，均一細孔径の連続したマクロ孔に起因する高い液透過性が期待できることから，より優れた機能性を発現する可能性があると考えております．また，Ti_nO_{2n-1} が単相として得られたことは，各相について触媒担体としての性能をより明確にすることができる点で重要です．

このように本稿では，Zr 箔を酸素ゲッターとした簡便

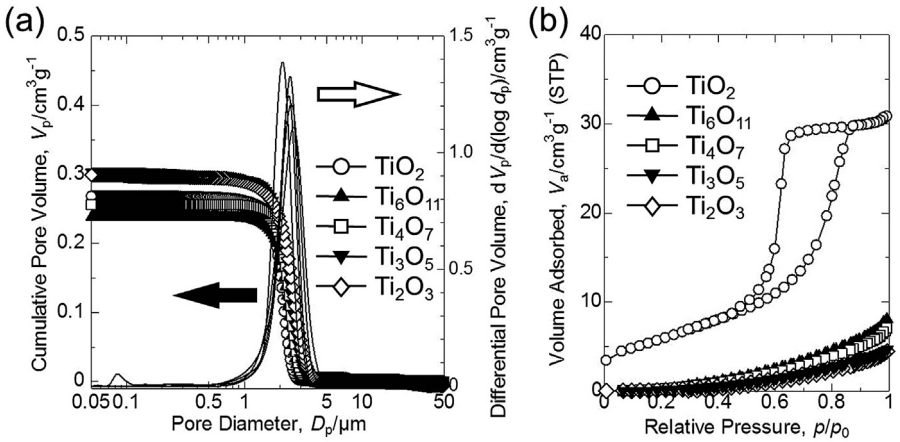


図 4　(a) 還元前後の各試料の積算細孔容積（左）と微分細孔容積（右）の細孔径依存性および (b) 還元前後のモノリスの吸着量の相対圧依存性

表 1　各種モノリスの細孔特性と室温バルク電気抵抗率

試料	d_s (g cm^{-3})	d_t (g cm^{-3})	d_b (g cm^{-3})	空孔率 (%)	ρ (Ω cm)
Ti_2O_3	4.38	4.57	1.75	60	5.6×10^{1}
Ti_3O_5	4.25	4.25	1.78	58	1.9×10^{0}
Ti_4O_7	4.33	4.32	1.82	58	1.5×10^{-2}
Ti_6O_{11}	4.28	4.30	1.85	57	2.0×10^{-2}
TiO_2	3.83	3.89	1.39	64	-
Ebonex	-	-	3.6−3.8	20	2.0×10^{-2}

骨格密度（d_s），文献からの真密度（d_t），バルク密度（d_b：実際の重量と見かけの体積から算出），空孔率，室温での電気抵抗率（ρ）

な還元反応により，モノリス形状とマクロ多孔性を維持したまま，一連のマグネリ相を得る反応を紹介しました．今回使用したTiO_2モノリスの細孔径は同一のものを使用したため，還元後のマクロ孔サイズも一様でしたが，前駆体の細孔径を自在に制御する手法は既に確立されているので，前駆体の細孔特性を制御することによって，還元されたモノリスのそれも制御することが可能であると考えられます．また，Zr を使用した場合 1000℃ 近くの高温が必要であるために，メソ孔やミクロ孔は還元後には焼結によりつぶれてしまいましたが，金属水素化物のようにより低温で強力な還元力を発揮する試薬を用いることによって，メソ孔やミクロ孔を残すことも可能であると考えています．

お　わ　り　に

着任してからあっという間に学生実験や中間発表が終わり，10月になりました．現在私は電気冶金の手法を用いて，中低温での湿式合金形成に取り組んでいますが，これまで私は高温での乾式プロセスでセラミックスを対象としていたので，私にとっては全く新しい挑戦です．邑瀬研究室は平成24年１月に発足したばかりですが，この新たなラボの歴史，また伝統ある材料工学専攻の歴史を形作る一員になったのだと考えると，改めて身の引き締まる思いです．今後ともご指導ご鞭撻のほど，何とぞよろしくお願いいたします．

参　考　文　献

1) S. Andersson and A. Magnéli, Naturwissenschaften **1956**, 43, 495.
2) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nat. Chem*. **2010**, 2, 539.
3) J. R. Smith, F. C. Walsh, R. L. Clarke, *J. Appl. Electrochem*. **1998**, 28, 1021.
4) O. Núñez, K. Nakanishi, N. Tanaka, *J. Chromatogr., A* **2008**, 1191, 231.
5) H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B. F. Chmelka, *Adv. Mater*. **2003**, 15, 591.
6) Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Miura, K. Hirao, K., *Chem. Mater*. **2007**, 19, 3393.
7) J. Konishi, K. Fujita, S. Oiwa, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater*. **2008**, 20, 2165.
8) J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater*. **2006**, 18, 864.
9) G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc*. **2010**, 93, 3110.
10) K. Kolbrecka, J. Przyluski, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1591.
11) E. S. Toberer, J. C. Weaver, K. Ramesha, R. Seshadri, *Chem. Mater*. **2004**, 16, 2194.
12) A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, 134, 10894.

談　話　室

X線光電子分光装置と電子プローブマイクロアナライザー

佐々木　宣治*

X-ray Photoelectron Spectrometer and Electron Probe Micro Analyzer

by Nobuharu SASAKI

1. はじめに

平成21年4月1日付で材料工学専攻の技術職員に着任いたしました佐々木と申します．この度は水曜会誌に寄稿の機会を与えて頂きありがとうございます．これまでの経歴は，平成18年3月京都大学工学部物理工学科卒，平成20年3月京都大学工学研究科材料工学専攻修士修了，その後，材料工学専攻博士後期課程に進学，平成21年3月に退学し，4月より技術職員として勤務する機会を得ました．学生時代には一貫して河合潤教授にご指導を賜り，蛍光X線分析法を中心に勉強し，土壌をはじめとする鉛と砒素の混合物を定性定量分析する際に大きな誤差を引き起こす原因となる恐れのある「鉛蛍光X線強度比の変化要因」について研究を行いました．技術職員に着任した後は材料工学専攻教育研究支援室に所属し，共通装置である，全反射条件における測定も可能なX線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS）や電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer, EPMA）の管理，学生実験，労働安全衛生管理業務などを，先輩技術職員のもとで担当しています．本稿では，X線光電子分光装置及び電子プローブマイクロアナライザーについてご紹介したいと思います．

2. X線光電子分光装置について

2.1 装置の概要

図1に示す，日本電子製のX線光電子分光装置JPS-9010TRXを，先輩である薗林豊技術職員に教わりながら管理しています．工学部物理系校舎118共通実験室に設置されています．基本的には研究室からの依頼を受け，受託分析を行いますが，ヘヴィユーザーには操作方法を指導した後，ご自分で分析して頂くこともあります．モノクロ測定用のAlターゲットX線管と，非モノクロ測定用のMg/Alツインターゲットの2本のX線管，静電半球型分光器，検出器，カウフマン型Arイオン銃，帯電補正用中和電子銃等から構成されています．

本装置を用いると，分析深さ数nmの固体表面分析ができます．H, He以外の多元素同時分析が可能です．定性分析，半定量分析だけでなく，注目している元素の価数や結合相手元素といった化学結合状態も調べられます．Arスパッタリングや試料傾斜による深さ方向分析が可能です．また，全反射XPSという，通常のXPSよりさらに表面敏感な測定も行えます．真空中で脱ガスの多い試料は測定出来ません．

学内の装置利用料金として利用時間1時間あたり，300円（材料工学専攻内），500円（工学研究科内），1000円（工学研究科外）の金額を設定しており，ここ3年の利用時間は，1年あたり1500～2000時間程度です．材料工学専攻のホームページに利用案内を掲載しています．

2.2 光電効果

図2にXPSの模式図を示します．試料にX線を入射

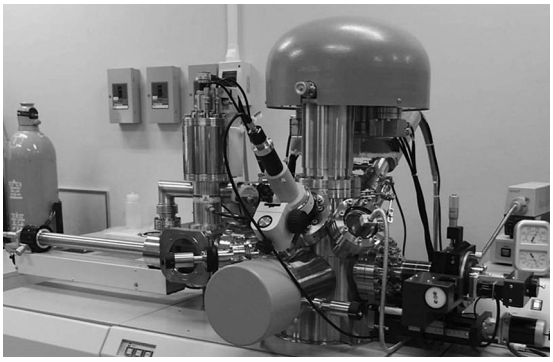


図1　X線光電子分光装置

*京都大学大学院工学研究科　技術職員

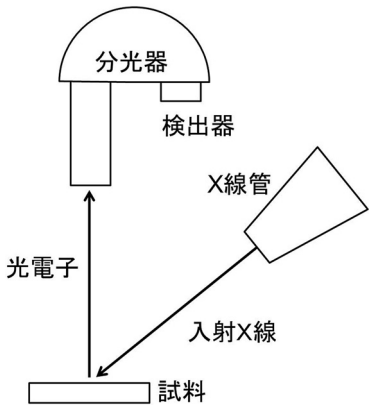


図2　XPS の模式図

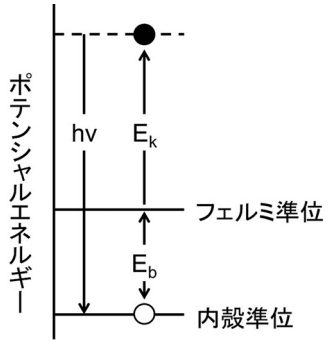


図3　光電子放出の模式図

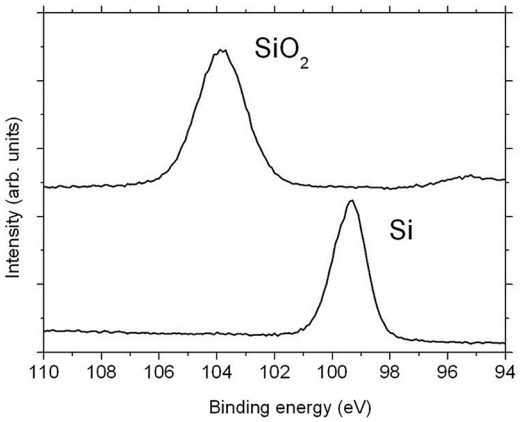


図4　Si 2p 電子の XPS スペクトル

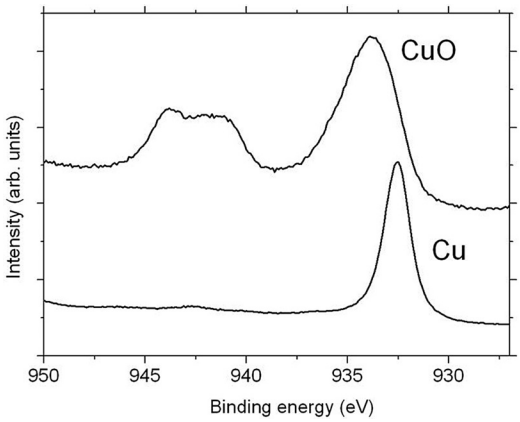


図5　Cu 2p 電子の XPS スペクトル

すると，光電効果により軌道電子が弾き出され，光電子やオージェ電子が真空中に飛び出します．飛び出した電子の運動エネルギーと強度の分布を分光器，検出器により測定します．図3に光電子放出の模式図を示します．フェルミレベルから測定した電子の運動エネルギー E_k と，既知の入射X線エネルギー $h\nu$ から，電子と原子核との結合エネルギー E_b を計算で求めることができます．

$$E_b = h\upsilon - E_k$$

XPS では，算出した軌道電子の結合エネルギーと強度のスペクトルを解析します．各軌道電子の結合エネルギーは元素によって特有の値を持つため結合エネルギーの値から定性分析を，ピーク強度から半定量分析を行えます．H, He は光電子の発生確率が小さすぎるため，検出できません．H, He 以外の元素の検出下限は表面濃度で約0.1原子%程度です[1]．

2.3　化学状態分析

軌道電子の結合エネルギーは，元素によって特有の値を持ちますが，注目している元素の価数や結合相手元素といった化学結合状態を反映して微妙に値が変化し，化学シフトと呼ばれます．様々な物質に関する化学シフトの測定結果が公開されており，データベースと照らし合わせることで化学状態分析が可能です．例えば Si の 2p 電子の結合エネルギーは，図4に示すように0価と4価で4eV 程シフトするため，区別することができます．Si 基板上の SiO_2 膜について測定したスペクトルです．図5はメタルの Cu 及び市販の CuO 粉末について測定した Cu 2p 電子の XPS スペクトルです．2価でのみ 942 eV 付近に，$3d^9$ の電子配置に起因する弱いピーク（サテライトピーク）が現れます．$3d^{10}$ の電子配置をもつ0価や1価ではこのようなサテライトピークは現れないため，これを利用して Cu の価数を分析できます[2]．一方，Sn や Pb のように，価数の違いによる化学シフトが明確でない元素も存在し，これらの元素の酸化数をメインピークの化学シフトから決定するのは困難です．

2.4 表面敏感

XPS ならではの特徴として，表面敏感であるという点が挙げられます．分析深さ数 nm の固体表面分析を行え

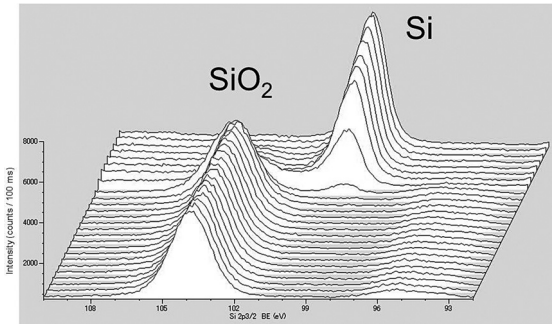


図6　Si 基板上の 100 nm 厚 SiO_2 膜の深さ方向分析

図7　電子プローブマイクロアナライザー

ます. その理由は, 光電子が発生時の運動エネルギーを保ったまま試料中を移動できる距離が，元素によって異なりますが, せいぜい数 nm 程度しかないからです. 数 nm より浅い領域で発生した電子は，試料中で相互作用を受けずに，発生時の運動エネルギーそのままで真空中に飛び出し，ピークとして検出されます．入射 X 線は μm 以上進入しますので，nm より深い領域でも光電子は発生しますが, 深い領域で発生した光電子は, 試料中で他の電子と衝突したり，相互作用を受けることで運動エネルギーを失い, ピークとしては検出されず, バックグラウンドを形成するのみとなります．XPS ではピークを解析するため，数 nm の表面に限った情報を得ていることになります.

2.5　深さ方向分析

表面の汚れや酸化膜の除去，深さ方向分析を目的として，Ar 銃が XPS には装備されています．Ar イオンビームもしくは中性 Ar 粒子ビームを試料に照射し，表面のスパッタリングを行えます．Ar スパッタリングと XPS 測定を交互に繰り返し行うことで，深さ方向分析が可能となります．エッチング領域は約 12 mmϕ です．図 6 は Si 基板上, 厚さ 100 nm の SiO_2 膜について深さ方向分析を行ったスペクトルです. 最初は SiO_2 のピークしか見えませんが，徐々に基板の Si のピークが現れます．エッチング速度は，SiO_2 換算で 1 分に 1 nm から 80 nm の間で調整できます．ただ，Ar スパッタリングにより，アトミックミキシングや選択スパッタリングといった，試料の化学状態の変化が引き起こされることがあります．遷移金属の酸化数の深さ方向分析は, 試料の変質により, 困難な場合が多いです. Ar スパッタリングによる深さ方向分析は, 試料表面を削る破壊分析ですが, 角度分解法と呼ばれる非破壊の深さ方向分析も可能です. 試料傾斜により，光電子の検出角度を変化させることで，試料の法線方向での光電子の脱出深さ, すなわち分析深さが変化します. 試料を傾斜させるだけですから，破壊や化学状態変化を伴わず, 深さ方向の情報が得られます. 薄い層の深さ方向分析に対して有効な方法です.

2.6　全反射 XPS

本装置では, 全反射条件でさらに表面敏感な XPS 測定を行うことができます. 全反射条件を用いた XPS 測定法は1972年に Henke により提案され[3]，1995年に河合らにより，全反射 XPS を明確に表すワイドスペクトル（広域スペクトル）が初めて示されました[4]. 通常入射 X 線は試料内部数 μm と深く侵入するため，深い領域で発生した光電子は試料中で非弾性散乱を起こし，XPS スペクトルのバックグラウンドを形成します. しかし, 平滑な試料に X 線を全反射臨界角以下の視斜角で入射すると，入射 X 線は試料内にほとんど侵入することなく全反射されます．入射 X 線の侵入深さが浅いため，分析深さが通常の 1/2 程度まで浅くなります. また, 非弾性散乱電子の発生量が減少し，バックグラウンドが低下するため，XPS スペクトルのピークバックグラウンド比が向上するという効果もあります. 本装置を用いた全反射 XPS 実験の依頼としては，フッ素保護層や磁性層といったハードディスク表面の多層膜構造の分析[5]や，Si 基板表面に発生する表面プラズモンとバルクプラズモンの角度依存性の測定などがありました. 本装置の全反射 XPS 測定には，試料表面の凸凹が入射 X 線の 2 倍以下程度すなわち 1.6 nm 以下程度の平滑な試料が望ましい，検出感度の良い領域に入射する X 線が減少しピーク強度が弱くなるため測定時間が長くなってしまう，といった制約が伴います.

2.7　分析領域

日本電子の技術者によると本装置の分析領域は，絞りを使用しない状態では 6 mmϕ ということでした．しかし, 十分大きい試料を測定している際に, 試料ホルダ由来のピークが現れることがしばしばあり，自分たちで分析領域の確認を行うことにしました. 約 0.1 mm 幅の In 線を用意し, X 軸方向に 0.1 mm ずつ移動させながら In のピーク強度分布を測定することで X 軸方向の分析領域

を見積もり，Y軸方向も同様の測定行いました．その結果，分析領域は6mmϕの2倍程度広い，13mm * 6mmであることが確かめられました．また，サイズの異なる3種類の絞りを使用することで，分析領域を3mm * 2mm，2mm * 2mm，1mm * 1mmへと調節することができます．

3. 電子プローブマイクロアナライザーについて

図7に示す，日立製の電子プローブマイクロアナライザーS-3500Hを，先輩である鹿住健司技術職員と共に管理しています．工学部6号館175室（粒子線応用分析室）に設置されています．基本的には，利用者に操作方法を指導した後，ご自分で分析して頂いています．Wフィラメントを光源とする電子銃，集束レンズ，対物レンズ，試料室，2次電子検出器等から構成される走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）に，特性X線を検出するためのエネルギー分散型分光器（Energy Dispersive Spectrometer, EDS）及び，さらに高分解能なX線分析を行うための波長分散型分光器（Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS）を搭載した装置です．しかしWDSは現在故障しており，本装置はSEM-EDXとして利用されています．本装置を使用することで，SEMによる固体の微小領域の観察と，EDSによる定性定量分析が行えます．X線検出器の窓材としてBeが使用されています．F以降の元素について定量分析を行えます．検出下限は0.1%程度です．組成分析の分析深さはμmオーダーです．電子ビームを走査しながらX線強度分布を測定する面分析（マッピング）も可能です．X線分析の空間分解能は約1μmです．

C蒸着装置，Pt-Pdターゲットのイオンスパッタ装置も同じ実験室に設置されています．絶縁体試料の測定時に，表面に導電性の膜をコーティングするという帯電対策をとります．イオンミリング装置も設置されています．Arイオンで試料表面をエッチングすることが出来ます．組織によってエッチングされるスピードが異なり，凸凹が際立ち，組織観察の役に立ちます．

装置利用料金として，1年間にかかった経費を利用量に応じて研究室に負担して頂いています．XPSのような1時間あたりの利用料金は設定していません．

4. おわりに

XPSは分析深さ数nmの固体表面分析装置であるため，数μmという1000倍以上深い分析深さを持つEPMAの元素分析や，X線回折（X-ray Diffraction, XRD）の測定結果とは異なる情報が得られることがあります．表面分析を試してみたい試料があれば，是非ご利用下さい．

学生時代には蛍光X線分析について研究していましたが，技術職員となった今も，XPSやEPMAといったX線を利用する分析装置に携わることができて嬉しく思っております．なじみの深い京都大学で仕事ができる喜びを感じながら，研究，教育のお役に立てるよう努力していきます．今後ともご指導，ご鞭撻のほど，よろしくお願い申し上げます．

参考文献

1) 日本表面科学会編：X線光電子分光法，丸善（1998）．
2) J. Kawai, M. Oku and Y. Nihei: Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan, **21**, 149-167, (1990).
3) B. L. Henke: Phys. Rev., **A6**, 94-104, (1972).
4) J. Kawai, S. Kawato, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsusige and Y. Kitajima: Appl. Phys. Lett., **67**, 3889-3891, (1995).
5) A. Alshehabi, N. Sasaki and J. Kawai: Adv. X-ray Chem. Anal. Japan, **43**, 235-239, (2012).

談　話　室

圧延再結晶集合組織金属テープを基材とした高温超伝導線材に関する研究

土　井　俊　哉*

Development of High Temperature Superconducting Wire Using Rolling-and-Recrystallization-Textured Tape

by Toshiya DOI

1. は　じ　め　に

平成23年３月１日付けでエネルギー応用科学専攻材料プロセス科学分野（平藤教授）の准教授に着任いたしました．この場をお借りしてご挨拶申し上げますとともに，これまでの略歴と研究の一部を紹介させていただきます．

私は昭和60年３月に金属系学科を卒業し，修士課程冶金学専攻に進学，昭和62年３月に修了後，㈱日立製作所に就職，日立研究所にて研究者としての第１歩を踏み出しました．修士課程では硫酸水溶液中の Cu イオンの拡散の研究を行っていたのですが，日立研究所で最初に与えられた仕事は新規高温超伝導物質の探索とそれらの結晶構造解析でした．昭和61年に「高温」超伝導体と称せられる１群の超伝導物質が発見され，短期間に超伝導転移温度（それ以下の温度で電気抵抗が０となる）の記録が次々と塗り替えられ，昭和62年には遂に超伝導転移温度が液体窒素の沸点温度を越える物質が発見され，新聞紙上では今にも室温で電気抵抗が０になる電線，デバイスができてバラ色の未来が語られるような“超伝導フィーバー”が世界中を席巻していました．昭和62年はそれまでの円高不況からバブル景気へ突入する境目の年でもあり，高温超伝導騒ぎは時代を象徴する１つの出来事でもあったように思います．私もその騒ぎに巻き込まれ，就職前は想像もしなかった分野に身を置くことになりました．企業研究所における研究は製品化に対して最短距離を辿ることが求められ（個人的な印象ではありますが），私の研究テーマも扱う物質は高温超伝導物質に限定されてはいましたが，その内容は単相合成，単結晶合成，結晶構造解析，物性評価，性能を支配する因子の解明と特性向上指針を得るためのメカニズム解明，そして高特性を実現するためのプロセス開発，そして低コスト化と時間の経過と共に大きく変化して行きました．平成７年～10年の間はナトリウムー硫黄電池，固体高分子型燃料電池，溶融炭酸塩型燃料電池の製品開発に携わりました．平成11年４月から平成23年２月までは鹿児島大学工学部電気電子工学科に助教授（平成19年度から准教授に職名変更）として勤務し，高温超伝導線材の開発，金属基板上への酸化物薄膜のエピタキシャル成長，イオンビームアシスト成膜法によるガラス基板上への３軸結晶配向薄膜の作製，シリコン薄膜のエピタキシャル成長などに関する研究を行ってきました．平成23年３月からは京都大学大学院エネルギー科学研究科にて，圧延再結晶集合組織を有する銅，ニッケル，鉄テープ上に高温超伝導物質やその他のエネルギー関連材料のエピタキシャル成長技術に関して研究を行っております．本稿では，立方体集合組織を有する銀テープ，銅テープ上に高温超伝導物質をエピタキシャル成長させることで，高い特性を実現することに成功した高温超伝導線材の研究について紹介させていただきます．

2.　我が儘な材料である高温超伝導物質

超伝導物質は冷却することで電気抵抗が０になる画期的な材料であり，導電性材料として理想的なこの性質を使えば，電気機器の分野で非常にインパクトのある製品を作製できます．実際，医療用 MRI や核磁気共鳴装置などは超伝導材料を用いて作製した電線（超伝導線材）が発生する強くて極めて均一な磁場が無ければ決して実現することができません．また電気抵抗が０であるということはエネルギーロスが全く無いことを意味し，電気エネルギーの効率的な利用という観点からも画期的な技術です．それにも拘らず，現在の市場規模はそれ程大きくはありません．その主たる原因は，超伝導状態を実現するた

*京都大学大学院エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻　准教授

めに極低温（液体ヘリウムの沸点 4.2 K 程度）にまで冷却しなければならないことに起因して，装置及びランニングコストが高くならざるを得ないことにあります．それ故，液体窒素（沸点 77 K）での冷却によって超伝導状態を実現できる高温超伝導物質の実用化には大きな期待が掛かっています．

超伝導製品の多くは超伝導線材を使って作製されるので，高温超伝導の研究開発分野では超伝導線材を作製することに多くの努力が払われています．超伝導線材にとって最も重要な性能は，単位断面積あたりに 0 抵抗で流せる超伝導電流の大きさ（臨界電流密度：J_c）であり，高い J_c を有する高温超伝導線材を得るためには「強い量子化磁束線のピン止め」と「強い結晶粒間の電気的接合性」が同時に達成されなければなりません．77 K におけるピン止め力の大きさは超伝導物質内部の電子状態に強く依存[1–5]するため，高温超伝導線材開発の対象になる物質は数種類に収斂しています．ところがこれらの高温超伝導物質の結晶粒間で強い電気的接合性を得るためには，単結晶のように全ての結晶を10°以内に 3 軸配向させなければならないことが明らかになっています[6,7]．そして超伝導線材は通常 1 km 程度の長さが必要になります．つまり，液体窒素冷却で作動させる高温超伝導線材を実現するためには，1 km 程度の長さに渡って結晶全てを 3 軸配向させねばなりません．水曜会員の皆様には，これがいかに大変なことであるか容易に理解していただけると思います．

3.　高温超伝導物質を3軸配向させるための手法

高温超伝導線材の作製手法としてまず用いられたのは，粉末を金属パイプに充填した後，伸線加工（場合によってはその後，冷間圧延）して電線形状に加工し，最後に 800〜900℃で粉末を金属シース内部で焼結させる Powder-In-Tube（PIT）法でした．しかしこのような方法では 3 軸結晶配向が得られるはずはありません．PIT 法で作製した線材内部の高温超伝導焼結体を 1 方向凝固させることによって結晶配向させるような手法も試みられましたが，成功することはありませんでした．

そこで，この問題を解決するために薄膜の技法と金属学の知見を超伝導線材の分野に持ち込むことにしました．つまり，立方体集合組織を有する銀テープを作製し[8]，その上に高温超伝導物質をエピタキシャル成長させることで金属テープ上に 3 軸配向した高温超伝導物質を作製することに初めて成功し，77 K でも実用的な性能を有する高温超伝導線材が作製できることを実証しました[9–11]．

金属加工の分野では，圧延や再結晶によって金属結晶が特定の方向に揃う事は非常に良く知られた現象であり，工業的にも広く用いられている技術です．特に FCC 金属では{100}面が圧延面に平行でかつ<001>方向が圧延方向に平行に揃う立方体集合組織というシンプルな集合組織が得られ，高温超伝導線材の基材テープとして好適です．この立方体集合組織を有する金属テープ上に高温超伝導物質をエピタキシャル成長させることができれば，長尺の高温超伝導線材が作製できることになります．ところで，高温超伝導物質は銅を含む複合酸化物であり，酸素ガスが存在する雰囲気中 800 ℃程度の高温で作製しなければなりません．その為，基材テープの材質には耐熱性と耐酸化性が求められます．また高温超伝導物質をその上にエピタキシャル成長させるために格子定数も高温超伝導物質の a 軸長（0.38 nm 程度）に近い必要があります．これらの条件を満足する金属は意外に少なく，まず初めに銀を使って研究を進めました[8-10]．銀は高温超伝導物質と 800 ℃でも反応しないため，直接3軸配向銀テープ上に高温超伝導物質をエピタキシャル成長させることが可能です．しかしながら銀は一般的には合金型の集合組織を示し，立方体集合組織を得るためにはインゴット中の酸素濃度の調整と初期方位の調整および 100 ℃前後の温度での圧延を必要とし，その製造条件範囲が非常に狭いという問題がありました．また，銀の格子定数は 0.41 nm であって高温超伝導物質との格子マッチングがそれほど良くないためにエピタキシャル成長させるための成膜条件範囲が狭く[11]，また銀の素材価格が高いために，ニッケルや銅を基材テープに使用する方向に研究開発がシフトして行きました．

ニッケルや銅は純金属型の集合組織を示す FCC 金属であり，幅広い作製条件範囲で容易に安定して立方体集合組織が得られることが知られています[12]．しかし，ニッケルは高温超伝導物質と容易に反応し，僅かな混入でもその特性を著しく低下させます．また銅は高温の酸化雰囲気中では酸化物層の進行が止まらないという問題があります．そこでニッケルや銅の立方体集合組織テープ上に高温超伝導物質をエピタキシャル成長させるためには，各種元素の拡散防止層が必要となります．

ニッケルテープを使用する場合については米国オークリッジ国立研究所を中心に研究が進められ[13,14]，現在では基板テープには立方体集合組織を有する Ni-5 at%W 合金テープを用い，表面に Y_2O_3，イットリア安定化ジルコニア（YSZ），CeO_2 を順に 80 nm 程度ずつエピタキシャル成長させ，その上に 1 μm程度の $YBa_2Cu_3O_7$(YBCO) をエピタキシャル成長させることで高温超伝導線材が作製されています．現状では幅 4.4 mm，厚さ 0.2 mm 程度のテープ状高温超伝導線材に 77 K において80 A 以上の超伝導電流（電気抵抗 0 で流れる電流）を流せ，線材の全断面積で割った電流密度（実効臨界電流密度 J_e）は 1 万 A/cm^2 程度に達しています．

立方体集合組織銅テープを使用する高温超伝導線材の研究は我々のグループと田中貴金属工業，中部電力が共同で行ってきました. ニッケルおよびNi-5 at%W合金は電線として使用するには高価格であり，また強磁性であるため交流電流を流した時に大きなヒステリシス損失が生じるため交流を用いた電気機器で使用することができません[15]. また, 銅テープの立方体集合組織はニッケル系のそれよりも高い配向度を有するため，その上に形成した高温超伝導物質の結晶配向度が高く, その結果, より高い臨界電流密度J_cを得ることができます[16]．我々は様々なバッファ層構成を検討し，また銅テープの低い機械的強度を補うためにステンレステープとの貼合せを行い，最終的に図1に示すような断面構造を持つ高温超伝導線材を開発しました.

純度99.99％の無酸素銅板を室温で厚さ30 μmまで圧延し，表面活性化接合法[17]を用いて厚さ100 μmのSUS316テープと貼り合せました. 次に, 貼り合せテープ（Cu/SUSテープ）を700℃で1時間，還元ガス雰囲気下で熱処理することで銅の{100}<001>集合組織を得，熱処理後の貼り合せテープのCu側表面を電解研磨し，最後に500 nm厚のNi層を電気めっき法で形成しました[18]. Niめっき層の上にはバッファ層としてCeO_2とYSZを，CeO_2，YSZ，CeO_2の順にパルスレーザー蒸着法（PLD法）を用いて80，260，40 nm厚で作製し，高温超伝導物質層としてはYBCOを270 nm~1 μmの厚さで作製しました. 図2に, {100}<001>集合組織銅テープ上に作製したNiめっき層の{111}極点図を示しました. $(100)_{Ni}$//(100) Cuかつ$[100]_{Ni}$//[100]Cuの方位関係を満たすように銅テープ上にニッケル層がエピタキシャル成長していることが確認できます. 図3は，その上にCeO_2，YSZ，CeO_2の順にバッファ層を形成し, その上にYBCO層を形成した試料のX線回折測定結果（θ-2θ法）およびYBCOの（103）回折を用いて測定したX線極点図です．全ての層がNi層の上に綺麗にエピタキシャル成長していて，3軸配向したYBCO層が得られていることが確認できます．図4には試料表面の走査型電子顕微鏡写真を示しました. 全体的に平滑で綺麗なYBCO層が形成されていることが確認できます. このYBCO層の77 K（液体窒素の沸点温度）における臨界電流密度は3.6×10^6 A/cm^{2}に達しており，本手法で実用的な高温超伝導線材の作製が可能

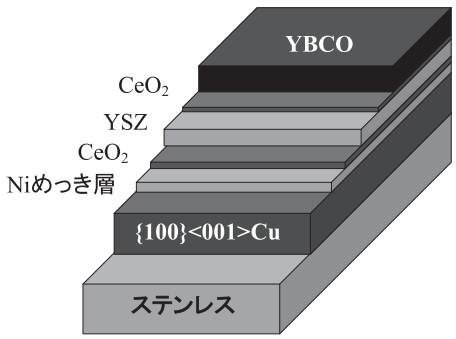


図1　立方体集合組織を有する銅テープを用いることで3軸結晶配向を実現した高温超伝導線材の断面構成

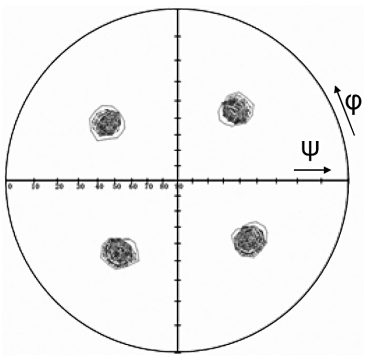
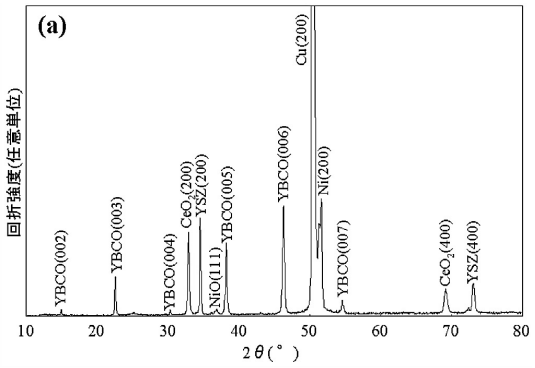


図2　立方体集合組織を有する銅テープ上に作製したNiめっき層の{111}極点図



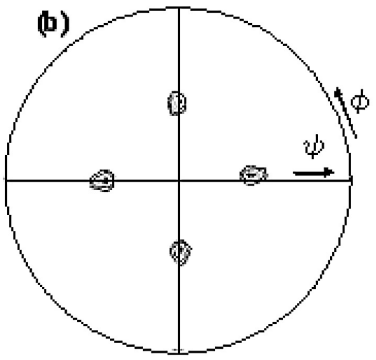


図3　NiめっきCu/SUSテープ上に作製したYBCO/CeO_2/YSZ/CeO_2積層膜の (a) X線回折測定結果と (b) YBCO（103）極点図

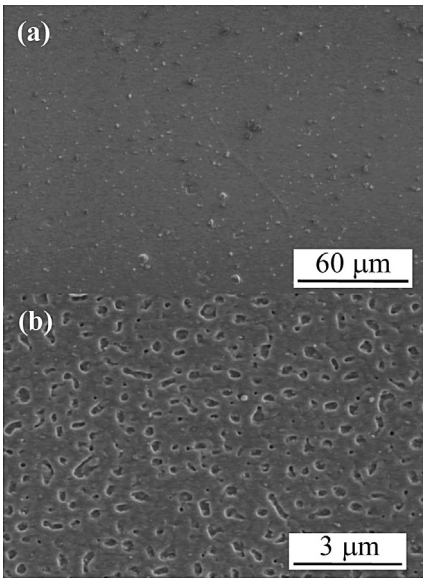


図4　Niめっき Cu/SUS テープ上に作製した YBCO/CeO_2/YSZ/CeO_2 積層膜の表面SEM観察結果，(a) 低倍率像と (b) 高倍率像

であることが実証できました．

高温超伝導線材作製の必須技術である3軸結晶配向には，上記で紹介させていただきました圧延再結晶集合組織金属テープを用いる方法（集合組織基板法）の他に，特に結晶方位を調整していない耐熱合金テープ上に斜め方向からイオンビームを照射しながら3軸配向した酸化物中間層を形成する方法（IBAD 法）[19]が開発されています．現時点で商品化に漕ぎつけているのは，Ni-W 合金の圧延再結晶集合組織テープを用いた American Superconductor 社[20]とIBAD 法を用いた㈱フジクラ[21]とSuper Power社[22]（古河電工の関連会社）の3社です．いずれの高温超伝導線材も実用に十分耐える性能と長さのものが市販されています．高温超伝導線材を用いた様々な応用機器も実用化のフェーズに入っており，後は価格が下がれば一般市場に導入される状況にあると考えられています．ただ，現状では超伝導線材の価格が高く，高温超伝導機器が広く社会に普及するためには更なる低コスト化が不可欠となっています．

4. お　わ　り　に

京都大学で勤務するようになってから1年半が経過しました．25年振りのキャンパスには新しい建物がそびえ立ち，自分の記憶の中の風景とは随分異なっていましたが，本部構内に流れる風と香り，そして6号館玄関前の桜は昔のままでした．日立と鹿児島大学にも奉職して参りましたが，京都大学の研究環境は抜群に恵まれていることを実感しております．学内には最先端の装置が整備され，図書館のホームページからはあらゆるジャーナルの論文がいつでもダウンロードできます．同じキャンパス内にはそれぞれの研究分野でのトップランナーがゴロゴロおられ，非常にレベルの高いディスカッションをしてもらえます．卓越した研究成果を当然視されるこの環境にプレッシャーを感じておりますが，毎日が刺激的で楽しい生活です．

本稿では，圧延再結晶集合組織金属テープを用いることで高温超伝導結晶を3軸配向化させる研究について紹介させていただきましたが，このような手法は他の機能性物質の特性向上にも有効ではないかと考えており，そちらの研究も進めております．金属材料学とエネルギー関連の機能性材料分野の技術を融合した新しい研究分野を切り拓いてゆくことができればと，日々，精進して参りたいと考えております．大学の本分は，言うまでも無く教育であります．ポテンシャルの高い学生達の能力を大きく伸ばし，弱体化が心配される我が国の産業分野を再び輝かしいものに復活させてくれるような人材に磨き上げて卒業させることにも心血を注ぎたいと思っております．未熟な部分も多々ございますが，ご指導ご鞭撻をお願いして，本稿を終わらせていただきます．

参　考　文　献

1) J. R. Clem: Phys. Rev. B 43(1991) 7837.
2) D. H. Kim, K. E. Gray, R. T. Kampwirth, J. C. Smith, D. S. Richeson, T. J. Marks and M. Eddy: Physica C 177(1991) 431.
3) T. Doi, M. Okada, A. Soeta, T. Yuasa, K. Aihara, T. Kamo and S. Matsuda: Physica C 183(1991) 67.
4) K. Kishio, J. Shimoyama, K. Kitazawa and K. Yamafuji: Critical State in Superconductors, (World Scientific, Singapore, 1995) p.32.
5) J. Shimoyama and K. Kishio: OYO BUTURI 73 (2004) 14.
6) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Manhart and F. K. Legoues: Phys. Rev. Lett. 61(1988) 219.
7) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart: Phys. Rev. B 41(1990) 4038.
8) T. J. Doi, T, Yuasa, T. Ozawa and K. Higashiyama: Advances in Superconductivity VII, Eds. K. Yamafuji & T. Morishita, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.817.
9) T. J. Doi, N. Sugiyama, T, Yuasa, T. Ozawa, K. Higashiyama, S. Kikuchi and K. Osamura: Advances in Superconductivity VIII, Eds. H. Hayakawa & Y. Enomoto, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p.903.
10) T. Doi and K. Higashiyama: OYO BUTURI 65(1996) 372.
11) Toshiya Doi, Toshiaki Kozono, Yoshinori

Hakuraku, Naoji Kashima and Sigeo Nagaya: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15(2005) 2667.
12) S. Nagashima:Shugo Soshiki, (Maruzenn, Tokyo, 1984年) pp.133-140.
13) A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield and V. K. Sikka: Appl. Phys. Lett. 69(1996) 1795.
14) F.A.List, A.Goyal, M.Paranthaman, D.P.Norton, E.D.Specht, D.F.Lee, D.M.Kroeger: Physica C 302(1998) 87.
15) K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii and Y. Iwata: Appl. Supercond. 4(1998) 487.
16) M. Tokudome, T. Doi, R. Tomiyasu, S. Sato, Y. Hakuraku, S. Kubota, K. Shima, N. Kashima and S. Nagaya: J. Appl. Phys. 104 (2008) 103913.
17) 須賀唯知: 金属学会会報, 第35巻 (1996) 496-500.
18) N. Kashima, K. Shima, T. Doi, S. Kubota, T. Watanabe, M. Inoue, T. Kiss and S. Nagaya: IEEE Trans. Appl. Supercond. 19 (2009) 3299-3302.
19) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. 60(1992) 769.
20) http://www.amsc.com/solutions-products/hts_wire.html
21) http://www.fujikura.co.jp/
22) http://www.superpower-inc.com/
23) 塩原融, 吉積正晃: 低温工学, 第46巻(2011) 320-326.
24) 和泉輝郎, 塩原融: 低温工学, 第46巻(2011)350-357.

研究速報

工学研究科　社会基盤工学専攻

資源工学講座
応用地球物理学分野

応用地球物理学分野は物理探査工学を中心とした地球物理学関係の研究を行っている．特に弾性波や電磁波を用いて，地下構造調査・地球計測や波動伝播メカニズムの解析を行っており，探査対象領域は海洋下の深部構造から陸上の極表層の領域まで多岐に及んでいる．

海底地形の効果が津波伝播に与える影響の数値シミュレーション

津波警報の発令や津波被害予測をおこなう上で，正確な津波の伝播を計算することは重要な課題である．しかし，従来から広く利用されている長波近似を用いたシミュレーションでは現実の津波挙動とシミュレーション結果が合わないことが多く，特に後続波部分に関して一致しないことが多い．これを解決するため，3次元的な海底地形を正確に考慮した津波の伝播シミュレーションを導入することを試みた．具体的には，3次元ナビエ・ストークス方程式を不等間隔格子を用いた差分法により解くことで海底地形の変化を考慮した．

図1は，宮城県沖の海底地形モデルに対して津波伝播シミュレーションをおこなった結果のスナップショットである．左が本研究による結果，右が従来法である長波近似を用いた結果である．図より，後続波の分布について両者の間で違いが見られる．このように，海底地形の効果が津波の後続波形成に大きな影響を与えることがわかった．

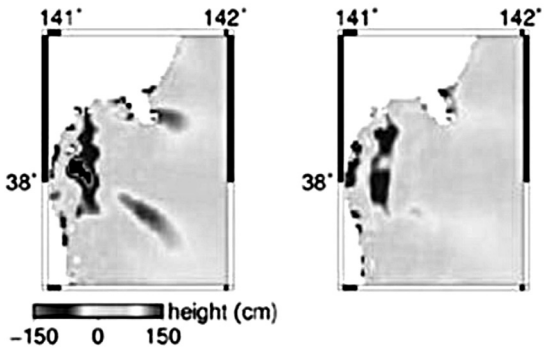


図1　津波伝播シミュレーションのスナップショット．左が本研究による結果，右が従来法による結果．

特殊な塗料を使った省エネルギーの研究

エアコン使用による電力消費を抑えるため，室内温度上昇を抑制するための塗料に関する研究をおこなっている．建物外壁の塗装に使用されているペンキに微小なセラミック球を混ぜると，室内温度の上昇を抑制することが知られているが，そのメカニズムについては明らかとなっていないことが多く，その解明が今後の課題となっている．本研究では，数値シミュレーションによりこの課題に取り組んでいる．その結果，ペンキに混入する球径と弱められる入射波波長の間に明確な関係があることが示された．

水中音響波速度構造推定の研究

水中の音響速度構造を推定する手法に海洋音響トモグラフィがある．従来，この推定には波の到達時間のずれに着目する走時トモグラフィが主に適用されてきた．本研究では，波の到達時間だけでなく観測された波形そのものを用いて速度構造を推定する波形インバージョン法の適用をおこなっている．図2はその結果を示しており，左が真のモデル，真中が波形インバージョンによる結果，右が走時トモグラフィによる結果である．図のように，波形インバージョンを適用することで，より正確な速度構造の推定が可能となる．

Coda-Q と弾性体に働く応力との関係 ～統計量から導く状態量～

地震計で得られる地震波形の減衰の様子（Coda-Q）が，大きな地震の前後で発生域付近において変化することが確認されている．この Coda-Q の変化は地殻に作用する応力状態の変化を反映しているとの仮説のもと，Coda-Q から地下の応力に関する情報を抽出するべく数値シミュレーションと実データ解析によりアプローチしている．

数値シミュレーションによるアプローチでは，Coda-Q 値が応力の載荷される大きさに比例して変化することや，載荷方向によって異なる挙動を示すことがわかった．実データ解析では，大きな地震の前後において地震波形から得られる Coda-Q 値が実際に変化していることが確認された．今後は，シミュレーション結果と解析結果をあわせて，新しい地殻応力のモニタリング手法の確立を目指していく．

教　授　三ヶ田　均
准教授　後藤　忠徳
助　教　武川　順一

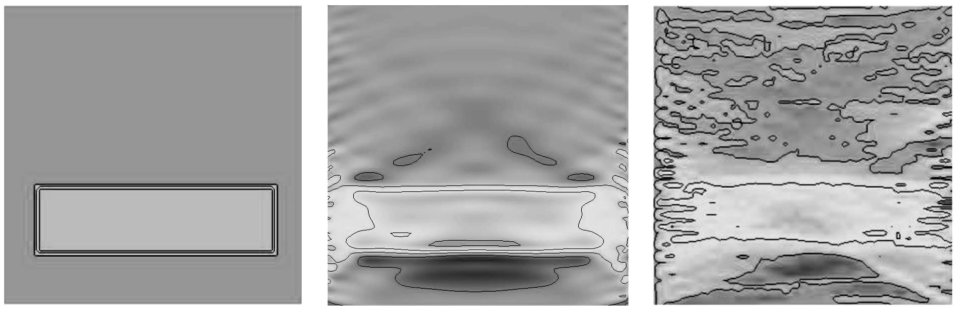


図2　速度構造のインバージョン結果．左が真のモデル，真中が本研究が提案する波形インバージョン結果，右が従来法である走時インバージョン結果．

工学研究科　都市社会工学専攻

ジオマネジメント工学講座
環境資源システム工学分野

CO_2 地中貯留における貯留量評価手法と石油増進回収法（EOR）に関する研究

当研究室では，地球温暖化をもたらす温室効果ガス削減の有効な手段である CO_2 地中貯留に関する様々な研究を進めている．1）CO_2 地下挙動をモニタリングする手法として，光ファイバーを用いて圧入時の岩石ひずみ変化を計測する方法を開発した．2）溶解トラップ促進法として，CO_2 を微小な泡とするマイクロバブル法を開発した．X 線 CT 観察によると，CO_2 マイクロバブルはより狭小な孔隙内へ侵入することが明らかになった．3）カンボジア堆積盆地を対象として評価した結果，有効な CO_2 地中貯留量は 54.6 億から58億トンの範囲であることが試算された．4）地熱資源を活用した CO_2 貯留法開発の一環として，室内試験や原位置試験を行った結果，CO_2 は炭酸塩鉱物として固定されることが実証され，固定量評価や目詰まり予測が可能になった．

地震波探査手法の開発に関する研究

当研究室では，微動記録の自己相関や表面波・反射法探査データを用いた各種探査手法の開発を行っている．1）2011年東北地方太平洋沖地震前後半年間の定常微動記録の自己相関解析を行った結果，東北地方南部において地殻速度が低下したことや，これが地震に伴う静的歪変化などと相関することが明らかになった．2）表面波探査の調査対象を拡大するため，等方性媒質における高精度理論計算手法を異方性媒質の一つである横等方性媒質に拡張する手法を開発した．3）南海トラフにおける 3 次元反射法地震探査データを用いて巨大分岐断層の構造解釈と AI インバージョンによる断層周辺の物理特性を解析した結果，断層の 3 次元的な形態・物性と断層活動性に相関があることが判明した．4）愛媛県西条市で実施された反射法探査データと周波数依存のない Q 値を仮定したスペクトル比法を用いた解析を行った結果，中央構造線周辺での地質構造と整合的な Q 値コントラストが観察された．

干渉 SAR 解析による地表変動解析

当研究室では，防災・資源探査を目的として，合成開口レーダによって取得された 2 回の観測記録の位相差から地表変動を広域かつ高密度に推定する「干渉 SAR 解析」の手法開発と地表変動現象の解析を行っている．1）2011年東北地方太平洋沖地震時の振幅コヒーレンスを用いた解析を行った結果，関東地方で実際に観察された液状化地域のほか，未発見液状化地域も抽出できた．2）インドネシア・バンドン市地域について干渉 SAR 時系列解析を実施した結果，最近 4 年間では最大年間 10 cm 程度の地盤沈下が発生していること，沈下は特に乾季の時期に進行していることなどが明らかになった．

モデリング手法や坑井データを用いた地質変動モデル構築に関する研究

当研究室では，資源探査や防災を目的として，モデリング手法を用いた地質変動過程の解析や坑井データの解析によって地質変動メカニズムを解明するための研究を進めている．1）陸上スラスト帯では変形によって隆起した地質が侵食されるため，地下応力場が変動する．モデル実験を行ってこの作用による地質構造形成への影響を観察し，個別要素法シミュレーションで応力変動パターンを抽出した．2）逆断層変位に伴って形成される斜面上の崩壊現象について，3 次元デジタル画像相関法を用いて解析することによって，断層形状と斜面地形，崩壊パターンの相互関係を明らかにした．3）掘削同時検層による孔壁画像データを用いて詳細な応力場解析を行った結果，断層周囲での応力場変動現象を明らかにするとともに，反射法探査では捉えられなかった中・小規模活断層を特定した．

格子ボルツマン法を用いた流体シミュレーションの資源開発分野への適用

当研究室では，岩石孔隙内の流体挙動特性の把握をテーマに，格子ボルツマン法（LBM）を用いた流体シミュレーション解析を行なっている．1）岩石モデルに LBM を適用することにより，流体及び岩石の物性の違いによる水 - 油，水 - CO_2 等の二相流体流動の変化を解析することが可能となり，更に浸透率や相対浸透率等の物性値の計算も可能となった．これにより，岩石間隙中の不混和二相流体の流動においてはキャピラリ数が支配的なパラメータとなり，流体挙動に大きく影響を及ぼすことがわかった．2）岩石モデルに有限要素法（FEM）による均質化を適用することで，岩石の弾性波速度を計算することが可能となる．これを用いて，粒子モデル及びクラックモデルの 2 つの岩石モデルにおける浸透率及び弾性波速度の関係を記述した．

分子動力学法を用いた研究

当研究室では，分子動力学法をはじめとした分子シミュレーションを石油工学の分野に適用することで，新たな学術分野の確立と世界中で需要が高まる石油・天然ガスの開発技術発達への寄与を目指して研究を行っている．分子動力学法（MD 法）は，原子間ポテンシャルをもとにニュートン運動方程式を解くことで，時々刻々の原子挙動を追跡し，その軌跡から系の性質把握や物性値算出を行う分子シミュレーションの一手法である．具体的な分子動力学法の適用例として，油-水界面での芳香族炭化水素の集積と界面張力への影響，CO_2-水-シリカ界面での濡れ性と接触角の算出，ガスハイドレートの生成・分解挙動計算，油・水界面でのアスファルテン分子の挙動解析および物性値算出，塩化物の溶解度計算などを行った．

教　授　松岡　俊文
准教授　山田　泰広

工学研究科　社会基盤工学専攻

資源工学講座
地殻開発工学分野

① ボアホールブレイクアウトに対する中間主応力の影響の実験的検討

近年，石油・天然ガスの開発は，深部化などにより開発が困難になりつつあり，解決すべき技術的課題も次々と生じている．孔井掘削時に孔壁周辺の岩盤が地圧により圧縮せん断破壊を起こすボアホールブレイクアウトもその一つである．掘削中にブレイクアウトが発生すると，崩落した孔壁周辺の岩石が掘り屑とともに掘削底面に滞留してしまい，ビットや掘管が抑留され，孔井の掘削が困難となる．このようなトラブルを回避するためには，ブレイクアウト発生時の応力状態の検討が重要である．ブレイクアウト発生の応力規準としては，中間主応力，すなわちボーリング掘削方向の地圧の影響を無視した簡易な規準が用いられてきたが，最近この影響を考慮すべきであるとする指摘がなされている．そこで，立方体の岩石供試体に円孔を削孔し，3方向から異なる大きさの圧力を載荷して孔壁面にブレイクアウトを発生させ，中間主応力すなわちボーリング掘削方向に平行な圧力の影響を検討した．実験中に，ボアホールカメラによる孔壁面の観察，孔壁面の接線ひずみ測定，剥離して崩落する岩片の質量測定を行い，ブレイクアウトの進展を段階的に把握して，ブレイクアウト発生と進展に対する中間主応力の影響を比較した．

その結果，中間主応力の増大に伴い，ブレイクアウト発生時の最大主応力の値が増大する傾向が見られた．このことは，中間主応力を考慮することにより，従来掘削が困難であるとされていた孔井の掘削が可能になることを意味しており，石油・天然ガス等の資源開発における孔井の掘削に設計裕度を与えると思われる．本研究では，泥水圧に対応する孔内圧や間隙水圧を考慮していないが，これらの影響の評価も含め，ブレイクアウトの進展段階ごとに適切な破壊規準を提案することが，今後の研究課題であると考えている．

② 石灰石鉱山における発破低周波音の低減に関する研究

近隣に民家のある石灰石鉱山では，発破低周波音による建具や家具などのガタツキが問題となっている．この発破低周波音による建具や家具などのガタツキを低減させるためには低周波音の周波数を制御することが必要であり，そのための発破秒時差制御が検討されている．しかし，日々変化する鉱山の条件や気象条件の下で最適な発破秒時差を求めることは困難であることから，発破秒時差制御による低周波音低減効果を評価できる発破低周波音伝播シミュレーションモデルの開発が望まれている．本研究では，実際の石灰石鉱山と周辺の地形を2次元でモデル化し，2次元有限差分時間領域法（FDTD（Finite Difference Time Domain）法）を用いて切羽内で観測される低周波音波形を再現した上でその低周波音が周囲に伝播するシミュレーションを実施し，その伝播に及ぼす地形の影響及び鉱山と近隣民家の間にある森林の影響について検討した．

その結果，鉱山と民家の間にある山によって生じる回折現象により30 Hz以上の周波数成分が低減すること，山が高いほど回折が大きくなり低周波音の低減も大きくなることがわかった．また，森林の存在により20 Hz以上の周波数成分が低減することがわかった．しかし，建具や家具などのガタツキの原因となっている10 Hz～20 Hzの周波数成分は山や森林の存在だけでは低減し難く，発破秒時差制御の必要性が改めて明らかとなった．今後，発破秒時差制御による発破低周波音を生成するシミュレーションモデルを開発し，それにより生成された発破低周波音の伝播シミュレーションを実施することで最適な発破秒時差制御の方法について検討する予定である．

③ 岩石のき裂進展の周辺環境依存性に関する研究

地下発電所や原油地下備蓄空洞，放射性廃棄物処分施設の建設など，地下地盤の利用に関して大きな関心が寄せられている．これらの構造物を設計する上では，岩石破壊に関して十分な情報・知識を収集しておく必要がある．き裂先端の応力拡大係数が破壊靭性値に達した時，急激な破壊の進行が起こることが知られている．また，応力拡大係数が破壊靱性値に達していない場合でも，き裂は緩やかに進展する．この現象は，サブクリティカルき裂進展と呼ばれている．既往の研究より，サブクリティカルき裂進展は，応力のみならず，周辺環境にも影響を受けることが明らかにされていた．ただし，破壊靭性値に及ぼす周辺環境の影響に関しては不明であった．そこで本研究では，破壊力学試験法の一つであるダブルトーション試験法を用いて，周辺環境（温度・湿度）を制御した環境下で岩石におけるき裂進展を計測することにより，破壊靭性値に及ぼす周辺環境の影響を調べた．

その結果，岩石の破壊靱性値は周辺環境に影響を受け，湿度が高い条件下において破壊靭性値が小さくなることが示された．この傾向は，粘土鉱物（特に膨潤性を示すスメクタイト）を多く含む岩石において顕著であることが示された．ただし，湿度上昇に伴う破壊靭性値の低下よりも，サブクリティカルき裂進展における応力拡大係数の低下の方が顕著であることがわかった．これは，サブクリティカルき裂進展においては応力腐食の影響が強く表れることによると考えられる．本研究の結果より，岩石のき裂進展は周辺環境の湿度に大きく影響を受けると結論づけられる．

教　授　石田　　毅
准教授　村田　澄彦
助　教　奈良　禎太

工学研究科　社会基盤工学専攻

資源工学講座
計測評価工学分野

円筒形トンネルの３次元地震時応答の簡便な評価方法に関する研究

当研究室では，山岳トンネルの地震被害メカニズムの解明を目的として，円筒地中構造物の地震時挙動に関しての基礎的な研究に取り組んでいる．これまでに，弾性波動論を用いることで円筒地中構造物の地震時挙動は主にトンネル軸の伸縮変形モード，トンネル軸の曲げ変形モード，トンネル横断面の楕円変形モードの３つの変形モードの和で表わされることを明らかにした．本年度は，この３つの変形モードのうち，トンネル軸方向の変形挙動に大きく寄与する，トンネル軸の伸縮変形モードとトンネル軸の曲げ変形モードの２つの変形モードを，簡易耐震計算法である応答変位法を用いて評価することの妥当性に関しての理論的考察を行った．その結果，トンネル軸の伸縮変形モードによる影響は応答変位法を用いて評価を行うことができるが，トンネル軸の曲げ変形モードによる影響は，構造物を梁と仮定して計算を行う応答変位法ではうまく評価できず，応答変位法を用いて解析を行うと過大評価となることが示された．

裏込注入による注入圧がトンネル覆工に与える影響の検討

在来工法で建設された山岳トンネル覆工のアーチ部背面には空洞が残っていることが多い．覆工背面に空洞があるとその部分で地盤反力が受けられないこととなり，覆工の構造耐力は極端に低下する．よって，背面空洞をモルタルなどで充填する裏込注入工を実施することが重要となる．一方で，覆工巻厚が薄い場合には，その裏込注入圧により覆工に変状が発生する可能性も考えられる．よって，注入圧による覆工への影響を調べるために，実物大注入試験を実施し，覆工に作用する圧の時間変化を計測した．その結果，注入材はある程度粘性を持っているものの，径 65 mm のリーク管から注入材がリークする場合には覆工に作用する圧は十分小さいことがわかった．一方で注入管とリーク管の間が地山で分断されていることを想定して，リーク管を閉じた場合には，覆工に作用する圧は急激に上昇した．すなわち，リーク管を適切に配置することによって，覆工への大きな影響を避けられることがわかった．そこで，３次元数値解析を実施し，覆工巻厚やトンネル健全度に対応した合理的なリーク管の配置間隔の検討を行っている．

キャパシタンス CT による電気特性の可視化に関する研究

当研究室では，砂質あるいは岩石材料中の流体やガスの流動をリアルタイムで可視化することを目的としたキャパシタンス CT システムの開発を進めている．対象を取り囲むように配置した多数の電極間において静電容量値を計測し，それをもとにトモグラフィックに誘電率分布を可視化するものである．このキャパシタンス CT は，X 線 CT よりもリアルタイム性に優れ，また，比抵抗 CT よりも非線形性が穏やかであって，逆解析においてアーチファクトが生じにくいとの特長を持っている．これまでに誘電率分布のリアルタイム画像化に関しては，円筒領域を対象としたシステム開発も含めて，ある程度の実用化の見通しを得ている．本年度は，この方法の適用対象の拡大を目的として，キャパシタンスを複素量として計測することで，誘電率だけでなく導電率分布をも同時に画像化することが可能かどうかについて検討した．有限要素解析にもとづく理論的検討と簡単なモデル実験を通じて，誘電率と導電率の完全独立な推定は難しいものの，それらの値にある程度以上のコントラストがある場合には，同時画像化が実現可能であることが示された．

応力磁気効果を利用した鋼材の応力測定に関する研究

供用中の鋼構造物においては，安全性の観点から，その実働荷重が設計の範囲内に維持されているかどうかを，定期的あるいは常時的に監視することが，とくに経年劣化が危惧される構造物において重要となってきている．当研究室では，このような既設構造部材の実働応力を非破壊的に計測できる方法の開発を目的として，応力磁気効果を利用した新しい荷重／応力測定法について研究を進めている．昨年度までに，PC ストランド用の張力測定器（ストランドの一部を永久磁石による強い直流バイアス磁界によって長手方向に磁化させ，応力によるストランドの磁化状態の変化を，空間磁界変化として計測する方式）を開発した．現在，この磁気的応力測定の方法を，一般鋼材の面的な応力状態の測定へと展開することを目標に，同じく強い直流バイアス磁界を併用する渦電流方式の応力測定について検討している．応力による透磁率の変化を利用するものであり，バイアス磁界を印加することで，応答の可逆性を担保する．本年度は，その最初として鋼線材を対象に，実験的な検討を通じてその可能性を実証した．

教　授　朝倉　俊弘
准教授　塚田　和彦
助　教　嶋本　敬介

工学研究科　都市環境工学専攻

地殻環境工学講座

花崗岩体における透水性と亀裂構造のマルチスケール解析

高レベル放射性廃棄物の地層処分や水－岩石反応による鉱体生成メカニズムの検討などにおいて，水理地質構造の詳細な把握が不可欠となる．花崗岩に代表される難透水性地質においては，断層や節理などの亀裂が「水みち」として機能する．しかし，構造の複雑さや試料採取の困難さから，成因やスケールの異なる亀裂構造を統合的に評価し，これと透水性とを関連付けることはまだ十分ではない．そこで本研究では，岐阜県東濃地域を解析対象に選び，実験的・数値解析的手法により，マルチスケールで岩石の透水性と亀裂構造との関連性を明らかにすることを目的とした．

まず，当地域で得られた水平・鉛直方向のボーリングコアをサンプルとして浸透率を測定したところ，断層帯と割れ目帯での浸透率が健岩部に比べて10～10,000倍程度大きくなることがわかった．また，浸透率は亀裂面から離れるにつれて減少するとともに，いずれの位置でもNEとNW方向の値が高くなるという異方性が存在した．サンプルの薄片から抽出した微小亀裂の配向性もこれらの方向と調和的であった．したがって，微小亀裂が互いに連結し，より連続性の高いネットワークを形成することで，透水性の異方性が生じると考えられる．

次に，19箇所のボーリング調査による亀裂データと地球統計学的シミュレーション法GEOFRACを用いて，東西12 km・南北8 km・深度1.5 kmの範囲での3次元亀裂分布モデルを構築した．このシミュレーション亀裂の走向の出現頻度は，測定による浸透率の異方性や微小亀裂の配向性と調和し，マルチスケールでの関連性が見出された．さらに，シミュレーション亀裂の面積と近傍の透水係数実測値との関連を利用して透水係数の3次元分布モデルを作成し，地下水流動解析を行った．領域中央に位置する月吉断層に注目すると，断層北側の尾根部での下降流から深度で南向きの水平流れとなり，断層深部を通過した後は上昇流に転じるという地下水系が推定できた．この流れパターンは連続性の良い亀裂の分布形態と調和的であるので，概ね長さ2 km以上の亀裂面が主要な地下水流動経路を形成し，広域的な流動形態を支配していると推定できた．

地植物学的リモートセンシングによる潜在的熱水変質帯の分布形態の抽出

熱水変質帯の存在は地すべりなどの地質災害を引き起こすとともに，金などの金属鉱床の成因とも関連しているため，防災や資源探査においてその分布形態の把握は重要となる．しかしながら，日本のような湿潤温暖気候帯では山岳域が厚い植生で覆われているので，地下に潜在する熱水変質帯を地表で見出すことは不可能である．この存在により，土壌の化学成分や地下水系が非存在域とは異なることも考えられ，これは植生の種類，あるいは活性度に影響を及ぼすとも予想できる．そこで本研究では，非接触技術であるリモートセンシングの適用によって植生異常を広域的に検出するため，可視域緑と短波長赤外域での反射率を取り入れた植生指標VIGSを考案した．これは，従来の代表的な植生指標よりも水ストレスに対する感度が高いことが明らかとなった．

Landsat TMデータを用い，VIGSの2つのケーススタディを設定した．まず，これまで多くの地すべりが発生している秋田県八幡平をテストサイトに選び，特に1997年5月に東西約350 m，南北約700 mにわたって生じた大規模な地すべりに注目した．VIGSによる植生指標値は双峰性の特徴を示し，大規模地すべり発生域の周囲に沿って高植生異常地点が集中していることが見出された．次に，各季節を代表するようなLandsat TMデータを選び，浅熱水性鉱床として知られる菱刈鉱山付近にVIGSを適用した．季節による植生指標値のばらつきを変動係数で表したところ，鉱山から北東方向に特に小さい変動係数の地点が連続することが明らかとなった．さらに，この低異常変動係数地点の分布は，深度200 m以深に分布する鉱脈のトレースと重なる部分が多いことも確かめられた．このようにVIGSは熱水変質帯の分布形態を推定するのに有効であるといえる．

日本の金属鉱床調査資料のデータベース構築と品位分布モデリング

かつての日本の金属鉱山に関する資料や長年にわたる調査結果をデータベース化し，これを活用することは鉱床生成の地質的支配要因の特定や生成メカニズムの解明に役立つとともに，世界における同じタイプの鉱床探査に貢献できる．そこで，金属鉱業事業団（現JOGMEC）による34地区の精密調査（昭和41年～平成14年）で得られたボーリングデータなどを用い，データベース構築に取り組んでいる．その応用の一つとして，銀と金の品位データの統計的性質と空間分布の特徴を検討した．銀の高品位部に関しては新第三紀中新世のデイサイト中に多く，深度範囲も類似しているので，その形成はグリーンタフ変動に起因する可能性が高い．一方，金の高品位部は地質や生成年代，深度範囲が地区によって大きく異なり，様々な時代の熱水活動により形成されたと考えられる．次に，詳細な特徴抽出として，九州中部地区を対象に地球統計学的シミュレーションにより銀・金の3次元品位分布を推定し，地層モデルと重ね合わせた．これらの高品位部の位置は概ね対応し，この特徴は亀裂系と地熱系を形成した第四紀の火山活動に起因すると考えられた．また，金属品位の空間的相関性は北鹿地域では現れず，黒鉱鉱床での品位は近距離でも大きく変動することが見出された．

教　授　小池　克明
准教授　水戸　義忠
助　教　柏谷　公希

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

資源エネルギー学講座
資源エネルギーシステム学分野

金属材料における粒界塑性・粒界破壊に関する原子・電子論的研究

結晶粒界は，材料内部の原子・電子構造の不連続面と捉えることができ，材料物性に強い影響を及ぼす．一方，近年研究が進んでいるナノ結晶金属においては，粒界塑性が新しい学問分野として注目を集めている．本研究では，金属材料における粒界塑性，粒界破壊を，原子・電子論的立場から究明した．

粒界塑性に関しては，Co/Cu 異相粒界を有する超微細粒 Co-Cu2 相合金から粒界塑性に関する実験データを得るとともに，分子動力学（MD）計算により原子レベルで粒界塑性の挙動を調べた．その結果，異相粒界は単相粒界とは異なる粒界転位放出や粒界すべり機構を示し，Bond Critical Point（BCP）の電子状態が粒界すべりに決定的な役割をすることを見出した．

粒界破壊に関しては，Fe の不純物（P，Cu，Al）偏析による粒界脆化を対象の中心とし，第一原理計算を用いた引張試験，せん断試験を駆使して，その破壊誘起メカニズムを電子論的に解明した．その結果，P 偏析 Fe 粒界では P が周辺の Fe に共有結合性を付与するために粒界脆化が起こることを，また Cu 偏析 Fe 粒界では Cu が周辺の Fe 原子から電子を奪うことにより粒界脆化が起こることを見出した．さらに，Al 偏析 Fe 粒界の結果も踏まえ，金属結合的破壊と共有結合的破壊の違いについて BCP の観点から解析を行った．次に，Fe 粒界と Mg 粒界における水素脆性について調べた結果，水素原子と母相原子の結合性の違いにより，異なるメカニズムで粒界脆化が起こることを明らかにした．

Co 電析ナノポーラス Au の磁気特性評価

ナノポーラス金属は新しいナノ組織金属材料として注目を浴びている．本研究では磁性金属である Co をナノポーラス Au の気孔内に電析し，その磁気特性を調査した．実験のほか，分子動力学（MD）計算および第一原理計算を用いて，電析 Co 内の格子ひずみの発生，さらにその格子ひずみが Co の磁気モーメントに与える効果について検証した．

脱合金化で作製したナノポーラス Au を基板とし，$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液中の定電流電解により Co を電析した．試料振動型磁力計により磁化曲線を測定したところ，76 emu/g という通常の Co より低い飽和磁化，ならびに 462 Oe という通常の Co より高い保磁力を示した．透過電子顕微鏡（TEM）観察により，この試料の電析 Co 部に大きな格子ひずみを確認した．

MD 計算により，Au のナノポア内に析出した Co 中に 8～10% の格子ひずみが導入されることが分かった．これは TEM による観察結果と一致する．ナノポーラス Au 基板によって Co 結晶の格子定数が影響を受け，格子ひずみ域をもたらしたと考えられる．また第一原理計算により，Co の磁気モーメントが格子収縮によって減少することが分かった．すなわち，大きな圧縮ひずみが低い飽和磁化の原因であると推定される．

マグネシウムの双晶生成に関する原子シミュレーション

マグネシウム（Mg）は，実用金属中で最も密度が小さいことから近年注目を集めている軽量材料の一つである．Mg では主すべりである底面すべりのすべり系が少ないため，双晶変形，特に（10－11）双晶と（10－12）双晶が塑性変形や破壊に重要な役割を担うことが知られている．しかし，（10－12）双晶は（10－11）双晶と比較し双晶界面エネルギーは高いものの，容易に生成すること等その生成機構について不明なことが多い．そこで，本研究では第一原理計算と分子動力学法（MD）を用いて，部分転位が glide 後にシャッフリングが生じることにより双晶が生成するという zonal メカニズムに基づき解析を行った．すなわち，部分転位の可動性を第一原理計算により算出した General Staking Fault Energy（GSFE）から調べるとともに，シャッフリングにおける原子の可動性を MD で調べた．その結果，（10－11）双晶生成に寄与する部分転位の GSFE は（10－12）双晶のそれより小さく，転位の可動性から判断すれば（10－11）双晶の方が生成されやすいという計算結果となり，実験事実に反した．一方，シャッフリングの活性化エネルギーを調べたところ，（10－12）双晶の活性化エネルギーは（10－11）双晶のそれより小さく，シャッフリングから判断すると（10－12）双晶の方が生成されやすいという計算結果となり，実験事実に一致した．以上のことから，Mg の双晶生成はシャッフリングが rate-controlling であることが示唆された．

繰り返し載荷による花崗岩の弾性的性質の変化

近年，地下空間の安全性評価の信頼性の向上が求められている．岩盤空洞の安定性評価のためには，長期にわたり繰り返される応力変化に対する岩盤の劣化特性の解明が必須である．長期にわたり徐々に進行する劣化過程を把握することは難しいが，岩石の弾性的性質の変化を分析することで，より詳細な解析が可能であると考えられる．そこで，花崗岩を用いた繰り返し載荷試験をおこない，疲労劣化過程の三つの段階に着目し，劣化に伴う弾性的性質の変化を調べた．さらに，各段階におけるマイクロクラックの成長を観察し，弾性的性質への影響を調査した．

Westerly 花崗岩を最大応力 160 MPa で繰り返し載荷試験に供した結果，疲労劣化過程の各段階において，特徴的なヤング率の減少とポアソン比の増加が確認できた．段階Ⅰでは，石英中の粒内クラックの成長により，ヤング率は減少し，ポアソン比は増加するが，変化はともに小さかった．段階Ⅱでは，主に長石粒子内クラックの伸長が増加することによって，ヤング率とポアソン比は概ね一定の割合で変化することが確認できた．段階Ⅲでは，段階Ⅱで発生したクラックが，載荷方向とほぼ平行で長いクラックに成長した結果，ヤング率とポアソン比に急激な変化がみられた．試料内でのマイクロクラックの発生と成長が，弾性的性質の特徴的な変化をもたらしているものと推察された．

教　授　馬渕　　守
准教授　浜　　孝之
助　教　陳　　友晴

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

資源エネルギー学講座
資源エネルギープロセス学分野

変形双晶を考慮した結晶塑性有限要素法によるマグネシウム合金板における除荷時非弾性挙動に関する研究

マグネシウム合金は鋼などの従来の構造用金属に比べて密度が低いため，軽量化材料として大きな期待を集めている．マグネシウム合金は最密六方構造を有しており，その変形挙動はこれまでの構造用金属とは大きく異なる．その特徴的な変形の一つとして，除荷時に顕著な非線形挙動を示すことが知られている．これまでの研究により，この非線形挙動は双晶の活動に起因することが示唆されているが，そのメカニズムは十分明らかにされていない．マグネシウム合金の構造部材への適用を拡大するには，その変形挙動を明らかにすることが重要である．そこで本研究では，結晶塑性有限要素法を用いてマグネシウム合金圧延板の除荷時変形挙動を解析し，マルチスケール的な視点からその変形メカニズムを検討した．解析の結果，従来から指摘されていたように負荷時に活動した双晶が除荷時に回復することが非線形挙動の一因であることが明らかになった．またそれに加えて，負荷時の双晶活動により結晶方位の分散が進み，それにより除荷時に底面滑り系が活動しやすくなることも除荷時に非線形挙動を引き起こす要因の一つであることが示唆された．

（北村　直也，現：パナソニック㈱）

高温固体面に衝突する水及びエマルション液滴の変形挙動

金属加工プロセスでは，高温固体面の冷却および潤滑材の塗布を目的として，液体スプレーの噴霧が利用されている．流量が比較的少ないスプレー条件では，多数の液滴が固体面に離散的に衝突していると見なすことができるが，その際の冷却機構や潤滑剤（油）の付着メカニズムは未解明である．本研究ではその基礎研究として，高温固体面に衝突する水およびエマルションの単一液滴の衝突挙動を実験によって研究した．エマルション液滴は水，油，および界面活性剤の混合物で，水中に多数の微小な油滴が存在するO/W（Oil-in-water）エマルションである．また，固体面としてインコネル合金およびサファイアを採用した．高温固体面に衝突後の液滴の変形挙動は，固体面温度，油の含有比の影響を受けることが確認されたが，これは見かけの物性値がこれらの因子によって変化すること，および水と油の沸騰温度が異なることが原因である．また，固体面温度が低く，油の含有比が大きい場合，固体面への油の付着量は多くなることが明らかになった．さらに，固体面温度が170℃を超えると，エマルション液滴と固体面との接触時間が短くなり，油の付着がほとんど見られなくなった．

（土井　良太，現：住友金属工業㈱）

電縫鋼管のロール成形の有限要素シミュレーション

油井管や自動車用部品に広く使用されている電縫鋼管においては，従来よりも高強度かつ高延性が要求されるようになっている．高張力鋼板を用いたロール成形においてこれらの要求を満たす鋼管を製造するためには，主に以下の3つの問題を解決する必要がある．

1）鋼板のロール成形時に，幅端部の伸びが幅中央部の伸びに比べて大きいことに起因して発生するエッジバックリング　2）成形工程で発生する加工硬化による管の延性低下　3）鋼板を曲げ成形する際のスプリングバック

本研究ではこれらを解決するために，ロール成形中の板の3次元変形挙動を有限要素シミュレーションと実験によって詳細に調べた．成形工程の最初に位置しており，成形量の多い粗成形（上下ロールを用いた曲げ成形）について詳細な変形解析を行った．ロール形式としては従来のType A（幅全体を上下ロールで挟むもの）に加え，Type B（幅端部のみを挟むもの）を採用した．その結果，これまで不明であったロール直下近傍における板材の3次元変形挙動を，ロール形式，ロール径，材料強度などの異なる種々の成形条件について解明し，また，モデル実験によって検証した．

（師井　直紀，現：ダイキン工業㈱）

移動平板上の水膜流に衝突する並列2本棒状水噴流の流動特性

鉄鋼製造プロセスの一つである熱間圧延工程では，仕上げ圧延終了後の高温鋼板を多数の衝突水噴流で強制冷却している．このとき移動鋼板上には水膜流が形成されるが，これと衝突噴流群との干渉により，非常に複雑な流動を呈する．高温鋼板と冷却水との熱伝達特性は固液界面近傍の流れ構造に大きく依存するため，高温の温度履歴の予測には板上水膜の流動現象の知見が不可欠である．しかし，これに関する知見が決定的に不足しており，予測精度の低い経験的な手法を用いているのが現状である．本研究では，板上水の流動現象を解明するための基礎研究として，非加熱移動固体平板上の水膜流に衝突する2本の棒状水噴流の流動特性について実験と3次元数値解析により研究した．噴流衝突点近傍の流れ構造や噴流間の干渉を詳細に観察した結果，流動条件により，(1)ほぼ安定な流れ，(2)不安定な流れ，および(3)両者の中間状態の流れの3種類の流れ構造が存在する事が明らかになった．また，安定な流れと不安定な流れの境界を予測する半理論式を構築した．さらに，3次元数値解析を実施し，実験での計測が困難な，局所的な速度分布や圧力分布を解明した．

（李　泰行，現：新日本製鐵㈱）

教　授　宅田　裕彦
准教授　藤本　　仁
助　教　袴田　昌高

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

資源エネルギー学講座 ミネラルプロセシング分野

1.　メタン発酵に関する基礎研究

下水汚泥は日常生活の中で絶えず発生する廃棄物であるが，メタン発酵によって処理を行うことで汚泥を減容するとともにメタンガスを得ることができる．しかしながら，大容量の発酵槽を必要とすることに加え，発酵には一か月程度と長時間を要し，発酵効率も50% 程に留まっている．このような課題を改善する方法の一つとして，発酵槽内の水分を抜き取るという方法が考案されている．そこで本研究では，下水汚泥を一度メタン発酵させた後に生じる消化汚泥について，その水分を調節することにより，メタン発酵速度・効率がどのように変化するかを検討した．その結果，消化汚泥のみで発酵させたものについては，脱水したものの発生速度が脱水しなかったものと比較して大きくなった．これは，脱水したことにより有機物が濃縮され，反応が促進されたものと推測された．メタン発酵液を混合したものについては，いずれも消化汚泥のみで発酵させたものよりメタンガス発生速度が大きくなった．このため，消化汚泥の発酵効率を上げるには，メタン発酵液を追加混合することが効果的だと分かった．また，混合後に脱水したもののメタンガス発生速度が他と比較してやや小さくなった．これは，脱水した水分中にメタン菌や有機物が多く含まれ，試料中から失われたためと推測された．以上のことから，メタン菌を発酵槽に残したまま水分を抜き取り，適切なタイミングでメタン発酵液を混合すれば，発酵効率を向上させることができると考えられる．

2.　CO_2 によるメタンハイドレート中のメタンの置換

日本周辺海域には大量のメタンハイドレートが眠っていることが知られている．海底下に存在するメタンハイドレート中のメタンを CO_2 で置換できれば，ハイドレートを分解させることなくメタンの回収が可能であるだけではなく，温室効果ガスである CO_2 の海底貯留も同時に行える方法として有効であると考えられる．しかし，ハイドレート中のゲスト分子の置換に関する研究は不十分である．そこで本研究では高圧セルを用いて，CO_2 によるメタンハイドレート中のメタンの置換挙動について検討した．その結果，置換開始後10分までは置換速度が大きく，15分までは緩やかに増加した後に，20分後くらいからは約 68% で安定していた．ゲスト分子の置換はメタンハイドレートと CO_2 が接触する界面で起こると考えられる．そのため，置換が進むにつれてメタンハイドレートと CO_2 の接触する面積が小さくなり，時間経過によって置換速度は小さくなっていったと推察できた．また，置換割合が 100% にならなかったのは，ハイドレートの中心部が置換されずに残るためだと考えられる．

3.　パルスジェット乾燥法による微粒子製造

近年，既存の物質に新しい機能を付与する技術としてナノテクノロジーが注目され，その目的を達成するための粉体化技術が急速な進歩をとげている．その技術のひとつとして，パルスジェットエンジンにより強力なパルスジェット（強力空中超音波と熱風）を発生させ，溶液状態の原料をその中に噴霧し，固体と気体に分離・乾燥させるパルスジェット乾燥法が提案されている．本研究では，パルスジェット乾燥システム（PJDS）を用いて銅微粒子を作製し，同時にデンプンを用いることで銅微粒子をデンプンのマイクロ粒子中に回収することを試みた．デンプン 3%，CTAB 10 mM の混合溶液を PJDS で回収した粒子の SEM 像（図 1）を検討した結果，2〜5μm 程度のデンプン球状微粒子が，PJDS により短時間で得られることが判明した．このデンプン微粒子に銅のマッピングを施したところ，粒子外側表面に銅粒子が分布していることが確かめられた．粒子に含まれるデンプンを除去した後の残渣のみの SEM 像を検討した結果，300〜500 nm 程度の含銅微粒子であることが判明した．しかしながら，この微粒子を XRD にかけると明瞭なピークは認められず，非晶質な銅または銅化合物の粒子と考えられた．次に，デンプン濃度が銅の回収率に及ぼす影響について検討した結果，デンプン濃度を変化させてサイクロン下に回収された銅の回収率はデンプン濃度の増加とともに増加する傾向が認められ，デンプン3%以上での回収率は 75% 程度で一定となり，最適なデンプン濃度の存在が示唆された．

准教授　楠田　　啓
助　教　日下　英史

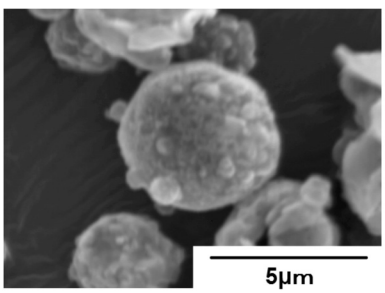


図 1　デンプン・マイクロ粒子の SEM 像

工学研究科　材料工学専攻

材料設計工学講座
材料設計工学分野

金属ナノ粒子の表面被覆

金属ナノ粒子はバルク材に比べて非常に大きな比表面積を有しているため，容易に酸化・凝集し，その結果，金属ナノ粒子の持つ特性が失われてしまう．そのため，金属ナノ粒子の実用化に際しては，ナノ粒子を安定化する技術が不可欠である．当研究室ではこれまでに，電気化学測定による金属ナノ粒子の安定性評価や，QCM 法を用いたナノ粒子析出速度や被覆速度のその場測定手法が確立されてきた．また，これらの技術を駆使し，液相還元法により作製した金属銅ナノ粒子をゾル-ゲル法によりシリカガラス被覆し耐酸化性を改善することで，安定した赤色発色を確保する研究に取り組んできた．このシリカ被覆銅ナノ粒子の応用としては，清水焼の赤色釉薬への利用を検討中である．

X 線による蓄電内部反応の可視化

地球温暖化対策の切り札として，CO_2 を排出しない電気自動車の開発が推し進められている．そのコアとなる技術がリチウムイオン電池であり，性能のさらなる向上が求められている．リチウムイオン電池の正極活物質には Li と遷移金属の複合酸化物が用いられており，材料設計の指針のために活物質中での Li^+ 組成変化に伴う構造変化と Li^+ の固相拡散挙動の理解が求められている．

リチウムイオン電池を構成している材料は酸素や水分など外気を嫌うため，特性評価には密閉性の高いステンレス製のコインセルが用いられている．しかし，このようなセルでは X 線による測定が困難であるため，反応を途中で中断し反応物質を取り出し観測してきた．この問題を解決するために本研究室では，アルミラミネートフィルムに封じた電池セル（ラミネートセル）を用いることで，蓄電池反応物質を，その都度取り出すことなく連続的に反応下での測定ができる X 線回折その場測定，X 線反射率その場測定，X 線その場イメージングを行っている．

X 線回折その場測定を用いた研究では，現在一般的に用いられている正極活物質である $LiCoO_2$ を対象とし，Li 脱離に伴う相変態を X 線回折その場測定で観測し，同時に拡散係数をそれぞれの構造において Current-Pulse Relaxation（CPR）法を用いて評価することで，組成・構造・拡散の関わりを考察した．その結果，$LiCoO_2$ は Li^+ の脱離に伴い，元々の Hexagonal 相（Hexagonal I 相）から c 軸の長さの異なる別の Hexagonal 相（Hexagonal II 相）に相変態し，さらに $Li_{0.5}CoO_2$ 近傍では Li^+ と Vacancy がオーダーした Monoclinic 相に相変態することが明らかになった．このとき CPR 法によって求められた拡散係数は Li^+ の拡散係数は Li^+ の脱離に伴い増加傾向を示すが，オーダー相である Monoclinic 相では極小値を示すことが明らかとなった．

鉄族金属ナノワイヤー形成機構の電気化学的解析

金属ナノワイヤーは電池材料や磁性材料，触媒材料など幅広い分野への応用が期待されている．本研究室では，比較的簡便でスケールアップが容易であり，電気化学的に制御可能な液相還元法を用いて，鉄族金属ナノワイヤーの作製に取り組んできた．このとき，混成電位測定や水晶振動子マイクロバランス電極を活用した電気化学的その場測定を導入することで，ナノワイヤーの形態，形状，アスペクト比を制御し，金属ナノワイヤー不織布の作製に成功した．金属ナノワイヤー不織布は，金属ナノ粒子と同様に高い比表面積を有する三次元構造体であり，担体に固着することなく使用できるため，従来の金属ナノ粒子では実現できなかった，新たな用途への展開が期待できる．現在では，蓄電池電極材料への応用を見据え，電気化学的解析に基づいた鉄族金属ナノワイヤーの材料設計を行っている．

フェムト秒時間分解 X 線回折による光励起構造相転移物質の光摂動現象の観察

新世代の X 線源である XFEL 施設 SACLA が SPring-8 に隣接して建設され，2011年10月に世界最短波長の 0.63 Å の X 線レーザーの発振に成功した．XFEL には大輝度・超短パルス・完全空間コヒーレンスという特徴があり，コヒーレントイメージングと組み合わせることにより，将来的にナノスケールでの超短時間の反応の可視化が期待されている．本研究では，約 100 フェムト秒の超短パルス性を活用し，書き換え式 DVD に広く用いられているカルコゲナイト系光相転移物質等を試料に用いて，可視光フェムト秒レーザーによって励起されるピコ秒領域での結晶格子変化の励起・緩和過程のポンプ－プローブ実験による測定を実施している．

ポストリチウム電池としてのマグネシウム蓄電池の開発

エネルギー・環境問題の観点から，電気自動車などに搭載する充放電可能ないわゆる蓄電池の需要が高まっており，それに伴い二次電池の高エネルギー密度化が要求されている．また対災害用としても電力のスマートグリッド化を目指すことが急務であり，より一層安全で安価な蓄電システムが要求され始めた．本研究では，ポストリチウム電池として，高エネルギー密度を有するマグネシウム蓄電池の開発を目指している．このマグネシウム蓄電池は，安全・安価・高エネルギー密度を有する可能性があり，今後，石油石炭などの化石燃料を用いない光発電およびその貯蔵システムの構築の上で，欠かすことができない電池系と考えている．現在，我々は正極，負極および電解液の総合的な開発研究を行なっている．

教　授　松原英一郎
准教授　市坪　　哲
講　師　大石　正嗣

工学研究科　材料工学専攻

材料プロセス工学講座
表面処理工学分野

当研究室では，新しいタイプの中温型燃料電池，チタン製錬プロセス，リン化物太陽電池に関して，電気化学と熱力学を駆使した研究を展開している．以下に昨年度の研究概略を記す．

・バリウムジルコネートを用いたプロトン伝導セラミックス型燃料電池

プロトン伝導性電解質を用いた燃料電池は固体酸化物燃料電池に比べて，低温化が可能であり，燃料である水素の利用率向上が期待できる．また，燃料電池の逆反応である水蒸気電解に関しても，転用が可能である．本研究では，アクセプタードープにより加湿雰囲気でプロトン伝導性が発現するバリウムジルコネート（$BaZrO_3$）について研究を行っている．これまでの研究で，燃料電池の電解質としては十分な性能を有する $BaZrO_3$ の開発に成功しており，高性能化に対しては電極材料に関する研究が重要となる．本研究では，$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ などペロブスカイト型酸化物をカソード材料として応用し，実用レベルの高い出力密度を得た．現在は，電極支持型セルの開発を企業と共同で研究しており，今後も，実用化を狙った研究を展開していく．

・新規固体電解質

固体内のイオン伝導の発現機構の基礎的理解を目的として，本研究では，中温域（200～600℃）で比較的高いプロトン伝導を示すランタンリン酸塩に着目して研究を進めている．これまでに，液相からの低温合成により Sr をドープした LaP_3O_9 の板状結晶の作製に成功し，燃料電池セルの発電性能を実証した．また，LaP_3O_9 に対して複数元素を同時にドープすることにより，ドープ率を大幅に向上できることを見出した．一方で，本研究により得られた熱力学データを基に，LaP_3O_9 の安定性について評価したところ，湿潤水素雰囲気下で分解反応の進行が示唆された．今後は，他用途に向けて安定的に使用できる雰囲気の確立を行うとともに，安定性の高い　$LaPO_4$ について研究を進める．また，新規リン酸塩系電解質としてアルカリ土類のポリリン酸塩に着目し，研究を行っている．

・チタンの溶融塩電解

チタンは資源量が豊富で軽くて強く，さらに，海水中で高い耐食性を示すため，エネルギー効率の高い輸送機器や半永久的に使用可能な海洋建築物の製造にも大きなポテンシャルを有す．しかし，従来のチタン製造法はバッチ式であるため，生産効率が非常に悪くコストもかかる．そこで，本研究では，チタン製造の低コスト化に貢献することで低炭素社会の実現に寄与することを考えている．具体的には，Reduction-Refining Cell（還元-精製セル）を基本とした新製錬プロセスの開発を目指している．これまでの研究では，チタンを運搬するための液体金属として，ビスマスが有望であることを明らかにし，これまで不明瞭であった Bi-Ti 状態図を実験的に作成した．また，酸化チタンや塩化チタンからの電解還元および金属熱還元によってビスマス液体中にチタンを回収することにも取り組んでいる．

・新規太陽電池用材料の探索

現在，太陽電池材料としてはシリコンが主流であるが，太陽電池の更なる普及のために様々な材料が研究されている．化合物半導体はシリコンに比べて大きな光吸収係数を持つため薄膜化が可能であり，省資源の面からも期待されている．本研究では，カルコパイライト構造を持つ化合物半導体 $ZnSnP_2$ に着目し，研究を行っている．これまでに，フラックス法により作製した $ZnSnP_2$ バルク結晶を用いて太陽電池を試作し，太陽電池として動作することを実証した．しかし，その変換効率は低く，薄膜化や物性の最適化が必要である．例えば，$ZnSnP_2$ のバンドギャップは 1.6 eV 程度であるが，高効率化のためにはこれを小さくする必要がある．そこで，バンドギャップ 1.2 eV 程度である $CdSnP_2$ との固溶体を利用したバンドギャップ制御を試みた．Zn-Cd-SnP 4 元系状態図を実験的に作成し，これを基に固溶体バルク結晶を作製し，バンドギャップが制御できることを実証した．

・薄膜材料の作製プロセスの開発

本研究では，すずとそのリン化物の熱力学的平衡を用いる独自の手法によりリン蒸気圧を制御し，金属膜のリン化によるリン化物半導体の新規成膜プロセスの開発を行っている．これまでの研究では，Zn-Sn 薄膜をリン化することにより，$ZnSnP_2$ が得られるものの，異相の存在が問題であった．そこでまず，リン化物生成のメカニズムを明らかにするため，リン化時間を変えて実験を行ったところ，初期段階に Zn_3P_2 が生成するものの，リン化後半では，これと Sn，リンの蒸気が反応することにより $ZnSnP_2$ が生成することがわかった．これは，Zn-Sn-P 系化学ポテンシャル図を用いて理解することができた．これを基に，初期の Zn-Sn 合金組成，温度条件等を最適化することにより，ほぼ単相の $ZnSnP_2$ 薄膜を得た．現在は，これを太陽電池に応用すべく，薄膜表面形状の改善等に取り組んでいる．

准教授　宇田　哲也
助　教　野瀬嘉太郎

工学研究科　材料工学専攻

材料プロセス工学講座
プロセス設計学分野
（現　物質情報工学分野）

【小型分析装置の開発】

現在の組成分析は大型の装置を利用して専用の分析室で行うことが一般的である．リサイクル現場，鑑識，土壌調査など測定したい場所に持ち込んで分析するためには分析装置のより一層の小型化が求められている．当研究室では片手で持ち運ぶことができる全反射蛍光X線分析装置や焦電結晶を用いた乾電池式電子発生装置の開発に関する研究を行っている．

全反射蛍光X線分析法は微小試料に含まれる微小量含まれる元素の分析が可能である上，試料作製が容易であるため，材料分析，環境分析，生体試料分析，食品および生活用品分析などの非常に幅広い分野で応用されている．過去に当研究室で開発した小型全反射蛍光X線分析装置は大気中で測定を行うため，測定したスペクトルには，大気中に存在する約1 vol.% のアルゴン由来の特性X線（Ar Kα線（2.96 keV））が現れ，2.96 keV付近に存在する元素の特性X線が検出されにくくなっていた．そこで，検出器と試料の間に窒素ガスを吹き付けるという簡便で待ち時間を必要としない方法を用いたところ，Ar Kα線を除去することに成功した．

乾電池式電子発生装置の応用として，手のひらに載る超小型の電子プローブマイクロアナライザの開発を行った．焦電結晶に温度変化を与えると，自発分極の値が変化して，結晶表面が帯電する．大気中では浮遊電荷の衝突などによって表面の電荷は速やかに中和されるが，数Pa程度の低真空中では，衝突する浮遊電荷が少ないため，焦電結晶表面の電荷が中和されるまでに数分程度の時間がかかる．その間，電場が発生し，わずかに存在する雰囲気中の電子が加速される．この原理を応用して，焦電結晶を用いることで発生した電子線を様々な元素を含む試料に照射して，放出されたX線を分析する超小型電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）の開発に成功した．開発したEPMAは直径が0.1 mm，長さが1.0 mm程度の大きさの金属線まで分析を行うことができる．

【第一原理統計熱力学計算に基づく合金ナノ粒子の電子状態設計】

数十～数百原子程度の合金ナノ粒子はサイズ効果が特に顕著であり，合金バルク表面とは異なった電子状態やそれに対応した特異な触媒特性を示しうる．そのため，触媒特性と密接に関連するナノ粒子の電子状態を原子配置・粒子の形状・組成の観点から系統的に理解することが合理的な材料設計につながる．我々は第一原理計算をクラスター展開法や統計熱力学に基づいた手法と組み合わせ，合金ナノ粒子の熱力学的安定性や特定のサイトでの電子状態を高精度かつ高効率に予測する手法を開発した．この手法をPt-Rh合金ナノ粒子に適用し，Ptのdバンドの低次モーメントと近接原子の組成・異種原子ペア濃度との相関を明らかにした．このことから例えば，0.9-1.2 eVのCO分子吸着エネルギーを有し，かつ熱力学的に安定・準安定なPt-Rh合金ナノ粒子の一連の構造を包括的に予測することができる．このように，本手法を用いることで分子吸着特性を制御しつつ，かつ熱力学的安定性を考慮した合金ナノ粒子の合理的な設計が可能になる．

教　授　河合　　潤
助　教　弓削　是貴
助　教　今宿　　晋

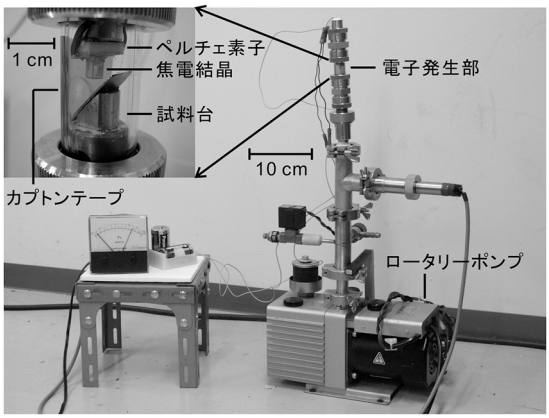


図1　当研究室で開発した小型EPMA

工学研究科　材料工学専攻

材料プロセス工学講座
マイクロ材料学分野
（現　ナノ構造学分野）

陽電子寿命法による高温クリープ損傷評価

陽電子寿命法を用いて，フェライト系，オーステナイト系，ニッケル系の各耐熱材料の高温クリープ損傷評価に取り組んでいる．フェライト鋼の極初期から破断に至るまでの各クリープ時間において，陽電子寿命測定を行った結果，最小クリープ速度に到達するよりも早い段階での材料の劣化を陽電子寿命法により捉えることが出来ることが分かった．そこで，陽電子寿命を用いた耐熱鋼のクリープ強度，余寿命予測の方法についての検討を行った．陽電子寿命とクリープ寿命比の関係を数式で定式化し，各パラメータの温度，応力依存性を求めることによって，各クリープ条件下での陽電子寿命とクリープ寿命比の関係のマスターカーブを作成した．各クリープ時間の中断材データについて上記のマスターカーブを適用することでクリープ破断寿命を予測し，精度を検証した結果，クリープ寿命の１割までの陽電子寿命変化でクリープ破断寿命を Factor of 1.2 の精度（誤差±20%）で予測可能であることが明らかになった．このことにより，陽電子寿命法をフェライト鋼耐熱クリープ試験材に適用することによって，クリープ破断寿命を高精度で早期予測することが出来ることが明らかになった．

一方，当研究室では実機におけるクリープ余寿命の非破壊診断を目的として，現場での陽電子寿命測定が可能な，携帯型陽電子寿命測定装置の開発を行ってきた．すなわち，従来の陽電子寿命測定法（γ-γ同時計測法）では，陽電子線源と試験材を密着させる必要があり，現場でのその場測定は不可能である．従来法では，陽電子線源を被検査材に埋め込む必要があり，実質的に破壊検査であることから現場での陽電子寿命測定は不可能であった．そこで当研究ではアバランシェフォトダイオード（APD）を用いて陽電子自身の通過信号で陽電子の入射時刻を測定する（β+-γ法）を開発した．この手法では陽電子線源から放出された陽電子が APD を通過する時刻を直接測定することにより，測定対象への陽電子の入射を保証することが出来るため，測定対象に聴診器のようにあてるだけで非破壊的に陽電子寿命の測定をすることが可能である．入射時刻検出用のアバランシェフォトダイオードは小型の電子部品であり，従来法で用いられる光電子増倍管と比較して大幅な小型化が可能となるため，検出部を片手で軽く持てるサイズまで小型化することに成功した．これらの装置改良により，発電プラントの現場で耐熱鋼のクリープ余寿命の非破壊診断が可能なシステム開発の目処を得た．今後は小型の陽電子加速器を追加することにより，材料深部のクリープ損傷を検出可能な携帯型陽電子寿命測定装置を開発する予定である．

高強度鋼の低サイクル疲労寿命に与える原子空孔の影響

高強度フェライトベイナイト鋼の低サイクル疲労寿命の影響因子を明らかにするために，塑性加工やその後の焼鈍による疲労寿命の変化を調査した．その結果，塑性加工により疲労寿命の低下した試料を低温短時間焼鈍することで低サイクル疲労寿命が未加工材と同等の水準まで増加することが分かった．塑性加工やその後の焼鈍による格子欠陥密度の変化が疲労寿命に与える影響を明らかにするため，陽電子寿命法を用いて，各疲労試験材の格子欠陥の密度評価を行った．陽電子寿命法では実験で得られた陽電子寿命スペクトルを多成分解析することにより，欠陥種ごとの密度評価が可能である．陽電子寿命測定の結果，塑性加工によって多量の転位と空孔が導入されていること，加工前や低温短時間焼鈍では空孔密度が低く，検出限界以下であることが明らかになった．これらの結果から，塑性加工による低サイクル疲労の低下の主要因は過剰空孔の導入であり，加工後の低温焼鈍による低サイクル疲労寿命の増加は空孔が低温焼鈍により回復したためであることが示唆された．疲労寿命に影響をおよぼす因子として，格子欠陥の他には，残留応力，析出物，降伏強度が考えられる．以下に他の因子の影響について個別に考察する．本研究では薄い平板から加工した疲労試験片を用いているため，残留応力の影響はないと考えられる．また未加工材は高温で焼き戻し処理を行っているため，加工後の低温短時間焼鈍により新たな析出物は形成されないと考えられる．引張試験の結果，低温短時間の焼鈍によって降伏強度が変化していなかったことから，時効による転位の固着の影響はないことが分かった．これらの結果から，高強度フェライトベイナイト鋼の低サイクル疲労寿命に空孔密度が大きな影響を与えていることが初めて示唆された．今後は空孔が低サイクル疲労寿命に大きな影響を与えているメカニズムについての研究を進める予定である．

教　授　白井　泰治
助　教　杉田　一樹

工学研究科　材料工学専攻

先端材料物性学講座
先端材料物性学分野

STM による材料表面の原子レベル評価

(1) 金属表面の炭素吸着構造の観察

我々はこれまでに，貴金属表面に炭素イオンを入射させると大きさが0.5〜0.6 nm 程度の非常に均一な構造が生成されることを見出し報告した．観察された構造のサイズはいわゆる“小さなフラーレン”に相当しており，興味深い．この構造は下地に対してエピタキシャルであることが明らかになっている．また，この構造の生成には通常の炭素蒸着では不十分で，炭素イオン照射が必須であり，これまで知られていないメカニズムで形成されている可能性がある．本年度は電子状態密度計測を行い，理論計算結果と比較検討することを目標に研究を進めている．

合金系表面の炭素吸着構造の研究に着手した．これは近年注目を浴びているグラフェンのより低温での生成を目指したものである．炭素を蒸着した場合，Ni では 400℃付近でシリサイドが生成し，これがグラフェン生成を阻害しているとの報告がある．また，Cu がシリサイドを不安定化させるとの報告がある．これらのことから，Cu-Ni 合金系での炭素吸着構造の観察を試みている．金属表面におけるグラフェン生成のメカニズムは大きく分けて二つあり，Ni 等では蒸着された炭素が一旦金属中に固溶し，冷却過程で炭素が表面に析出し，グラフェン生成すると考えられている．一方，Cu も代表的なグラフェン生成のための触媒であるが，Cu にはほとんど炭素は固溶せず，Cu 表面で炭素が拡散し，そのままグラフェンを生成するものと一般に考えられている．両者の合金が下地金属の場合どのような過程でグラフェン生成が起こるのだろうか？Cu-Ni 系では Cu の表面偏析があり単純ではないが，実験結果はいまだ完全には理解されていないグラフェン生成のメカニズム解明にも寄与できると考えている．

(2) ナノスケールのギャップ構造の作成と観察

本研究室では，Si と SiO_2 表面境界に Ge を蒸着するだけで．両者の界面近傍にナノギャップが形成されることを見出して報告してきた．本年度は Ge 蒸着の際に加えられている電界がギャップ生成に大きく影響を与えていることを見出した．

表面の Ge 原子は正に帯電しており，電界が加わると拡散する．このとき Si 上に形成された Ge 薄膜と，SiO_2 上に形成された Ge 薄膜の上における Ge の拡散速度は互いに異なると考えられる．これは両薄膜の格子歪量が大きく異なっており，このことが表面の拡散バリアを変化させるからである．この仮説によって電界印加時のギャップ付近の形状変化を定性的に説明することができた．また，ギャップ部に C60 フラーレンを架橋させ，電界を加えた状態で観察することも試みたが，分子架橋部での電圧降下を直接検出するには至っていない．

原子・分子サイズ接点の研究

(1) 原子・分子サイズ接点の高周波伝導の研究

原子・分子サイズ接点の高周波伝導は，接点のデバイス応用にとって解明すべき課題の一つである．本研究では，分子接点としては Au/BDT/Au 単分子接合を，原子接点としては Au の単原子接点をそれぞれ取り上げ，MHz 領域での伝導特性を調べる実験を行った．Au/BDT/Au については，室温 Ar 雰囲気中で MCBJ を用いて単分子接合を形成・保持し，I-V 特性の測定とネットワークアナライザによるインピーダンスの直接測定を行った．今回，単分子伝導に一準位モデルを適用すると，I-V 特性から接合の高周波アドミッタンスが評価できることに着目し，測定された I-V 特性からAu/BDT/Au の高周波アドミッタンス Y を評価したところ，ImY は RF 領域でもまだ非常に小さいことが明らかになった．実際，ImY の MHz 領域での直接測定結果は分子由来ではなく，電極間の容量によりほぼ説明される．一方，Au 接点については，Au 接点リレーで過渡的に作成される Au 単原子接合に，RF 信号を透過させることを試みた．しかし単原子接合の形成と透過信号観察のトリガを同期させることが難しく，明確な透過信号を観察するには至っていない．極低温で安定な接点を保持して，RF 信号の透過観測を行う予定である．

(2) HCP 金属の原子サイズ接点のコンダクタンス

金属の原子サイズ接点は，マクロ接点を引き離してネッキング変形させることにより作成される．Au や Al 等の典型 FCC 金属の場合には，室温でも 4K においても，接点破断法により原子サイズ接点を得ることができる．しかし Mg の場合には，4K では単原子接点が得られるのに対して，変形が容易であるはずの室温では，コンダクタンスが $4\,G_0$ 以下の微小接点は形成されない．我々はこの奇妙な温度依存性が HCP 金属である Mg の変形特性と関連しているのではないかと推定し，純 Mg よりも高い延性を示す MgCeZn，MgCaZn 合金を取り上げ，室温で接点破断法による原子サイズ接点の形成を試みた．その結果，コンダクタンス $1.5\,G_0$ までの接点を得ることに成功し，Mg の変形特性が，室温での原子サイズ接点形成に関連していることが明らかになった．しかし Mg 合金の場合にも単原子接点は観測されず，凝集エネルギーの小さな Mg や Cd の単原子接点は，室温で不安定である可能性が考えられる．しかし Cd の単原子接点は，室温でも観測されることから．接点破断法による HCP 金属の原子サイズ接点形成については，さらに踏み込んだ研究が必要となっている．

教　授　酒井　　明
准教授　黒川　　修

工学研究科　材料工学専攻

材料物性学講座
量子材料学分野

PLD 法による岩塩型 ZnO:Ni 薄膜の作製と電気・光学特性

酸化亜鉛（ZnO）は常温常圧においてウルツ鉱型構造を呈し，その電気伝導性や可視光透過性などの特性から，透明導電膜や紫外発光素子等への応用が盛んに研究されている．本研究では大気圧下において岩塩型 ZnO を得るために，同構造の安定化に有効であると考えられる Ni を添加した ZnO を，岩塩型構造を有する MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた．このように作製した岩塩型 ZnO:Ni 薄膜について電気伝導度と光吸収係数の評価を行った．

XRD による解析から，基板温度 200℃ における成膜で良結晶性の岩塩型 ZnO:Ni 単相が得られ，岩塩型 ZnO:Ni 薄膜は MgO 基板上にエピタキシャル成長していることが判明した．透過率測定からバンドギャップを見積もった結果，高圧実験による報告値と近い値となった．一方で，Ni 濃度50, 75 cation% のターゲットにより作製した岩塩型薄膜については NiO のバンドギャップの報告値に近い値であった．

電気特性評価を目的とし，ドナーとして Ga を添加した岩塩型 ZnO:Ni 薄膜についても，PLD 法における成膜条件を調整することで岩塩型構造単相を得ることができた．作製した岩塩型薄膜では比抵抗は$10^6\Omega$cm 以上と見積もられた．アクセプタとして Li を添加した岩塩型 ZnO:Ni 薄膜では，Ni 濃度15 cation% のターゲットを用いて作製した薄膜にて $5\times10^4\Omega$cm の比抵抗を得た．Li 添加岩塩型 ZnO:Ni 薄膜において，ホールの移動は Ni イオンを介して生じていることが示唆される．

Zn 添加ハイドロキシアパタイトの組成制御と欠陥構造

ハイドロキシアパタイト（Hydroxyapatite; HAp）$[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ は骨や歯の無機主成分であり，人工骨等の生体材料に利用されている．HAp は，固溶元素や Ca 空孔によりその生体材料特性が変化するため，これらを利用した特性の精密な制御が期待されている．本研究では骨芽細胞の活性化に効果があるといわれている Zn に着目し，その局所状態の解明と，生体材料特性への影響を調べることを目的とした．Ca/P を制御可能な実験条件を確立し，Zn 添加 HAp の合成，構造・組成評価，生体材料特性の評価を行い，それぞれの相関を調査した．試料の合成は湿式法にて行った．試料の構造・組成評価を行い，生体材料特性として溶解性，アパタイト形成能の評価を行った．

Zn 添加 HAp は，XRD による相の同定の結果，10 mol% 以下では HAp 単相であった．これらの試料の組成分析を行った結果，Zn の添加に伴い (Ca+Zn)/P の値は低下していき，Ca 欠損が生じていることがわかった．また，Zn-K XANES スペクトルの測定・解析をした結果，Zn は Ca 空孔および格子間水素と会合して複合欠陥を形成していることがわかった．

生体材料特性の評価として，溶解性，アパタイト形成能を調査した．その結果，Zn 添加 HAp について，Zn の添加に伴う溶解性の向上が確認された．また，これらの試料の溶解量と (Ca+Zn)/P との関係を調べたところ，全試料について溶解量と (Ca+Zn)/P に強い相関がみられた．本試験における溶解量の増加に対して，Ca 空孔および格子間水素による影響が大きいことを示唆された．続いてアパタイト形成能の評価を行った．熱処理を施した化学量論組成 HAp のみアパタイト形成能が確認され，Zn 添加 HAp ではアパタイト形成能は確認されなかった．

第一原理計算に基づいた $CuInSe_2$-$CuGaSe_2$ 擬 2 元系の平衡状態図とバンドギャップ

近年生産量の急増している太陽電池に $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) 系太陽電池がある．CIGS 系太陽電池は p 型半導体である CIGS を光吸収層とする薄膜型の太陽電池で，主な利点としては高い変換効率や低い生産コストが挙げられる．CIGS はカルコパイライト型の結晶構造を有する $CuInSe_2$ (CIS) と $CuGaSe_2$ (CGS) の固溶体である．CIGS では，In と Ga の組成比によりエネルギー変換効率に関わるバンドギャップを調整することが可能である．本研究では第一原理計算とクラスター展開を用いて CIS-CGS 擬 2 元系およびその関連系について平衡状態図を作成し，同時に固溶体におけるバンドギャップの組成依存性を評価した．

作成した擬 2 元系平衡状態図において CIS-CGS 系，CIS-$CuAlSe_2$ (CAS) 系，CGS-CAS 系の 2 相分離の臨界温度はそれぞれ 420 K，460 K，40 K であり，CIS-CGS 系については過去の報告と矛盾しない結果が得られた．また固溶体のバンドギャップは急冷前の温度に対する依存性が非常に小さいことが予測された．完全不規則状態におけるバンドギャップの組成依存性から得られた CIGS，$CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ (CIAS)，$CuGa_{1-x}Al_xSe_2$ (CGAS) の bowing パラメータはそれぞれ，0.16 eV，0.57 eV，0.30 eV で実験値と近い値が得られた．また CIAS, CGAS において Al-rich 側における bowing の度合いが大きいことが分かった．

教　授　田中　　功
准教授　大場　史康
助　教　世古　敦人

工学研究科　材料工学専攻

材料物性学講座
結晶物性工学分野

一次元不規則積層構造を有するMg-Al-RE（RE：希土類元素）系金属間化合物の形成能と結晶構造

次世代の超軽量構造材料の候補として Mg-Zn-Y 系を中心とする Mg-希土類元素（RE)-遷移金属元素（TM）系合金が注目されている．これら Mg-RE-TM 系合金が優れた力学特性を示す要因として，長周期積層（LPSO）構造を有する第二相（LPSO 相）の影響が考えられているが，その詳細な役割については不明な点が多い．これは主に LPSO 相の結晶構造が解明されていないことに起因している．そこで様々な RE を含む Mg-Al-RE 系 LPSO 相について，その形成能を検証するとともに，HAADF-STEM および TEM により結晶構造解析を行った．得られた結果を以下に示す．(1) RE が Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er の合金系において LPSO 相が形成される．(2) 従来 18*R*, 14*H* 構造と呼称されていた LPSO 相はそれぞれ 6 層，7 層からなる構造ブロックで構成され，その構造ブロック中で RE が積層欠陥部の4層に濃縮する．(3) 各構造ブロック内では $L1_2$ 型構造と同様の原子配列をもつ Al_6RE_8 クラスターが 2 次元的に長周期規則配列する．(4) 構造ブロックの積層には長周期の規則性を有しない．このような特徴的な結晶構造は Order-Disorder（OD）理論という結晶学的概念を用いて記述されるため，Mg-Al-RE 系 LPSO 相は「LPSO 相」ではなく OD 構造を持つ金属間化合物相「OD 金属間化合物相」として取扱うのが妥当であることがわかった．

TiAl マイクロピラーの圧縮変形

ミクロンサイズの単結晶微小試験片（マイクロピラー）の圧縮試験では，変形応力がピラーサイズの減少に伴って大きく増大するなど，バルク時とは異なる変形挙動を示すが，その原因は十分には解明されていない．そこで fcc 構造を基礎とする規則構造である $L1_0$ 型金属間化合物を有し，普通転位，超格子転位，変形双晶の 3 種類の変形モードが活動可能な TiAl を用いて，各変形モードの CRSS のサイズおよび組成依存性を調べた．化学量論組成の TiAl 相では，荷重軸方位の制御により 3 つの変形モードを選択的に活動させることに成功した．Al-rich 組成では，化学量論組成の場合よりも広い荷重軸範囲で超格子転位が活動し，変形双晶は活動しなかった．今回測定したサイズ域（圧縮面 1〜20 μm 角）では，すべての変形モードの CRSS はいずれもバルク試料の推定値よりも数倍高い値をとり，試料サイズの減少に伴って CRSS が急激に増加する傾向を示すが，その増加率が組成や変形モードにより異なる傾向を示した．またいずれの組成でも，超格子転位が活動した試料でのみ一定応力で塑性変形が急激に進行する現象，strain burst が見られた．このような変形挙動の違いは，転位の分解様式の違いに起因した運動形態や増殖過程の違いが反映されているものと考えられる．

銅ナノ結晶の降伏応力の結晶粒径および試験片サイズ依存性定

パルス電析法により作製した平均結晶粒径 360 , 100, 34 nm の銅ナノ結晶から種々のサイズのマイクロピラーを集束イオンビーム法により切削し，圧縮変形時の降伏応力の結晶粒径および試験片サイズ依存性について調査した．360 および 100 nm 材では，マイクロピラーの幅 (t) と結晶粒径 (d) の比 t/d がある臨界値 t/d^* よりも小さくなると，ピラーサイズの減少とともに降伏応力が減少した．これは，結晶粒間の相互作用力が及ぶ範囲が有限であることを示している．その t/d^* 値は，360 nm 材では35, 100 nm 材では85であった．一方，34nm 材では，降伏応力はピラーサイズに依存せず，t/d^* 値は存在しない．粒径が 100 nm から 34 nm に減少するに伴い，塑性変形機構は転位によるすべり変形から粒界拡散クリープ（Coble クリープ）に遷移することが変形組織の TEM 観察により明らかとなった．また，360，100 nm 材および粗大粒銅の t/d^* 値は，結晶粒径に対してべき乗則に従うことが明らかとなった．これらのことから，塑性変形機構が転位によるすべり変形である限りは，粗大粒材において確立された結晶粒間の相互作用という概念を，ナノ結晶にも適用することができることがわかった．

層状岩塩型構造を持つ Li_2MO_3 (M = Ti, Mn, Sn) の結晶構造解析

Li_2MO_3（M：遷移金属元素）相は，現在用いられている $LiCoO_2$ と類似の構造をとり，また理論容量密度も高いことから，新規リチウム二次電池用正極材料として注目されている．しかしその結晶構造や欠陥構造にはいまだ未解明な点も多い．一方，電極特性が結晶構造に依存するとの報告もあることから，これら化合物群の結晶構造と欠陥構造を理解することは重要である．そこで，遷移金属元素 M が Ti, Mn, Sn である Li_2MO_3 試料に対して TEM，HAADF-STEM を用いた結晶構造解析を行った．Li_2MO_3 相（M = Ti, Mn, Sn）の結晶構造は，いずれも 2 層の Li 単独層，2 層の O 単独層，1 層の $[Li_{1/3}M_{2/3}]$ 混在層の 5 原子層からなる同一の規則配列を持つ構造ブロックで構成される．またいずれの化合物も，構造ブロック積層には長周期規則が存在しないことが明らかとなった．このような結晶構造は，Order-Disorder（OD）構造として記述することができる．OD 理論に基づく解析により，これまでに Li_2MO_3 相について提案されてきた 3 つの空間群，$C2/m$ と $C2/c$ と $P3_112$（およびその対掌体 $P3_212$）は，いずれも OD 理論により導き出される対称性の高い多形，MDO（Maximum degree of order）多形に対応していることがわかった．

教　授　乾　　晴行
准教授　岸田　恭輔
助　教　岡本　範彦

工学研究科　材料工学専攻

材料物性学講座
構造物性学分野

異なる初期組織を有する Al-Sc 合金の巨大ひずみ加工に伴う組織と力学特性の変化

これまでの超微細粒材料研究の多くは，純金属や希薄合金などの単相材料に対して行われてきており，微細第二相を含む合金系などを巨大ひずみ加工した場合の組織と力学特性については明らかとなっていない．本研究では，Al-0.2Sc 合金における溶体化材と時効材を出発材として用い，ARB に伴う超微細粒組織の形成と力学特性に及ぼす初期組織の影響を調べた．ARB に伴う組織形成過程を調べた結果，巨大ひずみ加工により析出物が強制固溶されるほか，析出物を含む時効材ではマトリクス超微細粒組織の形成が加速されることが明らかとなった．また，微細な析出物の存在はマトリクスの焼鈍に伴う結晶粒粗大化を大きく抑制する．微細な析出物を有する場合，加工度の増加に伴って強度が特異な変化を示すことを見出した．

Fe-Ni-C 合金における超微細粒準安定オーステナイトからのマルテンサイト変態

平均粒径が 1μm 以下である超微細粒母相からの相変態挙動，特にマルテンサイト（以下，M）変態挙動を調べた研究はこれまでほとんどなされてきていない．そこで，超微細粒オーステナイト（以下，A）相からの M 変態の特徴を明らかにすることを目的として研究を行った．ARB による巨大ひずみ加工を施し伸長超微細粒組織を形成した A の引張試験では，リューダース変形を伴う降伏点現象が発現すること，このリューダース変形は，変形誘起 M 変態に起因していることを明らかにした．また，種々の粒径を有する A 組織のマルテンサイト変態挙動を調べ，Ms 点の変化が A 中の粒界および転位などの格子欠陥密度とよい相関を示すことを見出した．EBSD を用いた方位解析により，超微細粒 A から生じる M が，粗大粒 A から生じたそれとは異なる結晶学的特徴を有すること，さらに，加工組織を有する A から生じる M 変態においては，A 中の残留応力に起因した強いバリアント規制が認められることを明らかにした．

超微細粒組織を有する純銅細線の力学特性に関する研究

二酸化炭素排出量低減のため，自動車等に用いられる銅線の細線化と高強度化が望まれている．そこで，高強度高導電率を有する純銅細線を創製することを目的として，強伸線加工に伴う純銅の超微細粒組織形成と力学特性を調べた．強伸線加工に伴い grain subdivision が起こることで超微細粒組織が形成される．超微細粒組織を有する強伸線材は，粗大粒材のおよそ 2 倍の強度を有し，かつ，高い導電率を有していた．また，一方向巨大ひずみ加工により作製された超微細粒材は，極めて大きな変形のひずみ経路依存性を示すことを見出した．これは一方向巨大ひずみ加工に伴い形成される超微細粒内に堆積した高密度転位が，逆応力の影響により容易に動き出すためであると考えられる．

種々の結晶粒径を有する多結晶純チタンの力学特性と変形挙動

最密六方（HCP）構造を有する金属は一般的に延性に乏しいが，純 Ti は高い延性を示すことが知られている．本研究では，種々の粒径を有する多結晶純 Ti の組織およびその力学特性と，活動すべり系の相関を調べた．純 Ti に対し，ARB と焼鈍を行うことによってマトリクスの平均粒径を 1.1μm から 17μm まで変化させた．引張試験の結果，粒径の減少とともに加工硬化率が増加し，単相超微細粒組織であっても均一伸びが低下しないという，従来見られなかった傾向を見出した．結晶粒微細化に伴う加工硬化率の増加は，錐面すべりの活動量の増加に起因した粒内の転位密度の上昇によるものであることが明らかとなった．

Fe-Ni-C 合金における変形誘起ラスマルテンサイト変態

変形誘起 M 変態は，Ms 点よりも高い温度で A に変形を施すことによって M 変態が生じる現象である．本研究では，これまで研究が行われていなかった室温以上の Ms 点を有する炭素鋼のラス M の変形誘起変態を調べた．Ms 点以上の種々の温度で試料に 50% の圧縮変形を施し，変形誘起 M を生成させた．EBSD 解析の結果，変形誘起ラス M 組織は同じ面平行関係を有する複数のバリアントで構成されていることが分かった．また，M 変態に伴う形状ひずみと外部応力の関係を調べたところ，外部応力の影響によって生成しやすいバリアントが優先的に生成することが明らかとなった．

中炭素鋼における超微細粒オーステナイトからの相変態

相変態において粒界は核生成の優先サイトとなるため，A 粒径の微細化は相変態に大きな影響をおよぼすと考えられる．そこで A 化と焼入れを繰返す熱処理（M↔A 繰返し変態処理）によって，A 粒径を変化させ，A 粒径とそこから生成する M もしくはフェライト / パーライト変態組織の関係を調べた．繰返し変態処理を 2 サイクル施すことによって，A 粒径は 109μm から 4.5μm まで微細化したが，繰返し変態処理サイクル数をさらに増加させても A 粒径はほとんど変化しなかった．A 粒径の減少に伴い，生成する M 組織のパケット径が顕著に減少するが，ブロック径はあまり変化しなかった．また，A 粒径の減少に伴ってパーライトのラメラ構造が不明瞭となる傾向が観察された．

中炭素鋼の水素脆性における破壊形態とマルテンサイト微視組織の関係

鉄鋼材料は，強度上昇に伴って水素脆化感受性が高くなる傾向がある．水素脆性挙動と M の微視組織の関係は不明であるため，本研究では，中炭素鋼の水素脆性における破壊形態とラス M の微視組織の関係を調べた．焼戻し温度を変化させることによって M の強度を変化させた結果，強度の上昇に伴い，水素脆性による破壊形態が旧 A 粒内破壊から旧 A 粒界に沿った破壊に変化することが明らかとなった．また，多くの破面上のファセットやマイクロクラックは，M のすべり面である $\{011\}_M$ に平行であった．マイクロクラックは主に旧 A 粒界近傍に存在していたが，旧 A 粒内を伝播しているものも観察された．

教　授　辻　　伸泰
助　教　寺田　大将
助　教　柴田　曉伸

工学研究科　材料工学専攻

先端材料機能学講座
先端材料機能学分野

複数の相が内在する繊維強化複合材料，多相合金，金属ガラス，超伝導テープなどの「複合系材料」について，微視構造形成過程，構造と材料全体としての力学および機能特性との相関の実験的評価およびモデリングによる普遍的な体系化，およびこれら成果に基づく材料設計，性能予測などへの応用を目指している．本年度の主な成果は以下のように要約される．

（1）Dy 系ならびに Sm 系コーテッド超伝導テープの引張負荷下の超伝導特性の解析

コーテッドコンダクターは臨界温度，臨界電流などの優れた特性のため，多くの研究グループによって精力的な材料開発及び特性研究が進められている．本研究ではこれらのコーテッドコンダクターのうち，Dy 系と Sm 系の二系統の試料について引張負荷における損傷・破壊の進展と超伝導特性の変化の関係について実験とモデル解析を行い，以下の結果を得た．(1) Dy 系試料においては基板のリューダース変形に伴う局所集中型クラッキングを起こす．(2) Sm 系試料では試料全体にわたり均一に分散したクラックが歪とともに増加する (3) 局所集中型，均一分散型いずれのクラック進展様式でも迂回電流 (Fang) モデルにより記述される．(4) モデルへのフィッティングから輸送特性を予測検討した結果，長尺化に際して重要な電流特性の長さ依存性については局所集中型の場合に強い長さ依存性が認められた．

（2）ナノインデンテーションによる脆性コーティング層のヤング率の直接評価

溶融亜鉛めっき鋼板のコーティング層の破壊・はく離挙動を理解する上で，それらの物性値の取得は重要である．本研究では，ナノインデンターにより，軟鋼，高張力鋼の上に形成されたコーティング層の力学的性質を直接測定し，有限要素解析などの解析基盤とすることを目的とした．高張力鋼，軟鋼の上に形成された $\delta 1$ 相のヤング率は 134±7 GPa，137±7 GPa の値が得られ，基材の種類によるコーティング層のヤング率への影響は殆ど認められないことがわかった．Γ 相，Γ1 相のヤング率については 139±6 GPa，160±9 GPa と初めて求められた．

（3）高強度自動車鋼板のコーティング層の破壊過程

エネルギー，資源問題の緩和に向けて，自動車鋼板の高強度化研究が進められている．本研究では，GA 鋼板のコーティング層の破壊・はく離挙動，および調質圧延がこれらの特性に与える影響を調べ，以下の結果を得た．(1) 高強度鋼のコーティング層の強度は調質圧延前に 300 MPa を示し，圧延量の増加とともに低下する．一方，調質圧延後鋼板に引張ひずみを負荷すると，強度は負荷ひずみの増加に伴い回復する．(2) 基板の高強度化により，同じひずみ量でのクラック間隔は短くなり，多重破断は促進される．(3) 調質圧延によりコーティング層表面は平滑化されるが，層内に新たなクラックを形成し，また界面近傍に損傷を起こしている可能性が示唆された．

（4）Mg 基 LPSO 組織の In-situ 解析のための放射光 SWAXS 測定法の開発

長周期積層秩序構造（LPSO）をもつ MgZnY 合金はいくつかの周期をもつ LPSO が試料内に共存する事や，面内規則化が起こっている事が報告されている．これらの複雑な相関係や，その安定構造への組織変化を議論するうえでその場観察の可能な放射光の利用は有効であると考え，In-situ 測定への移行の前段階として Mg85Y9Zn6 多結晶合金の放射光による静的測定をおこなった．個別の結晶粒からの長周期構造やその共存状態を確認できる事，面内規則化による明瞭なピークが観測される事などを明かにし，組織評価に必要な基礎解析を行うことができた．次年度以降に In-situ 測定により，長周期構造の安定性の変化と面内規則構造の時間変化についての解明を進める予定である．

（5）軟 X 線領域における共鳴 GISAXS 法の開拓

薄膜の 3 次元ナノ構造を非破壊評価する新たな手法として，軟X線領域を利用した GISAXS 法とその解析方法の開発を進めた．Si の K 吸収端を利用した異常 GISAXS の二次元散乱パターンを取得する事に成功し，1.8 keV 領域での定量二次元強度測定と歪形波ボルン近似 (DWBA) による取り扱いが可能である事を示した．また，軟 X 線の特性である δ，β の値が大きいことを利用して高分子ナノ薄膜中の 3 次元構造について深さ分解構造解析を定量的に行うことができることを実証した．Si の異常分散効果を利用して X 線屈折率を軽元素のみからなる高分子と一致させる事が可能である事を実証し，界面反射を抑制した散乱パターンを得る事に成功した．Si 吸収端などの軽元素の異常分散効果の利用が可能になったことから，Si 基板上のナノ構造の非破壊精密解析などへの展開が可能となった．軟 X 線特有の光学的・解析的課題を検討しながらナノ構造評価手法としての確立を目指してゆく．

教　授　落合庄治郎
准教授　奥田　浩司

工学研究科　材料工学専攻

材料機能学講座
磁性物理学分野

新奇遍歴電子フラストレート磁性体 η-カーバイド化合物の磁気体積効果

正三角形や正四面体を基調とした格子で発現する幾何学的フラストレーションは，様々な異常物性の起源となる事が知られている．我々は，遍歴電子磁性体のフラストレーション効果を研究するため，そのモデル物質として η-カーバイド化合物に注目している．２つの正四面体が重心を共有して入れ子構造をとる多面体を「星型四面体」と呼び，その星型四面体が頂点共有で繋がった格子を星型四面体格子と呼ぶ．η-カーバイド化合物は磁性原子が，この新しいタイプのフラストレート格子である星型四面体を形成しており，フラストレーション起源の新奇遍歴電子磁性が期待できる興味深い物質群である．我々はこれまでに，様々な η-カーバイド窒化物および炭化物の単相粉末試料を作製し，実際に興味深い現象を発見してきた．現在は，その中で，(a) $(Fe_{1-x}Co_x)_3Mo_3N$ の示す異常なメタ磁性磁気相図（３次元 *xHT* 相図）と (b) Fe_6W_6C の非自明な基底状態の正体（秩序 or 無秩序？磁気的 or 非磁性？）に特に着目している．

本研究では，上記の問題を解決すべく，３端子容量法による熱膨張・磁歪測定装置を作製し，$(Fe_{1-x}Co_x)_3Mo_3N$ および Fe_6W_6C の磁気体積効果を調べた．その結果，Fe_3Mo_3N では，メタ磁性転移磁場で大きな正の体積磁歪を観測し，典型的な遍歴電子メタ磁性であることを確認したが，磁気体積効果の観点からは特に異常な振舞は見いだせなかった．一方で，Fe_6W_6C では，熱膨張の温度変化には特に相転移的な異常は見いだせなかったものの，低温における明瞭なメタ磁性転移的体積磁歪，磁気体積結合定数における明瞭な相転移的異常，を観測し，低温の基底状態が何らかの秩序状態であることを明らかにした．秩序変数の同定には至らなかったが，相転移温度 20 K の遥か高温の 200 K 付近から体積熱膨張係数が急激に減小することから，長距離秩序には至らないものの強い磁気ゆらぎが高温から存在することが示唆され，星型四面体格子の持つフラストレーションによって Fe の磁気モーメントがかなり不安定化した結果，非常に小さい秩序モーメントの反強磁性が実現しているのではないかと思われる．

非加法統計を用いたスピングラス緩和過程の解析

自然界には，特徴的な長さスケールや時間スケールを持った指数関数的な分布の他に，特徴的なスケールを持たない冪関数的な分布が広く見られる．冪分布が安定に存在することを説明するものとして，Tsallis 統計力学がある．Tsallis 統計力学では，通常の Boltzmann-Gibbs-Shannon（BGS）エントロピーを非加法的に拡張した Tsallis エントロピーを定義し，その Tsallis エントロピーを最大化する状態が安定に存在するとして，自然に冪分布を持つ系を導く事ができる．Tsallis 統計力学では，熱力学的 Legendre 変換構造が見いだされるなど，加法的な BGS 統計力学の拡張として良い性質を持っている．しかし，BGS 統計力学の拡張には任意性があり，Tsallis 統計力学を使った議論が自然を記述する上で現象論的説明以上の意味があるかどうかについては異論が多いのが現状である．Tsallis 統計力学の弱みの一つは，系の非加法性を一つのパラメータ q（の１からのずれ）に押し込めているが，その q パラメータを後付け以外の理由で決定できない点にある．

我々は，q が 5/3 を越えると物理量の（普通に意味での）統計的ゆらぎが発散してしまう事に着目し，実際に物理量のゆらぎが発散してしまう系に Tsallis 統計力学を適用して，得られる q が本当に 5/3 を越えるかどうかを調べた．具体的には，スピンの緩和時間の分布が大きく広がり，その分散が発散してしまう磁気的ガラス状態（スピングラス状態）をとる物質 $Dy_{1-x}Y_xRu_2Si_2$ の磁気緩和を交流磁化率測定によって得，その解析により q パラメータの温度変化を調べた．その結果，スピングラス転移温度に向かって q パラメータが 5/3 に漸近していく振舞を見いだした．これは，Tsallis 統計力学が自然を記述するものである事を示す，実験例の一つである．

教　授　中村　裕之
准教授　田畑　吉計
助　教　和氣　　剛

工学研究科　材料工学専攻

材料機能学講座
材質制御学分野

本分野は平成24年１月に教授として邑瀬が着任（材料機能学講座機能構築学分野から異動）して発足した新しい研究室である．同年４月には助教の北田が着任，同時に新４回生と修士１回生が配属になった．本格的な研究活動は本年度からであり，本分野としての成果はまだ出ていないため，本稿では本分野が目指している研究目標と本年度の研究予定について述べる．

人間社会を支えそして豊かにしている材料プロセッシング技術では，物質の「表面」や「界面」が重要な役割を担っている．邑瀬はこれまで，水溶液系とイオン液体系の電気化学，溶液化学ならびに化学熱力学に立脚した，基礎から応用にわたる様々な表界面の湿式機能化プロセスを研究してきた（図１）．一方，北田は無機材料化学や固体物性の分野で学位を取得して間もない新進気鋭の研究者である．本分野では２名の協力のもと以下のテーマで研究を推進する．

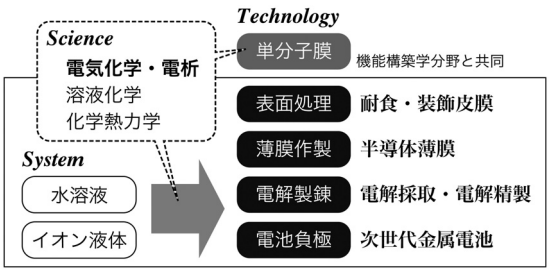


図１

水溶液系の薄膜形成とその熱力学

電解質水溶液から酸化還元反応や酸塩基反応によって固相薄膜を析出させる電析法や化学浴析出法は，常温常圧下のソフト溶液プロセスとして，湿式製錬や耐食性表面処理に代表されるマクロスケールから，電子デバイスの実装技術のようなマイクロスケール，単分子・単原子膜レベルの表面機能化のようなナノスケールに至る幅広い守備範囲をもつ要素技術である．本分野では，トライアル・アンド・エラーによる従来型の電析条件探索に加え，電位-pH 図などのポテンシャル図を駆使したプロセスの熱力学的理解と総括的制御を通し，得られる皮膜のモルフォロジーや物性評価，還元拡散など新しいコンセプトに基づく製膜法の提案など，幅広い研究を展開する．本年度は，電析によって得られる酸化物半導体薄膜の配向性制御などに取り組む予定である．

湿式製錬技術の開発と高効率化

銅の電解精製や亜鉛の電解採取に代表される湿式製錬技術は，常温常圧で操業される環境にやさしいプロセスであり，最近では金属をリサイクリングする手法としても期待されている．本分野では，新しい電解採取プロセスの開発や，現行の電解プロセスの高効率化に向けて，非鉄製錬各社との共同研究を進める．本年度は特に，電気銅中の銀含量（銀品位）の低減にむけた基礎研究や，リサイクリング由来の不純物元素（スズなど）の動態に関する研究を行う．

疎水性のイオン液体を用いる表面の機能化

イオン液体（図２；Ionic Liquids）は，水や通常の有機溶媒のように電荷をもたない中性の分子ではなく，陽イオンと陰イオンからなる室温付近でも液体状態の物質である．多くのイオン液体は難燃性や難揮発性を有し，この優れた性質を利用した，新しい電気化学デバイスや有機合成プロセスが研究されている．本分野においても，イオン液体を用いる材料表面機能化や材料プロセッシングを研究する予定である．一方，新しい溶媒であるイオン液体は，溶媒中に含まれる不純物（水など）がその物性やそれを用いたプロセスに与える影響についての系統的な理解が進んでいない．本年度はイオン液体中に含まれる微量水分に関する研究を行っている．さらに，イオン液体を用いる新規な材料プロセスに関する研究にも着手する予定である．

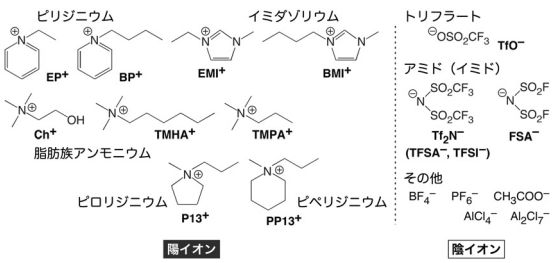


図２

新しい金属電池負極の開発

太陽電池や風力発電など，自然エネルギーに依存した社会の構築には，不安定な電力を蓄えるための容量の大きな化学電池（いわゆる「電池」）の開発が求められている．化学電池は電極／電解質界面での金属イオンの酸化還元を用いたデバイスであり，その充放電反応は金属の電析反応と同列のものである．本分野では，マグネシウムなど平衡電位の低い２価の金属を用いる電池負極の基礎研究を行っている．ここでは，種々のイオン液体や有機溶媒など，酸化還元耐性にすぐれた溶媒を用いる．また，電気化学的手法によって新しい電池活物質を調製する研究にも取り組んでいる．

単分子膜の電気化学

有機単分子膜とは，固体表面に分子が２次元的に単一層だけ化学吸着した超薄膜であり，有機分子を選ぶことで固体表面に様々な機能を付与できることが知られている．本年度は，フェロセニル基など電気化学的に活性な部位をもつ有機分子の単分子膜が，イオンサイズの大きなイオン液体中において水溶液中とは異なる酸化還元挙動を示す興味深い現象を研究している．

URL
http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/murase-g/index.html

教　授　邑瀬　邦明
助　教　北田　　敦

工学研究科　材料工学専攻

材料機能学講座
機能構築学分野

金ナノ粒子配列型近接場光導波路の作製

金ナノ粒子は可視光とカップリングする事で局在表面プラズモン共鳴を誘起し，光電場を局在化することができる．これを応用し，金ナノ粒子を配列制御することで，光導波路への応用が可能である．本研究では，走査プローブリソグラフィ（SPL）を用いてナノラインを作製し，そこに金ナノ粒子を集積することで，近接場光導波路の作製に取り組んだ．

具体的には，アルミニウム薄膜をアルキルホスホン酸自己集積化単分子膜（SAM）により被覆し，表面をメチル基で終端化した．これを SPL で局所的に除去し，除去した部分にのみアミノシランを吸着させることで，アミノ基終端化されたナノラインを得た．これを金コロイド溶液に浸漬することで，ナノライン上にのみ金ナノ粒子を集積することに成功した．近接場光導波路として用いるには，粒子間距離の制御も重要である．そこで，金ナノ粒子をアルカンチオール分子で被覆することで，ナノライン上において稠密な金ナノ粒子アレイを実現した．

フェロセン誘導体単分子膜の局所酸化還元の誘起と観察

フェロセン等の電気化学的に活性な金属錯体分子は，分子エレクトロニクスにおける構成要素として研究が進められている．その挙動は多くの場合，巨視的な電気化学測定により調べられてきたが，分子エレクトロニクスへの応用を考えると，全固体系でかつ少数分子系での分析が重要である．本研究では，金もしくはシリコン基板上にフェロセン誘導体分子からなる自己集積化単分子膜（SAM）を作製し，原子間力顕微鏡（AFM）により局所領域における SAM の電気的挙動を評価した．その結果，電流は印加電圧に対して単調に増加せず，電流値にピークが生じる，いわゆる負性抵抗が発生することが確認された．この電流ピークはフェロセンの HOMO を介した共鳴トンネリングに由来すると考えられ，すなわち少数分子の電気的特性の検出に成功した．

単相 Cu-Sn 金属間化合物の電池負極特性

リチウムイオン電池の負極材料には現在，主に黒鉛材料が用いられているが，これに代わる高容量な負極材料候補の 1 つに Cu_6Sn_5 金属間化合物がある．これは過去にも研究の対象とされてきたが，Sn 単体や複数の Cu-Sn 金属間化合物相が混在した試料が用いられることが多く，結晶性の高い Cu_6Sn_5 単相を出発物質とし，電位依存相変化など熱力学的考察を行った研究はなかった．一方，当研究室では過去にイオン液体浴を用いた還元拡散法により，単相 Cu-Sn 金属間化合物の作製に成功している．そこで本研究では，単相 Cu-Sn 金属間化合物と Li との合金化挙動を解明し，リチウムイオン電池負極としての容量やサイクル特性を評価した．

Cu_3Sn，Cu_6Sn_5 金属間化合物に対して電気化学測定を行った結果，Cu_3Sn は Cu_6Sn_5 と比べて Li との反応性に乏しいことがわかった．また Cu_6Sn_5 は合金化電位が卑になるとともに Cu_6Sn_5 が Li_2CuSn に変化し，電位 +0.11〜0.10 V *vs.* Li（以下 V と記載）で Li_xSn と Cu に分相することを明らかにした．さらに，充電完了時の電位を +0.11 および +0.10 V として充放電試験を行った結果，分相しない電位 +0.11 V を充電完了電位とすることで，充電容量の低下を防ぐことが可能であることを実証した．

単分子膜レジストを用いた Si のエッチング加工と金ナノグレーティングの作製

走査プローブリソグラフィは大気環境中で扱え，かつナノメートルオーダーの加工精度を有するという優れた特徴がある．一方，これをさらに発展させるためには，そのレジスト膜の選定が重要である．本研究では，高い化学的耐性を有する 1-ヘキサデセン（HD）自己集積化単分子膜（SAM）をレジスト膜とし，Si 基板のエッチング加工を行った．HD-SAM 被覆 Si 基板上に Si 酸化物の周期的な 2 次元パターンを作製し，これをエッチングすることで，深さ約 45 nm，周期誤差 1% 以内のグレーティング構造の作製に成功した．

次に，作製した Si グレーティングの表面に金または銀を蒸着し，貴金属ナノグレーティングを得た．これに暗視野顕微分光測定を用いて，散乱光スペクトルを得た．その結果，貴金属グレーティングにおいて，Si グレーティングで観測されなかったピークが得られ，その波長が表面プラズモンポラリトンの理論共鳴波長と良い一致を示した．この結果より，これらのピークが表面プラズモンポラリトンの電場増強効果および光の再放出に由来することが示された．

教　授　杉村　博之
准教授　邑瀬　邦明（現・材質制御学分野　教授）
助　教　一井　　崇

エネルギー科学研究科　エネルギー社会・環境科学専攻

社会エネルギー科学講座
エネルギー社会工学分野

研究室の現状

博士課程学生9名，(ベトナム3，メキシコ1，バングラデシュ1，エクアドル1，日本3名) 修士課程学生9名，学部学生5名．

上記にスタッフ5名を加えて28名のうち外国人が6名を占めている．言葉も多彩で，日本語，英語，スペイン語，ベトナム語という4カ国を母国語としていて，グローバルな環境の下，研究を行っている．

最近の研究から

博士課程を修了したNdumiso Goodwill Dlamini君と博士3回生ベトナム人留学生Nguyen The Luong君の研究を紹介する．

Dlamini君の成果

現代社会において同等の機能を持ちながらシステムが異なる，すなわち環境影響が異なる場合があり，関係者がシステムを選択する際に必ずしも環境影響評価結果が活かされていない問題があることについて分析したものである．得られた主な結果は以下の通りである．

⑴ 自動車の燃料タンクの統合環境影響指標を用いたライフサイクル分析によると，現状のシステムに置いては鉄鋼製，プラスチック製に環境負荷に大きな差はないが，リサイクルや環境対策により鉄鋼製には更なる改善の余地があり，その部分を考慮すると鉄鋼製のガソリンタンクの方が優る余地があることを示した．

⑵ 鉄道乗車券においては切符の素材と改札機や販売，清算機が動作しているスタンバイ時の電力消費の環境負荷が支配的であり，紙切符よりプラスチック製回数券の方が環境影響が小さく，さらにICカードは非常に小さいことをライフサイクル分析により示した．

⑶ ⑵についてゲーム理論を用いて分析を行い，ICカード取得の際の手間を出来るだけ少なくすることにより，社会全体の環境負荷の低下，鉄道会社のコスト削減，利用者の便宜上昇を同時に実現できることを示した．

が主な結果である．

Luong君の成果

従来のジルコニア型酸素吸蔵物質 (CeO_2–ZrO_2) を酸素吸蔵材に用いた自動車用三元触媒に変わり，酸化銅型酸素吸蔵物質 (CeO_2–CuO) の開発を行った．その結果，以下のようなことが明らかになった．

⑴ 懸濁法とゾルゲル法を組み合わせたハイブリッド法にさらにメカニカルミリング法を組み合わせることで，強固な酸素吸蔵層/ウォッシュコート層/金属基板層構造の作成に成功した（図1）．

⑵ 作成した CeO_2–CuO 型酸素吸蔵物質の酸素吸蔵能は従来の CeO_2–ZrO_2 型酸素吸蔵物質より高い能力を示した．

⑶ 作成した試料の触媒能力を模擬排気ガスを用いて評価したところ，低温領域における CO の分解，および希薄燃焼領域における CO, C_3H_8 の分解に大きな改善が見られた．

教　授　石原　慶一
准教授　奥村　英之
助　教　山末　英嗣
技術職員　藤本　正治

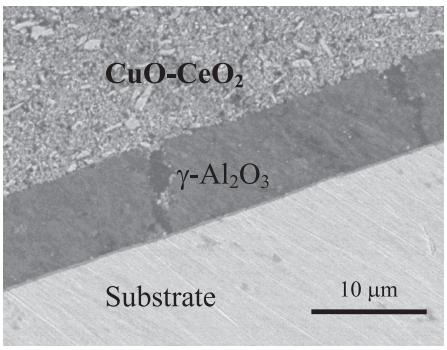


図1　作成した CeO_2–CuO 型酸素吸蔵層 / γ-Al_2O_3 ウォッシュコート層/金属基板の SEM による断面図

エネルギー科学研究科　エネルギー基礎科学専攻

エネルギー反応学講座
量子エネルギープロセス分野

当分野では，光物性を中心とした固体機能材料の解析を行っている．マイクロ波照射を行った金属酸化物表面からのプラズマ生成メカニズムの分光学的手法による解明，多種多様な機能を持ったエネルギー機能固体酸化物，硫化物ガラス[1]，電気化学的手法により作成された半導体薄膜を対象とした光学物性の探求に加えて，本年度は融体構造の研究にも着手した．

アルカリ金属塩化物-塩化アルミニウム溶融塩の構造

$AlCl_3$, LiCl-KCl eutectic melt + 3 mol% $AlCl_3$, LiCl-KCl-CsCl eutectic melt + 3 mol% $AlCl_3$, NaCl-$AlCl_3$ 1:1 melt 等の溶融塩のラマン散乱スペクトルを測定し，第一原理計算によるシミュレーションとの比較によって，塩化セシウム添加の及ぼす塩化アルミニウムのネットワーク構造の変化を解析している．

塩化アルミニウムは，固体では Al 原子のまわりに Cl 原子が 6 個配位した構造をとる一方，融解し液体となると 4 個配位した構造となり，密度も大きく変化する．この $AlCl_4^-$ クラスターを基本とする構造は，例えば代表的なアルカリ金属塩化物との混合によって保たれることがわかっているが，正 4 面体 $AlCl_4^-$ クラスターの連なり方の変化によって，構造，ひいては塩の物性が大きく変わる．

純 $AlCl_3$ においては，二つの正四面体が稜線を共有する Al_2Cl_6 構造が基本となることが，実験・計算の両面から確かめられているが，アルカリ塩化物の添加にともなう構造変化はカチオンごとに異なり，その結果，実用上重要な低融点（イオン液体を含まない）という特性を保ちながら，イオン伝導特性に代表される物性には多様性が生ずるとともに，この種の塩に特有な Al-Cl 間の共有結合性の高い結合とアルカリ金属カチオン -Cl 間のイオン性結合との競合も塩ごとに異なる様相を呈する．

ラマン散乱測定および Gaussian09 の B3LYP 法を用いたシミュレーションによるスペクトルの例を図 1 に示す．

さらに，CsCl 添加時のイオン伝導特性の特異性の解明を目的とし，高い温度域にある液体構造を明らかにするため，第一原理分子動力学法の一種である ADMP（Atom-centered Density Matrix Propagation）法による 700 K における CsCl-$AlCl_3$ のシミュレーションが進行中である．

[1] T. Nakanishi, Y. Tomii, K. Hachiya, Electrochimica Acta, accepted.

助　教　蜂谷　　寛

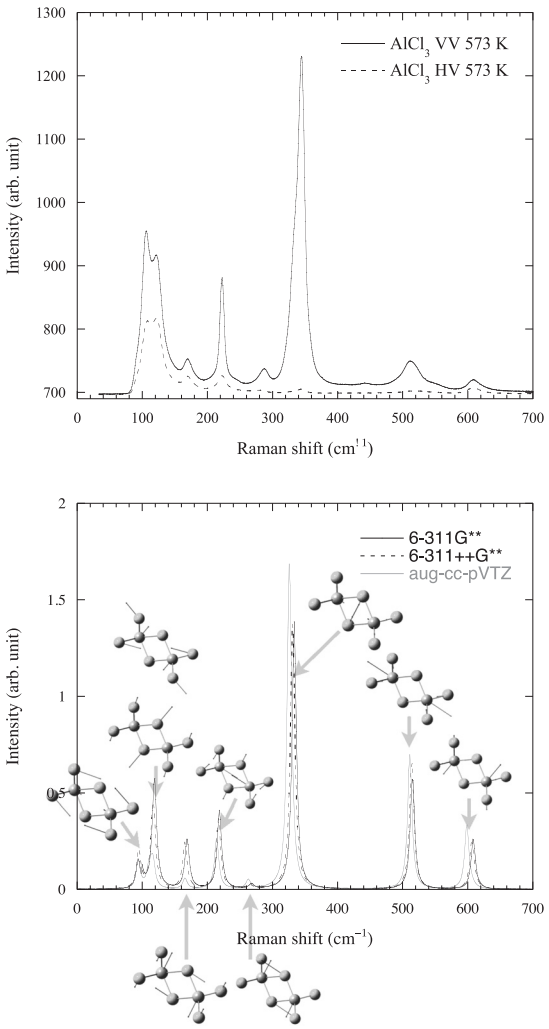


図 1　塩化アルミニウムのラマン散乱スペクトルの測定結果（上図）とシミュレーション（下図）

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー応用プロセス学講座
材料プロセス科学分野

有機溶媒からの光沢アルミニウムめっき

鉄鋼材料の表面処理には亜鉛めっきが広く用いられているが，亜鉛資源枯渇の問題から“脱亜鉛めっき法”の開発が望まれている．この候補として，独自の非水溶媒（ジメチルスルホン，$DMSO_2$）を用いる新しいAl電気めっき法の開発を行っている．Alは水溶液から電析することはできないが，有機溶媒の$DMSO_2$を電析浴として用いることで，緻密なAl膜を100℃付近の温度で電析することが可能である．これまでの電析Al膜は無光沢であったが，電析浴に微量のエチレンアミン類または塩化ジルコニウムを添加すると，金属光沢を有するAl膜が電析可能であることを見出した．微量成分を添加した浴から得られるAl電析膜の表面粗さは，無添加浴から得られるものと比べて10分の1以下にまで低下した．添加分子が電極表面に吸着することにより，電析Alの結晶粒が微細化し，平滑な表面が形成されたため，Al膜が金属光沢を呈するようになったと考えられる．

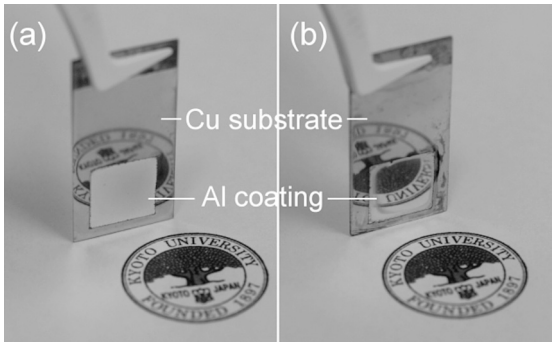


図1　(a)無光沢および(b)光沢アルミニウムめっきの外観

電析によるポーラスアルミニウム材料の作製

リチウムイオン電池の正極集電体や電解コンデンサなどの電極材にAlが用いられている．電極材のAlを多孔質化できれば，表面積が増大するため，電池やコンデンサの性能の改善が期待できる．そこで本研究では，$DMSO_2$浴からのAl電析を利用して，Alの多孔質体を形成するプロセスの開発を行っている．ポリスチレンコロイド粒子を堆積させた基板を用い，粒子間の空隙にAlを電析した後，ポリスチレンコロイドを有機溶媒で溶解除去するプロセスにより，周期的な三次元多孔構造をもつAl層の形成に成功した．

また，より簡便なAl多孔質体の作製プロセスとして，$DMSO_2$には不溶の水溶性粉末を電析浴に堆積した状態でAlを電析する方法の開発を行っている．電析により，水溶性粉末を含有するAl層が形成され，これを水洗すると多孔質Al層を得ることができる．

水溶液プロセスによる半導体製膜

ZnOはITOに代わる透明電極材料として注目されている．本研究では低コストプロセスである水溶液プロセスを用いてZnOを製膜する技術の開発を行っている．アンモニア水溶液を用いる析出プロセスによって，Alがドープされた低抵抗のZnOが成長する条件を見出した．また，単結晶基板上にZnO結晶が水溶液からエピタキシャル成長する条件を確立し，さらに低抵抗化したZnO膜を得る技術の開発を行っている．

電析と熱処理によるCdTe製膜

CdTe薄膜太陽電池のCdTe層は，現在主に，近接昇華法によって形成されているが，よりエネルギー消費の低いプロセスでCdTe層を製造できれば，太陽電池のエネルギーペイバックタイムを短縮することができる．低エネルギー消費型のプロセスとして，電析法が以前より研究されており，化学量論組成のCdTe層を直接電析する方法が主に検討されてきた．しかし，CdTeの電析速度は非常に遅く，厚さ2μmのCdTe層の電析に10時間以上の長時間を要する問題がある．また，化学両論組成のCdTeを電析できても，電析後には，特性改善のための熱処理を必要とする．そこで，本研究では，Te層とCd層を順次電析して積層させた後，熱処理によってCdTe相を生成し，その後，過剰のCdを電解エッチングによって除去することで，単相のCdTe層を形成するプロセスを検討した．単体Teおよび単体Cdの電析速度は，CdTeの電析速度に比べて大幅に速いため，本プロセスによって，短時間でCdTe層を形成できることが明らかとなった．

三次元フォトニック結晶の作製

フォトニック結晶は，内部に屈折率の周期的分布をもつ人工結晶で，光の伝搬や発生を自在に制御できる可能性をもつ新しい光材料である．オプトエレクトロニクス・デバイスへの応用を目指し，光学特性だけでなく，電気的特性にも優れたフォトニック結晶を得る作製プロセスの開発に取り組んでいる．その作製法の一つとして，コロイド結晶をテンプレートとして用い，この空隙をZnOで充填した後，テンプレートを溶解除去することで，コロイド結晶の反転構造をもつZnOからなる三次元フォトニック結晶を得るプロセスの開発を行っている．

教　授　平藤　哲司
助　教　三宅　正男

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー応用プロセス学講座
プロセス熱化学分野

副原料を用いない廃アルカリマンガン乾電池からの亜鉛回収

1．緒言

乾電池は年間約 49,000 トンが使用済み電池として廃棄されている．分別されていない乾電池の大部分は焼却・埋め立て処理されており，合理的なリサイクル方法が確立されていないのが現状である．本研究では副原料を使わず，廃アルカリマンガン乾電池中のセパレータや正極材混合物のグラファイトを用いて，放電生成物である ZnO を還元し，金属 Zn を回収することを試みた．

2．実験方法

実験装置を図 1 に示す．横型抵抗炉内に水分を除去した廃電池を挿入し，N_2 ガス雰囲気で昇温した．昇温速度は，1000℃ 以下で 10℃/min.，1000℃ 以上で 5℃/min. とした．試料の下流側には，電池より発生した Zn 蒸気を凝縮回収するためのコンデンサーを設置した．最高温度を 850℃～1250℃ の範囲で変化させ，Zn 回収率と最高温度・昇温時間の関係を調べた．排ガスはコールドトラップを通した後，ガスクロマトグラフにより成分・濃度を分析した．

3．実験結果・考察

最高温度が 1250℃ での排ガス中の成分濃度と時間の関係を図 2 に示す．試料の温度上昇とともに，CO_2, CO, H_2 の発生が観察された．H_2 はセパレータ（ビニロン）などの有機物の熱分解により生成したと考えられる．また CO_2, CO の発生は，低温側から反応 (1), (2), (3) が順に進行したことによると考えられる．

$$2Mn_2O_3 + C = 4MnO + CO_2 \quad \cdots\cdots(1)$$

$$Mn_2O_3 + C = 2MnO + CO \quad \cdots\cdots(2)$$

$$ZnO + C = Zn + CO \quad \cdots\cdots(3)$$

Zn 回収率と昇温時間の関係を図 3 に示す．850℃ においては 9 時間の昇温でも Zn 回収率は 20% 以下であったが，950℃ 以上では回収率が飛躍的に増加した．この結果は，反応 (3) の標準自由エネルギー変化が 953℃ 以上で負になることと一致した．1150℃ 以上では 4 時間程度でほぼ全量の Zn が回収できたと言える．また Zn 回収後の試料は，外装缶（Fe-Ni），正極材（MnO），溶解した集電棒（Cu 液滴）となった．

准教授　長谷川将克

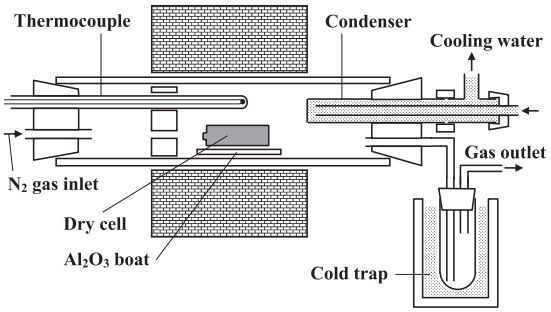


図 1　亜鉛回収の実験装置

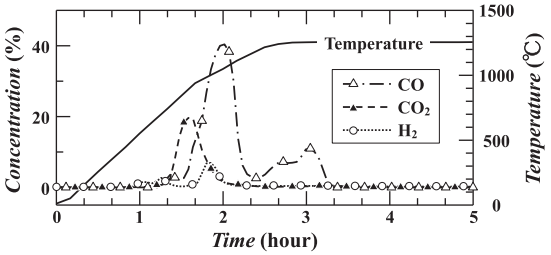


図 2　亜鉛回収中に発生したガス成分の濃度変化

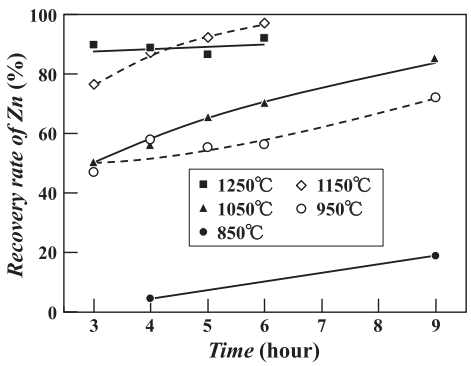


図 3　亜鉛回収率の時間変化

会　　報

追　悼

近藤　良夫　先生

京都大学名誉教授　近藤良夫先生は平成23年４月１日享年87歳にて逝去されました．ここに先生の生前のご功績を偲び，謹んで哀悼の意を表します．

近藤良夫先生のご略歴

昭和20年　京都帝国大学工学部冶金学科卒業
昭和25年　京都大学助教授
昭和36年　同教授　冶金反応及び操作講座担任
昭和58年　工学部長
昭和62年　退官，京都大学名誉教授
平成12年　勲二等旭日重光賞受章
在任中，日本鉱業会副会長，日本品質管理学会会長，日本熱測定学会会長等を歴任し，米国鉱山冶金協会よりEMD 科学賞，日本金属学会より谷川･ハリス賞，その他デミング賞，E.L.グラント賞を受賞
退官後，米国品質管理学会フェロー，国際品質アカデミー理事長

近藤良夫先生を偲んで

西 村 山 治

憶いを遠く51年前に馳せますと，近藤先生と私とは，旧制第三高等学校，京都大学工学部冶金学科で学んだことが同一であったためか，近藤先生が昭和36年４月に新しい「冶金反応及び操作講座」を創設され，その１年後に助教授として先生の傘下に加えていただき，講座運営の一翼を輔弼することになりましたが，その実態は輔弼どころか，お世話ばかり戴きました．

当時，新設講座に憧れて，幾多の知力，気力，体力に優れた俊秀が参集し，新生の意気に燃え，よく学び，よく遊び，よく論じ，よく弁じ，水滸伝の梁山泊さながらの様相を呈し，まことに意気壮んでした．しかし，創成期に有り勝ちな，良い意味での，一種のカオスというか，混沌もありまして，私自身もそのカオスの中に埋没し勝ちでしたが，近藤先生は天賦の明晰な頭脳と第三高等学校のシンボルである自由闊達な精神と寛容な心を持って，当時の混迷たる集団をノーマルな道に導かれ，その後の発展の基盤を固められました．

中国に「創業は易く，守成は難し」という故事がありますが，近藤先生は講座創設期に志願してきた幾多の新進気鋭の悍馬を，国際的な駿馬に育てる名伯楽振りを発揮されながら，守成の困難さを克服され，国内はもとより，世界に冠たる研究室を育成，運営されました．これも偏に，先生は夙に冶金反応学の権威として，世界的に著名でありましたが，同様に，品質管理に関しても，国内外の品質管理界をリードされてこられ，世界的に著名であり，それにもまして，先生の人材の育成と人材の管理に優れた天賦の才能によるものだと信じています．

先生は日本品質管理学会会長，国際品質アカデミープレジデント，日本工学アカデミー理事，国際品質アカデミーチャアマン，日本鉱業会副会長などを始めとして各種学会，委員会で会長，委員長として，国内外を問わず学際的な活動をされました．また，京都大学における学内行政においても，工学部長を始めとして，評議員，各種委員会の委員長などの要職をこなされ，多大な成果をお挙げになり，栄えある勲二等旭日重光章を叙勲されています．先生の天賦の才分を思う時，うべなるかなと感ずる次第です．

京都大学をご退官後，京都大学在任中に開始された全社的品質管理活動および研究指導は，欧米などの先進国はもとより，東欧，中南米，中国，アジア，アフリカ圏の開発途上国に至るまで全世界に及んでおり，総合的品質経営の実施と持続的に発展する社会の実現を目指して世界的に貢献されてきました．

思えば，先生は物事の洞察と判断において，まことに，鋭く，怜悧であられ，その優れた先見と決断は，皆の深い敬意を集められたものでありますが，さらに，闊達にして寛容，また，一面，事の急迫を見るときは，洵に剛毅果断の人でありました．先生の清らかな，爽やかなお人柄，英邁にして，人間味豊かな人柄に育まれた後輩諸先生，教え子は先生を慕い，先生を語り，先生の志を必ずや継ぐこととなるでしょう．

在りし日の先生の温容を仰ぎ，ご冥福を祈りつつ，尽くし得ぬお別れの言葉とさせていただきます．

（冶金反応および操作講座創設時　助教授
関西大学名誉教授）

近藤良夫先生の「宿題」

福 中 康 博

冶金反応及び操作講座（Process Metallurgy & Quality Control）は金属系の中で，“意味不明の”，或いは“いい加減な”名前であると受け取られるむきもあった．しかしながら，「工学全体を俯瞰できる」研究室名をご本人は大変気に入っておられた．

337号室で奥様心づくしのお弁当を召し上がりながら，しばしば小生の背中越しに話しかけてこられた．Wagner や Gaudin をはじめとする MIT での体験，強烈な個性が醸し出す京都学派や学士山岳会との交流を通じた Academic Romanticism，実験室の整理整頓，大学紛争，品質管理等々である．常に穏やかに，丁寧な日本語で語りかけられた．最初の論文で AIME EMD 賞を受賞されるなど，冶金学分野でも輝かしい業績を挙げられたが，それらを誇示されることはなかった．むしろ非常に控えめで，「きちんとした仕事をしていれば，周囲が勝手に取り上げてくれる．」と言われて，個別学問分野への一極集中や業績主義の風潮から一歩退かれていた．教育者として学生には少し程度の高い課題を与えて激励し続ければ，自分の後ろ姿を見ながら，自律的に育つと考えられていたふしがある．新日鉄，トヨタ，松下などのメーカーは無論，関西電力，三和銀行，資生堂，経団連まで及ぶ多方面で，「モチベーション」の重要性を講義され，研究室教育でも実践されていた．

研究の先駆性にも敏感で，20–30年前に，フロリダ電力庁の「電力系統の品質管理」という，3.11後の世界の基幹エネルギー政策にも直結する課題にも既に取り組まれていた．最終講義「物を視る．データに語らせる．」や随想「一人ぼっちのカルテット」にその研究哲学が現れている．著名な材料分野の先生が「近藤研では絹のハンカチで雑巾がけをさせている．」と評された．ある意味で材料科学研究教育の将来を予期されたご卓見と伺った．

ご退官後は，国際品質アカデミー理事長として毎月のように，米大陸，EU，中国で講義をされた．途上国の

若い技術者を対象にした海外技術者研修協会での近藤イズムは大人気を博し，現役時代よりはるかに多い英語論文を発表された．お亡くなりになる数年前には，国際品質管理学会に Kondo Prize が制定されたのを機に，受賞者を祝福に中東ドバイやケニアまでも出かけられた．終戦後，GHQ を介して来日された Deming 博士によるボランティア活動参加が契機となり，海外での品質管理啓蒙教育こそが，グローバル世界において尊敬されるべきわが国のあり方を示していると確信されていたのであろう．

3年前，未だ気力も充実しておられた先生を病院にお見舞した際，訪問を予期されていたかのように，ノックと同時に先生が入り口を振り向かれ，「頼みがある．近藤研の研究活動を朝木君の分も含めて総括をしておいて欲しい.」と大きな宿題を頂いた．

「エネルギー」の議論には，個別の学問だけでは対応できない．誤解を恐れずに言えば，“いい加減さ”，即ち，空間的にも，時間的にも多階層に亘る工学体系の連結のみならず，経済活動を含んで全体を俯瞰し，総合的に議論を展開できる，「地球資源エネルギーシステム」教育も考慮すべきである．「資源エネルギー科学者として，どのように情報発信するのか？」と激励していただいたと勝手に解釈している．

福島原発事故の詳細をご存知であったとは思えないが，病院の庭に咲いた桜をご家族と楽しまれ，前夜の枕元には最後の著書「品質とモチベーション」を残して，4月1日に旅立たれた．弁解がましい限りであるが，エネルギー問題への考え方が少しまとまった時点で宿題を提出する積もりである．先生，長らく有難う御座いました．

（宇宙航空研究開発機構JAXA／早稲田大学，
昭和43年冶金学科卒）

破格の研究教育分野を創始・開拓された

田　邊　晃　生

近藤良夫先生は昨年4月1日，87歳でお亡くなりになりました．謹んで哀悼の意を表します．私は永年に亘り近藤先生の下で研究生活を送らせていただいた者の一人として，先生の業績をご紹介させていただきます．

大抵の研究では，温度や圧力を制御しながら個別の材料の開発，個別の材料の特性解明，個別の反応プロセスの解析といった流れで研究がなされていると思われます．そのような分析的手法は科学の研究の常道でもあるわけです．一方，実際の製錬過程，材料開発の過程においては，かならず熱や物質の移動過程が随伴し，複数の反応が同時に進行します．さらに関連素材も固体や液体，あるいは気体などが同時に共存する環境におかれております．また反応が終了した平衡過程ではないわけですから，不均一系反応の非平衡過程が中心となり，また物質と熱の移動過程が随伴し，それらが複雑に絡み合った過程を科学的に理解しようというわけです．そのような過程が進行する反応場全体を一つの大きな系としてとらえ，その最適のプロセス制御はどうすれば可能なものとなるのか，その理論的手法が求められ，それが化学工学・反応工学という分野が生まれてきた背景と思われるわけです．そしてそのような学問が社会的にも要請されるような時代が高度経済成長期に合わせて到来していたと考えられます．そのような時に近藤先生は，冶金反応工学という分野の先頭を走られて金属製錬分野に新しい流れを作られたのだと言えます．個別の反応やプロセスの特性を捨象した，やや抽象的な理論展開が柱になっているため，金属系分野に入学してきた我々は，先入観もあって，他の多くの研究室の研究スタイルと違っているという面が強く印象づけられるため，ちょっと敬遠しておこうというグループと，これは変わっているし面白そうだというグループに大きく分かれてしまったことでしょう．

ところで，冶金反応工学の主旨から言って，研究対象は様々なものがあり得ます．実際のところ研究室では，固体反応物が反応槽内で静止している充填槽，固体粒子が気体によって流動している流動層，それら反応槽内での熱移動・物質移動や固-気相間の化学反応，固体と液体の間の電極反応と電解槽内での流動，液体と液体が接触する溶媒抽出プロセス，液体（溶体）と気体が関与する溶液（融体）反応，といった様々な反応プロセスが研究対象として取り上げられてきました．その中で，流動層内での硫化物の熱分解反応について，その反応進行形態として未反応殻モデルを，反応速度を伝熱律速とし，槽内の粒子混合現象に滞留時間の確率分布関数を導入して解析された研究は，その解析の斬新さ，洗練された手法が世界的にも評価され，昭和46年に AIME の EMD 科学賞を受賞するという栄誉を受けられました．日本人で最初の受賞だったと聞いております．また昭和56年には日本金属学会から谷川･ハリス賞を受賞されました．

ところが先生は，EMD 科学賞受賞と同じ年に品質管理の分野で象徴的なデミング賞を受賞されておられるのです．まったく別の分野でも大きなお仕事をされていたわけで，先生の多才ぶりには驚かされます．近藤先生の深い洞察をどれだけ理解していたか分かりませんが，現在さまざまな分野で活躍する者が集まると，大学時代に受けた授業の中で，社会に出てから一番役に立ったのが「品質管理」であると手を挙げる者が多いわけですが，金属系に所属していた者としては，金属学に直接関係する学問・講義に対して手を挙げてほしいという，ある意味やや皮肉な思いがこみ上げてきます．しかし近藤先生のご研究は，世界に通用するための品質保証を確保する

には，科学技術の到達レベルだけでなく，実際に製造に携わっている人の働く意欲をいかに高めるかという観点の重要性を浮き彫りにされたと言えます．仕事に対する“動機づけ”という概念です．研究室での研究活動においても同様だと思われ，それを実践されてこられたのです．その点は多くのご著書・論文でいつも強調されておられました．

さらに近藤先生の超人ぶりは，学術行政分野においても遺憾なく発揮されて驚かされます．昭和52年から評議員を，昭和58年からは工学部長および評議員を，そのほか学内の将来計画検討委員会や発明審議委員会等の委員長なども歴任されました．また学外においては，日本鉱業会，日本品質管理学会，日本熱測定学会，日本規格協会等の会長や副会長，評議員を務められるとともに，6種類の国際的な学術雑誌の編集委員会からも次々と招聘され活動されてこられたのです．先生はこれらのお仕事を淡々とこなされていたためか，研究室にいた者として，その余波を受けた記憶は本当にありませんでした．

昭和62年に退官されてからは，世界的スケールで貢献できる分野として品質管理の教育研究に天命を感じられたのか，平成６年以来，国際品質アカデミーの会長，理事長などの要職を歴任されました．そしてデスクワークだけでなく，現場の実情調査と技術指導が大切だと強調され，実践されました．発展途上国を含む諸外国の政府と企業における品質管理，それに関連する活動の調査研究，さらに現場指導や著作活動を旺盛に進められ，この間にリフティクラブ優秀論文賞，ジャック・ランカスター賞，ハリトン―石川メダルを相次いで受賞され，この分野における理論の発展と活動の推進に大きく寄与されました．これらのお仕事で外国に出かけられる時はよく奥様とご一緒されたようで，様々な国の様子などを奥様から直接お聞きする機会が時々ありました．

以上述べてきました広範囲で多彩･先進的な研究教育活動の内容が評価されて，平成12年に勲二等旭日重光賞を受章されました．

このように新しい研究分野を切り開かれ，驚くほど多彩なお仕事を進めてこられた近藤先生ですが，自宅でくつろがれているご様子（写真）を拝見するにつけ，自由放任主義でありながら，しかし一方では自主的に研究を進めようという意欲をかき立てる近藤先生独特の研究室運営方式が彷彿と脳裏に蘇ります．近藤先生から公私に亘っていただいた恩恵は計り知れないものがあり，改めて先生のご冥福を深くお祈り申し上げる次第です．

（昭和41年冶金学科卒）

近藤先生とカンペンチン登山

西　山　　孝

近藤先生とは分野は違いましたが，京都大学学士山岳会の先輩として大へんお世話になりましたので，登山の思い出をかかせていただきます．もっともつよく印象にのこっておりますのは，チベット高原学術登山です．ご存知のことと思いますが，近藤先生は山登りへの造詣が深く，三高時代から山への思いをはせておられました．入院していらした病院のベッドのわきにもカンペンチン峰7,281の写真が工学部八号館の写真とともに飾られていました．京都大学学士山岳会は，戦後，今西先生，西堀先生，桑原先生などをリーダとしてヒマラヤや南極に何回も遠征隊を派遣し，ヒマラヤではあいついで初登頂に成功しました．しかし，そのころの近藤先生は，研究室で多忙な日々を送っておられやむなく裏方で貢献されました．先生の遠征ための環境がととのったのは1982年のカンペンチン学術登山隊のときでした．学士山岳会では戦前からヒマラヤの北側（チベット側）からの登山を試みたいと希望していましたが，このときはじめて実現しました．そして水曜会からは近藤隊長のほかに，西山孝（資源助手）と近藤裕（当時冶金学科学生）が参加しました．

当時の海外登山遠征は今とは大きく異なり日本を出発できればその段階で半分は成功だといわれるほど準備が大へんでした．複雑な交渉ののちにようやく登山の許可をとりますと，装備・食料の調達，募金などつぎつぎに仕事がでてきます．なかでも中国の登山料は格別に高額で，募金はなかなか目標額にとどかず，秘書役をになっておりました私は夜遅くになってから先生の指示をあおぎにお邪魔することもたびたびでした．水曜会の先輩に無理なお願いをきいていただいた事もありました．そして，先生が最後まで努力された結果，出発までに予定額にたっし，チベット学術登山隊がやっと関空をたつことができまして，ホットしたことを思い出します．ところが，先生のお疲れはたいへんなものであったらしく，出発前にひかれていた風邪がこじれて，ラサで高山病に罹られました．カンペンチンのベースまであと１日半とい

うところから引きかえされることになりました．先生はもちろん，隊長がいなくなることは隊全体に大きな痛手ですが，高山病は一刻も早く山から降ろし，手当をすることが必要ですのでやむを得ないことでした．幸いなことに，その後の隊は順調に登攀活動をすすめ，登攀隊員全員が登頂するという快挙をなしとげました．残念ながら，先生がカンペンチン登頂成功をお知りになりましたのは，京都の入院先のことでした．

先生の最後のご著書となりました「品質とモチベーション」を博愛会病院でいただきました．そこには「適所適材」が繰り返し強調されています．この本をいただくまで気づかなかったのですが，笑顔でカンペンチン登頂の記事を読んでおられる写真が新聞に載りましたが，この笑顔は隊を「適所適材」の理念の基に組織し，成功へと導いたご満足からではなかったかと，拝読中にあらためて感じました．

近藤先生には長い間お世話になりました．かずかずの思い出がございますが，チベット高原学術登山にご一緒できたことは私にとってとくべつございます．水曜会誌に載せていただくには不適切な内容かなと思いましたが，あえて書かせていただきました．

（昭和40年資源工学科卒）

近藤良夫先生を偲んで―「君は一言多い」

丸　　洋　一

2012年３月11日，東北地方を襲った大津波災害が発生し，それに続いて我が国開闢以来最大の危機「福島原発事故」が起こり，今も尚予断を許さない．その余塵冷めやらぬ４月，春爛満の京都北山で先生は静かに逝かれました．思えば長い慈しみの日々の終焉でありました．

松山市からしまなみ海道，山陽道，中国道，名神高速道を経て車でご葬儀に駆けつける途上，先生との思い出は多岐にわたり，京都到着までの４時間ではその映像全てが終わることはありませんでした．

昭和38年４月，私達は近藤研究室への一期生として配属されました．当時，先生はMITポストドクの２年目で，研究室は西村助教授，朝木助手，佐竹技官及び渡辺事務官の４人という小じんまりとした構成でした．この４名の方々と一期生５名とで，翌年２月帰国予定の先生を待って卒論研究をするということでした．先生宅の留守番をされていた独身の朝木助手の結婚により，代わりに私が同じく留守番の愛犬“リラ”と共に，一足先に北白川の近藤先生宅住人になりました．長いご縁の始まりとなりました．

在米中の先生と西村先生との信頼関係から，先生の帰国前に私の卒業後助手採用が決まっていました．その後，助手として13年間いろいろな経験をご一緒しましたが，大抵最後は「君は一言多いんだよ．」と叱られました．

博士号を取得した時の事です．1972年頃，先生から「君もそろそろ博士論文を書きなさい」と云われましたが，「私は博士号はいりません．」と答えました．私自身は助手の間に納得のいく研修を済ませたら一般企業に出ていく積りでした．また当時の工学部では，既存の業績を博士論文に纏めるためには１年位かかっていました．私は利を得るのであるから構わないが，先生は指導教官として１年という時間を無駄にされることになり，そのようなご迷惑をかける事は出来ませんと云うのが理由でした．先生は「これは迷惑等という事ではなく，俺の仕事でもある．」とか「この世界で生きていくためには博士号は必要だ．」などと説得してくださいましたが，頑迷な田舎者の私は「人に迷惑をかけてまで取りたいものではありません」と応えていました．

先生は最後にウルトラＣを出されました．「そこまで決心しているなら判った．君の意見は尊重する．ただ独り言だが，君に博士号を出さない限り，順番として田辺や栗倉や福中にも出せないが困ったものだ．」と言われたものです．彼ら３人は当時博士課程の学生でした．「彼らは博士号を取るためにいるのですから，私は順番に入っておりません．」と云い募ったのですが，「それは君の意見であって，僕の胸の中では順番だから仕方がない．君の意見を尊重するのだから，僕の考えも尊重して貰いたい．」と頑固なのです．そうなると私には辞めるか，後輩３人に迷惑をかけるか，博士論文を書くかしか選択肢がありません．結局，後輩に迷惑もかけられず，泣く泣くというのは変ですが，「書くことにします」となりました．英語で書けと云う事もあり博士論文を1年以上かかって仕上げ，予想通り先生やタイプしてくださる渡辺さん（栗倉夫人）にはご迷惑を掛けてしまいました．

助手になって数年後，広島での研究会にご一緒した際，誰が手配したのか夜は先生の恩師西原先生と同室になりました．先生の恩師と云う気安さから悪い冗談を云ってしまい，大先生を怒らせてしまいました．後で先生にご報告すると，「君は大体一言多いんや．」とやられました．以来このセリフを何度も云われ，中でも博士論文の時には，一言以上多かったことと思います．

他大学に転勤後も「一言多い」は続きましたが，15年後に退職してニューギニアへ行きました．退職したことで，今度は「一言少ない」という小言とともに，遥か南の国まで新たな道への長い激励のお手紙を頂きました．

先生，今回も一言多かったでしょうか．50年にわたる慈しみ，洵に有難うございました．ゆっくりお休みください．　　合掌

（昭和39年卒，元助手）

近藤式人材育成メソッド
― 永久保存版 ―

伝 宝 幸 三

「おおぉ〜，デンポウか！ひんしつかんり，ちゃんとせえよ！ええかぁ.」逝去される１年前に病院のベッドでのお言葉．最後の「檄」となった．あの時のお姿とともに生涯忘れることはない．

近藤研への配属は４回生の昭和53年４月，34年前に遡る．通常は３回生で全教授の講義を受けて配属先を決めるが，当時，近藤先生は学生部長の職にあり，大学紛争の残党から逃れる日々を送っておられたため，授業を受けることなく，お顔も知ることなく配属となった．その後も先生は大学の要職に就いておられたので６年間お世話になったが，先生との研究討論の回数は少なかった．しかし，ご指導いただいた内容は速度論にとどまらず大学のありかたや社会貢献に対するお考えなど広義に及び，いままでの社会人生活に大きく影響を及ぼしていただいた．その中でも脳裏に刻まれているお言葉を紹介したい．

博士課程への進学を申し出た時，先生は「大学は研究だけが仕事とはちがう．論文を書くのが大学やと思っている教授が多いけど，ワシはそうは思わん．社会に出すための育成・教育をちゃんとするのが大学の仕事や．そのつもりでドクターに行くんやったらええで.」と.「アカデミック・ロマンチズムや．大学の研究は遊びや．遊び心がないと，夢のある仕事はできひん.」これらのお言葉を肝に銘じて，近藤研独自の研究分野は保持しつつも自由に思いっきり「やりたい放題」の研究（遊び）をさせていただいた．博士課程修了後，鉄鋼会社に就職し，全国の大学から集まっている同僚，先輩，後輩を見て，近藤先生のおっしゃった意味が少しづつ理解できるようになった.「会社や他人の指示を待つのではなく，自分で考え，自分で道を切り開く」という姿勢が近藤研で自ずと身についていたようだ．卒業後33年を経過し，会社も変わったが今なおその姿勢で仕事をしている．

「身の回りの整理整頓，掃除．これができなんだらええ仕事はできひん．ええデータも出てこんのや」大学に来られる時は，朝一番から，教授室を自ら箒を手に掃除されていた．それを見ていたせいか，今でも会社には誰よりも早く出社し，机上を拭き，湯を沸かしている．

ご家族から七七日忌明けのご挨拶状をいただいた直後に化粧品工場担当の辞令が出た．近藤先生が見てくださってる！ 合掌

（株式会社ディーエイチシー 取締役）

近藤良夫先生と品質管理

河 合 潤

近藤良夫先生にお会いする機会は，毎年６月の水曜会大会，12月の材料工学教室忘年会，１月の大学の新年名刺交換会の後に教室の技官室に立ち寄って技官や教官とビールや寿司などをつまみながら歓談する機会の年に3回でした．実際にお会いする以外に，研究室では近藤先生の伝説をいろいろと聞くことができました．たとえば，学生運動がさかんな時期に工学部長だったので，ある朝，教授室のドアに「天誅」とペンキで大きく書かれたことがあり，林豊秀技官が必死で消したそうです．本当のことなのか大げさに伝わった伝説なのかよくわからない大きな話がいくつもありました．本人に確かめたことはありません．一度私が北岳に登ったことがあると言うと，北岳は裏庭みたいなもんやと一蹴されたこともありました．

忘年会で同じ鍋をつついてひと時をすごしたときには，何事にも決断の早い先生だという印象を受けました．学部長や登山のリーダーには瞬時に決断できる人が向いていることがよくわかります．迷った挙句に決断する人は，決断したときにはすでに遅すぎるというわけです．

西堀榮三郎先生という，品質管理と登山で有名な初代南極越冬隊長の名前は，近藤先生の品質管理の本「QC百話―野外工学のすすめ」に何度も出てきます．近藤先生が品質管理を副業としている理由も，西堀先生がヒマラヤ遠征隊長だったことから大体想像がつきます．近藤先生の「QC 百話」や西堀先生の「石橋を叩けば渡れない」,「南極越冬記」などがきっかけで私も品質管理の面白さを知りました．ISO9000 などの品質管理の規格がひどい，ということも私なりに理解できるようになりました．品質管理の文献をいろいろあさっていると，日本品質管理学会の雑誌に,「会長就任にあたって」[品質，23，3（1993）],「会長退任にあたって」[ibid. 24, 4（1994）],「人間性とQC」[ibid. 4, 85-90（1974）]などの近藤先生の特徴のある文章を見つけました.「近藤良夫著作目録2007年１月」をスキャンして研究室のホームページ（www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp）に掲載しました．OCR（Optical Character Reader）で文字も埋め込まれていますので，検索も可能です．ISO9000 や ISO14000 などというケッタイな国際規格が幅を利かせて，高品質な日本の製造業を圧迫していますが，もう一度デミングに帰ることも重要だと思います.「近藤良夫著作目録」にはそうした論文・解説が数多くリストされています．ISO9000 が軍隊式に命令したり金銭をドライビング・フォースとするのに対して，近藤先生の品質管理は，スポーツが楽しいと感ずるのと同じ要素を仕事

に取り入れ，人間性を尊重することによって高品質を生み出す，という考え方です．

何年か前の6月の水曜会大会で，学生気分に戻ったのでしょうか，お酒が過ぎたのだと思います．気分を悪くされて，高木町の自宅へ冨井洋一先生が急遽送ってゆきました．このときは近藤先生も含め2人の方が気分を悪くされたようです．学生時代のつもりでつい酒を飲みすぎたからだと思います．天気もよく，出席者も多く，非常に雰囲気が良い水曜会大会だったのを覚えています．このとき，京大会館のレストランの担当者（最近は楽友会館のレストランへ行くと見かけます）が，近藤先生の電話なら娘さんと小学校が同級なので自宅の名簿で調べればわかりますよ，とすぐに電話してくれました．土曜日でしたが，私も桂キャンパスの伊藤紳三郎先生へ電話したのを覚えています．これ以降，水曜会大会ではお目にかかれなくなりました．

「冶金反応及び操作」という講座名は，何を研究しても良いようにつけたと近藤先生から聞いたことがあります．確かに，品質管理でも，輸送現象論でも，製錬でも，あるいは分析化学でも，何をやってもよいという雰囲気があります．レーザー・ホログラフィーが，かつては近藤研の研究テーマだったということは意外に知られていないと思います．私が着任したときには，たしか超音波顕微鏡が研究室にありました．朝木善次郎先生が「プロセス設計学」という研究室名に変えてからはそのまま研究室名として使っていましたが，最近，現在の研究室名「物質情報工学」に変更しました．「物質情報工学」もやはり何を研究しても良いという名前で，蛍光X線ホログラフィーも朝木研時代に開発しましたし，現在は「掌サイズ EPMA」の開発もしています．量子統計力学や「Tsallis エントロピー」も最近の研究範囲です．

写真1，2　フラム号

正月明けの技官室でノルウェーの極地探検船 Fram 号を見てきた話をしていただいたことも覚えています．私も学生時代にバックパッキングで欧州を一人旅した際に，オスロ郊外で，フラム号を見ました（写真1，2）．私のほうが近藤先生より何年も前に訪れていたのではないかと思います（私の場合には単にユースホステルを朝追い出されて，宿代わりの夜行列車まで時間がたっぷりあったからだけなのですが）．ナンセンやアムンセンの極地探検に使われた船です．フラム号の物語は，周到な準備をした上で未知の海域に出かけ，大胆に危険を冒して困難を克服した探検物語ですが（「極北 フラム号北極漂流記」中公文庫），現代の大規模事業のマネジメントにも通ずる点が多く，西堀先生の「南極越冬記」とも共通するものがあります．近藤先生がフラム号博物館を訪れた理由は，なんとなく理解できます．

材料工学教室の忘年会を聖護院御殿荘で開催した折，隣で忘年会をやっている京大の研究室が舞妓さんを呼んでいたので，それ以来，「舞妓さんを呼んで時計台記念館で研究室 OB 会をやれ」と言うのが近藤先生の御命令でしたが，ついにそういう機会を持てなかったのは残念です．

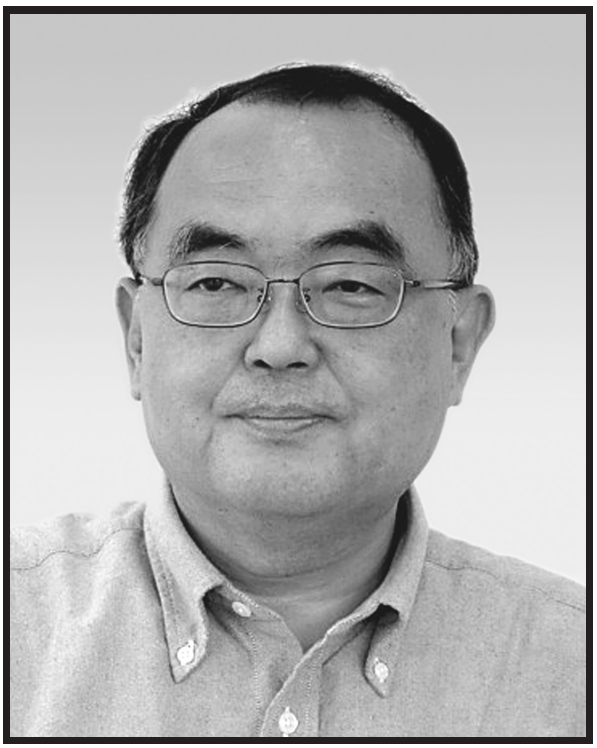
（工学研究科教授）

会 報

追 悼

岩瀬 正則 先生

京都大学教授，岩瀬正則先生は平成23年 9 月29日，享年63歳にて逝去されました．ここに先生のご功績を偲び，謹んで哀悼の意を表します．



岩瀬正則先生のご略歴

昭和46年 3 月　京都大学工学部冶金学科卒業
昭和48年 3 月　京都大学大学院工学研究科修士課程（冶金学専攻）修了
昭和48年 4 月　京都大学工学部助手
昭和54年 7 月～昭和56年7月　CANADA, University of Toronto, Associate Professor
昭和60年10月　京都大学　助教授（冶金学科）
平成 6 年 4 月　京都大学　助教授（エネルギー応用工学専攻）
　＊学科改組に伴う名称変更
平成 8 年 2 月　京都大学　教授（エネルギー応用工学専攻）
平成 8 年 4 月　京都大学　教授（エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻）

2006年から2009年までオーストラリア国ニューサウスウエールズ大学に，2008年から2009年までカナダ国トロント大学に，いずれも客員教授として招聘されるなど国際的にも活躍されました．

先生は，熱力学の基礎学理の材料生産プロセスへの応用に関する研究において優れた先駆的研究業績を残されました．特に，他に先駆けてなされたジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーの開発，また，豊富な熱力学的知識と洗練された実験手法によりなされたスラグの熱力学的解析は，鉄鋼製錬工学分野の進歩に大きく貢献しました．近年は，環境・エネルギー分野へ視野を広げ，廃木材を利用し二酸化炭素を生成せずに金属鉄と水素ガスを生産する方法を開発し，Steel Research International 誌の2006年最高論文賞を受賞されました．

また，国際的に著名な研究者を執筆者に集め，現在編集中の“Treatise on Process Metallurgy”と題する専門書の共同主編集者として，熱化学に関する章を編集ならびに執筆中であり，業半ばでの急逝が惜しまれます．

岩瀬先生を偲んで

脇　元　一　政

先生がわずか半年の闘病生活で天に召されて早１年になろうとしています．今でも先生がそこからヒョット出てこられるような気がしてなりません．先生は本当に頭脳明晰かつ多才で情熱の人でした．専門分野の鉄鋼精錬，熱力学やエネルギー分野等では何百編に及ぶ論文（全て英文）を発表されました．鉄鋼分野では世界の第一人者として学会，業界で注目され，さらに自らウォッチャーとして鉄鋼業の隅々にまで通じておられました．さらに皇室を中心とした日本の歴史にも造詣が深く，また日本の行く末を心配する憂国の士としても多くの雑誌などに投稿され高い評価を得ておられました．

先生は国内でのご活躍はもとより，海外での活動に大変注力されていました．トロント大学のマックリーン教授，スウェーデン王立工科大学ジータラマン教授，ニューサウスウェールズ大学ビーナ教授，中国東北大学沈教授等多くの知人と常に交流を持たれていました．

先生は政治の世界でも御活躍で衆議院議員小沢一郎先生，内閣府副大臣中塚一宏先生とも非常にご親交が深く，日本の将来についてよく議論をされていました．両先生は岩瀬先生が亡くなられる10日前にも北白川の病院に見舞いに来られ，岩瀬先生が涙を流して喜ばれたことをよく覚えております．

私は先生の１年後輩として同じ研究室で学び，遊んだ頃から昨年まで40年間本当に親密にお付き合いをさせて頂きました．先生は私にとって良き先輩であり，友人であり，何よりも人生の師でありました．悩みを相談するといつも懇切丁寧に指導して頂き，励まして頂きました．先生との思い出は本当にたくさんあり尽きることがありません．中国出張では遼寧省の炭鉱，内モンゴル包頭製鉄所，北京のミニ高炉，上海万博など中国の大地を一緒に駆け巡ったこともありました．また，豪州では先生がコーディネートされた日豪中鉄鋼シンポジウムで発表させて頂いたり，メルボルンの褐炭発電所を視察に行ったりしました．

先生は私の会社の技術顧問でもありました．研究開発に対する適切かつ強力な指導，魅力ある講演は幹部以下社員皆感動したものです．

岩瀬先生との最後の思い出は３・11の原発事故です．私も先生と一緒に原因，炉の状態を推定して対策を国会議員の先生方に提案に行ったこともありました．

先生はお酒が大好きで二人で本当によく飲み歩き，大学のこと，会社のこと，人生，そして世界を語り合いました．なんでも相談できていた先生が亡くなられ私自信今でもポッカリ穴が開いているような状態ですが，先生から頂いた薫陶を糧にこれからも頑張って，先生の分も生きて行きたいと思っております．今では先生の厳しくも暖かいお声も聞くこともかなわないこととなりましたが，先生の残された数多くの著作を通じていつでも先生と繋がっていることができることは残された者の喜びです．

先生の奥様にはこの１年間本当にお世話になりました．先生の御冥福を心よりお祈り申し上げて追悼の言葉といたします．

（JFEエンジニアリング株式会社　技術顧問）

岩瀬先生を偲んで

上　島　良　之

昨年９月に岩瀬先生の思いもよらぬ突然の訃報に接し，驚愕致しました．先生はいつもエネルギッシュでご病気などは全く無縁，と思っておりましたので尚更でした．今，先生のいつも真剣で厳しく温かいご指導を有り難く思い出しております．小生は，昭和51年から６年間，鉄冶金講座の盛研究室にお世話になりました．当時，岩瀬先生は助手をされ，ジルコニア固体電解質による溶鋼酸素センサーの性能拡大に取り組まれていました．10 ppm 以下の極低酸素濃度の測定や，酸素と親和力のある Si，P のその場測定，究極の清浄鋼を作るために脱酸剤を使わない酸素ポンプ脱酸の可能性を求めて，ジルコニアの酸素イオン輸率が何で決まるか，酸素イオンの移動速度を上げるにはどうするかなど，精力的に研究をされていました．盛研究室には，「お座敷」と呼ぶ毎月恒例の学生全員の報告会があり，盛先生，一瀬先生，諸岡先生，岩瀬先生を前に，われわれ学生は大いに緊張するのですが，その場で，「P＋とは，Pーとは,,,,」と固体電解質の性質を機関銃のように話をされ，セラミックスは耐火物で不活性だと勝手に思っていた小生は触発されました．先生は，その後，カナダのトロント大学に滞在され，帰国後すぐ研究室に出勤された時，軽快な服装で且つ大変にこやかなお顔であったこと，北米の製鉄会社との共同研究のことなどを，熱っぽく語られたことを印象深く覚えております．それからのエネルギッシュなご活躍は，皆様ご存じのとおりです．

先生の研究室には，小生が名古屋に勤務中のときにしばしばお邪魔しました．先生はタバコを吹かしながら談論風発で，本題に入る前にまず，日本国を取り巻く時事問題や最近の出来事について独自解説をお話になるので，凡才の小生にはいつもと全く違う方向から脳内血液循環が始まりました．学術専門雑誌はもちろんですが，時事雑誌への投稿記事も頂き煙に巻かれながら，製鉄技術だけでなく，話は，国家，政治，経済，教育，倫理，歴史に広がり，時には足元のビジネスマナーに戻ったりしながら，種々の話題で多角的立体的な物の考え方，今

後の在り方をお聞きし大いに勉強させていただきました．時々，お叱りを受けたり，少々謎めいたお話もありました．先生は正義漢且つ行動派で，小生にはなかなか理解できない事も沢山ございましたが，何事にも興味を持って自分の頭で考えると方向が見えてくる，という大事なことを教わりました．

また，学生の皆様への教育はもちろん，我々企業メンバーの勉強の機会づくりにも腐心されました．海外との連携にも心を砕かれ，平成10年代の不況の時期に，製銑製鋼分野の日豪シンポジウムの立ち上げや，鉄鋼協会関西支部の研究会活動など，何かとお声をかけて頂き，勉強の機会を与えて頂きました．先生の酸素センサーに関する一連のご研究と熱心なご活動は非常に貴重で，お蔭様で今，製鉄現場でジルコニアセンサーを使って極低酸素濃度まで当たり前のように測定できることに，心から感謝しております．「明治以降の近代日本で，世界一になったと言える産業は製鉄業だろう．国のためにもっと頑張れ．」と激励頂いた先生に感謝申し上げます．若い皆様と一緒に，微力ながら努力して参りたいと改めて思う次第です．

岩瀬先生，有難うございました．

（新日本製鐵株式会社　昭和52年冶金卒）

岩瀬先生との思い出

大　下　　浩

先生に初めてお会いしたのは，入学式の後の金属系学科のガイダンスの後の教官方との茶話会でした．学生10名程度，教官５名程度に振り分けられて実施されたのですが，その中に先生がいらっしゃいました．印象としては，面白い先生だなと感じていました．

私が4回生になって配属されたのが，先生の講座でした．そうすると，すぐに，面白いという印象は吹っ飛び，研究の鬼と思うようになりました．研究に対して非常に厳しく，多大な情熱を持っていらっしゃいました．修士を卒業するまでの３年間，先生の指導を受けましたが，研究について相談しようとすると，もう一大事でした．社会人としては当たり前ですが，自分の考えを論理的に纏めて，このように進めていきたいと言わないと，先生に『なにも考えてないのか！』と一喝されました．一方で，折々に先生に食事（飲み？）に連れていってもらい，百万遍，吉田界隈の店で，研究，鉄鋼の話で盛り上がりました．私が修士を卒業する3月に，研究室であと片づけをしている時に，祖母が危篤という連絡が入りました．先生は，忙しいにも関わらず，京都駅まで車で送ってくださいました．おかげで，生きている祖母に会えました．

多くの学生は，卒業と共に先生に会う機会は減って，学会等で会うか会わないかということになると思います．私も年末の帰省の際に先生を尋ねて忘年会をさせていただいていた程度でした．ある年の暮れに，いつものように先生と忘年会をしましたが，先生は難しい顔をされていました．少々，お酒が進んだ後，『ある企業から２日前にジルコニアセンサの知識とその使用状況に通じた者を探してもらえないかとの依頼を受けた．適任者は数々いるが，転職はその人にとっては一大事だ．．．．そや，お前，どや！』と言われ，当時独身の私は，話を受けました．そこからジルコニアに関して相談し，2004年のセンサ国際会議では発表者に加えていただいたり，共同でセンサの試験を実施していただいたりしました．（実験では，先頭に立って実施され，大変恐縮いたしました．）

その企業も，5–6年前にセンサ生産中止の方向で話が進んだので，私は，先生の勧めもあり，ユーザーのプローブメーカーへ移りました．2007年のデュッセルドルフの国際会議で先生が表彰される際に，数日間，私は先生に同行しました．会議終了後，２人で川岸の店のオープンテラスで飲んだビールの味は，格別でした．でも，夕食では，『もうヨーロッパにきて3週間だから，日本食が食べたい．』と言われ，どうしようと思いました．幸い，日本食の店があり，安堵しました．務めている会社の国外の技術者が先生に相談があると訪問しても，丁寧にご対応いただき，相手も感謝していました．

近年は，センサの話や，鉄鋼業界の動向について，月に1–2回，お話をさせていただきました．先生は，日本一の鉄鋼ウオッチャーと称されて，鉄鋼業について，報道記事や企業の方々とのお話を基に，解説していただきました．昨今の大型合併についても，5–6年前から断言されており，当時は信じていませんでしたが，現実の際には，『言うたとおりやろ』と満面の笑みでした．また，先生が長年研究された溶鋼（溶銑）用のリンセンサについて，御相談をした際も，丁寧にご教授いただきました．その際には，学生に戻ったような，懐かしい気分になりました．（さすがに，『この論文，全部明日までに読んどけ』とは言われませんでしたが）

ご心配をかけつづけてきた，できの悪い教え子ですが，天国より見守ってください．先生の，ご冥福を心からお祈り申し上げます．

（ヘレウス・エレクトロナイト㈱　平成３年卒）

岩瀬先生を偲んで

片　平　圭　貴

私も今もって岩瀬先生の薫陶を受けたという看板の恩恵に与っている卒業生の一人です．

先生はその業績という記録だけでなく，多くの人の記

憶に残る先生で，無論私にとっても忘れることの出来ない先生でした．同窓の先輩・後輩とは先生の思い出話に事欠くことはありませんし，一度でもお会いしたことのある方ならユニークな先生でしたね，と言われながらも先生の指導を受けた私なら，と言って頂けることもあり，強烈な印象を受けていたのは3年間の指導を受けた自分たちだけでないことを再確認させられます．

周囲にそれだけの印象を与える程の独自のキャラクターを持って先生を研究に向かわせていたものは何であったのだろうか，といつぞやのお酒の席で先生に伺う機会があったのですが，先生は「諸君らの教育のためだよ」と仰っていました．当時は，教育にしてはよく無理無茶を言って難儀させてくださるものだ，とは思っていましたが，研究への取り組み方や日ごろ先生に叱られないように気をつけていたことが未だに仕事のやり方のベースにしていることや，常日頃，歴史観や宗教論，時事の話題と多岐に渡るミーティング（？）で聞かせて頂いていたことは全て振り返って見ると，先生が私たちをただ大学院を卒業しただけの「ぼくちゃん」ではなく，学んだ知識を使いながら本当の意味で社会に出て仕事をしていくことの出来る「社会人」へと育てようという思いがあったからこそのことだったのだと感じます．

正直に言って，大好きな先生という言い方は全く相応しくはありませんが，それでも大きな影響を受け今日私がやっていけるのは先生のおかげです．先生には仰りたいことが山ほどあるでしょうが，少し堪えてこれからも見守って頂ければ幸いです．

先生のご冥福を心よりお祈りいたします．

（新日本製鐵株式会社，H21年卒）

岩瀬正則先生を偲んで

長谷川　将　克

平成9年の研究室配属以来，私は，14年余りの長きに渡って岩瀬先生から直接ご指導を頂きました．先生の教えに一貫していたのは，“実験の重要性”と“その実験結果を用いた研究の面白さ”でありました．岩瀬先生の熱化学の実験は，測定方法そのものを考えるところから始まり，状態図や熱化学データ集を使い，検討に検討を重ね，狙い澄ましたデータを測定するという手法でした．また実験結果についても論理的な説明ができるまで，とことん考察をされました．このように，研究には大変厳しい姿勢で取り組まれる先生でしたが，投稿論文の原稿執筆をやり取りする電子メールでは，いつも『ハセちゃんへ』で始まり，『ではではo(^-^)o』で結ばれているなどユーモア溢れる一面をお持ちでした．

岩瀬先生が“お師匠さん”と尊敬される方々のお一人が，カナダ・トロント大学のMcLean教授です．トロント大学との共同研究のため，私はトロント大学へ孫弟子として滞在する機会がありました．外国での研究は初めての経験であり，大きな期待もある反面，不安に感じることもありました．しかし，トロント大学の実験室で『Iwase』と書かれた工具箱を見つけたときは，若かりし頃の岩瀬先生にお会いできたようで，また先生と同じ道を歩んでいる自分を見つけ，大変嬉しく，また心強く感じたことを今でも鮮明に覚えています．

岩瀬先生の講義は，“熱化学を使えるようになる”ことを目標にされ，毎回演習がありました．独特の力強い語り口調が受講生を引きつけ，そのため補助イスが必要になることも頻繁にありました．また常に大学生として基礎学力を身に付けることの大切さを話され，受講生からは『とても印象深い講義であった』という評価でした．

研究室では，熱化学の研究を通じた教育はもちろんですが，学生には理系出身者として，将来，リーダーに育つことを期待され，ミーティングでは様々なお話をされました．岩瀬先生は，いつも学生に『いい子にしてるか～？』と声を掛けられました．岩瀬先生が言われる“いい子”には，三つの条件があり，“よく勉強・よく片付け・よく実験”です．それは“基礎学力・社会常識・行動力”に対応しており，これらを兼ね備えた学生を社会に送り出すべく，熱心に教育されました．これも常に技術立国としての日本の将来を真剣に考えておられたからだと思います．また研究室の懇親会では，映画・音楽・歴史などに関する面白いお話をして頂き，岩瀬先生の幅広い見識に驚かされました．

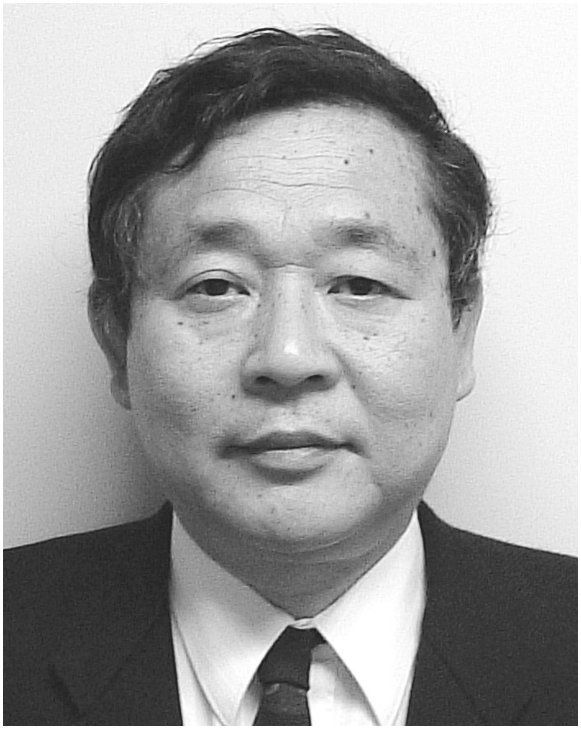
平成23年11月には，“岩瀬先生を偲ぶ会”が，京都大学に隣接する北白川カトリック教会で執り行われましたが，先生を慕う100名を超える方々にご参列頂きました．会場では岩瀬先生執筆の200を超える論文をまとめた“Advances in Metallurgical Thermochemistry - A Memorial Volume of the Contributions by Professor Masanori Iwase”が披露されました．また，International Editorial Boardを務められた論文誌International Journal of High Temperature Materials and Processesでは岩瀬先生の特集号が組まれる予定です．

プロセス熱化学分野は，岩瀬先生の教えを基にし発展させ，熱化学の研究室として研究・教育に励んでまいる所存です．水曜会の皆様には，今後とも，ご指導，ご鞭撻の程，何卒宜しくお願い申し上げます．

岩瀬先生のご恩に深く感謝申し上げますとともに，心よりご冥福をお祈り申し上げます．

（京都大学　平成10年卒）

京都大学大学院工学研究科教授　落合庄治郎先生は定年退職されました.



落合庄治郎先生ご略歴

落合庄治郎先生は昭和46年３月京都大学工学部冶金学科ご卒業,昭和48年３月同大学院修士課程修了,昭和51年３月同大学院工学研究科博士課程を単位取得退学されました.

昭和52年２月京都大学工学部に助手として着任，昭和62年２月より同大学工学部助教授に昇任されました．この間，昭和52年９月に京都大学工学博士の学位を授与されました．平成４年７月より京都大学工学部附属メゾ材料研究センター（機械系）教授に昇任，メゾ材料評価学分野を担任されました.

平成14年センターの改組により全学組織である国際融合創造センターのナノテク・メゾ材料分野（材料工学専攻協力講座),さらに国際融合創造センター改組により工学研究科材料工学専攻の先端材料機能学分野を担任されました.

平成24年３月31日をもって定年退職され，同４月に京都大学名誉教授になられました.

この間多くの学生・研究者を指導されるとともに，メゾ材料研究センターセンター長，国際融合創造センター副センター長・創造部門部門長などを務められました.学外では日本金属学会・会長・副会長，材料学会・副会長・理事,複合材料学会・理事・フェロー,複合材料界面科学研究会・会長などの職を歴任され，また日本学術会議材料工学研究連絡委員会委員・同「強度と破壊専門委員会」幹事,日本学術会議物質創製工学研究連絡委員会委員を務められるなど,学術行政にも尽力されてきました.

また，ご定年後も元素戦略プロジェクト（構造材料）の特任教授・企画マネージャーとして活動されております.

先生はまた40年間にわたり複合系材料の組織と特性・機能との相関に関する基礎･応用研究で多くの業績を挙げてこられました．メゾ領域における界面や境界要素の力学的な振る舞いが全体の特性を規定する現象を記述する理論的枠組みとしてのメゾメカニクスの開拓，繊維強化型複合材料,超高温セラミック材料,表面被覆合金,発泡金属の破壊機構の解明・シミュレーション法の開発など，複合体の構造と力学特性の関係から材料の最適設計と信頼性評価の指針を与える様々な成果をあげられました．また超伝導複合テープの負荷応力による変形・損傷過程を明らかにすると共に，その臨界電流や上部臨界磁場に及ぼす影響の定量化，残留ひずみ制御による臨界電流・上部臨界磁場向上，超伝導特性の統計解析などの研究を先駆的におこない，当該分野発展の原動力となっています.

これらの業績に対し，軽金属学会奨励賞，村上記念奨励賞，日本金属学会功績賞，日本金属学会谷川・ハリス賞，材料学会などから論文賞5件など多数の賞を受賞されています．また，平成15年に，論文被引用数の顕著な研究者として，材料科学分野におけるISI Highly Cited Researcherに認定されています．

このように繊維強化複合材料，多相合金，超伝導複合テープなどの材料工学の専門分野においてその進歩に大きく貢献されました．

これまでの先生のご指導に厚く感謝申し上げると共に，今後の先生の益々のご健勝とご活躍をお祈り申し上げます．

（奥田浩司）

「落合庄治郎先生の御退職に寄せて」

飴山　恵

落合庄治郎先生，ご定年，おめでとうございます．時間のたつことの速さに驚くばかりです．昭和53年，私が学部4回生として村上陽太郎先生の研究室に配属され，落合先生の下で卒業研究を行うことになりました．金属線の表面に脆化層を模したニッケルメッキを様々な厚さで施して機械的特性を評価する，という内容でした．落合先生は学生にあれこれ指示して研究するのではなく，ご自身が示して，それを見て学生が実験の方法や研究の仕方を身につけていく，というスタイルでした．地下の薄暗い部屋で引張試験をしたことがついこの間のことのように思い出されます．試料を貼り付けるための「アロンアルファ」を知ったのも卒業研究でした．

私は卒業研究はやってはいたものの，おそらく研究室の同期の仲間の中では問題児だったと思います．実験の要領は悪くなかったと思うのですが，そもそも研究室にあまり来ない．4回生になっても部活動が学生生活の中心だったものですから研究室に毎日顔を出すわけでなく，要するに，研究室の学生としては不真面目でした．それでも，落合先生は叱るでもなく，時々見せる実験結果の考察の仕方を楽しそうに教えてくださいました．（楽しそうに，は言い過ぎかもしれませんが．）

そのような私ですから，当然のことながら大学院の試験に受かるわけがなく企業に就職したのですが，その後，私自身が研究者を目指し教育や研究の世界に関わろうと思うきっかけをつくってくださったのは落合先生でした．私が卒業研究で出した実験データも含めて「Experiments on Fracture Behavior of Single Fiber-Brittle Zone Model Composites」，SHOJIRO OCHIAI, SHUICHI URAKAWA, KEI AMEYAMA, AND YOTARO MURAKAMI, METALLURGICAL TRANSACTIONS A, 11A(1980), pp.525-530.，が掲載されました．研究については何もわかっていない4回生だった私も連名者にしていただき別刷りまで頂戴したこの論文の掲載は，私にとってターニングポイントとなりました．決して大袈裟ではなく，落合先生，村上陽太郎先生の研究に対する真摯な姿勢，研究者，教育者としての生き方，を教えていただいたと思います．そして，気持ちを入れかえ大学院に入り直しました．卒業してずいぶんたってから学会誌の編集委員会でお目にかかったとき，「君とこういうところで会うようになるとはなあ」とあきれ顔で言っていただいたのがとても嬉しく思い出されます．

今も私の業績リストのファイルを開けると最初に出ているのがこの論文です．リストにただ載っているのではなく，落合先生の顔が浮かんでくるようで，自分自身を改めて振り返る機会になっています．中身を読み返してみると，卒論のとき，何度もロットリングで描きなおした図が堂々と存在を主張しているのが，ちょっと気恥ずかしくも誇らしく感じられます．私も自分の学生にこんな気持ちを抱かせることができるような教育者になりたいと思います．落合先生には心から感謝しています．これからも元気でご活躍下さい．そして，引き続きご指導くださいますようどうぞよろしくお願いします．

（立命館大学　理工学部　機械工学科　教授）

落合先生のご退職に寄せて

安　部　研　吾

昭和56年（1981年），私は落合先生に弟子入りしました．

私は工学部金属系学科に入学した当初より，幼い頃からの夢であった宇宙開発に寄与する材料開発がしたいと思っていました．学部3年生の時の金属系研究室紹介で落合先生が航空機やスペースシャトルに使用されている複合材料の研究をされていることを知り，「これだ，これが私の求めていた研究だ！」と迷わず落合先生のご指導を仰ぐことにしたことを鮮明に覚えております．

当時，落合先生は村上陽太郎先生がご退官されたあとを引き継がれた長村光造先生の研究室の助手をされていました．当時の落合先生の研究室は，本部構内の工学部6号館の3階北面の369号室であり，学生は修士の先輩2名と私の3名，技官の方を含めた計5名が同じ部屋を居室としておりました．

当時から落合先生は，助手としての長村研究室の運営に関わるお仕事や私たち学生の卒業論文，修士論文のための研究のご指導，さらにはご自分の研究活動と非常にお忙しい毎日を送っておられましたが，私たち学生には本当に気さくに接してくださいました．私たち学生も年齢が近いこともあって「落合さん」と呼び，兄貴分のよ

うに慕い親しみを感じながらご指導いただいておりました.

落合先生の当時の生活は,朝はゆっくり大学に来られ,学生が帰宅した後の夜中までお仕事をされるというパターンで,居室におられる際には必ずしも整理整頓されているとは言い難い広いご自分の机のほんの狭いスペースで,一心不乱に難しそうな数式の展開や論文作成をしておられました.

私の研究テーマは,学部学生,修士課程を通じて3年間,憧れの複合材料に関するものでした.毎日お忙しい落合先生でしたが,複合材料製作の準備や,実験結果やコンピュータシミュレーション結果に関するディスカッションには時間をとっていただきました.そのおかげで,私は日本金属学会講演大会で研究成果を合計3回発表することができました.

秋の学会は例年地方の大学で開催されるのですが,私たち学生は学会後には自由気ままな旅行に出発するのを恒例としていました.秋田大学での学会後の男鹿半島をめぐる小旅行には落合先生も来られ,一緒に楽しんだことが思い出されます.

工学研究科を修了,就職した後は,造船等に使用される厚鋼板の商品開発部署に配属され,複合材料研究からは一旦離れることになってしまいました.

しかし,落合先生とは運命の糸で結びついておりました.就職して26年経った一昨年,当社が厚鋼板を納入している某造船会社の設計部門管掌役員の方が,落合先生の高校の同級生であることが判明したのです.その方のご案内で落合先生とご一緒に造船所の見学と会食をさせていただいたことはよい思い出のひとつです.さらに,その方が設計された石原裕次郎記念館前のヨットを一緒に見に行く機会も得られ,秋田大学での学会のとき以来の小旅行を楽しむことができました.

ところで,落合先生のご研究とは異分野の鉄鋼業界で仕事をする私の原点には常に落合先生の教えがありました.

落合先生からは複合材料の研究において,「メカニズムを想定してそれを実験で検証する」という進め方を常々ご指導いただいておりました.これは「目標を設定してそれを達成するために課題を解決する」という仕事の進め方に通じるものがあると思っております.企業において短時間で問題解決をするには,ややもするとできることから手当たり次第に始めたり,考えられることは全部やるという仕事のしかたになりがちですが,目標達成の手段をじっくり考えて最短コースを選択するという仕事のしかたは,落合先生のご指導の賜物と思っております.

ご退職後も研究活動を続けられるとのことですが,今後はご家族の方との時間もさらに大切にされ,ご健康にも十分に留意されながら末永くご活躍されることを心よりお祈り申し上げます.

そして機会がありましたら小旅行にごいっしょさせていただき,昔話に花を咲かせながら,また人生の師としてご指導をいただければ幸いです.

(株式会社 神戸製鋼所)

「落合庄治郎先生の御退職に寄せて」

田畑 仁

落合先生に初めてお会いしたのは,私が学部4回生の時卒研生として長村光造教授の研究室(金属材料学講座)へ配属された時でした.長村研への志望動機は,超電導の研究がしたかった事と,当時助手をされていた落合先生がご担当の学生実験において,そのお人柄にひかれた事でした.また先生は滋賀県のご出身であり,私も同郷であり大変親近感を持ったことも要因のひとつでした.

当時長村研では毎年1人の卒研指導を落合先生が担当されていました.6人配属の卒研生の中で,(確かくじ引きで)私が落合先生から直接卒業研究の指導をして頂くご縁を得ました.今から思えば複合材料で世界をリードする気鋭の先生に御指導頂いていた訳ですが,当時の私にはその偉大さは全く分からず,助手としての落合先生は,教授と学生の間をつなぐ存在として,我々にとっては気軽に様々な事を話せる身近な存在でした.従って研究内容に関わる難しい堅い話よりも,日常的な事ばかり記憶に残っております.例えば,チャイルドシート付きの自転車で毎日大学へ通われていたお姿,毎朝「子供を幼稚園へ送り出した後,二度寝してしまうのがいけないんだよね〜」と屈託なく話されていた事などを覚えております.また,卒論研究も佳境に入った冬の日,高温ビッカース計測装置を借用した実験をするため,滋賀県工業技術総合センターへ,落合先生の自家用車で訪れたことがありました.夜遅く実験が終了して大学へ戻ろうとしたところ,先生の車のバッテリーが上がっていました.バッテリーの消費を極力防ぐためにヒーターを切り,曇り防止のために少々窓を明けて,真冬の夜の寒さに震えながら京都へ帰った事もありました.必ずしも完璧でない人間味あふれるお人柄を示す一つとして思い出されます.

それでは,ここで少しまじめな話を紹介致します.私の研究テーマは,丁度その当時IBMのベドノルツとミュラーにより発見された酸化物超電導体を線材,テープ材化し,その材料加工特性と超電導特性との関係を評価するというものでした.その為直径数ミリのAgシースへ酸化物超電導体の粉末を導入し,それをローラー延伸してテープ材化するというものです.ある朝大学へ行きますと,先生自らが「昨夜測っておいたから」と言って,テ

ープ材断面のビッカース計測データをポンと渡して下さいました. 口頭だけの指導ではなく, まず自らが研究の模範を示す先生の指導者としての姿に感動したことを覚えております.

落合先生は私が在学中に助教授にご昇進されました. ご昇進が発表されたその日, 研究室でのお祝いが百万遍近くのお好み焼屋で催されました. また平成4年メゾ材料研究センターの教授にご昇進された際には, 円山公園内の料亭でお祝いする会を幹事の一人としてお世話させて頂きました. 何れの時にも, 先生はご自身の業績には一切触れず, 専ら周りの方々への感謝の気持ちを表わされていらっしゃいました. 先生の控えめなお人柄が伝わるエピソードの1つです. その折, 大学の近くに自宅を購入された理由を「買ったのは”家”ではなく”時間”である. その”時間”を使って, 体を休めても良いし, 文献を読むのに使ってもよい」と語られました. 先生の研究に対する姿勢, 人生哲学に触れた思いが致しました. そしてもう一つ忘れられない記憶として, 教授になられご自身の研究室を運営されるようになった後, たまたま機会があって落合教授室へ立ち寄ることがありました. その時の学生さんとディスカッションのお姿を拝見し, 自然科学の真理を追究し, 妥協を許さない”教授”としての威厳, それまでに感じたことの無いオーラに「ハッとさせられた」事を鮮明に覚えております.

パタパタと廊下にサンダルの音を響かせながら活動的に研究・教育に奔走されている落合先生のお姿が今も目に浮かびます. 大学の定めたルールにより「定年」という節目を迎えられましたが, これまでの落合先生の御指導に厚く感謝申し上げますとともに, 今後の先生の益々のご活躍とご健勝をお祈り致しまして, 拙文を締めさせて頂きます.

（東京大学　教授）

「落合先生のご退職に寄せて」

松　田　　聡

落合庄治郎先生とのお付き合いは, 落合先生がメゾ材料研究センターの教授になられた1992年に遡ります. 少人数に分かれてのゼミスタイルの講義で, 落合先生ご担当の複合材料のテーマを選んだのがきっかけでした. 当時, 複合材料に興味があったわけではなく, 名前の知らない先生の講義を受けてみようという軽い気持ちでした. 落合先生の第一印象は「温厚そうな, せっかちな話し方の人」で, 実際に触れた落合先生のお人柄もそのままの方でした. その先生の人柄に惹かれて4回生配属時には迷わず落合研（メゾ材料評価学研究室）を選び, その第1期生となりました. 当時, メゾ材料研究センターが10年という時限で発足した直後だったせいか書類作成などの仕事が多かったようで, 実験室で落合先生をお見かけすることはとても稀でしたが, 書類の山に囲まれながら旧型のコンピュータを用いてシェアラグ法による複合材料の破壊の解析を夜遅くまでされていたのを覚えております. 私の研究は落合先生のテーマではなく, 直接ご指導いただいたというわけではありませんが, 研究室のゼミではやさしい口調で研究の本質を鋭くご指摘いただいたことは, 現在も研究を進める上での糧となっています.

私はその後修士課程, 博士後期課程へと進学し, 大学で教鞭をとっておりますが, 修士課程を修了した後は企業へ就職する心づもりをしていました. とある企業に推薦していただくよう教授室にお伺いしましたところ, 「まあ, 座って話をしようか」ということで, 将来について話をすることになりました. といいましても, その企業の話をしましたのは5分もなかったように記憶しております. そのうち, 先生から「別の道（博士後期課程）もあるよ」と話を変えられ, 博士後期課程への進学を勧められました. 先生は, 複合材料研究の現状や私の性格などいくつかの点を挙げて「私がこの分野で十分にやっていける」と過分なお言葉をいただいたのですが, 今から思いますと（博才のある）落合先生ならではの直感的なものだったのではないでしょうか.（博士論文作成時に, この勘が半ば外れていることを実証してしまったのは私の不徳の致すところではあります.）結局, 1時間ほど言葉巧みに堀を埋められていく作業が続き, 最後には博士後期課程へ進学する気になっていたのは言うまでもありません.

大学に勤めるようになりまして十余年, 落合先生を理想の教員像として学生の指導に励んでおります. まだまだ未熟者ですのでなかなか思うようにはいきませんが, 学生にものを頼むときだけは落合流を実践しています. 落合先生が学生に用事を頼まれるときには, 学生がどれだけ暇な状態であっても「忙しいところすまんけど」と低姿勢なお言葉で始められ, 先生の多忙さを知っている学生は進んで用事を引き受けることになります. 世界的に名の知られた教授が学生の目線までおりてくることによって, 命令になりがちなところを軽いお願いにするという高等テクニックではありますが, これを無意識でされるのが落合先生の落合先生たる所以なのでしょう. 長年の教員生活, お疲れ様でした. 引き続き, 京都大学で研究を続けられるとのこと, 社会が落合先生をまだまだ必要としているとの証左です. 落合先生のご健勝とますますのご活躍をお祈りしつつ, お祝いの言葉とさせていただきます.

（兵庫県立大学）

落合庄治郎先生の御退職に寄せて

田　中　基　嗣

私が機械工学科３年生のとき,「物理工学演習２」(注釈１：当時の機械工学科の各教員が学生数名ずつを担当して文献輪読や解析演習などを実施したゼミ形式科目）の落合先生クラスを選択しました.その理由は,①英語の輪読は嫌,②担当学生数が多くて課題などの「順番」がまわってきにくいクラスが良い,③「材料」の話を聞きたい,④学部科目を担当されていなかった落合先生とはどんな人か知りたい,というものでした.しかし,複合材料についての落合先生「が」楽しそうな講義を聴いているうちに,指導教員は落合先生しかいないと思うようになっていました（注釈２：研究室配属の同期生はみんな私と同じ思いだったようです.).私が選択した「メゾ材料評価学研究室」は,先輩後輩も多士済々で,落合先生の暖かさと情熱に包まれた素敵な研究室でした.

そんなわけで,４年生になって研究活動が始まりました(注釈３：書きたいことがありすぎて,ここでは私自身の研究テーマの話はしません！).まず,落合先生の居室に研究打合せに行くと,計算結果を打ち出し続けるプリンターの音と一見何の整理もされずに積み上げられた書類の山（注釈４：留学生いわく「Volcano」.落合先生にだけはお目当ての書類が一瞬で発見できるところが特徴）が印象的でした.これが「研究者」なんだな,と衝撃を受けました.落合先生の調子が上がってくると,熱く語りながら書類の裏面にポンチ絵や説明を流れるように書いていき,一番下まで来ると今度は表面の余白を使い始めます.その後はもう一度メモでびっしりの裏面を使うので,後で解読するのが大変でしたが,落合先生の熱意そのものがそこに凝縮されていました.私達が疲れてくると,「コーヒーでも飲むか？」となります（注釈５：なぜか本棚の隙間=メゾ領域？に缶コーヒーが配置されていました.).愛すべきキャラクターと研究に対する情熱に触れるうちに,落合先生のメモを解読できるようになり,落合先生の絶好調時間(注釈６：午前３時頃)に生活リズムが合うようになり,落合先生の研究に対する熱意・考え方・アプローチを少しずつ吸収していきました.

スロースターターの私は,落合先生にご心配・ご迷惑をおかけし続けてきたと思います.実は,落合先生のメモでいっぱいになった「裏紙」達を,一枚も捨てずに「宝物」として保管しています.ときどき取り出して読んでみては,当時落合先生が何を言っておられたのか思い出したり,昔はわからなかったことが今になって深く伝わってきたりします.数年前に落合先生のお部屋にお伺いしたときに,ちょうど電話がかかってきて落合先生が論文執筆依頼を受けられたことがあります.そのとき,壁に貼ってあった書類をひとつ取ってきて,「これを投稿しよう」とつぶやかれました.「へぇ〜」と感心したところで,他にも「完成済み」の論文がたくさん貼ってあることに気が付きました.落合先生は「論文を熟成させている」と表現されていました（注釈７：私はとても「深い」お言葉と感じています.).このような落合先生の薫陶に導かれて,未熟ながらも私も研究者・大学教員としての道を歩んできたように思います.落合先生自慢の弟子のひとりになれるようにこれからも精進いたしますので,いつまでもお元気で,是非これからもご指導ご鞭撻たまわりますようお願い申し上げます（要望１：でも,ご家族との時間は是非増やしてくださいね.）（要望２：私達ともときどき飲みに行きましょう！).本当にありがとうございました.

（金沢工業大学　准教授）

落合庄治郎先生の御退職に寄せて

森　下　浩　平

落合先生に初めてお会いしたのは,平成14年に私が京都大学材料工学専攻の修士課程に進学し,落合研に配属されたときでした.丁度先生がメゾ研から国際融合創造センターに移られまして,協力講座として材料工学専攻に研究室ができた最初の年でした.機械系におられた落合先生の講義を受けた経験も無かった私は,落合先生がどのような先生なのか,全く存じ上げない状態でしたが,当時,航空宇宙産業への憧れを抱いていた私は,高温用複合材料が研究できるということで先生の研究室を希望し,無事配属されることになりました.当時の材料の“学生”にとって落合研は“謎”であったため,志望者が少なかったことは私にとっては非常に幸運でした.その後,希望するテーマで研究させていただき,博士課程と PD 時代を含めて５年半,落合先生のもとで研究させていただきました.

落合研に来て最初に驚かされたのが,帰宅時間が毎日午前３時〜４時という先生の勤務時間でした（出勤時間はあえてここでは申しません).学生時代の私は,半分夜型の生活を送っていましたので,よく深夜に二人でディスカッションさせていただいたものです.研究室内に先輩がいなかたったため,自分で考えても分からなかったり,行き詰ったりした時は,直接教授室を訪ねておりました.アポ無しで突撃してくる失礼な学生であったにも関わらず,「忙しいから」と断られることはほとんどありませんでした.「おぉ,なんや？」といつも部屋に入れてくださり,お忙しい中,時には３時間４時間もディスカッションにお付き合いくださいました.思った通りに実験が

進まない時でも，「実際やってみたらいろいろあるなぁ(笑)」と言いながら一緒に考えてくださいました．先生の部屋から出てくると頭から煙が出そうなほど疲労しましたが，それ以上に，「よし，がんばろう！」という気持ちになったものです．

また，落合先生は基本的には学生に対して，あれをしろ，これをしろ，とトップダウンで進めていく先生ではありませんでした．修士課程においては SiC 繊維強化 SiC 複合材料の高温大気暴露による劣化挙動を実験とシミュレーションから調べ，さらに主たる応力を担う繊維の劣化挙動を調べておりました．しかし，単繊維の実験・観察結果を解釈するには，繊維強度だけでなく，破壊じん性を調べる必要が出てきました．当時新しく出始めていた結晶質の SiC 繊維においては，それまで非晶質の繊維において用いられてきた，破面観察による経験的な破壊じん性評価手法が適用できない，という状況がありました．一方で，TEM 試料作製のために集束イオンビームで直径 7 μm程度の繊維を切り刻んでいた私は，これで切り欠きを人工的に導入して，破壊じん性を評価できないかと考えました．何とか切り欠き付の繊維の引張試験が数本できたところでどきどきしながら落合先生を訪ねたと記憶しています．結果を見た先生は「続けてやってみたたらいい」と言ってくださり，直後，別の研究室にある切り欠きの形状効果のハンドブックを一緒に探しに行ってくださったのは今でもはっきりと覚えています．最終的にはこれも有限要素法を用いて求める必要があり，この実験と解析とで博士課程の半分以上を使ってしまいました．しかしそのおかげで，繊維の劣化挙動に一応の結論を与えることができたと自分では考えております．ひょっとしたら先生としては私の博士課程時代に，何か別のやってもらいたいことがあったのかもしれませんが，学生の我儘にお付き合いいただき（もちろん，要所要所で軌道修正いただきましたが），本当に自由にやらせていただきました．落合先生のもとで研究できたことを感謝するとともに誇りに思っております．最後になりますが，これからの益々の御健康・御発展を心よりお祈り申し上げます．

（京都大学　特定助教）

平 成 24 年 度 水 曜 会 大 会

●**日　時**　平成24年６月２日(土) 11：00－16：30
●**会　場**　京都大学工学部６号館および百周年時計台記念館

快晴の下，6月2日(土)に平成24年度水曜会大会が開催されました．午前には工学部6号館の共同第一講義室にて研究室紹介のポスター展示，午後からは百周年時計台記念館にて懇親会，総会，特別講演会が行われました．午前の展示には30名ほど，懇親会には55名，総会・特別講演会には66名ほどの方々の参加をいただきました．昨年度よりも全体として十数名ほどの増加でした．

各研究室紹介のポスター展示と質疑応答が約1時間行われた後，百周年時計台記念館の国際交流ホールⅢ号室にて懇親会が開催されました．宅田裕彦教授の司会のもとで，白井泰治会長の挨拶の後，村上陽太郎先生に乾杯のご発声をいただきました．続いて，佐々宏一先生（鉱山S31）および勝山憲夫氏（冶金S48）からご挨拶をいただきました．また，前に並んだ新任教員の先生方から一言ずつ自己紹介をいただくなど，和気藹々とした雰囲気の中，朝倉俊弘教授の閉会の辞とともに盛会のうちに終了しました．

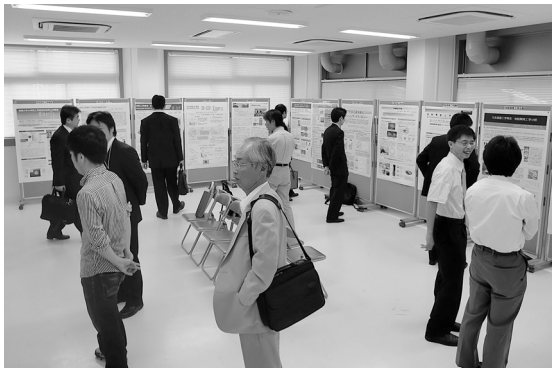
例年通り，時計台を背景にした記念撮影の後，国際交流ホールⅡ号室に会場を移し，松原英一郎教授の司会のもと白井泰治会長より平成23年度の事業報告，馬渕守会計幹事より会計報告，中村裕之会計監事より監査報告がなされ，いずれも承認されました．続いて次期役員推挙により，新会長に酒井明教授，新副会長に朝倉俊弘教授（再任）が選出された後，新会長が挨拶され，抱負などを述べられました．その後，以下の2件の特別講演が行われました．特別講演の内容は，大会記念講演として本誌に寄稿いただいておりますので，詳細はそちらをご覧下さい．内田利弘氏（資源S52）は再生可能エネルギー資源としての地熱の優位性，地磁気地電流法などの高度な物理探査法を駆使された，ご自身による国内外での地熱資源探査などについて講演され，火山国日本での地熱活用の重要性が改めてわかりました．足立芳寛先生（金属S45）は地球温暖化問題の現状紹介から始まり，資源生産性最適化のためのマテリアルデュアルチェーンマネジメント，素材の低炭素化貢献量の評価法など，循環型社会と材料工学との関連について幅広く講演されました．

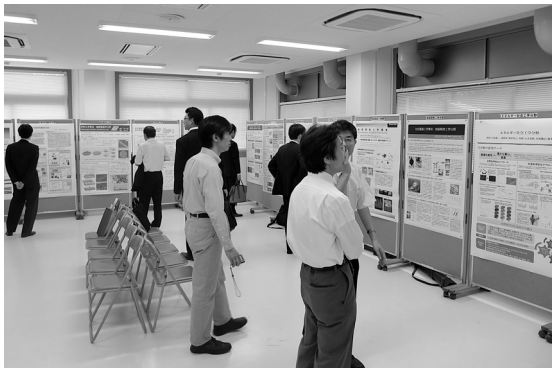
「地熱エネルギー再興と物理探査」
　独立行政法人産業技術総合研究所　地圏資源環境研究部門　主幹研究員
　内田　利弘　氏
「資源，環境，エネルギー危機の時代と材料技術への期待」
　東京大学大学院工学系研究科　教授　足立　芳寛　氏

来年度は今年よりも少し遅く，6月15日(土)に百周年時計台記念館にて開催される予定です．奮ってのご参加をお待ちしています．

水曜会大会

工学部六号館
水曜会大会・会場





平成二十
一、事業報告　司会　松原英一郎
一、会計報告　会長　白井泰治
一、会計監査報告　会計幹事　馬渕守
一、次期役員推挙　会計監事　中村裕之
一、新会長挨拶　会長　白井泰治
一、その他
以上

年度水曜会大会総会
次第
松原英一郎
告
白井泰治

二十四年度水曜会大会総会
次第
司会　松原英一郎
会
会計報
会計幹事　馬渕
会計監査報告
会計監事　中村裕之
次期役員推挙
会長　白井泰治
新会長挨拶

一、《特別講演》
地熱エネルギー再興と物理探査
独立行政法人産業技術総合研究所
地圏資源環境研究部門　主幹研究員
内田利弘氏

平成23年度水曜会会計報告

平成24年3月31日現在

収　　入		支　　出	
前年度繰越金	5,968,216円	会誌印刷代（製版・封筒・郵送料込）	
会　　費	3,196,000	24巻4号	1,124,921円
会誌広告掲載料（製版代込）		水曜会大会経費（23年6月4日）	1,316,629
24巻3号	438,150	編集委員会経費	58,170
名簿売上	27,120	会誌原稿料	87,000
会誌売上	4,950	通　信　費	
水曜会大会懇親会費	250,000	（切手・後納郵便料・振込手数料）	82,565
預金利息	1,450	事務人件費	632,000
		封筒・文具・コピー代等	97,454
		資料整理アルバイト代	5,000
		供花代・外国人留学生を囲む会援助費	79,797
		学生会員事務費（地球工学科）	80,000
収　入　合　計	9,885,886円	小　　計	3,563,536円
		次年度への繰越金	6,322,350円
		内訳　銀行普通預金	1,819,266
		銀行定期預金	4,500,000
		郵便振替預金	2,000
		手持現金	1,084
		支　出　合　計	9,885,886円

上記の通り会計報告致します。
平成24年6月2日
会計幹事　　馬　渕　　守
以上の通り相違ございません。
会計監事（監査）　中　村　裕　之

会 員 消 息

冶金昭和 31 年組同窓会

４月12日　この日は北朝鮮の宇宙衛星(？)打ち上げの日に予定されてしまったが(実際には翌日に延期)もともとは吾々冶金学科昭和31年卒業組の同窓会の日であった.

同期27名 (内物故者８名) 中11名が参加, 京都駅に並ぶ“京都センチュリーホテル” で昼食会を楽しんだ.

この会は会社生活とそろそろ縁切れになる頃を見計らって15年前の平成９年にスタート　今年が丁度10回目になる.

前回までは, 名所旧跡　温泉　ゴルフなどとのセットで楽しみもしたが歳相応に “動” から “静” へ腰落ち着けての食事会に終始しようと言う案が採用され今回のごとき仕儀に相なった.

幸いなことに, 前述の如くホテルは駅構内の外れとて移動距離は僅差. 脚・腰への負担を心配していた仲間達もそれなら行けると腰を上げてくれた.

食事会は大いに弾んだ. 酒類の消費は会発足当初に比べ驚くほど減ったが, 歓談尽きることを知らずあっという間の２時間半であった.

会の最後は “紅もゆる” の大合唱. そして来年秋の再会を約して閉会へと….

折から街は満開の桜…懐かしい古都の春があった.

(昭和31年冶金学科卒　長澤元夫　記)

後列左から　長澤, 海田, 石井, 田畑, 藤田, 野村
前列左から　河内, 国井, 木村, 江藤, 村上

鉱山学科昭和 27 年
卒業 60 周年記念 京都大会

梅雨の最中７月５日（木）私共は三々五々と時計台目指して集まって来ました. その姿は当時の儘でしたが, 内部は約10年前に百周年時計台記念館として一新され一般公開されていました．思い出に残る法経の大講義室は姿を消し，１階はレストランやサロン等, 安息の場になっていました. 歴史展示室が新設され, 多くの有益な資料が陳列されて見応えがありました．とりわけ目を惹いたのは中央の “本部構内再現模型” でした．これは昭和14年当時の本部構内の150分の１の模型ですが, 時計台の右手に私達が学んだ鉱山・冶金の赤煉瓦の建物が見え学生時代を思いだし暫し見惚れていたことでした.

約束の２時に時計台を背に集合. 幸い小雨も止み, 武田君の采配宜しく記念写真を撮ることが出来ました.
前列左から　武田，青山夫妻，小林夫人，岡村，山田
後列左から　入江，小林　以上８名の集まりでした.

５月末での参加申込者は14名でしたが，よる年波には勝てず直前の不調で取り消しが出て，今までで最少の集まりとなりました.

席を KKR 京都くに荘に移し，窓外に暮れ残る大文字山を眺め，向かい合って４人ずつがテーブルを囲みました一年ぶりの事とて話は尽きることなく，古都の夜は静かに更けて行きました.

思い返すと，私達が同伴クラス会を思い付いたのは卒業35周年の時でした．14名の級友にご夫人４名が加わっての集いから始まりました．その後ご夫人の参加も増えて10名の方々と顔見知りになり，お互い話題も広がって和やかな集いになり現在に及んでいます. また, 10年前から “回し文” を始めました．決められた順に一文を書いて次に送るのですが, 順調に10巡目が回っています. クラス会に出てこれない級友の動静も判り，お互いの情報交換の場にもなって嬉しいことです.

“学友の交わりこれに勝るものなし” とでも申しましょうか, 31名卒業して健在なのが16名, こうして60周年を迎えることが出来，来年は又ホームグランドの山中温泉たわらやで逢いましょうを合い言葉に京都大会を終えることが出来ましたことをご報告いたします.

最後に，時計台記念館の資料などを提供頂いた水曜会職員の方に謝意を表します.

（幹事　岡村　入江）

会 員 通 信 欄

平成24年度水曜会大会への返信はがきには，会員の方々から多くのお言葉や近況報告を頂きました．ここにその一部を掲載致します．なお，文章を損なわない程度に表現を変えた部分もあることをお断りいたします．

浅田　幸吉(昭16年３月)　93歳になりました．元気に過しています．

玉木　正光(昭16年３月)　高齢のため東京より京都までの旅行は自粛します．

柳澤　雅勇(昭16年12月)　被災地の除染に sintering や floatation の採治の技術は生かせんでしょうかね．老婆心ながら．

村上　陽太郎(冶金，昭17)　お陰で，家内共々元気です．毎朝のウォーキングは戸外から，屋内の電動ウォーキングに変えました．NMC の毎月の執筆は楽しみながら続けています．

三宅　敏夫(冶金，昭18年９月)　授かった余生を世間や家族に何か役立つことをしたいと願いつつ過ごしています．

小平　　博(冶金，昭18)　S.18年冶金は17人です．現在元気なのは３人となりました．

菅沼　常生(冶金，昭19)　92歳，本年度退職，退職後全く無気力．

荒川　武二(冶金，昭20)　満90才になりましたが未だ元気にしております．但し自宅近くの老人ホームにて夫婦共々日常生活を送って居り市外への外出は差し控えております．本会ご出席各位のご多幸を祈ります．

山本　剛男(冶金，昭20)　毎月開催していた東京洛塵会(同期の冶金の会合)を遂に終わりになり，いささか淋しさを感じていたます．朝のラジオ体操とウォーキングは続けています．

竹内　一郎(鉱山，昭21)　東京都日野市の老人ホームで元気に過しております．

田辺　精三(冶金，昭22)　頭は確かに呆けてはきたが，足はまだまだ元気ぞよ．

水内　　通(冶金，昭22)　視力低下ですが元気にしております．

山崎　豊彦(鉱山，昭22)　大変興味深い講演でしたが老齢のため，出席しかねます．皆様に宜しく．なおご講演内容は何か水曜会誌などに掲載されることを期待しています．22年卒業の同窓会は継続しています．

寺井　士郎(冶金，昭22)　東日本震災の惨状を，在学中の終戦当時の大阪などと比較して，早く立ち直り活力をもどして頂くように思っております．超高齢となりましたがまずまず元気にしております．

三谷　文夫(鉱山，昭23)　今年は，満年齢で米寿を迎えます．私の年代の者は戦前・戦中・戦後のモノのない生活を生き抜いてきました．それで，今でも食べるものが無くても，冷暖房が無くても，どんな困苦欠乏にも耐えて生きていく自信があります．

山本　和男(鉱山，昭23)　年相応にをモットーにゴルフ，その他何だかんだと遊んでいます．

岡田　　明(冶金，昭23)　88才になり介護１になりました．大阪，京大クラブにも出席しています．村上先生にも会いたいですね．

川端　義則(冶金，昭23)　年齢相応に過しています．

谷口　利廣(冶金，昭23)　毎週火・木・金曜日，近くのディハウスでパソコンを教えています．

本多　小平(鉱山，昭24)　元気です．

青木　信美(冶金，昭24)　元気に趣味を楽しんでいます．(男声合唱，水墨画他)

鹿取　精一(冶金，昭24)　ボランティアに頑張っております．

水田　泰次(冶金，昭24)　京大病院に入院予定あり，出席したいが未定．

森本　　徹(冶金，昭25)　85才になってもまだ週二回片道１時間30分かけて出勤して居ります．ボケ防止のためには良いと思って居ります．

二宮　　脩(鉱山，昭26)　老人病の臨床研究に参加させて貰い２年を経過，所定の３年完結がとりあえずの目標，一応の元気は保持しています．

山村　和男(鉱山，昭26)　病気静養中で失礼します．

柴田　藤祐(冶金，昭26)　独り暮しですが健康です．

田中　誠一(冶金，昭26)　昨年８月脳出血，左手，足に後遺症，リハビリ専念中．

森　　嘉紀(冶金，昭26)　健康で元気に暮しています．

松岡　秀夫(鉱山，昭27)　近くの公民館で，俳句，書道，古典を読む会等に参加して余生を過しております．現在の体調は日常生活に不自由しない程度です．

上田　喜三郎(冶金，昭27)　学校を卒業して60年，記念の年なので久し振りに出席させて頂きます．

前波　　力(冶金，昭27)　御盛会をお祈りします．

笹栗　弘喬(鉱山，昭28)　脳梗塞左片マヒリハビリ中.

空知　公二(鉱山, 昭28)　83才になりました. 血糖値のコントロールに苦しんでいます.

廣瀬　恪二(鉱山, 昭28)　６月は APM1 出席のため時間なく乞容赦.

蒔田　敏昭(鉱山, 昭28)　病気療養中にて欠席, 盛会を祈っています.

浅井　浩実(冶金, 昭28)　現役を退き既に18年, 傘寿を越えたが，年齢相応ながら元気で過しています.

川村　一俊(冶金，昭28)　全力疾走比べて 5% ほどの徐行運転ですが未だ多少の仕事をしています.

倉知　三夫(冶金, 昭28)　お陰様で, それなりに元気に過しております. 大変革の時代を迎えたいま, あらためて材料工学の社会的意義と指針を探求することは，極めて重要でありましょう. 御一同様のご健勝とご健闘を祈ります.

高野　重雄(冶金, 昭28)　新日鉄㈱は退職しました. 元気にしています.

岩橋　俊之(冶金，昭29)　日本塑性加工学会，PP 分科会運営委員に所属し，時々行事に参加しています.

江崎　　澣(冶金，昭29)　水曜会と随分遠い存在となりました．今年の大会の足立先生の話は聞きたいと思いましたが, 予定があり参加できません. 講演録のようなものは，会誌に掲載されますか？

小島　勢一(冶金，昭29)　今年83才，お蔭様で小，中，高，大全ての同窓同級生の集いは続けています. しかし，世話人の苦労は年々増えています.

栗山　隆勝(鉱山，昭30)　齢，傘寿を越え，体力の衰え一入で, 京都も遠くなりにけりの思いです. 大会の盛会と水曜会の一層の発展をお祈り致します.

若松　貴英(鉱山, 昭30)　毎日, 可能な限り散歩をしており，なんとか元気にしております.

佐藤　史郎(冶金，昭30)　給湯銅管内の流れの乱れと銅管の損傷の関係を少々調べています．最近報道された関東での竜巻（空気の乱れ）の破壊力に驚かされました.

辻本　得蔵(冶金，昭30)　今年は水曜会の会費2,000円をお支払するつもりですが，小生は５月７日から病気で入院するので，５月末頃納入することになります.

米津　榮次郎(鉱山，昭31)　大阪府池田市「広報いけだ」市民レポーターを委嘱され７年目になりました.

江藤　隆義(冶金，昭31)　元気に老人会その他活動を継続しており，久し振りに水曜会大会に参加させていただこうかと思っています.

野村　悦二(冶金，昭31)　その日まで元気に居られるように，静かに過しています.

長坂　裕介(冶金，昭32)　加齢のため体力の衰えは否めませんが, そこそこ元気に致しております. しかし, 現在, 少し病を患っておりますので欠席させて頂きます.

小松　純治(鉱山，昭33)　都合が悪く大会に出席出来ません，ご盛会を祈ってます.

松本　善文(冶金, 昭33)　80才になりました. 年齢なりに元気です.

小澤　不眠夫(鉱山，昭34)　近年　気ままに過しております. 同好の人々と共に自由な交流を楽しんでおります. 大会の御発展を祈っております.

南浦　基二(冶金，昭34)　51年間の会社生活を終え２年が経ちますが，ゴルフなど楽しみながらごく普通に元気でおります. 水曜会大会にも出席したいと思いつつ, 今回も日程上叶いません.

熱田　善男(冶金, 昭34)　元気にしています. 皆様によろしく.

久賀　俊正(鉱山，昭35)　2012年３月後期高齢者になりました. シャフルボードと散歩で身体を動かし, 元気に送日しております.

西田　米治(鉱山，昭35)　先日　東京上野で今年国宝になった縄文のヴィーナスに出会いました．はっとしました．縄文人の知情意を想像しながら現在を観ています.

柳沢　恒雄（鉱山，昭35）　今春５月，50年来の憧れであった, 大雪の黒岳で始めてスキーをしてきました．５回リフトに乗ったら係員は後はタダ幾らでも乗って良いと言ってくれました. ドロ雪でしたが残雪の陽光と風の中, ネフローゼ・前立腺肥大と同ガンを克服した感動に浸ってきました.

西村　慶喜(冶金, 昭35)　アーチストネーム, 西川　慶で自然体発声法「発生楽」の普及活動を行っています.

高畠　哲雄(鉱山, 昭36)　返事が遅れ失礼しました. 年を出来るだけ忘れるように生活しています.

赤井　愼一(冶金，昭36)　相変わらず晴耕雨読とたまの健康ゴルフでまずまず元気にやっております.

恩田　　怜(冶金，昭36)　・田畑各１反（300坪）で有機栽培をしています．・共同自費出版『銀のスプーン』の編集長をしています．３月５日に32集（参加37名，44作品四六版304頁￥2100）を出版しました.

小松　伸也(冶金，昭36)　残念ながら，他に行事があり，今回は欠席します.

宮下　隆夫(冶金，昭36)　元気にしております.

山本　隆造(冶金，昭36)　ボランティア，小地域福祉活動，防犯活動で忙しいことに加えて家内がパーキンソンその他の病にかかり, 日中はとびまわれますが, 遠くへ行くことも，外泊することを医者から抑制されています.

常盤　　健(鉱山，昭37)　今年が卒50年に当り京都で同期会を催す，全部で13人の出席を見込んでいる.

日比野　敏(鉱山, 昭37)　日々是好日, 元気にしております.

原田　省吾(鉱山，昭37)　ボランティアで子供用おもちゃ

を修理したり，中小企業の経営のお手伝いをしたり毎日充実した日々を過しています．健康で元気に過しています．

梅津　善徳(鉱山，昭38)　元気にやっております．

花崎　紘一(鉱山，昭38)　サンデー毎日２年目に入りました．元気にしています．

西村　　孝(冶金，昭38)　チタン材料の普及のために走りまわっています．

澤田　　進(冶金，昭39)　京都方面には月１回は旅行，京料理を楽しんでいます．まだ元気です．

筈井　一義(冶金，昭39)　金属からは離れてシートを扱っております．ナイロン布に塩化ビニールを coating したターポリンで漁業資材（フロートカバー，梵天旗）を製造しております．

齋藤　敏明(資源，昭40)　ご案内ありがとうございます．出席させて頂きます．

武藤　昭男(資源，昭40)　現在　台湾のベークレル・シーベルト㈱の日本駐在事務所所長として放射線防護建材，ホットセル等の販売活動を行っております．

望月　志郎(資源，昭40)　老化防止で適当に身体を動かし今のところ元気にしております．

中島　　恒(冶金，昭40)　卒業47年の今年５月20日に教養部 T4 の同窓会があります．

原　　勝夫(資源，昭41)　つつましい年金生活です．

森光　英夫(資源，昭41)　この２月古希を迎えました．毎日水彩画と庭仕事で忙しくしています．ご盛会を祈っています．

横山　羌泰(資源，昭41)　市役所でアルバイトをしたり，時には定年まで勤めていた会社の仕事で東南アジアに出かけたりして過しています．

東　　勝(冶金，昭41)　元気です．横浜産業新聞（インターネット）に連載記事を寄稿しています．

森　　邦彦(冶金，昭41)　気楽に好きなことをやって，元気に暮しています．

綿谷　英男(冶金，昭41)　昨年より中国山東省の地方都市済寧でコマツの中国生産の技術支援の仕事（材料強度評価，故障解析指導）をしています

小松　　剛(金属，昭41)　学科も講座もなくなり時の流れともいえるが水曜会だけ生きのこる．おかしな世界ではと感じる．

白井　秀明(金属，昭41)　41年卒の金加・同級生．７年前から続けている秋の旅行．今年は京都．水曜会には参上出来ませんが，11月に大学にも立ち寄らせて頂きます．

岡田　　駿(資源，昭42)　何とか元気にやっております．最近は真鯛釣にはまっております．

木村　準昌(資源，昭42)　未だに現役していられるのは有難いことだと思っています．

村上　秀樹(資源，昭42)　３月末に退職し，悠々自適とはいえませんが好きな事がそれなりにやれる環境ができました．

加藤　雅典(冶金，昭42)　旧川鉄の水曜会には全部出席しています．また水曜会誌では研究論文でも大局的命題のものには興味を覚えると共に雑感の論文を大変楽しみにしております．

速水　弘之(冶金，昭42)　高校同窓会の役員の集まりと重なり，残念ながら欠席とさせて頂きます．三菱電線工業を定年退職後，現役の方々の相談に非常勤ながらのらせてもらっています．また今は，年に10回以上も学生時代や地域住民との交流を目的としたハイキングや懇親会等のお世話役をさせてもらっています．

水野　照宏(冶金，昭42)　登山とクラリネットに現を抜かしています．

山川　　洋(冶金，昭42)　2011年６月末で退職しました．晴耕雨読の生活です．

岩坂　光富(金属，昭42)　趣味の古代史や写真を楽しんでおります．

髙橋　敏夫(資源，昭43)　昨年３月に仕事をリタイアして，親の介護と田舎暮し（浜松）をスタートしました．

田中　荘一(資源，昭43)　ご盛会を祈っております．

吉川　正昭(資源，昭43)　布引（新神戸）の超高層マンション（29階）と高知を月１回の割りで往ききしています．高知ではもっぱら黒潮 CC で golf をやっています．

黒木　正純(冶金，昭43)　健康であることの有難さを感じる日々です．大学をはじめ万物・万人に感謝の日々です．現役続行中．

中川　正義(冶金，昭43)　67才になりますがISO審査員として品質及び環境の両マネジメントシステムの審査を行っています．70才までの審査員定年まで，現役の予定です．

大杉　与史郎(金属，昭43)　現在，富山県に住んでいますが，退職後は体力低下を防ぐため，1/W 運動教室に通っています．

髙山　新司(金属，昭43)　学生達と楽しく過ごしています．

淺井　達雄(資源，昭44)　去る３月長岡技術科学大学を定年退職しました．情報セキュリティ大学院大学にて客員研究員を務めます．

金澤　　守(資源，昭44)　関係の皆様御苦労様です．会社を辞め，世間と遠くなりました．

丹羽　正男(資源，昭44)　腰椎椎間板ヘルニアを患い自宅療養中です．

海老澤　眞(冶金，昭44)　ご盛会をお祈り申し上げます．

土田　　豊(冶金，昭44)　大同大学を停年退職し4月より特任教員をしております．

岡田　康孝(金属，昭44)　昨年８月に退職いたしました．

梶谷　幹男(金属，昭44)　原子力発電の最悪の一面が顕

在化しました. R&D や学会及び業界に身を置く一人として大変無念, 恐縮に内省しております. 人間の深層根源において, また民族の拙劣さを苦しく思考しております.

野村　俊雄(金属, 昭44)　昨年12月末に, 日新電機㈱を停年退職致しました.

八十　致雄(金属, 昭44)　日本刀材質研究を進めています.

岡野　　正(資源, 昭45)　2012年３月末(65才)に退職し, 悠々自適の生活に入りました. しばらく休んだ後に, 今後の事を考えたいと思っています.

森　　茂昭(資源, 昭45)　昨年末退職し, 現在無職です.

中野　幸紀(冶金, 昭45)　西アフリカ電波利用促進国際協力研究センター（CR10R）を推進しています.

萱原　徹男(資源, 昭46)　文筆生活３年目. 詩や小説の執筆に励んでいます.

中村　　元(資源, 昭46)　ギターと山歩きを楽しんでいます.

野市　晴夫(資源, 昭46)　ご連絡ありがとうございます. 世の中逆風ばかりですが, 淡々と歩むしかありませんね.

山田　範保(資源, 昭46)　福島後の原発再稼動で苦労しています.

落合　庄治郎(冶金, 昭46)　平成24年３月31日付で定年退職しました. 長い間, ありがとうございました.

中下　新吉(冶金, 昭46)　定年後生活は４年目に入り, 晴耕雨読が板についてきました.

藤本　満雄(冶金, 昭46)　退職後１年半経過し, 趣味と実益を兼ねてプール通いに専念しております.

岡本　秀樹(資源, 昭47)　2011年６月, 日本エネルギー経済研究所を退職致しました.

中島　正博(資源, 昭47)　海外出張のため, 欠席します.

郷　　文明(冶金, 昭47)　昨年10月より, ソウルに赴任中のため, お伺いできません.

内貴　治三(冶金, 昭47)　東京での水曜会が開かれなくなったため, 同期の者で一度集まろうと計画しております.

徳永　孝雄(金属, 昭47)　退職し, 自由人の生活中です.

森田　洋昭(資源, 昭48)　若手の教育に軸足を移していますが, まだ, 現役で頑張っています.

朝日　　格(冶金, 昭48)　昨年より本社勤務に戻りました. 国内外のグループ拠点を回っています.

今川　吉郎(冶金, 昭48)　特にありません. 今後とも, よろしくお願いいたします.

福井　康司(金属, 昭48)　いまだに現役で頑張っています. 国内外を忙しく飛び回っています.

朝倉　俊弘(資源, 昭49)　学科長の役割が昨年度で終わりました. 海外出張も可能になり, 開放感を楽しんでいます.

柏井　善夫(資源, 昭49)　３月より１年間インドネシア勤務をしております.

三木　伸一(冶金, 昭49)　残念ながら, 別の所用があり出席出来ませんが次年は是非出席したいと思っています.

伊藤　茂生(金属, 昭49)　大変申し訳ありません. ６月２日は, 所用があり, 参加できません. 皆様の御多幸, 御活躍をお祈り致します.

谷川　　治(金属, 昭49)　本年２月末でダイワスチールを退職しました.

小西　延明(金属, 昭49)　38年間のサラリーマン生活の定年を迎えましたが, 東京から地元の京都に戻って嘱託で再び働いております.

則竹　和光(資源, 昭51)　今年３月末に定年退職しました. しかし, 引き続き同じ部署で嘱託として勤務しています.

城戸　正憲(冶金, 昭50)　学校は退職して, 今は寺の住職です.

吉田　周平(資源, 昭51)　2011年４月に異動しました.

丸岡　邦明(冶金, 昭51)　この齢なのに忙しすぎます(涙).

楠井　　潤(金属, 昭51)　奈良県葛城市の東洋アルミ新庄製造所で自動車のシルバーメタリック塗料用のアルミフレーク顔料を生産しています.

永尾　卓己(金属, 昭51)　36年間の富山の工場勤務から, この６月に千葉, 市川の勤務に変わります. 還暦にして初の東京単身赴任です.

石田　　毅(資源, 昭52)　海外出張からの帰国が前日のため申し訳ありませんが今年は特に役割がなければ欠席させていただきたいと思います.

佐塚　健二(資源, 昭52)　いつも欠席で申し訳ありません.

増田　剛志(資源, 昭52)　・FACE Book しています.
・毎日　現場１万歩歩いています.

夏目　　温(金属, 昭52)　来年11月で定年です.

谷村　晶夫(金属, 昭53)　３年間の知財部勤務を終え, 本社営業企画部に異動しました.（H24年４月～）３月に長女が結婚し, ４月に三女が社会人となりました.

宮脇　新也(金属, 昭53)　東京での単身赴任生活６年めです. 相変らず鋼材の商品技術を担当しています.

竹士　伊知郎(冶金, 昭54)　日本の“ものづくり”“質の向上”の道にはまだまだ新しい進み方があると確信しています.

北村　公亮(資源, 昭55)　畑ちがいの道を選んで30数年. まだまだ道半ばです.

道本　龍彦(冶金, 昭55)　大学院修士課程を修了してちょうど30年になります. 在学中に教わりました製錬, 金属材料, 鋳造等の知識は今でも仕事を進める上で存分に活用しています.

竹川　禎信(金属, 昭55)　パナソニック Gr の再編によりパナソニック電工からパナソニック㈱エコソリューションズ社となり『快適とエコ』に関する技術開発を担当しています.

森田　健一(金属，昭55)　平成20年母親癌にて死去後，実家にて父親介護中，結構しんどいです．
渡辺　雅英(金属，昭55)　マレーシアで勤務中．
柿本　誠三(金属，昭56)　畜エネルギー技術の研究開発を行っております．
宇都宮　りつ子(資源，昭57)　ご連絡ありがとうございます．
山地　勝仁(資源，昭57)　ブラジルから帰任し早３年となります．
安部　研吾(金属，昭57)　水曜会大会のご盛会をお祈り致します．激動の鉄鋼業界で奮闘しております．水曜会各位のご活躍を祈念いたします．
汲川　雅一(金属，昭57)　LED の製造販売業務に携わっています．LED 照明では，大阪梅田の大丸の全館の照明に顧客の照明器具が採用されています．米国アップル社の iPhone のカメラフラッシュにも LED が採用されて忙しくしています．
喜多　隆介(金属，昭57)　相変わらず酸化物超伝道薄膜（主に溶液法）の研究を行っています．
吉留　良史(資源，昭58)　ジャカルタでの勤務が３年目に入りました．
河原　敏博(資源，昭58)　次男が一浪後，大学入学しました．
小山　大祐(金属，昭58)　日本の材料技術が最新の航空エンジンを支える時代になりつつあります．材料革新を目のあたりにする日々を過しております．
竹内　　正(金属，昭58)　今年，創業75周年を迎える会社ですが，100周年を迎えた会社は世界に大変少ない事から考えるに，今からが本当の苦難の道と思います．会社内の情報量が多すぎること，若手がメモを取らないことが課題と思い，仕事に生かそうと思っています．
田中　　晶(金属，昭58)　2010年より東京高専に勤務しております．
北河　久和(金属，昭59)　鉄鋼再編に向けて忙しい毎日です．
黒崎　将夫(金属，昭59)　息子が今年京大工学部（エネ環）に入りました．
土井　健司(金属，昭60)　残念ながら欠席します．
岡本　浩志(資源，昭61)　2012年４月に．福山から東京に転勤となりました．
木村　得敏(金属，昭61)　静岡県掛川市に新しい工場を建てています．2013年４月営業操業を開始する予定で，私は確実にそこに行きます．そこで，東日本大震災の教訓を生かせるかと思うとワクワクします．
大森　直也(金属，昭62)　超硬合金の研究を行っています．
芝田　耕治(金属，昭62)　元気です．Meet you on facebook.
下水木　信久(金属，昭61)　旧田村研，旧牧研の皆様，86年卒業の皆様，お元気でお過ごしでしょうか？
鳥居　　健(金属，昭62)　特別講演聞きたかったのですが，あいにく都合がつかず，残念です．
古澤　光一(金属，昭62)　オムロンにて光ファイバによる高解像度映像伝送デバィスをやっております．マラソンも続けております．
岡部　　徹(金属，昭63)　今もなお，チタンなどのレアメタルの研究を続けております．
中島　俊明(金属，昭63)　相変わらずです．
田畑　　仁(金属，昭63)　水曜会大会へは，未だ出席できておりませんが，東京での同期会には，昨年より参加しております．
髙谷　正彦(資源，平成１)　昨年７月にまた大阪に戻ってきました．
吉房　宏之(資源，平成１)　製品の顧客サポートで台湾や香港への出張を繰り返す毎日です．
吉村　眞一(金属，平成１)　今春　遅ればせながら銀行統合で合併を経験しました．新しい企業経営のパラダイムシフトが今後起きるような気がします．
中内　啓雅(資源，平３)　昨年の今頃は仙台へ復旧応援に行っておりました．入社間もない頃に起こった阪神大震災以上の災害にただぼう然でした．いつか必ず来る大震災に十分な備えをしたいものです．
半田　　玲(資源，平３)　ボーイング787型機を昨年ようやく導入し，一段落ついたところです．現在，新しい Cabin プロダクトの開発業務にたずさわっております．
間﨑　光一郎(金属，平３)　現在，大阪の本社勤務で，久ぶりに神戸に住んでいます．
溝口　将康(金属，平５)　いつもご連絡有難うございます．
神谷　　岳(資源，平６)　平成８年に大学を離れてから随分と生きていく世界（分野）が変わりましたが．大学で学んだ“どう考えるか”は不変ですね．
石川　英憲(金属，平６)　サンフランシスコ在勤につき欠席します．
北薗　幸一(金属，平６)　健勝です．
金城　正志(資源，平７)　最近　司馬遼太郎を読みます．「国盗り物語」というのを読んで斉藤道三に対するイメージが少しかわりました．まだまだ知らないことがたくさんあります．
佐藤　知史(資源，平７)　ご苦労さまです．とうとう不惑の年を迎えました．より一層頑張ります．大阪在住です．
武内　　淳（資源，平７）　現在 JICA 専門家としてベトナムの品質管理の法制度整備支援に参加しています（ベトナム滞在中）．また日本では新東名が開通しました．先進的なサービスエリアにぜひ皆さんお立ち寄りください．
西　　孝文(資源，平７)　相変わらず CMOS イメージセ

ンサーの開発に明け暮れております.

藤井　秀樹(資源，平７)　現在　ルクセンブルグに在住中です．皆様によろしくお伝えください.

松田　和博(金属系，平７)　元気にしております.

水田　雄二(金属系，平７)　当面多忙です.

山口　　純(金属系，平８)　H24年３月より名古屋から東京本社に異動となりました.

船尾　淳喜(金属系，平９)　幹事様　ご苦労さまです.

池尻　　孝(資源，平10)　元気に頑張っています.

高瀬　嗣郎(資源，平10)　南海トラフの津波予測の仕事の真っ最中です

猟山　　明(資源，平10)　ごくろうさまです.

安井　雅人(エネ理工, 平10)　お返事が遅くなり, 申し訳ありません. 日々, 統計・データ解析を用いた改善業務及び社内教育に精進しております.

藤澤　宏太郎(物理工　材, 平11)　海外赴任の為, 来年度より会費の振込が出来ません．2016年に帰国予定ですので．2016年より振込用紙送付お願い致します.

小崎　　隆(資源，平12)　元気にやっております.

内海　　愛(物理工　エネ理工, 平13)　社会人になり, もうすぐ10年となります. 趣味でも, 学びたい欲求を満たすため, 気象予報士やエネルギー管理士など資格取得し, 仕事だけではなく，いろいろな方面にチャレンジしています．家庭・仕事・自分，それぞれがんばります.

加藤　政史(地球工，平15)　皆様の御蔭様で元気にやっております.

佐野　　光(物理工　材，平16)　産総研の職員として無事に２年目を迎えました．邑瀬先生と共同研究させていただいております.

栗木　祐一郎(地球工　資源，平17)　元気で過しています.

伊吹　和也(地球工　資源, 平18)　所属, 連絡先に特に変更ありません.

大野　功太郎(物理工　材，平19)　次回は参加を目指します．取りまとめありがとうございます.

松長　　剛(工学研究科, 平20)　病気と向き合いながら，自分のなすべきことを模索しています.

奥江　政晃(物理工　材, 平20)　現在, 一身上の都合により会社を退職しております.

窪田　まど華(地球工　資源，平22)　都合が合えば特別講演に参加したいと考えております.

巳波　壮馬(地球工　資源, 平23)　修士2年目で研究に励んでいます.

古澤　大介(物理工　材，平23)　研究・勉学に励んでおります.

港　　種雄(特別名誉会員)　現在94　75のときセキツイカンキョウサク症の手術, かなりよくなってきましたが, 加齢とともに脚・腰が痛み, 外出が出来ません. ご出席の先生方によろしくお伝え下さい.

山口　正治(元教官)　元気で気楽な日々の生活を enjoy しています．夏と冬は海外です.

田村　剛三郎(元教官)　元気にしております．皆様によろしくお伝えください.

奥　　健夫(元教官)　エネルギー材料に関わっております．マイペースでやっております.

森　　英嗣(元教官)　元気にやっております．水曜会のご発展をお祈り申し上げます.

山岡　幸男(元教官)　韓国で技術顧問をして17年，日本人のキメの細かさ，基礎技術力の高さは世界に冠たるものがあると実感しています. SAMSUNG に売上高で負けたと扇る無責任評論家にイラダチをおぼえます.

平 成 24 年 3 月 卒 業 者 名 簿

旧 資 源 系

学部卒業者

氏　　名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
応用地球物理学分野 **（旧　ジオフィジクス分野）**		
岩 城 裕之介	多孔質弾性体の弾性波反射における非線形応答の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
植 田 隆 太	壁面振動による単相層流流量変化の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
谷　　昌 憲	スタティック効果が 3 次元MT法インバージョンに与える影響の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
寺 西 陽 祐	重力・磁気探査データの同時インバージョンに関する研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
堀 江　　潤	微小セラミック球による電磁波散乱と輻射熱抑制効果の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
地質工学分野 **（現　環境資源システム工学分野）**		
岩 﨑 哲 士	Application of Gibbs Ensemble Monte Carlo to the Phase Equilibrium of CO_2/Hydrocarbon Systems（ギブスアンサンブルモンテカルロ法を用いたCO_2/Hydrocarbonの相平衡に関する研究）	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
小 林 和 弥	Molecular Dynamics Study of Aqueous solutions: solubility calculation with kinetic and thermodynamic approaches（分子動力学を用いた溶解度計算に関する運動学・熱力学的アプローチ）	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
滋 井 康 人	反射法地震探査を用いた中央構造線の地質特性の検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
柴 沼　　潤	南海トラフ掘削坑井データを用いた応力場の不均一性解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
地殻開発工学分野		
安 藤　　俊	ボアホールブレイクアウトの発生に対する中間主応力の影響について	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
中 尾 尭 雅	温度・湿度制御下における砂岩のP波伝播特性に関する研究	京都大学大学院工学研究科（研究生）
永 谷 侑 也	超臨界及び液体CO_2と水、油による水圧破砕実験	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
湯 浅 友 輝	発破低周波音伝播に及ぼす地形の影響について	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
ジオメカトロニクス分野 **（現　計測評価工学分野）**		
佐 藤 文 法	ロックボルトによるインバート隆起抑制効果の検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
池 永 幸 司	動的解析によるトンネル耐震評価	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
関 口　　聡	トンネルのインバート形状による変形抑制効果の検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
福 本 慎 吾	複素キャパシタンス計測にもとづく円筒領域内の誘電率分布及び導電率分布の推定	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
丸 山 正 人	山岳トンネルのリニューアルの解析的表現	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）

氏　名	研究論文題目	就職先
地殻環境工学講座		
犬塚隆明	打撃応答挙動に着目した岩盤の力学特性の推定手法の検討	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
芝　雄正	時空間統計解析による福島第一発電所放射性物質の移動メカニズムの検討	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
古川龍也	DEMからのリニアメントの高精度抽出と断裂系分布形態のモデリング	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
吉野　陽	日本の金属鉱床調査資料のデータベース構築と品位分布の特徴抽出	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
資源エネルギーシステム学分野		
鈴木拓馬	頁岩中に存在する微小な間隙の観察	京都大学大学院(修士課程進学)
羽田慎之介	分子動力学法によるMg底面転位コア構造の解析	京都大学大学院(修士課程進学)
林　誠	Mg-Zn-Ca合金の柱面転位運動：第一原理解析	京都大学大学院(修士課程進学)
森口明利	電気泳動によるCNT膜及びCNT/Niナノコンポジット膜の作製	京都大学大学院(修士課程進学)
資源エネルギープロセス学分野		
尾花　航	高温固体面に衝突するエマルション液滴の変形挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科(研究生)
加藤良承	水膜流への衝突棒状水噴流の流動特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
長尾洋孝	Mg合金板における繰り返し反転負荷時の応力挙動に及ぼす初期ひずみの影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
松井洋介	電縫鋼管のロール成形における3次元変形挙動の有限要素解析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
ミネラルプロセシング分野		
大瀧大地	パルスジェット乾燥法による微粒子製造に関する基礎的研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
保賀貴之	下水汚泥の水分抜き取り式メタン発酵に関する基礎研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
明神彰仁	CO_2によるメタンハイドレート中のメタンの置換	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
村尾　梢	海底熱水鉱床鉱石のカラム浮選特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)

修士課程修了者

氏　名	研究論文題目	就職先
応用地球物理学分野 **(旧　ジオフィジクス分野)**		
大畑朋也	海底地形の効果が津波伝播に与える影響に関する研究	石油資源開発㈱
尾崎裕介	自然電位分布の透水係数による影響に関する研究	京都大学大学院工学研究科(博士課程進学)

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
地質工学分野 **（現 環境資源システム工学分野）**		
石 塚 師 也	Mapping Urban Disaster Area using SAR Interferometry	京都大学大学院工学研究科（博士課程進学）
角 野 弘 明	水-油-鉱物 3 相界面での濡れ性現象解明のための実験的研究	石油資源開発㈱
増 井 玲央那	南海トラフにおける大規模地震断層の三次元構造と物性	三菱商事㈱
山 邉 浩 立	回転楕円体クラックモデル及び粒子充填モデルにおける弾性特性と浸透率の関係	京都大学大学院工学研究科（博士課程進学）
地殻開発工学分野		
青 柳 和 平	ボアホールブレイクアウト発生条件の実験的・解析的検討	（独）日本原子力研究開発機構
芦 田 彬 久	原油掃攻効率改善に対する貯留槽内ブロッキング効果に関する研究	石油資源開発㈱
寺 井 周	貯留岩の空隙構造データに基づく濡れ相の残留飽和率評価に関する研究	北海道電力㈱
西 山 太 弦	X線CTを用いた三軸圧縮下での岩石の変形・透水挙動の計測手法に関する研究	石油資源開発㈱
ジオメカトロニクス分野 **（現 計測評価工学分野）**		
梅 澤 成 之	レーザー励起によるRayleigh波を用いた表面開口欠陥の深さ決定に関する研究	星和電機㈱
金 銅 敬二郎	円筒領域内可視化のためのキャパシタンス・トモグラフィーに関する研究	国際石油開発帝石㈱
地殻環境工学講座		
内 山 恭 輔	地植物学的リモートセンシングによる潜在的熱水変質帯の分布形態の抽出	中部電力㈱
竹 内 心	打撃削孔時の岩盤破壊挙動に着目した岩盤の力学的特性の評価に関する研究	東京ガス㈱
宮 地 誠 聡	堆積岩域深部地下水系のモデリングと塩分起源推定への応用	東京ガス㈱
山 村 創	粒状体個別要素法によるアンカー体定着部の支持機構の解明	アクセンチュア㈱
資源エネルギーシステム学分野		
北 川 航	Fundamental studies on H_2S hydrate and biogas hydrate（硫化水素ハイドレート及びバイオガスハイドレートの基礎研究）	大阪ガス㈱
住 江 宏 幸	Fundamental Study on the Flotation of Fe Species with Hydroxamic Acid（ヒドロキサム酸を用いた鉄化学種の浮選に関する基礎的研究）	中国電力㈱
西 原 大 輝	Atomic Simulations of Twin Nucleation in Mg（マグネシウムにおける双晶形成の原子シミュレーション）	トヨタ自動車㈱
平 嶋 芙 美	Modification of magnetic and chemical properties by nanoporous Au platform（ナノポーラスAu基材による磁気特性・化学特性の改変）	ソニー㈱
山 崎 新	Relation between static elastic properties and microcrack development during cyclic loading of granite（花崗岩の繰り返し載荷における弾性的性質とマイクロクラック進展の関係）	㈱神戸製鋼所

氏　名	研究論文題目	就職先
資源エネルギープロセス学分野		
北村直也	Crystal-Plasticity Finite-Element Analysis of Inelastic Behavior during Unloading in a Magnesium Alloy Sheet Considering Deformation Twinning	パナソニック㈱
土井良太	Hydrodynamics of Water and Emulsion Droplets Impinging on a Hot Solid	住友金属工業㈱
師井直紀	Finite Element Simulation of Roll Forming of Electric Resistance Welded Pipes	ダイキン工業㈱
李　泰行	Flow Property of Twin Circular Water Jets Impinging on a Moving Surface Covered with Water Film	新日本製鐵㈱
ミネラルプロセシング分野		
小山祐司	Measurement of Gas Molecules and Effect of NaCl on CH_4-CO_2 Mixed Gas Hydrate（CH_4-CO_2混合ガスハイドレートでのゲスト分子の計測とNaClの影響）	電源開発㈱
横田昌志	Various Approaches to Promoting Methane Fermentation of Food Waste（食品廃棄物におけるメタン発酵の効率向上に関する研究）	三菱マテリアル㈱

博士後期課程修了者

氏　名	研究論文題目	就職先
地質工学分野 **（現　環境資源システム工学分野）**		
國枝　真	Molecular Dynamics Study of Oil-Water Interfacial Equilibrium in Petroleum Engineering	(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構
湊　翔平	Applications and Development of Seismic Interferometry by Crosscorrelation and Multidimensional Deconvolution	Delft University of Technology, Civil engineering & Geosciences, Department of Geoscience and Engineering
Ledyastuti Mia	First Principles and Classical Molecular Dynamics of Oil-Quartz Interfacial Phenomena in Nanogeoscience	京都大学大学院工学研究科
M. Yusup Nur Khakim	Synthetic Aperture Radar Interferometry for Natural Disaster and Reservoir Monitoring	Physics Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences (FMIPA)
ジオメカトロニクス分野 **（現　計測評価工学分野）**		
宇津木慎司	グラウチングによる岩盤の力学的改良効果に関する実験的研究	㈱間組
資源エネルギーシステム学分野		
湯浅元仁	Atomic and electronic studies on grain boundary plasticity and fracture in metals（金属材料における粒界塑性および粒界破壊に関する原子・電子論的研究）	産業技術総合研究所

博士学位授与者　課程博士

氏名	研究論文題目	主査	取得年月日	備考
地質工学分野 **（現 環境資源システム工学分野）**				
國枝 真	Molecular Dynamics Study of Oil-Water Interfacial Equilibrium in Petroleum Engineering	松岡俊文	平成24年3月26日	
湊 翔平	Applications and Development of Seismic Interferometry by Crosscorrelation and Multidimensional Deconvolution	松岡俊文	平成24年3月26日	
Ledyastuti Mia	First Principles and Classical Molecular Dynamics of Oil-Quartz Interfacial Phenomena in Nanogeoscience	松岡俊文	平成24年3月26日	
M. Yusup Nur Khakim	Synthetic Aperture Radar Interferometry for Natural Disaster and Reservoir Monitoring	松岡俊文	平成24年3月26日	
ジオメカトロニクス分野 **（現 計測評価工学分野）**				
岡野法之	ブロック積み覆工トンネルの耐力評価法および対策工設計法に関する研究	朝倉俊弘	平成23年7月25日	
宇津木慎司	グラウチングによる岩盤の力学的改良効果に関する実験的研究	朝倉俊弘	平成24年3月26日	
資源エネルギー **システム学分野**				
湯浅元仁	Atomic and electronic studies on grain boundary plasticity and fracture in metals（金属材料における粒界塑性および粒界破壊に関する原子・電子論的研究）	馬渕守	平成24年3月26日	

博士学位授与者　論文博士

氏名	研究論文題目	主査	取得年月日	備考
ジオメカトロニクス分野 **（現 計測評価工学分野）**				
宮林秀次	小土被り山岳トンネルの地震被害メカニズムと耐震設計法に関する研究	朝倉俊弘	平成23年11月24日	京都大学 昭和51年3月
秋田勝次	セメント系薬液注入材の耐久性に関する研究	朝倉俊弘	平成24年1月23日	国立函館工業高等専門学校 昭和44年3月

旧 金 属 系

学部卒業者

氏　　名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
材料設計工学分野		
白 井 善 晶	リチウムイオン電池特性に及ぼすスズ金属負極の組織制御の効果	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
徳 田 一 弥	蓄電池反応下での正極活物質$LiFePO_4$のその場構造解析	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
楠 本 隆 雄	液相中での還元を用いたニッケル-モリブデン合金ナノワイヤーの合成	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
浅 井 貴 宏	液相還元による金属ニッケルナノワイヤー糸の合成	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
福 田 祐 子	リン酸系複合浴を用いたプラズマ陽極酸化によるマグネシウム合金の表面処理	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
表面処理工学分野		
足 立 善 信	LaサイトおよびPサイトを部分置換したLaP_3O_9の合成および電気伝導特性	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
岸 本 章 宏	溶融塩中における起電力法を用いたTi-Bi合金の熱力学量測定	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
炭 谷 晃 史	Naをドープしたポリリン酸カルシウムの合成及び電気伝導性	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
横 山 智 康	カルコパイライト型半導体$ZnSnP_2$のドーピング効果	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
中 塚　　滋	Zn-Sn合金のリン化による$ZnSnP_2$薄膜の作製	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
プロセス設計学分野 **(現　物質情報工学分野)**		
酒 徳 唱 太	希釈イオン液体を帯電防止剤に用いた鉄鋼スラグのSEM-EDX分析	京都大学人間環境学研究科(修士課程進学)
西 村　　透	Pt-Re二元系合金の平衡状態図の理論計算	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
冬 野 直 人	小型希土類分析装置の開発	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
増 山 一 哉	炭窒化ホウ素の固溶限の圧力依存性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
マイクロ材料学分野 **(現　ナノ構造学分野)**		
北 野 有 真	W添加9Cr耐熱鋼のクリープ損傷の陽電子消滅法による研究	日新製鋼㈱
合 田 侑 紀	高温クリープその場陽電子寿命測定装置を用いたフェライト系耐熱鋼の研究	三菱自動車工業㈱
小 林 亮 平	スパッタ法を用いたSiO_2/Si基板上での高配向グラファイト膜の形成プロセスの研究	京都大学大学院
中 野 滋 康	Fe-Ni合金マルテンサイトの焼戻し過程の陽電子消滅法による研究	京都大学大学院
早 川 祐 司	ガラス基板上でのCu配線形成プロセスのCu(Mg)合金を用いた低温化	三菱自動車工業㈱

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
先端材料物性学分野		
伊 藤 充 宏	Cu(111)表面上のgrapheneのLBH測定	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
大 西 庸 礼	APGによる炭素蒸着Ag(111)表面のSTM観察	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
永 澤 良 之	室温におけるPtおよびIr原子サイズ接点のコンダクタンス	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
堀 内 俊 希	Cdの単原子接点形成とそのコンダクタンス	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
量子材料学分野		
井 吉 悠 太	第一原理分子動力学計算による立方晶Bi_2O_3のイオン伝導度	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
大 平 健 悟	多価カチオン添加Li_3PO_4の合成とイオン伝導度評価	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
奥 山 晃 次	Special Quasi-random Structureを用いた二元系不規則合金のエネルギー予測	京都大学大学院経営管理教育部（修士課程進学）
糟 野 貴 史	ZnO中の3d遷移金属不純物準位の理論的検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
山 本 崇 善	PLD法による岩塩ZnO/MgO超格子の作製	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
結晶物性工学分野		
井 上 敦 司	Cr_5Si_3単結晶の圧縮変形	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
井 元 雅 弘	Fe-Zn系ζ相金属間化合物単結晶のマイクロピラー圧縮試験	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
笹 井 雄 太	$MoSi_2$/Mo_5Si_3複相単結晶の高温圧縮変形挙動	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
下 崎 博 貴	Fe-Zn系金属間化合物δ_1相の構造解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
高 橋 亮	Mg-Al-Gd合金の圧縮変形で生じる変形帯の構造解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
構造物性学分野		
市 川 文 崇	電析により作製したナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
坪 井 瑞 記	超微細粒フェライト＋マルテンサイトDual Phase鋼の光学的全視野ひずみ測定法による局所変形挙動の解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
野 中 誠 人	超強圧延された純アルミニウムの再結晶挙動と再結晶集合組織	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
宮 本 晃 良	超微細粒オーステナイトから生成したマルテンサイトの力学特性	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
先端材料機能学分野		
天 野 陽 介	ナノインデンターによるGA鋼板コーティング層のヤング率評価	スパイシーソフト㈱
塚 本 泰 介	Mg85Zn6Y9鋳造材中のLPSO組織の放射光による解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
松 永 大 志	SmBCOコーテッドコンダクターにおける超伝導層クラック部での迂回電流および発生電圧が臨界電流とｎ値に及ぼす影響	㈱イトクロ
三 尾 尚 裕	Zr70Cu27.5Pt2.5金属ガラスにおける準結晶晶出過程の解析	㈱TIS

氏　名	研究論文題目	就職先
磁性物理学分野		
安藤拓矢	Fe_3Mo_3NのNi置換効果	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
井上俊茂	ηカーバイド型構造酸化物の磁性	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
田中亮平	Vを含むクラスター化合物の磁性	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
水谷考周	M型フェライトのメスバウア効果	
山田広信	反強磁性絶縁体における逆スピンゼーベック効果の観測	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
機能構築学分野		
青山将大	フェロセン系SAMのイオン液体中における電気化学挙動	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
岡崎亨亮	シクロオレフィンポリマーのアミノシラン修飾	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
勝田明里	酸化物基板へのホスホン酸SAM形成	㈱特殊金属エクセル
下阪健治	アルキルSAM被覆シリコンの表面電位	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
古谷喜久	イオン液体 / SAM界面のFM-AFM解析	村田機械㈱
エネルギー社会工学分野		
安達謙	メカニカルミリングを用いた亜鉛フェライト担持TiO2の光触媒能	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
尾定佑太郎	イオン液体とメカニカルミリングしたセルロースの熱分解挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
谷井優一	メチレンブルー溶液の光触媒分解及び磁場効果	UFJ銀行
藤田将志	光触媒NOx分解におけるマイクロ波効果の研究	
関川拓哉	BiOCl光触媒による有機色素分解反応における磁場の影響	㈱大気社
材料プロセス科学分野		
伊藤和紀	フローリアクタを用いた水溶液プロセスによるZnO薄膜の作製	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
犬童翔太	溶液プロセスによるヨウ化銅薄膜の形成	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
遠藤厚志	低融点有機溶媒浴からのアルミニウム電析	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
永田拓朗	有機溶媒への溶解度差を利用したLiの分離	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
渡邊健	Nbドープ$SrTiO_3$を中間層としたNiめっきCuテープ上への$YBa_2Cu_3O_7$高温超電導薄膜の作製	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
プロセス熱化学分野		
秋月直人	表面粗さの異なるAl基板上に作成したMgB_2薄膜の超伝導特性の違い	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
山川希人	973KにおけるLi_2O-FeO-P_2O_5系の等温断面図	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
渡辺彰平	CaO-B_2O_3系酸化物融体への塩素溶解	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
和田幸太郎	廃アルカリ乾電池からの金属亜鉛回収量に及ぼす温度の影響	三重県地方公務員受験中

修士課程修了者

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
材料設計工学分野		
河 口 智 也	リチウムイオン蓄電池反応下での正極活物質の相変化の研究	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
前 田 恭 平	アルミニウム陽極酸化皮膜・金属ナノ粒子複合化による機能発現	㈱神戸製鋼所
桑 原 康 輔	マグネシウムにおけるプラズマ陽極酸化表面処理の研究	㈱三井住友銀行
表面処理工学分野		
有 澤 周 平	溶融塩電解におけるチタンの析出挙動とチタン合金のアノード特性	三菱マテリアル㈱
大 西 崇 之	LaP_3O_9の単結晶試料育成とプロトン伝導機構の解明	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
東 野 孝 浩	カルコパイライト型半導体の固溶体形成とバルク結晶成長	住友電気工業㈱
プロセス設計学分野（現 物質情報工学分野）		
齋 藤 隆一郎	VLCEに基づく合金表面偏析の理論計算	新日本製鐵㈱
向 原 行 洋	TiB_2の電子状態	トヨタ自動車㈱
山 本 周 平	超硬度炭窒化ホウ素の材料設計	㈱クボタ
Tee Deh Ping	High sensitivity total reflection X-ray fluorescence analysis（高感度全反射蛍光X線分析）	㈱ユーシン精機
マイクロ材料学分野（現 ナノ構造学分野）		
恵 美 雄 一	Cu薄膜における室温結晶粒成長に及ぼす影響因子に関する研究	関西電力㈱
中 川 涉	Cu合金/ITO界面接触抵抗の低減	古河スカイ㈱
浜 田 知 和	陽電子消滅法を用いた高強度フェライト系耐熱鋼の研究	三菱重工業㈱
古 谷 真 一	陽電子消滅法を用いたFe-Niインバー合金の高強度化の研究	JFEスチール㈱
肖 銀 雪	陽電子消滅法による6000系Al合金の時効過程における原子空孔挙動の研究	住友電気工業㈱
先端材料物性学分野		
太 田 靖	単分子架橋が可能な微小ナノギャップのSTMによる直接観察	キャノン㈱
歳 森 悠 人	金属単原子接点の高周波透過特性	三菱マテリアル㈱
山 内 一 正	MCBJ法を用いたAu/BDT/Au単分子接合の高周波インピーダンス測定	日揮㈱
量子材料学分野		
片 山 翔 太	PLD法による岩塩型ZnO:Ni薄膜の作製と電気・光学特性	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
設 楽 一 希	Zn添加ハイドロキシアパタイトの組成制御と欠陥構造	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
早 田 義 人	第一原理計算に基づいた$CuInSe_2$-$CuGaSe_2$擬２元系の平衡状態図とバンドギャップ	㈱村田製作所

氏　名	研究論文題目	就職先
結晶物性工学分野		
石田雅俊	層状岩塩型構造を持つLi_2MO_3(M=Ti, Mn, Sn)の結晶構造解析	㈱神戸製鋼所
樫岡大輔	銅ナノ結晶の降伏応力の結晶粒径および試験片サイズ依存性	川崎重工業㈱
藤村和樹	TiAlマイクロピラーの圧縮変形	JFEスチール㈱
横林秀幸	一次元不規則積層構造を有するMg-Al-RE(RE:希土類元素)系金属間化合物の形成能と結晶構造	新日本製鐵㈱
構造物性学分野		
木下寛也	Fe-Ni-C合金における変形誘起ラスマルテンサイト変態	ソニー㈱
柴田航佑	種々の結晶粒径を有する多結晶純チタンの力学特性と変形挙動	㈱神戸製鋼所
大道晶平	中炭素鋼における超微細粒オーステナイトからの相変態	京都大学大学院工学研究科(博士後期課程進学)
村田　有	中炭素鋼の水素脆性における破壊形態とマルテンサイト微視組織の関係	JFEスチール㈱
先端材料機能学分野		
木岡現一郎	GA鋼板コーティング層の多重破断及び剥離挙動	日産自動車㈱
竹下浩樹	ソフトマターナノ構造解析のための軟X線GI-SAS法の手法開発	㈱大阪チタニウムテクノロジーズ
永野伸次	コーテッドコンダクターの負荷応力下における超伝導層のクラッキングとその超伝導特性に及ぼす影響	トヨタ自動車㈱
磁性物理学分野		
岩崎寛之	非加法統計を用いたスピングラス緩和過程の解析	京都大学大学院工学研究科(研究生)
山本将貴	η-carbide構造を有する遍歴電子フラストレート磁性体の物性	日立金属㈱
梅本康記	Co_3Mo_3Cの遍歴電子メタ磁性	
機能構築学分野		
桑田真成	金ナノ粒子配列型近接場光導波路の作製	パナソニック㈱
下川大和	フェロセン誘導体単分子膜の局所酸化還元の誘起と観察	国土交通省
福田直樹	単相Cu-Sn金属間化合物の電池負極特性	サンディスク㈱
江上真人	単分子膜レジストを用いたSiのエッチング加工と金ナノグレーティングの作製	㈱カカクコム

氏名	研究論文題目	就職先
エネルギー社会工学分野		
Jorge E. Gomez Paredes	Assessment of Efficient Lighting Projects in Indian Households Based on Total Energy Requirements and the Rebound Effect	京都大学大学院エネルギー科学研究科（博士課程進学）
遠藤　晋	光触媒による金属イオン還元反応の磁場効果	京都大学大学院エネルギー科学研究科（博士課程進学）
栗原雄太	Mg/MgOのメカニカルミリングがMgの窒化キネティクスに与える影響	信越化学工業㈱
嶋田　匡	SDを用いたセメント産業の二酸化炭素削減のための二国間技術移転シナリオ分析	㈱日立製作所
藤本趙生	自然起源放射性物質の定量的規制影響評価	三菱自動車工業㈱
幸　浩子	発達段階とエネルギー環境教育の枠組考察：小学校4年生と5年生の教育実践と連想検査結果から	京都大学大学院エネルギー科学研究科（博士課程進学）
森　郁子	次世代自動車普及における資源制約	日本写真印刷㈱
材料プロセス科学分野		
内田晋右	逆オパール構造をもつZnO膜の化学浴析出法による作製	㈱日立エンジニアリング・アンド・テック・サービス
西尾峻一	コロイドテンプレートと電析を用いる多孔質アルミニウムの作製とその孔径制御	昭和電工㈱
松本尚人	電析積層膜の熱処理によるCdTe薄膜の作製	コニカミノルタテクノロジーセンター㈱
元波　洸	ジメチルスルホン浴からのAl電析と熱処理を用いる鋼材のアルミナイズ処理	㈱日立エンジニアリング・アンド・テック・サービス
プロセス熱化学分野		
上山　亮	廃アルカリ乾電池の乾式リサイクルプロセス	JFEスチール㈱
位　一平	Li-Fe-P-O系の相平衡と平衡酸素分圧の測定	新日本製鐵㈱
寺澤壮一	Li_2O-Fe_2O_3-P_2O_5三元系の相平衡	新日本製鐵㈱
長尾優志	Li_3PO_4-$FePO_4$擬二元系の相平衡と$FePO_4$の分解反応	丸紅㈱
成子彰規	$LiFePO_4$の標準ギブスエネルギーの測定	住友金属工業㈱

博士後期課程修了者

氏名	研究論文題目	就職先
表面処理工学分野		
韓　東麟	Doping Behavior of Cations in Perovskite-type Oxide Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells	京都大学大学院工学研究科博士研究員
畑田直行	Low-Temperature Synthesis, Thermodynamic Properties, and Electrical Conduction Properties of Lanthanum Phosphates	九州大学稲盛フロンティア研究センター　博士研究員

氏　名	研究論文題目	就職先
プロセス設計学分野 **（現　物質情報工学分野）**		
Abbas Alshehabi	Grazing X-Ray Analysis（斜X線分析）	SBIファーマ㈱
中　江　保　一	X線分光における微小ピークの高感度検出法及び基礎原子過程に関する研究	㈱リガク
マイクロ材料学分野 **（現　ナノ構造学分野）**		
小　濱　和　之	Si-ULSIデバイス用Cu配線の低抵抗化と信頼性向上	(独)産業技術総合研究所博士研究員
量子材料学分野		
高　橋　祐　二	High temperature lattice dynamics of wide-gap compounds from first principles	サンディスク㈱
鈴　木　毅　裕	Simulation of inorganic crystals in aqueous solutions by first principles calculations	㈱ノリタケカンパニーリミテド
構造物性学分野		
長　谷　和　邦	機械構造用非調質鋼の降伏強さ向上に関する研究	JFEスチール㈱（社会人ドクター）
Hamidreza Jafarian	Martensitic Transformation from Ultrafine Grained Meta-stable Austenite in Fe-Ni-C Alloy	Iran University of Science and Technology (Iran)
Ehsan Borhani	Microstructure and Mechanical Property of Heavily Deformed Al-Sc Alloy Having Different Starting Microstructures	Semnan University (Iran)
花　崎　健　一	超微細粒組織を有する純銅細線の力学特性に関する研究	矢崎総業㈱（社会人ドクター）
機能構築学分野		
梁　　正　賢	自己集積化単分子膜の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築	サムスン電子㈱
エネルギー社会工学分野		
Supawan Joonwichien	Magnetic Field Effects on Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Methylene Blue（メチレンブルーの不均一光触媒分解反応における磁場効果）	東北大学
Ndumiso Goodwill Dlamini	The Influence of Agent Choice Mechanisms on Environmental Impact in Technology-Based Systems（技術システムの選択メカニズムとその環境影響）	京都府内企業

博士学位授与者　課程博士

氏　名	研究論文題目	主　査	取得年月日	備　考
表面処理工学分野				
韓　東　麟	Doping Behavior of Cations in Perovskite-type Oxide Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells	田　中　功	平成23年9月26日	
畑　田　直　行	Low-Temperature Synthesis, Thermodynamic Properties, and Electrical Conduction Properties of Lanthanum Phosphates	田　中　功	平成24年3月26日	

氏　　名	研　究　論　文　題　目	主　　査	取得年月日	備　　考
プロセス設計学分野（現　物質情報工学分野）				
Abbas Alshehabi	Grazing X-Ray Analysis（斜X線分析）	河　合　　潤	平成24年３月26日	
中　江　保　一	X線分光における微小ピークの高感度検出法及び基礎原子過程に関する研究	河　合　　潤	平成24年３月26日	
マイクロ材料学分野（現　ナノ構造学分野）				
小　濱　和　之	Si-ULSIデバイス用Cu配線の低抵抗化と信頼性向上	白　井　泰　治	平成24年３月26日	
量子材料学分野				
高　橋　祐　二	High temperature lattice dynamics of wide-gap compounds from first principles	田　中　　功	平成23年９月26日	
鈴　木　毅　裕	Simulation of inorganic crystals in aqueous solutions by first principles calculations	田　中　　功	平成24年３月26日	
構造物性学分野				
長　谷　和　邦	機械構造用非調質鋼の降伏強さ向上に関する研究	辻　　伸　泰	平成23年９月26日	
Hamidreza Jafarian	Martensitic Transformation from Ultrafine Grained Meta-stable Austenite in Fe-Ni-C Alloy	辻　　伸　泰	平成24年１月23日	
Ehsan Borhani	Microstructure and Mechanical Property of Heavily Deformed Al-Sc Alloy Having Different Starting Microstructures	辻　　伸　泰	平成24年１月23日	
花　崎　健　一	超微細粒組織を有する純銅細線の力学特性に関する研究	辻　　伸　泰	平成24年３月26日	
機能構築学分野				
梁　　正　賢	自己集積化単分子膜の微細加工と金ナノ粒子アレイ構築	杉　村　博　之	平成24年３月26日	
エネルギー社会工学分野				
Supawan Joonwichien	Magnetic Field Effects on Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Methylene Blue（メチレンブルーの不均一光触媒分解反応における磁場効果）	石　原　慶　一	平成23年９月26日	
Ndumiso Goodwill Dlamini	The Influence of Agent Choice Mechanisms on Environmental Impact in Technology-Based Systems（技術システムの選択メカニズムとその環境影響）	石　原　慶　一	平成24年１月23日	

博士学位授与者　論文博士

氏　　名	研　究　論　文　題　目	主　　査	取得年月日	備　　考
構造物性学分野				
興　津　貴　隆	FABRICATION OF ULTRAFINE GRAINED STEELS WITHOUT SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND THEIR APPLICATION TO AUTOMOBILE BODYSTRUCTURES	辻　　伸　泰	平成24年３月26日	京都大学大学院工学研究科金属加工学専攻修士課程平成３年３月

水曜会誌卒業年次幹事制について

水曜会では，下記のような付則にもとづき卒業年次幹事を委嘱しております．年次幹事には卒業の年次ごとに金属系，資源系より各１名の年次幹事を定め，各系同年次会員の連絡先の掌握や同年次会員を代表して水曜会運営へのご協力をお願いすることになります．年次幹事にご就任頂く会員の方々には，水曜会の活動をより充実したものとするため，何卒ご協力の程お願いいたします．

水曜会年次幹事に関する付則

（目　　的）

第１条　水曜会の円滑な運営のため年次幹事を定め，水曜会会長は次の任務を依頼する．

1.　同年次会員の連絡先の掌握，

2.　同年次会員を代表して水曜会運営への協力

（定　　員）

第２条　年次幹事を各卒業年次ごとに旧資源系（鉱山）１名，旧金属系（冶金）１名を定めるものとする．

（任　　期）

第３条　任期は２年とし，重任は妨げないものとする．

（委　　嘱）

第４条　年次幹事の選任は，同年次会員の推薦により会長が委嘱するものとする．

この付則は平成15年６月14日より施行する．

逝　去　会　員

水曜会誌24巻４号を発行してからご逝去の連絡を受けた方々です。
謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

平成22年９月25日	小山　昌重	昭18・冶
平成23年10月29日	川島　　亮	昭25・鉱
平成22年８月	阪本　好司	昭31・鉱
平成23年８月６日	長原　正治	昭26・鉱
平成23年10月27日	倉井　真一	昭31・冶
平成24年１月11日	川島　喜一	昭29・冶新制
平成23年11月	中島　　実	昭48・資源
平成23年３月15日	中川健之介	昭27・冶
平成23年６月15日	平岡　英人	昭36・冶
平成23年11月12日	里見　祥明	昭33・冶
平成23年７月11日	本田　信夫	昭23・冶
平成24年３月25日	松永　綽夫	昭28・鉱
平成23年10月３日	吉田　耕生	昭23・冶
平成23年６月26日	東郷　　将	昭13・採鉱
平成23年10月28日	松浦　博三	昭28・鉱
平成23年７月26日	藤谷　　伸	昭56・金
平成24年３月15日	立岡　正雄	昭48・金
平成23年12月23日	渡辺　忠雄	昭40・金
平成24年３月７日	田中　　安	昭19・冶
平成24年２月３日	磯部賢太郎	昭42・金
平成23年９月19日	棚橋　由彦	昭45・資源
平成20年	織田　　隆	昭24・冶
平成23年１月	水口　丈夫	昭38・冶
平成23年８月	永野　一彦	昭45・資源
平成23年９月16日	藤田清比古	昭28・冶旧制
平成24年５月24日	小田嶋　弘	昭17・冶
平成21年９月13日	舟戸　外策	昭23・冶
平成23年11月25日	松本研一郎	昭61・金
平成24年４月29日	田中　　皓	昭42・冶
平成23年10月８日	二川　　清	昭44・金
平成22年９月22日	粟根　司郎	昭22・冶
平成20年10月25日	臼居　保雄	昭28・鉱旧制
平成21年10月15日	松原　啓弐	昭16年3月・採
平成24年２月13日	中林　淳三	昭22・冶
平成23年６月	橋本　忠久	昭24・鉱
平成24年５月８日	明田　善男	昭18・冶
平成24年７月７日	荒木　　一	昭22・冶
平成23年11月22日	臼井　美夫	昭24・鉱

教　室　報　告

教員人事

＜旧資源系＞

平成24年３月31日	辻　　健	助教　転出　九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
平成24年４月１日	柏谷　公希	助教に採用

＜旧金属系＞

平成23年９月29日	岩瀬　正則	教授　逝去
平成24年１月１日	邑瀬　邦明	教授に昇任
平成24年３月31日	落合庄治郎	教授　停年退職
平成24年３月31日	植田　幸富	助教　停年退職
平成24年３月31日	伊藤　和博	准教授　転出　大阪大学接合科学研究所
平成24年３月31日	井上　耕治	講師　転出　東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター
平成24年４月１日	北田　　敦	助教に採用
平成24年５月１日	大石　昌嗣	講師に採用

会 則

改訂（2011年12月５日）

【名 称】

第１条 本会を水曜会と名付ける．

【目 的】

第２条 本会は資源，エネルギー，環境および材料に関する学問，技術並びに経済の発展に寄与し，会員相互の親睦をはかることを目的とする．

【会 員】

第３条 会員を分けて正会員と学生会員とする．

第４条 正会員は以下の各項のいずれかに該当する者とする．

１．別表１に掲げる学科，専攻または講座を卒業あるいは修了した者．

２．別表２に掲げる別表１の学科等の後身である講座または分野において学部教育あるいは大学院教育を受けて卒業あるいは修了した者．

３．前項の講座または分野の教員および元教官並びに元教員．

第５条 学生会員は別表２に掲げるコース，講座または分野に在籍する学部学生とする．

【役 員】

第６条 本会には以下の役員を選出する．任期は１年とし，重任を妨げない．ただし，幹事は２年とし，重任を妨げない．

会 長	１名
副 会 長	若干名
会 計 監 事	２名
編集委員長	１名
幹 事	若干名

第７条 会長は本会を総括し，本会を代表する．会長は役員会の推薦により水曜会総会において承認する．副会長以下の役員は別途に定める細則により会長が指名する．副会長は会長に事故のあった場合，その職務を代行する．会計監事のうち１人は財務の管理，他は会計の監査を行う，編集委員長は別途に定める細則にもとづき会誌の編集を行う．幹事は会誌の編集，広告，名簿，行事およびその他について，会長，副会長，会計監事および編集員長を補佐し，会務を，別途に定める細則にもとづき処理する．

【総 会】

第８条 総会は毎年１回開催する．

【役 員 会】

第９条 役員は，役員会を構成し，本会の重要事項の審議を行う．

【事 業】

第10条 本会は会誌「水曜会誌」および「水曜会名簿」を発行する．

第11条 本会はその他本会の目的を達成するに必要な事業を行う．

【経 費】

第12条 本会の経費は別途に定める会費，寄付金その他の収入により支弁する．

【会則変更】

第13条 本会の会則は役員会の議を経て，総会の議決により変更することができる．

第14条 第13条の規定によらず，別表１，２※および細則は役員会の議決により変更することができる．

【付　則】

１．この会則は平成23年12月５日から施行する．

２．従前の会則による既会員は従前の会則に基づく会員資格を有するものとする．

水曜会講座等一覧（その１：旧学科、旧専攻等）　　2001年現在

学　部	工　学　部	採鉱冶金学科 鉱山学科，資源工学科，冶金学科，属加工学科，金属系学科
大　学　院	工学研究科	鉱山学専攻，冶金学専攻，金属加工学専攻，資源工学専攻 環境地球工学専攻資源循環工学講座

水曜会講座等一覧　　2011年現在

学　部	工　学　部	地球工学科	資源工学コース	全講座・分野
		物理工学科	材料科学コース	全講座・分野
			エネルギー応用工学コース	エネルギー社会工学分野
				材料プロセス科学分野
				プロセス熱化学分野
大学院	工学研究科	社会基盤工学専攻		応用地球物理学分野
				地殻開発工学分野
				計測評価工学分野
		都市社会工学専攻		環境資源システム工学分野
				地殻環境工学講座
		材 料 工 学 専 攻		全講座・分野
	エネルギー科学研究科	エネルギー社会・環境科学専攻		エネルギー社会工学分野
		エネルギー応用工学専攻		資源エネルギーシステム学分野
				資源エネルギープロセス学分野
				ミネラルプロセシング分野
				材料プロセス科学分野
				プロセス熱化学分野
		エネルギー基礎科学専攻		量子エネルギープロセス分野

水曜会会費細則

（2011年12月５日改正）

１．正会員は，年間2,000円の会費を納入する．

２．学生会員は４年間5,000円とし，平成24年度入学生より適用する．平成23年度以前入学生の学生会員は，無料とする．

水曜会誌の企画と投稿のお願い

水曜会誌編集委員会

本委員会では，会員の皆様の近況や展望など幅広い内容記事を紹介する『談話室』を設け，投稿を募っております．『談話室』は，会員各位の意見・情報交換の場としてご利用頂くことを目的としたもので，投稿規定の分類では『各種記事』に相当します．

具体的には，

○第一線で活躍中の会員の幅広い展望・随想
○各企業の研究所の紹介（特殊機器や意外な研究内容など）
○研究についてのトピックス（形式は問わない）
○国際会議や海外出張の紹介・こぼれ話
○種々の分野でご活躍の会員の特異な体験記事
○新教官の自己紹介や抱負など
○水曜会の活動における歴史的こぼれ話

などを企画しております．掲載分には薄謝を進呈いたします．奮ってご投稿下さい．また，他に取り上げるべき企画などご意見がありましたら編集委員会までお知らせ下さい．さらに，投稿規定に従い，論文・講座・総説などにつきましても投稿を随時受け付けております．

次号の発刊に向け，常時，会員の皆様からの投稿をお待ち致しておりますので，奮ってご応募くださるようお願い致します．投稿を予定されて今回，間に合われなかった原稿につきましても，引き続きお待ちしておりますので，どうぞよろしくお願い致します．

本年度から，水曜会Webサイト（http://www.suiyokwai.jp）の充実を目指し，水曜会誌バックナンバーのPDF掲載，記事のWeb投稿の新規開始などを行う予定にしております．今後ともどうぞ宜しくお願い申し上げます．

平成24年度水曜会誌編集委員

委員長　乾　晴行
幹事　市坪　哲（会誌）　水戸義忠（広告）
委員　平藤哲司　杉村博之　山田泰広

平成24年10月25日　印刷　平成24年10月31日　発行
編集兼発行者　酒井　明
印刷者　小林誠造
日本印刷出版株式会社
553-0006　大阪市福島区吉野1丁目2番7号
電話　大阪（6441）6594（代）
FAX　大阪（6443）5815
発行所　京都大学工学部　水曜会
606-8501　京都市左京区吉田本町
京都大学工学部3号館内
電話 (075) 753-5930（月・木曜日）
振替口座　京都 01090-8-26568 水曜会
銀行口座　みずほ銀行出町支店　普通 1242526　水曜会

October 2012

CODEN : SUIYAA
Vol. XXIV, No. 5

Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL
ASSOCIATION
KYOTO

CONTENTS

Retirement Memorial Lectures

Delightful encounter with wonderful people and composites
-Thanks and exciting research experience in 40 years- ……Shojiro OCHIAI …… 567

Memorial Lecture in the Annual Meeting of Suiyokwai

Expectations on materials engineering and science in the era
of resource, environment, and energy crises.……Yoshihiro ADACHI …… 580

Forum

Study of Crack in Rock ……Yoshitaka NARA …… 585

Study on the Effect of Countermeasures or Heaving
of Mountain Tunnels ……Keisuke SHIMAMOTO …… 590

Structures and dynamics of the Earth crust estimated
by remote sensing ……Katsuaki KOIKE …… 594

My works: for understanding and prediction of long-term processes
in geosphere environments. Kouki KASHIWAYA …… 600

Studies on Defect Structure and Nonstoichiometry
of Mixed Conductive Oxides ……Masatsugu OISHI …… 604

Researches I have done at Kyoto University and MIT ……Susumu IMASHUKU …… 608

Calculation of phase stability from first principles thermodynamics
with controlled accuracy ……Atsuto SEKO …… 613

Preparation of Porous Titanium Oxide Monoliths
with Electrical Conductivity ……Atsushi KITADA …… 619

X-ray Photoelectron Spectrometer and Electron Probe Micro Analyzer……Nobuharu SASAKI …… 624

Development of High Temperature Superconducting Wire Using
Rolling-and-Recrystallization-Textured Tape ……Toshiya DOI …… 628

Current Studies in Laboratories …… 633

Suiyokwai Information …… 657

Letter to Editor …… 686

Regulations …… 700

Kyoto University

Japan