原子クラスターが切り開く 金属の未知の特性
 Ni 基メタ磁性形状記憶合金の磁気的性質
 冷間多軸鍛造マグネシウム合金の組織と特性
 鉄鋼の粒界破壊におけるマルチスケール解析
 講義ノート 鉄鋼の相変態Ⅲ ~パーライトとベイナイトの成長に及ぼす合金元素の効果~
 春期講演大会プログラム(別冊付録)





〒130-0026 東京都墨田区両国4-30-8 両国Y・Aビル6F LightStone[®] TEL:03-5600-7201 FAX:03-5600-6671 Email: sales@lightstone.co.jp(営業担当) http://www.lightstone.co.jp/

OriginLabおよびOriginはOriginLab社の登録商標です。その他の商標または登録商標は各社の商標または登録商標です。

株式会社ライトストーン

Materia Japan

http://www.jim.or.jp/journal/m/

3

2015 Vol.54 No.3

◎ 会告原稿締切: <u>毎月1日</u>

翌月号(1日発行)掲載です.

• 支部行事: <u>shibu@jim.or.jp</u>

Ŷ

- •本会記事:stevent@jim.or.jp
- •揭示板:materia@jim.or.jp

解説 原子クラスターが切り開く金属の未知の特性とその応用 高橋啓介 大貫惣明 …… 91 理論と実験で解説する原子クラスターの基礎から未知の特性,さらに工学的応用までを紹介.

講義ノート	鉄鋼の相変態	Ш	―パーライトとベイナイトの成長に及ぼす合金元素の効果―	
	榎本正人			8

パラパーライト,定常パーライト,発散パーライトの生成メカニズムとベイナイトの不完全変態のメカニズムの 解説.

_		-
	会誌・欧文誌3号目次	2
	次号予告	ł
	材料系学協会情報コーナー134	ŀ
	行事カレンダー135	;

付録 2015年春期講演大会プログラム

別冊

会誌・欧文誌の投稿規定・投稿の手引・執筆要領、入会申込書、刊行案内はホームページを参照下さい. http://jim.or.jp/

表紙デザイン:北野 玲 複写をご希望の方へ 本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複 写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、 当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的複写に関する権利を再委託している団体) と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。) 権利委託先 一般社団法人学術著作権協会 〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F FAX 03-3475-5619 E-mail:info@jaacc.jp http://www.jaacc.jp/ 複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。



原子クラスターが切り開く

金属の未知の特性とその応用

1. はじめに

原子クラスターは原子数が数個から数十個からなる原子の 集合体である.原子クラスターの物性は原子の数及び構造に 依存し,そのためバルクともナノ粒子とも異なった物性を持 っている.例えば元来バルクの鉄は水素と結合することは特 殊な環境下を除いては起こりえないが,数個からなる鉄クラ スターは水素と結合することが起こりえる.このように原子 クラスターはバルクやナノ粒子とは異なる物性を持ってお り,特に触媒,磁性,エネルギー貯蔵などにおいて活躍が期 待される.しかしながら原子クラスターに対する研究は欧米 を中心に活発化しており,日本ではあまり知られていないの が現実である.

数個から数十個からなる原子の集合体である原子クラスタ ーを現存の実験手法だけで研究するのは困難なため,理論計 算と実験の両方からアプローチする必要がある分野である. 本稿では,密度汎関数理論を用い,様々な金属原子クラスタ ーの特性(磁性,反応性,エネルギー貯蔵,融点,光学特性) の紹介,更に理論計算を用いたクラスターの構造決定方法を 紹介する.また,実験によるクラスターの作成と解析方法お よび結果,計算結果との整合性などを紹介する.理論及び実 験の両方から原子クラスターを理解することにより,私たち の知っている金属とは全く異なった材料の開発を可能にする ことができ,それは金属の新しい未来の指針となることを期 待する.

2. 原子クラスターの定義

クラスターの定義を辞書で調べると、"集合体"と定義さ

髙橋啓介* 大貫惣明**

れている. つまり原子クラスターとは原子の集合体のことを 意味している. しかしながら,"原子の集合体"といっても かなりあいまいな定義になってしまう. 例えば酸素などの分 子やナノ粒子も原子の集合体と定義することができるため, 原子クラスターの定義をより厳密にしなければならない. で は最初に,原子クラスターと分子はどう異なるのかを**表**1に まとめてみた.表1に示すように原子クラスターは分子と 比べて多様な状態を持つことがわかる. また多数の原子クラ スターは非常に高い反応性を持っており,真空または不活性 環境で存在することが安定させる条件となる. 更に異性体の 数も多く,原子数が増えるにつれて異性体の数も急激に増え ていく. 構成する原子数も物質も多様なため,結合状態も多 様である. 例えば $C_{20}O_{10}$ のような想像もしないようなもの も原子クラスターでは起こり得る. 言い換えれば,分子は原 子クラスターに含まれると言える.

原子クラスターとナノ粒子の違いを定義するのは実は難し い.図1はバルクの物性がサイズが小さくなるにつれてどの ように変化していくかをグラフにしたものである.わかりや すい例として金を例に取る.バルクの金は図1に示したよ うに面心立方格子構造を持っている.このバルクの金のサイ

表1 原子クラスターと分子の違い.

	原子クラスター	分 子
存在条件	真空又は不活性環境	大気中
異性体	多数	少 数
原子数	多様	固定
結合状態	多様	イオン又は共有結合
構成原子	多様	固定

* JSPS 特別研究員·PD, 北海道大学工学院工学研究科(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

** 北海道大学特任教授;工学院工学研究科

Atomic Clusters: Unveiling New Properties of Metal and Applying Them to Modern Engineering Applications; Keisuke Takahashi and Somei Ohnuki (Division of Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo) Keywords: *atomic cluster, density functional theory, global optimization, catalysis, magnetism, hydrogen storage, tailored materials* 2014年10月31日受理[doi:10.2320/materia.54.91]



図1 サイズによるバルクから原子クラスターまでの 物性変化.原子モデルは金.

ズを小さくしていくと図1に示したようにナノ粒子となる.この時,ナノ粒子の物性は原子数に関係なく一定を保つ 傾向にある.しかしながら,ある一定のサイズまで小さくなったとき,ナノ粒子の物性が原子数によって著しく変わる境 界線がある.この境界線以降の物質を原子クラスターと定義 する.この時原子クラスターの物性は原子数,構成物質及び 構造に非常に強く依存するため,原子レベルでの理解が必要 となってくる.例えばある原子数7個のクラスターは磁性 を持っているが,原子数8個の時は磁性を持たないなど, 原子数によって物性が変わる.しかしながら,現存の実験手 法だけでは,原子クラスターの物性や構造を特定することが 困難なため,第一原理計算などの理論計算を使っての研究が 非常に重要になる⁽¹⁾⁽²⁾.

このように原子クラスターはバルクやナノ粒子とは全く異 なる物性を持っているため、材料の根本的な概念が覆ること すらありえる.例えば、導電体の金属が絶縁体になったり、 磁性を持たないものが強磁性をもったり、不活性な材料が活 性になったり、不透明なものが透明になったりすることが可 能になってくる.そのため、原子クラスターの原子数、構成 原子、そして構造を制御する実験手法が確立されれば、思い のままの材料を設計し生成することが可能になる.そうする ことで原子クラスターは材料工学の分野において無限の可能 性を導き出してくれる.

3. 構造決定

原子クラスターの構造の決定手法は現在3つ知られてい る.(1)手動で存在しえる構造を予測し密度汎関数理論⁽³⁾⁽⁴⁾で 計算し安定したものを探す.(2)遺伝的アルゴリズム法⁽⁵⁾.(3) ベイシンホッピング法⁽⁶⁾⁽⁷⁾.(1)に関しては多大な労力を要 し,原子クラスターの構造は非対称の構造のものも多く,す べての構造を予測するには限界がある.(2)の遺伝的アルゴリ ズム法は生物学の"遺伝"を元に開発されたものである.(3) のベイシンホッピン法は3つの手法の中で現在最も基底状 態及び多数の準安定構造を予測するのに適した手法である. ベイシンホッピング法は,現在原子クラスターの構造決定に 最も多く用いられている方法であり,原子数が数百からなる 原子クラスターの構造も見つけ出すことが可能となってい る.ベイシンホッピング法の流れを下記に示した.

- 1. ランダムな構造を生成する.
- 2. 密度汎関数理論を用いてその構造を緩和させる. この時 のエネルギーを *E*₀ とする.
- 3. 緩和した構造を下記の2つの方法を用いて壊す.
 (a)シェイク-全原子を同時にランダムに動かす.
 (b)交換-ランダムに選ばれた2つの原子を交換する(特に 元素が2個以上の時).
- 3. で壊した構造を2. と同様に緩和する. この時のエネ ルギーを E₁ とする.
- 5. ここでモンテカルロ法とメトロポリス法を用い、 E_1 と E_0 の評価をする.

(a)もし $E_1 \leq E_0$ であれば E_1 を受け入れる.

(b)もし $E_1 \ge E_0$ であれば、メトロポリス法を用い $e^{-4E/kBT} \ge (=)$ ダムに選ばれた0か1)の時 E_1 を受 け入れる.

いずれの場合も E_1 を受け入れたとき、 E_1 を E_0 と再定 義する.

2から5のステップを繰り返す(ステップが多いほど安定した構造を見つけ出す確立が高くなる).
 こうすることによって、常に安定した構造を自動で確実に見つけ出すことが出来る.

よりわかりやすくするため、ベイシンホッピング法の手順 を図2に示した.それぞれの緩和後の極小の部分が"たらい (ベイシン)"の底のようで、それが次の極小へと跳ねている ように見えるため、ベイシンホッピング法という呼び名がつ けられた.

ベイシンホッピング法と密度汎関数理論を用いて得られた 代表的な原子クラスター(金(7),プラチナ(7),ルテニウム(7), 鉄⁽⁸⁾)の構造を図3に示した.金クラスターはその高い反応 性により触媒効果が期待されている原子クラスターである. 基底状態の金の構造は特殊なもので2次元状態で三角形の 形に向かって成長していくことがわかる. プラチナクラスタ ーも金クラスターと同様に2次元状態の構造を持っている が、原子数が4個と9個の時は正方形になり、原子数が6 個の時は三角形と不規則に成長することがわかる. さらに興 味深いのは原子数が10個の時,3次元の構造をとることであ る. ルテニウムクラスターは原子数が8個のとき立方体に なり、原子数が12個のときは立方体が2つ結合した構造に なることがわかる.鉄クラスターにいたっては、原子数が4 個のときから3次元の構造を持ち,対照的な構造を維持し ながら成長することがわかる.このように原子クラスターは 不規則に成長するため先に述べた大域的最適化手法を用いる ことが必須となる.また、合金クラスターもバルクやナノ粒 子では考えられないような事象が起こりえる. 例えばルテニ ウムと銅はバルクの状態では混ざり合うことはないが、ルテ ニウムと銅の合金クラスターは非常によく混ざり合う⁽⁷⁾.こ

解



図3 基底状態の原子クラスター;(a)金⁽⁷⁾,(b)プラ チナ⁽⁷⁾,(c)ルテニウム⁽⁷⁾,(d)鉄⁽⁸⁾.

のようにバルクで作り出すことが不可能とされていた合金も 原子クラスターを使うことによって作り出すことができる. そのため、特殊な物性を持つ合金クラスターの発見が期待される.

4. 実験との比較

実験による原子クラスターの研究はここ10年で飛躍的に 成長している.原子クラスターの生成には大きく分けて2 つの方法がある.1つはレーザーアブレーションを用いて金 属の一部を飛ばし,それを分子線の中に閉じ込めて分析する 方法である.2つ目はコロイドからの生成である.コロイド の利点は原子数の制御が比較的容易であることがあげられる が,生成された原子クラスターは気体状態ではないので,基 板上に担持した原子クラスターとなる.そのため,気体状態 の原子クラスターの分析には前者のレーザーアブレーション



図4 (A)赤外線分光法による Au₇ に対するスペクト ル,(B)密度汎関数理論計算による基底状態の Au₇ と Au₇の異性体(C-F)⁽⁹⁾.

が用いられることになる.

気体状態の原子クラスターの理論計算と実験の比較は下記 のような実験手法によって行われることが多い. 一番多い例 は赤外分光法を使った方法である⁽⁹⁾.密度汎関数理論を用い て計算した振動準位とレーザーアブレーションで生成した原 子クラスターを分子線内に閉じ込め赤外分光法を用いて測っ た振動準位を比べると、どのような形の原子クラスターが実 験によって生成されたかを理解することができる. もちろん 構造決定した原子クラスターの物性は密度汎関数理論によっ て明らかにすることができる.図4は金クラスターの原子数 が7の時(Au7)の密度汎関数理論計算と実験の比較である. 図3(a)に示したようにAu7は三角形に金原子が1個ついた 様な構造をしている.実験上クリプトンの単原子が不純物と してついているため、Au7Krの実験と理論計算の振動準位 を比べた.準安定な Au7 も生成されている可能性があるた め,異性体のAu7(図4(C-F))の理論計算の振動準位も求め る.図4(A)と(B)で比べると、振動準位が一致しているの がわかる.このように理論計算と実験を併用することで原子 クラスターの構造を明らかにすることができる.

赤外線分光法の他に光電子分光を用いることによって理論 計算と実験との電子親和力を比較することも可能であ る⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾. 図5(a)はスズクラスターの実験⁽¹⁰⁾と密度汎関数 理論計算⁽⁷⁾の電子親和力をグラフ化したものである. 図5 (a)の示すように,実験と理論計算は似た傾向を示すことが わかる.それに対応する基底状態のスズクラスターの構造は 図5(b)に示している.このように電子親和力からもクラス ターの構造決定をすることができる.

図4と図5で示した金クラスターとスズクラスターは気 体状態における原子クラスターの構造分析であるが,近年の 収差補正透過型電子顕微鏡の急速な発展により基盤上に担持



図5 (a) スズクラスターの電子親和力の実験⁽¹⁰⁾と(b) 密度氾関数理論計算⁽⁷⁾による比較,またそれに対応する(b) ス ズクラスター原子数1個から12個の基底状態の構造⁽⁷⁾.



 図6 (a) Au₃₀₉のモデル, (b) Au₃₀₉の走査型透過電子 顕微鏡による暗視野像(矢印はサイズを示してい る), (c)シミュレーションによる Au₃₀₉の走査型 透過電子顕微鏡による暗視野像⁽¹¹⁾.

した原子クラスターの解析が可能となってきている.例えば Au₃₀₉の構造は理論計算の結果と透過型電子顕微鏡の結果が 一致するのが図6に示されている⁽¹¹⁾.原子クラスターはス パッタリングによりアモルファス上の炭素上に吸着させるこ とができる⁽¹²⁾⁽¹³⁾.原子数の確認には飛行時間質量分析計を 用いることによって原子数の特定をする⁽¹⁴⁾.図6に示され た通り,理論計算と透過型電子顕微鏡の解析でAu₃₀₉の構造 一致が確認された.このように近年の実験の急速な追いつき により,原子クラスターは理論上の議論から現実世界での応 用につながりつつある.今後の実験の更なる発展に期待した い.

5. 原子クラスターの物性

原子クラスターはバルクやナノ粒子とは全く異なる物性を 持っているため、いままでに想像すらできなかった未知の物 性が眠っていると考えられる⁽¹⁵⁾.ここでは様々な原子クラ スターの物性について,特に磁性,反応性,エネルギー貯蔵 特性,融点,光学特性を最近の研究も含め紹介していく.

(1) 磁性

磁性は現代社会において最も重要な地位を占めている. 磁 性を応用したものには、ハードディスク、核磁気共鳴画像法 (通称MRI)や電気モーターなど分野を越えて扱われてい る.磁性の起源は対を持たない電子のスピンである.周期表 を見てみると半分の元素は少なくとも1つの不対電子を持 っていることがわかる.しかしながら,実際に強磁性を持つ ものは,鉄、コバルト、ニッケル、ガドリニウム、ジスプロ シウム等の限られた元素だけである.その他の磁性を持つも のは常磁性や反磁性を持っている. さらに, 上記の5つの 強磁性を持つ元素はバルクの状態になると周りの原子と結合 状態を作るため単体の原子よりかなり小さい強磁性になって しまう. 例えば単体の鉄原子はd軌道上に4つの不対電子 があるため磁気モーメントは4.0 µBと非常に強い強磁性を持 っている.しかし、体心立方格子内の鉄原子は1個あたり 約2.2 µBとほぼ半減してしまう.そのため、様々な金属と合 金を作ることで、より強い強磁性を持つ材料の研究が現在も なされている. 特にネオジム磁石(Nd₂Fe₁₄B)の発見は非常 に大きな影響をもたらした. 密度汎関数理論計算で計算する とネオジム磁石内のネオジム原子は3.1 µBを持ち,鉄原子は $2.1 \,\mu_{\rm B}$ から $2.9 \,\mu_{\rm B}$ の磁気モーメントを有している⁽¹⁶⁾.しか しながらネオジムはレア・アース金属であり、その希少性か らネオジム磁石に代わる磁石が必要となってくる.また、も しネオジム磁石より更に強い強磁性の磁石が発見されれば, 今より大容量の記憶が可能なハードディスクの開発が可能と なってくる. それゆえに、さらなる強磁性材料が今後必要と なってくる.

磁性の強さは周囲の元素との結合状態,原子間距離,更に 次元に依存する⁽¹⁷⁾.例えば原子間距離が短く,共有結合を 作っていれば,不対電子の数が減るため,結果として弱い磁 性になる.また,2次元の構造は3次元の構造より強い磁性 を持っている.その理由は1原子あたりの周囲の原子数が2 次元の状態のほうが少ないため,結果として結合に使われる

解

不対電子の数が少なく,強い磁性を持ちやすい傾向にある. それゆえに,原子クラスターはバルクやナノ粒子と比べて強 い磁性が起こりやすいといえる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.また,バルクで常磁 性であるバナジウムやロジウムは,原子クラスターでは強磁 性になるなど磁性の性質までもがバルクとは異なることさえ ある⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾.さらにマンガンに関しては,バルクでは一般 的に反磁性だが,原子数が7個の時には強磁性と,原子数 が1個異なるだけで全く真逆な磁性を持つこともある⁽²³⁾.

異性体のなかでも異なる磁性を持つことがある.原子クラ スターは多数の異性体が存在することで知られているが、こ こで言う異性体とは原子数が同数であるが、構造が異なるこ とを表している. 代表的なのが Li4 クラスターである. 図7 (a)に示したように Li₄ クラスターは四面体の構造が基底状 態であるが、図7(b)のような準安定な正方形の異性体が存 在する,この時のそれぞれの磁気モーメントを見ると更に興 味深いことがわかる. Li₄ クラスターが四面体の時, 頂点の スピンは下に向いているが底の3原子のスピンは上を向い ている. そのため一組の電子が対を作り磁性がなくなり、結 果的に四面体のLi₄は2.00 μ_Bの磁気モーメントを持つ強磁 性であることがわかる.しかし Li4 クラスターが正方形の構 造を持つとき、2原子のスピンが上を向き、他の2原子のス ピンは下を向いている. それによって, それぞれ電子対を作 り,磁気モーメントが0となり,反強磁性であることがわ かる.このように異性体の中には真逆の磁性を持つものもあ るため、基底状態の磁性だけでなく準安定の原子クラスター の磁性に着目することが重要である.

先に述べたように現時点で最も強い磁性を持つ材料はネオ ジム磁石であるが、それと同等かそれ以上の磁性を持つ原子 クラスターがある.鉄クラスターの磁気モーメントを図8に 示した.図8(a)は鉄クラスターの原子数が25個から700個ま での120Kでの磁気モーメントの実験データを示してい る⁽¹⁸⁾.図8(a)が示すようにバルクの磁気モーメントと比べ て鉄原子数25個から300個の時、かなり高い磁気モーメント を示している.図8(b)は密度汎関数理論計算で鉄クラスタ ーの原子数が2個から9個の磁気モーメントである.実験 結果同様、原子数が2個から9個の時、極めて高い磁気モー メントを示していることがわかる.特に原子数が1つ変わ るだけで磁性も変化し、磁性の変化も一定ではないことがわ かる.もちろん応用するには様々な問題があるが、単純な気 体状態の鉄クラスターの磁性をみるかぎりネオジム磁性と同



様且つそれ以上の磁気モーメントを持っていることがわかる.

このように、バルクの状態で強磁性のもつ物質は鉄、コバ ルト、ニッケル、ガドリニウム、ジスプロシウム等の限られ た元素だけであるが、原子クラスターの磁性を原子数単位で 探ることによって強磁性材料が大量に発見されることが期待 される.

(2) 反応性

原子クラスターのもう1つの重要な物性に反応性があ る.一般に物質が活性化する因子の1つに表面積がある. 物質の表面積と体積の比で表面積が大きいほど物質は活性化 する. 原子クラスターはバルクやナノ粒子と比べて, この表 面積比が圧倒的に大きいため、より活性化する⁽²⁴⁾.代表的 な例として金クラスターがある. バルクの金は不活性である が、特定のサイズの金の原子クラスターは非常に活性であり 触媒としての効果が期待されている⁽²⁵⁾.このように、バル クの状態で不活性なものが、原子クラスターでは活性化にな ることがある.そのため,現在使用されているプラチナなど の高価な触媒も、安価な元素の原子クラスターに置き換える ことも可能となりえる.原子クラスターの反応性をさらに向 上させるために、合金クラスターにすることが効果的という ことが知られている(26). 例えばルテニウムクラスターは様 々な水素化反応で効果的な触媒効果を持つことで知られてい るが、スズとの合金クラスターを作ることで触媒効果が劇的



図8 (a)実験による120 K での原子数が25個から700 個の鉄クラスター磁気モーメント⁽¹⁸⁾.理論計算 による原子数が1個から9個の鉄クラスター磁 気モーメント.

に向上することが示されている⁽²⁷⁾.この他にもコア・シェ ルクラスターという研究も行われている.例えば Al₁₃ クラ スターを Pt₄₂ で覆うことによってプラチナの酸素還元反応 が飛躍的に向上するという実験結果が示されている⁽²⁸⁾.こ のように単純に合金クラスターにするだけではなく、コア・ シェル構造の合金クラスターの生成など構造に変化を加える ことによって反応性を更に向上させる可能性を秘めている.

(3) エネルギー貯蔵特性

原子クラスターは水素貯蔵材料としての大きな可能性を持 っているが、理論計算上で原子クラスターの水素貯蔵特性は 予測できるが、実験のほうが追いついていないというのが現 状である⁽²⁹⁾.例えば一般的にバルクの鉄は水素と反応しな いが、鉄クラスターは水素に対してとても活性することが実 験により知られている(30).更に最近の研究で、鉄の原子ク ラスターは大量の水素を吸着し、安定した鉄の水素化物が原 子クラスターとして存在するという予測が理論計算から図9 に示されている⁽⁸⁾.鉄が原子クラスターの時,水素を大量に 吸着するという,バルクとは正反対の現象が起こりえる.ま た,最近の研究でチタン鉄合金クラスターはバルクのチタン 鉄同様、常温で水素を吸蔵および放出ができ、さらにバルク と比べて6倍の水素を吸蔵することが明かになった⁽³¹⁾.鉄 やチタン鉄クラスターなどの遷移金属クラスター及び合金ク ラスターはバルクでは想像も出来ないほどの水素貯蔵量を誇 ることが予測される.

(4) 融点

原子クラスターはバルクと違う融点を持っていることが明 らかになってきた.一般的に材料の融点はナノ粒子や,バル クと比べて小さくなることが知られている⁽³²⁾.しかし,数 多くの原子クラスターの融点はバルクの状態より低いという 結果が示されている⁽³³⁾.もちろん原子クラスターの融点は 原子数によってかなりのばらつきがあることもわかってい る.ところがガリウムクラスターはバルクのガリウムと比べ て約250度ほど高い融点を示している⁽³⁴⁾.今後バルクの状態 より融点が高くなるクラスターがまだ他に見つかるのではな いかと期待される.



図9 原子数2個から9個の鉄クラスターの水素化 物⁽⁸⁾.原子コード:鉄-黒色,水素-白色.

(5) 光学特性

物質の光学特性はバンドギャップによって決定されるが, 原子クラスターは原子数や構造によって決定されるが, 原子クラスターは原子数や構造によって様々なバンドギャッ プを持っている.例えば金クラスターは更に合金クラスター にすることによってバンドギャップを制御することも明らか になっている.更にシリカクラスターに対し金原子を加える ことによってシリカクラスターのバンドギャップが縮まり, 赤外線を吸収できることが示された⁽³⁵⁾.また,金クラスタ ー自体は光の吸収を抑えることができるため,全光リミッタ としての応用が期待されている⁽³⁶⁾.このようにバルクとは 違った光学特性も原子クラスターではみることが可能である.

6. 原子クラスターの担持

原子クラスターの構造と特性を維持するために様々な基盤 が試されたが、炭素をベースにした材料が原子クラスターの 物性や構造を保持するということが近年わかってきた⁽³⁷⁾. 更に密度汎関数理論計算によるスクリーニングの結果,2次 元材料であるグラフェン⁽³⁸⁾が原子クラスターを保持するの に適した材料であることが示された⁽³⁷⁾.しかし、単層グラ フェンは炭素原子1層からなる材料のため、グラフェンを 担持しなければならない.近年の研究で、単層グラフェンは 銅基盤上で安定し、大量生産に適しているという観点から銅 はグラフェンの担持に用いられる⁽³⁹⁾.図10は銅基盤上に単 層グラフェンを担持し、鉄クラスターと水素化した鉄クラス



図10 銅基板上の単層グラフェン上の(a)FeH(横から) (b)FeH(上から)(c)Fe₄(d)Fe₇(e)Fe₄H₈(f)Fe₇ H₇. 原子コード:水素-白,鉄-灰色,炭素-黒, 銅-黒⁽³⁷⁾.

ターを担持したものである⁽³⁷⁾.図10(c)(d)に示したよう に,鉄クラスターはグラフェン上で構造を維持したまま安定 することがわかる.また、それらの鉄クラスターは水素化物 を作り,安定していることが図10(e)(f)に示されている.こ のようにグラフェンを用いることによって、原子クラスター の担持が可能になることが予測される.

7. 原子クラスターをバルクへ

ここまで原子クラスターはバルクやナノ粒子とは全く異な った物性を持つことが示されたが、近年原子クラスターに対 する新しい動きが始まっている.同じ構造の原子クラスター 同士を集合させ、原子クラスターの構造を維持しながら結晶 構造の持つバルクの新材料を組み立てるという試みであ る⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. 代表的な試みに,炭素原子60個からなるフラーレ ンクラスターを集合させることによって薄膜を生成すること があげられる(42).フラーレンクラスターの特殊な電子状態 によって生成された薄膜はn型半導体の物性を持ち,太陽 電池の分野に応用が期待される.また、ヒ素クラスターの原 子数が7個と11個のクラスターは1次元,2次元,3次元と 3つの異なる次元のバルクを作る可能性が示されてい る⁽⁴¹⁾.このように特定の物性をもつ原子クラスター同士を 集合させ、それを結晶にすることができれば、様々な機能を 持った材料が次々に生まれてくる可能性がある. しかしなが ら、実験手法などが確立されていないため、今後の研究が期 待される.

8. ま と め

原子クラスターは原子数が数個から数十個からなる集合体 であり、バルクやナノ粒子とは全く異なる物性をもつ材料で ある.理論計算からそれらの原子クラスターは特有の物性を 持つことが示されており, 我々が一般的に理解している金属 とは正反対の物性を持っていることが示されている. さらに 近年の実験の急速な発展により原子クラスターは理論上のも のから現実の世界のものへとなりつつある.もし原子クラス ターの物性を最大限に生かすことが可能となれば、用途に応 じた材料を思いのままに合成することができる可能性を秘め ている. このように原子クラスターは次世代の材料として存 在すべく,日々躍進を遂げている.

文 献

- (1) J. Li, et al.: Science, 299 (2003), 864-867.
- (2) S. Bulusu, et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, 103(2006), 8326-8330.
- (3) P. Hohenberg and K. Walter: Phys. Rev., 136(1964), B864.
- (4) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev., 140(1965), A1133.
- (5) D. M Deaven and K. M. Ho: Phys. Rev. Lett., 75(1995), 288.

- (6) D. J. Wales and H. A. Scheraga: Science, 285(1999), 1368-1372.
- (7) K. Takahashi: Master Thesis, Chalmers University of Technology, (2011), 155226.
- (8) K. Takahashi, et al.: Appl. Phys. Lett., 102(2013), 113108.
- (9) P. Gruene, et al.: Science, **321**(2008), 674–676.
- (10) V. D. Moravec, et al.: J. Chem. Phys., 110(1999), 5079-5088.
- (11) Z. Y. Li, et al.: Nature, 451 (2007), 46-48.
- (12) S. Pratontep, et al.: Rev. Sci. Instrum., 76(2005), 045103.
- (13) R. E. Palmer, *et al.*: Nat. Mater., **2**(2003), 443–448.
- (14) B. V. Issendorff and R. E. Palmer: Rev. Sci. Instrum., 70 (1999), 4497-4501.
- (15) P. Jena, and A. W. Castleman: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, **103**(2006), 10560–10569.
- (16) L. B. Nordström, et al.: J. Appl. Phys., 69 (1991), 5708-5710.
- (17) F. Liu, et al.: Phys. Rev. B, 39(1989), 6914.
- (18) M. L. B. Isabelle, et al.: Phys. Rev. Lett., 71(1993), 4067.
- (19) M. L. B. Isabelle, et al.: Science 265 (1994), 1682-1684.
- (20) F. Liu, et al.: Phys. Rev. B, 43(1991), 8179.
- (21) B. V. Reddy, et al.: Phys. Rev. Lett., 70(1993), 3323.
- (22) J. P. Bucher, et al.: Phys. Rev. Lett., 66(1991), 3052.
- (23) S. N. Khanna, et al.: Chem. Phys. Lett., 378(2003), 374-379.
- (24) K. Takahashi, et al.: Langmuir, 29(2013), 12059–12065.
- (25) M. Haruta: Catalysis Today, 36(1997), 153-166.
- (26) R. Ferrando, et al.: Chem. Rev., 108 (2008), 845-910.
- (27) L. O. Paz-Borbón, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 15(2013), 9694-9700.
- (28) B. B. Xiao, et al.: Sci. Rep., 4(2014), 5205.
- (29) P. Jena: J. Phys. Chem. Lett., 2(2011), 206-211.
- (30) R. L. Whetten, *et al.*: Phys. Rev. Lett., **54**(1985), 1494.
- (31) K. Takahash, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 16(2014), 16765 - 16770.
- (32) P. H. Buffat and J. P. Borel: Phys. Rev. A, 13(1976), 2287.
- (33) M, Schmidt, et al.: Nature, 393(1998), 238-240.
- (34) G. A. Breaux, et al.: Phys. Rev. Lett., 91 (2003), 215508.
- (35) Q. Sun, et al.: Phys. Rev. Lett., 93(2004), 186803.
- (36) R. Philip, et al.: Nano Lett., 12(2012), 4661-4667.
- (37) K. Takahasshi, et al.: Sci. Rep, 4(2014), 4598.
- (38) A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nat. Mater., 6(2007), 183-191.
- (39) X. Li, et al.: Science, **324**(2009), 1312–1314.
- (40) S. N. Khanna and P. Jena: Phys. Rev. Lett., 69(1992), 1664.
- (41) S. A.Claridge, et al.: ACS Nano, 3(2009), 244–255.
- (42) B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet: Angew. Chem. Int. Ed., 47(2008), 58-77.

***** 髙橋啓介

2008年12月 アリゾナ大学工学部材料科学工学科 学士課程修了 2011年6月 チャルマース工科大学工学部最先端工学材料 修士課程修了 2014年3月 北海道大学工学院 工学研究科 博士課程修了(工学) 2014年4月 現職 日本学術振興会 特別研究員 PD 専門分野:計算科学,原子クラスター,触媒,材料科学,情報材料学 ◎理論及び計算科学を通して、実験に頼らない材料の設計や生成ができる基 盤を構築している



髙橋啓介

最近の研究

メタ磁性形状記憶効果を示す Ni 基ホイスラー合金の磁気特性

梅津理恵* 許 皛** 伊東 航*** 鹿又 武**** 貝沼亮介****

1. はじめに

ホイスラー合金とは X₂YZ 型の分子式を持つ合金で、こ こでは X が Ni, Y が Mn, Z は Ga, In, Sn, Sb など第13~15 族元素の一部を指す.この化学量論組成 Ni₂MnGa ホイスラ ー合金(Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅)が熱弾性型マルテンサイト変態を生じ ることは、中性子回折実験により1983年にWebster等によ って発見された⁽¹⁾. その研究によると, 376 K にキュリー温 度を有する強磁性相はL21型と呼ばれる立方晶規則化構造 であるが、温度低下に伴い約200Kで正方晶構造のマルテ ンサイト相に変態することが示された.その後,1996年 Ullakko 等により Ni₂MnGa がマルテンサイト変態温度直下 で約0.2%もの磁歪を示すとの報告がなされ⁽²⁾,多くの研究 者が Ni-Mn-Ga ホイスラー系合金の研究を始めるきっかけ となった. この合金の場合, 磁場印加に伴う結晶学的ドメイ ン(バリアント)の再配列により巨大な歪が得られ,温度変化 により駆動する従来の形状記憶合金とは異なり、磁場による 高速駆動が可能となることから応用面でも大いに注目され た.そして、精力的な研究が行われた結果、Sozinov等によ り Ni_{48.8}Mn_{29.7}Ga_{21.5}の単結晶において 9.4%もの巨大双晶磁 歪が報告され⁽³⁾,一層この種の研究が加速した.

その中で、Sutou等は2004年にNi-Mn-Z(Z=In, Sn, Sb)合金の状態図を示し、これらの物質の非化学量論組成におい てマルテンサイト変態が観測されることを新たに報告した⁽⁴⁾. Ni₂MnGa と同様に高温では立方晶型の強磁性体であるが、 温度が低下するとマルテンサイト変態に伴い磁化が大きく減 少することが示された.母相強磁性相は磁場印加によって安 定化するため、マルテンサイト変態温度以下で磁場を印加す るとメタ磁性的磁化挙動が現れる. これは磁場誘起逆マルテ ンサイト変態に伴うものであり、母相強磁性相がゼーマンエ ネルギーの利得によって出現したからである. さらに2006 年にKainuma 等はNiの一部をCoで置換したNi₄₅Co₅ Mn_{36.6}In_{13.4} 合金においても磁場誘起逆変態が観測されるこ とを示した上、マルテンサイト変態温度直下の温度で3%の 歪を予め加えたあと,磁場印加によってほぼ完全に形状回復 することを報告した⁽⁵⁾.この振る舞いは「メタ磁性形状記憶 効果」と呼ばれ、Ni-Co-Mn-Sn 合金等でも同様な性質が確 認されている⁽⁶⁾. これらの Ni(Co)-Mn-Z 系合金は母相とマ ルテンサイト相との大きな磁化の違いに特徴があり、磁場誘 起逆変態に伴うメタ磁性的磁化挙動や形状記憶効果だけでな く,巨大磁気抵抗効果(7)-(9)や負の巨大磁気熱量効 果⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾,熱輸送特性の大きな変化を示すなど⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾,学 術・応用の両面において非常に興味深い物質群である.

図1にNi₅₀Mn_{50-x}Sn_xの状態図を示す⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.2004年の Sutou 等による状態図の報告以降,さらにIto 等によって詳 細に調べられた.このNi₅₀Mn_{50-x}Sn_x三元系合金では,概ね x<16の組成領域にてマルテンサイト変態が観測され,16< x では基底状態が母相強磁性である.x=0のNiMn等比組 成(Ni₅₀Mn₅₀),ならびにx=25のホイスラー化学両論組成で

^{*} 東北大学特任准教授;金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

^{**} 東北大学研究員;大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻 *** 仙台高等専門学校准教授;マテリアル環境工学科

^{****} 東北学院大学;名誉教授 ***** 東北大学教授;大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

Magnetic Properties of Ni-based Heusler Alloys Showing Meta-Magnetic Shape Memory Effects; Rie Y. Umetsu*, Xiao Xu**, Wataru Ito***, Takeshi Kanomata**** and Ryosuke Kainuma** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ***Materials and Environmental Engineering, Sendai National College of Technology, Sendai. ****Tohoku Gakuin University, Tagajo.) Keywords: *Ni-based Heusler alloy, meta-magnetic behavior, shape memory effects, martensitic transformation, magnetic structure*

ある Ni₂MnSn (Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅)の磁気特性に関しては古くか ら報告がある.NiMnの場合、マルテンサイト変態温度は約 970 K と非常に高く、基底状態の磁気特性は反強磁性であ る⁽¹⁹⁾. Mnの磁気モーメントは 3.7 µB であり, Ni はモーメ ントを有しない.磁気構造はL10型結晶構造のc面内でMn が反強磁性的配列をしたコリニアー型構造で、ネール温度は 中性子回折測定において反強磁性的長距離磁気秩序による磁 気反射強度の温度依存性から、約1100Kであると推測され ている⁽¹⁹⁾.電子状態は非常に特徴的であり,フェルミ面近 傍にて凝ギャップが形成され、トータルの電子状態密度が非 常に低いことが理論計算、ならびに低温比熱測定による電子 比熱係数の値から実験的にも検証されている(20),(21).この研 究は著者等が以前に行ったものであるが、常磁性状態を仮定 した電子状態の理論計算では凝ギャップが消失することか ら, 高いネール温度を有する安定な反強磁性的磁気秩序と, このような特徴的な電子状態は密接に関連していると結論付 けていた⁽²¹⁾. この NiMn 合金に Sn が置換されるとマルテ

ンサイト変態温度はほぼ直線的に低下する. マルテンサイト 相の結晶構造はL10から単斜晶系の積層構造(6M)を経て斜 方晶構造(40)へと変化していくが、基底状態の磁性は明ら かにされていなかった.一方,Ni₂MnSn は L2₁ 型立方晶構 造の強磁性体であり、キュリー温度は342 K, Mnの磁気モ ーメントは 3.7 μ_B であると報告されている⁽²²⁾. 強磁性母相 から磁化の低いマルテンサイト相への相変態が観測されるの は、13<x<16 近傍の非化学両論組成であるため、近年はそ の周辺組成において盛んに研究がなされてきたが、磁気変態 を伴う一次の相変態の機構解明のためにはマルテンサイト相 と母相両方の磁気特性を詳細に調べる必要があると著者らは 考え、広い組成領域にて磁化測定のみならず、中性子粉末回 折、メスバウワー分光、交流磁化測定などの手法を用いて多 角的に研究を行ってきた.

本稿では、磁場誘起逆変態に伴いメタ磁性的磁化挙動を示

す Ni-Mn-Sn 三元系合金に着目し、マルテンサイト相と母 相の磁気的性質に関して著者等が最近行った実験結果を紹介 する.次節(第2節)ではマルテンサイト相のメスバウワー 分光測定の結果と交流磁化測定の実験結果を示し、マルテン サイト相の磁気特性について概説する.第3節ではNi-Mn-Sn,およびNiの一部をCoで置換した4元系合金について 中性子粉末回折測定を行った結果を紹介し, Ni-M-Sn 合金 の母相の磁気状態に及ぼす Co 置換の影響について述べる.

2. Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x合金のマルテンサイト相の磁気特性

(1) メスバウワー分光測定

30

20

図2に⁵⁷Fe(Fe同位体元素)を微量添加したNi₅₀Mn_{36.5} ⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃合金粉末試料のDSC(示差走査熱量測定)曲線と 0.05 T の磁場中にて測定を行った熱磁化曲線を示す⁽²³⁾.図 中の $T_{\rm C}$ はキュリー温度, $T_{\rm Ms}$, $T_{\rm Mf}$, $T_{\rm As}$, $T_{\rm Af}$ はそれぞれマル テンサイト変態開始温度,終了温度,ならびに逆変態開始温 度とその終了温度である(23).零磁場中で試料を冷却し、磁 場を印加して昇温過程を測定した後,同じ磁場を印加したま ま冷却過程の測定を行った. 290 K 近傍に観測される磁化の 明瞭な変化はマルテンサイト変態に伴うものであり, DSC 曲線における変化とも対応している.マルテンサイト変態温 度直下では磁化の値は小さく、低温では磁場中冷却効果が見 られる.この試料において様々な温度における磁気状態を調 べるためにメスバウワー分光測定を行った結果を図3に示 す⁽²³⁾. (a)は312Kにおける吸収スペクトルで、熱磁化曲 線と照らし合わせると母相のキュリー温度より高い温度域の ものであり、常磁性状態であることを明瞭に示すシングレッ ト型のスペクトルが観測されている. (b)は 293 K における スペクトルであるが、この温度はちょうど変態途中の過程に



図1



 $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 合金の状態図⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.

磁化, M / A-m²-kg⁻¹ 発熱反応 at 0.05 T 磁場中冷却過程 10 4 零磁場中冷却後 磁場中昇温過程 0 100 200 300 400 A 温度,T/K図2 Ni₅₀Mn_{36.5}⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃合金粉末試料のDSC(示差走

査熱量測定)曲線と0.05 Tの磁場中にて測定を行 った熱磁化曲線⁽²³⁾.図中のT_Cはキュリー温度, T_{Ms} , T_{Mf} , T_{As} , T_{Af} はそれぞれマルテンサイト変 態開始温度,終了温度,ならびに逆変態開始温 度,終了温度.



図3 各温度における Ni₅₀Mn_{36.5}⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃ 合金のメス バウワースペクトル⁽²³⁾. 図中の*M*相はマルテン サイト相, *P*相は母相を意味する.

おける状態であり、シングレット型のスペクトルの裾野の広 がりは母相強磁性の成分であろう.最も注目すべき結果は (c)の264Kにおける観測結果であり、(a)と同様なシング レット型のスペクトルがはっきりと観測される. この温度域 はマルテンサイト相であり,磁気状態が常磁性であることを 明確に示している. つまり, マルテンサイト変態時に伴う大 きな磁化の跳びは、構造が変化すると同時に常磁性から強磁 性への磁気状態変化に因るものであることが明らかとなった. 199 Kのスペクトルはブロードになり(d),この温度では磁 化が少し大きくなっており、内部磁場の存在が示唆される. 80 Kのスペクトルではさらに幅が広がり、分裂もやや観測 される(e). この温度は、磁化測定において磁場中冷却効果 が観られる温度である.図4は293K,199K,80Kにおけ る内部磁場分布を示す⁽²³⁾.上述したように,293Kでは常 磁性状態に母相強磁性の成分が混じっていることがこの図か らも判る. 199 K の内部磁場に比べて 80 K ではさらに分布 が高磁場側に拡がり,明らかに内部磁場の存在を示唆してい ると言えるが、磁気状態に関しての詳細はこの実験からだけ では明らかにすることは出来ない.

(2) 交流磁化測定

メスバウワー分光測定により、マルテンサイト変態温度直 下では常磁性であることが判明したが、より低温における磁 気状態は解明されなかった.それを調べるために、Ni-Mn-



図4 293 K, 199 K, および 80 K における内部磁場分 布⁽²³⁾.



図5 Ni₅₀Mn_{38.5}Sn_{11.5}合金の0.05Tの磁場中における 熱磁化曲線⁽²⁴⁾.

Sn 合金について交流磁化測定を行った. 図5にNi₅₀Mn_{38.5} Sn_{11.5} 合金の0.05Tの磁場中における熱磁化曲線を示 す⁽²⁴⁾.メスバウワー分光測定を行った試料よりも,さらに 磁場中冷却効果がはっきりと観測される試料組成を選択した. 150K前後で大きく磁化が変化することから,この変化がマ ルテンサイト相におけるキュリー温度に対応するとみなす文 献もあった.

磁性体の磁化 *m* は交流磁場 *h* によって次のように展開される.

$$m = m_0 + \chi_0 h + \chi_2 h^2 + \chi_3 h^3 \tag{1}$$

ここで、 m_0 は自発磁化、 χ_0 は線形磁化率、 χ_2 や χ_3 は高次 項の非線形磁化率である.線形磁化率 χ_0 は、次式のように さらに実部 Re_{τ} と虚部 Im_{τ} の成分に分けられる.

$$\chi_0 = \operatorname{Re}\chi - j\operatorname{Im}\chi \tag{2}$$

Ni₅₀Mn_{38.5}Sn_{11.5} 合金について15から9000 Hzの周波数,1 mTの磁場中で測定を行った結果を図6に示す.(a),(b), (c)はそれぞれ線形磁化率の実部成分 Reg, 虚部成分 Img, ならびに非線形磁化率 χ_2 である. (a), (b)の図において 155 K 近傍にピークが観測され,周波数が高くなるにつれて高 温側にシフトしていることが明らかである.周波数依存性を 示す,という点でキュリー温度における 2 次の磁気転移現 象ではないことが明らかである.となると,直流磁化測定に おいて磁場中冷却効果が観測され,線形磁化率が周波数依存 性を示すのであればスピングラス秩序の可能性が考えられる



図 6 Ni₅₀Mn_{38.5}Sn_{11.5} 合金の交流磁化率⁽²⁴⁾. (a)線形 磁化率の実部成分,(b)線形磁化率の虚部成分, (c)非線形磁化率

が、それを判別するのに非線形磁化率の挙動が重要になって くる.理論的には,スピングラス転移温度 Tg において非線 形磁化率は負の発散を示すことが導かれている⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.(c) の図より明らかなように、そのような発散はこの試料におい ては観測されず、磁気状態はブロッキング状態であると結論 付けられた. 同様な交流磁化測定が Ni₅₀Mn₃₅In₁₅とNi₅₀ Mn40Sb10 合金についても行われた(24). データの詳細な紹介 はここでは割愛するが、Ni50Mn35In15の非線形磁化率におい ては何の成分も見えなかったのに対し, Ni₅₀Mn₄₀Sb₁₀の非 線形磁化率では周波数依存性を示す負のピークが観測された ことから、前者の基底状態の磁性はブロッキング状態、後者 はスピングラスと結論した.なぜ、合金系によってこのよう な違いが現れるのかは現時点において明らかにはされていな い.しかしながら,次章の中性子回折測定による母相の磁気 状態に関する研究結果において, Mn の磁気モーメントの局 所的な磁気配列が合金系によってそれぞれ特色を有すること が分かっており、母相の磁気状態がマルテンサイト相の磁性 にも何かしらの関連性をもたらしているのではないか、と憶 測される. 今後の研究の進展が待たれる課題のうちの一つで ある. また, 前節のメスバウワー分光測定の結果からだけで は断言できなかったが、低温において磁化の値が大きくな り、一見強磁性のように見える熱磁化曲線の挙動が、「強磁 性的磁気秩序によるものではない」ことがこの交流磁化測定 の結果より明らかにされた.

中性子回折測定による Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x 合金の母相の磁気特性

前節において Ni-Mn-Sn 三元系合金のマルテンサイト相 における磁気状態について研究結果を紹介した.本節では, 中性子粉末回折実験を行い,母相の磁気配列を決定した実験 結果について紹介する.

試料は Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇ と Ni の一部を Co で置換した Ni₄₅ Co₅Mn₃₃Sn₁₇ の 2 種の粉末試料を用意した. 図7にこの2種 の試料の磁化曲線(a) と熱磁化曲線(b)を示す⁽²⁷⁾. (a)につい てアロットプロット($H/M-M^2$ plot)から得た自発磁化は, それぞれ 4.18 と 5.12 μ_B /f.u. で, Co 置換によって磁気モー メントが増大したことが明らかである. 熱磁化曲線からキュ リー温度を求めたが, Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇のキュリー温度が約 340 K であるのに対し, Ni₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇の場合は 385 K と 45 K も上昇した. 次に中性子粉末回折実験の結果を紹介す る. なお,実験は仏国グルノーブルの ILL(Institute Laue-Langevin)に設置されている,高分解中性子粉末回折測定装 置(D2b)を用いて行われた. ここでの波長は 0.159 nm であ り,解析には RIETAN-2000 を用いた⁽²⁸⁾.

図8に5Kにて測定を行った(a) $Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$ と(b) Ni_{45} Co₅ $Mn_{33}Sn_{17}$ の中性子回折測定による回折パターンをそれぞれ示す⁽²⁷⁾. 図中の点線は実験回折強度,実線はRietveld解析による計算強度,およびそれらの差である.解析により各元素がサイトを占める占有率(規則度)や磁気モーメントの大

きさが得られるが、占有率はそれぞれの試料についてキュリ ー温度より高い温度での測定、つまりは、磁気反射を含まな い回折パターンより予め決定し、その値を固定して5Kの 回折パターンの解析を行った. L21 合金の 8c サイトと 4a サ イトはそれぞれ Ni,および Mn 元素によって完全に占めら れ,4b サイトは余剰な Mn と残りの Sn がランダムに占める ことが分かった. また, Coを置換した場合は, 8c サイトに Co と Ni がランダムに占有することも確認された. 解析に より得られた数値データを表1にまとめる.5Kにおける格 子定数 a(nm), 4a, および 4b サイトの Mn の磁気モーメン ト $m_{4a}, m_{4b}(\mu_{\rm B})$, その値から算出したトータル磁気モーメン ト, $m_{\text{total}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$. また, 解析の際の各パラメータ, R_{wp} , $R_{\rm e}, S(=R_{\rm wp}/R_{\rm e})$ と等方性原子変位パラメータQも併せて記 す. なお, Ni と Co の磁気モーメントは理論計算値, 0.2 $\mu_{\rm B}$,および 1.0 $\mu_{\rm B}$ の値を用いた⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.表に示すように, Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇の場合は4aサイトと4bサイトのMnの磁気 モーメントの符号が異なり、つまり、これらのサイトに位置 する Mnの磁気モーメントが反強磁性的に配列をしている 場合が最も安定な解であった. 一方, Ni₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇の場



図7 Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇とNi₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇合金の4.2Kに おける磁化曲線(a),および0.5Tの磁場中にお ける熱磁化曲線(b)⁽²⁷⁾.

合は強磁性的結合を示す結果が得られ, Co 置換によって局 所的な磁気配列が変化したと考えられる.磁気配列が変化し たことは,図8(c)からも伺うことができる.この図はそれ ぞれの試料における常磁性領域と強磁性領域の回折パターン を差し引いたもの,すなわち,長距離磁気秩序による磁気反 射の成分を示したものである.Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇の場合は200



 図8 粉末中性子回折測定による5Kの回折パター ン⁽²⁷⁾. (a)Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇, (b)Ni₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇の 実験回折強度とRietveld解析による計算強度, およびそれらの差. (c)はそれぞれの試料におけ る常磁性状態と強磁性状態の回折パターンの 差.すなわち,長距離磁気秩序による磁気反射 成分を示す.

表1 Ni₅₀Mn₃₃Sn₁₇とNi₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇について5Kの 中性子回折パターンから得た格子定数a(nm), 4a,および4bサイトにおけるMnの磁気モーメ ント m_{4a} , $m_{4b}(\mu_{B})$,それから算出したトータル 磁気モーメント, $m_{\text{total}}(\mu_{B}/f.u.)^{(27)}$.解析の際の 各パラメータ, R_{wp} , R_{e} , $S(=R_{wp}/R_{e})$ と等方性原 子変位パラメータ Qも併せて記す.

Alloy	<i>a</i> (nm)	$m_{4a}(\mu_{ m B})$	$m_{4b}(\mu_{\rm B})$	$m_{\rm total}(\mu_{\rm B}/{\rm f.u.})$
$Ni_{50}Mn_{33}Sn_{17}$	0.5986(1)	3.7(1)	-1.1(3)	3.7(2)
$Ni_{45}Co_5Mn_{33}Sn_{17}$	0.5984(1)	3.6(1)	2.0(3)	4.8(2)

$$\begin{split} \mathrm{Ni}_{50}\mathrm{Mn}_{33}\mathrm{Sn}_{17} : R_{\mathrm{wp}} = 5.83\%, R_{\mathrm{e}} = 4.12\%, S = 1.41, Q = 0.52 \times 10^{-2} \, \mathrm{nm^2} \\ \mathrm{Ni}_{45}\mathrm{Co}_5\mathrm{Mn}_{33}\mathrm{Sn}_{17} : R_{\mathrm{wp}} = 6.55\%, R_{\mathrm{e}} = 4.62\%, S = 1.42, Q = 0.59 \times 10^{-2} \, \mathrm{nm^2} \end{split}$$



AF couplingF coupling図 9 (Ni, Co)₅₀Mn_{50-x}Sn_x 合金の母相の Mn の磁気配列.

ピークに比べて 111 ピークの強度の方が大きいのに対して Ni₄₅Co₅Mn₃₃Sn₁₇ の場合はその大小関係が反転しており,こ のことからも、両者において磁気配列が異なっていることが 明瞭である.解析より決定した磁気配列の模式図を図9に示 す.4a サイトの Mn と4b サイトに Sn に代わって置換され た Mn の磁気配列の直接観測は、この中性子回折測定が初 めてであるが、実は磁化測定の結果からもその磁気配列の違 いは Kanomata 等により指摘されていた^{(18) (31)}.

図10に 4.2 K における (Ni, Co)₅₀ $Mn_{50-x}Sn_x$ 合金(a),および (Ni, Co)₅₀ $Mn_{50-y}In_y$ (b) 合金の自発磁化の組成依存性を示 $f^{(31)-(33)}$. 図中の点線は計算値である.(a) における直線(1) と(2) はそれぞれ反強磁性配列と強磁性配列を仮定した場合の直線で,直線(1) は次のような式を基にした.

$$m_{\rm tot} = 2m_{\rm Ni} + m_{\rm Mn} - \left(1 - \frac{x}{25}\right)m_{\rm Mn} + \frac{x}{25}m_{\rm Sn} \tag{3}$$

 $m_{\text{Ni}}, m_{\text{Mn}}, m_{\text{Sn}}$ はそれぞれ Ni, Mn, Sn の磁気モーメントであ り、この場合理論計算値を用いた⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾. 4b サイトの Mn の 磁気モーメントは 4a サイトと同じ大きさであると仮定して いる. 右辺の第3項が-(マイナス)であることが反強磁性 的配列によって磁化が打ち消されていることを意味する.反 対に、その第3項を+(プラス)にした場合の式、

$$m_{\rm tot} = 2m_{\rm Ni} + m_{\rm Mn} + \left(1 - \frac{x}{25}\right)m_{\rm Mn} + \frac{x}{25}m_{\rm Sn} \tag{4}$$

が強磁性的配列の場合である. Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x(0Co-xSn)の 自発磁化の組成依存性の振る舞いは非常に興味深く, 4b サ イトの Mn 置換濃度が低い組成では一見直線(1)に従うよう



図10 4.2 K における (Ni, Co)₅₀Mn_{50-x}Sn_x 合金(a),および (Ni, Co)₅₀Mn_{50-y}In_y 合金(b)の自発磁化の組成依存性⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾.図中の点線は計算値を示す⁽¹⁸⁾⁽³¹⁾.

に磁化が減少するが、x=20近傍で上昇に転じ、下に凸の様 相を示している. Niの一部をCoで置換した場合(5CoxSn, 8Co-xSn)は Mn の置換濃度が増えるにつれて磁化が 上昇し,8Co-xSn ではほぼ直線状に増加している.先の中 性子回折実験の結果と対応しており、Co置換によって4aサ イトと4b サイトの Mn が強磁性配列に転じたからである. 図(b)は(Ni, Co)₅₀Mn_{50-v}In_vの自発磁化の組成依存性であ り、図中の点線は上の(4)式において Ni₂MnIn の場合の磁 気モーメントの理論計算値を用いた⁽²⁹⁾. In の場合は Co 置 換系合金の場合だけでなく、Ni₅₀Mn_{50-y}In_yで既に強磁性的 配列をしていると考えられる.実験値と理論計算値の組成変 化の割合が同等なのは、上のモデル式(4)の仮定が妥当で あることを示唆している.しかしながら,なぜ Ni-Mn-In 系の場合は Co を置換していなくとも強磁性的配列をし, Ni-Mn-Sn 系と振る舞いが異なるのかは、原因が解明され ていない.

なお、本合金系のマルテンサイト変態時において、大きな 諸物性変化を得るためには母相強磁性とマルテンサイト相の 磁化の跳びが大きければ大きいほど有利である.したがって、 Ni-Mn-Z(Z=Ga, In, Sn, Sb)合金において Co 添加は母相の 強磁性を増強するという意味で効果的である.それと同時 に、マルテンサイト相の磁化の値は Co 添加によって減少す

ることが実験事実として知られており、応用上、より有利な 方向に働くのだが、この起源もまだ明らかにされておらず、 解明が待たれている.

4. おわ IJ に

非化学量論組成 Ni-Mn-Z(Z=In, Sn, Sb) 合金が示すマル テンサイト変態の起源を調べる目的で、主に Ni-Mn-Sn 系 に着目し、広い組成範囲において様々な諸物性を調べてき た.構造相変態と磁気転移が同時に起こる、この興味深い現 象の起源解明には、母相とマルテンサイト相両方の磁気特性 を詳細に捉える必要があると考えたからである.その中で, メスバウアー分光測定, 交流磁化測定, ならびに粉末中性子 回折測定の結果を本稿にて紹介した. Ni-Mn-Sn の変態温 度直下のマルテンサイト相が常磁性であり、さらに低温では ブロッキング状態であること. また, 母相強磁性の局所的な 磁気配列が Co元素添加で大きく変化すること等,明らかに なった部分もあるが、まだまだ未解決の問題が残されてい る. これらの合金系において物性解明と同時に応用に関連し た研究が今後大いに進展することを期待している.

本稿で紹介した研究は、日本学術振興会 科学研究費補助 金,二国間交流事業,ならびにグローバル COE プログラム の支援の下に行われたものである.本研究においてメスバウ ワー分光測定、交流磁化測定、中性子粉末回折実験は、それ ぞれ信州大学 天児寧教授,東北大学 藤田麻哉准教授 (現:産業技術総合研究所中部センター 研究チーム長),ケ ンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所 Ziebeck 教授, ラ フバラ大学 Amer 博士, ラウエ・ランジュバン研究所 Ouladdiaf 博士との共同研究により行われました. 多大なご 協力を得たことを、この場を借りて御礼申し上げます.

文 献

- (1) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: Philos. Mag. B, 49(1984), 295-310.
- (2) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. Oa'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 1966-1968.
- (3) A. Sozinov, A. A. Likhachev and K. Ullakko: IEEE Trans. Magn., 38(2002), 2814-2816.
- (4) Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa: Appl. Phys. Lett., 85 (2004), 4358-4360.
- (5) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida: Nature (London), 439(2006), 957-960.
- (6) R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett., 88(2006), 192513.
- (7) W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, T. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata: Appl. Phys. Lett., 92(2008), 021908.
- (8) S. Y. Yu, L. Ma, G. D. Liu, Z. H. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu B. Zhan and X. X. Zhang: Appl. Phys. Lett., $\mathbf{90}~(2007)$, 242501.
- (9) V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, K. H. B. Shaeb, Anil Chouhan and S. B. Roy: Appl. Phys. Lett., 89(2006), 222509.
- (10) T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya,

L. Manosa and A. Planes: Nature Mater., 4(2005), 450-454.

- (11) Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu and Y. W. Du: Appl. Phys. Lett., 89(2006), 182507.
- (12) S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang and X. X. Zhang: Appl. Phys. Lett., 89(2006), 162503.
- (13) J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore and O. Gutfleisch: Nature Mater., 11(2012), 620-626.
- (14) B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao and G. H. Wu: Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 012510.
- (15) K. Koyama, T. Igarashi, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida: J. Magn. Magn. Mater., 310(2007), e994-e995.
- (16) L. S. Sharath Chandra, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, S. B. Roy and S. K. Pandey: Phys. Rev. B, 81 (2010), 195105.
- (17) 伊東 航:東北大学大学院博士学位論文, (2009), pp. 68-69.
- (18) T. Kanomata, K. Fukushima, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann and K. R. A. Ziebeck: Mater. Sci. Forum, 583(2008), 119-129.
- (19) L. Pál, E. Krén, G. Kádár, P. Szabó and T. Tarnóczi: J. Appl. Phys., **39**(1968), 538-544.
- (20) A. Sakuma: J. Magn. Magn. Mater., 187(1998), 105-112.
- (21) R. Y. Umetsu, A. Sakuma and K. Fukamichi: Metals Mater. Proc., 15(2003), 67-94.
- (22) T. Shinonara: J. Phys. Soc. Jpn., 28(1970), 313-317.
- (23) R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., 93(2008), 042509.
- (24) R. Y. Umetsu, A. Fujita, W. Ito, T. Kanomata and R. Kainuma: J. Phys. Condens. Matter, 23(2011), 326001. (doi:10.1088/0953-8984/23/32/326001)
- (25) S. Katsura: Prog. Theo. Phys., 55(1976), 1049–1063.
- (26) S. Fujiki and S. Katsura: Prog. Theo. Phys., 65(1981), 1130-1144.
- (27) R. Y. Umetsu, A. Sheikh, W. Ito, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck, T. Kanomata and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 98 (2011), 042507.
- (28) F. Izumi and T. Ikeda: Mater. Sci. Forum, 321-324(2000), 198 - 203.
- (29) E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii and P. Bruno: Phys. Rev. B, 71 (2005), 214412.
- (30) Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk and V. P. Antropov: Phys. Rev. B, 71(2005), 014425.
- (31)T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann and K. R. A. Ziebeck: J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009), 773-776.
- (32) W. Ito, X. Xu, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 97(2010), 242512.
- (33) T. Miyamoto, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata and K. Ishida: Scr. Mater., 62(2010), 151-154.

***** 梅津理恵

- 2000年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了 日本学術振興会特別研究員(PD),科学技術振興機構 CREST 研
 - 究員等を経て
- 2007年4月より東北大学多元物質科学研究所助教 2010年5月より東北大学金属材料研究所助教
- 2013年2月より現職
- 専門分野:固体物性,磁性材料

◎Mn 系反強磁性合金,ハーフメタル型 Co 基ホイスラー合金,Ni 基磁性形 状記憶合金の基礎物性に関する研究に従事.



鹿又 梅津理恵 許 皛 伊東 航

最近の研究

冷間多軸鍛造マグネシウム合金の 組織と特性

三 浦 博 己 $_{11}^{*}$ 小 林 正 和 $_{21}^{*}$

1. 緒 言

近年,金属・合金の結晶粒超微細化による材質・特性改善 に関する研究が注目されている.これは元素添加による固溶 強化や析出強化に頼らずに高強度化を図ることを主たる狙い とし,したがって高いバランスで強度と加工性を両立できる 可能性を有す.また添加元素を多用しないため,リサイクル 性にも優れる.例えばアルミニウム合金では高強度化しつつ 延性低下を防ぐことができ,また銅合金においては添加元素 の低減は導電率低下を避けることができるため,特に魅力的 な手法と期待されている.最近の研究によれば,機械的性質 の他,水素貯蔵性,耐食性等,種々の特性改善が見込めるこ とが報告され始めている⁽¹⁾.

結晶粒の超微細化法としては、巨大ひずみ加工(Severe Plastic Deformation/SPD)法が特に注目を集め、多くの巨大 ひずみ加工法が考案されるとともに、数多くの研究がなされ ている.その中でも、繰り返し重ね接合圧延(Accumulative Roll-Bonding/ARB)法⁽²⁾、高圧ねじり加工(High Pressure Torsion/HPT)法⁽³⁾⁽⁴⁾、側方押出し(Equal Channel Angular Pressing/ECAP)法⁽⁵⁾、多軸鍛造(Multi-Directional Forging/MDF)法⁽⁶⁾⁽⁷⁾等が、一般的である.これら巨大ひずみ加 工法は"形状不変"下での加工を前提としている.

MDF 法のプロセス概略図を図1に示す. MDF 法は,矩 形状試験片に所定の加工ひずみを付与し,パス毎に90度ず つ試料を回転させる方法である⁽⁶⁾⁽⁷⁾. MDF は汎用試験機を 用いて容易に行うことが可能で,また任意の中断ひずみでの 組織観察ができるため,微細粒の発達過程の基礎研究にも適 する.動的再結晶を利用した高温 MDF および降温 MDF や,加工組織導入を主目的とした冷間 MDF 等,適用する素



材毎にプロセスも自由に変化させることができ、したがって 難加工性材料にも適用が可能である.

これら種々の SPD 法を用いて,実際に平均粒径 200 nm 前後の超微細粒組織が得られ,優れた特性が明らかにされて いる⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾.

2. MDF 法による Mg 合金の結晶粒超微細化

(1) 降温多軸鍛造による Mg 合金の超微細粒化と高強度化

Mg 合金は軽量構造材料として期待されているものの,難 加工性材料の一つであり、その加工性の向上と高強度化が望 まれていた. Mg の機械的性質は特に結晶粒径に大きく依存 することが知られており、結晶粒微細化により室温強度の上 昇とともに延性も改善される⁽⁶⁾. MDF による結晶粒微細化 では、基本的に化学組成や集合組織を変える必要が無く、し たがって強度増加に伴う延性や靱性の低下は小さい. Miura

2014年10月23日受理[doi:10.2320/materia.54.105]

^{*} 豊橋技術科学大学機械工学系;1)教授,2)准教授(〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1) Microstructure and Properties of Room-temperature MDFed Mg Alloys; Hiromi Miura and Masakazu Kobayashi(Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi) Keywords: Mg alloy, MDF, twin, ultrafine grain, severe plastic deformation, texture, strength

et al. は,動的再結晶を利用した降温 MDF 法により, AZ61Mg 合金の結晶粒超微細化を試み,強度・延性が大き く改善されることを報告した⁽⁶⁾.本稿では,より高い強度が 期待できる AZ80Mg 合金(以下 AZ80Mg)を MDF 加工した 結果を紹介する.

(a) 降温 MDF 材の微視組織と機械的性質の変化

初期粒径19µm, 15.0×22.2×33.3 mm³(軸比1.00: 1.49:2.22)の矩形状 AZ80Mg 試料に,初期ひずみ速度 3.0 ×10⁻³ s⁻¹ で降温 MDF を施した. 鍛造パス間ひずみを Δε = 0.8 とし,温度 623 K~393 K まで鍛造パス毎に逐次降温 しながら降温 MDF を行った. 粗大粒組織からなる AZ80Mgを1パス目から低い温度で鍛造を行うと、試料が 破壊してしまう. そのため, 各パス毎の鍛造温度は, 降温 MDF 中の各鍛造パスで組織が動的再結晶により最も均一・ 微細になる温度として,あらかじめ調査して決定され た⁽⁶⁾⁽⁸⁾. すなわち,各 MDF 温度での鍛造中に動的再結晶に よる結晶粒組織の微細化が起こり、その結果徐々に鍛造温度 を下げることを可能とし⁽⁶⁾⁽⁸⁾,最終的に 393 K でパス間ひ ずみ0.8での鍛造加工が可能となった. 累積ひずみ ΣΔε=4.8, 7.2 まで行って得られた降温 MDF 材の透過型電子顕微鏡 (TEM)写真を図2に示す.累積ひずみΣΔε=4.8, 7.2 で,そ れぞれ平均結晶粒径 0.30 μm と 0.26 μm が達成された. MDF 温度の低下とともに転位密度が増加し、またわずかだ が析出物も増える傾向が見て取れる.

図3に MDF 温度と平均結晶粒径の関係をまとめた結果を 示す. MDF 温度の低下とともに平均粒径も小さくなり,最 終的に $D=0.26 \mu m$ が得られた.降温 MDF 温度低下に伴 い,動的析出や回復の遅れが発生する(図2).そのため,鍛 造温度低下は結晶粒微細化の他に,析出強化と加工硬化が MDF 材の室温の強度をさらに上昇させる効果をもたらす. 実際,累積ひずみ $\Sigma \Delta \epsilon = 7.2$ での硬さ(Hv)は約1.1 GPa と極 めて高くなった.しかし,図3はより高累積ひずみまで MDF を施しても,さらなる結晶粒径の低下には限界がある ことも示唆する.実際には,さらなる低温側での MDF は割 れの発生により困難であった.

AZ80Mgの降温 MDF 材の室温での引張試験結果を図4 に示した.初期材 (ΣΔε=0/熱間押出材)の降伏強度は約200 MPa 程度で塑性伸びが 18%程度と大きい.降温 MDF の累 積ひずみ増加とともに降伏強度,最大引張強度ともに徐々に 増加し,累積ひずみ $\Sigma \Delta \varepsilon = 4.8$ 以上でそれぞれ 420 MPa と 500 MPa が達成された.ただし塑性伸びは約 5%まで低下







図 2 AZ80Mg の降温 MDF 材の TEM 写真例: (a) $\Sigma \Delta \varepsilon = 4.8$, (b) $\Sigma \Delta \varepsilon = 7.2$.

した.降温 MDF 中,低累積ひずみ域では強度が一旦低下す るが,これは熱間押出材中の集合組織の破壊による結果であ る.この結果は,Mgの強化には集合組織形成が極めて有効 であることを示しており,興味深い.相当ひずみで4.8以上 の巨大ひずみ加工を受けたAZ80Mgが5%もの塑性伸びを 有するのは,主として集合組織の破壊による結晶粒方位のラ ンダム化と室温粒界すべりの結果と推察される.

一般的に Mg 合金は回復と軟化が起こりやすく,393 K で もその影響は避けられない.そのため,これらが最終的な硬 さや引張強度の低下をもたらし,超微細粒材であるにもかか わらず,降伏強度が420 MPa 程度にとどまったと考えられる.

(b) AZ80Mg の降温 MDF のまとめ

 AZ80Mg 合金に動的再結晶を利用した降温 MDF を 適用し,初期粒径 19 μm から累積ひずみ ΣΔε=7.2 で平均結 晶粒径 0.26 μm を達成した. その時の Vickers 硬さは約 1.1 GPa で,最大引張強度は 500 MPa であった.

(2) 結晶粒超微細化により塑性加工性が大幅に改善され, 温間域 393 K でパス間ひずみ0.8の鍛造が可能となった.

(2) 冷間 MDF と AZ80Mg への適用

上述の通り,降温 MDF は熱間・温間鍛造中に起こる回復 による軟化が避けられず,最大引張強度は 500 MPa 以上が 達成されるものの,降伏強度は 400 MPa 前後とやや低くな る弱点があった.実際,降温 MDF 材の10%程度の冷間圧延 により,引張強度は 50 MPa~100 MPa 上昇した⁽⁶⁾.この回 復軟化の問題点を克服するために考案されたのが冷間 MDF である.Mg 合金は,冷間塑性加工性が極めて低い.しかし 冷間 MDF では,小さなパス間ひずみの採用により,室温で 累積ひずみ $\Sigma 4 \varepsilon = 2.0$ 以上の大ひずみ加工を可能とした⁽⁷⁾⁽⁹⁾.

平均粒径約 20 µm の AZ80Mg 合金熱間押出材をスタート 材とし、22.2×21.2×20.0 mm³の矩形状試験片を切り出 し、これに初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ =3.0×10⁻³ s⁻¹、パス間ひずみ $\Delta \epsilon$ =0.1 の条件で、最大累積ひずみ $\Sigma \Delta \epsilon$ =2.0(20パス)まで 室温で MDF を行った.

(a) 真応力-累積ひずみ曲線と硬さ変化

MDFを行った際の,真応力-累積ひずみ曲線を図5に示 した.クラック等が発生することなく,累積ひずみΣΔε= 2.0までの大ひずみ加工ができた.累積ひずみの増加に伴 い,加工硬化と結晶粒微細化によって,低累積ひずみ域では 急激に,中・高累積ひずみ域では徐々に変形抵抗が増大し, 最終的には450 MPa 前後に達した.この値は,非底面すべ りや圧縮双晶の活動のための臨界応力,それぞれ数十 MPa, 114 MPa よりはるかに高い⁽⁷⁾⁽⁹⁾.3パス周期の鍛造応力の 振動が現れるが,これは初期集合組織の影響である.MDF 中の高い負荷応力は,活発な室温での多重すべりの発生と高 密度な圧縮・引張変形双晶の発達を促進し(後述図7),その 結果,Mg 合金の塑性変形を容易にするだけではなく,同時 に大きな加工硬化をもたらした.さらに,多重双晶発生によ る組織分割と結晶粒超微細化が起こり、これも強度上昇に寄 与した.図5で高累積ひずみ域での変形抵抗増加が緩やか となったのは、これら因子がほぼ飽和状態に達したためと考 えられる.室温硬さもほぼ同様の増加傾向を示し、低累積ひ ずみ域では急激に、中・高累積ひずみ域では徐々に上昇した (図6).そして、超々ジュラルミンの硬さに匹敵する1.26 GPaが達成された.

(b) 冷間 MDF 材の組織変化

AZ80Mg 冷間 MDF 材の微視組織の一例として,累積ひ ずみ $\Sigma \Delta \epsilon = 0.2$, 2.0 の TEM 写真を図 7 に示す. 鍛造 2 パス 目で幅 1 µm 以下の細長い変形双晶が高密度に,しかも複雑 に交差して発達していることが分かる(図 7(a)). 累積ひず み $\Sigma \Delta \epsilon = 2.0$ では,さらに細い数百 nm 以下の変形双晶がお 互いに切断し合い,最終的に平均粒径約 0.3 µm が達成され た.図 7(a)では主として{10ī2}{10ī2} 双晶,{10ī1}{10ī1} 双晶の様々なバリアントの組み合わせの多重双晶が確認され





図7 AZ80Mg-MDF 材の TEM 写真: ΣΔε=0.2, (b) ΣΔε=2.0. F.A. は最終鍛造方向⁽⁷⁾.



図8 MDF 中の累積ひずみ増加に伴う低面集合組織の 強度変化.全て同一面を分析.

た. Mg 合金中での多重双晶の発生は破壊をもたらす,とい う説が数多く発表されている⁽¹⁰⁾.しかし,図 5,7の結果は これを強く否定する.すなわち,高密度の変形双晶の発達や 多重双晶そのものがき裂発生や破壊をもたらすのではなく, き裂発生付近での局所的応力集中が高密度の変形双晶や多重 双晶の発達をもたらしているのである.

冷間 MDF 中の底面集合組織の発達を結晶方位分散分析装置(OIM)により観察し,その最大強度の変化をまとめた結果を図8に示した.全て同一鍛造面での測定結果である.1 パス目の鍛造により底面集合組織は急増するものの,その後,鍛造パスの増加に伴い,集合組織強度が徐々に低下していることがわかる.これは,変形双晶の高密度発生によるものと考えられる(図7).すなわち,母相と大きく方位の異なる変形双晶の高密度発達によって結晶方位のランダム化が起こり,さらに小さなパス間ひずみの採用と3軸方向からの 鍛造により,底面集合組織の再発達が抑制された⁽⁷⁾.

(c) 冷間 MDF 材の引張試験結果

AZ80Mg の MDF 材を引張試験し,その真応力-公称ひず み曲線を図9に示す.累積ひずみ増加に伴い降伏応力と最大 引張応力は増大し,20 pass (ΣΔε=2.0)材ではそれぞれ 530



図9 MDF 材の引張試験によって得られた応力-ひず み曲線.

MPa, 650 MPa が達成された.注目すべきは,室温での大 ひずみ加工後にもかかわらず,約10%の塑性伸びを達成し ている点である.これは,バス間ひずみを $\Delta \epsilon = 0.1$ とした ことにより,底面集合組織の発達の抑止と結晶粒の超微細化 の効果である⁽⁷⁾⁽⁹⁾.すなわち,高い引張応力と結晶方位のラ ンダム化により,多重すべりが容易に起こり,その結果とし て塑性伸びが大きくなったと考えられる.

図4のAZ80Mg降温 MDF 材の結果と比較して,降伏強度,最大引張応力,伸びの全てで冷間 MDF 材の方が高くなり,機械的性質がさらに改善されたことがわかる.

(d) 冷間 MDF の大型材への適用

工業的実用化を考慮し,大型材(150×150×150 mm³前後)に冷間 MDF を適用した(図10).しかし引張強度は560 MPa 程度,塑性伸び数%で,小型試料に比べて機械的性質 は大幅に低い結果となった(図11).これは大型熱間押出材に 含まれる各種欠陥や組織不均一性に起因するものと判断された.作製された大型 MDF 材は切削加工され,各種機械のパーツとして利用され始めている.



図10 冷間 MDF 材の大型試料. MDF は川本重工㈱に よる.



図11 大型 AZ80Mg-MDF 材の引張試験結果. 初期ひ ずみ速度は 3×10⁻³ s⁻¹.

(e) AZ80Mg 合金の冷間 MDF のまとめ

(1) パス間ひずみ $\Delta \epsilon = 0.1$ は集合組織の発達を抑制し, その結果,累積ひずみ $\Sigma \Delta \epsilon = 2.0$ までの室温大ひずみ加工が 可能となった.

(2) 累積ひずみの増加とともに,降伏強度と最大引張強度 は増大し,累積ひずみ $\Sigma \Delta \epsilon = 2.0$ で降伏強度 530 MPa,最大 引張強度 650 MPa が達成された.また,その場合でも約 10%の塑性伸びが確保された.

(3) 冷間 MDF 材の優れた機械的性質は,室温多重すべり による大きな加工硬化,多重双晶の高密度発達による結晶粒 の超微細化,集合組織の破壊による結晶方位のランダム化, によってもたされた.

3. ま と め

降温多軸鍛造(降温 MDF)と冷間 MDF による Mg 合金の 結晶粒微細化機構は異なる.前者は動的再結晶を,後者は変 形双晶による結晶粒微細化機構を主とする.得られる組織と 特性も同様に大きく異なる.加工硬化も効果的に取り入れる ことが可能な冷間 MDF でより高い強度が得られるが,延性 は降温 MDF とほぼ同等と見なされた.この機械的性質の差 異は,室温での変形機構が異なることが影響していると考え られる.すなわち,降温 MDF 材では室温粒界すべりの寄与 が大きく,一方,冷間 MDF 材では、ランダムな結晶方位と 高い変形抵抗が,多重すべりと結晶粒の塑性変形をもたらし た,と推察された.冷間 MDF 材の大型化は可能であるが, サイズ効果等により強度が低くなる傾向がある.

本研究は,軽金属奨学会および文部科学省科学研究費新学 術領域研究「バルクナノマテリアル」課題番号22102004の 研究費支援によって行われました.ここに記し感謝申し上げ ます.

文 献

- (1) Z. Horita (ed.): Nanomaterials by severe plastic deformation, Mater. Sci. Forum, **503–504**(2006), Trans Tech Publications.
- (2) N. Tsuji, Y. Ito and Y. Saito, Y. Minamino: Scripta Mater., 47 (2002), 893–899.
- (3) R. Z. Valiev, M. Yu. M. Elena, V. Bobruk and G. I. Raab: Mater. Trans., 50(2009), 87–91.
- (4)赤間大地,李 昇原,堀田善治,松田健二,廣澤渉一:軽金 属,62(2012),448-453.
- (5) M. Kai, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, 488 (2008), 117–124.
- (6) H. Miura, G. Yu and X. Yang: Mater. Sci. Eng. A, **528**(2011), 6981–6992.
- (7) H. Miura and W. Nakamura: Philos. Mag. Lett., **93**(2013), 601–607.
- (8) J. Xing, H. Soda, X. Yang, H. Miura and T. Sakai: Mater. Trans., 46 (2005), 1646–1650.
- (9) H. Miura, T. Maruoka, X. Yang and J. J. Jonas: Scripta Mater., 66(2012), 49–51.
- (10) I. J. Beyerlein, J. Wang, M. R. Barnettn and C. N. Tomé: Proc. R. Soc. A, February (2012), 1–21.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 三浦博己

- 1989年3月 東京工業大学大学院総理工博士課程中退
- 同年 4月 電気通信大学電気通信学部機械工学科助手
- 1997年4月 同 助教授
- 2014年2月 豊橋技術科学大学教授 -現職
- 専門分野:材料工学

◎金属材料の加工熱処理による組織と特性制御に関する研究を中心に活動. 特に近年は超微細粒材料の実用化に重点を置く.



三浦博己

小林正和

最近の研究

鉄鋼の粒界破壊における マルチスケール熱力学解析

山口正剛*

1. はじめに

鉄鋼材料の旧オーステナイト粒界に沿った割れ(粒界破壊) は、熱時効や水素環境、腐食環境などによって生じる.粒界 破壊の特徴は、低い負荷応力下において高速な破壊が生じう る点であり、破壊事故をもたらす重大な劣化現象である.古 典的な代表例としては、不純物元素であるリン(P)が熱時効 によって粒界に偏析し、粒界破壊を引き起こす「焼戻し脆性 (temper embrittlement)」がある⁽¹⁾.今日では、合金鋼の純 度を高めP等の不純物元素濃度を十分に下げることによ り、脆化を抑制できることが分かっている.しかしながら、 粒界破壊の基礎的な物理・化学的メカニズムは、十分に理解 されているとは言い難い.また、水素による粒界破壊は鉄鋼 材料の高強度化を妨げている現在も未解決の問題であり、そ のメカニズムはさらによく分かっていない⁽²⁾.

計算機と計算コードの進歩により,粒界や表面などの格子 欠陥に対する第一原理計算は今日では十分に可能であるが, あまり十分な計算のできなかった1980年代から,粒界の電 子構造や偏析元素の影響などが調べられてきた.粒界脆化の 原因として,粒界を構成する金属元素と偏析元素間の電子移 動⁽³⁾⁽⁴⁾や原子サイズの差⁽⁵⁾が注目され,また理想破壊強度⁽⁶⁾ なども計算され,様々な議論がなされてきた.しかしながら 自戒を込めて言えば,Griffith-Orowan-Irwinの破壊条件と して知られる微視き裂進展開始のエネルギーバランス(平衡) 条件に基礎を置かない議論は,しばしば正しくない結論を導 き出してきたように思われる.

本稿では、より複雑な水素誘起粒界破壊については触れ ず、合金鋼の不純物偏析による粒界破壊(焼戻し脆性)にテー マを絞る.そして、最近筆者らが発表した第一原理計算と破 壊力学試験を用いた解析結果⁽⁷⁾について述べる. 粒界の原子 間結合の強さを表す電子論的エネルギーと,マクロな破壊靭 性値(*K*_{Ic})がどのようにつながるかについて,筆者の考えを 基礎から詳しく説明していきたい.

2. 粒界脆化の破壊力学

(1) Griffith-Orowan-Irwin の微視き裂進展条件

粒界破壊は多くの場合, 脆性的な破壊である. 脆性的な破壊とは, 多くの塑性変形を伴わずに生じる破壊のことである. まずガラスのような, 塑性変形を伴わない完全な脆性体から考察を始めたい. Inglis⁽⁸⁾は応力集中を初めて定量的に求めた. 無限に広い板の中の長軸の長さ 2a, 短軸の長さ 2bの楕円形のき裂における長軸先端の集中応力 σ_A は, き裂全体に垂直に負荷される遠方応力 σ に対して, 以下のように書ける.

$$\sigma_{\rm A} = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b} \right) = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \tag{1}$$

ここで、 ρ は長軸先端の曲率半径である.仮にき裂の先端が 無限に鋭いと、そこにかかる集中応力 σ_A は数式上無限大に なる.つまり無限に鋭いき裂を持つ材料があれば、理論的に は無限小の荷重で破壊することになる.これは、「鋭いき裂 のパラドックス」と呼ばれ、後のGriffithに、き裂先端の局 所応力ではなくエネルギーバランスに基づいた破壊理論を生 み出させる動機になったと言われている⁽⁹⁾.

現実には物質は原子から構成されているため、き裂先端の 鋭さには原子レベルサイズの限界があり、無限に鋭いという ことはない.しかしき裂先端が原子レベルで鋭く、かつ、き 裂長さが十分に長ければ、その先端で物質の理想破壊強度 (数+GPa 程度)を超える力は容易に発生する.この原子間

* 日本原子力研究開発機構システム計算科学センター;研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4) Multiscale Thermodynamic Analysis on Intergranular Fracture of Steel; Masatake Yamaguchi(Center for Computational Science and e-systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki) Keywords: *intergranular fracture, segregation, steel, first-principles calculations, fracture toughness*

2014年11月26日受理[doi:10.2320/materia.54.110]

結合を切る必要があるという破壊の「応力条件」に加えて、 Griffith はき裂の進展開始に対して系全体の「エネルギーバ ランス条件」を導入した⁽¹⁰⁾.ポアソン比をv,ヤング率を E, き裂長さを $2a_c$, 破壊表面の表面エネルギーを γ_{fs} とし て, 平面歪条件下においては,

に等 れる

上昇

反す

原子

容易

ラン

い.

$$(1-v^2)\sigma^2\pi a_c/E=2y_{fs}$$
 (2)
が Griffith 条件である.これは、き裂進展により解放される
弾性歪エネルギーが、新たに形成される破壊表面エネルギー
に等しい時を示している.つまり、破壊の応力条件が達成さ
れるとしても、き裂進展による弾性歪エネルギーの解放が破
壊表面の表面エネルギーを供給できず系全体のエネルギーが
上昇する場合には、熱力学の第一法則(エネルギー保存則)に
反するのでそういうことは起こらない、ということである.
原子レベルで鋭い微視き裂が存在する場合には、応力条件は
容易に達成されるため、き裂進展は式(2)のエネルギーバ
ランス条件によって支配される.破壊の応力条件とエネルギ
ーバランス条件の議論については、文献⁽⁹⁾⁽¹¹⁾を参照された

一方、通常の金属における破壊は、たとえ脆性的な破壊で も微視き裂先端からの転位射出を伴い、破壊表面の近傍には 塑性変形領域を伴うことが知られている.その概念図を図1 右側に示した. (図1左側の微視き裂発生等については,後 に説明する.) その塑性変形に要した仕事(エネルギー)は塑 性仕事(plastic work)と呼ばれ、yn と表す. 粒界エネルギー を y_{sh}とすると、粒界破壊を生じさせるための最低限のエネ ルギーは $2\gamma_{fs} - \gamma_{gb}$ である. これを $2\gamma_{int}$ と表し、粒界凝集エ ネルギー,あるいは、粒界の理想破壊仕事(ideal work of interfacial separation)と呼ぶ. これはたかだか数 J/m² 程度の エネルギーである. それに対して, 低温における劈開破壊の 微視き裂進展が生じる場合でも、 yp は表面エネルギー yfsの 10倍程度大きいとされている. さらに, 脆性破壊が生じな い場合にはもっと桁違いに大きくなる. つまり, y_nは 2y_{fs} や $2\gamma_{int}$ よりずっと大きいと考えられる($\gamma_p \gg 2\gamma_{int}$). ただし, 塑性変形領域の大きさがき裂長さにくらべて十分に小さい場

合, すなわち小規模降伏条件を満たす場合, Griffith の式を 修正した Griffith-Orowan-Irwin の式が適用可能であること が確かめられている(12)(13). 粒界破壊の場合で書くと,2つ の表面エネルギー 2yfs を 2yint で置き換えて,

 $(1-v^2)\sigma^2\pi a_{\rm c}/E = 2\gamma_{\rm int} + \gamma_{\rm p}$ (3) となる.一般的に、右辺はまとめて有効表面エネルギーと呼 ばれ,温度に依存した材料定数と考えられている.

(2) 粒界破壊におけるジレンマ

小規模降伏条件が満たされていれば,式(3)によって脆 性破壊が支配される. つまり, 粒界脆性破壊も式(3)によ って支配されるはずであるが、ここで、粒界破壊に関するジ レンマが生じる(14)(15). 脆性的な粒界破壊が生じずに延性的 に破壊する場合には、 %項は非常に大きくなっており、 式 (3)の前提条件である小規模降伏条件を満足しないはずで ある.そして, P等の脆化元素の粒界偏析によって粒界破壊 が生じるということは, Ρ偏析が γ₂項を大きく減少させて いるはずである.しかしながら,Pの粒界偏析が増大しても 降伏強度には変化がないため,材料中の転位の活動に影響が あるとは考えにくい. Pの粒界偏析は、その偏析エネルギー によって2yintを顕著に減少させることは可能と考えられる が,なぜ,き裂先端の転位射出によって生み出される y_nを 減少させるのだろうか? 粒界偏析した P が、粒界上にあ る微視き裂先端からの転位射出を抑える可能性も考えられ る.しかしながら,格子中で転位の運動を強くトラップする ことが知られている炭素(C)が粒界に偏析すると,転位射出 が抑えられて脆化するどころか、逆に脆化が抑制されるた め,転位射出が増加すると考えられる.これらの振る舞い は、どのように理解すればよいだろうか?

このジレンマを解くには、「 γ_p は $2\gamma_{int}$ にも依存しており、 2y_{int}が小さくなるほど y_pも小さくなる」と考えるのが妥当 である.この考え方によって、Cの粒界強化効果とP等の 粒界脆化効果が矛盾なく説明できるようになる. つまり, 式 (3)は以下のように書き換えられるべきであり、右辺は



図1 粒界上析出物における転位堆積による(I)微視き裂の発生,(I)粒界上の微視き裂進展,進展に伴う塑性仕事 (y_p)等の概念図.

2y_{int} が支配していると考えられる.

 $(1-\nu^2)\sigma^2\pi a_c/E = 2\gamma_{int} + \gamma_p(2\gamma_{int})$ (4) 塑性仕事 γ_p は転位の活動に由来するため、材料組織や温度 等に依存するが、ここではそれらの効果は省略し、粒界の原 子間結合の強さを表すエネルギーである $2\gamma_{int}$ への依存性の みに注目している.

「 $2\gamma_{int}$ が粒界脆化の支配的パラメータである」という仮説 は、溶質元素の偏析による $2\gamma_{int}$ の変化と延性脆性遷移温度 (DBTT)の変化との相関を実験データの解析から最初に指摘 した Rice と Wang の名前をとり、「Rice-Wang モデル」と 呼ばれることが多い⁽¹⁶⁾.しかし、彼らの構築した熱力学的 モデルは「DBTT は $2\gamma_{int}$ の関数である」という仮定を導入 した上で、 $2\gamma_{int}$ と偏析エネルギーの関係を熱力学的に示し たものである.その仮定の根拠は、すでに述べた「 γ_p は $2\gamma_{int}$ に依存する」という仮説である.その最も重要な仮説 とそれを説明する物理モデルを示したのは、Jokl、Vitek、 McMahon の1980年の論文であり、その内容を JVM モデル と呼ぶことにする⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.

JVM モデルにおいては, γ_p は $2\gamma_{int}$ やその他のパラメータ に依存する関数として表されるが,その依存関係やモデルの 前提条件は複雑であり,あまり簡単に言い表してしまうと誤 解を招く恐れがある.それでも敢えて言えば,JVM モデル は「負荷応力下で発生した徴視き裂先端における,原子間結 合切断と転位射出の競争」を扱い,「き裂面の原子間結合が 強いほど,結合切断に要する時間が長くなる上に転位射出速 度が速くなるため,結果として結合切断までの転位射出数が 増えて塑性仕事が増える」ということである.以下ではその 内容をできるだけ詳しく説明する.

(3) Jokl-Vitek-McMahon(JVM)モデル

このモデルの骨子を以下に示す.

(i) 負荷応力 σ の下,粒界上析出物のところでせき止められた転位の堆積により,析出物自身の割れあるいは析出物-母相界面の割れが発生する.そして析出物サイズ程度の長さの微視き裂が,時刻t=0(sec.)において瞬間的に発生すると仮定する(図1の左側参照).発生した微視き裂先端は原子レベルで鋭いため,そこでは高い応力集中が発生する. モデルにおける数学上の取り扱いにおいては,時刻t=0(sec.)で微視き裂は無限に鋭いとするため,その先端の応力 (σ_{tip}) は無限大 $(+\infty)$ である(図2).つまり,原子間結合の理想破壊応力を容易に超える高い応力が,発生した直後の微視き裂の先端にかかるとする.これが,第二相粒子において発生した微視き裂の特徴である.

(ii) 図2に示すように,時間の経過(t>0)とともに微視き 裂先端からは転位が射出され,応力の緩和が生じるとする. 微視き裂先端の応力と塑性域の分布に関しては,塑性域内の 応力を一定とする Dugdale-Bilby-Cottrel-Swinden の帯状降 伏(strip-yield)モデル⁽¹⁷⁾をベースとする.それをクリープ 現象に応用した Ewing⁽¹⁸⁾の例を参考にして,第二相粒子に おいて発生した微視き裂先端応力場の時間依存モデルへと拡



図2 JVM モデルにおける微視き裂先端近傍の応力分布.微視き裂先端の応力(σ_{tip})は,時刻 t=0 で無限大であり,時間の経過とともに減少していく.

張している.実際の転位はき裂面から傾いた特定のすべり面 をすべるが、ここではき裂面上に転位が配置しているという 近似の下で応力・塑性域分布を考えている.転位射出は容易 であり、射出に必要な障壁エネルギーはないものと仮定す る. ただし,転位の速度は σ_{tip} のn乗(n=1-2)に比例する と仮定し、一つのすべり面上をすべりつつ隣り合う転位間に はある程度の間隔が必要であるため、単位時間あたりに射出 できる転位数には限界があるとする.転位射出によりその転 位のバーガースベクトル分だけき裂の開口が生じ、それによ る応力緩和によって σ_{tip} が減少していく中で,塑性仕事 y_p が増加していく.結果として、 yp はき裂発生からの経過時 間tに依存する. さらに, γ_pは発生した微視き裂の長さ $(2a_c)$ をパラメータとして含むミクロな応力拡大係数k = $\sigma_{\sqrt{\pi a_c}}$ にも依存する.なぜなら、き裂先端の応力場(σ_{tip})はkに依存するからである.結果として、 γ_p は $t \ge k$ の関数 $\gamma_{\rm p}(t, k)$ として求まる.

(ii) 上記のように微視き裂先端における転位射出が生じ, その応力緩和により σ_{tip} が減少していく中で,原子間結合切 断のプロセスも進行すると仮定する. 微視き裂先端の2つ の金属原子に対する単純な運動方程式による結合モデルか ら,切断に要する時間を推定する.原子間結合の強さを表す $2\gamma_{int}$ から推定される限界の結合距離 δ (原子間結合力が最も 大きくなる距離)が存在し,その距離を超えて2原子が離れ れば結合切断が生じたと考え,それに要する時間を t_B とす る.つまりこれは,原子間結合切断に必要な応力条件を表し ている.また σ_{tip} は応力拡大係数kに依存するため, t_B もkの関数 $t_B(k)$ として求まる.kが十分に小さい場合,原子間 結合切断が生じる以前に σ_{tip} が理想破壊応力以下へと速やか に減少するため, t_B は計算上無限大となり,原子間結合切 断すなわち微視き裂進展は生じない,ということになる.こ の限界の $k \approx k_{min}$ とする. (v) $y_{p}(t, k)$ において $t = t_{B}(k)$ として式(4)を解くこと で、微視き裂進展のエネルギーバランス条件を満たす $k = k_{G}$ が求まる.式の両辺にkが現れるため解析的には解けず、数 値的に k_{G} を求める. $k_{G} \ge k_{min}$ であれば $t_{B}(k_{G})$ が有限の値と して求まり、微視き裂進展の応力条件とエネルギーバランス 条件(式(4))の両方を満たす k_{G} が求まったことになる.そ して最終的に、原子間結合切断に要する時間 $t_{B}(k_{G})$ 内に射 出された転位による塑性仕事 $y_{p}(t_{B}(k_{G}), k_{G})$ が求まる.

以上が JVM モデルの内容である. $2\gamma_{int}$ が大きくなると, 原子間結合切断に必要な σ_{tip} が大きくなり,射出される転位 の速度が速くなる上に,結合切断に必要な時間も長くなる. そのため,結合切断までに射出される転位数が増え, γ_p が 大きくなるのである.

このようにして微視き裂進展に伴う塑性仕事 γ_p は、転位 射出と原子間結合切断の挙動を通して $2\gamma_{int}$ に複雑な形で依 存し、結果として γ_p は $2\gamma_{int}$ の増加関数になる.そしてある 限界の $2\gamma_{int}$ 以上では、き裂進展は生じなくなりき裂の鈍化 が生じるということが、微視き裂進展条件式(4)を満たす 応力拡大係数の解 k が存在しなくなることにより、数学的に 表される.つまり JVM モデルは、粒界破壊における延性脆 性遷移を数学的に表した物理モデルとなっている.一方、転 位の速度は温度にも強く依存するため、 γ_p は温度によって も変化する.ある温度以下において、 γ_p が小さくなり小規 模降伏条件を満たし、式(4)に解が存在するようになれ ば、それは、温度低下によって延性から脆性へと遷移したこ と(低温脆性)を意味する.

上記で説明したモデルは,詳しくは JVM モデルのうちの 静的(static)モデルであり,微視き裂は負荷応力下で瞬間的 に発生するという仮定が置かれている.これは injected crack(射出き裂)と呼ばれるが,第二相粒子における微視き 裂の発生を模擬したものである.さらに Jokl らは,負荷応 力のない状態で存在する pre-existing crack(潜在き裂)から 出発する動的(dynamic)モデルも構築した⁽¹⁹⁾.それによる と,鉄や鉄鋼のように転位が発生しやすい材料では,き裂先 端の転位射出による応力緩和が負荷応力の増大に十分に追随 できるため,原子間結合切断は生じず,潜在き裂は進展せず に鈍化する,という結果を得ている.つまり,静的モデルと 動的モデルを合わせた JVM モデルの全体は,「鉄鋼の破壊 は第二相粒子から発生する」という実験事実を説明し得るの である.

(4) 微視き裂と巨視き裂

ここまでは,発生する際の長さとしてはµmオーダーであ り,その先端は原子レベルで鋭い「微視き裂」を考えてきた. それに対して,通常の破壊力学試験片(曲げ試験片,Compact Tension = CT 試験片)で繰り返し応力により導入され る疲労予き裂は,その先端は原子レベルに比べれば桁違いに 大きな曲率半径を持っている.それは「巨視き裂(macrocrack)」と呼ぶべきものであり,その振る舞いは「微視き裂 (micro-crack)」とは異なる.図3にその違いを示す.通常



マクロ破壊靭性値, ĸ_{lc} ミクロ破壊靭性値, ĸ_{lc}

図3 微視き裂と巨視き裂の概念. ρは曲率半径. 巨視 き裂の進展がマクロな(通常の)破壊靭性値 K_{Ic} で 表され,一つの微視き裂の進展が、ミクロな破壊 靭性値 k_{Ic} で表される.

のマクロな破壊力学の取り扱いでは、巨視き裂の進展を考え るのみで、その先端における微視的(ミクロ)な挙動は考えな いが、粒界脆化の原因を考える際には、そのマクロな挙動と ミクロな挙動をつなげて考える必要がある.

微視き裂と違い、巨視き裂はそれ自身が原子間結合の分離 によって進展するのではなく、その先端で微視き裂の発生・ 進展を生み出す応力集中源として働く(9). つまり巨視き裂の 先端は、曲率半径が µm オーダー程度のノッチ(切り欠き)と 考えるのが妥当である. 巨視き裂の先端では, その曲率半径 が小さいため高い応力集中が生じ、応力を付加すると容易に 塑性変形が生じる.そのため,析出物等にせき止められた転 位の堆積によって、微視き裂が容易に発生する. しかし曲率 半径が小さいことから、応力集中の最大値は大きくてもその 集中範囲が狭く限定されている.そのため発生した微視き裂 は、進展できたとしてもその狭い範囲でしか進展できず、最 終的には鈍化する.一旦鈍化した微視き裂は再び進展するこ とはできず、その後も十分な応力がかかり続けるならばボイ ドとして塑性変形により成長していく. このようにして巨視 き裂の先端では、微視き裂の発生・進展・鈍化(ボイド成長) が、折り重なるように次々に生じ、全体として巨視き裂が進 展していくと考えられる.

その微視き裂の「進展」過程の量の多寡により,巨視き裂 進展に対するマクロな破壊靭性値の低下すなわち脆化の程度 が決まっていると考えられる.もし発生した微視き裂の「進 展」過程がほとんど存在しなくなれば,それは微視き裂が発 生したというよりボイドが発生したと見るべきで,ボイドの 発生・成長・連結による延性破壊が進行している状態と言え る.それは2.(3)節で述べたように,粒界凝集エネルギー $2y_{int}$ が大きい場合や,温度が高く転位の活動が活発な場合に, y_p が大きくなりすぎて微視き裂進展条件式(4)を満たすこと ができなくなるため,脆性破壊ではなく延性破壊が生じる状 態と理解することができる.

また, Griffith-Orowan-Irwin のエネルギーバランス条件 式(4)は,一つの微視的なき裂進展に対して成り立つだけ でなく,微視き裂の集合体である巨視的なき裂進展に対して も成り立つ. 巨視き裂進展の場合,式(4)の右辺は多くの 微視き裂の発生や鈍化に費やされる塑性変形エネルギーを含 む,桁違いに大きなエネルギーになるが,その塑性変形領域 の大きさが巨視き裂の長さに比べて小さければ小規模降伏条 件が成り立ち,同様の式が適用可能である.

以上,第2節全体を通して,粒界凝集エネルギー2y_{int}の 変化がマクロな疲労予き裂すなわち巨視き裂の進展にまで影 響を及ぼしているという,ひとつのシナリオを説明した.

3. 第一原理計算と二種類の破壊力学試験による解析

筆者らの最近の論文⁽⁷⁾において,第一原理計算によって 2y_{int}を計算し,その結果を用いて破壊力学試験結果を整理 することで,前2節で述べたシナリオが正しいことの一つ の根拠を示した.その概要の紹介と補足的な説明を以下で行 う.

(1) 粒界凝集エネルギー(2y_{int})の第一原理計算

2次元の欠陥(粒界/表面)はその周囲の応力場やひずみ場 が非常に小さいため、対称性が高く小さいユニットセルで表 せる結晶粒界や表面の第一原理計算は、格子欠陥の中でも最 も早くから行われてきた.粒界エネルギー ygb, その粒界が 割れた時の破壊表面のエネルギー yfs, 粒界凝集エネルギー 2yint などは容易に計算できる.粒界や表面に溶質元素が存 在するときも同様であり、2yintの偏析原子による変化も計 算できる.

粒界/表面偏析エネルギーの計算結果は、実験結果と比較 すると、一致が悪いことが知られている⁽²⁰⁾.その比較には 様々な問題が含まれており、紙面の都合で詳しくは触れない が、主に固溶状態のエネルギーの求め方に起因した問題があ るらしい.幸いにして、2y_{int}は表面と粒界における偏析エ ネルギー差であり固溶状態のエネルギーは相殺するので、上 記の問題は影響しない.第一原理計算の結果、対象としてい る Ni-Cr 鋼を考慮した粒界に対して、以下の様な 2y_{int}の式 が得られた.

 $2\gamma_{\rm int} = 2\gamma_{\rm int}^{\rm C} - 7.2 \times 10^{18} \Delta e_{\rm p} X_{\rm gb} \quad (J/m^2)$ (5)2yfutは、被覆率0.25の炭素偏析による強化効果を含めた粒界 凝集エネルギー(4.02 J/m²)であり、偏析のない状態の値 (3.87 J/m²)より少し大きい. 7.2×10¹⁸という係数は,計算 上の偏析被覆率 X_{gb} が1.0(full coverage = 飽和被覆率)のと きに粒界面の面積1m²あたり7.2×10¹⁸個の偏析原子が存 在することを意味する.計算上の飽和被覆率は,これ以上偏 析させてもエネルギーの利得がない偏析量のところで決定で きる. Δe,は、偏析原子1原子あたりの脆化能エネルギーで あり、表面と粒界における偏析エネルギーの差に対応する. この値がプラスで大きいほど、すなわち粒界より表面でエネ ルギー的に安定なほど, 脆化能力が高いことを意味する. 逆 にマイナスの値ならば, 粒界強化効果をもつことを意味す る. その計算結果を表1に示した. Ni と Cr は偏析エネルギ ーが低い上に脆化能エネルギーが小さいので、その影響は式

(5)においては無視した.

(2) ノッチ材の曲げ試験(ミクロな破壊靭性値 k_{Ic})

通常の破壊力学試験で観測される疲労予き裂すなわち巨視 き裂の進展は複雑であり、微視き裂進展の集合体であること をすでに述べた.ここで、ノッチ材の曲げ試験からひとつの 微視き裂進展の挙動を観測する方法を紹介する. 亀田 ら⁽²¹⁾⁽²²⁾は、粒界破壊しやすい Ni-Cr 鋼(粒径 120 µm、降伏 強度 840 MPa) において Sb または Sn, P を添加した材料を 用い、疲労予き裂を入れないノッチ材を用いた曲げ試験を行 い、ノッチによる応力集中によって高まった局所破壊応力 σ^* を,有限要素法による弾塑性解析によって求めた. 24に示すように, ノッチ材の応力集中は広くフラットなため, その中に多数の結晶粒と粒界を含む.そして,最も脆化した 一つの粒界における微視き裂の発生・進展が生じると、直ち に全体の破壊が生じるような破壊試験となっているが、これ は次のことから分かる.均質化処理により偏析被覆率の粒界 ごとのばらつきの少ない材料と、処理しないためばらつきの 大きい材料の両方において, 粒界破面のオージェ分析から Sb, Sn, Pの偏析被覆率が求められている. その両方の材料 の粒界破壊の σ^* が、粒界面ごとの偏析被覆率の中の最大値 (X_{\max}) でよく整理されるからである.

応力集中範囲が広くてフラットなため、析出物の長さを発 生した微視き裂のサイズ $2a_c$ とし、き裂にかかる遠方負荷応 力 σ を局所破壊応力 σ *で置き換え、式(4)の微視き裂進展 条件を適用する。析出物が楕円体であり界面剥離により微視 き裂が発生することから、き裂形状の補正項(f:第二種完全 楕円積分の逆数)を考えて、一つの微視き裂進展に対するミ クロな破壊靭性値 k_{lc} を定義でき、それによって微視き裂進 展条件を表すことができる。

 $k_{\rm Ic} = f\sigma^* \sqrt{\pi a_{\rm c}}, w_{\rm f} = (1 - v^2) k_{\rm Ic}^2 / E = 2\gamma_{\rm int} + \gamma_{\rm p} (2\gamma_{\rm int})$ (6) 式(6)を用いることで、一つの微視き裂進展の破壊エネル ギー w_f、つまり粒界凝集エネルギーと塑性仕事の和(2\gamma_{\rm int} +

表1 脆化能エネルギー $\Delta e_p(eV/atom)$.

С	Р	Sn	Sb	Ni	Cr
-0.51	0.38	0.99	1.36	0.07	-0.10



図4 ノッチ材と予き裂材の応力分布. R/K:ミクロ/ マクロな応力拡大係数, σ₂₂:主応力, σ_y:降伏 応力. γ_p)を求めることができる. 塑性仕事以外にもエネルギーの 散逸があるかもしれないが, それは γ_p 項に含めるとする.

(3) 塑性仕事 yp と粒界凝集エネルギー 2yint の関係

上記で述べたように、ノッチ材の破壊力学試験及び破面の オージェ分析から、Ni-Cr 鋼の局所破壊応力 σ*及びミクロ な破壊靭性値 k_{Ic} が, 脆化元素(Sb, Sn, P)偏析の最大被覆率 X_{max} の関数として求まる.そして、 X_{max} を計算上の偏析被 覆率 X_{gb} に等しいと仮定すると,一つの微視き裂進展の破 壊エネルギー $w_{\rm f}(=2\gamma_{\rm int}+\gamma_{\rm p})$ と、 $2\gamma_{\rm int}$ の関係を得ることがで きる. その結果を図5に示した. 脆化元素の異なる w_fが 2yintの関数として、1本の曲線上にまとまった. これは JVM モデルが示すように、微視き裂進展に伴う塑性仕事 yp が 2yint に依存していることを示している. こうして, JVM モデルを支持する結果を初めて得ることができたと考えてい る⁽⁷⁾. また, JVM モデルのパラメータを適当に選んでプロ ットした結果も重ねて図5に示したが、よく似たモデル曲 線が得られた.特に、2yintが大きくなると粒界破壊が生じ なくなる様子が、モデル曲線が途切れることでよく表されて いる.途切れるのは式(6)の微視き裂進展条件が満たされ なくなるためであり、粒界脆化における延性脆性遷移を表し ている.

(4) CT 試験から求まるマクロな破壊靭性値 K_{Ic} と、ミクロな破壊靭性値 k_{Ic}の関係

通常,破壊靭性値 K_{Ic}は巨視き裂の進展に関する量であり、巨視き裂は微視き裂の発生・進展・鈍化(ボイド成長)が 多数折り重なるようにして生じている状態と考えられる.そのため非常に複雑な状態ではあるが、微視き裂の「進展」過 程がなければ巨視き裂の進展もないため、両者には依存関係 があると考えられる.



図5 粒界凝集エネルギー($2\gamma_{int}$)と微視的破壊エネルギ $-w_{f}(=(1-v^{2})k_{Ic}^{2}/E=2\gamma_{int}+\gamma_{p})$ の関係.(室温 における)粒界破壊の実験データはSb, Sn, P 偏 析によるもの.(低温における)劈開破壊のデータ は,脆化元素の偏析のない場合の下限として用い た.JVM モデルによりフィッティングした結果 も示した. $2\gamma_{Cnt}$ は,脆化元素の偏析のない場合の $2\gamma_{int}$ の最大値であり,炭素による強化効果を含む.

亀田⁽²³⁾は、Ni-Cr 鋼の疲労予き裂を入れた CT 試験とオ ージェ分析を行い、多数の粒界破面における偏析被覆率の平 均値(X_{av})が K_{IC} をよく支配していることを見出した.これ はノッチ材でも行ったように、均質化処理のため偏析被覆率 の粒界面ごとのばらつきの小さい試料と、未処理のためばら つきの大きな試料の両方の K_{IC} が、 X_{av} でよく整理されるこ とから分かる.これはおそらく、予き裂先端の最大応力は高 いが狭い応力集中範囲にその原因があると考えられる(図4 参照).2.(4)節で説明したように、多くの徴視き裂の発生・ 進展・鈍化が次々に生じていく必要があるため、少なくとも 半分以上(平均偏析被覆率以上)の粒界で微視き裂進展が生じ ないと巨視き裂が全体として進展しないためではないかと考 えられるが、あまりよく分かっていないところである.

以上のように, K_{IC} は X_{av} の関数 $f(X_{av})$, k_{Ic} は X_{max} の関数 $g(X_{max})$ として表せる. ここで, $X_{max} = X_{av}$ とすることで, K_{Ic} と k_{Ic} の間に以下のような関係式を導入できる.

$$K_{\rm IC} = f(g^{-1}(k_{\rm Ic}))$$
 (7)

亀田らはこの方法を用い, $K_{\rm Ic} \geq k_{\rm Ic}$ の間に相関関係がある ことを示し,さらに,予き裂先端の応力場中の微視き裂進展 として破壊力学的な表式による説明が可能であることを示し た⁽²³⁾.図6にその結果を示す.ある $k_{\rm Ic}$ の値を超えると急激 に $K_{\rm Ic}$ が増大するという非線形関係が得られている.この理 由はすでに述べたように(2.(4)節),微視き裂が進展しなくな れば巨視き裂も進展できなくなるため,巨視き裂の進展を可 能にするある閾値が $k_{\rm Ic}$ に存在するためと考えられる.

(5) $K_{\text{Ic}} \geq 2\gamma_{\text{int}}$ のマルチスケール関係

式(6)で表される $k_{\rm L}$ と $2\gamma_{\rm int}$ の関係,および,式(7)で表 される $k_{\rm L}$ と $K_{\rm Lc}$ の関係を組み合わせることで,最終的な, $K_{\rm L}$ と $2\gamma_{\rm int}$ の間の関係を導くことができる.それを図7に示 す.非常に非線形な関係が得られており,粒界破壊にはある 閾値の $2\gamma_{\rm int}$ が存在し,その閾値以下で急激に $K_{\rm Lc}$ が減少し て粒界破壊が現れることを示している.今回の解析に用いた Ni-Cr 鋼は,わずかな脆化元素の偏析によりすぐに粒界破壊 が始まる材料であるため,その閾値は脆化元素の偏析のない ときの $2\gamma_{\rm int}$ の最大値($2\gamma_{\rm Ch}$)に非常に近いところにある.こ





図7 K_{Ic}と2y_{int}のマルチスケール関係.図5と図6の 結果を組み合わせたもの.



図8 K_{Ic} と平均偏析被覆率 X_{av} との関係(symbol),お よび,第一原理計算と破壊力学試験に基づく解析 結果(Semi-theoretical curves).

のマルチスケール関係は,材料(および温度)に依存して決まっているため,粒界破壊しにくい材料では,その閾値はもっ と低エネルギー側にずれるだろう.

この K_{Ic} vs. $2y_{\text{int}}$ のマルチスケール関係に,第一原理計算 から求めた式(5)の $2y_{\text{int}}$ の式を当てはめると,それぞれの 脆化元素 (Sb, Sn, P)の偏析被覆率 X_{gb} に依存した K_{Ic} の変 化を表すことができる.それを,実験で得られている K_{Ic} vs. X_{av} のデータと比較すると,両者は非常によく一致した (図 8).以上,第3節全体を通した解析によって,偏析によ る $2y_{\text{int}}$ の変化が K_{Ic} を支配していることが明らかとなった.

4. ま と め

粒界/表面における溶質元素の偏析の第一原理計算結果 と、ノッチ材棒曲げ試験、予き裂材 CT 試験という二種類の 破壊力学試験結果を組み合わせることで、粒界の電子論的な エネルギーとマクロな破壊靭性値をつなげるマルチスケール な解析を行った.その結果、粒界の凝集エネルギー(理想破 壊エネルギー)がマクロな破壊靭性値を支配しているという ことを示した.つまり、表面偏析が粒界偏析よりエネルギー 的に安定な脆化元素が粒界に偏析すると、そのエネルギー差 に応じて K_{Ic} が低下することを示した.その依存関係は非常に非線形であり、 $2\gamma_{\text{int}}$ にはある閾値が存在し、それ以下で急激に K_{Ic} が低下することを示した.

上記のマルチスケール関係における重要なポイントの一つ は、微視き裂先端からの転位射出量(塑性変形量)が、き裂面 の原子間結合の強さに依存するということであり、JVM モ デルはそれを説明する物理モデルである. さらにこのモデル は様々な示唆に富んでおり、鉄鋼が第二相粒子から破壊する 理由を説明するとともに、延性脆性遷移をき裂進展のエネル ギーバランス条件式(4)における解の有無により数学的に 表している(2.(3)節参照). すでに1980年に発表されたモデル でありながら、その内容がほとんど知られていないようなの で、本稿ではできるだけ詳しく解説した.

もう一つのポイントは, 微視き裂と巨視き裂の振る舞いの 違いやその相関を理解することである(2.(4)節).ただし,相 関があることは実験から確かだが,巨視き裂の振る舞いに関 する本稿の説明は筆者の想像による部分が多い.この点につ いて詳述している教科書が見当たらず,実験観察や理論的な 取り扱い,シミュレーションについても筆者はよく知らな い.最近ではき裂先端の電子顕微鏡観察やX線トモグラフ ィーによる 3D/4D 観察技術に進歩が見られるため,それら とシミュレーションの協力による今後の理解の進歩を期待し たい.

長年にわたって粒界脆化メカニズムは謎とされ、様々な仮 説が論じられてきたが、その全貌がようやく見えてきたのか もしれない.原子・電子の振る舞いから CT 試験片の挙動ま でを理解するのは容易ではないが、粒界破壊を正しく理解す るためには、本稿で説明したマルチスケール・アプローチが 必要である.そして次の重要な課題の一つに、水素誘起粒界 破壊がある.本稿で述べた考察に加えて、転位一水素相互作 用や微視き裂進展中にも動きまわる水素の効果⁽²⁴⁾等、未解 明な点が多く残されている.第一原理計算及び分子動力学計 算,応力分布や水素拡散を取り扱うマクロなシミュレーショ ンも、その解明に果たす役割は大きいだろう.

破壊力学的な知見を提供していただいた亀田純博士に感謝 いたします.

文 献

- W. C. Johnson and J. M. Blakely (eds.): Interfacial Segregation, ASM, Metals Park, OH, (1977).
- (2)南雲道彦:水素脆性の基礎-水素の振る舞いと脆化機構-,内田老鶴圃,(2008).
- (3) W. Losch: Acta Metall., ${\bf 27}\,(1979)\,,\,1885{-}1892.$
- (4) R. P. Messmer and C. L. Briant: Acta Metall., **30**(1982), 457–467.
- (5) R. Schweinfest, A. T. Paxton and M. W. Finnis: Nature, 432 (2004), 1008–1011.
- (6) M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki: Science, 307 (2005), 393–397.
- (7) M. Yamaguchi and J. Kameda: Philos. Mag., 94(2014), 2131– 2194.

- (8) C. E. Inglis: Trans. Inst. Naval Arch., 55(1913), 219–241.
- (9) T. L. Anderson(粟飯原周二 監訳, 金田重裕·吉成仁志
- 訳): 破壊力学 基礎と応用 第3版 森北出版 (2011), 26-104. (10) A. A. Griffith: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **221**(1921), 163-198.
- (11) 小林英男:破壞力学,共立出版, (1993), 51-52.
- (12) E. Orowan: Rep. Prog. Phys., **12**(1949), 185–232.
- (13) G. R. Irwin: J. Appl. Mech., 24(1957), 361–364.
- (14) M. L. Jokl, V. Vitek and C. J. McMahon, Jr.: Acta Metall., 28
- (1980), 1479–1488.
 (15) M. L. Jokl, J. Kameda, C. J. McMahon, Jr. and V. Vitek: Metal Science, 14 (1980), 375–384.
- (16) J. R. Rice and J.-S. Wang: Mater. Sci. Eng. A, 107(1989), 23– 40.
- (17) B. A. Bilby, A. H. Cottrell and K. H. Swinden: Proc. R. Soc. Lond. A, **272**(1963), 304–314.
- (18) D. J. F. Ewing: Int. J. Fract., 14(1978), 101–117.
- (19) M. L. Jokl, V. Vitek, C. J. McMahon, Jr. and P. Burgers: Acta Metall., 37(1989), 87–97.
- (20) P. Lejcek, M. Sob, V. Paider and V. Vitek: Scr. Mater., 68 (2013), 547–550.

- (21) J. Kameda and C. J. McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, 11 (1980), 91–101.
- (22) J. Kameda and C. J. McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, 12 (1981), 31–37.
- (23) J. Kameda: Metall. Trans. A, **12**(1981), 2039–2048.
- (24) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. -i. Ebihara, M. Itakura and H. Kaburaki: Philos. Mag., 92 (2012), 1349–1368. (Corrigendum, 92 (2012), 3121–3124).



 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1994年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程 修了
 1994年4月 特殊法人日本原子力研究所

2001年10月 米国ノースウェスタン大学 客員研究 員(1年間)

2005年10月 独立行政法人日本原子力研究開発機構 (統合改組) 2009年7月-現職

山口正剛

専門分野:固体電子論(第一原理計算),計算材料科学 ◎原子炉材料の劣化メカニズム,粒界脆化,水素脆化 研究等に従事.



鉄鋼の相変態 Ш

ーパーライトとベイナイトの成長に及ぼす 合金元素の効果―

榎本正人*

3.1 パーライト変態

本シリーズの3回目の講義である.パーライトについて 最初に研究発表を行ったのはSorbyと言われているよう に,パーライトの層状組織は早くから研究者の興味を惹き付 けている.層状構造の発生メカニズムについては十分に解明 されたとは言えないが,成長については基本理論が確立され ており,それをもとに詳細な議論が展開されている.一方, ベイナイトは「表面起伏を伴いながらゆっくりと成長する変 態組織」というせん断機構に基づいた見方が長い間有力であ ったが⁽¹⁾⁽²⁾,拡散変態とする見方や層状構造を持たない共析 変態組織と捉える見方もあり⁽³⁾,大いに議論されている.

3.1.1 共析 Fe-C 合金におけるノジュールの成長速度

図3・1にパーライトノジュールの成長を模式的に示す. γ 母相中に一様に分布している炭素原子が,フェライト(α)の前面から排除され,セメンタイト(θ)の前面へ拡散する過程 がノジュールの成長を律速すると考える.炭素の拡散経路に は γ 粒内やノジュール/母相界面の他にコロニー内部[†]での α から θ への拡散が考えられる.

ノジュールの成長速度は、 $\alpha \ge \theta$ に分配される炭素の質量 釣り合いから求められる.図3・1でノジュール界面が速度 vで紙面の上方へ移動したとすると(太い矢印)、単位時間当た り、

$$m = v S^{\alpha}(c^0 - c^{\alpha}) = v S^{\theta}(c^{\theta} - c^0) = v \frac{S^{\alpha}S^{\theta}}{S}(c^{\theta} - c^{\alpha}) \qquad (3 \cdot 1)$$



図3・1 パーライトノジュールの成長.

だけの炭素が α 前面から θ へと輸送される.ここで, c^{θ} , c^{α} および c^{0} はそれぞれ,セメンタイト,フェライト,および バルクの炭素濃度, $S^{\alpha} \geq S^{\theta}$ はフェライトとセメンタイトの 層の厚さ, $S = S^{\alpha} + S^{\theta}$ は層間隔である.3つ目の等号は左側 の等号で結ばれる2つの式から導かれる. γ 粒内の拡散によ り炭素原子が輸送されるとすると,Fickの第一法則により,

$$J = -D_{\rm C}^{\rm V} \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D_{\rm C}^{\rm V} \frac{c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta}}{S^{\alpha/2}}$$
(3.2)

である($S^{\alpha/2}$ の代わりに、S/2も考えられるが、拡散勾配と してはあまり大きな違いを生じない). $c^{\gamma/\theta}$ および $c^{\gamma/\alpha}$ はそ れぞれ、 θ の前面と α の前面における γ 中の炭素濃度、 D_{c}^{v} は γ 中の炭素の拡散係数である. このような拡散が起こるの は、界面から $\sim S^{\alpha/2}$ の範囲内とすると、 θ 層に左右両側か ら供給される炭素の量は、

2014年1月24日受理[doi:10.2320/materia.54.118]

^{*} 茨城大学名誉教授;理工学研究科(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1)

Phase Transformations in Steel—Effects of Alloying Elements on the Growth of Pearlite and Bainite—; Masato Enomoto(Emeritus Professor, Graduate School of Science and Technology, Ibaraki University, Hitachi)

Keywords: *steel, diffusion, phase interface, growth, mobility, local equilibrium, pearlite, bainite, incomplete transformation* † ノジュールは通常いくつかのコロニーから成る

 $m_{\rm V}=2D_{\rm C}^{\rm V}(c^{\gamma/lpha}-c^{\gamma/ heta})$ (3·3) と書き表わされる.一方,界面内を拡散して輸送される炭素 の量は,

$$m_{\rm B} = \frac{2\delta D_{\rm C}^{\rm B} k \left(c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta} \right)}{S/2} = \frac{4\delta D_{\rm C}^{\rm B} k \left(c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta} \right)}{S} \tag{3.4}$$

と書き表わされる.ここで、 δ は界面の厚さ、kは界面にお ける炭素の分配係数($kc^{y/\alpha} \approx kc^{y/\theta}$ が界面内の濃度を表す)、 $D_{\rm c}^{\rm B}$ は炭素の界面拡散係数である.

コロニーの内部には大量の α/θ 界面が形成される.図3・2 に示すように,層間隔が Sのコロニー内には,単位体積当 たり 2/S 枚の α/θ 界面が存在するから,界面エネルギーを $\sigma_{\alpha\theta}$ とすると,全界面エネルギーは, $\Delta G_s = 2\sigma_{\alpha\theta}/S$ である. 変態の駆動力 $\Delta G_{\gamma \rightarrow P}$ が全部 α/θ 界面エネルギーに転化し, 実質的な成長の駆動力がゼロになるような層間隔を S_0 とす ると ($\Delta G^{\gamma \rightarrow P} = 2\sigma_{\alpha\theta}/S_0$),ノジュールの成長を駆動する自由 エネルギーは,

$$\Delta G^{\mathrm{D}} = \Delta G^{\gamma \to \mathrm{P}} - \Delta G_{\mathrm{S}} = 2\sigma_{\alpha\theta} \left(\frac{1}{S_0} - \frac{1}{S}\right) \tag{3.5}$$

となる. Ae₃ と Acm を低温に外挿した相境界濃度を $c_{e}^{\gamma/\alpha}$, $c_{e}^{\gamma/\theta}$ とすると,

$$\frac{\varDelta G^{\rm D}}{\varDelta G^{\gamma \to \rm P}} \sim \frac{c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta}}{c_{\rm e}^{\gamma/\alpha} - c_{\rm e}^{\gamma/\theta}} = 1 - \frac{S_0}{S} \tag{3.6}$$

と置き換え,式(3·1)の $m = m_V$ とすれば,粒内拡散による ノジュールの成長速度, $m = m_B$ とすれば,界面拡散による ノジュールの成長速度が得られる.双方の式を実験と比較 し,いずれの過程がパーライトの成長を律速しているか議論 されてきたが,y粒内と界面に沿っての拡散が同時に起こっ ているとすると,現実の成長速度は $m = m_V + m_B$,すなわち,

$$v \frac{S^{\alpha} S^{\theta}}{S} (c^{\theta} - c^{\alpha}) = 2D_{\rm C}^{\rm V} (c_{\rm e}^{\gamma/\alpha} - c_{\rm e}^{\gamma/\theta}) \left(1 - \frac{S_0}{S}\right) + 4\delta D_{\rm C}^{\rm B} k (c_{\rm e}^{\gamma/\alpha} - c_{\rm e}^{\gamma/\theta}) \frac{1}{S} \left(1 - \frac{S_0}{S}\right)$$
(3.7)

で決まると考えられる(4).

式(3·7)はSとvの関係を表しているが,現実にはばらつ きはあるものの,一定の層間隔が選ばれるというのが我々の 経験するところである.層間隔を決めるメカニズムとして有 力視されているのが,成長速度最大の原理とエントロピー生



図3・2 単位体積当たりのパーライトコロニーに含まれ る α/θ 界面エネルギー.

成速度最大の原理である.前者の場合は式(3·7)の $v \in S$ の 関数とみなし、vが最大になるSが実験で観察される層間隔 と考える.粒内拡散のみであれば、初歩的な微分演算により $S=2S_0$ 、界面拡散のみであれば、 $S=3S_0/2$ のときvは最大 になることがわかる⁽⁵⁾.粒内と界面の拡散の双方を考慮した ときは、数値解析により求める.

後者の場合,エントロピー生成速度は,

$$\dot{S}_{\rm ir} = -v \frac{\Delta G^{\rm D}}{T} \tag{3.8}$$

であることから⁽⁵⁾,式(3·5)より(1- S_0/S)の次数が1つ増 え,粒内拡散のときは $S=3S_0$,界面拡散のみのときは, $S=2S_0$ で \dot{S}_{ir} が最大となる(添え字のirは不可逆の意).パーラ イトの成長速度の測定値はy中の体拡散律速とした理論値よ り大きくなることが報告されていたが⁽⁶⁾,粒内と界面の双方 を考慮することにより,成長速度の実測値をよく説明でき る⁽⁴⁾⁽⁷⁾.

セメンタイト層の厚さが、コロニー内部と界面近くであま り変わらないことから、コロニー内部を経由する炭素の拡散 についてはあまり重視されてこなかったが、フェーズフィー ルドシミュレーションによってこの経路についても研究され ている⁽⁸⁾.

3·1·2 **Fe-C-X**3元合金におけるパーライトの形態とノ ジュールの成長

フェライト変態に及ぼす合金元素の効果については、局所 平衡、パラ平衡理論で多くの実験事実を説明できた.パーラ イト中のフェライトとy母相は特定の方位関係を持たないの で⁽⁹⁾、ノジュール界面は易動度の大きい非整合界面と考えら れる.そこで、ノジュール/y母相界面で炭素と合金元素の 双方の局所平衡を仮定して議論を進めることにする.従っ て、パラパーライト(parapearlite)とは NPLE モードで生成 し、合金元素の巨視的な分配が起こっていない(合金元素濃 度が母相と同じ)パーライトという意味である.非整合界面 であってもパラ平衡の可能性を否定するのではなく、パラモ ードか NPLE モードかを判断する決定的な実験事実を欠い ているというべきであろう.これに対し、合金元素の分配が 起こっているパーライトはオルソパーライト (orthopearlite),もしくは分配(partitioned)パーライトと呼 ぶ.

図3・3は Fe-C-Mn 合金を想定した状態図の Fe 付近の等 温断面である. $(\alpha+\gamma)$ および $(\theta+\gamma)2$ 相域内に描かれている 一点鎖線は, それぞれ, $\alpha \geq \theta$ の成長に対する分配局所 平 衡 (PLE) と不分配局所平衡 (NPLE)の境界であり, 点線は $(\alpha + \gamma + \theta)3$ 相領域を示す. パーライトがフェライトとセメン タイトの双方に過飽和な領域, すなわち, $(\alpha+\gamma)$ および $(\theta + \gamma)2$ 相域の共通部分で生成するとすれば, 図に示すように, 2本の PLE/NPLE 境界によって, 4 つの領域に分かれる. 図の領域 P は, $\alpha \geq \theta$ のいずれの成長についても NPLE モードが働く領域、領域 R はいずれについても PLE モードが 働く領域である. また, 領域 Q と S は片方が NPLE で, も



図3·3 3元合金における2相および3相平衡の相境界 とPLE/NPLE境界(一点鎖線)の模式図.

う一方に対しては PLE モードが働く領域である.領域 P で はフェライト,セメンタイトとも炭素の拡散が律速し,協調 的に成長すると期待される.実際,Mn 濃度が低い合金で は,パラパーライトが生成することが実験で示されてい る⁽¹⁰⁾.

これに対し, Mn 濃度が大きく, 過冷度が小さいとオルソ パーライトが生成する⁽¹⁰⁾. 初析フェライトの PLE モードに よる成長では炭素の等活量線が大きな役割を果たしたが, オ ルソパーライトの成長においてもしかりである. すなわち, 合金元素の拡散で律速されると成長速度が遅くなり, α 層の 前面と θ 層の前面で炭素の活量が等しくなると考えられるの である. オルソパーライトの成長におけるもう1つの重要 な点は, $(\alpha + \gamma + \theta)$ 3相領域の内側と外側(Mn 濃度の低い 方)で, 形態の異なる2つのパーライトが存在することであ る.

はじめに、3相域の外側で生成するパーライトについて述 べる.このパーライトは生成初期から変態完了まで,層間隔 と成長速度が一定である. そのため, 定常パーライト(constant pearlite) と呼ばれる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. また, 合金成分が α と θ の2相域にあることから察せられるように、100%パーライ トに変態する.たとえば、図3・4に示すような合金Aを考え る. 共析組成の2元合金では、母相と同じ炭素濃度のパー ライトの成長を考えたが、3元合金においても母相と同じ炭 素濃度のパーライトの成長が可能か否かを考察する. そのた めには、Aを通って、 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界から $\theta/(\theta+\gamma)$ 境界へ到 る直線を引き、それぞれの境界との交点a,bとする.a,b から $\gamma/(\alpha+\gamma)$ と $\gamma/(\theta+\gamma)$ 境界へ共役線を引き、交点をそれ ぞれ c, d とする. このとき, c と d が 1 本の炭素の等活量線 に乗れば、パーライトの前面における炭素の活量は等しくな り、合金元素の拡散で律速される分配局所平衡の条件を満た すことになる.実際,cとdにおける炭素の濃度差はあまり 大きくない.このとき、 α 層前面から θ 層の前面に向かっ て, 点 c と d の Mn 濃度差に誘起された Mn の拡散が起こ る.図からわかるように、この c, d を通る炭素の活量線は 合金のバルク組成を通らないが、母相と同じ組成を有するパ



図3・4 定常パーライトの生成領域と界面共役線.



図3.5 発散パーライトが生成する領域と界面共役線.

ーライトの定常的な成長を可能にするため、パーライト変態 分率は100%に達する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.界面前方の炭素の活量が低い 領域も幅が一定のまま移動し、組織は均一で微細な層間隔を 有するパーライトで覆われる.定常パーライトが生成する合 金組成の範囲は PLE/NPLE 境界、eを通る炭素の等活量 線、および3相域と(α + θ)2相域の境界で囲まれる領域であ る.この領域内の右側ではノジュール前面の炭素活量はバル ク組成の炭素の活量より小さいが、領域の左側ではノジュー ル前面の炭素活量がバルクの炭素活量より大きくなる.定常 パーライトが(γ + θ)2相域の外側でも生成することに注意さ れたい.

次に,3相域の内側で生成するパーライトについて述べ る. このパーライトは変態の進行とともに層間隔が増大し, それに伴って成長も遅くなるので,発散パーライト(divergent pearlite) と呼ばれる⁽¹²⁾⁽¹³⁾.3相域の内側であるから, 変態分率が100%に到達する前に発散パーライトの成長は停 止する.図3・5に示すように、3相領域内の合金を考える. 変態の初期では、γ中の炭素の活量はバルクのそれとあまり 変わらないとし、Aを通る炭素の等活量線を引く. この等 活量線が $y/(\alpha+y)$ と $y/(\theta+y)$ 境界と交わる点をfおよびg とし、これらの点を通る共役線の他端をそれぞれ、hおよび iとする.hとiはパーライト中のフェライトとセメンタイ トの組成を表している. 今, γ中の合金元素の拡散が非常に 遅く、合金元素の組成は母相とパーライト全体では等しいと 仮定すると、パーライトの組成はhとiを結ぶ直線上で Mn 濃度がAと等しい点iに相当する. 点iはAより炭素濃度 が大きいので、パーライトは炭素を取り込みながら成長す



図3・6 3相域の外(Ae₁点より高温)でオルソパーライトが生成するときの界面共役線.

る.従って、y 母相では炭素の枯渇が進行し、fは $y/(y+\alpha)$ 境界に沿って、またgは $y/(y+\theta)$ 境界に沿って点eに近づく.これに伴い、フェライト層とセメンタイト層の前面の Mnの濃度差が減少するため、成長速度が遅くなり、層間隔 は増加する.これが発散パーライトである.発散パーライト は変態分率が100%に達する前に変態が停止し、ノジュール の周辺に行くにつれて、層間隔が広がった花びらを想起させ るような組織となる.発散パーライトが生成する領域は3 相領域と(α + θ)2相域の境界、eを通る炭素の等活量線、お よび θ 成長のPLE/NPLE境界の内側であり、 $y/(\alpha+y)$ 境界 の外へも広がっていることに注意されたい.

次に,3相域の外側で γ/(α+γ)境界より高 Mn 濃度の領 域, すなわち状態図の縦断面では Ae1 点より上の温度でパ ーライトが生成することを示す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.図3・6に示す合金A は3相域より高温の(θ + γ)2相域にあり、かつ θ の析出に関 して、PLE 領域にある.そこで、A を通る炭素の等活量線 をひき、 $\gamma/(\gamma + \theta)$ 相境界との交点を m とする. m は θ 層の 前方のy組成を表しているが、 $(\alpha + y)$ 2相域の中にあり、 α 生成の駆動力を有するのでパーライトが成長できる. すなわ ち,バルク組成は $(\theta + \gamma)$ 2相域にあっても, θ 層前面の局所 領域はαの生成が可能な組成になっている. このパーライ トは極めてゆっくりと成長し、バルクより炭素を多く含むの で、成長とともにy母相の炭素は枯渇し、層間隔は増加する (発散パーライトである). このパーライトは変態初期からα より θ の体積分率の方が大きく,変態の進行とともに α の 体積分率は急速に減少していく. また, この合金は3相域 の外にあるので、最終的には α も消滅し、 θ と γ の2相組織 となる. 実際, Fe-C-Si や Fe-C-Mn 合金で発散パーライト が Ae_1 以上の $(\theta + y)$ 2 相域で生成することが報告されてい $z^{(13)(14)}$.

3・2 ベイナイト

パーライトとマルテンサイトに挟まれた温度域で起こるベ イナイトは中間段階組織とも呼ばれる⁽¹⁵⁾.ベイナイトを特 徴付けるのは、主相がアシキュラー(acicular、針状ないし板 状)な形態を有することと、不完全変態である.ただし、 globular(塊状、もしくは球状)ベイナイトがあり、Fe-C 合 金では不完全変態が存在しないなど、いずれの特徴にも例外 が存在する.それにも拘わらず、メカニズムの議論にはこの 2 つの特徴が必ず含まれるので、基礎的な観点から最近の進 展を整理しておく.

3.2.1 プレートの生成温度と成長速度

1回目の講義でも述べたように、初析フェライトの形態は 大きく分けて、等軸状フェライトとプレートもしくは針状の アシキュラーフェライト[†]の2つが存在する. Ae₃点直下の 過冷度が小さいところでは粒界アロトリオモルフが生成する が、温度の低下とともにアシキュラータイプのフェライトの 割合が増加する. プレート状フェライトが出始める温度をウ イドマンステッテン開始温度とよび、W₅と書き表す. 図3· 7に示すように、W₅は Fe-C 2 元合金では炭素濃度が0.1% 付近で Ae₃点より~50°C低い. いい方を変えれば、W₅温度 はアシキュラーフェライトの Ae₃点である. Fe-C-X 3 元合 金における W₅は、合金元素の濃度とともに、ほぼ一定の過 冷度を保ちながら Ae₃点と平行に変化する⁽¹⁶⁾.

プレートの成長がプレート先端付近の母相中の炭素の拡散 に律速されるとすると、成長速度は Zener-Hillert の式,

$$v = \frac{D_{\rm C}^{\gamma}}{8r_{\rm c}} \frac{\Omega}{1 - \Omega} \tag{3.9}$$

で書き表される.ここに、 D_c^{γ} は γ 中の炭素の拡散係数、 Ω は炭素のスーパーサチュレーション、 r_c は成長が停止するプ レート先端の曲率半径である[†]. Hillert⁽¹⁷⁾は上式を変形し、 成長速度の実測値から、



図3・7 Fe-C2元合金におけるウィドマンステッテン開 始温度(W_s).

* 溶接では、粒内に生成した微細なフェライトプレートをアシキ ュラーフェライトと呼んでいるが、ここでは用法が異なること に注意。

** 曲率半径を小さくしていくと、Gibbs-Thomson効果により、 界面における y 中の炭素濃度が減少し、ついには合金のバルク 濃度に等しくなる。

$$v = \frac{RTD_{\rm C}^{\gamma}}{8\sigma V_{\rm m}} \frac{(x^{\gamma/\alpha} - x^0)^2}{x^0} \cong 2500000 \cdot \frac{D_{\rm C}^{\gamma}T}{x^0} (x^{\gamma/\alpha} - x^0)^2 \quad m/s$$
(3.10)

という半経験式を提唱している.ここで、 $x^0 \ge x^{\gamma/\alpha}$ はそれ ぞれ、バルクと界面におけるy中の炭素濃度、 $V_{\rm m}$ はフェラ イトのモル体積である.プレート先端の界面エネルギーは、 $\sigma = 0.23$ J/mol と推定されている⁽¹⁸⁾.3元合金のうち、炭化 物を生じない Fe-C-Ni についてはデータがかなり蓄積され ているが⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、それ以外の元素に対してはあまりプレート 成長速度のデータがないのが実情である. α/y 界面易動度や ソリュートドラッグの観点からも3元合金における研究が 期待される⁽²¹⁾.

3·2·2 不完全変態

フェライト変態が最後まで起こらず,途中で止まったよう にみえることを不完全変態(incomplete transformation)と呼 ぶ.不完全変態は炭素と強い親和力を有する Cr や Mo を含 む合金で観測され,等温変態曲線を模式的に示すと図3・8の ようになる.横軸が時間の対数であることに注意する.途中 で変態曲線がほぼ水平になるところを変態停留(stasis)と呼 ぶ.「最後まで」というのは,若干のあいまいさを含んでい る.たとえば,パラ平衡で変態が起こったとすると,炭素の 拡散による変態が完了し,合金元素の拡散による変態が開始 されるまでは,界面はほとんど停止したままである.完全平 衡を達成した状態を最後の状態とすれば,これは変態停留で ある.筆者の知る限りでは,最終状態に関する厳格な規定は なく,目視で100%変態した状態が最終状態であろう.

ベイナイトの不完全変態はアサーマルマルテンサイトの変 態挙動を想起させるので、ベイナイトの生成にせん断が関与 することを示唆すると受け取られた.その後、せん断以外で も変態停留が起こる可能性がいくつか指摘され、現在に到っ ている.これまで、不完全変態のメカニズムとして以下のも のが提唱されている.



時間の対数 図3・8 変態停留のある等温変態曲線.

(a) **T**₀ メカニズム

ベイナイトはせん断機構で生成し、長さが 10 µm 程度の サブユニットの核発生と周囲の γ 母相への炭素の拡散という 過程の繰り返しにより生成する.未変態母相には炭素が濃縮 され、炭素濃度がせん断機構で変態できる限界の T_0 組成に なると変態は停止する.ただし、変態によって発生し蓄積さ れた歪や応力の影響で、 T_0 より低い T_0 温度が上限と考え られる. $T_0 \ge T_0$ の差は、自由エネルギーに換算して 400 J/mol 程度である⁽²²⁾.

このメカニズムはベイニティックプレートが母相γの炭素 濃度をそのまま受け継いで生成することを想定している.通 常の変態温度ではプレートに取り込まれた炭素は極めて短時 間に周囲の母相に拡散するが,低温ではプレート中に炭素が 残留することが期待される.実際,Siと少量のMn,Crおよ び Moを含む高炭素合金で,200℃で生成したベイニティッ クプレートは 6.7 at % もの炭素を含むと報告されてい る⁽²³⁾.この合金においては,変態は数日かけてゆっくりと 進行する.

(b) **WB**_s メカニズム

ウイドマンステッテンプレートとベイニティックプレート の生成メカニズムには本質的な差異はなく、ウイドマンステ ッテン開始温度 $W_s \approx WB_s$ と書く.従って、 WB_s はベイナ イト生成開始温度を意味する.この温度は Fe-C 2 元合金で は、 $T_0 \approx T_0'$ より高温に位置する.多数の低合金鋼のベイ ナイト開始温度の実験値が $T_0 \ge WB_s$ の計算値と比較され ているが、 $T_0 \ge WB_s$ の間に大きな差が生じない合金系もあ る⁽²⁴⁾.

演習問題3

Fe-C 合金と Fe-C-2Mn 合金におけるプレートの成 長において、プレートの先端における炭素の拡散スパイ クの幅 w~D&/vを計算せよ. DE は y 中の炭素の拡散係 数、v はプレートの成長速度で式(3·10)を使用する. w を y の原子面間隔と比較することにより、プレートの先 端で炭素の化学平衡はが成立するのは何℃くらいまでと 考えられるか. Fe-C-Mn 合金ではパラ平衡とし、ソリ ュートドラッグ効果は無視できるとする.

(解答は最終回に掲載します)

(c) PLE/NPLE 遷移境界

ベイニティックプレートの生成温度はほとんどの合金で NPLE 領域である.生成の初期段階では炭素の拡散でプレ ートが成長するが、未変態母相の炭素濃度が PLE/NPLE 境 界に達すると、合金元素の拡散が必要になり、成長速度が非 常に遅くなると考えられる.実際、2%Mnを含む低炭素 Fe-C 合金で、母相中 y の炭素濃度が PLE/NPLE 境界に達 すると、変態停留が起こることが観察されている⁽²⁵⁾.この とき、変態が完全に停止するか、あるいは合金元素の拡散に より進行するとすれば、変態曲線がわずかに右上がりになる ことも考えられる.

(d) ソリュートドラッグ効果

α/γ境界に合金元素が集積して界面移動を妨げることによ り,変態停留が発生すると考えられる. Quidort ら⁽²⁶⁾によ ると, Fe-0.2C-1.5Mn 合金に Cr を0.5, 1, 1.5および 2% 添 加した合金はいずれも変態停留を起こし、停留時の変態分率 はそれぞれ,40,50,55および65%であった.Cr量のわずか な変化で停留時の変態相の体積が大きく変わるので、母相や 変態相の熱力学的安定性よりは合金元素と界面の相互作用が 原因と考えられている. また, Chen ら⁽²⁷⁾は変態の駆動力と ソリュートドラッグにより消費される自由エネルギーが変態 の駆動力より大きくなると変態停留が起こると考え, Fe-C-Mo や Fe-C-Mn-Si 合金における変態停留や TTT 曲線のベ (つづく) イを解析している.

文 献

- (1) T. Ko and S. A. Cottrell: JISI, 172(1952), 307-313.
- (2) H. K. D. H. Bhadeshia: Bainite in Steels, 2nd ed., IOM Communications Ltd., London, (2001).
- (3) Viewpoint set on Bainite, ed. M. Hillert, Scripta Mater., 47 (2002), 137-212.
- (4) A. S. Pandit and H. K. D. H. Bhadeshia: Proc. R. Soc. A, 467 (2011), 508-521.
- (5) M. P. Puls and J. S. Kirkaldy: Metall. Trans., 3(1972), 2777-2796.
- (6) N. Ridley: Phase Transformations in Ferrous Alloys, eds. A. R. Marder and J. I. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984), 201-236.
- (7) K. Hashiguti and J. S. Kirkaldy: Scand. J. Metall., 13(1984), 240.
- (8) K. Nakajima, M. Apel and I. Steinbach: Acta Mater., 54 (2006), 3665 - 3672.
- (9) G. V. Smith and R. F. Mehl: Trans. AIME, 150(1942), 211.

- (10) M. Hillert: Proc. of Solid–Solid Phase Transformations, eds. H. I. Aaronson, D. E. Laughlin, R. F. Sekerka, C. M. Wayman, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1982), 789-806.
- (11) C. R. Hutchinson, R. E. Hackenberg and G. J. Shiflet: Acta Mater., 52(2004) 3565-3585.
- (12) J. W. Cahn and W. C. Hagel: Acta Metall., 11(1963), 561-574.
- (13) J. Fridberg and M. Hillert: Acta Mater., 18(1970), 1253–1260.
- (14) C. R. Hutchinson and G. J. Shiflet: Scripta Mater., 50(2004), 1-5.
- (15) 荒木 透, 榎本正人, 柴田浩司: 鉄と鋼, 77(1991), 1544-1550.
- (16) H. I. Aaronson, P. G. Boswell and K. R. Kinsman: Mechanical Properties and Phase Transformations in Engineering Materials, eds. S. D. Antolovich, R. O. Ritchie and W. W. Gerberich, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1986), 467-473.
- (17) M. Hillert: Metall. Mater. Trans. A, 25(1994), 1957-1966.
- (18) A. Borgenstam and M. Hillert: Phase Transformations in Steels, vol.1, eds. E. Pereloma and D. V. Edmonds, Woodhead Publishing Ltd., Oxford, (2012), 468-501.
- (19) 矢田 浩, 大岡耕之:日本金属学会誌, 31(1967), 766-771.
- (20) 矢田 浩, 大岡耕之: 日本金属学会誌, 31(1967), 771-776.
- (21) X. L. Wan, R. Wei, L. Cheng, M. Enomoto and Y. Adachi: J. Mater. Sci., 48(2013), 4345.
- (22) H. K. D. H. Bhadeshia: Acta Metall., 29(1981), 1117-1130.
- (23) F. G. Caballero, M. K. Miller and C. Garcia-Mateo: Acta Mater., 58(2010), 2338-2343.
- (24) M. Hillert, L. Höglund and J. Ågren: Metall. Mater. Trans. A, **35**(2004), 3693-3700.
- (25) Z. Q. Liu, G. Miyamoto, Z. G. Yang and T. Furuhara: Acta Mater., **61**(2013), 3120–3129.
- (26) D. Quidort and Y. Bréchet: Scripta Mater., 47 (2002), 151-156.
- (27) H. Chen, K. G. Zhu, L. Zhao and S. van der Zwaag: Acta Mater., 61 (2013), 5458-5468.



****** 1972年 東京大学理系大学院物理学専攻修士課程修了 1972年 科学技術庁金属材料技術研究所研究員 1982年 米国カーネギーメロン大学博士課程修了 (Ph. D) 1992年 茨城大学工学部マテリアル工学科教授 2013年4月 同大学大学院理工学研究科特任教授 2014年3月 退職, 茨城大学名誉教授 専門分野:材料組織学,金属物理学

榎本正人



東北大学 多元物質科学研究所 サステナブル理工学研究センター 材料分離プロセス研究分野(柴田研究室)

多元物質科学研究所 [略称:多元研(たげんけん), 英名: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials(IMRAM)]は、50年以上の歴史を持つ旧3研究所(選鉱 製錬研究所·素材工学研究所,科学計測研究所,非水溶液化 学研究所・反応化学研究所)が、2001年4月に一緒になり、 一つの大きな大学附置研究所として設立されています. 多元 研は学際的な研究所であり、対象となる研究分野は非常に幅 広く、研究の対象はナノサイズからギガサイズまで、また生 物から鉱物まで非常に多岐に渡っています(図1).各研究室 はそれぞれ協力関係にある研究科(理学研究科,工学研究 科,環境科学研究科,生命科学研究科)あるいは学部から学 生が配属されています. 4研究部門と4研究センターで構成 されており、職員は常勤研究職は132名(常勤,内教授43名, 2013年4月時),事務部門と技術部門は75名であり,国内で も最大級の研究所となっております. 学生は, 院生, 学部生 合わせて約300名が在籍しております.私どもの研究室はサ ステナブル理工学研究センターに所属しております. 2010 年4月1日に多元物質科学研究所の改組により発足したサ ステナブル理工学研究センターは、前身の資源変換・再生研 究センターのミッションを踏まえて,地球持続社会構築のた めの資源エネルギー技術を多元的な物質科学を基に次世代に 継承する基礎学理として構築する使命を共有した研究分野教 員でスタートしています.希少金属の有効利用や環境に優し い循環型素材製造プロセスの物理化学と太陽電池・二次電 池・燃料電池などのエネルギー変換デバイスのエネルギー技 術をベースにして最先端科学を構築する基礎研究を6研究 分野で行い,その中に私どもの研究室も所属しております.

本研究室は2012年10月に発足した比較的新しい研究室で す.新規に研究室を発足させましたので,スタート当時は教 授1名の研究室でした.半年後の2013年4月に助永助教が 九州大学から赴任され,田代技術職員と照井技術補佐員の4 名で,実質的に研究をスタートしております.2014年から はポスドク1名と学部学生1名が配属になっております.

本研究分野のミッションは,高温における素材あるいは材料の製造プロセスを高効率化するための高温における酸化物 および金属の冶金現象の根本的な理解を目指すことと考えて おります.これまでは高温融体の物性値は計測にとどまり,



4本の曲線は、4つの研究部門・センターとそれぞれ、物理、化学、生 物、材料を表しています. DNA の染色体にも似たその触手は、力強く 天へと伸び、緑の球体で表す地球とこれからの社会を、多元物質科学研 究所が支えている様を表しています.全体として、IMRAM の頭文字、 「i」を象徴としています.

なぜその物性値が発現するのかという部分はなかなか議論が 深まりませんでした.しかし,近年,高温での各種物性値の 計測方法が高度化、高精度化するという計測上の進歩があり ます. また, 高温における冶金現象の直接観察の手法が開発 され普及してきています. さらに,物質を理解する上での基 礎情報となる構造の解析手法(核磁気共鳴法,ラマン分光法) など)が格段の進歩を遂げております.このような手法を複 合的に活用することによって、いままであいまいであり仮説 にとどまっていた高温冶金現象の理解に対する実証的な研究 が可能になってきていると考えています. すなわち,素材の 生産のプロセスの研究は、最終的な材料の特性を決定づける 材料の誕生に関わる部分の研究ということができます. プロ セス全体の理解、その要素になる個々のプロセスの詳細な理 解、各プロセスを構成する要素の物性の理解の研究を踏まえ て、素過程の現象を追跡し、解析する研究が必要でありま す.本研究室では、そのために「プロセス研究と物性研究の 融合 | を図り、総合的な研究を展開しています. ミクロ的な 視点からの物性の発現に関わる研究を基礎として、素材が最 終プロダクツとして機能を発現させることまでを考慮した研 究に基づいて、高効率な素材製造プロセスの構築を目指して います.

現在は、下記のような研究テーマを推進しております.

- 1. 溶融珪酸塩中の伝熱機構
- 2. 溶融珪酸塩の粘性と構造
- Fe 基合金における包晶反応・変態の速度論
- 4. マグネシウム合金を軸としたエネルギー循環社会の構築

学生の方には各テーマが少々抽象的かもしれませんが,実際の実験は大変ダイナミックです.高温における計測や観察 は今までにない経験をもたらしてくれます.得られる結果の 中にはこれまでの説明では理解が難しいものも見られます. 研究室の見学はいつでも歓迎しております.ぜひ,高温計 測・観察にインスパイアーされてみてください.

(文責:柴田浩幸)

(2015年1月13日受理)[doi:10.2320/materia.54.124] (連絡先:〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

本会記事

会 告 20	15年春期(第156回)講演大会ご案内125
20	15年春期講演大会概要集 DVD の販売について125
日:	本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講のお知らせ
20	15年春期講演大会期間中の託児室設置のお知らせ125
第	7回男女共同参画ランチョンミーティング開催126
シ	ンポジウム 人材育成のための材料工学とは~学士課程教育
	の参照基準と科学・夢ロードマップ〜開催126
平	成27年度春期全国大学材料関係教室協議会講演会126
20	15年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集…126
日:	本金属学会国際会議企画提案募集
新	設研究会のお知らせ
会	報編集委員会からのお知らせ
支部行事	
揭示板	
新入会員	131 書籍紹介
会誌・欧文誌	3 号目次132 行事カレンダー135

事務局 涉	∍ 外 · 国際関	係:secgnl@jim.or.jp
숲	:員サービス全	≧般:account@jim.or.jp
	会費·各種支	云払:member@jim.or.jp
	刊行物申込	み:ordering@jim.or.jp
セミナーシン	ポジウム参加申済	込み:meeting@jim.or.jp
	講演大	会:annualm@jim.or.jp
総	診務・各種	賞:gaffair@jim.or.jp
学術情	報サービス全	≧般 : secgnl@jim.or.jp
	分 科	会:stevent@jim.or.jp
	まてりあ・広	云告:materia@jim.or.jp
	会誌·欧文	:誌:editjt@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32 TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 http://jim.or.jp/

・会告原稿の締切は<u>毎月1日</u>で,翌月号掲載となります。

•ご連絡先住所変更等の手続きは、本会ホームページ 会員マイページ からできます.

・投稿規程,刊行案内,入会申込は,ホームページをご利用下さい.

会告(ホームページもご参照下さい)

2015年春期(第156回)講演大会ご案内

- **会 期** 2015年3月18日(水)~3月20日(金)
- **場** 所 東京大学駒場 I キャンパス(〒153-8505 東京都日黒区 駒場 3-8-1)
- **各種賞贈呈式** 2015年3月18日(水)午前9時より 東京大学駒場Iキャンパス900番教室(講堂)
- **懇 親 会** <u>2015年3月18日(水)18:00~20:00</u>
- 場 所 東京大学駒場 I キャンパス コミュニケーションプラザ 南館1階「カフェテリア若葉」(キャンパス内での開催 です.)
- 参加申込 当日受付(事前受付終了)
- 講演発表 本号付録およびホームページ掲載
- 詳細ホームページ→講演大会をご参照下さい.

2015年春期講演大会概要集 DVD の販売について

2015年春期講演大会の概要集 DVD を販売いたします.

ご購入希望の方は, E-mail または FAX で下記要領をご記入の 上お申し込み下さい.

①件名「2015年春期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」,②申 込者氏名,③会員資格(会員番号併記),④申込数,⑤送付先住所 ホームページに申込書があります.

3月4日の発行後,請求書を添えて送付いたします.

【会員価:本体3,810円+税 定価:本体10,000円+税 送料:360円】

日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講のお知らせ

日本金属学会・日本鉄鋼協会の講演大会相互聴講をご案内します。 **申込方法:当日受付**

鉄鋼協会の講演を聴講する場合は,金属学会で従来の参加受付を 済ませた後,鉄鋼協会受付で相互聴講の申込をして下さい.

鉄鋼協会で発表し,金属学会で聴講のみされる場合は,鉄鋼協会 で従来の参加受付を済ませた後,金属学会受付で相互聴講の申し込 みをして下さい.

(註)金属学会で講演発表する場合は、金属学会の正規大会参加 申込みが必要です。

料 金 一般・学生・非会員を問わず同一料金

聴講のみ(概要集 DVD 無し)	3,000円
聴講と概要集 DVD(1 冊)	6,000円

2015年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

- 利用日時 2015年3月18日(水) 9:00~17:30
 - 3月19日(木) 9:00~17:30

3月20日(金) 9:00~14:00

- **申込締切** <u>2015年3月5日(木)</u>
- **場** 所 東京大学駒場 I キャンパス(お申込者のみにご案内いた します.)
- 料 金 子供一人800円/時間 (託児室会場で当日お支払い頂き ます.)

申込方法 日本鉄鋼協会・日本金属学会男女共同参画委員会ホームページ託児室案内記載の申込要領をお読みの上,3月5
 日(木)までにホームページ(下記 URL)の託児室案内よりお申込み下さい。
 https://www.isij.or.jp/godo/isijjim/
 確認後,シッター会社(㈱ファミリー・サポート)よりご予約確認の返信メールをお送りします。

- 申込・問合先 ㈱ファミリー・サポート BAMBINO CLUB 担当者:星
 ☎ 03-3377-3177 (型) 03-3377-3178
 E-mail: khoshi@familysupport.co.jp 住所:東京都渋谷区代々木 1-58-16 4F (公社)全国保育サービス協会正会員
 問合せ先 (一社)日本鉄鋼協会 (公社) のののでのでのである
- ☎ 03-3669-5931 函 03-3669-5934
 E-mail: nomura@isij.or.jp
 詳細情報 日本鉄鋼協会・日本金属学会男女共同参画委員会ホーム

ページ https://www.isij.or.jp/godo/isijjim/

第7回男女共同参画ランチョンミーティング開催

「金属材料分野での多様なキャリアパス」

金属材料分野でのキャリアパスとしてどのようなものがあるでしょうか.企業,大学,独法研究機関など様々です.また,一言で企業といっても様々な分野で活躍可能です.金属材料を学んだ先輩達がどのような進路で活躍しているか話を聞いてみませんか.仕事のこと,キャリアの積み上げ方,家庭のこと,気になるいろいろなことを,お昼を食べながら,気楽に質問してみて下さい.学生さん,若手の研究者,技術者の方,若い方にエールを送りたい方,大勢の方のご参加をお待ちしております.

主 催 男女共同参画委員会日本金属学会 · 日本鉄율

- 協 賛 男女共同参画学協会連絡会
- 日 時 2015年3月20日(金)12:00~13:00
- 会場 東京大学駒場 I キャンパス1号館162講義室(鉄鋼協会第2 会場) (東京都目黒区駒場 3-8-1)
- 参加費 無料 弁当30名までは無料提供. (学会参加申込の有無にかかわらず,このミーティングに 参加できます!!)
- 司会 梅津理恵(東北大学)
- 12:05~12:10 開会の挨拶
- 男女共同参画委員会委員長 東京大学 松野泰也 12:10~12:25 Strength as being a Female Workforce in Technical Field-Personal point of view(英語での発表になり ます)

エイチ・シー・スタルク㈱ 宮下直子

- 12:25~12:40 Women Scientists and Engineers in USA
- Washington State University Dr. Qizhen Li 12:40~12:55 総合討論 (日本語でもOK)
- 12:55~13:00 閉会の挨拶

男女共同参画委員会副委員長 物·材機構 御手洗容子

〈共催行事〉シンポジウム 人材育成のための材料工学とは ~学士課程教育の参照基準と科学・夢ロードマップ~

日本学術会議において策定された「大学教育の分野別質保証のた めの教育課程編成上の参照基準 材料工学分野」ならびに改訂され た「材料工学分野 科学・夢ロードマップ」を紹介し,大学におけ る材料工学教育・研究のあり方について,産官学の立場から議論を 行う目的で,2015年3月20日に東京大学駒場Iキャンパスにて, シンポジウム「人材育成のための材料工学とは ~学士課程教育の 参照基準と科学・夢ロードマップ~」を開催いたします.皆様のご 参加をお待ちしております.

主 催 日本学術会議材料工学委員会

- **共** 催 日本金属学会,日本鉄鋼協会,全国大学材料関係教室協議 会
- 開催日時 2015年3月20日(金)9:20~11:55 開催場所 東京大学駒場 Iキャンパス 21KOMCEE「レクチャー ホール」(B1F)(東京都目黒区駒場 3-8-1) 司会 森田一樹(東京大学) 9:20 開会 9:20~9:40 日本学術会議における材料工学委員会の活動 日本学術会議材料工学委員会委員長 物材機構 吉田豊信 9:40~10:10 材料工学分野の参照基準について 東大 山口 周 10:10~10:40 材料工学分野の夢・ロードマップについて 物材機構 長井 寿 一休憩— 10:50~11:20 中等教育の理工学分野への展開と次世代育成活動 東大 大島まり 11:20~11:50 ものづくり産業における材料工学の役割と期待 新日鐵住金㈱ 井上昭彦 11:50~11:55 閉会の辞 日本学術会議材料工学委員会副委員長 若狭湾エネルギー研究センター 中嶋英雄 参加費 無料 定員 200名
- 参加申込 申込は不要です. どなたでも自由にご参加下さい.
- 問合先 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 教授 森田一樹
 ☎ 03-5841-8977
 - E-mail: kzmorita@material.t.u-tokyo.ac.jp

〈共催行事〉講演会

平成27年度春期 全国大学材料関係教室協議会 講演のご案内

- 主催 全国大学材料関係教室協議会
- 共 催 日本金属学会,日本鉄鋼協会
- 日 時 2015年3月20日(金) 14:30~15:30
- **場** 所 東京大学駒場 I キャンパス 21KOMCEE「レクチャーホ ール」(B1F) (東京都目黒区駒場 3-8-1)
- 聴講料 無料

〈講演会〉

14:30~15:30 東京大学の総合的教育改革について 東大副学長,工学系研究科マテリアル工学専攻 小関敏彦

2015年秋期講演大会外国人特別講演 および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演に ついては会員よりの推薦をもとに,毎年6月と12月に開催される 国際学術交流委員会において審議採択いたし,講演実施細目につい ては分科会運営委員会で決定いたします.2015年秋期講演大会に おける特別講演と招待講演を募集いたしますので,下記要領により ご推薦下さい.

特別講演

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

招待講演

- ・講演者:有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者 とする.
- •講演時間:15分(討論5分)
- 採択件数:5件程度
- ・滞在費補助:なし
- その他:大会参加費免除
- 推薦用紙 所定様式(ホームページからダウンロード下さい)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい.送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい.
- **推薦書提出期日** 2015年5月29日(金)

照会·推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛
 ☎ 022-223-3685 (私) 022-223-6312
 E-mail: gaffair@jim.or.jp

日本金属学会主催国際会議企画提案募集

本会が主催する国際会議につきまして、ダイナミックな国際化の 動きに即したタイムリーな企画を選定するため、次の方針で提案募 集を行います.2017年度以降開催の国際会議が対象です.ご参照 の上、期日までに有意義な企画をご提案下さいますようお願いいた します.

- 提案締切日 <u>2015年5月29日(金)</u>
- 提案要項 下記事項を記載した文書(A判)をもって,本会会長宛 に申請して下さい.
 - (1) 会議の名称(和文名・英文名)
 - (2) 会期
 - (3) 開催地·会場予定
 - (4) 会議の目的・特徴
 - (5) 日本開催の経緯と意義
 - (6) 計画概要
 - a. 協賛, 後援団体
 - b. 主要準備日程
 - c. 使用語
 - d. 参加予定国(国名·国数)
 - e. 参加予定者数(国内外)
 - f. 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
 - g. パラレルセッション数およびポスターセッションの有無
 - h. プロシーディングスの出版(出版元・予定頁数, 製作部数・頒価・配布方法)
 - i. 予算(収入·支出明細))
 - (7) 準備委員会委員(氏名·所属·役職)
 - (8) 提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・Email)
- **提案書送付先** 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 (公社)日本金属学会 国際会議募集係宛

一公益社団法人日本金属学会主催国際会議実施方針(2013年12月改訂抜粋)—1. 基本的要件

- 開催要望が国内外で高まっており、かつ本会会員からも要望 されていること。
- (2) 関係国内学協会の協賛が得られること.
- (3) 会議の計画内容が本会主催の会議としてふさわしいと認められること.
 - 1-1 会議の構成,主要題目,日程,使用語が適切である.
 - 1-2 参加国数および国外参加者が10カ国50名以上予定されて いること.
 - 1-3 参加予定国および参加予定者は確実な根拠に基づいて推 定されていること.

- 1-4 当該分野における国内外の代表的研究者の参加が予定さ れていること.
- (4) 会議の Proceedings を刊行する場合は、多重投稿等ミスコン ダクトが生じないよう対策をとること、実施する対策を事前 に届け出て本会の承認を得ること。

2. 本会主催国際会議の区分と規模

- JIMIS:国際シンポジウム—参加者150名未満
- (2) JIMIC: 国際コンファレンス―参加者150名以上
- (3) その他の国際会議一国際的要請に基づいて主催する国際集会 等
- 3. 開催頻度
- 必要に応じて随時開催する.
- 4. テーマの公募, 選定方法
 - (1)「まてりあ」会告で定期的に企画提案を募集する.
 - (2) 提案された企画案は、まず分科会運営委員会において検討、 優先順位を付けて、国際学術交流委員会に提示する.
 - (3) 国際学術交流委員会において実施企画,会議の区分,貸与金 (内定)を決定して,理事会に答申する.
 - (4) 理事会において正式決定し,提案責任者に対して文書により 決定通知と開催準備推進の依頼を行う.

5. 財 源

- (1) 参加費
- (2) 文部科学省補助金
- (3) 地方公共団体補助金
- (4) 民間財団補助金
- (5) 本会国際学術交流資金からの<u>貸与金(上限100万円会議後返</u>
 却)
- (今回から上記のように補助金から貸与に変更となりました)
- (6) 寄付金

6. 業務処理の会計処理

本会の「国際会議開催準備マニュアル」と「国際会議会計処理マ ニュアル」に準拠する(これらの資料は採択決定後に提案責任者 に送付する).

- 7. 本会主催の国際会議開催予定
 - ①PRICM9 国際会議(第9回環太平洋先端材料とプロセシング 国際会議)
 開催時期:2016年8月1日~5日
 開催場所:国立京都国際会館予定

新設研究会のご案内

本年3月から新たに下記の研究会が発足いたします.メンバー として登録を希望される方は,氏名,勤務先,連絡先(E-mail address 含む)を明記の上,世話人宛にお申込み下さい.研究会の設 置期間は5ヶ年ですが,特に活動の継続を必要とする場合は,2年 を限度として更新することができます.

(研究会新設募集:7号会告/申請締切日:9月1日)

■75. キンク研究会

設置期間 1期5年間(2015年3月~2020年2月)

HCP 構造を基盤とする金属合金に代表される塑性異方性の強い 材料では、一般に立方晶とは異なった特異な変形挙動が現れる.キ ンク変形は、その1つとして古くから知られているが、キンク変 形が注目されることは無かった.しかし最近、このキンク変形によ る延性発現が HCP 積層構造を持つ Ti-Si-C 系セラミック等で見出 されるとともに、高強度マグネシウム合金で見出された長周期積層 構造(LPSO)がキンク変形し、その結果形成されたキンクバンドに より著しい強化が起こることが明らかになり、キンク変形に注目が 集まっている.

本研究会は、キンク変形という特異な変形挙動を題材に、回位な どの新たな視点から材料の変形と破壊についての基礎的議論を深め るとともに、キンク変形を利用した高性能材料の応用的議論を進め、新しい材料研究領域の構築に展開していく. 代表世話人 中島英治

九州大学院総合理工学研究院教授 ☎ 092-583-7521 · [払] 092-583-7523 E-mail: nakashima.hideharu.792@m.kyushu-u.ac.jp

■76. 高温変形の組織ダイナミクス研究会

設置期間 1期5年間(2015年3月~2020年2月)

高温での合金の変形特性は、変形速度依存性を持ち、複雑な挙動 を示す.この複雑な挙動を整理するために、いわゆる定常状態に注 目して特性を整理し理解する試みが続けられ、多くの知見が得られ てきた.一方で従前より、定常状態が現れない場合があることもよ く知られており、高温では材料の組織と力学応答が時々刻々変化 し、それらがダイナミックに相互作用を起こしていることも明らか である.高温における変形と破壊の様相を理解し社会に還元するた めには、動的に変化する組織と力学的挙動の関係を系統的に明らか にする必要がある.近年の力学挙動の評価技術や材料学的組織解析 技術は飛躍的な発展を遂げており、本研究会では、各研究グループ が得意とする実験手法によって得られるさまざまな情報を共有し、 高温における力学的挙動と組織変化の相互作用をより深く理解する ための情報交換と討論の場を提供することを目的として活動する. 代表世話人 佐藤裕之

弘前大学 大学院理工学研究科教授
 ☎ 0172-39-3673 脳 020-4666-8008
 E-mail: g4sato@cc.hirosaki-u.ac.jp

会報編集委員会からのお知らせ

まてりあ「プロジェクト研究報告」企画公募

特定領域研究新学術領域研究,学術研究,戦略的創造研究など, これまで公的資金補助によるプロジェクト研究が行われているが, その研究成果は一部の関係者に資料配布されるに留まっているのが 現状である.

その成果を多くの研究者が目を通す会報「まてりあ」にまとめて 掲載しませんか.

「まてりあ」には、有料で掲載できる「プロジェクト報告」とい うカテゴリーがあり、通年応募を受け付けております.下記参照の 上、奮ってご応募下さい.

種別名称 「プロジェクト研究報告」

- 主 旨 公的資金を得ているプロジェクトの最終研究成果を有料 掲載する.
- 応募期間 通年とする.
- 応募資格 企画提案者および執筆者に本会会員2名以上が含まれ ていることを要する.
- 提出書類 企画書(プロジェクト名,責任者名,企画趣旨,希望 号,企画主題,記事種別・題目・執筆者・執筆頁・執筆 のねらい,責任者連絡先)を提出する.
- **企画内容** プロジェクト紹介(1頁),解説,最近の研究,トピック ス記事スタイルの組み合わせとする.
 - 解 説 新しい特定の問題を取り上げて、専門外の会員にも分かるように記述する. さらに勉強しようとする人のために参考となる文献も示しておく.
 - 最近の研究 最近の重要な研究のうち、比較的せまい 範囲のテーマを取り上げて、国内外の最近の研究成果を紹介する.各分野の現状、現在の問題点などを取り上げて、総

	分野の研究を進める上で参考となる内容
	とする.
	トピックス 最近の情報を手短に紹介するもので,話
	題は限定しない.
企画決定	会報編集委員会で採否の決定を行う.
費用負担	1頁:28,000円+税
企画総頁	35頁以内
著作権	日本金属学会に帰属する.
査 読	会報編集委員会が行う.論文毎の複数名査読候補者を含
	めた企画書を提出してもらい一括して審議する.
執筆依頼	特集関係の執筆依頼方法と同じ方法で事務局が行う.
執筆方法	「まてりあ」執筆要項に準じる.

送付・問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 (公社)日本金属学会 会報編集委員会
 ☎ 022-223-3685 [払] 022-223-6312
 E-mail: materia@jim.or.jp

支部行事



平成27年度 日本金属学会関東支部 講演見学会

括的に分かり易く記述したもので、その

下記の要領で日産自動車横浜工場の見学会を実施しますので,奮 ってご参加下さい.

- 日 時 2015年6月12日(金)14:00~16:30
- 場 所 日産自動車株式会社 横浜工場(横浜市神奈川区宝町2)
- 集合時間 13:40
- **集合場所** 京浜東北線 新子安駅/京急線 京急新子安駅 (詳しい集合場所は申込受付後お知らせします)
- 工場見学 エンジン博物館, MR, VR エンジン組立ラインなど
- 技術講演会 「自動車の軽量化について」(講師 神戸洋史様)
- 注 意 サンダル,ヒールの高い靴,短パン,半ズボンはお控え 下さい.カウンタービジットが可能であれば同業他社の 方にもご参加いただけます.
- 申込方法 氏名,所属(学生の場合は学年も),連絡先を明記の上, 下記宛 E メールにてお申込み下さい.
- **定 員 30**名(定員になり次第締め切ります)
- **申込締切** 2015年5月29日(金)必着
- **申 込 先** 日本金属学会関東支部事務局 (jim-kanto@mtl.titech.ac.jp)

平成27年度春季講演会

[共催]日本鉄鋼協会九州支部

- 日時 2015年3月10日(火) 13:15~16:50
- 場 所 新日鐵住金株式会社 八幡製鐵所 総合センター
 - 1 階 マルチホール(北九州市戸畑区飛幡町 1-1)
- プログラム

13:15~14:15 湯川記念講演会

ホットスタンピング技術の現状と今後の展開

岡山大 瀬沼武秀氏

- 14:25~16:50 講演討論会 テーマ「自動車用鋼材の最近の進展」
 (1) 自動車部品向け特殊鋼棒線の開発
 - 新日鐵住金 江頭 誠氏

```
(2) 自動車用ステンレス鋼の進展
新日鐡住金ステンレス 濱田純一氏
```

(3) 自動車用電磁鋼板の最近の進展

新日鐵住金 藤倉昌浩氏

参加費 無料

- **定 員** 200名
- 問合先 〒804-8501 北九州市戸畑区飛幡町 1-1
 - 新日鐵住金㈱八幡製鐵所生産技術部生産技術室 宮城康司 ☎ 093-872-6010 🖾 093-871-1841 E-mail: miyagi.r6a.yasushi@jp.nssmc.com

又は

〒807-0873 北九州市八幡西区藤原 4-5-22

- (一社)日本鉄鋼協会九州支部 事務局 北岡 宏
- ☎ 093-691-2531 FAX 093-980-1570
- E-mail: kitaoka.hiroshi@iwa.bbiq.jp
- 掲:示 板
 (公募類記事)
 無料掲載:募集人員,締切日,問合先のみ掲載.
 有料掲載:1/4頁(700~800文字)程度.
 ・「まてりあ」とホームページに掲載;15,000円+税
 ・ホームページのみ掲載 ;10,000円+税
 くその他の記事〉 原則として有料掲載.
 ・原稿締切・掲載号:毎月1日締切で翌月号1回掲載
 ・原稿提出方法:電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)
 ・原稿送信先: (型) 022-223-6312 E-mail:materia@jim.or.jp

◇北海道大学·東京農工大学 博士研究員

募集人員 博士研究員(常勤) 2名

- 業務内容 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)の研究課題 の一つである「マテリアルズインテグレーションシステ ムの開発(領域代表:東京大学 小関敏彦教授)」の一環 として,共同研究機関である北海道大学・東京農工大学 において,構造用鋼の溶接プロセスにおける(1)凝固,も しくは(2)拡散型固相変態による組織形成を予測するフェ ーズフィールド・モデルによる数値シミュレーション法 の開発を行う.
- 応募資格

 着任時に博士または Ph.D の学位を有すること.
 C 言語もしくは Fortran 言語によるプログラミングの 作成,改良の経験を有する方,または今後取り組む意欲 がある方が望ましい.
- **雇用期間** 平成27年4月1日以降〜平成28年3月31日 (雇用更改時期に更新基準を満たした場合には更新の可 能性あり.)
- 勤務地 下記のいずれか(業務内容により決定)
 - (1) 北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 組織制御学研究室(大野宗一 准教授)
 - (2)東京農工大学 大学院工学府 山中研究室 (山中 晃徳 准教授)
- 選考方法 原則として書類選考とし、場合によっては面接を行う.
- 提出書類 ・履歴書(書式は自由.ただし,顔写真を貼付し,生年 月日,国籍,現住所,連絡先,メールアドレス,学 歴,学位,職歴を記入すること)
 - 業績リスト(書式は自由.ただし,論文の査読の有無 を記すこと)
 - •博士号修得を確認できる書類
 - 研究業績の概要(1,000字程度)
 - •研究に関する抱負(1,000字程度)
- 公募締切 2015年7月1日 (ただし,決定次第終了)
- 提出方法 下記の提出先に郵送、もしくはメールで提出.郵送の場合は、封筒表面に「博士研究員公募」と朱記して下さい. 応募書類は原則として返却いたしません.なお、応募書 類は本選考の目的以外には使用いたしません.

書類提出先及び問い合わせ先

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門
 准教授 大野宗一
 ☎ 011-706-6344 E-mail: mohno@eng.hokudai.ac.jp

◇東北大学金属材料研究所 准教授 公募◇

- **公募人員 <u>准教授1名</u>** (東北大学は,男女共同参画を推進しています.)
- **所 属** 結晶材料化学研究部門
- **専門分野** 結晶成長メカニズムの理解に基づいて,広い意味でのバルク結晶の育成を中心に,新規結晶の創製,新規結晶成長方法の探索と展開に興味と意欲を持つ方.
- 応募資格 博士の学位を有する方
- 着任時期 決定後なるべく早い時期
- 任 期 10年
- 提出書類 ①履歴書(写真貼付)
 ②研究業績目録(原著論文,国際会議プロシーディングス,著書・解説,招待講演,その他に分類)
 ③主要論文別刷 10編 (コピー可)
 ④研究業績概要(2,000字程度)
 ⑤今後の研究展望(2,000字程度)
 ⑥推薦書または,照会可能者2名の氏名と連絡先

応募締切 <u>2015年5月8日(金)</u>

公募◇

書類送付・問い合せ先 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学金属材料研究所 教授 宇田 聡 書留で「結晶材料化学研究部門 准教授 応募書類」と朱書 のこと

- ☎ 022-215-2100 FAX 022-215-2101
- E-mail: uda@imr.tohoku.ac.jp

http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp/

◇横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門 教員公募◇

職 名 <u>助教(5 年任期)</u>

- 所属・担当 所属:大学院工学研究院 機能の創生部門
 - 担当:大学院工学府 システム統合工学専攻 材料設計 工学コース
 - 兼務:理工学部機械工学・材料系学科材料設計工学教
 育プログラム
 工学部生産工学科
- **人 数**1名
- 採用日 2015年9月1日 または、これ以降のできるだけ早い時期
- 任 期 5年間,ただし,再任はありません.
- 待 遇 給与:年俸制.本学規則に従います.
- 専門領域 金属材料工学分野

研究内容 これまで以下のいずれかに直接的または間接的に関わる 研究を行ってきており、今後もこれらの分野に関連した 研究を行う意志がある者

•金属組織学,材料強度学,計算材料学

また,金属材料の機械的試験ならびに微視的組織観察の 経験があること.

特に,透過型電子顕微鏡観察の経験を有することが望ましい.

選考方法 書類選考と個別面接により選考します(面接にかかる交通費,宿泊費等は応募者の負担とします).書類選考に 合格した場合の個別面接は,2015年5月に実施する予 定です。

- 応募資格・要件 博士の学位を有する者,または着任時までに取得 見込みの者 教育研究と大学業務に支障がない程度に日本語を 使うことができること
- **提出書類**(1) 履歴書(写真貼付,学歴,職歴,研究歴,教育歴, 所属学会,博士の学位(写し:学位を有する者), 賞罰)
 - (2) 公募内容に対するこれまでの研究の関連性と今後の 研究展望の説明書(書式自由, A4 用紙1枚程度)
 - (3) 研究業績リスト
 - (4) 査読付き学術雑誌論文と主要な国際会議論文の別刷り、またはコピー
 - (5) 照会可能な方2名の連絡先

応募締切 <u>2015年4月30日(必着)</u>

- 送付先 〒240-8501 横浜市保土ケ谷区常盤台79-5 横浜国立大学大学院工学研究院材料設計工学コース長 教授 向井剛輝
- 応募方法 応募書類の封筒に「教員応募書類」と朱書し, 簡易書留 で送付のこと.

勤務形態 関連分野の教授・准教授のサポートを受けながら,独創 的な研究を推進していただきます.また,理工学部機械 工学・材料系学科材料工学教育プログラムおよび大学院 システム統合工学専攻材料設計工学コースにおける実験 演習および研究指導補助を担当します.さらに教育研究 業務とともに大学内の管理運営等の業務を分担します.

- 問合せ先 横浜国立大学大学院工学研究院 教授 廣澤渉一
 ☎ 045-339-3856
 E-mail: hirosawa@ynu.ac.jp
- その他・提出書類については選考に係る審査にのみ利用し、本
 - 学の規則に基づき適切に管理します.
 - •提出書類は返却いたしません.
 - •本学では、女性の方及び海外での教育・研究経験者の 応募を歓迎いたします.
 - 下記 URL にて必ず詳細をご確認下さい.
 - http://www.ynu.ac.jp/hus/engk/12932/detail.html

◇一般財団法人ファインセラミックスセンター研究員公募◇

募集人員 1名

所 属 材料技術研究所

- 専門分野 プラズマやレーザー・電子線等の高エネルギーを利用した耐熱性・耐環境性コーティング技術,及び,コーティング材の特性評価・解析技術 ※すべてができる人を募集するということではない. ※当財団でのニーズと本人の経験を考慮し,テーマを決定する。
- 応募資格 無機材料,表面工学,材料力学,応用物理等に関連した テーマで既に博士の学位を有する方あるいは近い将来取 得見込みの方 ※着任後,実験研究者として研究を行える方
- 着任時期 応相談
- 任 期 1年毎の契約とし,最長3年を原則とする.
- ただし,当財団として必要と判断した場合は,上記によ らず,別途相談とする.
- 応募締切 随時受付,適任者が決まり次第終了
- 提出書類 ① 履歴書(形式は自由,写真貼付)
 - ② 研究業績(原著論文・解説・特許・口頭発表)に分類 して下さい
 - ③ 主要論文別刷り(5編以内,コピー可)
 - ④ 研究業績の概要(A4 用紙 1~2 枚程度)
 - ⑤ 今後3年間に希望する研究(A4 用紙1~2 枚程度)

⑥ 照会可能な方2名の氏名と連絡先

提出方法 簡易書留にて「材料技術研究所 研究員 応募書類在中」 と朱書し郵送して下さい.

原則として提出書類は返却致しません.

書類送付先·問合先

〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
 一般財団法人ファインセラミックスセンター 事務局
 人事担当 小西
 ☎ 052-871-3500 配 052-871-3505
 E-mail: akira_konishi@jfcc.or.jp

◇株式会社豊田中央研究所 正社員【研究職】 募集◇

募集人員 正社員【研究職】1名

- 職務内容 パワーモジュール実装技術の研究
- **専門分野** 電気電子工学/熱工学/材料工学
- 応募資格 電子デバイスの実装技術(放熱/材料/接合/設計/解析な ど)があり研究/開発の経験を有する修士または博士の 学位を有する方
- 待遇・勤務 弊社ホームページをご覧下さい http://www.tytlabs.co.jp/recr/index.html
- 応募締切 順次選考,採用が決定次第終了
- 応募書類
 ①履歴書(写真添付), ②職務歴(研究実績), ③論文リスト, ④主要論文別刷(コピー可)
 ※職務内容を明記の上,以上の書類をお送り下さい.
 ※応募の秘密は厳守いたします.応募書類は返却いたしません.
- 着任時期 2015年4月1日~(相談に応じます)
- 選考方法 書類審查,面接,適性検査
- 書類送付先 〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1
 株式会社豊田中央研究所 人材開発室 採用担当
 ☎ 0561-63-6509 函 0561-63-5744
 E-mail: saiyo@mosk.tytlabs.co.jp

◇京都大学原子炉実験所助教公募◇

職名及び人数 助教1名

- 所属安全原子力システム研究センター
- 職務研究用原子炉(KUR)及び各種照射設備を用いた金属・ 半導体等の材料照射効果の研究を中心として,陽電子ビ ームを用いた材料評価技術の開発,関連実験設備の保守 管理,並びに学生の教育指導.
- **必要とされる要件** 博士の学位を有するか,近く取得見込みである こと
- 任 期 任期は5年(ただし1回限り再任可,審査により原子力 基礎工学研究部門(任期なし)に配置換となる場合があ る)
- 任用予定日 決定後なるべく早い時期.
- 提出書類
- 1. 本人による直接応募の場合
 - (1) 履歴書(市販されている通常規格の用紙を使用のこと.)
 - (2) 研究歴の概要及び研究業績(業績一覧(業績は査読の有無で区別すること)及び論文別刷5編以内.各3部(コピー可))
 - (3) 推薦状(自薦も可)
 - (4) 応募理由を記した書類(上記職務の内容における研究に向け た抱負及び関連する分野における実務経験については詳細に 記述すること.)
 - (5) その他(各種研究助成金の取得状況,学会活動,社会活動な ど.研究歴および実務歴について照会可能な方複数名につい て氏名・連絡先を記載すること.)

第三者による推薦の場合 (1) 推薦状 〈平成26年度 レアメタル研究会のご案内〉 推薦を受けた場合、助教選考委員会から被推薦者に対しそ (2015年2月2日現在) ■第65回 2015年3月13日(金)15:00~ An棟2F コンベンションホール の旨連絡し,必要書類を提出していただきます. 募集締切 2015年3月27日(金)必着(午後5時まで受付) テーマ:非鉄資源・非鉄金属の未来 提出先 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西二丁目 時 間:午後3:00~講演 京都大学原子炉実験所 講 演: レアメタル資源の現状と将来(仮)(60分) 総務掛気付 助教選考委員会 ☎ 072-451-2310 独立行政法人 産業技術総合研究所 地圈資源環境部門 問合せ先 原子力基礎科学研究本部長 森 義治 鉱物資源研究グループ グループ長 高木哲一 講師 **a** 072-451-2346 レアアースの資源・製錬の現状と将来展望(仮)(60分) E-mail: mori@rri.kyoto-u.ac.jp ~中国・内モンゴル地地区の鉱山・製錬所・廃棄物処分場などの その他 詳細は原子炉実験所ホームページ 視察報告~ 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師 (http://www.rri.kyoto-u.ac.jp)を参照して下さい. 非鉄産業の過去・現在・未来(仮)(60分) 三井金属鉱業株式会社 代表取締役社長 仙田貞雄 講師 午後6:30~ 研究交流会・意見交換会 (An 棟 2F ホワイエ) 集 会 *研究会ホームページ* http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html ◇レアメタル研究会◇ 催:レアメタル研究会 〈平成27年度 レアメタル研究会の予定(変更となる可能性あり)〉 ∎∓ 第66回 2015年7月17日(金)(7月10日から変更になりました) 主宰者:東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹 協 力:(一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40) 第67回 2015年9月18日(金) 共 催:東京大学マテリアル工学セミナー 第68回 2015年11月27日(金) 第69回 2016年1月8日(金) 化学会,(公社)日本金属学会,(一社)日本チタン協会, ★貴金属シンポジウム(第3回)+新年会★(合同開催) (一社)日本鉄鋼協会 (五十音順) 第70回 2016年3月11日(金)(平成27年度 最終回) ■開催会場:東京大学生産技術研究所 An 棟 2F コンベンションホール ★備考:関連研究会 〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1 〈米国版レアメタル研究会(RMW)のご案内〉

Workshop on Reactive Metal Processing(Reactive Metal Workshop)

■RMW10 March 20(Fri)-21(Sat), 2015, Cambridge, MIT *Reactive Metal Workshop のホームページ* http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/





(2014年12月20日~2015年1月22日)

濱 中 泰 名古屋上業大	学
--------------	---

 正員

 赤石直也
 株式会社東芝

川 端 敦 光洋鉄線株式会社

(最寄り駅:駒場東大前,東北沢,代々木上原)

(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

■参加登録·お問い合わせ:岡部研 学術支援専門職員 宮嵜智子

学生員

- 伊藤大輔 名古屋工業大学
- 徳富淳一郎 矢崎総業株式会社 冨島一樹 株式会社ヴァレオジャパン

川 部 浩 隆 東京工業大学

日本金属学会誌掲載論文 Vol. 79, No. 3 (2015)

特集「固体中の水素と材料特性Ⅱ」

特集「固体中の水素と材料特性Ⅱ」によせて 市川貴之 金谷輝人 日野 実 福室直樹 堀川敬太郎 宮岡裕樹 村上浩二

電析 Cu 膜における水素誘起粒成長 吉田裕輝 山崎貴昭 安達貴良 着

輝 山崎貴昭 安達貴良 福室直樹 八重真治 深井 有

純チタンの水素脆化における水素化物および固溶水素 の役割 鈴木啓史 福島寛登 高井健一

SCM435 鋼の水素脆化に関与する環境水素の挙動 堀川敬太郎 小川拓也 小林秀敏

光輝性を有する Al-Mg-Zn 系合金の水素脆化特性 福田忠生 小武内清貴 尾崎公一 田辺晃弘 金築秀樹 村上浩二 日野 実

水素チャージを施した高圧水素用省 Mo オーステナイ ト系ステンレス鋼の機械的性質と室温クリープ変形 窪田和正 渡邊義典

Mg の水素吸蔵/放出における Nb 酸化物触媒の *In-Situ* X 線吸収分光

木村 通 宮岡裕樹 花田信子 市川貴之

B2型Ti_{1+y}(Fe_{1-x}Mn_x)_{1-y} (0.2≦x≦0.5, 0≦y≦ 0.08)合金の水素吸蔵特性の合金組成依存性 榊 浩司 Hyunjeong Kim 町田晃彦 綿貫 徹 中村優美子

金属ナノ粒子を用いた水素吸蔵材料の分光学的手法に よる化学状態分析 小川智史 内山直樹 藤本大志 金井友美 八木伸也

時分割 X 線回折による LaNi_{4.75}Sn_{0.25} の水素吸蔵過程 における過渡的構造変化の観測

> 町田晃彦 樋口健介 片山芳則 榊 浩司 Hyunjeong Kim 中村優美子

焼き入れ速度が V_{0.79}Ti_{0.2}Zr_{0.01}の水素吸蔵特性に与える影響
 Hyunjeong Kim 榊 浩司 浅野耕太
 池田一貴 大友季哉 町田晃彦 綿貫 徹 中村優美子

引張変形した Al-Mg 合金中の水素挙動 真中俊明 伊藤吾朗 小山僚人

無電解ニッケル-りんめっきを施した Al-2%Cu および Al-2%Zn 合金の疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響

永田教人 金谷輝人 堀川敬太郎 村上浩二 日野 実

Al-4%Ge 合金の機械的性質に及ぼす無電解ニッケ ルーりんめっきの影響 永田教人 金谷輝人 中川恵友 福原 実 堀川敬太郎 村上浩二 日野 実

無電解ニッケル-りんめっき処理した Al-1.2% Si 合 金の疲労強度に及ぼす表面組織と水素の影響 永田教人 金谷輝人 中川恵友 福原 実

堀川敬太郎 村上浩二 日野 実

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 56, No. 3 (2015)

—Regular Articles—

Materials Physics

Formation of MgAl₂O₄ at Al/MgO Interface Lin Yang, Mingxu Xia, Nadendla Hari Babu and Jianguo Li

On the Periodicity of (001) Symmetrical Tilt Grain Boundaries Kazutoshi Inoue, Mitsuhiro Saito, Zhongchang Wang, Motoko Kotani and Yuichi Ikuhara

Improvement of Magnetic and Dielectric Properties of $BaFeO_{3-\delta}$ Thin Films by Sn Substitution

Ryoichi Shinoda, Akihiro Iwase and Toshiyuki Matsui

Electric and Magnetic Evolutions in Composite Assemblies of Fe and Si Nano-Particles

Kenji Sumiyama, Minoru Yamazaki, Yuichiro Kurokawa, Nobuyuki Shinohara and Takehiko Hihara

Microstructure of Materials

Precipitation Behavior and Properties of Cu-Ti Alloys with Added Nitrogen

> Jun Ikeda, Satoshi Semboshi, Akihiro Iwase, Weilin Gao and Akira Sugawara

Texture Evolution in Aluminum Sheet Subjected to Friction Roll Surface Processing and Subsequent Annealing

Yoshimasa Takayama, Ryuichi Hamano, Takuya Arakawa, Kenta Nonaka, Hideo Watanabe and Hirofumi Inoue

Preparation and Characterization of MoSi₂/WSi₂ Composites from MASHSed Powder

> Jianguang Xu, Yuchen Wang, Baicheng Weng and Fang Chen

Mechanics of Materials

Differences in Wear Behaviors at Sliding Contacts for β -Type and $(\alpha + \beta)$ -Type Titanium Alloys in Ringer's Solution and Air

> Yoon-Seok Lee, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Kengo Narita and Ken Cho

Estimation of Stress Corrosion Cracking Initiation and Propagation in High-Pressure, High-Temperature Water Environment Utilizing Acoustic Emission Takuma Matsuo, Keita Sano, Yohei Sakakibara and Gen Nakayama

Carbide Spray Coating Influence on Wear Behavior of Carburized Steel against Two Counter-Rollers Liu-Ho Chiu, Shu-Hung Yeh, Bo-Rong Chen and Heng Chang

Materials Chemistry

Separation of Nickel and Cobalt Utilizing Selective Reduction of Nickel in Acidic Aqueous Solution Sakae Shirayama and Tetsuya Uda Fabrication of Three-Dimensional Titania Building Blocks on Glass Substrate from Mono-Dispersed Titanium Glycolate Spheres and Their Photocatalystic Properties

Duck-hyun Song and Tetsuji Hirato

H₂ Oxidation Activity and Tolerance to CO Poisoning of the Electrochemically Reduced Pt Oxide Catalyst Masami Taguchi, Yoshihide Kametani and Hiroki Takahashi

Sliding Wear Properties of Ti/TiC Surface Composite Layer Formed by Laser Alloying

Takuto Yamaguchi, Hideki Hagino, Yasuhiro Michiyama and Atsushi Nakahira

Formation of Inter-Diffusion Layer between NiCrAlY Coating and Nb Substrate during Vacuum Heat-Treatment

Shigeru Saito, Toshiyuki Takashima, Katsumi Miyama, Toshio Narita and Linruo Zhao

Engineering Materials and Their Applications

Production of Nanocrystalline (Fe, Co)-Si-B-P-Cu Alloy with Excellent Soft Magnetic Properties for Commercial Applications

> Kana Takenaka, Albertus D. Setyawan, Yan Zhang, Parmanand Sharma, Nobuyuki Nishiyama and Akihiro Makino

 Photoassisted
 Electrodeposition of a Copper(I)

 Oxide Film
 Seunghun Kim, Yongkuk Kim,

 Jaegoo Jung and Won-Seok Chae

Effects of Heterogeneous Cracking of Superconducting Layer on Voltage-Current Curve, Critical Current, and *n*-Value in High-Temperature Superconducting Layer-Coated Conductor Tape

> Shojiro Ochiai, Hiroshi Okuda, Noriyuki Fujii and Kozo Osamura

——Express Regular Articles— Effect of Hybrid Surface Treatments on Fretting Fatigue Strength of Stainless Steel

> Toshihiro Omori, Tatsuro Morita, Kohei Okada and Hideaki Maeda

Evaluation of Corrosion Critical Variables of 304 Stainless Steel by Delay Time of Acoustic Emission Kaige Wu, Woo-Sang Jung and Jai-Won Byeon Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Superelastic Properties of Ti-Au-Cr-Zr Alloy

Yuri Shinohara, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Shuichi Miyazaki and Hideki Hosoda

Ammonia Synthesis via Non-Equilibrium Reaction of Lithium Nitride in Hydrogen Flow Condition

Kiyotaka Goshome, Hiroki Miyaoka, Hikaru Yamamoto, Tomoyuki Ichikawa, Takayuki Ichikawa and Yoshitsugu Kojima

Site Preference and Stabilization of Antifer-
romagnetism in M-Substituted $Mn_{2-x}M_xSb$ (M =
Ti, Cr, Co, or Cu)Ti, Cr, Co, or Cu)Junya Goto, Takatoshi Kakimoto,
Shinpei Fujii and Keiichi Koyama

Application of Diffraction-Amalgamated Grain Boundary Tracking to Fatigue Crack Propagation Behavior in High Strength Aluminum Alloy

Hui Li, Hiroyuki Toda, Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi, Yoshio Suzuki and Masakazu Kobayashi

Effect of Nb Addition on Martensitic Transformation Behavior of AuTi-15Co Based Biomedical Shape Memory Alloys

Hyunbo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Yoko Yamabe-Mitarai and Hideki Hosoda

Flotation Behavior of Arsenopyrite and Pyrite, and Their Selective Separation

Kyuhyeong Park, Junhyun Choi, Allan Gomez-Flores and Hyunjung Kim

Microstructure, Mechanical and High-Temperature Electrical Properties of Cyanide-Free Au-Coated Ag Wire (ACA)

Yi-Wei Tseng, Fei-Yi Hung and Truan-Sheng Lui

Feasibility Application of Cu-Contaminated Soil on the Removal of H_2S from Hot Coal Gas

Lan-Chien Huang and Tzu-Hsing Ko

-Rapid Publications

Effects of Titanium and Boron Additions with Mechanical Stirring on Mechanical Properties in Al-Si Alloys

> JaeHwang Kim, KyungMoon Lee, HooDam Lee, TaeGyu Lee, HoonMo Park and HyunDal Park

Removal of Impurity Fe from Mg-3 mass% Al Alloy Melt by CO₂ Injection

> Taiki Morishige, Kazuchika Kurino and Toshihide Takenaka

機関誌フリーアクセスのご案内

日本金属学会会報「まてりあ」
 日本金属学会誌
 Materials Transactions

本会発行の上記機関誌は、J-STAGE のオンラインジャーナルにおいて、「まてりあ」:過去 1年前まで、「Mater. Trans.」:過去半年前まで、「会誌」は全ての掲載記事・論文に関して、 フリーアクセスが可能です.どうぞご活用下さい.

まてりあ 第54巻	第4号 予告
小特集「材料科学分野に於ける教育現状と発展契機のための活動 事例」 企画にあたって	 高等学校の材料科学教育
\diamond \diamond	\rightarrow
"材料系学協会情報コーナー" 〈溶射 第52巻1号 2015年1月〉 研究論文 コールドスプレーCn 基準合成時の仕美家に及ぼす	〈軽金属 第65巻 第3号予定〉 解 前・小山田記令賞 二輪東サスペンジョン田の高強度アル
Cu 粒子形態の影響/菊池 茂 コールドスプレー耐食コーティングされた Ni 基超合金 IN738LC の熱機械疲労損傷挙動/山崎泰広他	ミニウム合金管と加工方法の開発/金兒龍一,平野克 也,越岡悟史,加藤勝也,箕田 正,中井康博 研究論文 摩擦攪拌接合を併用したアルミニウム板の展開ブラン
〈特集 溶射技術の総括と展望,日本溶射学会としての方向性〉 日本溶射協会と溶射技術の歩み/上野和夫 日本溶射協会,学術団体への脱皮の時代/恒川好樹 溶射技術の総括と展望,日本溶射学会としての方向 性/福本昌宏,黒田聖治,榊 和彦	クによる気密性を有する深い角筒容器の成形/畑中伸 夫,脇 彰吾,飯塚高志 Al-Mg-Si 合金の多段時効における時効硬化挙動に及 ぼす自然時効の影響/高木康夫,増田哲也,小林郁 夫,里 達雄
 解 説 防食溶射シリーズ 3> 防食溶射皮膜の腐食性評価/高谷泰之,戸越健一郎, 原田良夫 	他 〈ふぇらむ 第20巻 第3号〉
防食溶射協同組合の活動状況と施工実績/面出隆男	 入門講座 鉄鋼の日本工業規格-2 JIS ステンレス鋼の特性 /宇城 工 躍 動 鉄鋼業でのプロセス研究開発を通じて/黒木高志 一他—

 \Diamond \Diamond \Diamond



行事カレンダ・

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催·担当	問合先	締切
3月				
$2\sim 3$	第74回熱測定講習会一初心者のための熱分析の 基礎と応用―〜高分子材料と医薬品〜(早稲田大)	日本熱測定学会 TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com http://www.netsu.org/		
4	第40回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講 習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理お よび異常組織材」(東京)	材料技術教育研究 会	TEL 047-431-7451	2.25
$4\sim 6$	第6回日本複合材料会議(JCCM-6)(東京)	日本複合材料学 会・吉田	TEL 03-5981-6011 jscm@asas.or.jp http://www.jscm.gr.jp	
5	第30回塗料・塗装研究発表会(東大)	日本塗装技術協会	TEL 03–6228–1711 toso–jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp	
$5\sim 6$	第7回 講習会「もう一度学ぶ機械材料学」機 械・製造技術者のための基礎講座-(大阪)	日本機械学会・石 澤	TEL 03-5360-3506 ishizawa@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/mpd/	定員 60名
6	平成27年度支部会議(岡山)(2号81頁)	中国四国支部	森戸(島根大)TEL/FAX 0852-32-6398 tatara@riko.shimane-u.ac.jp	2.27
6	湯川·本多光太郎記念支部講演会(岡山)(2号81 頁)	中国四国支部	森戸(島根大)TEL/FAX 0852-32-6398 tatara@riko.shimane-u.ac.jp	2.27
6	第60回塑性加工技術フォーラム「粉末積層造形 (3Dプリンタ)による金属部材製造」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 70名
6	2015年度砥粒加工学会先進テクノフェア (ATF2015)(東京)	砥粒加工学会	TEL 03-3362-4195 staff@jsat.or.jp http://www.jsat.or.jp	定員 100名
9~10	第18回 磁粉・浸透・目視部門・電磁気応用部 門・漏れ試験部門合同シンポジウム「表面探傷技 術による健全性診断」(京都)	日本非破壊検査協 会・中村	TEL 03–5609–4015 nakamura@jsndi.or.jp	参加 2.27
10	平成27年度春季講演会(北九州)(本号128頁)	九 州 支 部 · 宮 城 (新日鐡住金)	TEL 093-872-6010 FAX 093-871-1841 miyagi.r6a.yasushi@jp.nssmc.com	定員 200名
13	第59回特別基金講演会(東京)	日本マリンエンジ ニアリング学会	TEL 03-3539-5920 staff@jime.jp http://www.jime.jp	
13	第65回レアメタル研究会(東大)(本号131頁)	レアメタル研究 会・宮嵜(東大生 産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/rc40_j.html	
16~17	安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技 術シンポジウム-(沖縄)	日本非破壊検査協 会・中村	TEL 03–5609–4015 nakamura@jsndi.or.jp http//www.jsndi.jp/	
17	2015年春期講演大会 · 企業説明会(東大)(2号78 頁)	日本金属学会	TEL 022–223–3685 gaffair@jim.or.jp	$11.10 \sim 2.10$
17~18	第3回物構研サイエンスフェスタ(つくば)	高エネルギー加速 器研究機構, J- PARC センター 他	imss-festa@pfiqst.kek.jp http://imss-festa.kek.jp/2014/	
18~20	日本金属学会春期講演大会(東京大学駒場 I キャ ンパス) (2 号77頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp(講演) member@jim.or.jp(参加申込) TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	参加 2.20
20	第7回ランチョンミーティング「金属材料分野で の多様なキャリアパス」(東大駒場)(本号126頁)	男女共同参画委員 会・御手洗(NIMS)	TEL 022-223-3685	
20	人材育成のための材料工学とは〜学士課程教育の 参照基準と科学・夢ロードマップ〜(東大駒場) (本号126頁)	日本学術会議材料 工学委員会 · 森田 (東大)	TEL 03–5841–9877 kzmorita@material.t.u–tokyo.ac.jp	
20	平成27年度春期 全国大学材料関係教室協議会講 演会(東大駒場)(本号126頁)	全国大学材料関係 教室協議会		
27	第201回研究会/第53回スピンエレクトロニクス 専門研究会 スピン流を利用したスピン輸送現象 の理解とその応用(中央大)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 http://www.magnetics.jp/	
4月				
22	第66回技術セミナー金属材料のリサイクルと防 食技術~リサイクル金属をいかに利用するか~ (東京)	腐食防食協会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp	
5月				7/1 1 1
15~17	軽金属学会第128回春期大会(東北大)	軽金属学会	http://www.jilm.or.jp/	予約申込 4.16
21~22	承32 回希土類討論会(鹿児島)	日本希土類学会 (阪大内)	IEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.23
22	第20回分子動力学シンポジウム(米沢)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	講演 2.13
27~30	トライボロジー会議2015春(姫路)	日本トライボロ ジー学会	TEL 03–3434–1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp	
29~31	平成27年度塑性加工春季講演会(横浜)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
6月 12	平成27年度日本金属学会関東支部講演見学会 (横浜)(本号128頁)	関東支部	jim–kanto@mtl.titech.ac.jp	5.29
		1		

開催日	名称·開催地·掲載号	主催・担当	問合先	締切
18~19	第20回動力・エネルギー技術シンポジウム(東北 大)	日本機械学会・江 原(東北大)	TEL 022-795-7905 shinji.ebara@qse.tohoku.ac.jp http://www.jsme.or.jp/pes/event/index. html	
18~19	ESICMM-G8 Symposium on High-Performance Permanent Magnets(物材機構)	物材機構元素戦略 磁性材料研究拠 点·広沢(NIMS)	Info-esicmm@nims.go.jp	
7月				
3	半導体デバイスの明日を担う新規材料開発の現状 と展望(大阪大学)	日本真空学会関西 支部他·三浦	TEL 075–724–7489 miura@kit.jp http://www.vacuum-jp.org/	7.2
7~10	The Fifth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2015) (富士吉田)	粉体工学会・多々 見(横国大)	iccci2015@ml.ynu.ac.jp http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2015/	
14~16	NIMS Conference 2015「最先端計測が切り拓く マテリアルイノベーション」(つくば)	物材機構	nims_conference@nims.go.jp	800名
15~17	第34回電子材料シンポジウム(EMS-34)(守山)	電子材料シンポジ ウム運営委員会・ 西永(産総研)	TEL 029-861-5042 jiro.nishinaga@aist.go.jp	
16~17	第49回X線材料強度に関するシンポジウム(大阪)	日本材料学会・八 代	TEL 055–243–6111 yatsushiro-vvm@pref.yamanashi.lg.jp	講演 3.6
8月				
16~20	The 13th World Conference on Titanium (Ti- 2015)チタン世界会議2015(サンディエゴ)	The Minerals, Metals and Materials Society (TMS) · 新家(東 北大金研)	TEL 022–215–2574 niinomi@imr.tohoku.ac.jp http://www.tms.org/meetings/2015/ Ti2015/home.aspx#.VE85Emflrcs	アブストラクト 12.15
9月		1		_
$2\sim 4$	平成27年度工学教育研究講演会(九大)	日本工学教育協 会・川上	TEL 03–5442–1021 kawakami@jsee.or.jp	5.7
6~11	XVIII International Sol–Gel Conference (Sol–Gel 2015) (Kyoto)	ISGS & J. Sol- Gel Society	TEL 075-753-2925 solgel2015@kuchem.kyoto-u.ac.jp http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/solgel2015/	
$7 \sim 11$	12th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials(ICSAM)2015(東大)	ICSAM2015 · 北 薗(首都大東京)	TEL 042–585–8679 kitazono@tmu.ac.jp	
16~18	日本金属学会秋期講演大会(九州大学伊都キャン パス)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022–223–3685 FAX 022–223–6312	
10月				-
$5 \sim 8$	Asia Steel International Conference 2015(Asia Steel 2015)(橫浜)	日本鉄鋼協会	asiasteel2015@issjp.com http://www.asiasteel2015.com	
11月				ŕ
11	第18回ミレニアム・サイエンス・フォーラム(東 京)	ミレニアム・サイ エンス・フォーラ ム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
11~13	The Joint Conference of HSLA Steels 2015, Microalloying 2015, OES 2015 (Hangzhou, Zhejiang Province, P. R. CHINA)	CSM,CAE (The Chinese Society for Metals Mr. WANG Lei and Mrs. LIU Fang)	Tel +86-10-65211205 or 65211206 Fax +86-10-65124122 hslasteels2015@csm.org.cn	
12月				
$2 \sim 4$	EcoDesign 2015国際会議(9th InternationalSymposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing)(東京)	エコデザイン学会 連合他・高橋(東 大)	TEL 03-5841-6499 ecodesign2015_secretariat@ecodenet.com	
18~20	TWENTY-FOURTH International Symposium on PROCESSING AND FABRICATION OF AD- VANCED MATERIALS [PFAM XXIV] (12.18– 20) (Osaka university)	Kansai Universi- ty · Prof. Ikeda (Kansai Univ.)	http://pfam24.jp/	
3月(2016年				n
23~25	日本金属学会春期講演大会(東京理科大学葛飾キ ャンパス)	日本金属学会 	annualm@jim.or.jp TEL 022–223–3685	

まてり	あ 第54巻 第3号(2015) 定価(本体1,700円	+税)	〒 12	20円		
	年間機関購読料金	52,40	0円(税・	送料込)	
発行所	公益社団法人日本金属学会	発征	亍日	201	5年3月1日	
	〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32	発	行	人	梶原義雅	
	TEL 022-223-3685	印	刷	所	小宮山印刷工業株式会社	
	FAX 022-223-6312	発	売	所	丸善株式会社	
	郵便振替口座 02210-2-5592				〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18	





材料の研究に最適 カーボライト 超高温チャンバー炉 STF シリーズ

STF シリーズは、シリコンカーバイド製ヒーターを使用した 高温域のチューブ炉です。L型スタンドや独立制御ユニット と組み合わせることで、様々なバリエーションが可能です。

- o 最高使用温度: 1500℃、1600℃
- o 加熱長:モデルにより 180, 450, 610mm
- PID301型コントローラ使用、設定温度まで定置運転



0000

UTOULU

変わりゆく未来、変わらぬ想い。



〒567-0028 大阪府茨木市畑田町11番50号 ■ http://www.miwass.co.jp TEL:072-625-1138 FAX:072-625-1178 info@miwass.co.jp

蠶美和製作所

美和製作所 検索

第3種郵便物認可 平成27年3月1日発行「まてりあ」