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 7 号

目　　次

大会記念講演

鉱物・資源産業における持続可能な発展と企業の社会的責任 ……山本　道晴 …… 805
最近の金属資源開発について ……増田　信行 …… 816

談　話　室

描画で人の心がわかるか？ ……藤原　徹 …… 823
若手研究者，はばたく ……八木　俊介 …… 827
南アフリカ大深度金鉱山における微小破壊観測 ……直井　誠 …… 830
弾性波動論に基づいた山岳トンネルの地震応答について ……保田　尚俊 …… 835
ポーラス電極を用いた金属電析：高い比表面積を本当に活用できているのか ……深見　一弘 …… 838
電極/水溶液界面の電位に依存した構造変化に迫る ……宇都宮　徹 …… 844
融点直下での高温塑性変形を利用した半導体単結晶の
　レンズ成型とその光学的応用 ……森下　浩平 …… 848
磁場を用いた三軸結晶配向制御に関する研究 ……堀井　滋 …… 853
超音波噴霧法による半導体薄膜の作製と光電子デバイスへの応用 ……池之上　卓己 …… 859

研究速報 …… 865

会　　報 …… 890

卒業者名簿 …… 909

会　　則 …… 921

平成 26 年 10 月 31 日発行

京　都　大　学

水　曜　会

平成26年度　水曜会大会　記念写真（平成26年６月14日　京都大学　工学部物理系校舎にて）

平成26年度　水曜会大会　懇親会寄せ書

大会記念講演

鉱物・資源産業における持続可能な発展と企業の社会的責任

山　本　道　晴*

Sustainable Development and Corporate Social Responsibility on Mining and Metals Sectors

by Michiharu YAMAMOTO

1. は　じ　め　に

「持続可能な発展(Sustainable Development)」は，1987年に国際連合のブルントブラント委員会の最終報告「地球の未来を守るために」(Our Common future）の中で提唱された考え方で，「現代の要求を満たしながらも，将来世代がその要求を満たす可能性を脅かさない」と定義されている．我々は，先進国における経済的・物質的な豊かさの維持のみならず，温暖化や生物多様性などの地球環境問題に取り組むと共に，発展途上国の貧困を撲滅し，生活保障することも忘れてはならない．

一方，企業に目を転じてみると，米国では巨大企業であるエンロン・アンダーセンやワールドコムの不正会計事件が発生し，日本企業でも牛肉偽装やリコール隠し，粉飾決算などの不祥事がマスコミをにぎわしている．調和を尊ぶ日本社会においては，古来より企業の社会的責任（CSR：Corporate Social Responsibility）の考えが経験的に会得され，実践されていたはずであるが，企業ばかりでなく様々な組織においても不祥事があとを絶たない．また，2008年にはリーマンショックが勃発し，世界経済に大きな影響を与え，企業のグローバル化，巨大化が進むにつれて企業が社会に与える影響も大きく，企業の社会的責任も重大なものとなっている．

企業が環境的な面だけでなく社会や経済的な面でも大きく影響を及ぼすようになり，社会的責任に対する関心も高まってきており，“持続可能な発展”及び“CSR”は，我々の社会生活に大いに影響を及ぼす重要な課題である．

さて，鉱物・資源産業は，先住民族も含む人権や重金属に起因した環境問題のみならず，資源開発や操業が地域社会の文化や慣習まで影響を及ぼす．そして，21世紀に入って持続可能な発展やCSRについて様々なステークホルダーから厳しい批判に立たされ，事業の存続すら危ぶまれる状況であった．そのため，大手鉱物・資源会社は，鉱物・資源は社会生活を営む上において不可欠であること，持続可能な発展と企業の社会的責任に積極的に取り組み，社会に貢献していることをアピールするため，2001年に国際金属・鉱業評議会（International Council on Mining and Metals：ICMM）を設立し，精力的に活動を展開している．

現在，日本国内で操業している大手の金属鉱山は菱刈鉱山㈱のみとなり，国内での鉱物・資源産業に対する注目度は，レアメタルなどの供給不安，資源枯渇に対する懸念やリサイクル事業以外は，必ずしも高くはない．しかし，経済的，環境的，社会的な面からも地域社会や国さえも影響を及ぼす大手鉱物・資源会社の“持続可能な発展”及び“CSR”に対する取り組みは，世界的に見ても先導しており，先進的でありかつ注目に値するものである．そして，鉄鋼，非鉄，化学，エネルギーなど社会に対して大きな影響を及ぼす産業においても，様々なステークホルダーの期待に応えるためには，CSR活動を活発に推進させることが必要となっている．

そこで，持続可能な発展及びCSRに関する世界的な動き，日本に於けるCSR活動の状況，鉱物・資源産業の現状と課題を整理すると共に，ICMMの組織とその活動，鉱山におけるCSR活動の取り組み事例を紹介する．

*JXエンジニアリング株式会社

2. 鉱山事業から見た持続可能な発展に関する世界の動き

環境問題に人々の目を向けさせたのは，古くは1962年に米国の生物学者であるレイチェル・カーソン（Rachel Louise Carson）が農薬に利用されていたDDTなどの合成化学物質の危険性を取り上げた著書『沈黙の春』（Silent Spring）[1] などがあげられる．また，1960年代の日本では，ばい煙の排出に関する規制（ばい煙規制法）が1962年に制定され，その抜本的な見直しとして大気汚染防止法が1968年に制定されたが，当時の深刻な公害問題は十分に改善されない状況にあり，また環境に対する社会の意識もどちらかというと地域的であり，活動の範囲も限定的であった．

1970年代には，ストックホルムにおいて「かけがえのない地球」をキャッチフレーズに1972年に開催された国際連合人間環境会議にて「人間環境宣言」及び「環境国際行動計画」が採択され，それを実施するための機関として，国際連合環境計画（UNEP：United Nations Environment Programme）がナイロビ（ケニヤ）を本部として設立された．また，同じ年に民間のシンクタンクであるローマクラブが「成長の限界」（Limits to Growth）[2] を報告し，このままの状態で人口増加や環境破壊が続けば，資源の枯渇（当時は，あと20年で石油が枯渇するといわれていた）や大気汚染等の環境悪化によって100年以内に人類の成長は限界に達すると警鐘を鳴らした．そして，破局を回避するためには地球が無限であるということを前提とした従来の経済のあり方を見直し，世界的な均衡を目指す必要があると論じている．「成長の限界」は，その後1992年に「限界を超えて」（Limits to Growth：Beyond The Limits）が発表された．更に，2004年に発表された「成長の限界－人類の選択」（Limits to Growth: The 30-Year Update）では，大型コンピューターを駆使して幾つかの前提条件をもとにしてシミュレーションを行って地球環境や食糧状況等の解析を行い，30年前と比べて地球環境がより深刻な状況になっていると結論付けている．

ここで，1972年以降の地球レベルでの環境問題や持続可能な社会の発展のための世界的な主な取り組みについて，表１にまとめる．1972年から1991年にかけて，世界レベルで環境や地球保全が重要であるとの認識がもたれ，更に持続可能な発展の基本的な概念が謳われ始めた時代と位置付ける．日本の経済は，1962年の原油の輸入自由化をきっかけとしたエネルギー革命による高度成長期から，1973年の第１次オイルショックで一時経済成長率がマイナスになり，更に1979年のイラ

表１　鉱物・資源産業から見た持続可能な発展に関する世界の動き

年	出　来　事
1972年	・国際連合環境計画（UNEP）が設立される．
	・ローマクラブが「成長の限界」（Limits to Growth）を発表し，急速な経済成長が環境にダメージを与え，天然資源の枯渇，環境の悪化を警告する．
1975年	・絶滅のおそれのある野生動植物の種の国際取引に関する条約（ワシントン条約）が採択される．（日本は，1980年に条約締結）
1980年	・国際連合環境計画（UNEP），世界自然保護基金（WWF），国際自然保護連合（IUCN）が共同で「世界環境保全戦略」（World Conservation Strategy）を提出し，地域社会が環境保全に関する権利と開発の利益を必要とすることを提唱する．
1987年	・環境と開発に関する世界委員会が「地球の未来を守るために」を発表し，「持続可能な発展」が中心的概念となる．
1988年	・有害廃棄物の越境移動等の管理に係わる条約（バーゼル条約）が採択される．
1992年	・リオデジャネイロにて「環境と開発に関する国連会議」（地球サミット）が開催される．会議の成果として「環境と開発に関するリオデジャネイロ宣言（リオ宣言）」を発表，具体的な行動原則を定めたアジェンダ21が採択される．
	・気候変動枠組み条約及び生物多様性条約が採択される．
1994年	・有害化学物質の貿易を管理する条約（ロッテルダム条約）が採択される．
1997年	・アムステルダム条約（欧州連合条約；EUの基本原則を定める文書）に「持続可能な発展を目指す」ことが明記される．
1998年	・世界環境経済人評議会の傘下の大手鉱山会社グループが中心となってGlobal Mining Initiative（GMI）を設立し，Mining, Minerals and Sustainable Development（MMSD）報告書をまとめる．
2000年	・21世紀の国際社会の目標として国連ミレニアム宣言が採択される．（Millennium Development Goals（MGDs）；貧困半減等の８つの目標．達成期限は2015年）
2001年	・非鉄金属産業界の環境問題を取り扱う国際機関ICMEを改組し，国際金属・鉱業評議会（ICMM）がロンドンに設立される．
2002年	・持続可能な開発の世界サミットがヨハネスブルグで開催される．
	・ブレア英首相が，採取産業事業透明性イニシアチブ（EITI）を立上げる．
	・トロントにて鉱山の持続可能な発展に関する国際会議が開催され，鉱物・資源産業の持続可能な発展の貢献をアピールする．
2003年	・赤道原則が世界銀行グループの国際金融公社によって発表され，5000万ドル以上の全ての投資にこの原則が適用される．
2006年	・第１回国際化学物質管理会議（ICCM1）で，SAICM（国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ）が合意される．
2008年	・洞爺湖サミットが開催される．
	・気候変動枠組条約の第一約束期間が開始する．（2012年終了）
	・REACH（欧州の新化学品規則）の予備登録が開始される．
2009年	・第15回気候変動枠組条約締約国会議がコペンハーゲンで開催される．
2010年	・オバマ米大統領が金融規制改革法（Dodd-Frank Wall Street Reform and Consumer Protection Act）に署名する．
	・生物多様性サミット（COP 10）が名古屋で開催される．
2012年	・Rio＋20がリオデジャネイロにて開催される．
2013年	・水銀に関する水俣条約が採択される．

ン革命に端を発した第２次石油ショックが勃発した．1980年代前半は，サッチャー英首相及びレーガン米大統領による規制緩和，経済自由化，輸出主導の経済成長によって，環境保護より経済成長に対する要求が高かった．欧米各国が石油危機等で苦しんでいる中で日本は，省エネルギーや経営の合理化努力が功を奏して劇的な経済成長を遂げ，世界の賞賛の的であった．日本の治安は良く，国民は勤勉であり，およそどの国よりも平等な社会を実現し，次々と新たな技術・製品を生み出し続けていた．一方で，自動車・半導体に代表される日本製品の集中豪雨的な輸出に対して，双子の赤字に苦しむアメリカ側からは不満が噴出し，貿易摩擦が発生していた．そして，1985年のプラザ合意から円高によるバブルの時代を迎える．

一方，1984年には，ナイロビ会議（1982年開催）での日本の提案によって国際連合の「環境と開発に関する世界委員会」（WCED：World Commission on Environment and Development，通称「ブルントラント委員会」）が設置され，1987年には“Our Common Future”[3]を発表し，「持続可能な発展」が環境保全の基本な共通理念とされ，それが世界で広く認知された．

1992年にリオデジャネイロにて「環境と開発に関する国連会議」（地球サミット）が開催され，市民団体などの非政府組織（NGO）が参加し，環境問題をはじめとする持続可能な発展に対して世界的に大きな影響を与えた．ところが，世界の鉱物・資源会社は，リオ宣言の理念に対して個別会社毎の対応に留まり，業界全体としての対応が十分でなかった．また，鉱物・資源会社が地域社会で起こした環境や人権等の種々の問題に対しても十分な対応を取ってこなかったため，NPOや地域社会から厳しい批判に晒され，鉱物・資源産業の存続すら危うい状態に立たされるようになってきた．

このような状況において，大手鉱物・資源会社はヨハネスブルグサミット（2002年開催）を意識し，非鉄金属，鉱物資源の分野においても，「持続可能な発展」に向けて環境問題のみならず，経済，社会問題に幅広く対応する必要があるとの認識のもと活動を開始した．

そして，2001年10月に非鉄金属産業界の環境問題を取り扱う国際機関ICME（金属と環境国際評議会）が改組され，ロンドンに「持続可能な発展」の諸問題を取り扱う機関として国際金属・鉱業評議会（ICMM）が設立された．

資源保有国が必ずしも国民の生活が豊かでないという皮肉は，「Resource Curse（資源の呪い）」といわれている．この原因の一つに鉱物資源採掘で得られる膨大な収入が，地域社会に還元されていないことがあげられる．そこで，2002年にブレア英国首相が，持続可能な発展に関する世界首脳会議（WSSD）で採取産業事業透明性イニシアチブ（EITI：Extractive Industry Transparency Initiative）を提唱した．これは，鉱物・資源会社から資源産出国政府，そして政府から地域社会への資金や税金の流れが不透明なために，貧困や格差が解消されない状況に鑑み，資源開発が持続可能な発展の基盤を提供するという考えを広めるためであった．

また，鉱物・資源開発や大型ダム建設などの大規模開発プロジェクトは，周辺地域社会の生活環境に大きな影響を及ぼすため，世界銀行（World Bank）のような多国間開発金融機関などは，1990年代後半までにそれぞれ環境ガイドラインを導入し，大規模プロジェクトの環境・社会リスク管理に取り組んできた．しかし，その一方で民間金融機関による取り組みは決して十分なものではなかったため，CSR，社会的責任投資への注目度が高まるなか，環境NGO等の間では，民間金融機関にも独自の環境社会リスク評価を求める声が高まり，世界銀行グループの国際金融公社（IFC：International Finance Corporation）は，民間の金融機関と連携して赤道原則（Equator Principles）[注1]を策定した．

化学物質の管理と対策については，2002年のヨハネスブルグサミットで採択された実施計画の中で，「2020年までに化学物質が健康や環境への著しい影響を最小とする方法で生産・使用されるようにする」といういわゆる「WSSD 2020年目標」が合意された．その目標を達成するための方策として，2006年に開催された第１回国際化学物質管理会議（ICCM1）で，SAICM（国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ）が合意された．特に，欧州の化学物質管理規制は，リスクアセスメント制度が1993年に導入されたが，予防原則（Precautionary Principle）といわれる有害と考えられる化学物質はリスクアセスメントを待たず，予防的に規制を導入すべきとの考えが強くなってきた．欧州における化学物質管理規制は，増大する廃棄物対策，資源の有効活用，含有有害物質による汚染対策を目的に使用済み電気・電子製品に関するWEEE指令（Waste Electrical and Electronic Equipment．2002年承認），鉛，水銀，カドミウム，六価クロム，臭素系難燃剤（PEDE，PBB）の６物質を使用禁止としたRoHS指　令（Restriction of Hazardous Substances．2002年承認），更に化学物質の生産者・輸入者は，生

注１）赤道原則：開発等に伴う環境負荷を回避・軽減するためにプロジェクトが投資する際に環境社会影響のリスクを評価・管理すべく金融業界が独自に設定した行動原則のこと

産品・輸入品の全化学物質（１トン／年 以上）の，人類・地球環境への影響についての調査・申請・登録を義務けるREACH（Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals．2007年より実施）が法制化され，実施されている．

気候変動については，1992年に気候変動枠組条約が提起され，1995年から毎年１回締結国会議（COP：Conference of the Parties）が開催されている．1997年に第３回締結国会議が京都で開催され，温室効果ガスの削減目標を定める「京都議定書」が採択された．地球温暖化の原因となる二酸化炭素（CO_2），メタン（CH_4），亜酸化窒素（N_2O），ハイドロフルオロカーボン類（HFCs），パーフルオロカーボン類（PFCs），六フッ化硫黄（SF_6）について，1990年を基準に先進国における削減率を各国別に定め，共同で約束期間内に目標値を達成することが定められた．2006年に地球温暖化問題に熱心に取り組んできたアル・ゴア元米国副大統領の講演をドキュメンタリー化した「不都合な真実」が世界に衝撃を与えた．アル・ゴア氏は，2007年に講演や「不都合な真実」での環境の啓発活動が評価され，気候変動に関する政府間パネル（IPCC：Intergovernmental Panel on Climate Change）と共にノーベル平和賞を受賞した．2008年から気候変動枠組み条約の第１約束期間が開始した．その後も，締結国会議は毎年開催されて話題になるが，各国の思惑があり，長期目標に対する実行計画が不明確であり，温室効果ガス削減のシナリオが見えてこない状況である．

生物多様性条約は，①生物多様性の保全，②生物多様性の構成要素の持続可能な利用，②遺伝資源の利用から生ずる利益の公正かつ衡平な配分を目的として気候変動枠組条約と同じ1992年に調印された．その後，日本は2007年に第３次生物多様性国家戦略を策定すると共に2008年には生物多様性基本法を施行し，2010年には，生物多様性に関する国際会議である名古屋サミットの前に，生物多様性基本法に基づく初めての国家戦略となる「生物多様性国家戦略2010」が閣議決定された．

世界の持続可能な発展のため，特に貧困や人権問題を解決するため鉱物・資源産業のみならず様々な産業分野で重要なもうひとつの動きがある．2010年７月にオバマ米国大統領が金融規制改革法（Dodd-Frank Wall Street Reform and Consumer Protection Act）に署名したことである．この法案は，金融システム危機の再発を防ぐことが目的であり，2300頁にも及ぶものであるが，この中に紛争鉱物（Conflict Minerals）に関する記載があることが企業に混乱と大きな影響を与えている．

2012年には，リオデジャネイロにて「国連持続可能な開発会議（Rio＋20）」が開催され，持続可能な開発及び貧困撲滅の文脈における「グリーン経済」および持続可能な開発のための制度枠組みについて議論された．環境悪化に歯止めをかけることが不可欠であるとの共通認識はあるが，それをいかに実行するのかで各国の思惑があり，なかなか枠組みづくりができない状況が危惧される．

3. 日本に於ける企業の社会的責任

日本では，古くからお家を存続させるために，公家や武家のみならず学者や商家の当主が，自らの経験を通して子孫に戒めとして書き残した家訓というものがある．例えば，江戸時代の思想家である石田梅岩は，商いの道を有名な言葉である「売り手よし，買い手よし，世間よし」や「実の商人は，先も立，我も立つことを思うなり」と解りやすく説いた．この思想の底流にCSRに通じる考えを見ることができる．こうした思想は，従業員に対してはじめのうちは繰り返し意識させる教育や啓発活動が必要である．しかし，時間がたてば企業風土とか企業文化というものになり，職場の雰囲気や仕事を通して無意識に遺伝子のように醸成されるものである．

さて，日本の商いに対するこうした思想は，日本人の調和を好む体質と風土や文化にも影響を及ぼしながら経験的に会得され，実践されてきた．更に，戦後復興の途中である1956年には，経済同友会の全国大会で「経営者の社会的責任の自覚と実践」が決議された．その中で「現代の経営者は論理的にも実際的にも単に自己の企業利益のみを追うことは許されず，経済，社会との調和において，生産諸要素を最も有効に結合し，安価かつ良質な商品を生産し，サービスを提供するという立場に立たなくてはならない．そして，このような形の企業経営こそ，まさに近代的というに値するものであり，経営者の社会的責任とはこれを遂行することにほかならぬ．」と謳っている．このように，古くから企業が社会や様々なステークホルダーに対して果たすべき役割を認識して，物造りや事業活動を行ってきたはずである．

ところが，グローバル化と情報革命の結果，企業の価値観や考え方が利益追求のみを目的としてきた感があり，牛肉偽装やリコール隠し，粉飾決算などの様々な不祥事がマスコミをにぎわすようになってきた．このことと，地球環境の悪化に対する懸念から持続可能な発展を要望する世界的な動きの中で，2000年を過ぎる頃からCSR活動は企業が事業活動を進めるうえで重要な課題となってきた．

2003年は「日本のCSR経営元年」[4]とも言われ，多くの企業がCSR経営への転換を決定し，CSR担当組織の設置やCSR担当役員の任命など具体的なCSR経営を開始した．経営者自らが，CSRの本質とその重要性を認識し，志を持ってリーダーシップを発揮し，社会的責任経営を自ら実践すべきであるともいわれ，CSRレポートやサステナビリティーレポートという報告書を作成して，様々なステークホルダーに事業活動の内容をアピールしている．

4．鉱物・資源産業の動き

日本国内での大手の金属鉱山は，2006年３月に豊羽鉱山（亜鉛・インジウム）が閉山となり，住友金属鉱山が保有する菱刈鉱山㈱のみとなった．従って，現在では銅，亜鉛等の産業に不可欠な金属は，原料を海外からの輸入或いは家電製品等からのリサイクルによって賄われている．

図１に，非鉄金属の代表として銅価格の推移を示す．1980年～1990年代の銅価格は，多少の凸凹はあるが1,500～3,000ドル/Tonと低位で比較的安定していた．当時は，金属資源の枯渇を危惧するよりむしろお金さえ払えば原材料を買うことが出来るという楽観的な感覚が大勢を占めていた．ところが，2004年の平均銅価格が2,860ドル/Tonであったのに対して2006年は6,730ドル/Ton，2008年は6,960ドル/Ton，2010年は7,540ドル/Ton，そして2012年は7,950ドル/Tonと2005年を過ぎる頃から銅価格が急激に上昇している．

2006年頃から金属価格が上昇した要因には，BRICs諸国〔ブラジル，ロシア，インド，中国の４カ国〕の経済成長が目覚しく，特に中国の急成長による需要の増大，優良鉱山の減少による鉱石品位の低下などがあげられるが，もう一つの要因として，非鉄メジャーと呼ばれる鉱物・資源の巨大企業は，以下の利益活用戦略を立てて準備を進め，特に2006年頃の金属価格の高騰による潤沢なキャッシュフローをもとにして超大型の企業買収（M&A）を促進してきた．

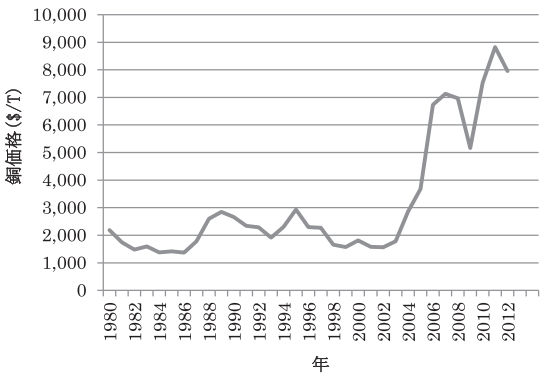


図１　銅価格の推移

① 企業買収
② 鉱山増産計画や新規鉱山の開発
③ 探鉱活動の強化

こうした，鉱物・資源企業が少数の巨大な企業の寡占化によって価格交渉で優位に立ったことも一因である．

そこで，参考までに鉱物・資源企業の2005年頃からの主な合併・企業買収を表２に，世界の大手鉱物・資源会社の実力を見るため，売上高，売上高利益率（純利益/売上高：%）及び探鉱費を表３にまとめる．

表２　非鉄メジャーの企業買収の動き[注２)]

年度	買収者	対象	分野	買収額 百万USドル
2009	Minmetals	OZ Minerals	亜鉛	2,600MAD[注３)]
2007	Freeport McMoran Copper & Gold	Phelps Dodge	銅	25,900
2007	Rio Tinto	Alcan	ｱﾙﾐﾆｳﾑ	38,100
2007	Tata Iron	Corus Group	鉄鋼	12,400
2006	Mittal	Acelor	鉄鋼	40,000
2006	Xstrata	Falconbridge	銅	14,900
2006	CVRD（現 Vale）	INCO	ニッケル	17,500
2006	Russky Alumini	Siberian-Urals Aluminum	ｱﾙﾐﾆｳﾑ	30,000
2005	Barrick Gold	Placer Dome	金	10,400
2005	BHP Billiton	WMC Resource	銅	7,300

注２）引用：JOGMEC，金属資源レポート2008.7
注３）MAD＝百万オーストラリアドル

表３　2011年度の非鉄メジャーの売上高・純利益等の比較
単位：億円

会社名	国	売上高	純利益	売上高利益率(%)	探鉱費
BHP Billiton Ltd.	豪，英	42,238	10,178	24.1	412
Rio Tinto Group	英，豪	48,258	11,459	23.7	475
Anglo American plc.	英	26,343	5,235	19.9	109
Vale S.A.	ブラジル	37,184	13,811	37.1	291
Xstrata plc.	スイス	24,399	3,750	15.4	135
Freeport McMoran Copper & Gold Inc.	米国	15,186	3,418	22.5	114
CODELCO	チリ	12,853	1,501	11.7	29
MMC Norsk Nickel	ロシア	10,220	2,638	25.8	15
Antofagasta plc.	英(チリ)	3,662	842	23.0	79
Aluminum Corporation of China	中国	14,616	117	0.8	?
China Minmetals Corporation	中国	30,709	777	2.5	?

注４）１ドル＝80円換算，豪＝オーストラリア，英＝英国，英（チリ）＝事業はチリ
注５）JOGMEC，平成23年　資源メジャー・金属部門の動向調査2011参照

鉱物・資源企業の大型企業買収は，2000年にはAlcan（米，アルミ世界３位）がAlusuisse（スイス）を4,400百万ドルで買収したのをはじめ109件の合併・買収劇があった．2001年には，オーストラリアのBHP（Broken Hill Proprietary Company Limited）と英国のBilliton（Anglo-Dutch Billiton plc）が合併してBHP Billiton（BHP Billiton Limited & Plc）となった．巨大な鉱物・資源会社は，各社の得意分野を企業買収や鉱山開発等によって強化すると共に，ノンコア事業は売却したり，切り離すという集中と選択によって，更に巨大化していった．2005年頃から１兆円を超える企業買収がいくつか見られるようになった．2008年にBHP BillitonがRio Tintoに対して敵対的買収（総額760億USドル）を提案したが失敗に終わった．この時のBHP BillitonのRio Tinto買収目的の１つは，鉄鋼石で世界３位（BHP Billiton）と２位（Rio Tinto）の企業統合による鉄鉱石事業の市場支配力の強化であった．また，中国の大手鉱物・資源会社であるMinmetalsもオーストラリアのOZ Mineralsを買収した．

非鉄メジャー（中国の大手鉱物･資源会社を除く）は，売上高利益率が20％を超え，また採鉱費に100億円を超える多額の投資をしているところが多い．金属鉱山事業を続ける理由は，地域社会との関係や環境をはじめとした様々な課題を抱えて，場合によっては大きなリスクを背負うことがあるものの，金属事業の利潤の多くが川上の資源採掘・採取の部分にあるためである．一方で，鉱物・資源産業の使命は現代生活に不可欠な鉱物資源を安定的に確保して川下の産業に供給することであり，そのことが社会的責任である．そこで，世界各地で今までに鉱物・資源会社と地域社会との間で生じた様々な問題例を通して，鉱物・資源産業の社会的責任に係る取り組みを紹介する．

5. 鉱物・資源産業の社会的責任の問題事例

1992年に開催された地球サミットによって，持続可能な発展に関する関心が高まり，国際的な非政府組織（NGO）の活動も活発になってきた．こうしたNGOや非営利組織（NPO）は，鉱山・資源・エネルギー関連のプロジェクトが実行される際に，環境汚染による地域社会の健康被害を防ぐこと，自然環境と生態系の保護・改善すること，更にそれらの産業で働く人々や先住民族，地域社会の人々の人権を保護することなどを目的として活動を進めてきた．具体的には，鉱山企業への専用サイトを介して抗議メール発信するキャンペーンを実施したり，独自に鉱山の状況を調査して報告書を公開したり，問題のあるところからの不買キャンペーンを呼びかけたり，様々な抗議活動を展開している．

2004年には，NPOが報告書「Dirty Metals～鉱業・地域社会と環境」[5, 6]を作成して，「No Dirty Gold」（金鉱山周辺の地域社会の環境や生活，労働者を犠牲にして生産された金を宝石業者等が取引しない運動）のキャンペーンを宝飾業界に対して始めた．同キャンペーンでは，米国内の貴金属や宝石などの関連企業に金採掘に対する責任をさらに負うために，金に関する下記規定（Golden Rules）の内容にコミットするよう要請し，クリスマスやバレンタインデイに消費者に訴えている．また，宝石のリングに使用されている金の使用量は，金生産量全体の約８割とも言われており，１トロイオンスの金を生産するのに約76トンの尾鉱（金属を回収した後の，破砕された鉱石の屑）が発生し，有害物質である砒素の全米での総排出量の96％が，金鉱山の操業によって発生するなど報告されている．

【Golden Rulesの原則】
- 国際条約と法律に基づく基本的人権を尊重
- 影響のある地域への情報開示，事前承諾及び十分な説明（FPIC：Free, Prior, and Informed Consent）をした上での自発的意思に基づく同意
- 安全労働環境を確保及び労働者の権利と労働基準を尊重
- 武装または軍事紛争地域における操業の禁止
- 先住民族に対する居住土地からの強制立ち退き禁止
- 海，河川，湖などへの坑廃水及び廃棄物の投棄禁止
- 自然保護区域や壊れやすい生態系の破壊や保護が必要とされる地区でプロジェクト禁止
- 閉山に関するあらゆる費用の負担
- プロジェクトの社会的･環境的影響に関する情報を十分に開示
- 以上の点に関し，他に属さない第三者により検証

また，NPOのグループは，報告書「Golden Rules～責任のある鉱山に対する事例を作る」[7, 8]を作成し，飲料水の汚染や生態系破壊などの環境破壊，地域社会や従業員の生活，健康や人権を脅かした15の事例を紹介している．指摘された鉱山会社からは，この報告書の記載内容は古く，誤りも多いとの批判もあった．しかし，2008年頃に電子業界の一部の企業から社会的問題（環境問題，地域社会との摩擦，強制労働，搾取等）を引き起こしている６種（銅，金，錫，アルミ，コバルト，パラジウム）金属の特定鉱山からの購買有無の調査と，購入しないことに協力することを製錬各社に要請してきた．このように，鉱物・資源産業は，採鉱

や鉱山操業を行う際に環境や住民に与える影響は大きく，場合によっては大きなリスクを背負うことになり，社会的問題のある鉱山にはNPO等から厳しい批判に晒されるため，事業の存在すら脅かされる状態に危機感を感じている．従って，鉱物・資源産業は，生活に必要な素材を供給して持続可能な発展に不可欠な存在で寄与していると共に，様々な社会貢献などの活動を精力的にしていることをアピールしている．そこで，採鉱・鉱山操業におけるリスクのケーススタディーとして，パプア・ニューギニアのOK Tedi鉱山に係る事例を紹介する[5]．

【OK Tedi鉱山（銅および金）の事例】

1984年，BHP Billiton社（58％株式保有，以下“BHP”と称す）を中心にとしたグループが，パプア・ニューギニアでOK Tedi銅鉱山（年間1300万トン程度採鉱）の操業を開始した．当初は，鉱山に隣接するFly川を保護するためにダム建設を予定していたが，初期工事で土砂崩れが発生した．そのため，BHPはパプア・ニューギニア政府にダムを設置しないことを働きかけ，政府はダム設置がない中での操業を認め，一部の排水，土砂を川に流すことを了承した．その結果，操業開始以来から毎年多量の鉱山廃水や尾鉱（採鉱の際に発生する不要な石）約4000万トンが川に放流された．このことにより，川の生態系は破壊され，下流120の村落，約５万人への被害が発生したので，川の近くに住む先住民族がBHP社を訴訟した．

1996年には，和解が成立し，BHP社は先住民族に対し2,860万ドルを支払うことに合意した．BHP社のCharles Chip Goodyear会長（CEO）は，2004年夏にメルボルンで開催されたシンポジウムで，「OK Tedi鉱山ついて，もし現在のBHP社の憲章が当時に制定されていたなら，OK Tediの開発はあのような形で行われなかったであろう．健康，安全，環境，持続可能な発展の領域で問題ある企業は，将来的に新たな開発を進めるにあたって，必要な許可を獲得できず，コミュニティーの支持も得られないだろう」とコメントした．

6.　ICMM[注6]（国際金属・鉱業評議会）

鉱物・資源会社といっても規模は大小さまざまであり，その大半は中小規模鉱山である．ICMMの22（2012年当時）の会員企業は，この中でも有数の大手鉱物・資源会社であり，保有している鉱山も大規模なものが多いため，地域社会にも大きな影響を与える．ここで取り上げるのは，そうした大手鉱物･資源会社のグループであることをお断りする．

ICMMは，2001年に設立されて以来，22の大手鉱物･資源会社及び34の地域や各国の鉱業協会，銅やニッケルなどの商品別組合が会員となり，持続可能な発展の推進や，企業の社会的責任に対する取り組みにリーダーシップを発揮している．会員企業に関連している従業員や協力社員の数は250万人以上で，約800の鉱山・事業所でビジネスを展開している．

（1）　ICMM設立の目的

業界をリードする企業が共同で社会全体と協力し，持続可能な発展に対する鉱業，鉱物，金属の社会に対する貢献を強化することが使命であり，環境的側面のみならず，経済や地域社会を含む諸問題を会員企業，関連商品団体等の代表と協議し，推進することがICMM設立の目的である．そして，以下に示すICMMの10基本原則の下に鉱物・資源産業の会員企業トップが定期的に会合を持ち，ICMMの活動を主導しているところが特徴である．

【ICMMの10基本原則】（2003年5月制定）

1．倫理的企業活動と健全な企業統治を実践し，維持します．
2．企業の意思決定過程において「持続可能な開発」の理念を堅持します．
3．従業員や事業活動の影響を受ける人々との関わりにおいては，基本的人権を守り，彼らの文化，習慣，価値観に敬意を払います．
4．根拠のあるデータと健全な科学手法に基づいたリスク管理戦略を導入し，実行します．
5．労働安全衛生成績の継続的改善に努めます．
6．環境パフォーマンスの継続的な改善を追及していきます．
7．生物多様性の維持と土地用途計画への統合的取り組みに貢献します．
8．責任ある製品設計，使用，再利用，リサイクル，廃棄が行えるよう奨励し，推進します．
9．事業を営む地域の社会，経済，制度の発展に貢献します．
10．ステークホルダーと効果的かつオープンな方法でかかわり，意思疎通を図り，第３者保証を考慮した報告制度により情報提供を行います．

（2）　ICMMの組織

ICMMは，鉱物・資源分野での幅広い組織とするため，正規の企業会員（企業のCEOが代表）の他に，

注６）ICMMの詳細については，
http://www.icmm.com/ を参照．

各国，地域，関連商品団体の代表を会員とする団体会員がある．但し，団体会員には議決権がない．企業会員は2012年では22社であり，日本からはJX日鉱日石金属，住友金属鉱山及び三菱マテリアルが企業会員，日本鉱業協会は団体会員である．2012年のICMM Chairman（会長）は，Marius Kloppers氏（BHP Billitonの President & CEO），President（理事長）はR. Anthony Hodge博士であった．

ICMMの組織は，理事会（Council），幹事会（Executive Working Group）及び事業部会（Task Force）の3階層と地域別，商品別組合の会（Associations Co-ordination Group）からなっている．

・理事会（Council）は，ICMMの長期戦略，高レベルの政策の決定，声明文や予算の承認など活動の根幹となる事項を審議し，意思決定する最高機関であり，理事会がICMM活動を主導している．理事会メンバーは，会員企業の各社からトップ（CEO或いはそれと同等のSenior Executiveからなり，代理出席は基本的に不可）1名，地域別団体及び商品別組合の団体会員の代表各1名，幹事会の議長及びICMMから代表の理事長が出席して，年2回開催される．また，理事会には世界銀行の総裁や採取産業事業透明性イニシアチブの理事長などの要人も適宜招待される．
・幹事会（Executive Working Group）は，理事会に報告，審議してもらうための案件について議論して，調整する機関であり，具体的には予算の審議を行ったり，長期戦略の策定や，事業部会やその他ICMMの活動計画の審議，並びに進捗状況の評価，更に特に話題になっている案件等について検討する．幹事会のメンバーは，会員企業の各社から部門長・部長クラスが1名，各作業部会の部会長1名，地域別団体及び商品別組合の代表が出席して，年3回開催される．
・作業部会（Task Force）は，後述するように7分野に分かれており，個別プロジェクトについて意見交換や進め方等を検討する．声明文の素案を作成したり，ガイドラインやその他個別プロジェクトの活動をまとめた報告書の評価，勉強会や会議の開催などを企画したりしている．ICMMからプログラム担当者が事務局として取りまとめを行っている．各々のプロジェクトは専門性が高いため，会員企業や地域別，商品別団体の担当者の中でその分野の専門家や特に興味のある人が出席することが出来る．年2回の定期会合の他にテレビ会議やメールによる意見交換，勉強会などを適宜行って，プロジェクトの進捗確認や情報交換を行っている．
・地域別，商品別組合の会（Associations Co-ordination Group）は，各国の鉱業協会や銅やニッケルなどの金属組合の会員がICMMの作業部会や幹事会で討論されている内容について情報交換したり，提案したりするための議論を行っている．年2回の定期会議の他に適宜情報交換を行っている．

ICMMの会員企業の入会条件として，(1)ICMMの10基本原則に則って事業活動を行なう，(2)GRI[注7]及びGRI金属・鉱山業補足文書に準拠し，アプリケーションレベル“A+”の報告書を作成し，(3)第三者の機関よる認証を受けて基本原則を実行していることを認めてもらうことが定められている．

また，ICMMは，気候変動に関する方針や鉱業と先住民族，水銀のリスク管理，鉱業収益の透明性などの持続可能な発展のための重要な課題に対してICMMの理事会で承認された声明文を発表しているが，会員企業は声明文に誓約しており，これらの声明文に対する実行も第三者に認証してもらうことも義務付けられている．

(3)　ICMMの活動内容

ICMMが活動するプログラムは，7項目に分類できる．各プログラムの主な取り組みを以下に示す．

1）報告と保証に係るプログラム

GRI金属鉱山業補足文書の策定や改定にあたって，ICMMの事務局員が参画して意見を述べて支援をすると共に，第三者の機関による保証を得るためのガイドラインを作成したり，会員企業が持続可能な発展に対するパフォーマンスを社会に信頼できるようにアピールする方策を検討している．その他に，下記のようなガイドライン等に関する意見を関係機関に提出している．

・GRIガイドラインのレビュ，保証（Assurance）方法の検討
・「持続可能な社会と環境に関する国際金融公社（IFC）の政策と実施基準」の内容に関するコメ

注7）GRI（Global Reporting Initiative）:「持続可能性報告書」のガイドラインを開発し普及させることを目的に米国のCERES（Coalition for Environmentally Responsible Economies）と国連環境計画（UNEP）が合同で1997年に設立した任意団体．持続可能な発展の世界的なガイドラインで，様々な質問に答えることでA，B，Cと3ランク分けされ，更に第三者認証を取得したレポートには“+”が付与される．

ント作成
・採取産業事業透明性イニシアチブへの支援と情報交換

2）気候変動プログラム

鉱物・資源を採取して鉱石を運搬して濃度の高い精鉱にするには，多量のエネルギーを消費し，二酸化炭素を含む温室効果ガス（GHG）の排出量が多大であるとの認識を一般市民や規制当局に持たれている．実際の鉱業による GHG 排出量は，世界全体の排出量の1.8％（284 億 tCO_2 の内の５億 tCO_2）であり，石油採掘・精製（世界全体の排出量の 6.8％），化学製品生産（4.8％），セメント（3.8％），鉄鋼生産（3.2％）より低い．このことを，政府や社会に理解してもらうことが重点課題である．そこで，気候変動に関する ICMM の声明文を公表すると共に，以下の取り組みを実施している．

・気候変動について各国の政策･戦略調査，会員企業の気候変動に関する取組まとめ
・気候変動枠組条約締結国会議等の国際会議で活動状況のアピール

3）社会経済的貢献プログラム

鉱山と地域社会に係る様々な問題に対して理解を得るためには，国や地域の情勢を理解すると共に，今まで会員企業が地域社会に対してどのように貢献してきたかをアピールすることが課題である．従って，チリやペルーなどの政治・経済情勢に関する調査報告や天然資源に恵まれた国が逆に経済発展が遅れる傾向にあるいわゆる「資源の呪い」や鉱山に係る税金に関する調査報告，更には地域貢献に関する事例報告など以下の事項に関して活動している．

・地域におけるステークホルダー（先住民族等）とのコミュニケーション（世界銀行との共同作業），紛争解決，緊急事態の事例研究など調査報告
・資源ナショナリズムに関する対応策を協議
・貧困問題や「資源の呪い」に対する調査報告

4）環境に係るプログラム

鉱業は，生物多様性や生態系に大きな影響を及ぼすと共に，多量の水と土地を使用する．水については，世界的にみると特に飲料水が不足しており，その処理を誤ると地域社会に悪影響をもたらすため，鉱山業を営む上において重要な課題である．更に，操業の後には必ず閉山があり，後処理も重要な課題である．また，土地利用計画など以下のように環境保護団体等との共同作業等によってこれらの課題に取り組んでいる．

・IUCN（国際自然保護連合）と共同作業で土地利用計画，生物多様性保護，鉱山事業の問題に総合的な取り組み実施
・水処理及びその管理に関する事例報告
・環境に支払われるコストのアンバランスを改善し，効果的な財政保証の手段を検討

5）健康・安全に係るプログラム

鉱業は，例えば2010年にチリのサンホセ鉱山で発生した坑道の崩落事故のように大規模な落盤事故，爆発事故などが発生する恐れがあり，発生すると大災害につながり新聞をにぎわす．また，死亡災害で多いのが積載量 320 トンという巨大トラックと坑内移動のための普通自動車の衝突やヘリコプターの墜落など動く道具に係る災害である．従って，鉱物・資源会社は，従業員や地域社会に対する健康・衛生も含めて健康・安全に対して最も重要な課題に一つとして課題に取り組んでいる．

・職場の健康と安全に関し，Good practice の事例研究及び報告システムの開発
・安全衛生関連の国際会議の計画･立案･実施（2012年に第２回安全衛生国際会議をサンチアゴ（チリ）で開催）
・航空安全（輸送関連の課題）や疲労に係わる課題について意見交換と会議開催

6）マテアリアル・スチュアードシッププログラム

マテアリアル・スチュアードシップとは，資源の価値を最大限利用し，人や環境への影響を最小化するように製造はもとより，製品設計や製品供給・使用・廃棄までの素材の流れ全体を管理するという概念である．

地下から掘り出される鉱石には，様々な天然物質が含まれており，その中には砒素や水銀などの有害物質が存在している．従って，金属に関する環境や人体に影響を及ぼすリスクに関する科学的な調査報告や，社会が鉱物・金属に関する有害性を危惧しているため，様々な規制や条約を検討している．そして，それらの会議や IT や自動車関など異業種との円卓会議を開催して情報交換し，ICMM の内部で対応を検討したり，更には資源の価値を最大限に利用するためのガイドラインを作成している．具体的な活動内容を以下に示す．

・ライフサイクル分析，リスク評価と製品管理，リサイクル問題などに対する調査報告書作成
・欧州の化学物質管理（REACH，SAICM，水銀）に関する対応と円卓会議等を開催
・責任ある鉱石･素材の供給（紛争鉱物，鉱石･精鉱の輸送に関する問題）について異業種との円卓会

議開催，意見を集約して関係機関と協議

7）広報に係るプログラム

ICMM の活動状況や会員企業のトップの考え等を社会に伝える役割を担当しており，ICMM の中核的なサービスを行っている．各プログラムの紹介や ICMM が作成した事例報告や調査報告，ガイドライン等が閲覧できる．また，アニュアルレポートを発行して活動状況を報告している．

・ICMM のウエブサイト管理やアニュアルレポートの作成
・グッド・プラクティスの事例報告，ガイドラインや声明文の公表
・国際会議等での ICMM 取り組みの紹介

この他に，ICMM の会長がブレーンストーミングや勉強会を開催して，将来の鉱物・資源産業のあるべき姿や ICMM の中期計画，長期戦略を立案している．そして，社会から鉱物・資源産業の評価を回復し，向上すべく，持続可能な発展の諸課題に積極的に取り組み，この分野に関する最新の情報を収集して貢献している．

7.　鉱山操業における社会的責任の取り組み事例

鉱山操業は，地域社会の理解が得られてはじめてできるものである．鉱山が操業を始めると，数千人の労働が必要になるので，地域社会にはもちろん雇用の創出は期待できて経済的な面では潤うであろう．しかし，海外の鉱山付近の地域社会は，先住民族が独自の習慣で生活していたり，地域社会も貧しいながらも昔ながらの生活を享受しているところが多いので，外部からも多くの人が流入するばかりでなくトラックや輸送貨物が入り込んでくると，昔からの村や町のカルチャーが変化することが懸念される．前述した事例でもわかるように住民に影響を与えるような環境変化も懸念される．そこで，実際にチリで操業している銅鉱山を訪問し，社会的貢献に関する活動事例を CSR 担当者から聞くことが出来たので紹介することにする．

その鉱山は，チリの首都サンチアゴの北約 200 km の第４州（コキンボ州，人口約70万人）に位置し，1997年から建設を開始し，2000年に開山して操業している．銅精鉱を年間 95.2 万トン（銅量換算で 32.3 万トン/年，2009年実績）及び副産物としてモリブデン精鉱を生産し，2008年は売上高約23億ドル，当期利益約10億ドルと高収益をあげている．2000年に開山してから第４州の貧困率が改善したといわれており，鉱山における地域社会に対する経済面での影響は大きいことがわかる．採掘され高濃度に精鉱された鉱石は，標高約3600 m（富士山の高さ程度）の鉱山から精鉱積出港まで 100 km のパイプラインでつないで輸送している．

(1)　精鉱積出港における社会貢献活動

精鉱積出港（写真１）は，1998年に操業を開始した．そのあたりは当時，少数の漁業関係者が近くに住んでいたが，精鉱積出港ができると海が汚れるとか生活習慣が変わることを懸念して抵抗が大きかった．10年の粘り強い CSR 活動によって，ようやく地域社会からも理解が得られるようになった．現在でも，鉱石積出港の責任者は，地域社会と良好な関係を保つことに多くの時間が割かれている．具体的な CSR 活動としては，子供のための学校や仕事を得るための訓練センターを設置など職業や教育などの機会を地域社会に提供することの他に，スポーツイベントや，パーティの開催，家族の工場見学会等を催すなどの社会貢献を行なうことである．

鉱石積出港付近の景観の美しいところには，銅の生産工程や用途，鉱山の操業に関する様々な情報を提供する鉱山記念館があり，中学生などが３年間で14万人も来場している．その付近の景観(写真２)が美しかったのは，水鳥（ラグーン）が生息しており，操業当時

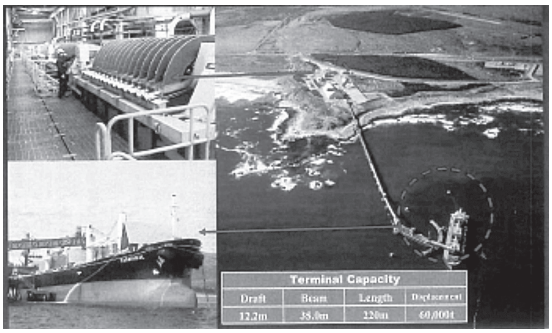


写真１　精鉱積出港

写真２　精鉱積出港付近の景色

はゴミだらけの汚い海岸であったが，水鳥の保護が政府からの環境影響評価に合格する条件であったので，80ヘクタールもの広大な土地の植林及び清掃を行って，生物多様性の維持に貢献している．

(2)　鉱山における社会貢献活動

鉱山周辺20 km付近まではほとんど民家がないので，鉱山のCSR担当は操業している鉱山と精鉱積出港の中間地点に事務所を構えて，10名で貢献活動の企画及び活動をアピールするための報告書の作成をしている．鉱山周辺には，250ものコミュニティー（700～1500人が生活している集落）を２回/年訪問して，地域社会とのコミュニケーションを図っている．

写真３は，貢献活動の一環として，家具製造の講習会を開催しているところであり，このような地域住民に技能を習得させて間接的に経済支援を行ったり，幼稚園児のための施設建設を支援したり，医療所の薬品や設備援助をしたりしている．毎年コミュニティーから，そのようなプロジェクト案件を提出させて，コンペを行い，住民投票で10件程度の案件を選抜する．プロジェクト１件の予算は，約200～300万円である．CSR担当者から，「これだけ様々な貢献活動を精力的に行っていても，事故やミスを犯したりすると，一瞬にして地域社会の信頼が揺らぐ」という話は印象的であった．

その他の鉱山も訪問し，南米で盛んなサッカー競技場の建設や家庭に問題のある子供のケアをする施設の建設やスラム外に生活している人の持家を支援するプログラムなど，鉱山会社は様々な社会貢献に取り組んでいるのを見学した．

写真３　家具製造の講習会風景

ま　と　め

(1)　地球環境や貧困が世界的に注目されるようになり，国内では企業不祥事に対する関心の高まりから，持続可能な発展とCSRを意識した事業活動が重要である．

(2)　鉱物・資源会社は，経済・環境・社会面で地域社会や国に対しても大きな影響を持ち，事業の存続を図るためには持続可能な発展に向けた取り組みやCSR活動を推進することが必要である．

(3)　鉱山会社のCSRの取り組みを紹介．CSR担当者の意見として，CSR活動を積極的に推進し，社会貢献をしていても，大きなミスを犯すと一瞬で地域社会の信頼が揺らぐ．

参　考　文　献

1)　レイチェル・カーソン(著)，青山築一(訳)：沈黙の春（新潮文庫）
2)　ドネラ H. メドウズ他(著)，大木佐武郎(監訳)：成長の限界（ダイアモンド社），ドネラH.メドウズ他(著)，茅陽一(監訳)：限界を超えて（ダイアモンド社），ドネラ H. メドウズ他(著)，枝廣淳子(訳)：成長の限界－人類の選択（ダイアモンド社）
3)　大来佐武郎監修：地球の未来を守るために，福武書店（1987）
4)　河村雅彦：ニッセイ基礎研 REPORT 2003年７月号，PP1
5)　独立行政法人石油天然ガス･金属鉱物資源機構：平成17年度事業報告書　第16号「鉱業の持続可能な開発に係るステークホルダーの動向調査」，(2008)
6)　Earthworks and Oxfam America : Dirty Metals Mining, Communication and the Environment, (2004)
7)　Earthworks and Oxfam America : Golden Rules Making the case for Responsible Mining, (2007)
8)　独立行政法人石油天然ガス･金属鉱物資源機構：金属資源レポート「No Dirty Goldキャンペーンと鉱業分野における環境・社会面での基準・認証制度の発展」，(2011. 11)，PP109-119

大会記念講演

最近の金属資源開発について

増　田　信　行*

Recent Trend of Metal Resources Production and Development

by Nobuyuki MASUDA

1. はじめに

2000年代に入ってエネルギー価格と同様に金属資源価格の上昇が始まった．一時，リーマンショックによる急激な価格下落を経験したものの，現状でも1990年代以前の価格水準とは比較にならないほどの高水準で推移している．金属の大半について，今後当分の間は高値水準で推移するとする見方が大勢である．我が国の鉱山製錬企業や商社を含む資源業界は中国など新興国による急激な消費増の動きと資源価格の高騰に翻弄されながらも海外投資に積極的に取り組み，銅資源においてはチリなどでの鉱山開発投資が着実に実りつつあるのが現状である．ごく最近の例ではチリのCaserones銅鉱山が生産を開始し，日本から安倍首相も出席した開山式が現地で開催されている．

本講演では特に金属資源の中でも市場規模，鉱山規模とも大きい銅資源を中心に世界の最近の鉱山開発の動向に注目した．

2. 世界の銅生産ー鉱山と企業

図1は2003年を1.0とした主な金属価格の推移である．2008年のリーマンショックの後の価格の落ち込みがあるものの最近の価格は2003年と比べ銅，金，銀，鉛などでは4～5倍にもなる．2000年以前の銅価格の低迷，すなわち1600 US$/ton～2000 US$/ton程度で推移していた価格とは大きく異なる状況となった．

銅生産の動向を示したのが図2である．これを見ると90年代以降の20年間で銅生産量はおおむね倍に増加している．増加率でみると90年代が年率にして約4.9%，2000年代で2.0%となり，2000年代と比較して90年代の供給の伸び率は大きい．世界の経済成長率（GDPの伸び率）は90年代は年率平均3.2%，2000年代は平均5.5%であることから，銅供給とのアンバランスが2000年代以降に始まっていることがうかがえる．量的にも90年代は10年で約590万トン増加したのに比べて，2000年代は2011年までの11年間で380万ト

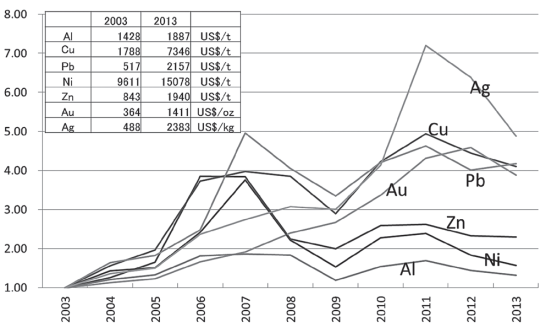


図1　主な金属価格の推移（2013年＝1.0）[1)]

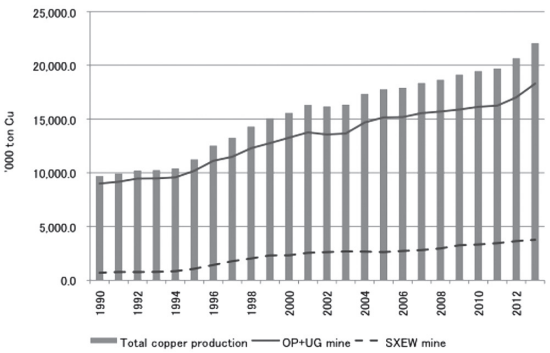


図2　世界の銅生産推移[1)]

*秋田大学　国際資源学教育研究センター　教授

ンの増加である．

すなわち銅供給はこの20数年間を見れば経済成長に合わせ順次増加してきているが，2000年代に入ってからの供給の増加率が経済成長に比べ比較的低かったことが大幅な価格上昇に繋がっているともいえよう．

表１は銅金属生産量で見た世界の銅鉱山の順位の上位15位まで示したものである．大規模銅鉱山はほとんどがチリに存在することとチリの国営鉱山 CODELCO やイランの国営鉱山 Nicico の他いくつかの鉱山以外，大半の大規模鉱山に日本企業が資本参加していることは注目に値する．

一方，世界の鉱山企業のランキングを示したものが表２である．企業毎の鉱産物の累計生産額の大きい企業から15社を抽出したものである．銅以外の金属なども生産額に含まれるが，銅生産額を取り出してみると，これらの15社により世界の銅の約半分が生産されている．これが資源の寡占化といわれる状況であり，その中に我が国企業名は見当たらない．世界の資源開発に

表１　世界の銅鉱山（銅生産量上位15鉱山）[2)]

2013順位	鉱山名	国	採掘法 露天OP 坑内UG	会社名	開山年	銅生産量 2013年 (kt)
1	Escondida Copper Mine	Chile	OP	BHP Billiton, Rio Tinto Group, **Mitsubishi, JX Nippon Mining, Mitsubishi Materials**	1990	886.2
9	Escondida Copper (SX-EW) Mine	Chile	OP	BHP Billiton, Rio Tinto Group, **Mitsubishi, JX Nippon Mining, Mitsub Materials**	1998	305.3
2	El Teniente Copper Mine	Chile	UG	Codelco		436.0
3	Antamina Copper/Zinc Mine	Peru	OP	BHP Billiton, Glencore Xstrata, Teck, **Mitsubishi**	2001	426.6
4	Collahuasi Copper Mine	Chile	OP	Anglo American, Glencore Xstrata, **Mitsui, JX Nippon Mining**	1998	416.1
5	Los Pelambres (OP) Copper Mine	Chile	OP	Antofagasta, **JX Nippon Mining, Mitsubishi Materials, Marubeni, etc.**	2000	405.3
6	Grasberg/Ertsberg Copper/Gold Mine	Indonesia	OP,UG	FCX	1980	396.6
7	Radomiro Tomic Copper (SX-EW) Mine	Chile	OP	Codelco	1998	390.0
8	Los Bronces Copper Mine	Chile	OP	Anglo American, Codelco, **Mitsubishi**	1925	378.0
10	Morenci Copper (SX-EW) Mine	USA	OP	FCX, **Sumitomo Corp**	1987	270.0
11	Chuquicamata Copper Mine	Chile	OP	Codelco	1910	260.0
12	Sar-Cheshmeh Copper Mine	Iran	OP	Nicico	1974	250.0
13	Andina Copper Mine	Chile	OP,UG	Codelco	1970	230.0
14	Cerro Verde Copper Mine	Peru	OP	FCX, **SMM**, Buenaventura	1977	212.0
15	Bingham Canyon Copper Mine	USA	OP	Rio Tinto Group	1906	211.0
				Total 15 mines		5,473.1

表２　世界の金属鉱山企業（鉱産物累計金額順）[2)]

2012年順位	会社名	国	全鉱産物シェア 2012年 (%)	累積シェア 2012 (%)	主要金属	銅シェア 2012（%）	銅の累積シェア
1	Vale SA	Brazil	7.702	7.70	Fe	1.56	1.56
2	BHP Billiton Group	Australia	5.737	13.44	Fe	6.95	8.51
3	Rio Tinto Group	UK	5.316	18.76	Fe	3.45	11.96
4	Anglo American Plc	UK	2.366	21.12	Fe	2.74	14.70
5	Barrick Gold Corp	Canada	2.067	23.19	Au	1.30	16.00
6	Corporacion Nacional del Cobre (Codelco)	Chile	1.880	25.07	Cu	10.91	26.91
7	Freeport-McMoran Copper & Gold Inc	USA	1.761	26.83	Cu	8.42	35.33
8	Xstrata Plc	Switzerland	1.486	28.32	Cu	4.55	39.88
9	Norilsk Nickel Mining & Metallurgical Company	Russia	1.430	29.75	Ni	2.42	42.30
10	Newmont Mining Corp	USA	1.356	31.10	Au	0.45	42.75
11	Fortescue Metals Group Ltd	Australia	1.298	32.40	Fe		42.75
12	ArcelorMittal	Luxembourg	1.226	33.63	Fe		42.75
13	Anglogold Ashanti Ltd	South Africa	1.014	34.64	Au		42.75
14	Grupo Mexico SA de CV	Mexico	1.004	35.64	Cu	5.05	47.80
15	Cliffs Natural Resources Inc	USA	0.971	36.62	Fe		47.80

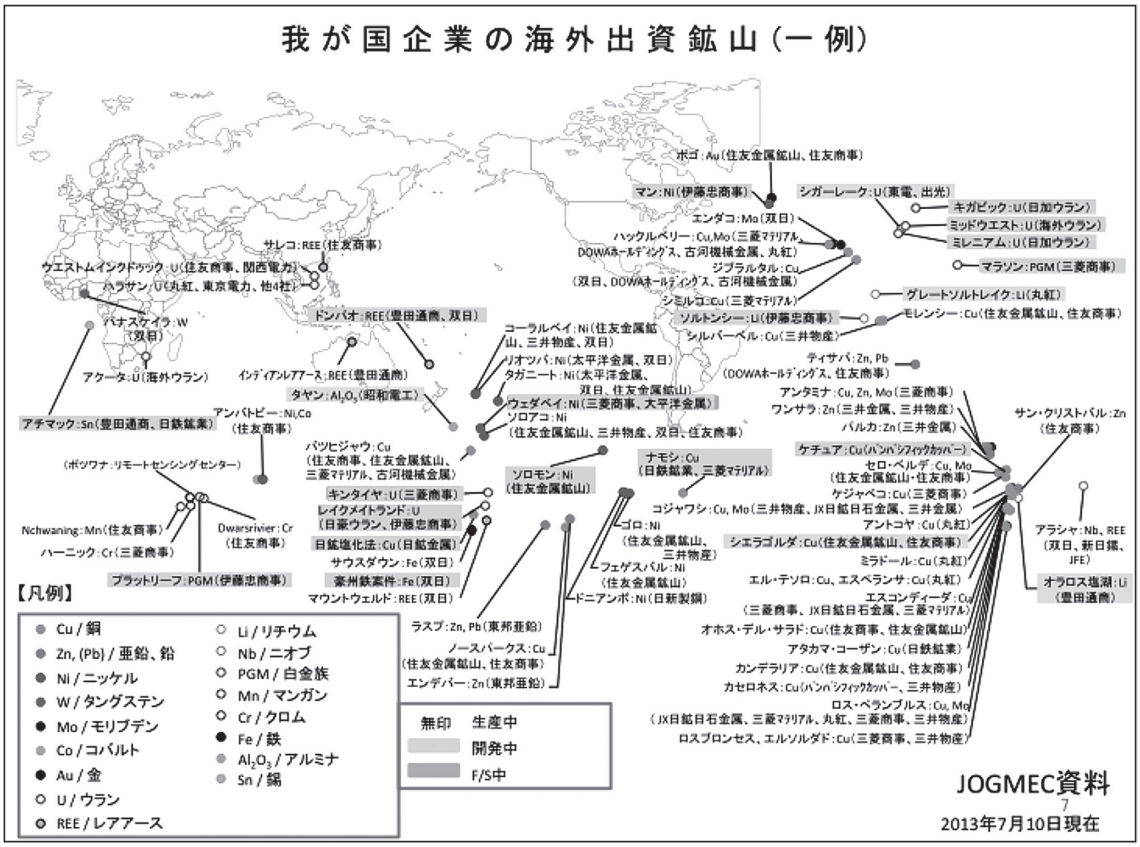


図3 我が国企業の海外出資鉱山[3)]

おける我が国企業の占める位置が相対的に弱いとされる所以である．

図3は2013年7月時点での我が国企業の海外での金属鉱山等への投資状況を示したものである．この図を見ると我が国企業は中南米，北米，豪州など環太平洋の地域への投資案件が数多い．その他ではアフリカ，中央アジアなどでのレアメタル関連案件が特徴的である．

3. 開発地域と開発規模の推移

図4と図5に2004年と2013年の国別銅生産を示した．比較するとこの約10年で中国の生産国としての地位が高まっていること，反対にチリの生産比率が下がっていることがわかる．しかし，生産量で見ると中国は2004年約74万トン，2013年は約170万トンと2.3倍にまで増加している．一方チリでは2004年に約540万トンのところ2013年では578万トンであり，7％程度の増加しか見られない．この間チリの生産量が減少しているわけではない．

2004年以降の価格高騰の大きな原因として2008年の北京オリンピックに向けた中国経済の拡大と旺盛な資源需要が指摘されているが，その間に中国は銅の国内生産を大きく増加させているにもかかわらず更に国外からの多量の調達が必要となっていたということになる．世界最大の生産国であるチリはその増加分を埋めることができず，代わってコンゴ，ザンビアなどのアフリカなど今までは目立つことの無かった地域からの銅生産比率の増加したことが注目される．

新規開発鉱山の年代別の特徴を把握する目的で90年代（1992～2000年）と2000年代（2001～2013年）における新規開発鉱山を抽出した．90年代の新規銅鉱山は露天掘り42鉱山，坑内掘り25鉱山，2000年代では露天掘り47鉱山，坑内掘り46鉱山が抽出された．元となるデータは90年代については Brook Hunt（1999，2000）を，2000年代については Raw Materials Data（2014）を用いた．これらの新規開発銅鉱山の地域分布を示したのが図6～図9である．

これらのデータから，露天掘りの鉱山では，中南米，北米，アジアの比率が下がり，アフリカ，ロシア，中央アジアの比率が増加していること，逆に坑内掘りの鉱山では，中南米が増加するとともに，アフリカ，ロ

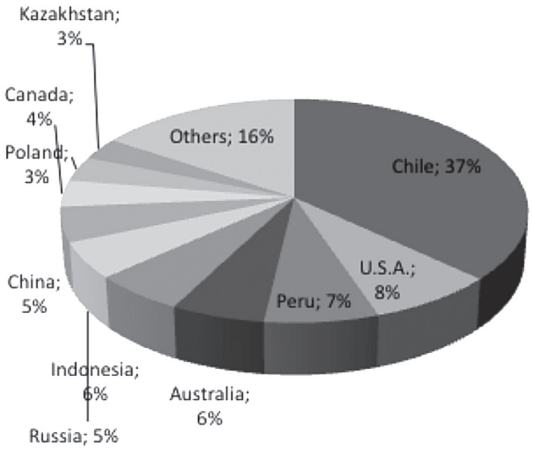


図４　国別銅生産量比率（2004年）[1)]

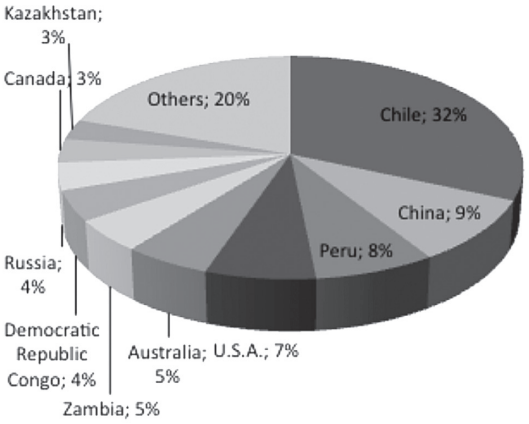


図５　国別銅生産量比率（2013年）[1)]

シア，中央アジアでもその比率が増加していることが明瞭である．すなわち，チリを中心とする中南米での採掘が坑内掘りに重点を移しつつあること及び新たな資源供給地域としてアフリカ，ロシア，中央アジアの重要性が増していることを示している．

アフリカのカッパーベルトはかつて我が国の企業も鉱山開発を行ったものの紛争などから撤退を余儀なくされたこともある．その後のこの地域の銅生産は十分な投資が行われないまま低迷が続いていた．また，カザフスタンなどの中央アジアの国々についてもソ連崩壊とともに自由主義経済化したものの必ずしも十分な開発投資がなされてきていない．中南米での開発がより遠隔地かつ高地，深部化してきていることから，アフリカや中央アジアなど，新たな地域での今後の動向が注目される．

次に開発の規模について90年代(1990～1999)と2000

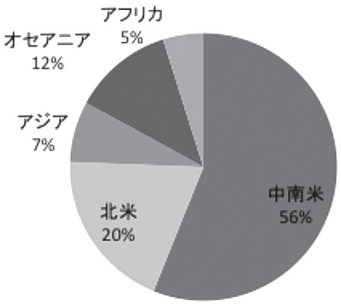


図６　90年代新規開発露天掘り銅鉱山の地域分布（計42鉱山）[2)]

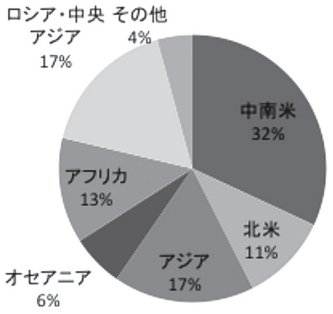


図７　2000年代における新規開発露天掘り銅鉱山の地域分布（計47鉱山）[2)]

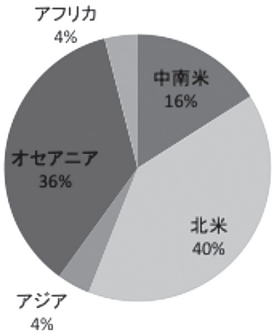


図８　90年代新規開発坑内掘り銅鉱山の地域分布（計25鉱山）[2)]

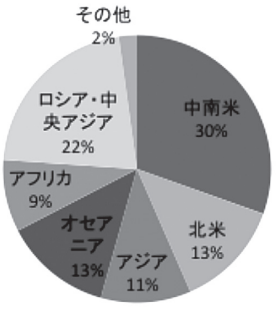


図９　2000年代における新規開発坑内掘り銅鉱山の地域分布（計46鉱山）[2)]

表3　銅鉱山開発規模の比較[2),4)]

90年代

Openpit	No.of Mine	Ann.Prod. of Cu Metal (kt)	Share
100千トン未満	19	476	13%
100千トン以上200千トン未満	6	431	12%
200千トン以上300千トン未満	6	1,012	28%
300千トン以上	4	1,660	46%
Total	35	3,579	100%
Underground			
20千トン未満	9	64	18%
20千トン以上30千トン未満	1	21	6%
30千トン以上40千トン未満	2	72	20%
40千トン以上50千トン未満	1	42	11%
50千トン以上	3	166	45%
Total	16	366	100%

2000年代

Openpit	No.of Mine	Ann.Prod. of Cu Metal (kt)	Share
100千トン未満	26	1,068	33%
100千トン以上200千トン未満	10	1,439	45%
200千トン以上300千トン未満	1	223	7%
300千トン以上	1	494	15%
Total	38	3,224	100%
Underground			
20千トン未満	15	161	18%
20千トン以上30千トン未満	5	130	15%
30千トン以上40千トン未満	2	64	7%
40千トン以上50千トン未満	1	45	5%
50千トン以上	7	475	54%
Total	30	876	100%

年代(2001～2013)に新規開発された銅鉱山を比較したのが表3である．90年代の生産量については2000年時点で生産があったもの，2000年代については生産能力データが得られたもののみであることからいずれも前述の地域別の鉱山数とは一致していない．また，規模についても90年代は2000年での生産量実績，2000年代は開発時の生産能力で比較しているため，前述の各年代における銅供給量の増加量とは一致していない．

表3から読み取れることとして，90年代と比べて2000年代の新規鉱山は生産規模が比較的小さいものが多いこと，特に大規模な露天掘り鉱山が少ないこと，また坑内掘り鉱山の開発数及びその生産比率が高くなっていることである．大規模な鉱山の発見，開発が困難になりつつあることを示しているのかもしれない．

4.　低品位化と大規模採掘

図10は英国，米国等の銅鉱山の品位の歴史的な推移を示したものである．図では現在の銅品位はおおよそ1%弱程度となっているが，実際はより低品位な銅鉱山も数多く開発されており，低いものでは0.2%台の操業も見られるのが現状である．

銅鉱山での低品位化はますます進むものと考えられるが，より低品位での経済性の確保が重要な課題であることは言うまでもない．一つの方法として，低品位鉱床を経済的に採掘するためには大規模に採掘し，コストダウンを図ることが考えられる．

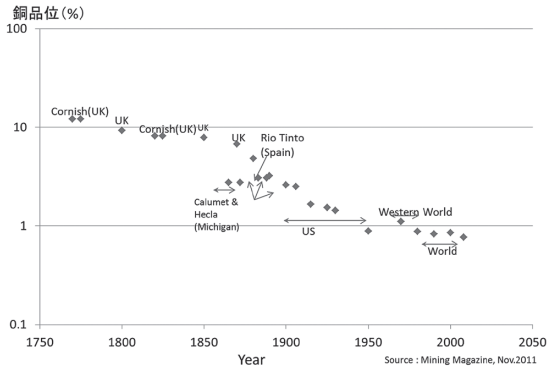


図10　銅品位の推移[5)]

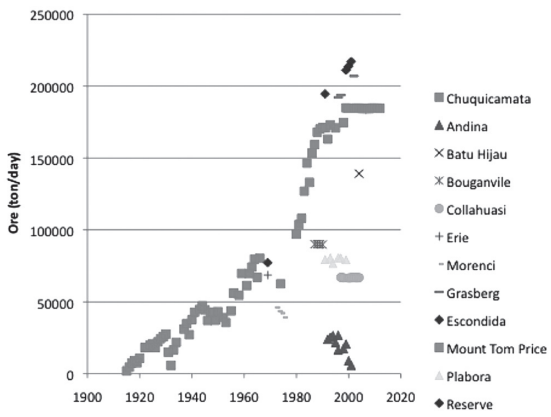


図11　大規模露天掘り鉱山の生産規模（日当たり粗鉱生産量）推移[6)]

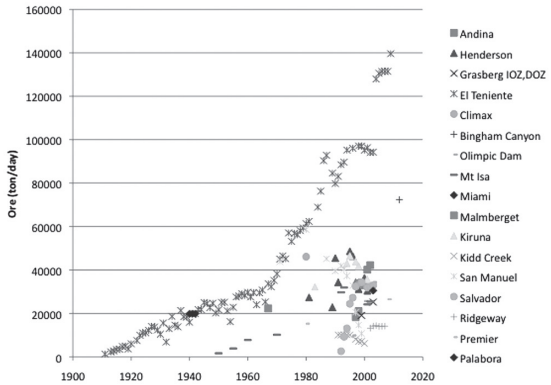


図12　大規模坑内掘り鉱山の生産規模（日当たり粗鉱生産量）推移[6)]

図11は大規模露天掘りの，図12は大規模坑内掘り鉱山のそれぞれ粗鉱生産規模を示したものである．いずれも大規模化が著しいことがわかる．最近の露天掘りの場合では粗鉱生産量が5万トン/日を越える鉱山も多く，最大級のEscondida鉱山(チリ)では20万トン/日

を越える．坑内掘りでも２万トン/日程度以上の鉱山も多い．世界最大の坑内掘り鉱山と言われるEl Teniente鉱山（チリ）では約14万トン/日である．

図13は露天掘り鉱山のピット深さ，図14は坑内掘り鉱山の最深部の地表からの深度を示したものである．大規模露天掘り鉱山の代表であるChuquicamata鉱山（チリ）では年を追う毎に深度は増加し，現在では既に1,000ｍを越えている．坑内掘りでも1,000ｍの深度を越える鉱山は珍しくなく，Kidd鉱山（カナダ）では3,000ｍ以深で採掘が行われている．

以上のように，低品位化とともに露天掘り及び坑内掘りともに採掘は大規模化し，より深部の鉱体が採掘の対象となりつつあるのが現状である．

大規模化に当たっては露天掘り鉱山における無人ダンプの導入，坑内掘り鉱山においては自律走行可能なLHD（積み込み運搬機械）の導入などによる効率化とコスト削減が図られていくと考えられる．既にGabriela Mistral鉱山（チリ）やオーストラリアの鉄鉱山では無人ダンプカーの本格的な導入が進められているし，カナダ，北欧，チリなどの坑内掘り鉱山での無人LHD導入が始まっている．

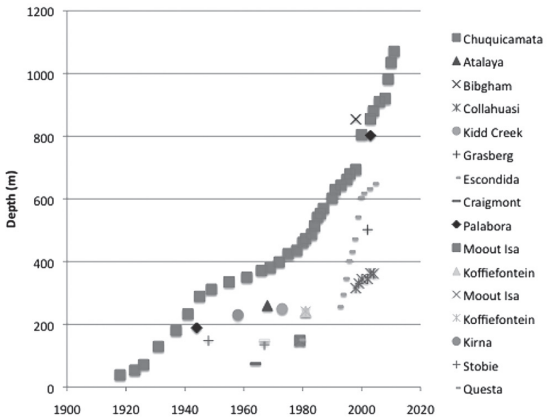


図13　大規模露天掘り鉱山のピット深さ推移[6)]

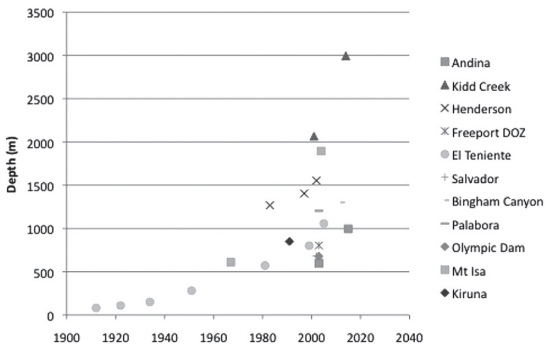


図14　大規模坑内掘り鉱山の採掘深度（最下底）推移[6)]

大規模化の一例として，表４にEscondida鉱山の操業開始直後（1990年）と最近（2008年）の操業状況の比較を示した．

大規模化，低品位化が明らかであると同時に，生産の多様化，すなわち浮遊選鉱による銅精鉱生産のみならず酸化鉱のリーチング－SXEW法による銅生産，さらには硫化鉱からのバイオリーチングも組み合わせて総生産量を増大させていることがわかる．また，採掘機械類の大型化，例えばダンプトラックは1990年開発当初は170ｔと220ｔであったものが2008年には台数が大きく増加すると同時に240ｔと360ｔに大型化が進んでいることがわかる．またインピットクラッシャーとコンベアベルトによる露天掘りでの運搬の効率化が図られている．

鉱床の深部化とともに最近の露天掘りの下部坑内開発にブロックケービングを採用する例が多々見られる．ブロックケービングは露天掘りに匹敵する低コスト大規模坑内採掘法である．また無人LHDを導入することによるコスト削減効果も期待されている．

ブロックケービングは鉱石の回収率と生産効率が高いため操業コストが低く，発破による岩石掘削ではないため積み込み運搬の機械化，自動化が可能とされる．また，規則的な鉱石の抜き出し口や運搬路の構成のため標準化が可能である．一方，欠点としては切り羽を自由に設定することなどのフレキシビリティが無いこと，採掘までの準備期間が長いこと，そのため準備コストが高いことなどの他に，予期しない崩落や地震発生，宙づりやエアブラストの危険，大規模な沈下による障害などに留意する必要がある採鉱法である．

Chuquicamata鉱山（チリ），Grasberg鉱山（インドネシア）などが露天掘りの深部化による限界に至り，露天掘り下部のブロックケービングによる深部鉱体の

表４　Escondida鉱山の生産推移[7)]

Items	1990	2008
Ore production（t/day）	35,000 （main pit）	240,000 for flotation（main pit + Norte pit） 60,000for oxide leaching (main pit) 300,000for bio-leaching, sulfide ore (Norte pit)
Total mine volume（t/day）	280,000	1,400,000
Copper production（t/year）	320,000（in concentrate）	1,100,000（in concentrate, recovery87%）， Gold 180koz, Silver 6,500koz 300,000（SX-EW）
Average copper grade	2.9%	1.5%
Mineral processing technology	Flotation	Flotation, oxide copper leaching, sulfide leaching, SX-EW
Mining technology	Drilling, blasting, trucks (170t x 30, 220t x 30) and shovels	Drilling, blasting trucks(240T+360T x 160) & shovels (56m3+73m3 x 160), in-pit crusher + conveyer belt

表5 ブロックケービング法による開発計画[8)]

Project name	Country	Planned ore prodc.capa. (t/day)	Investment cost (Billion US$)	Start up (year)
Oyu Tolgoi	Mongolia	85,000	1.1	2013 (delay)
Cadia East	Australia	70,000	2.0	2013
Grasberg underground	Indonesia	160,000	3.7	2015
El Teniente NNM project	Chile	137,000	1.7	2017
Chuquicamata	Chile	140,000	2.8	2019
Resolution	USA	110,000	2.0	2020

坑内開発を開始している．他にも新たな鉱山としてOyu Tolgoi鉱山（モンゴル）など深部鉱体の開発にブロックケービングが採用される．

このように鉱床の深部化とともにブロックケービングあるいはサブレベルケービングの大規模化といった低コスト大規模坑内採掘法が今後の技術として注目される．

表5に新規ブロックケービングを採用している開発例を示す．

6. ま と め

今後も資源需要は着実に増加し，価格はおおむね高水準で推移するであろう．

高水準の資源価格に支えられ，鉱山開発はますます深部化，遠隔地化し，低品位鉱床の開発も進むであろう．

銅の場合，チリや北米を中心に開発が進んできたが，今後はアフリカや中央アジアの旧社会主義国などの新たな有望地域を加えた鉱山開発の地域分散化が進むと思われる．

技術的には，コスト削減のための鉱山の大規模化や自動化，集中管理による効率化が不可欠である．具体的な採掘法としてはブロックケービングやサブレベルケービングといった大規模坑内採鉱法が注目される．

参 考 文 献

1） World Metal Statistics Yearbook, (World Bureau of Metal Statistics, 2014)
2） Raw Materials Data 2013
3） JOGMEC 資料（2013）
4） Copper Mine Cost Study, (Brook Hunt 1999, 2000）
5） Mining Magazine, Nov.2011
6） Edwin T. Brown,et al, Geomechanics: Massmin 2004
7） SME: Mining Engineering Handbook 2011
8） InfoMine

談　話　室

描画で人の心がわかるか？

藤　原　　徹*

Can We Understand Human Minds by Hand-drawing Test ?

by Toru FUJIWARA

1. は　じ　め　に

筆者は，知人の精神科医から心療内科クリニック内に研究部を立ち上げてほしいという話を受けた．学生時代には磁気物性を専攻し，卒業後に勤務した企業では磁性材料や磁気デバイスの動作解析・開発といった研究に携わってきた．このために，材料物性やデバイスについての専門知識はあるが，医療分野については全くの門外漢であった．はたして，この分野での研究ができるかという心配はあったが，研究そのものについては自分なりのやり方が確立できていたという自負もあったので，全くの異分野での研究活動に身を置くことにした．

最初の頃は何もわからないまま手探りで研究活動をしていたが，最近では学会発表も積極的にできるようになってきた．以下に，この６年間の研究内容を紹介してみたい．

2. 心療内科の診察の特徴

最近は，うつ病等の精神疾患で仕事を休む人が増えている．筆者が新入社員だったころは，「やる気が出ないから仕事を休みたい」といえば，単なる怠慢にしか受け止められなかったように思われる．しかし，現在同様なことをいえば，「医者へ行って診察・治療を受けてきなさい」といわれるようになってきた．実際，頭痛や腹痛のような身体の痛みを感じた場合には内科等の医院に行って診察･治療をしてもらうのと同様に，心が痛んだ場合には心療内科に行って診察・治療をしてもらうのが当然といった社会情勢になっている．

内科や外科といった一般の医院では，聴診器やレントゲンといった医療機器を用いて患者を診て，病名や治療法を特定していくことが一般的な診察方法である．

これに対して，当院のような外来型の心療内科の診察では，医療機器を使用することほとんどなく，医師と患者との対話（問診）により患者の症状を聴き取ることで病名や治療法を特定している．必要に応じて脳波測定や脳の MRI 検査が行なわれることもあるが，当院のような外来型クリニックではこのような診察は例外である．

ところで，医師はいきなり患者と向き合っても限られた時間内に心理・精神状態を正確に聴きだすことは容易ではない．そこで，あらかじめ患者に対して簡易な筆記式の心理検査を実施しておき，医師はその結果を知った上で面談を実施している．こうすることで，医師は効果的に患者の精神疾患の状態を把握することができ，より的確な診察・治療を実施することができるようになる．

3. 心　理　検　査

前述したように，心療内科では来診者にあらかじめ筆記式の心理検査を実施することで，抑うつ度のような精神・心理状態を調べている．この心理検査では，できるだけ正確・客観的に患者の心理状態を把握できることが望ましい．一方で心療内科を訪れる患者はストレスを感じている場合が多く，検査時に患者への精神的負担をできるだけ低くする必要がある．

この心理検査には，採点式試験と投影式試験とがある．採点式試験は，質問項目に対して被験者が選択した解答の点数を合計するものである．この試験では，結果は数値化されているために診察側の主観が入ることはない．しかし，被験者は恣意的な意図で解答を選択することがある．例えば，実際の抑うつ度は低くて

*医療法人社団神心会　主席研究員

も仕事をずる休みしたいという意思を有している場合には，強いストレスを感じているという解答をわざと選択することがある．逆に，高い抑うつ状態にある患者が仕事をしなければならないという義務感を強く感じている場合には，ストレスを感じていない解答をわざと選択することがある．このように，採点式試験では被験者の素直な心理状態が必ずしも表されていないことがある．

一方，投影式試験は，あいまいな刺激を用いて課題の達成結果から被験者の心理状態を推測するものである．具体的には，被験者に絵や文章を作成してもらい，できあがった作品から精神・心理状態を推測している．この試験では，恣意的な意図で作品を作成することはまれであり，結果として被験者の素直な心理状態が投影されていることが多い．しかし，結果を解釈する際に評価者の主観が入ることがあり，評価者によって異なる解釈結果となることがある．

採点式試験と投影式試験には一長一短があり，心療内科では両方を併用していることが多い．

4. 樹木画試験

投影式試験の中で，被験者に絵を描いてもらう試験を描画試験といい，描画の対象としては，木，人物，家等がある．この中でも，木を描画する樹木画試験が，心療内科で多用されており，正式な健康保険の検査として認可されている．

ところで，描画の対象として木がなぜ選ばれたのであろうか？樹木画試験の教科書では，「木が被験者自身を表している」という意見もあるが[1]，筆者はこのような解釈には懐疑的である．それよりも，一般の被験者にとって「木」というものが身近にあって最も描き易いものであると考えることが妥当と思われる．

4.1 試験方法

当院で実施している樹木画試験は，来診者に「一本の実のなる木を描いてください」という教示を与え，白紙のA4用紙と筆記具を渡して，樹木画を描いてもらっている．ここで，筆記用具としては，誤って描画した際に消去できるように鉛筆と消しゴムを用いている．

なお，教示内容としては，「実のなる木を描いてください」という場合や「木を描いてください」という場合もあるようである．

図1に筆者が描画した樹木画を示す．当院の来診者も細部は異なるが，図1に類似した樹木画を描画することも多い．一方で，非常に小さい木や特異な形状をした木，木の他に異物（人，動物，建物，墓等）を描く人もいる．

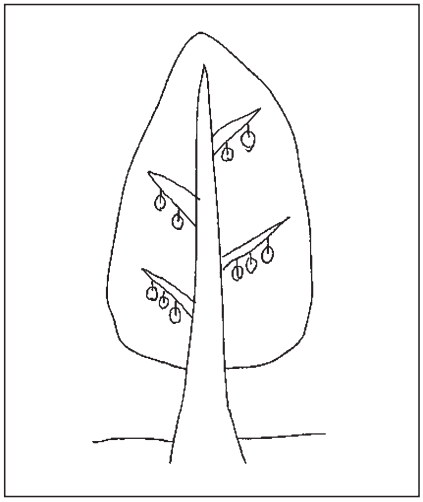


図1 樹木画の例

4.2 従来の解釈方法

樹木画試験の従来の解釈方法は，過去の事例に基づいて被験者の心理・精神状態を推測することが一般的であった．つまり，樹木画試験の教科書[1,2]や論文[3-5]には，特定の精神・心理状態を有する被験者が描画した樹木の形状的な特徴の事例が記載されている．そして，これらを熟知している臨床心理士等の専門家が樹木画を目視し，描画者の心理・精神状態を推測している．

一例として，切り取られた枝を描画する者は，心理的に抑制された傾向を有するということが樹木画試験の教科書には記載されている．このことは，心理的に抑制された者が切り取られた枝の樹木画を描画したという事例に基づいている．しかし，筆者の考えとしては，逆に切り取られた枝の樹木画を描画するすべての者が心理的に抑制されているという確証はなく，過去の事例からだけで描画された樹木の形状から描画者の心理状態を正しく予測できているのかという疑問がある．

また，観察者の主観が入り易いという欠点を有していた．実際，当院でも観察者が異なると，同一の樹木画を評価しても異なる解釈となることがあった．

5. 画像解析の適用

筆者のような理系出身者が樹木画試験を見ると，画像解析をすることを思いつく．そして，具体的な研究方法としては，濃度値や重心位置といった画像特徴量を求め，これらの特徴量と描画者の精神・心理状態との関係を検討していくことが考えられる．

樹木画試験に画像解析を用いた研究は過去に報告されているが[6]，実施例は多いとはいえなかった．したがって，今後に樹木画試験に画像解析を適用する研究

を実施する余地はあると思われた．

5.1　解析方法

具体的な解析方法は，既に他誌[7, 8]で報告済みであるが，以下に要点のみを記す．まず，樹木が描画された用紙をフラットベッドスキャナーで読み取り，デジタルファイルとして一度出力する．次に，このファイルを自作ソフトで読み取り，背景部分を除去し描画部分のみを抽出する．さらに，描画部分のデータを用いて，重心位置，濃度値，モーメント量等の画像特徴量を計算し，これらを表示・出力させている．

こうして，求められた特徴量を採点式心理検査の結果と比較・検討することで，描画者の心理状態と樹木画の関係を客観的かつ定量的に評価する．

ここで，当院では採点式心理検査として自己評価式抑うつ性尺度（Self-rating Depression Scale，以下 SDS と記す）試験[9]を樹木画試験と同時に実施しており，この結果を画像特徴量と比較した．SDS 試験は，具体的にはストレスに関する20の質問に対して 4 段階の解答欄から該当するものを選択してもらい，その素点を合計するものである．この合計点である SDS 得点は 20～80 の範囲で示され，被験者が感じている抑うつ度が高いほど SDS 得点は高くなる．そして，SDS 得点が概ね40以上の場合には，精神疾患を有している可能性が高いことが報告されている．ここで，SDS 試験は自己親告方式であるために，詐病等の影響を受けることがあるという問題があった．つまり，患者自身が抑うつ度が高くないと感じていても，恣意的に SDS 得点を高く親告することがあった．

5.2　解析結果例

今回の解析に用いたのは，2009年 4 月～2010年 3 月の 1 年間に当院を来院した患者 989 名に対して通常の心理検査の一環として初診時に実施した樹木画試験の結果である．この樹木画を画像解析して画像特徴量を求め，同時に実施した SDS 得点と比較した．なお，期間をちょうど 1 年間とすることで，季節変動の影響をなくしている．

一例として，樹木画の描画率と SDS 得点との関係表す散布図を図 2 に示す．ここで，描画率とは，描画された画素を用紙全体の画素で除した割合（%）である．なお，わずかな描画量しか描かない患者と，用紙全体を塗ってしまうような描画率の大きい患者とが存在するので，横軸は対数値で表示している．

図 2 によると，まず，SDS 得点が40点以下である患者の描画率は，すべて 1～10 % となっている．逆に描画率 1 % 未満あるいは 10 % 以上の樹木画を描画する患者の SDS 得点は，40点以上と高くなっている．また，描画率が著しく低い（描画率 0.3 % 未満）患者の SDS 得点は50点以上と高くなっている．つまり，抑うつ度が低いと感じている患者の描画率は 1～10 % であるが，このような描画率の樹木画を描画する患者にも抑うつ度の高い者は存在する．

一方，描画率が 1 % 未満あるいは 10 % 以上の患者の抑うつ度は常に高くなっている．

なお，全般的には描画率が大きいほど SDS 得点は低くなる傾向が見られ，両者の相関係数は－0.2 であっ

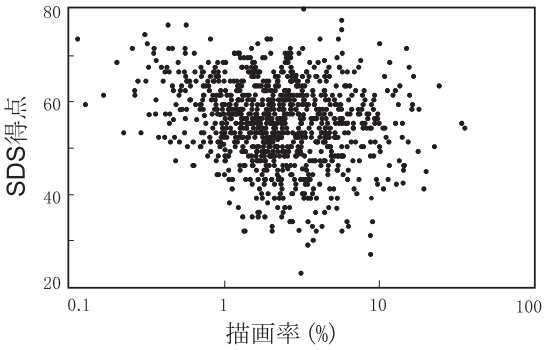


図2　描画率と抑うつ度の関係

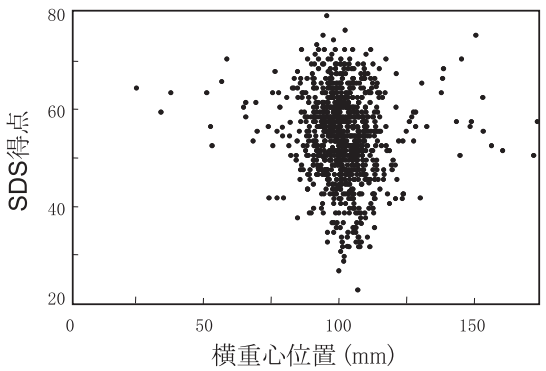


図3　横重心位置と SDS 得点の関係

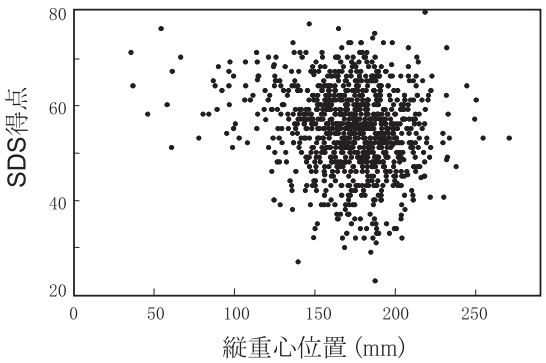


図4　縦重心位置と SDS 得点の関係

た．つまり，抑うつ度の高い患者ほど描画率は小さくなっている．

次に，横重心位置（左端部からの距離）とSDS得点との関係を表す散布図を図3に，縦重心位置（上端部からの距離）とSDS得点との関係を表す散布図を図4に示す．

これらの図によると，SDS得点が40点以下の患者の樹木画の横重心位置は用紙左端から80～130 mmの位置にあり，縦重心位置は用紙上端から120～210 mmの位置にあることがわかる．つまり，抑うつ度の低い患者の樹木画の重心位置はほぼ中心にある．逆に重心位置が中心からずれた樹木画を描画する患者のSDS得点は，40点以上で抑うつ度が高くなっている．

重心位置についても描画率と類似した傾向が見られる．つまり，抑うつ度が低いと感じている患者の樹木画の重心は一定の範囲内にあるが，このような樹木画を描画する患者にも抑うつ度の高い者は存在する．逆に，重心が端部にある患者の抑うつ度は常に高くなっている．ただし，重心位置とSDS得点との相関はあまり高くなく，横重心位置との相関係数が－0.09，縦重心位置との相関係数が－0.05であった．

描画領域の広がりを表す2次モーメント値や濃度値と抑うつ度の関係についても類似した傾向がみられた．つまり，2次モーメント値や濃度値が著しく大きいか，あるいは著しく小さい患者は常に抑うつ度が大きい．逆に，これらの画像特徴量が一定の範囲内にある患者は，抑うつ度の大きい者と小さい者とが混在していた．

5.3 考　察

今回の研究結果をまとめると，画像特徴量が著しく大きいか逆に小さい場合には，描画者は抑うつ度が高く精神疾患を有している可能性が高いと思われる．逆に，画像特徴量が正常範囲内であっても，必ずしも精神的に健常であるとはいえない．

以上の抑うつ度と画像特徴量との関係は診察に応用することができる．実際，樹木画のすべての特徴量が正常範囲内であったにもかかわらず，SDS得点が高かった患者が存在した．これらの患者を慎重に医師が診察したところ，一部の患者は抑うつ度が低く詐病の傾向がみられた．

具体的な応用方法としては，樹木画試験の結果を画像解析して特徴量を求め，特徴量が正常範囲内であったにもかかわらず，SDS得点が高い場合には，問診前にこの情報を医師に連絡する．この場合には，医師は詐病の可能性があることを考慮に入れて慎重に問診を実施することで，より効果的な診断をすることができるようになる．このように，樹木画の画像解析は有効な診察の補助手段となることがある．

したがって，題名の「描画で人の心がわかるか？」という問いに対しては，「完全でとはいえないが，人の心がわかる場合も多い」というのが答えとなりそうである．

6. お　わ　り　に

樹木画のような描画試験については，臨床心理分野の学会で研究・報告が盛んになされている．しかし，ほとんどが事例の報告であり，画像解析のような定量的な解析はほとんど見かけない．

筆者は，今までの研究結果を，情報系のような理系学会だけでなく，心理系の学会でも報告してきた[10, 11]．なかなか理解されにくいと感じたときもあったが，それなりに評価を受けた場面もあったと感じている．今後は，さらに研究を続け，診察の際により客観的・効果的な判断に役立つような結果を報告していきたいと考えている．

最近では，工学系でも医療分野の研究が盛んとなっている．材料の分野でも医療関係の材料研究・開発に携わる人も増えているようである．筆者の研究経験が役に立てば幸いである．

参　考　文　献

1) C. Koch : “The Tree Test – The Tree Drawing Test as Aid in Psychodiagonosis”, Verlag Hans Huber (1952)
2) 山中康裕, 皆藤章, 角野善宏, :バウムの心理臨床 (2006) 創元社
3) 水口公信, 蝶間林一美：心身医学, Vol.40, No.6, pp.455-463 (2000)
4) 依田茂久：描画臨床研究, Vol.22, pp.187-210. (2007)
5) A. Kaneda, N. Yasui-Furukori, M. Saito, N. Sugawara, T. Nakagami, H. Furukori, S. Kaneko, Psychiatry Clin Neurosci. pp.141-8 (2010)
6) K. Takemura, I. Takasaki and Y. Iwamitsu, J. Adv. Computational Intelligence and Intelligent Informatics, pp.453-460 (2005)
7) 藤原徹, 蔵琢也：信学技報 MBE2008-29, pp.1-24 (2008)
8) 藤原徹, 宮田周平, 神農雅彦：電気学会論文誌 C, vol.133, No.7, pp.1285-1292 (2013)
9) W. W. K. Zung : “A Self-rating depression Scale”, Arch Gen Psychiatry 12, 63-70(1965)
10) 宮田周平, 藤原徹：日本心理学会第73回大会発表論文集, pp.396 (2009)
11) 藤原徹, 大塚舞子：日本描画テスト・描画療法学会第23回大会抄録集, p63 (2013)

談　話　室

若手研究者，はばたく

八　木　俊　介*

A Young Researcher Flies High

by Shunsuke YAGI

1. は　じ　め　に

筆者は平成14年３月に物理工学科を卒業し，その後，材料工学専攻にて修士および博士の学位を取得しました．学生時代は粟倉泰弘先生のご指導のもと，無電解めっきプロセスや電解プロセスについて，主に電気化学や化学熱力学の基礎を学びながら精力的に研究を進めて参りました．学位取得後は松原英一郎先生の研究室で４年間助教を務め，その後平成23年４月に現在の所属である大阪府立大学 ナノ科学・材料研究センターに「テニュア・トラック講師」として着任致しました．役職名はあまり聞き慣れないかもしれません．科学技術振興機構（JST）の HP にはテニュア・トラック（TT）制度の説明として「公正で透明性の高い選考により採用された若手研究者が，審査を経てより安定的な職を得る前に，任期付の雇用形態で自立した研究者として経験を積むことができる仕組みをいいます．」と書かれています．この役職は５年間の任期が定められているものの，「研究主宰者（Principal Investigator：PI）として，自立して研究活動に専念できる環境」が保証されており，現在筆者も５人の学生が所属する小さな研究室を運営しています．本稿では，大阪府立大学における筆者の近況について記載したいと思います．

2. ゼロからのスタート

大阪府立大学に着任した日，部屋に置かれていたものは普段使用する机と実験用机，持ち込んだいくつかの実験装置と書籍，そして PC のみでした．図１の左の写真に示すように，研究をスタートするために必要なものはほとんどありませんでしたが，幸い１年目は1000万円のスタートアップ資金が約束されていましたので，ビーカーや薬包紙などの比較的安価な消耗品や電話やプリンターなどの必需品はすぐに揃えることができました．

研究室に配属が可能な学生数は，原則として１年間に“最大”２名となっており，理学部からも工学部からも配属が可能なのですが，配属の希望が無ければ１名も学生が配属されない可能性がありました．懸命なアピールが功を奏したのか，幸いなことに工学部電子物理工学科から２名の４年生が配属を希望してくれました．１年目はこの２名の学生と一緒に研究室の立ち上げを進めることになります．まず経費をなるべく節約するために，廃棄される予定の机や椅子，本棚，ロッカー等を譲ってもらいに学内を奔走しました．また使用する装置のコストもできる限り抑える努力をしました．例えば，譲っていただいたアナログのポテンショスタットを活用するために，A/D コンバーターと型落ちのノート PC を組み合わせて，安価な電気化学測定装置を組み上げたり，不器用ながら電極のホルダーを自作したりしました．そうこうしているうちに，規格が揃っていない古い机や椅子が並ぶ統一感のない部屋ではありましたが，基本的な作業・実験ができる環境が整いました．予算はかなり早い段階で底を突きましたが，やりたい研究の具体的なイメージがありましたので，最低限必要な物品を素早く揃えることができたとは思います．こうした経験を通してまず感じたことは，学生時代や助教時代に不自由なく研究をさせていただいた先生方への感謝の気持ちです．今思えば，非常に充実した環境で研究をさせていただいておりました．そういった充実した環境に身を置いていたからこそ，研究に必要なもののイメージをはっきりと掴むことができたのだと思います．研究室にある装置は所

*大阪府立大学　ナノ科学・材料研究センター

図1 (左)着任直後の研究室の様子（平成23年4月15日撮影).
(右)現在の研究室の様子（平成26年6月23日撮影).

有される先生方の思想や方針を表していること，また研究室に所属し研究に携わることで，そういった思想を体で学ぶことができるのだと気づきました.

3. 決　　意

何故，京都大学の助教という非常に安定した良い職を辞めて，大阪府立大学でわざわざ苦労をするような職に応募をしたのか？と怪訝そうな顔で聞かれることがあります．理由は色々ありますが，それらはすべて自分のためです．筆者は助教時代，もちろん一生懸命だったつもりですが，気持ちのどこかに甘えがあったのでしょう．その甘えを見抜かれた松原先生に「能力はあるのだから，偉くならずにもっと手を動かしなさい.」と叱咤激励されたことがあります．この言葉を重く受け止めました．若いうちにこれでは小さくまとまってしまうと焦燥感に駆られました．また，学生時代を含めると18歳から31歳までずっと京都大学に所属していましたから，外の環境に興味がありましたし，また異分野で活躍する同世代の研究者ともっと交流して視野を広げてみたかったのもあります．そういった気持ちから，大阪府立大学で自立して研究をすることを決意しました. 赴任から3年と半年が経った現在は，筆者と学生の6人態勢で研究を進めています．筆者があまり馴染みのない有機合成化学を専門とする学科から配属された学生もいるので，学生に教えてもらうこともよくあります．秘書や技術専門職員の方を雇うような余裕はなく，また余裕があったとしても今は実験装置が欲しいので，書類の処理なども自分ですべて行います．研究室にスタッフは筆者一人ですから，良くも悪くもその姿勢は必ず学生に影響を与えますので，毎日気が抜けません．もし学生にやる気がないのだとしたら，おそらく自分が怠けているからなのだと思います．逆に自分が率先して動くことで学生のやる気が生まれますし，そこからまた別の学生にやる気が伝染して研究室がうまく回ると信じています.

現所属では，筆者と同じ役職の方が他に10名おり，日々切磋琢磨して研究を進めています．それぞれの専門分野は様々で，物理･化学･生物の幅広い分野に跨っています．このような環境は研究に対する視野を広げる観点からは非常に良いのですが，一方で自分の専門分野に関する知識や経験をさらに深めるにはあまり向いていないともいえます．また若手研究者が単独で研究を進めると，間違った方向へ突き進む危険性も孕んでいると思います．そのため大阪府立大学のTT制度では，専門分野の近い教授の先生にメンターとしてついていただくことで，この問題を解決しています．筆者は水曜会の大先輩で京大名誉教授の近藤良夫先生のご令息であられる，近藤和夫先生にご指導をいただいています．また独りよがりな研究を避ける意味でも，共同研究は非常に重要であると考えており，前所属の松原研究室と連携して研究を進めるとともに，学内外の研究者といくつかの共同研究を進めています. 特に，

JST 先端的低炭素化技術開発（ALCA）の採択課題「高エネルギー密度を有する革新的マグネシウム蓄電池の開発」に参加し，研究代表の市坪先生とは頻繁に議論をさせていただいております．現在はインターネットを利用すれば議論やデータの受け渡しが即座にできますので，研究を行う場所ももちろん大切ですが，人と人との繋がりがこれまで以上に重要となっているのではないかと思います．その点，深い洞察力と専門知識を有されている京都大学の先生方と議論できる繋がりを持っていることは，筆者にとって非常に大きいことだと思っています．また一方で，大阪府立大学は京都大学に比べると規模は小さいのですが，異分野の先生方とお話できる機会が多く，新しい発想が生まれやすい環境にあるように思います．もちろん，共同研究だけではなく，自分独自の手法や研究を確立することが最も大切であることも認識しており，まだまだ発展途上なのですが，この５年間でなんとかそういった芯のある研究ができるように，日々試行錯誤をくり返しています．

4. 教育と学習

TT 講師は自立した研究者として経験を積むために，研究以外にもいくつかの職務があります．例えば，大学院生向けに英語による講義を担当します（図２）．また，シンポジウムや講演会の企画，運営を毎年行うことになっています．学外に向けた教育活動や情報発信，地域連携も奨励されており，昨年度は東京工業大学で集中講義を行うとともに，資源・素材学会主催の学生のための夏期集中合宿講座の講師の一人としても活動致しました．

大学院生向けの講義の内容は自分で決めることができますので，筆者は粟倉先生の講義テキスト「材料電気化学」と John O'M Bockris の Modern Electrochemistry，Allen J. Bard の Electrochemical Methods を参考にして，材料の合成に必要な化学熱力学と電極反応論について教えることにしました．ただ，理学研究科と工学研究科の両方の学生が受講しますので，基礎的な内容から始めて徐々にレベルを上げていく形にしています．初年度の受講生は10名程度でしたが，年々増え続け，４年目の現在は80名程度となりました．留学生も受講しているものの，受講生の多くは日本人学生なので，日本人が日本人相手に英語で講義をするといった些か滑稽な状況なのですが，特に臆することなく下手な英語で自信を持って説明を行っています．筆者は留学の経験はないものの，日本学術振興会21世紀 COE プログラムの支援等により，学生時代から英語での研究発表に挑戦する機会を多くいただけたことで，実力はともかくとして度胸をつけることができ，それが今に繋がっているのだと思います．ここでもやはり感謝の気持ちが湧いてきます．

図２　大学院生向け講義の様子．

英語表現やその発音が分からないことがよくあるので，その都度調べることになるのですが，最近は生の英語に簡単に触れることができますので，例えば英語圏の大学・大学院の講義や講演の映像を見て勉強しています．講義の目的の一つは受講生が科学英語に慣れるためですが，むしろ，自分のためにこの講義があるのではないかとも感じます．この講義の準備を通して徹底的に学ぶことになったからです．講義内容に限らず，学べば学ぶほど知らないことや理解が不十分な箇所を認識させられますが，学ぶべきことの多さに圧倒されながらも，毎日何か一つでも新しい知識を得られるように学び，また同時に学んだことを研究に繋げて形にできるように心がけています．それは終わりが無く途方もない営みに思えるのですが，一つずつ着実に理解を積み上げていくことに楽しみを見出しつつ，忍耐強く取り組んでいます．

5. 終わりに

取り留めのない話となってしまいましたが，本稿を書き上げる中で，筆者が学生時代から非常に多くの先生方にお世話になってきたこと，また今もお世話になっていることを改めて認識しました．多くの先生方のお顔が思い浮かびます．こちらでの任期は早くも今年を入れてあと２年となりましたが，これからも感謝の気持ちと強い意志を持ち続けながら，毎日を真剣に過ごしていきたいと思います．貴重な紙面を使用させていただいたことに恐縮しつつも，本稿執筆の機会を与えてくださったことに御礼を申し上げます．研究者としてのスタートラインに立ったばかりの未熟な筆者ですが，今後ともご指導ご鞭撻のほど何卒よろしくお願い申し上げます．

談　話　室

南アフリカ大深度金鉱山における微小破壊観測

直　井　　誠*

Acoustic Emission Monitoring in South African Deep Gold Mines.

by Makoto NAOI

1. は　じ　め　に

本年4月より，工学研究科社会基盤工学専攻，資源工学講座，地殻開発工学分野の助教に着任致しました，直井誠と申します．平成19年に立命館大学大学院理工学研究科の博士前期課程を修了（指導教官：小笠原宏教授），同年4月より東京大学大学院理学系研究科の博士課程（地球惑星科学専攻）に入学し，平成22年に博士（理学）を取得（指導教官；中谷正生准教授），その後4年間にわたり，東京大学地震研究所の特任研究員として研究活動をすすめてきました．地震研究所には博士課程の時期を含めて7年間在籍しておりました．専門は地震学で，修士課程以降9年間にわたって，南アフリカ大深度金鉱山（以下，南ア鉱山）の誘発地震を研究してきました．本稿では，博士課程入学時から取り組んでいる，南ア鉱山でのAcoustic Emission（AE）と呼ばれる微小破壊の研究についてご紹介致します．

2. 南アフリカ大深度金鉱山における人工誘発地震

世界有数の金の産地である南アフリカ共和国では，地下に広がる厚み数m程度の薄板状金鉱脈の採掘が行われています．斜めに傾斜して地下にひろがる板状鉱脈の浅い部分は早い段階で掘り取られ，採掘域は徐々に深部へと移動していき，現在では世界で最も深い，地表下4kmもの深さで採掘が行われています．このような深いところでは大きな地圧がかかっているので，岩盤を掘り抜いてしまうとその岩盤が支えていた応力が再配分されて周囲に応力が集中します．これが駆動力となり，南ア金鉱山ではマグニチュード（M）3程度まで（典型的な破壊サイズ数百m）の人工誘発地震が多発します．このような地震は，ときには死者を出す大きな被害をもたらすので，鉱山会社はなるべく被害がでないように採掘計画をたてるのですが，地震という破壊現象を完全に制御することはできず，被害低減に役立つ知見が必要とされています．我々は，このような鉱山誘発地震の発生予測を目的とし，地震観測・歪観測を始めとした現地での観測研究を行っています．

地震という大規模剪断破壊現象の発生過程を理解するために有用なデータを得ることも，鉱山内の地震被害低減に並ぶ，南ア鉱山における観測の目的です．2011年東北太平洋沖地震や，1995年兵庫県南部地震といった，天然の環境下で起こる地震（以下，自然地震）に対する観測では，地表に観測計器を設置して地殻内でおこる地震をモニターしますが，わざわざ鉱山でおこる人工誘発地震を観測対象として選ぶのは，「地震の発生前から震源の至近距離で観測を行える」という決定的なアドバンテージがあるからです．地震発生のための駆動力が人工的な採掘である鉱山では，いつどこで応力レベルが上昇するかはわかっているので，例えば地質断層周辺に観測計器をおいておき，採掘域が近づいてその断層で大きな地震が誘発されるのを待ち構えることができます．自然地震においても活断層近傍にセンサを展開しておけば理屈上は同じことができますが，発生間隔が100年から数万年と非常に長いので現実的な計画とはいえないでしょう．一方鉱山では，一つのサイト周辺で2−3年以内に大きな地震が発生するため，現実的な時間スケールで観測を行えます．このような利点を活かし，地震の準備過程における微細なシグナルを震源極近傍で捉えるための観測を行っています．

*京都大学大学院工学研究科　社会基盤工学専攻　助教

3.　南ア金鉱山における微小破壊（Acoustic Emission）観測

前節で述べたように，南ア金鉱山内では地震被害が多発しているため，観測網を展開しルーチン的に地震活動を監視することが義務付けられています．しかし，これらの観測網は，小さいもので M－1 程度（破壊サイズ数 m）の地震しか検知できず，被害を起こすような M2－3 の地震（破壊サイズ数百 m）と，周囲の小さな破壊との関係を調べる上では心もとないものでした．そこで，私の博士課程の指導教官である，東京大学の中谷正生准教授が中心となり，高感度センサによる観測網によって微小破壊をモニターし，鉱山内でおこる大きな地震と小さな破壊の関係を調べる試みを始めました．4 節と 5 節で実際に行った観測について紹介しますが，どちらの観測においても，M－5 程度（破壊サイズ数 cm）まで検出できる観測網の展開に成功しています．

小さな破壊を観察することで大きな地震の準備過程が検出でき，被害を起こす規模の地震の発生を予測できるのではないか，というアイディアは新しいものではありません．特に室内岩石実験においては，将来の巨視的破壊面に集中するAE活動がみられることや（例えば，Lockner et al. 1991），AE 活動の統計パラメタが巨視的破壊に向かうにつれて特定のパタンの変化を示すこと（例えば，Lei and Satoh, 2007）が知られています．一方，鉱山あるいは自然の地震では同様の挙動がはっきり観察されているわけではありません．これは単に充分小さなものを見ていないだけであり，観測網の感度さえ改善すれば室内実験と同様の現象が見られのではないかと期待して観測を行っているわけです．もしかすると，現象のスケール依存性や，破壊の発生場の不均質性といった違いが原因で，鉱山地震や自然地震では大きな地震に先行する微小破壊活動の特徴的変化が現れにくい，という可能性もあります．そのような疑問に答えるためのヒントとなるデータの取得も本観測の目的です．

4.　Mponeng 金鉱山地表下 3.3 km における AE 観測

南ア鉱山における AE 観測の最初の試みは，同国 Mponeng 金鉱山の地表下 3.3 km で行ったもので，私は観測網展開の後半からこの計画に加わりました．大昔に溶岩が貫入し板状に固結したダイクという構造を取り囲むように，8 台の AE センサと 1 台の加速度計を，差し渡し 50 m の領域に展開しました．ダイクと母岩の境界部は物性の異なる岩の境界部であり，そこが弱面として働いて大きな地震が発生すると予想したためです．ここでは，2007年から約 2 年にわたり観測を行いました．

この観測では，待ち構えていた大きなイベントが実際に発生し，関連するデータを得ることができています．2007年の12月27日に，観測網の直近で M2 の地震が発生し，それに伴う大量の余震データが得られました．本震発生から 1 週間で得られた波形データに対し，各イベントの波の到達時刻を手動で読み取り，震源決定を行うことで，2 万個以上の余震の震源を推定することができました．これらは見かけ厚み 4 m 程度の非常にきれいな二次元状の分布を示しており（図 1），M2 本震の破壊面を綺麗に描き出していると推察されます（Yabe et al. 2009; Naoi et al. 2011）．得られた余震データの詳細な解析から，この地震の破壊は観測網の真上約 30 m で始まり，最終的には上下方向に約 100 m の破壊面を作ったとみられています（Naoi et al. 2011）．推定した破壊面と我々が埋設したセンサの再近接距離はわずか 6 m でした．

余震から推定した本震破壊面は主にダイク内部を通っており，ダイクと母岩の境界部で大きな地震がおこるという我々の予想は外れました．しかし，破壊の一部は境界部に沿うように起こっており，物性の異なる岩石の境界が，大きな地震の破壊に影響を及ぼすことが確認できました．また，余震分布から得られた面にぴったりかさなるように，本震の発生前から微小破壊活動が定常的におこっていたことも確認できています．これらの本震前の活動に M2 本震の前兆と捉えるべき特徴がみられないか，現在解析を進めています．

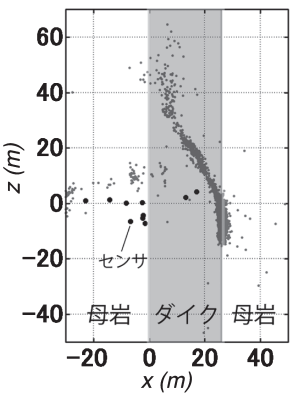


図 1　Mponeng 金鉱山地下 3.3 km 深で発生した M2 の地震の余震分布（鉛直断面図）．奥行き 10 m 幅の中にある震源をプロットしている．

5. Ezulwini 金鉱山地表下 1 km における AE 観測

南ア金鉱山における AE 観測の二回目の試みは，同国 Ezulwini 金鉱山（現 Cooke 4 金鉱山）の地下 1 km で行いました．このプロジェクトは私が博士課程 3 回生の頃に始まったもので，私も最初から関わることができました．差し渡し 100 m 程の領域に24台の AE センサと 6 台の加速度計を展開するというもので，第一期の Mponeng 金鉱山のものに比べて大規模な観測網となりました．2011年に観測がスタートし，2014年 7 月現在も観測を継続中です．

この観測では，展開したセンサ数が多く，対象とする領域も広いため，蓄積するデータ量も膨大なものになっています．前計画では，得られたデータを全て合わせても 2TB のハードディスク 2 台に収まる程度のものでしたが，本計画では 2TB のハードディスク80台を超えるデータが蓄積されています．

Mponeng 鉱山での観測データの解析では，得られたデータから震源を決定するために必要な波の到達時刻読み取り作業を手動で行いましたが，第二期の観測の膨大なデータを手動で処理するのは不可能なので，自動読み取りプログラムを導入して処理を行っています．このような自動処理プログラムには，よく使われる古典的なアルゴリズムが幾つかありますが，それらでは精度が不足するので，人間の処理精度に匹敵する自動処理を目指して研究をおこなっている，ホームサイスモメータ社の堀内茂木さんに依頼し，鉱山データ用にチューニングされた自動処理プログラムを作成して頂きました．本観測データに対してこのプログラムで決定される震源の数は，震源がよく決まったもの（多くの観測点で波が検知でき，観測値と理論値の差が十分小さいもの）だけでも，月あたり十万個のオーダーに達します．我々の観測に限らず，現在の地震観測データは大容量化してきており，手動による処理に限界が見えてきているので，このような高精度自動処理アルゴリズムの研究は，今後ますます重要になると思われます．

5.1 既存断層面上で定常的に発生する AE 活動

Ezulwini 鉱山では，第一期とは異なり，既存の地質断層を取り囲むようにセンサを展開しました．断層のような既存亀裂が載荷されれば，面上で小さな AE が起こることは不可避だろうという予想のもとに行った観測です．実際，これらの断層面上で大量の AE が定常的に発生していることがわかりました．断層面上で起こる AE は，M<−2（破壊サイズ 1 m 以下）という，従来の鉱山地震観測では検知できない非常に小さなものに限られており，高感度の AE 観測を行って初めて見えるものであることも明らかになりました．

鉱山内の断層の位置は，ボアホール調査やトンネルで断層がある場所の岩を直接観察することで調べているので，そのような調査ができない場所の断層の有無はわかりません．AE 観測ではそういった場所の断層も見つけることができそうです．実際，アクセスできていない場所でも，既存亀裂に対応するとみられる，平面状に分布する AE 活動が複数見つかっています．断層は大きな地震を起こす可能性が高い場所と考えられますから，AE 観測で断層を見つけられることは，鉱山地震被害低減を考える上で重要です．

さらに興味深いことに，地質調査で存在が確認された断層の中に，AE を全く伴わないものがあることもわかっています．もしかすると，断層が持つ強度に比べて応力レベルが比較的高いもの，すなわち大きな地震が間近に迫っている断層でのみ AE が起こるということかもしれません．今後，断層上の AE の発生の有無がどのような条件で支配されているのかを調べる必要があると考えています．

5.2 採掘前線直近のダメージ構造を描き出す AE 活動

先に述べたように Ezulwini 金鉱山の AE 観測網は断層面を取り囲むように展開したものですが，採掘前線からも 30－40 m 程の近い場所にあるため，採掘前線周辺で発生する AE 活動も詳しく調べることが出来ました．その結果，採掘前線沿いにすさまじい数の AE が起こっていることが明らかになりました（図 2 ）．先に，月当たり10万のオーダーの震源が決定されていると述べましたが，このうち 9 割が採掘前線沿いで起こっています（Naoi et al. 2013）．岩盤が掘り取られた採掘跡の直近は特に応力レベルが高くなっている筈で，これらの大量の AE は高い応力に起因するものと思われます．

これらの採掘域直近に集中する震源を，Double Difference 法（Waldhauser and Ellsworth 2000）と呼ばれる高精度震源決定手法を用いて決め直し，より詳しく震源分布を観察してみました．この解析により，図 2 では採掘前線に雲のように集まっているように見える採掘前線沿いの AE が，実際は 10－30 m 程度の大きさをもつ，幾つもの二次元状の分布で構成されていることがわかりました．採掘が進行するにしたがって，そのような分布が平均 5 m 間隔で次々と形成されたこともわかっています．ただし，二次元状の分布を示しているといっても，断層上で起こっているイベントと比べて明らかに分厚く散らばっており，一枚の大きな亀裂があって，その上で AE が起こっているという

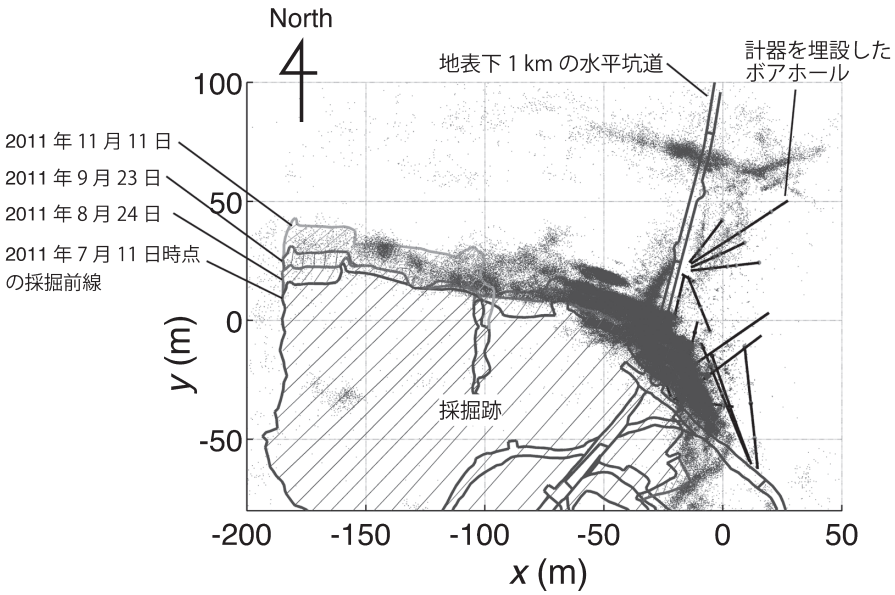


図２　南アフリカ Ezulwini 金鉱山地下１km に展開した観測網のデータ処理で得た AE 震源分布（平面図）．2011年７月から同年10月の間に得られた約45万個の震源をプロットしている．

様子ではありませんでした．

実は，これらの板状分布と同じ幾何学的特徴を持つ亀裂構造が，採掘空洞近傍の岩盤を直接観察した先行研究で確認されています．そのような亀裂は M２級の大きな地震を起こし深刻な被害を生み出すと考えられており，大きな地震の準備過程という観点から，今回 AE で観察された板状の分布の形成・成長過程について，今後さらに解析をすすめる必要があると考えています．

6.　小さい破壊を観察することの有用性

ここまで，南アフリカの大深度金鉱山でおこなった微小破壊観測の概要と，得られた成果の一部を簡単にご紹介致しました．結局のところ，やっていることはとにかく小さい破壊を観察しているだけなのですが，それによって従来の鉱山地震観測では全く捉えられなかったものが見え始めています．最後に，どうして単に小さなものを観測するだけで，多くのことがわかるようになるのか，３つの要素を指摘して本稿を終えたいと思います．

１）小さなものしか存在しない破壊の集合がある：そもそも大きな破壊が含まれない破壊の集合があれば，検知能力が高い観測網で小さな破壊を観察することでしか，その現象を調べることはできません．Ezulwini 鉱山の観測で得られた既存断層面上の破壊の集合は，どうやらそういう集合のようです．断層は，大きな地震が発生する危険性が高い場所と考えられますから，断層面上の微小破壊は，大きな地震の発生過程に関する重要な情報を保持している可能性があります．これらの AE 活動を検知し，その活動様式を調べることの重要性は明らかでしょう．

２）数が増える：地震という現象は，その発生頻度とサイズの間に冪の関係があることが知られており，マグニチュード（M）が１小さくなると，発生数が10倍になることが知られています．従来の鉱山地震観測網の検知限界は良くても M－１程度でしたから，M－５まで検知できる我々の観測網では，１万倍の量のデータが得られることになります．個数が増えると，その時空間解析における分解能が改善しますので，全く質の異なる詳細な解析が可能となります．

３）震源決定精度が必然的に良くなる：微小なシグナルを捉えるための観測網を展開すると，多くの場合，震源決定精度がよくなります．小さな破壊は発するシグナルがもともと小さく，そのうえ減衰の激しい高周波成分が支配的なので，小さな破壊をターゲットとした観測網を作る際にはセンサを密に展開することになります．例えば，従来の鉱山地震の観測網では，センサの間隔は平均数百メートル以上であったのに対し，我々の AE 観測網では，10m もしくはそれ以下です．その結果，従来の鉱山地震観測における震源決定誤差は２－30m のオーダーであっ

たのに対し，我々のAE観測網では数m以下となっています．当然ですが，震源決定精度が改善するとより高い空間分解能で物事を観察できるようになります．例えば5節の最後で紹介したような5m間隔でできる板状の分布を観察するのに，20－30mの震源決定精度しかない観測網では話になりません．このような震源決定精度の向上と，2）の単純に数がふえるという効果によって，得られる情報の空間分解能が飛躍的に上がることが，小さいものを観察することのアドバンテージです．

7. おわりに

鉱山における微小破壊で，従来の観測とは全く質の異なる貴重なデータが得られることがわかりました．解析はまだまだこれからの部分が大きいですが，鉱山の地震被害，並びに，自然地震の発生過程の理解につながる重要な成果が期待できるデータだと感じています．今後もこれらのデータ解析を進めるとともに，シェールガス開発や地熱開発関連のAE計測・データ解析などにも研究の幅を広げたいと考えています．

参考文献

1） Lockner, D. A., J. D. Byerlee, V. Kuksenko, A. Ponomarev, and A. Sidorin, 1991. Quasi-static fault growth and shear fracture energy in granite, Nature 350, 39-42, doi: 10. 1038/ 350039a0.

2） Lei, X., and T. Satoh, 2007. Indicators of critical point behavior prior to rock failure inferred from pre-failure damage, Tectonophysics 431, 97-111, doi: 10.1016/j. tecto. 2006.04.023.

3） Naoi, M., M. Nakatani, Y. Yabe, G. Kwiatek, T. Igarashi, and K. Plenkers, 2011. Twenty thousand aftershocks of a very small (M 2) earthquake and their relation to the mainshock rupture and geological structures, Bull. Seismol. Soc. Am. 101, 2399-2407, doi: 10.1785/0120100346.

4） Naoi, M., M. Nakatani, S. Horiuchi, Y. Yabe, J. Philipp, T. Kgarume, G. Morema, S. Khambule, T. Masakale, L. Ribeiro, K. Miyakawa, A. Watanabe, K. Otsuki, H. Moriya, O. Murakami, H. Kawakata, N. Yoshimitsu, A. Ward, R. Durrheim, H. Ogasawara, 2013. Frequency-magnitude distribution of $-3.7 \leq M_W \leq 1$ mining-induced earthquakes around a mining front and b-value invariance with post-blast time, Pure Appl. Geophys. accepted, doi: 10. 1007/s00024-013-0721-7.

5） Waldhauser, F., and W. L. Ellsworth, 2000. A double-difference earthquake location algorithm: Method and application to the northern Hayward fault, California, Bull. Seismol. Soc. Am. 90, 1353–1368, doi: 10.1785/0120000006.

6） Yabe, Y., J. Philipp, M. Nakatani, G. Morema, M. Naoi, H. Kawakata, T. Igarashi, G. Dresen, H. Ogasawara, and JAGUARS, 2009. Observation of numerous aftershocks of an M_W 1.9 earthquake with an AE network installed in a deep gold mine in South Africa. Earth Planets Space 61, e49–e52.

談　話　室

弾性波動論に基づいた山岳トンネルの地震応答について

保　田　尚　俊*

Seismic Response of Mountain Tunnel Based on Elastodynamics

by Naotoshi YASUDA

1. は　じ　め　に

平成26年４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の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保田尚俊と申します．よろしくお願いいたします．私は平成21年３月に京都大学地球工学科資源コースを卒業後，京都大学社会基盤工学専攻前期課程，後期課程へと進学し，朝倉俊弘教授，塚田和彦准教授のご指導の下，平成26年３月に博士（工学）の学位を取得いたしました．これまで，主に山岳トンネルの地震被害メカニズムに関しての研究を行ってまいりました．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頂きます．

2. 山岳トンネルが地震被害を受ける条件

トンネルのような地中構造物は地表構造物に比べ，耐震性に富むとされております．その理由の１つとしては，地中では地表に比べて地震動が小さいためです．一般に深度が深くなるほど地盤は硬くなるので，地震動は小さくなります．別の理由としては，地中構造物は周囲を地盤で覆われているためです．地表構造物の場合，条件が揃うと共振により地盤の振動を超えて振動することが有りますが，地中構造物の場合，構造物全体が地盤に覆われているため，共振することはなく，地盤の振動を超えた振動はできません．

地中構造物の中でも，山岳トンネル（山岳工法，すなわち掘削から支保工の構築完了までの間，切羽付近の地山が自立することを前提として，発破，機械または人力により掘削し，支保工を構築することにより内部空間を保ちながら，トンネルを建設する工法によって作られるトンネル）は，埋設管やシールドトンネルなどの他の線状地中構造物よりも硬い安定した地盤内に建設されるため，特に耐震性に富む構造物と言えます．

しかしながら，これまでの経験より，耐震性に富む山岳トンネルといえども，いくつかの条件が重なると，大きな地震被害を受けることが知られております．その条件としては，以下のようなものが挙げられます[1)]．

①地震の規模が大きい
②トンネルが震源もしくは地震断層の近傍にある
③特殊条件（低土被り，地質不良区間，断層のずれなど）を有する

3. 山岳トンネルの地震被害の形態

山岳トンネルの地震被害の形態は図１のように分類できるとされております[1)]．

Ⅰ. 小土被り区間での被害
Ⅱ. 地質不良区間での被害
Ⅲ. 断層のずれによる被害

これらの被害の割合は，1978年の伊豆地震以降では，地質不良区間での被害が最も多く，断層のずれによる被害が最も少なくなっております．山岳トンネルの耐震検討に関するこれまでの研究は，断層のずれによる

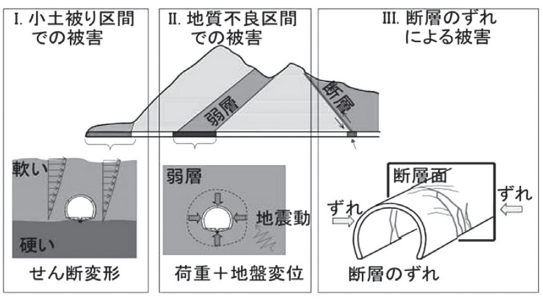


図１　山岳トンネルの地震被害の形態[2)]

*京都大学大学院工学研究科　社会基盤工学専攻　助教

図2　上越新幹線魚沼トンネル（195 Km 080 m 付近）の地震被害[3)]

被害を除くと，図1にございますように，ほとんどすべてがトンネル横断面を用いた2次元的な解析及び実験により行われております．なお，坑口や坑門付近では，上記の分類に加えて，斜面崩壊などに伴う間接的な被害もございます．

図2は近年の大規模地震の中で最も山岳トンネルの地震被害が大きかった2004年新潟県中越地震における上越新幹線魚沼トンネル（195 Km 080 m付近）の地震被害箇所の写真です．図からトンネル覆工が大規模に崩落していることがわかります．図の崩落の様子を見ますと，周方向に崩落が生じていることが分かります．この被害はトンネル長手方向から大きな地震外力を受けたことによると予想されます．なお，この被害箇所周辺では地盤に不連続性は見られておらず，断層のずれによる直接的な影響はないとされています[4)]．

山岳トンネルの耐震性の検討はこれまでの研究で行われている横断方向を用いた2次元の検討で行われておりますが，図2の被害事例を踏まえると，2次元の検討のみでは不十分であり，縦断方向も考慮した3次元的な検討が必要となる可能性があるといえます．

4.　弾性波動論を用いた検討

トンネルの3次元的な地震応答を解析で再現するためには，地震動の大きさ，地盤の物性などの入力物性値を定める必要があります．しかしながら，トンネル周辺での地震波の観測事例は少なく，さらにトンネルは地下発電所等のような地中構造物とは異なり，非常に長大な線状地中構造物であるため，これらの入力物性値を定めることは容易ではありません．また，メモリの容量や計算時間を踏まえると，現時点では，数値解析により3次元の動的解析を行うことも容易ではありません．これらを踏まえ，まずは山岳トンネルの地震応答を知るための基礎として，単純化した問題を解くことで，地震荷重の作用方向とトンネルの地震時挙動の関係について考察いたしました．すなわち，無限に広がる均質地盤内に存在する円形トンネルに調和振動の平面波が斜めに入射する問題を3次元弾性波動論に基づいて解析することで，円形トンネルの3次元的な地震時挙動について考察いたしました．

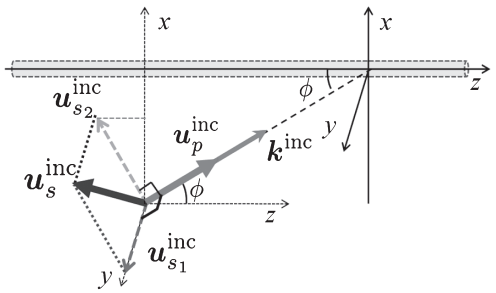
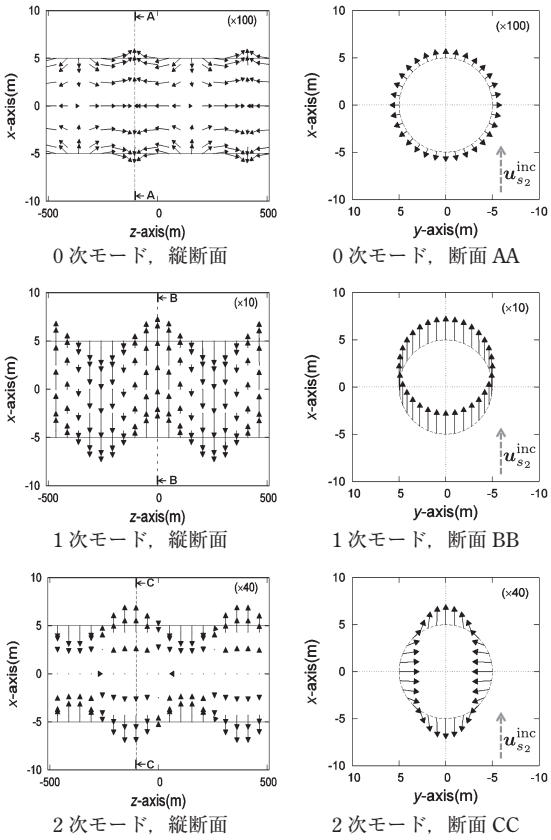


図3　円筒形トンネルへの地震波入射



0次モード，縦断面　　0次モード，断面 AA

1次モード，縦断面　　1次モード，断面 BB

2次モード，縦断面　　2次モード，断面 CC

図4　S_2 波入射時の特徴的なモード

図3にあるように，無限に広がる弾性体地盤内に存在する弾性体覆工を有する中空円筒トンネルに地震波が作用する問題を考えます．ここでは，地震波が調和振動の平面波の重ね合わせで表現できることを前提とし，ある各周波数の調和振動の平面波がトンネル軸に対してある角度 ϕ で入射する場合を考えます．S波に

よって地盤に生じる変位は，図３のように，構造物横断方向に平行な面内に変位成分をもつ波（以降，S_1波と呼ぶ）と，構造物縦断面に変位成分をもつ波（以降，S_2波と呼ぶ）に分解して考えます．このような問題の解は，固有関数の和として表現することができます[5]．この際，一般的な地震波の周波数範囲内では，トンネル横断面の大きさに比べ，地震波の波長が十分に大きくなるため，図４のような，０次の軸伸縮変形モード，１次の軸曲げ変形モード，２次の横断面の楕円変形モードの３つが卓越します．なお，図４はS_2波が入射した場合のものですが，S_1波が入射した場合でも，１次および２次のモードに関しては，変形の方向が異なりますが，同様な変形となります．０次モードに関しては，S_1波が入射する場合ではねじりの変形モードになります．

０次の軸伸縮変形は，Ｐ波がトンネルの軸方向に対して浅い角度で入射する場合，もしくはS_2波がトンネル軸方向に対して深い角度で入射した場合に卓越し，S_1波が入射した場合では生じません．１次の軸曲げ変形は，Ｐ波がトンネルの軸方向に対して深い角度で入射する場合，もしくはS_1波及びS_2波がトンネル軸方向に対して浅い角度で入射した場合に卓越します．２次の横断面の楕円変形モードはS_1波がトンネル軸方向に対して深い角度で入射した場合に卓越します．

図５は地盤のヤング率を変化させた場合のトンネル覆工内壁面に発生する最大周ひずみと最大軸ひずみを比較したものです．図は新幹線トンネル（内側の半径5m，覆工巻厚50cm）に地震波（Ｓ波）が任意の角度で入射できる場合のものです．周ひずみは２次のモードが卓越し，S_1波がトンネル軸に対して鉛直に入射した場合に最大となります．また，軸ひずみは０次のモードが卓越し，S_2波がトンネル軸に対して斜め(45-90度)に入射した場合に最大となります．図より，

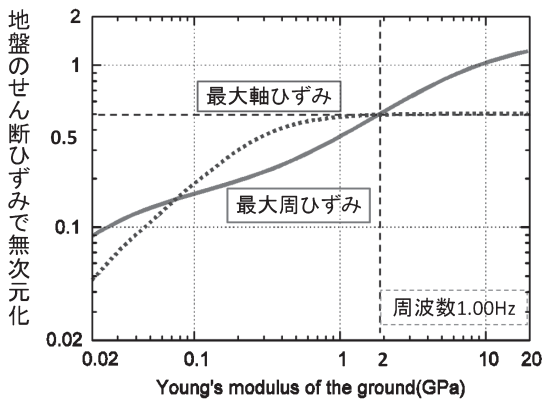


図５　地盤のヤング率を変化させた場合の覆工内壁面に発生する最大周ひずみと最大軸ひずみの比較

地盤のヤング率がおおよそ0.07GPaから2GPa場合では，すなわちトンネル周辺の地盤が悪く，軟らかい場合では，最大周ひずみよりも，最大軸ひずみが大きくなっていることが分かります．したがって，軟岩地盤内の山岳トンネルについての耐震検討に関しては，従来の横断面内での２次元的な評価だけでは不十分であり，それに加え，縦断方向も考慮した３次元的な変形に対する地震応答に関しても，併せて検討される必要があると言うことが分かります．

図５の最大周ひずみのグラフと最大軸ひずみのグラフが異なる傾向を示す理由は，地震波の波長の影響をうけるかどうかです．トンネル横断面は地震波の波長に比べて十分に小さいので，周ひずみを考える際，地震波の波長の影響は無視できます．一方，トンネル縦断面の応答，すなわち軸ひずみに関しては，地震波の波長は無視できず，波長が長くなるほど軸ひずみは大きくなります．したがって，トンネル縦断方向の耐震検討を行うためには，地震波の波長の評価が非常に重要となります．

5. お　わ　り　に

本稿では，弾性波動論を用いた３次元的なトンネルの地震応答に関する研究の一部を紹介させていただきました．本研究はまだ基礎的な段階であり，今後さらに実際の被害が再現できるように研究していく必要があります．このためには，基礎的な現象の理解を積み重ねていくことが大事であると考えております．これからもより一層精進していく所存ですので，今後ともご指導，ご鞭撻を受け賜りますよう，よろしくお願い申し上げます．

参　考　文　献

1）　鉄道建設・運輸施設整備支援機構：山岳トンネル設計施工標準･同解説，鉄道総合技術研究所，2008.
2）　野城一栄，小島芳之，深沢成年，朝倉俊弘，竹村次郎：地質不良区間における山岳トンネルの地震被害メカニズム，土木学会論文集C, Vol.65, No.4, pp.1045-1061, 2009.
3）　小島芳之，野城一栄：トンネルの地震被害形態と今後の対策のあり方，Railway Research Review, 鉄道総合技術研究所，Vol.64,No.1, pp.28-31, 2007.
4）　清水満，齋藤貴，鈴木尊：新潟県中越地震による鉄道トンネル被害調査結果，トンネルと地下，Vol.38, No.4, pp.265-273, 2007.
5）　Mow, C. and Pao, Y.: *The diffraction of elastic waves and dynamic stress concentrations,* Rand Corporation, 1971.

談　話　室

ポーラス電極を用いた金属電析：高い比表面積を本当に活用できているのか

深　見　一　弘*

Electrodeposition Using Porous Electrodes: Reliablity in the Utilization of High Specific Surface

by Kazuhiro FUKAMI

1. はじめに

平成25年10月１日付けで京都大学大学院工学研究科材料工学専攻，材質制御学分野（邑瀬邦明教授）の准教授に着任いたしました，深見一弘と申します．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成果について紹介させて頂きます．

私は平成14年３月に大阪大学基礎工学部化学応用科学科を卒業し，平成18年11月に同大学院基礎工学研究科物質創成専攻にて博士（理学）の学位を取得しました．学生の間は金属の電気化学析出においてみられる自己組織化現象について，物理化学的な観点から研究を進めておりました．学位取得後，京都大学エネルギー理工学研究所の複合化学過程研究分野（尾形幸生教授）の研究室に助手として赴任しました．エネルギー理工学研究所では半導体の電気化学溶解において自己組織化的に秩序構造が形成されることに興味を持ち，その形成機構について精力的に研究を行いました．尾形教授の研究室ではセメスター毎に中間報告を行っており，材料工学専攻の粟倉先生がご参加下さったこともありました．粟倉先生のご質問に４回生や修士１年生が四苦八苦して回答していたのは記憶に新しいところです．エネルギー理工学研究所に勤務している間，ドイツの Alexander von Humboldt 財団の助成によりミュンヘン工科大学物理学科に１年超の間滞在し，電気化学反応における自己組織化ダイナミクスの数理モデルについて研究を行いました．

エネルギー理工学研究所に赴任して以降の研究は，半導体電極の電気化学溶解で自己組織化的に形成するポーラス電極を精度よく作製し，如何に効率よく利用するかという点に集約されます．本稿では，私が常日頃から疑問に感じてきました「高い比表面積を本当に活用できているのか」について最近の研究成果を示しながら紹介します．

*京都大学大学院工学研究科　材料工学専攻　准教授

2. 研究の着想

ポーラス材料は近年のデバイス開発では無くてはならない重要な材料であることは疑う余地がありません．高い比表面積は研究者の興味を惹き付け，数多くの研究が世界中で行われてきました．私も多分に漏れず，当初は高い比表面積に何か新しいことが見つけられないだろうかと研究を進めていました．しかし，あるとき，平均孔径が２nm 以下のミクロポーラスと呼ばれる構造に強い興味を持ちました．何故なら，高い比表面積を有するものの細孔径が極めて小さく，濃度勾配による拡散が孔壁によって阻害されやすい構造であるためです[1, 2]．細孔内に目的物質を充分に供給できなければ，高い比表面積を活かした反応を誘起させることができません．拡散による細孔内への物質移動が制限されるならば，異なるメカニズムで細孔内に化学物質を供給する必要があります．そこで，ミクロポーラス電極内へ化学物質を充分に供給し，高い比表面積を存分に活かすための物質供給メカニズムを明らかにしなければならないとの発想に至りました．

3. 白金電析におけるミクロポーラス電極内の溶媒（水）のはたらき[3, 4, 5]

私たちが注目したのは電解液中に存在する溶媒（水）です．水の直径は 0.28 nm であり，ミクロポーラス電極の孔径（平均２nm）と比較しても無視できない大きさであることが分かります．そこで，ミクロポーラス電極への金属電析における水の影響について調べま

した．ミクロポーラス電極にはシリコンの陽極酸化で得られるポーラスシリコンを利用しました．ポーラスシリコンは，半導体特性を有していること，作製時における孔径制御が比較的容易であること，作製直後の孔壁がSi-H結合で終端化されているため有機物での表面修飾が可能であること等の特徴を有します．孔壁が有機物で修飾可能である点に着目し，ポーラスシリコンの孔壁をプロピオール酸またはプロピオール酸メチルで修飾したミクロポーラス電極を作製しました[3]．前者による修飾では親水的な孔壁を有するミクロポーラス電極が，後者による修飾では疎水的なミクロポーラス電極が得られます．修飾に用いる有機分子の形状や大きさは両者であまり差がなく，平滑なシリコンに修飾した場合には電気化学的な特性に差がないことを予め確認しています．ところが，ミクロポーラス電極に修飾した場合，白金の電析挙動において両電極で極めて大きな差が確認されます．図1には親水性および疎水性に処理したミクロポーラスシリコンの接触角測定，およびそれらに白金を電析した試料の断面SEM像，SiおよびPtのEDSマッピングを示します．両者を比較すると，親水性ミクロポーラス電極ではポーラス層の上部に白金が析出し，細孔内での白金析出はほとんど確認できません．ところが，疎水性ミクロポーラス電極ではポーラス層内に選択的かつ均一に白金が析出していることが分かります．この結果は電極の濡れ性によって細孔内での白金析出反応の選択性が発現することを示しているといえます．別の観点からいえば，親水性のミクロポーラス電極への白金電析では，その高い比表面積を全く活かすことができないことが分かります．

では，なぜ白金電析において電極の濡れ性に基づく選択性が発現したのでしょうか．私たちは統計力学手法の一つである分子性流体積分方程式を用い，孔壁近傍の白金錯イオンの分布を解析しました[3]．図2に疎水性表面近傍における白金錯イオンの数密度分布（バ

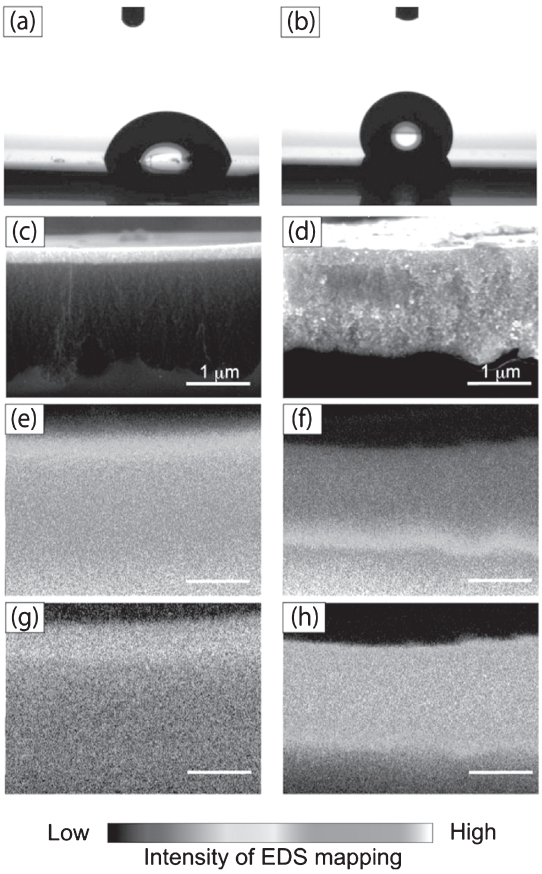


図1　白金電析における表面水和特性が及ぼす影響．図は白金電析後のミクロポーラスシリコン電極の断面解析結果を示します．(a,b)は電析前の接触角測定結果，(c,d)は二次電子像，(e,f)はSiのEDSマッピング，(g,h)はPtのEDSマッピングを示しています．また，(a,c,e,g)は親水性のミクロポーラスシリコンを用いた結果を，(b,d,f,h)は疎水性のミクロポーラスシリコンを用いた結果を示しています．(g)と(h)を比較すると，白金電析に及ぼす孔壁の水和特性の影響が良く分ります．

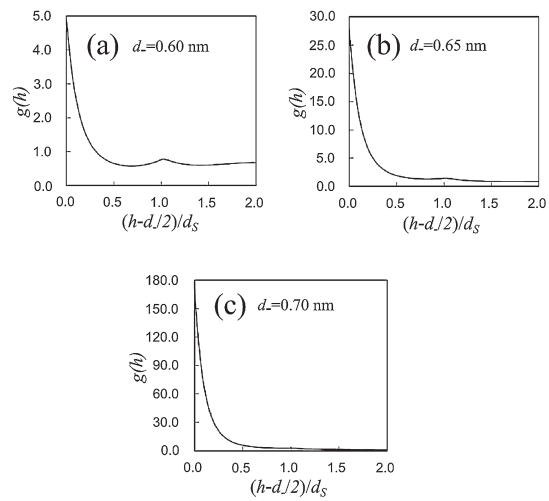


図2　白金錯イオンの表面誘起水和構造に及ぼすイオンサイズの影響．$g(h)$は疎水性表面近傍における白金錯アニオンの数密度分布を示します．この値はバルクの数密度で規格化しています．横軸は水の分子サイズで規格化した孔壁からの距離を表します．(a)，(b)，(c)はそれぞれ白金錯アニオンのサイズが0.60 nm, 0.65 nm, 0.70 nmと想定したときの結果です．アニオンのサイズが上昇するに従って表面近傍で過剰に存在するアニオンの数密度が上昇していることが分かります．

ルクの白金錯イオンの数密度で規格化した分布）を示します．疎水性表面近傍では白金錯イオンの数密度がバルクと比較して高いことがわかります．疎水性表面に過剰に存在する白金錯イオンの数密度はイオンサイズに依存することが解析により明らかになりました．イオンサイズが大きい程，疎水性表面により過剰に存在することを解析結果は示唆しています．親水性表面近傍では白金錯イオンの数密度が逆に低下することも解析結果として得られています．これらの解析結果をもとに，疎水性孔内で白金電析が著しく促進されたメカニズムについて説明します．白金錯イオンは電荷が−2e であるもものサイズが比較的大きく，電荷密度は比較的小さいイオンであるといえます．電荷密度は水分子との水和の強度を表すことから，白金錯イオンは弱く水和したイオンと考えられます．疎水性孔壁近傍では，白金錯イオンが表面に排斥されることでバルクの水の水素結合網に参加できる水分子数が増大します．表面過剰に白金錯イオンが存在することで系全体のエネルギーとしては安定になります．疎水性のミクロポーラス電極では細孔内が表面過剰な白金錯イオンで満たされ，その結果として疎水性ミクロポーラス電極の場合に細孔内で白金電析が促進されたと考えられます[4]．

理論解析結果によると白金錯イオンのサイズが大きい程，細孔内で過剰に存在する白金錯イオンの数密度が上昇すると示唆されました．この結果を実験的に検証した結果を図 3 に示します[3]．図 3 は白金電析後の試料薄片を Scanning TEM で観察した結果です．白金錯イオンとして $[PtCl_4]^{2-}$ と $[PtBr_4]^{2-}$ を用いました．配位子の大きな $[PtBr_4]^{2-}$ の方が $[PtCl_4]^{2-}$ に比べて析出した白金ナノ粒子の数密度が著しく増大していることが分かります．平滑電極を用いた白金電析挙動を予

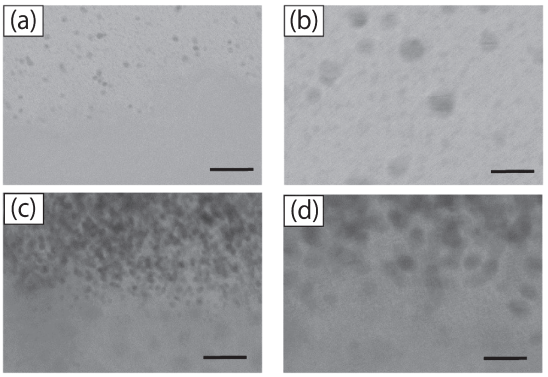


図 3　析出する白金ナノ粒子密度の制御．図は Scanning TEM による試料断面の観察結果を示します．(a,b)は $[PtCl_4]^{2-}$ を用いた試料，(c,d)は $[PtBr_4]^{2-}$ を用いた試料の像です．黒い粒子は白金ナノ粒子を示しており，その数密度は $[PtBr_4]^{2-}$ を用いることで急激に増大することが分かります．(a,c)と(b,d)のスケールバーは 30 μm と 10 μmをそれぞれ示します．

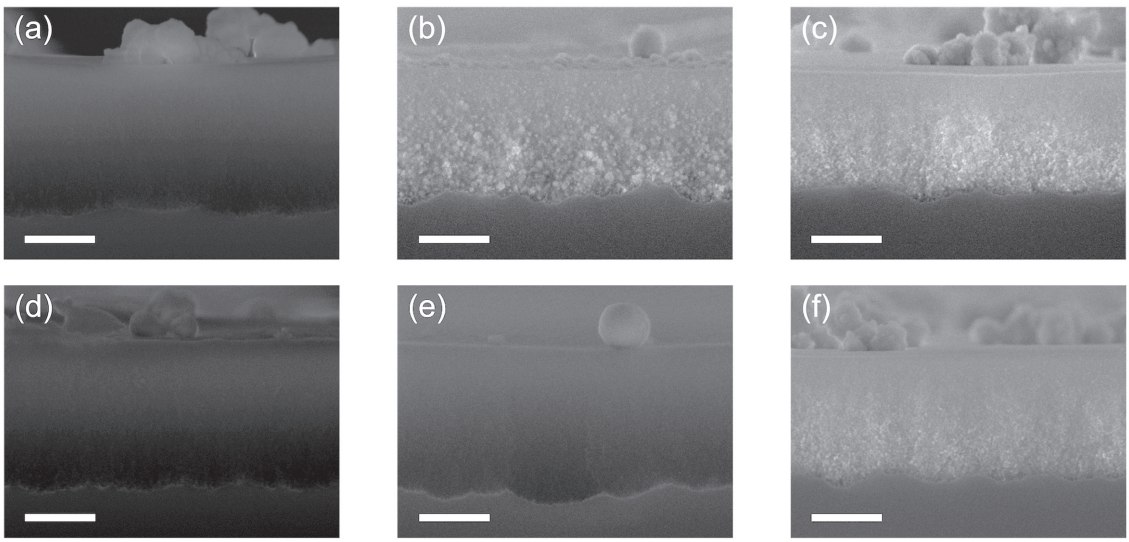


図 4　共存するカチオンが及ぼす影響．共存カチオンとして(a,d)の試料は K^+ を，(b,e)の試料は $(CH_3)_4N^+$ を，(c,f)の試料は $(C_2H_5)_4N^+$ を含んだ電解液を使用して作製しました．上段(a,b,c)は 0.5 M の共存カチオンと 8 mM の $[PtCl_4]^{2-}$ を含む電解液を，下段(d,e,f)は共存カチオンの濃度は維持したまま $[PtCl_4]^{2-}$ を 7 mM とした電解液を使用して作製した試料です．共存カチオンの種類によって細孔内での白金析出挙動が変化することが分かります．スケールバーは 1 μmを示します．

め評価したところ，同じ電流密度で電析しても $[PtBr_4]^{2-}$ の方が $[PtCl_4]^{2-}$ に比べて析出数密度が著しく小さいことを確認しています．それにも関わらず，疎水性ミクロポーラス電極を用いた場合に析出したナノ粒子の数密度が上昇したことは，水と $[PtBr_4]^{2-}$ の相関により細孔内に過剰に白金錯イオンが存在したことに起因していると考えられます．

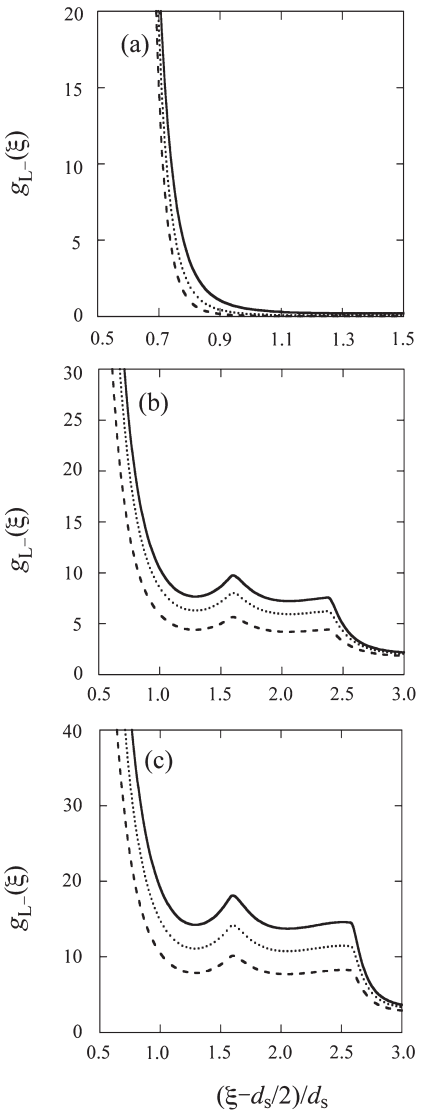


図５　理論解析により得られた白金錯アニオンの数密度分布．(a), (b), (c)はそれぞれ K^+, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ 存在下での分布を示しています．実戦，点線，破線のプロットはバルクの $[PtCl_4]^{2-}$ 濃度を変化させた結果を示しており，(a)では実戦,点線，破線はそれぞれ 25.4 mM, 25.1 mM, 24.5 mM，(b)では 8.24 mM, 7.94 mM, 6.81 mM，(c)では 2.58 mM, 2.50 mM, 2.27 mM を想定した結果を表します．共存カチオンのサイズが大きくなるにつれて表面近傍で過剰に存在する白金錯アニオンの数密度が上昇していることが分かります．

平滑な電極に白金を電析する場合，白金塩である K_2PtCl_4 以外にも電解質を添加した水溶液を使用します．水がミクロポーラス電極内で $[PtCl_4]^{2-}$ や孔壁表面と複雑に影響し合うことで白金電析挙動の変化が現れるのであれば，共存する他のイオンも影響を及ぼすであろうことは容易に想像がつきます．そこで，共存するカチオンの影響を調べました[5]．図４には 8 mM の $[PtCl_4]^{2-}$ を含む電解液に共存カチオンとして 0.5 M の K^+, $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ が溶存する水溶液で白金電析を行った結果を示します．8 mM の $[PtCl_4]^{2-}$ を含む水溶液を用いると，K^+ 存在下では白金は細孔内で析出せずにポーラス層の最表面に析出し，$(CH_3)_4N^+$ や $(C_2H_5)_4N^+$ 存在下では白金が細孔内に優先的に析出しています．$[PtCl_4]^{2-}$ の濃度を少し下げて 7 mM とすると，K^+ のみでなく $(CH_3)_4N^+$ を含む水溶液でも白金の析出が細孔内で進行しなくなります．このように共存するカチオンによってミクロポーラス電極内での白金析出挙動は強く影響されることが分かりました．分子性流体積分方程式を用いて共存カチオンの影響を調べたところ，カチオンの電荷を e に保持したままサイズを大きくすると孔壁表面近傍で過剰に存在する $[PtCl_4]^{2-}$ の数密度が上昇することが分かりました（図５）．この数密度の上昇が核形成に必要な閾値に達したときにミクロポーラス電極内での電析が促進されると考えられます．

ここまでに記したように，ミクロポーラス電極への白金電析では電極表面の水和特性が極めて重要な役割を果たすことが分かりました．このメカニズムは白金特有のものではなく，種々の金属電析や電析以外の電気化学反応においてもはたらくと期待されます．ミクロポーラス電極の高い比表面積を活かして反応を促進させるためには溶媒と孔壁表面，溶質の相関を正しく理解し，制御しなければならないといえます．

4.　ミクロポーラス電極を用いた亜鉛電析：次世代蓄電池に向けた取り組み[6]

金属－空気電池は次世代の蓄電池として近年注目を集めています．現在主流のリチウムイオン電池では充放電に伴う電極表面の形状変化は生じません．金属－空気電池は理論容量が高いものの，充放電にともなって金属の析出・溶解を伴うことから，電極の形状が変化します．金属表面の形状制御は難しい課題の一つであり，時にはデンドライト状の結晶成長により電池がショートするなどの問題を生じることが知られています．私たちはミクロポーラス電極を利用し，ポーラス

層の最表面の形状は変化させることなく，細孔内でのみ充放電を可能にする電極作製を試みています．特に水溶液系の金属－空気電池の代表例である亜鉛－空気電池に着目して検討を進めています．疎水性ミクロポーラス電極を用いて亜鉛の析出･溶解を行うことで，細孔内でのみ電気化学反応を誘起し，デンドライトフリーな亜鉛－空気電池の開発を目指しています．ここでは，その結果の一例を紹介します．

拡散律速に至るような高い電流密度のもとで亜鉛を電析すると表面にデンドライト状の亜鉛が析出します．これは亜鉛イオンの供給が拡散律速となり，拡散不安定性による平滑析出の不安定化に起因します[7, 8, 9]．拡散不安定性はどの金属電析においても共通して発現する不安定化であり（電析以外の結晶成長でも同様に起こり得ます）[10]，拡散律速に至るような高い電流密度ではデンドライト生成は不可避であるといえます．実際に，平滑な亜鉛板やシリコンウエーハを電極として拡散限界を超える電流密度で亜鉛電析を行うと図6aや6bに示すような亜鉛デンドライトが析出します．

ところが，疎水性ミクロポーラス電極を用いる場合，状況が一変します．図6cと6dは厚さ2 μmと3 μmの疎水性ミクロポーラス電極を用いて亜鉛電析を行った試料の表面SEM像です．同じ電流密度で電析を行ったにも関わらずポーラス層の最表面にみられる亜鉛が激減し，デンドライト状の析出は完全に抑制されていることが分かります[6]．図6eと6fは図6cと6dに示した試料の断面SEM像です．拡散限界を超える電流密度での電析にも関わらず細孔内には多数の亜鉛が析出していることが確認できます．ポーラス層の厚みが2 μmから3 μmに増しても細孔内では亜鉛イオンが枯渇することなく供給され，密に析出していることが分かります．ミクロポーラス電極の厚みが増すと最表面に析出する亜鉛がより減少しています．ナノ細孔の容積が増大すると最表面に析出する亜鉛が減少していることから，細孔内には亜鉛イオンが枯渇することなく供給され，極めて高い効率で亜鉛が析出していると考えられます．

ポーラス電極を用いて亜鉛電析を行うと，高い比表

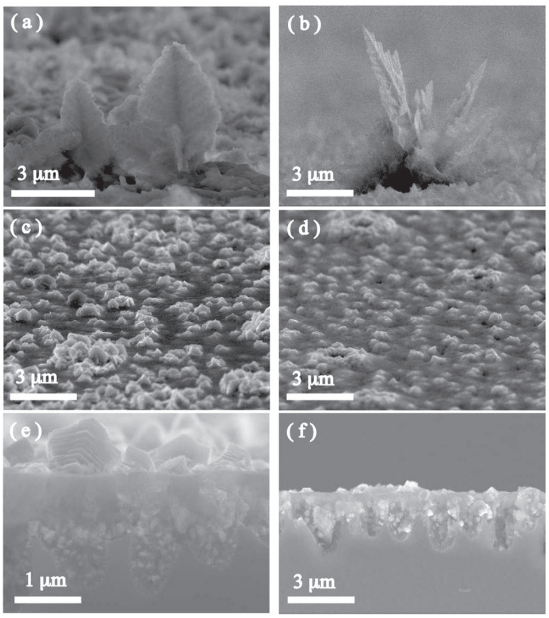


図6　亜鉛電析後の電極表面SEM像．(a)と(b)はそれぞれ亜鉛平板とシリコン平板に亜鉛を電析した試料の表面を，(c)と(d)はポーラス層の厚みが2 μmと3 μmのミクロポーラスシリコン電極に亜鉛を電析した試料の表面を示します．電解時の電流密度は12.8 mA cm^{-2}であり，拡散限界を遥かに超える値です．平板電極ではデンドライトの成長が確認できます．一方，ポーラスシリコン電極ではデンドライトは抑制され，(e)や(f)の断面像から分かるように細孔内で密に析出しています．

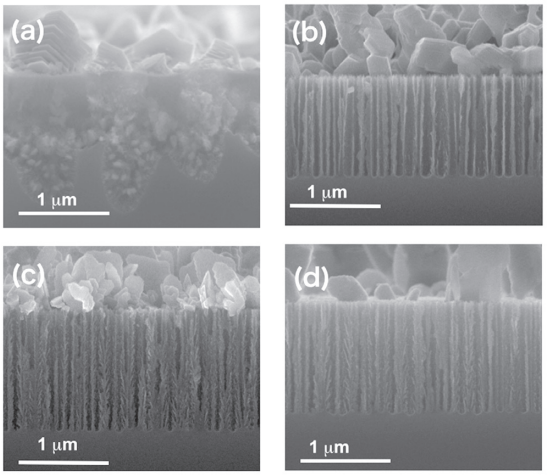


図7　孔径の異なるポーラス電極への亜鉛電析挙動．(a)は本稿で主に取り扱うミクロポーラス電極を用いた結果を示しており，細孔内で亜鉛が析出していることが分かります．(b)は平均孔径が100 nmのマクロポーラス電極を用い，電流密度12.8 mA cm^{-2}で電析した結果を示します．また，(c,d)は平均孔径が30 nmのメソポーラス電極を用い，電流密度がそれぞれ1.28 mA cm^{-2}，0.64 mA cm^{-2}での結果を示しています．(b)の断面観察から，孔径を極端に大きくすると細孔内で全く亜鉛の析出が進行しないことが分かります．(c)と(d)の結果から，孔径を大きくして電流密度を下げたとしても，細孔内で亜鉛電析が進行しないことが分かります．これらの結果から，極めて小さい孔径が細孔内での析出促進に寄与していることが示唆されます．

面積の電極であることに起因して実効的な電流密度が著しく低下しているのではないかとの指摘を受けることがあります．平均孔径が30 nmのメソポーラス電極や100 nmのマクロポーラス電極を用いて同様の検討を行うと，図７に示すように細孔内では全く亜鉛の析出は確認できず，ポーラス層の最表面に多量の亜鉛が析出します．その結果，平滑亜鉛電極と同じくデンドライトが電極上に多数析出してしまいます．また，電流密度を極端に低下させても細孔内での亜鉛析出は確認できません．これらの結果から，細孔内に亜鉛を優先的に析出させうるのは平均孔径が２nm程度のミクロポーラス電極特有の現象であることが分かります．

拡散律速を超える電流密度での電析であるため，ミクロポーラス電極を用いた場合に細孔内は即座に亜鉛イオンの拡散律速に至ると予想されます．ところが，亜鉛イオンは枯渇することなくミクロポーラス電極内で析出し，最表面でのデンドライト成長は抑制されることが分かりました．この結果は，白金電析でみられたように細孔内の金属イオン濃度がバルクよりも高い値であると考えると理解できます．亜鉛イオンがミクロポーラス電極内でバルクよりも過剰に存在し，実効的な限界電流密度が上昇する結果としてデンドライトが抑制されているものと考えています．白金電析でもみられたように，共存するイオンの影響も考慮する必要があります．種々の条件を最適化し，デンドライトフリーで高速充放電が可能な亜鉛―空気電池の負極開発を進めています．

5. おわりに

本稿ではミクロポーラス電極を用いた金属電析反応について，溶媒である水が及ぼす影響を中心に述べました．孔壁表面の水和特性が細孔内での電析反応に強く影響しうることを実験および理論解析の両面から示しました．ここで示した結果は，孔壁の水和特性を適切に選択しなければ高い比表面積を活かした電気化学反応を誘起できないことを示唆しています．また，普段は無視されがちな共存するイオンも細孔内での電析反応に強く影響することが分かりました．これらの知見は溶媒である水に着目することで初めて見出されました．現時点では細孔内の液体の状態がバルクと異なりうること，またどのように制御できるかということが明らかになったにすぎません．今後は，これまでの知見をもとにミクロポーラス電極を用いた際の平衡状態や速度論について再考したいと考えています．

今回紹介しましたミクロポーラス電極への金属電析に関する研究では，共に研究を進めてくれた学生の皆さんが大変興味を持って進めてくれました．面白いと感じるテーマであったことが彼らの研究に取り組む姿勢となって現れ，様々な新しい知見が得られたものと考えています．これからも研究の真の面白さに触れ，その虜になってしまうような指導を行えるよう，一研究者としてのみではなく一教育者としても日々精進して参りたいと思います．皆様には今後ともご指導，ご鞭撻を賜りますよう，よろしくお願い申し上げます．

参考文献

1) K. Fukami, Y. Tanaka, M.L. Chourou, T. Sakka, Y.H. Ogata *Electrochim. Acta* **54**, 2197-2202 (2009).
2) K. Fukami, M.L. Chourou, T. Sakka, Y.H. Ogata *Phys. Status Solidi A* **208**, 1407-1411 (2011).
3) K. Fukami, R. Koda, T. Sakka, T. Urata, K.-I. Amano, H. Takaya, M. Nakamura, Y. Ogata, M. Kinoshita *Chem. Phys. Lett.* **542**, 99-105 (2012).
4) K. Fukami, R. Koda, T. Sakka, Y. Ogata, M. Kinoshita *J. Chem. Phys.* **138**, 094702 (2013).
5) R. Koda, A. Koyama, K. Fukami, N. Nishi, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, K. Murase, M. Kinoshita *J. Chem. Phys.* **141**, 074701 (2014).
6) R. Koda, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata *ECS Electrochem. Lett.* 2, D9-D11 (2013).
7) S. Nakanishi, K. Fukami, T. Tada, Y. Nakato *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9556-9557 (2004).
8) K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, H. Yamasaki, S.-I. Sakai, T. Nagai, S. Fukushima, Y. Nakato *J. Electrochem. Soc.* **152**, C493-C497 (2005).
9) K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki, T. Tada, K. Sonoda, N. Kamikawa, N. Tsuji, H. Sakaguchi, Y. Nakato *J. Phys. Chem. C* **111**, 1150-1160 (2007).
10) W.W. Mullins, R. F. Sekerka *J. Appl. Phys.* **34**, 323-329 (1963).

談　話　室

電極/水溶液界面の電位に依存した構造変化に迫る

宇都宮　徹*

Potential Dependent Structures of Electrode-Aqueous Electrolyte Interfaces

by Toru UTSUNOMIYA

1. はじめに

平成26年4月付で材料工学専攻機能構築学分野の助教に着任しました，宇都宮徹と申します．以後よろしくお願い申し上げます．これまでの経歴を簡単に述べますと，大阪大学基礎工学部化学応用科学科を平成21年3月に卒業後，大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻博士後期課程にて福井賢一教授のご指導のもと，平成26年3月に「Potential Dependent Structures of Electrode-Aqueous Electrolyte Interfaces Relevant to Electron Transfer Investigated by Atomic Force Microscopy」という論文で博士（理学）の学位を取得しました．学部・修士の時は主に電気化学測定を用いた金属電析中の結晶成長や，電気化学走査トンネル顕微鏡（EC-STM）による自己集積化単分子膜（Self-assembled monolayer: SAM）の表面構造観察などの研究[1]を行いました．私の博士課程における研究では，有名な電極の1つである，グラファイト電極表面におけるレドックス活性分子集合体の構造，電子移動特性との相関[2]，電極/水溶液界面近傍の水和構造に対して，電気化学測定と周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いることで，電位に依存した電極/水溶液界面の描像を得ることを目的として研究を行いました．紙面の都合上，本稿では電気化学環境にてFM-AFMを適用した結果の1つに絞って紹介させて頂きます．

2. 表面・界面の電気化学

私が学部時代から行ってきた様々な研究において，「電気化学」という学問分野が基本でした．高校や中学において，勉強したと思われます「電気分解」や「電池」に関わる学問です．電気化学の応用分野である金属メッキや電池は100年を超える歴史を持ち，人類の科学・技術発展に寄与してきました．近年でも二次電池，燃料電池，電気メッキ，腐食・防食といった産業的にも重要な応用分野の発展に向けて，基礎となる学問の電気化学は重要であり続けています．電気化学反応の本質は電極と溶液の界面において生じる電子移動反応（例えば，水溶液中の銅イオンが還元されて金属銅が析出する反応）であり，反応場である界面を理解することが基礎科学の観点だけでなく，応用分野の発展に向けて重要です．電極/水溶液界面に生じることが知られている電気二重層の形成は，まさに電子移動反応のドライビングフォースであり，数多くのモデルが提案されています[3]．しかし，これらのモデルの多くは電極・溶液をマクロな物質として見なしており，分子スケールの視点で考えると理解が難しくなります．例えば，一般的な電気化学の教科書に記されている電気二重層のモデルでは，電極表面の微細構造の影響や分子間の相互作用の影響といった現実的な実験で重要なファクターを考慮することは困難です．そのような状況においても，例えばサイクリックボルタメトリー（Cyclic voltammetry: CV）や交流インピーダンス法といった数多くの電気化学測定手法が開発され，電極電位と電流を解釈することで大変多くの知見が得られてきました（もちろん最近の研究でも重要な位置を占め続けていることは強調させていただきます）．私自身が研究を進める中で，CVの解釈について文献を辿ると1970年代の論文に多くの情報が記してあり，学問の長い歴史を痛感しました[4]．固体表面の分子スケールの情報を直接的に得るために用いられてきた表面科学的な手法は真空が必須であり，電気化学環境下の情報を得るためには溶液に「埋もれた」界面をその

*京都大学大学院工学研究科　材料工学専攻　助教

場で見ることができる手法の開発を待たなければなりませんでした．1980年代以降になると，固液界面に適用可能な分析手法の開発によって電気化学環境下の電極/電解質溶液界面の構造解明が進みました[5]．例えば，電気化学走査トンネル顕微鏡（EC-STM）によって，原子分解能の電極表面構造[6]や分子の吸着構造[7]など多くのことが明らかとなりました．しかしその一方で，界面におけるソフトなレドックス活性分子集合体の構造や電子移動特性，電気二重層にも寄与する界面近傍の水分子の構造化については現在でも理解が十分とは言えません．「電極表面において水分子がどのようにふるまうか」という問題は電気二重層のモデルが考案された時から続く最も基本的かつ重要な電気化学の問題です．

3. 周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）について

走査プローブ顕微鏡（SPM）は微小なプローブ（探針）を試料表面に近付けて，物理量の局所的な情報を得る手法です．その中で1986年（私が生まれた年でもあります）に発表された原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy: AFM）[8]では，微小な板ばねの先端に形成された探針と試料表面との間に働く原子間力を局所的な物理量として測定します．例えば，探針にかかる力が一定となるように，フィードバック回路により垂直方向（Z方向）の圧電体の伸び縮みを制御した状態で面内方向（X-Y方向）の圧電体（ピエゾ素子）に走査電圧を加えて探針を表面に沿って2次元的に走査すれば，Z方向の圧電体に印加するフィードバック電圧を表示することで，表面形状像に対応したSPM像が得られることになります．（程よく指先に力を感じながら物の表面をなぞるイメージです）

私の研究では周波数変調（Frequency modulation: FM）モードと言われるAFMの測定手法（FM-AFM）を用いました．本手法では探針－試料間の相互作用によるカンチレバーの共振周波数のシフトをフィードバックとして用いることで，表面像を得ています．言い換えると，共振周波数シフトが一定になるように（探針が感じる力が一定になるように）表面をなぞります．さらに，探針－試料間の距離に対する共振周波数シフトを測ることで，界面近傍の力計測（周波数シフトカーブ測定）を行いました．FM-AFMは主に高真空中において，原子スケールの表面観察に用いられてきました[9]が，この10年ほどでFM-AFMの溶液中への適用が達成され，マイカ（雲母）の水中における原子分解能観察[10-12]などの多くの成果が報告されています．さらにFM-AFMを用いた高感度（pNオーダー）力計測によって，固液界面の局所的な溶媒和構造が近年観測されつつあります．マイカや脂質二分子膜と水溶液界面の結果から，界面近傍の水が作り出す層状の構造が明らかになりました[13,14]．さらにFM-AFMによる力計測では，原子・分子スケールの局所的な情報を得ることができることから，場所に依存したマッピングも可能になりました[11,15-17]．

4. 電気化学（EC）-FM-AFMを用いたグラファイト表面の観察

私自身は卒業研究から修士課程にかけて電気化学や走査トンネル顕微鏡（STM）観察を行っていましたが，当時所属していた福井研究室でFM-AFMのテーマを進めている方々の話を聞いていると，界面近傍の溶媒構造がわかりそうという話でした．ということは，先述した「電極表面における水分子の振る舞い」がわかり，電気化学の基本課題にも迫ることができるような印象を受けました．当時，電気化学環境に適用可能な電気化学（EC-）FM-AFM[18,19]の開発が完了したところでもあり，装置を使わせていただくことが可能な状態でした．電気化学反応に関わる電気二重層の構成要素である電極/水溶液界面の水和構造をFM-AFMの力計測を用いることで明らかにするができるのではないかとの発想に至り，グラファイト電極の電位制御のもとで過塩素酸と硫酸の水溶液との界面で周波数シフトカーブ測定を行いました．実験で用いた系の模式図を図1に示します．既にグラファイトと純水の界面の水和構造は他の研究グループによって明らかになってい

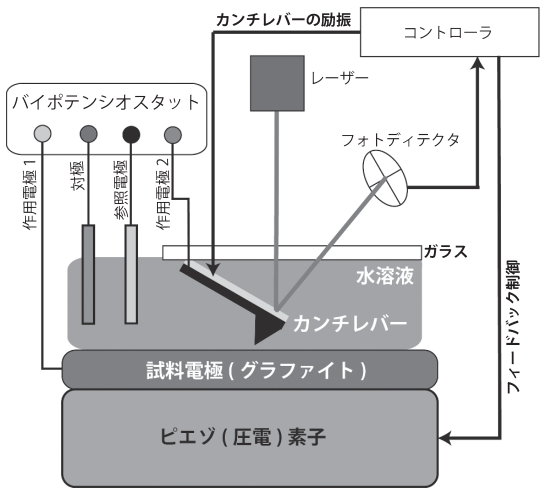


図1　EC-FM-AFMの模式図．溶液中に適用可能なFM-AFMのセットアップにバイポテンシオスタットを組み合わせることで，測定試料の電位を制御しながら表面構造の観察を行うことが可能になっています．

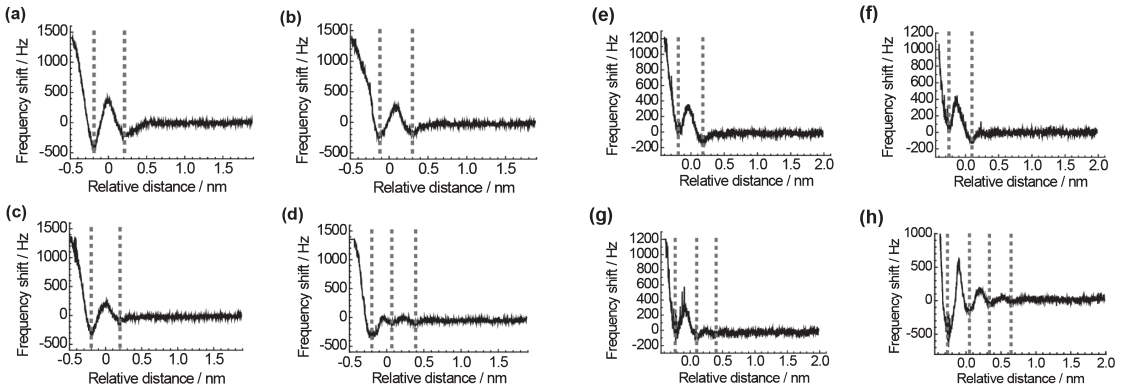


図2 HOPG 電極/水溶液界面で計測した周波数シフトカーブ．(a-d) 0.1 M 過塩素酸中で電極電位を -0.9 V (a), -0.4 V (b) 0 V (c), +0.4 V (d) に設定して測定を行いました．(e-h) 0.1 M硫酸水溶液中で電極電位を-0.9 V (a), -0.4 V (b) 0 V (c), +0.6 V (d) に設定して測定を行いました．破線は周波数シフトカーブの谷です．正の周波数シフトは斥力を，負の周波数シフトは引力を表し，左側（界面近傍側）の振動構造は層状の溶液構造（水和構造）を示しています．電極電位は参照電極の金/酸化金電極に対して設定しました．

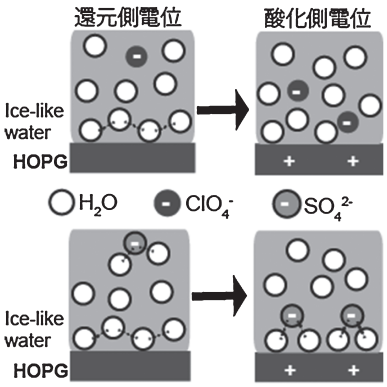


図3 周波数シフトカーブから得られた結果から考えられる HOPG/各水溶液界面の模式図．

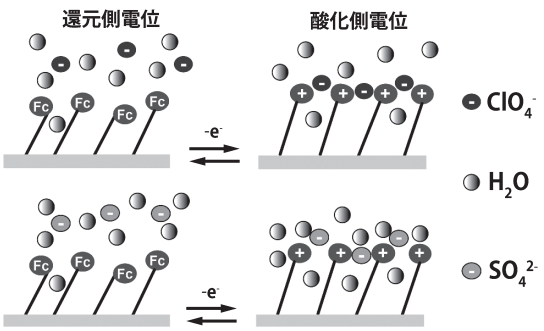


図4 Fc-SAM のイオン対形成と界面の水の挙動の模式図．フェロセン部位が酸化される電位においてイオン対形成が生じ，親水性アニオンの SO_4^{2-} では分子膜の中に水分子がより多く侵入していると考えられます．

ました[20]が，電気化学環境における計測はまだ行われていませんでした．実験を行った結果を図 2 に示します．酸化側電位において過塩素酸水溶液中では周波数シフトカーブに現れる水和構造(界面近傍の振動構造)が弱まる傾向を，硫酸水溶液中では水和構造が強まる傾向を観測しました．振動の周期（図中に破線で示した谷の間隔）が水分子の 1 層に相当する 0.4 nm 程度であることも界面近傍の水和構造を見ているという考えを支持しています．周波数シフトカーブ測定から，溶液中に含まれるアニオンの種類によって異なる水和構造の変化を観測することができました．考えられる模式図を図 3 に示します．酸化側の電位に設定することは電極表面がより正電荷を帯びることに相当し，界面近傍のアニオン濃度が増大すると考えられます．酸化側電位において界面近傍の ClO_4^- は水和構造を乱すのに対して，SO_4^{2-} は水和層をより堅固にすることが示唆されました．過去の研究から，アニオンが周囲に溶媒和する水分子に対して，水分子同士の相互作用を形成または破壊する特性を持つことが知られています[21]．ClO_4^- が構造破壊アニオンとして知られていることから，電極/水溶液界面で FM-AFM 計測から得られた水和構造にも同様な影響を与えることがわかりました．支持電解質が与える電極/水溶液界面への影響に対して，力計測を用いて明確に示した重要な結果です．

私自身，過去にフェロセン末端を持つ SAM（Fc-SAM）の研究において，支持電解質（アニオン）の

水和エネルギーが影響する電子移動特性について明らかにしてきました[1]．詳細は文献にゆずりますが，赤外吸収分光法を用いることで，フェロセン部位とアニオンの対形成に関する知見だけでなく，界面近傍の水の挙動についても明らかにできています[1]．得られた模式図を図4に記します．界面のイオン，水分子が作り出す構造が電気化学反応に影響することをFc-SAMの系は如実に示しています．グラファイト電極表面の水の構造については赤外吸収など，他の手法を用いた研究が限られているために，周波数シフトカーブで得られた情報の解釈には課題が残されているものの，EC-FM-AFMによる水和構造解析は空間分解能も高く，電気化学反応特性の考察に向けて有用であると考えられます．

電極/溶液界面は表面電荷，溶媒，支持電解質が複雑に絡み合っており，分子スケールの解明にはまだまだ多くの課題が残されていますが，界面近傍の力計測を用いた本手法は電極表面の水分子の振る舞いについて新たな視点が得られていると考えています．これまでに電極表面化学の分野で活用されてきた各種手法から得られる情報と相補的な情報となり，EC-FM-AFMが将来的に重要な測定手法に成長すると思われます．

5. おわりに

現在私はポリマー表面に形成した分子膜や半導体表面に接合したグラフェンの表面特性解析などに取り組んでいます．学生時代から金やグラファイトの表面を対象にしてきたとはいえ，電気化学を基本としてきた私にとってはより実用的な固体表面を扱うという意味でも新しい挑戦です．伝統ある材料工学専攻の助教に就任して半年近く，まだまだ浅学の身ではありますが，教育・研究に精一杯務めていく所存です．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） Rudnev, A. V.; Zhumaev, U.; Utsunomiya, T.; Fan, C.; Yokota, Y.; Fukui, K.; Wandlowski, T. *Electrochim. Acta* **2013**, *107,* 33.
2） Utsunomiya, T.; Yokota, Y.; Enoki, T.; Hirao, Y.; Kubo, T.; Fukui, K. *Carbon* **2013**, *63,* 196.
3） Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2000.
4） Laviron, E. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, *52,* 395.
5） Magnussen, O. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102,* 679.
6） Batina, N.; Yamada, T.; Itaya, K. *Langmuir* **1995**, *11,* 4568.
7） Kunitake, M.; Akiba, U.; Batina, N.; Itaya, K. *Langmuir* **1997**, *13,* 1607.
8） Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56,* 930.
9） Fukui, K.; Onishi, H.; Iwasawa, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79,* 4202.
10） Fukuma, T.; Kimura, M.; Kobayashi, K.; Matsushige, K.; Yamada, H. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76,* 053704.
11） Fukuma, T. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11,* 033003.
12） Kimura, K.; Ido, S.; Oyabu, N.; Kobayashi, K.; Hirata, Y.; Imai, T.; Yamada, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132,* 194705.
13） Fukuma, T.; Higgins, M.; Jarvis, S. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98,* 106101.
14） Fukuma, T.; Kobayashi, K.; Matsushige, K.; Yamada, H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87,* 034101.
15） Fukuma, T.; Ueda, Y.; Yoshioka, S.; Asakawa, H. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104,* 016101.
16） Asakawa, H.; Yoshioka, S.; Nishimura, K.; Fukuma, T. *ACS Nano* **2012**, *6,* 9013.
17） Nishioka, R.; Hiasa, T.; Kimura, K.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117,* 2939.
18） Umeda, K.; Fukui, K. *Langmuir* **2010**, *26,* 9104.
19） Umeda, K.; Fukui, K. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, *28,* C4D40.
20） Suzuki, K.; Oyabu, N.; Kobayashi, K.; Matsushige, K.; Yamada, H. *Appl. Phys. Express* **2011**, *4,* 125102.
21） Marcus, Y. *Ion solvation*; Wiley-Interscience: Chichester, 1985.

談　話　室

融点直下での高温塑性変形を利用した半導体単結晶のレンズ成型とその光学的応用

森　下　浩　平*

Shaping of Single-crystal Semiconductors by Hot-pressing at Temperature Just Below the Melting Points and Their Optical Applications

by Kohei MORISHITA

は　じ　め　に

平成26年４月付で材料工学専攻先端材料機能学分野（安田秀幸教授）に助教として着任いたしました，森下浩平と申します．この場を借りましてご挨拶を申し上げるとともに，これまでの略歴と研究成果の一部をご紹介させていただきたいと存じます．私は，京都大学工学研究科材料工学専攻博士課程にて落合庄治郎先生のご指導のもと，平成19年３月に「Microstructure and Mechanical Property of SiC Fiber, SiC/SiC Composite and Environmental Barrier Coating Exposed in Air at High Temperatures（高温大気暴露されたSiC繊維，SiC/SiC複合材料および耐環境コーティング層の組織および力学特性）」という論文で博士（工学）の学位を取得しました．平成19年４月からも引き続き落合先生の下で日本学術振興会特別研究員として研究させていただいておりましたが，同年12月より，東北大学金属材料研究所結晶物理学研究部門（中嶋一雄先生）に助教として着任し，「結晶レンズ」の開発を進めました．その後，平成22年４月より，京都大学エネルギー科学研究科エネルギー社会・環境科学専攻に設置されました寄附講座「太陽電池シリコン結晶科学」（中嶋一雄先生）に特定助教として着任し，結晶レンズ開発を進めながらも，太陽電池用シリコンインゴットの新たな作製手法としての「Noncontact crucible 法」の開発に携わりました．平成26年３月の寄附講座解散とともに，７年ぶりに京都大学工学研究科材料工学専攻に戻ってまいりました．本稿では，これまでの研究成果の一部である「結晶レンズ」についてご紹介させていただきたいと存じます．

*京都大学工学研究科　材料工学専攻　助教

脆い単結晶半導体

Siに代表される単結晶半導体は，トランジスタの発明以後，現在の情報化社会を支える基盤・機能材料として急速な発展を遂げており，コンピュータ，電化製品から太陽電池まで身の回りにごくありふれた材料となっていることは皆様ご存知のとおりです．また，SiやGeはその結晶性の良さから，X線の回折素子（モノクロメータ，分光結晶）としても広く使われております．共有結合性の単結晶の結晶性が良いということは，とりもなおさず変形しにくい，ということでもあります．SiやGeを扱われている方はよくご存知のことですが，これらの材料は図１(a)のように簡単に割れてしまう“脆い”材料であり，弾性変形で曲げられる程度は限られています．材料としての特性と応用面での要請とから，“いかに結晶中の転位･欠陥を減らし，

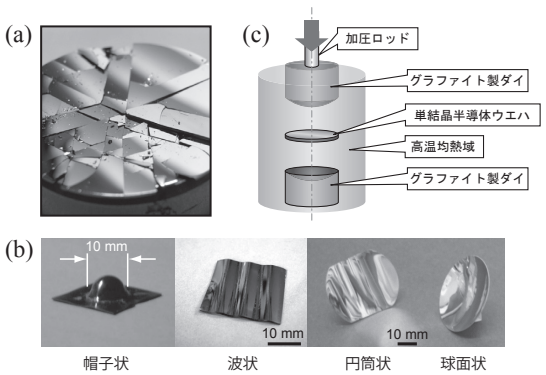


図１　半導体単結晶の高温塑性変形．(a)荷重印加により割れてしまった単結晶Siウエハ．(b)高温加圧加工法により種々の形状に成型した単結晶Siウエハ．(c)高温加圧加工法概念図．

デバイス特性を向上させるか”がこの材料の研究の王道であり，塑性や欠陥に関する研究は実用面からはこれに寄与することが求められてきました．したがって，SiやGeの塑性変形を積極的に利用する，という研究はほとんど見かけられない状況でした．

融点近くで結晶を曲げる（高温加圧加工法）

そういった状況の中，2005年にSi単結晶ウエハを融点（1414℃）近傍の温度（＞1000℃）で加圧することにより，図１(b)のような様々な曲面形状に単結晶Siウエハを成型加工できることが中嶋らによって報告[1]されました．図１(c)に示すように，本技術は融点近傍温度における型成形であり，成形形状は使用する型形状によって決定されます．高温加圧加工法と名付けられたこの技術を用いると，塑性変形を伴いながら曲率半径数cmという，弾性変形では（板厚にもよりますが）確実に割れてしまう程の球面大変形を単結晶Siウエハに施しても，試料の単結晶状態を維持したまま成型が可能です．さらに，成型後の結晶格子面は成型された球面に沿って一様に湾曲しており，かつX線回折半値幅が0.1°程度というきわめて良好な結晶性を維持する，ということが実験的に明らかになっています[2,3]．その後の米永・中嶋らの研究[4]により，曲げ変形を主体としたSiの球面変形においても，転位の生成・運動という従来の塑性変形の考え方で球面変形を説明できることが分かっています．

塑性変形を積極的に（ただし必要最低限）利用して得られるこのような特性は，これまで実現が困難であった様々な可能性が想起されます．以下では著者らが本技術を用いて取り組んできた応用例について説明いたします．

X線点集光結晶レンズ

X線は原子レベルでの物質構造を明らかにするための必須ツールとして，材料や物質研究の広い分野で使われています．X線測定では角度の精度が重要になるため，実験室装置においては全方位に向けて発生したX線のうち，わずかに1°にも満たない狭い部分だけを切り出して測定に利用しています．そこで，発生源から発散して出ていくX線を，角度分解能を落とすことなく再度一点に集光することができればX線の利用効率は一挙に改善します（図２(a)）．このため角度精度を落とさずにX線を集光する試みが半世紀以上も続けられてきました．X線は，光や電子線の様に透過レンズや磁場を用いて集束させることができません．弾性変形を利用した取込角の小さな（0.01～0.05°）線集光ヨハンソン（Johansson）結晶，フレネルゾーンプレート，斜入射ミラー，キャピラリーファイバー等が利用されているものの，角度分解能と集束効率両方を満たす素子は無いのが現状です．

規則正しく並んだ原子により構成される結晶格子面でX線が回折することを利用したX線集光の概念自体は，1930年代には既にJohannおよびJohanssonらによって提唱されていました（図２(b)）．単結晶ウエハに曲げ変形を加えただけではJohannモデルに示すような擬集光にしかなりません．もちろん，研磨によって曲面を作製しても結晶格子面自体はフラットなので集光しません．焦点円上にX線を集光させるためには，結晶の表面曲率R_Sと格子面曲率R_Lの間に$R_L/R_S=2$の関係が必要となります（Johanssonモデル）．また，図２(c)に示すように，一方向にだけ曲げた円筒状結晶の場合は線集光にしかなりませんが，点集光を行う

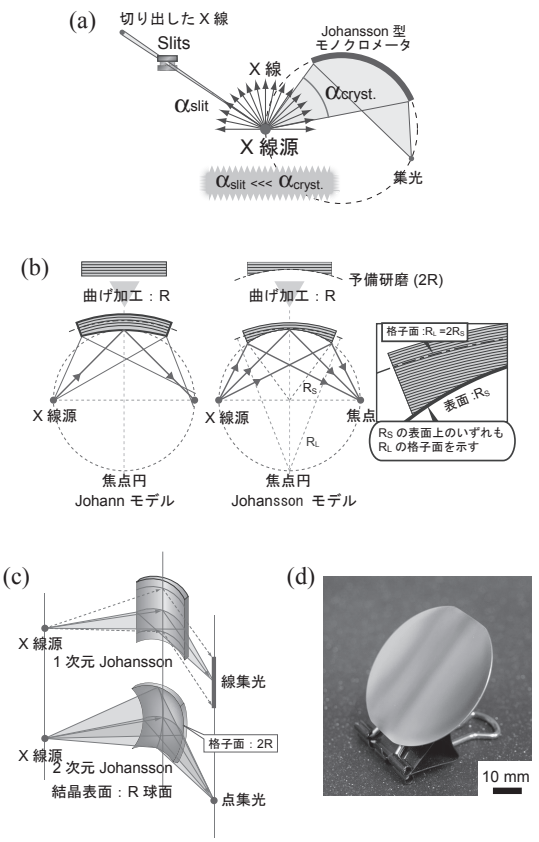


図２　X線点集光Johansson結晶．(a) 4 -bladeスリットを用いた場合とJohansson型モノクロメータを用いた場合のX線利用効率の違い．(b) JohannおよびJohanssonモデル．(3)線集光および点集光Johansson結晶概念図．（d）高温加圧加工法で作製したR＝300 mm点集光Johansson結晶．

には，紙面法線方向に対してもある関係を充たす曲率が必要となります．この曲率がどれだけ必要であるかは，回折条件により規定される結晶格子面への入射角度次第ですが，入射角 45° の Ge(333) 回折条件を用いて開発を進めました[5]．この場合，X 線源と焦点の位置関係が丁度集光円上の直径に相当することになり，$R_L/R_S=1$ の関係，即ち結晶表面が球面形状となります．最終的に，直交する Johansson 条件を満たす方向と点に集束させるための方向との結晶格子面の曲率半径比は 2：1 となり，それでいて結晶表面は球面（R_S），という形になります．1930年代に提唱されていながら，大曲率の Johansson 型 X 線点集光素子が実現されていないのは，ひとえにこのような結晶加工を行う術が存在しなかったためでした．

高温加圧加工法により作製に成功した R＝300 mm の X 線点集光 Johansson モノクロメータ（図 2 (d)）を用いると，モノクロメーター位置で直径約 20 mm 程度に広がっている X 線を，半値幅で 0.4 mm 程度のスポットの単色 X 線に集光することができました[6]．これは，この結晶を利用すると一般的な X 線装置と比較し，100倍以上の強度の X 線を利用することができるということになります．このため，従来実験室で使われる X 線装置の性能を落とさずに消費電力を一桁以上小さなものにしたり，出力はそのままで，これまで実験室では困難であったような高強度 X 線を利用した測定などの応用が可能になると期待されます．

X 線分光結晶レンズ

特性・蛍光 X 線分光分析は，試料に含有される元素の同定・分布評価，化学的状態の把握等，現在の材料研究・開発現場で広く用いられています．分解能の観点では波長分散方式が優れており，通常は分光結晶として平板結晶を用います．精密な駆動系と角度走査に長時間を要するため（図 3 (a)），定常状態の分析には極めて有効ですが，物質・材料の反応・遷移過程を捉えることは困難でした．そのため，非走査型・波長分散型分光分析の手法が求められてきました．林らは，図 3 (b)に示すような，高温加圧加工法で作製した円筒状 R＝50 mm という非常に大きな変形を加えた Ge(110) 分光結晶を用いた非走査型・波長分散型の分光分析が可能であることを実証しています[7]．この光学系では X 線を照射された試料から放出される各元素ごとに異なる波長の X 線が，円筒状分光結晶の異なる場所において回折し，円筒中心軸上の異なる場所に集光・結像されます．検出器にイメージングプレートあるいは専用に設計された位置敏感型検出器を用いることで分析が可能となります．一方，この方式では検出器が特殊であったり，イメージングプレートでは時分割測定に向かないことから，図 3 (c)に示す曲率傾斜分光結晶と呼ぶ形状素子を新たに開発いたしました[8]．この結晶では，Bragg 角 18～25°（Ni，Cu，Zn，Ge，Ga に相当）の蛍光 X 線を，位置によって傾斜角の異なる薄い円錐リングで分光かつ各波長毎に検出面上の異なる位置に集光するよう設計されており，素子としてはそれらが 1 枚のウエハによって構成されているという特殊な形状となっています．このような複雑形状への変形も高温加圧加工法を用いると可能です．波長毎の分光・集光は試料に面直に配置された X 線 CCD で検出され，エネルギー分解能は 9～14eV と評価されました．これは平板結晶を用いた通常の波長分散方式と遜色ない結果です．本結果は CCD を用いた高速分光分析の可能性を示すとともに，蛍光 X 線の

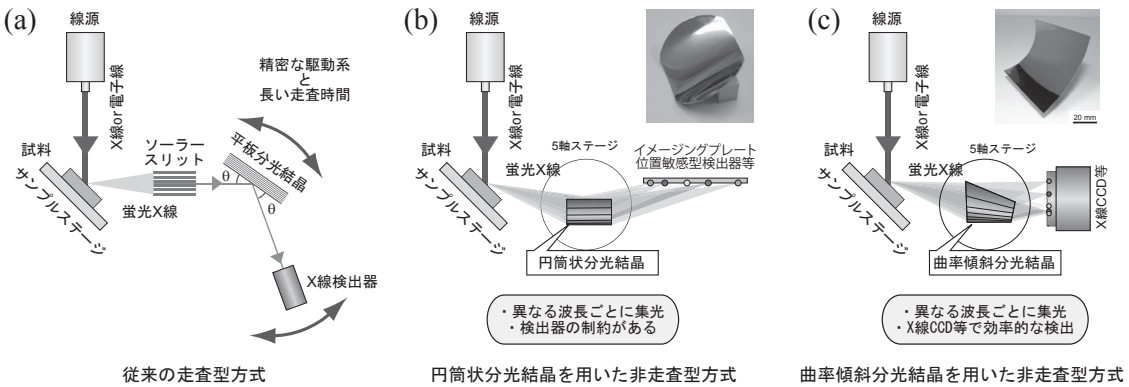


図 3　波長分散型分光分析手法．(a)従来の走査型方式（$\theta/2\theta$ 法）では精密な駆動系と長い走査時間が必要．(b)高温加圧加工法で作製した Ge(110) 分光結晶（R＝50 mm）を用いた非走査型方式．(c)高温加圧加工法で作製した曲率傾斜分光結晶を用いた非走査型方式．

結像点を任意に制御可能であることを示すものです．

また，高温加圧加工法により作製したX線結晶レンズを用いた高速蛍光X線分析モジュールの開発を民間企業との共同研究で進めてきました．弾性変形では作製しえない本手法で作製した素子は分析装置の小型化・低コスト化を可能とし，例えば採掘現場などに波長分散型の分析装置を持ち込むことができるようになります．近い将来の商品化を目指して開発が進められています．

この他にも，高温加圧加工法で作製した球面レンズを何枚も積層させることで，中性子線を集光させ，その利用効率を飛躍的に向上させる取り組みを平賀らとともに進めてきました[9]．

以上は結晶性の良い単結晶半導体での回折を利用したレンズの話でしたが，以下ではこれとは異なる使い方のレンズの話です．

宇宙X線望遠鏡用MEMS結晶レンズ

深宇宙の謎に迫る宇宙X線望遠鏡は，宇宙から来るX線が地球大気によって遮られることから，人工衛星に搭載されて運用されています．宇宙から来るX線は全反射を用いた斜入射光学系で検出器へと導かれますが，通常は図4 (a)のように，数枚から最大で数千枚もの金属板を同心円状に固定し，有効面積を稼ぐ手法を採用しています．この手法では，1枚1枚の反射鏡を所望の位置関係に合わせ込むためのハウジングボックス等が必要となり，金属板の重量と合わせて光学系重量が望遠鏡特性のボトルネックとなっています．そこで，江副らと共同でSiウエハに微細加工技術（MEMS）を用いて無数の貫通スリットを作製し，高温加圧加工法により塑性変形を加えることで，このMEMSウエハを球面状に成形することを試みました．スリット側壁を全反射ミラーとした斜入射集光光学系（図4 (b)）は，スリット側壁の数が増えるほど，全反射に寄与する有効面積が増大します．スリット構造体ごと変形させるので，位置関係は固定されており，かつ塑性変形であるため，形状を維持させる機構が不要となります．最終的には曲率半径の異なるウエハと組み合わせることでX線宇宙望遠鏡に用いられるWolter type-I光学系を近似的に構成し，極めて軽量な宇宙X線望遠鏡が可能となります．この手法により，本MEMS光学系のX線集光が世界で初めて実証されました[10]．現在はさらなる高精度変形と分解能向上に取り組んでいます．

赤外透過用の結晶レンズ

赤外・テラヘルツ光を用いたセンシング技術は日々進歩を遂げていますが，その集光窓材は透過材料が限定されていること，また加工性が極めて悪いこと等から，高コストであり，センシング機器システム全体の普及を阻害する要因の一つとなっています．上述のX線レンズにおいては，その目的から結晶性を損なわないように，形状を維持しうる必要最小限の転位導入を行い，曲げ変形を主体とした成型を行ってきました．本研究では，バルクシリコン単結晶のプレス成型による赤外透過レンズの作製を試みています．その結果，シリコン単結晶をその融点（1414℃）の10℃以内の温度領域において，曲率半径の小さな（R＝7.5 mm）

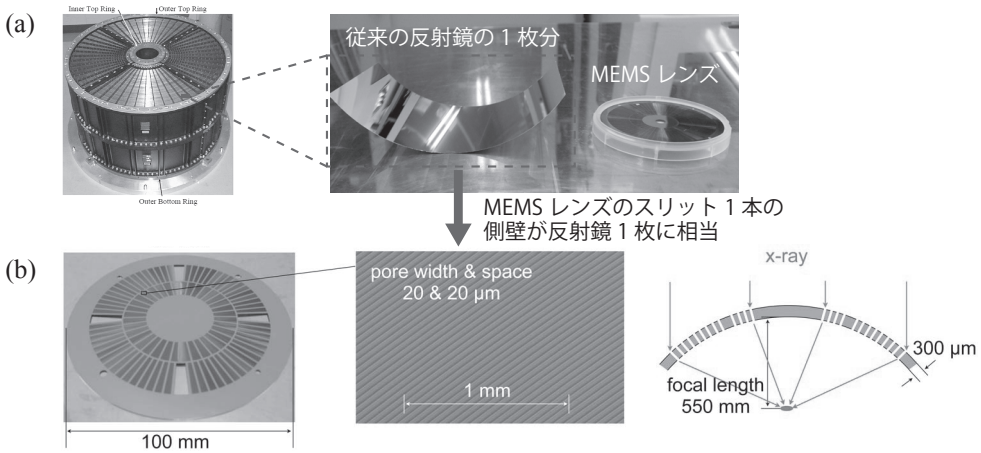


図4　X線宇宙望遠鏡用MEMS光学系．(a)従来の光学系は非常に重い．(b) 1枚の単結晶Siウエハに MEMS技術で無数のスリットを作製し，その状態のまま球面成型を施すことで集光光学系とする．

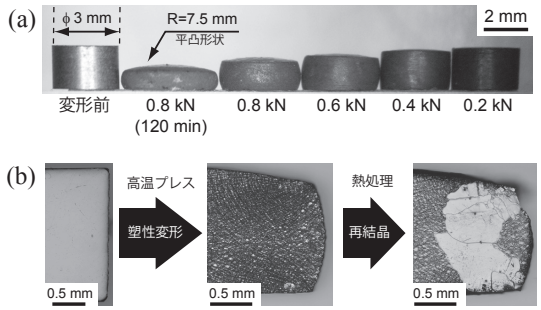


図5　(a)高温プレス成型によるバルクシリコンの形状変化．(b)エッチピット法で観察した変形前・後および熱処理後の転位分布．

平凸レンズ形状にプレス成型できることを実証[11]しました（図5 (a)）．このような形状変化は，転位の運動を伴った塑性変形であり，極めて高密度の転位が導入されることがわかりました．一方で，高密度に導入された転位が赤外透過特性を著しく低下させていることもわかりました．そこで適切な熱処理により一次再結晶を駆動させますと，低転位密度の新たな粒をバルク内に固相成長（図5 (b)）させることができ，透過特性を劇的に改善することに成功しました．このレンズを，実用パッシブセンサーに実装評価した結果，研削・研磨で作製したSiレンズと遜色ない性能を有することがわかりました．この結果は，Siプレスレンズの大量生産の可能性を示すとともに，この成型技術を用いることで，光学回折・反射・集光に必要とされる非球面レンズあるいはレンズアレイを一度の成型プロセスで作製できる可能性を示唆しています．

お　わ　り　に

本稿では，単結晶半導体の曲げ変形やプレス成型を用いたレンズへの応用について簡単に紹介させていただきました．

現在は先端材料機能学分野にて，材料の凝固・組織形成の素過程の解明に取り組んでいます．振り返ってみると，いくつかの場所，テーマ（力学挙動・組織・結晶成長）を渡り歩いてきましたが，いずれも着任した分野での糧になるものと思います．精一杯頑張りますので，今後ともご指導ご鞭撻のほど，何卒宜しくお願い申し上げます．

参　考　文　献

1）K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan and H. Okuda, Nat. Mater. **4**, 47 (2005).
2）H. Okuda, K. Nakajima, K. Fujiwara and S. Ochiai, J. Appl. Cryst. **39**, 443 (2006).
3）H. Okuda, S. Ochiai, K. Fujiwara and K. Nakajima, J. Phys.:Conf. Ser. **83**, 012030 (2007).
4）I. Yonenaga and K. Nakajima, Key Eng. Mater. **508** 357 (2012).
5）H. Okuda, K. Nakajima, K. Fujiwara, K. Morishita, and S. Ochiai, J. Appl. Cryst. **41** 798 (2008).
6）H. Okuda, K. Morishita, K. Nakajima, I. Yonenaga, and S. Ochiai, Appl. Phys. Express, **3** 046601 (2010).
7）K. Hayashi, K. Nakajima, K. Fujiwara, and S. Nishikata, Rev. Sci. Instrum. **79** 033110 (2008).
8）K. Morishita, K. Hayashi and K. Nakajima, Rev. Sci. Instrum. **83** 013112 (2012).
9）H. Hiraka, K. Ohkubo, M. Furusaka, Y. Kiyanagi, K. Yamada, K. Morishita and K. Nakajima, Nucul. Instrum. & Meth. Phys. Res. A, **693** 166 (2012).
10）Y. Ezoe, T. Moriyama, T. Ogawa, T. Kakiuchi, I. Mitsuishi, K. Mitsuda, T. Aoki, K. Morishita and K. Nakajima, Opt. Let. **37** 779 (2012).
11）K. Morishita, K. Nakajima, T. Fujii and M. Shiinoki, Appl. Phys. Express **4** 106501 (2011).

談　話　室

磁場を用いた三軸結晶配向制御に関する研究

堀　井　　滋*

Tri-axial Crystal Orientation by Strong Magnetic Fields

by Shigeru HORII

1. は　じ　め　に

当方，平成25年５月１日付けでエネルギー応用科学専攻エネルギー応用基礎学分野（土井教授研究室）の准教授として着任致しました．この場をお借りして，着任のご挨拶を申し上げますとともに，水曜会同窓会誌に当方の研究について紹介させていただく機会を頂戴できましたこと厚く御礼申し上げます．当方の経歴について簡単に述べますと，平成11年３月に名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士後期課程を修了し，平成11年４月より日本学術振興会特別研究員（PD）として，東京大学（物性研究所高木英典研究室，工学部応用化学科岸尾光二研究室）で研究の場をもちました．大学院では準結晶やアモルファス合金を対象物質としてこれらの電子状態について研究を進める研究室（水谷宇一郎教授研究室）に所属していましたが，当方の研究テーマは金属・合金系ではなく，キャリアをドープした一次元銅-酸素ネットワークをもつ物質の合成・開発[1, 2]とその電子物性[3, 4]に関する実験的研究に携わり，「Pr124およびPr247系銅酸化物の作製と電気伝導現象に関する研究」で博士（工学）号を得ました．東大でのPDの後，平成12年２月より東京大学大学院工学系研究科超伝導工学専攻/応用化学専攻の助手（助教）として，高温超伝導物質の材料化[5-7]および強磁場を利用した結晶配向[8, 9]に関する研究に従事してきました．また，准教授として在職した公立大学法人高知工科大学（平成21年４月～平成25年４月）や京都大学でもおおまかには引き続き上記の研究を続け，現在に至っています．本稿では，後者の磁場配向に関する研究成果について紹介いたします．

*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

2. 液体ヘリウムを使わない超伝導ソレノイド磁石と磁場配向法

1990年頃まで強磁場を利用した研究を行える場所は液体ヘリウムが潤沢に利用できる研究施設や東北大・物材機構などの強磁場センターなどに限られていました．ところが，日本発の新しいタイプの強磁場発生装置として４K冷凍機などの冷凍機技術と耐磁場性の高い超伝導線などの超伝導技術の粋が詰まった伝導冷却式超伝導磁石[10, 11]が1994年ころから市販されるようになりました．室温ボアをもち10テスラ(T)級の強磁場を発生するこのソレノイド型超伝導磁石の第一の特徴は，液体ヘリウムの供給の必要がなく電源さえあれば室温・強磁場の環境が研究室レベルで比較的容易に手に入るようになったことです．現在，エネルギー応用基礎学分野の研究活動の拠点は吉田神社に最も近い総合研究11号館にありますが，この建物にはヘリウムの回収ラインが備わっていません．また，昨今のヘリウム供給が逼迫した国内状況についても考慮すると，当方は間違いなく液体ヘリウムを扱うことなく強磁場環境が得られる伝導冷却式超伝導磁石の恩恵を受けている研究者の一人です．また，第二の特徴は，このタイプの超伝導磁石の登場により強磁場環境で得られる弱磁性物質の応答・現象に関する研究が飛躍的に進展したことです．小型で液体ヘリウム不使用という長所を備えた10テスラ級磁石が全国各地に普及したことで，強磁場を利用した研究の場が著しく増加しました．磁場エネルギーは磁場の2乗に比例するので10テスラ磁石を利用すると，永久磁石や通常の電磁石に比べて10^2～10^3倍もの高い磁場エネルギーを物質に付与できるようになります．このことは，磁場現象を見出す対

象物質がこれまで非磁性と呼ばれていた弱磁性物質にまで広がりを見せ，水の磁気浮上[12]など様々な磁場効果が報告されています．

主な強磁場効果の一つとして，弱磁性物質の「磁場配向」が挙げられます．異方的な結晶構造を有する層状機能性物質では，機械的・電気的特性などの機能向上には配向組織の形成が不可欠です．また，近年の磁場配向技術の進展により，図1 (a)に示すような磁化容易軸を整列させる静磁場配向[13, 14]に加えて，磁化困難軸を整列する回転磁場配向[15]［図1 (b)参照］や磁化容易軸と磁化困難軸を同時に整列させる動的楕円磁場を使った三軸結晶配向[16, 17]［図1 (c)］が可能となっています．ここで，動的楕円磁場による三軸結晶配向の原理について説明します．図1 (c)は動的楕円磁場の一つである間欠回転磁場の模式図です．α面の垂直軸が水平磁場と平行のときを回転の原点とすると，間欠回転磁場は一定の角速度で回す回転工程の中に回転角度0°および180°での静止工程を含めることで生み出される磁場です．これにより，静磁場配向と回転磁場配向を両立させることが可能となり，原理的には第一磁化容易軸（χ_1），第二磁化容易軸（χ_2），磁化困難軸（χ_3）がそれぞれα，β，γ面の垂直方向に配向します．この動的楕円磁場を用いる配向手法の登場により，磁場配向はエピタキシャル成長技術と並ぶ3次元的な組織制御を可能とする材料作製プロセスとみなせ，さらに強磁場環境を使えば対象物質が常磁性や反磁性などの弱磁性物質にも広がります．また，磁場配向法は，①エピタキシャル成長技術で不可欠な高度な温度制御や高配向性テンプレートを使わない，②室温プロセスである，というエピタキシャル成長技術にはない特長も有します．

ここで，磁場配向プロセスが有効に機能する理想的な粉末の状態としては，それぞれ粒子が単結晶であり，それらが凝集せずに配向エネルギーによる磁気トルクによって容易に回転できる環境が必要となります．この状態を実現できるプロセスの一つがコロイドプロセスであり，磁場配向法に加えて鋳込み成型法（スリップキャスト法）や電気泳動法といった固化法と組み合わせることで，それぞれ配向成型体や配向厚膜を得られる可能性が生まれます．本稿での話題として，磁場中電気泳動堆積法を用いた一軸配向性熱電変換材料の作製および回転変調磁場を用いた高温超伝導物質の三軸結晶配向について取り上げたいと思います．

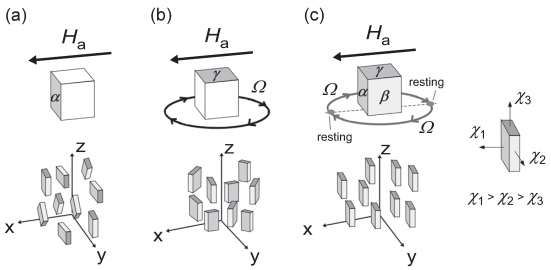


図1　3種類の磁場配向法．(a)静磁場での磁化容易軸配向，(b)回転磁場での磁化困難軸配向，(c)回転変調磁場での三軸配向．

3.　磁場中電気泳動堆積を利用した多層膜型熱電素子

上述のように，磁場配向法はコロイドプロセスとの親和性が高いことが特長です．コロイドプロセスとして電気泳動堆積（EPD）法を選択すれば，微粒子状の対象物質を磁場で配向させながら直流電場印加による電気泳動で成膜できます．つまり，室温環境で配向性厚膜が得られる材料作製プロセスです．また，複数の異なる物質のコロイド溶液を使って積層構造の形成もできます．本節では，強磁場を利用した電気泳動堆積法（磁場中EPD法）の事例として，多層膜型の熱電変換素子[18]を紹介します．熱電変換素子にはp型およびn型材料の両方が必要となりますが，p型およびn型材料である$Ca_3Co_4O_9$ (Ca349)と$(Ca_{0.9}La_{0.1})MnO_3$ (Mn113)をそれぞれ絶縁層であるαアルミナでサンドイッチさせるように成膜して図2 (a)に示すような多層膜を作製しました．なお，p型の熱電材料であるCa349層の積層時に堆積方向と平行に3テスラの静磁場を印加しています．Ca349相は高いp型の熱電特性を生み出す2次元的CoO_2層と岩塩型ブロック層が*c*軸方向に積層した結晶構造を有し，その異方的結晶構造を反映して常磁性物質ながら平板状粒子の*c*軸（//厚さ方向）が磁場印加方向に平行に配向する性質[19]があります．なお，熱電性能に優れる結晶方位は*ab*軸に広がった平板方向（//CoO_2層）です．図2 (b)および

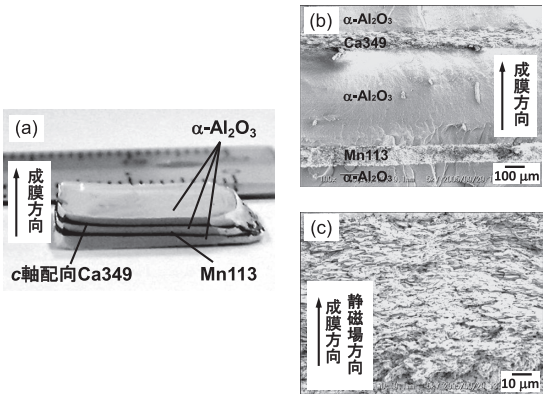


図2　多層膜型酸化物系熱電変換材料の(a)外観および(b)断面組織．(c)多層膜のうちCa349層部分の断面組織．

び2 (c)に，走査型電子顕微鏡観察から得た多層膜全体およびCa349層の断面組織写真をそれぞれ示します．強磁場EPDで成膜したCa349層に着目すると，磁場印加（3T）により磁場と垂直方向にCa349の平板状結晶が配向している様子が見て取れます．したがって，磁場と垂直方向が高い熱電性能を発揮できる方向として利用できることになります．実際に，ホットプレス法により緻密化処理ののち5mm×2mm×2mm^{t}に切り出した多層膜を一対の素子として，積層方向と垂直方向に約500℃（高温端温度～600℃）の温度勾配を与えたとき，約0.1Vの起電力を発生させることに成功しました．現状，n型熱電層の緻密化や温度勾配を高める効果につながる低熱伝導率を有する絶縁層の物質選択など熱電素子の機能向上に向けていくつかの解決すべき課題を抱えていますが，強磁場EPD法を用いた多層膜製造技術は酸化物熱電素子の小型化に有効であることを明らかにしました．この素子の集積化により，大気中に利用されることなく放出され続けている廃熱を電気エネルギーとして回収する「廃熱熱電発電」の可能性が広がります．特に酸化物材料の特長である高温空気中での相安定性を生かした高温廃熱を発電に利用すれば，エネルギー利用効率の向上を通じた地球温暖化ガスの排出削減に寄与できる可能性があります．

4.　動的楕円磁場による銅酸化物系高温超伝導物質の三軸結晶配向

動的楕円磁場を利用した三軸結晶配向プロセスの有効性を示す可能性のある機能性物質の一つが銅酸化物系高温超伝導体です．銅酸化物系超伝導体は，超伝導性を生み出す2次元的CuO_2面およびこの面にキャリアを供給するブロック層がc軸方向に積層した層状構造をもつためc軸配向組織の形成が必要となる上に，CuO_2面内方向（//a, b軸方向）の粒界弱結合が存在するためにa, b軸配向も同時に求められます．したがって，c軸方向だけでなく，a, b軸方向のCuO_2面の整列度が結晶粒界の送電能力（臨界電流密度, J_c）に大きな影響を及ぼす[20]ことから，高温超伝導体の実用化に向けて三軸結晶配向プロセスの開発が重要な課題となります．実際，これまでに三(二)軸の結晶配向制御法としてエピタキシャル成長を利用した溶融凝固法[21]や薄膜法[22]が開発されてきました．一方，大きな断面積をもつ超伝導線が得られるメリットを有することから一軸配向ではあるがc軸配向を実現できる形状異方性を利用した圧延法[23]も実用的材料化プロセスとして用いられています．

材料作製プロセスとしての磁場配向法には，上述の通り，①三軸結晶配向が可能，②室温プロセス，②高配向テンプレートが不要，などの利点があることから，これを実用上高度な結晶配向を要する高温超伝導体に適用させることで，高配向度と厚みを両立させた新しい高温超伝導材料創出に展開できる可能性があります．特に，高温超伝導線製造への展開を進めることにより，液体ヘリウム温度よりも高い温度で動作する伝導冷却式超伝導磁石や慣例技術の開発が進み，液体ヘリウムを使わないMRIや超伝導リニアの浮上用磁石が登場すると期待されます．ランニングコストも含む低価格の磁場発生装置の開発は，磁場配向を材料作製プロセスとして利用できる可能性を飛躍的に高めることにもなり，さらに，このことは磁場配向を用いた高温超伝導線材の開発を通じて，さらなる低コスト化が進んだ磁場発生装置を生み出す，といった磁場発生装置と磁場配向法による高温超伝導線の製造が一つのサイクルとして繰り返されることで低価格化の促進に貢献できる可能性があります．本節では，磁場配向法による高温超伝導物質の三軸結晶配向の可能性やコロイドプロセスとの融合による三軸配向超伝導セラミックス創製の現状と課題について紹介します．

三軸磁場配向が適用できる（三軸結晶磁気異方性をもつ）可能性がある高温超伝導物質として，双晶を含まず斜方晶構造をもつ希土類系高温超伝導物質の一つである$REBa_2Cu_4O_8$ (RE124) が挙げられます．RE124超伝導体は実用超伝導物質である$REBa_2Cu_3O_{7-y}$ (RE123) の類縁物質であり，RE＝Yのとき臨界温度は約81Kを示します．なお，RE123相では，結晶粒子に双晶が含まれるためa, b軸方向（//CuO_2面）の磁気異方性が結晶粒レベルで低下・消失する可能性があります．三軸磁場配向の一例として，$B_a = 10\,\mathrm{T}$, $\Omega = 60\,\mathrm{rpm}$, $t_1 = 2\,\mathrm{s}$の間欠回転磁場のもと，エポキシ樹脂中で配向させたY124粉末配向体のα面，β面，γ面のXRDパターンを図3 (a)に示します[24]．α面，β面，γ面においてそれぞれ，(00l), (h00), (0k0) の回折ピークだけが強められていることがわかります．この結果は，上記の間欠回転磁場下でY124の3つの結晶軸が分離していることを示しています．つまり，第一磁化容易軸，第二磁化容易軸，磁化困難軸方向にそれぞれ，c軸，a軸，b軸が整列した三軸結晶配向[12]が磁場の印加により実現しました．

ここで，RE124相の磁化軸がRE種によって異なることを示す事例として，図3 (b)に，$B_a = 10\,\mathrm{T}$の間欠回転磁場・エポキシ樹脂中で配向させたEr124粉末配向体のα, β, γ各面のXRDパターン[24]を示しました．α, β, γ面において，それぞれ (0k0), (h00), (00l) ピークだけが強められたことから，α, β, γ面の垂直方向

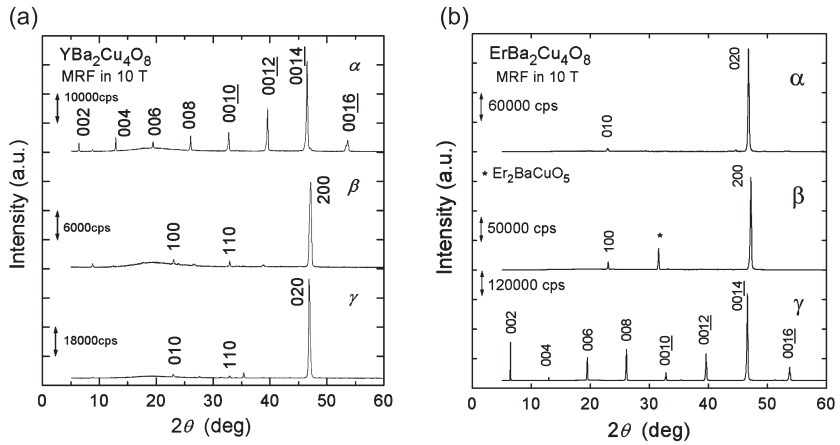


図3 10Tの間欠回転磁場下で配向させたRE124粉末配向体(室温，エポキシ樹脂中)のXRDパターン．(a)および(b)はそれぞれRE＝Y，Erの結果を示している．

にそれぞれEr124相の第一磁化容易軸がb軸，第二磁化容易軸がa軸，磁化困難軸がc軸であることがわかります．したがって，磁化率(χ)の関係は$\chi_b > \chi_a > \chi_c$です．一方，図3 (a)で示したようにY124相における磁化率の関係は$\chi_c > \chi_a > \chi_b$であること，また，Yイオンは4f電子を含まないので，この磁化軸の関係はCuO_2面およびCu-O一次元鎖のCuイオンの磁気異方性を反映していることを考慮すると，4f電子を有するErイオンを含有したEr124相の磁化軸はCuイオンの磁気異方性よりもErイオンの一イオン磁気異方性によって決められることが見て取れます．従って，4f電子を有するREイオンを含むRE124相の場合，Cuイオンが作り出す磁気異方性と3価のREイオンの一イオン磁気異方性[25]の競合・協奏によって系の磁化軸が決まってきます．本稿では割愛しますが，他のRE124相の磁化軸の関係も定性的には上記の考えで説明でき，三軸結晶磁気異方性が高いREイオンは基本的にErイオンを含む重希土類イオンであることがわかっています．筆者の一連の研究から，三軸配向セラミックスの創製に向けて，重希土類イオンは低磁場下で配向可能な磁気異方性制御のためのドーパントとしても有用である[26]ことを示しました．

上述の実験結果は，エポキシ樹脂中に分散させた粉末の挙動を見たものであり，原理証明実験に過ぎません．高い送電能力をもつ高温超伝導材料の作製に展開するには，高度に配向させた上で，さらに粒間結合を実現させることが不可欠です．高配向性と粒間結合を両立させる方法として，磁場配向法と親和性の高いコロイド溶液を利用したセラミックス成型技術（例えばスリップキャスト法[27]など）の利用がまず考えられます．しかし，スラリーの分散媒として用いるエタノールの粘性は～0.6 mPa·sであり，磁場中コロイドプロセスを用いる際にはエポキシ樹脂の粘性（～40 Pa·s）と比べて10^{-5}倍程度低いことを考慮する必要があります．この粘性の極端な違いは，回転ステージおよびそれに固定された容器の回転に対して分散媒の追随効果に大きな違いを生む可能性があります．極端な例を挙げれば，低粘性の極限である粘性がゼロのときスラリー（コロイド溶液）を収める容器が回転しても容器内のスラリーはその回転に追随せず，結果的にスラリーに含まれる高温超伝導体微粒子に対して回転制御が実行されないことになります．つまり，試料回転型で回転変調磁場を発生する場合，低粘性極限のスラリーは回転できないので，結果として静磁場配向効果しか現れません．さらに，試料回転型の回転変調磁場を，一方向回転で静止と回転の繰り返しで発生させる場合にもう一つの大きな問題が生じます．それは，低粘性スラリーでは，直前の回転工程で生じる粘性流の影響により，容器の静止が必ずしもスラリーの静止につながらない可能性があることです．したがって，回転変調磁場の発生方法についてもスラリーの粘性を考慮しながら最適化を図る必要があります．

そこで，試料回転型の回転変調磁場として，エポキシ樹脂中での配向実験で用いた一方向回転方式としての間欠回転磁場に加えて，首振り回転方式の回転変調磁場の導入を検討しました．図4に一方向回転方式の間欠回転磁場および首振り回転方式の回転変調磁場の発生のための試料回転方法の模式図を示します．図4 (a)で示したように静止と回転を繰り返す間欠回転磁場とは異なり，図4 (b)の首振り回転方式ではステー

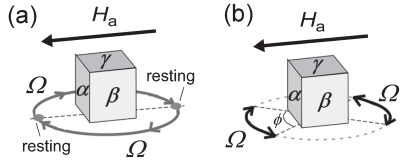


図4　2種類の回転変調磁場発生法．(a)は一方向回転方式の間欠回転磁場であり，(b)は首振り回転方式を示している．

ジの回転中心からϕだけ回転し，そこから逆方向に回転させる工程を含むことから，回転磁場の効果をもたらすと同時に，静止工程を含むことなしに時間平均磁場の角度依存性を生み出した結果として$\phi=0$の方向に静磁場印加と同等の効果を与えることが可能となります．

図5 (a)および図5 (b)にそれぞれ間欠回転磁場下でスリップキャストしたEr124配向セラミックス（B_a=3T），首振り回転方式の回転変調磁場下でスリップキャストしたEr124配向セラミックス（B_a=3T）の磁場回転面（⊥ c軸）に平行な面を測定面として得た（017）面の極図形[28]を示しました．磁場印加条件・回転条件など一部の条件が異なっていますが，スリップキャストに用いた2種類のスラリーの粘性はほぼ等しく，エポキシ樹脂に比べて約1000分の1程度です．図5 (a)で示したように，一方向回転方式で磁場中スリップキャストした試料では，回折スポットは二回対称性を示すものの動径方向および同心円方向ともに広がりを持つことがわかります．面内配向度に相当する円周方向の半値幅は40°を超える値を示しました．同一の磁場印加条件でエポキシ樹脂中にて配向させたEr124粉末配向体の場合，同心円方向の半値幅は約4°であったことから，この結果は，分散媒の粘性の低下により試料回転ステージの回転に伴う慣性力を分散媒の粘性で抑制できず，第一磁化容易軸の整列が困難になった結果として理解できます．

一方，図5 (b)で示した首振り回転方式で作製した試料の極図形では，図5 (a)に比べて明らかにスポット状であり配向度が向上し，半値幅としてみた面内配向度は～11°まで高まっています．このことから，首振り式回転変調磁場の導入により配向度を高められることが明らかとなりました．低粘性スラリーを用いた高配向性高温超伝導セラミックス創製を実現するには，スラリーの粘性に応じた最適な粒径を選択する必要があり，今後の解決すべき課題として，適切な粒径の選択や，分散剤の添加濃度や，磁場印加方法・磁場印加条件の最適化など，より厳密な配向条件の理解が挙げられます．また，試料が回転するのではなく，「磁場が回転する」磁石を使うことでコロイドの粘性制御から原理的には解放されることになり，高配向超伝導材料の創製が容易になると考えられます．ただし，テスラオーダーで発生でき，且つ回転機能をもつ磁石は現存しないため，このような磁場発生装置の開発にも今後取り組んで行きたいと思っております．

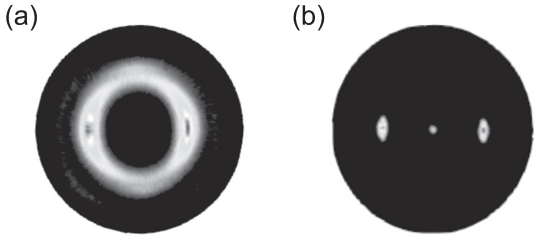


図5　(a)一方向回転方式および(b)首振り回転方式の回転変調磁場中スリップキャスト法（室温，3T）で作製したEr124磁場配向体の（017）面の極図形．

5. ま と め

土井教授が主宰するエネルギー応用基礎学研究室は発足して約2年の新しい研究室であり，当方はそのスタッフとして1年余が経過したところです．また，着任直後に始まった工学部11号館（現･総合研究11号館）の耐震補強工事に伴う工学部6号館および2号館からの移転にかかわりました．着任まで全くと言っていいほど京都大学とは縁のなかった当方としてはゼロからの研究室の立ち上げに近い経験をしたことで研究室だけでなく学内の多くの方々とのつながりをもつことができました．エネルギー応用基礎学分野は結晶配向制御をキーワードにしたエネルギー材料の創出を目標として，新たな歩みを始めたばかりです．まだ，学内組織について右も左もわからない状況ですが，学生の教育とともに京都大学における材料科学分野の発展のために邁進する所存でおりますので，水曜会関係各位のご指導およびご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます．

参 考 文 献

1）S. Horii, Y. Yamada, H. Ikuta, N. Yamada, Y. Kodama, S. Katano, Y. Funahashi, S. Morii, A. Matsushita, T. Matsumoto, I. Hirabayashi and U. Mizutani, Physica C 302 (1998) 10.
2）S. Horii, H. Ikuta, Y. Yamada, J.H. Ye, A. Matsushita, N.E. Hussey, H. Takagi, I. Hirabayashi and U. Mizutani, Phys. Rev. B. 61 (2000) 6327.
3）S. Horii, H. Takagi, H. Ikuta, N.E. Hussey, I. Hirabayashi, and U. Mizutani, Phys. Rev. B 66 (2002) 054520.

4) N.E. Hussey, M.N. McBrien, L. Balicas, J.M. Brooks, S. Horii and H. Ikuta, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 086601.
5) S. Horii, S. Ueda, J. Shimoyama, and K. Kishio, Phys. Rev. B 66 (2002) 132506.
6) A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, I. Iwayama, S. Horii and K. Kishio, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 212502.
7) S. Horii, H. Kai, M. Mukaida, K. Yamada, R. Teranishi, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, Shimoyama, and K. Kishio, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 152506.
8) 堀井滋, 綿打敏司, セラミックス, 40 (2005) 178.
9) 堀井滋, 下山淳一, 岸尾光二, まぐね(日本磁気学会誌), 4 (2009) 524.
10) K. Watanabe, S. Awaji, T. Fukase, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C. K. Chong, T. Hasebe, and M. Ishihara, Cryogenics 34 (1994) 639.
11) K. Watanabe, and S. Awaji, J. Low Temp. Phys. **133** (2003) 17.
12) A. Geim, Phys. Today 51 (1998) 36.
13) E. Beaugnon, D. Bourgault, D. Braithwaite, P. De Rango, R. Perrier De La Bathie, A. Sulpice, and R. Tournier, J. Phys. I 3 (1993) 399.
14) P. De Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, and M. Pernet, Nature 349 (1991) 770.
15) T. Kimura, Polymer J. 35 (2003) 823.
16) T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino, Langmuir **22** (2006) 3464.
17) T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, and K. Kishio, Appl. Phys. Express **1** (2008) 111701.
18) T. Okamoto, S. Horii, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, R. Funahashi, N. Ando, J. Shimoyama and K. Kishio, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 081912.
19) S. Horii, I. Matsubara, M. Sano, K. Fujie, M. Suzuki, R. Funahashi, M. Shikano, W. Shin, N. Murayama, J. Shimoyama, and K. Kishio, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 7018.
20) D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Manhart, Phys. Rev. B **41** (1990) 4038.
21) D.A. Cardwell, Mater. Sci. Eng. B **53** (1998) 1.
22) R. B. Laibowitz, R. H. Koch, P. Chaudhari, and R. J. Gambino, Phys. Rev. B 35 (1987) 8821.
23) K. Sato, S. Kobayashi and T. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010006.
24) M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, and J. Shimoyama, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 010107.
25) J.D. Livingston, H.R. Hart, Jr., and W.P. Wolf, J. Appl. Phys. **64** (1988) 5806.
26) S. Horii, S. Okuhira, M. Yamaki, K. Kishio, J. Shimoyama, and T. Doi, J. Appl. Phys. 115 (2014) 113908.
27) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2006) 356.
28) 堀井滋, 山木桃子, 下山淳一, 土井俊哉, 低温工学(低温工学・超電導学会学会誌) 49 (2014) 3.

談　話　室

超音波噴霧法による半導体薄膜の作製と光電子デバイスへの応用

池之上　卓己*

Formation of Semiconductor Thin Films and Fabrication of Optoelectronic Devices by Ultrasonic Spray-assisted Mist Deposition Method

by Takumi IKENOUE

1. はじめに

平成26年４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の助教に着任いたしました池之上卓己（いけのうえたくみ）と申します．私は，平成19年３月に京都大学工学部電気電子工学科を卒業した後，京都大学大学院工学研究科電子工学専攻へと進学し，藤田静雄教授のご指導のもと，平成24年３月に「超音波噴霧法による薄膜形成と有機薄膜太陽電池への応用に関する研究」と題する論文により博士（工学）の学位を取得いたしました．平成24年４月から平成26年３月まで滋賀県立大学工学部電子システム工学科にて助教として超音波噴霧法による酸化物・硫化物薄膜の作製に関する研究に従事しました．本稿では，超音波噴霧法による薄膜形成とその光電子デバイスへの応用についてご紹介いたします．

2. 超音波噴霧法による半導体薄膜の作製

2.1 背　景

化石燃料の枯渇や原子力への安全性への不安などエネルギー供給の抱える問題は大きく，その解決策の一つとして，半永久的に太陽光からエネルギーを得ることの出来る光電変換への関心は高まっている．シリコン(Si)をはじめとする無機材料を用いた太陽電池は30年来研究がなされ，発電効率が20％を超える素子が実用化されており，既に家庭においても発電を担っている．一方で，従来の太陽電池に用いられているSiやCu (In, Ga)(S, Se)$_2$（一般にCIGSと呼ばれる），CdTeなどの無機半導体は高品質なSi結晶が必要であること，Inなどのレアメタルを利用していること，Cdなどの有害な元素による人体への影響などが問題視されている．また，これらの半導体の製造法には品質保持の観点からも真空を必要とするプロセスが多く用いられることから，大規模な電力が必要となるだけでなく，大面積化や生産性への制約，デバイスによる建造物への荷重の大きさに課題があるとされる．

そのため，稀少または有毒な元素を用いない無機化合物や有機材料を用いた光電子デバイスへの注目が集まっている．前者の例として，透明電極としての酸化亜鉛(ZnO)や光吸収層としての酸化銅(I)(Cu_2O)，Cu_2ZnSnS_4などが挙げられる．それぞれ地球上に豊富に存在する無毒な元素のみで構成されている．同様に，炭素や水素を主成分とする有機材料についても原料枯渇の問題がなく，材料開発のポテンシャルが非常に大きいなどの理由で注目を集めており，それぞれ，太陽電池などのデバイスで実用化への期待が高まっている

そこで，私はこれらの“地球に優しい”「材料」を超音波噴霧法という“地球に優しい”「プロセス」で成膜することを目的とし，これらをデバイスへと応用できるような成膜技術を目指して研究を展開している．“地球に優しい”というと環境面にのみ長所があるようであるが，これらは安全性の向上，価格の低下，大面積化などの生産性の向上や利用範囲の制約の緩和などの様々な問題を解決しうる可能性を有している．これらの技術革新を「材料」と「プロセス」の両面から行おうと試みている．半導体の成膜において，従来のプロセスでは真空ポンプの駆動のみに20%以上のエネルギーが消費されているとされ，たとえ“地球に優しい”「材料」を高品質に成膜できるとしても，“地球に優しくない”「プロセス」に頼っていては，その利点は半減してしまうからである．以下では，超音波噴霧法の

*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　助教

概要とその薄膜作製について紹介し，デバイスの応用の例についても紹介する．

2.2　超音波噴霧法

私が「プロセス」として利用している超音波噴霧法の概略図を図1に示す．この手法は，原料溶液を超音波振動子によってサブミクロンサイズのミスト状に霧化したものをキャリアガスによって基板へと運び，前駆体材料の熱分解反応等によって基板上に薄膜成長させるものである．2.4 MHz の超音波により霧化したミストは直径が3 μm 以下で，初速度や緩和速度が小さいことから，気体中を浮遊し，原料が溶液でありながらもガス原料のように扱うことができる．これが，スプレー法など類似の手法と大きく異なる点である．溶液を原料とし，非真空で薄膜成長が可能なこの超音波噴霧法では，(1) 溶液を原料とするため複数元素を含む化合物半導体や混晶，混合物などの薄膜が容易に作製できる，(2) 原料溶液や成膜条件を最適化することで成膜する化合物半導体の結晶構造，キャリア密度や導電性の制御，半導体中の元素組成の制御が可能である，(3) デバイスへ応用する際に Roll-to-Roll プロセスなどの生産性の高い同一プロセスでの連続作製を即座に適用できる，などの特長を有している．

超音波噴霧法は，これまでの半導体薄膜の形成で不純物として問題視されていた酸素を逆手に取り，酸素が不純物とならない酸化物半導体の成長を得意とする．酸化物というと錆びやガラス，セラミックスなどが連想されがちであるが，ITO（Indium Tin Oxide）や IGZO（Indium Gallium Zinc Oxide）と呼ばれる可視光に対して透明で導電性を有するものや炭化ケイ素(SiC)より高耐圧としてパワーデバイスへの応用が期待される Ga_2O_3 など半導体として期待されるものも多い．図2にはこれまでに超音波噴霧法で金属酸化物が作製された元素を示している．これらの酸化物薄膜は，単結晶，多結晶，アモルファス(非晶質)を問わず，混晶，ドーピングなども含めて広範な薄膜形成が可能となっている[1-8]．また，多くの薄膜では，真空プロセスに劣らない結晶性や電気的特性を実現しており，簡便さと高品質を兼ね備えているということができる．

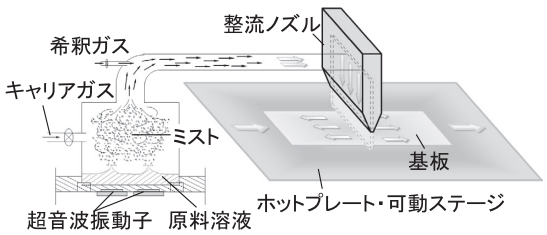


図1　超音波噴霧法の概略図

2.3　透明導電膜としての酸化亜鉛の作製

現在，透明導電膜として用いられているものの多くは ITO であるが，インジウム(In)がレアメタルであることから，ITO の代替として酸化亜鉛(ZnO)が注目されている．ここでは，超音波噴霧法による酸化物薄膜の作製例として，この透明導電性 ZnO の成膜について述べる．なお，詳細については割愛するが，ITO についても超音波噴霧法によって実用化レベルである $10^{-4}\,\Omega$cm オーダーの低い電気抵抗率と可視光領域における 85％以上の高い透過率を有する薄膜が作製可能である[9]．

ZnO 薄膜の形成には，亜鉛アセチルアセトナト($Zn(C_5H_8O_2)_2$)をメタノールと超純水を9：1の割合で混合させた溶媒に溶かしたものを前駆体として使用した．濃度は 0.02 M である．ドーパントとしてガリウム(Ga)を選定し，前駆体にはガリウムアセチルアセトナト($Ga(C_5H_8O_2)_3$)を亜鉛(Zn)に対して0～12％添加した．キャリアガス及び希釈ガスには窒素を用い，流量はそれぞれ3 L/min，2 L/min とした．洗浄したガラス基板に，基板温度 200～480 ℃ で成膜した．基板は 1.875 mm/min でスキャンした．これは，15 mm 角の基板に対して膜厚 200～400 nm の薄膜成長が8分で完了する速さである．

図2　超音波噴霧法で金属酸化物が作製された元素

図3 (a)に作製したZnO薄膜の膜厚と電気抵抗率の基板温度依存性を示す．300℃ 未満の低温領域では表面の反応律速となり，温度上昇とともに成長速度は増加するものの，結晶化が不十分であることがうかがえる．一方で，350℃ 以上の高温領域では，拡散や脱離によって律速され，温度上昇とともに成長速度が低下する．このように，成長温度(正確には成長温度の逆数)に対して成長速度がある温度帯でピークとなるような特性を示すのはCVD成長の特徴であり，超音波噴霧法ではZnOがCVD反応で成長していることが分かる．ZnOの成膜では300℃ 付近での成長が最適であることが示唆され，このとき電気抵抗率も最も低い値を示している．

図3 (b)は基板温度ごとのZnO薄膜のX線回折パターンである．全ての成長温度においてZnOの(0002)面に関連付けられる鋭いピークのみが観察され，ガラス基板上にきれいにc軸配向したZnOが成長したことが分かる．300℃ のときそのピーク強度が最大となっており，最適な成長温度を裏付ける結果となっている．また，それぞれの薄膜の透過スペクトルを図3 (c)に示す．全ての薄膜でZnOのバンドギャップに起因する380 nm付近に吸収端が観察され，可視光領域において概ね90％以上の透過率を有していることが分かる．このように，超音波噴霧法でZnOを作製した場合，配向性・光学特性に優れた薄膜が容易に形成可能である．加えて，Gaのドーピング条件を最適化したところ，これらの特性をほぼ維持したままでキャリア濃度を増加させることが可能で，Ga濃度が6％のとき，電気抵抗率は$2.3\times10^{-3}\Omega$cmまで低下する．これは大気雰囲気下で成膜したZnOにおける最高水準の値である．

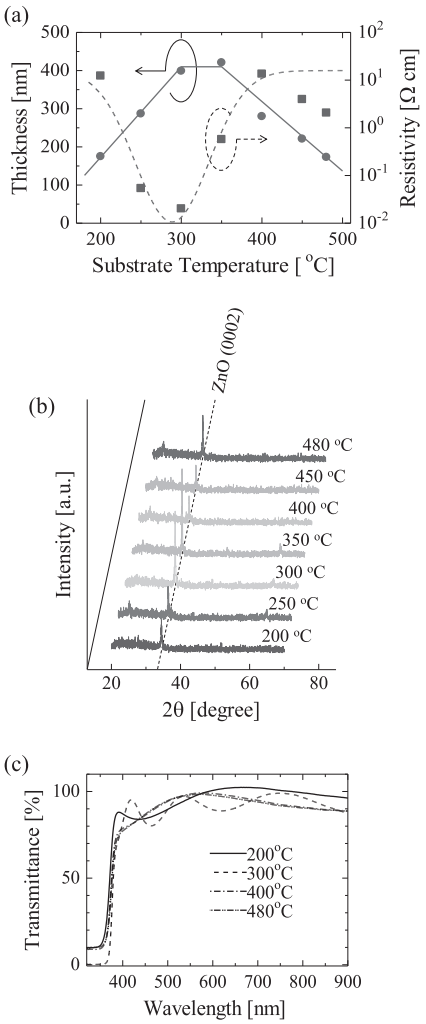


図3　超音波噴霧法により作製したZnO薄膜の(a)膜厚および電気抵抗率の成膜温度依存性，(b) X線回折パターン，(c)透過スペクトル

2.4　有機半導体薄膜の作製

これまでは，超音波噴霧法の概要と超音波噴霧法が得意とする酸化物半導体の作製について紹介した．ここでは，それまで酸化物半導体の成膜に限定されていた超音波噴霧法を私が初めて酸化物以外の材料である透明導電性の有機半導体であるPEDOT : PSSへ適用した例[10]について述べる．

PEDOT : PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate)) は水分散系の高分子材料で，その薄膜は高い導電性と可視光の透過率を有することで知られる．有機溶媒に可溶な材料とスピンコート法での積層が可能（一般的に同種の溶媒に可溶な材料系ではスピンコート法による積層は困難）なことから有機薄膜太陽電池や有機LEDに広く利用されている．このPEDOT : PSSを超音波噴霧法で作製する際には，市販のPEDOT : PSS溶液を超純水で10倍に希釈したものを原料溶液とした．市販のPEDOT : PSS溶液はスピンコート法での用途に濃度や粘度が合わせてあり，10～30倍に希釈するのが超音波噴霧法に適しているためである．基板温度は100～200℃ の範囲で制御した．キャリアガス・希釈ガスは窒素とし，流量はいずれも2 L/minである．基板は膜厚100 nm程度の薄膜が堆積する7.5 mm/minでスキャンした．基板には洗浄したガラス基板を用いたが，光学特性の評価にはPEDOT : PSSの吸収端が明瞭になるように，石英基板上に同条件で成膜した薄膜を用いた．

図4 (a)は，超音波噴霧法により作製したPEDOT : PSS薄膜の膜厚と電気抵抗率の温度依存性である．PEDOT : PSSなどの有機材料を成膜する場合，前駆体ではなく成膜したい材料がそのまま溶媒に溶けている（分散している）ため，前述のZnOのようなCVD

反応とは異なり，超音波により霧化した原料ミストの付着ならびに溶媒の蒸発によって薄膜が形成される．そのため，成膜温度依存性とその膜質には溶媒の沸点が大きく影響する．溶媒の沸点付近以下の温度では，基板へ到達するミストに含まれる溶媒の蒸発が遅いために，ミスト同士が凝集してしまい，キャスト法に近いラフネスの粗い膜となってしまう．一方で，溶媒の沸点より十分に高い温度では，ミストが基板に到達する以前に溶媒の蒸発が起こり，基板に到達しない溶質が増加し，成膜速度や原料の利用効率の低下を招く．この成膜温度依存性から，125℃ 以上で良好な電気特性の膜が得られているものの，150℃ 以上では成長速度が急激に低下していることから，125～150℃ が最適温度であると考えられる．また，図 4 (b)に示すように，超音波噴霧法により石英基板に作製した PEDOT : PSS 薄膜の透過スペクトルは 240 nm に吸収端をもち，膜厚に依存する可視光透過性を示したが，膜厚 200 nm 以下の薄膜においては 80％以上の可視光透過性を有しており，デバイス応用に問題のない性能であるといえる．

これらの有機半導体の成膜技術は水溶媒に限らず，有機溶媒に可溶な材料系についても適用可能であり，最適温度は溶媒の沸点と蒸気圧から推定できる．実際に有機薄膜太陽電池に利用される P3HT (poly(3-hexylthiophene)) と PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) をクロロベンゼンに溶解させて成膜を行ったところ 80℃ で良質な薄膜が得られ，スピンコート法で成膜後，熱処理したものと同等の膜厚・電気的特性が得られている．有機半導体を成膜する際に比較対象となるスピンコート法は溶液プロセスであるため，簡便性でのメリットには乏しい．しかし，溶液のまま基板上に塗布し，その後熱処理によって溶媒を蒸発させるスピンコート法（や類似の溶液プロセス）によって作製した薄膜と比較して超音波噴霧法によって成膜した薄膜は高い平坦性を有しており，原子間力顕微鏡（AFM）による観察では二乗平均平方根（RMS）粗さが半分以下となっていることが分かっている．加えて，溶媒が蒸発しながら成膜を行えるので，同種の溶媒に可溶な材料系でも下層に影響を与えずに積層構造を構成できたり，メタルマスクを用いてパターニングを行えたりとデバイス応用上非常に有用な利点を有している．

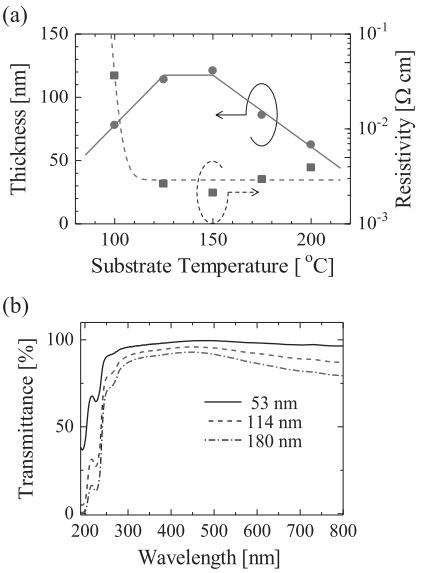


図 4　超音波噴霧法により作製した PEDOT : PSS 薄膜の(a)膜厚および電気抵抗率の成膜温度依存性，(b)透過スペクトル

3.　超音波噴霧法による光電子デバイスの作製

3.1　紫外線検出器への応用

超音波噴霧法で作製した ZnO は，原料溶液中の亜鉛の前駆体の一部をマグネシウムの前駆体とすることで，マグネシウム（Mg）が置換型固溶した ZnMgO となることが分かっている[11]．この ZnMgO 薄膜は，原料溶液中の Mg 濃度の増加によって吸収端が徐々に短波長へと変化する．ここでは，亜鉛アセチルアセトナト($Zn(C_5H_8O_2)_2$)の一部をマグネシウムアセチルアセトナト($Mg(C_5H_8O_2)_2$)に置き換え，原料溶液中の Zn と Mg の比を 1：1 として成膜することで，320 nm に吸収端を有している ZnMgO 薄膜を得た．また，ZnMgO 薄膜は Au や Pt などの通常の金属電極では困難である良好な Schottky 接合を前述の PEDOT : PSS との界面で形成する[12]ことから，図 5 に示すような構造の紫外線検出器を超音波噴霧法のみで作製する[13]ことを試みた．洗浄したガラス基板上に Ga-doped ZnO

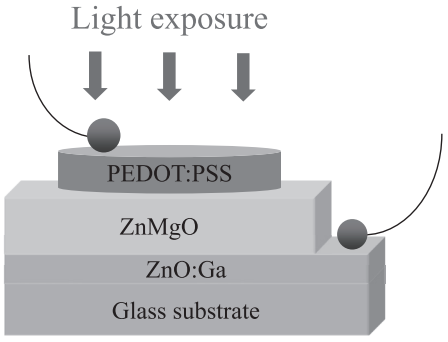


図 5　作製した紫外線検出器の構造

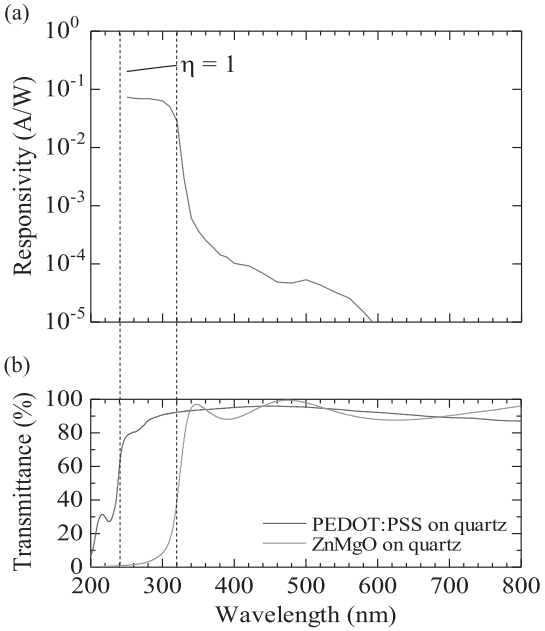


図6　(a)超音波噴霧法により作製した紫外線検出器のスペクトル感度，(b)紫外線検出器を構成する PEDOT : PSS 薄膜および ZnMgO 薄膜の透過スペクトル．

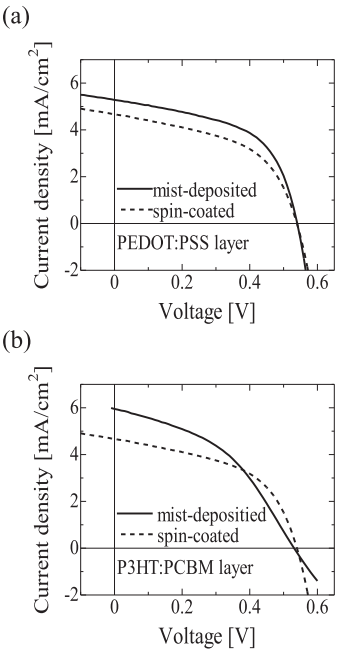


図7　超音波噴霧法により(a)PEDOT : PSS 層，(b)P3HT : PCBM 層を作製した有機薄膜太陽電池の電流密度－電圧特性．

(ZnO : Ga)，ZnMgO，PEDOT : PSS を順次形成することで紫外線検出器を作製した．作製した ZnMgO の吸収端波長（320 nm）からこのデバイスは UV-B 検出器として機能することが期待される．

図 6 (a)はゼロバイアスにおける作製した紫外線検出器の応答の波長依存性である．図中には外部量子効率（η）が 1 となる曲線が挿入してある．このように図 6 (b)に示す PEDOT : PSS の吸収端（240 nm）と ZnMgO の吸収端（320 nm）の間の波長の光（UV-B の紫外光）を高感度で検出していることが分かる．可視光領域との感度比は 10^3 を超えており，外部量子効率は最大で 37 % にまで到達した．この紫外線検出器は，ゼロバイアスで駆動する，すなわち電源が不要であるため，食品の殺菌に用いられる紫外線ランプのランプ切れを防ぐために常に監視することや，炎に含まれる特有の波長の紫外線を検出することで電池の要らない炎検出器としての利用が期待できる．

3.2　有機薄膜太陽電池への応用

有機薄膜太陽電池への応用として，ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/TiOx/Al 構造を有するバルクヘテロジャンクション型のデバイスを作製した[14]．超音波噴霧法による優位性を確かめるため，まず，PEDOT : PSS 層のみを超音波噴霧法で成膜したデバイスを作製した．また，比較のために従来手法で作製したデバイスも用意した．この従来手法によるデバイス作製は，京都大学エネルギー理工学研究所の吉川暹教授が行っていた有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究に従事していた博士課程の学生の協力で行われたもので，私の（スピンコート法に関する）稚拙な実験技術は影響していない．この PEDOT : PSS 層のみの作製方法が異なる有機薄膜太陽電池の電流密度-電圧（*J-V*）特性を図 7 (a)に示す．太陽電池を構成する材料によって決定されるとされる開放電圧 V_{OC} はいずれも 0.54 V であり，曲線因子（FF）もほぼ同じ値であった．ところが，PEDOT : PSS 層を超音波噴霧法で作製したデバイスはスピンコート法で作製したデバイスに比べて短絡電流密度 J_{SC} が 1 割程度増加し，その結果エネルギー変換効率 η も 1.27 % から 1.55 % へと向上した．これは超音波噴霧法により作製した PEDOT : PSS 層の平坦性が上層の成膜の際に良質な界面形成に寄与し，電荷分離を効率的に行えるようになったためと考えられる．

同様に P3HT : PCBM 活性層を超音波噴霧法とスピンコート法で作製した有機薄膜太陽電池の *J-V* 特性を図 7 (b)に示す．PEDOT : PSS 層を超音波噴霧法で作製した場合と同様に，J_{SC} が大きく向上したが FF の低下がみられたため，結果的に η は微増にとどまった．J_{SC} の向上は PEDOT : PSS 層の場合と同様に膜質及び界面の改善によるものと考えられ，FF の低下は P3HT

とPCBMの組成が成膜時に変化したことやバルクヘテロ内のP3HTとPCBMの構造がスピンコート法と異なることなどが理由として考えられる．しかしながら，全体として性能は向上しており，FFの低下を防ぐことで更なる高効率化の可能性があるといえる．

4. おわりに

真空プロセスに劣らない品質の薄膜を作製可能で，デバイス応用に有利な特長を有する超音波噴霧法とその薄膜形成，デバイス応用について紹介させていただきました．この超音波噴霧法を最近では硫化物へと応用し，冒頭で触れたCu_2ZnSnS_4などの作製に取り組んでおります．今後は，窒化物や金属など大気雰囲気下では成膜が困難な材料系まで応用することを目標として研究を展開するとともに，太陽電池などの光電子デバイスにとどまらない有用なデバイスへの応用へと視野を広げていきたいと考えております．

エネルギー応用科学専攻の教員として，精一杯研究・教育に邁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) T. Ikenoue *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FF06 (2014).
2) T. Uchida *et al.,* Appl. Phys. Express **7**, 021303 (2014).
3) T. Kawaharamura *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 4669 (2008).
4) D. Shinohara *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311(2008)
5) K. Akaiwa *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 070203 (2012).
6) H. Ito *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 100207 (2012).
7) K. Kaneko *et al.,* Appl. Phys. Express **2**, 075501 (2009).
8) T. Kawaharamura *et al.,* Phys. Status Solidi C **10**, 1565 (2013).
9) T. Ikenoue *et al.,* MRS Proc. **1400**, 2012142 (2012).
10) T. Ikenoue *et al.,* Thin Solid Films. **520**, 1978 (2012).
11) Y. Kamada *et al.,* Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L857 (2006).
12) M. Nakano *et al.,* Appl. Phys. Lett. **91**, 142113 (2007).
13) T. Ikenoue *et al.,* Phys. Status Solidi C **8**, 613 (2011).
14) T. Ikenoue *et al.,* MRS Proc. **1390**, 2012539 (2012).

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．

地震波散乱現象を用いた地域応力場変化の本質的推定

地震波記録の減衰の様子（Coda-Q）が，大きな地震の前後において発生域付近で変化することが確認されている．地震の発生とは地下の岩盤が破壊する現象なので，Coda-Q の変化は地下の応力状態の変化を反映したものであると考えることができ，この Coda-Q から地殻内の応力の情報を得る試みをおこなっている．図1に，2008年岩手・宮城内陸地震前後での地下の応力変化の推定結果を示す．地形や地表付近の不均質構造の影響を受ける GPS 観測結果と違い，Hi-net 観測点で得られた地震波の Coda 部分から推定された Q-1 値変化は，Takada et al. (2009)で求められた断層パラメータを基に計算された理論ひずみと良く一致している．このように，地震波散乱を用いることで地表不均質に影響されにくい地域応力場のモニタリングの可能性が示された．

磁気・重力・比抵抗探査データの同時インバージョンによる地下構造推定

近年の金属需要の飛躍的な拡大および金属鉱物資源の減耗の結果，海底鉱物資源の重要性が増大しており，その中でも，海底熱水鉱床に高い関心が寄せられるようになった．本研究では，Fuzzy C-Mean（FCM）クラスタリングを導入し，複数のモデルパラメータを関連付けることにより，複数の物理探査データの同時解析を行うインバージョン法を開発した．図2は数値実験において与えた密度・磁化構造と，それらのインバージョン結果である．FCM を用いることで，精度良く地下の密度異常や磁化異常を推定できている．

電磁波散乱を利用した微小球を含む遮熱塗料の輻射熱抑制効果

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ついて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できることが知られているが，遮熱塗料が輻射熱を抑制するメカニズムの理論的な解明は殆ど為されておらず，ペンキに混ぜる球の最適な材料やその粒径などについては不明な点が多く残されている．そこで本研究では，Mie 散乱理論に基づいたモンテカルロ・レイトレーシング法を用いて，日光の近赤外線領域が塗料に入射した場合の透過波強度を計算し，屋根の温度上昇の時間変化をシミュレートした．その結果，シリカ球を混ぜた塗料は優れた遮熱効果を発揮することが理論的に明らかとなった．

水圧破砕法の適用時における固体・流体連成問題の個別要素法シミュレーション研究

近年のシェールオイルやシェールガス開発において効率的な水圧破砕を行うために，坑井内に流体を圧入した際の応力場変化に関心が寄せられている．本研究では，孔井周辺に存在する既存亀裂と圧入流体が，亀裂進展にどのように影響を及ぼすか個別要素法によりシミュレートした．既存亀裂の有無やその交差角度，流体粘性の違いによって，亀裂の進展や流体の移動に変化が生じることがわかった．今後は，地圧の影響や複数亀裂が存在する場合など，より現実的なシミュレータの構築を目指していく予定である．

教　授　三ケ田　均
准教授　後藤　忠徳
助　教　武川　順一

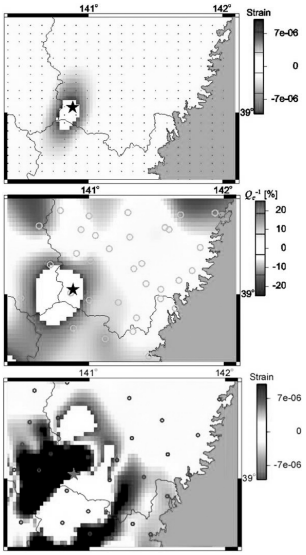


図1　上：断層パラメータから求めた理論ひずみ，中：Hi-net 観測点より求めた Q-1 値変化，下：GPS 観測から求めた平均ひずみ

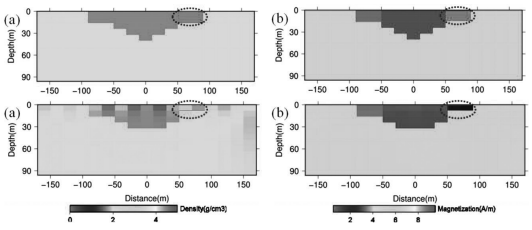


図2　左上：真の密度構造，左下：密度構造のインバージョン結果，右上：真の磁化構造，右下：磁化構造のインバージョン結果

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

インドネシア中部ジャワ州グンディガス田における CCS

インドネシアでは，CO_2を2020年までに2005年比で26%削減することを計画しているが，天然ガスを生産する際に含まれる大量のCO_2の大気放散が課題となっている．それを直接的に削減する方法として，ガス生産に伴うCO_2を回収して地中に封じ込める CCS (CO_2 Capture and Storage) 技術が注目されている．当研究室では，中部ジャワ州で生産が開始されるグンディガス田を対象として，CO_2地中貯留とモニタリング技術の研究開発を行っている．これまでに既存データの検討，地表調査，岩石試料分析を行うことで，貯留サイトの候補を絞り込み，貯留層評価のための基本データを揃えた．

LBM を用いた多孔質媒体中の流体挙動計算

当研究室では，岩石孔隙内の流体挙動を把握するため，格子ボルツマン法 (LBM) を用いた流体解析をおこなっている．1) 地下CO_2モニタリングでは岩石間隙中におけるCO_2分布とＰ波速度との関係が重要であるが，解析によって岩石中へのCO_2圧入過程の再現に成功し，さらに有限差分法を用いた波動計算によってＰ波速度を評価することに成功した．2) 流体は孔隙表面において滑り速度を持つので，ガスがシェール内の微細孔隙を流動することを想定して，滑り速度がシェールガスの生産性に及ぼす影響を評価した．3) 岩石中の鉱物表面粗さが濡れ性に与える影響は甚大であるとの石油工学の知見を検証するために，粗さをもつ孔隙表面における液滴挙動を解析したところ，親水性・親油性が弱い領域において，表面粗さによって液滴の挙動が制限されるピニング現象が観察された．

モデル実験・検層データを用いた地下構造と応力場の解析

わが国ではシェールガス/オイルの生産やCO_2地中貯留など地下深部の開発・利用が模索されているほか，地震災害や斜面崩壊，津波などの地下変動に関係した自然災害が頻発している．これらの問題に解決策を示すため，当研究室ではアナログモデル実験を用いた地下構造変形過程の解明や，物理検層データを用いた地下応力場の解析に取り組んでいる．1) 資源開発や地下処分場の建設など，地下空間の開発において，フラクチャー等の不連続面の分布を把握することが必要であるので，モデル実験によって断層が形成されるまでの微小な変形を画像解析により定量化した．その結果，逆断層が形成される前には帯状にひずみの集中する領域が複数形成・活動する様子が確認された．2) 孔壁崩壊 (ボアホールブレイクアウト(BO)) は，地下応力場の推定に役立つが，実際に取得された検層データでは，歪な形状の BO が観察されている．その原因として既存フラクチャーの存在が考えられるため，孔壁画像解析と個別要素法（DEM）を用いた数値計算によりその影響を検討した．孔壁画像観察結果からは，最大主応力方向に直交する急傾斜角フラクチャーほど影響が大きいことが分かった．DEM による解析結果からは，フラクチャー近傍で差応力が急激に減少することが分かった．

合成開口レーダを用いた地表変動モニタリング

合成開口レーダ (SAR) は，マイクロ波の送受信を行い，地表面の散乱体の後方散乱波を観測するレーダである．当研究室では，地表変動の時空間分布の把握と変動現象の解明を目的とし，SAR データの適用，及び解析手法の開発を行っている．1) 地熱開発地域周辺の地表変動は，地下熱水の流動分布を反映していると言われている．そこで SAR データの時系列解析手法の1つである PS-InSAR 解析を用い，日本最大の地熱開発地域である八丁原地熱地域周辺の地表変動の時系列変化の推定を行った．解析の結果，地熱開発地域周辺で 1cm/年程度の沈下が観測され，この沈下域は周辺のリニアメントに既定されている可能性が示唆された．2) タイ王国の首都バンコクでは，半世紀近くにわたり地下水利用に伴う地盤沈下が問題となっていたが，近年は政府の規制によって地下水利用量は減少している．そこで PS-InSAR 解析を行って2007年11月から2010年12月におけるバンコクの地表変動の時系列変化を推定した結果，1〜2 cm/年程度の地盤隆起が判明した．この隆起は，近年の地下水位の上昇によって引き起こされたものであると推測される．

計算化学による流体物性計算

計算化学的手法である分子動力学法 (MD法) では古典力学的に原子挙動を追跡し，その軌跡から系の様々な物性値を算出できる．当研究室では，MD 法を用いて EOR や CCS を対象とした流体物性評価を行っている．1) シェールガスの正確な埋蔵量を評価するために，シェールの有機質部分であるケロジェン中に多数含まれるナノポアにおける流体挙動を解明する必要がある．そこで性質の異なる３タイプのケロジェンモデルを用いて構築されたポアにおけるCH_4及びCO_2の流体挙動を，温度・圧力・ポアサイズを変化させて検討した結果，ケロジェンへの収着現象が観察されたほか，バルクと比べて高い密度をとることが分かった．2) アスファルテン析出メカニズムを推定するために，原油サンプルからアスファルテンを分離し各組成を分析したうえで分子モデル化によって原油モデルを構築した．原油中の軽質部をガスクロマトグラフィーにより分析し，アスファルテン及び重質部を QMR 法（実験値から推定された確率分布関数を用いて混合モデルを発生）によりモデル化した結果，アスファルテンの凝固エネルギーを求めることができた．3) NMR 法で観測される緩和時間と岩石形状との関係を明らかにし，NMR 検層で計測される検層データの正確な解釈作業を確立するため，岩石鉱物の分子モデルを構築して水分子周辺の状態を再現している．NMR 緩和時間が分子運動と密接に関係していることから，分子運動の解析結果から緩和時間を推定し，その結果と孔隙内部における分子運動，実験結果との比較検討を進めることで，岩石性状が緩和現象に及ぼす影響を検討した．

教　授　松岡　俊文
准教授　山田　泰広
助　教　リャン　ユンフェン

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

CO_2（二酸化炭素）フラクチャリングによるシェールガス開発のための室内実験

ボーリング技術の発達により，従来困難であったシェール（shale，頁岩）層から天然ガスを採取できるようになってきた．このシェールガスの開発により，例えばアメリカ合衆国が天然ガスの輸入国から輸出国に転じつつあるなど，世界のエネルギー需給に大きな変化が起こりつつある．シェールガスの開発では，水を加圧してボーリング孔から岩盤を破砕し CH_4（メタン）ガスを回収するが，水のかわりに CO_2 で破砕すれば岩盤中に残留するため，CO_2 の地中貯留が同時に実現でき，環境にやさしい技術となる．

そこで，花崗岩供試体の中央に円孔を穿ち，CO_2 と水，粘度の大きな油で孔壁を加圧して水圧破砕を行い，亀裂発生時に生じる微小振動である AE（Acoustic Emission）の測定を行って亀裂の特徴を調べた．その結果，水や油に比べて粘度が小さい CO_2 で破砕すると，広い範囲に分岐が多い，シェールガスの生産に有利な亀裂が造成されることが分かった．CO_2 は CH_4 よりもシェールに吸着しやすいので，CO_2 の吸着に伴う CH_4 の脱着によりシェールガスの増産も期待される．この研究成果の一部を米国の地球物理学会誌に発表したところ，英国と米国の科学雑誌がそれぞれの Web サイトでこの論文を紹介したため，世界各国から問い合わせが相次いだ．また我が国でも，地球温暖化防止に役立つエネルギー開発技術として，2013年9月に京都新聞，2014年4月に読売新聞，The Japan News（読売の英字新聞），5月に日本経済新聞でこの研究が紹介された．

今後産業界との共同研究を進め，我が国発の新技術として産油国に提案し，海外におけるシェールガス権益の確保に貢献したいと考えている．

発破低周波音振動低減のための最適起爆秒時差に関する研究

発破規模を小さくせずに発破低周波音を低減する方法として，低周波音の卓越周波数を変化させる起爆秒時差制御が有効であると考えられている．昨年度まで，宇部伊佐鉱山の切羽と近隣民家において発破低周波音の音圧測定を実施するとともに，近隣民家において建具の振動測定を実施し，建具の振動を低減させる最適な起爆秒時差設定に必要な条件について検討してきた．しかし，発破低周波音を低減させる最適な起爆秒時差を見つけるには数多くの試験発破による確認が必要であり，試験発破が近隣民家に与える影響も無視できなくなる．また，切羽が異なれば地形や地質の影響で最適な起爆秒時差も異なる可能性がある．そこで今年度は，試験発破の代わりに発破低周波音の伝播シミュレーションを実施して，発破低周波音と建具の振動を低減させる最適な起爆秒時差の検討を試みた．その結果，発破の音源圧力場の与え方に問題が残るものの，シミュレーションで得られた民家での発破低周波音波形に対して強制振動モデル解析を適用することで，建具の振動を評価できることがわかった．また，昨年度に提案した起爆秒時差を任意に設定できる電子雷管の使用を前提とした起爆秒時差についても，現場の計測結果と同様，シミュレーションでもその起爆秒時差による発破の建具に対する振動低減効果を確認することができた．今後，音源圧力場の与え方について改良を加えるとともにシミュレーションパラメータの調整を行うことで，切羽や地形，気象条件が変わった場合でも試験発破を行わずに最適な起爆秒時差について検討することができるようになると考えられる．

南アフリカ大深度金鉱山における微小破壊観測

世界有数の金の産地である南アフリカ共和国では，地表下4キロメートルに及ぶ深さで採掘が行われている．大きな地圧のかかる大深度での採掘は周囲に大きな応力擾乱を引き起こし，岩盤の剪断破壊である地震を誘発する．これらの人工誘発地震は鉱山の操業において大きなリスクであり，鉱山における地震被害の低減につながる，採掘による応力蓄積から地震発生までの詳しい過程を理解するための研究が必要とされている．

我々の研究グループでは2007年以降，南アフリカ Mponeng 金鉱山の地表下 3.3 km と Cooke 4 鉱山の地表下 1 km の2サイトで観測網を展開し，微小破壊観測を行ってきた．これらの観測網は，小さいもので M_W（モーメント・マグニチュード）にして－5程度（典型的な破壊サイズ数 cm）の破壊まで検知可能で，従来鉱山の地震活動監視に使われてきた観測網（M_W－1程度が検知限界）に比べて段違いの検知能力を持つ．鉱山内で起こる破壊のサイズ分布は，自然地震と同じく冪則（Gutenberg Richter 則）にしたがうため，小さいものまで観察するだけで検知イベント数が爆発的に増え，解析の時空間分解能が大きく向上する．

これらの観測により，M_W2（典型的破壊サイズ数100 m）の地震にも大量の余震がつくことや，既存の地質断層上では $M_W < -2$（典型的破壊サイズ数 m 以下）という非常に小さい破壊が定常的に発生していることが分かった．また，特に応力集中が激しい採掘空洞直近では，厚みを持った二次元状分布を示す微小破壊の集合が採掘の進展とともに規則的に現れることがわかり，微小破壊観察から採掘の進展に伴うダメージ構造の発達がモニタリングできることが示された．今後は，これらの活動の中から，被害を引き起こす大きな地震の準備過程の検出を試みたい．

教　授　石田　　毅
准教授　村田　澄彦
助　教　直井　　誠

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

地震動による山岳トンネルの路盤隆起のメカニズムと対策工に関する研究

山岳トンネルは通常岩盤等の安定した地山に取り囲まれており，その地震時の挙動は周辺地山に支配されるため，周辺地山が安定していれば，耐震性に富む構造物といえる．しかしながら，地震の規模や震源域からの距離及び地質条件，構造条件によっては山岳トンネルでも被害を受けることがある．2011年東北地方太平洋沖地震では，被害が見られたトンネル自体は少なかったものの，東北新幹線福島トンネル，志賀トンネルの２つのトンネルで路盤部の隆起等の変状が発生した．そこで，その変状メカニズム及び対策工を数値解析により検討した．その結果，福島トンネルのようなりょう盤構造のトンネル（底盤部に平板状のコンクリートが打設されているトンネル）は，地震に対して弱く，小さな地震外力で，路盤と地盤の間に空隙が生じ，路盤が隆起することが明らかとなった．また，この被害に対する対策工としては，路盤部へのロックボルトの打設が有効であることが明らかとなった．一方，志賀トンネルのようなインバート構造のトンネル（底盤部に逆アーチ状のコンクリートが打設されているトンネル）は，地震に対して強く，地震外力のみでは路盤の隆起被害を再現できなかった．そのため，この被害に関しては，地震荷重以外の要因による影響が大きいとの結論に至った．

背面空洞がトンネル覆工に及ぼす力学的影響に関するに関する研究

我が国では矢板工法と呼ばれる昭和50年代以前の工法によって建設されたトンネルが多く存在するが，この工法で造られたトンネルは，地盤とトンネル覆工の間に空洞を有していることが多い．この空洞は背面空洞と呼ばれ，既設トンネルの変状の主要な要因の一つであるため，その影響の評価が必要とされている．そこで，モードの重ね合わせを用いた解法により，地盤との非接触面を部分的に有する円形トンネルが地圧を受ける問題を理論的に解くことで，背面空洞がトンネル覆工に及ぼす影響について考察した．その結果，覆工に作用する荷重パターンにより，背面空洞が覆工に及ぼす影響は大きく異なることが明らかとなった．特に，等方的な荷重が覆工に作用した場合，背面空洞による悪影響が大きいことが明らかとなった．また，背面空洞の範囲がある大きさよりも広くなると，覆工が地盤からの反力を得られないことによる影響よりも，地盤から覆工に力が伝達しないことによる影響の方が大きくなるため，背面空洞がある場合の方が，覆工に生じる応力が小さくなることが明らかとなった．

矩形上置コイルを用いた鋼材の渦電流探傷に関する研究

渦電流探傷に用いる上置プローブとして，コイルの中心軸を対象材表面に平行とし，巻線の一部を表面に沿って直線状に配線する，いわゆるタンジェンシャル・コイルを励磁コイルあるいは検出コイルに用いた新しい形式のプローブがいくつか提案されている．このコイルは１次磁界とそれによって生成される渦電流がともに直線的で互いに直交するという明確な方向性を有するがために，鋼などの強磁性材料を対象とした探傷においては，従来の円形プローブにない特徴を有するものと期待される．そこで本研究では，まず，直方体形状の籠型タンジェンシャル・コイルについて，そのインピーダンス特性を詳しく調査した．その結果，線状きずとコイル軸の配位関係によって，きずの存在によるインピーダンスの変化に特徴的な差異が生じることがわかった．また，このコイルを単体として用いた探傷を想定した場合，複数の周波数を用いれば，インピーダンス・ベクトルの位相に基づいて，一回の走査のみできず方位を識別できる可能性があることが示された．

応力磁気効果を利用した PC ケーブルの張力測定に関する研究

供用中の鋼構造物において，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．本年度は，これまでに開発してきた 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，供用中の鉄道 PC 橋に付加的に設置された外ケーブルに対して適用し，その張力モニタリング装置としての有効性を確認する実験を行った．その結果，この張力測定器によって列車通過時の微小な動的荷重変動を確実に捉えることができ，また，その変動振幅の異常や継時的な変化によって PC 橋の劣化をモニタリングできる可能性が示された．

教　授　朝倉　俊弘
准教授　塚田　和彦
助　教　保田　尚俊

工学研究科　都市社会工学専攻

地殻環境工学講座

リモートセンシングによる地殻物性・構造の推定と植生下の金属鉱床抽出

合成開口レーダ（SAR）には，地表物質の後方散乱強度が偏波ごとに異なるという特徴がある．この原理を利用し，地質の同定や土壌含水率推定の観点から 3 偏波 SAR データより地表粗度，比透磁率，比誘電率を算定することを試み，この手法を mdPSAR と称した．mdPSAR を鳥取砂丘周辺の ALOS PALSAR データに適用したところ，湿潤砂の値に調和的な比誘電率が得られ，降雨後のシーンの方が高い値であり，磁鉄鉱を含む砂丘部の比透磁率は，周囲に比べて高く算出された．また，南極昭和基地付近の PALSAR データにも適用し，氷河地形では滑らかな地表で相対的に大きな比誘電率が得られ，これは氷の融解状態の相違に起因すると解釈できた．このように mdPSAR の有効性が確かめられた．

次に，断裂系に関連したリニアメントの抽出法を，種々の地形的特徴を考慮できるように改良し，数値地形モデルからのリニアメントの抽出精度を向上させた．また，算出されたリニアメント面の走向・傾斜は，現地調査亀裂データの方向分布と概ね調和的であった．本手法は海底地形における断裂系推定にも応用できることが確かめられた．

さらに，植生下に潜在する金属鉱床の特定を目的とし，本研究による新しい植生指標 VIGS の有効性を室内実験と衛星画像解析によって検証した．室内実験では濃度の異なる Cu，Pb，Zn の溶液を培養土に加え，コマツナを育てながら反射スペクトルと金属濃度との関連を求めた．その結果，金属による植生ストレスが，従来の指標よりも VIGS に明瞭に現れることが確かめられた．衛星画像解析としては，黒鉱鉱床が多く分布する秋田県北鹿地域の Landsat ETM+ データに VIGS を適用した．VIGS 値は，海底火山活動による環状構造に近づくにつれて増加する傾向にあり，黒鉱鉱床に起因した植生異常の存在が示唆された．これは室内実験の結果と調和する．また，インドネシアのジャワ島西部の浅熱水性金鉱床域も対象とし，現地調査による土壌の金属濃度，植生の反射スペクトル測定結果と衛星画像解析による VIGS 値との整合性を精査しているところである．

広域的な水理地質構造と地下水環境推定の高精度化

地下水は重要な水資源であるとともに，物質移行の支配因子となることから，その広域的な流動状態や地化学的特性を把握することが必要となる．結晶質岩体，堆積岩域，未固結地盤の 3 種を対象として地下深部から浅部に至る水理構造と地下水環境の解明に取り組んでいる．

第一の対象は土岐花崗岩体であり，当研究室による亀裂分布シミュレーション法 GEOFRAC を改良した結果，3 方向に卓越する亀裂系が領域全体にわたって発達すること，亀裂面積が大きいほど透水係数の最大値は急増し，チャネルフローの形成が顕著になることなどが推定できた．断層帯，熱水変質帯，割れ目帯試料の化学分析結果からは，断層帯が長期間遮水的であり，数千年の時間スケールでは岩体の透水係数分布は殆ど変化しないことなどが推察された．

堆積岩域としては JAEA 幌延研究サイト周辺を対象とした．深層試錐地点での水質分析データの多変量地球統計学解析により，主要溶存イオン濃度は大曲断層の傾斜方向に強い空間的相関性をもつこと，Cl^- 濃度は深部ほど増加するとともに，大曲断層が Cl^- 濃度の高濃度域と低濃度域の境界を形成していることを明らかにできた．

さらに，京都盆地を未固結地盤域のモデルサイトとし，鴨川（賀茂川）と高野川流域における河川水と地下水の主要溶存イオン濃度，水素酸素同位体比，ラドン濃度などの分析を行った．クリギングによるこれらの空間分布より，河川合流点南側の特定の深度範囲で相対的に Cl^- 濃度が低く，軽い酸素同位体比を示す地下水の存在が見出された．ここは 3 次元水理地質モデルにおいて砂礫層が卓越する領域であり，河川の伏流水の分布域に相当すると考えられる．また，ラドン濃度に基づく地下水の混合割合は，2 河川の合流点付近で最大（35%）となり，河川への地下水流出が生じていることが明らかとなった．

地熱と金属資源の分布形態のモデリング

上部地殻での地温分布は，地熱資源賦存量評価の基礎資料となり得る．そこで，日本列島全体を対象として，温度検層，温度勾配，熱伝導率などの各種データを用い，地温構造解明に適した手法の開発に取り組んでいる．まず，坑井ごとに伝導型，対流型の温度変化パターンを識別し，この情報と温度データをトレンド付きクリギング計算で用い，深度 1,500 m までの 3 次元地温分布を推定した．これによる高温域と低温域の分布から，熱水循環の存在形態が推察できるようになった．また，50 シーンの Landsat 8 熱赤外画像を繋ぎ合わせ，地表温度範囲を基準化することにより，地表の温度異常と地下の高温域を関連付けることが可能になった．

また，広域・精密金属資源調査資料のデータベース化とその統計的・地球統計学的解析を継続している．これは，鉱床分布の規則性，品位の空間分布とそれを規制する地質的要因，鉱床タイプと品位の関係などの解明を目的とする．解析の結果，地殻平均よりも Au と Ag の濃度の中央値は20倍以上と特に高く，次いで Pb と Zn の濃度が高いなど，日本列島の地殻化学組成の特徴を一部抽出できた．また，ゼノサーマル鉱床域である播但地区での Cu 高濃度部は 2 本の断層に囲まれた狭い領域に限られるなど，複数の地域で金属濃度の分布傾向を明らかにできた．

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

CNT-Ni 活性種ナノコンポジットキャパシタの電気特性評価

充電池の軽量化，大容量化は電気自動車，ウェアラブルコンピューターの推進や再生可能エネルギーの安定供給化に必須である．そこで本研究ではナノ材料の特徴である比表面積の大きさを活かして，CNT（カーボンナノチューブ）に NiO のナノ粒子をメッキすることで軽量かつ大容量の充電池を作製した．CNT をステンレス箔に電気泳動し，その後ワット浴にて電気メッキを施し，CNT 上に 4 - 7 nm 程度の Ni ナノ粒子をメッキした．その後 Ni を酸化させることにより NiO や $Ni(OH)_2$ などの Ni 活性種のナノ粒子を作製し，この充電池の電気容量を測定した．CV 測定の結果，低掃引速度である 1 mv/s ではニッケル活性種あたり 1451 F/g という非常に高い電気容量を記録した．また高掃引速度である 100 mv/s でも 851 F/g を記録し，高速充電にも対応できることも示した．また 20000 サイクルの充放電試験も行ったが，電気容量が減少することなく高い耐久性を持つことも示した．

Mg-Zn-Ca 合金の成形性に及ぼす Zn と Ca の影響：第一原理解析

マグネシウム（Mg）は，実用構造用金属材料中で最も低密度で，比強度や比剛性が高くその実用化の促進が期待されている．しかし，マグネシウムには延性が低く成形性が悪いという欠点があり，これが実用化促進の大きな障害となっている．最近，Mg-1.5 wt.% Zn-0.1 wt.% Ca 合金はエリクセン値 8.2 というアルミニウム（Al）と同等の高い延性を示すことが明らかになった．そこで本研究では，第一原理計算によって Mg-Zn-Ca 合金の高延性の原因をアトミックスケールで解析することを目的とした．Mg の室温成形性の悪さの原因にはすべりの異方性が挙げられる．集合組織の解析結果から，Mg-Zn-Ca 合金は柱面 <*a*> 転位が活性化され，底面集合組織が緩和されていることが明らかになった．この事実を基に，純 Mg，Mg-Zn-Ca，Mg-Ca，Mg-Zn モデルを作成し，各モデルの general stacking fault energy γ_{us}(底面)/γ_{us}(柱面) 比を求めた．計算結果から，Mg-Zn-Ca モデルの γ_{us}(底面)/γ_{us}(柱面) 比は最も 1 に近く，Mg-Zn-Ca 合金では底面集合組織が緩和されたことで室温成形性の向上につながったことが示唆された．

マグネシウム合金の複合圧縮変形

マグネシウムの力学特性に，変形双晶が大きく関与する．例えば，{10-11}-{10-12} ダブル双晶が破壊のサイトになることが知られている．最近の研究から，単純引張り（あるいは圧縮）ではダブル双晶の生成はシュミット則にしたがわないことが明らかとなった．しかし，変形双晶は応力状態によって異なるため，複雑な変形が付与した場合ダブル双晶の生成メカニズムが単純な変形とは異なることが予想される．そこで本研究では，90° 異なる方向に交互に圧縮を行う複合圧縮変形をマグネシウム合金に付与し，ダブル双晶の生成メカニズムを調べた．その結果，{10-11} 双晶の外側に形成した {10-12} 双晶が，{10-11} 双晶内部に {10-12} 双晶生成を誘発し {10-11}-{10-12} ダブル双晶が生成されること，またダブル双晶生成はシュミット則にしたがうことがわかった．さらに，ダブル双晶近傍を TEM 観察した結果，ダブル双晶近傍に微細結晶粒組織が観察された．この結果から，ダブル双晶が室温再結晶の発生を促したことが示唆される．

微細粒コバルトの粒界転位放出に関する分子動力学シミュレーション

金属を微細粒化することにより，粒界からの転位放出が塑性変形の rate-controlling になることが知られている．したがって，微細粒金属材料の力学特性向上にむけて，粒界特性と転位放出の関係を明らかにすることは重要である．微細結晶粒コバルト（Co）は，fcc 相と hcp 相の 2 相結晶体となることがある．この場合，粒界は fcc/fcc 粒界，hcp/hcp 粒界，fcc/hcp 粒界の 3 つに大別できる．そこで本研究では，Co の fcc/fcc 粒界，hcp/hcp 粒界，fcc/hcp 粒界からの転位放出挙動を分子動力学シミュレーションにより調べた．この結果，fcc/hcp 粒界は粒界エネルギーが低くても，他の粒界より転位を放出しやすいことがわかった．これまで粒界エネルギーが高いほど転位放出されやすいと考えられており，本研究の結果は従来の結果と異なった．転位放出に関与する原子の挙動を詳しく解析した結果，転位放出はエネルギーだけではなく，幾何学的因子も影響することがわかった．

水圧破砕によって頁岩中に進展した亀裂の特徴

シェールガスは水平坑井掘削技術と 1 本の坑井中における多段階水圧破砕技術の進展により商業的な生産が可能になった．しかし，効率的な生産のために重要な情報となる水圧破砕により造成された亀裂の進展状況はあまり理解されていない．そこで，蛍光観察法を用いて造成される亀裂の観察を試みた．すなわち，破砕流体として紫外線照射によって発光する蛍光剤を混入した合成樹脂を用い，室内試験において頁岩サンプルを水圧破砕し，破砕後に樹脂をサンプル中に固定した．その結果，紫外線照射によって造成された亀裂のみを可視化することに成功し，亀裂進展状況の観察を行うことができた．限られた実験条件ではあるが，亀裂の観察から，造成された亀裂周辺では，新規フラクチャーネットワークの形成や既存ネットワークの活性化が示唆された．

教　授　馬渕　　守
准教授　袴田　昌高
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

移動平板へ衝突する棒状水噴流の熱伝達特性および流動特性に関する3次元数値解析

鉄鋼業の熱間圧延プロセスでは，圧延終了後の高温鋼板を多数のパイプラミナー流で冷却している．この冷却は鋼板の機械的特性を決定する要素技術であり，高精度な鋼材の温度履歴制御が求められている．現状は冷却特性を時間・空間的に平均化された実験式で評価しており，理論に基づく伝熱モデルの構築が望まれている．その解決法として，高速計算機を使用する3次元非定常の熱流動解析が有効であると考え，冷媒および周辺空気の熱流動，冷媒と移動鋼板の熱伝達，鋼板内部の熱伝導等の効果を考慮したコンピュータコードを作成した．また，ラボスケールのパイプラミナー冷却実験を実施し，それと計算結果と比較したところ，両者に比較的良好な一致が見られた．また，計算の予測精度向上と冷媒の相変化の適切なモデル化については，今後も研究を進める必要があることが分かった．

（加藤　良承，現：三菱自動車㈱）

マグネシウム合金圧延板における交差効果

軽量化材料として期待されるマグネシウム合金は，最密六方構造を有することから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．マグネシウム合金が反転負荷を受けると反転前に活動した双晶が回復し，それが加工硬化挙動に大きな影響を及ぼすことが知られている．しかしながら，双晶回復については未解明な点が多く，そのため反転負荷時の加工硬化挙動も十分明らかにされていない．そこで本研究では，圧縮予ひずみを与えたマグネシウム合金圧延板に対して種々の方向へ引張変形を与えて，その時の加工硬化挙動を実験および結晶塑性解析により研究した．実験の結果，反転負荷前後での荷重軸のなす角度が小さい場合には S 字状の応力-ひずみ曲線が発現したが，角度が大きくなるにつれてその傾向は弱まり単調増加の曲線になった．以上の傾向は結晶塑性解析により良好に予測することができた．また解析結果から，反転負荷時に見られた加工硬化挙動の面内異方性は，双晶回復量の違いに起因することが明らかとなった．

（田中　悠貴，現：㈱島津製作所）

純チタン板における種々の負荷経路での加工硬化挙動と双晶活動

工業用純チタン板は低温靭性や耐熱性，耐食性に優れており，航空宇宙分野や医療分野等で用いられている．最近では用途の拡大に伴い，純チタン板の変形特性の解明が求められている．純チタン板は常温では六方最密構造を有している．純チタン板と同様に六方最密構造を有するマグネシウム合金板では，反転負荷を受けると予負荷時に活動した双晶が回復し，これが反転負荷後の加工硬化挙動に影響を及ぼすことが知られている．一方純チタン板では，反転負荷時の双晶活動および加工硬化挙動はほとんど調査されておらず，その詳細は解明されていない．そこで本研究では，反転負荷を受ける純チタン板における加工硬化挙動と双晶活動を調査した．研究の結果，反転負荷を受けることで純チタン板においても双晶回復が起こることが確認された．一方反転負荷時の応力-ひずみ曲線はマグネシウム合金板で見られる結果とは大きく異なり，この結果から双晶の活動が加工硬化挙動に及ぼす影響はマグネシウム合金板とは大きく異なることが示唆された．

（長尾　洋孝，現：トヨタ自動車㈱）

3次元有限要素解析による電縫鋼管のロール成形時の変形挙動解析

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の課題の一つとして，成形工程で発生する加工硬化による管の延性低下防止がある．本研究室ではこれまで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てきている．延性低下を防ぐためには，ロール成形中の余分なひずみを小さく抑えて，成形後の材料の降伏応力を低く保つ必要がある．しかし，高張力鋼板の場合，応力反転による Bauschinger 効果が大きく，降伏応力の正確な予測には，これを無視することはできない．本年度は Chaboche の複合硬化則を解析に導入して材料の Bauschinger 効果を考慮し，粗成形におけるひずみ経路と成形後の降伏応力の関係を詳細に調べた．

（松井　洋介，現：多田電機㈱）

水溶性高分子ポリマー液滴と高温固体面との衝突変形挙動に関する実験的研究

鋼材強化法の一つである焼き入れでは，高温材料を浸漬冷却法やスプレー冷却法で急冷する．その冷媒の一つに水溶性高分子ポリマー水溶液がある．この冷却剤は水と比較して冷却速度が小さく，材料表面がある温度以下になるとポリマー被膜を形成する特徴があり，焼き割れと呼ばれる材料の局所破壊を抑制する作用があるとされている．しかし，被膜の形成プロセスは不明である．本研究はスプレー冷却法による焼き入れの基礎研究として，加熱平板に衝突する分子量 20000 の水溶性高分子ポリマーを水で希釈した液滴の変形挙動と被膜形成条件を実験で調査した．その結果，供試ポリマーは材料表面温度が 350℃ 以下で安定な被膜を形成することが明らかになった．また，それ以上の温度域では，液滴衝突時に材料表面の水が気化することでポリマー被膜が一時的に形成されるが，熱分解により短時間で消失することが明らかになった．

（渡辺　彰平，現：関西電力㈱）

教　授　宅田　裕彦
准教授　浜　　孝之

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

下水汚泥のメタン発酵における NaCl の影響に対する研究

下水汚泥の大半は大量のエネルギーを消費して焼却処分されている．メタン発酵により処理を行えば汚泥の減容化とメタンガスの獲得が達成できるが，大容量の発酵槽と長い処理時間が必要とする．従って，メタン発酵の効率を向上することが強く求められている．本研究では消化汚泥に NaCl を投入することにより，メタン発酵の効率がどのように変化するかを検討した．その結果，投入 NaCl 濃度が 4.0～6.0 g/L 付近と 12.0～15.0 g/L 付近でメタン生成のピークが見られた．一方，メタンガス総発生量に着目した時，同じ濃度の NaCl を投入した場合でも未投入汚泥と比較して増加する場合と減少する場合があった．pH とガス発生速度の推移に着目すると，実験開始時から pH が 7.6 付近に達するまでは NaCl を投入したことによる発酵促進の効果が大きいが，pH が 7.6 を越えるとメタン発酵の阻害物質であるアンモニアの悪影響が顕著になることを確認した．

ハイドレート化技術を用いたガス精製における添加物質の影響

年々原油価格は上昇し安定供給への不安が高まる中で，天然ガスの需要は高まってきている．在来型天然ガスはもちろんのこと，シェールガス，メタンハイドレート，コールベットメタンなどの新しいタイプの天然ガス資源を商業的に利用するためには，CH_4 濃度を 95％以上に精製する必要がある．本研究では，ハイドレート化技術を用いたガス生成に着目した．ハイドレートによるガス精製には，短時間で大量のガスを分離できる，溶媒である水を再利用できる，低コストである，様々なガス精製に適用可能である，という利点がある．しかしながら，CH_4-CO_2 混合ガスからのハイドレート生成においては，初期 CH_4-CO_2 混合ガス中の CO_2 の割合が下がるほど，CO_2 ハイドレート生成率が下がるという欠点が報告されている．本研究では，これを改善するために様々な物質をハイドレート生成時に添加し，その影響を調べた．その結果，SDS+NaCl の組み合わせで，初期気相中の CO_2 濃度が 40％場合においても，実用化の目安である 95％もの純生成に成功した．

底質スラリーの界面化学的固液分離

湖沼などの底質は粘土，落ち葉，生物の死骸等の有機物と粘土分からなり，環境規制物質がこの底質層に含まれ，この底質が再分散することによって水質を悪化させている．底質を浄化する方法として，底質を浚渫して凝集沈殿処理するのが一般的であるが，有機体を主とする底質スラリーの凝集現象については不明な点が多い．そこで本研究では，底質スラリーの固液分離の最適化を目的として界面化学的固液分離を行い，その挙動を検討した．濁度と PAC（ポリ塩化アルミニウム）濃度の関係より，模擬濁質スラリーに対する PAC 最適濃度は 1800～6000 ppm と一般的に知られる無機物に対する PAC の使用量，数十 ppm と比較して大きく，また 6000 ppm 以上添加すると凝集困難となることが分かった．PAC の最適濃度範囲が懸濁質の ζ 電位 ±15 mV の範囲と一致していることから，粒子間静電的相互作用が重要な因子であることを指摘した．また，上澄み液に残留した Al 濃度を調査した結果，PAC を 6000 ppm 以上添加すると急に Al が検出された．このことから Al は有機物内部に収着されていると考えられた．以上のように，模擬濁質スラリーに対する PAC による凝集沈殿は静電作用が支配的であるものの，Al が有機物内部に収着されることによって PAC の添加量が無機物に対する凝集試験と比較して大きくなることが明らかになった．

微粉砕した硫化鉱物のマイクロバブル浮選

複雑硫化鉱の品位は年々低下の一途を辿っている．低品位鉱から有用鉱物を効率良く分離するためには単体分離のための微粉砕が必要となる．資源有効利用の観点から来るべく低品位化，複雑化に備え，微粒硫化鉱の分離技術を確立することは意義が深いと思われる．本研究では，微粉砕した複雑硫化鉱へのマイクロバブル浮選（MBF）の適用可能性を明らかにすることを目的とし，黄銅鉱，方鉛鉱および閃亜鉛鉱の微粒硫化鉱物の MBF 浮上挙動について基礎的な検討を行った．中性条件下の AmX（アミルザンセート）無添加で MBF を行った場合，各鉱物とも 55％以上の浮遊率を示し，硫化鉱物を微粉砕しても自然疎水性が残っていることが確認された．AmX を添加して MBF を行った場合，各鉱物とも AmX 低濃度では浮遊率が増加し，高濃度では減少する傾向が見られた．また，酸性条件下の AmX 無添加で MBF を行った場合，黄銅鉱と比較して方鉛鉱や閃亜鉛鉱の浮遊率は顕著に小さくなった．硫酸添加量の増加により鉱物の溶解性が上昇し，自然疎水性が消失したためであると推察された．さらに，各鉱物とも，AmX 添加濃度を増加するにつれて浮遊率が顕著に増加する傾向が見られ，－10 μm の適用粒度においても AmX が浮遊率の増大に寄与していることが確認された．

准教授　楠田　啓
准教授　藤本　仁
助　教　日下　英史

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

X 線自由電子レーザーによる GeSbTe 系光相転移物質の光励起高速格子変形の研究

GeSbTe 系光相転移物質は，レーザー照射によって結晶相とアモルファス相間で可逆的に相転移する物質であり，書換型光ディスクや不揮発性固体メモリ等に応用されている記録材料である．近年では，パルス幅がフェムト秒のレーザーの照射によるフェムト-ピコ秒の高速相転移の可能性が指摘されている．これは記録材料の書き換え速度の飛躍的向上の可能性を示唆するものであるが，現在も研究段階であり，ピコ秒領域でのダイナミクスの解明が不可欠である．そこで本研究ではフェムト秒パルス幅の超短パルス X 線を発生できる X 線自由電子レーザー（XFEL）を用いて，フェムト-ピコ秒時分割 X 線回折測定を，回折強度が小さい粉末・多結晶試料に適用し，GeSbTe 多結晶薄膜のフェムト-ピコ秒の原子配列変化の直接測定による高速相転移のメカニズム解明を目指した．用いた試料は内部の結合様式が特徴的な $Ge_2Sb_2Te_5$，GeTe の 2 つの組成であり，これらの結晶相に励起レーザーが入射した際の結晶構造の経時変化の測定を行った．最適な実験配置の検討，試料の作製及び解析法の確立を行い，X 線自由電子レーザー施設 SACLA を用いてピコ秒時間分解粉末 X 線回折測定を行った．その結果，粉末試料が示す複数の回折線のピコ秒領域での時間変化から，フェムト秒レーザー励起によって，10 ps 程度のスケールで立方晶の（111）面間隔が特異的に増大する変形が誘起されることが明らかになった．熱膨張時は立方晶の対称性を保ちながら膨張を見せることから，変化が 10 ps 程度で誘起されることも考慮すると，これは非熱的な挙動であることを示唆するものである．これらの結果は高速相変化時に GeSbTe 中で誘起される構造の直接観察を実現した初めての例である．

マグネシウム蓄電池用正極材料の開発とそれに着想を得た二塩蓄電池への応用

近年，蓄電池の高エネルギー密度化が求められており，リチウムイオン電池（LIB）の代替として，大容量（2200 mAh g^{-1}）で卑な標準電極電位（～2.36 V vs. SHE）を有する Mg を負極に用いる蓄電池系の研究が盛んになりつつある．しかし，現状では繰り返し充放電を行うことができるマグネシウム蓄電池の正極材料は，～1.2 V の起電力を有するシェブレル化合物 $Mg_2Mo_6S_8$ しか報告されてない．本研究では，キャリアイオンとしてリチウムイオンとマグネシウムイオンを含む二塩蓄電池のシステムを考案した．本研究では 2 種類の二塩蓄電池の概念を考案した．ここでは例として，$LiFePO_4$ を活物質として合剤電極を作製した．リチウムイオン電池系で予め Li を脱離した合剤電極（$FePO_4$）を正極とし，負極・参照極には金属 Mg を用いた．電解液に 1 M の PhMgCl，0.2 M の $AlCl_3$，0.2M の $LiBF_4$ を溶かした THF 溶液を使用して，3 極式のビーカーセルを作製した．充放電試験により電池特性を評価した．充電時，放電時ともに電圧平坦部が観測され，正極における $LiFePO_4$ と $FePO_4$ の二相共存反応を示唆する結果を得た．X 線回折測定により，充電によって $LiFePO_4$ の $FePO_4$ への相変化，放電によって $FePO_4$ の $LiFePO_4$ への相変化が生じていることを確かめた．また充電後の負極を SEM で観察したところ，Mg の析出を確認した．以上の結果より，$LiFePO_4$ 正極と金属 Mg 負極を用いた電池が動作することが分かった．ダニエル型蓄電池では多量の電解液が必要となり，エネルギー密度が低くなる．将来的な実用化のためには，沈殿・飽和電解液などのアイデアを用いてこの問題を解決する必要がある．

Silicate Glass Coating on Copper Nanoparticles and Its Further Application to a Transparent Corrosion Resistant Film for Magnesium（銅ナノ粒子のシリカガラス被覆とマグネシウム合金用耐酸化被膜への応用）

金属銅ナノ粒子は，表面プラズモン共鳴に代表されるような特徴的な光学特性を有し，他の貴金属に比べて低コストであることから，応用が期待される材料であるが，非常に酸化の影響を受けやすく，そのハンドリングは困難である．そこで，銅ナノ粒子の化学的・熱的安定性の向上を目的として，シリカガラス被覆を試みた．本研究では，低温でガラスを合成する手法として，ゾル-ゲル法に着目した．ゾル-ゲル反応開始のための触媒としては，一般的にアンモニアが用いられており，水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなど，アルカリ金属を含む塩基は用いられない．これは，アルカリ金属がシリカのネットワークを修飾し，架橋を阻害するためである．そこで，本研究では，液相還元法を用い，アンモニア水溶液中での銅ナノ粒子の作製を試みた．さらに，作製した銅ナノ粒子分散液の溶媒であるアンモニアをゾル-ゲル反応の反応開始触媒として利用することで，ナノ粒子作製からシリカの析出までを一つのビーカーで達成できる，一貫プロセスでのシリカ被覆銅ナノ粒子の作製を検討した．しかし，この反応を進行させる際に問題となるのが，一度作製した銅ナノ粒子が，アンモニアに容易に溶解するという点である．ゾル-ゲル反応の進行によるシリカの析出速度は，銅のアンモニアへの溶解速度よりも大きい必要があり，これらの析出・溶解挙動を定量的に評価することが，良好なシリカ被覆を達成するために必要であると考えられる．本研究では，QCM（Quartz Crystal Microbalance）測定と電気化学測定（混成電位）を組み合わせることにより，銅ナノ粒子の溶解速度と浴の還元力との関係性を明らかにし，これらとシリカ析出速度とを比較することによって，銅ナノ粒子のシリカ被覆の可能性を判断できることを示した．

教　　授　松原英一郎
特定教授　山田　　昇
准 教 授　市坪　　哲
講　　師　大石　正嗣
助　　教　豊田　智史

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およびチタン等の製錬プロセスに関して，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と比べ，低温化が可能であり，燃料である水素の利用率向上並びに，安価な構造材料の使用が期待できる．本研究では，イットリウム（Y）などの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，基礎及び応用研究を行っている．これまでの研究で，$BaZrO_3$ に各種希土類元素をドープした場合のサイト分配性が解明された．また，プロトンの導入により，希土類元素をドープした $BaZrO_3$ の多くで格子体積の膨張が確認された．これらは，プロトン伝導性の向上や熱応力の抑制を目指すうえで有益な情報である．一方，参照電極を使い電極反応抵抗を正確に評価する手法を導入した．それを活用し，優れた電極材の探索を行っていく．また現在，電極支持型セルの開発を目指し，企業と共同研究を行っている．

・中温型燃料電池用の新規固体電解質の開発

アルカリ土類元素をドープしたランタンリン酸塩（$LaPO_4$, LaP_3O_9）は中温域（200 - 600℃）で比較的高いプロトン伝導性を示す．本研究ではこれまで，100 - 400℃ の縮合リン酸溶液中において，単結晶や高いドープ率の試料の析出が可能であることを見出してきた．また，LaP_3O_9 に関してはプロトン伝導率が高くなるよう粗大な結晶粒が配向した緻密電解質膜（厚さ 100 μm）を直接合成する手法も確立された．

昨年度は，LaP_3O_9 へのドーパント探索を行い，プロトン伝導性を発現させるドーパントとして新たに Pb が見出された．また，水和量と導電率の測定により，プロトン移動度はドーパントの種類に依存し，ドーパントが Sr の場合に最大であることがわかった．さらに，電解質抵抗を下げるために従来より薄い電解質膜の作製を試みた．電解質膜の機械的強度を維持するため，新たに支持基板（炭素繊維）上への LaP_3O_9 の析出を行った．その結果，厚さ 60 μm の膜の作製法の確立に成功した．しかし，析出初期に溶液中で基板上に堆積したと考えられる比較的小さな結晶粒からなる組織が存在し，この部分が高抵抗であることが示唆された．そこで，あらかじめ基板表面へ LaP_3O_9 種結晶を付与したうえで，その面を下向きにしてリン酸溶液中で LaP_3O_9 を結晶成長させる手法を用いることにより，20 μm 程度の厚さの配向膜を得ることが出来た．今後は，リン酸塩系電解質とともに使用できる電極材料や，新たな系における電解質材料の探索も行っていく．

・チタンの新規製錬プロセス

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．これまでの研究では，Kroll 法の連続化を念頭に，$TiCl_4$ を Mg 還元することにより Bi-Ti 合金を作製する手法を開発した．さらに，NaCl-KCl 等モル混合溶融塩を使用した Bi-Ti 合金の電解精製により，金属チタンが得られることがわかった．

昨年度は，500℃ および 700℃ の塩化物溶融塩中での Bi-Ti 合金のアノード分極曲線を測定し，Bi-Ti 合金上で起こる各酸化反応を明らかにした．このとき，アノード溶解は Bi-Ti 合金中の Ti の拡散に律速されており，より高温で電解を行うことで合金からの Ti の酸化溶解を促進できることが示唆された．また，電解以外の Bi-Ti 合金からの Ti 精製手法として真空蒸留が適用可能なことも実証した．現在，$TiCl_4$ の Mg 還元過程の可視化や，平滑な Ti 電析にも取り組んでいる．

・ニッケル・コバルトの新規湿式製錬プロセス

ニッケル（Ni）はステンレス鋼などの合金原料やめっきに用いられるほか，ニッケル水素電池やリチウムイオン電池などの二次電池用正極材料として普及している．現在の酸化鉱を原料とする Ni 製錬では，鉱石を硫酸水溶液中に浸出した後，Ni とコバルト（Co）を含む中間生成物を沈殿として回収し，さらに再溶解して溶媒抽出により Ni と Co を分離し，電解採取により金属 Ni を得るという，多段の処理を有する複雑なプロセスが主流である．そこで，Ni 製錬，あるいは使用済の二次電池正極材料からの Ni/Co リサイクルにおける Ni と Co の相互分離について，プロセス全体の簡略化や環境適合性を考えた新規プロセスを提案している．これまでに，次亜リン酸ナトリウム（$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$）を還元剤として，Ni および Co を含む硫酸酸性水溶液と反応させることにより，Ni を選択的に還元し，Co と相互分離できることを実証した．生成物としては粉末 Ni が得られ，めっきなど，ユーザ側での Ni の酸溶解処理が必要な場合に価値の高い製品を提供できると期待される．また，現在，水溶性ポリマーと塩の水溶液で形成される水溶液-水溶液二相系について，金属イオンの分配挙動を調査している．現行の溶媒抽出で使用される有機溶媒を水溶液に置き換えると，取扱いが容易になることや抽出相の電解が可能となることが期待され，新たなプロセスの開発につながる可能性がある．

教　　授　宇田　哲也（2014年 8 月昇進）
助　　教　畑田　直行
特定助教　韓　　東麟

工学研究科　材料工学専攻

材料プロセス工学講座
物質情報工学分野

【格子統計情報理論の開発と応用】

格子の幾何的な性質と平衡状態の巨視的な物理量との関係を明らかにする「格子統計情報理論」を開発し，平衡状態の合金系の物理量に対する新たな普遍的表式を導出した．

【焦電結晶を用いた小型分析装置の開発】

これまで当研究室では焦電結晶を用いた小型分析装置（カソードルミネッセンス（CL）装置および小型電子プローブマイクロアナライザ（EPMA））を製作してきた．小型 CL 装置については，デジタルカメラを用いて得られる画像の色情報から希土類元素を含む鉱石の識別に成功した．また，小型 EPMA については，焦電結晶上に針を立てることで，スポットサイズが 300 μm まで集束させた電子線を用いることで，500 μm の微小領域の元素分析が可能になった．

【その他】

・弓削是貴助教が2014年8月8日に DV-X α 研究協会第19回奨励賞を受賞しました（写真 1）．

・河合潤教授が2014年9月17日に2014年度日本分析化学会先端分析技術賞 JAIMA 機器開発賞を受賞しました（写真 2）．

・今宿晋助教が2014年10月30日に第50回 X 線分析討論会浅田賞を受賞しました．

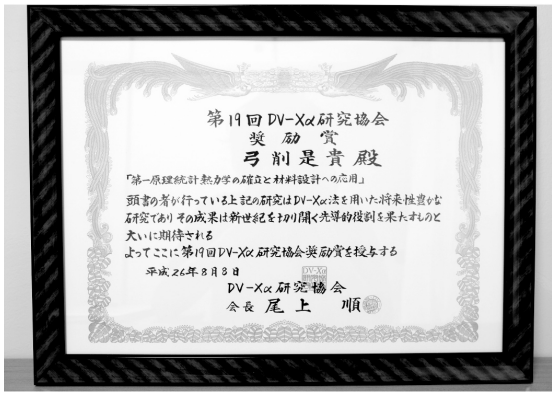


写真 1　DV-X α 研究協会第19回奨励賞 賞状

写真 2　日本分析化学会先端分析技術賞JMIMA機器開発賞　賞状とメダル

教　授　河合　　潤
助　教　弓削　是貴
助　教　今宿　　晋

工学研究科　材料工学専攻

材料プロセス工学講座
ナノ構造学分野

水素添加鋼の引張過程における格子欠陥密度の評価

水素脆化機構に関する知見を得るために，水素が塑性変形の過程で導入される格子欠陥に及ぼす影響について調査を行った．マルテンサイト系ステンレス SUS410 鋼に対して，50℃ のチオシアン酸アンモニウム溶液中で48時間浸漬する浸漬水素チャージ法を用いて水素を添加した．その後，水素の脱離を防ぐため溶液に浸漬しながら，引張試験機を用いて，各歪み量の中断材と破断材を用意した．破断材の破断部，中断材の平行部について陽電子寿命を測定した．未チャージ材と水素チャージ材の引張試験の結果，水素チャージによって，全伸びが減少した．歪み量の増加と伴に格子欠陥が導入され，平均陽電子寿命が増加する傾向が見られ，水素チャージ材の方が未チャージ材に比べ，平均陽電子寿命が大きくなっていることが分かった．次に，陽電子トラッピングモデルが成立すると仮定して多成分解析を行い，転位密度，空孔濃度，空孔成分の寿命を算出した．その結果，転位密度や空孔量（単空孔換算の空孔密度）は水素添加により大きく変化せず，空孔成分の寿命が顕著に増大していることが明らかになった．両材とも，空孔成分の寿命は純鉄中の単空孔の陽電子寿命と比較して非常に大きい値をとっており，このことは塑性変形過程において単空孔は単独で存在せずにクラスタ化していることを示している．また，この陽電子寿命の増加は，水素添加により空孔クラスタのサイズが増大していることを示唆している．今後は空孔クラスタサイズの増大と水素脆化機構の関係について調査を進める予定である．

銀合金の内部酸化に伴う相変態誘起空孔の形成

現在金属結晶中の原子空孔の形成機構として，昇温・塑性変形・粒子線照射・化学量論組成からのズレの４つが提唱されている．しかし，当研究室ではこれらいずれの形成機構でも説明のつかない異常な空孔形成現象を報告しており，その際に形成される原子空孔を“相変態誘起空孔”と呼んでいる．相変態誘起空孔は，固体中における全ての一次相変態に付随して形成されると考えられ，相変態過程に導入される内部歪を緩和するために形成されると考えられる．また，その際に導入される原子空孔濃度は，相変態温度における熱平衡空孔の濃度よりも桁違いに大きいと考えられる．本研究では相変態誘起空孔の更なる検証のため，Ag-1.0 at%In 合金の内部酸化過程において，相変態誘起空孔が形成されるかを陽電子消滅法を用いて調査した．Ag-1.0 at%In 合金を 400～500℃，1～10 時間の条件下で内部酸化処理し，陽電子消滅法を用いて試験片中の格子欠陥を調査した．陽電子寿命測定と陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅拡がり測定から，内部酸化層中に原子空孔が形成され，内部酸化が進行することで空孔クラスタが形成されることが明らかになった．今後は組織観察によって内部酸化層における合金母相と酸化物粒子の方位関係や酸化物粒子まわりの格子歪について調査を進める予定である．

リン化物半導体を用いた新規太陽電池

本研究では，薄膜太陽電池のための新しい化合物半導体として，$ZnSnP_2$ を提案し，これまで種々の研究を行ってきた．具体的には，バルク結晶および薄膜結晶の作製方法を確立し，その光学的および電気的特性を評価することにより，$ZnSnP_2$ が太陽電池の光吸収層材料として有望であることを明らかにしてきた．そこで，平成25年度は実際の太陽電池デバイスの作製に取り組んだ．独自に開発したリン蒸気圧制御法で Zn-Sn 薄膜をリン化することにより得た $ZnSnP_2$ 単相膜を用いて，現在実用化されている構造を模倣した太陽電池セルを作製し，電流電圧特性を評価した．その結果，変換効率は低いものの，太陽電池として動作することを確認した．さらに，等価回路モデルを用いて電流電圧曲線を解析したところ，シリコン太陽電池と比べると並列抵抗値が 1/100 程度であり，これを大きくすることが変換効率の向上に繋がることが示唆された．低い並列抵抗値の要因の一つに，$ZnSnP_2$ とその上に成膜されている CdS との伝導帯オフセットが挙げられる．そこで，光電子分光法を用いてこれを評価したところ，理論計算から予想されるとおり 1 eV 以上の大きなオフセットがあることがわかった．現在は，伝導帯オフセットが小さい材料の探索に加え，$ZnSnP_2$ 膜の表面形態の平滑化など，材料科学の視点から変換効率向上を目指した研究を行っている．

教　授　白井　泰治
准教授　野瀬嘉太郎
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

（1）STM による材料表面の原子レベル評価

STM（走査トンネル顕微鏡）は試料表面を非常に高い空間分解能で観察できる手法である．従って，試料内部の原子配列を保持した表面を作製することができれば，試料内部の局所的な構造を観察することが可能になる．代表的な材料の評価手法である透過型電子顕微鏡と比較すると，STM には，元素の識別が非常に困難である点，スケール（距離）の不正確さ，試料表面の作製法が一般には確立されていない点，など多くの欠点がある．しかしながら，イメージされるのがほぼ最表面の原子に限られ，原子オーダーの局所的な構造への対応が容易である STM の特徴は，試料の対象によっては，大きな利点になりうる．

本年度は昨年度に引き続き Mg-Y-Zn 3元合金中に現れる LPSO（Long Period Stacking Ordered）構造の STM による解析を進めている．STM および STM を用いた局所状態密度測定（STS: Scanning Tunneling Spectroscopy）の結果と第一原理計算の結果を比較することで，LPSO 構造の劈開的な破壊の起こる面を明らかにし，STM 像で LPSO 相内の Y-Zn クラスターの位置を同定できることが確かめた．また組成・積層構造・熱処理過程の異なる LPSO 相に関して測定を行い，Y-Zn クラスターの分布の様子がそれぞれ異なる可能性を見出した．このような情報は LPSO 相の形成過程の解明に必須であると考えられる．

（2）対向型2探針 STM の開発

一桁 nm 領域の電子伝導特性を計測することを最終目標に，2つの探針が向い合せに配置された対向型2探針 STM の開発を行っている．本年度は主に多層（～10層）のグラフェンを試料として実験を試みた．実験の結果，光学顕微鏡を用いたガイドにより2つの探針を数 μm 以内の距離に誘導できること，さらに2つの探針をグラフェンの両側に接近させ，それぞれ STM 走査を行うことが可能であることを示した．また，両探針が近接した場合には，片方の探針と試料の間の力学的相互作用の影響をもう片方の探針にて検出することができた．今後は両探針の間のコンダクタンス測定を目指すと共に，試料作製方法の改良．STM 制御システムの改良を行う予定である．

原子・分子サイズ接点の研究

(1)　Au，Pt 単原子接点の高周波伝導特性

金属の単原子接点は，接点あるいは配線として将来の原子・分子デバイスに応用されることが期待されている．デバイス応用では，接点が高周波信号をどのように透過させるかが重要になるが，高周波領域における金属単原子接点の伝導特性については，これまで研究が行われていなかった．そこで我々は破断接合法および接点の self-breaking を利用して長寿命の Au，Pt 原子サイズ接点を作製し，これをネットワークアナライザーに接続して接点の S_{21} パラメータの絶対値 $|S_{21}|$ および位相 ϕ の周波数スペクトルを測定した．測定環境は室温大気中であり，周波数領域は 10 kHz − 1 GHz である．その結果，何れの原子サイズ接点においても平坦なスペクトルが観測され，$|S_{21}|$ および ϕ の周波数変化は見出されなかった．また $|S_{21}|$ の値は接点の直流コンダクタンスに比例して変化し，位相は $\phi \sim 0$ であった．これらの実験結果は，単原子接点を含む Au，Pt の原子サイズ接点が，少なくとも 1 GHz までは純抵抗として機能することを明示している．接点の単一準位モデルおよびメゾスコピック容量モデルによれば，RF 領域における金属単原子接点のリアクタンス成分は非常に小さいと評価される．これらのモデルが金属単原子接点に適用できるかどうかについては議論の余地があるが，今回の実験結果は両モデルによる理論予測と一致したものとなっている．

（2）Zn 接点の長大コンダクタンスプラトー

破断接合法による Zn 接点の実験においては，以前から接点が破断しない異常なケースが散見されていた．今回この現象に的を絞って，室温・超高真空中で Zn 接点の破断実験を行った．その結果，$0.01G_0 - 10G_0$（G_0 はコンダクタンスの量子単位）のコンダクタンスを示す異常に長いプラトーが数多く確認された．いくつかのプラトーは，接点の開きに換算して 10 nm 以上に達している．コンダクタンスプラトーは接点の伸びによって説明されているが，通常の伸びは長くても数原子程度であり，接点が 10 nm 以上も伸長することは考え難い．この Zn 接点の長大プラトーについては，形成機構を現在検討中である．

（3）HCP 接点の jump to contact（JC）

Cd などの HCP 金属の接点では，接点が破断するときよりも接触するときの方が，単原子接点が形成されやすい．この現象をより詳しく調べるために，Mg 接点と Cd 接点について，接触過程の MD シミュレーションを行った．接点方位は [0001] および [0$\bar{1}$10]，温度は 4 K および 300 K である．4 K での [0001] Mg 接点を除いて，何れの接点でも急激な原子変位を伴って接点が接触する JC が観測され，300 K では，[0$\bar{1}$10] Mg 接点を除いて各接点で単原子接点の生成が確認された．これらのシミュレーション結果は，実験結果および FCC 金属接点の JC に関する従来の報告とも整合している．

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

・γ-Li_3PO_4 型構造酸化物の Li イオン伝導度の組成依存性

γ-Li_3PO_4 と同型の結晶構造を持つ $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ は LISICON と呼ばれ，酸化物系固体 Li イオン伝導体の中で高い水準の Li イオン伝導度を示す．本研究では γ-Li_3PO_4 型構造を有する化合物の伝導度の組成依存性および Li サイトの規則不規則相変態の挙動について調査を行った．

$Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$（x=0.50, 0.75）と $Li_{3+y}Ge_yP_{1-y}O_4$（y=0.20, 0.50, 0.75, 0.80）の各組成を固相反応法により合成した．伝導度測定を行った結果，各擬二元系において x, y の増加に従い伝導度が上昇した．また，いずれの試料も伝導度のアレニウスプロットに屈曲が生じ，低温での活性化エネルギーが上昇した．示差熱分析の結果，活性化エネルギーの変化温度で昇温時に吸熱反応が起こっていることがわかった．また，高温 XRD 測定の結果，活性化エネルギーの変化前後の温度で回折パターンには顕著な変化が現れないことを確認した．以上の結果は，原子散乱因子が小さく XRD には現れにくい Li の原子配列のみに変化が起こり，活性化エネルギーに変化が生じたことを示している．

・第一原理計算の回帰による高精度原子間ポテンシャルの開発

分子動力学（MD）計算を高精度に実行するためには，対象とする系の Potential Energy Surface を高精度に求めることが出発点となる．本研究では第一原理計算とニューラルネットワーク法に基づき，Al 等の単体金属における原子間ポテンシャルを開発し，その精度の評価を行った．まず結晶構造，格子定数，原子座標等を様々に変化させた1350の構造について，第一原理計算によってエネルギーを評価し,ニューラルネットワークポテンシャル（NNP）を構築した．また，NNP 構築に用いた構造以外の 450 構造についても第一原理計算によりエネルギー評価を行い，NNP の精度評価を行った．その結果，NNPは低エネルギーの構造だけでなく高エネルギーの構造に対しても，精度よく予測できることが分かった．さらに，NNP により phonon 分散曲線を計算し，第一原理計算による phonon 分散曲線と比較し，精度評価を行った．NNP による phonon 分散曲線は第一原理計算によるものと概ね一致した．このような NNP 構築手法により原子間ポテンシャルを構築することにより，第一原理計算と同程度の精度で高速に MD 計算を行うことが可能となる．

・PLD 法による Cu_2O/ZnO 積層膜の作製

本研究では，太陽電池としての研究が進められている Cu_2O/ZnO 積層膜を作製し，詳細な構造評価および電流電圧特性の測定から，電流電圧特性に対する接合面方位関係の影響を評価した．成膜にはパルスレーザー堆積（PLD）法を用いた．まず Cu_2O の単層膜を作製し，XRD による配向性評価，AFM による表面形状の観察，および van der Pauw 法による電気伝導度測定を行った．また紫外可視近赤外分光法により光吸収係数および光学バンドギャップを見積もった．その結果，XRD 結果から作製した Cu_2O は MgO（110）基板上に（110）がエピタキシャル成長をしていることが判明した．電気伝導度測定から得られたキャリア密度は 10^{14}～10^{15} cm^{-3} 程度の値をとなり，Tauc プロットにより算出した直接許容遷移の光学バンドギャップは 2.57 eV となった．さらに太陽電池としての特性評価のため，ZnO:Al 透明電極，ZnO，Cu_2O の積層順序で成膜した Cu_2O/ZnO/ZnO:Al 積層膜を作製し，暗状態および光照射下での電流電圧特性を評価した．暗状態の電流電圧特性から，ダイオードの理想係数の値に接合界面のミスフィットと対応するような差が見られた．また光照射下では，各基板上の積層膜は，接合面方位の違いや各層の配向性による系統的な変化が見られた．

・第一原理計算による中間バンド型太陽電池の光吸収層の設計

本研究では第一原理計算と太陽光エネルギーの変換効率シミュレーションを組み合わせることで，第 3 世代太陽電池として注目されている中間バンド型太陽電池の吸収層として最適な材料の探索を行った．まず，バンドギャップが最適値に近い酸化物半導体 Cu_2O に着目し，中間バンド型太陽電池の吸収層としての可能性を調査した．Cu_2O の O サイトを15族，16族，17族元素で置換したモデルの電子状態を調査した結果，N 添加及び F 添加 Cu_2O で中間準位の形成が確認された．N 添加では価電子帯の Cu-*d* 軌道と N-*p* 軌道が，F 添加では伝導帯の Cu-*d* 軌道とF-*s* 軌道が相互作用することで中間準位が形成されていることが状態密度や電荷密度分布の計算結果から示唆された．吸収係数から理論変換効率を求めたところ，吸収層が十分厚い場合，非集光下でN添加 Cu_2O では 34.6%，F 添加 Cu_2O では 41.7% と，高い変換効率が期待できる結果となった．同様の評価を Cu_2O 以外の中間バンド型太陽電池の吸収層の候補材料に適用し，最適材料の探索を行った．理論変換効率は，O 添加 ZnTe が 45.7% と最も高く，現在盛んに研究が進められている O 添加 ZnTe が中間バンド型太陽電池の吸収層材料として最も有力な候補であることが示唆された．

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

$MoSi_2/Mo_5Si_3$ 一方向凝固共晶合金の力学特性

Ni 基超合金に替わる次世代の超高温構造材料として，1900℃ と高い共晶温度を有する $MoSi_2/Mo_5Si_3$ 共晶合金が非常に期待されている．$MoSi_2/Mo_5Si_3$ 共晶合金は一方向凝固させることにより，スクリプトラメラ組織という特殊な組織をとるため，その微細組織の制御により高温力学特性のさらなる向上が期待される．そこで一方向凝固 $MoSi_2/Mo_5Si_3$ 共晶合金の組織制御による力学特性制御を目的とし，第三添加元素ならびに結晶育成条件と，微細組織，高温強度の相関についての調査を行った．スクリプトラメラ組織は凝固速度の上昇に伴い微細化する傾向を示す．1000℃ 以上の温度域における高温変形挙動を調査したところ，一方向凝固 $MoSi_2/Mo_5Si_3$ 共晶合金の凝固方向に平行に圧縮した場合，降伏応力は同一方位の $MoSi_2$ 単相単結晶と比較すると数倍以上高く，複相化により著しい強化を示すこと，組織の微細化が強度の向上に有効であることを確認した．また第三添加元素が $MoSi_2$ に分配される合金では，顕著な強度の上昇が認められ，$MoSi_2$ 相の固溶強化が共晶合金の高温強度特性の向上に有効であることが分かった．

Mg-Zn-Y 系 LPSO 相単結晶のマイクロピラー圧縮変形

近年，Mg に Zn と Y を少量添加した Mg-Zn-Y 系合金が高い強度と延性を兼ね備えた優れた力学特性を有することが報告され次世代の軽量構造材料としての利用が期待されている．そのような優れた特性が得られるのは LPSO 相と呼ばれる析出相の存在によるものと考えられているが，LPSO 相の大型単結晶の育成が困難なことに関連して，その詳細なメカニズムはいまだ十分には解明されていない．そこで集束イオンビーム法を用いて Mg-Zn-Y 系 LPSO 相から数 μm 程度のマイクロピラー単結晶圧縮試験片を作製し，荷重軸ならびに試験片サイズの関数として圧縮試験を行うことで塑性変形挙動を調査した．その結果，荷重軸および変形速度の制御により変形双晶，底面すべり，柱面すべり，錐面すべりの4種類の変形モードを選択的に活動させることに成功した．各変形モードの CRSS はいずれもサイズの減少に伴い上昇する傾向を示したが，そのサイズ依存性は変形モードによって大きく異なることを明らかにした．さらに CRSS のサイズ依存性のデータをもとに，バルク試料での各変形モードの CRSS の外挿値を求め，各変形モードの一軸圧縮および一軸引張応力下における活動条件を明らかにした．

Ni 基超合金単結晶マイクロピラーの変形挙動に及ぼす格子ミスフィットの影響

近年，材料の塑性変形機構を解析する新しい評価法として，マイクロピラー圧縮試験法が注目され，これまでに FCC，BCC 金属単結晶を中心とした多くの研究が行われてきたが，Ni 基超合金のような，格子ミスフィットや界面構造が変形機構に影響を及ぼすと考えられている複相材料についてはほとんど適応されてこなかった．そこで本研究では格子ミスフィットの符号が異なる2種類の Ni 基超合金単結晶について，マイクロピラー圧縮試験を行うとともに，フェーズフィールド法を用いたモデル計算を行い，それらの比較から格子ミスフィットがマイクロピラー試験片の塑性変形挙動に及ぼす影響についての検討を行った．格子ミスフィットの値が正および負の値をとる2種類の合金のいずれについても，直方体形状のマイクロピラー試料の圧縮面の一辺の長さが 1 μm 以上のサイズ域では降伏強度に顕著なサイズ依存性は確認されなかったが，試料サイズが 1 μm 以下の領域においては，格子ミスフィットの符号に依存して異なる傾向を示し，サイズの減少に伴い強度が上昇あるいは下降する傾向を示すことが分かった．このような実験結果とモデル計算の比較から，異なる強度のサイズ依存性にはミスフィットの符号と試料サイズに依存した内部応力状態の変化が反映されていることが分かった．

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物相の塑性変形

自動車のボディパネルなどに用いられる合金化溶融亜鉛めっき（GA）鋼板はプレス加工の際，加工条件によってはめっき層の剥離が起こることが課題となっている．めっき皮膜は地鉄基板から順に Γ，Γ_1，δ_{1k}，δ_{1p}，ζ 相の5相が層状に形成されているが，いずれの相が剥離の主原因となっているかはわかっていない．これは状態図が複雑であり単相試料を得るのが困難なため，各相の機械的・力学的特性に関して知見が無いことに起因する．そこで，集束イオンビーム（FIB）加工法を用いてめっき層から作製した各単相多結晶マイクロピラー，および ζ，Γ 単結晶マイクロピラーの圧縮試験を行い，各相の塑性変形能を調査した．各単相多結晶マイクロピラーの圧縮試験で Γ_1，δ_{1k}，δ_{1p} 相は塑性変形を示すことなく破断した一方で，Γ および ζ 相は塑性変形を示した．Γ 相は最大で 4% の塑性歪を示したが，ζ 相は 0.5% 程度の塑性歪で破断し，多結晶における ζ 相の変形能は低いことがわかった．GA 鋼板成型時におけるクラックの発生や進展は，脆性的な Γ_1，δ_{1k}，δ_{1p} 相が原因として起こるが，塑性変形能を有する ζ と Γ 相に挟まれた層状構造であるためクラックの進展が抑制されると考えられる．また単結晶マイクロピラー圧縮試験により Γ 相は5つの独立なすべり系を有し von Mises の条件を満たすが，ζ 相が有する独立なすべり系の数は3つのみであり，ζ 相は von Mises の条件を満たさず，多結晶における変形が本質的に困難であることを明らかにした．

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

ねじり変形により強加工されたアルミニウム合金の組織および機械的性質の変化

巨大ひずみ加工により得られる超微細粒材料は優れた力学特性を示す．超微細粒組織の形成機構は理解されつつあるが，多くの巨大ひずみプロセスは不連続プロセスであるため，超微細粒組織形成におよぼす加工温度やひずみ速度の影響は不明であった．そこで，種々の加工温度，ひずみ速度で巨大ひずみ加工が可能なねじり変形を純アルミニウムと Al-2wt%Cu 合金に適用し，変形条件が組織形成におよぼす影響を調べた．その結果，得られる微細粒組織の粒径とねじり変形中の変形抵抗が Zener-Hollomon 因子（Z値）によって整理でき，ある臨界の Z 値以上での変形では粒成長が促進され，粒径が大きく増大することが明らかとなった．また，ねじり変形により得られた超微細粒組織の強度は粗大粒アルミニウムで得られる Hall-Petch 関係から予測されるものよりも高い値を示した．一方，析出物を含む Al-2wt%Cu 合金では，純アルミニウムと比べてより微細な結晶粒組織を得ることができるが，超微細粒組織の形成は析出物の存在によって遅延することがわかった．

純マグネシウムの高温圧縮試験にともなう結晶粒微細化

マグネシウム合金においては，熱間・温間加工により結晶粒の微細化が生じ，加工性が大きく改善する．しかし，熱間・温間加工中の組織変化の詳細は不明であった．そこで，純マグネシウムの熱間・温間加工における結晶粒微細化機構を解明することを目的として，加工温度，ひずみ速度を系統的に変化させて圧縮試験を行った．圧縮試験後の組織の再結晶粒径を Z 値で整理したところ，高 Z 値（低温，高ひずみ速度）加工では微細粒組織が得られるが，Z 値に対する再結晶粒径の変化は小さいことがわかった．また組織観察の結果，高 Z 値で加工を施した場合は変形初期に多数の変形双晶が発生するのに対し，低 Z 値での加工では，導入される変形双晶の割合が非常に少ないことが明らかとなった．すなわち，変形双晶が結晶粒微細化に大きく影響していると考えられる．

合金電析により作製した Fe-Ni 合金ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態

マルテンサイト変態は母相オーステナイト粒径の影響を強く受けるため，オーステナイト粒径がナノメートルオーダーまで減少した場合，その変態挙動は従来報告されているものとは全く異なる可能性がある．そこで，合金電析法により作製した Fe-Ni ナノ結晶オーステナイト（粒径＝290 nm）からのマルテンサイト変態挙動を調べた．ナノ結晶オーステナイトから生成したマルテンサイトの組織と結晶方位を解析した結果，一つのオーステナイト粒から複数のマルテンサイトバリアントが生成しており，これらのマルテンサイトバリアントはお互いの変態ひずみを緩和するような組合せではないことが明らかとなった．ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態においては，粗大粒オーステナイトからの変態とは異なる様式で変態ひずみを緩和していると考えられる．

低炭素マルテンサイト鋼の低温脆性とマルテンサイト微視組織の関係

鉄鋼材料のマルテンサイト組織は高強度を示すが，低温で靭性が大きく低下し，脆性的に破壊することが知られている．マルテンサイト鋼の低温脆性特性を改善するためには，マルテンサイト微視組織と低温脆性破壊挙動の関係を明らかにすることが重要である．低炭素マルテンサイト鋼の低温脆性における破面やクラック伝播挙動を結晶学的に解析した結果，低温脆性破面は {001} へき開面で構成されており，クラック伝播は隣接する領域の {001} 面の方位差が大きい境界で停止していることがわかった．これらより，ブロック境界やパケット境界といった従来考えられている組織境界ではなく，隣接する領域の {001} 面の方位差が大きい境界が低温脆性破壊に対して有効な障害になることが示唆された．

低炭素マルテンサイト鋼の水素脆性におよぼすひずみ速度の影響

水素脆性は高強度鋼を使用する上で非常に大きな問題となっている．当研究室ではマルテンサイト鋼の水素脆性特性の向上を目指して，水素脆性と材料組織の関係を研究している．水素脆化挙動は材料組織だけでなく変形条件にも大きく依存すると考えられるが，その詳細は不明であった．そこで本研究では，低炭素マルテンサイト鋼の水素脆化挙動とひずみ速度の関係を調べた．種々のひずみ速度で引張試験を行った結果，ひずみ速度が低下するにつれて，破面形態が延性破面から粒界破面へと変化し，水素脆性クラックの発生サイトが旧オーステナイト粒内から旧オーステナイト粒界近傍へと変化することがわかった．ひずみ速度の変化に伴って水素脆性における破壊経路が変化したのは，マルテンサイト組織中の水素の集積挙動が変化したことによるものと考えられる．

海洋資源開発用 Al-Mg-Ga 合金の熱処理に伴う組織と力学特性の変化

近年，静水圧下で優れた力学特性と犠牲陽極作用を示す Al-Mg-Ga 合金が開発され，海洋資源開発用の構造材料として期待されている．Al-Mg-Ga 合金の更なる力学特性向上を目的として，時効熱処理に伴う析出硬化挙動と微細組織変化を調べた．100～300℃ の種々の温度で時効熱処理を行った結果，硬度の上昇量は時効温度の低下に伴って増大することがわかった．また TEM により各温度の時効処理により生成した析出物を同定したところ，120℃ 時効では非常に微細な$L1_2$ 構造の板状析出物が生成していたが，時効温度の上昇に伴って，Mg_2Ga，Mg_5Ga_2，Mg_2Ga_5 といった板状析出物が生成するようになり，析出物サイズも増大していくことが明らかとなった．

教　授　辻　伸泰
助　教　寺田大将（平成26年4月千葉工業大学に転出）
助　教　柴田暁伸

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

放射光 X 線イメージングを用いた時間分解・その場観察手法の開発

金属材料の凝固・結晶成長は，組織制御や欠陥の抑制，さらに材料特性の発現のため，理解が必要不可欠の過程である．にもかかわらず，高温，可視光に対して不透明であるため，凝固していく過程をありのままに観察するその場観察（in-situ）はこれまで困難であった．当研究室では SPring-8 などの放射光施設で利用可能な 10 keV 以上の硬 X 線の単色光を利用し，密度や濃度の違いによる吸収差により組織形成過程を時間分解でその場観察できる手法を開発している．このような手法を用いることで，鉄鋼材料の凝固過程とそれにつづく変態の時間分解・その場観察が可能になりつつある．さらに，凝固過程あるいは凝固直後の組織に応力を印加することにより，変態が誘起される現象などを見いだした．今後，より定量的なデータの獲得，物理モデルの構築などにより，鋳造プロセスの発展に寄与できると考える．

凝固組織形成のダイナミクス（固液共存体の変形挙動）

融液からの凝固過程では，固相の核生成・成長にともない潜熱の放出（熱輸送），固液界面での溶質分配が起こり（物質輸送），さらに濃度・温度の不均一により対流が生じる（運動量輸送）．このような結晶の成長，熱の移動，物質の移動，流体の流れといった物理現象は独立ではなく，互いに影響を及ぼしながら材料組織が形成され，濃度の不均一である偏析も発生する．これまで，デンドライトアーム間（固液共存域）の液相の流動が偏析形成の原因である前提で種々の物理モデルが構築されてきた．しかし，凝固・結晶成長過程では，凝固あるいは温度低下に伴う体積変化により固液共存領域が変形し，その結果として偏析が形成される可能性がある．X 線イメージングを用いた時間分解・その場観察により，金属材料の固液共存体の変形において，固相粒子の再配列が変形を担う条件では，不均一変形を起こし，偏析形成につながることを明らかにした．観察に基づいて，変形機構の明確化，物理モデルの構築，シミュレーションへの応用を行っている．

磁場による高次配向を利用した新しい材料プロセッシング

無冷媒型超電導磁石は，長時間にわたり数 T 以上の強磁場を研究室でも容易に発生させることができ，このような環境では常磁性体や反磁性体に作用する力も顕在化し，材料製造プロセスに応用できる可能性がある．例えば，ミクロンスケールの微小な結晶粒子を磁場により配向させて，異方的な材料を製造できる可能性がある．結晶の配列による異方性は，材料の特性の向上や新たな機能の発現につながると考えられ，このような磁場を使った材料プロセスの原理の開発を目指している．具体的には，熱電材料や発光素子として応用が期待されているが，固相変態により形成するため融液法による単結晶育成が困難な斜方晶 β-$FeSi_2$ について，ミクロンオーダの β-$FeSi_2$ 単結晶を磁場により高次配向させ，3 軸の結晶方位が揃ったバルク β-$FeSi_2$ 結晶の作製を進めている．

Mg 基 LPSO 組織の放射光 SWAXS 測定による安定性評価

MgZnY 合金中に形成される LPSO 構造は c 軸方向に周期的な組成と積層の変調を持ち，さらに積層欠陥の領域は偏析層が二次元の規則構造を持つことが知られている．小角散乱/回折法を利用することにより，$Mg_{97}Y_2Zn_1$～$Mg_{75}Y_{15}Zn_{10}$ の範囲の組成での LPSO 構造の安定性と規則構造の発展過程を ex-situ 等温時効材に対する測定により詳細に調べた結果，LPSO 相領域における LPSO 構造形成過程においては複数周期の LPSO 構造が競合している場合においても通常の規則相形成と比較して組成や格子定数などが広い分布を持ったまま比較的安定に長周期規則構造が発達するという特徴を持つことが明らかになった．一方，最希薄組成である $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 組成では LPSO の c 軸方向の格子定数が比較的狭い分布を持っていることが明らかとなり，液相からの成長における共存相数の影響であると考えられた．また積層秩序のドメイン発達は 69 組成では 10H から 18R へ，12 組成では 18R から 14H へと向かいその過程は散乱パターンの解析より Intergrowth 的なものであることがわかった．さらに面内規則化のドメインは積層秩序のドメイン厚さと比べて非常に小さなものである事が示された．また，LPSO 単相組成においては液相から LPSO の直接形成が確認された．

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ている．定量的な解析手法としての確立のため，硬 X 線の GISAXS 像と軟 X 線の GISAXS 像の整合性を検討した．異方的な材料についても硬軟 X 線の測定データの違いが散乱強度シミュレーションによって説明でき，整合性のある像解釈が可能であることが明らかになってきた．次のターゲットとして P の吸収端を利用したコントラストマッチング GISAXS 法への展開を試みており，検出上のネックであった感度のエネルギー依存性についての校正に成功し，ソフトマター薄膜への応用を進めている．

軟 X 線共鳴小角散乱法の開拓と Al 合金の構造評価への応用

従来から Al 合金の析出過程を定量評価する手法として In-situ 小角散乱法が使われてきているが，実用上重要な 6000 系合金については析出物の電子密度が母相とほとんど同じであるため，適用される事はほとんどなかった．6000 系合金の室温放置効果について，析出クラスタの静的な構造に関する研究は進んでいるものの，キネティクスとしての理解が進んでいない．そこで In-situ 測定を得意とする小角散乱法による評価を可能とするために Al の K 吸収端での異常小角散乱測定を実現するための基礎検討を進めている．アルミナナノ粒子などの基準試料による異常分散効果の定量評価を確認でき現在 In-situ を目指した 2 次元検出器による測定のための計測システム構築を進めている．

教　授　安田　秀幸
准教授　奥田　浩司
助　教　森下　浩平

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

Fe_2GeMo_3Nのクラスタ磁性

η-カーバイド型化合物 Fe_3Mo_3N は強磁性量子臨界点近傍の常磁性金属である．一方，磁性元素の Fe を一部非磁性元素である Ge で置換した Fe_2GeMo_3N は T = 455 K で反強磁性転移を示す．非磁性元素置換により，長距離秩序を示さなかった物質が，非常に高い温度で磁気転移を示すため非常に興味深い．我々はこの高い転移温度の起源を明らかにするため，$Fe_{3-x}Ge_xMo_3N$（$0 \leqq x \leqq 1$）の磁性探索を行った．

Ge の置換により全組成でマクロな磁化率は増強されたパウリ常磁性的な振る舞いを示した．メスバウア分光により微視的な磁性を調べたところ，$0.8 \leqq x \leqq 1$ の組成で反強磁性秩序が起こることが明らかとなった．転移温度と組成の変化を考慮すると，x=1 で急激に長距離秩序が増強されているように見える．Fe_3Mo_3N において Fe は競合型のフラストレーションを起こす幾何学的配置を占めているが，Ge により特定のサイトを置換することで Fe のネットワークを切断し Fe クラスタを形成する効果がある．このクラスタ形成が Fe_2GeMo_3N で長距離秩序が起こる原因と考えられる．

Fe_3Mo_3Nにおける量子臨界現象と Wiedemann-Franz 則の破れ

Wiedemann-Franz 則は，電気伝導率σと熱伝導率κの比が$\sigma / \kappa \ L_0T$（$L_0 = k_B^2/3e^2$:ローレンツ数）と表される普遍的な関係式で，通常金属では，フォノンによる熱伝導が無視できる低温では常に成り立つと考えられている．しかし，磁気秩序が不安定化する磁気量子臨界点では，極低温でも大きく残るスピンゆらぎによる伝導電子の非弾性散乱や，Fermi 面の不安定化などにより，この Wiedemann-Franz 則が破れることが理論的に予想されている．

そこで本研究では，格子の幾何学に由来する磁気フラストレーションにより強磁性が不安定化すると考えられている，η-カーバイド型化合物 Fe_3Mo_3N の電気伝導と熱伝導を測定し，Wiedemann-Franz 則の破れを実際に観測した．その破れ方は，強い強磁性スピンゆらぎによる非弾性散乱によって説明でき，この系が確かに強磁性量臨界点近傍に位置することを示している．

La-Co 置換 SrM- フェライトの単結晶育成

Sr M 型フェライトは，永久磁石材料として大量に利用されている．Sr を La，Fe を Co に部分的に置換した La-Co 置換 SrM フェライトは，保持力が大いに改善され現在のフェライト磁石の主流となっている．置換された Co の 1 イオン異方性が，保持力増大に寄与していると考えられているが，Co の置換サイトが特定されておらず，保持力増大の機構の解明は未だなされたとは言いがたい．置換サイトの特定が困難な理由として，M 型フェライトには結晶学的に異なる Fe サイトが 5 つあり，粉末試料を用いた測定では，得られる信号が非常に複雑になってしまう事が挙げられる．単結晶を用いた測定では，より高品質な信号が得られると期待される．そこで本研究では La-Co を同時置換した SrM フェライトの単結晶合成を行った．

単結晶試料は Na_2O フラックス法を用い白金ルツボ中で合成した．$SrCO_3$, La_2O_3, Fe_2O_3, Co_3O_4 及び Na_2CO_3 を所定の比で混合し，1450 ℃で全体を溶解した後 2.5 ℃/h で徐冷し単結晶を得た．XRD 及び WDX で相同定を行い，得られた単結晶は M 型フェライトであり，La-Co の同時置換が成功したことを確認した．単結晶を用いた磁化測定の結果から，磁化困難軸方向の磁化曲線が非線形になり，磁気異方性定数の高次の項の寄与が置換により増大していることと，飽和磁化が置換により増大していることが示された．今後，単結晶を用いた微視的な Co 置換サイトの同定に期待が持てる．

SrM- フェライトを用いた逆スピンゼーベック効果の観測

スピン角運動量の流れであるスピン流は，絶縁体中を熱損失無く流れる事が可能，量子情報を伝達できるといった電流にはない有用な性質を持つため，将来の情報技術や省エネルギー技術への応用が期待されている．スピン流を利用した応用技術の開発のためには，スピン流の基礎物理の理解が必要不可欠である．我々はスピン輸送現象の一般的理解を目指して，スピン流に対する共役な外場である磁場勾配を利用した実験を行い，特にスピンと熱の相互変換である熱スピン効果の一つである逆スピンゼーベック効果に関する研究を行ってきた．逆スピンゼーベック効果は磁場勾配を磁性体に印加したときに，その磁場勾配に比例して温度差が生じる現象である．我々は，これまでに，反強磁性体 MnF_2 に磁場勾配をかけたときに発生する温度差を精密に測定し，その温度依存性や磁場勾配依存性から，逆スピンゼーベック効果由来と看做せる温度差の観測に成功した．

本研究では，フェリ磁性体 SrM- フェライトを使った実験を行い，磁場勾配によって誘起される温度差の観測に成功した．誘起された温度差は，磁化のゆらぎの大きさΔM^2のおおよそ 3 乗に比例して現れており，スピンゆらぎが起源となっていること，即ち，逆スピンゼーベック効果が起こっていることを強く示唆している．

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

銅電解精製時における銀の溶解抑制

銅の電解精製において，粗銅中の不純物である銀は，アノードスライムに完全には移行せず，一部がカソードの電気銅中に取り込まれ，そのぶん銀のロスが生じている．本研究では電気銅中の銀含有量を低減することを目的に，銅電解精製時における銀溶解挙動を考察し，その抑制方法を検討した．

アノードスライムを模した銀粒子を銅電解精製浴に浸漬し，その溶解挙動を調べた結果，銀溶解の原因が浴中の溶存酸素による酸化であることが示唆された．これに対し，銀よりも卑な金属である鉛や銅と銀粒子を電気的に接触させることで，酸化溶解がほぼ完全に抑制されることがわかった．この要因は，これらの金属が銀と接触した際，犠牲的なアノードサイトとなるためである．また，実操業において電気銅の表面平滑化や均一電着を目的として加えられる，塩化物イオン，チオ尿素，膠といった添加剤を含む浴では，主に塩化物イオンおよびチオ尿素が銀粒子表面に作用し，塩化物や硫化物の被膜が形成されることで酸化溶解が3分の2程度に抑制された．異種金属（鉛や銅）との接触の有無，添加剤の有無でそれぞれ銀溶解量を比較した結果，銀を異種金属に接触させた場合は，添加剤の有無に関係なく銀溶解がほぼ完全に抑制されることが明らかとなった．

実操業においてアノードスライムは，陽極表面に付着したままのものと浴底面に沈殿するものの2種類が存在する．前者の粗銅との接触は，停電時の溶解抑制に有効に作用していると考えられる．また，浴底面に沈殿したアノードスライムに関しては，底面に鉛板や銅板を敷設することで，溶解の抑制が可能であると考えられる．

フェロセニルチオール SAM のレドックスにおよぼすアニオン効果

酸化還元可能なフェロセニル基（Fc 基）をもつフェロセニルチオール自己集積化単分子膜（SAM）は，そのレドックス能を用いた表面修飾やデバイスへの応用が期待されている．しかし，水溶液に比べ，カチオンとアニオンのみで構成されるイオン液体系での電気化学挙動の研究例は少ない．先行研究では，イオン液体 EMI-BF_4，EMI-Tf_2N，TMHA-Tf_2N 中での 11-ferrocenyl-1-undecanethiol（FUT）の SAM に関して，bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide アニオン（Tf_2N^-= $(CF_3SO_2)_2N^-$）をもつイオン液体中で，FUT-SAM の一部しか酸化還元反応に関与しないことが示唆されているが，これがイオン液体特有の現象であるのか不明であった．

本研究では，種々のアニオンをもつ水溶液およびイオン液体中での FUT-SAM の酸化還元挙動を比較した．また，電気化学測定と水晶振動子を組み合わせた EQCM 法により，Fc 基の酸化還元に伴う質量変化を検出し，アニオンの吸脱着との関連を考察した．ボルタンメトリーの結果では，水溶液系およびイオン液体系によらず，サイズの大きい Tf_2N^- アニオンをもつ電解液では，小さいアニオンをもつ電解液に比べ，酸化還元活性な吸着量が 20% 程度減少していた．よって，FUT 分子の一部しか酸化還元反応に関与しない現象はイオン液体特有のものでなく，アニオンの立体障害により FUT 集合基への吸着が阻害されるためとわかった．EQCM 測定では，水溶液系およびイオン液体系において，電位変化に対応する周期的な周波数変化が得られ，質量変化が Tf_2N^- アニオンの吸脱着にともなうとして見積もった FUT 分子数はボルタンメトリーの結果とよく一致した．

金属塩含有疎水性イオン液体中の水分

Tf_2N^- アニオン（上記）をもつイオン液体は疎水的だが，実際には 1 wt% 弱の水分を溶解し得る．また，疎水性イオン液体が金属塩 $Mg(Tf_2N)_2$ を含有する場合，Mg^{2+} イオンの周囲に水が配位することでより多くの水を溶解することが明らかになっている．本研究では，種々の金属塩を含む疎水性イオン液体中における水の挙動をより詳細に調べた．

2価の金属イオンの塩 $M(Tf_2N)_2$ を含むイオン液体 TMHA-Tf_2N および PP13-Tf_2N 中における水の溶解度は，金属イオンのルイス酸性と相関して M = Ba < Cd < Sr < Ca < Mg < Zn の順に増加した．すなわち，金属イオンのルイス酸性が大きいほど，より多くの水を配位させたと考察した．PP13-Tf_2N の水和 $Sr(Tf_2N)_2$ 浴において，チンダル現象が観察された．DLS 測定および FT-IR 測定より，$Sr(Tf_2N)_2$ 浴中にはサブミクロンサイズのドメインおよび水分子同士の水素結合が形成されていることを明らかにした．多座配位子である Tf_2N^- イオンが水和金属イオンを架橋することにより金属イオンの濃度揺らぎが観測されたのではないかと推察している．イオン液体 EMI-Tf_2N や BMI-Tf_2N においても，同様の実験結果が得られた．

教　授　邑瀬　邦明
准教授　深見　一弘
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

光干渉変位計測による液中 AFM の高感度化

周波数変調原子間力顕微鏡（Frequency Modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM）は実空間で最も分解能に優れた表面分析手法の一つであり，多くの材料表面の高分解能観察に用いられている．従来，原子・分子分解能観察は超高真空中のみに限られていたが，近年では液体中での高分解能観察も実現されている．当研究室ではこれまで，イオン液体などの高粘度液体中での高分解能観察を目的とし，音叉型水晶振動子をフォースセンサとする液中 FM-AFM の開発を進めてきた．水晶の圧電特性を利用した電気的変位計測により，その変位換算ノイズは 100 fm $Hz^{1/2}$ 以下を達成し，水の 100 倍以上の粘度を有するイオン液体中において，固体基板表面の原子分解能観察や固-液界面溶媒和の 2 次元構造分析に成功した．本研究では，変位計測系のさらなる低ノイズ化を目的とし，光干渉法を用いた変位計測系の開発に取り組んだ．

波長 1320 nm のレーザから 2×2 カプラを経由し，光ファイバ端面から水晶振動子背面に光を照射する．ここで，光ファイバ端面と水晶振動子背面で反射するレーザ光の干渉をフォトダイオードにより電圧変換し，変位を検出した．光ファイバ端面の水晶振動子背面に対する位置および角度を制御するために，2 つの単軸ステージ（水平方向）と 3 本のマイクロメータ（鉛直方向および角度 θ，ϕ）からなる 5 軸の光ファイバ位置決め機構および圧電素子によるファイバ-水晶振動子間距離制御機構を作製した. また，干渉強度の距離依存性を高めるため，ファイバ端面に金を蒸着し，半透過膜を作製した．これらの結果，電気的変位検出とほぼ同等の変位換算ノイズが達成され，光干渉変位計測の基礎的知見が得られた．

ニトロフェニル基終端化 SAM の形成と光還元微細加工

ニトロフェニル基で終端化された自己集積化単分子膜（Self-assembled monolayer; SAM）に対し電子線や X 線を照射すると還元反応が起こり，アミノフェニル基が形成されることが報告されている．この反応を利用して SAM 表面に機能性官能基をパターニングすることで，バイオセンサーや光ナノデバイスへの応用が期待できる．本研究では，Si 基板へのニトロフェニル基終端化 SAM 製膜プロセス，さらに上記還元手法より簡便な手法として，真空紫外（Vacuum-ultraviolet; VUV）光による光還元プロセスの確立を目的とした．

4-Nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate（NBD-BF_4）を Dimethyl sulfoxide に溶解し，これに水素終端化 Si (111) 基板を 4 時間浸漬しニトロフェニル基終端化 SAM を作製した．この試料にフォトマスクを密着させ，高真空条件下（< 10^{-3} Pa）で VUV 光を照射した．その結果，p 型および n 型いずれの Si (111) 基板においても，NBD 分子の接合が確認された．すなわち, Si (111) 基板へニトロフェニル基終端化 SAM 製膜に成功した．また，n 型に比べて p 型においてより NBD 分子の吸着量が増加することが確認されたが，これは Si 表面のバンド構造と NBD 分子のジアゾニオ基の求電子性によりよく説明された．さらに，高真空環境下で VUV 光を照射することで，ニトロフェニル基からアミノフェニル基へと還元可能であることも確認された．

銅とシクロオレフィンポリマーの表面活性化接合

シクロオレフィンポリマー（Cyclo-Olefine Polymer: COP）は，透明性，成型性，耐薬品性，寸法安定性に優れるが，無極性ポリマーであるため接着性・接合性が低く，その改善，特に無機材料との接合が課題となっている．本研究では，COP と銅の表面活性化接合について検討した．COP と銅の表面に親水性有機官能基を導入し，これらの官能基間の化学的親和性によって接着剤を用いずに接合することを試みた．

酸素含有雰囲気下で真空紫外（Vacuum ultra-violet: VUV）光を照射することで，COP 表面を親水化した．銅表面へは，Octadecylphosphonic acid (ODP) SAM を製膜した．さらに VUV 光処理することで SAM 表面にも親水性官能基の導入を行い，活性化面同士を貼り合わせアニーリングすることで COP-Cu の複合体を得た．

その結果，本プロセスにより COP と Cu の接合が可能であることが確認された．また，Cu 表面に CuO が形成されると，Cu 基板／CuO 層界面から剥離が生じ，接合強度が低下することが明らかとなった．

教　授　杉村　博之
助　教　一井　崇
助　教　宇都宮　徹

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 7 名（日本 4 名のほか，バングラデシュ，エクアドル，韓国），修士課程学生 7 名（日本 6 名のほか，ベトナム），学部学生 6 名．上記にスタッフ 5 名を加えて総勢25名．それぞれの母国語 5 種類と多彩で，自ずと研究室内のコミュニケーションは英語が中心となり，研究室内のセミナーもできるだけ英語で行うなど，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 3 回生バングラデシュ人留学生 Samia Tabassum 君の研究「Investigation and improvement of environmental stability of Al-doped ZnO transparent electrode (Al ドープ ZnO 透明導電膜の環境安定性の調査とその改善に関する研究)」を紹介する．

液晶パネルや太陽電池に使われる透明電極としてインジウムすず酸化膜 (ITO) が多く使われているが，インジウムが枯渇性資源のため，代替材料の開発が重要となっている．アルミニウム含有酸化亜鉛薄膜は代替材料として注目されているが，耐久性に問題があり殆ど実用化に至っていないのが現状である．

本論文はその耐久性向上のための基礎的知見を得るため，ゾルゲル法，スパッタリング法で作成した薄膜の熱処理条件が耐久性（85℃湿度85％720 時間の過酷試験）に及ぼす影響を調査したもので，以下の結果を報告している．

（1） ゾルゲル法で作成した薄膜において，電気伝導性は熱処理温度，熱処理雰囲気に影響を受ける．真空中の熱処理では 600 度で熱処理を行った試料が耐久性にすぐれていた．(Fig. 1)．XPS で詳細に調査した結果，表面にアルミナとみられる保護膜ができる事により耐久性が向上することを見出した．

（2） 熱処理雰囲気を真空だけでなく，アルゴンや水素に変化させて調査したところ水素雰囲気で熱処理を行うと抵抗値の低い薄膜ができるが，耐久性は乏しいことを明らかにした．

（3） ゾルゲル法で作成された薄膜にクロムやチタンの保護膜をつけることで耐久性が向上するが，同時に光学特性が低下する事を明らかにし，実用面から最適の保護膜厚さが存在する事を示した．

（4） スパッタリング法で作成した薄膜はゾルゲル法で作成した薄膜と比較して高い耐久性を有する事を見出した．その原因として，ゾルゲル法で作成した薄膜は 002 配向しているがスパッタリング薄膜は 110 配向していることが観察された．そこで，スパッタリング法で作成した薄膜の上にゾルゲル法で薄膜をつけると，110 配向のゾルゲル膜ができ，その薄膜は高い耐久性を示しており，結晶方位のコントロールが耐久性の向上に重要であることを示した．

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

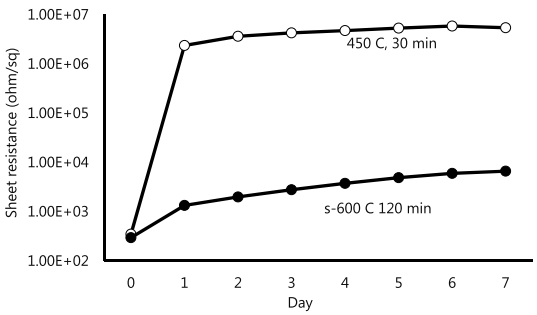


Fig 1　熱処理温度の違い（450℃，600℃）がゾルゲル法で作成した薄膜の安定性（85℃湿度85％）に与える影響．

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

有機・無機複合ナノ材料の設計と光化学および光物理学研究

量子エネルギープロセス分野は，光を利用したエネルギー変換システムに関する研究を行っている．すなわち，有機分子材料および金属酸化物ナノ構造体の光照射下の励起状態から基底状態に戻る緩和過程での発光，発電，あるいはそのほかの仕事を高効率に引き出すような新材料およびプロセスを設計している．具体的には，集光，励起子拡散，電荷分離または再結合，電子移動，電荷収集といった素過程の制御に焦点を当てた基礎科学を探求している．とりわけ，エレクトロスピニング法とソルボサーマル法を組み合せ，結晶成長条件と紡糸条件を精密に制御することによって種々の有機・無機複合ナノ粒子，ナノロッド，ナノワイヤー，ナノファイバーを作製し，高い結晶性と一次元に伸びたナノ構造体の構築に基づく上記素過程の効率向上を目指している．

金属酸化物ナノファイバー光触媒を用いた水からの水素発生

ポリビニルピロリドンとチタニウムブトキシドおよび酢酸ストロンチウムを酢酸に溶かしてアセチルアセトンを添加した混合溶液を，印加電圧 15 kV で電界紡糸して，700℃ で 3 時間焼成し，直径 250 nm の均質なチタン酸ストロンチウムナノファイバーを得た．ストロンチウムのアセチルアセトン塩の代わりに酢酸塩を用いたチタン酸ストロンチウムナノファイバーは，市販チタン酸ストロンチウムナノ粒子，市販酸化チタンナノ粒子（石原産業 ST-01）やアナターゼ酸化チタンナノファイバーよりも高い水素発生光触媒活性を実現した．さらに，このチタン酸ストロンチウムナノファイバーにコバルトを助触媒として担持させたり，銀をドーピングしたりすることにより，水からの水素発生に関して，担持やドープをしていないチタン酸ストロンチウムナノファイバーよりもさらに高い光触媒活性を得た．

有機太陽電池における導電性ポリマーと金属酸化物間の界面制御

これまでに，酸化亜鉛あるいは酸化チタンのナノ構造体（すなわち，電界紡糸法によるナノファイバーや，ソルボサーマル法によるナノ粒子，ナノロッド，ナノチューブ）を作製してガラス透明電極スズドープ酸化インジウムを基板として組み合せた透明導電性金属酸化物薄膜を設計し，導電性ポリマーと酸化亜鉛のナノ粒子またはナノロッドアレイを組合せたフラーレンレスの有機／無機ハイブリッド太陽電池へ応用してきた．例えば，酸化亜鉛の表面にインドリン系色素やシアニン系色素，あるいはスクアリリウム系色素を単分子吸着させたハイブリッド素子を組み立て，表面ダイポール効果などにより，電流密度の 4 倍増や開放電圧の倍増などによる変換効率の向上を見出している．

酸化亜鉛のナノ粒子とナノロッドを対比して，導電性ポリマーのポリ（3-ヘキシルチオフェン）が酸化亜鉛と接触してナノ構造体とナノ構造体の隙間に浸透する度合いと光電変換特性を評価した結果，ナノロッド間の隙間にはポリマーは深く浸透するものの，ナノ粒子間の隙間には浸透し難いことがわかった．さらに酸化亜鉛表面に有機色素を修飾すると，濡れ性の変化によってポリマーとの接触特性は改善されるものの，ポリマーの浸透を促進せずに，むしろ立体的に阻害することがわかり，それらの浸透する度合いの差異が光電変換特性に反映することを示した．さらに，酸化亜鉛のナノ粒子のみ，ナノロッドのみ，ナノ粒子とナノロッドの組合せという形態を階層的に変えた場合の光電変換特性を評価したところ，ポリマー浸透の度合いは，ナノ粒子の利用と色素の表面修飾により不完全にはなるものの，ポリマーと酸化亜鉛との界面が顕著に増大することと，ナノロッドの一次元構造由来の，いわゆるナノ粒子と対比して粒界抵抗の少ない，電荷移動の優位性が加算された変換効率の向上を実現した．

中赤外自由電子レーザーによる格子振動の選択励起

炭化ケイ素（SiC），酸化チタン，酸化亜鉛等のワイドギャップ半導体は，次世代パワーデバイスや光触媒，発光デバイスなどへの応用が期待され，赤外域における格子振動（フォノン）と電子の相互作用が，電子移動などの物性において，重要な役割を担っている．これらの材料における個々のフォノンの選択的励起により，特定の格子振動が及ぼす電子状態への影響を解明することが可能であると考えられるほか，相変化や電荷移動の積極的な制御の可能性も示唆される．しかしながら，従来の熱的なフォノン励起では，特定の格子振動のみを選択的に励起することは困難である．そこで，本研究では，6H-SiC を用いて，波長可変な中赤外自由電子レーザーで光学的（非熱的）に直接的なフォノン励起を行い，さらにアンチストークスラマン散乱測定法を用いて観測することを目的とした．

極低温に冷却していったんラマン散乱バンドの観測されないことの確認された 6H-SiC に，特定のフォノンモードに対応する波長に調整した中赤外パルスレーザー KU-FEL（京都大学エネルギー理工学研究所）とプローブ光（Nd-YAG レーザー: 532 nm）を同時照射し，前者の照射の有無による当該のアンチ-ストークス・ラマン散乱バンドが出現/消失を確認することにより，選択的な格子振動の励起の実証に成功した．

教　授　佐川　　尚
助　教　蜂谷　　寛

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー材料学講座
材料プロセス科学分野

有機溶媒浴からのアルミニウムめっき

アルミニウムは比強度，加工性，および耐食性に優れるため，輸送機器やポータブル機器の構造部材に広く利用されている．また，アルミニウムは高い熱・電気伝導性および熱・光反射性を有するため，薄膜あるいは被膜の形状で光電子部品などの機能材としても広く用いられている．当研究室では，アルミニウムの製膜技術として，有機溶媒浴からのアルミニウム電析について研究を行っている．アルミニウムは，水溶液からは電析できないが，有機溶媒，無機溶融塩，イオン液体といった非水溶媒を電解浴として用いることで電析が可能である．当研究室では，これまで，分子性有機溶媒であるジメチルスルホンを用いたアルミニウム電析について研究を行い，110℃ 程度の低温で，緻密で平滑なアルミニウム膜を電析する条件を確立している．また，光沢アルミニウムめっき被膜およびポーラスアルミニウム層の形成にも成功している．

(1)　水分濃度の影響

ジメチルスルホンを用いた場合に限らず，卑な金属である Al の電析においては，浴中の水分濃度の管理が重要である．浴中への水分の混入によって，電流効率の低下，電析物の表面粗さの増加，およびヤケ面積の増加の報告がある．しかし，浴中の水分濃度とその影響についての詳細な関係は不明であった．そこで，水分を意図的に添加したジメチルスルホン浴から電析を行い，電析膜の外観，微細構造，電流効率および不純物濃度に及ぼす水分濃度の影響ついての分析を行った．本研究の結果，高い電流効率で，均一な表面を持つ高純度の Al 電析膜を得るためには，浴中の水分濃度は可能な限り低く保つことが望ましいことが確認された．しかし，浴に水分が混入しても，浴を不活性雰囲気中で加熱・保持することにより，浴中のプロトン源が除去され，再び高い電流効率で均一な Al 膜の電析が可能となることも明らかとなった．

(2)　新規有機溶媒浴の開発

アルミニウムの電析が可能な浴として，これまで様々な非水溶媒系が研究されてきた．しかし，従来の電析浴は，融点が高い，溶媒の価格が高価，揮発性が高く危険といった問題のいずれかを抱えている．そこで，新規アルミニウム電析浴の開発を目的とし，融点が低く，安全性が高く，かつ安価である様々な有機溶媒を用いた浴からのアルミニウム電析を試みた．その結果，炭酸プロピレン，N,N-ジメチルホルムアミド，およびスルホランをはじめとする多くの有機溶媒からはアルミニウムの電析はできないことが明らかとなった．一方，1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)-$AlCl_3$ 系においては，浴中の $AlCl_3$ 濃度が 50 mol% を超えるとき，アルミニウムの電析が可能であることを見出した．この浴から，40℃ の低温で，平滑なアルミニウム膜を電析することができた．この浴は，従来の有機溶媒浴に比べて安全性が高く，イオン液体に比べて安価である利点がある．

水溶液プロセスによる半導体製膜

化学浴析出法に代表される水溶液中での化学反応を利用した各種半導体材料の製造プロセスの開発を行っている．常温・常圧下で行われる水溶液プロセスは，低エネルギー消費型のプロセスと言える．基板上に溶液を定常的に供給しながら基板のみを加熱することができる反応装置（フローリアクター）を用い，反応溶液の濃度，pH および供給速度を精密に制御することで，高品質な半導体膜の形成を目指している．

(1)　Ga 添加 ZnO エピタキシャル薄膜

ITO に代わる透明電極材料としてだけでなく発光材料としても注目されている ZnO の製膜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，サファイア単結晶基板上に ZnO 膜をエピタキシャル成長させることができた．さらに，ZnO 膜の低抵抗率化を目的に，Ga 添加エピタキシャル ZnO 膜の製膜を試みた．その結果，反応溶液に $GaCl_3$ を添加することで Ga を最大で 5% 含有するエピタキシャル ZnO 膜が得られた．製膜直後の Ga 添加 ZnO 膜の抵抗率は最も小さいもので 0.2 Ω cm であったが，空気中 300℃ で熱処理を施すと，Ga 含有率 2.5% の ZnO 膜で最小の低効率 6.5×10^{-4} Ω cm が得られた．

(2)　アナターゼ型 TiO_2 エピタキシャル薄膜

TiO_2 は，光触媒，色素増感太陽電池，マイクロエレクトロニクスなどの様々な分野への応用がなされている．本研究では，金属フルオロ錯体の配位子置換反応を利用した水溶液プロセスによって，アナターゼ型 TiO_2 エピタキシャル薄膜を製膜する方法の確立を試みた．基板温度，反応溶液濃度，pH を個別に変化させて，製膜条件の変化が析出物に及ぼす影響を系統的に調べた結果，pH1.5～5.4，温度 70～80℃ において，$SrTiO_3$ 単結晶基板上にアナターゼ型 TiO_2 薄膜がエピタキシャル成長す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
准教授　三宅　正男
助　教　池之上卓己

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー材料学講座
プロセス熱化学分野

固体 CaO 有効利用に向けた $CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5\text{-}Fe_xO$ 系脱リンスラグの熱化学

1．緒言

溶鉄からの脱リン反応は，次に示す酸化反応である．

$$2[P]_{Fe} + 5\{Fe_xO\}_{slag} = \{P_2O_5\}_{slag} + 5x\{Fe\} \quad (1)$$

この反応を促進させるためには P_2O_5 の活量を低下させることが必要であり，その目的で CaO が添加されている．その結果，脱リン生成物 P_2O_5 は固溶体〈Ca_2SiO_4-$Ca_3P_2O_8$〉（以降〈C_2S-C_3P〉と表記）に取り込まれることが知られている．

一方，液体スラグへの CaO の溶解機構に関する研究により，CaO 表面に生成した固溶体〈C_2S-C_3P〉が CaO の溶解を阻害することや，CaO と固溶体の間に層状の CaO-Fe_xO 相が存在することが報告されている．

以上の知見より，図 1 に示されるように，固溶体〈C_2S-C_3P〉+液相+固体〈CaO〉の三相共存領域の存在が予想される．本研究では，固体〈CaO〉を液相に溶解させて有効利用することを目指し，この三相共存領域の確認と Fe_xO 活量の測定を行なった．

2．実験方法

本研究では固溶体〈C_2S-C_3P〉中の C_3P 濃度を変化させた，固溶体〈C_2S-C_3P〉+液相+固体〈CaO〉三相共存スラグを試料とした．

相平衡の確認では試料を鉄るつぼ中において 1573 K で48時間保持して平衡させた．その後急冷し，これを EPMA で観察した．

活量測定では Ag と試料を純鉄るつぼに挿入し，1543 K から 1603 K で平衡させた．MgO 安定化 ZrO_2 酸素センサを用い，純鉄-スラグ間の平衡酸素分圧を測定した．この系内の Fe の活量は 1 であり，Fe_xO の活量 a_{FexO} について次の式が成り立つ．

$$a_{FexO} = (p_{O2}/p_{O2}^{\circ})^{1/2} \quad (2)$$

ただし p_{O2} は測定した系の平衡酸素分圧，p_{O2}° は純粋固体 Fe と純粋液体 Fe_xO の平衡酸素分圧である．

3．実験結果と考察

EPMA での観察により，固溶体〈C_2S-C_3P〉中の C_3P 濃度に依らず，CaO と Fe_xO を主成分とする液相，固溶体〈C_2S-C_3P〉及び Fe_xO が 10 wt% ほど固溶した固体〈CaO〉の三相共存が確認できた．また，この時の固溶体-液相間のリン分配比 L_P を，図 2 に示すように液相中の（%*Total Fe*）に対してプロットしたところ，値の範囲は文献値と良く一致し，P_2O_5 は固溶体に濃化していた．

さらに，1573 Kにおける Fe_xO 活量と C_3P 濃度の関係を図 3 に示す．CaO-SiO_2-Fe_xO 三元系スラグに P_2O_5 が取り込まれて，C_3P 濃度が上昇するのに伴い，Fe_xO 活量は低下することが分かった．またその値は，CaO-Fe_xO 二元系における CaO 飽和の液相での値より大きくなった．

准教授　長谷川将克

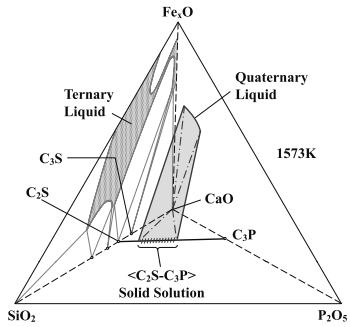


図 1　1573K における $CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5\text{-}Fe_xO$ 四元系状態図の模式図

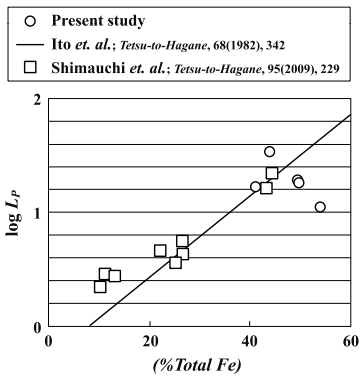


図 2　リン分配比 $L_P = (\%P)_{solid\ solution} / (\%P)_{liquid}$

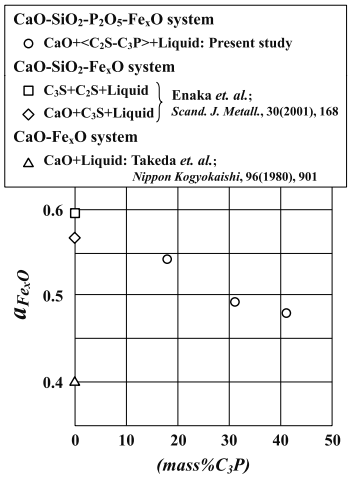


図 3　1573K における Fe_xO 活量と固溶体中 C_3P 濃度の関係

エネルギー科学研究科　エネルギー応用科学専攻

エネルギー材料学講座
エネルギー応用基礎学分野

圧延再結晶集合組織 Fe テープ上への酸化物超伝導物質のエピタキシャル成長

酸化物超伝導物質はどこでも手に入る液体窒素で冷却するだけで電気抵抗ゼロの状態となる画期的な材料であり，その実用化が望まれている．しかし，実用的レベルのゼロ抵抗電流を流すことのできる電線を作製するためには，その結晶方位を電線全長に渡って単結晶的に揃える（2 軸配向させる）必要がある．当研究室では世界に先駆けて，{100}<001>集合組織を有する FCC 金属テープをテンプレート基材として使用する超伝導線を提唱し，その研究開発を先導してきた．これまでに {100}<001> 集合組織 Ag，Ni，Cu テープを用いた超伝導線が開発されてきたが，未だ実用化には至っていない．その最大の理由は高価格にあると考えられている．我々は大幅な低価格化を達成するため，基材を Fe にすることを試みている．

図 1 に {110}<001> 集合組織を有する珪素鋼板の上にレーザー蒸着法を用いて Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)，CeO_2，$YBa_2Cu_3O_7$ 酸化物超伝導物質を成長させた試料断面の透過型電子顕微鏡写真（断面 TEM 観察像）を示す．Fe/YSZ 界面では YSZ(111) 面//テープ面であるが，YSZ 層厚の増加に従って YSZ(001)//テープ面の結晶が増加している．この YSZ 層の上に CeO_2，$YBa_2Cu_3O_7$ 結晶が (001)//テープ面かつ [100]//テープ長手方向の状態で単結晶的に 2 軸配向した状態で形成されていることが分かる．この結果は，珪素鋼板を基材として長尺の超伝導線を作製できることを示しており，今後，各層の成膜条件の最適化を進めることによって実用化レベルの特性を目指す計画である．

磁場を用いた三次元結晶配列技術

多くの機能性材料ではその特性が結晶方位に強く依存するため，結晶方位制御を適切に行うことによって特性の飛躍的向上が期待できる．しかしながらバルク単結晶，薄膜単結晶を除けば，結晶方位を揃える技術は多くない．本研究室では新しい結晶配向制御法である「磁場配向」に関する研究にも取り組んでいる．

まず，変調磁場を使った磁場配向の原理について説明する．180度ごとに静止と回転を繰り返す磁場（図 2）参照）を加えると，静止工程で磁化容易軸が，回転工程で磁化困難軸が配向し 2 軸が固定されることで残りの第 2 磁化容易軸も整列し 3 つの結晶軸を揃えた結晶配列が実現する．実験装置として永久磁石の 100～1000 倍の磁力を発生する 10テスラ級超伝導電磁石を用い，磁場中でサンプルを回転制御させることで配向を実現する．

図 3 に $YBa_2Cu_4O_8$ 酸化物超伝導物質粉末をエポキシ樹脂中に分散させ，室温で 10テスラの変調磁場下で配向させた試料の X 線回折パターンを示す．図 3 の結果から互いに直交する 3 つの結晶軸が変調磁場なる磁気的な効果により明確に分離されていること，および磁化軸の関係が *c* 軸，*a* 軸，*b* 軸の順であることが見て取れる．磁場配向法は室温で結晶配列を実現できる比較的簡便な技術であり，幅広い機能性材料に広く展開できる可能性があると考えており，今後，様々な材料の結晶方位制御に取り組む予定である．

教　授　土井　俊哉
准教授　堀井　　滋

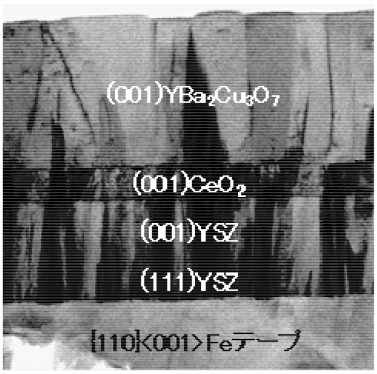


図 1　超伝導線の断面 TEM 観察像

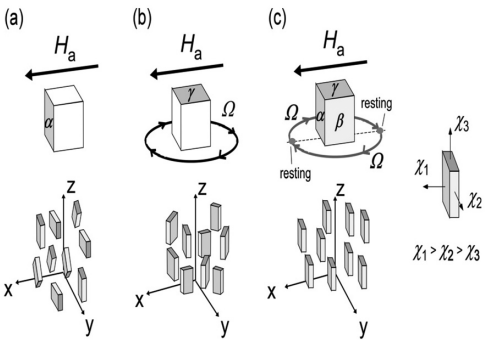


図 2　二軸磁場配向の原理

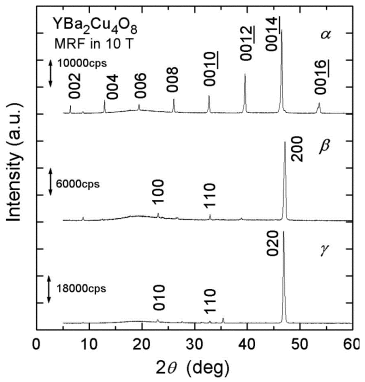


図 3　X 線回折測定結果

平 成 26 年 度 水 曜 会 大 会

●日　時　平成26年６月14日（土）　11:00～16:30
●会　場　京都大学工学部６号館および工学部物理系校舎

６月14日（土）に平成26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１講義室（163号室）にて研究室紹介のポスター展示，午後からは工学部物理系校舎にて懇親会，総会，特別講演会が行われました．午前のポスター展示には30名ほど，懇親会には64名，総会・特別講演会には45名ほどの方々のご参加をいただきました．懇親会の参加者は昨年度より５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，工学部物理系校舎２階の214・215セミナー室にて懇親会が開催されました．小池克明教授の司会のもとで，朝倉俊弘会長の挨拶の後，村上陽一郎先生に乾杯のご発声をいただきました．しばらく歓談の時間が続いた後に，資源系 OB の佐々宏一先生，ならびに金属系 OB の倉知三夫先生からご挨拶をいただきました．その後，新任・昇任教員からの自己紹介もあり，和気藹々とした雰囲気の中，松原英一郎教授の閉会の辞とともに盛会のうちにお開きとなりました．その後，物理系校舎の前で記念撮影が行われました．

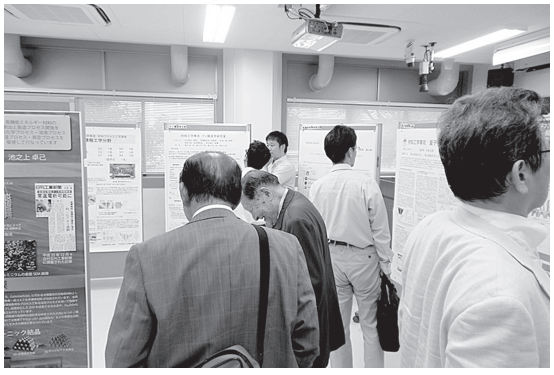
216講義室に会場を移し，安田秀幸教授の司会のもと朝倉俊弘会長より平成25年度の事業報告ならびに会計報告，また会計幹事代理としての予算案報告・監査報告がなされ，いずれも承認されました．続いて次期役員推挙により，新会長に松原英一郎教授が選出された後，新会長が挨拶され，抱負などを述べられました．その後，以下２件の特別講演が行われました．特別講演の内容は，大会記念講演として本誌に寄稿いただいておりますので，詳細はそちらをご覧ください．

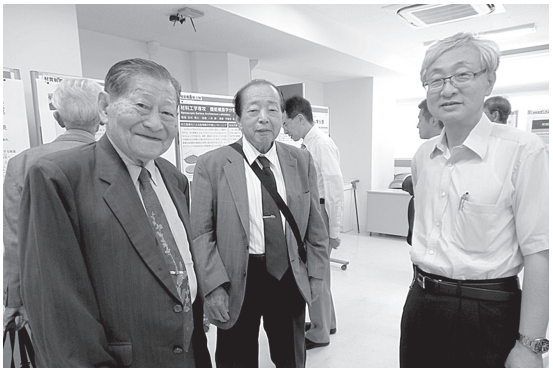
「鉱物・資源産業における持続可能な発展と企業の社会的責任」
JX エンジニアリング株式会社　常勤監査役　山本　道晴　氏

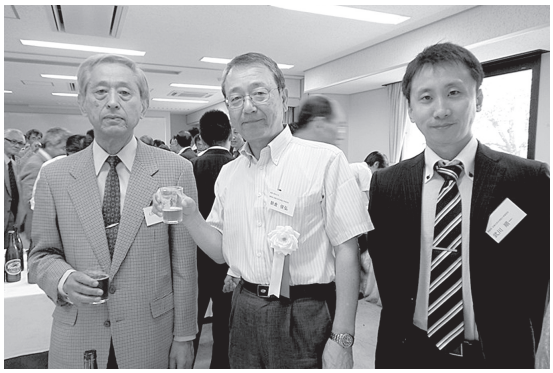
「最近の金属資源開発について」
秋田大学　教授　増田　信行　氏

来年度は，平成27年６月６日（土）に京都大学工学部物理系校舎にて開催される予定です．奮ってのご参加をお待ちしております．

水曜会大会・会場

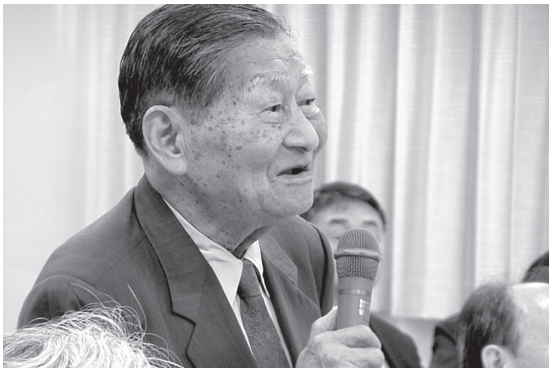


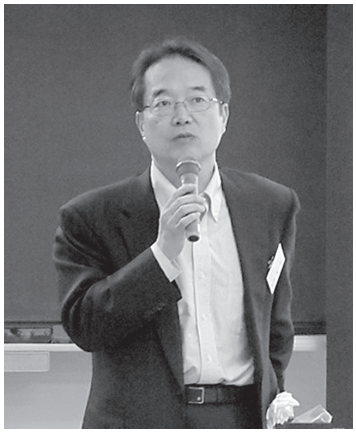




水曜会大会

1.大会開催
・平成25年6月15日(土)
・京都大学工学部6号館163号室
研究室紹介ポスター展示
・京都大学百周年時計台記念館にて
懇親会・総会・特別講演会





平成25年度水曜会会計報告

平成26年３月31日現在
（単位：円）

収　　入		支　　出	
前年度繰越金	4,546,229	会誌印刷代（製版・封筒・郵送料込）	
会　　費	3,037,080	24巻６号	1,318,200
会誌広告掲載料（製版代込）		水曜会大会経費（25年６月15日）	1,326,915
24巻６号	629,150	編集委員会経費（ホームページ代含む）	116,445
名簿売上	35,120	会誌原稿料	92,000
会誌売上	4,960	通　信　費	
水曜会大会懇親会費	235,000	（切手，後納郵便料，振込手数料）	74,500
預金利息	968	事務人件費	853,440
物理工学科同窓会	168,810	PC・プリンタ・封筒・文具代等	174,227
水曜会京土会差し戻し	80,000	アルバイト代	7,000
		名簿代返戻	3,500
		小　　計	3,966,227
		次年度への繰越金	4,771,090
		内訳　銀行普通預金	1,229,857
		銀行定期預金	3,500,000
		郵便振替預金	4,000
		手持現金	37,233
収入合計	8,737,317	支出合計	8,737,317

上記の通り会計報告いたします．

平成26年６月14日

会計幹事　　三ケ田　　均

以上の通り相違ございません．

会計監事(監査)　　河合　　潤

会　　報

追　悼

眞嶋　宏　先生

京都大学名誉教授　眞嶋　宏先生は平成25年12月28日享年86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．

眞嶋　宏先生のご略歴

昭和26年　京都大学工学部鉱山学科卒業
昭和26年　東北大学選鉱製錬研究所助手
昭和29年　同講師
昭和32年　同助教授
昭和42年　ブリティッシュコロンビア大学準教授
昭和45年　同教授
昭和47年　京都大学教授　工学部冶金学科電気冶金学講座担任
昭和63年　評議員，大学院審議会委員，環境保全センター長
平成元年　数理解析研究所協議員，原子エネルギー研究所協議員
平成３年　退官　京都大学名誉教授
平成20年　瑞宝中綬章受章

在任中，日本鉱業会評議員・理事及び関西支部長，資源･素材学会評議員･理事，金属表面技術協会評議員・理事及び関西支部長，日本金属学会評議員，全国材料関係協議会副会長，Metallurgical Review of MMIJ 編集委員長，Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 極東編集者を歴任された．退官後，チタン工業株式会社特別顧問に就任された．平成７年，TMS（米国資源・金属・材料学会）Extraction & Processing Distinguished Lecturer Award を受賞された．
（お名前の表記について，生前にお伺いしたところ特にこだわりは無いとのお答えでした．ここでは，瑞宝中綬章受章時の表記に統一しました．）

眞嶋先生を偲んで

田　中　英　年

眞嶋先生にしばらくお目にかかっていなかったので，近いうちにお訪ねしようと思っていた矢先に先生の訃報に接し，残念に思うと共に寂しさを一層感じました．学生時代はもとより，卒業後も公私共に渡り大変お世話になりました卒業生の一人として，先生の思い出を綴りたいと思います．

振り返りますと，眞嶋先生に最初にお目にかかったのは40年以上も昔のことになります．昭和47年４月，私は眞嶋研究室の１期生として配属されました．当時，研究室は眞嶋教授，松田助手，田中技官及び事務官の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３名とで新生眞嶋研がスタートしました．先生は，カナダのブリティッシュコロンビア大学から帰任されたばかりでした．帰国後すぐに研究室に出勤された時，エルビスプレスリーのような長い揉み上げに派手な色のパンタロンスーツの軽快な服装で，且つ大変にこやかなお顔であったことを印象深く覚えております．大学教授らしからぬ言動は普段の学校生活にも随所に現れていました．「教授会で服装の注意を受けた．日本の大学の先生は何でこんなに硬いのだ．」と笑い飛ばしておられました．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．

眞嶋研では早朝の勉強会を毎週教授室で行っておりました．たった３名の学生で英文論文の輪読を行っていたもので，すぐに順番が回ってきて大変でした．小さな研究室に入ったことをこの時ばかりは後悔したものです．先生は西原教授退官後の電気冶金講座を引き継がれ，湿式冶金学および電気冶金学に関する基礎および応用研究を教えておられました．私の卒業論文「鉄による銅セメンテーション反応」はこの中の１つのテーマでした．新しい研究室での慣れない実験で，ボンボンベッドを研究室に持ち込み徹夜の実験も日常茶飯事でした．そんな中，先生は良く研究室に顔を出されて指導をして下さいました．また，京都大学における学内行政においても，環境保全センター長を始めとして多大な成果をお挙げになり，栄えある瑞宝中綬章を平成20年に叙勲されています．加えて先生は米国金属学会より Extraction and Processing Distinguished Lecturer Award も受賞されておられます．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．

なにやら硬い話になってしまいましたが，実のところ先生は「硬い」わけではありませんでした．折々に先生に食事（飲み？）に連れていってもらい，時には祇園の飲み屋にも連れていってもらいました．生まれて初めてバーで綺麗なお姉さんに囲まれ，ドキドキしたことを思い出します．先生のご自宅に研究室の学生（３人だけ）が呼ばれて，奥様の手料理をご馳走になったことも忘れることができません．我ら学生にとっては滅多に食べることができないおいしい家庭料理で，楽しい思い出の一つです．その時にお会いした2－3歳の小さなお子様がご子息の正利様でした．また，お家はとても立派な豪邸で，廊下やトイレまでもが畳張りであったことに驚きました．そのお家も神戸の大地震で崩壊，取り壊されたとお聞きしております．

私事で誠に恐縮ではありますが，私の同期や年代の近い後輩と同様に，私どもは結婚の際の媒酌人を眞嶋先生ご夫妻にお願いしました．その際には快く引き受けてくださり，先生と奥様にはご厄介をおかけ致しました．今でも夫婦共々，心より感謝しております．また，私が退職する際には先生は親身になって心配して下さいました．60歳退職後も嘱託の形でしばらく会社に残してもらえることをお伝えすると，我が事のように喜んでいただきました．これまで充実した幸せな社会人生活を過ごすことができているのは，偏に眞嶋先生の愛情溢れるご指導のお蔭と改めて感謝する次第であります．

眞嶋研では，恒例行事として卒業生が一堂に会して先生を囲む会が，定期的に京都の老舗料理店の西陣魚新で開かれてきました．年齢の分け隔て無く，いつも大変楽しく盛り上がるのですが，ある時，魚新の女将の粋な計らいで京都の舞子さんを呼んでいただき，花を添えていただきました．これも眞嶋先生のお人柄の賜物だったと思います．この会も平成20年が最後になってしまったことが寂しい限りです．平成26年４月には，“眞嶋先生を偲ぶ会”が大阪駅に隣接するヒルトン大阪の銀嶺・銀扇の間にて執り行われました．先生を慕う50名近くの卒業生が参列しました．会場では眞嶋先生のこれまでの足跡を偲ぶフォトアルバムを見ながら，先生との思い出に浸り最後の別れを惜しみました．その時，遺族代表でスピーチされたご子息の正利様のお姿を拝見し，若かりし頃の先生のお姿を思い浮かべてしまいました．

懐かしいことが多く，書き尽くすことはできません．眞嶋先生，これまで本当にありがとうございました．ここに追悼文を書くことのできなかった多くの卒業生とともに，謹んで哀悼の意を表し，先生のご冥福を心よりお祈り申し上げます．

（神戸製鋼所　昭和49年卒）

「 夢 」

福　井　総　一

私の宝物は「夢」と書かれた色紙です．これは，1991年５月３日都ホテルにて開催された，眞嶋先生の退官記念講演時にいただいたもので先生の直筆です！異動等で場所が変わっても，これをずっと私の部屋の特等席に掲示し，目にする度に「私は夢を追究してい

るだろうか？」と自問しながら頑張ってきました．仕事が思うように進まず悩んだり，挫けそうになった時にも，これを見ているとなぜか力が湧いてきて，なんとかなりそうな気持になるんです・・・そうして，過去幾度となく元気付けられ，勇気付けられました！本当にありがとうございました．「夢」の大切さをずっとお教えいただいた眞嶋先生に感謝の気持ちを込めて，思い出を少し書かせていただきます．

学生時代を振り返ると，先生は研究面ではとても厳しく少し怖い存在でしたが，「良く遊び，良く学べ」の精神の通り ON/OFF の切替えをとても大切にされていたと思います．朝の先生へのご挨拶をしっかりと行い，先生に来ていることを印象付けた後，うまく研究室を抜け出し農 G でゴルフの練習をしたり，遊びに行ったり・・・ばれていたかも知れませんが，温かく見守って下さっていたように思います．また，先生は研究室での懇親会にも非常に積極的でした．いろんな美味しいものを持ってきて下さったり，買っていただきましたが，私の場合，特に記憶に残っているのはケンタッキーフライドチキンです．「１バーレル独り占め！」の野望は叶いませんでしたが，先生のおかげでケンタッキー大好き人間に磨きがかかってしまいました．卒業後30年以上経つ今でも，会社での買い出し制の懇親会には若手が私のためにケンタッキーをほぼ必ず準備してくれるほどです．

1995年１月17日の阪神・淡路大震災被災の時，救援物資をお届けし，荷物の整理をお手伝いさせていただいたたことは非常に辛い思い出として記憶に残っています．当時，弊社三田工場には３名の眞嶋研卒業生（真嶋宗位，木下真，私）が勤務しておりましたが，地震後無料開放された有料道路にて六甲山を越えて先生のご自宅に伺ったのは被災の翌朝だったと記憶しています．信号は消え，配管亀裂によると思われるガスの臭いが立ち込め，水も噴出，家屋は倒壊，ビルも傾き，崩れた高架は道路を塞ぎ，毛布を被った方々が歩いておられる惨状は今でも忘れる事ができません．水，食糧，携帯コンロ，懐中電灯などをお届けし，全壊した地上の家屋から安全な地下室に当面必要な家具等の移設，荷物の整理をお手伝いさせていただきました．その時に，奥様の嫁入り道具で大切にされていた桐の箪笥を慎重に扱うようご指示があり，先生の優しいお心を強く感じたことも印象に残っております．更に後日，私たちのみならず家族全員を食事会にご招待下さり，お礼の品物までいただいたことも忘れられない思い出です．卒業後もずっと私たち家族にまで広く気にかけて下さり，感謝のあまり，言葉もございません．

このように先生は，私たちの卒業後もずっと温かく見守って下さいました．直筆のお手紙を何度もいただきながら，先生に対し低レベルのお返事は書けないとの自分勝手な言い訳からそのままにしてしまったことも多く・・・大変失礼いたしました．西陣魚新での眞嶋研同窓会，先生のお祝い会など，私たちのように卒業後も長年にわたり恩師の元に集まる例は他にあまり聞いたことがありません．また，卒業生の昇格，活躍の情報をお聞きになると，その年次の近くの者を集めて皆で祝う会を開いて下さることも数多くありました．本当に素晴らしい「眞嶋研ファミリー」だと，あらためて感じております．私が2011年４月に関東から約14年ぶりに三田工場に工場長として戻ってきた時にも，眞嶋先生自ら私のための祝宴をご企画いただいたようです．先生直筆のメモで，「福井総一君関西帰任を祝う会」の声かけメンバーリストが平藤教授室のボードに貼り付けてある事を，先日平藤先生からお聞きし，それを拝見し，とても胸が熱くなりました．私からは，自慢の三田工場に是非恩師をお招きし，ご覧いただこうと計画しておりましたが，体調を崩され，実現できないまま2013年４月私が東京の本社に異動することになってしまいました．出発前にご自宅にお邪魔し，ご招待できなかった事へのお詫びと工場の自慢話をさせていただきましたが，ベッドから起き上がって熱心にお聞きになられ，とても喜んで下さり，さらに本社での活躍を期待していると激励いただきました．それが先生との最後になってしまいましたが，その時のやさしさ溢れる先生の表情とお言葉は一生忘れる事はありません．

最後に，冒頭紹介させていただいた「夢」色紙ですが，実は長年サランラップで包んで大切にして来ていたのですが，平藤先生からのアドバイスもあり，今は色紙専用の額に入れて今まで以上に大切に掲示しています．これからもずっとお世話になります．そして，眞嶋研ファミリーの一員として，先生の思いを大切にして生きてまいります．眞嶋先生本当にありがとうございました！

（三菱マテリアル　昭和56年卒）

これからもお手本として

平　藤　哲　司

眞嶋先生からいただいた最後の宿題は，「大学教員の年俸制について」でした．年明けにお伺いし，ディスカッションさせていただくつもりをしておりましたところ，訃報に接しました．謹んで哀悼の意を表します．

先生から直接ご指導をいただくようになったのは，博士課程からでした．卒論，修論と金属組織学講座に所属し，銅単結晶の引っ張り試験をしていた私に，博士課程への進学を勧めてくださいました．固体金属しか扱ったことないことから，湿式精錬という溶液化学を基礎とする分野へのお誘いに戸惑を感じました．そのような私に，先生はご自身の経験をお話ししてくださいました．先生は，鉱山学科に在籍しながら，研究

は工業化学の研究室でされたそうです．また，東北大学からブリティッシュコロンビア大学に移られ，京都大学の冶金学教室に招聘されました．ブリティッシュコロンビア大学では，毎日誰よりも早く大学に行き実験されたそうです．このような努力の結果，すばらしい業績を上げられ，昭和45年に教授に昇進されました．当時，日本人が北米の名門大学の教授になることなど，ほとんどあり得ないことでした．狭い専門分野などにこだわらず，与えられた環境で，しっかりと学問的基礎に基づいた研究をすれば，自然と認められるものだと諭していただきました．

眞嶋先生のカナダ時代の業績のひとつに，Peters 教授とともになされた，硫化物鉱物の電位－pH 図の作成があげられます．眞嶋先生のご退官にあたり，Peters 先生から寄せられたメッセージによりますと，初めて投稿したときは，査読者が「読者が理解できない」と考えて，出版が認められなかったそうです．その後，この図の重要性は理解されましたが，眞嶋先生の貢献は十分には知られていないようです．以下に Peters 先生から寄せられたメッセージの一文を引用いたします．

> “I wish to record here that while I have often been credited with this advance, Dr. Majima developed the first diagrams of the type that began with stability zones for natural sulphide minerals.”

様々な分野で活躍する門下生から，電位－pH 図が読めることで同僚から驚かれるというエピソードを聞くことが度々あります．第一人者から教わった幸運に感謝いたします．

昭和47年に京都大学教授となられ，平成３年に退官されるまでの20年については，既に水曜会誌（眞嶋宏，京都大学における湿式製錬研究の二十年，水曜会誌，1991，第21巻，第７号，pp.459-467.）に掲載されておりますのでご参照下さい．

眞嶋先生の業績は海外でも高く評価され，1995年に，TMS（米国資源・金属・材料学会）より Extraction & Processing Distinguished Lecturer Award を受賞されています．この賞は，非鉄金属製錬分野で顕著な学術的指導者に与えられる賞であり，歴代受賞者には，チタン製錬法のクロール法の発明者の W. J. Kroll氏（1959），マグネシウム製錬法のピジョン法の発明者である L. M. Pidgeon トロント大学名誉教授（1963）など，世界的に著名な研究者が名を連ねています．

退官された後，1992年から2004年までに発表された学術論文が45報あります．そのほとんどは，顧問を務められていたチタン工業㈱での仕事に関わるものです．企業での仕事でも公表できるものについてはきっちり学術論文にまとめられる姿勢に感服いたしました．

門下生のことはずいぶん気をかけて下さり，多くの門下生が先生からお手紙をいただいたことと思います．何人かの門下生から，返事がなかなか書けないうちに，次の手紙が来てしまったと相談を受けたこともあります．先生にそのことをお伝えしたところ，「内容のある返事を書くのは難しいのでしょう」とご理解を示されていました．また，返事の出し方は性格を反映しているとおもしろがっておられました．ただ，仕事が忙しくて返事を書く時間が作れないのでは，と弁護を試みたところ，「それはないでしょう」という顔をされことを付け加えておきます．先生は文学や哲学にも造詣が深く，多くの名言を教えていただきましたが，そのひとつに，「上手は下手の手本，下手は上手の手本也」があります．世阿弥の言葉だそうですが，弟子とのやりとりを通じて，ご自身にさらに磨きをかけておられたのでしょう．

先生は，大学のマネージメントに関することにも大変関心をお持ちでした．昨年，主に議論させていただいたのは，大学ランキングに関することでした．先生の理想は高く，それにお応えすることはなかなか難しいのですが，少しでも近づけるよう努力したいと思います．冒頭に記した「大学教員の年俸制」は，昨年11月末に文科省が発表した「国立大学改革プラン」に謳われたことです．先生は早速興味を持たれ，説明を求められました．大学でも具体的な説明はなく，情報を収集して議論させていただく準備をしていました．大学ランキングにせよ，年俸制にせよ，ご本人の興味はもちろんですが，大学教授たるもの，自分の研究だけでなく，マネージメントもしっかりして，大学の長期的な発展にも貢献せよとのご示唆であったと思います．

昨年末ご逝去され，ご子息より訃報をいただいたのは１月６日でした．そのとき先生からの指示として，大学への届け，国内外の学会への退会届の手配などの依頼をいただきました．いろいろと配慮され，まさに「立つ鳥跡を濁さす」でした．大学人のお手本を示していただいていたのだと改めて感謝いたしました．今後も，眞嶋先生ならどうされるだろうということを常に念頭に置きたいと思います．

ご仏前にお参りさせていただいた折り，ご遺影の前に，朝刊と眼鏡とマーカーがお供えされているのを拝見しました．奥様のお助けを得てなおも勉強中のご様子です．

眞嶋先生，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．

（京都大学　昭和56年卒）

門下生の一人として

伊　藤　　肇

我が師であり，勝手ながら父と慕っておりました眞嶋宏先生が昨年末にお亡くなりなって以降，どことなく空虚な日々を過ごしていたところ，ある日先生への

追悼の言葉を寄せるようにとの連絡を頂いた．先生におかれます数々の学術的ご功績については，小職のような無知の徒が申し上げることなど失礼極まりなく，この点については他の先生方にお願いすることとして，また，学術的ご功績以外にも先生の驚異的な記憶力や情報力，人脈等については周知のことであるため割愛させて頂くこととし，修士を修め研究室を離れて以降，学問の道からほとほと縁の無かった者からの視点，言葉で，先生から賜ったご恩について回顧，寄稿させて頂く．

なお，小職は，おそらく先生の教授時代またご退官後も，最もご心配，ご迷惑をおかけした問題児（これが本稿を書くに選抜？された理由であろうと依頼者に確認したところ，「当然」との一言）であることは自他共に認めるところであり，このような輩の文章の質は言わずもがなであることについて，事前にお詫びとお断りを申し上げておく．

閑話休題．

まず，今日の自分があるのは先生から賜ったご恩のお陰というのは自明の理であるのだが，具体的にどういった教えを頂いたかという点を思い出そうとしても，頭に浮かぶのは「良く学び．良く遊べ．」とペーパ作成時に「起承転結を分かり易く．」程度しかない．（修士論文作成時に「中学生レベルの英語を何とかしなさい．」とお叱りを頂いたことも鮮明に覚えているが．）この溢れんばかりに授かったはずの教えを簡単に表記できないという事実は，一義的には小職の記憶力の乏しさ，ならびに，小職のおつむりのレベルに併せた先生一流のそれに因るものであることは紛れも無い事実ではあるが，実は単にこうした理由のみではなく，もしかしたら先生の教え自身が，単純な言葉や単なる物理的，明示的なものに限定されず，むしろこうした即物的なものを超越した，何か形而上的な教えが中心であったのではないかとの思いがする．

話しが少し横に逸れるが，人間の五感に関する能力に関して，とある物の本によると，人は視覚を用いて文字を目で追う場合には，多大な集中力を必要とするため，その他の事を同時に行うことは非常な困難を伴う一方で，聴覚を介する場合には，それ程神経の緊張を強いることなく，自然に他の感覚による情報も腑に落ち，理解する能力を備えているという．こうした視覚，聴覚の能力の違いというのは，明治以降の口語体の発達に伴い多くの人間の書を読むという行為が一般的になるにつれ，認識されてきた昨今の理論とのことである．

推察するに，先生はこうした所謂，五感に則った摂理というか能力を暗黙のうちに理解され，これと自らの豊富な経験とを巧みに組み合わせることによって，人類が本来備えている能力や個体の能力を瞬時に把握した上で，仮にそれが小職のような暗い脳であっても，暖かい光を射し，彩色した景色として描かせることのできる類まれな能力を有された，失礼ながらまさに天性の教育者であられたのではないか．先生はこうした技術的な側面については，多分無意識のうちに駆使されておられたのであろうが，我々と対峙される際には，同時に人間味あふれる愛情を大量に注ぎ込み，しかもそれは常に真正面からの青眼の構えからであるが故に，ともすれば錆びかけや鈍らの琴線をも揺さぶり，ついには全員をこれに感電させてしまうのである．この先生の全身から滲み出る感性，父性というべきものが，まさに先生の真骨頂であろう．

以上のようなことを回想するうちに，ともすればこれまで漠然ととらまえていた小職の言う先生の形而上的な教えというのは，何も特別な行為とか言動ではなく，やはり先生の存在そのものであられたと言う思いが，今ここで改めて文字にすることによって確信に変わり，またもや心の中に暖かさ，心地良さを覚えさせてくれる．なお，この形而上的な何かを，我々の心の中に浸透させ，消化，実践させるためには，それが単に真理や道理，科学的といったものに基づくものであることだけでは十分ではなく，同時に，人間性というのであろうか，その根底あるいは精神が清廉潔白であること，即ち固定観念や個人的感傷や利欲に基づかないものを兼ね備えている必要があるのでは無いか．先生はこうしたものを生まれながらに保有されており，これこそが我々への説得力そのものであったのである．

暖かさ，安らぎ，懐かしさ，清廉さこそが先生であり，僭越ながら先生の偉大さではないか．（勿論，小職などが知り得ることのできない先生が存在され，例えば「京都大学」といったような，もっと根幹的理由やご家族等のバックボーンが種々あっての先生であられることは疑いの余地も無いところであるが．）

この齢に至るまで，酒の肴として献上するような逸話の数々を臆面もなく提供し続ける小職が，これまで何とか社会の一員としてぶら下がってこられたこと，また人並みに家庭を設けることができたことは，学生時代から今日に至るまでの先生のご恩の賜物であることは疑いようもなく，未だ感謝の言葉も見つからない．「親孝行したいときに親はなし．」という諺があるが，今更ながら賜ったご恩にただ少しでも報いることができていればと，後悔の念に囚われて止まない．この稿を寄せるにあたり，改めて先生に心よりお礼を申し上げさせて頂きたい．

社会，ひいては日本，世界に微力ながらも貢献していくこと，その志を失わないことが，先生が門下生に最も期待されていたことであり，先生の教えを心の真と芯に据え，これを実践していくことが何よりの供養，恩返しであることを肝に，先生が示されていた無私の道の一端を歩いて行きたいものである．

眞嶋宏先生の門下生の一人として.

（関西電力　昭和58年卒）

眞嶋宏先生を偲んで

土 井 俊 哉

私は昭和59年4月に眞嶋研に配属になり修士課程修了までの3年間，指導していただきました．実際には日々の研究に関しては当時は助手であった粟倉先生から指導を受けておりまして，眞嶋先生からはゼミや学会発表練習，修論発表練習や論文執筆などの節目の機会に指導していただく程度でした．研究室での眞嶋先生はいつも穏やかで学生を叱責されるようなことは無く，いつもにこやかで学生達に優しく暖かく接してくださいました．しかしその存在感は圧倒的で威圧感があり，先生と雑談をする時ですら極度に緊張したことを憶えています．

私が眞嶋先生に多くのことを教えていただいたのは，むしろ修士課程を修了して民間企業の研究所に就職してからでした．重電メーカーで研究者としての道を歩んでいた私が博士号を取得したいと思って眞嶋先生に相談をいたしましたところ，書いた論文を送るように言われました．お送りした論文は湿式冶金，電気化学とは全く分野の異なる電子材料，セラミックス分野のものばかりでしたが，先生は全て丁寧に読んで下さり，博士論文にまとめるために追加すべき実験内容や博士論文の構成に関してアドバイスして下さいました．私が企業研究者から大学教員に身を転じてからは，たびたびお手紙や電話をいただくようになり，更に多くのことを教えていただきました．人より大幅に遅れて大学人となった私の経験不足を心配して下さり，教育者としての考え方，大学人としての物の考え方，研究室の運営方法から研究提案書の書き方まで，あらゆることに関して助言をいただきました．定期的にお送りしていた論文に関しても深いディスカッションをしていただきました．研究室にはたった3年間しか在籍していなかったのに，その後，26年にもの長きに渡って指導していただいたことになります．そのお蔭で当初の出遅れを挽回できて，何とか一人前の教員に近づきつつあるではないかと思っています．

卒業後も指導を受けた眞嶋研卒業生は私が知るだけでも十数人はいますが，定年退官されてもかつての教え子達を最後まで導いて下さった先生は，偉大な研究者でおられただけでなく，真の教育者でもおられました．このような先生に師事できたことは私の人生にとって最大の幸運でした．

今後は先生から頂いた100通ほどのお手紙を綴じたファイルを机上の本立てに置き，先生の教えを常に心に刻みながら教育・研究に邁進して参ります．眞嶋先生からはご恩を受けるだけで全くお返しすることはできませんでしたが，先生の教えを私が自分の教え子達にしっかりと伝えてゆくことが，最大のご恩返しになると思っております．

眞嶋先生より賜りましたご厚情に感謝申し上げますとともに，ご冥福を心からお祈り申し上げます．

（京都大学　昭和60年卒）

眞嶋宏先生を偲んで

小 山 和 也

私は学部4回生から大学院修士課程まで3年間眞嶋研究室にて先生にご指導を賜りました．卒業して25年余りの年月が経ちましたが，先生のにこやかな笑顔が強く印象にあります．

最も印象に残っているのは還暦のお祝いの会での，赤い頭巾とちゃんちゃんこを召され，にこやかにされている先生の素敵な笑顔です．そのときの写真は部屋に飾っています．また，眞嶋研では研究室でよくパーティーを開きました．全員で分担してフライドチキンやチーズなどを準備しましたが，このようなスタイルは私にとっては新鮮なものでした．教鞭をとっておられたカナダでの生活や研究のお話を聞かせていただき，おぼろげながら想像を膨らませたものです．

このように，にこやかにされている印象が強いのですが，研究に対しては当然厳しくもありました．研究指導に対しての私の印象は院生には厳しく，4年生には優しいというものです．ゼミ等での大学院生の発表に対する質疑や，学会や修論の発表会前に先生の前で行う発表練習日の様子は，研究というものがよくわかっていない4回生の私にとっては緊張感を覚えたものでした．ただ，4回生に対しては優しかったように思います．初めて英語文献を紹介した際，おそらく内容はひどいものだったと思いますが，いただいた励ましの言葉は今も覚えています．大学院では当然，暖かくも厳しい指導を受けましたが，この時間を通じて実験の目的，原理，進め方論理的な考えなど研究に対してどのように向き合うべきかが少しずつではありますが学んだように思います．

現在，研究室をもち，学生とともに教育・研究に汗を流しています．先生には博士課程に進むにあたり親身に相談に乗っていただきました．就職等についてもずいぶんご心配をおかけしました．先生から賜ったご指導に感謝し，日々懸命に過ごしていきたいと思います．

先生のご冥福をお祈り申し上げます

（千葉工業大学　昭和63年卒）

採鉱冶金学教室創立六拾周年記念館の取り壊し

昨年の水曜会誌に「資源講義室お別れ記念撮影」の報告がありました．これは，新たに「国際科学イノベーション棟」を建設するため，工学部６号館の耐震補強のできていない部分を取り壊す工事に関わる出来事です．これに伴い，いわゆる「記念館」部分も取り壊されることになりました．記念館入り口に掲示されていました銘板（写真1，２）によりますと，記念館は，昭和35年８月に，採鉱冶金学教室創立六拾周年にあたり，その記念として，多くの企業ならびに卒業生有志の援助により，設立されたものです．この50年以上の間，多くの卒業生や研究業績を世に出し，社会に貢献して参りました．記載された社名には現在は使用されていない社名も多く，50年の歳月とその間の我が国の発展を感じます．このような由緒ある建物が取り壊されることは大変残念なことであり，存続の道を探りま

写真１　工学部６号館北玄関の銘板

写真２　寄附企業のご芳名

写真３　工学部６号館北玄関（2013年８月７日撮影）
左側のさくらともみじは伐採されました．

写真４　工学部６号館取り壊し部分
（2013年８月７日撮影　中庭から）

したが，耐震強度不足という喫緊の課題の解決手段が見つからず，取り壊しやむなしとなりました．先輩諸氏に申し訳のないことで，力不足をお詫び申し上げます．跡地に建設されます国際科学イノベーション棟は，新たな産業の創出につながるような研究に利用されます．記念館設立を実現した産学連携の精神は，国際科学イノベーション棟に受け継がれるものと信じます．今後，50年，100年とこれまで以上に社会に貢献してくれることでしょう．

昨年６月の水曜会大会の折りに，取り壊しをご報告し，出席されていた皆様には記念館の姿を目に焼き付けていただけたことと存じます．多くの皆様には連絡が行き届かず，事後報告となりましたことをお詫び申し上げます．記録の意味もあるかと，取り壊し過程の写真を掲載いたします．お懐かしみくだされば幸いです．記念館玄関前のもみじの大木（写真３）は,「伐採」の通告を受けましたが，右側の木のみ何とか助命に成功しました．なお，６号館西側の時計台に面した一面は耐震補強工事済みで取り壊しを免れており，旧金属系の３研究室が存続しております．また，写真１，２の銘板は６号館に保存しております．

（平藤哲司　記）

写真７　中庭の赤煉瓦遺構（2013年12月３日撮影）

写真５　取り壊し中の記念館（2013年10月25日撮影）

写真８　中庭の遺跡調査（2013年12月13日撮影）

写真６　記念館取り壊し後（2013年11月19日撮影）
右側のもみじは最後の紅葉です．

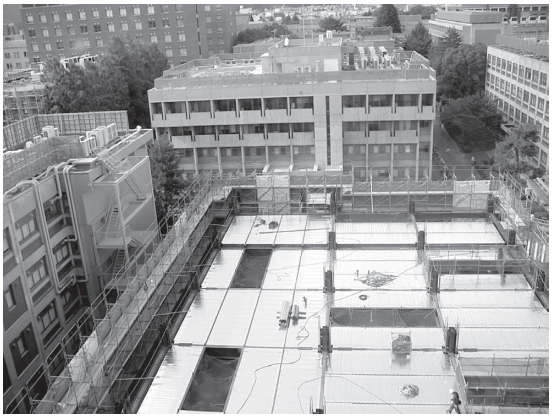


写真９　建設中の国際科学イノベーション棟
（2014年８月18日撮影）

会　員　通　信　欄

平成26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．

柳澤　雅勇（昭和16年12月）　高齢で旅行は無理です．御盛会を祈ります．

村上　陽太郎（冶金，昭17）　お陰で，家内共々元気で過しています．足が弱くなりましたが，毎朝の30分の電動ウォーキングを続けています．NMCの毎月の執策が楽しみです．

三宅　敏夫（冶金，昭18）　俳句など嗜みつつ独居生活をつづけております．

山本　剛男（冶金，昭20）　まずまずの健康状態で過しています．

佐伯　博蔵（鉱山，昭21）　昭和21年９月京大・工・鉱山を卒業した我々は毎年クラス会をしており，平成25年11月も東京で開催し，大川，末吉，吉田兄と佐伯が出席，全員90才．それぞれ老化は進んでいますが，年令相応には元気で楽しい，なつかしい時をもつことができました．

末吉　敏彦（鉱山，昭21）　高齢につき欠席します．昨年同様，年なりの生活をしています．

竹内　一郎（鉱山，昭21）　父は老人ホームに４年前から入居しております．今年は90歳になりますが，元気にやっております．（次女・代筆）

小門　純一（鉱山，昭22）　お蔭様でこれといった病気もなく囲碁とゴルフだけを楽しみにして暮しています．ゴルフの方は飛距離が昔に比べ80％位になっていますが，囲碁の方は昔よりは２目程強くなっている様です．

山崎　豊彦（鉱山，昭22）　残念ながら今年の水曜会大会に出席出来ません．皆様に宜しくとお伝え下さい．

寺井　士郎（冶金，昭22）　卒業以来67年，何とか元気に過しております．御盛会を祈りつつ．

水内　　通（冶金，昭22）　元気にしております．（代筆）

大塚　泰次朗（鉱山，昭23）　高齢となり，遠出は控える生活となっております．

斉藤　　顕（鉱山，昭23）　在京のクラス会，毎年集っていたのですが，２人になってしまいました．自然流会という感じです．

三谷　文夫（鉱山，昭23）　この秋には満90歳を迎えますが，足腰はまだ丈夫です．野外での写生会に毎月１回参加させてもらっています．下手は下手なりに絵（水彩画）を楽しんでおります．

山本　和男（鉱山，昭23）　町内の方々，高令者クラブの方々とゴルフ，マージャン等々何だかんだと遊んでいます．

泉田　春樹（冶金，昭23）　只今 脳梗塞の為 入院中でございます．

岡田　　明（冶金，昭23）　森田教授研究室でした．要介護３で残念ですが欠席します．村上先生によろしく．

谷口　利廣（冶金，昭23）　ご近所のデイハウスでお年寄りを相手にパソコンを指導しています．毎月発行している「パソコンの集い」も109号になりました．

小田　正三（鉱山，昭24）　H20年頃より，腰痛及び前立腺肥大及び仝ガンにて遠出外出不能となり，日鋼焼鈍KK退社致しました．

奥川　卓爾（冶金，昭24）　老齢，不健康のため出席できません．

鷹取　正六（冶金，昭24）　近く卒寿（數え齢90）になります．それでも好奇心を持つことが老化抑制に有効と思っています．先日も夫婦で京大 花山天文台見学に行けたことは幸でした．

平野　　坦（冶金，昭24）　体調不良（脚）の為，残念乍ら出席出来ません．村上先生をはじめ，皆様方の御健勝と，本会の益々の御発展を祈念致します．

太田　　毅（冶金，昭25）　父は現在，ごえん性肺炎で入院中です．皆様によろしくお伝え下さいませ．（代筆）

小川　昌平（鉱山，昭26）　前回（2011.5.7）に続いて今年も５月７日に時計台のレストランで昭和26年鉱山学科を卒業のクラス会を持ちました．参加者は大森，鴛海，佐原，津金，二宮，小川の６名でした．出席者の中には福島原発汚染水の除去に情熱を注ぐ級友もいましたが，大半は90歳に近い好々爺になりました．

二宮　　脩（鉱山，昭26）　先般 クラス会で上洛．昔日の面影を残す時計台＆新しい学舎に多くを思いました．水曜会の益々の発展を祈念致します．

山村　和男（鉱山，昭26）　車椅子生活になっています．

荒川　次郎（冶金，昭26）　元気にして居ります．

森　　嘉紀（冶金，昭26）　H26年６月現在　健康で元

気．自宅で妻と暮して居ます．

赤松　経一（冶金，昭27）　年相当の体調ですが，まあまあ元気に過ごしております．水曜会大会のご盛会を祈ります．

田中　晃三（冶金，昭27）　多段式圧延機用ロールの製造販賣を行い，国内はもとより海外に雄飛しております．年にめげず開発精神は旺盛です．なお，油彩を趣味としております．

空地　公二（鉱山，昭28）　満85才を過ぎ，毎日静かに自宅で過しております．

道古　忠雄（鉱山，昭28）　老人で独り暮しを楽しんでいます．

蒔田　敏昭（鉱山，昭28）　体調不良の為，欠席させていただきます．御盛況を祈っております．

矢野　晴也（鉱山，昭28）　小旅行など楽しみながらまずまず元気に過して居ります．

浅井　浩実（冶金，昭28）　年令相応ながら元気で消光いたしています．御盛会をお祈りいたします．

岩田　徳重（冶金，昭28）　健康維持に努めています．諸賢のご健勝と後輩のご活躍を祈ります．

倉知　三夫（冶金，昭28）　お蔭様でそれなりに元気に過しております．御盛会を祈ります．

松村　嘉高（冶金，昭28）　腰痛のため欠席させて戴きます．それ以外には特に悪い処はなく，最近は専ら「切り絵」で時間をつぶしてます．

西村　義雄（冶金，昭28）　平成22年夏に胃ガン摘出手術を受けました．おかげさまで，毎年の検査では異常が発見されず，今年（平成26年）７月で満５年を迎えます．一応，日頃の生活に気をつけながら，毎日を送っています．

青木　　誠（冶金，昭29）　卒業60年を迎えました．体力，知力ともに大きく後退しておりますが，頑張っています．水曜会のますますの発展を祈念しております．

泉　　泰通（冶金，昭29）　地域の自治会役員・ボランティア団体の役員をまだやっています．

江崎　　澥（冶金，昭29）　何時も御案内有難うございます．今年も欠席で相済みません．御盛会を祈念しています．

小島　勢一（冶金，昭29）　満85才，お陰様で団体，同窓会等の理事，世話役をやらされています．今秋，京大で同期会を開催します．

福田　龍二（冶金，昭29）　幹事，ご苦労さまでした．

清滝　昌三郎（鉱山，昭30）　傘寿年代に入り「日々是好日，風来たりなば樹点頭す」の毎日でありたいと思ってます．

栗山　隆勝（鉱山，昭30）　体のあちこち痛んだところをかばいながら，毎日のウォーキングを続けています．参加できない水曜会大会を残念に思いつつ，盛会をお祈りしています．

三輪　義人（鉱山，昭30）　囲碁，麻雀，ゴルフ，カラオケなど元気に趣味悠々の生活を送っています．

伊藤　福夫（鉱山，昭30）　60数年ぶりで生まれ故郷の秋田に戻って参りました．終の住処となりましょう．思い出多い京都も遠くなりました．皆さまお元気で!!

佐藤　史郎（冶金，昭30）　会社合併（住友軽金属と古河スカイ，2013年10月）により，㈱UACJ 名誉顧問になりました．会社の実務はありません．悠々自適の毎日です．

荻野　俊一（鉱山，昭31）　何事もなく平穏に過しております．

米津　栄次郎（鉱山，昭31）　大阪府池田市（シニヤー）友愛クラブ連合会・50周年記念大会 in 池田市民文化会館が６月に開催される予定で，その準備に忙殺されています．

江藤　隆義（冶金，昭31）　元気に地区老人会業務etcを消化しています．15.04.09.京都・KCH・3・5はOK予定・福井．

長澤　元夫（冶金，昭31）　お蔭様でまずまず元氣で消光致しております．80才を超え，急に毎日が忙しくなりました．時間がどんどん速く過ぎ去る様です・・・

野村　悦二（冶金，昭31）　年相応に快活にすごしています．

松本　善文（冶金，昭33）　脚が少々弱ってきましたが元気です．

伊藤　二郎（鉱山，昭34）　地域の助合い，まちづくりのボランティア活動をやっています．

村上　雅昭（冶金，昭34）　御盛会をお祈り致します．

久賀　俊正（鉱山，昭35）　時々shuffle-boardを楽しんでおります．

楢原　琇聡（鉱山，昭35）　数年前から漢字パズルに凝ってます．ボケ防止にも役立ってるかもしれません．元気です．

成瀬　　宏（鉱山，昭35）　相変らず写真撮影と写真展・美術展鑑賞を楽しんでおります．

西田　米治（鉱山，昭35）　子供のころ 人間は万物の霊長と教わった．今はどうなんだろう．はからいが多くて霊妙な力はどうなっているのだろう．もっと自然でありたい．

萩原　正彦（鉱山，昭35）　元気にしています．

柳沢　恒雄（鉱山，昭35）　1960年卒の鉱山の同期会を新宿歌舞伎町のカラオケスナックで開催，去る５月16日（13:00～16:30）．出席，天界より中林・福中・小山・池見・北神．下界より萩原・小泉・楢原・松下・西田・上村・久賀・米田・成瀬・伊藤・柳沢・梅原（幹事・構成）．欠席＝中納・灘谷・中村・岡田・藤本．各人競唱・競唸するも，楢原のアクション入り演歌が断ト

ツ．往時東海道下りの旅人をおもてなしした名古屋人の伝統を発揮．来年は５月15日13:00より楽友会館を決め，健康維持を願って解散．

福井　　太（冶金，昭35）　元気にやっております．

佐藤　　昭（鉱山，昭36）　マイペースでカメラいじりと卓球を楽しんでいます．

佐藤　　健（鉱山，昭36）　セメント・コンクリートの業界からリタイヤして約10年になります．喜寿を迎えましたが，すこぶる壮健です．親族や知人の冠婚葬祭などに高令者の役割りも多く，忙しい日々を送っております．

高畠　哲雄（鉱山，昭36）　アカデミー的活動とは関係なく，目下 囲碁にハマッテます．

岩崎　　滋（冶金，昭36）　20年相変らず会社経営致しております．

恩田　　怜（冶金，昭36）　元気にやっております．田畑各１反を自然農法栽培，ペンクラブ『銀のスプーン』出版，緑の党活動，福島の子ども保養など

小松　伸也（冶金，昭36）　七大柔道と重なったため欠席します．

山本　隆造（冶金，昭36）　去年から足腰に加え手の動きに困り，先日迄２ヶ月入院でした．一去年迄，自治会，老人会，民生委員，地域福祉;防犯で人の役に立っていましたが，今は人に迷惑をかけて生きてます．

井手　謙三（鉱山，昭37）　外見は至って普通ですが，心臓と腎臓にトラブルを抱へており，泊りがけの外出は厳しいですが，５月下旬に同期生との西伊豆旅行を楽しみにしています．私が所属していた会社を描いた小説湾岸戦争「男達の叙事詩」（伊吹正彦著，財界研究所発行）を御一読下さい．530頁，税別1500円です．

白井　　勲（鉱山，昭37）　元気にしております．大会当日は遠方へ出かける予定がありますので失礼します．

原田　省吾（鉱山，昭37）　ボランティア活動等で週３日は出掛ける毎日を元気に過しています．

日比野　敏（鉱山，昭37）　日々是好日．この先何年生きて，何を見，何を聞くか・・・，楽しみ．

椿原　　治（冶金，昭37）　元気で，まだ働いております．

松室　知視（冶金，昭37）　健康です．

梅津　善徳（鉱山，昭38）　ごきげんよう！元気にやっております．最近は遠くへ出ることが少なくなりましたが，毎朝のTV体操と周辺の散策を１時間程度続けております．ごきげんよう！

花崎　紘一（鉱山，昭38）　年並の体調は保っていますが，最近 膝関節の劣化が進んでいます．

津島　健治（冶金，昭39）　元気に同期生とゴルフを楽しんでいます．

木下　　舜（資源，昭40）　WINDOWS 9X 系（95, 98, SE, ME）にはまっています．

水田　義明（資源，昭40）　6/29～7/1に40年卒５人と37年卒２人で佐渡旅行に行きます．

武藤　昭男（資源，昭40）　鉛を用いない（非鉛）放射線防護材の普及と販売に努めています．

望月　志郎（資源，昭40）　元気に１日１日を楽しんでおります．水曜会大会の盛会を祈念しております．

大石　敏雄（冶金，昭40）　多少の身体の不調はありますが，何とか元気に過しています．

中島　　恒（冶金，昭40）　T4の同窓会が６月18日に宇治でありますので，そちらに出ようと思っています．

和田　　俊（冶金，昭40）　身体能力は年々低下していくものの，昔と同様，他人の助けもなく日々を送っています．現在の友は，磯の魚，野菜，果樹達です．

吉田　起國（金属，昭40）　お世話ご苦労様です．よろしくお願いします．

大塚　岩男（資源，昭41）　ご盛会を祈っています．

横山　羌泰（資源，昭41）　昨年11月より去る５月末まで，所要でミャンマーに滞在していました．

東　　勝（冶金，昭41）　生涯現役のつもりでやっております．

森　　邦彦（冶金，昭41）　いろいろ好きなことをして，元気に暮しています．

綿谷　英男（冶金，昭41）　３年間居た中国より帰国しました．盛会をお祈りいたします．

大園　智哉（金属，昭41）　三十年振りのみちのくの生活も約一年．鳥海山，日本海，庄内平野の恵みを受けつつ，短歌作り，チェロレッスンに励む毎日です．

白井　秀明（金属，昭41）　37年入学，41年卒業の「みなよい会」は全員70才を超えるも，今なお超人ぶりを発揮．今年の旅行は神戸・淡路．文集「すくらっぷ」，ゴルフ，呑み会も活発です．

冨井　洋一（金属，昭41）　只今闘病中デス．回復しましたら　又．

牧　　武志（資源，昭42）　昨年の夏，米国ノースダコタ州のバッケンシェールオイル田の現場見学，更にカナダのアルバータ州のオイルサンド開発現場を見学し，石油開発のパラダイムシフトが行っているのを実感しました．引き続き講演に精を出しています．

加藤　雅典（冶金，昭42）　本年４月６日に昭和42年冶金卒関東在住者の会を有楽町の東天紅で開催しました．その際，台湾で航空機部品工場を経営しておられる本田さんが一時帰国して出席されました．一度皆で台湾を訪れようという事になりました．

山川　　洋（冶金，昭42）　晴耕雨読を楽しんでいます．

竹内　　孝（金属，昭42）　盛会祈念いたします．

吉川　正昭（資源，昭43）　神戸（新神戸超高層マンション）と高知を行ききしています．高知では黒潮cc.golfを

やってます．又，高知県地震防災研究会もやってます．

粟倉　泰弘（冶金，昭43）　盛会を祈念します．

黒木　正純（冶金，昭43）　御陰様で，現役続行中です．現在は，一点のピンホールの無いアルミニウム鋳物に挑戦中です．

中川　正義（冶金，昭43）　69才ですが，NKK（現JFE）に30年勤務後早期退職し，その後はISO審査員（品質・環境）として今も現役です．最近，妻の実家の京都に引越してきて，新生活を始めたばかりです．

松井　正昭（冶金，昭43）　古稀を迎えて，年相応の対応となっております．盛会を祈念．

近崎　充夫（金属，昭43）　週に３～４回，プール通いをしています．年に数回，社内研修講師（金属材料入門）で，会社に出勤しています．

福田　　隆（金属，昭43）　日本高圧力技術協会で日本工業規格等の制定・改訂業務に従事してます．今年の秋には２回目の水野研同窓会の開催を予定してます．

淺井　達雄（資源，昭44）　中京学院大学にて情報法学やビジネス・エシックスを教えると同時に新会社 浅井PVパワー㈱を設立し，太陽光発電事業と経営コンサルティングを始めました．

萩森　健治（資源，昭44）　外国人生徒や技能実習生に日本語指導を行っております．

池田　辰雄（冶金，昭44）　引き続き兵庫工業会の仕事をしています．非鉄研究室の方々と時々ゴルフなどご一緒しています．大会のご成功をお祈りしています．

海老澤　眞（冶金，昭44）　現役で仕事を続けています．但し，勤務日数は少し減らしています．アルミ板類製品分野です．ご盛会をお祈りします．

金澤　　守（冶金，昭44）　数年前に定年退職．竹林の一愚の生活です．原発の問題点を研究しています．日本人は賢明である事が出来るかと．

八十　致雄（金属，昭44）　日本刀の材質研究は少しづつ続けています．空手指導のため，京都に出向くことが多くなりそうです．

中野　幸紀（冶金，昭45）　欠席ばかりで申し訳ございません．

河合　　潤（金属，昭45）　水曜会大会のご盛会を祈念致します．現在，日鉄住金環境㈱の取締役相談役を務めております．

西村　正夫（資源，昭46）　たびたびフリーズするようになったパソコンから，新しいWindows 8.1パソコンに乗り換え，やっと慣れてきました．タッチパネル操作を使うと楽ですね．この目覚しい進歩にいつまで付き合っていけるのか心配です．目下，心身ともに元気ですが・・・．

山田　範保（資源，昭46）　原子力規制委員会の適合性審査は，科学でも工学でもない．何を根拠にしているのかわからない．例えば，日本海東縁部沖合では，300kmという有りえない長さの活断層シュミレーションしました．

萱原　徹男（資源，昭46）　退職５年目．ライフワークに専念しています．これからの10数年が大切です．

中下　新吉（冶金，昭46）　元気で畑仕事，御稽古（書道/水墨画）．ゴルフやスポーツジム通いもかかせません．大切な呑会も・・・

藤本　満雄（冶金，昭46）　退職後３年が過ぎ，千葉県松戸市でプール通いに精を出しています．

伊藤　勝久（資源，昭47）　本年３月に学校法人光華女子学園を定年退職し，自由の身になりました．

内貴　治三（冶金，昭47）　近くの小学校の図工の授業補助ボランティアをしております．

森田　洋昭（資源，昭48）　まだ現役として頑張っています．

朝日　　格（冶金，昭48）　グループ各社の拠点を回っています．

井手　幹雄（金属，昭48）　建設機械メーカーで仕事をしています．

川嵜　一博（金属，昭48）　2013年９月28日の「金属系48年卒同期会 “京大見学会”」では白井教授はじめ金属系の先生方には大変お世話になりありがとうございました．お陰様で同期の皆さんと約40年タイムスリップして楽しい一日を過ごすことができました．水曜会各研究室の益々のご発展を期待しております．会社ではもう少し現役と，骨折しない程度にムチ入れてがんばります．

福井　康司（金属，昭48）　まだ現役で頑張っています．国内，海外と飛び回っています．

柏井　善夫（資源，昭49）　長期赴任先のインドネシアで頑張っています．

吉田　隆春（資源，昭49）　帰郷し，大学に奉職３年目，元気にしています．

斎藤　晋三（資源，昭51）　現在は，兵庫県の高齢者大学で園芸と写真部で生活をエンジョイしています．

小川　孝寿（金属系，昭51）　昨年３月末で定年退職しましたが，元の職場に再就職して頑張ってます．

楠井　　潤（金属系，昭51）　東洋アルミニウムでパウダー・ペースト事業を担当しています．シルバー・メタリックのアルミ顔料を製造していますが，最近シルバー色の自動車の割合が減っているのが気掛りです．

広沢　　哲（金属系，昭51）　つくば市に移住して２年が経ち，文科省の元素戦略磁性材料研究拠点は第３年目の会計年度に入りました．

丸岡　邦明（金属系，昭51）　産学連携の校務を担当することになりました．

津﨑　兼彰（金属系，昭52）　2013年４月に九州大学に

異動して一年がたちました．NIMSで開発した新合金がJPタワー名古屋ビルの制震ダンパー心材に採用され喜んでおります．

藤村　和男（金属系，昭52）　産学連携関連で京大へも行くことがあります．機会あれば，およりしたいと思います．

山本　道晴（冶金，昭52）　エンジニアリングの会社でがんばっています．

稲岡　数麿（資源，昭53）　ご盛会を祈念申し上げます．

谷村　晶夫（金属系，昭53）　昨年４月より東北６県の販促支援で仙台に単身赴任しています．週末は温泉巡りでリフレッシュしています．

宮脇　新也（金属系，昭53）　相変らずの東京単身赴任中です．

元山　義郎（金属系，昭53）　申しわけありませんが，欠席致します．元気でやっております．皆様によろしくお伝え下さい．

柴田　闘志（資源，昭54）　今年１月，８年半の富山単身赴任を卒業し，伊丹に戻ってきました．

竹士　伊知郎（金属系，昭54）　化学会社にまいって４年，元気にやっております．

冨田　邦和（金属系，昭54）　勤務先が変わりました．

中井　俊忠（金属系，昭54）　2013.1から実家に単身帰郷．

矢内　雅造（金属系，昭54）　アベノミクスの恩恵もなく，消費税アップの影響のみがあり，厳しい環境下ですが，元気にやっております．

山名　　寿（金属系，昭54）　富山で頑張ってやっています．

北村　公亮（資源，昭55）　2014年２月に京都に転居しました．借家ずまいですが，家内がカフェをやってます．大阪までの通勤も快適です．

高橋　　保（金属系，昭55）　軸受，自動車部品の製造メーカーで35年目を迎えました．主に鍛造，機械加工，熱処理に関わる仕事にたずさわっております．

竹川　禎信（金属系，昭55）　パナソニック株式会社エコソリューションズ社で省エネルギーやエネルギーマネジメントに関する技術の仕事をしています．

道本　龍彦（金属系，昭55）　金属精錬業務に従事する者として乾式系の実験と湿式系の実験の両方を担当しています．

和田　典己（金属系，昭55）　本年４月にJFEスチールから関係会社のJFEウエストテクノロジーに移りました．福山事業所長として，安全，品質，操業のレベルアップに努めています．

原田　　淳（資源，昭56）　本年２月１日付けをもってトヨタ自動車から大豊工業へ出向しました．

札軒　富美夫（金属系，昭56）　本大会には仲々参加できませんが，東海水曜会（９月28日）に参加予定です．

安部　研吾（金属系，昭57）　水曜会大会のご盛会を祈念いたしております．本年４月より第二の会社人生をスタートいたしました．

黒﨑　将夫（金属系，昭57）　55才になり体力の衰えを感じています．

河原　敏博（資源，昭58）　メタボ対策のためにゴルフ，水泳をしています．

深見　　晋（資源，昭58）　連絡，案内，いつもありがとうございます．

吉留　良史（資源，昭58）　ジャカルタで５年目の勤務を継続中です．ジャカルタの活気はまだまだ続くようです．

小山　大祐（金属系，昭58）　５月に所属部署がResearch and Technology（研究技術本部）に変わりました．航空エンジンだけでなく舶用エンジン，原子力なども活動の対象となりました．

竹内　　正（金属系，昭58）　車のカタログに書けない「信頼性」は“未来の性能”と言われることを最近知りました．その仕事を続けて19年目，毎年新しい課題が出てきて，奥深さと幅の広さをしみじみと思うようになりました．

田中　　晶（金属系，昭58）　東京高専に移って５年目になります．

東　　俊夫（資源，昭59）　いつもご案内ありがとうございます．何とか元気にやっています．

工藤　宗輔（金属系，昭60）　国の元気たるべき産業を守らんと日々努力しておりますが，気がつけば社内も外国籍社員だらけです．これも国際化の時代の要請ですし，更に気付けば愚息は大学の講義を英語で全て受けています．何たる時代の流れでしょう．

渡辺　俊樹（資源，昭61）　平成26年４月から東京大学地震研究所に勤務しています．２年間の単身赴任です．

下水木　信久（金属系，昭61）　皆様お元気そうで何よりです．

森本　　聡（金属系，昭61）　本年４月１日付で滋賀栗東の工作機械事業部を離れ，本社（品川）のものづくり革新推進部へ異動となりました．

片山　　朗（資源，昭62）　昨夏，異動しました．公共料金の査定，消費者教育の推進などを担当しています．

岡部　　徹（金属系，昭63）　未来材料：チタン・レアメタルの研究を今も続けています．

田畑　　仁（金属系，昭63）　昨年，初めてホームカミングデイに参加する機会がありました．久しぶりに京大の今に触れることができました．

中島　俊明（金属系，昭63）　在学中から吸っていた煙草をやめて一年半になります．

天方　一貴（資源，平１）　自動車用エンジンの耐久信

頼性を評価する部署で業務をまとめております．

高濱　義行（金属系，平１）　一生懸命，生きています．

吉村　眞一（金属系，平１）　日々の非日系海外審査業務を通し，実に様々なグローバルの企業活動は想像を超えるもので，我が国との被我の差を痛感しております．と同時に銀行も国内では食っていけなくなってきました．

采山　和弘（金属系，平２）　昨年，転職しました．

浦井　俊二（金属系，平２）　多忙により欠席とさせていただきますが，元気に過ごしております．

中内　啓雅（資源，平３）　大阪ガスで4/1より防災業務に携わっております．今後ともよろしくお願いします．

上西　朗弘（金属系，平４）　様々な産業において競争力の維持向上が模索されていると思います．科学技術の追求でこのような課題を達成していきたいと考えています．ご盛会祈念します．

山邊　昌太郎（金属系，平４）　元気にやっております．

佐藤　彰洋（金属系，平６）　航空エンジン向け材料開発に従事しております．

矢野　尊之（金属系，平６）　ニッケル水素電池の民生用途では唯一の国内メーカとして頑張っています．乾教授，岸田准教授にも大変多くのご支援を頂いております．今後とも宜しくお願い致します．

金城　正志（資源，平７）　この４月から愛知の犬山と三重の伊勢を行ったり来たりしています．伊勢は刺身が美味しいです．

木田　直樹（資源，平７）　2013年12月より大阪大学大学院基礎工学研究科に赴任いたしました．医・工境界領域の研究（数値解析）を行っています．

西　　孝文（資源，平７）　CMOSイメージセンサーの開発に勤しんでおります．

磯崎　綾子（資源，平７）　最近新築し転居しました．

松田　和博（金属系，平７）　元気にしております．いつもご連絡頂きありがとうございます．

山下　　彰（資源，平８）　公私に多忙です．

高瀬　嗣郎（資源，平10）　職場での組織替えが行なわれ，旧部署から発展分離しました．今年も忙しくなりそうな年です．

安井　雅人（物理工　エネ理工，平10）　社内，社外でQC手法や統計的品質管理手法を教え，自ら改善をすすめる人を育てる仕事をしています．また，社内の課題解決も行っております．日々苦しいこともありますが，多くの人から元気をもらって仕事をしています．

飯尾　浩平（物理工　材料，平13）　整形外科医になりました．

小沢　和巳（地球工　資源，平14）　元気にやっております．

福島　公之（地球工　資源，平15）　人の親になりました．楽しいです．

石川　慶彦（地球工　資源，平16）　愛媛県伊方発電所で耐震工事を担当しています．

松長　　剛（地球工　資源，平16）　仕事に本格復帰し，以前のように忙しい日々を過ごしています．

佐野　　光（物理工　材料，平16）　お陰様で元気に暮らせております．金属リチウム負極の研究をしております．

中井　陽子（物理工　エネ理工，平16）　卒業生皆様のご活躍をお祈り申し上げます．

耒　　順秋（物理工　材料，平17）　12月に福島に転勤しました．

松本　章史（物理工　材料，平18）　もうすぐ第一子が生まれます．

谷口　元一（物理工　材料，平19）　若手中堅として国内外のユーザ訪問や学協会への参画にいそしむ日々です．

高橋　　顕（物理工　材料，平21）　水曜会大会に一度は参加してみたいです．

本村　隼一（地球工　資源，平23）　社会人２年目です．部署内に目標とする先輩がいるので，いつの日か追い越せるよう日々研鑽中です．

犬塚　隆明（地球工　資源，平24）　鹿島建設 技術研究所勤務．

谷口　清二（地球工　資源，平25）　サッポロビール株式会社より内々定を頂きました．2015年度より入社致します．

大西　元太（地球工　資源，平26）　研究に励んでおります．

朝倉　俊弘（工学研究科）　63才になります．あと３年で大学を退職いたします．

直井　　誠（工学研究科）　本年度４月より工学研究科の助教に着任いたしました．よろしくお願い致します．

宇都宮　徹（工学研究科）　本年４月に着任いたしました助教の宇都宮です．よろしくお願いします．

奥　　健夫（元教官）　いつもありがとうございます．彦根の地でマイペースでやっております．

荘司　吉之助（元教官）　90才．元気でインドネシア・マレーシア等の技術調査指導を実施中．

段野　　勝（元教官）　元気にしています．皆様の近況を楽しく拝見しています．

森　　英嗣（元教官）　京大から日大に移り物理学を教えて17年目になりました．時々高校を訪問して科学の楽しさを伝えています．水曜会の益々のご発展をお祈り致します．

山口　正治（元教官）　元気です．まだしばらく春秋京都，夏冬海外で暮したいと思っています．

平 成 26 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）**		
楠 田　　渓	海洋電磁探査法データ処理における仮想領域法の適用性の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
寺 西 慶 裕	フルウェーブを用いた坑井間トモグラフィーによる弾性定数推定法の研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
長 曽 真 弥	水圧破砕法の適用時における固体・流体連成問題の個別要素法シミュレーション研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
水 島 諒 大	格子ボルツマン法を用いたシリカスケール成長に係る流体物理学的シミュレーション研究	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）**		
梅 田 和 紀	格子ボルツマン法を用いた微細孔隙内における希薄流体の流動シミュレーション	東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻
近 藤　　樹	岩手県三陸沖における地質構造解釈と石油ポテンシャル	東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻
澤　　侑乃輔	Molecular Dynamics Simulation of CO_2 and CH_4 Sorption Behavior in Kerogen Nanopores（ケロジェン中のナノポアにおけるCO_2とCH_4の収着現象に関する分子動力学シミュレーション）	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
白 石 勝 也	ボルネオ北西沖油田における異常地質構造の成因	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
日 比 隆太郎	Investigation of Asphaltene-Asphaltene Association in Oil Using Molecular Dynamics Simulation（分子動力学シミュレーションを用いた原油中でのアスファルテン凝固の検討）	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		
山 下 寛 人	花崗岩供試体を用いた液体CO_2フラクチャリング実験	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
矢 野 俊 介	シェール供試体の流体加圧によるフラクチャリング実験	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
西 田 雄 貴	大気中における大理石でのサブクリティカルき裂進展	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
草 薙 和 也	石油増進回収用増粘剤としてのセルロースナノファイバーの粘性特性	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
尾 島 亮 誠	単一フラクチャー内原油掃攻挙動の圧力依存性について	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
計測評価工学分野 **（旧　ジオメカトロニクス分野）**		
大 西 元 太	渦電流探傷に用いられる扁平直方体プローブコイルの基本特性について	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
墨 田 千 里	地震動による山岳トンネルの路盤隆起のメカニズムと対策工	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
平 田　　望	青函トンネルのひずみの長期挙動に関する研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
本 間　　励	レベルセット法を用いた多相構造における相境界の自動検出	京都大学大学院工学研究科（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		
山 東 由 佳	岩盤の破壊・非破壊時における打撃応答特性に関する研究	フジテック㈱
西 田 昂 平	粒状体個別要素法によるアンカー体の支持機構の解明	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
林 直 哉	地植物リモートセンシングによる植生異常と土壌金属濃度との関連性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
文 田 了 介	マルチ環境トレーサー分析による河川水と地下水の交流状態の解明	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
増 田 貴 之	多偏波 SAR データを用いた地表物質の誘電率・透磁率算定法の開発	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
松 田 典 大	花崗岩の浸透率と微視的・巨視的亀裂構造との関連性	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		
安 部 達 彦	マイクロ表面構造を持つナノポーラス Au の抗菌特性評価	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
加 藤 直 樹	ナノポーラス Au 薄膜の電気的特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
友 永 悠 斗	導電性マイエナイト化合物の通電による温度特性	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
宮 澤 直 己	マグネシウムの粒界エネルギーと自由体積の関係：第一原理解析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
資源エネルギープロセス学分野		
小 吹 晃 弘	純チタン板における種々の負荷経路での応力挙動と双晶変形	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
浦 谷 政 翔	マグネシウム合金圧延板における交差効果に関する実験的研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
割 鞘 美 和	バウシンガー効果を考慮した高張力電縫鋼管のロール成形解析	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
濱 野 顕太郎	水溶性高分子ポリマー液滴と高温固体面との衝突現象	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
ミネラルプロセシング分野		
井 上 修 太	下水汚泥のメタン発酵における NaCl の影響に対する研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
櫻 井 研 人	ハイドレート化技術を用いたガス精製における添加物質の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
橋 本 志 帆	底質スラリーの界面化学的固液分離	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
濱 口 祐士朗	微粉砕した硫化鉱物のマイクロバブル浮選	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)**		
岩 城 裕之介	遷移領域の存在する境界面に対する AVO インバージョンの研究	三菱商事石油開発㈱
植 田 隆 太	弾性波を用いた見かけの粘性変化に関する研究	経済産業省
谷 昌 憲	Magnetotelluric 法における地表浅部構造による影響の研究	国際石油開発帝石㈱
寺 西 陽 祐	磁気・重力・比抵抗探査データの同時インバージョンによる地下構造推定法の研究	石油資源開発㈱
堀 江 潤	電磁波散乱を利用した微小球を含む遮熱塗料の輻射熱抑制効果の研究	京都大学大学院情報学研究科

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）**		
岩崎哲士	Molecular Simulation Studies of Liquid-Vapor and Liquid-Liquid Equilibrium Behavior in Petroleum Engineering(石油工学における気液・液液平衡に関する分子シミュレーション)	コスモ石油㈱
小林和弥	Molecular Dynamics Study of Cesium Fixation in Cement (セメントによるセシウム安定化に関する分子動力学シミュレーション)	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
滋井康人	反射法地震探査データに基づく地下物性の推定手法に関する検討	JX日鉱日石開発㈱
柴沼潤	不連続面を含む岩体における孔壁崩壊現象を用いた応力場解析	東京ガス㈱
地殻開発工学分野		
永谷侑也	二酸化炭素と水，油による花崗岩の水圧破砕実験とその破壊メカニズムの検討	住友金属鉱山㈱
湯浅友輝	数値シミュレーションによる発破低周波音低減方法の検討に関する研究	（公財）鉄道総合技術研究所
BENNOUR ZIAD MOH. RAMADAN	Acoustic Emissions Monitoring of Hydraulic Fracturing Experiments of Shale Cores	京都大学大学院工学研究科（博士課程進学）
計測評価工学分野 **（旧　ジオメカトロニクス分野）**		
北村希	軟岩地山におけるロックボルトの効果に関する基礎的研究	西日本旅客鉄道㈱
池永幸司	地形の影響を考慮した山岳トンネルの地震時安定性に関する研究	石油資源開発㈱
関口聡	トンネルの早期閉合効果に関する基礎的研究	㈱ビービット
福本慎吾	複素キャパシタンスCTを用いた混相状態の可視化に関する研究	日本電産㈱
地殻環境工学講座		
犬塚隆明	打撃時の岩盤挙動に着目した岩盤の力学特性の評価に関する研究	鹿島建設㈱
芝雄正	不連続面分布に基づく岩盤透水性評価による岩盤構造物の情報化設計・施工に関する研究	㈱ソーシャルリクルーティング
古川龍也	DEMを用いたリニアメントの高精度抽出と断裂系解析への応用	みずほフィナンシャルグループ
吉野陽	日本の金属鉱床域品位の統計的特徴と分布形態のモデリング	テンプスタッフテクノロジー㈱
資源エネルギーシステム学分野		
鈴木拓馬	Characterization of pore structures and cracks by hydraulic fracturing in shales（頁岩中の間隙構造および水圧破砕によって進展した亀裂の特徴）	富士ゼロックス㈱
羽田慎之介	Molecular dynamics simulation of dislocation nucleation from Co grain boundaries（Co粒界からの転位生成の分子動力学シミュレーション）	国土交通省
林誠	Effects of Zn and Ca on stretch formability of Mg-Zn-Ca alloy: A first principle study（Mg-Zn-Ca合金の成形性に及ぼす亜鉛とカルシウムの影響：第一原理解析）	JX日鉱日石エネルギー㈱
村尾梢	Collectorless microbubble flotation of metal sulfides using sodium hydrosulfite（ハイドロサルファイトナトリウムを用いた金属硫化物に対するコレクターレス・マイクロバブル浮選）	経済産業省
森口明利	Fabrication of CNT/Ni-species nanocomposites and evaluation of their capacitive and catalytic properties（CNT/Ni種ナノコンポジットの創製とキャパシタおよび触媒特性評価）	セーレン㈱

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		
加 藤 良 承	Three-Dimensional Numerical Simulation about Heat Transfer and Flow Characteristics of a Circular Water Jet Impinging on a Moving Surface（移動平板へ衝突する棒状水噴流の熱伝達特性および流動特性に関する3次元数値解析）	三菱自動車工業㈱
田 中 悠 貴	Cross effect in a rolled magnesium alloy sheet（マグネシウム合金圧延板における交差効果）	㈱島津製作所
長 尾 洋 孝	Work-Hardening Behavior and Deformation Twinning under Various Loading Paths in a Commercial Pure Titanium Sheet（純チタン板における種々の負荷経路での加工硬化挙動と双晶活動）	トヨタ自動車㈱
松 井 洋 介	Three-dimensional finite element analysis of deformation behavior of ERW pipes in roll forming（3次元有限要素解析による電縫鋼管のロール成形時の変形挙動解析）	多田電機㈱
渡 辺 彰 平	Experimental Study on Hydrodynamics of Droplets of Aqueous Polymer Solution Impinging on a Hot Solid（水溶性高分子ポリマー液滴と高温固体面との衝突変形挙動に関する実験的研究）	関西電力㈱
ミネラルプロセシング分野		
大 瀧 大 地	Production of Ultra Fine Particles by Pulse-Jet Drying System Using Dimethylamine Borane（パルスジェット乾燥法によるジメチルアミンボランを用いた超微粒子の製造）	新日鐵住金㈱
保 賀 貴 之	The effect of heat and alkali treatment on methane fermentation of sewage sludge（下水汚泥のメタン発酵における熱・アルカリ処理の効果）	中部ガス㈱
明 神 彰 仁	Studies on replacement of methane in gas hydrates by using pressurized carbon dioxide （二酸化炭素によるメタンハイドレート中のメタンの置換）	キャノン IT ソリューションズ㈱
権 赫 浚	Microstructure and Mechanical Properties of Alternately-Compressed AZ31 Mg Alloy（複合圧縮されたAZ31合金の微視組織と機械的性質）	Samsung Techwin Co., Ltd., Republic of Korea

博士後期課程修了者

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）**		
岡 本 京 祐	地震波散乱現象を用いた地域応力場変化の本質的推定法の研究	公益財団法人鉄道総合技術研究所
地質工学分野 **（現 環境資源システム工学分野）**		
Puttiwongrak Avirut	Geomechanical Studies on Fluid Flow Behaviour Influencing Rock Deformation Mechanisms of Mudstones and Sandstones（泥岩と砂岩の変形メカニズムに影響をおよぼす流体流動に対する地盤力学的研究）	Interdisciplinary Graduate School of Earth System Science and Andaman Natural Disaster Management (ES-SAND), Prince of Songkhla University (PSU), Phuket Campus
池 田 達 紀	Improvement of surface wave methods for constructing subsurface S-wave velocity structures（表面波探査手法による地下 S 波速度構造推定の高精度化）	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

氏　　名	研　究　論　文　題　目	就　職　先
計測評価工学分野 **（旧　ジオメカトロニクス分野）**		
保　田　尚　俊	山岳トンネルの地震被害メカニズムに関する研究	京都大学工学研究科 助教

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
応用地球物理学分野 **（旧　ジオフィジクス分野）**				
岡　本　京　祐	地震波散乱現象を用いた地域応力場変化の本質的推定法の研究	三ケ田　　均	2014年3月24日	
地質工学分野 **（現　環境資源システム工学分野）**				
Puttiwongrak Avirut	Geomechanical Studies on Fluid Flow Behaviour Influencing Rock Deformation Mechanisms of Mudstones and Sandstones（泥岩と砂岩の変形メカニズムに影響をおよぼす流体流動に対する地盤力学的研究）	松　岡　俊　文	平成25年9月24日	
池　田　達　紀	Improvement of surface wave methods for constructing subsurface S-wave velocity structures（表面波探査手法による地下S波速度構造推定の高精度化）	松　岡　俊　文	平成26年3月24日	
計測評価工学分野 **（旧　ジオメカトロニクス分野）**				
保　田　尚　俊	山岳トンネルの地震被害メカニズムに関する研究	朝　倉　俊　弘	平成26年3月24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
計測評価工学分野 **（旧　ジオメカトロニクス分野）**				
嶋　本　敬　介	山岳トンネルの路盤隆起現象およびその対策工に関する研究	朝　倉　俊　弘	平成26年3月24日	

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		
岡 田 誠 也	X線自由電子レーザーによる GeSbTe 系光相転移物質のナノドット材料のピコ秒構造変化の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
勝 野 友 之	Ni ナノワイヤ不織布を用いた Li イオン蓄電池 Si 負極の合成の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
杉 村 幸 暉	Mg-Li 混合蓄電池のシェブレル型正極と金属負極の電池特性の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
田 窪 舜	シェブレル型正極へのカチオン挿入脱離時の Mo と S の酸化状態の硬 X 線光電子分光解析の研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
冨 岡 亮 輔	高配向 Ni ナノワイヤシートの合成の研究	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		
北 山 真 也	混合伝導性電極材料 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ の酸素、水蒸気透過特性の評価	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
小 嶋 和 也	高伝導性パイロクロア型固体電解質の探索	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
宗 安 慧	リンサイトを部分置換したランタンリン酸塩の合成プロセスの検討	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
山 田 裕 貴	平滑電析に向けた溶融塩中におけるチタンの析出機構解明	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)**		
横 井 健	イオン結晶の破壊発光	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
辻 拓 哉	アルカリハライドのカラーセンター	㈱リクルートキャリア
竹 山 隼 人	合金の構造と格子系のエネルギー	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
深 田 航 平	「構造積分」に基づく自由エネルギー計算	東京大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻(修士課程進学)
マイクロ材料学分野 **(現 ナノ構造学分野)**		
伊 藤 光 祐	6022アルミ合金のベークハード特性に及ぼす空孔-溶質クラスタの影響	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
魚 谷 和 馬	陽電子寿命法による改良 9Cr-1Mo 鋼溶接継手のクリープ損傷評価	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科(博士前期課程進学)
新 貝 康 晴	Ag-In 系合金の内部酸化に伴う相変態誘起空孔の形成	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
中 元 宏	硫化物/$ZnSnP_2$ ヘテロ接合におけるバンドオフセットの評価	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
溝 端 圭 介	フェリックリーチングを利用した半導体基板エッチングに関する研究	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
吉 田 雅 哉	Fe-36Ni 合金のインバー特性に及ぼす引抜加工と焼鈍の影響	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)

氏　　名	研　究　論　文　題　目	就　職　先
先端材料物性学分野		
伊　藤　徳　地	Zn 接点に見られる長大コンダクタンスプラトーの研究	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
田　中　浩　登	実用 Mg-LPSO 合金の STM 観察	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
松　井　洋一郎	Ni(111)表面への APG による炭素蒸着に伴って形成される構造の STM 観察	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
若　杉　晋　作	HCP 金属の Jump to contact の MD シミュレーション	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		
岡　田　隆　宏	カルコパイライト型遷移金属化合物の電子状態	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
岸　本　哲　弥	機械学習に基づいた AB 化合物の凝集エネルギー予測モデル構築	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
道　下　勝　太	Cu_2O 薄膜の電気的・光学的特性の評価	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
森　朝　崇　文	LISICON 類縁酸化物の合成とLiイオン伝導度の組成依存性	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
KIM MINWOOK	第一原理計算に基づいた 3d 遷移金属のニューラルネットワークポテンシャルの開発	未定
結晶物性工学分野		
近　土　雄一郎	$MoSi_2/Mo_5Si_3$ 二相共晶合金一方向凝固材の破壊挙動に及ぼす第三元素添加の影響	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
鈴　木　寛　太	Fe-Zn 系Γ相多結晶の環境脆化	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
中　原　基　希	α-SiC 単結晶マイクロピラーの圧縮変形	㈱LIXIL
中　山　啓　太	Mg-Zn-Y 系 LPSO 相一方向凝固材の圧縮変形	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
武　田　秀太郎	Fe_2Nb ラーベス相金属間化合物の塑性変形挙動	京都大学大学院思修館（修士課程進学）
構造物性学分野		
古　渕　義　史	低炭素ベイナイト鋼のシャルピー衝撃特性におよぼす微視組織の影響	京都大学経営管理大学院　経営管理教育部（修士課程進学）
小　森　俊　輝	冷間加工された Fe-Ni-Al-C 合金の特異な変形挙動」	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
橋　本　真　幸	不純物濃度の異なる超微細粒工業用純チタンの変形挙動	京都大学大学院エネルギー科学研究科（修士課程進学）
前　泉　匡　宏	Fe-3Mn-0.1C の熱処理に伴う組織変化と力学特性	㈱三井住友銀行
渡　邉　郁　人	CoCrCuFeNi High Entropy Alloy の再結晶挙動	福西鋳物㈱
先端材料機能学分野		
市　川　　龍	炭素鋼の凝固中・後に起こるδ/γ変態に及ぼす応力および試料サイズの影響	千住金属工業㈱
内　田　辰　徳	固液共存体の変形における固相粒子の再配列を考慮したマクロモデルの検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
上　部　伊　織	X 線イメージングと組み合わせた蛍光 X 線分析による固液溶質分配その場測定の検討	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）
一二三　翔　貴	X 線小角散乱法を用いた LPSO 相の面内構造解析	京都大学大学院工学研究科（修士課程進学）

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
磁性物理学分野		
上 田 俊 作	遍歴電子磁性体 Fe_3W_3C 及びその置換体の合成と磁性探索	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
宇 治 克 俊	遍歴電子磁性体$(Cr_{1-x}Mn_x)_2GeC$ の磁気体積効果	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
梶 原 崇 至	η カーバイド型窒化物 $Fe_{3-x}Ge_xMo_3N$ のメスバウア分光による微視的磁性研究	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
斉 藤 弘 樹	強相関ナローギャップ半導体 $FeSb_2$ の熱電効果	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
薮 田 充 洋	Rh-La 置換 M 型 Sr フェライトの磁性	三菱自動車工業㈱
材質制御学分野		
今 岡 勇 仁	メソポーラスシリコン電極の電気二重層キャパシタ特性	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
國 府 翔	粗銅のアノード溶解におよぼす不純物元素の影響	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
鈴 木 湧 也	シリコンの陽極酸化における配列微細溝の形成	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
中 村 佳	グライム類を用いた室温アルミニウム電析浴	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 木 裕 仁	Cu 表面への二官能性ホスホン酸 SAM 形成および COP との接合	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
大 森 康 平	AFM 用音叉型水晶振動子センサ高感度化のための軽量化シリコンプローブ作製	東京大学大学院マテリアル工学研究科(修士課程進学)
黒 飛 昇	酸化膜被覆Si基板上に固定化したグラフェンの VUV 光酸化	京都大学大学院工学研究科(修士課程進学)
三 木 成 人	光活性化シクロオレフィンポリマーへの Ni 無電解めっきと界面構造解析	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
エネルギー社会工学分野		
福 原 成 浩	Al 添加 ZnO に Cu ナノワイヤーを塗布した透明電極	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
光 斎 翔 貴	セリアと酸化銅のメカニカルアロイング	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
西 田 鷹 之	メカニカルミリングが BiOCl の光触媒反応に及ぼす影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
材料プロセス科学分野		
高 橋 歩	TiO_2 分散 Al めっき皮膜の作製およびその光触媒能評価	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
山 上 慶	Au 含有アノードスライムの湿式塩化処理	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
鷲 田 一 博	ナノインプリントを利用した三次元微細周期構造体の作製	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
渡 辺 勇一郎	ジンケート浴からの Zn 電析における有機添加剤の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
プロセス熱化学分野		
入 江 脩 平	包接化合物 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 固相中への塩素置換	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
桜 井 拓 弥	固体電解質を利用した高温 CO_2 電解に対する H_2 添加の影響	京都大学大学院エネルギー科学研究科(修士課程進学)
三 輪 紘 平	固体 CaO 有効利用に向けた $CaO\text{-}SiO_2\text{-}P_2O_5\text{-}Fe_xO$ 系脱リンスラグの熱化学	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
材料設計工学分野		
徳田一弥	X線自由電子レーザーによる GeSbTe 系光相転移物質の光励起高速格子変形の研究	住友電気工業㈱
白井善晶	マグネシウム蓄電池用正極材料の開発とそれに着想を得た二塩蓄電池への応用	住友電気工業㈱
表面処理工学分野		
足立善信	ランタンポリリン酸塩へのドーパント探索及び水和・プロトン伝導特性	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
岸本章宏	チタンの新製錬プロセスの確立に向けた Bi-Ti 合金からのチタンの電解精製	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
中塚　滋	リン化法を用いた太陽電池材料 $ZnSnP_2$ 薄膜の作製	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
プロセス設計学分野（現　物質情報工学分野）		
宮本晃良	合金の構造と電子系のエントロピー	トヨタ自動車㈱
大平健悟	焦電結晶の動的帯電・放電	ホンダ技研工業㈱
大西庸礼	X 線反射率測定装置の小型化	㈱神戸製鋼所
田中亮平	合金の Potential Energy Surface	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
マイクロ材料学分野（現　ナノ構造学分野）		
小林亮平	陽電子寿命法を用いた極低炭素鋼の転位密度定量化と機械的特性評価	㈱UACJ
中野滋康	陽電子消滅法を用いた 9Cr-1Mo 鋼のクリープ寿命予測	新日鐵住金㈱
先端材料物性学分野		
青山将大	Au 単原子接点の高周波伝導特性	THK㈱
伊藤充宏	対向型 2 探針走査型トンネル顕微鏡を用いたナノ構造コンダクタンス測定	㈱東陽テクニカ
山口晃寛	STM を用いたシンクロ型 LPSO 構造の高分解能観察	㈱日立製作所
量子材料学分野		
炭谷晃史	γ-Li_3PO_4 型構造酸化物の Li イオン伝導度の組成依存性	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
高橋　亮	第一原理計算の回帰による高精度原子間ポテンシャルの開発	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
塚松祐太	PLD 法による Cu_2O/ZnO 積層膜の作製	富士通㈱
横山智康	第一原理計算による中間バンド型太陽電池の光吸収層の設計	パナソニック㈱
結晶物性工学分野		
井上敦司	Mg-TM-RE 系 LPSO 相単結晶マイクロピラー圧縮試験	ヤンマー㈱
井元雅弘	合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物相の塑性変形	㈱神戸製鋼所
笹井雄太	$MoSi_2$/Mo_5Si_3 一方向凝固共晶合金の力学特性	福田金属箔粉工業㈱
ARORA, Kabir	Effect of mismatch stresses on the deformation characteristics of micro-pillars of Ni-base superalloys	三菱重工業㈱

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
構造物性学分野		
市 川 文 崇	合金電析により作製した Fe-Ni 合金ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態	新日鐵住金㈱
坪 井 瑞 記	低炭素マルテンサイト鋼の低温脆性とマルテンサイト微視組織の関係	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
朴 明 験	海洋資源開発用 Al-Mg-Ga 合金の熱処理に伴う組織と力学特性の変化	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
福 田 祐 子	純マグネシウムの高温圧縮試験にともなう結晶粒微細化	㈱神戸製鋼所
桃 谷 裕 二	低炭素マルテンサイト鋼の水素脆性におよぼすひずみ速度の影響	京都大学大学院工学研究科（博士後期課程進学）
先端材料機能学分野		
堀 内 俊 希	Mg-Y-Zn 合金中に形成された LPSO 組織の放射光による解析	㈱IHI
山 本 崇 善	軟 X 線 GISAS 法の定量化の試み	㈱村田製作所
磁性物理学分野		
安 藤 拓 矢	η-カーバイド型窒化物 Fe_3Mo_3N 置換体の磁性	JFEスチール㈱
井 吉 悠 太	η-carbide 型構造を有する遍歴電子磁性体 $(Fe_{3-x}Co_x)Mo_3N$ のフラストレート効果	ダイキン工業㈱
下 田 愛 子	M 型 Sr フェライト単結晶の育成と物性	㈱大阪チタニウムテクノロジーズ
山 田 広 信	磁性絶縁体における逆スピンゼーベック効果の観測	㈱島津製作所
材質制御学分野		
浅 井 貴 宏	フェロセニルチオール SAM のレドックスに及ぼすアニオン効果	㈱キャリアデザインセンター
岡 崎 享 亮	金属塩含有疎水性イオン液体中の水分	パナソニック㈱
糟 野 貴 史	銅電解精製時における銀の溶解抑制	A.T.カーニー㈱
機能構築学分野		
下 崎 博 貴	光干渉変位計測による液中 AFM の高感度化	ユニプレス㈱
下 阪 健 治	ニトロフェニル基終端化 SAM の形成と光還元微細加工	㈱小松製作所
塚 本 泰 介	銅とシクロオレフィンポリマーの表面活性化接合	三菱重工業㈱
エネルギー社会工学分野		
安 達 謙	BiOCl 光触媒と SmOCl, NdOCl の NO 分解に関する複合効果	JX日鉱金属㈱
西牟田 政 秀	サンドイッチ型 TiO_2(Nb)/Cu/TiO_2(Nb)透明導電膜に関する研究	川崎重工業㈱
佐々木 慎 吾	MgO と CO_2 のメカノケミカル反応	三菱重工業㈱

氏　名	研究論文題目	就職先
材料プロセス科学分野		
伊藤和紀	フローリアクターを用いた化学浴析出法による硫化物半導体薄膜の作製	パロマ
犬童翔太	水溶液プロセスにより作製したGa添加エピタキシャルZnO膜に及ぼす熱処理の影響	三菱自動車工業㈱
遠藤厚志	新規有機溶媒浴を用いたアルミニウム電析	昭和電工㈱
永田拓朗	電析積層膜の熱処理によるZnTe薄膜の作製	三菱マテリアル㈱
森川健二	ナノインプリントと干渉リソグラフィーを利用した三次元周期構造体の作製	三菱伸銅㈱
渡邊健	{110}＜001＞集合組織Feテープ上にCaO安定化ZrO_2を中間層として配置した$YBa_2Cu_3O_7$高温超電導線材の開発	住友電気工業㈱
プロセス熱化学分野		
西村透	固溶体Ca_2SiO_4-$Ca_3P_2O_8$と共存する脱リンスラグの相平衡とP_2O_5活量	三菱マテリアル㈱
山川希人	廃棄物中に含まれるアルカリ金属化合物の高温挙動	関西電力㈱

博士後期課程修了者

氏　名	研究論文題目	就職先
材料設計工学分野		
塩見昌平	Silicate Glass Coating on Copper Nanoparticles and Its Further Application to a Transparent Corrosion Resistant Film for Magnesium（銅ナノ粒子のシリカガラス被覆とマグネシウム合金用耐酸化被膜への応用）	京都市産業技術研究所
表面処理工学分野		
林彰平	（単位認定退学）	地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所
平岩千尋	（単位認定退学）	住友電気工業㈱（社会人ドクター）
マイクロ材料学分野 **（現　ナノ構造学分野）**		
中間一夫	Fe-Ni系インバー合金の高強度化に関する研究	山陽特殊製鋼㈱
構造物性学分野		
Sunisa Khamsuk	Changes in Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys Heavily Deformed by Torsion	Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University
機能構築学分野		
HERRERA, Marvin Ustaris	Photochemical Grafting of Methyl and Ferrocenyl Groups on Si(111) Surface（Si(111)面へのメチル基およびフェロセニル基分子の光化学的固定化）	フィリピン大学

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
量子エネルギープロセス分野		
Macaraig Lea Cristina De Jesus（ﾏｶﾗｲｸﾞ ﾚｱ ｸﾘｽﾃｨﾅ ﾃﾞ ﾍｽｽ）	Studies on Surface Modified Metal Oxides Nanofibers and Thin-Films for Solar Energy Conversion and Storage（太陽エネルギー変換及び貯蔵用表面修飾金属酸化物ナノファイバー及び薄膜に関する研究）	Ateneo de Manila University
Lee Jae-hyeong（李 在 衡）	Studies on Coating Process for Organic/Inorganic Thin-Films for Photovoltaics,（光電変換用有機/無機薄膜塗布プロセスに関する研究）	熊本大学
Ruankham Pipat（ルアンカム ピパット）	Studies on Morphological Effects and Surface Modification of Nanostructured Zinc Oxide for Hybrid Organic/Inorganic Photovoltaics,（複合有機／無機光電変換用酸化亜鉛ナノ構造体の形状効果及び表面修飾に関する研究）	京都大学

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
材料設計工学分野				
塩 見 昌 平	Silicate Glass Coating on Copper Nanoparticles and Its Further Application to a Transparent Corrosion Resistant Film for Magnesium（銅ナノ粒子のシリカガラス被覆とマグネシウム合金用耐酸化被膜への応用）	松 原 英一郎	平成26年3月24日	
マイクロ材料学分野（現 ナノ構造学分野）				
中 間 一 夫	Fe-Ni系インバー合金の高強度化に関する研究	白 井 泰 治	平成26年3月24日	山陽特殊製鋼㈱
構造物性学分野				
Sunisa Khamsuk	Changes in Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys Heavily Deformed by Torsion (ねじり変形により強加工されたアルミニウム合金の組織および機械的性質の変化)	辻 伸 泰	平成25年9月25日	
機能構築学分野				
HERRERA, Marvin Ustaris	Photochemical Grafting of Methyl and Ferrocenyl Groups on Si(111) Surface (Si(111)面へのメチル基およびフェロセニル基分子の光化学的固定化)	杉 村 博 之	平成25年9月24日	
量子エネルギープロセス分野				
Macaraig Lea Cristina De Jesus（ﾏｶﾗｲｸﾞ ﾚｱ ｸﾘｽﾃｨﾅ ﾃﾞ ﾍｽｽ）	Studies on Surface Modified Metal Oxides Nanofibers and Thin-Films for Solar Energy Conversion and Storage（太陽エネルギー変換及び貯蔵用表面修飾金属酸化物ナノファイバー及び薄膜に関する研究）	佐 川 尚	平成25年9月24日	
Lee Jae-hyeong（李 在 衡）	Studies on Coating Process for Organic/Inorganic Thin-Films for Photovoltaics,（光電変換用有機/無機薄膜塗布プロセスに関する研究）	佐 川 尚	平成26年3月24日	
Ruankham Pipat（ルアンカム ピパット）	Studies on Morphological Effects and Surface Modification of Nanostructured Zinc Oxide for Hybrid Organic/Inorganic Photovoltaics,（複合有機／無機光電変換用酸化亜鉛ナノ構造体の形状効果及び表面修飾に関する研究）	佐 川 尚	平成26年3月24日	

会　則

改訂（2013年６月15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委員長を補佐し，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25年６月15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，金属加工学科，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 2014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
				エネルギー応用基礎学分野
大学院	工学研究科	社会基礎工学専攻		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
		エネルギー応用科学専攻		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
				エネルギー応用基礎学分野
		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

（2014年７月14日改正）

1．正会員は，年間3,000円の会費を納入する．

2．上記細則１．は平成27年度から適用し，平成26年度の会費は，2,000円とする．

3．学生会員は，学部在学中に5,000円の会費を納入する．

4．上記細則３．は平成24年度入学生から適用し，平成23年度以前入学生の学生会員は，無料とする．

5．１回生在学時に水曜会関連同窓会（物理工学科同好会および水曜会京土会）の会費を納入した学生会員は，会費を既納したものとする．

水曜会誌投稿規定（平成25年10月31日改訂）

1．投稿要領

（1）投稿原稿の著者（連名の場合は１名以上）は水曜会会員でなければならない．ただし，水曜会誌編集委員会（以下編集委員会という）で認めた場合はこの限りではない．

（2）投稿原稿は論文，報告，総説，講座，資料，会員消息などとし，分類指定がない場合には編集委員会が判定する．

（3）投稿原稿の分類はつぎの基準にしたがうものとする．

a．**論文**　他の刊行物の未発表のもので，独創性をもつ著者の基礎研究または応用研究の成果，技術の開発改良などを内容とするもの．

b．**報告**　現場の操業報告などに類するもので，学術的に価値があると認められるもの．

c．**総説**　特定の問題について普遍的に広い視野から解説し，その推移を知るうえに役立つもの．

d．**講座**　特定の問題について掘り下げて解説し，会員の啓蒙，再教育に役立つもの．

e．**談話室**　会員の近況や展望など，会員の意見・情報交換に役立つもの．

f．**資料**　学問的あるいは技術的に価値のある内容を含み，会員の参考資料として役立つもの．

（4）論文，報告には英文表題のほかに100字前後の英文概要を添付されたい．

（5）原稿の長さは必要な図・表を含めて次表に示すとおりとし，これを超える場合は必要経費を負担されたい．但し依頼原稿についてはその限りではない．なお，会誌１頁は図表のないときには2,400字（25字×48行×2列）であり，表題および英文概要は刷上り1/4頁～1/2頁を要することを考慮されたい．

分　類	制限ページ数	
論　　文	会誌刷上り	６頁以内
報　　告	会誌刷上り	６頁以内
総　　説	会誌刷上り	10頁以内
講　　座	会誌刷上り	10頁以内
談　話　室	会誌刷上り	４頁以内
資　　料	会誌刷上り	４頁以内
各　種　記　事	会誌刷上り	４頁以内

（6）投稿に際しては本会規定の原稿用紙を使用し，原稿整理カードを添付されたい．

（7）原稿の送付先はつぎのとおりとする．

i）水曜会ホームページからの原稿の投稿
（http://www.suiyokwai.jp/）

ii）郵送による原稿の投稿（下記）
〒606-8501　京都市左京区吉田本町
京都大学工学部物理系校舎内
京都大学工学部水曜会誌編集委員会宛

（8）原稿は水曜会誌編集委員会が受理した日をもって受理日とする．

（9）投稿原稿に対し，編集委員会は査読を行って掲載の可否を決定する．また，査読結果に基づき集委員会は投稿原稿に対して問合わせ，または内容の修正を求めることがある．

（10）編集委員会は，用語ならびに体裁統一のため編集係によって文意を変えない程度に投稿原稿の字句の修正をすることがある．

（11）初校・第二校は著者にて行い，第三校以降は編集委員が行う．

（12）別刷については，著者には50部が贈呈される．50部を超える場合は実費を負担されたい．

2．原稿の書き方

（1）章・節などの区分はポイント・システムによる．すなわち，章に相当する１・緒言などは中央に２行分をとり，節に相当する１・１実験方法などは左端に書き，つぎの行より本文を書くようにする．また，項や目に相当する（1）試料などは左端に書き，２字分あけて本文をつづける．A4判を縦に用い，横書きで上下左右に十分な余白を取り（余白にページ番号を記入），１ページあたり25行程度の行間隔とする．

（2）図面は鮮明なものであること．刷上り図面の大きさは横幅でもって指定するものとするが，横は１段（65mm以内）または２段通し（140mm以内）のいずれかとなることを考慮されたい．原図は刷上り図面の少なくとも２倍に書かれたい．この際図面の縮尺を考慮して作図し，とくに図の文字の大きさについては十分に注意を払われたい．また，原図の左下隅に著者名，論文名，図番号などを必ず明記されたい．図面の画像データについては600dpi程度の解像度とする．

（3）単位は国際単位系（SI 単位系）によることが望ましい．

（4）参考のため文献を記す場合には本文の肩に1），2）などを付し，論文末尾に「1）著者，誌名，巻数，［号数］，頁数，（年度:西暦）．」の形式で書き加えること．

例：

1）大塚一雄，宮城　宏：日鉱誌，**87**,[100], 521-525, (1971).

2）M.R. TayloL R. S. Fidler and R. W Smith: Metallurgical Trans., AIME., **2**, [7], 1793-1798, (1971).

以上

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６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25年５月24日	久我　正芳	昭16（3）
平成25年６月10日	石部　　浩	昭33・冶
平成25年６月24日	川名　昌志	昭26・冶
平成25年11月26日	岡本　岩雄	昭16（12）
平成25年12月28日	眞嶋　　宏	特別名誉会員 昭26・鉱
平成25年７月26日	森定　祝雄	昭36・冶
平成25年５月24日	藤田　良武	昭31・冶
平成25年11月７日	小林　　進	昭21・鉱
平成25年８月８日	今田　堅治	昭37・鉱
平成25年６月３日	田桐　浩一	昭30・冶
平成26年３月12日	山下　博通	昭34・鉱
平成25年９月	太田　豊彦	昭20・冶
平成24年11月26日	田中　信男	昭21・鉱
平成26年２月18日	畑中　達夫	昭22・鉱
平成26年１月13日	田辺　精三	昭22・冶
平成26年１月28日	熊谷　英男	昭24・鉱
平成26年１月23日	神保健二郎	昭24・鉱
平成25年	小川　辰也	昭25・冶
平成25年11月４日	津島　利彦	昭25・冶
平成25年10月３日	木下　幸三	昭26・冶
平成23年頃	藤井　貞雄	昭26・冶
平成25年	森田　雄次	昭28・冶旧制
平成25年10月26日	岩鶴　　勇	昭29・冶新制
平成25年７月30日	山上　昭吾	昭30・鉱
平成26年１月	下村　建一	昭30・冶
平成26年１月６日	辻本　得藏	昭30・冶
平成25年12月	土川　　晃	昭31・冶
平成25年９月14日	小林　　晃	昭33・冶
平成25年９月20日	西村　　孝	昭38・冶
平成19年９月	三浦　義明	昭40・資源
平成25年10月11日	長谷川雄健	昭42・金
平成26年３月２日	福井　　敞	昭43・冶
平成14年３月	鳩野　哲男	昭48・資源
平成26年１月20日	富田　孝司	昭49・金
平成25年10月20日	笹倉　典夫	昭56・資源
平成21年２月	大石　哲也	昭56・金
平成23年５月	西野　直久	昭58・金

教　室　報　告

教員人事

＜旧資源系＞

平成26年１月１日	袴田　昌高	准教授に昇任
平成26年３月31日	奈良　禎太	助教　転出　鳥取大学へ
平成26年３月31日	小林　寛明	助教　転出　㈱鉄道運輸機構へ
平成26年４月１日	直井　　誠	助教に採用
平成26年４月１日	保田　尚俊	助教に採用
平成26年８月31日	山田　泰広	准教授　転出　㈱海洋研究開発機構へ

＜旧金属系＞

平成25年10月１日	深見　一弘	准教授に昇任　エネルギー理工学研究所助教より
平成26年３月31日	寺田　大将	助教　転出　千葉工業大学工学部機械サイエンス学科　准教授へ
平成26年４月１日	宇都宮　徹	助教に採用
平成26年４月１日	森下　浩平	助教に採用
平成26年４月１日	池之上卓己	助教に採用
平成26年８月１日	宇田　哲也	教授に昇任
平成26年10月１日	柴田　暁伸	准教授に昇任

水曜会誌の原稿募集について

水曜会誌編集委員会

本委員会では，学術研究や技術開発の成果，操業報告，特定の課題や分野の解説・啓蒙・普及など，会員の皆様が関与されている様々な領域や分野についての研究・業務に関する原稿，あるいは皆様の近況，意見，展望など幅広い原稿を募集しております．

投稿原稿は，論文，報告，総説，講座，談話室，資料，各種記事（会員消息，会員の声，会員通信欄など）に分類されております．投稿方法につきましては投稿規定をご参照ください．

(1) 論文：他の刊行物に未発表のもので，独創性をもつ著者の基礎研究または応用研究の成果，技術の開発改良などを内容とするものを対象としております．

(2) 報告：現場の操業報告などに類するもので，学術的に価値があると認められるものを対象としております．

(3) 総説：特定の問題について普遍的に広い視野から解説し，その推移を知るうえに役立つものを対象としております．

(4) 講座：特定の問題について掘り下げて解説し，会員の啓蒙，再教育に役立つものを対象としております．

(5) 資料：学問的あるいは技術的に価値のある内容を含み，会員の参考資料として役立つものを対象としております．

(6) 談話室：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す．次のようなものを対象にしております．

○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
○新教員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

(7) 会員の声：会員の皆様の幅広い意見・提言を募集する「会員の声」を設けております．

(8) 会員通信欄：水曜会大会返信葉書の通信欄を始め様々な形で寄せられておりますお便りを掲載致しております．

(9) その他：(6)～(8)の何れかに区分させて頂くことになると思いますが，“同窓会誌”的な肩の凝らない気楽な記事（…の思い出，…の頃，等々）についても，“学会誌”としての体裁維持も念頭におきながら，積極的に掲載したいと存じます．

また，このほかに取り上げるべき企画や記事などご提案がございましたら編集委員会までお知らせ下さい．

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．

なお，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投稿の開始などを行なっています．今後ともどうぞ宜しくお願い申し上げます．

平 成 26 年 度 水 曜 会 誌 編 集 委 員

委員長　平藤哲司
幹　事　長谷川将克（会誌）　後藤忠徳（広告）
委　員　杉村博之　宇田哲也　塚田和彦
学外委員　佐藤光司　小山和也　新田耕司
八木俊介　赤井崇嗣　湯浅元仁

平成26年10月25日　印刷　平成26年10月31日　発行
編集兼発行者　松原英一郎
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
京都大学工学部物理系校舎内
電話（075）753-5930（火･金曜日）
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 2014

CODEN : SUIYAA
Vol. XXIV, No. 7

Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL ASSOCIATION
KYOTO

CONTENTS

Memorial Lecture in the Annual Meeting of Suiyokwai

Sustainable Development and Corporate Social Responsibility on Mining and Metals Sectors ····· Michiharu YAMAMOTO ····· 805

Recent Trend of Metal Resources Production and Development ····· Nobuyuki MASUDA ····· 816

Forum

Can We Understand Human Minds by Hand-drawing Test ? ····· Toru FUJIWARA ····· 823

A Young Researcher Flies High ····· Shunsuke YAGI ····· 827

Acoustic Emission Monitoring in South African Deep Gold Mines. ····· Makoto NAOI ····· 830

Seismic Response of Mountain Tunnel Based on Elastodynamics ····· Naotoshi YASUDA ····· 835

Electrodeposition Using Porous Electrodes: Reliablity in the Utilization of High Specific Surface ····· Kazuhiro FUKAMI ····· 838

Potential Dependent Structures of Electrode-Aqueous Electrolyte Interfaces ····· Toru UTSUNOMIYA ····· 844

Shaping of Single-crystal Semiconductors by Hot-pressing at Temperature Just Below the Melting Points and Their Optical Applications ····· Kohei MORISHITA ····· 848

Tri-axial Crystal Orientation by Strong Magnetic Fields ····· Shigeru HORII ····· 853

Formation of Semiconductor Thin Films and Fabrication of Optoelectronic Devices by Ultrasonic Spray-assisted Mist Deposition Method ····· Takumi IKENOUE ····· 859

Current Studies in Laboratories ····· 865

Suiyokwai Information ····· 890

Letter to Editor ····· 909

Regulations ····· 921

Kyoto University

Japan