

Materia Japan

- 高温融体の粘度
- 表面被覆 Mg 合金の腐食挙動, 生体適合性
- 入門講座 中性子線による金属材料の組織と弾塑性変形挙動の解析 (II) ~組織形成その場測定~
- 「新技術・新製品」

まてりあ

Vol.56 MTERE2 56 (2) 55~104 (2017)

2017 **2**



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、バフを含めて定価100万円(税別)

精密切断機 MINICUT 4000

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



試料埋め込み材料、アクセサリ



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

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

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

◎ 会告原稿締切：毎月1日



翌月号(1日発行)掲載です。

- 支部行事：shibu@jim.or.jp
- 本会記事：stevent@jim.or.jp
- 掲示板：materia@jim.or.jp

最近の研究	溶融金属や溶融塩，溶融スラグの粘度に関する研究 竹田 修 ……………55
	溶融金属の粘度は水とさほど変わらない!? 高温融体(溶融金属，溶融塩，溶融スラグ)の粘度の研究について，国内外の動向，進展を紹介するとともに，回転振動法粘度計，回転法粘度計による研究成果について紹介。
	生体用マグネシウム合金のリン酸カルシウム被覆 廣本祥子 ……………62
	リン酸カルシウム被覆 Mg/Mg 合金の大気中での疲労挙動，培養液中とマウス皮下での腐食挙動および細胞増殖挙動について紹介。
入門講座	中性子線による金属材料の組織と弾塑性変形挙動の解析(Ⅱ) ～組織形成その場測定～ 友田 陽 ……………70
	金属材料製造プロセス中のマイクロ組織形成過程をその場計測する方法を紹介。
新技術・新製品	錯体水素化物を用いた高耐熱全固体リチウムイオン二次電池の開発 鈴木渉平 川治 純 宇根本 篤 吉田浩二 折茂慎一 ……………76
	低熱処理変形高強度肌焼鋼 ECOMAX4 の開発 藤松威史 丸山貴史 中崎盛彦 ……………79
	集合組織を活用したメガコンテナ船用超極厚高アレスト YP460 N/mm ² 級鋼の開発 長谷和邦 半田恒久 衛藤太紀 山村直一 青木雅弘 ……………82
	自動車車体の設計自由度を向上するシングルサイドスポット® 溶接技術 松下宗生 池田倫正 樽井大志 ……………85
	導電性と耐力緩和特性に優れた車載電子機器向け大電流用固溶強化型銅合金 「MSP®8」の開発 松永裕隆 牧 一誠 有澤周平 秋坂佳輝 西村 透 森 広行 ……………88
はばたく	教える立場へ 足立 望 ……………91
本会記事	会告 ……………92 次号予告 ……………100
	支部行事 ……………96 新入会員 ……………101
	掲示板 ……………96 行事カレンダー ……………102
	会誌・欧文誌2号目次 ……………99

会誌・欧文誌・まてりあの投稿規定・投稿の手引・執筆要領，入会申込書，刊行案内はホームページをご参照下さい。
<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あつては，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、タンガステン、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

熔融金属や熔融塩，熔融スラグの 粘度に関する研究

竹田 修*

1. はじめに

我々の身の回りには多くの液体が溢れている。代表的なものが水である。それに対して、高温融体と呼ばれるものは、自然界には溶岩が、工業プロセスにおいては熔融金属や熔融塩、熔融珪酸塩(スラグ，ガラス)等がある。高温融体を原子レベルの結合様式で大きく分類すると、金属融体とイオン性融体に分けられる。金属融体は、例えば、溶鉄，溶鋼である。イオン性融体には熔融酸化物や熔融塩があり、前者はスラグやガラスが、後者は酸化物以外のハロゲン化物や炭酸塩，硝酸塩等が相当する。熔融酸化物は広義に熔融塩の一種とみなす考え方もあるが、ここでは便宜上分ける。

高温融体の粘度は一般に認知されておらず、例えば、溶鉄では、「どろどろに融けた」等の表現に見られる様に、粘度が高い(ねばい)といった誤解がある。これは、融点からくる印象を反映しているかもしれない。鉄は典型的な岩石である玄武岩よりも融点が高いが、粘度は水とほとんど変わらない(図1)。一方で、熔融玄武岩は溶鉄よりも1万~10万倍も粘度が高い。つまり、融点と粘度は必ずしも関係しない。粘度は融体の構成粒子の原子レベルの構造，結合力によって決まる。逆に、高温融体の粘度を正確に測定することで、融体構造を知る手掛かりが得られる。

これまでに著者および所属する研究室では、以前から特に測定値の確からしさ，確度にこだわって測定装置，測定操作を開発し，高温融体の粘度を測定してきた。本稿では，高温融体の粘度の研究について，国内外の動向，進展を紹介するとともに，これまでの研究成果について紹介する。

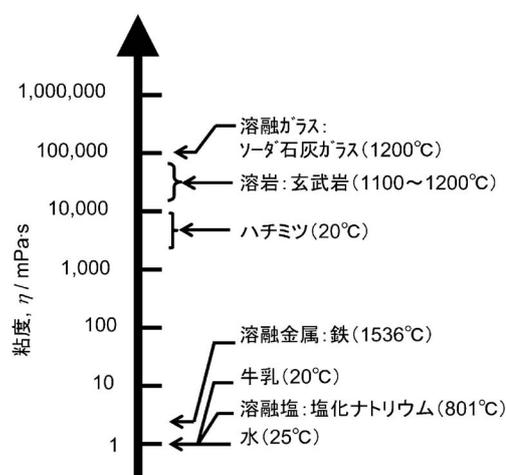


図1 さまざまな液体の粘度。

2. 高温融体の粘度の研究

種々の融体に対して，代表的な粘度測定法を表1に示す。融体全般に対する粘度測定法の詳細に関しては，成書⁽¹⁾⁽²⁾を参考にされたい。熔融金属⁽³⁾や熔融スラグ⁽⁴⁾⁽⁵⁾の粘度測定に特化した解説も参考になる。高温融体に関する粘度の具体的な数値は，金属データブック⁽⁶⁾に簡潔に纏められている。粘度は，物質や温度によって何桁も値が変わる物性値であるため，目的とする粘度水準に応じて測定法を選択する必要がある。また，測定対象の融点や化学的反応性によっても，融体を保持する容器材料が限定され，それに依って測定法を選択する。

熔融金属の粘度測定に関しては，一般的に回転振動法が適する。回転振動法を熔融金属の粘度測定にはじめて適用した

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻；准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Viscosity of Molten Metals, Molten Salts, and Molten Slags; Osamu Takeda (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *high temperature melts, thermophysical property, molten metals, molten salts, molten slags*
2016年2月1日受理[doi:10.2320/materia.56.55]

表1 代表的な粘度測定法.

融体種	性 質	測定法
熔融金属	低~中融点, 高活性(Mg 等)	回転振動法
	高融点(Fe 等)	回転振動法
	超高融点(W 等)	浮遊液滴法
熔融塩	フッ化物(LiF 等)	回転振動法
	塩化物, 臭化物等(LiCl 等)	細管法
スラグ	中~高粘度(SiO ₂ -CaO 等)	回転法
	超高粘度(SiO ₂ 等)	貫入法

のは Andrade ら⁽⁷⁾であり, ほどなく Cavalier⁽⁸⁾は溶鉄の粘度を測定した. 本邦では, 飯田ら⁽⁹⁾が逆懸垂型の装置を用いて溶融 Zn 等の粘度を測定している. 江島, 佐藤らは熔融塩の粘度を細管法および回転振動法で系統的に測定するとともに⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, 熔融金属の粘度を回転振動法で系統的に測定し⁽¹²⁾⁽¹³⁾, 多くの金属の粘度を統一的に明らかにした⁽¹⁴⁾. 最近では, Hoyer らが, 近年の測定技術の進歩を取り入れ回転振動法粘度計の改良を試みるとともに, 測定値の不確かさを系統的に検討している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

熔融金属の中でも, W のように超高融点で, 融体を保持する容器材料が無い金属に対しては, 長らく測定手段がなかった. しかし, 近年, 浮遊液滴法が開発され, 大きな進展を見せている. Rhim らは, 高圧の静電場(例えば 10 kV · cm⁻¹)で金属を浮遊させてレーザーで溶融し, 液滴の変形振動から粘度を測定する静電浮遊法を開発した⁽¹⁷⁾. Ishikawa らはその測定法を発展させ, W をはじめとする多くの高融点金属の粘度を測定した⁽¹⁸⁾. ここで, 試料を浮遊させる静電場が小さいほど液滴振動に加わる外乱が小さくなるため, 微小重力下, 理想的には宇宙空間での測定が望まれていた. 最近, JAXA は国際宇宙ステーション内に静電浮遊炉を設置し, 微小重力下での粘度測定を開始した⁽¹⁹⁾. 一方で, 電磁力で金属を浮遊させて粘度を測定する電磁浮遊法も開発された. ただし, 地上では電磁力による外乱が大きい課題があった. そこで, 宇宙実験室⁽²⁰⁾や航空機のパラボリックフライト⁽²¹⁾による微小重力環境下での測定を行うなど, 研究が続けられている.

スラグの粘度に関しては, 製錬分野で取り扱う系については, 一般的に回転法が適する. 回転法を原理的に開発・実証したのは Taylor⁽²²⁾であり, ほどなく Brookfield⁽²³⁾が簡便に操作できる粘度計(内筒回転法)を開発し, 市販の装置で再現性のよい測定ができるようになった. 以後, 測定 of 簡便さと相まって, 多くのスラグ系で粘度測定が行われた. ただし, 内筒回転法は特に低粘度域で精度が低い問題があった. Bockris ら⁽²⁴⁾は, 回転軸とトルク検出軸を分離した外筒回転法(坩堝回転法)を開発し, 低粘度域から高粘度域の広い範囲で精度の高い測定を行った. 本邦では, 伊藤ら⁽²⁵⁾が独自に坩堝回転法を開発し, 系統的な粘度測定を行った. 坩堝回転

法を用いたスラグの粘度の研究は, 珪酸塩の融体構造と関連付けて継続的に行われている⁽²⁶⁾. ガラス転移点より低い温度域における, 超高粘度スラグの粘度測定には貫入法や圧縮法が用いられる. 特筆すべき点として, 回転法-平板法-貫入法を組み合わせ, 中粘度~超高粘度を連続して一台の装置で測定する検討がなされている⁽²⁷⁾.

3. 著者らが用いた粘度計について

著者が所属する研究室では, かなり以前から低粘度融体に対しては回転振動法粘度計(図2)や細管法を, また, 著者が主として関わってきた高粘度融体に対しては回転法粘度計(図3)を用いてきた. これにより, 低粘度~高粘度の範囲で粘度を測定した. 測定原理の詳細は前述の文献を参考していただくとして, 以下, 要点を述べる.

回転振動法では, 坩堝に試料を装入し, 坩堝を懸垂したトーションワイヤに振りを与えた後, 解放すると坩堝は回転振動を始める. その振動周期と対数減衰率を測定し, 粘度を決定する. 振れを与えるために, この装置では坩堝に直結している慣性円板に電磁的に回転力を掛ける. 粘度の決定式には幾つかの提案があるが, 著者らは最も広く用いられている絶対法である Roscoe の式⁽²⁸⁾を用いた.

回転法では, 試料融体を装入した坩堝を回転させる. すると融体も坩堝の回転に伴って流動し, 浸漬された内筒にトルクが発生する. そのトルクを測定し検量線法によって粘度を決定する. 検量線は, 粘度既知の標準液体(シリコンオイル等)を用いてあらかじめ作成しておく.

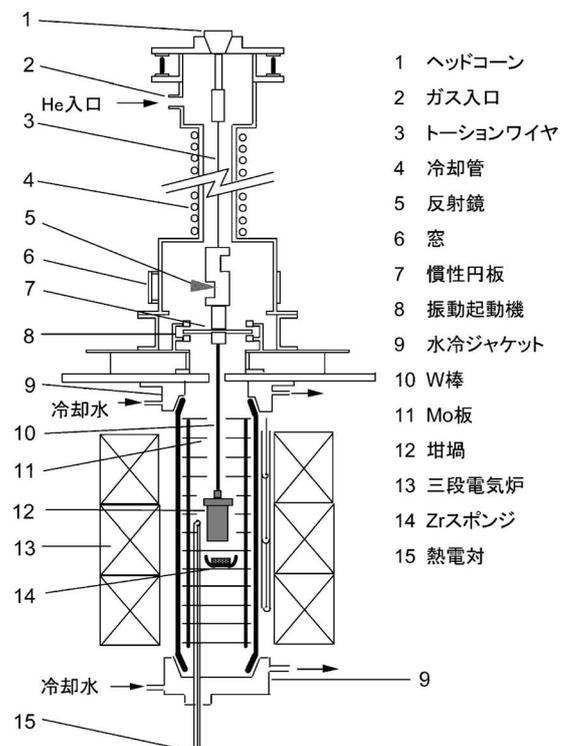


図2 本研究で使用した回転振動法粘度計.

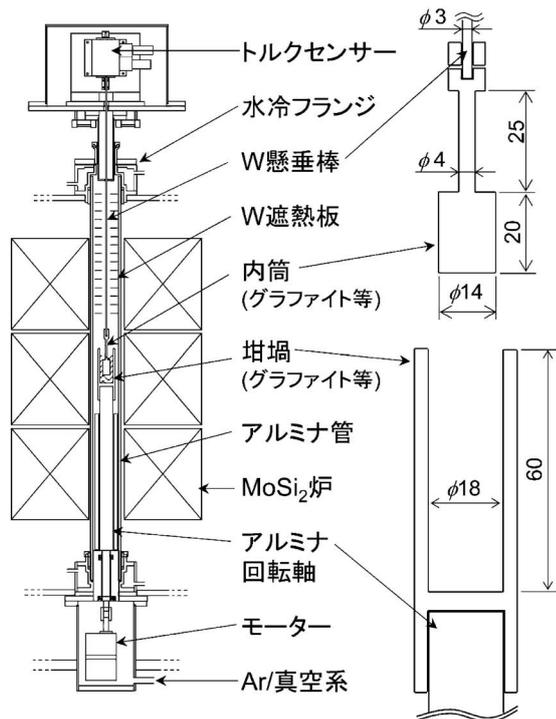


図3 本研究で開発・使用した回転法粘度計。内筒や坩堝の寸法は一例(単位はmm)。

装置開発上の注意点は多いが、その中でも重要なのが均熱性の確保である。それは、坩堝内で、常に同じ水平面で融体が流れる前提があるからである。もし、鉛直方向に対流があると融体の流れを乱し、正確な測定ができない。そこで、独立に制御可能な三段炉を用い、輻射と雰囲気対流を遮る遮熱板を設置することで、融体を保持する坩堝全長に渡って±0.5 Kの極めて良好な温度分布を得て、測定を行った。以下、幾つかの研究成果について紹介する。

4. 溶融金属；Fe-B合金の粘度

溶融金属として、Fe-B系を取り上げる。この系は、金属ガラス形成能を有する系として知られている。先行研究では、液相線に近づくにつれ粘度が異常に上昇する前駆現象や、降温過程と升温過程で粘度が異なるヒステリシスが報告されている⁽²⁹⁾。また、別の研究では、共晶組成近傍、ガラス形成能が高い組成域で、粘度の異常低下が報告されている⁽³⁰⁾。一般的には、こういった現象は起こらないため、注意深く測定を行った⁽³¹⁾。粘度のアレニウスプロットを図4に示す。図には、純Feの値⁽¹³⁾⁽³²⁾も合わせて示す。図に示すように、液相線の上下でアレニウス型の挙動が継続し、前駆現象は観測されなかった。また、降温過程と升温過程の粘度は一致し、ヒステリシスは観測されなかった。つまり、前述のような異常な挙動は観測されず一般的な合金系と同じ挙動を示すことが分かった。粘度のB濃度依存性を図5に示す。特定の組成での粘度の異常低下はなく、B濃度の増加と

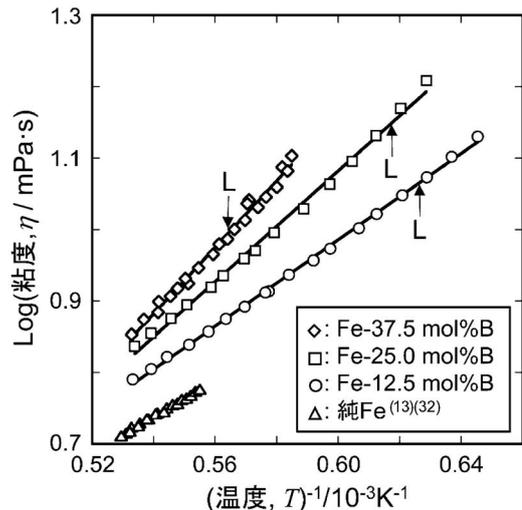


図4 溶融Fe-B合金の粘度⁽³¹⁾。Lは液相線温度。

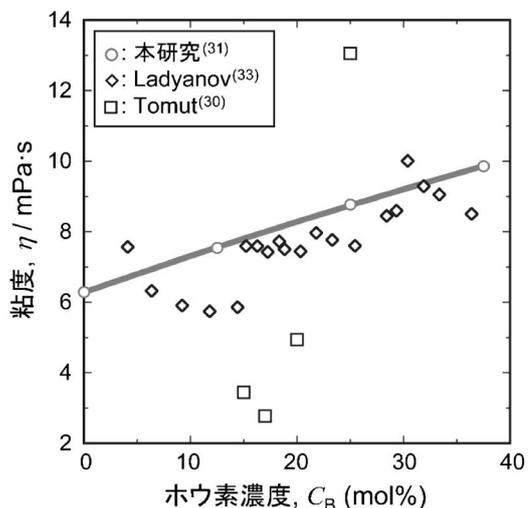


図5 1773 Kにおける溶融Fe-B合金の粘度⁽³¹⁾。

共に粘度は単調に増加することが分かった。さて、著者らは、軽元素がFe合金の粘度にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を図6に示す。C濃度が増加すると粘度は僅かに低下する一方で、B濃度が増加すると粘度は顕著に上昇した。これはFeとCの化学親和力が弱い($\Delta H_{\text{mix}} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)のに対して、FeとBの化学親和力が強く($\Delta H_{\text{mix}} = -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁽³⁵⁾ Fe原子とB原子の引力が強いため、両者の位置をずらすのに強い力が必要(高いずり応力が必要)なためと考えられる。

5. 溶融塩；アルカリ土類フッ化物の粘度

溶融塩として、アルカリ土類フッ化物を取り上げる。アルカリフッ化物の粘度については先行研究⁽³⁶⁾があり、粘度はCsF, RbF, KF, LiF, NaFの順に上昇した。これは、カチオンのイオン半径減少に伴うクーロン力の増大でほぼ説明が

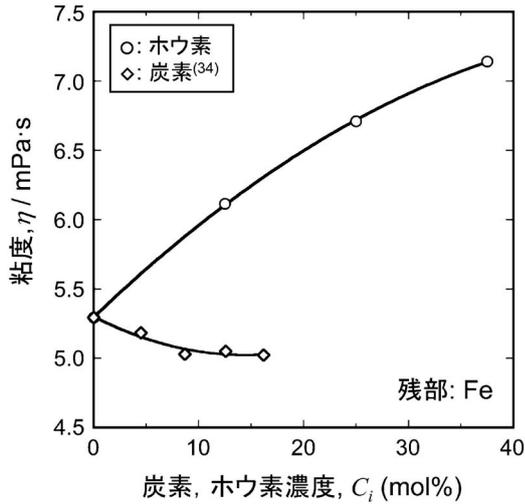


図6 1873 KにおけるFe-B合金とFe-C合金の粘度⁽³¹⁾.

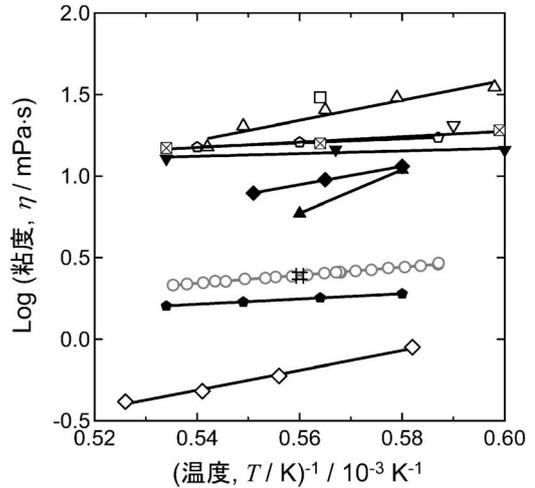


図9 溶融CaF₂の粘度⁽³⁷⁾. ○: 本研究, △: Shwerin⁽⁴⁰⁾, 井: Podgayetski⁽⁴¹⁾, □: Baak⁽⁴²⁾, ▽: Stepanov⁽⁴³⁾, ◇: Kulifeev⁽⁴⁴⁾, ◊: Zhmoidin⁽⁴⁵⁾, ▲: Davies⁽⁴⁶⁾, ⊠: Vyatkin⁽⁴⁷⁾, ▼: Ogino⁽⁴⁸⁾, ◆: Yanagase⁽⁴⁹⁾, ●: Kapustin⁽⁵⁰⁾.

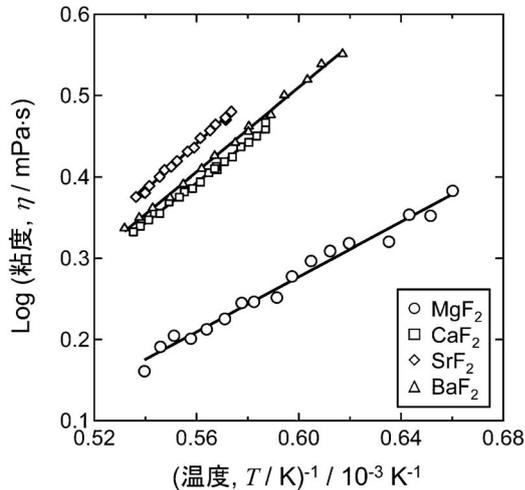


図7 溶融MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂の粘度⁽³⁷⁾.

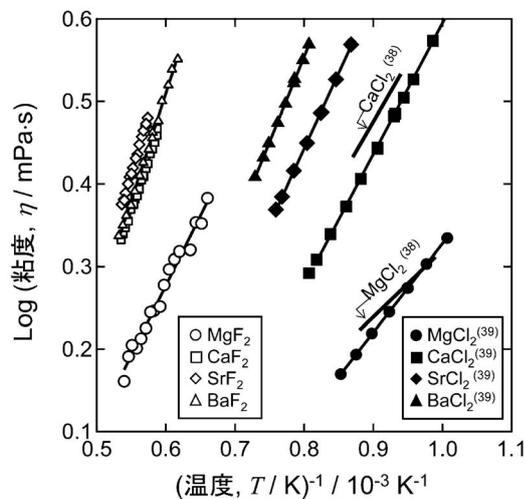


図8 溶融アルカリ土類フッ化物(MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂)および溶融アルカリ塩化物(MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂)の粘度⁽³⁷⁾.

けられる。一方で、アルカリ土類フッ化物の粘度は(図7)、BaF₂からSrF₂では上昇するが、SrF₂からCaF₂, MgF₂にかけて粘度が顕著に低下することがわかった⁽³⁷⁾。これは、二価のカチオンのイオン半径減少に伴うクーロン力の増大が大きすぎ、カチオン-アニオンペアが密接して有効電荷が減少し、全体の凝集力を低下させるためと考えられる。この傾向は、アルカリ土類塩化物でも観測されており(図8)⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾、カチオン-アニオンペアの密接化が重要な因子であるとされる。

アルカリ土類フッ化物の中で、工業的な重要性からCaF₂の粘度はかなり昔から測定されているが(図9)、測定者による差異が二桁にも及んでいた⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁵⁰⁾。多くの測定値は10~30 mPa·sに集中していたが、アルカリ土類塩化物の粘度からは一桁も高く、フッ化物系特有の問題か、測定に問題があるのか、疑問が残されていた。

そこで、著者らが回転振動法粘度計で測定を行ったところ、CaF₂の粘度は2~3 mPa·s程度であることが分かった。先行研究では回転法を用いた測定が多かったが、回転法の測定下限はせいぜい数十 mPa·sであり、測定法の適用範囲外で測定を行ったため、粘性抵抗以外の機械的抵抗を検出していたと考えられる。つまり、適切な測定法を適用することで、確からしい値が判明したと考えている。

6. 溶融スラグ; SiO₂-CaO-CaF₂系の粘度

スラグとして、SiO₂-CaO-CaF₂系を取り上げる。先行研究でアセスメントされた等粘度曲線を図10に示す。MillsはCaF₂とウラストナイト(CaO·SiO₂)を結ぶ線を境に対称な等粘度曲線を示した(図10(a))。一方、SasakiらはCaF₂濃度が増大するにつれ、CaF₂と結ばれた線からSiO₂富側に曲が

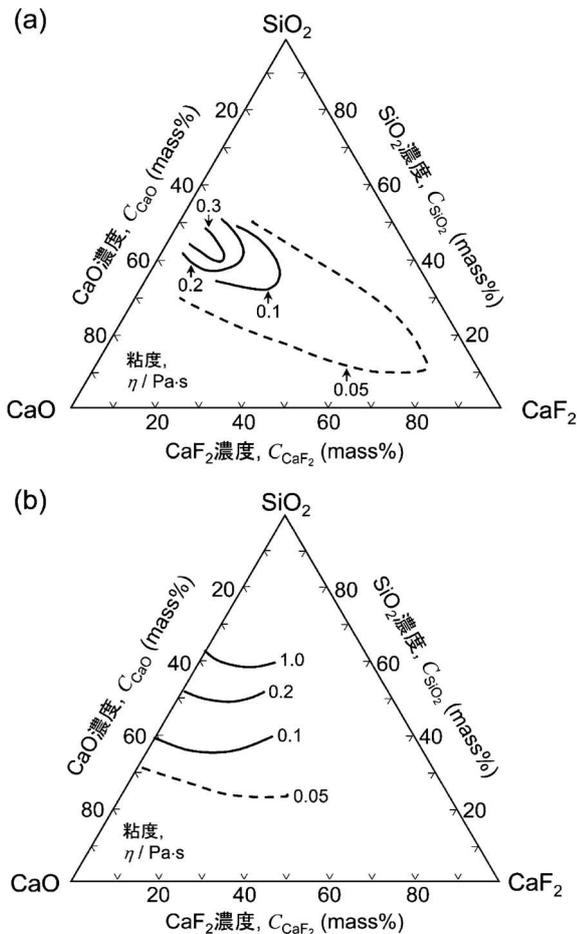


図10 1873 K の SiO₂-CaO-CaF₂ 系の等粘度曲線。
(a) Mills⁽⁵¹⁾, (b) Sasaki ら⁽⁵²⁾によるアセスメント。

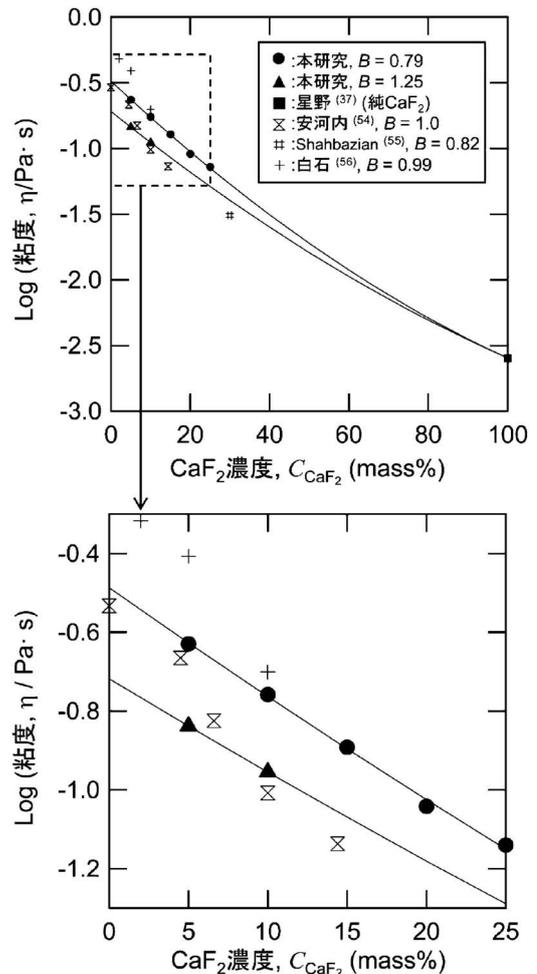


図11 1773 K における SiO₂-CaO-CaF₂ 系の粘度⁽⁵³⁾。
B は塩基度, C_{CaO}/C_{SiO₂}。

る等粘度曲線を示した(図10(b)). つまり, 報告に大きな不一致があり, 真の組成依存性が不明であった. この原因の一つとして, 測定中に試料融体が大気中の水分と反応する (CaF₂+H₂O=CaO+2HF) などして試料からフッ化物が失われていることが考えられた. そこで, 著者らは前述の回転法粘度計で測定を行った. 当該の粘度計は, 坩堝や内筒, モーターやトルクセンサーを含む測定系が全て密閉装置内に格納されており, 厳密な雰囲気制御が可能である. よって, Ar 等の不活性雰囲気にする事で大気中の水分の影響を排除することができる. 先行研究では, このような完全密閉型の装置の使用例は無い.

測定結果を図11に示す. 文献値は傾向がはっきりしないが, 著者らの測定では CaF₂ 濃度の増加とともに粘度が単調に低下することが分かった. これは, 測定雰囲気を制御してフッ化物の散逸を防いだため, はじめて判明したと考えている. また, 測定値から算出した等粘度曲線を図12に示す. 得られた曲線は Sasaki らのアセスメントに近く, 単純な形であることがわかった. これらのことから, 試料成分を安定に保持できる測定系の構築が, 確からしい測定に必須であるといえる.

7. おわりに

一連の研究でわかったことをまとめると, 信頼性のある値を得るためには対象に応じた適切な測定法を選定することが重要である. 金属の粘度については, 通常, 連続的かつなだらかに変化することが分かっており, 前駆現象は認められない. また, 合金の組成依存性は対数粘度の加減則に従い, 基本的に単純な挙動を示す. 熔融塩の粘度については, イオン半径が粘度に深く関与するが, 単純な対応関係になく, カチオン-アニオンペアの密接化による有効電荷の減少なども考慮しなければならない. スラッグ, 特に珪酸塩の粘度については, 金属に比べると粘度のダイナミックレンジは大きい, 基本的に連続的, かつ, なだらかに変化することが分かっている.

金属のみならず多くの素材が融体を経て生産される. シミュレーションを用いた製造等の生産プロセスの制御・改善のために, 粘度を含む正確な熱物性値が必要とされている. また, 3D プリンティングのような新たな生産プロセスの開発にも, 正確な熱物性値が確かな指針を与えるため, 熱物性測定のニーズはより増大するであろう. 一方で, 熱物性値と原

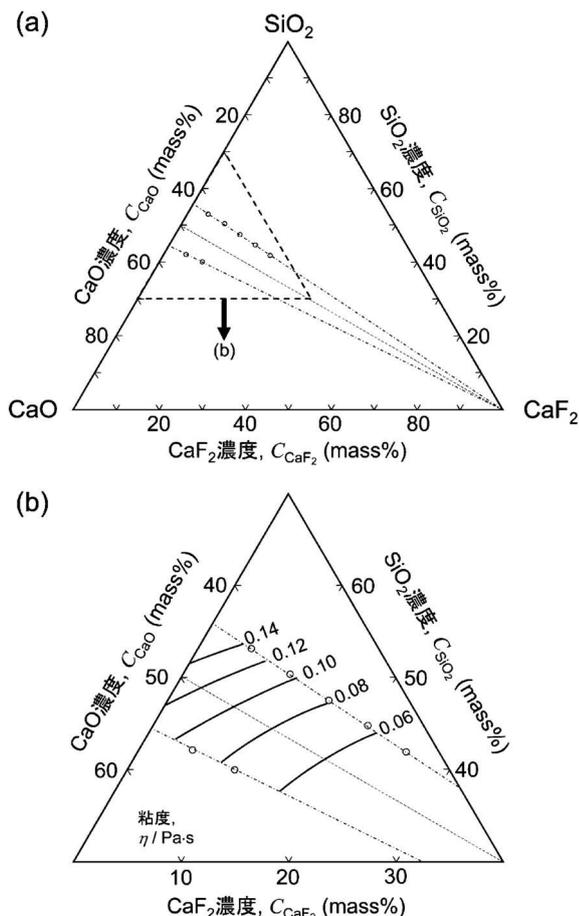


図12 (a) 粘度測定に用いたスラグ組成. (b) 実験によって決定した 1873 K における SiO₂-CaO-CaF₂ 系の等粘度曲線.

子レベルの物質の構造の関係性は、まだ十分に理解されていない。構造解析に基づく構造モデルの一層の発展と、熱物性値との整合性の評価を進め、液体論をより深化させることが科学的見地から求められている。

最後に、本稿では、東北大学名誉教授佐藤讓先生との共同研究の成果を紹介させていただいた。心から御礼申し上げます。

文 献

- (1) 白石 裕, 佐藤 讓: 高温物性の手作り実験室, 白石 裕, 阿座上竹四編, アグネ技術センター, (2011), 172-207.
- (2) Y. Sato: High-Temperature Measurements of Materials, Advances in Materials Research, ed. by H. Fukuyama and Y. Waseda, Springer, Berlin, (2009), 17-37.
- (3) L. J. Wittenberg: Physicochemical Measurement in Materials Research, Part 2, Chapter 7A, ed. by R. A. Rapp, Interscience Publishers, (1970), 193-217.
- (4) 中島邦彦: ふえらむ, **15**(2010), 134-140.
- (5) K. C. Mills: Slag Atlas 2nd edition, Verlag Stahleisen, GmbH, Dusseldorf, (1995), 352-354.
- (6) 日本金属学会編: 金属データブック第4版, 丸善(2004), 68-69, 76-77, 81-84.
- (7) E. N. da C. Andrade and E.R. Dobbs: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **211**, 12 (1952).
- (8) G. Cavalier: The NPL Symposium on the Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds (HMSO, London, 1959), Paper 4D.
- (9) 飯田孝道, 石裏眞治, 石黒 進, 森田善一郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 443-452.
- (10) 例えば, 江島辰彦, 嶋影和宜, 佐藤 讓, 奥田治志, 熊田伸弘, 石垣昭夫: 日本化学会誌, **6**(1982), 961-968.
- (11) 例えば, 江島辰彦, 佐藤 讓, 八重樫誠司, 木島 隆, 竹内英治, 玉井京子: 日本金属学会誌, **51**(1987), 328-337.
- (12) 例えば, 江島辰彦, 佐藤 讓, 山村 力, 林 昭夫, 山崎智幸: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1005-1012.
- (13) 例えば, Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: Meas. Sci. Tech., **16**(2005), 363-371.
- (14) 佐藤 讓: ふえらむ, **15**(2010), 65-73.
- (15) M. Kehr, W. Hoyer and I. Egry: Int. J. Thermophys., **28**(2007), 1017-1025.
- (16) S. Gruner and W. Hoyer: J. Alloys Compd., **480**(2009), 629-633.
- (17) W. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut: Rev. Sci. Instrum., **64**(1993), 2961-2970.
- (18) T. Ishikawa, P. F. Paradis, J. Okada, M. V. Kumar and Y. Watanabe: J. Chem. Thermodynamics, **65**(2013), 1-6.
- (19) JAXA, ISS・きぼうマンズリニューース, **34**(2016), 2.
- (20) I. Egry, G. Lohofer, I. Seyhan, S. Schneider and B. Feuerbacher: Appl. Phys. Lett., **73**(1998), 462-463.
- (21) K. Higuchi, H-J. Fecht and R. K. Wunderlich: Adv. Eng. Mater., **9**(2007), 349-354.
- (22) G. I. Taylor: Philos. Trans. Roy. Soc. A, **223**(1923), 289-343.
- (23) Brookfield Engineering: Company History <<http://www.brookfieldengineering.com/company/company-history.asp>>
- (24) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe: J. Sci. Instrum., **30**(1953), 403-405.
- (25) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬勉, 杉ノ原幸夫: 日本金属学会誌, **27**(1963), 182-186.
- (26) T. Higo, S. Sukenaga, K. Kanehashi, H. Shibata, T. Osugi, N. Saito and K. Nakashima, ISIJ Int., **54**(2014), 2039-2044.
- (27) 白石 裕, 長崎誠三, 山城道康: 日本金属学会誌, **60**(1996), 184-191.
- (28) R. Roscoe: Proc. Phys. Soc., **72**(1958), 576-584.
- (29) V. I. Ladyanov, A. A. Suslov, A. L. Beltyukov, A. I. Shishmarin, M. A. Eremina and V. A. Volkov: J. Phys.: Conf. Ser., **98**(2008), 052014.
- (30) M. Tomut and H. Chiriac: Mater. Sci. Eng. A, **304-306**(2001), 272-276.
- (31) O. Takeda, N. Ouchi and Y. Sato. ISIJ Int., **55**(2015), 500-503.
- (32) M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato and W. A. Wakeham: J. Phys. Chem. Ref. Data, **35**(2006), 285-300.
- (33) V. I. Ladyanov, A. L. Beltyukov and A. I. Shishmarin: Rasplavy, No. 4 (2005), 34-40.
- (34) Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: CAMP-ISIJ, **18**(2005), 897.
- (35) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans. **41**(2000), 1372-1378.
- (36) 江島辰彦, 佐藤 讓, 八重樫誠司, 木島 隆, 竹内英治, 玉井京子: 日本金属学会誌, **51**(1987), 328-337.
- (37) O. Takeda, Y. Hoshino, Y. Anbo, K. Yanagase, M. Aono and Y. Sato: Int. J. Thermophys., **36**(2015), 648-657.
- (38) 江島辰彦, 岩崎和春, 斎藤元治: 日本金属学会誌, **41**(1977), 784-791.
- (39) K. Torklep and H. A. Oye: J. Chem. Eng. Data, **27**(1982), 387-391.
- (40) L. Schwerin: Metals Alloys, **5**(1934), 118-123.
- (41) V. V. Podgayetski: Avtomaticheskaja Svarka, **9**(1956), 30-49.
- (42) T. Baak: Physical Chemistry of Steelmaking, Wiley, New York, (1958), 84-86.
- (43) V. V. Stepanov, B. E. Lopaev and S. V. Stengelmeier: Autom.

生体用マグネシウム合金の リン酸カルシウム被覆

廣本 祥子*

1. はじめに

患部の治癒後は不要になる、骨固定用プレート・スクリューや血管拡張用ステントなどの医療用デバイスのため、生体内で溶解、吸収、消失する材料が求められている。現在のステンレス鋼や Co-Cr 合金製ステントは、抜去できないため体内に留まることになり、再狭窄した際の新たなステント埋入の支障になっている。骨固定材は患部の治癒後に抜去することが多いが、患者の身体的、金銭的負担が大きい。そこで、ポリ L 乳酸 (PLLA) 製やリン酸カルシウムを複合化した PLLA 製の生体内溶解性デバイスが実用化されている。しかし、PLLA は強度が低いためにいくつかの課題があり、適用部位に限られる、プレート厚やステントのスレッド径が大きくなる、および生体内での分解に数年かかるなどが挙げられる。このため、強度・靱性に優れ、PLLA よりも短期間で溶解する生体内溶解性材料として Mg/Mg 合金が注目されている (図 1)。

Mg/Mg 合金は生体内環境で容易に腐食溶解し、骨と同程度のヤング率 (40~45 GPa) を示すこと、Mg イオンは生体必須元素で毒性が低く、骨形成を促進する性質が報告されていること等から、骨固定材や血管拡張用ステントへの応用が検討されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。既存の純 Mg, Mg-4Y-3RE (wt%) (WE43), Mg-3Al-1Zn (AZ31), Mg-4Li-4Al-2RE (LAE442) などが候補合金もしくは研究用として検討に用いられている。同時に、既存合金より比較的安価な元素で構成された、強度および耐食性に優れた生体用 Mg 合金の開発

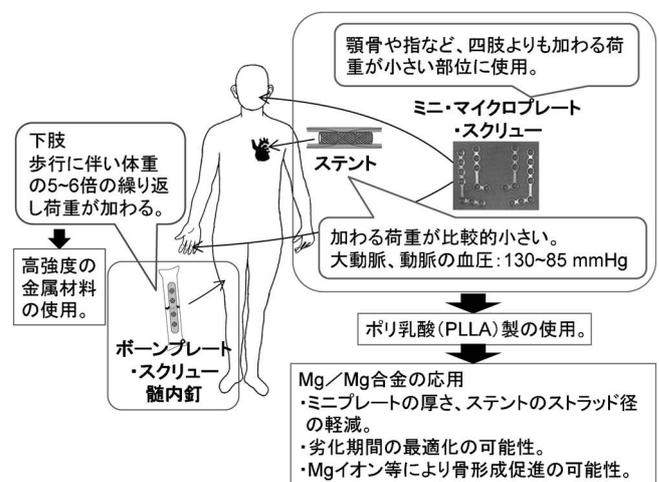


図 1 患部の治癒後には本来必要がなくなる医療用デバイス。

が盛んに行われている⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。近年では、WE43 の組成を基にした Mg 合金製のステントおよび骨ネジが、欧州の CE マーク[†]を取得した⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

Mg/Mg 合金を生体内に埋入すると、短期間のうちに腐食が始まり、Mg²⁺ イオン、OH⁻ イオンおよび H₂ ガスから成る腐食生成物が発生するとともにデバイス強度が低下する⁽¹²⁾。既存の Mg 合金製ステントでは腐食に伴う強度低下によるリコイルが報告されている⁽¹³⁾。埋入したデバイス周囲の血流や体液循環が少ない部位では、発生した腐食生成物が排出されにくいために、デバイス周囲の pH が上昇する、ガス溜まりができるなどの不具合が報告されている⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。

* 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 腐食特性グループ；主幹研究員 (〒305-0047 つくば市千現)
Calcium Phosphate Coatings of Magnesium Alloys for Biomedical Application; Sachiko Hiromoto* (*Corrosion Property Group, Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: biodegradable magnesium alloys, calcium phosphate coatings, in vitro and in vivo corrosion property, self-healing property, cell viability, fatigue property

† CE マーク：医療機器を合法的に欧州市場で販売するためには、「欧州医療機器指令93/42/EEC」, 「体外診断医療機器指令98/79/EC」もしくは「能動埋め込み型医療機器指令90/385/EEC」のうち、該当するいずれかの指令要件に適合していることを立証する必要がある。CE マークは適合性が認証された製品に付与される。CE マークは製品の性能が優れていることを示すものではない。
2016年10月25日 [doi:10.2320/materia.56.62]

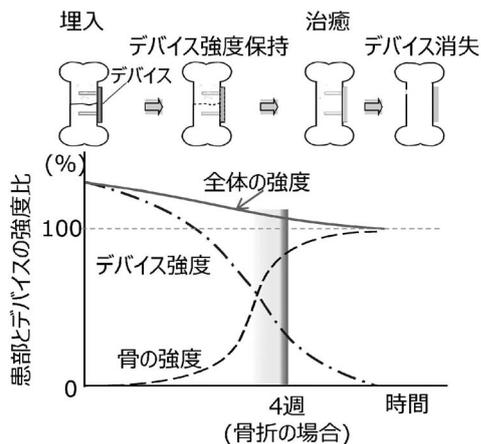


図2 生体用 Mg 合金に求められる劣化過程の一例。

そこで、生体内で患部が治癒するまで十分な強度を保持し(図2)、急激な腐食生成物の発生を抑制するため、腐食速度を抑制する様々な表面処理が検討されている⁽¹⁵⁾。

2. 生体用 Mg 合金の表面処理

(1) 生体用 Mg 合金の表面処理

生体用 Mg 合金の表面処理材および表面処理 Mg/Mg 合金に求められる主な性質をまとめる。

- 生体に安全である。
- 必要な期間にわたって基材 Mg/Mg 合金の強度を保持し、患部の治癒状態に合った速度で基材を腐食溶解させる適切な耐食性を示す。
- 生体適合性が高く、劣化生成物も炎症等の不具合を惹起しない。
- 骨形成促進、抗血栓性、薬物徐放性や抗菌性などの使用部位に応じた生体機能が求められるデバイスもある。
- 被膜にも生体吸収性が必要になる可能性がある。
- 基材の変形などで剥離しない高い密着性を示す。
- 手術器具等で表面に傷が付いても腐食や疲労の促進が小さい。もしくは被膜が自己修復機能を示す。
- 表面処理が基材の強度や疲労強度を大きく損なわない。求められる生体機能は使用部位に依存し、骨固定材用の Mg 合金には骨形成能や骨伝導性を付与するために主にリン酸カルシウム(Ca-P)被覆が、血管拡張ステント用の Mg 合金には薬物徐放のためにポリカプロラクトン(PCL)や PLLA 等の生分解性ポリマー被覆が検討されている(図3)。

開発した処理表面の諸特性評価としては、(b)の耐食性や(c)の生体適合性を評価した報告が多く⁽¹⁶⁾⁻⁽²¹⁾、(f)の密着性に関する報告もあるが(g)および(h)の基材合金の機械的性質に表面処理が及ぼす影響に着目している報告は少ない⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾。(e)の被膜の生体吸収性の必要性を明確に述べている報告はないが、PCL および PLLA は生分解性であり、後述する Ca-P 被膜の一部については生体内での溶解性が明らかになっている。

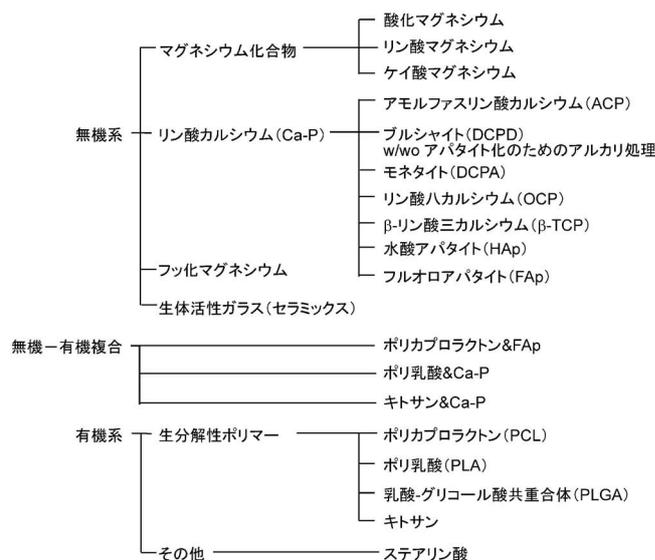


図3 生体用 Mg 合金の耐食被膜として検討されている材料。

表面処理 Mg 合金の *in vitro* 耐食性試験として、疑似液体中での H_2 発生量、重量減や Mg^{2+} イオン濃度の測定、電気化学測定による耐食性試験が行われており、毒性、生体適合性、骨形成能評価試験として細胞培養試験が行われている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾。動物埋入による *in vivo* 試験では、マイクロ X線コンピュータ断層撮影法(X線 CT)による基材合金の体積変化測定および劣化形態観察、抜去後の周囲組織の組織観察や、抜去サンプルの重量減測定や強度試験などが行われている⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾。表面処理なしの Mg/Mg 合金の疲労強度は疑似液体中で大幅に低下することが報告されている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾。一方、表面処理した Mg 合金の大気中での疲労特性の報告⁽²²⁾⁽²³⁾はあるが、疑似生体環境下での報告は寡聞にして知らない。既存の生体用金属材料の不具合は腐食疲労やフレッキング腐食疲労に起因するものが多い⁽²⁹⁾。今後は、表面処理した Mg/Mg 合金の模擬生体環境下での疲労試験が必要と考えられる。また、き裂発生点になり得る腐食孔を早期に補修する被膜の自己修復能も今後着目されると考えられる。

また、(b)耐食性と(c)生体適合性については、比較的短期間の挙動の検討はされているが、材料の形状が崩れるほど大きく劣化が進んでからの生体適合性は検討されていない。PLLA では埋入1年以上経過後の分解生成物による炎症が起こる場合がある⁽³⁰⁾ことから、Mg 合金においても劣化生成物の生体適合性が重要である。

(2) 生体用 Mg 合金のリン酸カルシウム被覆

生体用 Mg 合金の表面処理法には、工業用 Mg 合金の場合と同様に、化成処理、陽極酸化、メッキ処理、電気泳動堆積および塗装などが検討されている。被覆材には生体安全性を考慮し、生体材料としての使用実績がある材料が主に検討されている(図3)。骨固定材表面には、既存の生体用金属材料の骨適合性被膜として使用実績があるリン酸カルシウム(Ca-P)被膜に関する検討が盛んである。

表1 様々なリン酸カルシウム化合物.

名称	Ca/P比	化学式
アモルファス(ACP)	—	—
ブルシャイト(DCPD)	1.0	Ca(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O
モネタイト(DCPA)	1.0	Ca(HPO ₄)
リン酸八カルシウム(OCP)	1.33	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O
α-リン酸三カルシウム(α-TCP)	1.50	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂
β-リン酸三カルシウム(β-TCP)	1.50	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂
水酸アパタイト(HAp)	1.67	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
ウィットロカイト	1.29 1.36	Ca ₁₈ (Mg, Fe) ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄ Ca ₁₈ (Mg, Fe) ₂ (Ca ₁)(PO ₄) ₁₄
フルオロアパタイト(FAp)	1.67	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
炭酸アパタイト	>1.67	Ca ₅ (PO ₄) _{3-x} (CO ₃) _x OH

表1に示すように, Ca-PはCa/P比によって様々な結晶構造を示し, 溶解性も異なる⁽³¹⁾⁽³²⁾. 一般に, Ca/P比が小さいほど溶解性が高い. 水酸アパタイト(HAp)は骨の主成分であるが, 骨のアパタイト構造には炭酸やMgイオンなどが多く含まれる. β-リン酸三カルシウム(β-TCP)は生体内で溶解性を示し, HApとの混合比率で溶解速度を調節できる⁽³³⁾. リン酸八カルシウム(OCP)は生体内でのHApの前駆体であり, 人工骨としての使用が検討されている⁽³⁴⁾. ブルシャイト(DCPD)もHApの前駆体で, アルカリ処理をするとモネタイト(DCPA)に転化する. 様々なCa-Pのうち, 人工関節のステムや人工歯根表面の骨適合性向上にはHApが, 人工骨にはHApとβ-TCPの混合物が, 骨セメントにはCa欠乏HApやDCPDが使用されている⁽³²⁾.

既存デバイス表面の骨適合性向上にHApが用いられていることから, Mg合金表面にもHAp被覆が有力な候補として考えられている. 一方, MgイオンはHAp構造の形成を阻害するため⁽³⁵⁾, 化成処理や陽極酸化などの水溶液中でのMg合金のCa-P被覆では, DCPDやアモルファスCa-P(ACP), β-TCP(おそらくMgイオンが構造に取り込まれている.)が形成したとの報告が多い⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾. HAp被膜の形成にはHAp粒子の電気泳動堆積や, 化成処理や陽極酸化で作製したDCPDやACP被膜のアルカリ処理や熱処理による転化が行われている⁽³⁸⁾⁻⁽⁴⁰⁾.

3. HApおよびOCP被覆

MgイオンによるHAp結晶化阻害を抑制するため, 処理溶液にCa錯体を用いて高濃度のCaイオンを溶解したところ, 純MgおよびMg合金(AZ31, AZ61, WE43)表面に結晶性の高いHAp被膜が形成された⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾. 処理溶液のpHを酸性にすると結晶性の高いOCP被膜が形成された. 処理溶液のpHがCa-P結晶相に及ぼす影響は, Ca-P粉末の合成における影響⁽⁴³⁾と同様であった. 処理前後で溶液のpH

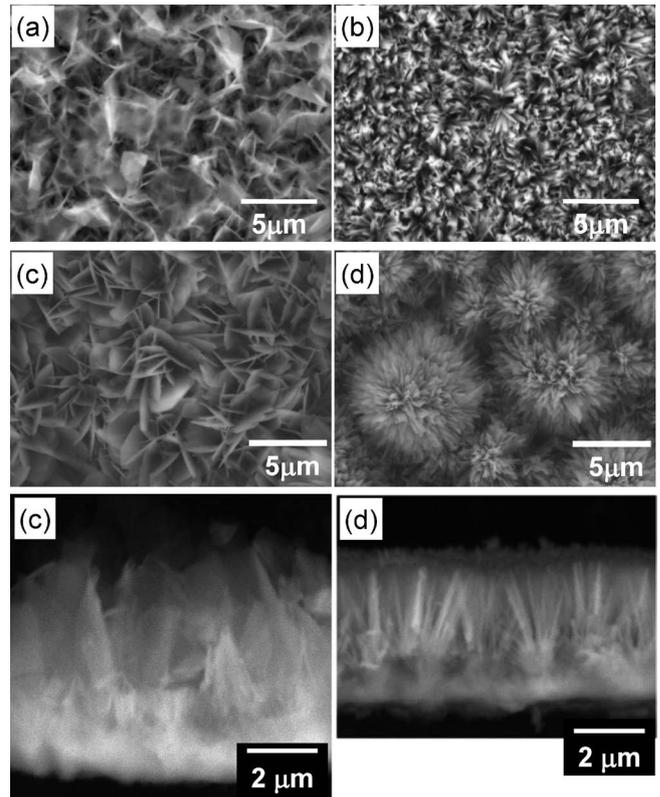


図4 純MgおよびAZ31表面に形成したHApおよびOCP被膜の形態⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁸⁾. (a) OCP被覆純Mgの表面反射電子顕微鏡(BSEM)像, (b) HAp被覆純Mgの表面BSEM像, (c) OCP被覆AZ31の表面BSEM像, (d) HAp被覆AZ31の表面BSEM像, (e) AZ31のOCP被膜断面BSEM像, (f) AZ31のHAp被膜断面BSEM像.

変化はほとんどなかったことから, 処理溶液中での基材Mg/Mg合金の腐食は浸漬直後の迅速なCa-P被膜形成により抑制され, 設定したpHの下で被膜のCa-P結晶が成長したと考えられる.

被膜の基本的な構造は基材合金の種類によらず, 被膜は2層構造を示し(図4(c), (d)), 緻密な内層と棒状HAp結晶もしくは板状OCP結晶の多孔質の外層で構成されていた⁽⁴²⁾⁽⁴⁴⁾. 表面観察では, HAp被膜は棒状結晶が, OCP被膜は板状結晶が緻密に表面を覆っていた(図4(a)-(d)). 純Mg表面でHAp被膜形成過程を観察したところ, 処理溶液浸漬10min後にはドーム状の結晶が表面を均一に覆っており, ドーム表面には非常に細い針状HAp結晶が形成されていた⁽⁴⁵⁾. 処理時間の増加に伴い, ドームおよび表面の針状HAp結晶の両方が成長し, 被膜厚さが増加した. OCP被膜も同様の形成過程を示したが, OCP被膜は浸漬2時間ほどで成長が鈍化した⁽⁴⁶⁾. それぞれの被膜の断面透過電子顕微鏡観察および電子線回折より, 内層はナノ結晶が凝集してできており, 内層から成長した棒状もしくは板状結晶はそれぞれ比較的結晶性の高いHApおよびOCP結晶のc軸が優先的に成長したものであることがわかった⁽⁴⁴⁾. HAp被膜のX線光電子分光測定およびフーリエ変換赤外吸光分析より, 被膜中には微量のNaおよびCO₃イオンが取り込まれている

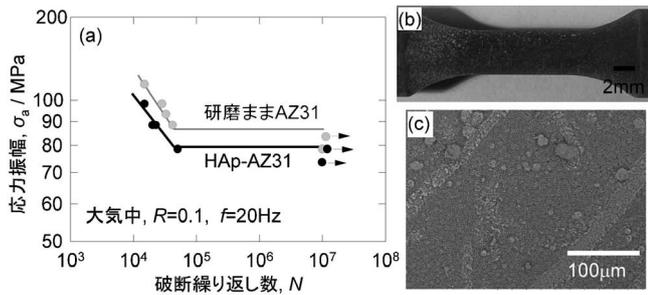


図5 HAp被覆AZ31の(a)大気中S-N曲線, (b) 78.5 MPaで 1.2×10^7 回試験後に破断しなかったの試験片の外観写真, (c) 78.5 MPaで 1.2×10^7 回試験後に破断しなかったの試験片の平行部BSEM像⁽²³⁾.

ことがわかった⁽⁴⁷⁾.

HAp被覆AZ31(HAp-AZ31)の大気中疲労試験⁽²³⁾では、 10^7 回疲労強度は研磨ままAZ31で約90 MPa、HAp-AZ31で約80 MPaであり、HAp被覆によりわずかに低下することがわかった(図5(a)). 一方、 10^7 回繰り返し荷重付与後の試験片表面の顕微鏡観察では、HAp被膜にき裂も剥離もみられなかった(図5(b), (c)). HAp-AZ31の大気中引張り試験ではひずみ1.5%までは被膜にき裂も剥離も生じなかった。これらの結果より、開発したHAp被膜は高い密着性を示すことがわかった。

4. HApおよびOCP被覆Mg合金の腐食挙動

(1) 細胞培養液への長期浸漬(in vitro 試験)

研磨まま、HAp-およびOCP-AZ31を細胞培養液中に長期間浸漬し、培養液のMgイオン濃度を定期的に測定した(図6)⁽⁴⁸⁾。培養液は4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid(HEPES)でpH 7.6付近に緩衝したが、浸漬1週間ほどでpH 9まで上昇し、その後はほとんど変化しなかった。研磨ままAZ31は培養液浸漬直後から明らかなMgイオン溶出がみられたが、HApおよびOCP被覆により浸漬4~7日間はMgイオン溶出が抑制された。HAp-およびOCP-AZ31は浸漬6週以降、ほぼ一定のMgイオン溶出速度を示した。被覆試料の溶出速度は研磨ままAZ31よりも50%以上低く、HApおよびOCP被覆により生体環境でのMg合金の腐食速度を抑制できることが明らかになった。また、HAp-AZ31はOCP-AZ31よりも低い溶出速度を示したことから、被膜の種類により腐食速度を調整できる可能性が示された。HApおよびOCP被覆による腐食抑制効果は、Mg-xCa (mass%)合金および純Mgにおいても確認された⁽²⁵⁾⁽⁴⁹⁾。

(2) マウス皮下埋入試験(in vivo 試験)

炎症反応の大きさに応じて蛍光発光するように遺伝子改変したマウスの皮下に、研磨まま、HAp-およびOCP-AZ31を16週間埋入した⁽⁴⁸⁾。発光レベルはCa-P被覆の有無に関わらず低く、316Lステンレス鋼を埋入した場合と同程度で

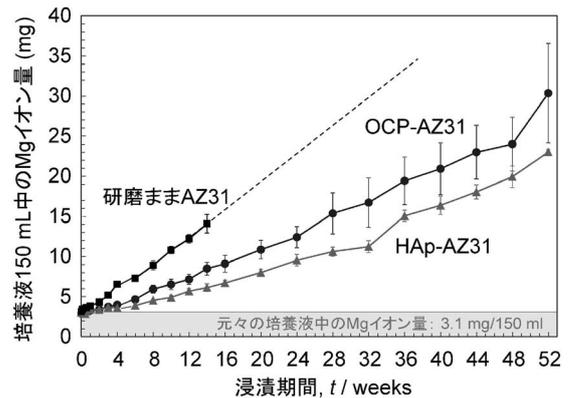


図6 培養液中での研磨まま、HAp-およびOCP-AZ31からのMg²⁺イオン溶出挙動⁽⁴⁸⁾。

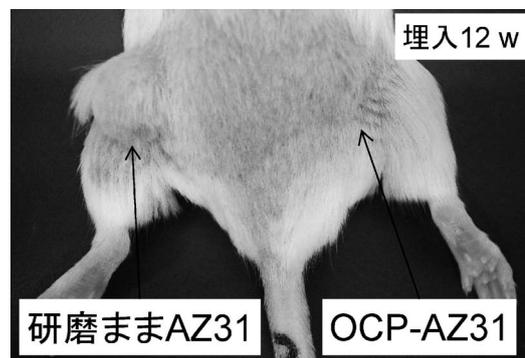


図7 研磨ままおよびOCP-AZ31を埋入したマウスの外観(埋入12週)。

あったことから、研磨ままおよびCa-P被覆AZ31による炎症反応レベルは低かったことが示唆された。一方、研磨ままAZ31を埋入した部位には埋入4週間頃からH₂ガスによると考えられる膨れがみられた(図7)ことから、腐食が進行していたことがわかる。Mgイオンは、免疫反応において中心的な役割を果たす転写因子NF- κ Bの細胞質から核への移行を阻害して炎症反応を抑制すること⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾が報告されている。したがって、生体に埋入したMg合金の腐食は、pH上昇やH₂ガスが異物反応や炎症反応を惹起しても、Mg²⁺イオンが炎症を抑制する可能性がある。

埋入16週目に抜去した研磨ままAZ31は透明なカプセル状の軟組織に覆われており、カプセル内にはガスと少量の体液がみられた。これより、埋入4週間からみられた膨れは研磨ままAZ31の腐食によるH₂ガス発生のためであったことがわかる。Ca-P被覆AZ31を埋入した部位には膨れは発生せず、16週目に抜去した試料表面には周囲組織が直接付着しているようにみえた。各試料周囲の組織観察では、研磨ままAZ31の周囲には約350 μ mの厚い線維組織が形成され、多くの細胞浸潤がみられた(図8(a))。Ca-P被覆AZ31周囲にも線維組織は形成されていたが、厚さは150~200 μ mと研磨ままの場合よりも薄く、細胞浸潤の度合いも低かった(図8(b), (c))。これらの結果より、マウス皮下での研磨ままAZ31周囲では異物反応とある程度の炎症が惹起され

線維組織形成抑制、細胞浸潤抑制

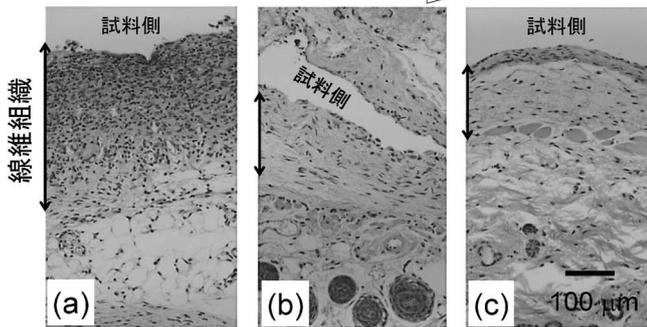


図8 マウス皮下に16週間埋入した(a) 研磨まま, (b) OCP-および(c) HAp-AZ31の周囲組織の断面(ヘマトキシリン-エオジン染色)⁽⁴⁸⁾.

たが, Ca-P 被覆により AZ31 の腐食が抑制され, 異物・炎症反応が抑制されることが明らかになった.

本論文と同様の方法で純 Mg に作製した HAp 被膜は, ウサギの頸骨骨幹部に埋入した純 Mg 周囲でのガス溜まりの形成を抑制した⁽¹⁷⁾. 培養液に浸漬した HAp 被覆 AZ31 は HAp 被覆純 Mg よりも低い Mg イオン溶出速度を示した⁽²⁵⁾. これより, 基材に純 Mg より高耐食性の Mg 合金を用いることで, 骨内でのガス溜まりの形成をさらに抑制できると考えられる. ヒツジの大腿骨骨髄に埋入した, プラズマ電解酸化(PEO)で Ca-P 被覆した W4(Mg-4Y-<0.25RE)合金は, 周囲にガス溜まりを形成した⁽²¹⁾. 本論文のマウス皮下とヒツジ大腿骨骨髄での体液循環量・速度の違いはわからないが, ガス溜まり形成抑制にはある程度保護性の高い Ca-P 被膜でなければならないことがわかる.

(3) 培養液中とマウス皮下での Ca-P 被覆 AZ31 の腐食形態

培養液中に52週間浸漬した試料とマウス皮下に16週間埋入した試料の腐食形態を比較した⁽⁴⁸⁾. 培養液中では深さ約 350 μm の糸状腐食がみられ(図9(a), (c), (e)), 断面観察では孔の壁面に Mg(OH)₂ が堆積していたが孔内は空洞だった(図9(e)). マウス皮下では深さ約 300 μm, 径数百 μm の丸い腐食孔がみられ(図9(b), (d), (f)), 孔内には主に Mg(OH)₂ の腐食生成物が残存していた(図9(f)). 環境によって Ca-P 被覆 AZ31 の腐食形態が変化することが示唆された.

マウス皮下では試料表面に軟組織が付着していたことから, 試料表面の体液の拡散が抑制されていたと予想した. そこで, ゼラチンを 20 mass/vol% 添加して拡散を抑制した培養液中に HAp-AZ31 を 4 週間浸漬し, 腐食形態を観察した⁽²⁵⁾. 試験片の縁で発生した糸状腐食はみられた(図10(a))が, 試料中央付近には径 100 μm 程度の腐食孔が多数みられた(図10(b)). 断面観察では, HAp 被膜下に数 μm のマイクロピットがみられた(図10(c)). フィブリンマトリクスを巻いて引張り試験を行った Mg ワイヤーは斑点状の腐食を示した⁽⁵²⁾. これらの結果より, 拡散が抑制された環境では,

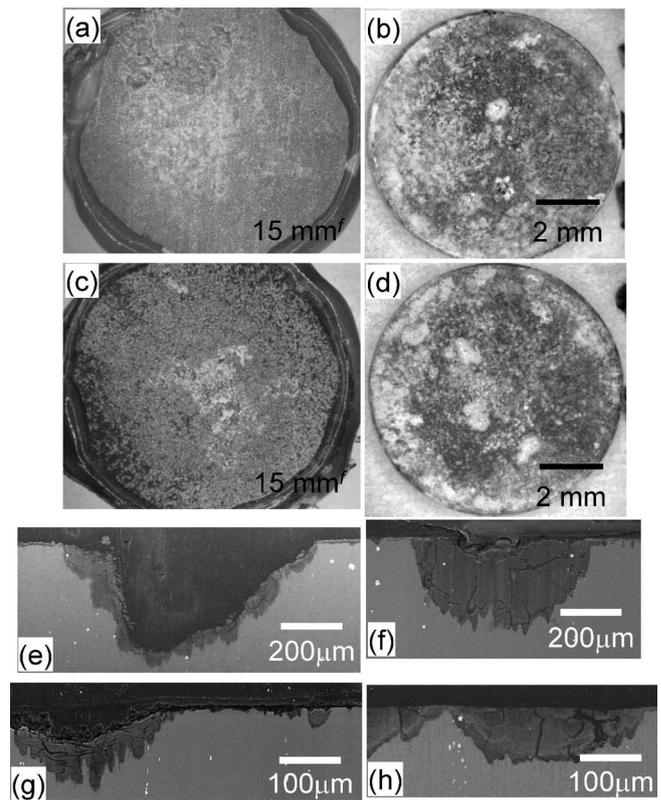


図9 培養液に52週間浸漬もしくはマウス皮下に16週間埋入した試料の外観写真および断面 BSEM 像⁽⁴⁸⁾. (a) 培養液浸漬 OCP-AZ31, (b) マウス皮下埋入 OCP-AZ31, (c) 培養液浸漬 HAp-AZ31, および(d) マウス皮下埋入 HAp-AZ31 の外観写真. (e) 培養液浸漬 HAp-AZ31 の糸状腐食, (f) マウス皮下埋入 HAp-AZ31 の大きな腐食孔, (g) 培養液浸漬研磨まま AZ31 の糸状腐食とその周囲, および(h) マウス皮下埋入 HAp-AZ31 の断面 BSEM 像.

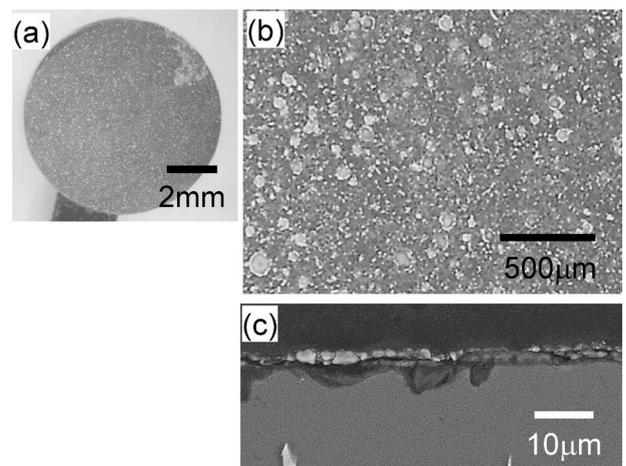


図10 20 mass/vol%ゼラチンを添加した培養液に4週間浸漬した HAp-AZ31 の(a) 外観写真, (b) 実体顕微鏡写真, および(c) 断面 BSEM 像⁽²⁵⁾.

腐食は深さ方向に進展することが示唆された.

培養液中では試料表面はバルクの液に接しているため, 親水性の Ca-P 被膜では全面で緩やかな液の浸透が起こると考

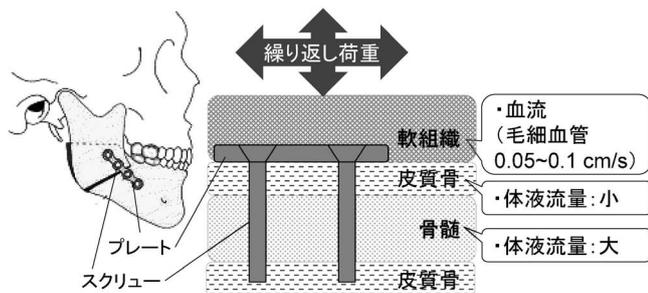


図11 骨固定材が接する生体組織の一例。

えられる。被膜の欠陥部や基材 Mg 合金の介在物などを起点に腐食が発生すると、腐食はいずれの方向にでも成長できるため、糸状腐食を呈する。このとき、被膜が破損した箇所では腐食生成物は容易に沖合へ拡散できるため、腐食孔に腐食生成物はほとんど残存しない。一方、マウス皮下では試料表面に軟組織が付着していたため、体液との接触が局在化したり被膜への体液の浸透が抑制されたりして、発生した腐食の成長方向を限定してしまったりと考えられる。また、付着した軟組織により腐食生成物の沖合への拡散が阻害される。このため、腐食は深さ方向に進展し、腐食孔内に腐食生成物が残存したと考えられる。周囲の拡散状態が Mg 合金の腐食形態に及ぼす影響についてはさらに検討が必要である。

生体の部位によって体液循環が異なることから、Mg 合金の腐食形態は埋入部位によって異なることが示唆された。例えば骨固定材は、図11に示すように一つの部材が軟組織、皮質骨および骨髓と異なる部位に接して使用される。軟組織中に比べて皮質骨中は体液の流量が小さく、骨髓中は体液の流量が大きいと考えられる。上記の結果は、少なくとも片面が軟組織に接するボーンプレートでは、腐食が深さ方向に進行する可能性を示唆している。また、軟組織に覆われるステントのストラッドでも、腐食が深さ方向に成長しやすい可能性がある。骨に貫通させるスクリューでは、骨髓に接している部分が体液循環により最も速く腐食する⁽¹²⁾。疑似体液の流れによる Mg 合金の腐食促進は検討されている⁽⁵³⁾が、流速が腐食形態に及ぼす影響はほとんど検討されていない⁽⁵⁴⁾。AZ61 合金ではショットピーニングでできた深さ 10 μm 程度の孔が疲労き裂の起点になり⁽⁵⁵⁾、AM60 合金では陽極酸化でできた数 μm の凹がき裂の起点になる⁽⁵⁶⁾ことが報告されている。Mg 合金製デバイスに同様のサイズの腐食孔が形成された場合、疲労強度の低下につながる可能性がある。このため、環境が Mg 合金の腐食形態に及ぼす影響の検討は、Mg 合金の強度保持を考える上で重要と考えられる。

(4) 培養液中とマウス皮下での研磨まま AZ31 の腐食形態

研磨まま AZ31 も培養液中では糸状腐食を示し、マウス皮下では腐食生成物層の厚さのバラツキが大きい全面腐食を示した(図9(g), (h))。マウス皮下での腐食層の厚い部分の厚さは、培養液中での糸状腐食の深さと同程度であった。培養液中とマウス皮下では浸漬期間や液の循環挙動が大きく異なる

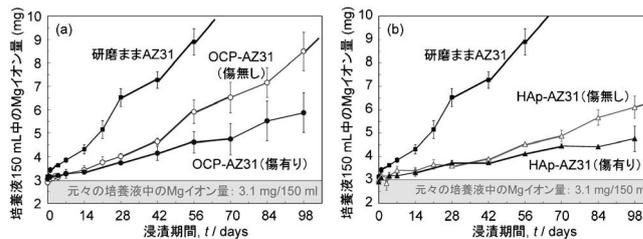


図12 傷を付けた(a) OCP-および(b) HAp-AZ31 の培養液中での Mg²⁺ イオン溶出挙動⁽²⁵⁾。比較のため、図6の研磨まま AZ31 および傷無し HAp-AZ31 の結果を合わせて載せた。

ため、両環境での腐食速度の単純な比較はできない。しかし、培養液中と試験期間が 1/3 程度のマウス皮下での腐食層の厚さが同程度であったことから、マウス皮下での腐食の深さ方向への成長速度が大きいことが示唆された。Mg-Nd-Zn-Zr 合金表面で免疫細胞のマクロファージを培養すると、マクロファージが産生する活性酸素で腐食が約 2 倍促進された⁽⁵⁷⁾。マウス皮下で研磨まま AZ31 周囲に形成された線維組織には多くの細胞浸潤がみられたことから、炎症性細胞が研磨まま AZ31 の腐食に影響を及ぼしたと考えられる。細胞が Mg/Mg 合金の腐食に及ぼす影響は、今後の検討課題の一つである。

(5) 傷を付けた HAp-AZ31 の細胞培養液浸漬試験

医療用デバイスの表面は、手術器具で挟んだり、デバイスを患部の形状に合わせて変形させたり、骨にねじ込んだりする時に傷付くことがある。HAp-および OCP-AZ31 の表面にカッターで基材合金が露出する深さの傷を付け、培養液中での腐食挙動を検討した⁽²⁵⁾。浸漬 1 時間後では、傷有り試料の培養液はピンク色(アルカリ)に変化しており、傷無し試料の培養液はオレンジ色(中性付近)を保っていたことから、傷有り試料の方が初期の腐食はより進行したことがわかった。しかし、浸漬 4~6 週までの Mg イオン溶出量は、傷有り試料と傷無し試料の間に顕著な差はみられず、4~6 週以降は傷有り試料の Mg イオン溶出量の方が小さかった(図12)。浸漬後の傷部分の断面の組成分析より、傷内の表層に Ca および P が検出され、その下側に Mg(OH)₂ の腐食層が形成されていた。これより、培養液浸漬直後に傷内部の腐食による pH 上昇で Ca-P が析出し、保護性の被膜として働いたと考えられる。なお、傷を付けた HAp-AZ31 を 0.9% NaCl に浸漬したところ、顕著な腐食の促進はみられず、傷の内部に P および微量の Ca が検出された。これらの結果より、HAp 被膜は自己修復機能を持つ可能性が示唆された。

5. HAp 被覆 Mg 合金表面での細胞挙動

Ca-P 被覆表面での細胞増殖挙動の検討のため、ヒト骨肉腫由来細胞株 MG-63 を HAp-および OCP-AZ31 表面で 6 日間培養した⁽⁵⁸⁾。培養液は 2 日間毎に交換した。いずれの Ca-P 被覆表面でも、MG-63 細胞は径 15 mm のディスク表

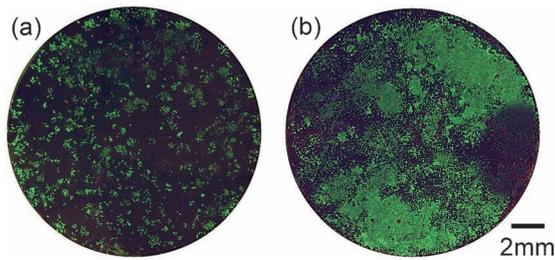


図13 (a) OCPおよび(b) HAp-AZ31 表面で6日間培養したMG-63細胞の蛍光染色像⁽⁵⁸⁾。緑(calcein染色)：生細胞，赤(propidium iodide染色)：死細胞。

面全体にはほぼ均一に接着，増殖した。HAp表面での細胞密度の方がOCP表面よりも高かった。両被膜表面での細胞増殖挙動の違いは，被膜のマイクロ形態に起因することが示された⁽⁵⁹⁾。

培養6日後，HAp表面を細胞は密に覆っていたが，死細胞が集まっている箇所もしくは細胞が剥離した箇所が局在していた(図13(b))。OCP表面では細胞はコロニー状に分散しており，死細胞もほぼ均一に分散していた(図13(a))。HAp-AZ31の死細胞が観察された箇所に腐食孔が観察される場合もあったが，電子顕微鏡でも腐食の発生(被膜の破壊)が観察されない箇所もあった。OCP-AZ31表面ではほぼ均一に分散した腐食孔が観察され，死細胞の分散状態に近かった。Mg合金の局部腐食が，周囲の細胞に大きな損傷を与えることが明らかになった。HAp-AZ31表面の顕著な腐食のなかった箇所では，被膜下の基材で腐食が発生し，腐食生成物のOH⁻イオンやH₂ガスなどが被膜中を拡散して細胞に何らかの損傷を与えたと考えられる。

Mg合金表面の毒性評価はISO01993に準拠した抽出法で検討されることが多い。しかし，生体内で劣化しないことを前提とした材料を想定して作られた評価法のため，Mg合金のin vivo試験での結果と一致しないことがよくあった。このため，近年，ISOの抽出法よりも抽出液の希釈率を高くすることが提案された⁽⁶⁰⁾。抽出法は試験体の劣化生成物が抽出液全体で希釈されるため，試験片全体の平均的な毒性評価には優れているが，局部腐食箇所での毒性を評価していない可能性がある。試験体表面で直接培養した細胞の生細胞アッセイも行われているが，試験体表面からトリプシンなどで剥がした細胞を培養プレートに移した後にアッセイを行っている⁽⁴⁶⁾。この方法でも試験体表面での細胞の局所的な損傷は検出できない。局部腐食を示すMg合金の様な試験体では，直接培養条件を工夫し，細胞を染色するなどして，試験体表面全体での細胞の状態を観察する必要もあると考えられる。

6. HApおよびOCP被覆Mg合金の課題

培養液への浸漬試験およびマウス皮下埋入試験より，HApおよびOCP被覆が生体内環境でのMg合金の腐食を

抑制することが明らかになった。一方，16週間マウス皮下埋入後でも試験片形状はよく保たれ，Ca-P被膜の内層は残存し，また，局部腐食箇所以外でのCa-P被膜下での腐食の進行は小さかった。これより，骨折の治療後にもHApおよびOCP被覆AZ31は長期間残存する可能性がある。また，基材の腐食がさらに進行するのに伴い，堆積した腐食生成物および残存した被膜が薄片化し，炎症を惹起する恐れがある。今後の検討課題は，より生体吸収性の高いCa-P被膜の開発，使用部位の体液循環を模擬した環境でのCa-P被覆Mg合金の腐食挙動の検討，細胞がCa-P被覆Mg合金の腐食挙動に及ぼす影響の検討，およびCa-P被覆Mg合金の劣化生成物が特に免疫系細胞に及ぼす影響の検討であると考えられる。

7. ま と め

Mg/Mg合金表面へのHApおよびOCP被覆法，被膜の構造，HAp被覆合金の大气中での疲労挙動，HApおよびOCP被覆Mg合金の培養液中およびマウス皮下での腐食挙動および被膜表面での細胞増殖挙動について述べ，現状のHApおよびOCP被膜の課題に言及した。HAp被覆による疲労強度の低下は小さかった。HApおよびOCP被覆により，培養液中でもマウス皮下でもMg合金の腐食が抑制され，異物，炎症反応が抑制された。一方，環境によって腐食挙動(形態)が異なることから，デバイスの使用部位に応じて腐食試験環境を構築する必要性，および細胞がCa-P被覆Mg合金の腐食に影響を及ぼす可能性が示唆された。現状のHApおよびOCP被膜は生体内での残存期間が長すぎる可能性がある。被膜の溶解性を改善するとともに，Ca-P被覆Mg合金の劣化生成物が周囲の生体組織に及ぼす影響についての検討が求められる。さらに，HApおよびOCP被膜が自己修復機能を有する可能性が示唆されたが，同機能を促進するような被膜の改良も求められる。

生体用Mg合金の実用化には表面処理による劣化速度の制御は欠かせない。使用部位ごとに必要な特性を満足させるには，Ca-Pだけではなく様々な被覆材の検討が必要である。一方，開発した材料の評価試験の基準が整っていないことが実用化への研究の足かせとなっている。実用化へは課題が多く残っているが，一つ一つ解決することでMg合金製デバイスの実用化が進むことを期待する。

本論文の内容は，物質・材料研究機構の友澤方成博士(現：東レリサーチセンター)，田口哲志博士，井上元基博士(現：明治薬科大学)，山崎智彦博士と共同で行った研究の結果をまとめたものである。ここで共同研究者に謝意を表したい。

文 献

- (1) F. Witte: Acta Biomater., **6**(2010), 1680-1692.
- (2) S. Virtanen: Mater. Sci. Eng. B-Adv, **176**(2011), 1600-1608.

中性子線による金属材料の組織と 弾塑性変形挙動の解析(Ⅱ)

—組織形成その場測定—

友田 陽*

2.1 はじめに

金属材料の応力とマイクロ組織に関して、中性子線を利用すると他の手法では測定困難な物体内部あるいはグローバル平均の情報が得られる。第1回では中性子線の利用による残留応力、集合組織、構成相の体積率と各種組織サイズ、転位の密度・配列等が定量測定できることを説明した。近年、利用できる中性子線の強度が高くなり測定時間が短縮され、材料製造プロセス中の組織変化を時分割で逐次追えるようになりつつある。本稿では、鉄鋼材料の加熱冷却に伴う相変態と加工熱処理における組織形成に関するトピックスを紹介する。

2.2 フェライト変態およびオーステナイト逆変態

2004年に KENS/KEK (5 kW) の粉末中性子回折装置 Sirius を用いて、低合金(2Mn-0.2C)鋼をステップ的に加熱、冷却しながら 3.6 ks 毎に回折プロファイルを得た。体積率と格子定数を求めた結果を図2.1に示す⁽¹⁾(2015年、500 kW 運転時の MLF/J-PARC では連続加熱冷却中に 60 s 間隔で同じようなデータが得られ、最近10年間の進展は目覚ましい)。リートベルト解析により求めた格子定数と構成相体積率(図2.1(a))の温度依存性から平衡状態に近い組織変化を知ることができる。加熱前の組織はマルテンサイト(α')であり、加熱に伴い焼戻されてフェライト(α)-セメンタイト(θ)組織となった後にオーステナイト(γ)に逆変態し、冷却

に伴って α 変態、続いてパーライト($\alpha+\theta$)変態が生じる。X線回折によると低炭素 α' の結晶構造は自己焼戻しにより室温では体心立方晶(BCC)とされているが、本試料(直径6 mm, 長さ10 mm)の中性子回折では正方晶(BCT)で良くフ

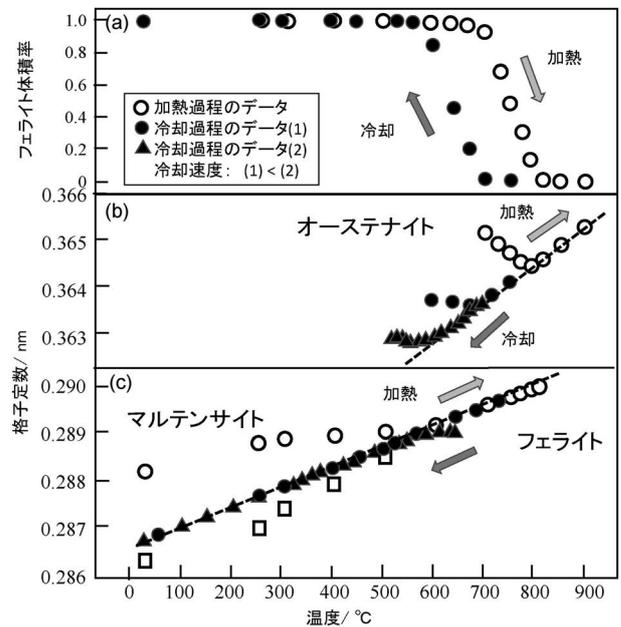


図2.1 低合金鋼(2Mn-0.2C)のフェライト(α)-オーステナイト(γ)変態その場中性子回折実験結果: (a) α 体積率の変化, (b) γ の格子定数, (c) α (加熱前はマルテンサイト(α'))の格子定数。

* 物質・材料研究機構・NIMS 特別研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
Characterization of Microstructures and Elasto-plastic Deformation Behavior of Metals and Alloys Using Neutron Beam (2) —In Situ Measurements of Microstructure Evolution during Material Processing—; Yo Tomota (Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: neutron beam, diffraction, small angle scattering, microstructure, global average, in-situ measurement, thermo-mechanically controlled processing
2016年2月23日受理[doi:10.2320/materia.56.70]

ィティングされた(ただし、室温の BCT 軸比は1.007以下で温度上昇に伴い1.000(すなわち BCC)に低下した。高い転位密度の影響もあり BCC か BCT かの判別は難しい)。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態において初期に生成する γ は θ から生成するので炭素濃度が高く格子定数が大きい、やがて γ 単相となり γ 固有の熱膨張挙動を示している。

冷却時には $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行に伴い炭素が γ に濃縮(格子定数の増加)し、やがて θ が析出した。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態ひずみ(膨張)により α 相には圧縮静水圧応力が発生するので、変態開始直後は α 固有の熱膨張曲線より下側に偏倚している。これは冷却速度が大きく γ の過冷却が著しいと顕著に見られる。このとき、 γ 相には引張静水圧応力が発生するが、試料の長さ測定では炭素濃縮による格子定数の増加と重なるので、応力平衡条件により γ 相の応力(弾性ひずみ)を推定することによって両者を分離できる。前述のように最近10年間で中性子ビーム強度が約100倍になり入射ビームのエネルギー分布に由来するプロファイル形状の対称性も良くなった(従来はラムダ型)ので再実験して理解を深めたいところである。

$\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相変態における集合組織形成(バリエーション選択)の研究が長年続いているが、過去には高温状態で集合組織を測定する方法がなかった。第1回で述べたように多数の検出器を配した TOF 法を用いると、短時間で高温のバルク集合組織を測定できる。高温集合組織の測定例⁽²⁾を図2.2に示す。熱延鋼板は表面から内部にかけて集合組織の変化が著しい。そこで1Mn-0.1C 熱延鋼板の両面から化学研磨して厚さ0.3 mmの薄板にした後、積層して10 mm × 10 mm × 10 mmの立方体状試料を作製した(これにより均一な集合組織の試料が用意できた)。図2.2において加熱前後の方位分布関数(ODF)を比べると、ほとんど同じで集合組織メモリーが見られる。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う集合組織メモリーは図に示すような

EBSD(Electron Back Scatter Diffraction)測定や X 線回折では解明が困難であり、中性子回折で高温 γ 相の集合組織を測定することによって、変態時の二重 KS(Kurjumov-Sacks)の関係を満たすバリエーション選択則が実証された⁽²⁾。高温 EBSD や高温 X 線回折では脱 Mn が激しく表面層の化学組成が変化するので、バルク平均情報の得られる中性子回折が有効である⁽³⁾。

一方、IF 鋼の巨大ひずみ加工材を加熱冷却すると回復、再結晶、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態が生じるが、この間の集合組織変化を中性子回折で追うと逆変態と再変態時に二重 KS バリエーション規制があっても再結晶後の α と再変態後の α の集合組織は異なる⁽⁴⁾。集合組織メモリーの発現は α の初期集合組織に依存するようである。Xu らは圧縮加工した 2Mn-0.2C マルテンサイト鋼を用いて加熱冷却に伴う再結晶、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態の種々な段階の集合組織をその場中性子回折で測定し、再結晶の進行は{001}<100>成分よりも{001}<110>成分で優先的に進行し、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態では{111}<uvw>結晶粒群が{001}<100>よりも早く変態し、冷却時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態では逆に{001}<100>粒群が優先的に生成することを示した⁽⁵⁾。すなわち、最後に $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態した方位の結晶粒群が最初に $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態で現れる傾向がある。

2.3 パーライト変態

γ からラメラ状に α と θ が生成するパーライトは界面の整合ひずみが大きく内部応力分布を有している。中田らは EBSD 解析や X 線回折プロファイルの半値幅から整合ひずみによる内部応力を議論している⁽⁶⁾が、室温実験では変態後の冷却による影響の懸念が残っていた。図2.3に550~700°Cにおけるパーライト変態その場中性子回折(ISIS/ENGINE-X)で得られた過共析鋼の変態曲線(a)と α の110半値幅(b)を示す⁽⁷⁾。変態温度が低い(ラメラ間隔が小さい)ほど半値幅が大きい。また、J-PARC/匠で γ 域から600°Cに冷却後、恒温保持によりパーライト変態を完了させ、続いて700°Cに保持温度を上げて θ 球状化を図り、その間の変化をその場中性子回折で追跡すると、球状化に伴って半値幅が減少する傾向がみられた⁽⁷⁾。これらの実験結果より、高温状態で α/θ 界面の総面積が大きいほど半値幅が大きくなると結論される。整合ひずみと転位線に起因するラインブロードニングの相違の解析は耐熱 Ni 合金(γ/γ')等にも共通する今後の課題である。

冷却後の室温中性子回折では α と θ の熱膨張係数の差に起因する熱応力の影響が懸念されるが、ラインブロードニングに及ぼす影響は小さいようである。角度分解能の高い放射光 X 線回折では θ のラインブロードニングも明瞭に観察され、界面整合ひずみにより局所的な内部応力分布が生じていると考えられる。室温測定結果で特筆すべきことは、塑性加工を与えて α 相を再結晶させると半値幅が減少することである⁽⁷⁾。 α 再結晶に伴って α/θ 界面の整合性が失われた結果と推察される。

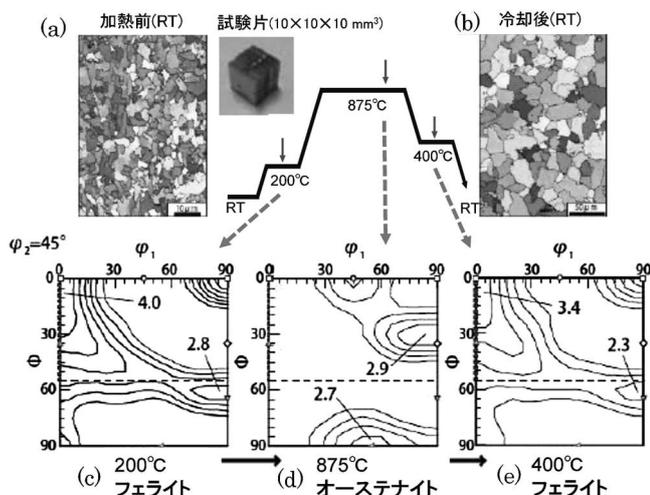


図2.2 1Mn-0.1C 鋼の $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態・変態に伴う集合組織の変化: EBSD/IPF マップ: (a), (b); その場中性子回折により求めた方位分布関数 ODF: (c), (d), (e).

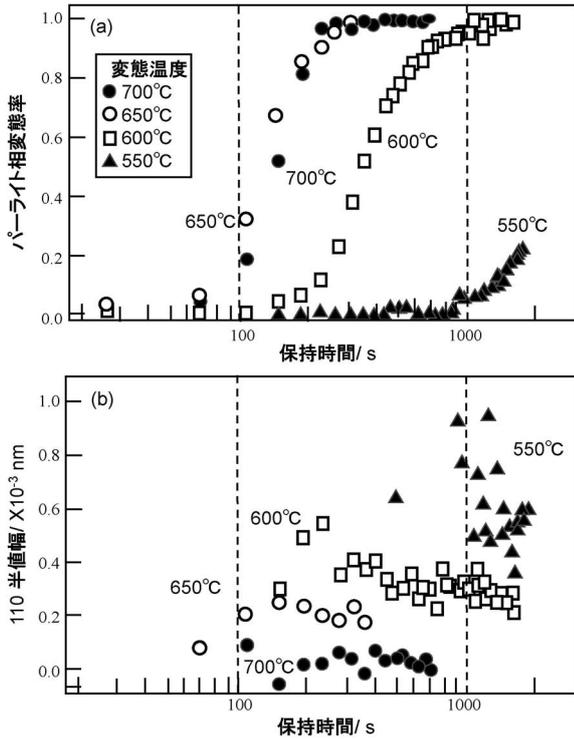


図2.3 その場中性子回折で求めたパーライト変態の進行状況(a)と110α半値幅の変化(b).

2.4 ベイナイト変態およびマルテンサイト変態と焼戻し

過共析鋼を γ 状態からMs点(マルテンサイト変態開始温度)直下の77°Cに冷却し α' を少し生成させた後に250°Cに加熱保持してベイナイト変態を生じさせる熱履歴におけるその場中性子回折実験の結果⁽⁸⁾を図2.4に示す。(a)は全熱履歴中の111_FCC(γ), 110_BCTと011_BCT(α'), 110_BCC(α)ピークの変化, (b)は77°Cにおける広範囲な回折スペクトルである((a)の矢印の時点). α' ピークは, 最初, 非対称なBCT構造(ダブルピーク)であるが, 250°Cに加熱されると焼き戻され, さらにベイナイトのピークと重なりほぼ対称形となりBCCとみなされるようになった((a)参照). (c)は250°Cに再加熱・保持してベイナイト変態が開始した後のプロファイルである. 次の図2.5は200 γ ピークの拡大図である.(a)は高温単相 γ の状態, (b)は77°Cで γ - α' 二相状態を示す.(b)では明らかに幅広がりが見られ, 二相を対象に前回説明したCMWP解析で転位密度を求めると, γ では $1.51 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, α' では $2.48 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ となった. 変態ひずみの応力緩和のために γ にも多量の転位が導入されたと考えられる. 一方, 図2.5(c)は高温 γ 域から直接250°Cに冷却保持してベイナイトを生成させた場合の残留 γ の200回折プロファイルである.(b)と異なり非対称なピーク幅広がりが見られる. これはSi等を含むベイナイト鋼の炭化物析出が抑制される場合で, ベイナイトラスの間に薄いフィルム状の γ が残り, 未変態領域の母相 γ に比べて炭素量が高いので, 2種

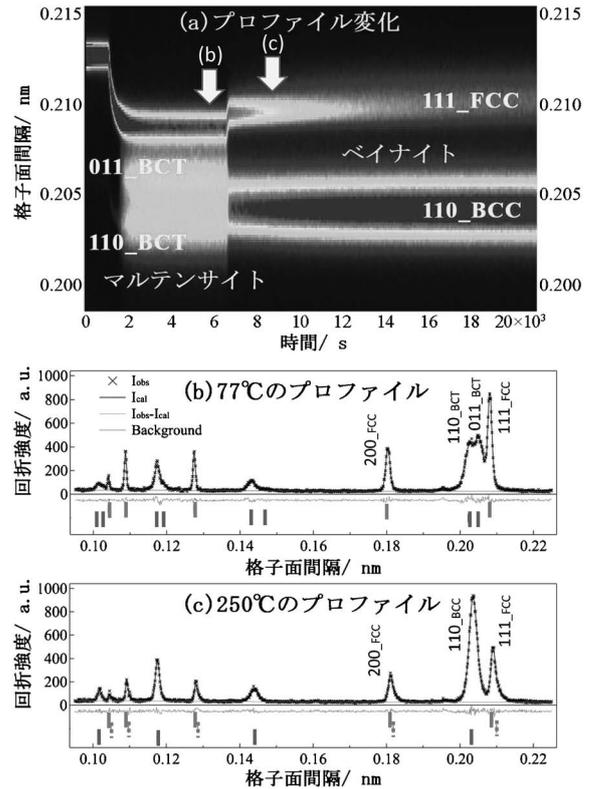


図2.4 α' およびベイナイト変態その場中性子回折の結果:(a)77°Cに冷却して部分的に α' 変態させた後, 250°Cに昇温し恒温保持によりベイナイト変態をさせた場合のプロファイル変化, (b) α' 変態させた時点の回折プロファイル, (c)昇温保持した時点の回折プロファイル(試料の化学組成はFe-0.79C-1.98Mn-1.51Si-0.98Cr-0.24Mo-1.06Al-1.58Co(mass%)). (b), (c)の測定時間はいずれも60s).

類の炭素量の異なる γ が混在する状態を表している. ダブルピークフィッティングによって2つの γ の炭素濃度を推定することができる.

中性子線強度が増加するにつれて, 従来は困難であった α' 変態の追跡もある程度可能になり, Ms点の高い鋼でも連続冷却中の時分割測定によって変態直後の正方晶軸比が冷却に伴って減少する自己焼戻し挙動が追えるようになってきた.

焼戻しに伴う転位の密度と配列の変化に関してCMWP法によりその場中性子回折測定で得られたプロファイルを解析した結果⁽⁹⁾が図2.6である. 焼戻し材の転位密度は室温でX線やTEM観察で行われてきたが, 同一試料で焼戻し温度におけるバルク平均値として転位密度のみでなく配列の変化を連続的に示したことが注目される. 図には降伏強度(0.2%耐力)の変化もプロットしてあり, これらの変化を比べると, 焼戻し温度の上昇に伴う降伏強度の減少は転位密度のみでなく転位配列にも影響されることがわかる⁽⁹⁾.

最近の鉄鋼材料開発では残留 γ の有効な利用が進められている. 特に, 残留 γ が低温焼戻しにより増加する現象は興味深い. γ が準安定で冷却過程に表面層のみで α' 変態する場合

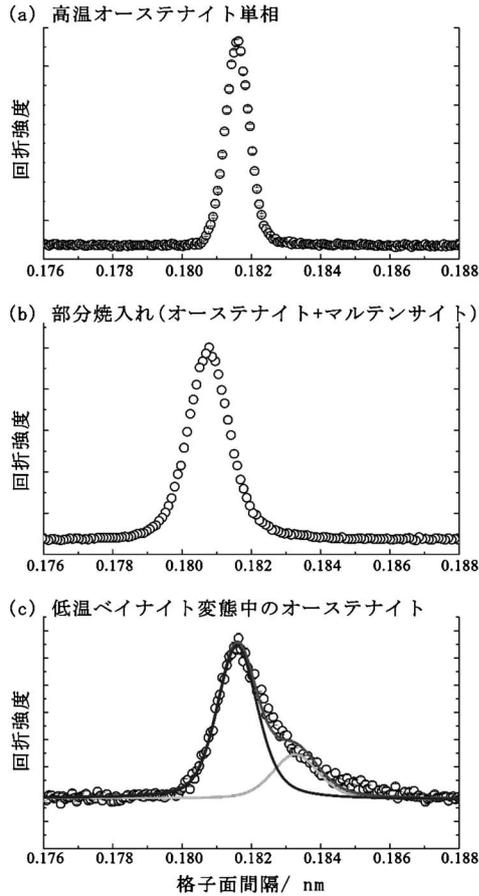


図2.5 変態に伴う 200 γ 回折プロファイルの変化：(a) 図2.4(a)の γ 単相状態（過冷状態でもほとんど変化なし）、(b) 図2.4(b)の α' 変態の場合、(c) 900°Cから250°Cに冷却・保持したベイナイト変態のみの場合。

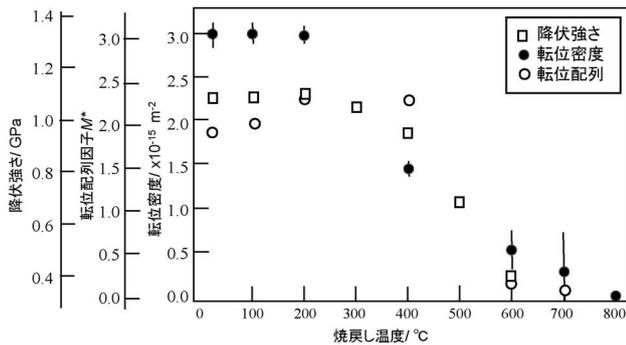


図2.6 焼戻しに伴う転位密度・配列と降伏強さ(0.2%耐力)の変化(転位配列因子 M^* は $Rep^{0.5}$ で定義され、転位線周りに生まれる応力場の臨界半径 Re と転位密度 ρ で表される)。

があり、焼戻し温度における試料全体の平均情報を得るには中性子その場回折が適している。図2.7に12Cr-1.4C α' 鋼において300°C焼戻しにより γ 量が増えたことを示す EBSD/Phase マップと焼戻し後の室温 X 線および中性子回折および焼戻しその場中性子回折により求めた γ 体積率を示

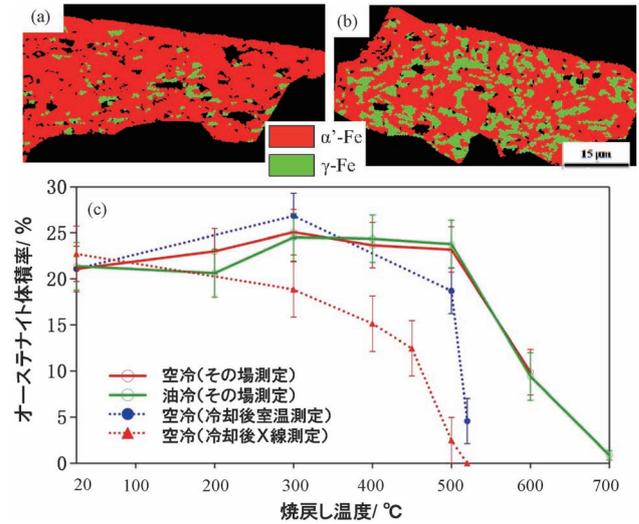


図2.7 残留 γ の焼戻しに伴う変化：(a) 油冷材の EBSD/Phase マップ(赤： α' 、緑： γ 、黒：炭化物 Cr_7C_3)、(b) 油冷後300°C焼戻し材の Phase マップ、(c) γ 体積率変化。

す⁽¹⁰⁾。特に高温域において、その場中性子、室温中性子、室温 X 線回折の順に γ 体積率が減るのは、冷却中に試料表面から変態が進んだことを意味している。

小角散乱およびブラッグエッジ測定では回折とは異なる組織情報が得られる。前者ではクラスターや第二相粒子の形状、サイズ分布等、後者ではマイクロ組織(母相の結晶粒径、集合組織等)や弾性ひずみに関する二次元空間分布の知見である。さらに熱膨張測定等の中性子線以外の手法を組み合わせることで総合的な情報を同時に得る試みが始まっている。たとえば、ベイナイト変態を従来の熱膨張測定に加えて、中性子回折と中性子小角散乱を同時に用いて変態速度を求めた実験では、変態率に関して3つの方法による結果が良く一致した⁽¹¹⁾。今後、このようなハイブリッド測定法が発展すると期待される。

2.5 回復・再結晶

引張変形した γ 鋼の焼鈍による回復・再結晶に伴う転位密度の変化を図2.8に示す⁽¹²⁾。(a)は CMWP 法による9つのピークを用いた解析例である。室温測定ではなく、段階的に加熱しながら試料の同じ場所を高温で追跡した点が新しい。転位密度の焼鈍に伴う減少は(c)のように同定され、このような解析を高温変形後の静的回復・静的再結晶あるいは変形中の動的回復・動的再結晶に適用したいと考えて試みた例を図2.8(b)と(d)に示した。実験は γ 鋼を700°Cに加熱し40%の圧縮変形を与えて、そのまま同温度に保持した。10 min および 1 min 間隔で切り出した回折プロファイルの4ピークを対象に CMWP 解析した結果が(d)であり、静的回復(+再結晶)により転位密度が減少している。10 min 間隔にすると統計精度が良く安定した解析ができる。時分割間隔は短い

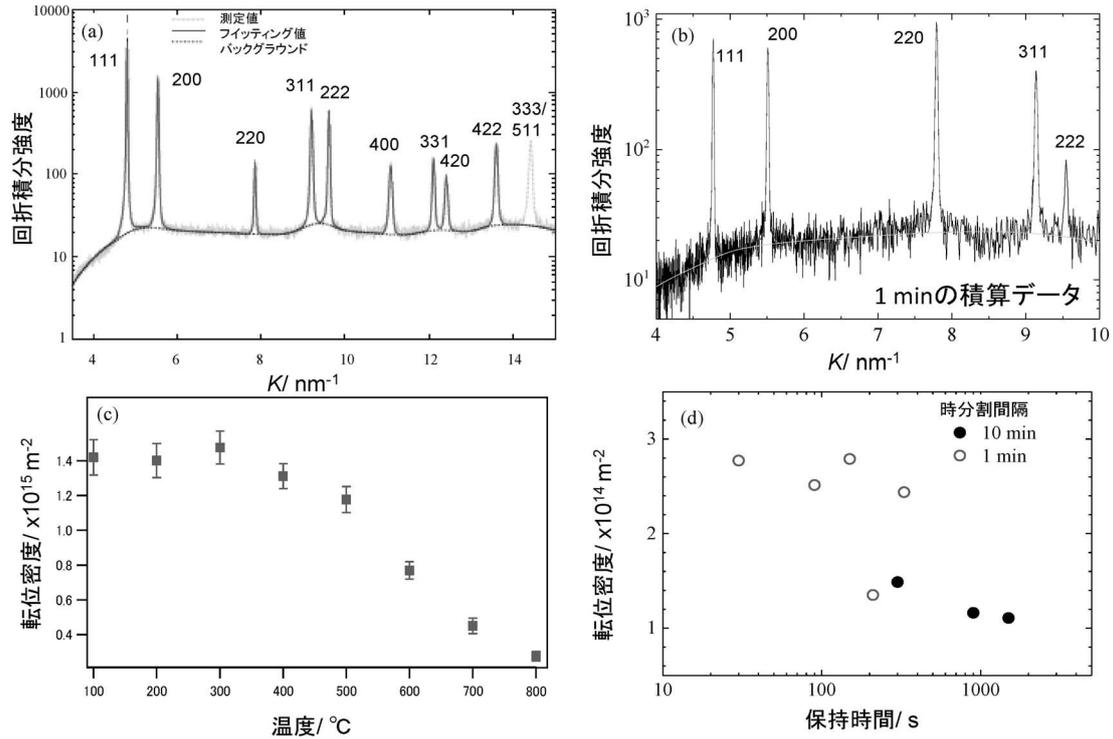


図2.8 中性子回折プロファイル解析：(a) γ 鋼(SUS310)の室温40%引張後のプロファイルとCMWP解析，(b) γ 鋼(Fe-32Ni)の高温圧縮変形(40%)後のプロファイルとCMWP解析，(c) (a)の焼鈍に伴う転位密度の変化，(d) (b)の高温加工後恒温保持中の転位密度の変化。

ほど好ましく、動的現象を追うには秒単位が望ましいが、これまでの予備の実験結果からJ-PARCが最終目標の1 MW運転になっても10 s程度がCMWP解析のできる限界と推測される。

2.6 加工熱処理における静的・動的変態

前節の塑性加工に伴う加工硬化、回復、再結晶と析出・相変態を組み合わせる加工熱処理は組織制御の切り札であり、今後も多様な展開が期待される。相変態直前のマイクロ組織の制御が重要である。たとえば、 γ 高温加工によって冷却に伴う α 変態が促進される⁽¹³⁾が、その効果は途中で消失し、2段加工あるいは連続加工が有効であることがその場中性子回折実験で示されている⁽¹⁴⁾。また、Gongらは低温で軽度なオースフォームを施しプラナー状転位組織からベイナイト変態を生じさせると、変態が促進され組織が微細になり変態のバリエーション規制が強まって集合組織が強くなるが、高温加工でセル状の転位組織を与えたのでは影響が現れないことを明らかにした⁽¹⁵⁾。この知見は塑性加工・回復で形成される転位組織がその後の相変態に及ぼす効果の重要性を示しており、高温その場中性子回折の有効利用が期待される。現場の制御圧延や鍛造を模擬するにはひずみ速度、ひずみ量と冷却速度を大きくする必要があったが、2014年度に京都大学構造材料元素戦略研究拠点によりサーメックマスターがJ-PARC/匠に導入され使用が開始されたので、学術的にも実用的にも有用な成果が期待される。

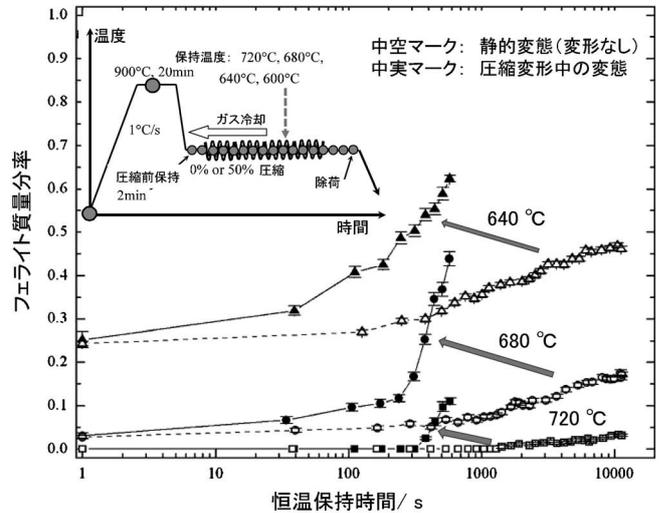


図2.9 2Mn-0.2C鋼の静的および動的 α 変態に及ぼす恒温保持温度の影響(挿入図のように900°C加熱後にガス冷却し恒温保持中に圧縮変形有無の変態に及ぼす影響をその場中性子回折で観測)。

最後に動的 α 変態に関して、ISIS/ENGIN-Xを用いた先駆的な結果を図2.9に示す⁽¹⁶⁾。恒温変態温度で連続的に試料を圧縮変形すると広範囲な二相域温度で α 変態が促進されている。また、Xuらは α' 組織とした鋼の温間変形に伴う γ 析出と α 再結晶の動的現象の競合により超微細な二相組織が形成されることを中性子その場測定により考察している⁽¹⁷⁾。

2.7 おわりに

従来から高温における回復・再結晶，析出，相変態，それらの動的現象の進行状況を知るには試料を急冷して高温組織の凍結を図り室温で観察されてきた．しかし，ほとんどの場合に冷却中の組織変化は避けられず，種々な高温その場観察・測定が試みられている．高温顕微鏡等を用いた観察には臨場感があるが，試料表面や薄膜では物体内部の現象とは異なる知見を得る懸念があり，中性子線による試料全体の測定と組み合わせることがきわめて有効である．約20年前に高エネ機構で5 kW の中性子線で熱処理中その場測定実験を始めてから，MLF/J-PARC では2015年500 kW (将来は1 MW) で実験でき，さらに欧州では5 MW 実験施設の建設が始まっている．今後は，さらに短い時間分割測定が可能になると期待される．

第3回では，マイクロ組織と変形挙動の関係の理解にも，中性子その場測定が威力を発揮することを説明する．

(つづく)

文 献

- (1) Y. Tomota, P. G. Xu, E. C. Oliver and A. Paradowska: *In-situ Studies with Phonons, Neutrons and Electrons Scattering*, Springer, (2010), 175-191.
- (2) T. Tomida, M. Wakita, M. Yasuyama, S. Sugaya, Y. Tomota and S. C. Vogel: *Acta Mater.*, **61**(2013), 2828-2839.
- (3) Y. Tomota and N. Sekido: *CAMP-ISIJ*, **29**(2016), 340.
- (4) T. Tomida, M. Wakita, S. Vogel and H. R. Z. Sandim: *Proc. Int. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM 17)*, *Mater. Sci. Eng.*, **82**(2015), 012060.
- (5) P. G. Xu, Y. Tomota, S. C. Vogel, T. Suzuki, M. Yonemura and T. Kamiyama: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **33**(2013), 389-395.
- (6) 中田伸生：まてりあ，**50**(2011)，112-115.
- (7) Y. Wang, Y. Tomota, S. Harjo, W. Gong and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, **29**(2016), 786.
- (8) W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, Y. H. Su and K. Aizawa: *Acta Mater.*, **85**(2015), 243-249.
- (9) Z. M. Shi, W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, J. Li, B. Chi and J. Pu: *Mater. Charact.*, **107**(2015), 29-32.
- (10) S. He, Y. Tomota, Y. H. Su, W. Gong, S. Harjo and Z. Zhao: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 686-690.
- (11) H. Nishijima, Y. Tomota, Y. H. Su, W. Gong and J. Suzuki: *Metals*, **6**(2016), 16.
- (12) Y. Tomota, S. Sato, M. Uchida, P. G. Xu, S. Harjo, W. Gong and T. Kawasaki: *MECASSENS 8*, *Mater. Sci. Forum* (in print).
- (13) P. G. Xu, Y. Tomota, P. Lukas, O. Muransky and Y. Adachi: *Mater. Sci. Eng. A*, **434-435**(2006), 46-53.
- (14) Z. Shi, Y. Tomota, S. Harjo, Y. H. Su, B. Chi and L. Jian: *Mater. Sci. Eng. A*, **631**(2015), 153-159.
- (15) W. Gong, Y. Tomota, Y. Adachi, A. M. Paradowska, J. F. Kelleher and S. Y. Zhang: *Acta Mater.*, **61**(2013), 4142-4154.
- (16) S. Y. Zhang, P. G. Xu, and Y. Tomota: *Materials Today*, Special issue on Neutron Scattering, (2009), 78-84.
- (17) P. G. Xu, Y. Tomota and E. C. Oliver: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1618-1625.



友田 陽

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1972年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了
1972年 茨城大学工学部助手
1991年 茨城大学工学部教授
2015年 物質・材料研究機構 NIMS 特別研究員
(～現在)
専門分野：鉄鋼材料
◎中性子散乱回折による金属材料のマイクロ組織と力学特性の研究の急速な発展に感動しながら微力を注いでいる。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

錯体水素化物を用いた 高耐熱全固体リチウムイオン二次電池の開発

鈴木 渉平¹⁾^{*)} 川治 純²⁾^{**)} 宇根本 篤¹⁾³⁾^{**)}
吉田 浩二⁴⁾^{**)}¹⁾ 折茂 慎一⁵⁾^{**)}²⁾

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は他の二次電池と比較して、高いエネルギー密度・入出力特性を有する。その長を生かし、ポータブル機器用電源として普及してきた。さらに近年では、持続可能な社会にむけた蓄電デバイスとして期待が寄せられており、電気自動車や再生可能エネルギーの電力平準化用途などの大容量電池システムにまで適用が進められている。

このような電池システムの大型化に伴い、現行 LIB の耐熱性の問題が顕在化してきている。現行の LIB には有機電解液が用いられており、電解液の揮発・分解が始まる約 340 K 以上では充放電できない。充放電に伴う発熱量は電池システムの規模に比例し大きくなるため、大型電池システムでは現状、冷却機構により電池温度が耐熱温度以下になるように対策している。ここで、電池耐熱性を向上させることで冷却機構が不要となり、電池システムのコンパクト化、低コスト化に寄与できる。

電池の高耐熱化を可能とする次世代二次電池の一つが全固体 LIB である。全固体 LIB は不揮発性の固体電解質を適用するため、耐熱温度の飛躍的向上が期待できる。

本報告では、固体電解質として錯体水素化物および酸化物電解質を適用した高耐熱全固体 LIB において、筆者らが新

たに開発した基礎技術について述べる。

2. 全固体電池の現状と開発課題

全固体 LIB の開発は、各研究機関で精力的に進められており、これまで硫化物系電解質⁽¹⁾⁽²⁾および酸化物系電解質⁽³⁾⁽⁴⁾を適用した全固体 LIB が主に検討されている。硫化物系電解質では 10^{-2} S/cm を超える高いイオン伝導性を有する Li-Ge-P-S⁽¹⁾ や Li-Si-P-S-Cl 系材料⁽²⁾ が開発され、これを適用した全固体 LIB での高速充放電が 373 K 環境で報告されている⁽²⁾。酸化物系電解質では、これまでに NASICON (Na-Super Ionic CONductor) 型の Li-Al-Ti-P-O 材料⁽³⁾ や、ガーネット構造を有する Li₇La₃Zr₂O₁₂ 材料⁽⁴⁾ が検討されている。ただし、硫化物系電解質では大気中での H₂S 発生抑制、酸化物系では固-固界面の接触性改善といった実用化に向けた課題があり、これらの課題を解決する新規固体電解質が強く求められている。

3. 錯体水素化物の特徴

硫化物・酸化物系電解質の課題を解決する固体電解質材料の一候補として、錯体水素化物が挙げられる。図 1(a), (b)

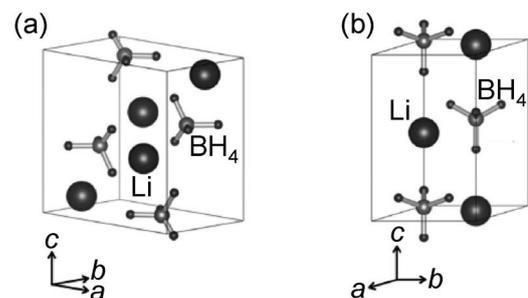


図 1 LiBH₄ の結晶構造 (a) 低温相 (S.G. P_{nma}), (b) 高温相 (S.G. P_{63mc})⁽⁵⁾. (John Wiley & Sons, Inc. より許可を得て転載.)

* 株式会社日立製作所 研究開発グループ 材料イノベーションセンター: 1) 研究員 2) 主任研究員

** 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構: 1) 客員共同研究員 2) 客員准教授 3) 講師 4) 助手 5) 教授

*** 東北大学 金属材料研究所:

1) 研究支援者 2) 教授

Development of High Temperature Durable All-solid-state Lithium Ion Secondary Battery Employing Complex Hydride; Shohei Suzuki^{***}, Jun Kawaji^{***}, Atsushi Unemoto^{***}, Koji Yoshida^{****} and Shin-ichi Orimo^{****} (*Hitachi, Ltd.. **Tohoku University WPI-AIMR. ***Tohoku University Institute for Materials Research)

2016年10月31日受理[doi:10.2320/materia.56.76]

には錯体水素化物の典型例である LiBH_4 の結晶構造を示す。 LiBH_4 は室温では斜方晶(図1(a))であるが、390 Kで相転移し六方晶(図1(b))構造となる。この相転移により Li 伝導度が1000倍に向上し、 10^{-3} S/cm を超える高速 Li 伝導が実現されることが分かっている⁽⁵⁾。さらに、LiI を 25 mol% 添加した $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ では室温で高温相を安定化することができ、300 Kにおいて $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の Li 伝導度が得られる⁽⁶⁾。この電解質を適用した全固体電池で 300~423 K の広温度域での充放電が可能であることが報告されている⁽⁷⁾。また、 LiBH_4 と LiNH_2 とを複合させた $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料は室温にて高い Li^+ 伝導度 ($>10^{-4} \text{ S/cm}$) を示すことに加え⁽⁸⁾⁽⁹⁾、 LiBH_4 よりも低融点化することが報告されている⁽¹⁰⁾。代表的な $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料である $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ の融点はそれぞれ 365 K、490 K であり、 LiBH_4 の融点 550 K より低い⁽¹⁰⁾。錯体水素化物は柔らかいためにプレスにより緻密な電解質層や複合電極が形成できるが、低融点であることで熔融・浸透させることによっても緻密な固-固界面形成が期待できる。これらの特徴により酸化電解質で課題であった固-固界面の接触の問題が解決できる可能性がある。錯体水素化物はこのような成形性に加え、硫化物電解質で課題であった H_2S の発生がない優れた固体電解質である。

4. 本開発の全固体電池の構成と特徴

我々は、錯体水素化物固体電解質として $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ を適用したバルク型全固体 LIB の開発を試みた。図2には開発した全固体 LIB の構成を示す。錯体水素化物は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) などの負極活物質に対して優れた安定性を示す一方⁽⁷⁾、充電した 4 V 級活物質と副反応し、電池抵抗を増大させることが報告されている⁽¹¹⁾。このため、図2(A)に示す 4 V 級活物質を保護する目的で、活物質粒子間の空隙に Li 伝導性酸化物を充填した複合正極を作製した。さらに、錯体水素化物と複合正極との接触抵抗を低減する目的で、図2(B)に示す接合層 ($\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$) を適用した。

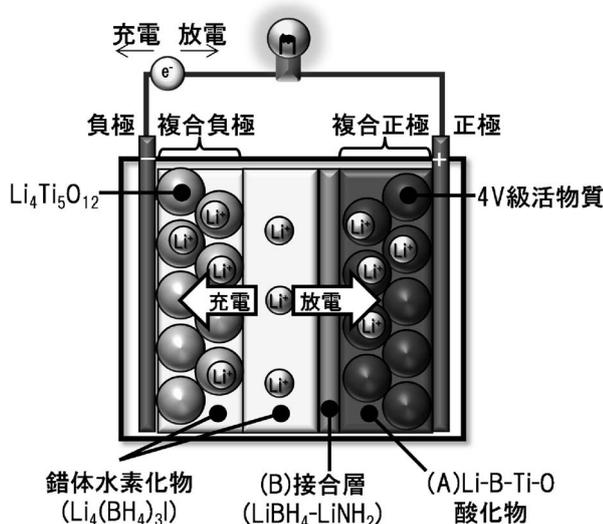


図2 錯体水素化物を用いた開発電池構成。

(1) Li-B-Ti-O 電解質を充填した複合正極の作製

錯体水素化物と 4 V 級活物質の直接接触による電池の高抵抗化を防ぐために、 Li_3BO_3 と TiO_2 ナノ粒子の混合物 (Li-B-Ti-O) を適用した複合正極を作製した。4 V 級活物質である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) と Li-B-Ti-O の混合物を集電体上にスラリー塗工・乾燥した後、 Li-B-Ti-O の融点 (630°C) 以上に加熱することで Li-B-Ti-O を熔融させた⁽¹²⁾。図3に作製した複合正極の断面 SEM 像を示す。NCM は図中で明るい灰色の粒子状の部分であり、 Li-B-Ti-O は暗い灰色で粒子状の NCM を包埋するように分布している。このように、NCM 粒子間の空隙に Li-B-Ti-O が充填され、NCM を錯体水素化物との直接接触から保護できる構造の複合正極を作製することができた。

(2) 接合層を用いた正極-電解質界面抵抗低減

4.(1)で作製した複合正極と $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質間の界面抵抗を低減するため、図2(B)に記載した接合層を検討した。接合層には、融点が低く Li 伝導性の高い材料として $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料を選定した。 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料を複合正極と固体電解質層間に配置し、加熱・熔融させることで両層を接合することを狙った。図4には接合層を適用した複合正極- $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質界面の断面像を示す。試料は予め 423 K で加熱することで接合層を熔融させている。図中(a)は二次電子像を示し、(b)から(d)はそれぞれマンガン (Mn)、ヨウ素 (I)、ホウ素 (B) の元素分布像を示す。Mn は複合正極中、I および B は $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質中に存在することから、(a)中の破線より上側は複合正極、下側は $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質である。(a)より、複合正極および $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質間の界面は狙い通り空隙なく接合されていることが確認できた。

そこで、図2の複合負極の代わりに Li 金属を負極とし、複合正極、接合層、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ を組み合わせた全固体電池を作製した。図5(a)にはこの全固体電池の 423 K における充放電曲線を示す。比較として接合層なしの全固体電池の結果を示す。接合層適用により、放電容量は 53 mAh g^{-1} から 110 mAh g^{-1} まで増大した。これは図中に示した設計値 (115 mAh g^{-1}) の 96% と高い。この放電容量増大の要因とし

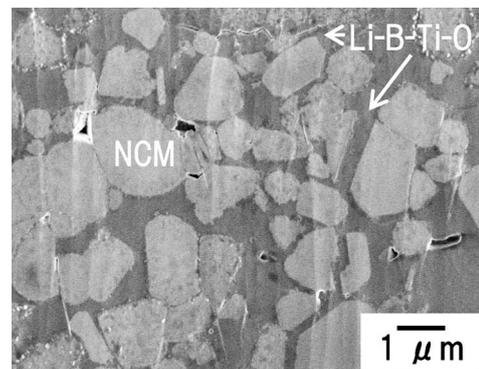


図3 作製した複合正極層 (NCM/ Li-B-Ti-O) の断面 SEM 像。

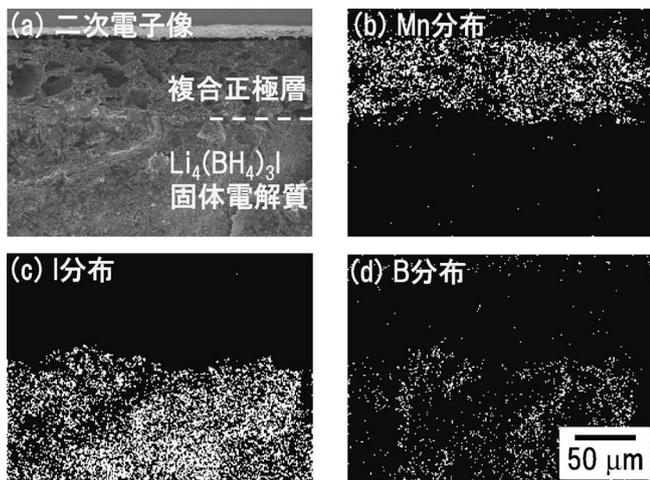


図4 LiBH₄-LiNH₂系接合層を用いた複合正極-固体電解質界面の断面像：(a)二次電子像、(b)マンガン(Mn)、(c)ヨウ素(I)、(d)ホウ素(B)の元素分布像。

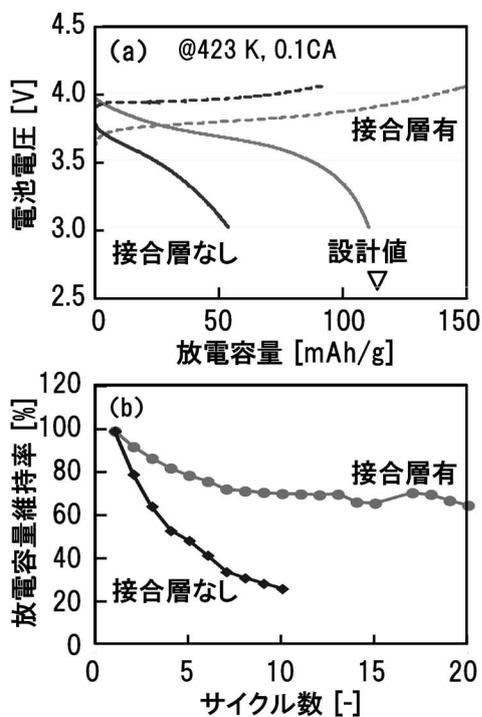


図5 LiBH₄-LiNH₂系接合層を適用した全固体電池の (a)初回充放電曲線、(b)放電容量の充放電サイクル数依存性。

ては、接合層の適用により界面の接触が改善(図4)した結果、電池抵抗が13 kΩcm²から200 Ωcm²まで低減したことが挙げられる。また、図5(b)には放電容量のサイクル数依存性を示す。接合層なしの場合では10サイクル充放電後に30%以下まで容量維持率が低下するのに対し、接合層適用により20サイクル充放電後でも約70%を維持することが分かる。充放電サイクルに伴いNCMの体積膨張収縮が起こるが、接合層で充填した複合正極-固体電解質界面の接合はこの体積変化でも保持されたことを示唆している。

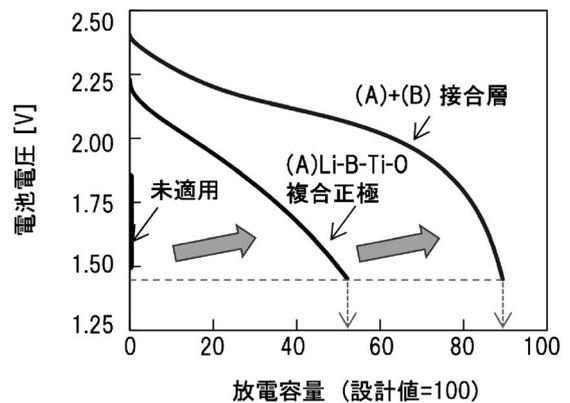


図6 Li-B-Ti-O複合正極、LiBH₄-LiNH₂系接合層を適用したLTO負極-NCM正極全固体電池の423 Kでの初回放電曲線。

5. まとめと今後の展望

図6にLi₄Ti₅O₁₂(LTO)複合負極⁽⁷⁾と複合正極を一体化して作製した図2の構成のバルク型全固体リチウムイオン二次電池(LIB)の423 Kでの初回放電曲線を示す。錯体水素化物のみで構成した全固体電池は放電容量が得られなかったが(図中「未適用」)、(A)のLi-B-Ti-O複合正極および(B)の接合層の適用が電池性能を向上させ、結果として設計値の90%を上回る放電容量を得ることができた。この結果は錯体水素化物を適用した高耐熱バルク型全固体LIBが実現可能であることを示している。

今後、持続可能な社会に向け、再生可能エネルギーの利用が拡大する中で、電気自動車の普及や電力貯蔵システムの大容量化が進むことが予想される。この中で、高耐熱全固体LIBへの期待はますます高くなるものと考えられる。今回開発した基礎技術は、高耐熱全固体LIBの実用化に大きく貢献することが期待される。

6. 特許

関連特許3件を出願。未公開。

文献

- (1) N. Kamaya, *et al.*: Nature Mater., **10**(2011), 682-686.
- (2) Y. Kato, *et al.*: Nature Energy, **1**(2016), 16030.
- (3) H. Aono, *et al.*: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 590-591.
- (4) R. Murugan, *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed., **46**(2007), 7778-7781.
- (5) A. Unemoto, *et al.*: Adv. Funct. Mater., **24**(2014), 2267.
- (6) H. Oguchi, *et al.*: Appl. Phys. Lett., **94**(2009), 141912.
- (7) K. Yoshida, *et al.*: Solid State Ionics, **285**(2016), 96-100.
- (8) M. Matsuo, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 16389-16391.
- (9) M. Matsuo, *et al.*: Chem. Mater., **22**(2010), 2702-2704.
- (10) A. Borgschulte, *et al.*: Energy Environ. Sci., **5**(2012), 6823-6832.
- (11) K. Takahashi, *et al.*: J. Power Sources, **226**(2013), 61-64.
- (12) S. Suzuki, *et al.*: J. Power Sources, (submitted).

低熱処理変形高強度肌焼鋼 ECOMAX4 の開発

藤松 威史¹⁾ 丸山 貴史²⁾ 中崎 盛彦³⁾

1. はじめに

大量生産されるシャフトやギヤにおいて、熱処理時の変形抑制が重要課題となっている。これは、変形後の矯正のためのリードタイム増加や加工不良の発生、あるいは部品駆動時の騒音・振動といった悪影響を回避するためである。

熱処理変形抑制のため、焼入れ鋼材の芯部に軟質フェライト相を析出させて熱処理歪みを軽減する方法⁽¹⁾、油焼入れではなく加圧ガス冷却を利用する方法⁽²⁾、被冷却物と冷媒の間の熱伝達係数を促進あるいは低減する手段を用いて被冷却物の均一冷却化を図る方法⁽³⁾等が提案されている。これらの方法では、部品内部に軟質相が導入されることや、熱処理炉の変更が必要なこと、あるいは個々の部品に対する処置が必要なことから、汎用的な手段とはなりにくかった。

熱処理変形の解決方法は、焼入れ時の部品部位間の冷却速度差を可能な限り小さくする、すなわち均一冷却を行うことにはほぼ集約される。これは熱処理変形に強く影響する相変態のタイミングを部品部位間で合わせることに他ならない。その実現にあたり、当社では冷却方法をコントロールするという従来発想から転換し、適切な合金成分設計を行うことで焼入れ中の相変態段階での部品各部位の温度差が小さくなるようにするという新発想に基づく熱処理変形軽減を追求し、低熱処理変形高強度肌焼鋼 ECOMAX4 を開発した。以下では、開発のポイントと代表特性について紹介する。

2. 開発のポイント

(1) 熱処理変形の軽減

熱処理変形軽減のための適正な相変態温度域を見出すにあたり、冷媒(焼入油)の特性に注目した。図1に鋼材の油焼入

れ時の冷却曲線を模式的に示す。高温側から冷媒の蒸気膜段階、沸騰段階、対流段階の各過程を経由して物体の冷却が進行する。この過程に照らし、母材のC含有量が約0.2%の肌焼鋼において浸炭後に油焼入れする際の主たる相変態は、上記過程における沸騰段階終了付近から対流段階にかけての温度領域で進行すると考えられる。このとき部品部位間の温度差は沸騰段階(冷却速度大)では大きく、対流段階(冷却速度小)付近ではその差が縮まると考えられる。この着想をもとに部品の冷却が均一化されやすい対流段階付近の温度域で主たる相変態が進行するように鋼の変態点を低温側に調整するという新たな熱処理変形抑制方法を想起するに至った。

図2は従来研究⁽⁴⁾を参考にしつつ、実際のシャフト部品における質量効果の影響を加味してサイズアップを図ったキー溝付き鋼軸試験片(直径20mm、長さ200mm)である⁽⁵⁾。側面の一方にキー溝を設けることで熱処理変形の主要因であ

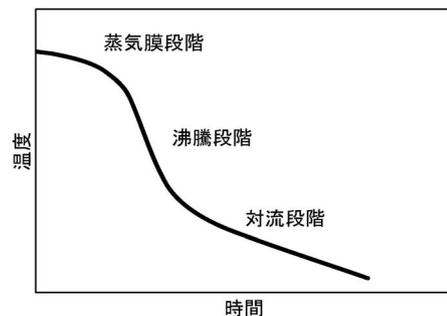


図1 油冷における冷却曲線の模式図。

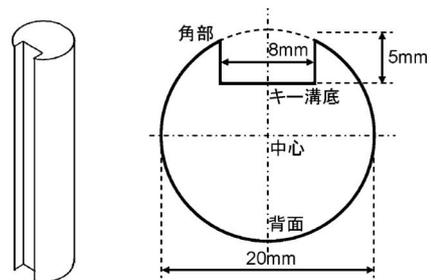


図2 キー溝付鋼軸試験片(直径20×200 L)の形状、寸法。

* 山陽特殊製鋼(株) 研究・開発センター 軸受・構造用鋼グループ: 1)主任研究員 2)研究員 3)加工プロセスグループ 主任研究員
Development of High Strength Carburizing Steel, ECOMAX4, with Improved Heat Treatment Distortion and Dimensional Change; Takeshi Fujimatsu*, Takashi Maruyama*, Morihiko Nakasaki* (SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.)
2016年11月9日受理[doi:10.2320/materia.56.79]

る不均一冷却が助長され、焼き曲がりを意図的に発生させることができる。対流段階に近い低温域で急冷時変態を開始させることの効能を確かめるため、汎用肌焼鋼の SCr420 とそれに対して変態点が大幅に低い熱間工具鋼 SKD61 のキー溝付鋼軸試験片(図2)を作製し、同試験片を垂直に吊り下げた状態で浸炭を想定した加熱(一段目は930℃、続く2段目は850℃)を加えたのち、吊った状態のままで静置油(1種2号油)に焼入れした。図3(a)⁽⁵⁾は焼入れ後の長さ中央部の振れ量(この半分が曲り量に相当)である。SKD61はSCr420に比べて曲りが大きく改善し、変態点低温化の有効性が示された。この曲がりの傾向は、両鋼種の変態挙動や物性を反映したシミュレーションでも良く再現された(図3(b)⁽⁵⁾)。詳細解析(図4⁽⁵⁾)からマルテンサイト変態が焼入油の緩冷却域で起こるSKD61では、キー溝側の塑性ひずみ挙動が変態ひずみに影響されにくいことを見出した。対するSCr420ではキー溝側のマルテンサイト変態によってSKD61の場合とは塑性ひずみ挙動が変化し、それが焼き曲がりを助長することが分かった。さらに焼入性の観点も考慮に入れるため、キー溝付鋼軸試験片を利用したさらなる検証実験(検証鋼成分とその特性は表1, 2⁽⁵⁾)を上記同様手法で行い、軸状部品の熱処理変形支配因子を明らかにした。熱処理変形には急冷時、本検討においては30℃/s冷却における主相(マルテンサイトやベイナイト)の変態点、および焼入性が強く関与する。焼き曲がりは変態点低下により改善し(図5(a))、焼入れ前後の長さ変化はジョミニー水冷端硬さ $J_{1.5}$ で規格化した焼入性指標 $J_9/J_{1.5}$ が0.8付近のときに小さいことを発見した(図5(b))。ECOMAX4は、これらの知見をもとに変態点低温化のためのC増量、および適正な焼入性(図6)の付与のための合金設

計を行っており、汎用高強度鋼に比べて焼き曲がり、寸法変化ともに優れた特性を示す(図7⁽⁶⁾)。

(2) 耐結晶粒粗大化特性

ECOMAX4は耐結晶粒粗大化特性が良好である。特に冷間鍛造品を浸炭するプロセスにおいて優れた性能を発揮する。冷間鍛造は熱間鍛造に比べて成形精度が高く、取り代削減等による材料歩留り改善が期待できること、加熱省略によりCO₂排出が抑制されること等、多くの利点を持つ。その反面、冷間鍛造によるせん断ひずみを残したまま浸炭を行うとその加熱過程で微細な再結晶が起こり、それを經由することでオーステナイト粒が微細化して浸炭中に結晶粒が粗大化しやすい⁽⁷⁾という課題がある。汎用鋼の場合、結晶粒粗大化抑制のために冷間加工後の焼ならしが必要になる。対して

表1 化学成分(上段：検証鋼，下段：比較用 SCr420)(mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	B
0.16~0.25	0.22~0.52	0.28~0.82	≤0.11	1.10~2.03	≤0.05	≤0.04	0~0.04	0~0.002
0.22	0.22	0.82	0.04	1.18	0.02	—	—	—

表2 検証鋼と比較用 SCr420の急冷時変態点，ジョミニー焼入性。

種別	変態点	$J_{1.5}$	J_9	J_{11}	$J_9/J_{1.5}$	$J_{11}/J_{1.5}$
検証鋼	412~500℃	41.8~49.6 HRC	32.2~47.9 HRC	27.8~46.5 HRC	0.68~0.97	0.64~0.94
SCr420	440℃	46.8 HRC	32.2 HRC	29.8 HRC	0.69	0.64

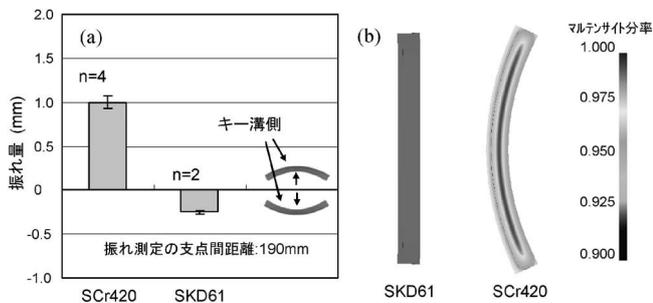


図3 (a)焼き曲がり状況と(b)シミュレーション結果⁽⁵⁾。
※(b)図は変形量を誇張表示したもの。

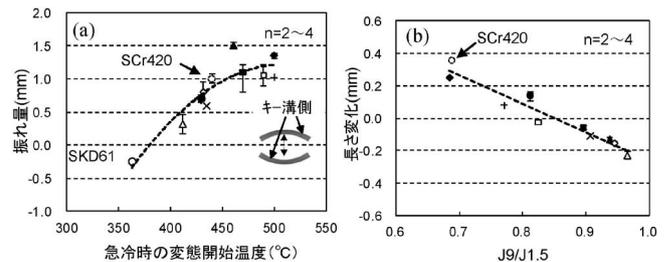


図5 検証実験結果((a)：焼き曲がり，(b)：長さ変化)。

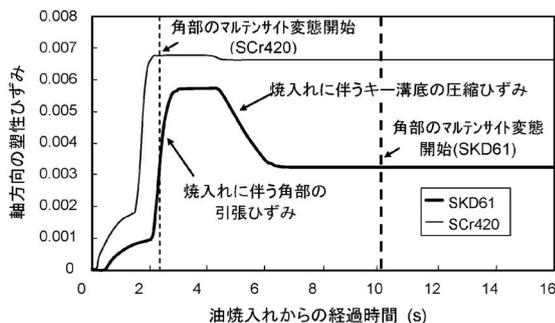


図4 油焼入れ中のキー溝試験片角部の塑性ひずみの推移⁽⁵⁾。

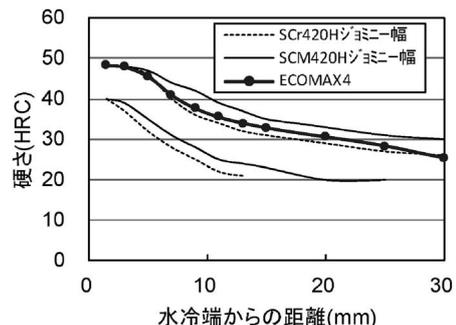


図6 ECOMAX4のジョミニー曲線の一例。

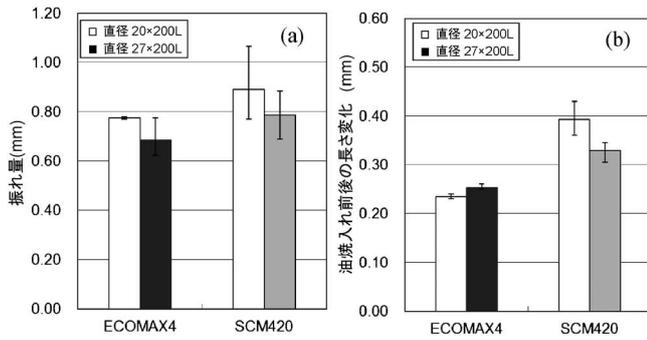


図7 キー溝付鋼軸試験片の(a)焼き曲がり, (b)長さ変化⁽⁶⁾.
※直径 27 mm 試験片のキー溝は直径 20 mm 試験片と相似形状とした.

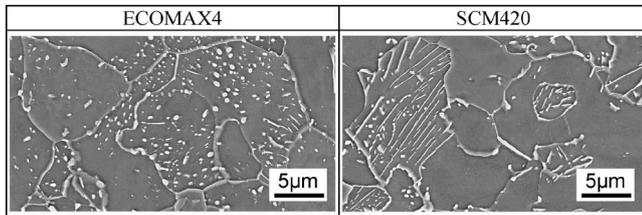


図8 軟化焼なまし後の SEM 観察結果(5%ナイトール腐食).

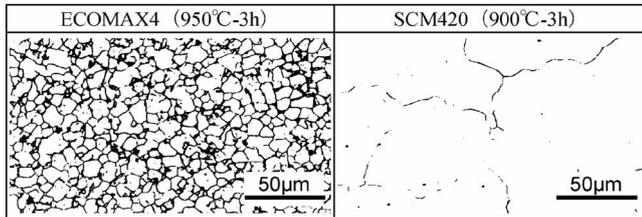


図9 70%冷間据込み材の加熱後の結晶粒粗大化状況.

ECOMAX4は二つの対策により焼ならし省略を可能とした。先ず汎用鋼に比べて結晶粒界をピン止めする微細粒子(炭・窒化物)を多量に析出させている。さらに高Cr組成とすることで冷間鍛造前工程の軟化焼なましの過程で共析反応によるラメラ炭化物の発生を抑えている⁽⁸⁾(図8)。加工時に周囲にひずみが蓄積されやすいラメラ炭化物が少ないことで、冷間加工ままでも浸炭昇温過程における過度の再結晶微細化が抑えられ、高密度分散した微細粒子の効果と相まって70%冷間加工材でも950°Cの高温浸炭に耐える(図9)。なお、ECOMAX4は汎用鋼より高C組成であるものの高Cr含有の効能で良好な炭化物球状化状態(図8左)が得られるため、冷間加工性にも優れる。

(3) 高強度の付与(耐ピッチング性の改善)

駆動系部品の主要な破損形態として歯元曲げ疲労による折損と歯面疲労による損傷(ピッチング)がある。前者はショットピーニングの適用により比較的容易に対策が可能のため、後者に対する耐久性が求められている。そこで、ECOMAX4の成分設計にあたっては特に耐ピッチング性の改善

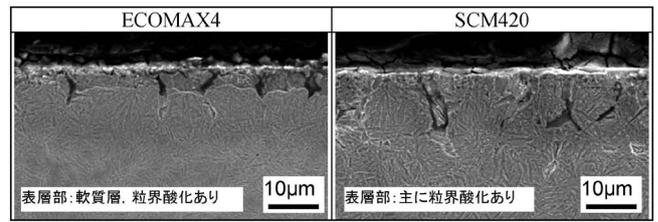


図10 ガス浸炭後の断面 SEM 観察結果(0.5%ナイトール腐食).

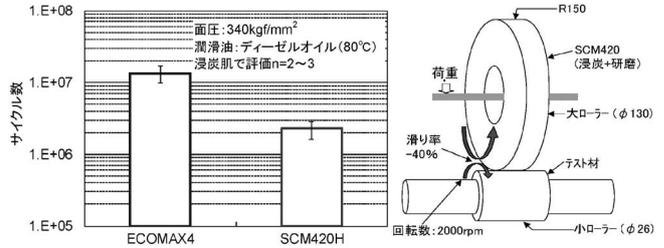


図11 ローラーピッチング試験寿命⁽⁶⁾.

を追求した。考慮すべき点として、国内ではガス浸炭焼入れ後に歯面研削を施さずに浸炭肌に近い状態でそのまま部品として使用されることが多い。そこで特にガス浸炭ままでの耐ピッチング性改善に焦点を当てた。その実現のために ECOMAX4は汎用鋼に比して高Si-低Mn-高Cr組成に設計し、Moは積極添加していない。同組成の場合、ガス浸炭中の表面下数 μm 内において、合金元素が酸化反応に消費されてマトリクスから欠乏しやすくなり、続く焼入れの過程で不完全焼入れによる軟質層を表層部に形成する⁽⁹⁾(図10)。この軟質層は面疲労過程で摩滅しやすく、粒界酸化や疲労き裂が共に除去されてき裂伝ば段階に移行しにくいいため、耐ピッチング性が改善する⁽⁹⁾。浸炭まま肌状態で ECOMAX4は汎用高強度鋼比で5倍以上のピッチング寿命を実現している(図11⁽⁶⁾)。

3. まとめ

ECOMAX4は、部品の高機能化(耐ピッチング性、結晶粒度特性向上)のみならず、部品製造性に関わる熱処理変形の軽減をも実現可能な成分系を追求して生み出された高C-高Si-低Mn-高Cr系の低熱処理変形高強度肌焼鋼である。

主に浸炭ギヤ、シャフトへの適用を想定し、関連特許17件を出願済みである。既に部品量産化が開始しているなど、需要家から好評を得ており、今後も適用拡大が期待される。

文 献

- (1) 特開平9-111408号公報.
- (2) 特開2008-121064号公報.
- (3) 特開2010-174289号公報.
- (4) 有本享三, 奈良崎道治: 熱処理, **42**(2002), 346-352.
- (5) 藤松威史, 中崎盛彦: 山陽特殊製鋼技報, **21**(2014), 28-37.
- (6) 山陽特殊製鋼技報, **23**(2016), 74-78.
- (7) 藤松威史ら: 鉄と鋼, **95**(2009), 161-168.
- (8) 藤松威史ら: 鉄と鋼, **95**(2009), 169-175.
- (9) 丸山貴史ら: 山陽特殊製鋼技報, **22**(2015), 21-28.

集合組織を活用したメガコンテナ船用 超極厚高アレスト YP460 N/mm² 級鋼の開発

長谷和邦¹⁾ 半田恒久²⁾ 衛藤太紀³⁾
山村直一³⁾ 青木雅弘⁴⁾

1. 緒 言

近年、海上輸送の活発化にともない、船舶の大型化が進んでいる。特にコンテナ船の大型化は顕著であり、10,000TEU (Twenty feet equivalent unit: 20フィートコンテナの積載可能数) クラスの船が2005年に登場して以降、急速に大型化が進み最近では20,000TEU クラスの超大型船が建造されている。コンテナ船はその船殻構造から上部構造部材であるアッパーデッキやハッチコーミングで船体強度を確保する設計となっているため、これら部材には板厚 50 mm を超える厚肉高強度鋼板が用いられている。船体の大型化にともない、使用される鋼板の強度グレードは YP355 N/mm² 級鋼から YP460 N/mm² 級鋼(以下 YP460 鋼)へ推移し、さらに板厚も従来の 50~60 mm から 80 mm を超える超極厚鋼板が適用されるようになった。一方、船体の安全性確保、脆性破壊防止の観点から YP460 鋼を使用する船体には、バットシフトなどの構造対策を施すとともにアレスト靱性値 (Kca) が 6,000 N/mm^{3/2} 以上の脆性き裂伝播停止性能 (アレスト性能) に優れた鋼材をアッパーデッキやハッチコーミングに配置し脆性き裂の伝播を停止させる設計(図 1)を適用することが国際船級協会連合により義務づけられた⁽¹⁾⁽²⁾。そのため、統一規則を満足する板厚 80 mm を超える超極厚高アレスト YP460 鋼の開発が望まれていた。鋼材のアレスト性能向上に関しては、これまで数多くの研究・開発が行われ、鋼組織の微細化(鋼の靱性向上)によるアレスト性能向上

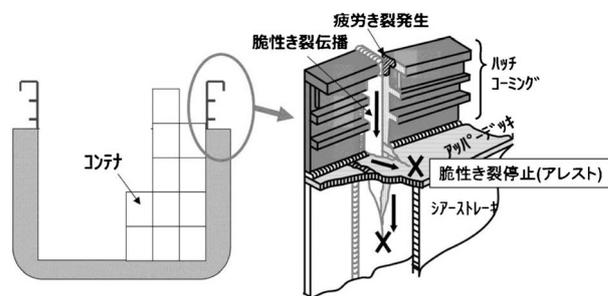


図 1 コンテナ船断面構造とアレスト設計の概念図。

が図られてきた⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、板厚 80 mm を超える超極厚鋼板では高いアレスト性能の達成が困難であった。そこで、これまで厚板製品ではほとんど着目されてこなかった集合組織に着目し、極厚材であっても高アレスト性能が達成できる技術を開発した。

本報では、超大型コンテナ船の上部構造部材のために開発し超極厚高アレスト YP460 鋼について紹介する。

2. 開発技術

従来から、結晶粒微細化による母材靱性の向上 ($vTrs$ の低下) や鋼板表面組織の微細化によりシアリップと呼ばれる塑性変形を伴った領域を形成させることによってアレスト性能を向上させる技術が検討されてきた⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。鋼板の極厚化にともない圧延での結晶粒微細化が困難となり、また全体断面に占める表層部の割合が相対的に低くなるため、80 mm を超える極厚鋼板で高アレスト性能を満足させるためには従来技術に代わる新たな組織制御指針が必要とされていた。

当社は厚板分野ではこれまで積極的に活用されてこなかった集合組織に着目し、アレスト性能の向上に取り組んだ⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。開発鋼の技術的概念を図 2 に示す。結晶構造が bcc である鋼組織の場合、脆性き裂はへき開面である (100) 面を伝播する。結晶方位がランダムである場合、発生した脆性き裂は主応力方向と垂直方向に伝播する。開発鋼では、板

* JFE スチール株式会社：
スチール研究所 1) 鋼材研究部 部長
2) 接合・強度研究部 主任研究員
3) 西日本製鉄所 鋼材商品技術部 主任部員
4) 本社 厚板セクター部 主任部員
Development of Texture Controlled YP460 N/mm² Class Heavy Thick Plate with Excellent Brittle Crack Arrestability for Mega Container Carriers; Kazukuni Hase, Tsunehisa Handa, Taiki Eto, Naokazu Yamamura, Masahiro Aoki (JFE Steel Corporation)
2016年11月9日受理[doi:10.2320/materia.56.82]

厚中央部の集合組織を制御することで脆性き裂が主応力方向に対して45度方向に分岐進展し、き裂伝播抵抗を増大させることでアレスト性能の向上を狙った。図3は、脆性き裂伝播停止温度($K_{Ic} = 6000 \text{ N/mm}^{3/2}$ となる温度)に対するシャルピー遷移温度と集合組織の寄与度を重回帰分析により定量的に評価した結果である。脆性き裂伝播停止温度は $vTrs(^{\circ}\text{C}) - 12 \cdot X_{(100)} - 22 \cdot X_{(211)}$ なるパラメータ(以下、Y指数)とよい相関を示し、Y指数の絶対値が大きいほど脆性き裂伝播停止性能が優れることを明らかにした⁽¹⁰⁾。すなわち、(100)面や(211)面の集合組織を発達させた鋼板では、脆性き裂伝播部の破面にへき開面に沿って多数のサブクラックが形成され、これによりアレスト性能が向上する。従来鋼と開発鋼のアレスト試験破面を図4に示す。従来鋼では、表面に比較して靱性値の低い板厚中央部が先行しサムネイル状の形態で脆性き裂が進展している。一方、板厚中央部の集合組織を制御した鋼板では、き裂伝播抵抗が高くなった結果ス

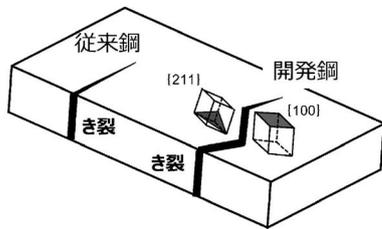


図2 開発鋼の組織制御。

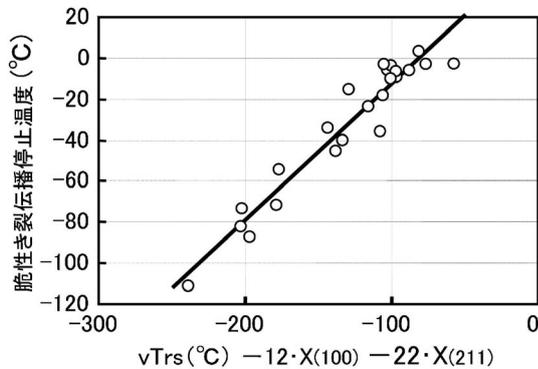


図3 アレスト性能におよぼす母材靱性と集合組織の影響。
vTrs: 延性-靱性遷移温度, X₍₁₀₀₎, X₍₂₁₁₎: (100), (211)面集積度。

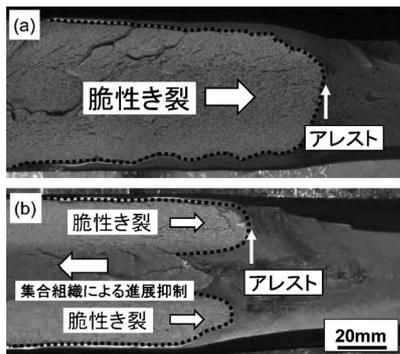


図4 温度勾配型 ESSO 試験破面 (a)従来鋼, (b)開発鋼。

プリットネイル状の破面を呈した。スプリットネイル状の破面形態ではサムネイル状破面に比べてき裂進展にともなうき裂先端の応力拡大係数の低下が大きくなることも明らかにされており⁽¹¹⁾、集合組織を活用することで従来達成できなかった高いレベルのアレスト靱性値(K_{Ic} 値)が達成できる。集合組織制御は鋼材成分の最適化と TMCP (Thermo-mechanical Controlled Process) 条件の最適化により行った。成分設計においては造船用鋼材に要求される溶接性を考慮し、低溶接割れ感受性組成 (Pcm値) 設計を適用し予熱フリー溶接を可能とした。また、TMCP 条件最適化では、鋼材加熱条件、圧延における圧延温度と圧下率、および圧延後の冷却速度を最適制御することにより従来にない極厚材において高アレスト YP460鋼の開発を可能にした。

3. 開発鋼の特性

開発した技術を適用し実製造プロセスで板厚 100 mm の鋼板を製造した。開発鋼の化学組成および母材の機械的特性を表1, 2に示す。母材の機械的特性は YP460鋼の規格値を満足している。開発鋼のマイクロ組織はベイナイト単相組織である(図5)。開発鋼のアレスト性能を評価するために実施した温度勾配型 ESSO 試験の結果を図6に示す。開発鋼は従来鋼に比べて高いアレスト性能が達成されている。鋼板に要求されるアレスト靱性値は板厚が増すほど高い値が要求され

表1 開発鋼の化学組成。

(mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Others	Ceq*	Pcm**
0.06	0.15	1.93	0.006	0.002	Cu, Ni, Cr, Nb, Ti	0.47	0.20

* $Ceq = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5$

** $Pcm = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Mo/15 + V/10 + Ni/60 + 5B$

表2 開発鋼の母材特性。

板厚 (mm)	引張試験			シャルピー 衝撃試験		アレスト 試験		Y 指数
	YP (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	EL (%)	vE ₋₄₀ (J)	vTrs (°C)	K _{Ic} at -10°C (N/mm ^{3/2})		
100	493	591	28	325	-86	11,230	-144	
開発目標	≥460	570-720	≥20	≥75	—	≥8,000	—	

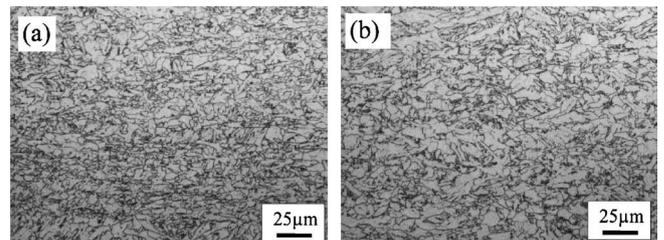


図5 開発鋼のマイクロ組織。(a)板厚1/4, (b)板厚中央部。

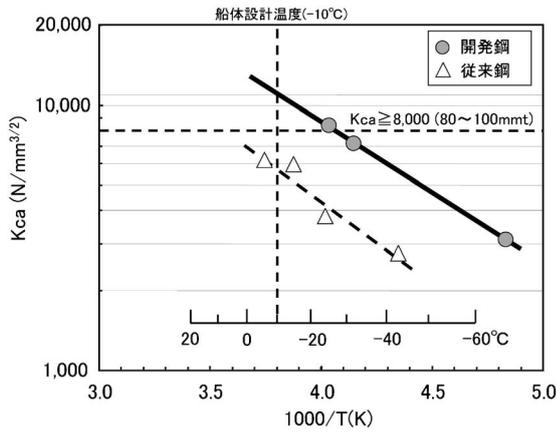


図6 開発鋼の温度勾配型 ESO 試験結果.

る。すなわち板厚 50 mm 以上 80 mm 以下の鋼板に必要なアレスト性能は船体設計温度である -10°C において K_{ca} 値が $6,000 \text{ N/mm}^{3/2}$ 以上であるのに対して板厚 80 mm 超え 100 mm 以下の超厚材ではさらに高いアレスト性能 ($K_{ca} \geq 8,000 \text{ N/mm}^{3/2}$) が必要であることが示されている⁽¹³⁾。開発鋼は超厚材に必要なアレスト性能を十分満足する。開発鋼のアレスト性能を確認するためにアップデッキで発生した脆性亀裂をハッチコーミングで停止させるケースを想定した超大型破壊試験を実施し、実構造体として良好なアレスト性能を有していることを検証済みである。

次に開発鋼の多層溶接継手性能を評価した。溶接条件を表 3 に示す。継手作製には造船所で一般的に用いられているフラックスコールドワイヤーク溶接 (FCAW) とサブマージーク溶接 (SAW) により継手を作製評価した。継手評価結果を表 4 に示す。継手引張特性、シャルピー衝撃特性とともに目標値を満足する良好な特性が得られた。また、継手の破壊靱性を評価する CTOD 試験においても目標値を満足する良好な結果が得られた。

以上示したように開発鋼は集合組織制御技術と低 P_{cm} 値成分設計により高いアレスト性能と溶接継手性能の両立を達成した。

4. 実用化状況および今後の展開

集合組織制御による高アレスト鋼の特許は多数出願されており、特許第 5304924 号等これまでに 20 件以上国内特許登録査定を受けている。海外でもアジアの近隣諸国を中心に登録査定を受けている。開発鋼は、大型コンテナ船に使用される極厚鋼板に関する国際船級協会連合の統一規則が適用されて以降初となる 18,000 TEU クラスの超大型コンテナ船に採用された。また、国内外で建造中の超大型コンテナ船にも採用されている。現在のコンテナ船で用いられている鋼板板厚は 80~90 mm が主流であるが、最大板厚 100 mm まで開発を完了しており、今後のさらなる船体サイズ大型化ニーズにも対応可能である。

表 3 溶接継手作製条件.

FCAW	溶接材料	ワイヤ: DW-460L (1.2 mm ϕ), 神戸製鋼 裏当材: FBB-3, 神戸製鋼
	溶接条件	溶接入熱: 1.5 kJ/mm, シールドガス: 100%CO ₂ パス間温度: 100°C
SAW	溶接材料	ワイヤ: KW-101B (4 mm ϕ), 神戸製鋼 フラックス: KB460, 神戸製鋼
	溶接条件	溶接入熱: 5.0 kJ/mm パス間温度: 100°C

開先形状

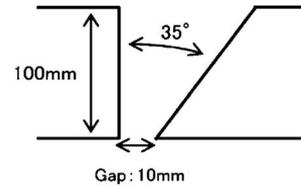


表 4 溶接継手特性.

溶接法	継手引張試験 TS (N/mm ²)	シャルピー衝撃試験 vE ₄₀ (J): 表面 2 mm			CTOD 試験
		溶接金属	溶接線	HAZ 2 mm	
FCAW	603	133	146	343	0.47, 0.90, 0.93
SAW	651	179	244	267	0.44, 0.61, 0.85
目標値	≥ 570	≥ 75 (平均)			$\delta \geq 0.15 \text{ mm}$

文 献

- (1) 国際船級協会 (IACS) 統一規則 UR S33, Requirements for Use of Extremely Thick Steel Plates in Container Ships (2013 年 1 月制定, 2015 年 9 月改訂).
- (2) 国際船級協会 (IACS) 統一規則 UR W31, Application of YP47 Steel Plates (2013 年 1 月制定, 2015 年 9 月改訂).
- (3) 多田益男, 矢島 浩, 出口明雄, 仁藤 弘, 勝田順一: 西部造船会会報, **69** (1989), 227-238.
- (4) 鈴木伸一, 村岡隆二, 谷 三郎, 和田典巳: NKK 技報, **168** (1999), 78-82.
- (5) 田村栄一, 南二三吉: CAMP-ISIJ, **21** (2008), 564.
- (6) 金子雅人, 谷 徳孝: R&D 神戸製鋼技報, **61** (2011 年 8 月), 2-5.
- (7) 久保 論, 川畑友弥, 稲見彰則, 前田隆雄, 平松秀樹, 松田博和, 道場康二, 西山五郎, 清末孝昭, 松浦雅文, 岡本恵一: 日本船舶海洋項学会講演会論文集, **5E** (2007), 139-142.
- (8) 白幡浩幸, 皆川昌紀, 井上健裕, 大谷 潤, 船津裕二: まてりあ, **51** (2012), 76-78.
- (9) 石川 忠, 井上健裕, 萩原行人, 今井嗣郎: 新日鉄技報, **371** (1999), 107-111.
- (10) 半田恒久, 田川哲哉, 南二三吉: 鉄と鋼, **98** (2012), 32-38.
- (11) 津山青史, 竹内佳子, 西村公宏, 半田恒久: 溶接学会論文集, **30** (2012), 188-195.
- (12) 長谷和邦, 半田恒久, 衛藤太紀: JFE 技報, **33** (2014 年 2 月), 13-18.
- (13) http://www.classnk.or.jp/hp/ja/hp_news.aspx?id=2048&Type=press_release&layout=1

自動車車体の設計自由度を向上する シングルサイドスポット^{®†}溶接技術

松下宗生¹⁾ 池田倫正²⁾ 樽井大志^{**}

1. はじめに

近年、自動車車体製造において、設計自由度の向上、生産性の向上、車体の軽量化および高剛性化の実現を目的に、部材の片側からのアクセスによる重ね溶接方法の要望が大きくなっている。これに該当する溶接方法としては、アーク溶接、レーザー溶接、抵抗スポット溶接等が挙げられる。

アーク溶接は、既に車体製造において両側からのアクセスが確保できず通常の抵抗スポット溶接が適用不可能な部位に使用されているが、溶接溶け込みの不安定性、スパッタ防止・除去コストの増大などの課題がある。レーザー溶接は、設備コストが高いことが適用拡大の大きな阻害要因となっている。その一方、抵抗スポット溶接は、シリーズ方式⁽¹⁾⁽²⁾およびインダイレクト方式⁽³⁾⁻⁽⁶⁾が片側溶接可能な方法として開発されており、どちらも通常の抵抗スポット溶接と同程度の投資コストで調達可能であることから、商業的には実現性が高く実用化への期待も高いといえる。

シリーズ方式は、図1(a)に示すように重ね合わせた板部材に対し2本の電極で加圧し電極間に通電することで2点同時に溶接する方法である。電流は両電極が接触する同一部材(図1では上板)を主に流れるため、各溶接点で重ね合わせられた2つの部材間には電流が流れ難く、部材間の抵抗発熱による溶融ナゲットの形成が困難である⁽¹⁾⁽²⁾。そのため、車体製造への適用は限定的と考えられる。

一方、インダイレクト方式は、図1(b)に示すように重ね

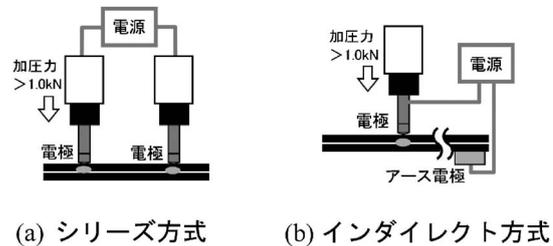


図1 片側溶接が可能な抵抗スポット溶接プロセス。

合わせた板部材に対し1本の電極を一方の部材に片側から押し当て、もう一方の部材の離れた位置に給電用電極(アース電極)を取り付けて通電させ溶接する方法である。溶接点で部材間に跨った電流が流れ易くなるため、抵抗発熱によって得られる溶融部(ナゲット)が比較的得やすい。しかし、部材の板厚、既溶接点の存在によっては溶接点以外に流れる溶接電流(分流)が変化するため、形成されるナゲット径はその影響を大きく受けるとされている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

この課題を克服するために、インダイレクト方式の片側スポット溶接において、溶接中の電流・加圧力の可変制御に着目し、初期は高加圧・低電流、後期は低加圧・高電流とすることで分流の比率が変化してもナゲットを安定形成可能な「シングルサイドスポット[®]溶接技術」⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾を新たに開発した。

2. 数値シミュレーションによる溶接現象解析

加圧力・電流の可変制御によるナゲット形成促進効果を検討するため、汎用溶接現象解析ソフト「SORPAS[®]」(SWANTEC Software and Engineering ApS製)を使用し、熱弾塑性有限要素法による数値シミュレーションを行った。図2に示すようなモデルを用い、重ね部材は上板を板厚0.7 mmの270N/mm²級冷延鋼板、下板を板厚1.6 mmの980N/mm²級冷延鋼板と想定して計算した。

図3に結果を示す。(a)加圧力・電流一定パターンでは、通電開始直後では電極-上板間で発熱し、その後は通電中に

* JFE スチール株式会社 スチール研究所 接合・強度研究部：1)主任研究員 2)部長

** 日産自動車株式会社 車両生産技術本部 生産技術研究開発センター；エキスパートリーダー
Single-Side Spot Resistance Welding utilizing In-Process Welding Current and Electrode Force Control; Muneo Matsushita, Rinsei Ikeda, Taishi Tarui (*JFE Steel Corporation. **Nissan Motor Co., Ltd.)

† シングルサイドスポットはJFE スチールの登録商標である。
2016年11月10日受理[doi:10.2320/materia.56.85]

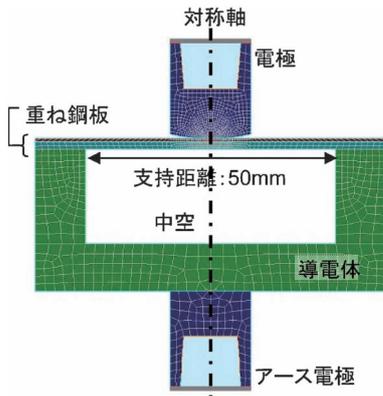


図2 片側スポット溶接の数値シミュレーションモデル。

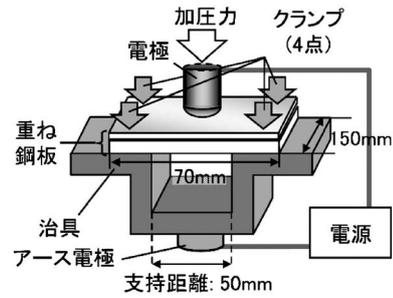


図4 インダイレクト式片側スポット溶接の装置構成。

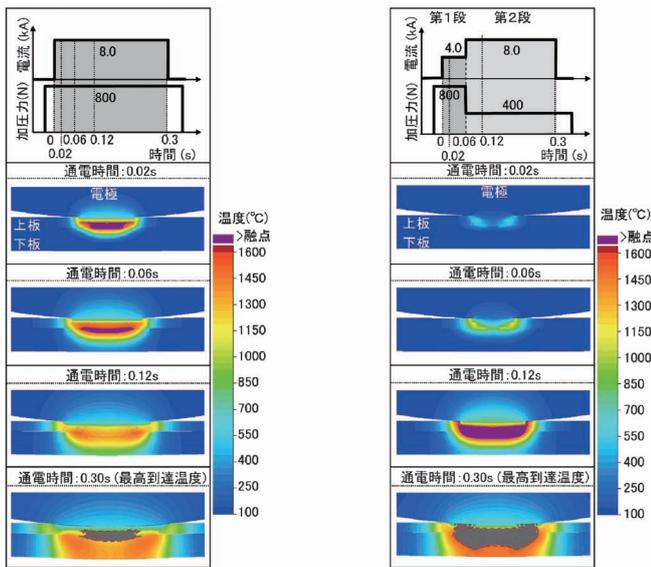


図3 溶接部温度分布の数値シミュレーション結果。

もかわらず温度が融点以下に低下した。結果として溶接中の溶融ナゲット(通電時間0.30s時の最高到達温度分布でグレー表示部分)は非常に限定的となった。一方、(b)加圧力・電流制御パターンでは、溶接中に上板-下板間の発熱が持続し、(a)と比較してナゲットが顕著に拡大した。

加圧力・電流可変制御パターンでは、次のようなメカニズムによりナゲット形成促進効果が得られると考えられる。

第1段階を高加圧力・低電流とすることで、十分な加圧力を負荷しながら鋼板が予熱され上板-下板間に密着面が形成され、加圧力・電流一定パターンの通電初期とは異なる安定した通電経路が確保される。その後の第2段階では低加圧力・高電流とすることで、加圧によって生じる鋼板への電極の沈み込みを回避、すなわち密着面積増大を抑制し、一方で電流を増大させたことで、第1段で形成された局所的な通電経路に優先的に電流が流れてナゲット形成が促進される、というメカニズムである。

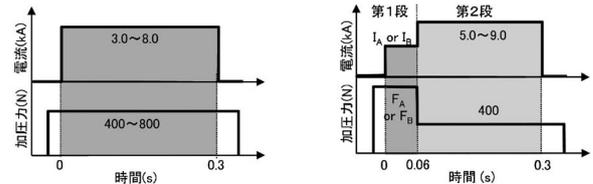


図5 溶接条件パターン。

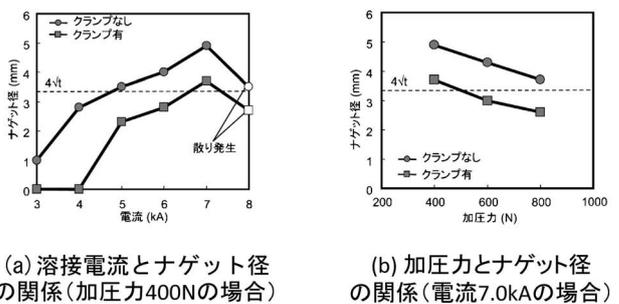


図6 加圧力・電流一定パターンにおける溶接結果。

3. 溶接実験によるナゲット形成促進効果の検証

数値シミュレーションと同様に、上板を板厚0.7mmの270N/mm²級冷延鋼板、下板を板厚1.6mmの980N/mm²級冷延鋼板とした板組みにおいて、図4に示す装置構成でインダイレクト式片側スポット溶接を行った。無効電流となる分流を大きくする場合は、重ね鋼板をクランプして鋼板間を密着させた状態で溶接を行った。溶接には、先端曲率半径40mmのR形電極を用い、図5に示す(a)加圧力・電流一定、(b)加圧力・電流制御の二つの通電パターンを評価した。

図5(a)の加圧力・電流一定パターンを用い、クランプ有無によって分流状態を変化させときのナゲット形成状態を図6に示す。図6(a)の加圧力400Nの場合は設定電流の増加とともにナゲット径が増大、図6(b)の電流7.0kAの場合は設定加圧力の増加とともにナゲット径は減少する傾向を示した。この傾向は通常の抵抗スポット溶接でも同様に確認されるものであるが、図6の片側スポット溶接では、いずれの場合においてもクランプをして分流を大きくするとナゲット径が顕著に減少するという特徴が確認された。

通常の抵抗スポット溶接では溶接点を2つの電極で両側

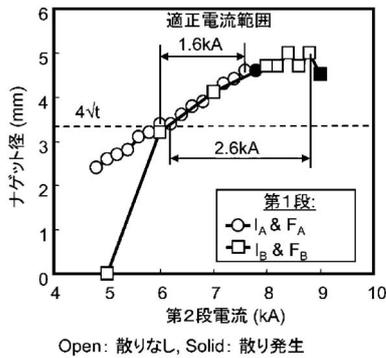


図7 加圧力・電流制御パターンにおける溶接結果(クランプ有り).



(a) 電流 I_A -加圧力 F_A の場合 (b)電流 I_B -加圧力 F_B の場合

図8 加圧力・電流制御パターンにおける溶接部マクロ組織(第2段電流7kA, クランプ有り).

より加圧把持することで、上板-下板間に局所的な密着部分を形成でき、通電時の電流密度を高くすることができる。しかし、片側スポット溶接では裏側に支持が無いため、密着部分を確保しようとして電極加圧力を増大させると部材の撓みにより板間の密着部分は急激に拡大し、十分な電流密度を確保できずナゲットが形成されない。そのため、加圧力は比較的強く設定する必要があるが、その場合は密着部分が十分確保できず、分流の影響を大きく受け易くなったと考えられる。

次に、加圧力・電流制御パターンで溶接実験を行った。図5(b)の加圧力・電流制御パターンでクランプをして溶接した結果を図7に示す。第1段の電流値 I_A 、 I_B はそれぞれ2kA、4kA、加圧力 F_A 、 F_B はそれぞれ600N、800Nとした。図6(a)の加圧力・電流一定、クランプ有りの場合では、ナゲット径 $4\sqrt{t}$ 以上かつ散り発生しない適正溶接電流範囲は1kA以下であったが、図7の加圧力・電流制御パターンの場合では、適正溶接電流範囲が顕著に広がること示された。さらに、第1段の電流-加圧力の組合せを I_A - F_A 、 I_B - F_B とで比較すると、適正溶接電流範囲はそれぞれ1.6kA、2.6kAとなり I_B - F_B の場合はより広くなり、より適正な第1段条件であったと考えられる。図8には、第2段の電流を7.0kAとしたときの断面マクロ組織を示すが、良好なナゲット形成状態が確認された。

以上より、開発した加圧力・電流制御の通電パターンは、分流が大きい際の片側スポット溶接においてもナゲットの安定形成において有効であることが確認された。

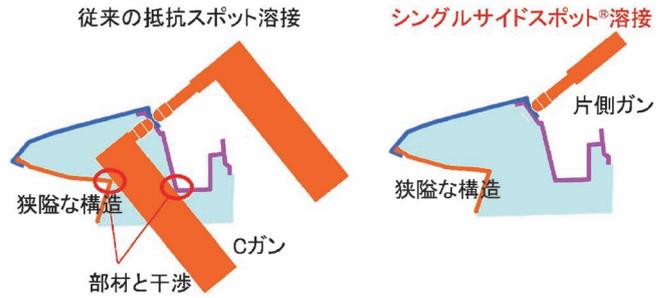


図9 シングルサイドスポット®溶接の適用検討部位。

4. 実績と将来性

開発したシングルサイドスポット®溶接は、従来の抵抗スポット溶接と比較して自動車車体の設計自由度を大きく向上させることが可能であることから、その実適用性について検討した。

近年、自動車産業では魅力的な車デザインを実現させるため先鋭的な外装デザインの要望が高く、図9に示すような狭隘な構造が要望される場合も生じている。この場合、従来の抵抗スポット溶接を適用しようとする、図9に示すように部材と溶接ガンが干渉するため溶接施工が困難である。しかし、本開発技術を採用することで溶接施工が十分可能となることが確認された。

また、本開発技術は、自動車の意匠性向上を低コストで実現できるだけでなく、車体の軽量化および製造コスト削減にも有効であると考えられ、今後の適用拡大が大いに期待される。

5. 工業所有権

本開発技術は、関連特許9件⁽¹⁰⁾を取得し、さらに他10件が出願・公開中である。

文 献

- (1) 野間一浩, 加藤慎也: 溶接技術, **52**(2004), 10-16.
- (2) 平井更之右, 竹内英世, 中垣内達也, 池田倫正: 溶接学会全国大会講演概要, **79**(2006), 432.
- (3) Y-J. Cho, I. Chang and H. Lee: Weld. J., **85**(2006), 26-29.
- (4) 長谷川芳春, 藤田浩史, 近藤岳晴, 藤本雅昭, 田辺順也, 古田正樹: Honda R&D Technical Review, **20**(2008), 106-113.
- (5) H. Nishibata, M. Fukumoto and M. Uchihara: Weld. World, **53**(5) (2009), 15-22.
- (6) 西畑ひとみ, 菊池庄太, 福本 学, 内原正人: 溶接学会全国大会講演概要, **85**(2009), 117.
- (7) 松下宗生, 池田倫正, 遠藤 茂: 溶接学会全国大会講演概要, **88**(2011), 324.
- (8) 松下宗生, 池田倫正, 大井健次: 溶接学会論文集, **32**(2014), 191-200.
- (9) M. Matsushita, R. Ikeda and K. Oi: Weld. World, Published online Feb. (2015), DOI 10.1007/s40194-015-0228-1.
- (10) 例えば, 特許第5415896号.

導電性と耐応力緩和特性に優れた車載電子機器向け大電流用固溶強化型銅合金「MSP[®]8」の開発

松永裕隆¹⁾ 牧一誠^{1)*} 有澤周平^{2)*}
秋坂佳輝^{2)*} 西村透¹⁾ 森広行²⁾

1. 緒言

近年、ハイブリッド車や電気自動車等の環境車の需要増大から、車載部材では大電流化のニーズが増大しており、用いられる銅合金にも、より優れた導電性、耐応力緩和特性(熱によるばねのへたり難さ)、強度が求められている。一般的な銅合金においては、固溶強化による強度向上を主とした固溶強化型銅合金と、析出強化による強度向上を主とした析出強化型銅合金に大別される。黄銅、りん青銅に代表される固溶強化型銅合金は、固溶元素を加えることから導電率が低いものが多い。さらに、固溶強化型は耐応力緩和特性も低い傾向にあるが、複雑な熱処理が不要なため、工程負荷が小さく、製品にした際の特性ばらつきも小さい。一方、析出強化型銅合金は、導電性に優れたものが多いが、溶体化や時効熱処理が必要なため製造工程は煩雑となり、熱処理に起因する特性ばらつきも大きい傾向にある。上記の理由で、70% IACS(比抵抗 1.7241 μΩcm の焼鈍標準純銅を 100% IACS とした導電率)を超えるような高導電性銅合金には、Cu-Fe-P 系、Cu-Zr 系、Cu-Cr-Zr 系に代表される析出強化型が多用されており、固溶強化型として、大電流用車載電子機器に対応できる導電性と耐応力緩和特性を両立する銅合金は存在しなかった。著者らは合金設計手法として添加元素に Mg を用いた固溶強化型(Cu-Mg 系)に着目しており¹⁾²⁾、今回、組成としては純銅に近い Mg 希薄固溶においても、優れた耐応力緩和特性を示すことを発見した。これを活用することにより 80% IACS を超える高い導電率と優れた耐応力緩和特性を合わせ持つ Cu-Mg 希薄固溶合金を開発したので報告する。

2. 高導電性銅合金に適する固溶元素(Mg)

我々は高導電性銅合金に適する固溶元素を選定するにあたり、LSF(Linear Size Factor)³⁾と抵抗増加⁴⁾のバランスに着目した。LSF の大きい元素では、より大きな固溶強化が見込まれ、また銅の抵抗増加が小さい元素を用いることで強度、導電率をバランス良く向上させることが可能となる。図 1 に銅に対する LSF と 1 at% 添加時の導電率を示す。Ag, Au, Cd, Mg(点線枠)は、70% IACS 以上、かつ LSF が 10% を超えており良好な特性バランスを有するが、さらに金属価格や環境負荷を考慮すると、Mg が高導電性固溶強化型銅合金の固溶元素として最も有望であると判断し、新合金の開発に着手した。

次に Mg の添加量を決定するため、Mg : 0.01~1.8 at% で、特性調査を行った。また、他の固溶強化型銅合金と比較するため、Sn : 0.025~0.4 at%、Ni : 0.025~1.0 at%、Zn : 0.025~4.0 at% も同時に作製した。なお、本試験では、機械的特性に対する固溶元素の効果以外の因子を極力減らすため、各試料の結晶粒径を統一、仕上圧延率を 90% とし厚さ 0.25 mm の薄板を作製した。

図 2 (a) に 0.2% 耐力と導電率の関係を示す。いずれの合金系でも固溶元素の増加による耐力の向上と導電率の低下がみられるが、Cu-Mg 系は他の既存銅合金と比べ、高い耐力-導電率バランスを示すことが確認された。85% IACS を示

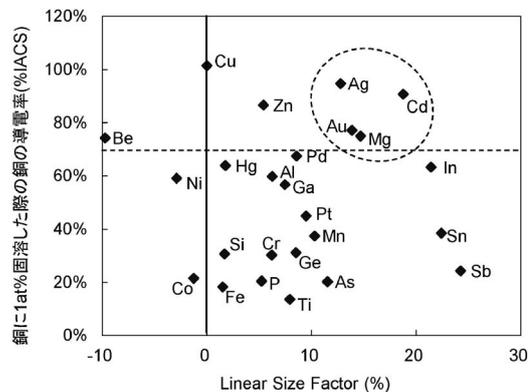


図 1 種々の固溶元素の LSF と 1 at% 添加した際の導電率。

* 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 金属材料研究部：
1) 研究員 2) 主任研究員

** 三菱伸銅株式会社 若松製作所 技術部：
1) 副部長 2) 主任

Development of MSP8, a Solid-solution Copper Alloy with High Electrical Conductivity and Superior Stress Relaxation Property for High Current Use in Automobile Electronics; Hiroataka Matsunaga*, Kazunari Maki**, Shuhei Arisawa**, Yoshiteru Akisaka**, Toru Nishimura* and Hiroyuki Mori* (*Mitsubishi Materials Corporation, Central Research Institute. **Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.)

2016年11月30日受理[doi:10.2320/materia.56.88]

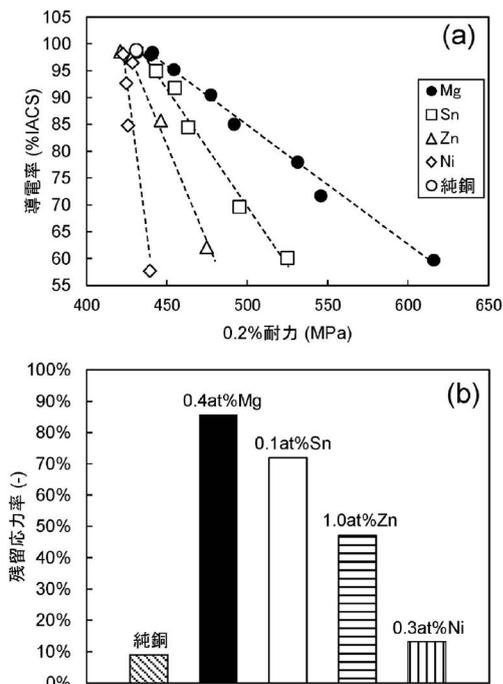


図2 純銅と固溶強化型銅合金(Cu-Mg, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Ni).
 (a) 耐力(LD)と導電率
 (b) 純銅と85%IACSの銅合金の残留応力率(LD, 180°C, 24h)

す各合金系の試料を比較しても、Cu-Mg系が最も高い耐力を有することも分かる。

純銅と85%IACSを示す各合金系の試料の残留応力率を図2(b)に示す。残留応力率とは、試験片に弾性範囲内の負荷(LD(Longitudinal Direction: 圧延方向に平行)の耐力に対し80%の負荷)をかけて所定時間保持した時の、残存ばね保持力の初期ばね保持力に対する割合であり、この値が100%に近いほど耐力緩和特性が優れる。純銅の残留応力率はわずか9%であり、耐力緩和特性は非常に低い。過去に1.8~6at%の高濃度域のMgの固溶で耐力緩和特性が向上することは報告されていたが⁽²⁾⁽⁵⁾、今回0.4at%(0.15mass%)のMgの希薄固溶が、組成としては純銅(99.9mass%)に近いにも関わらず、86%という高い残留応力率を示し、耐力緩和特性の大幅な向上をもたらすことを発見した。加えて、このCu-Mg希薄固溶合金は、85%IACSを示す固溶型銅合金のなかで、耐力緩和特性において卓越していることも分かった。

3. 本合金の開発コンセプト

開発した大電流用Cu-Mg希薄固溶合金「MSP*8」の組成と諸特性を、高濃度Mgを固溶した従来のMSP1とMSP5とともに、表1に示す。なお、TD(Transverse Direction)は圧延方向に対して直角方向を意味する。MSP8は前述の結果を元にMg添加量の調整と極微量元素による組成の最適化を行っているが、大電流用途に適した高い導電率を得るため、Mg濃度をMSP1と比べ約1/3、MSP5と比

表1 MSP8の組成、特性一覧ならびに他合金との特性比較。

	組成 Mg (mass%)	質別	方向	導電率 (%IACS)	0.2% 耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	残留応力率 (%)
MSP8	0.25	H	LD	82	401	423	83
			TD				
MSP1	0.7	H	LD	62	515	529	82
			TD				
MSP5	1.6	H	LD	43	543	593	83
			TD				

べ約1/6と、大幅に低減させている。それにより、MSP8は80%IACS超の高い導電率を有し、高濃度のMgを含むMSP1やMSP5では適用できなかった大電流用途への適用が可能となっている。一方、MSP8はMg濃度が希薄にも関わらず、従来のMSP1やMSP5と同等以上の優れた耐力緩和特性を確保している。その結果、MSP8は既存の固溶強化型銅合金には存在しなかった高導電率と高耐力緩和特性の両方の特性を有している。さらに材料特性の異方性も小さいため、バスバー等のLD、TDともに高い特性が必要となる用途にも適している。これらの優れた材料特性に加え、豊富な埋蔵資源であるMgの活用や、固溶強化型銅合金であることによるシンプルな製造工程、小さな特性ばらつきという特長も有している。以下にその詳細を記述する。

4. 本合金の特徴

(1) 耐力と導電率

車載用銅合金の薄板化による小型化やコストダウンには、より高い耐力と導電率が必要となる。図3に、各銅合金の耐力と導電率の関係を示す。一般的に銅合金の耐力と導電率はトレードオフの関係にあるが、MSP8はC52100やC51910(りん青銅)、C21000やC26800(Cu-Zn系)といった従来の固溶強化型合金、さらには析出強化型銅合金であるC15100(Cu-Zr系)やC19400(Cu-Fe-P系)と比較しても同等以上の優れた耐力-導電率バランスを示すことがわかる。また、MSP8の導電率は80%IACSを超え、従来の固溶強化型より高く、析出強化型に匹敵している。

(2) 耐力緩和特性

高温環境で使用される車載端子用銅合金では、150°C、1000時間後に80%以上の残留応力率を求められる事が多い。図4に各銅合金の残留応力率を示す。MSP8は150°C、1000時間の高温保持後も80%以上の残留応力率を保持しており、析出強化型のC15100と同等、既存の固溶強化型銅合金(C26800, C51910)に大きく勝る耐力緩和特性を示す。車載端子の使用を考慮した場合、初期の接触圧力そのものよりも、高温保持後の接触圧力の方が信頼性の点から重視される。そのため、初期耐力に、150°C、1000時間後の残留応力率を掛けた値を残留耐力と定義し、高温保持後の接触圧力を示す性能指標とした。図5に残留耐力と導電率の関係を示す

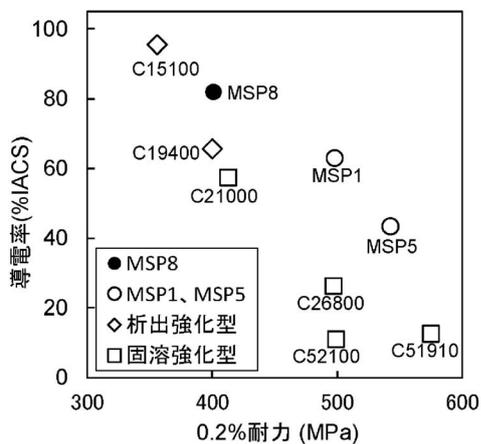


図3 MSP8 と各銅合金の耐力(LD), 導電率の比較.

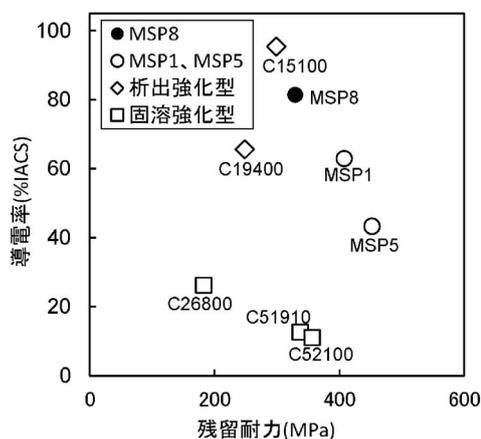


図5 MSP8 と各銅合金の残留耐力(LD), 導電率の比較.

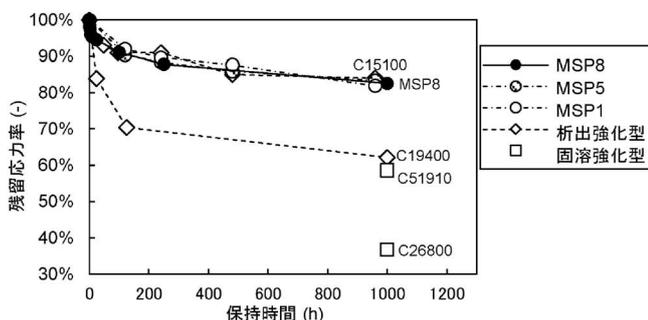


図4 MSP8 と各銅合金の残留応力率(LD, 150°C).

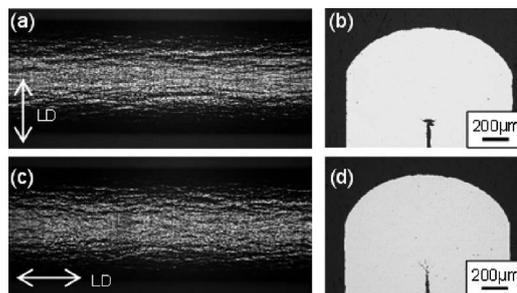


図6 MSP8 の密着曲げ写真(幅: 10 mm, 厚さ: 0.64 mm).

方向 LD: (a) 密着曲げ部, (b) 断面観察写真
方向 TD: (c) 密着曲げ部, (d) 断面観察写真

が, MSP8 は前述の通り, 優れた残留応力率を示すため, 図3の耐力-導電率と比較し, さらに卓越した特性バランスを示す. 従来, 固溶強化型として, 大電流用車載電子機器に対応できる高導電性と高耐力緩和特性を両立する銅合金は存在しなかったが, MSP8 は析出強化型銅合金と同等以上の導電性と耐力緩和特性を示すため, 十分適用できる.

(3) 曲げ加工性

図6に180°密着曲げ試験結果を示す. 本試験では大電流用途への適用を考慮して, 材料板厚が0.64 mmと厚い試験片を用いている. 一般的に, 板厚が厚くなると曲げ加工性は劣化する傾向にあるが, 最も厳しい曲げ条件である180°密着曲げでも, MSP8に割れは確認されなかった. また曲げ加工性の異方性も無く, LD, TDともに優れた曲げ加工性を確保しているため, バスバー用途にも適している. これはMSP8の組成が純銅に近いこと, 黄銅型圧延集合組織の代表的な結晶方位で, 方向TDの曲げ加工性を劣化させるBrass方位{110}<112>⁽⁶⁾への配向が弱いことが要因であると考えられる.

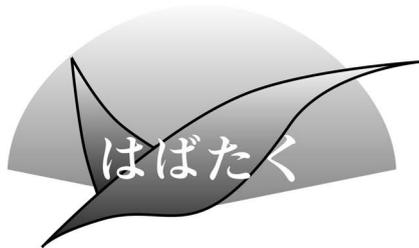
5. 本合金の将来性と発展性

Mgは高導電性銅合金として相応しい耐力-導電率バランスを発揮する優れた固溶元素であり, さらに環境負荷も小さい. 今回我々は, 組成としては純銅に近いMg希薄固溶においても, Mgは耐力緩和特性の大幅な向上をもたらすこ

とを発見した. さらに, これを活用することで, 従来には存在しなかった高導電性と高耐力緩和特性を合せ持つ固溶強化型合金「MSP®8」を開発した. Cu-Mg希薄固溶合金であるMSP8は, 80%IACSを超える高い導電率と, 150°Cの高温保持(1000時間)後も80%以上の残留応力率を保持する耐力緩和特性を有していることから, 高い特性と安定的な品質が望まれる多種多様な大電流用導体材料として幅広い展開が可能である. また, 幅広く使用されているMSP®1や, 小型端子に採用されている高強度銅合金MSP®5と同じMSPシリーズとして新たにラインナップされ, 特にその高い導電率と耐力緩和特性から, 車載電子機器の大電流用途のスタンダード合金となることが期待される. 本合金の関連特許は, 国内や海外で10件以上出願され, 例えば日本国特許第5910790号として登録され, 権利化が進んでいる.

文 献

- (1) K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga and H. Mori: Scr. Master., **68** (2013), 777-780.
- (2) 伊藤優樹, 松永裕隆, 森 広行, 牧 一誠: 銅と銅合金, **53** (2014), 198-202.
- (3) H. W. King: J. Mater. Sci., **1**(1966), 79-90.
- (4) J. O. Linde: Helv. Phys. Acta, **41**(1968), 1007-1015.
- (5) 鈴木竹四, 熊谷誠司, 桑原萬平, 本間 繁: 日本金属学会会報, **30**(1991), 292-294.
- (6) M. Kuroda and V. Tvergaard: International Journal of Plasticity, **23**(2007), 244-272.



教える立場へ

京都大学原子炉実験所
粒子線基礎物性研究部門 中性子応用光学；特任助教
足立 望

私は、2015年3月に豊橋技術科学大学大学院 機械工学専攻にて博士(工学)を取得後、同大学の博士研究員を経て、現在は、京都大学原子炉実験所 粒子線基礎物性研究部門 中性子応用光学 川端研究室にて研究を行っております。この度「はばたく」への寄稿という大変貴重な機会をいただきましたので、これまでの私の研究経歴および現在の研究について述べさせていただきます。

材料研究の道は、中学生の時に参加した宮城工業高等専門学校(現 仙台高等専門学校)のオープンキャンパスをきっかけとして、宮城高専の材料工学科へ進学したことから始まりました。宮城高専では、卒業研究のテーマとして Mg-Ni 系合金の水素吸蔵特性を研究した後、豊橋技術科学大学に3年次編入学しました。

豊橋技術科学大学では、学部4年から博士後期課程終了まで材料機能制御研究室にて、梅本 実教授、戸高義一准教授らにご指導頂きながら、研究を行ってきました。材料機能制御研究室では、塑性加工プロセスを用いた材料組織制御をベースとし、新たな機能を有する材料の開発やそのメカニズムに関する研究を行っています。私が学部4年で材料機能制御研究室に配属されてから取り組んだテーマは、純 Ti、純 Zr の圧力誘起相変態に関する研究でした。第 IV 族の金属は数 GPa の超高压下で、hcp 構造の α 相から単純六方構造の ω 相へ相変態することが知られています。通常 ω 相は圧力の除荷に伴って α 相へ逆変態するため、常温・常圧下で高压 ω 相の試料を得ることは困難でした。しかし、高压下で巨大ひずみ加工を施すことが可能な高压下ねじり (High-pressure Torsion-HPT) 加工を施すことで、高压 ω 相が圧力を除荷した後も残存する、特異な現象が生じることが明らかになりました。卒業研究では、 ω 相の安定化機構や ω 相単相の力学特性に関する研究を行いました。この研究を通じて、日本原子力研究開発機構の JRR-3 にて中性

子回折装置 RESA を用いた実験を経験しました。研究室に配属されて1ヶ月余りの右も左も分からない状態で、夜を徹した実験だったため、頭も体も大層疲弊はしましたが、貴重な経験をさせて頂きました。現在でも中性子を用いた研究が出来ているのは、この経験があったお陰だと思えます。

博士前期・後期過程では、丁度研究室でバルク金属ガラスの研究をスタートするとのことから、単純におもしろそうな名前に惹かれてそのテーマに着手しました。金属ガラスは特に引張応力下において、降伏に伴って急激な加工軟化を示すことから、脆性的な破壊挙動を示します。私は、巨大ひずみ加工によって金属ガラスに生じる組織変化を利用した力学特性向上を図ると共に、そのメカニズムを明らかにすることを目的に研究を進めました。結晶金属においては、塑性変形の担い手が転位であることが分かっていますので、目的の力学特性を得るための組織を設計することが出来ます。しかし、アモルファスである金属ガラスにおいては、塑性変形機構が解明されていないため、非常にチャレンジングな研究テーマです。この研究をスタートした時点では、研究室に蓄積された知識も無いため、どのようなアプローチで研究を進めればいいのか分からず、大変悩んだ記憶があります。始めは、研究室で実施できる様々な実験をがむしゃらに行うことしか出来ませんでした。ある時に実験結果を見直すと、点と点が繋がっていることに気が付きました。それからは、実験・研究を明確な目的意識を持って進められるようになり、研究の楽しさをより理解できるようになったと思います。結果として、金属ガラスに巨大ひずみ加工を施すことによって、加工軟化を示さない安定した引張延性を付与することに成功しました。さらに、この引張延性が、巨大ひずみ加工によって自由体積量の増大や β 緩和の顕在化によって発現した事を明らかにしました。

現在は、京都大学原子炉実験所にて、主に潤滑油下の超微細粒鋼材の摩擦摩耗特性に関する研究に取り組んでおり、量子ビームを用いた鋼材/潤滑油界面の潤滑油膜の観察に向けて試行錯誤を重ねている所です。学生であったこれまでは、国内外の先生方にご協力を頂きながら、上述した以外にもたくさんの方の経験をさせて頂くことで、ここまで成長することが出来ました。特任助教となった今では、学生に教える授ける立場となりました。今一度自分の過去を振り返り、自分が経験して良いと感じた事、した方が良かったと後悔した事を経験させ、研究の面白さを理解してもらえよう努力してゆく所存です。

最後になりましたが、これまでご指導・ご支援頂いた先生方、研究室の先輩・同輩・後輩の皆様、本稿執筆の機会を設けて頂いた編集委員の方々へ深く御礼申し上げます。

(2016年12月2日受理)[doi:10.2320/materia.56.91]
(連絡先：〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010)

本 会 記 事

会 告	2017年春期(第160回)講演大会ご案内ならびに 参加申込みについて	92
	2017年春期講演大会における企業説明会への学生参加者の募集	93
	日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講のお知らせ	94
	第3回ランチョンセミナー開催のお知らせ	94
	第9回男女共同参画ランチョンミーティング	94
	2017年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ	94
	2017年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集	94
	2017年秋期講演大会開催予定	95
	学術貢献賞(第15回)候補者推薦依頼	95
	功労賞(第15回)候補者推薦依頼	95
	奨励賞(第27回)候補者推薦依頼	95
	村上奨励賞(第14回)候補者推薦依頼	95
	第65回論文賞候補論文推薦(自薦)のお願い	95
	まてりあ賞(第7回)推薦(自薦)のお願い	96
	2017年1号からの機関誌の配送について	96
支部行事	次号予告	100
掲示板	新入会員	101
会誌・欧文誌2号目次	行事カレンダー	102

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
 まてりあ・広告: materia@jim.or.jp
 会誌・欧文誌: editjt@jim.or.jp

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

- ・会告原稿締切: 毎月1日で、翌月号掲載です。
- ・掲示板や行事のご案内は、ホームページにも掲載しております。

- ・ご連絡先住所変更等の手続きは、本会ホームページ [\[会員マイページ\]](#) からできます。
- ・オンラインジャーナルの発行や行事のご案内等の本会からのお知らせ E-mail の受信をご希望される方は、本会ホームページの [\[会員マイページ\]](#) → [\[会員情報の変更届\]](#) にて手続きして下さい。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

2017年春期(第160回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

会 期: 2017年3月15日(水)～3月17日(金)(企業説明会のみ3月14日(火))

会 場: 首都大学東京南大沢キャンパス(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

懇親会: 2017年3月15日(水) 18:00～20:00

懇親会会場: 首都大学東京南大沢キャンパス 国際交流会館内レストラン「ルヴェソソヴェール」

大会参加予約申込締切: **2017年2月10日(金)**

参加申し込みは、すべてインターネット申込となります。詳細は、下記参加申込要領をご覧ください。

参加申込要領

インターネットによる事前の大会参加申込みおよび懇親会参加の申込み: <登録期間> 11月10日(木)～2月10日(金) 17:00

大会参加申込み URL <http://www.jim.or.jp/convention/2017spring/>

予約申込締切後、予約申込者へ大会参加証引換券、概要集 DVD を送付します。懇親会参加申込をされた方には、懇親会参加券もあわせてお送りします。なお、領収書は、決済完了後に申込画面から各自印刷して下さい(WEB画面: 講演大会 MyPage よりダウンロード)。

■2月10日以降は当日申込となります。当日申込をご希望の方は、会場受付にて直接お申込下さい。

◆大会参加費(講演概要集 DVD 代含む)※年会費とは異なります。

参加費・講演概要集 DVD・懇親会の消費税扱については、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

予約申込締切日	2月10日(金)(申込および入金期日)	
	予約申込 (インターネット申込・事前支払い)	当日申込 (大会会場受付・現金払いのみ)
会員資格		
正員・維持員会社社員	9,000円	10,000円
学生員*	6,000円	6,500円
非会員 一般	19,000円	20,000円
非会員 学生(大学院生含む)	14,000円	15,000円

・お支払後の取消は、ご返金いたしかねますのでご了承下さい。・当日申込は、クレジットカードによるお支払いはできません。

※ [学生員]: 卒業予定変更等により会員種別に相違がある場合、事前に会員種別の変更手続きを行ってから、大会参加をお申込下さい。

◆懇親会費(消費税込み)

予約申込締切日	2月10日(金)(申込および入金期日)	
	予約申込 (インターネット申込・事前支払い)	当日申込 (懇親会会場受付・現金払いのみ)
一般	5,000円	7,000円
同伴者(ご夫人またはご主人)	3,000円	3,000円

・お支払後の取消は、ご返金いたしかねますのでご了承下さい。・当日申込は、クレジットカードによるお支払いはできません。

◆支払方法

事前予約のお支払いはクレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けます。また、入金後のご返金は致しかねます。2月10日(金)の入金日をもって予約申込完了となります。

◆講演概要集 DVDのみ購入する場合

件名を「2017年春期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」とし、①申込者氏名②会員資格(会員番号も併記)③申込数④住所をご記入の上、E-mail: ordering@jim.or.jp 宛にお申込み下さい。3月1日の発行後、請求書を添えて送付いたします。

会員価：本体3,810円+税 定価：本体10,000円+税 送料：360円

参加申込・問合先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
(公社)日本金属学会
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp

2017年春期講演大会における企業説明会への学生参加者の募集

2017年春期講演大会開催に合わせ、学生のキャリアサポートの一環として本会主催により、日本金属学会・日本鉄鋼協会併催の第3回企業説明会を開催します。本説明会は、学生にできるだけ多くの素材・材料関連企業に接してもらい、進路選択に役立ててもらおうというものです。講演大会に参加する学生を対象に募集しますので、奮ってご応募下さい。今回は、企業のことをより深く知ることができるように、説明会終了後に企業の担当者との交流会(立食懇親会、無料)を行ないます。

開催日時 2017年3月14日(火)12:00~19:30

*昼食(軽食)を準備します。

開催場所 首都大学東京南大沢キャンパス(12号館, 8・9号館, 国際交流館) (東京都八王子市南大沢 1-1)

主催 公益社団法人日本金属学会

協賛 首都大学東京学生サポートセンター, 一般社団法人日本鉄鋼協会

参加企業 素材, 材料関連の企業42社

スケジュール 12:00~14:00 企業口頭説明(企業概要のプレゼンテーション)

14:00~17:00 企業ブース説明

17:30~19:30 企業担当者との交流会(立食懇親会, 参加無料)

応募資格 日本金属学会の春期講演大会の参加学生

応募方法 本会ホームページ上の2017年春期講演大会の参加申し込み画面から申し込む

募集期間 2016年11月10日(木)~2017年2月10日(金)

問合先 (公社)日本金属学会 企業説明会担当 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: secgnl@jim.or.jp

～ 第3回企業説明会参加企業(42社) ～

(50音順)

1 愛知製鋼株	2 石福金属興業株	3 NTN株	4 株荏原製作所
5 株神戸製鋼所	6 株コベルコ科研	7 サンデンホールディングス株	8 山陽特殊製鋼株
9 株GSユアサ	10 JFE スチール株	11 JFE テクノリサーチ株	12 昭和電工株
13 新日鐵住金株	14 新日鐵住金ステンレス株	15 新明和工業株	16 日鉄住金 SG ワイヤ株
17 住友金属鉱山株	18 住友重機械工業株	19 住友電気工業株	20 セイコーインスツル株
21 株ソディック	22 大同特殊鋼株	23 中越合金鋳工株	24 中外炉工業株
25 TDK株	26 東洋鋼板株	27 DOWA ホールディングス株	28 トビー工業株
29 日新製鋼株	30 日鐵住金建材株	31 日鉄住金テクノロジー株	32 日本軽金属株
33 日本発条株	34 日本冶金工業株	35 日立金属株	36 株日立製作所
37 日立造船株	38 福田金属箔粉工業株	39 三井金属鉱業株	40 三菱アルミニウム株
41 ヤマハ発動機株	42 株UACJ		

日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講のお知らせ

本会と日本鉄鋼協会との連携強化の一環として講演大会相互聴講を実施いたします。ご利用下さい。

申込方法：当日受付

鉄鋼協会の講演を聴講する場合は金属学会で従来の参加受付を済ませた後、鉄鋼協会受付で相互聴講の申込みをする。

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

料 金：一般・学生・非会員を問わず同一料金

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

第3回ランチオンセミナー開催のお知らせ

春期講演大会の会期中に、第3回ランチオンセミナーを開催いたします。このセミナーは、参加者の皆様に講演大会の昼食時間を利用して昼食をとって頂きながら、企業による最新の技術情報を聴講いただく企画です。参加無料です。多くの皆様のご参加をお待ちしております。

主 催 公益社団法人 日本金属学会

企 画 株式会社 明報社

日 時 2017年3月16日(木) 昼休み時間

会 場 首都大学東京南大沢キャンパス 1号館(講演会場)

参加費 無料 昼食を無料提供いたします。

～皆様のご参加をお待ちしております!!～

参加企業(12/末現在)：

■オックスフォード・インストゥルメンツ(株)

■(株)TSLソリューションズ

参加方法 3月16日(木)8:30より参加券を「機器展示会場(1号館1階)」にて配布致します。

金属学会、または鉄鋼協会の大会参加証をご提示下さい。引き換えにご希望のセミナー参加券をお渡し致します。

時間になりましたら、参加券をご持参の上、セミナー会場までお越し下さい。

※予定数に達し次第、配布は終了致します。

※ランチオンセミナーは同業者様等のご入場(セミナー参加券をお持ちの場合でも)をお断りする場合がございます。予めご了承下さい。

第9回男女共同参画ランチオンミーティング

「金属材料分野での多様なキャリアパス」

金属材料分野でのキャリアパスとしてどのようなものがあるでしょうか。企業、大学、独法研究機関など様々です。また、一言で企業といっても様々な分野で活躍可能です。金属材料を学んだ先輩達がどのような進路で活躍しているか話を聞いてみませんか。

仕事のこと、キャリアの積み上げ方、家庭のこと、気になるいろいろなこと、お昼を食べながら、気楽に質問してみてください。学生さん、若手の研究者、技術者の方、若い方にエールを送りたい方、大勢の方のご参加をお待ちしております。

主 催 男女共同参画委員会日本金属学会・日本鉄鋼協会

協 賛 男女共同参画学協会連絡会

日 時 2017年3月17日(金)12:00~13:00

会 場 首都大学東京南大沢キャンパス(鉄鋼協会会場)(東京都八王子市南大沢1-1)

参加費 無料 弁当30人分までは無料提供。

(講演大会参加申込の有無にかかわらず、このミーティングに参加できます!!)

プログラム

司会 御手洗容子(物・材機構)

12:05~12:10 開会の挨拶

男女共同参画委員会委員長 東大 醍醐市朗

12:10~12:40 働く妻を持つ大学における男性研究者

東工大大学院総合理工 助教 宮嶋陽司

12:40~12:50 総合討論

12:50~12:55 閉会の挨拶

男女共同参画委員会副委員長 東北大 梅津理恵

2017年春期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

設置期間および利用時間(開始、終了時間は予定です)

設置期間	利用時間
2017年3月15日(水)	8:30~17:30
2017年3月16日(木)	8:30~17:30
2017年3月17日(金)	8:30~16:45

場 所 首都大学東京南大沢キャンパス内

(詳細はお申し込者の方のみにご案内します)

対象・利用料金

0歳~2歳 お子様1人につき 2,000円/1日

3歳 お子様1人につき 1,500円/1日

4歳~学童まで お子様1人につき 1,500円/1日

※二人同時に預ける場合、二番目の子(弟もしくは妹)は半額

利用料金は、利用当日朝までに、日本鉄鋼協会事務局室(6号館1階)にお支払い下さい。なお、申込締切後のキャンセルはキャンセル料を頂く場合がありますので、あらかじめご了承下さい。

利用シッター会社 (株)ファミリー・サポート BAMBINO CLUB

申込方法 申込み期間中に本ホームページに開設する申込みページよりお申込み下さい。

※お申込み受領後3営業日以内に、シッター会社より返信メールをお送りします。

申込期間 2017年2月1日(水)~2月28日(火)まで(定員に達し次第締め切らせて頂きます)

申込・問合せ先 (株)ファミリー・サポート BAMBINO CLUB
担当者：星

☎ 03-3377-3177 FAX 03-3377-3178

E-mail: khoshi@familysupport.co.jp

詳 細 までりあ56巻1号43頁 or ホームページ→講演大会

2017年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2017年2月20日(月) 期日厳守

会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的として、春秋講演大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており、活況を呈しております。本年の秋期講演大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。要領をご参照の上、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

詳 細 までりあ55巻12号624頁 or ホームページ→講演大会

2017年秋期講演大会開催予定

2017年 9月6日(水)～8日(金)

北海道大学

第15回学術貢献賞候補者推薦のお願い

■推薦要領

候補者の対象 各地域において金属学または金属工業に関する学術または技術の進歩発達に功労があった方。

受賞人数 各支部1名、但し関東支部と関西支部は1～3名程度
受賞者の方には、秋期講演大会の折に受賞記念講演をお願いしております。

推薦資格 本会支部長、代議員または3名以上の正員連名による推薦

推薦書記入方法 ①所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
②最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入、また、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。
③業績の概要と推薦理由は1,000字程度で記入して下さい。

推薦手続き 下記メール宛に「第15回学術貢献賞推薦」と明記し、お送り下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい。)

推薦締切 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ12号622頁 ホームページ：表彰関係

第15回功労賞候補者推薦のお願い

■推薦要領

候補者の対象 2017年5月31日時点で45歳以上、各組織における定年までの方

対象部門 学術部門：金属学または金属工業に関する学術の進歩発展に功労があった方
技術部門：金属学または金属工業に関する技術の進歩発展に功労があった方

受賞人数 学術部門2名 技術部門1名

推薦資格 本会代議員または3名以上の正員連名による推薦

推薦書記入方法
①所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
②最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入、また、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。
③業績の概要と推薦理由は1,000字程度で記入して下さい。
④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、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頁で提出下さい。

推薦手続き 下記メール宛に「第15回功労賞推薦」と明記し、お送り下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい。)

推薦締切 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ12号622頁 ホームページ：表彰関係

第27回奨励賞の候補者推薦のお願い

■推薦要領

候補者の対象 2017年5月31日時点で33歳以下の方、金属・材料工学ならびに関連分野で卓越した業績を挙げつつある研究者。工業技術部門は企業の研究者または技術者を対象とします。

対象部門 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、工業技術部門の7部門

推薦資格 本会代議員、分科会委員または3名以上の正員連名による推薦

推薦書記入方法

- ①所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- ②最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入、また、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。
- ③研究部門は物性、組織、力学特性、材料化学、材料プロセッシング、工業材料、工業技術部門の7部門となっております。どの部門に推薦されるか記入して下さい。(分野別に選考いたします)
- ④業績の概要と推薦理由は1,000字程度で記入して下さい。工業技術部門は企業人としての実績(特許・社内表彰等)も記入下さい。
- ⑤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、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頁で提出下さい。

推薦手続き 下記メール宛に「第27回奨励賞推薦」と明記し、お送り下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい。)

推薦締切 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ12号622頁 ホームページ：表彰関係

第14回村上奨励賞候補者推薦のお願い

■推薦要領

候補者の対象 金属工学の分野で卓越した業績を挙げつつある、2017年5月31日時点で40歳以下の若手研究者。

推薦資格 本会代議員、分科会委員または3名以上の正員連名による推薦

受賞人数 若干名

推薦書記入方法

- ①推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- ②最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入、また、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。
- ③推薦理由は1,000字程度で記入して下さい。
- ④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、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頁で提出下さい。

推薦手続き 所定の様式に必要事項を記入の上、下記メール宛に「第14回村上奨励賞推薦」と明記し、お送り下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい。)

推薦締切日 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ12号623頁 ホームページ：表彰関係

第65回論文賞候補論文推薦(自薦)のお願い

◎第65回論文賞の対象論文

日本金属学会誌：第80巻1～12号(2016年)掲載分

Materials Transactions：Vol. 57 No. 1～12(2016年)掲載分

注：次の要件をすべて満たした原著論文を対象といたします。

- (1) 日本金属学会誌掲載論文は、「学術論文」又は「技術論文」のカテゴリーに属する論文であること。
Materials Transactions掲載論文は、「Regular Article」又は「Technical Article」のカテゴリーに属する論文であること。
- (2) Materials Transactionsに英文発表後1年以内に日本金属学会誌に投稿された論文若しくは日本金属学会誌に発表後1年以内にMaterials Transactionsに投稿された論文ではないこと。

- (3) コピーライトが本会に帰属していること(本会に著作権を委譲している論文).
- (4) 推薦数の要件
- ①推薦者は、同じ論文を複数の部門に推薦することはできない。
- ②1名の推薦者がこの賞に推薦出来る論文数は、一部門につき1論文である。

◎ 推薦書の記入要項

1. 論文題名
2. 著者名
3. 掲載・巻・号・頁
4. 対象部門(物性, 組織, 力学特性, 材料化学, 材料プロセス/ング, 工業材料の中から選択) 掲載された部門で選考されます
5. 推薦理由(300~400字)
6. 推薦者名(勤務先・連絡先 TEL・E-mail も記入下さい)

推薦締切 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ12号623頁 ホームページ: 表彰関係

第7回までりあ賞推薦(自薦)のお願い

■第7回「までりあ賞」推薦要領

賞の名称・概要および授賞件数

- (1) までりあ論文賞 2編以内
<http://data.jim.or.jp/jim/suisen/ronbun/>
 日本金属学会会報「までりあ」に掲載した論文で、学術または科学技術上優秀で且つ金属およびその周辺材料に係る分野の進歩発展に顕著な貢献をした論文に対し授賞する。
- (2) までりあ啓発・教育賞 2編以内
<http://data.jim.or.jp/suisen/kyouiku/>
 日本金属学会会報「までりあ」に掲載した記事で、までりあ記事の特徴を活かし、金属およびその周辺材料に係る啓発や教育に顕著な貢献をした記事に対し授賞する。

授賞対象記事 2014年~2016年掲載済記事(授賞済記事は除く: 授賞済記事はホームページに掲載します。)

推薦締切 2017年2月20日(月)

詳細 までりあ55巻12号623頁 ホームページ: 表彰関係

2017年1号からの機関誌の配送について

<お知らせ>

2017年1号より、会報「までりあ」、日本金属学会誌、Materials Transactions の配送は、3誌それぞれ別便による送付となっております。これまで「までりあ」と同封されていた他のジャーナルはそれぞれ別にお手元にお届けしておりますので、何卒ご了承下さいませよう宜しくお願い申し上げます。



支部行事



第60回材質制御研究会
「微細組織制御と材料特性」

日時 2017年2月9日(木) 13:00~16:20
 場所 鳥取大学工学部(〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101)
 詳細 ホームページ: 支部行事 → 中国四国支部
 問合先 鳥取大学大学院工学研究科 音田哲彦
 E-mail: onda@mech.tottori-u.ac.jp

第36回「若手フォーラム」
—ポスターセッション併催—

日時 2017年2月17日(金)10:00~16:30
 場所 岡山国際交流センター 7階多目的ホール
 (〒700-0026 岡山市北区奉還町2丁目2-1)
 詳細 までりあ56巻1号48頁またはホームページ: 支部行事
 申込・問合先 岡山大学工学部 竹元嘉利
 ☎ 086-251-8027 FAX 086-251-8266
 E-mail: takemoto@mech.okayama-u.ac.jp

掲 示 板

<公募類記事>
 無料掲載: 募集人員, 締切日, 問合先のみ掲載.
 有料掲載: 1/4頁(700~800文字)程度.
 ・「までりあ」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をして下さい)
 ・原稿送信先: FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

◇国立大学法人岩手大学 理工学部 教員公募◇

募集人員 准教授 1名
 所 属 理工学部 物理・材料理工学科 マテリアルコース
 総合科学研究科 地域創生専攻 金型・鋳造プログラム
 (修士課程)
 工学研究科 フロンティア物質機能工学専攻(博士課程)
 専門分野 材料加工学(鋳造工学, 接合工学等の材料加工プロセス分野)

応募資格

- (1) 博士の学位を有する者
 - (2) 国籍は問わないが、日本語で教育と大学運営に対応できる者
 - (3) 地方大学の現状を理解し、教育・研究および大学運営に対応できる者
- 岩手大学は男女共同参画を推進しています(<http://www.iwate-u.ac.jp/gender/>)。男女共同参画社会基本法の趣旨に則り、教育、研究、地域貢献等の業績および人物の評価において、同等と認められる場合には女性を優先します。

採用予定日 2017年4月1日 以降

任 期 なし

提出書類

- (1) 履歴書(写真貼付, 所属学会, E-mail アドレス記載)
- (2) 研究業績リスト(著書, 学術論文, 国際会議論文, 講演発表論文, 特許, 報告などに分類して記載)
- (3) 主要な学術論文別刷(5編以内, コピー可)

- (4) 科学研究費等外部資金取得と受賞歴状況の一覧
- (5) 研究業績の概要(A4用紙2枚程度)
- (6) 着任後の教育と研究に対する抱負(A4用紙2枚程度)
- (7) 応募者について問い合わせ可能な方2名の氏名, 所属, 連絡先

応募締切日 2017年2月17日(金) 必着

選考方法 書類審査(必要な場合には面接を実施する)

書類送付先 〒020-8551 盛岡市上田4-3-5

国立大学法人 岩手大学 理工学部

物理・材料理工学科 マテリアルコース

コース長 鎌田康寛

※封筒の表に「物理・材料理工学科教員応募書類在中」と朱書きし, 簡易書留で送付して下さい。

尚, ご提出頂いた書類は返却致しませんので, 予めご了承下さい。

問合せ先 〒020-8551 盛岡市上田4-3-5

国立大学法人 岩手大学理工学部物理・材料理工学科
水本将之

☎ 019-621-6918 E-mail: mizumoto@iwate-u.ac.jp

◇東北大学金属材料研究所 計算材料学センター
准教授 公募◇

公募人員 准教授 1名

(東北大学は, 男女共同参画を推進しています。子育て支援の詳細等, 男女共同参画の取り組みについては下記URLをご覧ください。URL: <http://www.bureau.tohoku.ac.jp/danjyo/>)

所 属 計算材料学センター

研究分野 スーパーコンピュータを用いた大規模計算, 計算材料科学のシミュレーション研究, さらにセンターにおける共同利用研究の支援およびスーパーコンピュータの運用に意欲的に取り組んでいただける方。

公募資格 博士の学位を有する方

着任時期 決定後なるべく早い時期

任 期 10年

公募締切 2017年2月28日(火)必着

提出書類

- (1) 履歴書(写真添付)
- (2) 研究業績リスト(原著論文, プロシーディングス, 著書, 国際会議発表, 受賞, 特許, その他に分類)
- (3) 主要論文別刷5編(コピー可)
- (4) これまでの研究の概要(2,000字程度)
- (5) 着任後の研究計画およびスーパーコンピュータによる研究支援に対する抱負(2,000字程度)。なお, 講義の義務はありませんので研究計画, 研究支援に対する抱負に焦点を絞って下さい。
- (6) 推薦書2部, または照会可能者2名の氏名と連絡先

送付先 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1

東北大学金属材料研究所 計算材料学センター

センター長 教授 毛利哲夫

※封筒表面に「計算材料学センター 准教授 応募書類」と朱書きし, 必ず書留にて郵送して下さい。

※応募書類の返却はいたしませんのでご了承下さい。

※履歴書は本応募の用途に限り使用し, 個人情報とは正当な理由なく第三者へ開示することは一切ありません。

問合せ先 教授 毛利哲夫

☎ 022-215-2411 FAX 022-215-2166

E-mail: tmohri@imr.tohoku.ac.jp

集 会

◇共用・計測 合同シンポジウム2017◇
先端計測研究と共用推進による材料イノベーション
「MEXT 微細構造解析プラットフォーム・ワークショップ」
「NIMS 先端計測シンポジウム2017」

開催日時 2017年3月9日(木) 9:30~17:40

開催場所 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 千現地区
研究本館管理棟1階 第一会議室, 講堂
(〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

意見交換会 2017年3月9日(木) 17:45~19:00

研究本館管理棟1階 食堂

参加費 無料(但し, 意見交換会会費2,000円)

参加申込 下記 WEB 参加フォームよりお申込み下さい。

<http://www.nims.go.jp> より > 広報活動 > イベント > 共同・計測合同シンポジウム2017

URL: <http://www.nims.go.jp/research/materials-analysis/events/jointsympo2017.html>

お問合せ 先端材料解析研究拠点

E-mail: amc@ml.nims.go.jp

☎ 029-851-3354 内線3861

最先端計測技術の開発と国内外へ開かれた共用により新たな材料イノベーションを推進することを目的に MEXT「微細構造解析プラットフォーム」と NIMS「先進材料イノベーションを加速する最先端計測基盤技術の開発」プロジェクトが共同して「共用・計測合同シンポジウム2017」を2017年3月9日に物質・材料研究機構(つくば市)におきまして開催致します。日本のナノテク・材料研究のキーテクノロジーである最先端計測技術に関わる本合同シンポジウムに是非ご来場下さい。

プログラム

オープニングセッション

9:30~9:35 開会挨拶 NIMS 理事 藤田大介

9:35~9:40 来賓挨拶 文科省研究振興局参事官 西條正明

9:40~10:10 SP-O1 基調講演
ビッグデータ時代の微細構造解析支援
— トップサイエンスと実材料分析—

名古屋大学 武藤俊介

セッション1 NIMS 先端計測基盤技術開発

10:10~10:15 プロジェクトリーダー挨拶
NIMS 先端材料解析研究拠点 木本浩司

10:15~10:35 AC-O1 表面敏感オペランドナノ計測法の開発と先進材料応用 NIMS 先端材料解析研究拠点 倉橋光紀

10:35~10:55 AC-O2 表層化学状態計測における情報分離技術の開発と応用 NIMS 先端材料解析研究拠点 吉川英樹

10:55~11:15 AC-O3 高精度高感度電子顕微鏡法の開発と材料展開 NIMS 先端材料解析研究拠点 木本浩司

11:15~11:35 AC-O4 強磁場固体 NMR および強磁場光物性計測に関する技術開発と応用

NIMS 先端材料解析研究拠点 清水 禎

11:35~11:55 AC-O5 量子ビーム計測応用技術の開発による先進材料イノベーションの加速

NIMS 先端材料解析研究拠点 北澤英明

11:55~13:00 ポスターセッション I

セッション2 微細構造解析プラットフォームセッション I

13:00~13:05 代表機関運営責任者挨拶 NIMS 理事 藤田大介

13:05~13:25 NP-O1 ガス環境下その場観察の支援例
実施機関: 名古屋大学 名古屋大学 荒井重勇

- 13:25~13:45 NP-02 クライオ電子顕微鏡による溶液内の分子集合構造
実施機関：京都大学 京都大学 倉田博基
- 13:45~14:05 NP-03 超高压電子顕微鏡による金属中の点欠陥挙動の抽出
実施機関：大阪大学 島根大学 荒河一渡
- 14:05~14:25 NP-04 放射光 X 線回折法による金属材料内部変形評価
実施機関：日本原子力研究開発機構
日本原子力研究開発機構 菖蒲敬久
- 14:25~14:45 NP-05 放射光 X 線による窒化物半導体薄膜成長のリアルタイム構造解析
実施機関：量子科学技術研究開発機構
量子科学技術研究開発機構 佐々木拓生
- 14:45~15:30 ポスターセッションII
セッション3 微細構造解析プラットフォームセッションII
- 15:30~15:50 NP-06 TOF-SIMS による脂質膜上のアミロイドβ(1-40)吸着状態の評価
実施機関：NIMS NIMS 岩井秀夫
- 15:50~16:10 NP-07 金属基板上に吸着した有機ラジカル分 TTTA の STM 観察
実施機関：北海道大学
北海道大学 スバギョ アグス
- 16:10~16:30 NP-08 規則性多孔質材料の微細構造評価
実施機関：東北大学 JST さきがけ 阪本康弘
- 16:30~16:50 NP-09 高分解能 STEM によるナノ材料の原子構造解析
実施機関：九州大学 九州大学 松村 晶
- 16:50~17:10 NP-010 放射線照射高分子のナノ構造評価
実施機関：産業技術総合研究所
東北大学 岡 壽崇
- 17:10~17:30 NP-011 大面積展開可能な水分解光触媒系の構築
実施機関：東京大学 東京大学 久富隆史
- 17:30~17:40 閉会挨拶 NIMS 先端材料解析研究拠点 北澤英明
- 17:45~19:00 意見交換会 ポスター賞授賞式



- 掲示板原稿は、毎月1日締切で翌月号(1日発行)に掲載となります。
ホームページのみの掲載は、随時受付しております。
詳しくは、本会ホームページ → 掲示板 をご覧下さい。

集 会

◇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 岡部 徹 教授
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
東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター
東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門 (JX 金属寄付ユニット)
協賛 (公社)日本金属学会他
■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 東京都目黒区駒場 4-6-1)
(最寄り駅：駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)
■参加登録・お問合わせ
東京大学 生産技術研究所
岡部研究室 レアメタル研究会事務担当 宮崎智子
E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp

〈平成28年度 レアメタル研究会のご案内〉(2016.12.28現在)

- 第75回 2017年3月10日(金)(平成28年度 最終回)←次回
★中村崇教授が熱く語る特別シンポジウム+慰労会★(合同開催)

- 第75回 2017年3月10日(金)14:00~ An 棟 2F コンベンションホール

- ★中村崇教授が熱く語る特別シンポジウム+慰労会★(合同開催)

テーマ：中村崇先生の研究と活動、非鉄業界と研究の将来展望

時 間：午後2:00~

講 演：

- 非鉄製錬の教育と研究の新しき途を尋ねて(60分)
岩手大学理工学部物理・材料理工学科 教授 山口 勉功 講師
 - 鉄の循環使用の考え方-資源から LCAまで-(60分)
新日鐵住金株式会社 常務執行役員 高松 信彦 講師
 - 非鉄製錬の研究と業界に対する取り組みと将来展望(仮)(60分)
東京大学 多元物質科学研究所 教授
東京大学 生産技術研究所 特任教授 中村 崇 講師
- 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

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

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 81, No. 2 (2017)

レビュー

集合組織制御による優れた室温成形性を示すマグネシウム合金圧延材の開発 千野靖正 黄新 勝 鈴木一孝

論文

擬ギャップ系材料 Al_5Co_2 の電子構造および熱電特性
熊谷将也 黒崎 健 大石佑治 牟田浩明 山中伸介

Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo (Ti-17) 合金の静的熱処理過程の粒成長および静的球状化 山根 玄 松本洋明

アモルファス Ge における構造緩和過程の分子動力学法による解析 今林重貴 石丸 学

擬似 Scholte 波を用いた片側に水が接する平板内の損傷検出 林 高弘 藤島 礼

Sn-X 系合金における初晶晶出時の過冷度と初晶の体積率

吉村 龍 長岡 賢 長友康浩 江阪久雄 篠塚 計

炭酸カルシウム結晶多形の転移と結晶成長に及ぼす材料表面溶出イオンの影響

橋本凌平 盛田元彰 梅澤 修 元田慎一

ラピッドパブリケーション

Ti-20 mass%Mo 合金中の ω 析出物の成長過程

霜上裕輔 大山 達 渡邊千尋 門前亮一

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 58, No. 2 (2017)

—Special Issue on Recent Advances in Electronic Packaging Technology and Forecast New Technological Directions—

Decrease in Process Pressure for Forming Au-to-Au Joints via Reduction Reaction of Ag_2O

Taro Inoue, Tomo Ogura and Akio Hirose

Resistance to Oxidation at 150°C of Sub-Micrometer Diameter Silver-Coated Copper Particles Produced by Wet Chemical Synthesis and Immersion Plating

Yong Moo Shin and Jong-Hyun Lee

Effects of Leveler Concentration in High Aspect Ratio Via Filling in 3D SiP

Se-Hyun Jang, Tai-Hong Yim, Young-Sik Song and Jae-Ho Lee

Tensile Properties of Bi Alloys and a Case Study for Alloy Design in Their Application to High Temperature Solders

Meiqi Yu, Zhefeng Xu, Yong Bum Choi, Takuma Konishi, Kazuhiro Matsugi, Jinku Yu, Satoshi Motozuka and Ken-ichiro Suetsugu

Effects of Complexing Reagent on Electroless Nickel Iron Alloy Plating for the Diffusion Barrier of UBM

Ja-Kyung Koo and Jae-Ho Lee

—Regular Articles—

Materials Physics

Evolution of Carbides in H13 Steel in Heat Treatment Process

Hao Wang, Jing Li, Cheng-Bin Shi, Ji Li and Bao He

Infrared Spectroscopic and Computational Studies on Li_4FeH_6 with High Gravimetric Hydrogen Density

Takahiro Ogata, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Hiroyuki Saitoh, Yuki Iijima, Biswajit Paik and Shin-ichi Orimo

Thermoelectric Properties of p-Type Cr Doped MnSi_y Prepared by Liquid Quenching Technique

Swapnil Ghodke, A. Yamamoto, M. Omprakash, H. Ikuta and T. Takeuchi

Effect of Shot Peening on Residual Stress and Microstructure in the Deformed Layer of Inconel 625

L.H. Wu and C.H. Jiang

Microstructure of Materials

Extra Electron Diffraction Spots Caused by Fine Precipitates Formed at the Early Stage of Aging in Al-Mg-X (X = Si, Ge, Zn)-Cu Alloys

Kenji Matsuda, Akihiro Kawai, Katsumi Watanabe, Seungwon Lee, Calin D. Marioara, Sigurd Wenner, Katsuhiko Nishimura, Teiichiro Matsuzaki, Norio Nunomura, Tatsuo Sato, Randi Holmestad and Susumu Ikeno

Grain Refinement of Aluminum Alloy Bar by a Modified RAP Process for Semi-Solid Forming

Yongfei Wang, Shengdun Zhao and Chenyang Zhang

Effect of Electrodes and Post Weld Solution Annealing Treatment on Microstructures, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Dissimilar High Nitrogen Austenitic and Conventional Austenitic Stainless Steel Weldments

Himanshu Vashishtha, Ravindra V. Taiwade and Sumitra Sharma

Effect of Carbon Content on Static Recrystallization Behavior of Work-Hardened Austenite in Low Alloy Steel and Its Mechanism

Manabu Kubota, Yukiko Kobayashi, Kohsaku Ushioda and Jun Takahashi

Effects of Alloying Elements on Static Recrystallization Behavior of Work-Hardened Austenite of High Carbon Low Alloy Steel

Manabu Kubota, Yukiko Kobayashi, Kohsaku Ushioda and Jun Takahashi

Mechanics of Materials

Fabrication of Laminated Spark Plasma Sintered Compacts Composed of Alumina-Particle-Dispersed Magnesium and Magnesium

Shigehiro Kawamori, Hiroshi Fujiwara, Yoshinori Nagai and Yukio Kasuga

Effect of pH on Hydrogen Absorption into Steel in Neutral and Alkaline Solutions Norihiro Fujimoto, Takashi Sawada, Eiji Tada and Atsushi Nishikawa

Recrystallization Texture and Shear Band Formation in Bending Hiroshi Kaneko, Tatsuya Morikawa, Masaki Tanaka, Hirofumi Inoue and Kenji Higashida

Materials Chemistry

Assessment of the Electrolyte Composition in the Degree of Sensitization in AISI 347H Stainless Steel V. L. Cruz-Hernández, M. A. García-Rentería, R. García-Hernández and V. H. López-Morelos

Microstructure of Erbium Oxide Thin Film on SUS316 Substrate with Y_2O_3 or CeO_2 Buffer Layers Formed by MOCVD Method Seungwon Lee, Takayuki Shinkawa, Kenji Matsuda, Masaki Tanaka, Yoshimitsu Hishinuma, Katsuhiko Nishimura, Teruya Tanaka, Takeo Muroga and Takahiro Sato

Influence of Humidity on Friction Forces in Point-Contact under Small Loads Rongguang Wang, Shoma Furukawa and Masanobu Imakawa

Materials Processing

Foaming Process and Properties of 6063 Aluminum Foams by Melt Foaming Method Tong Shi, Xiang Chen, Ying Cheng and Yanxiang Li

Effect of $CaCO_3$ Foaming Agent at Formation and Stabilization of Al-Based Foams Fabricated by Powder Compact Technique Aleksandra V. Byakova, Svyatoslav V. Gnyloskurenko and Takashi Nakamura

Engineering Materials and Their Applications

Microstructure and Mechanical Properties of Multilayered Cu/Ti Composites Fabricated by Accumulative Roll Bonding S. Jiang, N. Jia, X.H. Zhou, H. Zhang, T. He and X. Zhao

Structural Crosstalk between Crystallographic Anisotropy in Bone Tissue and Vascular Network Analyzed with a Novel Visualization Method Aiko Sekita, Aira Matsugaki and Takayoshi Nakano

Effects of Mo Addition on the Mechanical Properties and Microstructures of Ti-Mn Alloys Fabricated by Metal Injection Molding for Biomedical Applications Pedro Fernandes Santos, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Huihong Liu, Masaaki Nakai, Takayuki Narushima, Kyosuke Ueda and Yoshinori Itoh

Environment

Effect of Particle Shape on the Stereological Bias of the Degree of Liberation of Biphase Particle Systems Takao Ueda, Tatsuya Oki and Shigeki Koyanaka

Separation of Silver (I) and Zinc (II) from Nitrate Solutions by Solvent Extraction with LIX63 Pan-Pan Sun, Byoung-Jun Min, Sung-Tae Kim and Sung-Yong Cho

—*Rapid Publications*—

Accelerated Formation of an Ultrafine-Grained Microstructure in Closed-Cell Aluminum Foam after Extrusion and Differential Speed Rolling W.Y. Kim, W.J. Kim and H. Utsunomiya

Evaluation of Powder Layer Density for the Selective Laser Melting (SLM) Process Joon-Phil Choi, Gi-Hun Shin, Hak-Sung Lee, Dong-Yeol Yang, Sangsun Yang, Chang-Woo Lee, Mathieu Brochu and Ji-Hun Yu

Pseudocapacitive Behavior of Ag_3PO_4 Nanospheres Prepared by a Sonochemical Process Chengxiang Zheng, Hua Yang and Yang Yang

—*Express Rapid Publication*—

Stress-Rate Dependent Output Voltage for $Fe_{29}Co_{71}$ Magnetostrictive Fiber/Polymer Composites: Fabrication, Experimental Observation and Theoretical Prediction Fumio Narita and Kenichi Katabira



まてりあ 第56巻 第3号 予告

日本金属学会創立80周年記念特集号

「材料科学の変遷と展望～社会からの要求に応じて～」36編予定

材料の研究は、社会からの要求に応えるために社会状況とともに変わってきました。2010年代の金属材料の研究の軌跡をたどり、これから本会が進むべき方向性を考えます。

—編集の都合により変更になる場合がございます。—

新 入 会 員

(2016年11月22日～2016年12月20日)

正 員

荒 垣 昌 秀 株式会社大真空	朽 木 智 大 中越合金鋳工株式会社	佐 竹 淳 LECO ジャパン合同会社
生 田 裕 株式会社 KELK	小 嶋 敏 文 日本特殊陶業株式会社	末 永 誠 一 株式会社東芝
小 奈 浩 太 郎 新報国製鉄株式会社	紺 野 慎 一 DOWA テクノロジー株式会社	長 谷 和 邦 JFE スチール株式会社
片 瀬 琢 磨 三菱マテリアル株式会社	坂 本 昌 新日鐵住金株式会社	

学 生 員

荒 川 祐 樹 名古屋大学	佐 竹 真 紀 秋田県立大学	廣 山 拓 巳 早稲田大学
飯 島 亜 美 東北大学	佐 藤 涼 平 茨城大学	藤 田 智 香 関西大学
池 田 裕 樹 群馬大学	佐 野 泰 基 大阪大学	前 川 悟 大阪府立大学
岩 本 啓 根 東北大学	島 上 溪 芝浦工業大学	前 田 亮 一 東北大学
上 里 裕 紀 広島大学	清 水 吉 大 龍谷大学	牧 田 悠 暉 富山大学
内 川 稜 太 富山大学	杉 山 拓 弥 早稲田大学	水 野 遊 星 長岡技術科学大学
大 澤 洋 平 東北大学	鈴 木 美 智 子 早稲田大学	南 龍 之 介 芝浦工業大学
乙 川 光 平 早稲田大学	田 中 美 樹 大阪府立大学	宮 林 佳 道 東北大学
片 岡 朋 哉 富山大学	仲 浩 平 大阪大学	森 田 尚 秀 大阪大学
川 向 大 地 富山大学	永 田 隼 大 東北大学	安 元 透 富山大学
菊 池 直 登 東北大学	野 口 智 之 名古屋大学	山 西 由 和 富山大学
北 澤 丈 名古屋大学	灰 塚 裕 平 富山大学	李 天 禹 東北大学
後 藤 大 範 富山大学	平 木 智 也 富山大学	和 佐 田 匠 東海大学
小 林 知 輝 東京大学	平 田 早 保 東京大学	

外国一般会員

Wu Xiaochao Zhengzhou University	沈 柏 志	阮 晶 晶 東北大学
----------------------------------	-------	------------

外国学生会員

エルデネチヨローン エンフジャフラン 新潟工科大学	彭 捷 欣 東北大学
Parchuri Pradeep Kumar 大阪大学	劉 珉 宏 東北大学



会誌・Mater.Trans. の電子ジャーナル機関購読のご案内

本会が発行している日本金属学会誌および Mater.Trans. では、機関(IP アドレス)認証による電子ジャーナルのご購読が可能となっておりますので是非、ご利用下さい。

対 象 誌 日本金属学会誌, Materials Transactions
対 象 機 関 大学類, 独立行政法人, 企業等
年 間 購 読 料 金 別途お知らせいたしますのでお問合せ下さい。
問 合 せ 先 〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18
国際浜松町ビル
丸善雄松堂株式会社 学術情報ソリューション事業部 企画開発センター
☎ 03-6367-6114 FAX 03-6367-6184
E-mail: e-support@maruzen.co.jp

<< 本会発行学術図書出版案内 >>

- 金属化学入門シリーズ ●講座・現代の金属学 材料編, 製錬編, 金属工学シリーズ
- セミナーテキスト ●シンポジウム予稿集
- 講演大会概要集 DVD ●国際会議プロシーディングズ ●単行本

※一部在庫が無いものもございますので、本会ホームページにてご確認下さい。

ご注文は、(1)氏名 (2)会員番号(会員の方のみ) (3)書籍名 (4)購入冊数 (5)送本先住所をご記入の上、E-mail (ordering@jim.or.jp)または FAX 022-223-6312にてお申込み下さい。ご請求書と共に約1週間でお届けいたします。詳細は、本会ホームページ(刊行物→学術図書類)をご覧ください。

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
2月				
9	中国四国支部 第60回材質制御研究会「微細組織制御と材料特性」(鳥取大)(本号96頁)	中国四国支部・音田(鳥取大)	onda@mech.tottori-u.ac.jp	
9~10	表面科学セミナー2017「物質・材料開発の新潮流—マテリアルズ・インフォマティクスの最前線—」(東京理科大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sss.org http://www.sssj.org	1.18
9~10	LMPシンポジウム2017 レーザ加工技術の基礎・応用と最新動向(大阪大)	日本溶接協会・黒井	TEL 03-5823-6324 kuroi@jwes.or.jp	
13	2017年 産業技術総合研究所中部センター 研究講演会(名古屋)	産業技術総合研究所中部センター・吉田・林	TEL 052-736-7064・7063 chubu-kouhou-ml@aist.go.jp http://www.aist.go.jp/chubu/pr/kouenkai20170213.html	定員 150名
17	文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム第15回ナノテクノロジー総合シンポジウム(JAPAN NANO2017)(東京)	物質・材料研究機構	TEL 029-859-2777	
17	第36回「若手フォーラム」—ポスターセッション併催(岡山)(1号48頁)	中国四国支部・竹元(岡山大)	TEL 086-251-8027 FAX 086-251-8266 takemoto@mech.okayama-u.ac.jp	2.8
17	第102回シンポジウム「こんなことまでできるの! アルミの表面処理で!!」~新機能を発現するアルミニウム合金表面処理の最新情報~(工学院大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 100名
24	第321回塑性加工シンポジウム「航空機関連産業の現状と市場参入への取組み」(同志社大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
24	理研シンポジウム第19回「トライボコーティングの現状と将来」(和光)	理化学研究所大森素形材工学研究室, トライボコーティング技術研究会・金	TEL 03-5918-7613 tribo@tribocoati.st https://www.sites.google.com/site/tribocoating/	200名
25	第41回日本顕微鏡学会関東支部講演会(東京)	日本顕微鏡学会関東支部	h.itoh@aist.go.jp	
3月				
2	第69回塑性加工技術フォーラム「プレスおよび金型におけるセンシングとIT技術の可能性」(刈谷)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
3	第32回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—入門編(状態図と組織)」(第6回)(早大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
3	第42回組織検査用試料の作り方(組織の現出)講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」(東京)	材料技術教育研究会	TEL 047-431-7451	2.24
6	第222回塑性加工技術セミナー「塑性加工屋にわかる材料知識 —非鉄系編—」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
6~10	第5回対称性・群論トレーニングコース(つくば)	高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所他	http://pfwww.kek.jp/trainingcourse/5th/	定員 50名
9	ウィンタースクール「トポロジー最適化の基礎~積層造形によるものづくりへの応用~」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org http://www.jcses.org/	3.3
9~10	第20回 磁粉・浸透・目視部門・電磁気応用部門・漏れ試験部門合同シンポジウム「表面探傷技術における現場と研究の融合」(岡山)	日本非破壊検査協会・中村	TEL 03-560-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	参加 2.17
10	第34回軽金属セミナー「アルミニウム合金の組織—応用編(加工・熱処理による組織変化)」(第2回)(名古屋大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
10	第75回 レアメタル研究会(東大生産技研)(平成28年度最終回)(2号49頁)	レアメタル研究会・宮崎(東大生産技研岡部研)	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
13	第57回海水環境構造物腐食防食研究会(平塚)	日本海水学会 海水環境構造物腐食防食研究会	TEL 0465-47-3161 corrosion@swsj.org http://www.swsj.org/research/research-02.html	
13~14	安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム(函館)	日本非破壊検査協会	TEL 03-5609-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	
14	日本金属学会春期講演大会における企業説明会(首都大学東京南大沢キャンパス)(本号93頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 secgnl@jim.or.jp	2.10
14~15	2016年度量子ビームサイエンスフェスタ(つくば)	高エネルギー加速器研究機構, J-PARCセンター他	qbs-festa-office@pfiqst.kek.jp http://qbs-festa.kek.jp/2016/	
15~17	日本金属学会春期講演大会(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号92頁)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 http://www.jim.or.jp/convention/2017/spring	講演 1.6 参加 2.10
16	第64回応用物理学会春季学術講演会 分科企画シンポジウム「エナジーハーベスティングの最新動向: IoT時代の実現に向けて」(横浜)	応用物理学会	hayashik@crystal.apph.tohoku.ac.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
16	第3回ランチョンセミナー(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号94頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685	
17	第9回男女共同参画ランチョンミーティング「金属材料分野での多様なキャリアパス」(首都大学東京南大沢キャンパス)(八王子)(本号94頁)	日本金属学会・日本鉄鋼協会	TEL 022-223-3685	
4月				
17~19	第15回資源リサイクルと材料科学に関する日韓国際シンポジウム(関西大)	環境資源工学会, KIGAM・KIRR	murayama@kansai-u.ac.jp http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Shigen/15thjksymp.htm	参加 2.28
5月				
14~19	第8回先端的な電子顕微鏡に関する国際会議(沖縄)	EDGE2017 Organizing Committee	TEL 03-5452-6320 EDGE2017@nims.go.jp http://www.nims.go.jp/EDGE2017/	
15~16	第33回希土類討論会(鳥取)	日本希土類学会(阪大内)	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.20
16~17	第87回(平成29年)マリンエンジニアリング学術講演会(東京海洋大)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-6453-9453 staff@jime.jp http://www.jime.jp	講演 1.25
19~21	軽金属学会第132回春期大会(名大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	予約申込 4.20
26	第2回マルチスケール材料力学シンポジウム(第22回分子動力学シンポジウム・第10回マイクロマテリアルシンポジウム)(名城大)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	講演 2.17
30~6.1	日本顕微鏡学会第73回学術講演会(札幌)	日本顕微鏡学会	TEL 011-272-2151 jsm73@c-linkage.co.jp http://www.c-linkage.co.jp/jsm73/	
31~6.2	第22回計算工学会講演会(さいたま)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/koenkai/22/	
6月				
8~10	平成29年度塑性加工春季講演会(岐阜)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
14~15	第22回動力・エネルギー技術シンポジウム(豊橋)	日本機械学会	TEL 03-5360-3505 sakurai@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/pes/Event/symposium.html	講演 2.17
7月				
27~28	第51回X線材料強度に関するシンポジウム(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@jsms.jp	講演 3.10
8月				
27~9.1	The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017)(京大)	日本 MRS	TEL 045-263-8538 meeting@iumrs-icam2017.org http://www.iumrs-icam2017.org/	
9月				
6~8	日本金属学会秋期講演大会(北海道大学)(札幌)	日本金属学会	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
10月				
11~13	1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO ₂ Reduction in the Steel Industry (EMECR2017)(神戸)	日本鉄鋼協会	emecr2017@issjp.com	
11月				
1~4	The 12th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (12th ISEM '17-Kanazawa)	日本実験力学学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp www.jsem.jp	
5~10	第18回材料集合組織国際会議 18th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 18)(St George, Utah, USA)	ICOTOM 18・井上(大阪府立大)	TEL 072-254-9316 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp http://event.registerat.com/site/icotom2017	アブストラクト 2016.11.15
20~24	Plasma Conference 2017(姫路)	応用物理学会他	TEL 052-735-3185 mnhrrmt@meijo-u.ac.jp	



〈事務局より〉 2017年2月14日(火)は本会の創立記念日により、事務局は休業となります。

まてりあ 第56巻 第2号(2017) 発行日 2017年2月1日 定価(本体1,700円+税)送料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

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18

高純度 GfG

汚れや飛散のないカーボン材料

最高温度2,800℃

純度5PPM以下

■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

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 (10^5PaO_2) から極低濃度 (10^{-25}PaO_2) 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 (10^5Pa) から極低濃度 (10^{-25}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 $10^5 \sim 10^{-25} \text{PaO}_2$ (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 $10^5 \sim 10^{-25} \text{Pa}$ 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。



エステーラボ株式会社

E-mail: info@stlab.co.jp / URL: http://www.stlab.co.jp
TEL: 029-219-5675 FAX: 029-219-5676



技術で世界を輝かせる。

世界が求めるニーズはより多様化し、複雑に進化し続けています。

私たちはその一つひとつの声を叶えるために、技術を磨いてきました。

そのなかで培われた、世界をリードする素材・機械ビジネス。

私たちは、いち早くニーズに応えるというだけでなく、

技術で驚きや感動を与えることを大切にしています。

私たちがつくる、より強くしなやかな素材から、新たな価値が生まれる。

私たちがつくる、より低燃費の機械が働くことで、

ある国の礎が築かれる。

私たちは技術で社会や人を繋げ、より輝く世界へと、

導いていくために、挑み続けていきます。

<http://www.kobelco.co.jp/>

KOBELCO