

# Materia Japan

- ミニ特集「生体・医療用金属製品の設計・製造プロセスの現状・課題・展望」
- 鉄系金属ガラスのマイクロ粘性流動成形加工
- 材料科学の  
パイオニアたち 材料科学の先達 ～その1～

# まてりあ

Vol.55 MTERE2 55 (4) 131~180 (2016)

2016  
4

新素材力学特性装置の開発専門メーカー“日本テクノプラス”が幅広く材料研究や開発、品質管理のお手伝い始めます。弊社現製品の特注品や応用製品はもちろん、共振法に関係なく事業廃止した他社装置同等品の修理・製作や特殊仕様の測定装置開発も行います。お気軽にお声をお掛けください。

研究室に1台は必須の装置です。

### 自由共振式ヤング率、内部摩擦測定装置 JE-RT JG-RT

非接触加振、非接触検出と共振に誤差を与える要素が皆無に近く、誰が測定しても高精度、迅速測定、対応できる材質や試料形状、寸法が広範囲と使いやすく最も真値に近い室温ヤング率を測定できる装置です。

JE-RT or JG-RT : 250万円～  
JE-RT+JG : 400万円～



最も安定して容易に高温測定できる装置です。

### 高温弾性率等同時測定装置 EG-HT

独自の測定機構で高温時に生じる難共振状態でも安定した測定ができる装置です。

多機能です。

ヤング率、剛性率、ポアソン比算出、内部摩擦  
温度依存性  
ひずみ依存性  
経時依存性

EG-HT(1200℃)  
1,250万円～

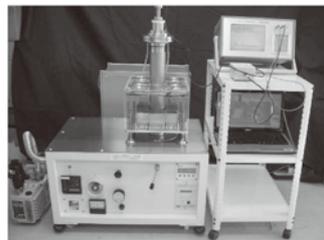


弾性定数  $C_{ij}$  から弾性率を求め、異方性材料の測定への道を広げ、最先端研究を大きく前進できます。

### 電磁共振式弾性率・弾性定数測定装置 CC II-HT

弾性定数(弾性スティフネス  $C_{ij}$ )から弾性率を求めるので異方性材料の測定ができ、サイズが5mm程度の直方体や円柱という小試料で測定できるので、新素材研究がいち早く進みます。

CC II-RT  
600万円～  
CC II-HT(1200℃)  
1,700万円～

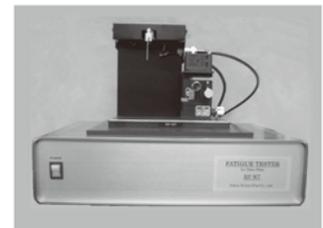


小エネルギーで大きな仕事を行う共振を利用して新素材開発時の薄板試料で、最先端研究を大きく前進できます。

### 共振式薄板疲労試験装置 RF-RT

試験中にヤング率の変化を計測するので、疲労過程が観測できます。  
ギガサイクルも短期間で試験できます。  
発熱がほとんどありません  
試験の再現性がよいです。  
静音、小型、小電力、安価と画期的な装置です。

RF-RT  
250万円～  
RF-HT(200℃)  
350万円～



上記以外にも多くの測定装置を取りそろえています。

## 小さな巨人 日本テクノプラス株式会社

〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル

E-mail ntp@nihon-tp.com

Home page : <http://www.nihon-tp.com>

弊社の営業活動は、学会中心出展・広告、そして名刺交換やお問合せ等いただいた方、もしくはメルマガ申込みいただいた方に不定期発行の性能や機能技術や測定技術、基礎技術記載した技術メルマガ「NTP 便り」送付のみです。

◎ 会告原稿締切：毎月1日



翌月号(1日発行)掲載です。

## ミニ特集「生体・医療用金属製品の設計・製造プロセスの現状・課題・展望」

企画にあたって 小泉雄一郎 上田恭介 堤 祐介 石本卓也 大津直史 田中康弘	131
歯科インプラントの設計・製造プロセスの現状・課題・展望 高橋正史 堤 祐介	133
人工関節の設計・製造プロセスの現状・課題・展望 井上貴之	137
脊椎固定デバイスの設計・製造プロセスの現状・課題・展望 織部一弥 長谷川和宏 北原 恒 田村貴志 成田健吾 山中 茂 仲井正昭 高久田和夫 新家光雄	142
冠動脈ステントに求められる力学特性とその評価 榎 学	147

最近の研究	鉄系金属ガラスのマイクロ粘性流動成形加工 吉年規治 山田 類 川崎 亮	152
	無容器凝固法を用いることにより実現させた、鉄系金属ガラスの大変形をともなうマイクロ粘性流動加工プロセスについて紹介。	

材料科学の パイオニアたち	材料科学の先達 その1 19世紀の Metallurgy の発展と Faraday の合金研究 田中 和明	160
	100年の時を経て発見された木箱に収められた試料を分析した Hadfield が明らかにする大科学者 Faraday の若き日の先駆的な合金研究。	

新進気鋭	強度・延性に優れた電析バルクナノ結晶材料を実現可能にする成長モード制御 松井 功	166
------	---	-----

紹介	東北大学と浦項工科大学の学生間研究・学術交流プログラムにおける活動紹介 程 宏輝	171
----	---	-----

はばたく	ソフトとハードの両面から 長谷美宏幸	172
------	--------------------	-----

本会記事	会告	173	新入会員	178
	掲示板	175	行事カレンダー	179
	会誌・欧文誌4号目次	177	会誌投稿の手引き	巻末
	次号予告	178		

会誌・欧文誌・まてりあの投稿規定・投稿の手引・執筆要領, 入会申込, 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の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おいては、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。

# 遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

## モデル P-7 **新型**



### 特色

1. 従来弊社P-7と比べて250%の粉碎エネルギーUP。  
自転公転比：1：-2. Max 1,100/2200rpm  
粉碎エネルギー：Max 94G(現状P-7：46.08G)
2. 容器は本体内に。  
外部に飛び出す危険は無し。
3. 搭載容器も20, 45, 80ml  
の3種類。  
材質は従来どおり多様。  
雰囲気制御容器も  
各種用意。



容器がセットされる様子。

## 従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

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



フリッチュ社が開発した  
遊星型シリーズの  
パイオニア機種。



▲P-5/4

世界で初めて容器ひとつで  
遊星運動に成功した  
昨年度のベストセラー機種



▲P-6

少量試料を対象にした  
パワフルな機種



▲P-7

### 全機種共通の特長

- 雰囲気制御容器以外の通常容器、ボールの材質は、ステンレス、クロム、タングステン、カーバイド、メノー、アルミナ、ジルコニア、窒素ケイ素、プラスチックポリアミドの8種類。
- 乾式、湿式の両粉碎も可能。
- ISO9001、CE、TÜVの国際安全基準をクリアー

## フリッチュジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252  
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-12-5

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

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



Your partner  
for materialography

**Made in Germany**



## 自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

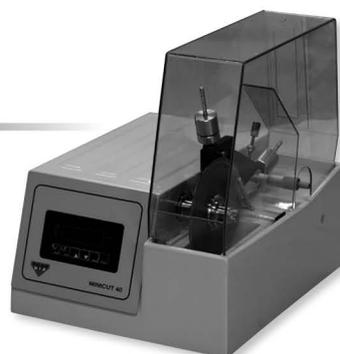
ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



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

## 精密切断機 MINICUT 4000

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



## 試料埋め込み材料、アクセサリ



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

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

## フリツチュジャパン株式会社

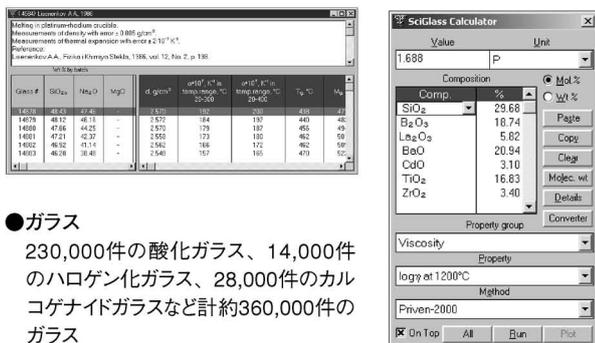
本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252  
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-12-5

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

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

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## ガラス物性データベース SciGlass 7.7



- ガラス  
230,000件の酸化ガラス、14,000件のハロゲン化ガラス、28,000件のカルコゲナイドガラスなど計約360,000件のガラス
- 物性  
1,000,000件以上の実測値と合成法、測定法の情報
- 物性推測計算  
100通り以上の推算法で16種類の物性を推測。実測値との比較プロット。
- 最適ガラスの検索
- 光学スペクトルデータ(UV、NIR)

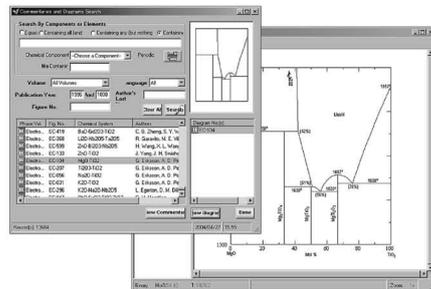
定価(税別)  
¥700,000(一般)  
¥400,000(教育)

### 株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル  
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772  
<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 25,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 4.0



定価(税別)  
¥160,000  
(シングルユーザー)

(American Ceramic Society)

- 検索条件
- 成分系、元素記号
  - 著者、学術誌名、出版年
  - 状態図番号
- データ表示
- ◆モル百分率 ↔ 重量百分率
  - ◆Lever rule計算
  - ◆ズームアップ/ズームダウン
  - ◆状態図をBMPまたはWMFとして保存

- データソース
- Phase Diagrams for Ceramists (Volumes I-XIV, Annual Volumes '91, '92 and '93, High Tc Superconductor monographs (two), Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics I)

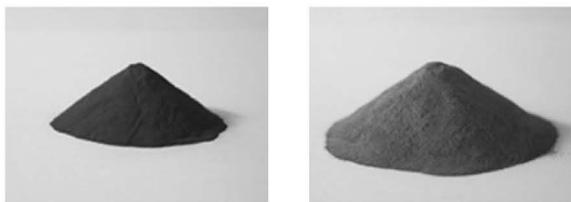
### 株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル  
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772  
<http://www.ddmcorp.com>

〈材料〉

## 3Dプリンター用金属粉末 小ロット粉末作成

- オリジナル組成粉末開発  
オリジナル金属組成の粉末研究開発を支援
- 販売方法  
1000gから500g単位で製作販売致します。  
価格は、お問合せください。
- OEM  
OEMに対応致します、ご相談ください。
- 金属粉末作成例  
Mg合金、Fe合金、Al合金、Zr合金、Cu合金、Ni合金、Ti合金、Li合金、等



### 株式会社QLAB

〒981-3203 宮城県仙台市泉区高森6丁目24-3  
TEL 022-341-3820 FAX 022-341-3827  
<http://www qlab.co.jp> e-mail: q-hashimoto@titan.ocn.ne.jp

### ■次回予定

本年9月号には2017年度科学研究費補助金選定のための製品ガイドを掲載予定にしております。

## 2017年度 科研費選定関連 製品ガイド

企画・製作 株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7丁目12番4号(友野本社ビル)  
TEL 03(3546)1337(代) FAX 03(3546)6306  
URL <http://www.meihosha.co.jp>  
E-mail: goto@meihosha.co.jp 担当/後藤

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

## 〈材料化学関係機器・製品〉

### グローブボックス 価格(税別) : 3,500,000円~ Labmaster SP MBRAUN社製

最も汎用的なグローブボックスシステムで、最も多く使用されている装置です。この装置は、拡張が可能で、幅125cmから、幅600cmまで任意のサイズの選択が可能です。独自に開発した、周波数コンバータ付、ステンレス製カプセル型の大容量ブLOWERを採用しております。システムは全自動で、本体の右上に設置された操作パネルにて制御されます。また精製棟を2棟装備したLabmaster DP シリーズも用意されております。



- 精製能力 : 酸素・水分共に1ppm以下
- ボックスサイズ : W125~XD78~XH90cm
- 付属品 :
  - ミニ・アンティチャンパー
  - 酸素・水分濃度計
  - 冷蔵庫
  - ソルベント・トラップ

#### 株式会社 ブライト

〒351-0114 埼玉県和光市本町6-32 吉川ビル3F  
TEL.048-450-5770 FAX.048-450-5771  
〒573-0032 大阪府枚方市岡東町4-8 ムッシュビル5F  
TEL.072-861-0881 FAX.072-861-0882  
URL: <http://www.bright-jp.com>

## 〈材料化学関係機器・製品〉

### 有機溶媒精製装置 価格(税別) : 970,000円 MB-SPS Compact 独国MBRAUN社製

1溶媒用の単独卓上型有機溶媒精製システムです。ベンゼン、エーテル、THF、ヘキサン、トルエンなどの有機溶媒に含まれている酸素、水分濃度を数ppm以下までに精製します。今までの有機溶媒の熱蒸留に代わる安全なシステムです。ピュアーな有機溶媒がいつでもすぐに使えます。



- 精製カラム数 : 2カラム/1溶媒  
精製能力 : 800リットル
  - 寸法 : W250mm×H840mm×D380mm
- その他、耐熱性溶媒保管庫を装備できる  
5溶媒用の有機溶媒精製装置も用意されております。

#### 株式会社 ブライト

〒351-0114 埼玉県和光市本町6-32 吉川ビル3F  
TEL.048-450-5770 FAX.048-450-5771  
〒573-0032 大阪府枚方市岡東町4-8 ムッシュビル5F  
TEL.072-861-0881 FAX.072-861-0882  
URL: <http://www.bright-jp.com>

**Goodfellow**  
[www.goodfellow-japan.jp](http://www.goodfellow-japan.jp)

## 研究開発向け材料サプライヤー

グッドフェロー日本代表事務所  
〒105-0003 東京都港区西新橋2-7-4 CJビル7F  
Tel: 03-5579-9285 Fax: 03-5579-9291  
[info-jp@goodfellow.com](mailto:info-jp@goodfellow.com)

#### 【代理店一覧】

(株)ニューメタルスエンドケミカルスコポレーション  
[www.newmetals.co.jp](http://www.newmetals.co.jp) Tel: 03-3231-8600

仁木工芸(株)  
[www.nikiglass.co.jp](http://www.nikiglass.co.jp) Tel: 03-3456-4700

和光純薬工業(株)  
[www.wako-chem.co.jp](http://www.wako-chem.co.jp) Tel: 0120-052-099

(株)ジャパンメタルサービス  
[www.jpn-ms.co.jp](http://www.jpn-ms.co.jp) Tel: 048-920-3200

・最新プレスリリース「複雑な形状の高熱伝導部品を可能にするセラミックを提供開始」

ON-LINE CATALOGUE



8万点取扱



小ロット



即配達



カスタムオーダー

# 金属加熱装置は日新技研にお任せ下さい!



金属合金の作製に最適!  
手軽に鑄込める鑄造機構にも対応!

【超小型真空アーク溶解装置 傾角鑄造機構付】



金属粉末の作製に最適!  
各種アトマイズ装置に対応!

【超小型ガスアトマイズ装置】

- 次世代の材料開発装置及びEB装置の製造販売をしております。
- 装置の事でお困りの際にはお気軽にお問い合わせ下さい。

## 技 日新技研株式会社

〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原碑の前384  
TEL.04(2935)1411(代) FAX.04(2935)1390  
URL <http://www.nissin-giken.co.jp>

【営業品目】 ●単結晶作製装置 ●新材料開発装置 ●高周波電源  
●電子ビーム(電源及び電子銃) ●各種実験装置 ●各種生産装置

## 試験雰囲気ガス中の酸素濃度のコントロール・測定に!!

高濃度(10<sup>5</sup>PaO<sub>2</sub>)から極低濃度(10<sup>-25</sup>PaO<sub>2</sub>)まで酸素をコントロール測定します。

### 酸素分圧 & 雰囲気制御試験炉



NEW  
管状炉付酸素分圧  
コントローラー

SiOAF-200C

- 簡便な GUI によりタッチパネル、ネットワーク、PC から容易に温度、雰囲気、酸素分圧等のプログラムパターン運転が可能です。
- 酸素分圧コントロールユニット(オプション)の付加により高濃度(10<sup>5</sup> Pa)から極低濃度(10<sup>-25</sup> Pa)までの酸素分圧を制御できます。
- 最大3ガス種までの雰囲気ガスを接続し、任意のタイムプログラムにて雰囲気調整できます。
- 均熱長 120mm / 1ゾーン制御炉から均熱長 300mm の3ゾーン制御炉まで対応できます。

SiOC-200CB  
(循環型)

### 酸素分圧コントローラー

- 本装置はジルコニア式酸素ポンプに不活性ガスを流し、ガス中の酸素濃度を制御します。
- 酸素濃度のコントロールは酸素ポンプと酸素センサーを組み合わせた PID 式フィードバック回路により制御されます。
- 不活性ガス中の酸素濃度は 10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-25</sup>PaO<sub>2</sub> (タイプ C 循環式)の範囲で制御します。



特注品(流量、試料処理部付/イメージ炉、真空チャンバー)などにも対応します。

SiOS-200C  
(コンパクトタイプ)



### 高感度酸素センサー

- 極低酸素分圧領域 10<sup>-5</sup> ~ 10<sup>-25</sup> Pa における研究開発に使用できます。
- 高分解能測定回路の採用により、測定レンジの切替をせずに、広範囲酸素分圧をダイレクト測定できます。
- 測定ガスサンプリングポンプを付属したタイプ(SiOS-200P)も揃えています。

## 企画にあたって

小泉雄一郎<sup>1</sup> 上田恭介<sup>1</sup> 堤 祐介<sup>2</sup>  
石本卓也<sup>3</sup> 大津直史<sup>4</sup> 田中康弘<sup>5</sup>

我が国は、2013年、4人に1人が65歳以上、男女共平均寿命80歳以上の超高齢社会を世界に先駆けて迎え、現在も高齢化の傾向は続いている<sup>(1)</sup>。高齢化の進行に伴う種々の疾患の増加や重篤化は、とりわけ高齢者を中心として生活の質(QOL)の低下をもたらしていることから、治療技術の向上によるQOLの回復、さらには向上に向けての対策が急務となっている。喪失した身体能力を再獲得するため、金属製インプラントデバイスが多く活用されており、歯科・整形外科分野では歯や骨の代替や固定・矯正が、循環器系分野では人工弁やステント等が用いられている。優れた力学的特性を有する金属製インプラントの適用は、即時的な身体機能回復法として不可欠である一方、力学的、化学的に過酷な生体内にて数十年単位の長期間機能することが求められることから、より高い耐久性や、より生体との親和性の高いインプラントが強く求められている。さらに、先進国やアジア諸国をはじめとする新興国における高齢化の急速な進行が予測されている中で、金属インプラントの性能向上は世界規模での関心事ともいえる。

金属学会第4分科(生体・福祉材料)では、超高齢社会における材料開発の重要課題<sup>(2)</sup>として、長期に亘り人体に無害<sup>(3)</sup>であり、かつ金属表面の生体機能化<sup>(4)</sup>や、セラミックスやポリマーと協調して生体と調和する金属材料すなわち「ハーモニックバイオマテリアル」の創製を提唱し<sup>(5)(6)</sup>、多くの魅力ある金属基生体材料の研究を推進してきた<sup>(7)(8)</sup>。一方、材料をデバイスとして用いるには、材料特性だけでなく、機能発現に必要な形状や表面状態を設計し、それを適切なコストで付与する製造プロセスを確立することが極めて重要である。中でも生体・医療用金属デバイスは、個人毎に異なる人体を対象としており、機械部品の様に全く同じ環境で使用されることは無い中で、必要な生産性を担保する製造技術確立する必要がある。元は航空機等から転用された材料も、デバイス特有の機能発現の要求に応じて、その設計・製造プロ

セスが変化してきた。特に医療用デバイスでは、機能欠落が健康障害や人命損失に直結するため、高いレベルでの特性と形状の維持が求められる。一方、計算機、シミュレーション技術、CAD/CAM、3Dプリンター等の装置の発達により、設計・製造プロセスの自由度が大きく変化しつつある。本ミニ特集ではこれらの点に注目し、医療用金属製品の設計・製造プロセスの現状、課題、展望について、医療機器メーカーで実際に製品開発に携わっておられる方々ならびに医療デバイスの設計と信頼性評価の研究を行っている研究者に解説を依頼した。

高橋正史氏ら(㈱ジーシー)には、入れ歯よりも優れた咬合機能の回復が可能なることで普及が進む歯科インプラントについて、比較的小さなデバイスでありながら骨への埋入、骨との結合、荷重伝達、審美性等、部位毎に要求される種々の機能を付与するための設計と製造プロセスについて解説頂いた。井上貴之氏(帝人ナカシマメディカル㈱)には、人工股関節及び人工膝関節の設計・製造プロセスについて、材料選定、日本人に適した形状設計とサイズの選定、摺動面、骨への固定、安全性評価、梱包、滅菌、手術器械まで幅広く解説頂き、最近注目される3D積層造形の適用の現状と課題まで言及頂いた。織部一弥氏ら(昭和医科工業㈱)には、脊椎固定器具の設計・製造プロセスの現状・課題・展望について、適用される疾患の種類、器具に求められる特性、現在用いられる材料の長短所、新合金の実用化のための産学連携プロジェクトでの取り組みの紹介も含めて解説して頂いた。榎学先生(東京大学)には、血管狭窄の治療に用いられる各種冠動脈用ステントについて、使用部位・目的等に応じて異なる、構造、製造法、材質、求められる特性等を解説頂くとともに、現状問題となっている疲労特性とその評価、有限要素解析を用いた疲労寿命予測が、高信頼性ステントの設計に有効であることを示す研究成果を紹介頂いた。執筆者の方々には多忙なところ、非公開のノウハウに関わり書き難い部分の多い

<sup>1</sup> 東北大学; 准教授

<sup>2</sup> 東京医科歯科大学; 准教授

<sup>3</sup> 大阪大学; 講師

<sup>4</sup> 北見工業大学; 准教授

<sup>5</sup> 香川大学; 教授

Preface to Special Issue on Current Issues and Future Perspectives of Design and Manufacturing Process of Biomedical Metallic Devices; Yuichiro Koizumi, Kyosuke Ueda, Yusuke Tsutsumi, Takuya Ishimoto, Naofumi Ohtsu and Yasuhiro Tanaka

Keywords: *biomaterials, design, dental implant, artificial joint, spinal fixation device, stent*

2016年2月29日受理[doi:10.2320/materia.55.131]



# 歯科インプラントの設計・製造プロセスの 現状・課題・展望

高橋正史\* 堤 祐介\*\*

## 1. はじめに

天然歯の喪失により低下した咬合機能を回復するため、歯科インプラント(Dental Implant)を用いた治療が、近年になり、一般に普及するようになってきた。歯科インプラントは人工歯を有する上部構造が、顎骨まで挿入された下部構造と連結することで、頑強な固定を実現するデバイスであり、その形状には、固定部が板状のブレード型、円柱状のシリンダー型、スレッドと呼ばれるねじ山をもつスクリュー型、ワイヤー構造で空洞部をもつバスケット型など、さまざまなデザインのものが検討されてきた。図1に、現在主流となっている歯科インプラントの基本的な構造を示す。天然の歯根が存在していた位置の顎骨に、インプラント体(Implant body)またはフィクスチャー(Fixture)と呼ばれる、スクリュー形状をもった人工の歯根を埋入固定し、その直上にアバットメント(Abutment)と呼ばれる、人工歯の上部構造を構築するための土台が、歯肉と接触する位置に連結されている。

この歯科インプラントを用いた治療により、金属床義歯

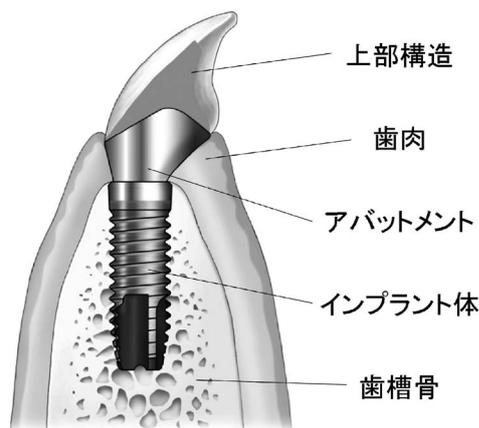


図1 一般的な歯科インプラントの構造。

(いわゆる入れ歯)と比較して優れた咬合機能の回復が実現するだけでなく、審美性や発音の機能の回復にも効果があるとされている。また、部分床義歯とは異なり、隣接する歯への負担がないこともメリットの一つとなっている。

日本国内の歯科インプラントの需要は年間約150億円(2013年)の規模であり、5年間で51%と高い伸び率を維持し続けている。一方、需要に対する国内生産の割合は約21%であり、また歯科インプラント製品の輸出額と輸入額の比率は約1対128と、臨床では輸入製品が圧倒的に多く用いられていることを示している<sup>(1)</sup>。

## 2. 歯科インプラントの製造プロセス

歯科インプラントには咬合に伴う局所的かつ複雑な荷重に長期間耐えるための力学的信頼性が求められることから、インプラント体およびアバットメントには主に金属材料が使用され、そのほとんどが工業用純チタン(4種)またはチタン合金(Ti-6Al-4V ELI)となっている。表1, 2に、工業用純チタンとチタン合金の組成および機械的性質をそれぞれ示す<sup>(2)(3)</sup>。

歯科インプラントはインターナルタイプとエクスターナルタイプに大別される。図2にそれぞれのタイプのインプラント体の写真を示す。これらの違いは、インプラント体を主にしてアバットメントがどのように嵌合するかを意味しており、例えばインターナルタイプ(写真左)は嵌合部の深度が大きいためにインプラント体とアバットメントが強固に連結され、上部構造から伝達されるせん断加重に対する力学的信頼性に優れる。一方、エクスターナルタイプは嵌合深度が浅いため複数のアバットメントを同時に連結することができる。いずれのタイプが適当であるかはケースにより異なり、歯科医師の判断によって適宜選択され用いられている。

図2の写真に示すように、インプラント体の底部すなわちスクリューの先端部には大きな切り欠きが設けられていることが多い。これは、埋入手術の際に、顎骨にネジ山を形成

\* 株式会社ジーシー R&D Center アドバンステクノロジー開発センター インプラント開発グループ; 所長(〒174-8585 東京都板橋区蓮沼町76-1)

\*\* 東京医科歯科大学生体材料工学研究所; 准教授  
Designing and Processing of Dental Implants; Masashi Takahashi\* and Yusuke Tsutsumi\*\*(\*GC Co. Ltd., Tokyo. \*\*Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

Keywords: dental implant, design, process, biofunction, dental prosthesis

2015年11月30日受理[doi:10.2320/materia.55.133]

表1 工業用純チタンおよびチタン合金の組成<sup>(2)</sup>.

種類	化学成分 (mass%)									
	Ti	H	N	O	Fe	C	Al	V	その他 個々 合計	
純Ti(1種)	Bal.	≤0.013	≤0.05	≤0.15	≤0.20	—	—	—	—	—
純Ti(2種)	Bal.	≤0.013	≤0.05	≤0.20	≤0.25	—	—	—	—	—
純Ti(3種)	Bal.	≤0.013	≤0.07	≤0.30	≤0.30	—	—	—	—	—
純Ti(4種)	Bal.	≤0.013	≤0.07	≤0.40	≤0.50	—	—	—	—	—
Ti-6Al-4V ELI	Bal.	≤0.0125	≤0.05	≤0.13	≤0.25	≤0.08	5.50-6.50	3.50-4.50	≤0.10	≤0.40

表2 工業用純チタンおよびチタン合金の機械的性質  
(引張試験)<sup>(3)</sup>.

種類	引張強さ N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び (%)	絞り (%)
純Ti(1種)	270-410	≥165	≥27	—
純Ti(2種)	340-510	≥215	≥23	—
純Ti(3種)	480-620	≥345	≥18	—
純Ti(4種)	550-750	≥485	≥15	—
Ti-6Al-4V ELI	≥825	≥755	≥10	≥25



図2 インターナルタイプ(左)とエクスターナルタイプ(右)のインプラント体.

するためのタッピングの役割を持たせるためである(セルフタッピング機能). この機能により, 事前にタッピングを行う手順を省くだけでなく, 顎骨の切削片がこの切り欠き部に充填されることで, 周辺組織との適合性を向上し, 安定した初期固定性が得られる.

図2左の写真のインプラント体最上部には, スクリューピッチおよび深さの異なる溝加工が施されていることがわかる. マイクログループ(Micro-groove)と呼ばれるこの細かい溝をインプラント体のカラー部(骨縁部)に形成することで, 表面積の増大による骨結合の促進とともに, 咬合における応力をインプラント体表面に形成した骨に適度に分散させる機能を合わせ持つ. 図3は, マイクログループの有無による, インプラント体表面での応力伝達のシミュレーション結果を示す. 過度な応力負荷に継続的に曝される環境では, 周囲の骨組織の吸収を引き起こすことが臨床的に示されてい

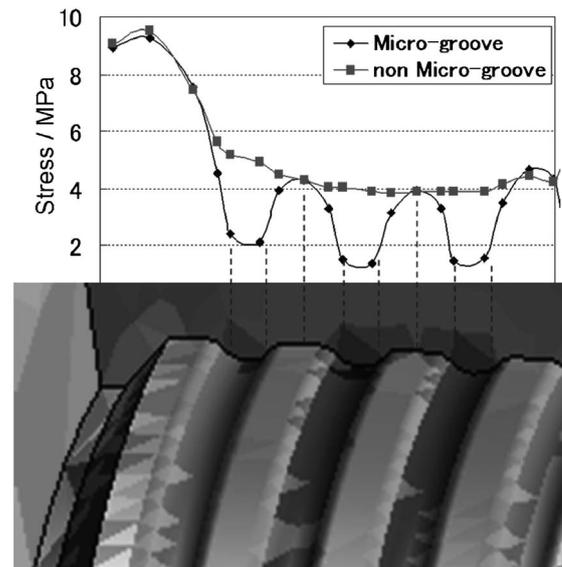


図3 ミーゼス体モデルによるマイクログループの応力分散効果のシミュレーション解析の一例.

る. マイクログループ加工により, 応力を分散させることで骨縁部の吸収を抑制し, 長期埋入に伴うインプラント体の緩みを防ぐ効果が期待される.

一方, 顎骨形態が不良な場合や, 骨吸収の進行により骨縁部が口腔内に完全に露出した場合は, 粗い表面はメンテナンスと呼ばれる清掃が比較的困難となるため, 骨縁部および上端から数mmを平滑面とした製品が選択される場合もある.

歯科インプラントの素材には, 上述のように主に工業用純チタンやTi-6Al-4V ELI合金が用いられ, NC旋盤などの工作機械により, ベースとなる形態まで切削加工により成形する. かつては切削加工したまま(機械加工面と呼ばれる)の凹凸形状で製品として供給されていたが, 近年では, 臨床成績からさまざまな手法にて表面を粗く仕上げた製品が主流となっている. チタン表面の粗面化は, 主にプラスト処理, 化学処理, 加熱処理, 陽極酸化処理, およびこれらの組み合わせが用いられる. また, チタンの小球をインプラント体表面にコーティングすることで, 表面の粗面化を実現したものもある. 以前はチタンをプラズマ溶射する方法も積極的に検討されていたが, 最適な粗さへの調整が困難であるなどの理由

から、現在ではほとんど用いられていない。図4に示す表面は、プラストと酸処理により1 $\mu\text{m}$ もしくはそれ未満の微小な多数の窪みと、その集合体が20 $\mu\text{m}$ 程度のマクロな窪みを形成したヒエラルキー構造をもつ表面である。生体組織や細胞と接触する材料の表面形態は、その機能に影響を及ぼすことが知られている。図5は粗面を最適化することで得られる生体機能の一例を示す。血小板(図中矢印)が表面の凹凸にトラップされている様子が確認できる。血小板を豊富に含む血漿(Platelet Rich Plasma, PRP)は材料と骨との結合促進することが報告されており<sup>(4)</sup>、図5のように血小板がトラップされる表面構造を付与することで、インプラント体と骨組織とのオッセオインテグレーションの促進が達成される。

これまで歯科インプラントの表面形態と生体機能について述べたが、材料表面の化学的性質もまた、生体機能に大きな影響を及ぼす。代表的なものは、ハイドロキシアパタイトのコーティングである。骨の無機主要成分であるハイドロキシアパタイトは、材料表面にコーティングすることで、骨形成を促進する効果があることが古くから報告されており<sup>(5)</sup>、歯科だけでなく整形外科においても多くの使用実績がある。一方、プラズマ溶射は高温プロセスを含むため、被溶射材の温度上昇を伴うこと、またコーティング厚さの制御が困難であり、膜厚が数十マイクロメートルを超えると基材との密着性が低下することが課題となっている。実際にハイドロキシア

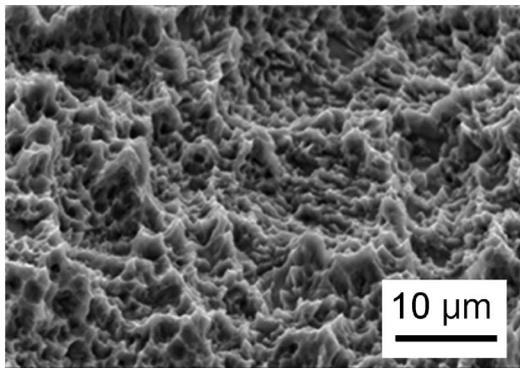


図4 粗面化した歯科インプラント体表面の走査電子顕微鏡像。

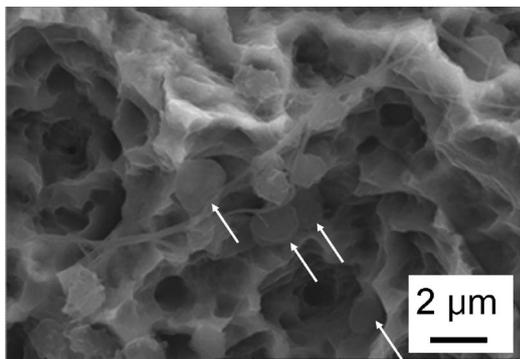


図5 インプラント表面構造によりトラップされたラット血小板の走査電子顕微鏡像。

パタイト層が埋入手術中に剥離、溶解することが報告されており<sup>(6)</sup>、この問題を解決するため、PVDやCVDなどのドライプロセスによるハイドロキシアパタイトの薄膜形成が検討されている。

歯科インプラントは顎骨から歯肉を貫通し、口腔内に露出する形で使用されるデバイスであるため、表面の清浄度は非常に重要である。チタン表面に付着した数十ナノメートルの汚染炭素の層により、細胞の活性が阻害されることが報告されている<sup>(7)</sup>。先述したような粗面化などの表面処理プロセスの過程で接触した汚染物質が、製品のパッケージ時に残留することは避けねばならない。それ故、洗浄工程もまた重要視されている。インプラント表面の汚染を確認する方法として、光電子分光分析(XPS, ESCA)などが行われる。インプラント表面数十ナノメートルのレベルの汚染層の評価により、清浄性が検査・担保されている。

歯肉と接触するアバットメントは、インプラント体と同様にチタン系の材料が用いられるのが一般的である。最近では、アバットメントまたはアバットメントとインプラント体に白色を呈するジルコニアを用いた製品も使用されている。ジルコニアを用いる最大のメリットは審美性にある。加齢や歯周炎により歯肉の後退が進行すると、歯肉を通してアバットメントが透過して見える場合がある。チタンのような金属材料では透けた箇所が黒色となり審美性に劣る。白色であるジルコニアを用いることで、この審美性の問題を解決することができる。かつてはアルミナが用いられた時期もあったが、力学的強度や信頼性の面から、現在では非金属のインプラントでは、破壊靱性の高いジルコニアにほとんどが置き換わっている。ジルコニアは非常に硬度が高く、成形加工が困難であるため、既製のものはもとより、患者毎の症例に合わせて形状を最適化するカスタムメイド製品がCAD/CAMを活用して作製されている。

### 3. 歯科インプラント開発の将来展望

歯科インプラントの製造プロセスにおいて肝要となるのは、表面の構造や組成など、物理的・化学的因子によりデバイス周辺の生体組織を制御することである。表面の粗造化、無機成分のコーティング、親水化処理やUV照射など、顎骨とインプラント間のオッセオインテグレーションの獲得をいかに早期化するかに着目した開発が進められてきた。一方、良好な臨床成績が達成されている現在においては、審美性もまた重要な因子として認識され始めている。また、近年では骨量の少ない患者や部位など、インプラント治療の適応範囲を拡大する、長さの短いインプラント体(ショートインプラント)が注目されている(図6)。一般的なインプラント体は10-12 mm程度の長さをもつが、ショートインプラントは6-7 mm程度であり、顎骨との十分な支持を得るため複数のインプラントを連結する等の対処が現状では必要となっているが、今後の表面改質の革新により、簡便化とさらなる応用の拡大が期待されている。ショートインプラントと同



# 人工関節の設計・製造プロセスの 現状・課題・展望

井上 貴之\*

## 1. はじめに

日本は、65歳以上の高齢者の総人口に占める割合が25%を超え、超高齢化社会を迎えている。高齢者人口は2042年頃をピークに35%まで上昇すると予測されており(内閣府・平成26年度高齢社会白書)、高齢者の自立した生活の支援は国家的課題である。加えて、アジア諸国においても日本に遅れて超高齢化社会となる可能性が示唆されており、高齢者の活動性低下を招く下肢関節疾患の治療に適用する人工関節の需要は世界的にも高まっている。このような社会背景を考慮すると、人工関節などの医療製品は今後日本の製造業全体にとって維持・成長の一助になることが期待されている。

そこで、本稿では下肢人工関節の設計・製造という観点から現状技術、今後の展望について述べる。

## 2. 要求事項

人工関節は図1に示すように体内に埋め込まれて関節機能を代替する要素部品群である。そこで、設計要求事項として以下の項目を検討する必要がある。

- (1) 対象骨と形状適合性を有すること。

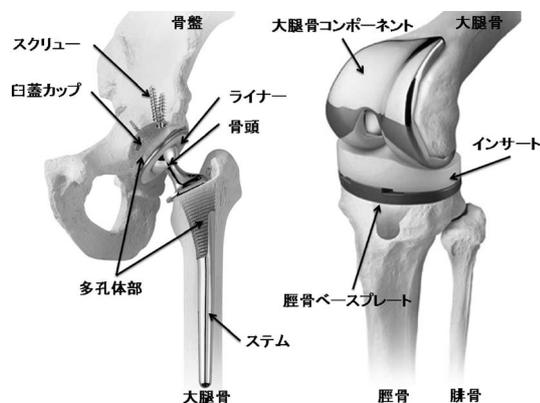


図1 人工関節。(左：人工股関節，右：人工膝関節)

- (2) 手術が容易でかつ正確に遂行できること。
- (3) 生体関節類似の可動域を再現可能であること。
- (4) 長期的に要素部品が破損しないこと。
- (5) 人工関節が、対象骨と長期安定的に固定できる機能を有すること。
- (6) 体内の人工関節周囲組織(骨や筋肉など)に悪影響を及ぼさないこと。

前半は設計要素、後半は材料学的要素が強いが、(1)~(3)についても材料学的検討は必要不可欠である。

## 3. 医療用材料

人工関節などの体内埋め込み型インプラントに適用実績のある医療用材料の代表例を表1に示す。適切な生体反応を示しながら目的を遂行できる材料の能力である生体適合性と、強度および耐衝撃性を兼ね備えたTi合金、Co-Cr合金(Co-

表1 人工関節に適用される医療用材料。

対象	要素部品	材 料 名
人工 股関節	臼蓋カップ	純Ti, Ti合金(Ti-6Al-4V, Ti-15Mo-5Zr-3Alなど), Co-Cr合金(CCM), HA
	ライナー	UHMWPE, セラミックス(ZTA)
	骨 頭	CCM, ZTA
	ステム	純Ti, Ti合金, CCM, HA
	スクリュー	Ti合金
人工 膝関節	大腿骨コンポーネント	CCM, セラミックス(アルミナなど)
	インサート	UHMWPE
	脛骨ベースプレート	Ti合金, CCM
	膝蓋骨コンポーネント	UHMWPE
骨固定用セメント		PMMA (poly-methyl methacrylate)
手術器械		ステンレス鋼(SUS 300系, SUS 400系, SUS 630など), Ti合金, 樹脂(PPSなど)

\* 帝人ナカシマメディカル株式会社 R & Dセンター研究部; 主任研究員(〒701-1221 岡山市北区芳賀5322)  
Design and Manufacturing Process for Artificial Joint; Takayuki Inoue (TEIJIN NAKASHIMA MEDICAL CO., LTD., Okayama)  
Keywords: artificial joint, biomedical material, design factor, safety test, additive manufacturing  
2015年12月14日受理[doi:10.2320/materia.55.137]

Cr-Mo 合金：CCM)，超高分子量ポリエチレン(ultra-high molecular weight poly-ethylene: UHMWPE)が主流であるが、近年耐食性などの生体適合性に優れ、力学的信頼性を向上させたアルミナ系セラミックス(代表例として zirconia-toughened alumina: ZTA)も適用されている。加えて、対象骨との固定性向上を意図したハイドロキシアパタイト(hydroxyapatite: HA)などの生体活性材料も使用される。

手術時に使用する手術器械は、洗浄および高圧蒸気滅菌が行われ、再使用が意図されている。そこで、耐食性を有し溶接や加工が容易なステンレス鋼、器械の軽量化により操作性と使いやすさを向上させる目的で耐熱性、耐薬品性に優れた PPS(poly-phenylenesulfide)などの樹脂材料が選択される。以下、材料学的観点とともに設計・製造プロセスにおいて考慮すべき点について述べる。

#### 4. 既存人工関節の設計・製造プロセス

##### (1) 形状設計

人工股関節は、骨盤側に設置される臼蓋カップと、摺動部を構成し臼蓋と大腿骨を連関させるライナーおよび骨頭、大腿骨側に設置されるステムから構成される。人工膝関節の構成部品は関節摺動部を構成する大腿骨コンポーネントとインサート、脛骨ベースプレートおよび膝蓋骨コンポーネントである(図1)。人工関節は、体内に埋め込まれて機能することを意図した要素部品群であり、生体関節内設置という空間的制約がある。加えて、人工関節置換術後に正常骨と周囲組織を極力温存することは、再手術を容易とする。そこで、基本的には人工股関節臼蓋カップおよび人工膝関節の要素部品群は損傷した関節部のみを人工物に置き換える表面置換を意図して関節表面形状、人工股関節ステムは大腿骨髄腔内設置とするため髄腔類似の形状を採用する。要素部品数は手術の簡素化の観点から少ないほうがよく、要素部品単体には多数の機能性が求められる。以下、要素部品の機能性設計において留意すべき代表的な事項について述べる。

##### (2) サイズバリエーション

既存の人工関節は、術前に撮影された単純 X 線レントゲンや CT 画像を参照して複数のサイズバリエーションの中から対象患者の骨格に適合するものを選択して使用する。豊富なサイズバリエーションは対象骨との形状適合性にとって重要であるが、メーカー側としては在庫過剰となる可能性もあるため採算性を考慮した検討が必要である。そこで、CT や MRI の医用画像から正常骨格形状を三次元化して計測し、統計学的に主要寸法を検討する。

人工膝関節の場合、サイズバリエーションを決定する際の代表寸法として、大腿骨および脛骨膝関節部の前後(anterior-posterior: AP)長および内外側(medial-lateral: ML)幅が考慮される。図2に日本人女性の正常下肢 CT 画像から計測した AP 長と ML 幅の関係を示す。この代表寸法は定義により若干の差異があるが男女、人種で異なり日本人男

性の AP/ML 比は0.78、女性で0.81、欧米人では男女差無く0.78<sup>(1)</sup>という報告がある。これらの情報を基に、日本人において形状適合率が最大になるサイズバリエーションを決定する。

人工股関節においては、大腿骨腔形状解析によりステム径、大腿骨頸部と骨幹部のなす角度である頸体角、骨頭中心と骨幹部の距離で大腿骨が外側に張り出している度合いを示すオフセットなどが考慮される。臼蓋カップは半球形状であるため、外径を代表寸法としてサイズバリエーションを決定する。

##### (3) 人工関節摺動部

人工関節置換後の関節可動域を獲得するために、摺動面は生体関節類似の形状が採用される。例えば、人工股関節では生体関節摺動面と同様に、相対する球状の凹凸面で構成される。Charnley<sup>(2)</sup>は摺動部摩擦により発生する臼蓋カップと骨固定界面でのせん断力によりカップの固定が破綻することを懸念し、摺動面に高密度ポリエチレン(high density poly-ethylene: HDPE)と金属の組合せを採用した。当初は長期的な HDPE の摩耗と変形を懸念してポリエチレンライナーの厚みを確保したうえで、摺動距離を短くして摩耗を抑制できるように、骨頭径は生体骨頭に対して小径のφ22を採用した。ただし、生体骨頭に対して小さい骨頭径を採用することは、関節の可動域を狭くし、かつ要素部品同士の干渉を生じやすく術後脱臼のリスクが高まる。加えて、ポリエチレンの摩耗粉が骨溶解を引き起こし、人工関節と対象骨との固定を破綻させる現象が報告された<sup>(3)(4)</sup>。そこで、近年では UHMWPE を採用し、クロスリンク処理やビタミン E を添加することで耐摩耗性を向上させ<sup>(5)(6)</sup>、骨頭の大径化が図られている。骨頭は耐摩耗性に優れた Cr-Cr 合金が主流であるが、さらなる摺動部摩耗の低減を目的としてセラミックスである ZTA も適用されている。ポリエチレンライナーのない金属対金属(metal on metal: MoM)の摺動面を有する人工股関節も臨床応用されたが、摩耗量は少ないものの、この金属摩耗粉は毒性が強いとされ術後成績は不良であった<sup>(7)(8)</sup>。

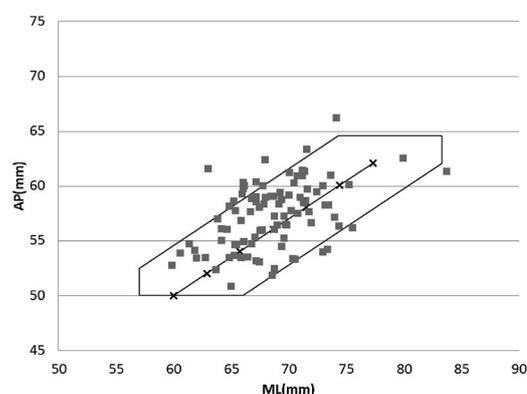


図2 日本人の骨格形状解析とサイズバリエーション。(図中の枠内が規定サイズバリエーションの適用可能範囲を指す)

したがって、現在でも金属またはセラミックスとポリエチレンで構成される摺動部が主流となっている。

骨頭とステムの連結部(ネック部)は、要素部品間の干渉を回避するために細径化する必要がある。ただし、ネック部は骨盤と大腿骨を連結し荷重を支える部分であるため、一般的には型鍛造や展伸した高強度 Ti 合金または Co-Cr 合金材が採用され、機械加工により最終形状とする。

人工膝関節では、関節自由度が高く複雑な運動を再現するために摺動部形状は生体関節類似の自由曲面で構成される。そこで、自由曲面を創成するために鋳造や機械加工が可能で耐摩耗性の高い Co-Cr 合金とポリエチレンで構成される。

#### (4) 人工関節表面設計

人工関節は金属等の人工物から構成されるため、人工物と生体組織である骨を固定する方法が重要である。Charnley は人工股関節の要素部品を PMMA 系セメントで固定する方法を考案し<sup>(2)</sup>、一定の成果を収めるに至ったが、若年で活動性の高い患者では成績不良であると報告された<sup>(9)</sup>。そこで、煩雑なセメント操作を要せず、長期固定を実現する方法として金属と骨を直接結合させるセメントレス固定法が開発された。セメントレス固定法では、骨との結合を意図する人工関節表面を多孔体とし、多孔体内に自然成長した骨による投錨効果を利用する。しかし、結果として長期的には弾性率の高い人工股関節ステムに優先的に荷重伝達されることで、骨が痩せる現象(stress shielding)により人工関節の緩みを生じた。そこで、ステム母材には弾性率が比較的低い Ti 合金を採用し、近位に多孔体を配置して固定部とし、中間位から遠位を鏡面仕上げにして非固定とすることで骨に応力伝達させ応力遮蔽を防止する方法が一般的となっている。加えて、骨を多孔体に短期間で誘導し、患者の早期回復と摺動部の摩耗粉の侵入防止を目的として多孔体表面に HA コーティングや生体内で材料表面に HA を自発的に析出させる生体活性処理<sup>(10)</sup>が採用されている。近年では、セメント固定法でも研究が進み、ステム・セメント界面を鏡面仕上げとし、テーパ形状によるステム・セメント界面のスリップ現象を利用して骨への応力分散を実現する polished-taper システムが開発されており、現在ではセメントおよびセメントレス固定法双方で良好な長期成績が報告されるに至っている。

人工膝関節ではセメント固定法が一般的である。インプラント/骨界面で十分なセメント厚を確保してセメントの圧潰等を抑制し安定的な固定ができるように、大腿骨コンポーネントと脛骨ベースプレートが骨と接する部分には凹部を設ける。

#### (5) 手術器械

人工関節に置き換える手術の際に使用する治具類を手術器械(図3)と呼ぶ。手術器械の機能としては、骨切除の位置決めとボーンソーなどの切除器具の案内、人工関節の固定などである。そこで人工関節形状、サイズバリエーション、手術時の開創を考慮した形状、機能設計を実施する。手術器械は

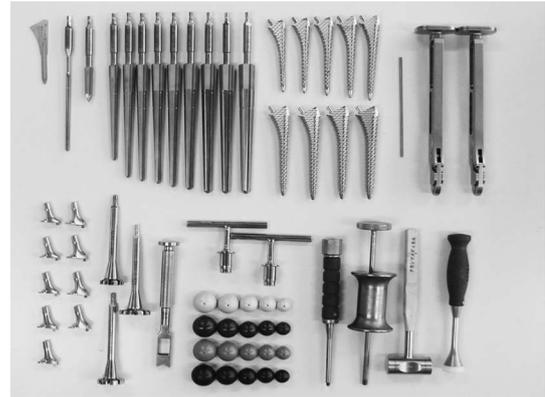


図3 手術器械。(人工股関節ステム挿入用、図上段のドリルやステム形状類似のヤスリ状ラスプを用いて大腿骨髄腔をステム形状に加工した後、髄腔に留置されたラスプに図下段の仮のステムネックや骨頭を装着し股関節部の緊張力等を確認して最終ステムサイズを決定する)

生体内に埋め込むものではないが接触が想定されるため、汚物の侵入や付着を抑制して複数回の滅菌・洗浄が可能な仕様とする。材料は、溶接や加工性、耐食性に優れたステンレス鋼や、操作性を考慮して軽量化が必要と判断される部分には樹脂を採用する。

また、骨切除時のボーンソーによる振動などを考慮して、手術器械の要素部品間の連結はネジ締結ではなく溶接またはピン圧入とする。ただし、変形や衝撃力が想定される要素部品の連結では溶接部の材料特性に注意する必要がある。

#### (6) 強度解析

人工関節の強度的安全性検証は実試験が確実であるが、設計コスト低減のためにコンピュータ技術を用いた強度解析を実施する。基本設計段階で有限要素法(finite element method)による強度解析によって、強度的安全性を第一次的に検証し、設計にフィードバックする。

### 5. 人工関節の製造プロセス

設計仕様に基づき人工関節の製造プロセスが構築される。鋳造または鍛造から始まり、機械加工、熱処理、仕上げ、洗浄、梱包、滅菌などが含まれる。一般工業用部品の製造に類似ではあるが、人工関節は体内に埋植する部品であり、感染を防止するための滅菌工程が必須となる。滅菌は、金属などの化学的に安定な材料では、包装された製品に適用が容易な $\gamma$ 線滅菌が採用される。一方で、 $\gamma$ 線などの高エネルギー照射によって材料の変質を来すポリエチレンなどは、酸化エチレンガス(ethylene oxide gas: EOG)滅菌が行われる。ただし、EOGは残留すると人体に悪影響を及ぼす可能性があるため、ISO10993-7などで残留ガスの限度値が規定されている。

## 6. 各種安全性試験

### (1) 試験概要

人工関節などの医療機器の製造・販売には薬事法に基づき製造販売承認申請を行い、許認可を得ることは周知の通りである。医療機器は、不具合が生じた場合の人体へのリスクの程度に応じてクラスⅠ～Ⅳに分類がなされており、人工関節はリスクが2番目に高いクラスⅢ(高度管理医療機器)に該当する。そこで、各人工関節の設計・製造プロセスを確立した段階で、品質・安全性を十分に確認する必要がある。具体的には、そこで使用する原材料、検討された設計・製造プロセスに基づく試作品を用いて材料の物理化学的特性、生物学的安全性、機械的安全性などの各種試験を行う。目的はヒトに対する安全性を確認することであるが、臨床試験は倫理的、法制的に簡単ではないため、各種非臨床試験方法が開発されている。試験項目は、医療機器に使用する材料や特性に応じて論理的に安全性が確認できる方法を採用するが、既承認品と同等性を示すことで改めて個別に評価する必要はなく容認される場合もある。逆に、適用例のない新規材料や新たな機能を有する人工関節では、臨床試験(治験)を要する場合もある。試験項目に関しては、薬事申請は極めて専門業務であるので、薬事申請担当者、当該医療機器開発者、場合によっては社外専門家を交えて相互理解のもとに方針決定すべきである。なお、手術器械は体内に埋植するものではないが、クラスⅠまたはⅡの医療機器としてPMDAに届け出または登録認証機関の認証を得る。以下、代表的な試験について概説する。

### (2) 生物学的安全性

材料が生体内に用いられる際に最も重要なことは、生体に対して安全であることである。そこで、細胞毒性試験、細胞の遺伝子突然変異や染色体異常を検出する遺伝毒性試験、遅延型アレルギー反応の一つである感作性を評価する感作性試験、材料を動物に埋植して局所的な影響を評価する埋植試験などがある。

### (3) 機械的安全性

人工関節自体の安全性を評価する試験で、表2に示すように人工股関節・膝関節個別に試験規格が定められている。人工関節は体内で長期間機能することが意図されているため、構成要素部品の疲労試験、関節運動を再現して生体内環境を模擬する関節シミュレータによる人工関節摺動部の摩耗試験(図4)などが行われる。各種疲労試験は、体内での長期使用を想定して500~1,000万サイクル程度まで実施する。製品特性によっては安全性を論理的に証明するために、自社規格による試験も実施する場合がある。例えば、セメントレス固定法のステムでは多孔体部で骨との固定力を得るため、それ自身の強度が重要である。そこで、ステム母材に拡散接合された多孔体の接合強度を評価し、ステム全体の機械的安全性を担保している。

## 7. 三次元積層造形の適用

### (1) 応用例

近年、製造技術として三次元積層造形技術(additive manufacturing: AM)が注目されている。最終形状に近い状態の造形物が得られ、個別生産が可能であるため、カスタムメイド人工関節などへの応用が検討されはじめている。

加えて、AM技術では機械加工のような除去加工では実現困難である、内部空孔を含む多孔体などが形状創成できる。現在、セメントレス人工関節では型鍛造および機械加工で母材外形を創成後、拡散接合などにより多孔体を母材表面に接合して最終製品としているが、人工関節形状毎に特殊な治具を要し、また多孔体と骨が投錨効果で結合された後は、母材と多孔体の接合界面で剥離のリスクが懸念される。

そこで、AM技術により多孔体と母材を一体造形して多孔体の剥離に関するリスクを低減するとともに、新たな多孔体形状を導入して人工関節の高機能化を試みている。

セメントレス固定では、多孔体に骨が侵入して投錨効果が得られるまでの初期は機械的固定に依存し、骨新生を促進し線維組織を介した不安定固定を防ぐにはマイクロモーションを抑制することが重要である。初期の機械的固定は、スクリュー、スパイクとともにプレスフィット固定が行われる。しかし、人工関節を固定する対象骨の変形、欠損の度合いによっては十分な初期固定力を獲得できない場合もある。そこで、多孔体表面に多数の微小突起を設け、この微小突起を対象骨に食い込ませて滑り止め効果により高い初期固定力を付

表2 機械的安全性試験の規格。

対象	規格	試験項目
人工股関節	ISO 7206-4	ステム本体の疲労試験
	ISO 7206-6	ステムネック部の疲労試験
	ISO 14242-1~2	股関節摺動部の摩耗試験
人工膝関節	ASTM F1800	脛骨ベースプレート疲労試験
	ISO 14243-1~3	膝関節摺動部の摩耗試験

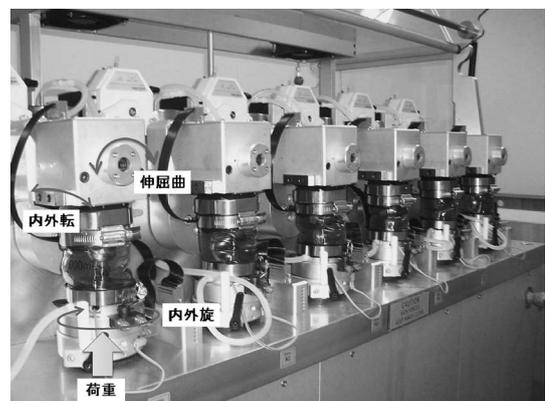


図4 関節シミュレータによる摺動部摩耗試験。(人工股関節)



# 脊椎固定デバイスの設計・製造プロセスの 現状・課題・展望

織部一弥<sup>1)</sup> 長谷川和宏<sup>\*\*</sup> 北原 恒<sup>2)</sup> 田村貴志<sup>3)</sup> 成田健吾<sup>\*\*\*</sup>  
 山中 茂<sup>\*\*\*\*</sup> 仲井正昭<sup>\*\*\*\*</sup> 高久田和夫<sup>\*\*\*\*\*</sup> 新家光雄<sup>2)</sup><sup>\*\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

我が国は世界に類のない速度で高齢化社会に突入し、平均寿命は80歳に達し、4人に一人が65歳以上の人口構成となっている。これに伴い、運動器の障害も増加している。

入院して治療が必要となる運動器障害は50歳以降に多発しているが、このことは多くの人にとって運動器を健康に保つことが難しいことを示している。そしてまた、そのことが、整形外科領域における体の機能を補う為のインプラント製品を埋植する手術治療が急速に広まっている事実を表している。

高齢者医療では、治療後の即時運動能力の改善が最重要であるが、この目的を個体の細胞による再生医療のみで達成することには限界があり、即時の荷重能力や運動能力の付与には力学的特性にすぐれた金属材料が必須である。

脊椎固定器具は、脊椎側弯症等の矯正等、脊椎の内(固定を目的として使用する製品で、脊椎を生理学的アライメントの位置に内固定、維持する為に、スクリュー・フック等をアンカーにロッドを組み合わせて使用される(図1)<sup>(1)</sup>。

脊椎固定器具の一般的な適応疾患は、

- 脊柱変形(脊柱の湾曲異常であり、側弯症や後弯症)
  - 椎間板変性症(椎間板の退行性変性による疾患、椎間板ヘルニアが代表)
  - 脊柱間狭窄症(脊柱間が狭くなり、馬尾神経・神経根が圧迫)
  - 変性すべり症(椎間板変性に伴い、椎体が前方にすべり移動)
  - 脊椎骨折
  - 脊椎腫瘍
- 等になる<sup>(2)</sup>。



図1 脊椎固定器具の使用例。

脊椎固定器具は、高齢化による骨粗鬆症患者の脊椎圧迫骨折をはじめ、脊柱管狭窄症、脊椎変形症が増加している市場で、装具療法等の保存療法の外、観血的手術療法では圧迫された神経への圧力を取り除く為に、骨を取り除く方法や、骨をずらして神経の空間を広げる除圧術の他、自家骨による固定術やケージ・スクリュー・ロッド等の脊椎固定器具を内固定材料として使用する固定術がある。

脊椎固定器具のうち、脊椎ロッドは固定・矯正方法によって異なるが、脊椎側弯症手術では、背部を脊柱に沿って切開し、脊柱を露出させ、スクリュー又はフック(アンカー)を矯正する左右の椎弓根または椎弓に挿入し、アンカーにそれぞれロッドを通して固定矯正を行う(図2)(図3)。

脊椎手術に使用される脊椎固定器具、すなわち金属内固定材料には、その使用される脊柱という特殊な環境により、大きな荷重がさまざまな方向からかかる。この用途に必要な性

\* 昭和医科工業株式会社(〒441-8026 豊橋市羽根井西町8-7); 1)代表取締役社長 2)開発部研究開発室室長

3)開発部プロジェクトマネジメントグループリーダー

\*\* 新潟脊椎外科センター; センター長 \*\*\* 株式会社丸エム製作所; メディカル部フェロー

\*\*\*\* 東北大学金属材料研究所; 1)准教授 2)教授 \*\*\*\*\* 東京医科歯科大学生体材料工学研究所; 教授

Current Situation and Challenges and Prospects of the Design and Manufacturing Process of the Spinal Implants; Kazuya Oribe\*, Kazuhiro Hasegawa\*\*, Kou Kitahara\*, Takashi Tamura\*, Kengo Narita\*\*\*, Shigeru, Yamanaka\*\*\*, Masaaki Nakai\*\*\*\*, Kazuo Takakuda\*\*\*\*\* and Mitsuo Niinomi\*\*(\*Showa Ika, Co., Ltd., Toyohashi. \*\*Niigata Spine Surgey Center, Niigata. \*\*\*Maruemu Works, Co., Ltd., Osaka. \*\*\*\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*\*\*\*Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

Keywords: *spinal implants, titanium, biomaterial, biomechanics, spinal disease*

2015年12月10日受理[doi:10.2320/materia.55.142]

質は以下のとおりと考えられる。

- ① 引張強度が大きい
- ② 靱性が大きい
- ③ 塑性変形能が大きく、伸びが大きい。
- ④ 疲労強度、フレッチング疲労強度が大きい
- ⑤ 耐摩耗性が大きい
- ⑥ 腐食しにくく、人体に対して安全である。
- ⑦ MRI 診断に影響しない。

金属材料を使用する際は、その用途に応じて常に強度と剛性のバランスを考えなければならない。

脊柱は、剛性の大きい椎骨と、これを連結する粘弾性を有する椎間板・靱帯からなる連続複合体であるが、各椎間の運



図2 脊椎固定器具の実使用例(術中写真)。



図3 脊椎固定器具の実使用例(側面 X 線写真)。

動性・安定性は、頭蓋頸椎移行部から腰仙椎まで、椎骨・椎間板の固有の形態や力学的特性により異なる。各脊椎高位における解剖学および生体力学的機能の特徴、相違は、脊椎疾患および損傷の病態を理解し、適切な治療戦略を構築する上で重要とされている。

## 2. 脊椎固定術の要素

人工椎間板以外の脊柱の再建術は脊椎固定術と同義語であり、多くの場合、脊椎固定器具が骨癒合の改善や良好な整備を目的に併用される。この目的の為に固定脊柱には高い剛性が求められる事が多い。

固定脊柱の剛性は以下の3つの要素に規定される。

- ① 椎骨と固定アンカーの接合面での安定性
- ② 固定椎間を連結するコンポーネントの剛性
- ③ 固定アンカーと②の接合面での安定性

椎骨と固定アンカーの接合面での安定性は、固定アンカー自体の強度やデザインにより決定される。例えばスクリューのデザインなどである。固定椎間を連結するコンポーネントの剛性はロッドのデザイン・太さ・材料による。固定アンカーとロッドとの接合面での安定性はその連結部のデザインによる<sup>(2)</sup>。上記を言い換えれば、

- ① スクリューと骨の安定性
- ② ロッドそのものの剛性
- ③ ロッドとスクリュー又はフック等のアンカーのコネクション

とする事が可能である。

したがって、固定脊柱に剛性を求めるには使用されるロッドの材質・太さ・デザインを勘案し、検討する事が大切である。

## 3. 従来の脊椎固定器具(ロッド)に使用されている金属

従来、脊椎固定器具用金属として、主にTiおよびTi合金、Co-Cr-Mo合金が使用されている。それぞれの諸特性を(表1)に示す。

### (1) Ti, Ti合金

Tiと多くのTi合金は、体内での耐食性が極めて高く安全

表1 Co-Cr合金・Ti-6Al-4V合金の材料特性。

材 料		耐食性		機械的性質			加工性	
		孔食	耐腐食	引張強さ	耐摩耗性	塑性	切削性	
Co-Cr-Mo合金	鑄造	○	○	○	×	×		
	焼鈍	●	◎	○	○	○		
Ti, Ti合金	cpTi	◎	△	△	●	●		
	Ti-6Al-4V合金	◎	◎	△	●	△		

◎>○>●>△>×

で組織に対する適合性も良好である。

Ti 合金でもっとも使用頻度の高いものは Ti-6Al-4V 合金であるが、特に O, C, N, H, などの不純物元素の含有量の低い extra low interstitials (ELI) 品位のもの (ASTM-F138 規格材料) として使用される。これは、これらの元素が切り欠き疲労強度、つまり傷がついたときの疲労強度に影響する為である。

Ti-6Al-4V 合金の特徴は、0.2% 耐力が 895 MPa と、Co-Cr-Mo 合金と比較しても極めて大きい事である。これは、大きい荷重下でも塑性変形しにくいことを示している。

## (2) Co-Cr-Mo 合金

Co-Cr-Mo 合金は、強度および靱性などの機械的特性、铸造性、耐食性、耐摩耗性にすぐれた材料である。また、耐食性はステンレス鋼よりも、耐摩耗性はステンレス鋼、Ti および Ti 合金よりもすぐれている。しかし塑性加工性はステンレス鋼や Ti および Ti 合金よりも低い。

生体用として Vitallium (Stryker 社の登録商標) という名称で知られている铸造用 Co-Cr-Mo 合金が、生体用としてすぐれた実績をもつ、加工用 Vitallium は、铸造用 Vitallium における構造欠陥をなくすために設計されたものであり、溶体化熱処理や冷間加工によって得られる強度や伸びはステンレス鋼と同等である。また、耐食性は铸造用 Vitallium より劣るがステンレス鋼よりはすぐれている<sup>(3)</sup>。

## 4. 低弾性率チタン合金を用いた脊椎固定材料の開発

従来の Ti-6Al-4V 合金および Co-Cr-Mo 合金を使用した脊椎固定材料の開発では、より強固に固定するための構造体としての機能にのみ、前述のように注力されてきた。なぜならば、基本的に脊椎固定手術の目的は、

- ① 疼痛の除去
- ② 支持要素の再建
- ③ 脊椎機能の回復

とされており、脊椎固定材料の目的そのものが、骨折時に使用される内固定材料の目的と同様に、脊椎手術時の除圧術により神経を開放した時の、骨切除が招く医原性の不安定性による支持要素の破綻を再建し、固定による骨癒合を得るまでの期間の一時的な内固定であるからである。

しかしながら、強固な固定は、骨癒合後の患者の可動範囲を制限し、QOL (Quality of Life) を低下させるという側面もある<sup>(4)</sup>。

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (TNTZ) は、その弾性率 (ヤング率) が骨のそれに近い事から、それを特に脊椎固定ロッドに用いる事により、低侵襲性を大幅に向上させた脊椎固定材料を創出することができる可能性を秘めている<sup>(5)(6)</sup>。また、Ti-12Cr 合金 (TiCr) は、溶体化処理状態においては、低弾性率を示す相で構成されており、さらに、変形を加える事によって変形部のみが高弾性率化される事を特徴とする。特に、骨粗鬆症を発症している高齢者に対して、固定周囲の再

骨折を防止するためには、低弾性率チタン合金で構成される脊椎固定材料が有用であると考えられる。しかし、低弾性率チタン合金は、一般的に疲労強度が低く、それをを用いた製品の機械的安全性が十分では無い。そこで、共著者の新家・仲井・成田らは機械的安全性を向上させる手法の一つとして、表面硬化処理を考えた。表面硬化処理としては、窒化処理、ショット・ピーニングやレーザーピーニングなどの多くの技術開発が為されている。我々は、それらの中でもっとも脊椎固定ロッドに対して適した手法であると考えられるキャビテーションピーニング (CP) に着目した。キャビテーションピーニングとは、キャビテーション噴流により、キャビテーションを制御あるいは強力化して発生させ、キャビテーション気泡の崩壊攻撃力を利用して材料表面にピーニング効果を付与する処理である。キャビテーションピーニングは、ショット材として水を使用するため、ショット・ピーニングと比べて、被処理材のショット材に由来する元素の侵入が無い点で脊椎固定ロッドの表面高価処理法として適している<sup>(7)</sup>。

キャビテーションピーニングの効果を評価するため、TNTZ, TNTZ-CP, TiCr, TiCr-CP および Ti-6Al-4V ELI (Ti64-ASTM F138材) 製ロッドを使用して Ti64 製スクリューおよびプラグと組み合わせた脊椎固定具を試作し、ASTM F1717 に準拠した圧縮曲げ疲労試験を大気中にて行った (図 4)。その結果を (図 5) にて示す<sup>(8)</sup>。

TiCr-CP 製ロッドを用いた脊椎固定器具の低サイクル疲労寿命領域における圧縮疲労強度は、TiCr 製ロッドを用いた脊椎固定器具のそれより著しく高い。TiCr 製ロッドを用いた場合の圧縮疲労試験においては、低サイクル寿命領域においてもロッドとプラグの連結部における破断が確認された。したがって、TiCr 製ロッドと TiCr-CP 製ロッドの圧縮疲労強度の差は、連結部の壊れやすさ (フレッチング疲労特性) を反映した結果であると考えられる。高サイクル疲労寿命領域においても、TiCr-CP 製ロッドを用いた脊椎固定器具の圧縮疲労強度は、著しく高く、TiCr-CP 製ロッドおよび TiCr 製ロッドを用いた脊椎固定器具の圧縮疲労限 (500 万回での最大荷重) は、それぞれ 325N と 125N である。キャビテーションピーニングを施すことによって、その圧縮疲労強度が施さない場合の約 2.5 倍に改善される事がわかった。これは、キャビテーションピーニングによって変形誘起  $\omega$  相が生じる事によってフレッチング疲労特性が改善されたためと考えられる。また TiCr-CP 製ロッドを用いた脊椎固定器具の圧縮疲労強度は、従来製品である Ti64 ロッドのそれよりも著しく高いことから、TiCr-CP 製ロッドには高い機械的安全性を示す脊椎固定器具の開発の可能性が期待される。

## 5. 低弾性率チタン合金を用いた脊椎固定器具 (ロッド) 実用化に向けて

本低弾性率チタン合金を用いた脊椎固定器具の開発および実用化は、新潟脊椎外科センター・センター長でもある長谷川和宏医師監修のもと、東北大学金属材料研究を中心とした

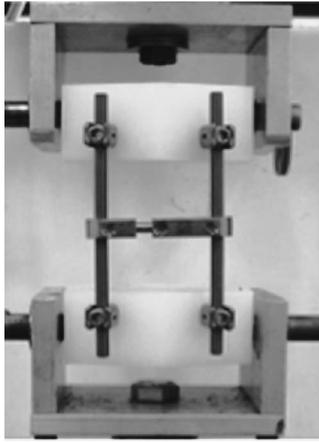
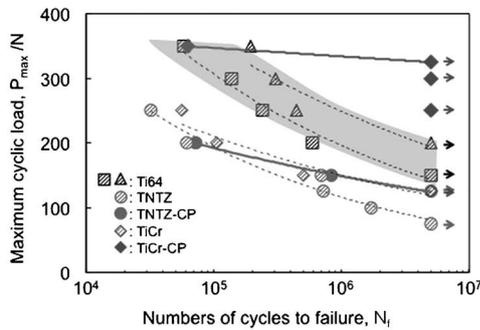


図4 ASTM F1717試験用に組んだ脊椎固定器具.



TNTZおよびTi-12CrのASTM-F1717試験結果

\*補足: CP がキャビテーションピーニングを施した試料の結果。  
Ti64 の口は昭和医科工業の製品の結果、△はUEX から購入した市販品(φ5センチラテス加工材)の結果。

図5 Ti-6Al-4V合金・TNTZ合金・Ti-Cr合金のASTM F1717疲労試験結果.

産学連携プロジェクト形式で実行されている。

その研究分担は、代表研究機関としての東北大学金属研究所において共著者である新家・仲井・成田がTi-12Cr合金の設計・試作を中心となって進めた。

分担研究期間の東京医科歯科大学生体材料工学研究所においては、共著者である高久田が低弾性率チタン合金を用いた脊椎固定術が骨粗鬆症骨の骨融合に与える影響を調査する目的で、骨粗鬆症モデルラットの大腿骨髄空内に試験群(TNTZ製ピン)および対象群(Ti64製ピン)を埋入する動物実験を実施した。その結果、試験群および対照群のいずれにおいても、2週時には骨膜反応が生じ、4週時には骨をブリッジし始めている傾向が認められた。しかし、8週および12週を経過しても骨をブリッジするまでには至らなかった。この結果は、骨粗鬆症骨に対する初期固定性の低さに起因すると思われる。また、試験群では、4週以降で骨吸収が生じ、仮骨周囲に新生骨が認められた。一方、対照群では、12週時においても骨吸収のみが認められた<sup>(9)</sup>。今後は、TiCr製ピンを用いた同様な動物実験を実施し、結果を比較する予定である。

分担研究期間の新潟脊椎外科センターにおいては、共著者の長谷川および北原が低弾性率チタン合金を用いた固定術がブタ腰椎の可動性に及ぼす影響を調査する目的で、脊椎固定術を施したブタ腰椎の力学的試験を実施した。その結果、各々5mm径のTNTZ製ロッド・TiCr製ロッド・Ti64製ロッドおよびCoCr製ロッドが脊椎の可動域に及ぼす影響は、ロッドの弾性率に比例する事がわかった<sup>(9)</sup>。今後は、ヒト屍体新鮮骨を用いた力学試験を実施し、臨床応用に近づけていきたい。

低弾性率チタン合金を用いた固定術を施したヒト脊柱の可動時における応力分布を明らかにする目的で、CT画像から3次元再構築し、靭帯などの軟部組織を含めたヒト全脊柱モデルを用いて有限要素解析を実施した。その結果、ロッド径の差および固定方法(すべての椎体にスクリューを刺入する方法および部分的に椎体スクリューを刺入する方法)は、固定された脊柱の可動性に影響を与えない事がわかった<sup>(9)</sup>。今後は、骨癒合を考慮したモデルを確立する予定である。

連携参画機関の株式会社丸エム製作所においては、共著者の山中らがスクリュー形状の最適化を目的とし、骨と同様条件を再現出来ると思われる強度の低い固体にスクリューを挿入し、これを引き抜く過程の数値シミュレーションを行った。すなわちねじ形状にしたがって、固体内にどのような応力ひずみが発生し、また、限界引抜き力にどのような影響が発生するかについて、連続体を仮定したマクロ解析を行った。これにより、生体用ペディクルスクリューの形状設計に役立てることを目的としている。

連携参画企業の昭和医科工業株式会社においては、筆者らが新しい脊椎用スクリュー(ペディクルスクリュー)の試作を行った。本邦で使用されているスクリューは、欧米で開発されたスクリューが市場の大半を占めており、それであるが故に、日本人の高齢者には大きすぎる製品である可能性が高い(図6)(図7)。

当社は2003年に日本人に向けた脊椎スクリューの製造販



日本製 ← 外国製 →  
図6 脊椎固定器具各種日本製海外製比較上方から.



日本製 ← 外国製 →  
図7 脊椎固定器具各種日本製海外製比較側方から.



# 冠動脈ステントに求められる 力学特性とその評価

榎 学\*

## 1. はじめに

冠動脈性心疾患とは、心筋やその周りの組織に血液を供給する冠動脈での血流が悪くなり、十分な血液が供給されないために起こる疾患である。冠動脈性心疾患は主に、アテローム性動脈硬化によって引き起こされる。これは、冠動脈内に脂肪物質やプラークが蓄積する状態であり、脂肪物質やプラークは長い時間をかけて成長し、血流を妨げたり、突然プラークが破れて血管内で血液が固まって動脈の内腔を塞ぐ場合もある。さらに血栓が細い動脈に詰まることで、血流を遮断し重要臓器への酸素や栄養成分の輸送に障害をきたすことがある。これは心臓発作、鬱血心不全や多くの心臓血管疾患を含む様々な心疾患の要因となる。近年、急増する狭心症に対してステントによる経皮的治療法が広く利用されている。経皮的冠動脈インターベンション(PCI: Percutaneous Coronary Intervention)は、狭心症や心筋梗塞によって狭窄した冠動脈の病変に対し、経皮的にカテーテルを挿入して疾患部位を拡張させることにより血流を確保する治療法である<sup>(1)</sup>。PCIは、開胸して冠動脈バイパス手術を行なうよりもはるかに侵襲が少ないため、外科的な治療を受けることなく多くの患者が救われるようになった。初期のPCIでは、バルーンを取り付けたカテーテルを用いて、バルーンが病変部位に到達した後にバルーンを拡張させて冠動脈を拡張させる方法であった。しかしながら、バルーンによって冠動脈が解離して急性閉塞を来すことがあり、また数ヶ月後に治療部位が再狭窄を起こし、再度バルーンによる治療が必要となる場合もあった。バルーンによる血管形成術の欠点を補う方法としてステント治療が開発された<sup>(2)</sup>。一般的にステントとは、金属製の網状のチューブであり、これを狭窄した血管部位に挿入して内側から血管を広げ、支えることによって血流を確保する機器である。現在、ステントは冠動脈や胆道、食道、脳血管といった様々な部位に適用されており、世界で広く利用されている。

冠動脈ステントとは、その名の通り、心疾患を治療するた

めに冠動脈に留置されるステントである。冠動脈ステントは通常約10~50 mmの長さであり、直径は2.0~5.0 mmである。また、ストラットの厚さは約0.1 mmである。疾患部位までデリバリーして留置するため、ほとんどの冠動脈ステントの内側にはバルーンカテーテルが備え付けてある。疾患部位までステントをデリバリーした後、水圧を用いてバルーンを膨張させ、同時にステントも拡張されて血管を広げる。最後にバルーンを縮ませてバルーンカテーテルを抜き取り、ステントのみを留置する。ステントは留置後、血管を内側から支え続ける。ステント治療は、バルーンによる血管形成術での問題点であった再狭窄を大幅に減少させた<sup>(3)</sup>。適切なステントの拡張と、抗血小板物質による治療によってステントによる血栓症の発生を減少させることができる<sup>(4)</sup>。近年、ドラッグ溶出型ステント(DES: Drug-Eluting Stent)が開発され、多く用いられている。DESは、金属のみからなるBMS(Bare Metal Stent)の表面に、細胞増殖抑制効果のある薬剤を含有したポリマーをコーティングしたものである。これまでの報告によれば、DESは再狭窄率を20~30%から数%まで減少させる効果をあげている。

しかし、ステント留置後に脈動による繰り返し負荷を受けて破壊するケースが報告されている<sup>(5)</sup>。また、留置後に血管が再狭窄を起こすケースも報告されている<sup>(6)</sup>。再狭窄を抑えるためにDESが開発されたが、ポリマーコーティングに欠損が生じるケースも指摘されており、ステントの破壊による再狭窄の問題は依然として残っている。心臓付近に移植したステントは高い確率で疲労破壊を起こす。再狭窄を防ぐためにも、ステントの疲労挙動を理解することが重要である。

## 2. ステントの構造・材料・特性

### (1) 構造

ステントは拡張機構によって、自己拡張型ステントとバルーン拡張型ステントの二種類に大別される。自己拡張型ステントは、一般にニッケルチタン合金(Ni-Ti)などの形状記憶合金を用いており、バルーンによる拡張を必要としないのが

\* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻；教授(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1) Mechanical Properties Required for Coronary Stents and Their Evaluation; Manabu Enoki (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)  
Keywords: coronary stent, fracture, fatigue, finite element method, fatigue safety factor, tension, torsion, acoustic emission  
2016年2月3日受理[doi:10.2320/materia.55.147]

大きな特徴である。自己拡張型ステントは、カテーテル先端に折り畳んで収納された状態で血管内に挿入され、疾患部位でカテーテル先端からステントを押し出し、ステントの自己拡張能によって血管内腔を形成する。Ni-Tiは数%のひずみが生じても、熱を加えることでひずみが取り除かれ、元の形状に戻るという超弾性の特性を有しており、形状回復ひずみは最大で10%である。この性質を利用し、体温環境下において血管を内側から支え続ける。自己拡張型ステントは柔軟性に富むため、長区域あるいは屈曲病変に適しており、抹消血管や胆管、消化管に用いられるケースが多い。

一方でバルーン拡張型ステントは、拡張の際に弾性・塑性変形の両方を受ける。バルーン拡張型ステントは自己拡張型ステントに比べて、血管内での正確な位置決めが可能であり、予め決めた目的の径まで拡張できるという利点を有している。自己拡張型ステントはバルーン拡張型ステントに比べて再狭窄率が高いことが報告されており、その割合は自己拡張型ステントでは40%以上、バルーン拡張型ステントでは20%ほどであった<sup>(7)</sup>。人冠動脈に初めて留置されたステントは自己拡張型ステントであったが、最近では市販の冠動脈ステントのほとんどがバルーン拡張型ステントである。

現在では多くの構造の異なるステント製品が存在する。ステントは網目状のチューブの構造を有しているが、その製造方法は3種類に大別される。金属のチューブをレーザービームによって網目状にカットして形成したもの、一本の金属ワイヤーを編んで形成したもの、短いセルをレーザー溶接によって連結したものがあ。レーザーカット型ステントはマルチセル・クローズセル構造を有する。セル連結型ステントはオープンセル構造を有する。

## (2) 材料

以前のステントはSUS316Lのようなステンレス鋼から作られていた。これは、オーステナイト系のステンレス鋼は強度、延性、耐腐食性などにおいて優れていたからで、その安定した品質と加工性の高さから多くの移植器具の素材として用いられた<sup>(8)</sup>。しかし、近年になってから、より生体適合性が高く、耐腐食性、力学特性においてもステンレス鋼より良いコバルト合金(MP35N, L605)が広く用いられるようになった。コバルト合金は蛍光透視法によって見えやすいため、従来のステンレス鋼に比べてより薄い厚さのストラット構造が可能である。他にも、降伏応力・延性・放射線不透過性等を向上するため、クロムを含有する鉄マトリックスにプラチナを付加したプラチナクロム合金を用いたステント製品も販売されている<sup>(9)</sup>。また、生体分解性の高いステント材料としてマグネシウム合金が注目されている<sup>(10)</sup>。強度の低さや分解速度が速すぎることの課題があるが、生体分解が行われればステントの除去等の必要もなくなり、患者の負担軽減に繋がるため、強度の改善や分解速度のコントロール方法について多くの研究が行われている。

## (3) 特性

ステントの用いられる部位によって求められる性能も異なる。冠動脈ステントでは血管保持のために半径方向に高い剛

性を必要とする一方、脳動脈瘤の血管内治療に用いられるステントでは血管損傷を防ぐために半径方向の剛性は低くする必要がある。多岐に渡る治療部位に応じて様々な種類のステントに対して力学試験や解析による研究が行われている。冠動脈ステント治療の目的は狭窄した血管を広げ、内側から支えることであり、以下のような機能が要求される。

(a) **柔軟性に富むこと**：ステントは疾患部位へ到達するまで、大腿部や上腕部を通して屈曲した血管中をデリバリーされる。デリバリー用カテーテルに設置されたステントは、疾患部位へ到達するのに十分な柔軟性を有さなければならない。また、屈曲した血管内に留置される場合には、血管壁を傷つけないように血管の形状に追従できる構造が要求される。

(b) **径方向の強度が高いこと**：ステントの基本的な役割は、血管壁が狭窄しないように支えることである。従って、ステントは必要な直径を保持するのに十分な強度を有することが望まれる。

(c) **最小限のリコイル**：正確な拡張径で、正確な部位に留置するためには、直径または長さの短縮率は最小限でなければならない。

(d) **高い生体適合性**：ステントは長期間体内に留置されるため、拒絶反応を起こさないよう、ステントの材料は高い生体適合性を有することが必要である。

(e) **耐腐食性**：体液中に含まれる物質により、人体内の環境は腐食が起りやすいため、耐腐食性を有する材料でなければならない。

(f) **ステントの体積が小さいこと**：デリバリーシステムに設置されたステントは、デリバリー中、もしくは留置後に、血流を乱すことがないように小さな体積であることが必要となる。ストラットの厚さを減らすことによって、ステントの体積を減少させることができるが、蛍光透視像によって確認できなければならない。

(g) **良好な疲労特性**：ステント治療では、留置後にステントが破壊を起こす場合がある。脈動付近へ留置されたステントは高い割合の破壊が報告されている。ステント破壊は医師らの高い関心を集めており、これまでに多くの症例や研究が報告されている<sup>(11)-(16)</sup>。通常、ステント破壊は留置後数ヶ月経過した後に発生する。しかし、留置後2日以内に発生したDESの破壊も報告されている。オープンセル構造のステントよりも、剛性の高い構造のステントが破壊を起こしやすい傾向にあるという報告もある。

ステント破壊の原因は以下のように考えられている。(1)血管の運動やねじれ、(2)ステントの材料・構造・体積、(3)ステントを留置する際における技術的な要因。冠動脈ステントが破壊をきたす割合は、論文によって様々であり、数%と高い数値の破壊の割合が報告されている。ステントの破壊は起こったとしても直接患者の命を脅かすことにはならないが、血液と破断面の間の生体反応による再狭窄のリスクを高める可能性が懸念されている。このため、良好な疲労特性を持つステントの設計が求められている。

### 3. ステントの疲労特性評価

前節で述べたように、ステントに対しては様々な力学特性が要求される。まずステントには患部までデリバリーする際の柔軟性が求められており、バルーンに付いた状態での拡張前のステントの適度な柔軟性が必要である。また、留置後においては血管の拡張を維持するための径方法の十分な強度が必要である。しかし、上記で述べたようにステント挿入後に疲労破壊が頻繁に起きる事例が報告されている。これまで様々な材料や構造のステントに対して、長軸方向に対する疲労強度と径方向の剛性が評価されてきた。ただ、ステントには血管内において様々な荷重がかかるため、様々な力学試験や応力解析に基づいたステントの信頼性評価が重要である。長軸方向の疲労負荷以外にも、心臓の拡張の不均一性から血管内においてステントが円周方向にねじられているという事も報告されており、円周方向の疲労特性も考慮する必要がある。数種類のステントのねじり疲労特性を実験的・解析的手法によって比較・評価を行った<sup>(17)(18)</sup>。

BMSであるS-stent<sup>®</sup>、Integrity<sup>®</sup>、OMEGA<sup>®</sup>、Multilink-8<sup>®</sup>と、それぞれのステントデザインを持つDESであるNOBORI<sup>®</sup>、Resolute-Integrity<sup>®</sup>、Promus PREMIER<sup>®</sup>、Xience Xpedition<sup>®</sup>などを用意した(表1)。長軸方向およびねじり方向繰り返し疲労特性を調べた。ステントはワイヤが多点多点で結合されているので、1カ所が破壊しても変位や荷重に対する変化は小さい。そこで最初の破壊を精度よく検出するために、圧電素子(AE)センサーを治具に取り付け、破断に付随する信号を検出し破断繰り返し数を求めた(図1)。まず引張負荷に対する疲労特性のステントの長さ依存性を調べたところ、ステントの長さには依存しないことが分かったので、各ステントの2リンク分だけ拘束しない状態で試験を行った。次に各ステントを4リンク分に切断した試料に対してねじり疲労試験を行った。実験を行う際、各ステント長が2リンク分になるよう治具を用いて固定した。また、ねじり疲労試験(直径3.0 mm, 最大角度3~12°, 1 Hz~5 Hz,  $R=-1, 0$ )を行い破断繰り返し数を測定した。結果のプロットは、ねじりパラメータ  $T_{max}=D\theta/L$  を用いて行った。ここで  $D$  はステント直径,  $\theta$  はモーターの回転角度,  $L$  は治具間のステント長である。Integrity のリンク数を変化させてねじり疲労試験を行った(図2)。2リンクで試験を行った時の結果は、ステント長を4リンク, 8リンクに変化させた場合の結果と一致した。この結果から、ねじりパラメータを用いた疲労試験の結果整理は妥当であった(図2)。図3および図4に4種類のステントに対する引張およびねじり疲労試験の結果を示す。引張疲労試験においてはMULTI-LINK 8の疲労寿命が最も短いという傾向が示された。一方、ねじり

表1 ステント試料の材料と製造会社。

ステント	材料	製造
S-stent	SUS316L	Biosensors
Integrity	MP35N	Medtronic
MULTILINK-8	L-605	Abott Vascular
OMEGA	PtCr 合金	Boston Scientific

疲労においては4種類のステントの中では、S-stentの疲労寿命が最も短く、他の3種類が同程度という傾向となった。このようにステントの疲労特性は荷重方向によって異なる傾向を示すという結果を示しており、留置された部位でどのような負荷モードを受けるかによりその寿命が大きく異なることがわかる。DESのコーティング膜が薄いこともあり、疲労特性への影響は見られなかった。

有限要素法(Finite element method; FEM)は、数値解析手法の1つであり、構造解析分野において広く使用されている<sup>(19)</sup>。FEMでは、構造体は複数の節点をつなぎあわせた要素で表現され、複雑な幾何学構造を離散化して解析する。Abaqusを用いてステントの3Dソリッドモデルを構築し、

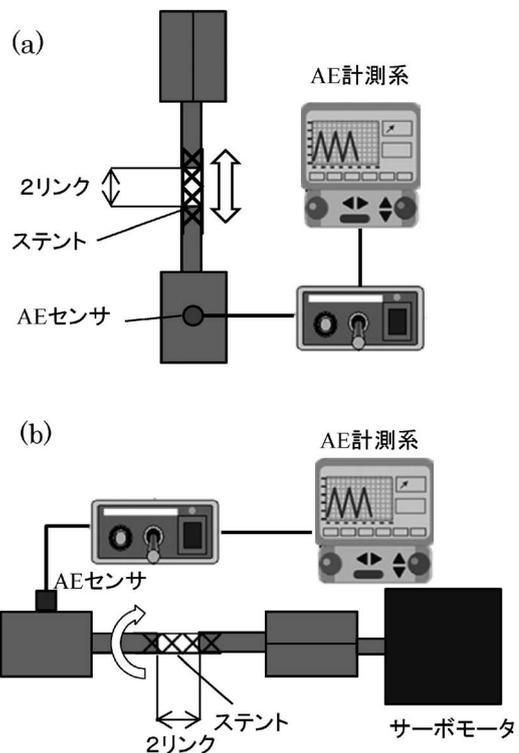


図1 ステントの疲労試験の実験装置の模式図。破断を検出するためにAE計測を行った。(a)引張疲労試験, (b)ねじり疲労試験。

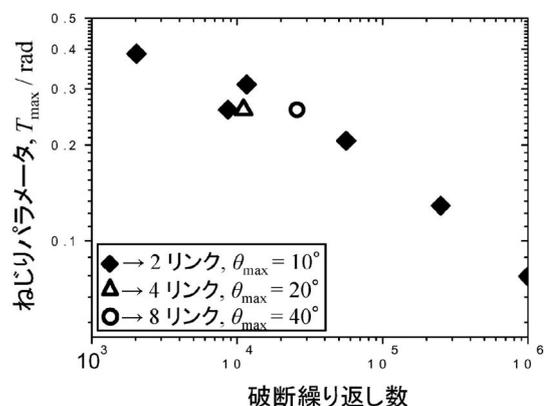


図2 ステントの長さ(リンク数)と最大角度を変えてねじり試験を行った。ねじりパラメータを用いることにより、疲労特性は整理することができる。

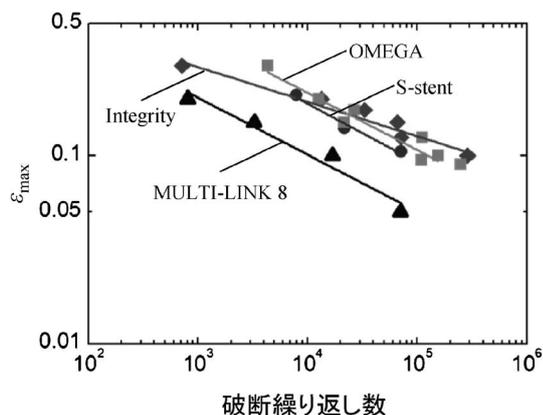


図3 種々のステント (S-stent®, Integrity®, OMEGA®, Multilink-8®) の引張疲労試験の結果 (応力比  $R = 0.1$ ).

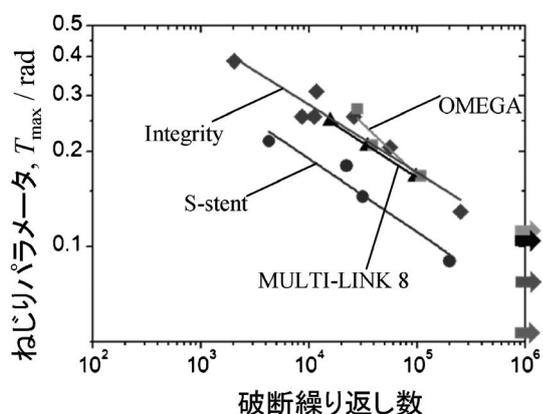


図4 種々のステント (S-stent®, Integrity®, OMEGA®, Multilink-8®) のねじり疲労試験の結果 (応力比  $R = 0$ ).

様々な境界条件によってその応力分布や変位などのシミュレーションを行なうことが可能である<sup>(17)(20)</sup> (例えば図5)。しかし、ソリッドモデルは計算量が膨大になり、複雑な構造のステントに対してはシミュレーションを行うことが必ずしも容易ではない。ソリッドモデルの代わりに3次元モデルを2次元的な領域で変形する薄肉梁要素でメッシュしたモデルであるワイヤモデルを用いることでも、より複雑な形状を持つステントに対して様々な境界条件においてシミュレーションを行なうことが可能である<sup>(48)</sup>。そこで、梁要素を用いて近似した各ステントのワイヤモデル(図6)を作成し、引張およびねじりに対する応力分布の計算を行った。疲労破壊の危険性についての指標である疲労安全因子 FSF (Fatigue Safety Factor) を用いた計算結果を実験結果と比較した。

$$\frac{1}{FSF} = \frac{\sigma_a}{\sigma_{fat}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_T} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_{fat}$  は材料の疲労限度、 $\sigma_T$  は材料の最大引張応力を示し、 $\sigma_a$  および  $\sigma_m$  はそれぞれ繰返し負荷による応力振幅および平均応力である。  $1/FSF > 1$  のとき、その部分で疲労破壊を起こす危険性があると考えられる。応力分布計算にあたっては、ステントは一度バルーンに圧着された後に、患部で拡張させられるという履歴をとることを考慮する

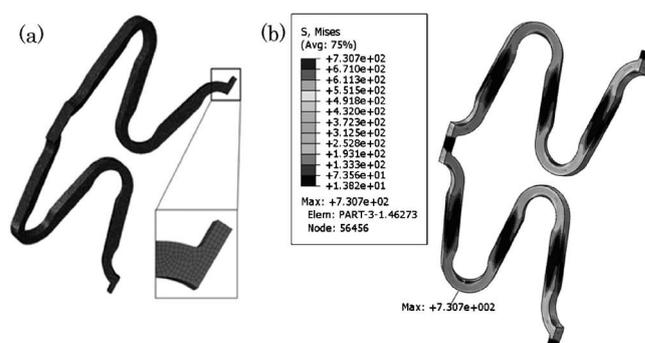


図5 (a) ステントの3次元形状を考慮したメッシュモデルの例、(b) 応力分布の計算例。

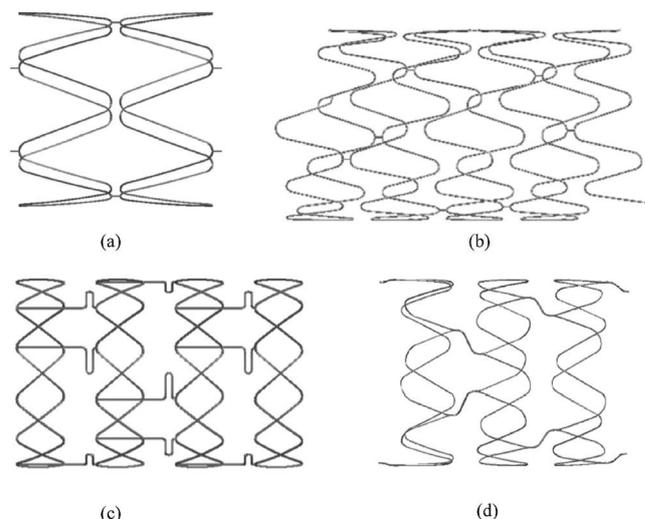


図6 種々のステントのワイヤモデルの例、(a) S-stent、(b) Integrity、(c) MULTI-LINK 8、(d) OMEGA。

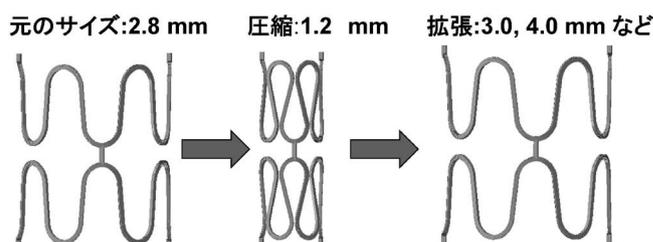


図7 ステントのバルーンへの装着および患部への留置を模擬した強制変位の履歴の例。この場合はもともと2.8 mm 径で作製されたステントを、1.2 mm に圧縮してバルーンに装着して、患部へ留置後に適性な径に拡張することを想定している。さらにこの後に、繰返し負荷による応力分布の計算を行う。

必要がある(図7)。実際に疲労試験において疲労破壊を起こしたステントの位置と、同条件下で応力計算を行った際の  $1/FSF$  分布の最大値を示す位置を比較すると、それらの位置はほぼ一致していた。さらに、実験結果および計算結果から FSF の最大値と破断繰返し数をプロットすると、正の相関関係が見られた(図8)。このことから、繰返し負荷を



# 鉄系金属ガラスの マイクロ粘性流動成形加工

吉年規治\* 山田 類\*\* 川崎 亮\*\*\*

## 1. はじめに

近年の医療機器や情報機器(家電製品を含む)において小型化技術の発展は目覚ましく、これに伴い微細部品に求められる諸特性は厳しくなっている。現在、高分子性材料による射出成型法により作製されている微細部品の多くは、強度や摩耗性の観点から金属材料と比較して性能が不十分であり、一部においては製品寿命を短くしてしまう。また、金属・セラミクス系材料の場合には粉末焼結や切削などの機械加工を一点ずつ行う必要があり、生産コストを大幅に引き上げてしまい適用可能な部品に制限が生じる問題がある。

金属ガラスは高強度・高耐摩耗性・高耐食性を示し、かつ粘性流動加工(ガラス加工)が可能であるため高機能マイクロ部品の基盤材料となりうると考えられる<sup>(1)</sup>。著者らが着目しているFe系金属ガラスは高強度で耐摩耗性にも優れており、かつ安価に作製できるため、量産を見据えたマイクロ部品の基盤材料となる可能性が高い。一方で、熱的安定性が低いため従来の加工プロセスの適用が困難であり、Fe系金属ガラス单相かつ均質なマイクロ部品を再現性良く、効率的に作製する成形加工の量産技術は世界的に見ても未だ確立されていない。その最大の問題点は均質な内部組織を有するFe系金属ガラス素材を効率よく作製することが依然として困難であることに起因している。実験室レベルではmm級のバルク材を作製した報告例は見受けられるが<sup>(2)</sup>、作製者の技量に依存するところも多く、その再現性・量産性については依然として不明である。このことは安定的に工業用素材としてバルク素材を作製供給することが難しいことを意味してお

り、工業的応用の妨げとなっている。

著者らは図1の模式図に示すような必要な体積を有するFe系金属ガラス微小粒子を作製し、1粒子を1回の粘性流動加工で、1つのFe系金属ガラスマイクロ部品に直接成形するという作製工程を最小限に抑えた一連のプロセスを提案し確立することを目指して現在技術開発を行っている<sup>(3)</sup>。このプロセスでは一度最適化したプロセス条件で繰り返しプレス成形を行うことが可能である。また、粘性流動成形ではナノレベルで表面を転写することが可能であり<sup>(4)</sup>、金型の内側を高精度に仕上げることでプレス後の後加工を必要とせず、大量に高精度マイクロ部品の製作が可能となる。

従来の結晶金属は結晶方位や転移・粒界を多数内包するため、ナノレベルでみた場合に均一な塑性変形をさせることは困難であり、加工時に表面肌や材料特性に大幅な変化を伴う。一方でニュートン流体に代表される液体状態(過冷却液体状態)にある金属ガラスはナノレベルで見た場合にも均一に変形するため、従来の超塑性材料を遥かに凌ぐ複雑な形状

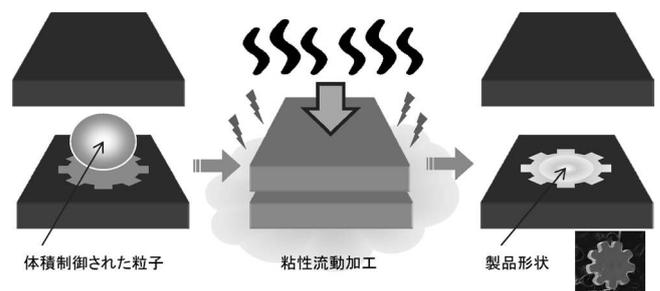


図1 著者らが提案する高強度高精度マイクロパーツの作製プロセスの模式図。

\* 東北大学金属材料研究所; 助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

\*\* 東北大学学際科学フロンティア研究所; 助教

\*\*\* 東北大学大学院工学研究科; 教授

Micro Viscous Flow Processing of Iron-based Metallic Glasses; Noriharu Yodoshi\*, Rui Yamada\*\* and Akira Kawasaki\*\*\* (\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Science, Tohoku University, Sendai. \*\*\*Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: viscous flow processing, iron-based metallic glasses, container-less solidification, mono-dispersed particles

2016年1月18日受理[doi:10.2320/materia.55.152]

への塑性変形を容易とする<sup>(5)</sup>。したがって、基礎的な一連のプロセスを構築することでマイクロ部品を高精度に成形加工することができるようになるものと考えられる。

本プロセスにおいて重要となるのが、非常に良質な(内部に核発生サイトの少ない、熱的安定性の高い)Fe系金属ガラス粒子を効率よく量産することである。著者らは独自に開発したパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれる微小重力下での無容器凝固法に着目し研究を行っている<sup>(6)(7)</sup>。本法はマイクロメートルオーダーの溶湯液滴を一定量ずつ冷却管に噴出し落下させる方法であり、良質な粒子を大量に作製することができる。また、所望サイズの単分散粒子を連続して作製できると同時に、同一粒径の粒子が同じ熱履歴の下で凝固するため、金属ガラス単相の粒子が得られる最小の冷却速度、すなわち臨界冷却速度を正確に求めることも可能である。

現在著者らは、①微小重力下での無容器凝固法を用いることにより、過冷却液体中の結晶核形成を極度に抑制した、高品位なFe系金属ガラス原料粒子を再現性良く大量合成する技術の確立、および②その粘性流動加工(ガラス加工)によりナノレベルで組織および表面形状を制御した高強度マイクロ部品の作製技術の確立、を目指して研究を行っている。本稿ではパルス圧力付加オリフィス噴射法を用いたFe系金属ガラス粒子の作製技術およびその高い熱的安定性を利用した粘性流動加工技術の概要について紹介する。

## 2. 単分散粒子作製技術と粒子内部組織

本研究で用いる無容器凝固プロセスは図2に示した原理となっておりパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼んでいる<sup>(8)</sup>。本法は、ルツボの底面に設けられた直径100~数百マイクロメートルの単孔(オリフィス)から冷却管に一定の体積を有する溶湯液滴を滴下させるものであり、基本的原理は民生品インクジェットプリンタと同じである。ルツボ内オリフィス直上にはロッドが挿入されており、ロッド上部には圧電素子が配置されている。この圧電素子に電圧を印加することにより、ロッドを機械的に振動させることが可能となり、再現性よく同体積の液滴を形成させることができる。

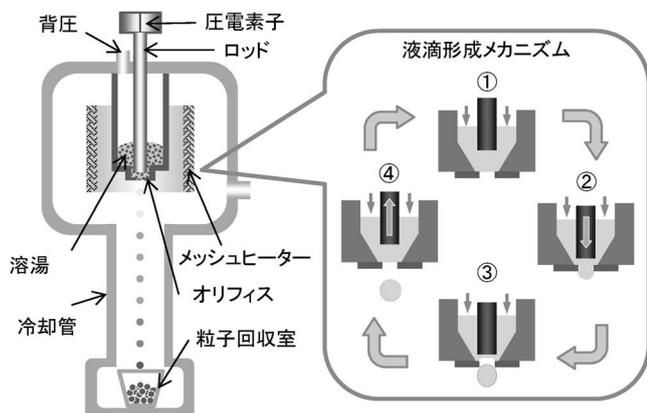


図2 パルス圧力付加オリフィス噴射法の模式図。

作製する単分散粒子の寸法はオリフィスの径および圧電素子に印加する電圧を制御することにより、幅広い粒径領域(約100 $\mu\text{m}$ ~約800 $\mu\text{m}$ )で単分散粒子を作製することが可能である。また、本法の特徴として、ガスアトマイズに見られる溶湯射出後の液滴粉砕がなく、凝固時に容器壁に接することがない点に加えて、この「静かに」冷却を行うことが、核発生を低減するための重要なポイントであると考えられる。

表1にはパルス圧力付加オリフィス噴射法を用いて作製した種々粒径を有する[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub>合金の単分散粒子の平均粒径、標準偏差を示している。また図3は粒

表1 無容器凝固法で作製した[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub>単分散粒子の諸特性。

Sample number	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	S.D. ( $\mu\text{m}$ )	Sphericity (%)	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
A	825	4.8	0.31	826.7	863.9	37.2	55.03
B	793	2.8	0.32	830.9	868.1	37.2	54.65
C	767	1.8	0.21	827.7	864.7	37.0	61.29
D	716	5.4	0.07	823.9	866.4	42.5	47.84
E	645	1.3	0.44	818.0	864.0	46.0	58.06
F	558	1.4	0.35	821.8	864.4	42.6	57.23
G	470	1.5	0.51	817.1	863.5	46.4	64.91
H	316	1.9	0.52	830.1	876.9	46.8	66.98

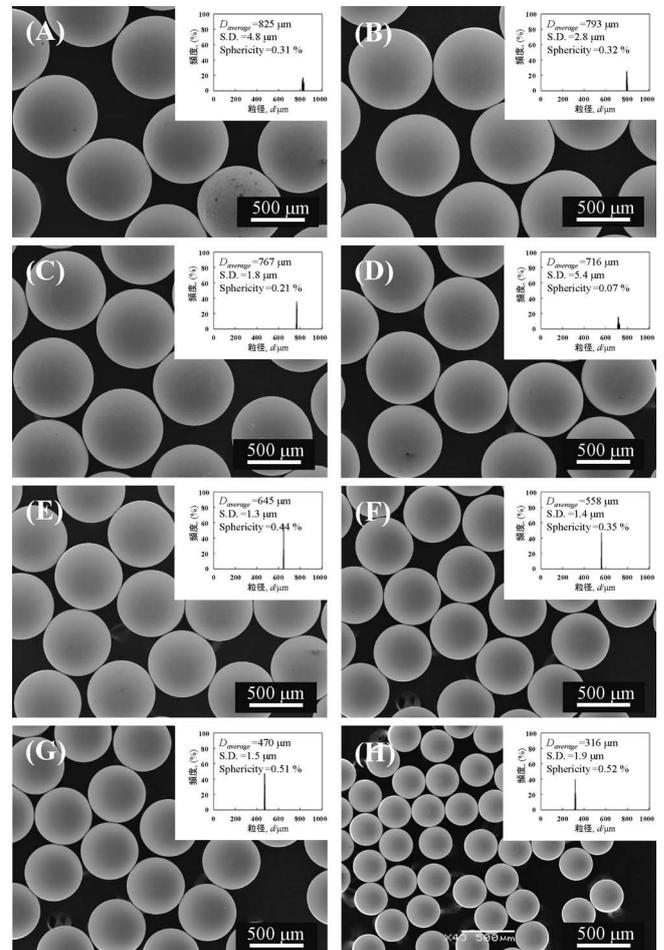


図3 単分散粒子の外観観察結果と粒度分布測定結果。

子外観の SEM 観察像および粒度分布測定結果を示している。これらの観察像から粒子は大きさがそろったきれいな球形形状をしており、液滴の粉碎に伴う扁平状や一方向に伸びた形状を有する粒子は見られない。また、平均粒径  $793 \mu\text{m}$  以下の粒子の表面は非常に滑らかであり、組織等のコントラストは全く観察されない。一方で、平均粒径  $825 \mu\text{m}$  の粒子は表面にわずかなコントラストを確認することができる。これらの結果は  $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$  合金において、本法を用いて比較的容易に様々な粒径を有する単分散粒子を製作することができることを示している。図 4 は表 1 に示した種々粒径を有する単分散粒子の断面 X 線回折測定結果を示している。この測定においては粒子内部の微細組織を評価することを目的としており、複数の粒子に対して粒子の赤道を通る断面(断面積が最大となる断面)を研磨により削り出し、その断面に対して X 線を照射し、回折プロファイルを取得したものである。この図より、平均粒径  $645 \mu\text{m}$  以下の粒子では結晶相に起因すると思われる明確な鋭いピークは見当たらない。一方で、平均粒径  $716 \mu\text{m}$  の粒子断面回折パターンには  $2\theta = 45^\circ$  付近に小さなピークが確認できる。これは  $\alpha\text{-Fe}$  相に起因する回折ピークと見られる。さらに平均粒径  $767 \mu\text{m}$  以上の粒子においては、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$  において複数の回折パターンが観察された。これらは、急冷凝固時にガラス相形成に必要な臨界冷却速度が得られずに内部に結晶相が発生しているものと考えられる。図 5 は得られた粒子の熱分析結果を示している。熱分析は示差走査熱量計を用いて、Ar ガス雰囲気下で昇温速度  $0.67 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  で行った。いずれの粒子もガラス転移に起因する吸熱反応が見られた後に結晶化

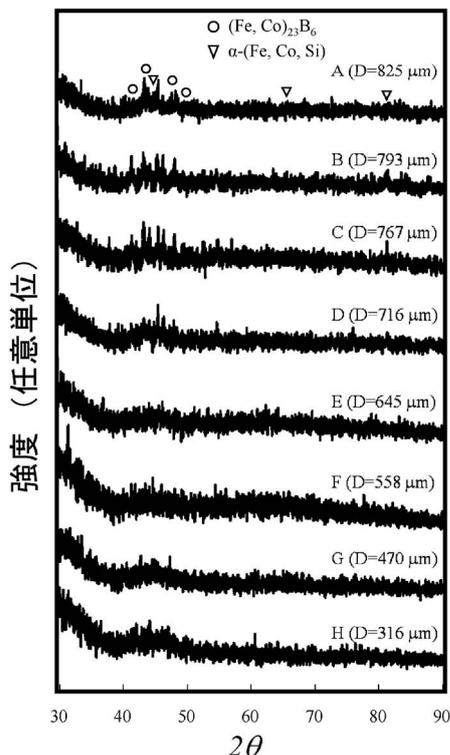


図 4 単分散粒子の断面部における X 線回折評価結果。

の発熱が起きていることがわかる。したがって、粒径  $316 \mu\text{m}$  から  $825 \mu\text{m}$  に至るすべての粒子において内部にガラス相が存在していることが確認された。それぞれのガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化温度  $T_x$  およびそれにより求められる過冷却液体温度域  $\Delta T_x$  を表 1 に合わせて示す。結晶化温度は粒径が大きくなるほど低温側にシフトしていく様子が確認され、それに伴い過冷却液体温度域  $\Delta T$  も少しずつ小さくなっていく様子が確認された。この熱分析結果において結晶化の発熱量  $\Delta H$  (ピーク面積に相当) を測定し、表 1 に示している。結晶化の発熱量についても粒径が大きくなるほど、小さくなっていく様子が確認される。これらの結果から、粒径が  $645 \mu\text{m}$  以下においては粒子内部はガラス相単相になっているものと思われるが、 $716 \mu\text{m}$  以上の粒子においては液滴の急冷時にガラス相を形成するための十分な冷却速度が得られず、内部にガラス相と結晶相が混在した状態になっているものと推測される。粒子内部の組織構造をさらに詳細に評価するため、粒子中心部付近を研磨し透過型電子顕微鏡により観察を行った。図 6 は表 1 に示した粒径  $793 \mu\text{m}$  および  $645 \mu\text{m}$  の TEM 観察結果を示している。粒径  $645 \mu\text{m}$  の粒子の内部の明視野像には組織に起因するコントラストは確認されず、電子線回折パターンもリング状のハローパターンであった。一方、粒径  $793 \mu\text{m}$  の粒子内部は、図 6(B) 右上の回折像に見られるように、一部で結晶相の存在が確認された。

これらの一連の評価から粒径  $645 \mu\text{m}$  以下の粒子はガラス単相構造を有しており、 $716 \mu\text{m}$  以上の粒子はガラス相と結晶相の混相となっているものと考えられ、ガラス単相が得られる最大の粒径(臨界粒径)は  $645 \sim 716 \mu\text{m}$  の間に存在するものと結論付けられる。

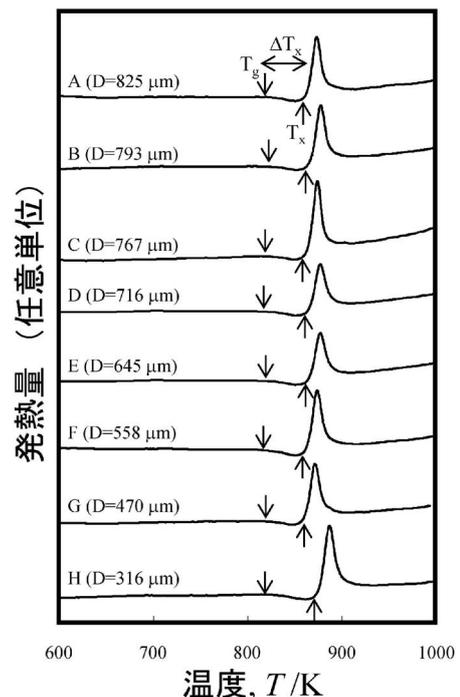


図 5 単分散粒子の示差走査熱量分析結果。

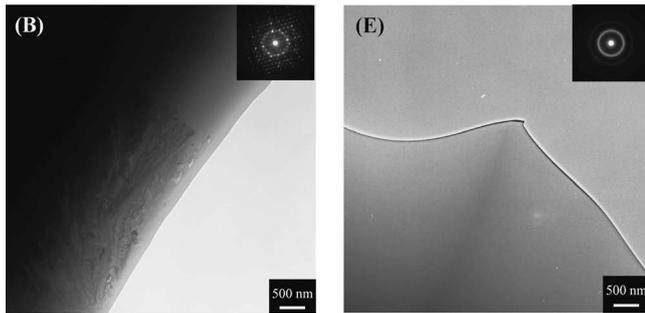


図6 粒径793 μm(B)および645 μm(E)の内部TEM観察結果。

パルス圧力付加オリフィス噴射法では、真球率の高い粒子が冷却管内の静止した雰囲気ガス中を落下することにより急冷凝固が行われる。これは、静止した球体のガスフローによる強制対流冷却を行うことと等価であり、強制対流下での熱伝達モデルを用いて各粒径を有する液滴の冷却凝固の熱履歴シミュレーションを行うことができる。この方法を用いて臨界粒径から臨界冷却速度を推定することを試みた<sup>(9)</sup>。

温度  $T$  の液滴から温度  $T_\infty$  の雰囲気ガスへ移動する Newton の冷却法則は以下の式で表現することができる。

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{S}{\rho C_p V} h(T - T_\infty) \quad (1)$$

ここで、 $T$  は液滴温度、 $T_\infty$  は雰囲気ガス温度、 $t$  は時間、 $h$  は熱伝達係数、 $S$  は液滴の表面積、 $C_p$  は液滴の比熱、 $\rho$  は液滴の密度、 $V$  は液滴の体積である。この式を時刻  $t=0$  のとき  $T=T_0$  とした初期条件で積分、展開することにより以下の式が得られる。

$$T = T_\infty - (T_\infty - T_0)e^{-m} \quad (2)$$

$$m = \frac{hS}{\rho C_p V} \quad (3)$$

式(2)より、液滴がオリフィスから距離  $x$  だけ落下するときの時刻を  $t_x$  とし、その時刻における液滴温度  $T_x$  を求める式は式(4)で表すことができる。

$$T_x = T_\infty - (T_\infty - T_{x-1})e^{-m\Delta t} \quad (4)$$

ここで、 $T_{\infty, x}$  は時刻  $t_x$  のときの液滴周りの雰囲気温度、 $T_{x-1}$  は時刻  $t_x$  よりも  $\Delta t$  前の時刻  $t_{x-1}$  における液滴の温度を示している。このとき、 $\Delta t$  は微小時間(ここでは 0.001 s)とする。

本研究で用いているパルス圧力付加オリフィス噴射法での液滴凝固における熱伝達は、前述のとおり一様な気体の流れの中に固定されている球体の強制対流による熱伝達と等価とみなすことができるため、熱伝達係数  $h$  や諸熱物性値の計算は以下の Ranz-Marschall の式から求めることができる。

$$Re < 1000: Nu = 2.0 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (5)$$

ただし、 $Nu$  はヌッセルト数、 $Re$  はレイノルズ数、 $Pr$  はプラントル数である。この3つの無次元数はそれぞれ以下の物性値より算出される。

$$Nu = \frac{hd}{\lambda}, Re = \frac{du\rho_g}{\mu}, Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad (6)$$

ここで、 $d$  は液滴粒径、 $u$  は落下速度、 $\lambda$  はガス熱伝導率、 $\rho_g$  はガス密度、 $\mu$  はガス粘性係数である。式(5)より求めたヌッセルト数  $Nu$  より伝熱係数  $h$  を求め、式(3)に代入することにより  $m$  が算出される。これらの式から算出した急冷中の液滴温度履歴を元に、落下中の液滴の冷却速度の計算を行った。金属ガラスやアモルファス合金の凝固過程においては、液相線温度から凝固を伴うことなく、ガラス固化が完了するまでの冷却速度が重要となるため、液相線温度  $T_1 (= 1397 \text{ K})$  からガラス転移温度  $T_g (= 840 \text{ K})$  までの温度差を冷却にかかる所要時間で割ったもの、すなわち  $T_1$  から  $T_g$  までの平均冷却速度をここでは冷却速度として定義する。したがって式(7)によって冷却速度は算出される。

$$R = \frac{T_1 - T_g}{t} \quad (7)$$

ここで  $R$  は冷却速度、 $t$  は  $T_1$  から  $T_g$  までの冷却に要した時間である。表2に冷却速度計算に用いた物性値を示す。これらの計算式を用いて  $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$  の臨界粒径(先にものべたように 645~716 μm の間に存在する)から臨界冷却速度を算出したところ約  $1000 \pm 100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  であることが明らかとなった。

これまで Pd 系金属ガラス合金等のガラス形成能が大きい合金系においては、種々の冷却速度で冷却凝固させ、その内部を観察評価することにより臨界冷却速度の実測が可能であり、実際に報告している<sup>(10)</sup>。一方 Fe 系などの金属ガラス合金の臨界冷却速度は非常に速く、単ロール法などを用いてようやくガラス化・アモルファス化できることから、 $10^5 \sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  といった、オーダーレベルでの推測に留まっているのが現状であった。しかしながら、本研究により無容器凝固法で作製した場合には、Fe 系金属ガラスの臨界冷却速度はそれより約2桁程度小さい値となることが明らかとなった。

### 3. 過冷却液体の粘性係数

過冷却液体の粘性は粘性流動成形加工を行う際の最も重要なパラメータの1つであり、その温度依存性を把握することにより、最適な加工条件を比較的容易に推定することができる<sup>(11)</sup>。しかしながら、Fe 系金属ガラスのガラス形成能お

表2 冷却速度計算に用いた雰囲気ガスおよび溶湯液滴の諸物性値。

シンボル	値	単位
He ガス		
$\lambda$ 熱伝導率	15.27	$\times 10^{-2} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\rho$ 密度	0.163	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\mu$ 粘性係数	19.93	$\times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
$Pr$ プラントル数	0.67	—
合金液滴		
$T_1$ 液相線温度	1397	K
$T_g$ ガラス転移温度	820	K
$\rho$ 密度	7754	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_p$ 比熱	0.693	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

よび熱的安定性は低いため、これまでに十分な研究がなされていない。そこで、著者らはパルス圧力付加オリフィス噴射法により作製した直径数百  $\mu\text{m}$  の球形粒子1つを、過冷却液体温度域で圧縮変形させ、粘性係数を評価する方法を提案した<sup>(12)</sup>。本法は、微小な球形粒子を作製できれば粘性係数を評価することが可能であり、熱的安定性やガラス形成能に左右されることなく、過冷却液体での粘性流動成形加工の可能性を調査することが可能となる。球形粒子の圧縮変形加工から粘性係数を導出する方法は以下の通りである。

Arztらは、粉末成形体における焼結緻密化挙動を考察し、図7(a)に示すような互いに接する二つの球体モデルを用いて球の中心間の接近速度とネック部にかかる応力の関係を以下の式を用いて表している<sup>(13)</sup>。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{9}{16} \pi \cdot x \cdot \dot{\epsilon}_0 \left\{ \frac{P_{\text{eff}}}{3\sigma_0} \right\}^n \quad (8)$$

ここで、 $dh/dt$ は2粒子間接近速度、 $x$ は2粒子間接触面の半径、 $\dot{\epsilon}_0$ 、 $\sigma_0$ 、および $n$ は材料定数、 $P_{\text{eff}}$ は焼結時の粒子間接触部にかかる有効圧力を示している。ここで、過冷却液体状態にある液体の圧縮変形挙動において十分に遅い速度で圧縮変形させる場合においては、完全なニュートン粘性による粘性流動変形のみによって変形が起こるため、材料定数と応力の関係については以下の式が成り立つ。

$$n = 1, \quad \frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0} = \frac{1}{3\eta} \quad (9)$$

ここで $\eta$ は粘性係数を表している。

したがって、式(8)は以下の式に変形することができる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \pi x \frac{P_{\text{eff}}}{\eta} \quad (10)$$

この時のネック部にかかる応力は圧縮変形荷重 $f$ を接触面の面積で除した値となる。すなわち以下の関係が成り立つ。

$$P_{\text{eff}} = \frac{f}{\pi x^2} \quad (11)$$

したがって、式(11)を式(10)に代入することにより以下の式が得られる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f}{x} \frac{1}{\eta} \quad (12)$$

この式は互いに接触する2粒子間の接触面にかかる圧縮力 $f$ およびそのネック半径 $x$ 、2粒子間接近速度 $dh/dt$ が決まれば、粘性係数 $\eta$ が求められることを示している。

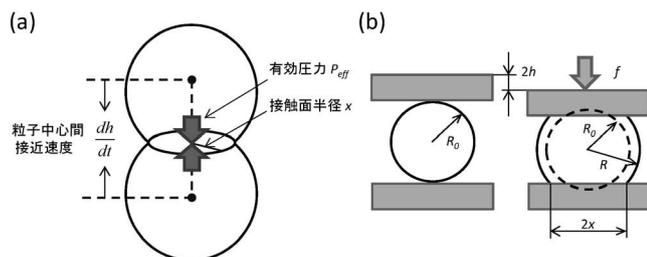


図7 (a)互いに接する二つの球体モデルと(b)粘性流動変形による単粒子圧縮試験の変形モデル。

KaysserらはArztらの焼結モデルを1つの球形粒子の圧縮過程に置き換えて考察を行い、その変形挙動について報告している<sup>(14)</sup>。彼らによれば式(12)におけるネック半径 $x$ 、2粒子間中心速度 $dh/dt$ 、ネック部にかかる圧縮力 $f$ は、図7(b)に示す単粒子圧縮試験時のパンチ面と粒子間の接触面半径 $x$ 、圧縮速度 $dh/dt$ 、圧縮荷重 $f_{\text{sp}}$ とそれぞれ等価であり、次の式が成り立つとしている。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f_{\text{sp}}}{x} \frac{1}{\eta} \quad (13)$$

接触面の半径は幾何学的な関係性から、初期半径 $R_0$ 、圧縮過程の球体の半径 $R$ 、および圧縮変位 $2h$ を用いて以下の式で導くことができる。

$$x = \{2[h + (R - R_0)]R - [h + (R - R_0)]^2\}^{1/2} \quad (14)$$

$$R = \left\{ \left[ \frac{2}{3} R_0^3 + \frac{1}{3} (R_0 - h)^3 \right] / (R_0 - h) \right\}^{1/2} \quad (15)$$

式(13)を粘性係数について整理すると、単粒子圧縮試験により粘性係数を求めるための以下の式が得られる。

$$\eta = 1/16 \frac{f_{\text{sp}}}{x} \frac{1}{\frac{dh}{dt}} \quad (16)$$

単粒子圧縮試験において、クロスヘッドスピードを一定とした条件下で圧縮試験を行うことにより圧縮速度 $dh/dt$ は一定とすることができる。したがって、圧縮変位 $2h$ とそれに対する圧縮荷重 $f_{\text{sp}}$ を測定することにより、式(16)を用いて粘性係数を求めることができる。

本法の妥当性および信頼性については、その粘性係数が既知でありかつ高いガラス形成能および熱的安定性を有することが知られているPd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub>金属ガラスを用いて検証を行っている。図8(a)(b)は温度578 K、圧縮変形速度 $dh/dt = 0.5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ で圧縮変形を行い、上述の方法により導出した結果を示したものである。図8(a)は $h/R_0$ に対する圧縮荷重 $f_{\text{sp}}$ の関係を示したものであり、図8(b)は、縦軸に、圧縮荷重 $f_{\text{sp}}$ を上述の式(16)を用いて粘性係数の換算した値をプロットした図である。圧縮変位 $h/R_0$ が0.05~0.15の範囲(変形挙動が式(14)および式(15)で表現できる領域)においてほぼ一定の値となることが確認できる。この値の平均値である $\eta = 3.5 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を過冷却液体状態にあるPd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub>合金の578 Kの粘性係数として求めることができる。同様にこの合金の過冷却液体温度域である568 Kから603 Kまでの温度域で粘性係数を評価した結果を図8(c)に示す。図中の曲線はVogel-Fulcher-Tammann (VFT)型のフィッティング<sup>(15)-(17)</sup>を行ったものである。ここで、一般に粘性係数が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を材料特性としてのガラス転移温度 $T_g^*$ として定義される<sup>(18)(19)</sup>。Angellらはこのガラス転移温度を $T_g^*$ を用いて規格化した温度に対して粘性率をプロットすることにより、ガラス転移温度および過冷却液体領域の異なるガラス材料においても、その温度依存性を比較検討できることを報告した<sup>(20)-(24)</sup>。図8(d)は図8(c)に示したVFTフィッティングにより粘性係数が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を見積り、さらにそれにより規格化した温度に対して

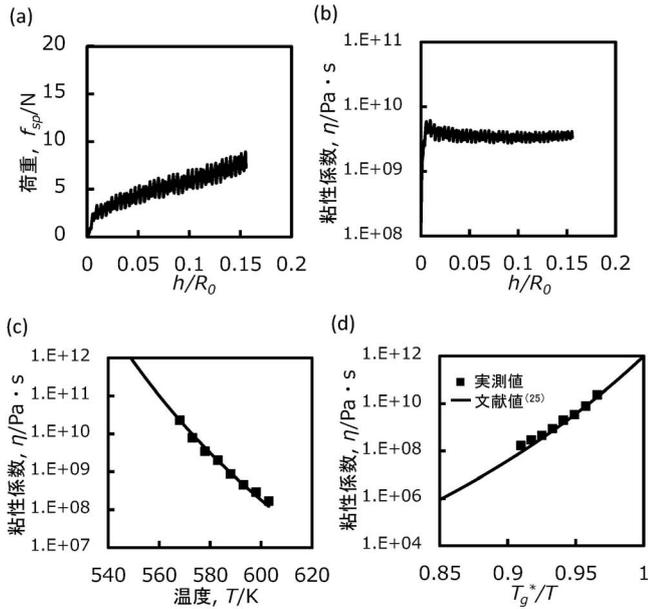


図8 Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラスの(a)圧縮変位  $h/R_0$  に対する圧縮荷重  $f_{sp}$  の関係, (b)圧縮変位  $h/R_0$  に対する粘性係数  $\eta$  の関係, (c)粘性係数の温度依存性, (d)Angell プロット.

粘性係数のプロットを行った結果(Angell プロット)である. 図中の曲線は Kato らが円柱バルク材の圧縮試験により算出した同組成金属ガラスの粘性係数の報告結果を示している<sup>(25)</sup>. これらの結果から, 著者らが提案した単粒子圧縮試験法により求められる粘性係数の温度依存性は, ばらつきも小さく文献値とよく一致することが認められる.

同様の方法を用いて[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 合金の粘性係数の温度依存性を調査した. 図9は820~850 Kの温度域における粘性係数の温度依存性を示したものである. 先ほどと同様に下記のVFT フィッティングを行うことが可能であった.

$$\eta = 6.35 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{15505}{T-372}\right) \quad (17)$$

このフィッティングにより粘性係数が  $10^{12}$  Pa·s となる温度を見積もると  $T_g^* = 788$  K となり, この値で規格化した Angell プロットを図10に示す. また, 同図中に様々なガラス材料の文献値を併せて示している. 図10より[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 合金の粘性係数の温度依存性は Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub> 合金や Zr<sub>46.75</sub>Ti<sub>8.25</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>27.5</sub> 合金の粘性の温度依存性と比較して Strong な挙動を示すことがわかる. すなわち, [(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラスは過冷却液体温度域内で温度を上昇させても, 粘性係数を低下させにくいことを意味している. 一般に, 粘性特性を示すパラメータとして, Angell プロットにおける  $T_g^* = 1$ , すなわち  $T = T_g^*$  となる時の接線の傾き  $m$  が定義されている<sup>(26)</sup>. この値は Fragility parameter と呼ばれており, 次の式で表される.

$$m = \left[ \frac{d(\log \eta)}{d(T_g^*/T)} \right]_{T=T_g^*} \quad (18)$$

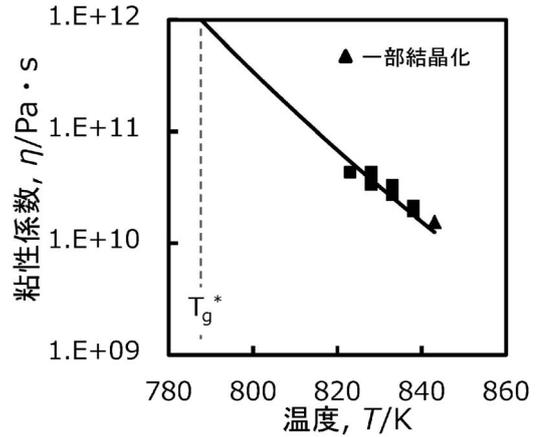


図9 [(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラスの粘性係数の温度依存性.

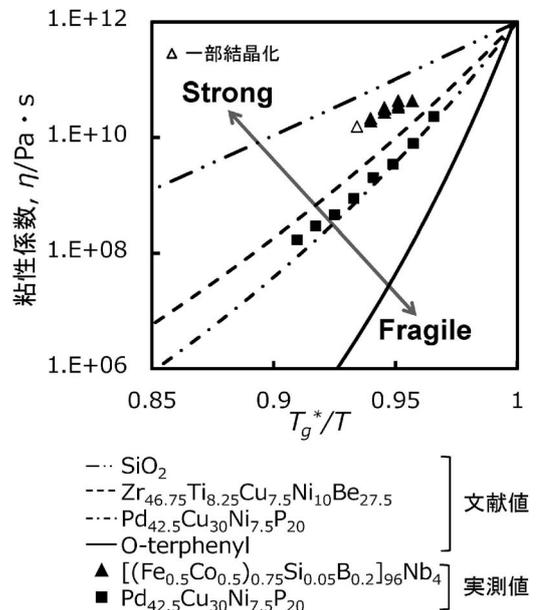


図10 様々なガラス材料の Angell プロット.

表3は, SiO<sub>2</sub>, O-terphenyl, Zr<sub>46.75</sub>Ti<sub>8.25</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>27.5</sub> 金属ガラスの Fragility parameter,  $m$  の値および, 提案した単粒子圧縮試験により求められる[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラス, Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub>Cu<sub>30</sub> 金属ガラスの  $m$  の値を示したものである<sup>(24)</sup>. SiO<sub>2</sub> のような  $m$  の値が小さく温度上昇によっても粘性係数の低下が起きにくい過冷却液体は, Strong な液体と呼ばれている. 一方で,  $m$  の値が大きく温度上昇により粘性係数の低下が起きやすい過冷却液体は Fragile な液体と呼ばれている. これらの差異は基本的に内部の原子の結合性やネットワークの構造およびその複雑さなどに起因している. Fe系, Pd系およびZr系金属ガラスは酸化物無機ガラスと高分子ガラスの中間に存在し,  $m$  の値も両者の間の値となっている. したがって, 金属ガラス内部の原子間もしくは局所構造体間の結合は, 酸化物無機ガラスと高分子ガラスの中間程度であるものと推測される. 金属ガ

表3 様々なガラス材料の Fragility parameter,  $m$ .

ガラス材料	$m$ 値
SiO <sub>2</sub>	20
[(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>0.75</sub> Si <sub>0.05</sub> B <sub>0.2</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	31
Zr <sub>46.75</sub> Ti <sub>8.25</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>27.5</sub>	44
Pd <sub>42.5</sub> Ni <sub>7.5</sub> Cu <sub>30</sub> P <sub>20</sub>	52
O-terphenyl	81

ラス合金同士を比較すると、Fe系金属ガラスは他の2つの合金系金属ガラスより Strong であることが確認されるため、内部の結合力が温度変化に左右されず常に大きいことがわかる。[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラスは、その局所原子配列として Fe, Co および B から構成される歪んだ三角プリズム構造がそれらの原子を共有することでネットワーク構造を形成していることが報告されており、比較的強固な結合構造を有している<sup>(27)(28)</sup>。このように、内部の原子構造に起因して、粘性係数の温度依存性は他の合金系と比較して小さく、過冷却液体の温度を上昇させても最低で 10<sup>10</sup> Pa·s 程度までにはしか低下させることが困難であることが確認された。

#### 4. 粘性流動加工

ここでは粒径およそ 500 μm の [(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラス単分散粒子1つを用いて、過冷却液体温度領域で粘性流動加工を行うことにより1つの精密な微小機械要素部品を試作した例を示す。まず、作製した粒子の流動性および充填性を評価するために、比較的単純形状である 0.5 mm 角を有するマイクロ金型に充填し、838 K で 2.67 μm·s<sup>-1</sup> の速度で 180 s 間、粘性流動加工を行った際の試料の治具への充填度合いを検討した。180 s 間の加工を行った場合、試料の最終到達荷重は 850 N 程度にまで到達した。図11(a)に加工後の試料の SEM 観察像を示す。試料が治具をほぼ完全に充填していることが確認でき、試料表面の割れ等は一切観察されなかった。以上の結果から、0.5 mm 角を有するマイクロ金型を用いた場合、838 K において 180 s 間の粘性流動加工を行うことで、試料を治具に十分に充填できることが明らかとなった。さらに、TEM を用いて作製した試料の内部組織観察を行った結果、アモルファス相単相を維持していることが確認された。このことから、新規に提案した1粒子を原料とした粘性流動加工によって、最終マイクロ部品への直接成形が可能であることが明らかとなった。そこで、より実用的な9枚の歯を有するマイクロギアの作製を試みた。このギア形状を有する高精度マイクロ金型は、歯先円直径が 700 μm、歯底円直径が 500 μm となっており、上述した 0.5 mm 角の治具と比べてより複雑形状を有している。このため、上記と同加工条件では試料の充填は不十分となることが考えられる。そこでここでは、さらに 60 s 間、時間を長く見積もって 240 s を加工時間に選択した。この場

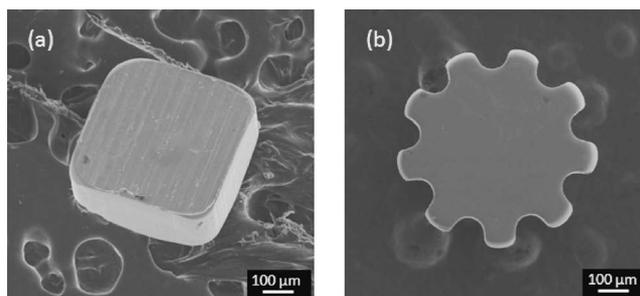


図11 1粒子の各形状へ粘性流動成形加工後のSEMによる外観観察結果。(a)1辺0.5 mm角形状、(b)歯底円直径0.5 mmの9枚の歯を有するギア形状。

合、最大到達荷重は 730 N 程度となり、先の 0.5 mm 角の治具を用いた場合と比べて最終到達荷重は低くなった。図11(b)に、離型後の[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラス製マイクロギアの外観を示す。この図から、先ほどと同様に表面に割れ等は一切確認されなかった。また、ギア歯先までおおむね充填している様子が伺え、良好に粘性流動加工が行われたことを確認した。図12に得られた試料の TEM 観察結果を示す。この図から、明視野像において結晶相に相当するコントラストは一切見受けられず、電子線回折パターンはアモルファス構造特有のリング状ハローパターンを示したことから、作製したマイクロギアはアモルファス相単相構造を維持していることが明らかとなった。最後に、ギアの機械的特性評価としてビッカース硬さ試験を行った。その結果、ビッカース硬さは  $Hv = 1076$  と、原料粒子の値 ( $Hv = 1050$ ) とほぼ同程度の高い値を示した。これは作製したギアが、[(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>Si<sub>0.05</sub>B<sub>0.2</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> 金属ガラス本来の高強度特性を十分に維持していることを裏付けている。

#### 5. 工業的応用の展望と課題

Fe系金属ガラスにおいては、ガラス形成能や過冷却液体の熱的安定性の観点から、粘性流動加工による大変形加工は困難であると考えられていた。しかしながら、パルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれる無容器凝固プロセスを用いて熱的安定性が高い単分散粒子を作製することにより、その1粒子の粘性流動加工が可能でありガラス相を維持した精密大変形加工が可能であることを実証した。一方で、高温で耐久性に優れた高強度金型の材質開発やその微細加工技術、粘性流動加工時の粘弾性挙動評価<sup>(29)</sup>、また、作製したマイクロ部品の実装評価など、今後取り組まなければならない課題も多い。

Fe系金属ガラスの製造には確率的に起こる核発生を十分に避けて急冷凝固させる必要があるため、内部組織状態の保証や再現性など、製品の歩留まりに関わる要素が付きまとうことを常に考慮する必要がある。そうした観点からみても、本研究で提案したプロセスは同じ粒径であれば内部組織に変化は見られないことを確認しており、工業的応用へのメリッ



材料科学の先達 ~その1~

19世紀の Metallurgy の発展と Faraday の合金研究

田中和明\*

1. はじめに

(1) 鉄鋼技術者から見た材料科学

筆者は、30年あまり製鉄所の最前線で鋼づくりの仕事に従事してきた。高炉の溶銑が転炉で精錬されて溶鋼になり、铸造で鋼片になり、加熱・圧延・熱処理により鉄鋼製品になる工程を来る日も来る日も見てきた。一度も仕事に飽きたことがない。毎日知らない事象が発生し、新しい経験を積んできた。筆者にとって製鉄現場は、興味の尽きない宝箱のような場所であった。

鉄鋼の Metallurgy や Process Control, Massproduction や

Products など、知れば知るほど奥深さに驚かされる。先達の積み上げてきた知識体系、それらを支えてきた努力に畏敬の念が沸き起こってくる。いつの頃からか、筆者の興味は、材料科学の歴史と先達の生き様に向かっていった。

(2) 材料科学の先達

材料科学は、20世紀後半にでてきた言葉である。18世紀の自然科学勃興期には、物質の性質探求も元素の発見も物理・化学反応も混ざり合っていた。混沌から知識が生まれ、学問体系に分化し発達してきた。

近代の材料科学をみても数多くのパイオニアが存在する。筆者の視点で材料科学の流れをまとめたものが図1である。



図1 材料科学の歴史年表(1)(2)。

\* 新日鐵住金株式会社技術総括部一貫最適化推進室； 席主幹(〒100-8071 東京都千代田区丸の内2-6-1) 19th Century Development of the Metallurgy and Faraday's Researches on Steel and Alloys No. 1; Kazuaki Tanaka (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Tokyo) Keywords: metallurgy, Michael Faraday, Sir Humphry Davy, Robert Hadfield, steel, alloy, wootz 2016年1月12日受理[doi:10.2320/materia.55.160]

年表の年代は1700年から太平洋戦争終戦までの250年間とした。分野の切り口を「材料科学の爆発」「元素の発見と解釈」「材料工学の奔流」に分けた。各時代を示すキーワードも合わせて示した。この時代は科学技術の発達が急速で、登場人物は膨大である。年表を眺めていると、あちらこちらに教科書の中の知り合いが名を連ねている。先輩から後輩、師から弟子、親から子への科学技術の流れの歴史が繰り返されている。人から人への科学、技術、思想のバトンリレーが起こっている。

### (3) 2組の材料科学の先達

今回2組の材料科学のパイオニアを取り上げる。1組目は、18世紀後半から19世紀前半の激動の歴史の中で、Metallurgyを作り上げてきた人々の縁の物語である。先駆的な金属学が英国や仏国を中心に発達する中、Humphry Davyの戦火の中の欧州大旅行、そしてMichael Faradayの“Steel and Alloys”の研究へと進む。Faradayが突如冶金学研究を打ち切り、電磁気学の大家になっていった経緯を、約百年後に、Robert Hadfieldが解き明かす。

2組目は、我が国の大学で初めてMetallurgyの講義をしたCurt Nettoの物語である。Nettoの講義は、「涅氏冶金学」として上冊と付図が発刊された。明治時代のMetallurgyと幻の下冊の内容を紹介する。また歴史に埋もれた日本金属学の恩人Nettoの離日後の逸話にも触れる。

彼らの業績はあまり世に知られていないが、彼らの先駆的な研究や教育は確実に材料科学の基礎になっている。

## 2. Michael Faradayの“Steel and Alloys”

Michael Faraday (1791-1867) (図2)は、電磁気の発見・発明で有名であるが、研究者としての最初の仕事は化学分析と合金の研究であった。この章ではFaradayと、Faradayを科学の世界に導いたDavy、埋もれていたFaradayの研究

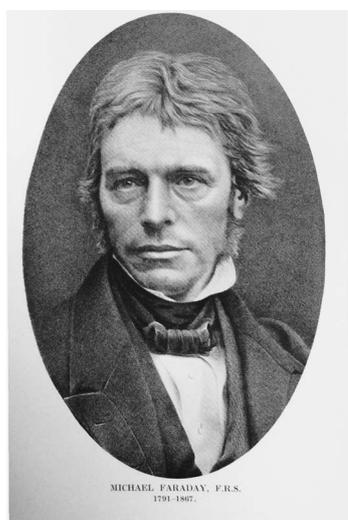


図2 Michael Faraday 肖像写真<sup>(3)</sup>。  
(文献(3)のP8より引用)

成果を1世紀ぶりに世に出したHadfieldの三人に着目して論を進める。

### (1) Metallurgy 研究者としての Faraday

Faradayの鋼と合金の研究期間は1819年～24年である。この間Faradayは4つの論文を出している<sup>(3)</sup>。

1819: “Separation of Manganese from Iron”

1819: “An Analysis of Wootz or Indian Steel”

1820: “Experiments on the Alloys of Steel made with a view to Its Improvement”(Stodartとの共著)

1822: “On the Alloys of Steel”(Stodartとの共著)

共著者のJames Stodart (1760-1823)は、企業家であり、英国王立協会の会員であり、若きFaradayの支援者でもあった。

### (2) 先駆的な金属学の発展

Faradayの研究に触れる前に、当時の金属学の状況を概観する。17世紀から18世紀にかけて、英国では冶金研究や実用化が急速に進んでいた。Robert Hadfield(1858-1940)は、Faradayの研究に先行するものとして、以下の研究や実験をあげている<sup>(3)</sup>。

**Dud Dudley(英国, 1599-1684):**

石炭を用いて初めて溶融鉄を製造。

**Simon Sturtevant(英国):**

著書「Metallica」で石炭を用いた精錬を紹介。

**Sir John Pettus(英国, 1613-1690):**

金属学的な研究の著者。

**Andrew Yarranton(英国, 1616-1684):**

錫めっき板の製造を導入。

**Benjamin Huntsman(英国, 1704-1776):**

るつぼ鑄鋼の製造を完成。

**Abraham Darby(英国, 1711-1763):**

高炉の精錬にコークスを使用。

**Henry Cort(英国, 1740-1800):**

技術者、パドル法と溝付きロールを導入。

**William Reynolds(英国, 1758-1803):**

鋼製造に酸化マンガンの使用の特許を取得。

**David Mushet(英国, 1772-1847):**

黒帯鉄鉱石(Black Band Ore)を発見。

**James Beaumont Neilson(スコットランド, 1792-1865):**

熱風高炉を発明。

Faradayが研究を始めた19世紀初頭の鉄源は、コークス高炉の溶鉄、るつぼ製鋼法、パドル法によって得られる鑄鉄、鍊鉄およびパドル鉄であった。製鋼法はまだ確立しておらず鋼(Steel)は希少だった。

### (3) Sir Humphry Davy<sup>(4)</sup>

Michael Faradayの登場に大いに影響を与えたHumphry

Davy は、1778年に英国のペンザンスで生まれた、1801年に王立研究所の化学教授に就任すると、当時仏国で開発されたばかりのボルタ電池を用いた熔融電解法を活用し、1807年にカリウムとナトリウム、1808年にはバナジウム、ストロンチウム、カルシウムの元素単離に成功し、1810年には塩素ガスの分解回収に成功した。Davy の名は、当時の紛争国である仏国にも鳴り響いていた。1804年に仏国皇帝に即位した Napoleon は大陸封鎖を行い、英国と戦争状態にあった。1807年にその敵国から、Davy は電気化学の功績を称えて科学技術功労賞を贈られた。Davy は1810年ナイトの称号を得、翌年には准男爵の叙され Sir Humphry Davy となった。1812年には教授職を辞し、それまでの研究成果をまとめた“Elements of Chemical Philosophy”を上梓している。まだ Science という概念がなく、Philosophy が使われている<sup>(5)</sup>。この年 Faraday と出会い、実験助手として採用する。

#### (4) Michael Faraday の生い立ち<sup>(4)</sup>

Michael Faraday は、1791年ロンドン郊外で金物屋の息子として生まれた。製本書店の年期奉公に若くして入り、製本する科学書籍の原稿を読みふけり、科学に興味を持った、後に当時を述懐している<sup>(3)</sup>。

奉公が終わった1811年に Davy の王立研究所市民講座を聴講し科学者を志す。学校教育を受けていない若者は Davy に面会を求めた。Faraday は、Davy が行った4つの市民講座の300ページ以上にも及ぶ講義録を自分で製本して贈った。図3に Faraday になったつもりで筆者が模写した講義録の表紙を載せた。喜んだ Davy は Faraday と面談し、王立研究所の Davy の助手として採用されることになった。助手が退職し、Davy 本人も化学実験で目を負傷したというタイミングも Faraday の助手採用に有利に働く。1813年3月のこと

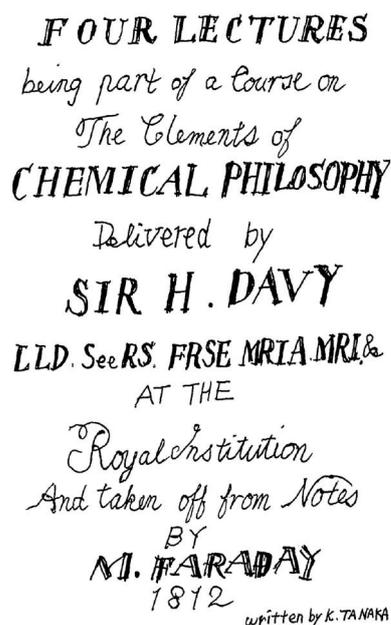


図3 Davy に贈った講義録の製本表紙(筆者模写)。

であった<sup>(3)</sup>。

1813年10月、Faraday は Davy 夫妻と一緒に欧州大陸旅行に出かけた。当時の欧州大陸は、戦争の真っ只中であった。最初の訪問地であった10月のパリは Napoleon がトラファルガの戦いで大敗して逃げ帰った直後で大混乱であった。Faraday による旅行日誌によると、パリには12月まで滞在し、この間 Davy は、パリの実験室を用いてヨウ素実験を行っている。Davy の化学実験を近くで見たことは大きな収穫であった<sup>(6)</sup>。

#### (5) Faraday の「Steel and Alloy」への興味

Faraday の金属研究への強い興味は、1819年から1824年までの6年間だったと自らの手紙で述べている。後に電磁気の発見でよく知られているファラデーが、鋼と合金に深い興味を持ったのは幾つか理由があった<sup>(3)</sup>。

Faraday は「私は金属労働者の息子で、金属製品の店や金属製品に関わることが好きだ」と手紙中で述べている。彼自身も自分は化学者だと考えていた。Faraday が、王立研究所での面談を取り付けた Davy の講義録の一編は金属を扱っていた。さらに Davy を化学教授に推した William Brande 教授が、Faraday の研究を見守り、勇気づけていた<sup>(3)</sup>。Brande が1819年に著した「Brande's Manual of Chemistry」の鋼の項(改訂版 p339)には「Stodart と Faraday が炭化鉄(a carburet of iron)の分析をしている。Wootz もしくはインド鋼が刃物生産に重要である」との記述がある。また「微量のアルミナとシリカ、熱処理が良い刃物鋼に影響している」と記されている<sup>(3)</sup>。

Faraday が合金研究に携わった直接理由は、Wootz、インド鋼への興味と将来性への洞察からであった<sup>(3)</sup>。

#### (6) Wootz もしくはインド鋼

Wootz 鋼で作った刃物は、硬くて刃こぼれせず、錆びず、軽くエッチングするとさざ波のようなダマスカス模様が浮き上がる。当時の西洋のどの鉄よりも Wootz 鋼は優れていた<sup>(7)</sup>。英国 Sheffield は刃物工業の町である。1819年 Faraday に接触してきたのが、Sheffield の刃物商 James Stodart であった。

Stodart は、インド Bombay の Dr. Helenus Scott が英国に送ってきた Wootz 鋼のサンプルを分析して優れた性質の謎を解明し、Sheffield で Wootz 鋼の模倣品を生産しようとしていた。持ち込んだ先が Davy の助手をしていた Faraday であった。以降、Stodart と Faraday は Wootz 鋼の分析と Sheffield での試作合金の実生産に夢中になる(表1)。

#### (7) Faraday の研究環境

当時の化学分析環境は、高分解光学顕微鏡もなければ、発光分析、硬さ試験、電磁氣的試験法もなかった。そうした環境で Faraday は合金鋼の化学分析を行い、小型の実験炉を用いて合金の試作を行っていた。

合金鋼の生みの親である Robert Hadfield は後に「合金鋼

表1 Stodard と Faraday の論文と活動<sup>(3)</sup>.

西暦	著者	報告書	背景
1795	ストダート	刃物商人がウーツ鋼を使う決意	ダマスカスの魅力
1804	ストダート	ダマスカス刀の模倣実験の記事	手探り試験
1805	ストダート	磨鋼や黄銅の保護用白金めっき	防錆めっき保護膜
1812	ファラディ	デービーの科学哲学の講義録清書	デービーの弟子希望
1816	ファラディ	トスカニー地方の苛性石灰の分析	ファラディ初仕事
1818	ファラディ	ストダートと協力開始	ダマスカス鋼提供
1819	ファラディ	鉄からマンガンの分離	
1819	ファラディ	ウーツあるいはインド鋼の分析	化学分析から探索
1820	ファラディ&ストダート	改善面から見た鋼の合金	合金添加鋼
1820	ファラディ	デラリブへの実験や論文抄録手紙送付	
1821	ファラディ	サラ・バーナードへ鋼に触れているラブレター送付	
1822	ファラディ&ストダート	鋼の合金について	貴金属、クロム添加
1822	ファラディ	木箱に合金鋼資料を入れる	論文作成の試料
1823	ストダート	スポンサー客死	ダマスカス鋼中断
1824	ファラディ	「合金鋼」にてクロム防錆報告	ここで冶金学終了

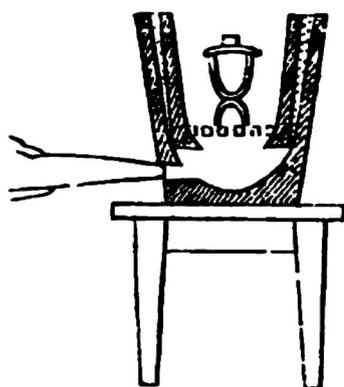


図4 溶解炉の模式図<sup>(8)</sup>.  
(文献(8)のP96より引用)

の誕生の地は1820年頃の王立研究所であった。一方 Sheffield は、Faraday の合金を用いた刃物の大量生産誕生の地であった」と述べている<sup>(3)</sup>。Faraday は、基礎研究には Brande 教授が、大量生産には Stodard という協力者がいた。Faraday は、貴金属も溶かす強力な火力を持つ炉を実験室に設置し貴金属と鉄鋼の溶解実験を始めた。Faraday は、1830年に学生向けに執筆した“Chemical Manipulation”の中で、高温を生み出す冶金炉形状を紹介している<sup>(8)</sup>(図4)。

### (8) Wootz 鋼への道

Wootz 鋼は固くて錆びないため刃物に適していると考えられていた。共同研究を始めた二人の着想は、鋼に貴金属を入れると硬くなるのではないかということであった。当時鋼に貴金属を入れると硬くなる知見があった。高温溶解を用いて、合金溶解実験が繰り広げられた。

Faraday が用いた合金鋼の素材の種類を表2に示す。貴金属7種類、普通金属6種類、非金属3種類、鉄源4種類の計20種類の素材を用いた実験を行っている<sup>(3)</sup>。

### (9) Faraday と Stodard の研究論文

Faraday と Stodard は、1820年の“Quarterly Journal Science, ix, 319, date 1820”で、「改良の観点から行なった鋼の合金実験」について報告している。この論文において、Faraday は純粋な科学的観点から、Stodard は刃物の実機試

作の観点から論じている。論文はこう始まっている。

「鉄や鋼と種々の金属との合金の一連の実験を提案する目的は二つある。一つ目は刃物に適した合金はどのようなものか、二つ目はその合金がよく似た環境で酸化しにくいことを確かめることである。その研究の結果新しい鏡の素材も得られた<sup>(3)</sup>」つまり硬い刃物鋼と耐食鋼の改良が主目的で、さらに鏡用物質を見つけることが期待されていたのである。

論文中の Wootz またはインド鋼の分析から、合金鋼の優れた性質やエッチングすると浮きだすダマスカス模様は、アルミナやシリカと鋼が組み合わされたものと結論付けている。またニッケルも酸化を防ぐ効果があると指摘している<sup>(3)</sup>。

1822年の二人の論文は、大規模実験の実務と、耐食性合金に関わるものであった。また合金の影響も、ニッケル、銀、ロジウム、イリジウム、オスミウム、白金、パラジウム、チタンおよびクロムなどの合金の優れた性質について詳しく取り上げている。

### (10) 実験の中止と実験資料

精力的に続いていた Faraday の実験は、1824年で突然途切れる。Wootz 鋼の提供者であり、Sheffield での大規模実験の仲介者であり、共同研究者であった Stodard が1823年に突然死去したことが原因だったと考えられている。Faraday は研究を中止し、論文に使った合金試料を木箱に詰めた。有名な実験記録である Faraday's Dials においても、1824年6月28日のニッケル合金の実験以降、合金鋼実験の記載がない。木箱は王立研究所から科学博物館に移され百年が過ぎた。表3に Faraday の発明発見の年表を示す。

### (11) Robert Hadfield の功績

1930年、後に王立研究所長になる Robert Hadfield が Faraday の直筆の“Steel and Alloys”のラベルが貼ってある木箱を開封し、当時の最新分析技術を駆使して試料の調査を行った(図5)。

鉄都 Sheffield 出身の Hadfield は、合金鋼の研究で名高い。1882年「高マンガン耐摩耗鋼」の発明を皮切りに、1889年「鉄シリコン合金」、1890年「アルミニウム鋼」、1892年「鉄

表2 Faraday が合金実験に用いた元素・鉄源。

<b>金属元素</b>
1.クロム、2.銅、3.金、4.イリジウム、5.鉄、6.ニッケル、7.オスミウム、8.パラジウム、9.白金、10.ロジウム、11.銀、12.錫、13.チタニウム
<b>非金属元素</b>
14.炭素、15.ケイ素、16.硫黄
<b>鉄系物質</b>
17.ウーツもしくはインド鋼、18.炭化鉄、19.アルミニウム鉄合金(1820年ファラディによって作られたウーツ鋼、またはダマスカス鋼の模倣品。デービーはアルミニウムを添加と発言)、20.隕鉄

表3 Faradayの発明発見年表<sup>(3)</sup>.

	ファラデー	特殊合金鋼
1791	ロンドン郊外で誕生	1797 クロム発見
1812	デービーの講座の聴講録を送付し採用	
1813	デービーのお供で大陸旅行に出発	
1816	初仕事「石灰石の分析」	
1820	ストダートとファラデー貴金属入り合金鋼は錆びないと報告	
1821	電磁気回転実験に成功	1821 ベルチェが鉄・高クロム合金の防錆効果報告
1822	鉄と合金の研究を発表	クロム合金の防錆効果報告
1824	王立協会会員に選抜される。「合金鋼」でクロム添加合金の防錆報告	
1831	電磁誘導発見。磁力線の概念発表	
1833	電気分解の法則を発見	
1845	光と磁場のファラデー効果発見	1854 電解クロムの防錆
1859	「化学と物理学の実験研究」出版	
1860	クリスマス講演「ろうそくの科学」	
1867	ハンプトン・コートで死去、75歳	
1931	木箱発見。ハドフィールド「ファラデー冶金研究」を出版	



図6 Faradayの木箱に入っていた試料<sup>(3)</sup>. (文献(3)のP5より引用)



図5 FaradayのWood Box(木箱)<sup>(3)</sup>. (文献(3)のP4より引用)

クロム合金」の論文を著している。Faraday協会の会長をしていたこともあるHadfieldは、大先輩が1世紀以上も前に合金鋼の研究を詳細に行っていたことに畏敬の念を込め、木箱中の試料の調査にあたったことと思われる。

### (12) Faradayの木箱の中身

木箱の中には、78個の実験試料が収められていた(図6)。Hadfieldは、サンプルに番号をつけ分類分けをしていた、試料は形態と合金種類で分類されている。試料形態は、Ingot(A), Bloom(B), Rough Billets & Forgings(C), Bars(D), Pieces(E), Flat Specimens(F), Stodart's Special Articles(G)の7種類に大別できた。合金種類は炭素鋼、二元系合金、三元系合金の3つに分類できる。炭素鋼には、銑鉄、炭素鋼、高S快削鋼が含まれる。二元系合金は、クロム、ニッケル、銅、金、銀、白金、ロジウム合金が含まれる。三元合金は、鉄-白金-銀、鉄-金-銀、鉄-金-ニッケル合金が含まれる。

合金鋼の元素の影響を本格的に調べて材料設計が始まったのは19世紀後半である。Faradayはそれより半世紀前に合金設計をしていた。後に詳細に分析された金、銀、白金、ロジウムなど貴金属合金鋼の貴金属成分の含有量を見ると、Wootz鋼、ダマスカス模様鋼製造への執念が感じられる<sup>(3)</sup>。

### (13) Faradayの金属実験

木箱に入っていた78個の試料は、1822年の論文に出てくる試料までであった。その後2年間の試料は含まれていない。どんな合金をFaradayは作っていたのであろうか。「Faraday's Diary」の中ででてくる合金鋼の記述を見てみる<sup>(9)</sup>。

#### 1824年2月10日：

溶解のために555グラムの鋼と16グラムのニッケルを炉に詰めて2月11日まで入れる。合金は溶けたが中断したため不完全である。もう一度溶かし直す必要がある、つまるところ操炉の失敗。

#### 1824年6月28日(日記上この日が金属実験の最後)：

Mr Christieのためにクルーシブル炉に1000グラムの鉄に60グラムの純ニッケルを詰めた。大気溶解炉は良好なれど、上部表面が凸状に盛り上がっているし、下面は多孔質になっている。全液体が冷却中に締め固まり、多分発生したガスがそんな形にさせたのだらうと思わざるを得ない

いずれも鉄-ニッケル合金の実験がうまくいかないとの記述である。こうした悪戦苦闘をしながら実験を繰り返していた。

### (14) MetallurgyへのFaradayの貢献

StodartとFaradayが夢見た錆びない鋼は、後のステンレス鋼の発想につながるものであった、しかし、Faradayの研究した1824年は時代が早過ぎた。分析機器もない、まともな鋼も作れない時代であった、Bessemer転炉(1856年発表)もまだ発明されていなかった。こうした時代に、鋼に貴金属を入れると錆びにくいという報告を1820年の論文で行っている。また、1797年に発見されたばかりのクロムを添加金属として使っている。後にクロムやニッケルを利用したステンレス鋼が次々と発明されていくが、Faradayの行った実験の価値は決して減じることはない。白金鋼やロジウム鋼は錆びないという報告、クロムも耐食性に効果がありそうとの報告は、後の研究者の道標になったに違いない。



# 強度・延性に優れた電析バルクナノ結晶材料を 実現可能にする成長モード制御

松井 功\*

## 1. 高強度と高延性を両立する電析バルクナノ結晶材料

近年、ますます深刻になる資源問題の解決や今後の社会発展を実現していくために、各種製品のエネルギー効率の向上が必要であり、これを可能にするための金属系部材におけるさらなる薄肉化、小型化が求められている。それゆえ、金属材料の強度、靱性、疲労特性などの向上を目的とした研究が盛んに行われている。これを実現する一つの方策が、金属材料における結晶粒の微細化である。1989年、Gleiterによってナノ結晶金属(100 nm以下の結晶粒で構成された多結晶金属材料)の特異な性質として、極めて高い強度と延性の向上の両立が予見された<sup>(1)</sup>。ナノ結晶金属への次世代型構造材料としての期待から、現在に至るまで、数多くのナノ結晶金属の作製とその機械的性質の評価が行われてきた<sup>(2)-(4)</sup>。過去に報告されたナノ結晶金属は、硬度試験や引張試験において従来の粗粒材料に比して高い強度を示す一方で、その延性は極めて乏しく、我々の期待を裏切るものであった<sup>(3)</sup>。典型的な例として、図1に電析ナノ結晶Ni-W合金の引張強度と引張伸びの関係を示す。過去に報告された電析ナノ結晶Ni-W合金<sup>(5)-(10)</sup>の引張伸びは、2%程度と乏しく、延性の付与ならびに向上が課題となっていた。ナノ結晶金属の低延性の要因として、Maは、試料形状の課題点として試料が非常に薄膜(<50 nm)であり欠陥や表面の凹凸に非常に敏感であることを挙げ、バルク材の必要性を示唆した<sup>(11)</sup>。また、Kochらは、作製方法の課題点として、焼結を用いるTwo-stepプロセスに起因した試料の低密度や欠陥の存在を挙げ、焼結を必要としないOne-stepプロセスを推奨

している<sup>(3)</sup>。

このような背景を受け、近年、著者らのグループでは、バルク材の作製が可能であり且つOne-stepプロセスである電析プロセスに着目し、電析バルクナノ結晶金属の作製およびその引張特性評価を行ってきた<sup>(12)-(16)</sup>。先述のNi-W合金電析は、一般的に電流効率が30%-40%程度と低く<sup>(17)</sup>、電析中に副反応として水素ガスが多量に発生する。これらの水素ガスの巻き込み、脱離が繰り返されることで、電析皮膜中に欠陥や高い内部応力が生じることが知られており、電流効率の改善が求められていた<sup>(18)</sup>。また、電流効率の向上により、バルク材の効率的な作製が期待できる。そこで、著者ら

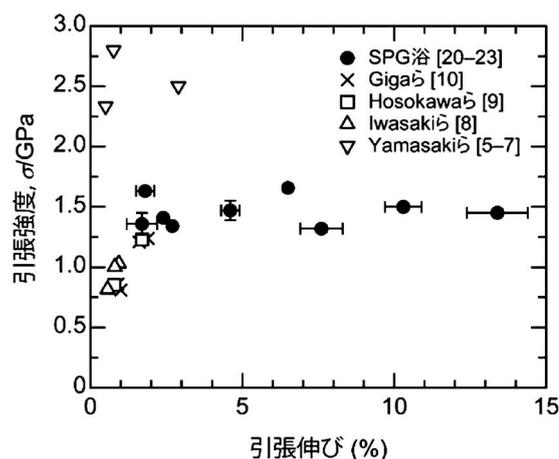


図1 過去に報告された電析ナノ結晶Ni-W合金<sup>(5)-(10)</sup>および開発した電析バルクナノ結晶Ni-W合金<sup>(20)-(23)</sup>の引張強度と引張伸びの関係。

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 構造材料研究部門; 研究員(〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98)  
Controlling the Growth Mode for Producing Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Metals and Alloys with Good Combination of Strength and Ductility; Isao Matsui (Structural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)  
Keywords: nanocrystalline metals, electrodeposition, Ni-W alloys, tensile properties, orientation index, growth mode  
2016年1月18日受理[doi:10.2320/materia.55.166]

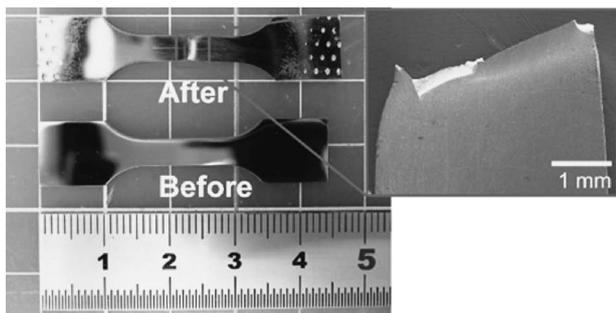


図2 高強度・高延性電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張試験片の外観写真<sup>(21)</sup>ならびに走査型電子顕微鏡像<sup>(27)</sup>.

は、まず、高電流効率を示す新規な Ni-W 合金電析浴の開発を行った。Ni-W 合金電析浴の低電流効率は、錯化剤として用いられるクエン酸に起因していることがすでに明らかにされているため<sup>(17)</sup>、クエン酸に代わる錯化剤を検討し<sup>(19)</sup>、さらに内部応力低減に効果のある添加剤の影響について調査を行った<sup>(20)</sup>。その結果、内部応力減少剤としてサッカリンナトリウム、錯化剤としてプロピオン酸とグルコン酸ナトリウムを用いた SPG 浴により90%程度の非常に高い電流効率を実現した<sup>(20)</sup>。また、SPG 浴から得られる電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金は、タングステン含有量1.0 at%程度を示すとともに20–30 nm 程度の結晶粒を有していた。さらに SPG 浴から作製された電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金は、引張強度 1.45 GPa、引張伸び13.4%という従来の電析ナノ結晶 Ni-W 合金の高強度に加えて高延性を発現した<sup>(21)</sup>。図2に高強度と高延性の両立した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張試験片の外観写真と走査型電子顕微鏡像を示す。図2から、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金が優れた塑性変形能を有していることが確認できる。著者らは電析バルクナノ結晶メタルの延性改善に向け、電析浴の電流効率改善という観点から研究を進めてきた。しかしながら、図1に示すように90%程度の高電流効率を示す SPG 浴から作製した電析 Ni-W 合金試料<sup>(20)-(23)</sup>において、すべての試料が優れた引張伸びを発現しておらず、電流効率改善と延性発現が一対一で対応していないことが示された。

## 2. 延性と成長モードの関係

先述したように電析浴の電流効率改善はバルクナノ結晶メタルの作製において重要であるが、延性発現の十分条件ではなかった。一方で、Ni-W 合金電析浴に対する添加剤の影響について検討を行った際の結果を比較すると、(111)面に配向した試料は引張試験において弾性領域内で破断し、(200)面に配向した試料は塑性変形能を示しており、延性に対して配向性が何らかの形で関与していることが示唆された<sup>(20)</sup>。そこで、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金における(111)、(200)、および(220)面の配向度  $N_{hkl}$  を以下の式(1)を用いて算出し延性との相関性を検討した。

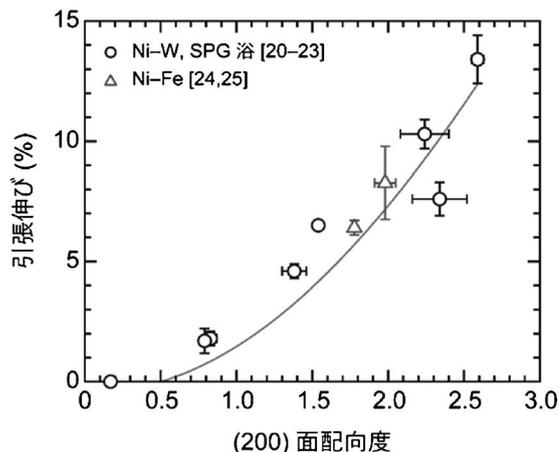


図3 過去に報告された電析バルクナノ結晶 Ni 合金<sup>(24)(25)</sup>および SPG 浴から作製した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金<sup>(20)-(23)</sup>の引張伸びと(200)面配向度の関係。

$$N_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} \bigg/ \frac{I'_{hkl}}{I'_{111} + I'_{200} + I'_{220}} \quad (1)$$

ここで、 $I_{hkl}$  は本研究で得られた電析 Ni-W 合金における回折ピーク強度であり、 $I'_{hkl}$  は ICDD のデータベースから得られる標準ニッケルにおける回折ピーク強度を示す。図3に電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張伸びと算出した(200)面配向度の関係を示す。電析合金における(200)面配向度の増加に伴い引張伸びが増加する傾向が確認できる。また、過去に報告された電析バルクナノ結晶 Ni-Fe 合金<sup>(24)(25)</sup>についても、同様の傾向が図3から確認することができる。この結果は、電析バルクナノ結晶メタルの延性を(200)面配向度にて整理可能であることを示している。

過去に Amblard らは電析被膜の配向性が、電析時における被膜の成長モードによって決定されることを報告している<sup>(26)</sup>。具体的には、(111)面配向、(200)面配向、および(220)面配向は、それぞれ inhibited lateral growth, free lateral growth, および inhibited out growth によって形成される。また、inhibited lateral growth, inhibited out growth において、水素ガス、水素イオンがそれぞれ電析反応を阻害するインヒビターとして振る舞うとされている。図4に各成長モードの模式図<sup>(27)</sup>を示す。inhibited out growth では、成長面に水素が吸着することで被膜の成長を阻害する。そのため、電析皮膜は水素原子を巻き込みながら成長するため、結果として水素含有量の多い試料となると考えられる。また、吸着水素の存在により皮膜の成長が不均一に行われると同時に、電流密度分布も不均一なものとなる。高電流密度部と低電流密度部が存在するため、溶質原子や不純物元素が局所的に存在しひずみをもたらす。その結果として、試料全体に大きな内部応力が生じマクロな欠陥が生じる。実際に、(220)面に配向した電析 Ni-W 合金試料は、0.44 at% と高い水素含有量を示すとともに表面に多数の亀裂が存在していた。続いて、inhibited lateral growth では、電析皮膜の成長を水素

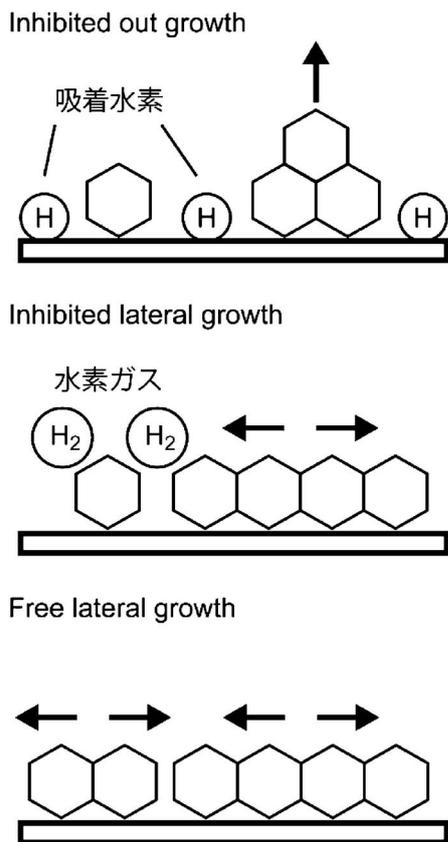


図4 電析時の成長モードの模式図<sup>(27)</sup>.

ガスが阻害する。そのため、電析皮膜は水素ガスを巻き込みながら成長する。同時に、水素ガスは電析皮膜から脱離していくため、水素ガスが存在していた場所にナノボイドが形成する。そのゆえ、inhibited lateral growth より得られる試料には多数のナノボイド・ナノクラックが存在しており、引張試験などにおいて、これらの微小な欠陥から亀裂が進展するため早期の破断が起きるものと考えられる。実際に、(111)面に配向した電析 Ni-W 合金試料は0.04 at%と(220)面に配向した試料に比べて低い水素含有量である一方で、引張伸びは2%程度と乏しい値であった。吸着水素や水素ガスなどのインヒビターが存在する成長モードに対して、free lateral growth においては、インヒビターが存在しないため、インヒビターに起因した欠陥を形成することなく皮膜が成長するものと考えられる。実際に、(200)面に配向した電析 Ni-W 合金試料の水素含有量は0.02 at%と他の試料に比べて低く、また、10%を超える引張伸びを有していた。以上の結果から、電析バルクナノ結晶金属の延性発現は、電析時の成長モードに強く影響を受けており、その成長が free lateral growth により行われることで欠陥フリーな高密度な電析試料が作製され高延性の発現がもたらされることが明らかとなった<sup>(27)</sup>。

### 3. 高延性を得るための基本指針

電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の延性と配向性の関係に

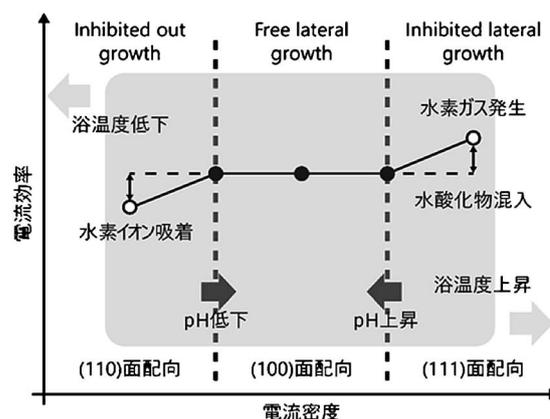


図5 高強度・高延性バルクナノ結晶金属創出のための電析条件設定ガイドライン<sup>(27)</sup>.

関する議論から、電析バルクナノ結晶金属の延性発現において電析時の成長モードの制御が必要であることが示された。そこで、著者のこれまでの電析実験の結果に基づいた電析条件と成長モード(配向性)の相関図を図5に示す。本相関図では、電析条件として電流密度、浴温度、pHを、電析後に得られるパラメーターとして電流効率および配向性(成長モード)を挙げている。

電流密度は、低・中・高の3つの領域に分類される。印加する電流密度が低い場合には、所望する電析反応が十分に行われず吸着水素によって電析反応が阻害される。また、この場合には若干の電流効率の低下が確認できる。また、電流密度が高い場合には、水素ガス発生( $2H_2O \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ )を引き起こし、水素ガスによる被膜の成長阻害ならびに水酸化物の生成および被膜への混入が起きる。これらの生成物の巻き込みによって若干の電流効率の増加が確認できる。このため、電流効率は、電流密度に対して階段状に増加するものと考えられる。このような増加傾向は、過去の報告<sup>(28)(29)</sup>においても確認できる。

電流密度を3つの領域に分類したが、これらの3つの領域はそれぞれ浴温度に大きく影響を受ける。浴温度の上昇した場合には、電流密度の領域はそれぞれ高電流密度側にシフトし、浴温度の減少は、低電流密度側へのシフトをもたらす。それゆえ、浴温度の上昇によりバルクナノ結晶金属作製の高速化が期待されるが、同時に、水溶液の蒸発が活発になり電析浴の維持が困難になる。さらに、活発な水溶液の蒸発により多量の水蒸気が発生することで、水素ガスによる電析反応の阻害と同様の環境が構築される危険性がある。

最後に、pHについて影響について考察を行う。pHを下げていくと溶液中の水素イオン濃度が増加する。これにより、水素イオンが多量に存在することで、水素イオンによる電析反応の阻害つまり inhibited out growth を誘発することとなる。一方で、pHを上げていくと溶液中の水酸化イオン濃度が増加する。これにより、水酸化物の形成が促進されることとなる。これにより、被膜中への水酸化物の混入が生じるとともに、inhibited lateral growth を助長することとなる。

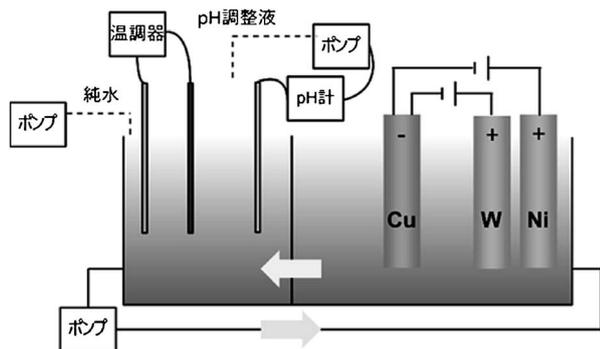


図6 電析装置の概略図。

#### 4. 電析装置と今後の課題

電析における各パラメーターの成長モードに対する影響について、定性的ではあるがまとめを行うとともに相関図(図5)を示した。電析実験は、ビーカー、マグネットスターラー、直流電源および試薬などを準備することで簡単に実験を開始することが可能である。一方で、高強度と高延性の両立に向けて、各研究グループにおいて独自の電析装置が開発されている<sup>(7)(30)(31)</sup>。また、著者が使用している電析システムは図6の概略図に示すとおりである。このように各研究グループにおいて異なる電析装置が用いられている。通常、電析時には基板近傍で所望する電析反応を過不足なく得るために金属イオンの供給を目的とした浴液の攪拌が行われている。浴液の流れ方や速度などは、浴槽の形状、用いるポンプ、および各種機器の配置などにより変化するものであり、各電析装置において“固有の攪拌”が存在しており、この攪拌を文献から再現することは困難な状態にある。それゆえ、文献を参考に電析実験を行った場合においても所望する結果が得られない場合が多々起きてしまう。そのため、現状においては、電析バルクナノ結晶メタルにおいて高強度と高延性を得るために、図5に示した相関図に基づきながら、実際の実験において浴槽内をライトで照らしながら基板近傍で気泡が吸着しているかどうかなど電析挙動を逐次確認しながら、各電析システムにおける電析条件の最適値の抽出を行う必要がある。さらなる電析バルクナノ結晶合金作製実験の再現性向上には各装置における“固有の攪拌”の定量化および相関図(図5)への組み込みが重要であると考え、現在、浴流の制御ならびに影響調査に取り組んでいる。

#### 5. おわりに

本稿では、電析を用いた高強度・高延性を有するバルクナノ結晶合金の作製について紹介を行った。電析時における成長モードの制御は、電析バルクナノ結晶合金が高延性を発現するために必須である。成長モードと配向性の関係が明らかにされている面心立方構造を有した系では、本稿で紹介した電析条件と成長モードの関係(図5)を参照することで、高延

性を得るための電析条件抽出の簡便化が期待できる。実際に、著者らのグループでは、Ni-W合金のみならず、高強度と高延性を両立した電析バルクナノ結晶Ni<sup>(13)</sup>、Fe-Ni合金<sup>(15)(16)</sup>の作製を可能にしている。さらに、非水溶液の有機溶媒浴から得られる電析Alへの塑性変形能の付与にも成功している<sup>(32)</sup>。今後は、本知見をベースに、高強度・高延性に加えて使用試薬の規制フリー化<sup>(23)</sup>、粒界脆化元素による延性低下の抑制、耐熱性の向上を重点的に推し進め、電析バルクナノ結晶合金の産業界進出への道を拓くことを目指していきたい。

本研究の遂行にあたり、大阪府立大学東健司教授、瀧川順庸准教授、上杉徳照講師には貴重なご指導およびご助言を頂いた。同時に、東研究室に在籍した学生および院生の協力は必要不可欠なものであった。トロント大学U. Erb教授には留学の機会を頂くとともに公私にわたりご助言を頂いた。また、著者の現所属である産業技術総合研究所構造材料研究部門の諸先輩方からもご助力を頂いた。本研究の一部は、JSPS基盤研究(C)(22560726)、同(25390031)、研究活動スタート支援(26886014)などの支援を受けて遂行した。末筆ながら本稿を執筆する機会を与えて下さった関係各位に深く御礼申し上げます。

#### 文 献

- (1) H. Gleiter: Prog. Mater. Sci., **33**(1989), 223-315.
- (2) M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: Prog. Mater. Sci., **51**(2006), 427-556.
- (3) C. C. Koch, K. M. Youssef, R. O. Scattergood and K. L. Murty: Adv. Eng. Mater., **7**(2005), 787-794.
- (4) M. Dao, L. Lu, R. Asaro, J. Dehossan and E. Ma: Acta Mater., **55**(2007), 4041-4065.
- (5) T. Yamasaki: Scr. Mater., **44**(2001), 1497-1502.
- (6) K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki: J. Jpn. Inst. Met., **75**(2011), 348-354.
- (7) S. Nakayama, H. Adachi and T. Yamasaki: J. Alloys Compd., **643**, Supplement 1(2015), S22-S26.
- (8) H. Iwasaki, K. Higashi and T. G. Nieh: Scr. Mater., **50**(2004), 395-399.
- (9) H. Hosokawa, H. Matsumoto, M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Mater. Sci., **41**(2006), 8372-8376.
- (10) A. Giga, Y. Kimoto, Y. Takigawa and K. Higashi: Scr. Mater., **55**(2006), 143-146.
- (11) E. Ma: Scr. Mater., **49**(2003), 663-668.
- (12) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., **52**(2011), 142-146.
- (13) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **65**(2011), 2351-2353.
- (14) I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A, **550**(2012), 363-366.
- (15) I. Matsui, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **116**(2014), 71-74.
- (16) I. Matsui, H. Mori, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A, **607**(2014), 505-510.
- (17) I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen and M. A. J. Somers: Electrochim. Acta, **51**(2005), 888-896.
- (18) I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen and M. A. J. Somers: Electrochim. Acta, **51**(2006), 6128-6134.
- (19) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Micro-



## 紹介

# 東北大学と浦項工科大学の 学生間研究・学術交流 プログラムにおける活動紹介

東北大学工学部材料科学総合学科；学部4年  
程 宏輝

東北大学工学部材料科学総合学科では、学生の国際活動の一環として、毎年韓国の浦項工科大学(POSTECH)との間で、学生間学術交流プログラムを開催しています。当プログラムは国際交流に積極的に参加する意欲のある学生であれば学年問わず参加できることが特徴となっており、低学年の学部生にとってもそれほど敷居の高くないプログラムとなっています。私は1年生でも参加でき、費用負担も少なく、何より実際に外国の学生との交流ができるという部分に魅力を感じ、このプログラムに参加することを決めました。本記事を通じて、私と同じように材料分野に携わる学生の皆様に、このプログラムを通して私自身が実際に得たもの、体験したことを共有させていただき、当プログラムの活動紹介のみならず、より多くの材料系の学生の皆様の国際参加を促す一助につながれば幸いです。

さて、このプログラムでは3泊4日程度の期間が設けられ、日程やすべてのイベントは学生が主体となって企画します。その中でも最も大事なイベントとなるのがプレゼンテーション交流会です。参加学生たちは半年ほど前からこのプレゼン本番に向けて準備を開始します(図1)。プレゼンテーションは班ごとにテーマを設けて行います。その際、1~3年生を混合させて班分けするため、プレゼンテーションを作る中で学科内での先輩、後輩のつながりが自然と生まれます。さらにそこに4年生が定期的に参加し、プレゼンテーションの手直しを加えながら仕上げていきます。些細なことですが、初めてのプレゼンテーションで、パワーポイントを使ったことがない下級生にとっては、ここで先輩からパワーポイントの使い方を教わるができるのも一つのよさです。

このプレゼンテーション交流会では、主に3つのテーマが設定されており、それぞれ研究・文化・ディスカッションというテーマに沿って行います。

研究班は東北大学で行われている研究に関連した英語論文を読み、その研究内容を発表します。その際、英語が母国語ではない学生が聴衆であることを考慮して、発表内容をわかりやすくイメージしてもらえようスライドの効果的な見せ方や発表の流れ、図や写真の配置などを工夫します。また、韓国側の発表を聞き、韓国では現在どのような研究が行われているかを知ることで、意外な視点からのアプローチに気づくこともあります。研究室に配属された4年生にとっては、自分達の研究と照らし合わせながら聞くと、より理解が深まります。

文化班は日本の文化を韓国の学生に紹介します。ここでは



図1 プレゼン発表の様子.

図2 POSCO 見学.

一つ一つの習慣や日本文化独自のルールについて丁寧に理由を示しながら説明するよう心掛けなければなりません。また、調査を進めるにつれて日本人でありながら知らなかった事実や伝統を再認識することもあり、自国への理解や愛着が思いがけず深まります。

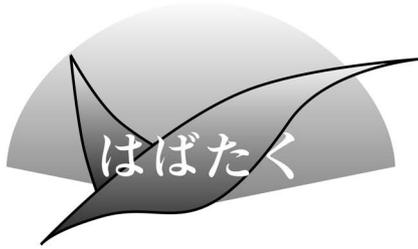
ディスカッションの時間では参加者全員がばらばらに国籍関係なく即席グループに分かれ、ディスカッション班が提示したトピックについて意見を言い合います。そのためディスカッション班は全員が何についてディスカッションするかを事前に準備します。例えば、今年は「携帯電話の使用は何歳から認めるべきか」という問いが設定され、そのトピックについて参加者が話し合いしやすいよう背景や関連する統計データなどの基礎知識を提示します。このテーマでは研究・文化の発表とは異なり、最終的にはグループごとにトピックに対する結論とその結論に至った理由を発表しなければなりません。全員の意見をすり合わせ、最終的な結論をまとめるために、英語で自らの立場を明確にし、意見を簡潔に表現することが必須となります。単なる英語力のみならず、筋道立てて発言する能力が重要となり、私が初めて参加したときは言いたいことが伝えられないもどかしさで苦しんだことを覚えています。ここでの挫折と屈辱のおかげで、「次は英語で自分の意図を過不足なく伝えられるようになりたい」と帰国後も英語学習に対するモチベーションを高く持つことができました。

他にもこのプログラムでは、POSCOの工場を見学させてもらったり(図2)、韓国の学生に混じって日常生活を送り、文化の類似点、相違点を肌で感じたりなど、実際にさまざまな体験をすることができました。

私はこのプログラムに参加したことで、さまざまな気づき・学び・成長を得ることができました。その中でも特に自分自身が成長したと思うのは、外国人に対して過剰に意識することがなくなり、自然に接することができるようになったことです。今までは、言葉の壁を意識しすぎるあまり、相手が外国人というだけで頭が真っ白になることもありました。今では純粹に相手と楽しくコミュニケーションをとることができるようになりました。このコミュニケーション力は、今後の自分の交流の幅を広げる土台になると思います。最後に、このような有意義で濃密なプログラムの開催に対して、経済面も含めて毎年援助して下さっている東北大学材料科学総合学科の先生方および関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

(2016年2月5日受理[doi:10.2320/materia.55.171])

(連絡先: 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)



## ソフトとハードの両面から

北海道大学大学院工学研究院量子理工学部門；  
博士研究員

長谷美宏幸

### 1. はじめに

私は北海道大学に入学し、同大学院へ進学、2015年に北海道大学大学院工学研究院の加美山隆准教授の指導のもとで博士(工学)の学位を取得した後、現在に至ります。所属の「量子理工学」という言葉が示すとおり、原子力や放射線といった分野が専門なのですが、幸運にも金属学会の会報にて執筆する機会を頂きましたので、私のこれまでの研究活動を振り返りつつ、研究内容のご紹介をさせて頂きたいと思えます。

### 2. これまでの研究

私の学生時代の研究テーマは、パルス中性子イメージングに関するものでした。パルス中性子イメージングとは、加速器を用いて発生したパルス状の中性子を物質に照射し、物質を透過する前後の中性子エネルギースペクトルの変化を解析することで、物質内部の結晶組織情報や核種情報、磁場情報などの物理量を取得する技術です。また、2次元の中性子画像検出器を用いることで、これらの物理量の空間的な分布を数 cm から 10 cm の視野、サブ mm から数 mm の位置分解能で一挙に非破壊で取得することが可能です。修士時代はパルス中性子イメージング用の小型加速器中性子源の減速材に関する研究を行っていました。減速材は中性子を実験に適したエネルギーまで減速させる機能を有するものです。私はパルス中性子イメージングに特化した減速材の開発を目指し、モンテカルロシミュレーション計算を利用して材料や形状の最適化計算を行っていました。この研究はパルス中性子イメージングの中では、いわば「ハードウェア」に関する研究と言えます。対して、発生した中性子を利用して物質内部の物理量を得るために実験を行い、さらには解析を行うことは大雑把に言えば「ソフトウェア」(もしくは「アプリケーション」)ではないかと思えます。この例に限らずハードウェアとソフトウェアは切っても切れない関係です。当時の私は減速材の研究を行う中で、パルス中性子イメージングの「ソフトウェア」を研究・開発することの必要性を認識し、博士課程進学時には新たな研究テーマに取り組む決意をしました。

博士課程において取り組んだ研究テーマは中性子共鳴吸収

分光法による核種情報イメージングに関するものです。中性子共鳴吸収分光法とはパルス中性子イメージングの一種で、熱外中性子と呼ばれる比較的高いエネルギー領域にある中性子と標的原子核が引き起こす共鳴現象を利用して、物質内部の核種情報を取得する技術です。共鳴とは特定のエネルギーの中性子が原子核に強く吸収される現象で、そのエネルギーは核種によって固有であり、つまり共鳴エネルギーを分析すれば同位体レベルで核種の同定が可能です。また、原子核の熱振動により中性子との相対的速度にゆらぎが生じることから、これを解析することで物質内部の温度を測定することも可能です。中性子による材料評価手法として中性子回折法や中性子小角散乱法が有名ですが、中性子共鳴吸収分光法はそれらとは異なる物理量が得られ、また透過中性子を測定することから2次元検出器によるイメージングが可能な、強力な材料評価ツールです。この中性子共鳴吸収分光法は北海道大学の有する電子線形加速器に設置された中性子源や大強度加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF において研究されていましたが、減速材から放出されるパルス中性子の時間分布の影響により、検出された中性子エネルギースペクトルが広がることで、定量的な解析が行えないという問題がありました。そのため私は、モンテカルロシミュレーションにより中性子の放出時間分布を再現してエネルギー依存の関数として表し、これをラインプロファイル解析に利用する手法を開発しました。J-PARC の MLF における実験データに対してこの手法を適用したところ、試料に含まれる核種の原子数密度を誤差数%以内で定量することに成功しました。この手法の開発には修士時代の「ハードウェア」研究の経験や知見が生かされており、ソフトとハードの両面を学ぶことの重要性を改めて気づかされました。

### 3. これからの研究

現在私は次世代原子炉燃料の健全性評価のための非破壊分析技術の開発に関するプロジェクトに従事しております。先にご紹介した中性子共鳴吸収分光法を利用して核燃料内の核物質の定量や温度を可視化する技術の高度化が主な研究テーマです。中性子は高い透過力や同位体識別能力など非破壊分析用のプローブとしての優れた特徴を有しているものの、X線など他のプローブと比べてビーム強度が弱いために高解像度イメージを得ることが難しいという問題があります。そのため、高精細の X 線 CT 撮像と中性子共鳴吸収分光法を組み合わせた新たな中性子・X線相補イメージング技術の開発が必要になります。日々新たに学ぶことの連続ですが、ソフトとハードの両方の視点から考えることを忘れず、研究に邁進して参りたいと思えます。

### 4. おわりに

最後になりますが、博士課程時代の指導教官としてご指導いただいた加美山隆先生をはじめ、研究でお世話になった大学・研究機関の皆様に対して、この場をお借りいたしまして深く感謝いたします。

(2016年1月28日受理)[doi:10.2320/materia.55.172]

(連絡先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

# 本 会 記 事

会 告	第80回定時社員総会開催案内	173
	第75回功績賞, 第56回谷川・ハリス賞, 第23回増本量賞, 第58回技術賞候補者推薦依頼	173
	第48回研究技術功労賞受賞候補者の推薦依頼	175
	2016年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	175
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	175
掲示板	新入会員	175 178
会誌・欧文誌4号目次	行事カレンダー	177 179
次号予告		178

事務局 渉外・国際関係: secgnl@jim.or.jp  
会員サービス全般: account@jim.or.jp  
会費・各種支払: 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込み: meeting@jim.or.jp  
講演大会: annualm@jim.or.jp  
総務・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  
あたりあ・広告: materia@jim.or.jp  
会誌・欧文誌: editjt@jim.or.jp

- ・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。

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/>

- ・会告原稿締切: 毎月1日、翌月号掲載です。
- ・掲示板は、ホームページにも掲載しております。

## 会 告 (ホームページもご参照下さい)

### 第80回定時社員総会開催案内

第80回定時社員総会を下記の通り開催いたします。  
社員総会の構成員は定款上の社員である「役員と代議員」となります。

日 時: 2016年4月25日(月) 13:00~13:30  
場 所: エッサム神田ホール1号館3F(大会議室)  
(東京都千代田区神田鍛冶町3-2-2)

#### 報告事項

1. 平成27年度事業報告および事業報告の附属明細書の件

#### 協議事項

- 第1号議案 平成27年度決算承認の件
- 第2号議案 平成28、29年度代議員および補欠代議員承認の件
- 第3号議案 平成28、29年度理事および補欠理事一括選任承認の件
- 第4号議案 平成28、29年度理事および補欠理事選任の件
- 第5号議案 平成28、29年度監事選任の件

問合せ (公社)日本金属学会  
☎ 022-223-3685 E-mail: gaffair@jim.or.jp

### 第75回功績賞, 第56回谷川・ハリス賞, 第23回増本量賞, 第58回技術賞, 候補者推薦依頼

功績賞, 谷川・ハリス賞, 増本量賞, 技術賞の各受賞候補者の推薦をお願いいたします。本会では多数の優秀な候補者を表彰し奨学に資したいという考えから、広く一般会員からの推薦(3名以上連名の正員)を求めています。下記要領により積極的にご推薦下さい。\*候補者本人による推薦書の提出は認めておりません。

#### 推薦を求める賞

功 績 賞(第75回) 谷川・ハリス賞(第56回)  
増 本 量 賞(第23回) 技 術 賞(第58回)

以上2017年3月開催の春期講演大会の折りに授賞予定

推薦締切 各賞共通 2016年6月30日(木)

候補者 各賞共通 個人を対象とします。

推薦資格 各賞共通 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員  
推薦時の必要書類と注意事項 各賞共通

- ・推薦に際しては、①推薦書、②業績の概要と推薦理由、③主要論文リストを添付書類として提出して下さい。
- ・推薦書に重大な不備が判明したときは、候補者から除外いたします。
- ・下記メール宛に「○○○○賞推薦」と明記し、送信下さい。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。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい)

申込・問合せ: 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

(公社)日本金属学会 各種賞係

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

#### ■第75回功績賞 推薦要領

推薦締切 2016年6月30日(木)

推薦者 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

推薦数 1名の推薦者が推薦出来る候補者数は、1部門につき1名です。

主 旨 金属・材料工学ならびに関連分野の進歩発達に寄与する有益な論文を発表したもので、しかも将来を約束されるような新進気鋭の研究者、技術者に授賞するものです。工業技

術部門を除いて、受賞対象者には年齢制限が設けられておりますので、この点特にお含みの上ご推薦願います。

**応募部門** 物性，組織，力学特性，材料化学，材料プロセッシング，工業材料，工業技術の7部門から選び，応募部門をご記入下さい。（部門別に選考いたします）

**候補者の対象** 「工業技術」部門を除いて受賞年度の**2017年5月31日時点で45歳以下の方**。

#### 提出書類

##### ①推薦書

- 所定の推薦書様式により，候補者の要件をチェックの上，ご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入し，大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 候補者略歴は10行以内で記載して下さい。

②業績の概要と推薦理由：1,000字程度のA4版1頁を提出して下さい。

③主要論文リスト：特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し，計15編以内を選び，論文題目，発表誌名，巻号頁，共著者を記載の上，A4版1～2頁で提出して下さい。

\*論文種の分別が無い場合は，審査に供しないので，ご注意ください。

(発表誌名，巻号年および共同研究の場合は共著者名を必ず記載して下さい。)

#### ■第56回谷川・ハリス賞 推薦要領

**推薦締切** 2016年6月30日(木)

**推薦者** 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

**推薦数** 1名の推薦者が推薦出来る候補者数は，1名です。

**主旨** 本賞は次の各項に該当する業績で高温における金属学の基礎的分野または工業技術分野の発展に貢献した方，対象となる業績は研究成果の頂点または集積のいずれでも可。

- 鉄鋼・非鉄金属の製錬
- 金属材料の熱処理に関連する研究
- 金属および非金属の耐熱材料に関する研究
- その他高温における金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

#### 提出書類

##### ①推薦書

- 所定の推薦書様式により，候補者の要件をチェックの上，ご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入し，大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 候補者略歴は10行以内で記載して下さい。
- 業績主題を明記して下さい。

②業績の概要と推薦理由：1,000字程度のA4版1頁を提出して下さい。

③主要論文リスト：特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し，計20編以内を選び，論文題目，発表誌名，巻号頁共著者を記載の上，A4版1～2頁で提出して下さい。

\*論文種の分別が無い場合は，審査に供しないので，ご注意ください。

(発表誌名，巻号年および共同研究の場合は共著者名を必ず記載して下さい。)

#### ■第23回増本量賞 推薦要領

**推薦締切** 2016年6月30日(木)

**推薦者** 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

**推薦数** 1名の推薦者が推薦出来る候補者数は，1名です。

**主旨** 「機能材料」分野で新KS鋼，センダスト，ハードバーム，アルフェル，超不変鋼，コエリンバー等幾多の卓越した新素材の発明発見ならびに貴重な研究業績を残された，増本量博士のご功績を永遠に記念し，我が国の金属学界ならびに産業界の進歩発展を熱望された，博士の意志に応えるため「増本量賞」を創設した。

**候補者の対象** 機能材料分野で卓越した新素材の発明発見ならびに貴重な研究業績を残され，同分野に関する学理または技術の進歩発展に貢献した方。

#### 提出書類

##### ①推薦書

- 所定の推薦書様式により，候補者の要件をチェックの上，ご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入し，大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 候補者略歴は10行以内で記載して下さい。
- 業績主題を明記して下さい。
- 機能材料分野で卓越した新素材の発明発見・貴重な研究業績の具体名を記載して下さい。

②業績の概要と推薦理由：1,000字程度のA4版1頁を提出して下さい。

③主要論文リスト：特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し，計20編以内を選び，論文題目，発表誌名，巻号頁共著者を記載の上，A4版1～2頁で提出して下さい。

\*論文種の分別が無い場合は，審査に供しないので，ご注意ください。

(発表誌名，巻号年および共同研究の場合は共著者名を必ず記載して下さい。)

#### ■第58回技術賞 推薦要領

**推薦締切** 2016年6月30日(木)

**推薦者** 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

**推薦数** 1名の推薦者が推薦出来る候補者数は，1名です。

**主旨** 工業技術の改良進歩などに大きな業績を残された方を選んで本賞を贈りその功労に報いんとするものであります。

**候補者の対象** 本賞は個人の業績を対象といたします。

#### 提出書類

##### ①推薦書

- 所定の推薦書様式により，候補者の要件をチェックの上，ご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入し，大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 業績主題を明記して下さい。
- 主な業歴は5～6行程度で記載して下さい。

②業績の概要と推薦理由：1,000字程度のA4版1頁を提出して下さい。

③対象業績に関連する論文リストおよび特許リストをA4版1～2頁で提出して下さい。

論文リストは，特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し，論文題目，発表誌名，巻号頁共著者を記載して下さい。

\*論文種の分別が無い場合は，審査に供しないので，ご注意ください。

(論文題目，発表誌名，巻号年および共同研究の場合は共著者名を必ず記載して下さい。)

## 第48回研究技術功労賞受賞候補者の推薦依頼

代議員の推薦締切日：2016年6月30日(木)

支部長の推薦締切日：2016年7月15日(金)

推薦者：本会社員(代議員)または支部長

### 主旨

学校、研究所または工場など現場において、多年にわたり卓越した技術により金属の試験および研究上欠くことが出来ない装置の制作、試料調整、測定および分析などを通じて他の方々の研究成果に大いに貢献したいいわゆる「かげの功労者」を選んで本賞を贈り、その功労に報いんとするものである。

### 候補者の対象

- 通算30年以上実務に従事した方。
- 受賞時期(2017年春期講演大会)において50歳以上の方。
- 研究遂行上「かげの功労者」として多年にわたり功績著しい方。「かげの功労者」とは、金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作、試料の調整、測定および分析などを通じて研究者の研究成果に大いに貢献した方。
- 企業体において経営者およびそれに準じない人。
- 管理職(民間企業および行政職の公務員では「課長」以上)でない人が望ましいが、管理職の場合には事情説明書を添付する。

### 提出書類

①推薦書：候補者の要件をチェックの上、ご推薦願います。

②推薦理由ならびに実務における功労：

A4版1頁(700字～1,000字程度)にまとめ、別紙として下さい。

### 送付方法

- E-mailの場合：gaffair@jim.or.jp宛てに「研究技術功労賞候補者推薦」と明記の上、Word添付書類で送信して下さい。

## 2016年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

### 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
- 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：講演大会参加費免除

### 推薦用紙

所定様式(ホームページからダウンロードして下さい。)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、書類を添付の上送信して下さい。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 2016年5月31日(火)

推薦書提出先 日本金属学会 国際学術交流委員会宛

E-mail: gaffair@jim.or.jp

問合せ先 ☎ 022-223-3685

詳細 までりあ55巻3号120頁

ホームページ：講演大会→2016年秋期講演大会のご案内

## 日本金属学会主催国際会議企画提案募集

提案締切日 2016年5月31日(火)

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、(7)準備委員会委員(氏名・所属・役職)、(8)提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

問合せ先 (公社)日本金属学会 国際会議募集係

E-mail: gaffair@jim.or.jp

☎ 022-223-3685

詳細 までりあ55巻3号121頁

ホームページ：行事の案内→国際会議

## 掲 示 板

### 〈掲載要項〉

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

•「までりあ」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

〈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して下さい)

•原稿送信先：☎ 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

無料掲載：募集人員、締切日、問合せのみ掲載。

## ◇豊田工業大学工学部 教育職員 公募◇

募集人員 助教(任期5年：再任なし) 1名

所 属 工学部先端工学基礎学科

専門分野 材料プロセス分野(例えば、金属物性・材料、構造・機能材料、材料加工・組織制御工学等)

応募資格 上記分野の研究において、優れた研究業績と研究能力を有し、研究成果が期待できる方。さらに理工系の博士の学位を有し、材料プロセス研究室において研究を推進し、同研究室の学生指導を行うに十分な能力を有する方。教育面においては、上記分野に関連する実験・実習科目が担当できる方。

職 位 助教(任期5年：再任なし)。

着任時期：2016年10月1日 あるいは、できるだけ早い時期。

- 提出書類
- (1) 履歴書
  - (2) 研究業績リスト
  - (3) 主要論文3編程度の別刷(コピー可)
  - (4) これまでの研究の要約および着任後の研究・教育についての抱負(それぞれA4用紙1～2枚程度)
  - (5) 推薦者2名の氏名、所属、連絡先
  - (6) 本学指定の応募シート(下記の本学ホームページの該当分野募集要項よりダウンロードして下さい。)

応募締切 2016年6月15日(水)(当日消印有効)

問合せ先 材料プロセス研究室助教選考委員会委員長 大石泰丈

☎ 052-809-1860 E-mail: y-ohishi1@toyota-ti.ac.jp

書類送付先 豊田工業大学 総務部 平戸 隆

〒468-8511 名古屋市長久方2-12-1

☎ 052-809-1712

\*郵送は「簡易書留」とし、封筒に「材料プロセス研究室助教応募書類在中」と朱書きして下さい。

公募書類は原則として返却いたしません。

その他 本学指定の応募シート(提出書類の(6))については、次のwebsiteから入手して下さい。

http://www.toyota-ti.ac.jp/bosyu/index.html

◇レアメタル研究会◇

■主 催 レアメタル研究会

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)  
 共 催 東京大学マテリアル工学セミナー  
 協 賛 (一社)軽金属学会, (一社)資源・素材学会,  
 (一社)新金属協会, (公社)日本化学会,  
 (公社)日本金属学会, (一社)日本チタン協会,  
 (一社)日本鉄鋼協会 (五十音順)

■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(〒153-8505 目黒区駒場4-6-1)  
 (最寄り駅: 駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)

■参加登録・お問い合わせ

岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮寄智子  
 (okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

〈平成28年度 レアメタル研究会の予定〉(開催予定)

- 第71回 2016年7月15日(金)(平成28年度 第1回)
- 第72回 2016年9月16日(金)(平成28年度 第2回)
- 第73回 2016年11月25日(金)(平成28年度 第3回)
- 第74回 2017年1月6日(金)(平成28年度 第4回)  
 ★貴金属シンポジウム(第3回)+新年会★(合同開催)
- 第75回 2017年3月10日(金)(平成28年度 最終回)

■第71回 2016年7月15日(金)14:00~ An棟2F コンベンションホール

テーマ: レアメタル情勢, ニッケル

時 間: 午後2:00~

講 演:

- 世界の禁制レアメタルの開発(仮)(60分)

~キューバのニッケルコバルト, イランのモリブデンやセレン, テルル, ルワンダの3Tなど~

アドバンスマテリアルジャパン株式会社 代表取締役社長 中村繁夫 講師

- レアメタルに関する最近の話題(仮)(45分)  
 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師
  - ニッケル製錬の最近の話題と今後の展望(仮)(60分)  
 住友金属鉱山株式会社 金属事業本部 統括技師長 岩本富美雄 講師
- 午後6:00~ 研究交流会・意見交換会 (An棟2F ホワイエ)

■第72回 2016年9月16日(金)14:00~ An棟2F コンベンションホール

テーマ: レアメタル情勢, 他

時 間: 午後2:00~

講 演:

- クリティカルメタル2016(仮)(60分)  
 一般社団法人日本メタル経済研究所 理事長 川口幸男 講師
  - 今, クリティカルなレアメタルは何か?(仮)(45分)  
 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師
  - 講演未定(仮)(60分)  
 講師依頼中
- 午後6:00~ 研究交流会・意見交換会 (An棟2F ホワイエ)

\*レアメタル研究会ホームページ\*

[http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40\\_j.html](http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html)

★備考: 関連研究会

〈米国版レアメタル研究会(RMW)のご案内〉

■RMW12 Workshop on Reactive Metal Processing (Reactive Metal Workshop) March 3 (Fri)-4 (Sat), 2017, Cambridge, MIT

\*Reactive Metal WorkshopのHP\*

<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/>

JIM's New

~ 刊行物ご購入の注文がホームページ上で出来るようになりました。~

この度, 本会発行の刊行物ご購入の注文が, ホームページ上で出来るようになりました. 是非ご利用下さい. 教科書にご利用される場合などで, 30冊以上のご注文をご希望される方には, 特価扱いがございますので, その場合は, 事務局までお知らせ下さい.

問合せ先 公益社団法人日本金属学会 刊行物係

電話 022-223-3685 Fax 022-223-6312 E-mail: ordering@jim.or.jp

1011 在庫あり  
第1巻 金属物理化学



会員: 972 +税  
非会員: 1,456 +税  
送料: 360

詳細はこちら

注文数

1012 在庫あり  
第2巻 鉄鋼製錬



会員: 1,800 +税  
非会員: 2,400 +税  
送料: 360

詳細はこちら

注文数

1013 在庫あり  
第3巻 金属製錬工学



会員: 1,000 +税  
非会員: 1,500 +税  
送料: 360

詳細はこちら

注文数

1014 在庫あり  
第4巻 材料電子化学



会員: 2,000 +税  
非会員: 2,500 +税  
送料: 360

詳細はこちら

注文数

## 日本金属学会誌掲載論文

Vol. 80, No. 4 (2016)

プラズマ窒化およびFPB処理から構成される複合表面処理によるステンレス鋼のフレッティング疲労強度の改善  
大森俊博 森田辰郎 岡田光平 前田英昭

水素センサーおよび酸素センサーを用いた酸素を含む水蒸気雰囲気中でのジルカロイの水蒸気酸化挙動の検討  
福本倫久 園部 博 原 基 金児絃征

無加圧浸透法によるアルミ被覆カーボンナノファイバー強化アルミ基複合材料の作製  
増田千利 川口洸典 吉岡正樹 小川文彦 藤井英俊

臭化銅および臭化カリウム含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属およびレアメタルの回収システムに関する基礎研究  
梅原佳那 松野泰也

ガス窒化処理したクロム含有低合金鋼の拡散層硬さに及ぼす窒化温度と合金成分の影響  
平岡 泰 渡邊陽一 梅澤 修

ガス窒化処理したクロム含有低合金鋼における拡散層硬さ分布予測の実用モデル  
平岡 泰 渡邊陽一 梅澤 修

ショートドロップチューブプロセスを用いたNd-Fe系非平衡相の形成能と高保磁力発現に対するCu添加効果  
河村弘樹 永山勝久

準結晶微粒子生成に対するドロップチューブプロセスの効果  
竹田雄哉 河村忠晴 永山勝久

スパッタリングガスイオンが薄膜特性に及ぼす影響  
宮田隼平 豊田椋一 橋本真希 飯島貴朗 利根川 昭 松村義人

電気化学インピーダンス法を応用した機能性被覆のin-situ評価  
鈴木成実 佐々木亮祐 松村義人 近藤正聡

二硫化タンゲステン焼成膜の真空高温摩擦特性評価  
高橋綾香 橋本敬三

## Materials Transactions 掲載論文

Vol. 57, No. 4 (2016)

### —Regular Articles—

#### Materials Physics

*Ab-Initio* Study of Electronic Structure of Martensitic Twin Boundary in Ni<sub>2</sub>MnGa Alloy  
Z.M. Zhao, J.F. Wan and J.N. Wang

#### Microstructure of Materials

Lattice Statistics and Dynamics within Cluster Variation Method  
Yasunori Yamada and Tetsuo Mohri

Formation of Nano-Microstructured Aluminum Alloy Film Using Thermal Spray Gun with Ultra Rapid Cooling  
Yoshio Shin, Yasuhiro Ohmori, Toshiharu Morimoto, Takashi Kumai and Akira Yanagida

## A Comparative Study on the Effect of Electrode on Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds of 2205 Austeno-Ferritic and 316L Austenitic Stainless Steel

Jagesvar Verma, Ravindra Vasantryo Taiwade, Rajesh Kisni Khatirkar and Anil Kumar

#### Mechanics of Materials

Limit Load Analysis of Pressure Structures Containing Pitting Defects Subjected to High Temperature Creep  
Ning Wang and Hong-qi Liu

Log Angles: Characteristic Angles of Crystal Orientation Given by the Logarithm of Rotation Matrix  
Kunio Hayashi, Motoki Osada, Yuki Kurosu, Yoji Miyajima and Susumu Onaka

Adhesive Force Improvement of Lamination with 18-8 Stainless Steel and CFRP Separately Irradiated by Electron Beam Prior to Assembly and Hot-Pressing  
Akiko Minegishi, Masae Kanda, Michael C. Faudree, Itaru Jimbo and Yoshitake Nishi

#### Materials Chemistry

Formation of Nano-Structured Oxide Layers Formed on Ti-Fe Alloys by Anodization  
Min-Su Kim, Hiroaki Tsuchiya, Toshiaki Erami and Shinji Fujimoto

#### Materials Processing

Experimental and Numerical Analyses on the Deposition Behavior of Spherical Aluminum Particles in the Cold-Spray-Emulated High-Velocity Impact Process  
Kiyohiro Ito, Yuji Ichikawa and Kazuhiro Ogawa

Real Hydrostatic Pressure in High-Pressure Torsion Measured by Bismuth Phase Transformations and FEM Simulations  
Kaveh Edalati, Dong Jun Lee, Takashi Nagaoka, Makoto Arita, Hyoung Seop Kim, Zenji Horita and Reinhard Pippan

Characteration of Laser Cladded Fe-Mn-Cr Alloy Coatings Modified by Plasma Nitriding  
Sheng Dai, Dun-wen Zuo, Chun Fang, Liu Zhu, Hu Cheng, Yu-xin Gao and Wei-wei Li

System and Experiment on Fast Testing Vermicular Graphite Percent in Cast Iron Based on Ultrasonic Longitudinal Wave  
Dequan Shi, Kaijiao Kang, Guili Gao and Shen Miao

#### Engineering Materials and Their Applications

Fabrication and All Solid-State Battery Performance of TiS<sub>2</sub>/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> Composite Electrodes  
Wen Jing Li, Masaaki Hirayama, Kota Suzuki and Ryoji Kanno

### —Express Regular Article—

Application and Compositional Optimization of Zn Alloys for High Temperature Solders  
Zhefeng Xu, Yong Bum Choi, Takuya Niimi, Meiqi Yu, Satoshi Motozuka, Kazuhiro Matsugi and Ken-ichiro Suetsugu

まてりあ 第55巻 第5号 予告

〔紹介〕 2016年春受賞者紹介, 2016年度新役員紹介  
〔学会賞受賞記念講演〕  
水素の有効機能と超高压法による新規水素化物・  
新規金属間化合物の合成……………岡田益男  
〔本多記念講演〕  
ステンレス鋼の不動態と局部腐食研究の進歩  
……………原 信義

〔材料科学のバイオニアたち〕  
材料科学の先達—その2 Curt Netto と  
日本 Metallurgy 事始め……………田中和明  
〔新進気鋭〕 半導体点欠陥の第一原理計算……………熊谷 悠  
—他—

編集の都合により変更になる場合がございます。



(2016年1月22日～2016年2月23日)

正 員

赤井 淳 嗣 株式会社 豊田中央研究所	佐藤 隆文 東北大学	古川 森也 東京工業大学
安藤 大 輔 株式会社 東芝	鈴木 一 行 国立研究開発法人 産業技術総合研究所	吉田 将 喜 アサヒプロテック株式会社
井本 健 夫 株式会社 新日鐵住金	服部 悟 京都府中小企業技術センター	
柏谷 裕 美 産業技術総合研究所	瀧上 輝 顕 国立大学法人 名古屋工業大学	

学 生 員

梅田 雪 磨 信州大学	前田 幸 大 東北大学	吉原 崇 裕 弘前大学
下山 裕 太 大阪大学	松本 拓 也 長岡技術科学大学	

外国学生会員

Abd Rahim Toibah 豊橋技術科学大学	HUANG Yen-Jui 京都大学
ZHAO Yufan 東北大学	彭 力 北海道大学



◎2016年春期講演大会概要集 DVD の販売について◎

2016年春期講演大会の概要集 DVD を販売しております。

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「2016年春期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」, ②申込者氏名, ③会員資格の有無(会員番号併記),
- ④注文数, ⑤送付先住所

確認後, 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

申込先 (公社)日本金属学会 E-mail: ordering@jim.or.jp FAX 022-223-6312

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
<b>4月</b>				
21	日本金属学会東北支部平成28年度第1回支部会議(総会)(東北大)(3号123頁)	東北支部	<b>TEL/FAX 022-795-7323 kamakura@material.tohoku.ac.jp</b>	<b>4.8</b>
<b>5月</b>				
11~13	第5回 最先端の顕微鏡と理論計算に関する国際シンポジウム(AMTC-5)(愛知)	ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所	TEL 052-871-3500 k-yamamoto@jfcc.or.jp http://www.amtc5.com/	
12	第69回技術セミナー~水素社会に向けた水素自動車, 水素燃料電池, 水素ステーションの現状~(東京)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp http://www.jcorr.or.jp/sonota/69gijutsu.html	定員 70名
16~17	第4回岩崎コンファレンス「医工学とビッグデータが拓く医療の未来」(東京)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com http://www.magnetics.jp/	定員 100名
17	腐食防食部門委員会第310回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp	
20	平成28年度 日本金属学会関東支部 講演見学会(東京)(3号123頁)	関東支部	<b>jim-kanto@mtl.titech.ac.jp</b>	<b>5.13</b>
20~22	平成28年度塑性加工春季講演会(京都工芸繊維大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
21	第65回塑性加工技術フォーラム「心をつかむプロダクトデザインー伝統工芸品から工業製品までー」(京都工芸繊維大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 60名
23~25	トライボロジー会議2016春(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 jast@tribology.jp http://www.tribology.jp/	
27~29	軽金属学会第130回春期大会(阪大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	予約申込 4.21
31~6.2	第21回計算工学講演会(新潟)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org http://www.jcses.org/koenkai/21/	
<b>6月</b>				
3	第98回シンポジウム「マグネシウム材料の新展開」~マグネシウム合金の研究開発の現状と将来展望 女性研究者・技術者の活躍~(東京)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 100名
5~10	Rare Earths 2016 in Sapporo, JAPAN(札幌)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/RE2016.top.html	
10	第225回西山記念技術講座「社会インフラにおける鋼構造・鉄鋼材料の歴史・現状・将来展望」(大阪)	日本鉄鋼協会・橿岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/muaqnpzeh	
16~17	第21回動力・エネルギー技術シンポジウム(横浜)	日本機械学会	TEL 03-5360-3505 sakurai@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/pes/Event/symposium.html	
17	第226回西山記念技術講座「社会インフラにおける鋼構造・鉄鋼材料の歴史・現状・将来展望」(東京)	日本鉄鋼協会・橿岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/muaqnpzeh	
29	第22回課題研究成果発表会(大阪)	軽金属奨学会・上田	FAX 06-6271-9655 lm-foundation@nifty.com	
30~7.1	第145回塑性加工工学講座「板材成形の基礎と応用~基礎編~」(日大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
<b>7月</b>				
4	日本真空学会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2016「生分解性高分子の基礎と応用ー近未来のすがたー」(京大)	日本真空学会関西支部・日本表面科学会関西支部・高橋(関西学院大)	TEL 079-565-9722 z96019@kwansei.ac.jp http://www.vacuum-jp.org/	7.3
5~7	第61回表面科学基礎講座(阪大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sssj.org http://www.sssj.org	6.29
6~8	第35回電子材料シンポジウム(EMS-35)(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 http://ems.jpn.org/	
6~8	第53回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujutsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/	
7~8	第26回電子顕微鏡大学(東大)	日本顕微鏡学会	jsm-denken@bunken.co.jp	6.20
10~15	第5回溶融塩中のチタン製錬国際円卓会議(北大)	第5回溶融塩中のチタン製錬国際円卓会議実行委員会・山瀬	TEL 011-706-6339 yamase@eng.hokudai.ac.jp http://www.eng.hokudai.ac.jp/TiRT2016/index.html	
15	第71回 レアメタル研究会(東大生産技研)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
29	第44回 薄膜・表面物理セミナー(2016)最先端バイオイメージング技術の基礎と応用~(早稲田大)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会	TEL 03-5802-0863 oda@jsap.or.jp http://www.jsap.or.jp/	定員 100名

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
<b>8月</b>				
1～5	第9回環太平洋先端材料とプロセス国際会議 (PRICM9) (京都)	日本金属学会・梶原	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 pricm_9@nta.co.jp http://web.apollon.nta.co.jp/PRICM9/	Abstract 1.5
7～12	第18回結晶成長国際会議 (ICCGE-18) (名古屋)	日本学術会議他	TEL 070-5268-6664 secretariat@iccgel18.jp http://www.iccgel18.jp/	
26	2016年度茨城講演会 (茨城大学)	日本機械学会関東支部伊藤 (茨城大)	TEL 0294-38-5042 ibakouen@ml.ibaraki.ac.jp	
<b>9月</b>				
1～3	日本実験力学会2016年度年次講演会 (近畿大)	日本実験力学会・澤井 (近畿大)	TEL 0736-77-3888 sawai@mech.kindai.ac.jp http://www.jsem.jp/	
5～7	平成28年度工学教育研究講演会 (大阪大)	日本工学教育協会・川上	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/taikai/kenkyu/	5.9
5～9	第5回 ICFSMA'16 国際会議 (強磁性形状記憶材料に関する国際会議) (仙台)	第5回 ICFSMA'16 国際会議組織委員会・大森 (東北大)	TEL 022-795-7323 icfsma@material.tohoku.ac.jp http://www.material.tohoku.ac.jp/~icfsma/	事前予約 6.30
16	第72回 レアメタル研究会 (東大生産技研)	レアメタル研究会・宮崎 (東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
21～23	日本金属学会秋期講演大会 (大阪大学豊中キャンパス)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
<b>10月</b>				
11～12	第27回初心者のための疲労設計講習会 (京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp http://www.jsms.jp	定員 40名
26～28	第52回 X線分析討論会 (筑波大東京キャンパス)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会・桜井 (NIMS)	FAX 029-859-2801 sakurai@yuhgiri.nims.go.jp	
<b>11月</b>				
1～4	The 11th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (11th ISEM '16-Ho Chi Minh) (Vietnam)	日本実験力学会・小林 (新潟大)	nmtam@hcmut.edu.vn TEL +84-8-38-647-256 ext. 5590 http://www.jsem.jp/	
7～10	第31回高速度イメージングとフォトリソグラフィに関する国際会議 (大阪)	第31回高速度イメージングとフォトリソグラフィに関する国際会議組織委員会	TEL 06-6879-8750 arikawa-y@ile.osaka-u.ac.jp	
11～12	第33回疲労シンポジウム第1回生体・医療シンポジウム (赤穂)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp	
25	第73回 レアメタル研究会 (東大生産技研)	レアメタル研究会・宮崎 (東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
<b>12月</b>				
7	エコデザイン・プロダクト&サービスシンポジウム (EcoDePS) 2016 (東京理科大)	エコデザイン学会連合・宇野	secretariat@ecodenet.com FAX 03-5840-8142	
<b>2017年1月</b>				
6	第74回 レアメタル研究会 (東大生産技研)	レアメタル研究会・宮崎 (東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
<b>2017年3月</b>				
10	第75回 レアメタル研究会 (東大生産技研) (最終回)	レアメタル研究会・宮崎 (東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
<b>2017年9月</b>				
6～8	日本金属学会秋期講演大会 (北海道大学)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	

まてりあ 第55巻 第4号 (2016) 定価 (本体1,700円+税) ¥120円

年間機関購読料金52,400円 (税・送料込)

発行所 公益社団法人日本金属学会

発行日 2016年4月1日

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

発行人 山村英明

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 丸善雄松堂株式会社

郵便振替口座 02210-2-5592

〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18

# 日本金属学会誌投稿の手引き

日本金属学会誌への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

- (1) 和文であり、未掲載および他のジャーナルに投稿中でないことかつオリジナリティがあること(日本金属学会誌審査及び査読規程に定める範囲において、重複を認める場合がある)。
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 投稿規程に合致するものであること。
- (4) 別に定める執筆要領に準拠して作成された原稿であること。
- (5) 論文の著作権を本会に帰属することに同意すること。
- (6) 掲載が決定した場合は、この規程に定める投稿・掲載料を支払うこと。
- (7) 研究不正行為および研究不適切行為をしないことならびに研究不正行為をした場合は本会の定めるところにより処分を、研究不適切行為をした場合は本会の定めるところにより措置を受けることに同意すること。
- (8) 投稿原稿を作成する基となった生データ、実験・観察・研究ノート、実験試料・試薬等の研究成果の事後の検証を可能とするものを論文掲載後5年間保存することに同意すること。

## 1. 日本金属学会誌に投稿可能な論文

### (1) 学術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の理論、実験並びに技術などに関する学術上の成果を報告し、考察した原著論文で、科学・技術的に質の高い、新規な興味ある内容(結果、理論、手法等)が十分含まれている論文。

ただし、Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

### (2) レビュー(15頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況および今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

### (3) オーバービュー(15頁以内)

単なる一般的なreviewではなく、執筆者独自の考えに立ってreviewし、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

### (4) 技術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の実験技術、製造技術、設備技術、利用技術など、技術上の成果、基準、標準化、データベースなど、及び関連する事柄の調査、試験結果を報告した原著論文。ただし、Materials TransactionsにWeb掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

### (5) ラピッドパブリケーション(4頁以内)

特に速報する価値のある短い論文。すなわち、新規性のある顕著な研究成果、技術開発に関する新知見、新アイデア、提案等。

### (6) エクスプレスラピッドパブリケーション(3頁以内)

ラピッドパブリケーションより緊急性が高く、迅速な発表のための特別な処理を必要とする論文。他の発表論文より迅速掲載のため、より緻密性と完成度が求められる。迅速掲載のための費用を負担しなければならない。

### (7) オピニオン(2頁以内)

日本金属学会誌に掲載された論文に対する意見、討論またはそれに対する著者からの回答とする。科学・技術的な発展に貢献できる内容であること。

### (8) その他理事会で決議した分類

## 2. 投稿の方法

Web上で登録を済ませてから、自動返信メールに記載の指示に従って原稿を提出する。

## 3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し、指定のファイル形式に変換したものもしくはハードコピーを提出する。

### 3.1 記載内容

①題目・著者名・研究機関、②英文概要・Keywords、③本文、④謝辞、⑤文献、⑥Appendix、⑦表・図説明一覧、⑧その後に各別紙の表・図を添付する。

### 3.2 単位

SI単位を使用する。

### 3.3 引用文献・脚注

通し番号で<sup>1,2)</sup>、あるいは<sup>3-6)</sup>のように表し、本文の末尾に一括記載する。著者名、誌名はすべて英語表記する(特に決まっていないものはローマ字表記する)。

## 4. 審査

投稿された論文は会誌編集委員会の独自の審査を経て会誌に掲載される。編集委員会から原稿の修正を求められ、あるいは返却されることがある。

## 5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

## 6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用は、無料とする。(別刷の寄贈はありません。)

6.2 カラー図掲載を希望する場合は実費を負担する。(刷上り1頁当り35,000円)

※オンラインジャーナルと冊子は、同じ色の図が掲載される(オンラインジャーナルのみカラー表示はしない)。

6.3 学術論文の迅速掲載費用：1万円

6.4 エクスプレスラピッドパブリケーション費用：3頁以内一律2万円(投稿・掲載費用は無料)

6.5 別刷購入希望の場合は、別途費用を負担する



# 高純度 GfG

最高温度2,800℃

純度5PPM以下

## 汚れや飛散のないカーボン材料

■真空、高温炉内材料一式

■炉内部品取替工事

■炭素繊維高温材料

- カーボンヒーター
- 炭素繊維断熱材
- 炉内サポート治具
- 機械用カーボン
- 連続鑄造ノズル
- ホットゾーン改修工事



## メカニカルカーボン工業株式会社

本社・工場：〒247-0061 神奈川県鎌倉市台 5-3-25 TEL.0467(45)0101 FAX.0467(43)1680代

事業所：東京 03(5733)8601 大阪 06(6586)4411 福岡 092(626)8745

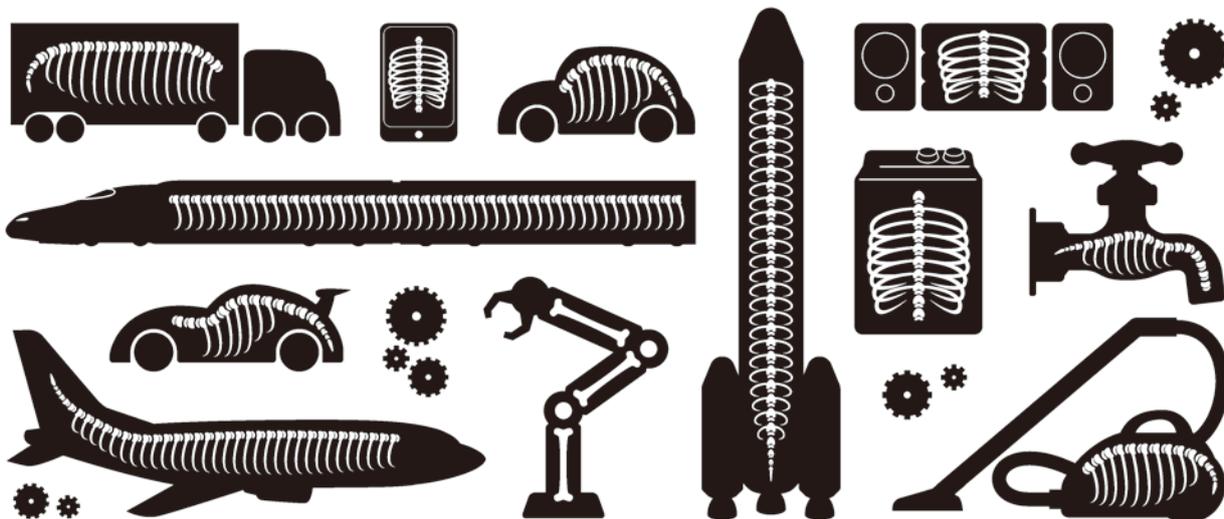
周南 0834(82)0311 松山 0899(72)4860 郡山 024(962)9155

工場：広見工場 0895(46)0250 野村工場 0894(72)3625 新潟工場 0254(44)1185

http://www.mechanical-carbon.co.jp E-mail: mck@mechanical-carbon.co.jp

外からは見えませんが、骨のある会社です。

100<sup>th</sup>  
SINCE 1916



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。

私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。

★ 大同特殊鋼

走査型オージェ電子分光分析装置 Auger Electron Spectroscopy

**PHI 710** *Scanning Auger Nanoprobe*



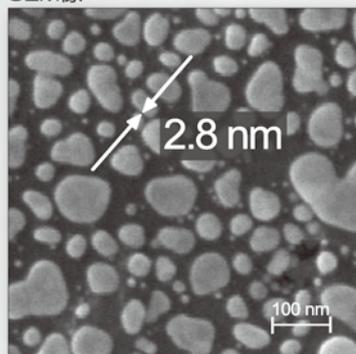
**CMA 型 AES**

- 高感度・高スループット分析
- 電流値 1 nA (オージェ分析可能) で AES 分解能  $\leq 8$  nm
- 高エネルギー分解能測定 (CMA 使用)



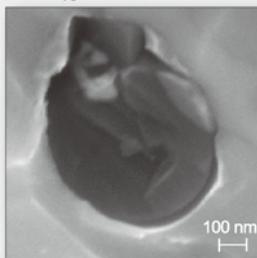
SEM 分解能  $\leq 3$  nm, AES 分解能  $\leq 8$  nm

SEM像

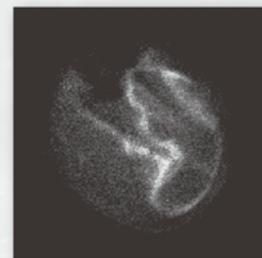


グラファイト上の金粒子における SEM分解能測定 (25 kV 0.2 nA)

SEM像



Sのオージェマップ



ダクタイル鋳鉄断面の粒界介在物の分析

**アルバック・ファイ株式会社**

本社・工場 〒253-8522 茅ヶ崎市田蔵370番地 TEL: 0467-85-4220 (国内営業部) FAX: 0467-85-4411  
 大阪営業所 〒532-0003 大阪市淀川区宮原3-3-31 上村ニッセイビル5階 TEL: 06-6350-2670 FAX: 06-6350-2980

<https://www.ulvac-phi.com>