■ 金属素描~マグネシウム~ 表彰 受賞者紹介(秋) ■ 特集「金属および酸化物の高温融体物性」 講義ノート 焼結の基礎―理論的背景から実際まで― □. 焼結緻密化の速度論 0.4 s 0.8 s 0 s Fe melt Molten oxide 1.2 s 1.6 s 2.0 s $Vo1.58^{\rm MTERE2\ 58\ (11)\ 593 \sim 710\ (2019)}$ 2019





Materia Japan

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

表彰

2019 まてりあ Vol.58 No.11

金属素描

第17回学術貢献賞受賞者595	第16回村上奨励賞受賞者602
第42回技術開発賞受賞者	第67回論文賞受賞者603
第17回功労賞受賞者	第31回若手講演論文賞受賞者605
第29回奨励賞受賞者600	第33回優秀ポスター賞受賞者606
第9回まてりあ賞受賞者601	第2回高校・高専学生ポスター賞受賞者609
第16回村上記念賞受賞者602	第17回 World Materials Day Award 受賞者…610

特集「金属および酸化物の高温融体物性」

企画にあたって 齊藤敬高 柴田浩幸 中島邦彦 須佐匡裕 福山博之 田中敏宏611
溶融金属の粘度の現状 小晶秀和 Elke Sondermann Jürgen Brillo
落下型熱量計による酸化物融体の熱量測定 菅原 透
静磁場印加電磁浮遊法による溶融金属の熱物性測定と熱力学的過剰量
福山博之 渡邉 学
アルミノケイ酸塩融体の物性(粘度,モル体積,表面張力)と非架橋酸素濃度の相
関 助永壮平 柴田浩幸
高温融体の広粘度域測定技術の開発 竹田 修 盧 鑫 朱 鴻民
ホウケイ酸塩融体の熱伝導率 西 剛史 太田弘道
静電浮遊法による超高温下における熱物性測定 石川毅彦
溶融金属の粘度と熱力学諸量との関係 高平信幸
溶融酸化物の熱伝導度 森田一樹 青木穂高
シリケート融体の超音波速度と吸収係数 林 幸 須佐匡裕
高温融体物性を特徴づける輸送係数としての拡散係数 小林能直653
国際宇宙ステーションにおける溶融金属/酸化物間の界面張力 渡邉国人657
溶融金属の表面張力における温度および雰囲気酸素分圧依存性 小澤俊平662
最大泡圧法による高粘性ガラス融体の密度測定 徳永博文
高温融体の界面物性 中本将嗣 鈴木賢紀 田中敏宏
高温融体の粘度,濡れ性および交流電場特性 齊藤敬高 中島邦彦

講義ノート 焼結の基礎―理論的背景から実際まで― Ⅱ. 焼結緻密化の速度論 吉田英弘 …677 焼結緻密化の理論的な背景から実際の事例まで、最近のトピックスを交えながら概説.

会記事	会告684	会誌·欧文誌11号目次
	支部行事	次号予告
	揭示板	行事カレンダー
	2019年秋期講演大会記録	追悼
	新入会員	

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

今月の表紙写真 航空機の短時間微小重力環境で観察した酸化物融体と溶融鉄のコア・シェル液滴形成過程(文献(7)). (a)酸化物量が少ない 場合. (渡邉匡人 658頁 図1(a)より改変)

表紙デザイン:北野 玲 複写をご希望の方へ

Ż

⁵⁵ 本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複 写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、 当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的複写に関する権利を再委託している団体) と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。) 権利委託先 一般社団法人学術著作権協会 〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F FAX 03-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp http://www.jaacc.jp/

複写以外の許諾(著作物の引用, 転載, 翻訳等)に関しては, 直接本会へご連絡下さい.

2020年春期(第166回)講演大会 3/17(火)~3/19(木) 東京工業大学 大岡山キャンパス

世界の材料科学・工学をリードする第一線の研究者・技術者に向けて

付設展示会 大会プログラム広告 ランチョンセミナー

募集のご案内

付設展示会(機器・ソフトウェア・書籍)

・1コマ ¥140,000 (税別)

大会プログラム広告

・1色1頁 ¥70,000(税別) ・1色1/2頁 ¥40,000(税別)

ランチョンセミナー

•1枠 ¥100,000 (税別)

まてりあ5月号・誌上展示会(広告特集) も同時募集! ★展示会のフォローアップ企画です★ 1枠 ¥28,000(税別)

締切日等の詳細は、下記までお問い合わせ下さい。

広告掲載・ご出展のお問い合わせ・お申込み

株式会社 明 報 社



〒104-0061 東京都中央区銀座七丁目12-4 友野本社ビル TEL(03)3546-1337 FAX(03)3546-6306 E-mail info@meihosha.co.jp ホームページ www.meihosha.co.jp





元素名: Magnesium,原子番号:12,質量数:24.31,電子配置: [Ne]3s2,密度:1.738 Mg·m⁻³(293 K),結晶構 造:最密六方晶(室温~融点),融点:932 K,沸点:1376 K.地殻存在量:4.7 wt%(MgO 換算)【写真】(a) Mg ク ラウン(日本マグネシウム協会写真提供),(b)高純度精製 Mg 結晶(東洋サクセス試料提供),(c) LPSO 型 Mg 合金素材, (d) LPSO 型 Mg 合金(Mg97Zn1Y2)の金属組織 SEM 像((c),(d)ともに熊本大学 山崎倫昭氏写真提供).

マグネシウムと聞いて思い浮かべるものは中学時代の化学 実験で、マグネシウムリボンに火をつけると白く美しい閃光 を放ち燃えあがる姿であろう.この閃光は1980年代までカ メラのストロボに用いられてきた.その印象から『マグネシ ウムは燃えやすく、危ない金属で構造用材料には使えない』 というレッテルが貼られている.しかしながら、このように 火をかざすだけで燃えあがるのは、薄膜や粉末の場合だけで あり、バルク体はそう簡単に燃えることはない.もちろん一 旦燃えてしまうと水や CO₂で鎮火が出来ないのも事実であ る.一方で、現代では合金開発が進み、難燃性マグネシウム 合金も誕生している.このコーナーではマグネシウムの新し い一面をご紹介したい.

マグネシウムは構造用金属材料において最軽量で,その密 度は鉄の約1/4であり,軽金属の代表であるアルミニウム と比べても2/3である.そのため,次世代軽量構造用材料 として注目されてきた.現在,マグネシウム合金はモバイル 電子機器の筐体に採用され始めている.読者のスマートフォ ン,ノートパソコンにも必ずマグネシウム製部品が入ってい ることだろう.

マグネシウム製部品の多くは鋳造やダイカストといったニ アネットシェイプ成形で作られる.その理由は、マグネシウ ムの結晶構造が最密六方晶であることに由来する変形異方性 のために、二次加工性、特に室温での成形性が低いことが挙 げられる.さらに、室温では底面すべりの臨界分解せん断応 力(CRSS)が非底面すべりに比べて著しく小さく、底面すべ りが活発に生じ、強底面集合組織を形成し、より異方性が強 くなってしまう.さらに、変形双晶が形成され、変形が二重 双晶内部に局所化し、一様伸びが小さくなることも報告され ている.

これらの課題を解決するために、レアアース添加により底

面すべりと非底面すべりの CRSS 比を小さくすることで底 面集合組織化を抑制し成形性を向上させる研究がなされてき た.その結果,圧延板材を温間プレス成型した自動車のイン ナードアパネルが製造されている.今後はさらに大型の輸送 機器の車体に適用し,軽量化による燃費向上が望まれてい る.また,レアアースフリーで同様の効果を有するように押 出加工プロセスで結晶粒微細化,弱集合組織化を得る⁽¹⁾とい う改善案も検討がなされている.

新しいトピックとしては、熊本大学の河村能人教授らによ り日本発の新合金として KUMADAI マグネシウム(LPSO 型耐熱合金,レアアースフリー不然合金)が開発されたこと であろう.特に,LPSO 型マグネシウム合金は、周期的な積 層変調と濃度変調がシンクロした新奇な長周期積層構造 (LPSO 構造)を強化相とした高強度・高耐熱マグネシウム合 金である.LPSO 型マグネシウム合金の詳細な特性について は参考文献⁽²⁾を読んでいただきたい.また、マグネシウムに 機能性を付加しようという試みで、準安定な体心立方晶をス カンジウム添加で得て、チタン合金のようにマルテンサイト 変態による超弾性・形状記憶能⁽³⁾を持ち、熱処理による組織 制御可能な合金も開発されている.日本発信の技術や新合金 が多いマグネシウムの今後の展開から目が離せない.

文 献

- (1) T. Nakata, C. Xu, R. Ajima, Y. Matsumoto, K. Shimizu, T. T. Sasaki, K. Hono and S. Kamado: Mater. Sci. Eng., A712 (2018), 12–19.
- (2)河村能人,相澤一也,古原忠,東田賢二:「LPSO型」グネシ ウム合金の材料科学」日経 BP コンサルティング.
- (3) Y. Ogawa, D. Ando, Y. Sutou and J. Koike: Science, 353 (2016), 368–370.

次号 金属なんでもランキング! No.6 比熱

2019年秋期講演大会

付設展示会レポート



日本金属学会2019年秋期講演大会・付設展示会は、9月11日 より13日まで岡山大学・津島キャンパスで開催された。機器・ ソフトウエアを中心に25社の出展があった。初日に雷雨が あったものの概ね天候にも恵まれ、来場数は、延1,000名程 であった。連日の猛暑の中、展示会場で涼を取る参加者が多 く見受けられ、講演の合間や昼休み時間帯には活況であった。 展示内容としては、熱処理関連、粉砕・研磨、顕微鏡関連、 材料の可視化ツール、データベース、研究設備等の展示が あった。大学との共同開発製品の出展も増えている。続いて、 出展内容を紹介する。

・アドバンスソフト㈱

各種計算ソルバーをグラフィカルに操作できる「ナノ材料解 析統合GUI」と新規材料の設計にも活用できる「第一原理計 算ソフトウェア」を紹介。

・アメテック㈱

米国EDAX製電子顕微鏡用X線分析装置の紹介。

・㈱池上精機

自動低負荷試料作製システム。様々な研磨事例の解説があった。

・伊藤忠テクノソリューションズ(㈱

ミクロ組織の各種性質に関する計算ソフトウェアや、第一原 理計算をサポートするクラウド型マテリアルデザインプラッ トフォームを紹介。

・茨城県中性子ビームライン

茨城県材料構造解析装置及び茨城県生命物質構造解析装置の 装置概要及びこれまでの研究成果について紹介。

・SKメディカル電子㈱

小型高周波誘導加熱装置を中心に展示。不活性雰囲気内での 熱処理、溶融を行うための周辺装置の一例を紹介。

オックスフォード・インストゥルメンツ㈱

最新のEDS分析システム、EBSD検出器を中心に紹介。 ランチョンセミナーでも解説があった。

・カールツァイス㈱

次世代FIB-SEM複合機と非破壊三次元X線顕微鏡をを紹介。 高分解能イメージングに注目が集まった。

・㈱サーモ理工

新型の赤外線導入加熱装置を展示。急速昇温が可能。

・㈱新興精機

3D顕微鏡を展示。手作業で長時間掛かったシリアルセクショ ニング解析を、自動で3次元可視化。また、新たに開発した 材料情報統合システムも紹介。

・大亜真空㈱

撹拌鋳型、超小型アーク溶解炉、自動アーク溶解炉、ガス循 環精製装置付グローブボックスをパネルで紹介。

・㈱TSLソリューションズ

0IM結晶方位解析装置・EBSD観察用insituステージを紹介。 ランチョンセミナーでの解説もあった。

・東芝ナノアナリシス㈱

3次元アトムプローブ受託分析サービスを紹介。3DAPによる 鉄鋼などの金属材料における元素分布評価事例を紹介した。

・㈱ナノテクソリューションズ

TEM用高速・高感度デジタルカメラの他、電子顕微鏡周辺機器を紹介。

・NISSHAエフアイエス㈱

昇温脱離型水素分析装置を展示。ランチョンセミナーでは、 微量水素測定について解説があった。

・日本アビオニクス㈱

汎用サーモグラフィでは計測困難な被写体の測定はできる 各種サーモグラフィを展示。

・日本テクノプラス(株)

汎用型室温ヤング率及び内部摩擦測定装置、共振式薄板疲労 試験装置を実機展示。測定の実演も行った。

・ヴァーダー・サイエンティフィック㈱ 卓上型研磨/ポリッシング機他を紹介。ランチョンセミナー では、金属組織解析用試料作製に関する解説があった。

・ハルツォク・ジャパン㈱

試料観察用研磨機、消耗品を展示。

・(国研)物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 NIMS Open Facility(NIMS共用設備)を紹介。

・(国研)物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 無機材料データベース(AtomWork-Adv)を紹介。実演も。

・㈱モルシス

材料設計支援統合システム MedeAを紹介。

・㈱UNICO

バキューム型グローブボックス・ガス循環精製装置展示。

・㈱ユニソク

微小応力印加装置 (引張試験機)を紹介。

・㈱米倉製作所

IRイメージ炉シリーズの実機を展示。

次頁からの資料と大会ホームページをご参照頂き、今後の 研究開発にお役立て頂きたい。



大会ホームページ・付設展示会のご案内

https://jim.or.jp/MEETINGS/2019_atmn/news/company.php



枠 ¥28,000(税別)

付設展示会のアフターフォローに! 展示会来場者の記憶を喚起します!

La las de las

2018年春期講演大会·出展社一覧 http://jim.or.jp/MEETINGS/2018_spr/rews/company.php

2018.9/19(水)-21(金) 東北大平・河内北キャンパス

NK.G. ~ (公社)日本金属学会2019年度支部長,支部事務所のご案内~

1. 北海道	的方法	5. 北陸信	言越支部
支部長	三浦誠司	支 部 長	福元謙一
	(北海道大学大学院工学研究院 教授)		(福井大学附属国際原子力工学研究所 教授)
支部事務所	北海道大学大学院工学研究院材料科学部門内	支部事務所	〒930-8555 富山市五福3190
	☎/孫३ 011-706-6345		富山大学大学院理工学研究部
	E-mail: jim_hokkaido@eng.hokudai.ac.jp		1 /FAX 076-445-6839
			E-mail: matsuda@eng.u-toyama.ac.jp
2. 東北式	 友部		
支部長	今野豊彦	6. 関西支	之部 [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1]
	(東北大学金属材料研究所 教授)	支 部 長	保田英洋
支部事務所	東北大学金属材料研究所		(大阪大学大学院工学研究科 教授)
	☎ 022-215-2124 🕅 022-215-2126	支部事務所	(一財)大阪科学技術センターニューマテリアル
	E-mail: chie@imr.tohoku.ac.jp		センター
			🖀 06-6443-5326 🕅 06-6443-5310
3. 関東式	之部 [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1] [1]		E-mail: n-kansai@ostec.or.jp
支部長	伊藤公久		
	(早稲田大学基幹理工学部)教授)	7. YEU	
支部事務所	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専	支 部 長	清水一郎
	攻		(岡山理科大学工学部 教授)
	☎ 03-5841-7107	支部事務所	岡山大学工学部機械システム系学科
	E-mail: nakaya@wood3-staff.t.u-tokyo.ac.jp		☎ 086-251-8027 FAX 086-251-8266
			E-mail: takemoto@mech.okayama-u.ac.jp
4. 東海式	之部。		
支部長	松村康志	8. 九州3	を思いていた。
	(大同特殊鋼㈱技術開発研究所 所長)	支 部 長	高島和希
支部事務所	名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻内		(熊本大学大学院先端科学研究部 教授)
	☎ 052-789-3372	支部事務所	熊本大学大学院先端科学研究部
	E-mail: tokai@numse.nagoya-u.ac.jp		☎/FAX 096-342-3713

◇◇活発な全国 8 支部活動◇◇

本会の全国にある8支部では、毎年様々な講演会・講習会(講演大会、本多 光太郎記念講演会、セミナー、談話会)、研究会、見学会などを実施してお り、活発な活動を続けております、今後も皆様の積極的なご参加をお待ちして おります、尚、行事のご案内は、会告、ホームページで行っておりますので、 ご確認下さい.



E-mail: mine@msre.kumamoto-u.ac.jp

(写真:中国四国支部行事より)

表彰(公益社団法人日本金属学会)

~2019 年 9 月 11 日(水) 岡山大学津島キャンパスにおいて,下記の方々が受賞されました. 皆様,おめでとうございます.~

第 17 回 日本金属学会学術貢献賞 贈呈式(9 名) (2019年9月11日)





山形大学学術研究院 教授 臼 杵 毅 君

受賞者は、構造が不規則な金属関連材料の物性評価と精密構造解析において多くの研究 業績を挙げてきた。特に、液体合金の金属-非金属転移並びに深い共融点と液体構造との 相関、アモルファス合金・金属ガラスの力学特性と不均一構造、相変化材料における結 晶-非結晶転移メカニズム、室温高イオン伝導ガラスならびに金属酸化物・カルコゲン化 物の液体及びガラス状態の機能と秩序構造、などに関する幅広い基礎理学的研究が高く評 価されており、液体・非晶質金属分野の学術の発展に大きく貢献した。







[金属の表面改質と生体材料への応用に関する研究] 名古屋大学未来材料・システム研究所 教授 興 戸 正 純 君

受賞者は,水溶液,溶融塩,有機溶媒中における表面改質技術に関して多くの業績を挙 げ,そこで培った手法を発展させ生体材料の新たな表面改質法の開発に結び付けた.材料 表面の親水性がタンパク質吸着性,細胞接着性といった一連の生体反応に作用することを 系統的に示し,骨伝導性との相関を明らかにした.チタン合金,ポリマーなどの超親水化 法と保持法を見出した.この手法は生体材料に用いられるあらゆる固体人工物に展開で き,新たなインプラント材料の開発とその学術の発展に貢献した.

[鉄鋼生産プロセスに関与する酸化物の熱物性・特性に関する研究]

東京工業大学物質理工学院 教授 須 佐 匡 裕 君 受賞者は、主に鉄鋼生産プロセスに関与する酸化物の熱物性・特性に関して実験的・理 論的研究を行ってきた.特に、鋼の連続鋳造で用いられるモールドフラックスに関して

論的研究を行ってさた、特に、鋼の連続鋳造で用いられるセールトフラックスに関しては、その溶融状態を含めて、熱伝導率や屈折率の値を測定している.さらに、フラックスの反射率および透過率を結晶化率、酸化鉄濃度、結晶粒径に対して系統的に測定するとともに、結晶化がフラックス自体の、熱伝導と輻射を含めた見かけの熱伝導率に与える影響を明らかにし、緩冷却に有効なフラックスの設計指針を提案している.

[鉄鋼材料とその製造プロセスに関する研究]

岡山大学 特任教授 瀬 沼 武 秀 君

受賞者は,鉄鋼材料ならびにその製造プロセスに関する研究開発に従事してきた.特に 組織制御の分野では,コンピュータを活用して組織材質を予測する組織材質予測技術の開 発の萌芽期に先導的研究を行い,世界的な潮流を作り,この技術開発の発展に大きく寄与 した.その後も超微細粒鋼の研究,ヘテロ組織制御の研究,析出強化最大化の研究,連続 焼鈍における窒化や脱炭,超急速加熱の研究,ホットスタンピング技術の研究などを通 し,材料ならびにプロセス開発の基盤の充実に貢献してきた.

[材料構成組織の局所的な力学特性評価に関する研究]

熊本大学大学院先端科学研究部 教授 高 島 和 希 君 受賞者は、金属材料を構成している微視組織からマイクロメータサイズの微小試験片を 切り出し、局所的な力学特性を評価できる試験法を世界に先駆けて開発してきた. これま でこの試験法を利用し、鋼のマルテンサイト、Ti 合金、先進 Mg 合金など複雑で階層的な 構成組織を有する材料について、組織要素レベルでの変形挙動及びメカニズムを解明し、 大きな業績をあげている. これらの成果は、マルチスケール的な材料強化設計の基盤構築 へ繋がるもので、金属材料の力学物性分野の学術発展に大きく貢献した. [結晶粒超微細化の基礎研究と実用化に関する研究]

兵庫県立大学大学院 教授 鳥 塚 史 郎 君

受賞者は、1996年に開始した超鉄鋼プロジェクトで、結晶粒径1ミクロン以下のバル ク超微細粒鋼創製のための基礎研究を中心的に行い、結晶粒微細化技術の基礎を確立し た. 応用研究として、超微細粒組織線材の量産化技術を開発し、高強度精密部品の代表で ある M1.7マイクロねじの製造技術を確立し、スマートフォンに採用された.結晶粒微細 化による高強度化に伴う延性低下を克服し、高強度かつ高成形性の材料開発に成功し実用 化に達するなど、結晶粒超微細金属材料の基礎研究とその発展に大きく貢献した.

[金属材料の腐食科学に関する研究]

東京工業大学物質理工学院 教授 西 方 篤 君 受賞者は、金属材料の腐食・防食の分野の基礎研究において多くの成果を挙げ、この分 野の発展に大きく貢献した.特に、長期暴露試験により行われていた大気腐食の研究分野 において、薄膜電解液下でも金属材料の腐食速度を直接測定できる電気化学測定システム を確立した.これにより薄膜水下で起こる腐食現象を速度論的に解析できるようになっ た.さらに、このシステムは実大気環境における腐食モニタリング手法としても適用可能 であり、今後、鋼構造物等の環境劣化モニタリングへの応用も期待される.

[自動車向け高強度機械構造用鋼に関する研究]

日本製鉄㈱技術開発本部室蘭技術研究部 部長 根 石 豊 君

受賞者は,自動車向け高強度機械構造用鋼の研究開発に取り組み,熱間軽圧下時の結晶 粒粗大化機構の解明と粗大化抑制可能な棒鋼精密圧延技術の確立,調質処理省略型高靱性 棒鋼の開発,冷間加工時の延性破壊予測技術の確立,軸受鋼の転動疲労き裂発生,進展過 程の解明および介在物制御による高強度化技術の確立等の研究成果をあげ,製造工程にお ける熱処理等の簡省略化,自動車部品の高強度化・軽量化を実現し,部品製造コストの削 減や二酸化炭素排出量の削減等に貢献している.

[アルミニウム合金のナノ時効析出組織に関する研究]

富山大学大学院理工学研究部 教授 松 田 健 二 君

受賞者は、高分解能透過型電子顕微鏡法を駆使したアルミニウム合金、マグネシウム合金、銅合金およびその複合材料中に現れる各種時効析出物の構造解析を詳しく行ってきた。特に Al-Mg-Si 系合金においては、ナノオーダーの析出物を低加速電圧での高分解能 観察法を採用することで電子線照射によって、ダメージを受けやすく観察が困難な GP ゾ ーンや初期生成物、さらに新種の Si-Al-Mg 3 元系の中間相を本合金中に複数見出すとと もに、 β "相がそれらと同じく3元系の Si リッチな化合物であることをいち早く報告して、 Al-Mg-Si 系合金の核生成段階から中間相への時効析出過程の理解に対する新しい方向性 を提示した。









第 42 回 日本金属学会技術開発賞 贈呈式(5 件, 23 名) (2019年9月11日)

1. フッ素添加中性塩水溶液を用いたステンレス鋼の電解式表面改質法

産業技術総合研究所

製造技術研究部門 素形材加工研究グループ

研究グループ付

佐藤 直子 君

(まてりあ58巻1号)



㈱ケミカル山本

社長

山本 正登 君



広島工業大学工学部 機械システム工学科 教授

王 栄光 君



 広島工業大学工学部機械システム工学科

 教授・

 共同研究機構産学連携推進センター

 センター長

 土取
 功

 土取
 功



㈱ケミカル山本

部長

中井 誠 君

(まてりあ 58 巻1号)



DOWA メタルテック㈱

代表取締役社長 菅原 章 君

2. 電気自動車用高耐摩耗性銀めっき膜の開発



DOWA メタルテック㈱ 金属加工事業部磐田技術センター センター長 成枝 宏人 君



DOWA ハイテック㈱ めっき加工部 製造部長 宮澤 寛 君

3. 部品製造工程を革新する冷間鍛造用肌焼鋼 JECF®の開発



斯尼 入了一儿锅入了一儿锅入了 棒鋼 ·線材研究部 主任研究員 今浪 祐太 君



JFE スチール㈱スチール研究所 棒鋼・線材研究部 主任研究員 岩本 隆君



(まてりあ58巻2号)



JFE スチール㈱スチール研究所 棒鋼・線材研究部 部長 西村 公宏 君

4. 電気抵抗率を制御できる新しい抵抗体用複合材料の開発



鈴木合金㈱開発本部 主任 勝山 浩道 君



鈴木合金㈱開発本部
 主任
 浜野 大輝 君



鈴木合金㈱開発本部 常務取締役 春井 眞二 君



島根大学学術研究院 理工学系

_{准教授} 北川 裕之 君



東北大学未来科学技術共同研究センター
 シニアリサーチ・フェロー
 島根大学
 名誉教授
 和久 芳春 君

5. ろう材不要の新ろう付技術 "MONOBRAZE®" の開発

(まてりあ58巻2号)



㈱UACJ R&D センター 研究企画部研究企画室 研究員

黒崎 友仁 君



乳源東陽光 UACJ
 精箔有限公司
 副総工程師
 村瀬 崇 君



 ㈱UACJ 板事業本部

 深谷製造所品質保証部

 主査

 寺山
 和子



㈱UACJ 板事業本部
 深谷製造所製品部
 主査
 石 雅和 君



㈱UACJ R&D センター
 第一研究部
 上席主幹
 戸次 洋一郎 君



 ㈱UACJ R&D センター 研究企画部 主幹
 二宮 淳司 君



㈱UACJ 自動車部品事業本部

_{部長} 新倉 昭男 君

睦 君

第17回 日本金属学会功労賞 贈呈式(2名) (2019年9月11日)

[学術部門] 2 名

[Pd 代替水素分離膜材料の開発に関する研究] 物質・材料研究機構経営企画部門 部門長 西 村

受賞者は、一貫して合金における水素と材料の挙動解明に関する研究を続け、特に水素の拡散透過において優れた業績を挙げ、当該分野を先導してきた.早くから体心立方金属のバナジウム(V)が持つ高い水素透過度に着目し、それを保ちつつ水素脆化を抑える添加元素の探索、加工性などを精査するとともに、水素解離触媒性を付与し、かつ割れの生じない表面被覆法について検討し、既存のPd合金の数倍の性能を持つ安価な水素分離膜材料を開発した.近年は水素分離デバイス開発に他機関とともに取り組み、結晶構造に起因する機能の活用を実践することで、学術の発展に貢献している.



[形状記憶合金の材料設計に関する研究]

東京工業大学科学技術創成研究院 教授 細 田 秀 樹 君

受賞者は、金属間化合物や形状記憶合金の物性予測や材料開発に長年取り組み、特に、 生体に安全な元素からなる Ni フリー生体用形状記憶・超弾性合金を提唱し、超弾性挙 動、相安定性や組織形成などの基礎物性から生体適合性等まで幅広く研究を行い本分野の 開拓に尽力してきた. さらに、医療 CT や MRI 造影性も兼ね備える AuCuAl などの第三 世代生体用形状記憶合金の提唱や磁性形状記憶合金樹脂複合材料などの材料設計にも注力 するなど、当該材料の設計に関する研究に大きく貢献した.

第29回 日本金属学会奨励賞 贈呈式(7名)

[物性部門]

[新規カルコゲナイド相変化材料の開発とその実用化研究]

産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門 主任研究員 齊 藤 雄 太 君

受賞者は、Teを含むカルコゲナイド材料の相変化メモリ応用を目指した研究に従事してきた.主な業績として、(1)高耐熱性遷移金属相変化材料の開発と、放射光実験及び第 一原理計算による電子状態の解明、(2)相変化材料/基板界面での相安定性に着目した高配 向カルコゲナイド薄膜作製技術の確立、(3)構造解析と理論計算に基づく超格子型カルコ ゲナイド材料の可逆的抵抗変化機構の提案、などが挙げられる.現在は、広範な層状カル コゲナイド材料の基礎・応用の両観点から研究展開しており、今後の更なる発展が期待さ れる.

[組織部門]



[電子顕微鏡を用いた磁性材料の組織解析に関する研究] 九州大学大学院工学研究院 学術研究員 中 島 宏 君

受賞者は、透過電子顕微鏡を用いた独自の観察手法の開発と機能性磁性体における磁気 ドメイン構造,結晶学的微細構造及び物性の解明に取り組んできた.主な業績として, (1)実空間と逆空間の両方で磁気構造の解析が可能な小角電子回折の電子光学系の構築, (2)電気磁気効果を示すフェライト磁性体における磁気渦構造の観察と形成機構の解明, などが挙げられる.現在は、透過電子顕微鏡を用いて、磁性体、誘電体、有機無機複合材 料、触媒ナノ粒子のナノスケールでの微細構造や電気・磁気的物性の観測に取り組んでお り、今後の更なる展開が期待される.



[高温変形の微視的メカニズムに関する研究]

物質・材料研究機構若手国際研究センター ICYS 研究員 増 田 紘 士 君 受賞者は、電子顕微鏡を用いた微視組織観察によって、様々な金属材料における超塑 性・クリープなどの高温変形の素過程解明に取り組んできた.主な業績として、(1)粒界 すべりおよび転位・拡散緩和現象の直接観察、(2)超塑性変形中の動的組織変化機構の解 析、(3)粒界すべり現象の三次元イメージング、(4)室温クリープ現象の素過程の分析、な どが挙げられる.現在は、研究対象をセラミックス材料にまで広げて、より広範な結晶塑 性の研究に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される.

[力学特性部門]

[Ni 基超合金の組織と鍛造に関する研究]

東北大学大学院工学研究科 助教 上 島 伸 文 君 受賞者は、Ni 基超合金の組織と鍛造に関する研究を行ってきた.主な業績として、(1) Ni 基超合金の鍛造における組織形成 DB 取得とそのモデル化、(2)非整合化により軟化さ せた Ni 基超合金の流動応力のモデル化と、FEM 解析による鍛造プロセス開発 などが挙 げられる.現在は、粉末冶金法で作製された Ni 基超合金の流動応力・鍛造後組織のモデ ル化や、非単調負荷時の流動応力の転位密度ベースでのモデル化に取組んでおり、今後の さらなる発展が期待される.

[材料化学部門]



[高酸素腐食促進試験法の開発およびコンクリート埋設鉄筋腐食に関する研究]

物質・材料研究機構構造材料研究拠点 独立研究者 土 井 康太郎 君 受賞者は、コンクリート構造物劣化の主要因である鉄筋腐食に関する研究に従事してき た.主な業績として、(1)鉄筋腐食を律速する酸素還元反応を加圧酸素ガスの供給により 促進し腐食反応を底上げする高酸素腐食促進試験法の開発、(2)高酸素腐食促進試験法を 用いたコンクリート埋設鉄筋の腐食メカニズムの検討、などが挙げられる.現在は、コン クリートに付与される応力に着目し、応力と化学的要因の複合により促進される鉄筋腐食 のメカニズム解明に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される.

600

[材料プロセシング部門]



[ナノ金属粒子の高温酸化を利用した自己治癒効果に関する研究] 東北大学大学院環境科学研究科 助教 丸 岡 大 佑 君 受賞者はナノNiおよびCo粒子の高温酸化によるAl₂O₃ 基複合材料の強度回復現象を発 見し、その自己治癒効果について研究を進めてきた.これまでにナノ金属粒子と基材との 複合酸化層の成長モデルを提案し、強度回復プロセスとの関係性を明らかにした.また本 材料中へのYやSiの微量添加により、ナノ金属粒子の内部酸化抑制と強度回復発現の両 立が可能であることを見出した.最近では自己治癒セラミックスの高温腐食過程や鉄鋼製 錬プロセスに関する研究にも着手しており、今後のさらなる展開が期待される.

[工業材料部門]



「水素化物超リチウムイオン伝導材料の開発と次世代エネルギーデバイスへの応用」 東北大学金属材料研究所 助教 金 相 侖 君 受賞者は、新規エネルギーデバイスの創出に向けた水素化物イオン伝導材料の研究に取り組んできた.主な業績として、(1)錯イオンの共存化による水素化物の超リチウムイオン伝導の実現、(2)超リチウムイオン伝導材料を固体電解質に用いた界面解析による、水 素化物の低電位安定性の解明、(3)水素化物固体電解質の全固体電池への実装による、新 規エネルギーデバイスの開発、などが挙げられる.現在は水素化物のイオン伝導機構の解 明研究に取り組んでおり、今後の更なる展開が期待される.

第9回 日本金属学会まてりあ賞 贈呈式(3編7名) (2019年9月11日)

[第9回まてりあ論文賞](2編6名)

1. 次世代生体材料開発に向けた設計指針の構築



新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 准教授 當代 光陽 君



大阪大学大学院 工学研究科 准教授 石本 卓也 君



大阪大学大学院 工学研究科 特任講師 松垣 あいら 君

(まてりあ 56 巻 10 号)

(まてりあ57巻4号)



大阪大学大学院
 工学研究科
 教授
 中野 貴由 君

2. 合金化溶融亜鉛めっき鋼板皮膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造と力学特性



東北大学 金属材料研究所 准教授 岡本 範彦 君



京都大学大学院 工学研究科 教授 乾晴行君

[第9回まてりあ啓発·教育賞](1企画1名) 拡散接合(全4回)



WELLBOND 代表

大橋 修 君

第16回 日本金属学会村上記念賞 贈呈式(1名) (2019年9月11日)

[ナノ構造制御による先進金属材料の開発]

物質·材料研究機構 理事 宝 野 和 博 君

受賞者は、草創期のアトムプローブを金属材料のナノ解析に応用、アルミニウムやマグネシウム合金の時効析出に関する先駆的な研究を行った.また、その手法をナノ結晶軟磁性材料や永久磁石材料の解析に巧みに応用し、高特性化のためのナノ組織制御法を提案した.さらに、FePt薄膜のナノ構造を制御することにより熱アシスト磁気記録用 FePt-C系ナノ粒子媒体構造の開発や新規ホイスラー合金のハーフメタル性を応用した低抵抗磁気抵抗素子開発など、ナノ構造を制御した先進的な金属材料の開発で先駆的業績を挙げた.

第16回 日本金属学会村上奨励賞 贈呈式(3名) (2019年9月11日)

[金属材料工学を基軸とした生体骨・生体材料の機能化に関する研究] 大阪大学大学院工学研究科 准教授 石 本 卓 也 君

受賞者は、金属材料工学に基づき、生体内でのアパタイト/コラーゲンの優先配向化に よる骨の機能化機構の解明に取り組むとともに、異方性ひずみ・応力場を用いた骨機能の 人為的制御を実現している.同時に、骨との機能的融合を可能とする新たな金属インプラ ントの創製を目指し、3Dプリンタを駆使した金属材料の結晶集合組織制御とその機能解 明に取り組んでいる.生体組織と生体材料の機能化を両輪とし、精力的に研究活動を推進 しており、今後のさらなる飛躍と卓越した成果の創出が期待される.



[マルテンサイト鋼のミクロ組織と変形・破壊挙動に関する研究] 京都大学大学院工学研究科 准教授 柴 田 曉 伸 君

受賞者は、構造用金属材料のミクロ組織と変形・破壊挙動に関する基礎研究を継続的に 行ってきた.特に鉄合金マルテンサイトのミクロ組織および結晶学的特徴の成因を解明し たことはマルテンサイト変態の理解を大きく発展させたものとして高く評価されている. 近年は、マルテンサイト鋼の水素脆性について精力的に研究している.水素脆性における クラック発生・伝播挙動とミクロ組織の相関を明らかにするなど、水素脆性機構を基礎的 に議論していく上で重要な成果を数多く挙げており、今後の更なる発展が期待されている.





[ナトリウムを用いた新規結晶育成プロセスの開発] 東北大学金属材料研究所 准教授 森 戸 春 彦 君 受賞者は、ナトリウムをフラックスとして用いた新しい結晶育成プロセスの開発におい て優れた研究成果を挙げている.特に、自ら作成したナトリウムとシリコンの二元系状態 図をもとに、シリコン結晶の新しい精製プロセスや形態制御技術を開発した一連の成果 は、基礎と応用の観点から高い評価を受けている.近年は、独自に発展させた複合金属フ ラックス法により、次世代の機能性結晶として期待されているシリコンクラスレートの大 型単結晶成長に世界に先駆けて成功し、今後も材料ならびに結晶工学分野において更なる 活躍が期待される.

第 67 回 日本金属学会論文賞 贈呈式(6 編 17 名) (2019年9月11日)

[物性部門] 1 編(2 名)

1. Influence of Atomic Size Factors on the Phase Stability of Laves Phase in Nb-Cr-Ni-Al and Nb-V-Ni-Al Phase Diagrams (Materials Transactions, Vol. 59, No. 4)



山野内 拓也

君



工学研究院材料科学部門 教授 三浦 誠司 君

[組織部門] 1 編(2 名)

2. Analysis of Inhomogeneous Crystal Rotation in a Grain after Plastic Deformation of a Polycrystalline Low Carbon Steel (Materials Transactions, Vol. 59, No. 3)



日本製鉄㈱技術開発本部 君津技術研究部 主幹研究員 林 邦夫 君



東京工業大学物質理工学院 材料系・材料コース 教授 尾中 晋君

[力学特性部門] 1 編(3 名)

3. Effect of Elapsed Time Following Arc Welding on the Static Strength of Lap Fillet Joints in High–Strength Steel Sheets (Materials Transactions, Vol. 59, No. 9)



日本製鉄㈱技術開発本部 鉄鋼研究所 主幹研究員 富士本 博紀 君



日本製鉄㈱技術開発本部 尼崎研究支援室

阪本 晃樹 君



日本製鉄㈱技術開発本部 鉄鋼研究所 主幹研究員 巽 雄二郎 君

[材料化学部門] 1 編(4 名)

4. Corrosion Behavior of Sn-Bearing Steel under Wet/Dry Cyclic Environments Containing Cl⁻

(Materials Transactions, Vol. 59, No. 5)



[材料プロセシング部門] 1 編(2 名)

5. Precipitation of Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels

(Materials Transactions, Vol. 59, No. 10)



北海道大学大学院 工学研究院材料科学部門 助教 大野 直子 君



北海道大学大学院 工学研究院材料科学部門 客員教授 鵜飼 重治 君

[工業材料部門] 1編(4名) 6. 高純度フェライト系ステンレス鋼の酸化挙動に対する Ti 添加効果

日本製鉄㈱技術開発本部 八幡技術研究部 上席主幹研究員 井上 宜治 君



日鉄ステンレス㈱ 研究センター 室長 平出 信彦 君



日鉄ステンレス㈱ 研究センター 主任研究員 林 篤剛 君





日鉄総研㈱ ビジネスソリューション部 シニアアドバイザー 潮田 浩作 君

黒

孝 君

第 31 回 日本金属学会若手講演論文賞 贈呈式(1編1名)(2019年9月11日)

1. Scanning Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanostructured Palladium Film Formed by Dealloying with Citric Acid from Al-N-Pd Mother Alloy Film (Materials Transactions, 60 巻 4 号)

JFE テクノリサーチ(株)(旧・東京理科大学基礎工学部材料工学科 助教) 〇字	部	卓	司	君
東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻 河	本	明	純	君

東京理科大学基礎工学部材料工学科 教授 石



◇日本金属字会秋買の概要◇(英語表記はホームページ: <u> 表彰関係</u>]こ覧下さい)		
学術貢献賞	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に 授賞する.	
技術開発賞	まてりあ"新技術・新製品"の著者で、創意あふれる開発研究を推奨する目的で、金属工学な らびにこれに関連する新技術・新製品などの独創的な技術開発に携わった技術者に対して授賞 する.	
功労賞	日本金属学会賞に準ずる賞で,金属学または金属工学に関する学術または技術の進歩発展に功 労があった方で,5月末時点で45歳以上の各組織における定年までの方に授賞する. 部門:学術部門 技術部門	
奨励賞	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5月末時点で33歳以下の次世 代を託する優れた若手研究者(工業技術部門は企業の研究者または技術者)に授賞する. 部門:物性,組織,力学特性,材料化学,材料プロセシング,工業材料,工業技術	
まてりあ論文賞	日本金属学会会報「まてりあ」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及び 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.	
まてりあ啓発・ 教育賞	日本金属学会会報「まてりあ」に掲載した記事で,まてりあ記事の特徴を活かし,金属及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.	
村上記念賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野における先駆的研究および開発に格段の功績を挙 げた方に授賞する.	
村上奨励賞	村上記念会からの寄付を基に金属工学の分野で卓越した業績をあげつつある5月末時点で40 歳以下の若手研究者に授賞する.	
論文賞	前年1ヵ年の会誌または欧文誌に掲載された論文の中から特に優秀な論文に対して授賞する. 部門:物性,組織,力学特性,材料化学,材料プロセシング,工業材料	
若手講演論文賞	35歳以下 の春秋一般講演発表者またはポスター発表者で、会誌または Materials Transactions に掲載された学術上または技術上特に優秀な論文に対して授賞する.	
優秀ポスター賞	ポスターセッション発表者を対象に,優秀なポスターおよび発表者に対して授賞する.本賞の 贈呈は各大学,研究所に委託しこれを行う.	
高校・高専 ポスター賞	高校生・高専(3年生以下)学生の優秀なポスターおよび発表者に対して授賞する.本賞の贈呈 は各学校に委託しこれを行う.	

1 ページ・「主义朋友」 ご影てない)

第33回 優秀ポスター賞受賞者 45名

(2019年9月12日授賞発表) (五十音順)



1 Ti-6Al-4V 合金の Dwell 疲労特性改 善に向けた疲労き裂進展加速因子の解明 (P94) 九州大学 青木佑真君, 東北大学 小山元道君, 九州大学 田中將己君, 津崎兼彰君

2 Ti-Nb-O 合金の連続冷却中に生じる β相相分離と冷却速度の関係(P202) 名古屋大学石黒雄也君,塚田祐貴君, 小山敏幸君





8 マルテンサイト鋼の超音波接合にお ける接合界面形成機構 (P137) 東京大学 **大槻龍矢君**, 南部将一君





3 熱物性顕微鏡を用いた PbTe-Sb₂Te₃ 系化合物の熱浸透率分布測定(P12) 茨城大学 伊藤俊亮君,太田弘道君, 池田輝之君,西 剛史君,真山知大君, 株式会社ベテル 羽鳥仁人君, 粟野孝昭君, 大槻哲也君



4 不均一温度場における第二相粒子の 粗大化挙動の解析(P72) 北海道大学 犬伏晴紀君, 大野宗一君

5 Ni-V 固溶体および Ni₃V 規則相にお

仲村龍介君,金野泰幸君,沼倉 宏君

ける拡散 (P52)

大阪府立大学 井上大輔君,



反応特性(P124) 東北大学 **楠木啓介君**, 工藤大輔君, 轟 直人君,和田山智正君

10 Ir 添加 Pt/Pd(111)表面の酸素還元









6 微細な第2相が CrSi2 の熱電特性に 及ぼす影響(P253) 長岡技術科学大学 上村 海君, 馬場将亮君,武田雅敏君





13 Mo中間層を導入した Nd-Fe-B/ Mo / α-Fe 積層薄膜の微細構造解析 (P20) 九州大学 古賀詩悠君, 板倉 賢君, 西田 稔君,赤嶺大志君,村上恭和君,

山形大学 小池邦博君, 加藤宏朗君

14 2-プロパノールの脱水素反応およ びメタネーション反応におけるホイスラ <u>-合金の触媒特性(P129)</u> 東北大学 **黄金崎琢也君**,小嶋隆幸君, 亀岡 聡君,蔡 安邦君



7 [-111]銅単結晶の繰り返し変形によ る変形帯の形成と発達(P97) 東京工業大学 梅田侑暉君, 藤居俊之君, 宮澤知孝君, 名古屋大学 荒井重勇君

彰

606



15 <u>Ca₂AlMnO_{5+δ}のSrおよびFe置換</u> による酸素吸蔵特性変化(P2) 北海道大学 齋藤陸央君,國貞雄治君, 坂口紀史君





 Mg₂Niのアセチレン選択水素化反 <u>応特性</u>(P127)
 東北大学 附田良太君, 亀岡 聡君, 物質・材料研究機構 西村 睦君, 東北大学 蔡 安邦君





 25 水素を用いた Sm-Fe 磁歪薄膜およ び酸化防止コーティング膜に対する応力 制御と基板応力が熱力学的挙動に及ぼす 影響(P241)
 東海大学 常盤 蓮君,山口健吾君, 松村義人君,内田ヘルムート貴大君

 26
 周産期における骨配向性ならびに

 骨力学的機能の変化
 (P164)

 大阪大学
 中村郁仁君,小笹良輔君,

 中野貴由君
 (P164)

27 <u>マグネシウムの対応粒界における</u> 粒界エネルギーと粒界凝集エネルギーの

相関 (P219)

蔡 安邦君

神戸大学 馬場鷹人君,





原子力機構山口正剛君, 神戸大学池尾直子君,向井敏司君 28 Pd 箔型触媒のNO + CO反応特性 (P126) 東北大学林 謙汰君,亀岡 聡君,



 30
 Fe-Ni-C 合金における薄板状マル

 テンサイトのバリアント結合則
 (P48)

 東京工業大学 菱田真由子君,
 篠原百合君, 稲邑朋也君



 16 低炭素マルテンサイト―ベイナイ
 ト複合組織鋼の脆性―延性遷移挙動 (P189)

 九州大学 坂巻 巧君,吉田恭一朗君, 森川龍哉君,田中將己君, 神戸製鋼所名古秀徳君,難波茂信君



 超微細粒 Al のせん断変形による組

 織と方位の変化
 (P82)

 東京工業大学
 櫻木智仁君,

 松谷亮輔君,尾中 晋君
 晋君



 FePt/(Fe, FeCo)ナノコンポジット 試料の Co 組成による磁気特性と磁区構 造の変化(P23)
 東北学院大学 佐藤 匠君,
 中川史崇君,土井正晶君,嶋 敏之君



19 <u>MgO の(100)/[001]小傾角粒界に</u> <u>おける転位偏析構造</u>(P80) 名古屋大学 春原光希君,中村篤智君, 東京大学 栃木栄太君,幾原雄一君, 名古屋大学 横井達矢君,松永克志君



20 微細周期構造に依存した骨芽細胞 および骨基質配向化挙動(P162) 大阪大学竹花 訪君,松垣あいら君, 株式会社キャノンマシナリー川原公介君, 二宮孝文君,沢田博司君, 大阪大学中野貴由君



21 パルス磁場によるマルテンサイト 変態の時間依存性の検出 (P190) 大阪大学 田中順也君,田中雅也君, 福田 隆君,福井工業大学 掛下知行君, 大阪大学 鳴海康雄君,萩原政幸君



 22 層状半導体 InSe の低温液相成長と
 光学特性(P36)
 東北大学 唐 超君,佐藤陽平君, 渡辺克也君,大崎淳也君,田邉匡生君, 小山 裕君







31 Ti表面でのリン酸カルシウム初期 形成過程の速度論的解析 (P175) 東京医科歯科大学 樋地あかり君, 島袋将弥君, 陳 鵬君, 蘆田茉希君, 塙 隆夫君



39 Bi フラックス法による α-Mn 単結 晶の作製と格子間炭素(P148) 東北大学 宮 **瞭君**,山根久典君

40 金属材料の積層多形 (Polytype)構

造に対する ANNNI モデルを活用した第

41 3D 積層造形ポーラスステンレス鋼 の圧縮挙動に及ぼす規則セル構造の影響

東京都産業技術研究センター 大久保 智君

42 金属粉末レーザ積層造形法 (SLM)

で製造された AlSi10Mg 合金の特性評

43 ニッケル水素化物電池用の高容量

広島大学山口匡訓君,上里裕紀君,

香川大学 柳瀬裕太君,松本洋明君,

香川県産業技術センター 宮内 創君,

AB5型水素吸蔵合金開発(P249)

宫岡裕樹君,小島由継君

首都大学東京 **室野香菜美君**,

東北大学 **宮川** 拓君, 森口晃治君

一原理計算解析(P62)

(P224)

北薗幸一君,

価 (P205)

横田耕三君



32 亜鉛欠乏飼料投与下でのコラーゲ ンおよびアパタイト結晶配向化(P163) 大阪大学福島 涼君,石本卓也君, 大路 博君,中野貴由君



33 ホロコーン・フーコー法による FeGa 磁歪合金の磁区構造観察(P8) 大阪府立大学藤林征宏君, 大迫明弘君,川口惇史君,石井悠衣君, 沼倉 宏君, 原田 研君, 森 茂生君



34 Fe-C-Cu-S 模擬スクラップ鉄にお ける鋳造冷却速度の及ぼす銅分布状態へ の影響 (P150) 東京工業大学藤原健弥君, 小林能直君



35 YSZ 転位における酸素拡散の分子 動力学解析 (P182) 名古屋大学藤原聡一郎君, 横井達矢君,中村篤智君,松永克志君





44 Fe₂MnGaへの炭素侵入による結晶 構造と磁気特性への影響(P6) 東北学院大学 油井翔太郎君, 岡田宏成君



45 In-situ XRD 測定を用いた Mg-Y-Nd 合金における引張変形中の活動すべ り系に及ぼす析出粒子の影響の評価 (P214) 兵庫県立大学 吉川友貴君, 平田雅裕君, 岡井大祐君, 足立大樹君



36 圧痕周辺での結晶方位の変化:対 数角による回転角度成分の解析(P64) 東京工業大学 古谷 玲君, 服部夏美君, 宮澤直己君, 尾中 晋君



37 応力負荷異方性共培養モデル構築 による細胞・骨基質配向化挙動解明 (P165) 大阪大学 松坂匡晃君, 松垣あいら君, 中野貴由君



38 Ti-Ni 基合金のマルテンサイト変 態・逆変態サイクルに伴う変態温度変化 と不適合性の関係(P47) 東京工業大学 **丸田彩佳君**, 篠原百合君,田原正樹君,細田秀樹君, 稲邑朋也君



第2回高校・高専学生ポスター賞受賞者(最優秀賞1件 優秀賞7件)

(2019年9月11日発表)

最優秀賞

優秀賞



1. 後天性高血圧ラットにおける骨アパ タイト配向性変化(HSP5) 尼崎稲園高等学校1,大阪大学2 近藤陽香君¹,小笹良輔君²,中野貴由 君2, 牧野浩三君1, 牧野浩三君1(指導教 員)

2. 高度競技用モデルロケットの制作

森下加奈巳君, 井上凪沙君, 家村 琴 君, 塩川智愛君, 藤田 学君(指導教員)

(HSP1)

岡山県立玉野高等学校







5. 化学反応による金属の表面積変化に 関する研究(HSP7)

栃木県立栃木高等学校

梅山智行君,川村陽大君,小林一葵 君,橋本涼太君,須藤 優君(指導教員)



新居浜工業高等専門学校

鈴木美紗君,乙島あいな君,矢野優希 君,真中俊明君,當代光陽君,日野孝紀 君,藤岡章太君,吉良真君,真中俊明君 (指導教員)

7. 笑顔と喜びをうむ「ものづくり」に 挑戦(HSP10)

松江工業高等専門学校

原 佑希君,石田歩夢君,岡本瑛主 君, 高橋優大君, 新野邊幸市君(指導教 員)



3. 外部電源なしでネオジム磁石を用い 金属パイプ抵抗率を測定する方法 (HSP3) 札幌日本大学高等学校

上原昂大君,小泉泰央君, 宮本悠史 君,石黒駿斗君,中原雅則君(指導教員)



4. 金属樹と電流の関係について (HSP4) 大阪府立天王寺高等学校

山口 快君,奥本大貴君,角村 仁 君, 塩田悠介君, 三木孝馬君, 尾崎祐介 (指導教員)





8. 自動展開式テントの機構の考察 (HSP12)

岡山県立岡山一宮高等学校

赤松克真君,関岡空己君,高生啓輔 君, 御船凌羽君, 矢延隆斗君, 末廣弘毅 君(指導教員)

 \Diamond \bigcirc \Diamond

日本金属学会 第3回「高校生・高専学生ポスター発表」のご案内 ~

2020年春期(第166回)講演大会において,若い学生に金属および材料学分野に対して興味や 理解を高めてもらうため「高校生・高専(3年生以下)学生ポスター発表」のセッションを開催 いたします.

金属および材料学分野に興味があり、本講演大会でポスター発表していただける生徒がおら れましたら、奮ってご応募下さい.(詳細は本号会告694頁に掲載)

申込締切日:2020年1月15日(水)

第17回 World Materials Day Award (日本金属学会)受賞者(2019年9月11日)

IOMMMS(International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では、国際連携活動の一環として、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰しております。





金属および酸化物の高温融体物性

企画にあたって

齊藤敬高* 柴田浩幸** 中島邦彦2 福山博之** 田中敏宏**** 須佐匡裕***

本年9月11日~13日に岡山大学での本会秋期(第165回)講 演大会において、材料プロセシング分野(第6分野)に関す る日本鉄鋼協会との共同セッション「高温溶融体の物理化学 的性質(Physico-chemical Properties of High Temperature Melts)」が初めて開催されました.まず、この誌面を拝借 して、本共同セッションの立ち上げにご尽力賜りました関係 各位および本会と日本鉄鋼協会に御礼申し上げます.

ご存知のように、金属材料は生産性と反応性を確保するた め、基本的に高温下の溶融体(溶融金属・スラグ・塩等)を介 して,大量に製造されています.これらの金属生産プロセス における高温下の諸現象の深い理解と製品に新たな価値を付 与するための研究および開発には、粘度、密度、表面張力、 界面張力,濡れ性,熱伝導率,比熱,放射率,電気伝導率, 拡散係数,活量係数といったような,高温溶融体の物理化学 的性質の高精度かつ系統的なデータ取得および推算が必要不 可欠です.また金属のみならず,同じく高温溶融体が介する 材料プロセシングとして, SiC や Si, AlN 等の半導体産業に おける融液成長やガラス産業、高レベル放射性廃棄物のガラ ス溶融固化処理等においても、上記の物理化学的性質はプロ セスの最適化のためのインフラとも言える基礎的知見となり ます.

このような背景から、現在国内においては様々な研究グル ープが本会をはじめとして、日本鉄鋼協会、日本熱物性学 会,資源 ·素材学会等において活発に研究成果を発表し,切 磋琢磨を行なっているため、同分野における日本の世界的優 位性は高い水準を保っていると言えます. しかしながら,毎 年春秋に開催される本会および日本鉄鋼協会の講演大会にお いては、研究者や技術者がそれぞれの学協会に分散している 感が否めず、例えば10年後に同分野を牽引すべき人材の確 保を考えると不安を抱かざるを得ません. そこで、本共同セ ッションを提案し、関連の研究者を一堂に会せしめることに よって、両学協会の材料プロセシング分野の拡充と発展を目 指したいと考えております.

この特集「金属および酸化物の高温融体物性」では、共同

セッション「高温溶融体の物理化学的性質(Physico-chemi-speakers とも言うべき,国内第一線の研究者および技術者 に最新の研究成果を紹介頂くとともに、関連する本会会員の 皆様に本共同セッションへの参加および聴講を促すべく、企 画させて頂きました. 更には, 近年下火になりつつある本会 の高温冶金分野における学会活動の活性化を期待したいと考 えております.

****** 齊藤敬高

2005年 九州大学大学院工学府博士後期課程修了

同年 日本学術振興会特別研究員 2008年 カリフォルニア大学バークレー校客員研究員

2009年7月-現職

専門分野:融体物理化学 ◎酸化物融体の流動特性を中心に高温融体物性の測定および測定手法の開発 を行なっている.特に近年は、固体や気体が介在した多相融体の物性評価 に注力している.





齊藤敬高









福山博之

* 九州大学大学院工学研究院;1)准教授 2)教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

** 東北大学多元物質科学研究所;教授

*** 東京工業大学大学院物質理工学院;教授

**** 大阪大学大学院工学研究科;教授

2019年6月21日受理[doi:10.2320/materia.58.611]

Preface to Special Issue on "Thermo-physical Properties of Molten Oxide and Metal"; Noritaka Saito* Hiroyuki Shibata**, Kunihiko Nakashima*, Masahiro Susa***, Hiroyuki Fukuyama** and Toshihiro Tanaka****(*Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka. **Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. *** Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. ****Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University, Osaka)



金属および酸化物の高温融体物性

溶融金属の粘度の現状

小 畠 秀 和^{*} Elke Sondermann₁^{**} Jürgen Brillo₂^{**}

1. はじめに

溶融金属および合金の粘性や拡散係数は,鋳造,溶接や凝 固など溶融状態を経由するプロセスでの物質移動現象を支配 する物性値である.これらプロセス中の物質移動現象をシミ ュレーションする場合,凝固に伴い融液の温度や組成が変化 する.そのため,これらの変化に応じて物性値がどのように 変化するのかといったデータが必要になる.高温容器の耐熱 性や試料と容器との反応などの問題によって,測定温度範囲 が限られるといった問題があったが,近年測定法の改善によ り高温で溶融状態にある金属⁽¹⁾や合金⁽²⁾のデータが蓄積され つつある.

これまで提案されている多くのモデルでは,粘性や溶融合 金の流動の活性化エネルギーを混合のエンタルピーまたは過 剰ギブズエネルギーで記載しようとする試みがなされている が⁽³⁾⁻⁽⁷⁾,溶融合金の粘性の温度,組成依存性を完全に記述 できる統一的なモデルは提案されていない.どのようなモデ ルが溶融合金の粘性の組成,温度依存性を予想するのに最適 なのかを明らかにするためにも,高温で溶融状態にある金属 および合金の粘性を測定することが重要である.また,容器 を用いた粘性測定では,試料と容器との反応が測定結果に影 響を与えている可能性がある.そのため浮遊法など無容器法 での測定結果との比較も必要である.

原理的には浮遊液滴の表面振動減衰過程の緩和時間を調べ ることで、電磁浮遊法を使った非接触での粘性測定は可能で ある.しかし、地上での実験では試料を浮遊させるために大 きな電磁力を加える必要があるため、常に液滴の振動が励起 される.そのため、電磁浮遊法を使って地上で高温融体の粘 性を測定することは難しい.

そこで筆者らは、るつぼ回転振動法を用いた地上での溶融

合金の粘性測定を行うとともに,航空機を利用した微小重力 下で,液滴振動法による粘性測定を行った.さらに,X線 イメージングによる溶融合金における相互拡散係数の測定を 行ったので,これらの成果について紹介する.

2. 溶融金属および合金の粘性測定

(1) るつぼ回転振動法による粘性測定

筆者らは、るつぼ回転振動法⁽⁸⁾で地上での溶融合金の粘性 測定を行った.また、航空機を利用した微小重力環境下での 液滴振動法による粘性測定を行ったので、その実験について 紹介する.

20-27gの金属あるいは合金試料を内径16 mm,高さ30 mmのアルミナるつぼ内に充填し,黒鉛容器にセットした. この黒鉛容器をワイヤーに固定し,高真空系に接続された黒 鉛炉内に設置した.ターボ分子ポンプを用い10⁻⁶ mbar 以下 まで炉内を排気した後,純度99.999%のArガス(400 mbar) に置換した.純金属(Al, Cu, Ni, Fe)の融点で補正した放射 温度計を用いて試料温度をモニタリングしながら,試料を液 相線温度より300 K高温で保持し完全に溶融させた.その 後,電磁モーターを使って,るつぼの回転振動を励起させ, 振幅と周期を振動系の回転軸に固定したミラーから反射した レーザー光の位置を検出することで振動の減衰緩和時間を測 定し,Roscoeの融体の運動方程式を数値解析で解くことで 粘性を求めた⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

(2) 航空機を利用した微小重力環境下での液滴振動法による粘性測定

著者らはドイツで微小重力実験のために開発された電磁浮 遊装置 TEMPUS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いて非接触で溶融金属および金 属の粘性測定を行った.装置の詳細については,すでに文献

^{*} 弘前大学 地域戦略研究所;准教授(〒030-0813 青森市松原 2-1-3)

^{**} ドイツ航空宇宙センター;1)研究員 2)主任研究員

Viscosity and Interdiffusion Coefficient of Liquid Alloys; Hidekazu Kobatake*, Elke Sondermann**, Jürgen Brillo**(*Institute of Regional Innovation, Hirosaki University, Aomori. **German Aerospace Center, Köln) Keywords: *viscosity, inter diffusion coefficient, levitation, X-ray radiography* 2019年7月10日受理[doi:10.2320/materia.58.612]

(10)に記載されているので、その概略についてのみ記載す る.図1に微小重力実験に使用した電磁浮遊装置の回路の概 略図を示す. 微小重力での電磁浮遊装置には, 同軸で平行に 配置した4極の位置決め用コイルと、2極の加熱用のコイル が組み込まれている.微小重力環境下では、地上に比べて 100分の1程度の交流磁場で試料を安定に浮遊させることが 可能である.

この TEMPUS の浮遊用のコイルには、無容器での電気 抵抗率および熱膨張測定用に開発された "Sample Coupling Electronics (SCE)"の電気回路が組み込まれている⁽¹⁰⁾. SCE では、TEMPUS の加熱コイルの交流電場(U_0), 交流 電流(I₀),電場と電流の位相差(φ),交流電場と電流の角振 動数(ω)を測定する. これら高周波加熱用コイルの電気的信 号は、コイル内で浮遊する試料の比電気抵抗 p と試料の半 径(a)を使って以下の複素関数で表される.

$$\frac{I_0}{U_0}e^{-i\varphi} = \frac{1}{Z_{\text{cap}}(\omega)} + \frac{1}{Z_{\text{coil}}(\omega) + Z_{\text{sample}}(\omega, \rho, a)}$$
(1)

ここで、 $Z_{cap}(\omega) = (i\omega C)^{-1}$ は高周波回路の静電容量(C)、 に由来するインピーダンス, $Z_{coil}(\omega) = R + i\omega L$ は試料を浮 遊させていないときのコイルのインピーダンス, $Z_{\text{sample}}(\omega,$ ρ, a)はコイルの中で導電性の試料が浮遊することで生じる インピーダンスであり、LとRはそれぞれコイルのインダ クタンスと電気抵抗を示す.この複素関数で表される試料の インピーダンスは、試料の比電気抵抗および半径によって決 まる値であるため,誘導加熱コイルの $U_0, I_0, \varphi, \omega$ を測定す ることで決定できる. また $Z_{\text{sample}}(\omega, \rho, a)$ は, 試料径の関数 でもあるので,試料の表面振動を励起し,試料径を周期的に 変化させれば、その振動周波数から表面張力、その振動減衰 の緩和時間から粘性が決定できる.

実験では加熱用コイルにパルス電流を流すことで、微小重 力で浮遊させた溶融金属試料の表面振動を励起する. その表 面振動の周波数(ω_r)と振動の緩和時間(τ)は以下の式を用い て表すことができる.

$$\frac{\Delta a(t)}{a} = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \cos\left(\omega_{\rm r} t\right) \tag{2}$$

ここで $\Delta a(t)$ は表面振動による金属試料の半径の時間変化を 示す. 金属液滴の表面振動によって,加熱コイルのインピー



試料

図1 TEMPUS に搭載されている電磁浮遊装置の電気 回路の概略図. 浮遊用の高周波回路(~150 kHz) と試料加熱用の高周波回路(~375 kHz)から構成 されている.図は文献(18)に加筆.

ダンスが変化する. 試料半径の時間変化が小さいとき, 式 (2)は次のように線形化される.

$$\frac{I_0}{U_0}(t) = |Y_0(\rho)| + |Y_1(\rho)| \cdot \frac{\Delta a(t)}{a}$$
(3)

ここで、 $Y_0(\rho)$ と $Y_1(\rho)$ はそれぞれ電気抵抗に対して独立な インピーダンスの逆関数である.実際のデータ解析では、測 定した電気信号 I_0/U_0 に対して, 関数 $y = A \exp(Bt) + C \delta$ フィッティングすることで処理することができる. 浮遊液滴 中の流れが層流かつ液滴表面の変形が無視できるほど小さい 時、融体の粘性は液滴振動の減衰時定数によって

$$\eta = \frac{3}{20\pi} \frac{M}{a\tau} \tag{4}$$

と表される⁽¹¹⁾.ここで*M*は試料の質量である.

(3) X線イメージングによる溶融合金の相互拡散係数測定

X線イメージング技術を使う事で、溶融合金の相互拡散 係数のその場測定を試みた⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾. 著者らは Au-Al 系溶融 合金に対して相互拡散係数の測定を行った. 直径1mm, 長 さ約15mmのロッド状に成形した試料を高純度のグラファ イトシアーセル中に挿入した. 試料を均質化させるため, 拡 散係数測定を始める前に Mo ヒーターで加熱し、試料を完全 に溶融させ一定時間保持した.著者らが使った装置では,3 つの組成の異なる試料に対して同時に相互拡散係数を測定す ることができる(図2). 試料を完全に溶融させた後、シアー セル下部をスライドさせ、相互拡散を開始した. 測定中の温 度は熱電対で測定した.

X線イメージングで得られる試料を透過したX線の強度 プロファイル I(pixel, t)は、以下の手順に従って濃度プロフ ァイルへ変換できる.画像上のピクセル座標は、あらかじめ 長さの分かっているスケールを用いて位置座標へと換算す る.一方,照射したX線の強度をI₀とした時,セルを透過 した X線の輝度は I, ランベルト・ベールの法則に従って I $=I_0 \exp(-\mu d)$, と減衰する. ここで μ は吸収係数, dは試 料の厚みである.この透過した X線の強度は以下式を用い て濃度に変換することができる.



Slide the lower cell

図2 相互拡散係数の測定に用いたシアーセルのX線 イメージ像. 個々のキャピラリーには組成の異な る溶融 Al-Au 試料が封入されており、セルの下 部をスライドさせることで相互拡散を開始するこ とができる.

$$c_{A}(x, t) = c_{AB}(ref) + \left[\ln \frac{I_{AB}(ref)}{I(x, t)} / \ln \frac{I_{AB}(ref)}{I_{AB'}(x, t)} \right] \times \left[c_{AB'}(ref) - c_{AB}(ref) \right]$$
(5)

ここで, $I_{AB}(ref) \ge I_{AB'}(ref)$ は濃度が $c_{AB}(ref), c_{AB'}(ref) \ge$ 既知の場所における輝度である.

今回のようにシアーセルを用いた実験では、セル中での拡 散は一次元拡散とみなすことができる.この一次元拡散にお けるフィックの法則の解は

$$c(x, t) = c_{AB} + \frac{c_{AB'} - c_{AB}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$
(6)

と与えられる⁽¹⁵⁾. ここで erfc()は余誤差関数である. x は拡散方向における位置であり、x=0が初期の拡散界面の 位置に対応する.上式(6)をリアルタイムで取得した拡散 濃度プロファイルにフィッティングして相互拡散係数を求め ることができる.

3. 溶融合金の粘性モデル

溶融合金の粘性について、熱力学パラメータを用いたモデ ルが提案されている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾. Kozlov⁽³⁾らはN成分から構成さ れる溶融合金の粘性を混合のエンタルピー(ΔH_{mix})を使い, 次式で表される.

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln \eta_i - \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{3RT}$$
(7)

ここで $x_i \ge \eta_i$ はそれぞれi成分のモル分率と粘性であり、Rは気体定数である.

一方, Kaptay⁽⁴⁾は複数の2成分系の溶融合金の粘性デー
 タから経験的に得られたパラメータ(α=0.155)と混合のエン
 タルピーを用いて、

$$\eta = \frac{hN_{\rm A}}{V} \exp\left(\frac{\sum_{i=i}^{N} x_i E_{{\rm A},i} - \alpha \Delta H_{\rm mix}}{RT}\right) \tag{8}$$

と表される.ここでhはプランク定数, N_A はアボガドロ定数,Vはモル体積, $E_{A,i}$ はi成分の流動の活性化エネルギーである.

また Brillo と Schick⁽⁵⁾は特に金属間化合物を生成する異 原子間の相互作用が強い系に対して、以下のモデルを提案し ている.

$$\eta = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln \eta_{i,\infty} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{RT}\right)$$
(9)

ここで η_{i,∞} は高温で漸近する i 成分の粘性である.

(1) 粘性の測定結果と熱力学データを用いたモデル化

著者らが測定した Al-Si-Cu⁽¹⁶⁾および Cr-Fe-Ni⁽¹⁷⁾系溶融 合金の粘性の測定結果を図3、4 に示す. Al-Cu-Si 系合金の 粘性は、Alx(Cu50Si50)(1-x)では、Kozlov のモデルでの計 算値は実測値よりも高い値を示す. Al80x(Cu20Si80)(1-x) の組成領域においては、Kozlov および Kaptay のモデルを 用いた計算値は実測値よりも高い値を持つ. そして Cux (Al50Si50)(1-x)の組成範囲では、Kaptay のモデルによる 計算値は実測値よりも低い値に偏移する. このような金属間



図3 溶融 Al-Cu-Si の粘性の組成依存性. 個々の図は それぞれ異なった3成分系の組成プロファイルに 対応する. 図は文献(16)に加筆.



図4 溶融 Cr-Fe-Niの粘性の組成依存性. Sato et al.⁽¹⁾ によって報告されている溶融 Fe-Niの粘性も合 わせて示している. 図中の実線(Cr20 at%-Fe-Ni)および破線(Fe-Ni)は Kozlov によって提案さ れたモデルによって計算された粘性の値を示す. 図は文献(17),(18)に加筆.



図5 X線イメージング技術によって測定された溶融 AL-Au 合金の相互拡散係数の組成依存性. 図中 の実線は著者らが測定した Al-Au 合金の粘性を 用いて Stocks-Einstein の式によって計算した拡 散係数の値.

化合物を含む系では、Schick & Brillo によって提案された モデルの方が良く実測値と一致する.

一方,溶融 Cr-Fe-Niの粘性は Kaptay または Kozlov より提案されたモデルを用いて精度よく予測することが分かる.また,Sato⁽¹⁾によって測定された2元系 Fe-Ni 溶融合金に対しても,Kozlov によって提案されたモデルは精度よく粘性を再現できていることが分かる.

容器を用いた測定では,高温で試料と容器が反応するため,正確な粘性が測定できていない可能性が残る.そこで著者らは,溶融 Cr-Fe-Ni 合金に対して航空機実験を利用した 微小重力環境下において液滴振動法による測定も行い,地上 での測定データと比較した⁽¹⁸⁾.その結果の一例を図4(b)に 示す.微小重力環境下で測定された溶融 Fe-Ni 合金の粘性 は,地上で測定した溶融 Fe, Ni の粘性と Kozlov によって提 案されたモデルを使って計算された推算値と誤差の範囲内で 一致していることが分かる.このことから,溶融 Cr-Fe-Ni 系の粘性の組成,温度依存性は,Kozlov のモデルを使って 精度良く予測できることが確認できた.

しかし,溶融合金系では,純金属で測定できる温度領域 が,合金で粘性を測定した温度領域と異なる場合がある.そ のため流動の活性化エネルギーを正確に決定する必要がある が,高融点材料では,活性化エネルギーを決定するために十 分な温度範囲での計測が難しいという問題がある.そこで非 接触法を組み合わせた過冷却や,超高温領域を含む広い温度 範囲での粘性測定がモデル化にとって必要であると考えられ る.

(2) 相互拡散係数測定結果

図5に著者らが測定した溶融 Al-Au 合金の相互拡散係数 と Stocks-Einstein の式を仮定して計算した拡散係数の値を 示す.実測値に比べて計算は高い値を示しており,粘性から Stocks-Einsteinの式を仮定して拡散係数を求めると大きな 誤差が生じることが分かる.今後,精度を高めた粘性測定 や,本稿で紹介した相互拡散係数測定などを進めながら,融 体の粘性や相互拡散係数など物質移動を支配する物性値を予 測できるモデルを検証していく予定である.

文 献

- (1) Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: Meas Sci. Technol., 16(2005), 363–371.
- (2)小久保宏紀,西 剛史,太田弘道,山野秀将:日本金属学会 誌,82(2018),400-402.
- (3) L. Ya. Kozlov, L. M. Romanov and N. N. Oetrov: Izv. Vyssch,uch,zav., Chernaya Metallurgiya., 3(1983), 7–11.
- (4) G. Kaptay: Proc. Of micro XAD 2003 Coference Section Metallurgy, University of Miskolc, (2003), 22–28.
- (5) M. Schick, J. Brillo, I. Egry and Bengt Hallstedt: J. Mater. Sci., 47 (2012), 8145–8152.
- (6) M. Hirai: ISIJ Int., **33**(1993), 251–258.
- (7) S. Seetharaman and Du Sichen: Metall. Mater. Trans., **25B** (1994), 589–595.
- (8) M. Kehr, W. Hoyer and I. Egry: Int. J. Thermophys., 28 (2007), 1017–1025.
- (9) G. Lohöfer: Meas. Sci. Technol., 16(2005), 417-425.
- (10) G. Lohöfer and G. Pottlacher: High Tem. High Press., 40 (2011), 237–248.
- (11) H. Lamb: Hydrodynamics $6^{\rm th}$ ed, Cambridge University Press., (1932).
- (12) B. Zhang, A. Griesche and A. Meyer: Phys. Rev. Lett., 104 (2010), 035902.
- (13) A. Griesche, B. Zhang, E. Solorzano and F. G. Moreno: Rev. Sci. Inst., 81 (2010), 056104.
- (14) A. Meyer and F. Kargl: Int. J. Micro. Sci. Appl., **30**(2013), 30–35.
- (15) E. L. Cussler: Diffusion-Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, (2009).
- (16) H. Kobatake, J. Schmitz and J. Brillo: J. Mater. Sci., 49 (2014), 3541–3549.
- (17) H. Kobatake and J. Brillo: J. Mater. Sci., 48(2013), 6818– 6824.
- (18) H. Kobatake and J. Brillo: High. Temp. High. Press., 47 (2018), 465–477.

助手

2005年 東北大学大学院理学研究科博士課程修了 主な略歴

- 2005年4月-東北大学多元物質科学研究所
- 専門分野:熱物性計測法の開発,結晶成長
- ◎浮遊法を使った溶融金属の熱物性計測とそのモデル化を行っています.





Elke Sondermann

Jürgen Brillo



金属および酸化物の高温融体物性

落下型熱量計による酸化物融体の熱量測定

1. はじめに

マグマ,スラグ,ガラス融液はいずれもSiO2を主成分と する高温の酸化物融体である.それらの融体の物性測定実験 と物理化学の研究は学際的なものであり,幅広く応用できる 可能性をもっている.相平衡関係を熱力学的に解析する CALPHAD法で構築される熱力学データベースは酸化物融 体が関与する温度-組成範囲についても年々充実してきてお り,材料の組成設計や反応プロセスの予測,地球深部でのマ グマの発生機構の考察など多方面に応用されている.また, 酸化物融体の熱力学量は高炉やガラス溶融炉,マグマ溜まり などの熱・物質移動の数値シミュレーションをする上でも必 須のものである.熱力学データを用いたそれらの種々の応用 計算や考察をする上で何よりも重要なことは,熱量測定実験 により得られた確かな熱力学量をモデルに組み込むことであ る.本稿では落下型熱量計とその測定法について解説し,酸 化物融体に対する熱量測定の例を紹介する.

2. 落下法熱量測定

(1) 落下法熱量測定の概要

落下法熱量測定(Drop calorimetry)は上部の加熱炉で加熱 した試料を下部の熱量計に投入することで、その試料の加熱 炉での温度(T)と熱量計の温度(Tr)の熱含量($H_T - H_{Tr}$)を求 めるものである.試料の温度Tを変化させながら同一試料 に対する測定を繰り返して $H_T - H_{Tr}$ を温度の関数として明 らかにし、それを温度で微分することで試料の比熱(熱容量) を求めることができる.この測定をするための加熱炉と熱量 計を組み合わせた測定装置を落下型熱量計(Drop calorimeter)という.

落下型熱量計に組み込む熱量計はその仕組みの違いから等 温型と定温壁型とに大別できる.等温型熱量計(Isothermal calorimeter)は室温付近で熱平衡状態にある固相と液相から なる熱量計に試料を投入し、試料の熱で溶けた固相の体積と その固相の融解熱から試料の熱含量を求めるものである.等 温型熱量計のうちのひとつである氷熱量計(ice calorimeter) は273.15 K で平衡共存している氷と水及び水銀からなり, 熱量計の中の氷の体積変化に応じて水銀が熱量計に出入りす ることができる構造になっている. 273.15 K の氷熱量計に 高温の試料を投入すると氷が融解して水となる. このとき体 積が減少するので,これを補う量の水銀が熱量計の外から流 入する.したがって,熱量計の外から中に移動した水銀の質 量から熱含量を決定することができる.氷熱量計では外の水 銀1gの重量減少に相当する熱量は氷の融解熱,氷,水およ び水銀の密度から物理定数として求めることができ、270.49 Jである⁽¹⁾.等温型熱量計の熱媒体には氷の他に融点が300 Kのジフェニルエーテルを用いることもある.

菅

原

透*

等温型熱量計を用いた落下型熱量計は1940年代から60年 代にかけて製作と改良がなされ⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾,主に National Bureau of Standard(現在の NIST)とU.S. Bureau of Mines(現在の USGS)により多数の酸化物と金属に対するエンタルピーの 測定がなされてきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾. 1970年代から90年代にかけては 主に地球科学の分野でマグマの熱力学データの重要性が認識 されるようになり,等温型熱量計を用いた落下法熱量測定が 盛んに行われた⁽¹⁰⁾⁻⁽²²⁾.

等温壁型熱量計(Isoperibol calorimeter)は恒温槽に設置し た容器中の水や銅ブロックに試料の熱を伝達させ、それらの 温度上昇を白金抵抗温度計などで測定する.熱含量が既知の 標準試料を熱量計に投入して熱当量を求める比較法により測 定試料の熱含量を決定する⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾.等温壁型熱量計を用い た落下型熱量計もまたケイ酸塩メルトの熱含量の測定に用い

^{*} 秋田大学理工学部数理、電気電子情報学科;准教授(〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1) Drop Calorimetry for Oxide Melts; Toru Sugawara(Graduate School of Engineering Science, Akita University, Akita) Keywords: *silicate melts, calorimetry, enthalpy, heat capacity* 2019年6月24日受理[doi:10.2320/materia.58.616]

られてきた⁽²³⁾⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾.

(2) 落下型熱量計の構造と特徴

1990年代の中頃から,加熱炉の内部にサーモパイルを用 いた双子型の熱量検出器を設置した高温熱量計や定量性を向 上させた DTA 検出器を用いた示差走査熱量計(DSC)が市販 されるようになった⁽²⁹⁾.そして酸化物融体に対する熱量測 定は落下法熱量測定からそれらの高温下での直接的な測定法 に取って代わるようになった.筆者もかつてマグマのエンタ ルピーの組成変化を明らかにする目的で高温熱量計による測 定を行っていたが⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾,検出器周辺の輻射の影響のため に測定データのバラツキがやや大きく,マグマの成因を熱力 学的に考察するためには精度が不十分であると考えるように なった⁽³⁴⁾.そして,古典的な落下法熱量測定であれば問題 を解決することができると考え,2005年に装置を製作し た.ここでは筆者が用いている落下型熱量計(図1)の構造に ついて述べる.

落下型熱量計は上部の加熱炉と下部の氷熱量計から構成される.加熱炉は架台に取り付けられたレールの上に設置されており,左に移動させることで熱量計の冷却操作や試料の回収をすることができる.

図2に落下型熱量計の構造を示す.氷熱量計は内径35-26 mm,外径50mm,長さ176mmの放熱板付きの銅製の熱量 計チューブ,二重のガラス容器及びガラス容器と熱量計チュ ーブを繋ぐ銅のフランジから構成されている.熱量計チュー ブとフランジはいずれも銅の丸棒から切削加工により製作し たものである.熱量計チューブは真空引きとガス置換ができ るようになっており,測定中は結露を防ぐためにArガスを



図1 加熱炉と氷熱量計を組み合わせた落下型熱量計.

流す.熱量計チューブの底部には,試料を入れる白金ルツボ の形状にフィットするようにテーパー加工された銅製のブロ ックが置かれている.内側のガラス容器には溶存ガスを脱気 させた蒸留水470 mL と水銀90 mL が封入されている.測定 はこの蒸留水を部分的に凍らせて行う.内側と外側のガラス 容器の空間は Ar ガスで満たされている.内側のガラス容器 には内径1 mm のガラス管が底部まで挿入され,底の水銀に 接している.このガラス管の反対側は熱量計のすぐ右にある 水銀の入ったビーカーに繋がっている.このとき,熱量計に 入る水銀を通じて外界の熱が流入しないようにするために, 水銀を通すガラス管が氷浴でプレクーリングされる構造にな っている.水銀の入ったビーカーは電子天秤の上に載せられ ており,水銀質量の時間変化がパソコンに表示,記録され る.水銀の水位の変化で水銀にかかる浮力が変化しないよう に,ビーカー中の水銀への接触部はガラスのキャピラリー管



図2 氷熱量計の構造.

にしている. 氷熱量計は一度構築すれば基本的には半永久的 に使用することができる. 筆者は所属の変更のためにこの氷 熱量計を製作して以来2度ほど分解,移設をしているが, 装置の組み替え後も製作当初と同じ精度と再現性を保つこと を確認している.

*熱量計は真上にある加熱炉とジュラルミン製の管で接続 されており、熱量計のすぐ上と加熱炉のすぐ下の2ヶ所に シャッターを設置している.上部のシャッターは加熱炉の輻 射が熱量計に入ることを防ぐためのものであり、下部のシャ ッターは熱量計内部の273 K の気体とその上部の室温の気体 が混合しないようにするためのものである.

加熱炉は内径35 mmのアルミナ炉心管とLaCrO₃の棒状 発熱体を6本使用した縦型管状炉であり,最高で1900 Kま での加熱が可能である.試料は高さ30 mm,下部直径15 mm,上部直径20 mmのテーパー形状の白金ルツボに入れ, 四つ穴のアルミナ碍子管を用いて加熱炉中央の均熱帯 (1200℃において上下2 cmで±1℃以内)に直径0.2-0.3 mm の白金線で吊るす.この吊線に30 Vを通電してショートさ せることで切断し,ルツボを真下の熱量計に投入することが できる.アルミナ碍子管の先端にR熱電対を設置し試料上 部(試料の直上4 cm)の温度を常時記録している.この熱電 対の温度と白金ルツボ中の模擬試料の温度の関係を事前に繰 り返し調べておき,実験時の落下直前の試料の温度を算出し ている.

(3) 落下法熱量測定の方法

まず始めに熱量計全体を34Lの氷浴に沈めて273Kまで 冷却する.その後次の手順で測定を行う.(1)白金ルツボに 酸化物の試料約3gを入れ,加熱炉の均熱帯に吊るして熱平 衡に到達するまで保持する.例えば1000℃であれば20分程 度で平衡に達する.(2)(1)と並行して熱量計にドライアイ スを詰めた銅管を入れて、熱量計の放熱板の周囲を氷結させ る. このとき熱量計は氷浴に沈められているため外から見る ことはできないが、内部の氷の結晶量は水銀の質量から判断 することができる.(3)熱量計が所定の結晶化度になったと ころで冷却を止め、水銀重量が安定するまで10分程度待 つ. (4)加熱炉に吊るされた試料入りの白金ルツボの吊線を 切断して熱量計に投入する.(5)試料を熱量計に投入すると 天秤の水銀が減量を開始し、10分ほどで減量が完了する. その後さらに15分程度待って測定を完了する.(6)加熱炉を 左にスライドして試料を回収するとともに、次の測定に向け て氷浴に氷を補充する.以上の(1)~(6)の1回のサイクル に要する時間は約50分間であり、1日あたり12回の測定が可 能である.

測定データは次のように解析する. 落下法熱量測定では試 料投入5分前から投入後約25分までの水銀重量の時間変化 を計測する. 氷熱量計は氷浴に浸してあるものの外界に対し てわずかに熱の流出入があるため水銀重量のベースラインが 変化する. このときの重量の時間変化率を dW/dt とする. 試料を時刻 f1 に熱量計に投入し,時刻 f2 に熱平衡に達して 水の融解が完了し、この間の水銀重量の減量を ΔW とする.このとき試料の熱含量 ΔH は

$$\Delta H = 270.49 \times \left(\Delta W - \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \right) \mathrm{d}t \right) \tag{1}$$

により求まる.図2の氷熱量計では最高10kJ程度までの熱 含量を測定することができる.この ΔH から白金ルツボの 熱含量を差し引くことで,273.15Kに対する温度Tの試料 の相対エンタルピー H_T - $H_{273.15}$ が求まる.

$$H_T - H_{273.15} = \frac{\Delta H}{\alpha + 1} - \int_{273.15}^T C_{P_{\text{Pt}}} \,\mathrm{d}T \qquad (2)$$

式(2)を温度 Tの関数として求め、これを Tで微分するこ とで試料の比熱 C_P を求めることができる.ここでαは落下 中の試料温度のわずかな低下や白金吊線の通電切断時の発熱 の寄与等を補正するための補正係数であり、NIST の比熱標 準試料である SRM720(α -Al₂O₃)⁽³⁵⁾を用いて決定する. 一 般にαは+0.01から-0.01の間の大きさであり、温度が増加 するほど低下する.この SRM720に対する繰り返し測定に 基づく式(1)の Δ H の標準不確かさは0.2%である.測定さ れる $H_T - H_{273.15}$ およびその温度微分から求まる C_P の合成 拡張不確かさはそれぞれ0.5% および1.0% である.

3. 落下型熱量計による酸化物融体の熱量測定の例

(1) ガラス融体のエンタルピー,比熱とガラス転移温度

Eglass と呼ばれるグラスファイバーやフラットパネルディスプレイのガラス基板にはアルカリ土類酸化物を含むアルミノホウケイ酸塩ガラスが用いられている.それらのガラス材料の模擬組成である 75SiO₂-6B₂O₃-10Al₂O₃-9MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba, mol%)組成のガラス試料に対して行った落下法熱量測定の結果⁽³⁶⁾を図3に示す.融液に対する熱量測定は液相温度よりも高い温度で行うことが基本であるが、ガラス形成物質の場合にはガラス転移温度(Tg)よりもやや高い温度の過冷却メルトに対しても測定をすることができる. 落下法熱量測定は結晶化しやすい領域を避けながら幅広い温度範囲に対して相対エンタルピーを精密に求めることができ



図3 ホウケイ酸塩ガラスとメルトの相対エンタルピー の温度変化の測定例⁽³⁶⁾. 点線はガラスを示す.



図4 ホウケイ酸塩ガラスとメルトの平均比熱の温度変 化⁽³⁶⁾、矢印はガラス転移温度を示す.

る利点があり、メルトの比熱の温度依存性の理解に大きく役 立っている.図4に示したアルミノホウケイ酸塩メルトでは 比熱は温度に依存せず一定であったが、これまでにアルミノ ケイ酸塩メルトでは比熱が一般的に正の温度依存性を示 し⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾、アルカリ元素に富むホウケイ酸塩メルトで は比熱が負の温度依存性を示す⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ことが知られている.

メルトとガラスでは比熱が異なるため Tgの前後で相対エ ンタルピーの傾きが変化することになるが、その変化が小さ いために図 3 から Tg を読み取ることは困難である.また、 相対エンタルピーの変化の幅(400~2000 J·g⁻¹)と比較して 落下法熱量測定のばらつき(~±10 J·g⁻¹)が小さいため、図 3 から測定精度を評価することはできない.そこでガラス融 液に対する測定では、次の式(3)による平均比熱(Mean heat capacity, Cm)を計算し、温度に対してプロットするこ とが多い.

$$C_{\rm m} = \frac{H_T - H_{273.15}}{T - 273.15} \tag{(3)}$$

平均比熱の温度変化を図4に示す.平均比熱は落下熱量測 定の結果を拡大表現したものに相当し,測定値のばらつきの 程度を読み取ることができる.また,Cmと温度の関係のカ ーブの不連続からガラス転移温度を読み取ることができる. 筆者らはガラスについて入力補償型DSCを用いたStep-Scan法による比熱測定を行い,図3のTg以下の相対エン タルピーの測定値と組み合わせた解析をすることことでガラ スの比熱(Cglass)を決定するようにしている.そのようにし て得られたCglassと落下熱量測定から得られたメルトの比熱 (Cglet)と相対エンタルピーを用いて,落下法熱量測定にお けるガラス転移温度を次式から求めることができる.

$$H_T - H_{273.15} = \int_{273.15}^{T_g} C_P^{\text{Glass}} \,\mathrm{d}T + \int_{T_g}^T C_P^{\text{Melt}} \,\mathrm{d}T \qquad (4)$$

落下法熱量測定では試料が急冷されるため、ガラスのTgは線膨張測定や DTA 測定から求めた値よりも $0\sim40$ K程度高くなる傾向がある⁽³⁹⁾.

(2) CaMoO₄のエンタルピーと熱容量

高レベル放射性廃棄物はガラス固化されたのち地層処分さ れるが、廃棄物に含まれる核分裂生成物のうちのひとつであ るモリブデンはケイ酸塩メルトに対して分相しやすい.分相 をするとガラス固化体中で水溶性の高いモリブデン相の析出 物となるため、ガラス固化体の化学的耐久性を低下させるこ とになる.そこで筆者らは溶融ガラスに対するモリブデンの 溶解挙動を定式化する目的で、モリブデンを含むホウケイ酸 塩系の相平衡実験を行うとともに CALPHAD 法による熱力 学解析を行なった⁽⁴⁰⁾. CALPHAD 法の解析ではメルトの構 成成分に対する熱力学量が既知である必要があるが、モリブ デンの主要な化学種のうちのひとつである CaMoO₄ につい ては DTA 測定による1300 K までの比熱の値が報告されて いるのみで、熱力学データが十分ではなかった.そこで筆者 らは CaMoO₄ を合成するとともに示差走査熱測定(291 K-906 K)と落下法熱量測定(1071-1885 K)を行った⁽⁴¹⁾.

測定された相対エンタルピー,熱容量と温度の関係をそれ ぞれ図5と図6に示す.モリブデン酸塩メルトは急冷をして もガラス化することなく完全に結晶化するため,相対エンタ ルピーの温度変化から融点(Tm)と融解エンタルピー (ΔH_{Tm})を直接求めることができ, $Tm=1744\pm5$ K, ΔH_{Tm} =95.8±1.6 kJ·mol⁻¹と決定された.また融点以上の温度で の相対エンタルピーの温度微分から CaMoO₄メルトの熱容 量は180.6±5.1 kJ·mol⁻¹と求められた.

(3) CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈系メルトの混合エンタルピー

CALPHAD 法の熱力学解析では状態図を再現するように 融体の混合の熱力学量が最適化されるが、混合のエンタルピ ーに関する熱量測定データがあればモデルの内挿や外挿に対 する信頼をより一層向上させることができる. また, メルト の混合エンタルピーの組成依存性に関する知見は、メルト構 造や化学結合の理解の精密化にも役立つ. 1980年代から90 年代にかけてカルベー型の検出器を用いた高温熱量測定装置 の開発と普及が進み、室温の試料を高温の熱量計に投入して エンタルピー変化を測定する「逆温度落下法熱量測定」が行 われるようになった.筆者もかつてその測定を行っていたこ とがあるが⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾,測定誤差がやや大きいことに不満を感 じていた. メルトの混合エンタルピーは次に紹介する落下法 熱量測定(DC)と室温での溶解熱測定(SC)を組み合わせた方 法(DC+SC法)によっても決定することができる⁽³⁴⁾.ある $組成 \alpha O メルトが端成分 i の混合物であるとき、温度 T に$ おける組成 α のメルトの混合エンタルピー($H_{Mix,\alpha,T}^{Melt}$)は落下 法熱量測定による相対エンタルピー($H_{\alpha,T}^{\text{Melt}} - H_{\alpha,273}^{\text{Glass}}, H_{i,T}^{\text{Melt}} H_{i,273}^{Glass}$)と298 Kにおけるガラスの混合エンタルピー (H^{Glass}_{Mix.α.298})と次の関係がある.

$$\begin{aligned} H_{\text{Mix},\alpha,T}^{\text{Melt}} = H_{\text{Mix},\alpha,298}^{\text{Glass}} + (H_{\alpha,T}^{\text{Melt}} - H_{\alpha,273}^{\text{Glass}}) \\ - \sum_{i} \chi_{i}(H_{i,T}^{\text{Melt}} - H_{i,273}^{\text{Glass}}) \end{aligned}$$
(5)

ここで、H^{Glass}_{Mix,q,298}は298 Kにおけるガラスのフッ化水素酸



図5 CaMoO₄の相対エンタルピーの温度変化⁽⁴¹⁾.



水溶液に対する溶解熱 $(H_{\alpha,298}^{Sol} - H_{\alpha,298}^{Glass}, H_{i,298}^{Sol} - H_{i,298}^{Glass})$ を測定 することで求めることができる.

$$H_{\mathrm{Mix},\alpha,T}^{\mathrm{Glass}} = \sum_{i} \chi_{i} (H_{i,298}^{\mathrm{Sol}} - H_{i,298}^{\mathrm{Glass}}) - (H_{\alpha,298}^{\mathrm{Sol}} - H_{\alpha,298}^{\mathrm{Glass}})$$
(6)

落下法熱量測定ではガラス形成能の低い組成領域では試料が 部分的に結晶化することがある.しかしその試料をフッ化水 素酸に溶解すれば最終的には状態は等しくなる.したがっ て,上記の関係を用いた混合エンタルピーの決定法は広い組 成範囲のケイ酸塩メルトに対して適用することができる特徴 がある.

玄武岩質マグマを模擬する組成系のうちのひとつである CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈系メルトの混合エンタルピーの測定 結果⁽⁴²⁾を図7に示す.この系のメルトはかつて高温熱量計 を用いたエンタルピーの直接測定により誤差の範囲内で理想 溶液と近似されることが報告されていた⁽⁴³⁾.一方,筆者ら は DC+SC法の測定によりこの系のメルトの混合のエンタ ルピーが CaMgSi₂O₆組成側にやや大きな負の値となる非対



図7 CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈系メルトの混合のエンタ ルピー.黒丸は DC + SC 法⁽⁴²⁾,白丸は高温熱量 計を用いた逆温度落下法⁽⁴³⁾による値.

称的な組成依存性を示すことを見出した. DC+SC 法は2 種類の熱測定を組み合わせた間接測定ではあるものの, 落下 熱量測定と溶解熱測定のそれぞれを室温付近で高精度に行う ことができるため, 直接測定と比較してより精密にメルトの 混合エンタルピーを測定することができる.

4. ま と め

エンタルピー変化はその変化の経路によらず最初と最後の 状態のみで大きさが決まる状態量である.そのため,測定の 工夫次第で高温物質の熱含量を室温付近で精密に求めること ができる.落下型熱量計による高温融体の熱量測定はそれら の利点をうまく利用したエレガントな方法であると言える. 最近では酸化物融体の熱量測定や熱力学的研究は90年代以 前と比較して少なくなってしまった感があるが,それと相反 するように CALPHAD 法のデータベースを用いた反応解析 や溶融炉のシミュレーションなど,熱力学データの工学応用 はますます盛んになりつつある.それらの応用計算は信頼で きる熱力学データがあってこそ成り立つものであり,落下型 熱量計を活用しながら高温物質が関与する各分野の発展に学 際的に貢献していきたいと考えている.

本稿で紹介した落下型熱量計を製作する上で岡山大学地球 物質科学研究センター センター長の中村栄三教授(当時)に は予算的な措置をしていただいた.また,岡山大学工学部工 作センターの竹内英人技術専門員(当時)には装置の設計と製 作に関する幅広い技術指導をしていただいた.この場をお借 りして謝意を表します.

文 献

(1) D. C. Ginnings and R. J. Corruccini: J. Res. Natl. Bur. Std., 38 (1947), 583–591.

集

- (2) A. Thomas: Trans. Faraday Soc., 47(1951), 569.
- (3) L. E. Leake and E. T. Turkdogan: J. Sci. Inst., **31**(1954), 447–449.
- (4) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey and D. C. Ginnings: J. Res. Natl. Bur. Std., 57 (1956), 67–82.
- (5) R. Hultgren, P. Newcomb, R. L. Orr and L. Warner: London, H.M.S.O., Natl. Phys. Lab. Symposium No.9, Proc., (1959), 8.
- (6) J. Opdycke, C. Gay and H. H. Schmidt: Rev. Sci. Inst., 37 (1966), 1010–1013.
- (7) T. B. Douglas and E. G. King: Experimental Thermodynamics, Calorimetry of Non-reacting Systems, J. P. McCullough and D. W. Scott. IUPC, Buttlerworths, London, 1(1968), 293–331.
- (8) T. B. Douglas and E. G. King: Experimental Thermodynamics, Vol. 1, ed. J.P. McCullough, D.W. Scott, Butterworth, London, (1968).
- (9) D. A. Ditmars: Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods 1, ed. K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, Plenum Press, New York, (2984).
- (10) C. R. Bacon: Am. J. Sci., 277 (1977), 109-135.
- (11) I. S. E. Carmichael, J. Nicholls, F. J. Spera, B. J. Wood and S. A. Nelson: Phil. Trans. R. Soc. Lond., A. 286(1977), 373–431.
- (12) P. Richet and Y. Bottinga: Geochim. Cosmochim. Acta, 44 (1980), 1535–1541.
- (13) P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet and C. Tequi: Geochim. Cosmochim. Acta, 46 (1982), 2639–2658.
- (14) P. Richet and Y. Bottinga: Earth Planet. Sci. Lett., 67 (1984), 415–432.
- (15) P. Richet, Y. Bottinga and C. Tequi: J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), C6–C8.
- (16) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and D. F. Weill: Am. Mineral., 68 (1983), 717–730.
- (17) J. F. Stebbins and I. S. E. Carmichael: Am. Mineral., 69 (1984), 292–297.
- (18) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and L. K. Moret: Contributions to Mineralogy and Petrology, 86(1984), 131–148.
- (19) P. Richet and Y. Bottinga: Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(1985), 471–486.
- (20) P. Richet, R. A. Robie, J. Rogez, B. S. Hemingway and P. Courtial: Phys. Chem. Minerals, 17 (1990), 385–394.
- (21) P. Richet and G. Fiquet: J. Geophys. Res., 96(1991), 445–456.
- (22) P. Courtial and P. Richet: Geochim.Cosmochim. Acta, 57 (1993), 1267–1275.
- (23) J. C. Southard: Journal of the American Chemical Society, 63 (1941), 3142–3146.
- (24) R. Blachnik, J. Besser, P. Wallbrecht and K. Dreyer: Thermochim. Acta., 271(1996), 85–92.
- (25) 山口勉功, 板垣乙未生: 熱測定, 29(2002), 173-180.
- (26) K. Adamkovicova, L. Kosa and I. Proks: Silikaty, 24(1980),

193 - 201.

- (27) I. Proks, M. Eliasova and L. Kosa: Silikaty, 21(1977), 3-11.
- (28) K. Adamkovicova, I. Nerad, L. Kosa, M. Liska and J. Strecko: Chem. Geol., **128**(1996), 107–112.
- (29) A. Navrotsky: Phy. Chem. Minerals, 24(1997), 222–241.
- (30) T. Sugawara and M. Akaogi: Geochim.Cosmochim. Acta, 67 (2003), 2683–2693.
- (31) T. Sugawara and M. Akaogi: Am. Mineral., 88(2003), 1020– 1024.
- (32) T. Sugawara and M. Akaogi: Am. Mineral., 89(2004), 1586– 1596.
- (33) 菅原 透:火山, 50(2005), 17-23.
- (34) 菅原 透:火山, 50(2005), 103-142.
- (35) D. A. Ditmars and T. B. Douglas: J. Res. Natl. Bur. Std., 75A (1971), 401-420.
- (36) T. Sugawara, Y. Hamono, S. Yoshida and J. Matsuoka: J. Ceram. Soc. Jpn, **121**(2013), 972–980.
- (37) P. Richet, M. A. Bouhifd, P. Courtial and C. Tequi: Journal of Non-Crystalline Solids, 211(1997), 271–280.
- (38) T. Sugawara, J. Katsuk, T. Shiono, S. Yoshida, J. Matsuoka, K. Minami and E. Ochi: J. Nuc. Mat., 454(2014), 298–307.
- (39) A. Sipp and P. Richet: J. Non-Cryst. Solids, 298(2002), 202-212.
- (40) T. Sugawara, T. Ohira, K. Oowaku and N. Kanehira: International Congress on Glass, Annual meeting, Yokohama (2018), 3B1540.
- (41) T. Suawara and K. Jin: Thermochim. Acta, 669 (2018), 185– 193.
- (42) T. Sugawara, S. Nakagawa, S. Yoshida and J. Matsuoka: Phys. Chem. Glasses, 50 (2009), 384–388.
- (43) A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike and P. Maniar: Contrib. Mineral. Petrol., 101(1989), 122–130.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 2001年 東京工業大学大学院 理工学研究科地球惑星 科学専攻 博士後期課程修了

- 2001年4月 学習院大学 理学部化学科(日本学術振 興会 PD)
- 2003年12月 岡山大学 地球物質科学研究センター COE 研究員
 - 2006年7月 アルバック理工株式会社 開発部

2007年9月 滋賀県立大学工学部材料科学科 助教 2011年8月- 現職

専門分野:高温物理化学,ガラス工学,マグマ学,実 験岩石学,装置開発

◎最近の研究テーマは「高レベル放射性廃棄物処理のための熱力学データベースの構築」,「ガラス溶融炉の反応解析」,「ガラス転移領域の熱伝導率測定」,「秋田駒ヶ岳火山の玄武岩質マグマの成因」など.



金属および酸化物の高温融体物性

静磁場印加電磁浮遊法による溶融金属の 熱物性測定と熱力学的過剰量

福山博之1,渡邉 学2

1. はじめに

金属製錬,鋳造,溶接や半導体の結晶成長分野などのよう に溶融-凝固過程を経る従来型の材料プロセスに加え,近 年,金属積層造形技術による製造技術が注目されている.ま た,マテリアルズ・インフォマティクスの潮流の中でデータ 科学と材料工学の融合によって材料開発までの効率化・高速 度化が求められるなど,ものづくりに急速な変革が生じつつ ある.マテリアルズ・インフォマティクスでは,ナノスケー ルの結晶構造や新物質探索においては第一原理計算による量 子力学的手法が主に用いられるが,マクロスケールの材料プ ロセス分野においては,熱・物質移動の数値シミュレーショ ンが重要である.この数値シミュレーションの精度を左右す るのは,材料の熱物性データベースであり,データの高精度 化は最重要課題である.

しかしながら,高温融体の熱物性(熱容量,熱伝導率,放 射率,密度,表面・界面張力,粘度,拡散係数など)は,測 定がきわめて困難でほとんど整備されていない.固体の熱物 性は質・量共に充実しているが,高温になるとデータの数は 激減し,融体ではその不確かさが増大する.

筆者の研究室では、交流磁場(電磁浮遊装置)と直流磁場 (超電導磁石)を組み合わせて、金属融体の静的な浮遊状態、 つまり、液滴の表面振動、並進運動や内部の対流を抑制した 状態を実現し、熱物性を高精度に測定することができる超高 温熱物性計測システム PROSPECT (Properties and Simulations Probed with Electromagnetic Containerless Technique) の開発を行っている(図1)⁽¹⁾. ここで、電磁浮遊法とは、コ イルに流れる高周波電流と試料中に誘起される誘導電流との



図1 (a) 超高温熱物性計測装置(PROSPECT), (b) 密度測定, (c) レーザー周期加熱カロリメトリー.

相互作用により生じるローレンツ力により浮遊力を得て,そ の誘導電流により発生するジュール熱で試料を加熱・融解す る方法である.当研究室では,これまで以下の材料について その溶融状態の熱物性測定を行ってきた.

- 元素: Si⁽²⁾⁽³⁾, Fe⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾, Ni⁽⁶⁾, Cu⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ Co⁽¹¹⁾, Ti⁽¹²⁾, Pd, Pt, Au,
- 2 元系合金: Fe-(Ni⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, Cu), Ni-Al⁽¹⁵⁾, Pd-(Fe, Ni, Cu)⁽¹⁶⁾, Pt-(Fe, Co, Ni, Cu), Au-(Cu, Pd, Ni), Ti-(Cu, Ni), Si-(Fe, Ni, Ge)⁽¹⁷⁾, Cu-Co⁽¹⁸⁾など
- 実用合金:各種ステンレス鋼,Ni基超合金,Ti合金, Co-Cr合金,MoSiBTiC 合金など
- ・原子炉の制御棒材料(B₄C)とステンレス鋼の混合溶融

* 東北大学多元物質科学研究所;1)教授,2)学振特別研究員(PD)(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Thermophysical Property Measurements of Molten Metals by Electromagnetic Levitation Technique with Satic Magnetic Field and Thermodynamic Excess Functions; Hiroyuki Fukuyama and Manabu Watanabe(Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: electromagnetic levitation, thermophysical properties, thermodynamic excess functions, density, molar volume, heat capacity, thermal conductivity

²⁰¹⁹年7月8日受理[doi:10.2320/materia.58.622]
物(19)

PROSPECT では、溶融金属の密度、表面張力、垂直分光 放射率、半球全放射率、熱容量および熱伝導率を測定するこ とが可能であるが、本稿では、紙面の制約もあり、密度測定 およびレーザー周期加熱カロリメトリーによる熱容量および 熱伝導率測定について概説し、合金試料における熱力学的過 剰量について紹介する.

2. 密度測定

溶融金属の密度は,浮力対流の影響を見積もるための重要 な物性であるだけでなく,熱伝導率や表面張力など他の熱物 性算出の際にも必要となる基礎物性であり,その高精度化が 求められている.電磁浮遊法を用いた密度測定では,浮遊液 滴が鉛直軸対称であることを仮定し,水平方向から液滴の画 像を取得し体積を算出する⁽¹⁾⁽¹³⁾.そのため,従来の電磁浮 遊法では浮遊液滴に生じる表面振動の非軸対称成分が大きな 不確かさにつながるが,PROSPECTでは静磁場を印加し, 液滴の表面振動や並進運動を抑制することができるので高精 度測定が可能である.

密度測定では、液滴の形状を正確に測定する必要があるた め、図1(b)に示すように、レーザー光(波長 532 nm)の波形 をビーム整形器で均一な強度分布に変換した後、ビーム径を 拡張して液滴に照射し、液滴の影を高速度カメラを用いて撮 影する方法を採用している.こうして得られた液滴イメージ から、エッジを抽出し、エッジ形状をルジャンドル多項式で 近似した後、軸対称を仮定して積分すると液滴の体積を得る ことができる.液滴の質量は測定前後の質量の平均値を用い て、密度を求めた.図2は、静磁場強度4Tで測定した溶 融 Fe-Pd2 元系合金の密度の温度依存性⁽¹⁶⁾を各合金組成ご とに示したものである.いずれの組成においても密度は、温 度について直線的に減少することが分かる.図中 M.P.は融 点、L.T.は液相線温度を示す.この図から分かるように、 本手法を用いる場合、深い過冷却が得られ、過冷却域も含め た幅広い温度依存性を測定することができる.



図2 溶融 Fe-Pd 合金の密度の温度依存性, 図中 M.P. は融点, L.T. は液相線温度を示す.



図3 溶融 Fe-Pd 合金のモル体積の組成依存性(1873 K).

次に1873 K における溶融 Fe-Pd 合金のモル体積と合金 組成の関係を図3に示す.この図から分かるように,合金の モル体積は,理想溶液を示すモル体積の加成性から正に乖離 している.ここで,理想溶液からのズレは,過剰モル体積と 言われる熱力学特性に相当する.この図から分かるように, 合金組成の両端では,比較的理想溶液からの乖離は小さい が,濃厚溶液では,その乖離が10%近くに及ぶため,実測 値の重要性は大きい.

一般に熱力学的過剰量 X^{E} は,溶液における物理量 Xの 混合量 $\Delta_{mix}X$ と理想溶液の混合量 $\Delta_{mix}X^{ideal}$ の差 ($X^{E} = \Delta_{mix}$ $X - \Delta_{mix}X^{ideal}$)として定義される非理想性の尺度である.た だし,Xがモル体積 Vの場合は, $\Delta_{mix}V^{ideal} = 0$ であるの で,過剰量と混合量は等しくなる($V^{E} = \Delta_{mix}V$).

従来,「化合物を形成する2元系合金の過剰エンタルピー は負で,過剰体積も負である,一方,非混和性を呈する2 元系合金の過剰エンタルピーは正で、過剰体積も正である.」 が金属溶液論における通説であった⁽²⁰⁾.この単純な正の相 関は直感的に受け入れやすいものであるが、エントロピー項 の寄与について言及していないため、我々は、エントロピー 項の寄与も含めた過剰ギブズエネルギー(GE)と過剰体積 (VE)の相関をとることを提唱している⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾.図4は,種 々の2元系溶融合金の過剰モル体積と過剰モルギブズエネ ルギーの相関を合金組成がモル分率0.5において示したもの である. 同図から分かるように、エントロピー項を考慮して もなお、実際の溶融合金には、従来の傾向に従うケース1 (GEとVEが正の相関)の場合と逆の傾向を示すケース2 (GEとVEが負の相関)の場合が存在し、未だ統一的な解釈 には至っていない.筆者らは、ケース2に属する2元系合 金は,状態図に規則―不規則変態を呈するという共通した特 徴を有することを見出した.この一見不思議なケース2に 属する合金系について理論的な解釈を深めるため、精密な熱 物性測定法によるデータに基づくとともに、放射光施設を利 用した光電子分光測定ならびに第一原理計算を組み合わせた 電子構造の観点から考察することによって新たな金属溶液論 を展開したいと考えている.



図4 合金組成モル分率0.5における各2元系溶融合金 の過剰モル体積と過剰モルギブズエネルギーの 相関.

3. レーザー周期加熱力ロリメトリー法

筆者と共同研究者は、2007年、①レーザー照射による周 期加熱法を電磁浮遊液滴に適用し、浮遊液滴の熱容量を測定 するだけでなく、②静磁場印加によって液滴内の対流を抑制 し、液滴の真の熱伝導率を測定できるレーザー周期加熱カロ リメトリー法を開発した⁽²⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾.以下、レーザー周期加熱 カロリメトリー法による熱容量ならびに熱伝導率測定につい て概説する.

(1) 熱容量測定

図1(c)は、電磁浮遊させた溶融金属試料の上部からレー ザーを照射して周期加熱を行った際のレーザー出力と試料下 部から放射温度計を用いて測定した温度応答の一例を表して いる.熱容量を測定する場合,試料内部の熱緩和時間が外部 への熱緩和時間に比較して十分短いこと,つまり,試料を実 質的に断熱状態に保持することが必要である.実験では,こ の条件を満足するため,液滴に印加する静磁場を小さくする ことによって,液滴の表面振動や並進運動は抑制するもの の,液滴内部に対流を残存させ,内部熱緩和時間を短くする よう努めた.

図1(c)のような測定をレーザー変調の周波数を変えて繰り返し、レーザー変調の周波数と温度振幅の積とレーザーと 温度応答の位相差の周波数依存性を取得する.断熱状態がほ ぼ満足される位相差が90°となる周波数において、レーザー 変調の周波数と温度振幅の積は最大値をとり、適切な補正を 行って熱容量を決定することができる.なお、この場合予め レーザーの吸収率を求めておく必要があり、本研究では、予 め測定したレーザー波長における垂直分光放射率の値を用い た⁽¹⁴⁾.

図5にこうして得られた溶融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱容 量 C_b を各合金組成ごとに温度についてプロットしたものを



図5 溶融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱容量の温度依存性.



図6 溶融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱容量の組成依存性 (1753-1869 K).

示す⁽¹⁴⁾. 同図に示すように,溶融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱 容量の値は,温度依存性がほとんど見られない.NIST-JANAF⁽²³⁾などの熱力学データ集を見ると,純金属の融体の 熱容量は温度依存性がないが,合金でも測定温度範囲では, 熱容量の温度依存性がほとんど見られない結果となった.

次に1753-1869 K における溶融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱容量と合金組成の関係を図6に示す.この図から分かるように、合金の定圧モル熱容量は、理想溶液を示す定圧モル熱容量の加成性(図中破線)から正に乖離している.図中破線で示す定圧モル熱容量の加成性は、Neumann-Kopp 則と呼ばれている.ここで、理想溶液からのズレは、過剰定圧モル熱容量と言われる熱力学量に相当する. C_p の場合も、 $\Delta_{mix}C_p^{ideal}$ =0であるので、 $C_p^E = \Delta_{mix}C_p$ である.図6から分かるように、溶融 Fe-Ni 合金の過剰定圧モル熱容量は、全組成範囲にわたって正の値を有する.この結果から、過剰エンタルピー(H^E)や過剰エントロピー(S^E)にも重要な指針が得られる.

1966年, Lupis と Elliott^{(24) (25)}は,「温度上昇によって系 は理想に近づく.」と述べ, Kaptay⁽²⁶⁾は,これを受けて 2012年,「実在する固溶体,溶液,混合気体は,任意の一定 圧力と組成において,温度上昇とともに理想溶液に近づく.」 と規定した.いわゆる Lupis-Elliott 則である. Kaptay は, これを満足する必要十分条件は,①H^Eと S^E は同符号を有 する,また,② $H^{E} \geq C_{p}^{E}$ は異符号を有する,とした.溶融 Fe-Ni 合金の場合は,筆者らの測定結果によると,全組成範 囲にわたって $C_{p}^{E} > 0$ であるので, $H^{E} < 0$, $S^{E} < 0$ と予想さ れ,過去の文献値⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾と一致する.ここで注意しておき たい点がある.図5によると測定温度範囲では,合金の C_{p} に温度依存性が認められなかったが,すべての過剰量は温度 上昇とともに理想溶液に近づくことに合理性を与えると,極 めて緩やかな負の温度依存性を有しているものと考えられる.

(2) 熱伝導率測定

液滴試料内部に対流が存在すると,対流によって熱が輸送 されるため,熱伝導率は見かけ上大きくなる.したがって, レーザー周期加熱カロリメトリー法によって真の熱伝導率を 測定する場合は,印加する静磁場を大きくし,試料内の対流 を十分抑制する必要がある.なお,真空中で測定を行う場合 は,図1(c)に示すレーザーと温度応答間の位相差の周波数 依存性の解析から,熱伝導率と半球全放射率を求めることが できるが,ガス雰囲気中では,ふく射の寄与に加え,気相に よる熱輸送の寄与を含むため,熱伝導率のみが測定可能とな る.

予め見かけの熱伝導率の静磁場強度依存性を測定した結果 に基づき、磁東密度10Tの静磁場を印加して真の熱伝導率 測定を行った.図7は、1850Kにおける溶融Fe-Ni合金の 熱伝導率の組成依存性を示したものである(31).同図には, Kita ら⁽³²⁾, Pottlacher⁽³³⁾⁽³⁴⁾, Ono ら⁽³⁵⁾による溶融 Fe-Ni 合金の電気抵抗率の測定から Wiedemann-Franz 則を仮定し て求めた熱伝導率の値も示している. Wiedemann-Franz 則 は、多くの金属について、その熱伝導率と電気伝導率の比は 絶対温度に比例し、その比例定数は金属の種類によらず一定 値(Lorenz 数)となるという経験則である. 金属の熱伝導と 電気伝導はともに自由電子によるものとして,両伝導機構の 緩和時間を等しいとすると、Lorenz数は2.44×10⁻⁸ WΩK-2で与えられる. さて,図7に示された熱伝導率の測 定値とWiedemann-Franz 則から計算された値との差はどの ように説明されるであろうか? 筆者らは, 溶融金属の熱伝 導には、自由電子と原子の熱振動による両方の寄与があると



図7 溶融 Fe-Ni 合金の熱伝導率の組成依存性(1850 K).

4. おわりに

本稿では,超高温熱物性計測システム(PROSPECT)を用 いて測定された最近の測定事例から,特に熱力学的過剰量お よび自由電子モデルからの乖離について紹介した.これは, 最近の金属積層造形技術だけでなく溶接,鋳造,製錬や結晶 成長などあらゆる材料プロセスの数値シミュレーションにお いて熱物性値へのニーズが高まっているにもかかわらず,市 販のソフトウエアで安易に物性値を取得している現状への警 鐘を込めている.例えば,鉄が溶媒金属で希薄な合金成分が 添加されている鉄鋼材料では,理想溶液近似でも許容範囲で あろうが,ハイエントロピー合金のような多成分濃厚溶液の 物性値を精度よく予測することは困難である.また,如何に データ科学が発展しても実験から得られる熱物性値の一次デ ータとしての価値は最も高く,その測定技術はあらゆる測定 対象物質に備えて常に磨いておかなければならない.

融体物性は,材料プロセスにおける数値シミュレーション など工学的な応用上重要であるばかりでなく,高温融体科学 の解明の観点からも興味深い学問分野である.高温融体の熱 物性は,測定が困難であるため測定例が少なく,未知の部分 が多く残されている.特に本稿で取り上げた熱力学的過剰量 は,非理想性の尺度であり,その起源について,精密な熱物 性測定法による高精度なデータに基づくとともに,新たなア プローチとして電子構造の観点からも考察を加えることによ って,新たな金属溶液論を展開していきたいと考えている.

最後に PROSPECT の要素技術を構築し,共に開発を行ってきた慶應義塾大学 日比谷孟俊教授,学習院大学 渡邊 匡人教授,函館工業高等専門学校 水野章敏准教授,東北大 学 塚田隆夫教授,富山県立大学 杉岡健一准教授,千葉工 業大学 小澤俊平教授,弘前大学 小畠秀和准教授に謝意を 表する.

本研究は,JST 先端計測分析技術・機器開発事業の支援 ならびにJSPS 科研費26249113の助成を受けたものです.

献

(1) 福山博之:計測と制御, 54(2015), 303-308.

文

- (2) H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and S. Awaji: Meas. Sci. Technol., 21 (2010), 025901.
- (3) H. Kobatake, H. Khosroabadi and H. Fukuyama: Meas. Sci. Technol., 22(2011), 015102.
- (4) 杉江一寿,小畠秀和,福山博之,馬場雄也,杉岡健一,塚田 隆夫:鉄と鋼,96(2010),673-682.
- (5) K. Sugie, H. Kobatake, M. Uchikoshi, M. Isshiki, K. Sugioka, T. Tsukada and H. Fukuyama: Jpn. J. Appl. Phys., 50(2011), 11RD04.
- (6) H. Kobatake, H. Khosroabadi and H. Fukuyama: Metall. Mater. Trans. A, 43(2012), 2466–2472.

- (7) K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki and H. Fukuyama: ISIJ Inter., 51 (2011), 1580-1586.
- (8) H. Fukuyama, K. Morohoshi, M. Uchikoshi and M. Isshiki: ISIJ Inter., 54 (2014), 2109-2114.
- (9) Y. Baba, T. Inoue, K. Sugioka, H. Kobatake, H. Fukuyama. M. Kubo and T. Tsukada: Meas. Sci. Technol., 23(2012), 045103.
- (10) R. Kurosawa, T. Inoue, Y. Baba, K. Sugioka, M. Kubo, T. Tsukada and H. Fukuyama: Meas. Sci. Technol., 24(2013), 015603.
- (11) M. Watanabe, J. Takano, M. Adachi, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: J. Chem. Thermodynamics, 121 (2018), 145-152.
- (12) J. Brillo, J. Wessing, H. Kobatake and H. Fukuyama: Journal of Molecular Liquids, 290(2019), 111226.
- (13) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mater. Sci., 51 (2016), 3303-3310.
- (14) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Mater. Sci., 52 (2017), 9850-9858.
- (15) M. Adachi, A. Sato, S. Hamaya, M. Ohtsuka and H. Fukuyama: SN Appl. Sci., (2019), 1:18 https://doi.org/ 10.1007/s42452-018-0023-x
- (16) M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama: J. Chem. Thermodynamics, 130(2019), 9-16.
- (17) A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and M. Watanabe: ISIJ Inter., 54 (2014), 2120-2124.
- (18) K. Sugioka, T. Inoue, T. Kitahara, R. Kurosawa, M. Kubo, T. Tsukada, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: Metall. Mater. Trans. B, 45(2014), 1439-1445.
- (19) H. Fukuyama, H. Higashi and H. Yamano: Nuclear Technology, DOI: 10.1080/00295450.2019.1578572.
- (20) T. Iida, R. I. L. Guthrie: The physical properties of liquid metals. Clarendon Press, Oxford, (1988), 67-69.
- (21) H. Fukuyama, H. Kobatake, K. Takahashi, I. Minato, T. Tsukada and S. Awaji: Meas. Sci. Technol., 18(2007), 2059-2066.
- (22) T. Tsukada, H. Fukuyama and H. Kobatake: Int. J. Heat Mass Transfer, **50**(2007), 3054–3061.
- (23) NIST-JANAF Thermochemical tables 4th Ed., J. Phys. Chem. Ref. Monograph, No.9 (1998).
- (24) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 130.

- (25) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: Acta Metall., 15(1967), 265-276
- (26) G. Kaptay: Metall. Mater. Trans. A, 43(2012), 531-543.
- (27) G. R. Belton and R. J. Fruehan: J. Phys. Chem., 71(1967), 1403-1409.
- (28) W. Rammensee and D. G. Fraser: Phys. Chem., 85(1981), 588-592.
- (29) B. Predel and R. Mohs: Arch Eisenhuttenwes, 41(1970), 143-149.
- (30) G. I. Batalin, N. N. Minenko and V. S. Sudavtsova: Russ Metall., 5(1974), 99–103.
- (31) M. Watanabe, M. Adachi, M. Uchikoshi and H. Fukuyama: Metall. Mater. Trans. A, 50(2019), 3295-3300.
- (32) Y. Kita and Z. Morita: J. Non-Cryst. Solids, 61-62(1984), 1079-1084.
- (33) G. Pottlacher: J. Non-cryst. Solids, 250-252(1999), 177-181.
- (34) A. Seifter, G. Pottlacher, H. Jager, G. Groboth and E. Kaschnitz: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102(1998), 1266-1271.
- (35) Y. Ono and T. Yagi: Trans. ISIJ, 12(1972), 314-316.

***** 福山博之

名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了,博士(工学).同年 名 1993年 古屋大学工学部助手, 1994年 トロント大学客員研究員

- 1996年 東京工業大学工学部助手
- 1998年 東京工業大学大学院理工学研究科助教授
- 2004年 東北大学多元物質科学研究所助教授
- 2007年 同教授,現在に至る
- 専門分野:材料物理化学
- ◎高温における材料(金属,半導体,セラミックスなど)プロセスおよび融体 物性に関する幅広い研究に従事.



渡邉



アルミノケイ酸塩融体の物性(粘度,モル体積, 表面張力)と非架橋酸素濃度の相関

助 永 壮 平1, 柴 田 浩 幸2)

1. はじめに

CaO, SiO₂ および Al₂O₃ を主成分とするカルシウムアル ミノケイ酸塩融体は、金属製精錬(スラグ、フラックス)やガ ラスの基本組成である. CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系融体の物性(例 えば、粘度、密度、表面張力、熱伝導度)は、炉内の流れや 耐火物との反応速度、スラグ・フラックスの機能性を制御す る上で重要であるため、この三元系については様々な研究者 が幅広い測定範囲で物性値測定を行なってきた⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾.測定 技術が進歩し、測定可能な組成範囲が広がる一方で、計測さ れた物性値の物理的意味の理解は十分ではなく、物性値の組 成や温度に対する変化を構造に基づいてどのように解釈する かは課題として残されている.ケイ酸塩融体や同ガラスの構 造を表現するパラメーターは多数あるが、第一義的にはシリ ケートの重合状態で特徴づけることができる.本特集記事で は、CaO-SiO₂系および CaO-SiO₂-Al₂O₃系融体を対象に、 液相線温度以上における粘度、モル体積(密度)、表面張力の 3 種類の物性値がシリケートの重合状態やアルミニウムイオ ンの濃度に対してどのように変化するかを議論する.

2. 融体中での酸素イオンの分類

ケイ酸塩融体は、SiO₄四面体が「架橋酸素(Si-O-Si)」を 介して結合した網目構造を骨格とする. CaO などの塩基性 酸化物をケイ酸塩融体に添加すると網目構造の切れ目である 「非架橋酸素 (non-bridging-oxygen, NBO)」が生成する. CaO-SiO₂ 系融体中のケイ素イオンの一部をアルミニウムイ オンで置換したアルミノケイ酸塩融体中では、SiO₄ イオン と AlO₄(または AlO₅) イオンが酸素を介して重合するため、



図1 バルクおよび表面における酸素イオンの局所構造模式図⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾.((a)架橋酸素(Si-O-Si),(b)架橋酸素(Si-O-Al),(c)非架橋酸素)

* 東北大学多元物質科学研究所;1)准教授 2)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Relationship Between Physical Properties of Aluminosilicate Melts and Concentration of Non-bridging Oxygen: Viscosity, Molar Volume and Surface Tension; Sohei Sukenaga and Hiroyuki Shibata(Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)

Keywords: *physical property, viscosity, molar volume, surface tension, silicate melts, non-bridging oxygen* 2019年7月2日受理[doi:10.2320/materia.58.627]

網目構造を二種類の架橋酸素(Si-O-Si および Si-O-Al)が構 成することになる.図1にそれぞれの酸素イオンのバルクお よび融体表面での構造を模式的に示した.架橋酸素(Si-O-Si)は主に陽イオンを二配位した酸素イオンである.ケイ素 イオンが酸素4配位構造の4価の陽イオンであり、アルミ ニウムイオンは3価の陽イオンで酸素4配位構造をとるた め、架橋酸素(Si-O-Al)には負電荷(-2-(+4/4)-(-3/4) =-1/4)が生成する⁽¹⁰⁾.この負電荷を補って電気的中性を 保つためカルシウムイオンの一部が消費される(電荷補償陽 イオン). したがって,架橋酸素(Si-O-Al)の陽イオン配位 数は3以上になると考えられる.また,非架橋酸素は、ケ イ素イオンおよび3~4つのカルシウムイオンが配位する (網目修飾イオン)ことが知られており(11),酸素近傍の原子 充填密度が架橋酸素に比べて高い特徴がある. ここで、シリ ケートの重合状態を定量的に扱うため、シリケートの切れ目 である非架橋酸素の濃度(NBO/total-O(%))を式(1)⁽¹²⁾に より化学組成から決定した.

NBO/total-O(%)

 $=100 \cdot \{2 \cdot O(at\%) - 4Si(at\%) - 4Al(at\%)\} / O(at\%)$ (1)

ここで **O**, Si, Al はそれぞれのイオンの濃度(at%)である. 以下では,非架橋酸素濃度を横軸に粘度,モル体積,表面張 力の組成に対する変化を議論する.

3. 物性値と非架橋酸素濃度の関係

図 2(a)に1823 K における CaO-SiO₂ 系および CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系融体の粘度(文献値⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾)と非架橋酸素濃度の関係を示した.図に示した通り,CaO-SiO₂ 系において,非架橋酸濃度が上昇すると粘度が単調に低下することがわかる. 液相線温度以上の温度域において,ケイ酸塩融体の粘度は融体の平均結合強度を反映すると考えられている⁽¹³⁾.したがって,CaO-SiO₂ 系において非架橋酸素(CaO)濃度の上昇により,融体中の化学結合の平均結合強度が低下したことが粘度低下の主な要因であると考えられる.また,非架橋酸素濃度が同程度の場合(例えば NBO/total-O=50%),CaO-SiO₂ 系よりも CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘度の方が低い.これは,Si-O-Al 結合の強度が Si-O-Si 結合の強度よりも低いことを反映していると理解できる.

図 2(b)に同系融体の密度データ⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁸⁾から算出したモル 体積($Vm = M/\rho$, M: 平均分子量, ρ : 密度)を非架橋酸素濃 度に対してプロットした. CaO-SiO₂系のモル体積は,非架 橋酸素濃度の増加とともに上昇しており,これは図1に示 したように非架橋酸素近傍の原子充填密度が架橋酸素よりも 高いためと考えられる.また,非架橋酸素濃度が同程度の場 合(Øえば NBO/total-O=50%), CaO-SiO₂-Al₂O₃系のモル 体積の方が CaO-SiO₂系よりも高いことが見出された.架橋 酸素近傍の構造を考えると Si-O-Al の方が Si-O-Si 系より も酸素近傍に局所的に密な構造を有するはずであるため,こ



図 2 1823 K における CaO-SiO₂ 系および CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系融体の物性と非架橋酸素濃度の相関関係. (a)粘度,(b)モル体積,(c)表面張力⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾

の現象は酸素イオン近傍の原子充填状態からは説明が困難で ある.今後,アルミノシリケートアニオンの形作る網目構造 の原子配置(リング構造のサイズなど)を解析する必要がある.

図2(c)に表面張力のデータ⁽⁶⁾⁽⁸⁾を非架橋酸素に対してプ ロットした⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾.表面張力については、構造との相関関係 を議論された例が他の物性よりも少ないが、1971年の柳ヶ 瀬らの解説記事(15)では、スラグの表面張力が表面での 「bond density」に依存すると記されている. また,田中ら の表現(16)を引用すると、液体の表面張力は、表面にある原 子の結合エネルギーではなく,結合すべき相手を失った原子 がもつ単位面積あたりの(バルクに比べて)過剰なエネルギー に相当する.ここで,酸化物融体の表面が主に酸素イオンで 構成されているとすると、図2(c)に示した非架橋酸素 (CaO)濃度増加による表面張力の上昇は、配位数の高い(表 面で結合相手を失いやすい)非架橋酸素が導入されたためと 考えることができる(図1(c)参照).また,非架橋酸素濃度 が同程度の場合、CaO-SiO₂-Al₂O₃系の表面張力の方が CaO-SiO2系よりも高い表面張力を示す.この理由は、架橋 酸素 Si-O-Al の陽イオン配位数が Si-O-Si よりも高いこと から説明可能である(図1(a)および(b)参照).

4. おわりに

CaO-SiO₂-Al₂O₃系の一部の組成範囲を対象とし,液相線 温度以上における粘度,モル体積,表面張力の非架橋酸素濃 度に対する変化を示した.それぞれの物性について非架橋酸 素濃度を軸に評価することで,物性変化メカニズムを推測す ることができた.一方で,モル体積について,非架橋酸素濃 度が一定の場合に,CaO-SiO₂系よりもCaO-SiO₂-Al₂O₃系 の方がモル体積は大きいことが見出された.酸素イオン近傍 の構造からだけではこの現象の説明は難しく,今後,放射光 X線全散乱などを用いた原子の配置状態に関する調査が必 要である.また,金属製精錬で重要な酸化鉄を含む系やガラ ス工業分野で重要な酸化ホウ素を含む系の物性データを系統 的かつ高精度に測定し,同様の解析を行うことが本分野の深 化のためには必須である.このような観点から構造研究と物 性研究の有機的な連携が期待される.

文 献

- (1) J. W. Tomlinson, M. S. R. Haynes and J. O'M. Bockris: Trans. Faraday Soc., 54(1958), 1822–1833.
- (2) R. Kammel and H. Winterhager: Erzmetall, 18(1965), 9–17.
- (3) J.O'M. Bockris and D. C. Lowe: Proc. Roy. Soc. London A, **226** (1954), 423–435.
- (4) P. Kozakevitch: Rev. Metall., **57**(1960), 149–160.
- (5) J. S. Machin and D. L. Hanna: J. Am. Ceram. Soc., **28**(1945), 310–316.
- (6) K. Mukai and T. Ishikawa: J. Jpn. Inst. Met., 45(1981), 147– 154.
- (7) S. Sukenaga, N. Saito, K. Kawakami and K. Nakashima: ISIJ Int., 46 (2006), 352–358.
- (8) S. Sukenaga, S. Haruki, Y. Nomoto, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 51(2011), 1285–1289.
- (9) S. Sukenaga, T. Higo, H. Shibata, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 55 (2015), 1299–1304.
- (10) J. F. Stebbins, J. Wu and L. M. Thompson: Chem. Geol., 346 (2013), 34–46.
- P. Florian, K. E. Vermillion, P. J. Grandinetti, I. Farnan and J. F. Stebbins: J. Am. Chem. Soc., 118(1996), 3493–3497.
- (12) B. O. Mysen and P. Richet: Silicate Glasses and Melts, Properties and Structure, Elsevier, Amsterdam, (2005), 112.
- (13) M. J. Toplis and D. B. Dingwell: Geochim. Cosmochim. Acta, 68 (2004), 5169–5188.
- (14) S. Sukenaga: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 22(2017), 511-513.
- (15) T. Yanagase and Y. Suginohara: Tetsu-to-Hagane, 57 (1971), 142–157.
- (16) T. Tanaka: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 8(2003), 80-85.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 助_λ壮平

- 2006年3月 九州大学大学院工学府修士課程修了
- 2006年4月 九州大学大学院工学研究院 助手
- 2013年4月 東北大学多元物質科学研究所 助教
- 2018年5月-現職
- 専門分野:高温物理化学
- ◎金属製精錬やガラス製造を背景として,高温融体(特に酸化物)の物性計測 や同系ガラスの構造解析に関する研究を進めている.



助永壮平

柴田浩幸

高温融体の広粘度域測定技術の開発

竹田 修1 盧 鑫2 朱

1. はじめに

鉄鋼製造プロセスにおいて,モールドフラックス等のフラ ックスや ESR スラグ等のスラグは潤滑剤や被覆材として利 用され,高品質の鉄鋼を製造するために必要不可欠な存在で ある.これらは,一般的に SiO₂ や CaO を主成分とするが, 粘度を低下させるためにしばしば CaF₂ 等の弗化物が添加さ れる⁽¹⁾⁽²⁾.溶融珪酸カルシウムは一般的に高い粘度(数千 mPa·s)を示すが,CaF₂は低い粘度(数 mPa·s)を示す⁽³⁾. CaF₂の添加量を調整することで融体の粘度を制御すること ができる.溶融フラックス・スラグの粘度範囲と適切な粘度 測定法を図1に示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

一般的に高粘度域には坩堝回転法が,低粘度域には坩堝回 転振動法が適する.ただし,これらの二つの粘度域の間には 測定困難領域がある.そのため,弗化物含有溶融珪酸塩の全 組成範囲における粘度挙動は明らかでない.上記のギャップ を埋めるためには,坩堝回転法の測定下限を下げるか,坩堝 回転振動法の測定上限を上げる必要がある.坩堝回転振動法 は気体の粘度を測れることからもわかるように,本質的に低 粘度測定に向いている.そこで,著者らは坩堝回転法の測定 下限を下げることに取り組んだ.

坩堝回転法の原型である回転法を原理的に開発・実証した のは Taylor⁽⁶⁾であり,ほどなく Brookfield⁽⁷⁾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,測定の簡便さと相ま って,高粘度融体の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⁽⁸⁾ 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⁽⁹⁾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



鴻 民3

図1 坩堝回転法と坩堝回転振動法の測定可能範囲の 模式図.

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⁽¹⁰⁾. 先駆的な研究として, 白石と藤井は粘 性流動で発生するトルクを直接測定して粘度を決定する坩堝 回転法を開発し, 1500℃で100 mPa·s 級の粘度を測定し た⁽¹¹⁾. また, 菜嶋と藤田も同じくトルクから粘度を決定す る方式を採用し, 室温で10 mPa·s 級の粘度を0.1%程度の 不確かさで測定できることを明らかにしている⁽¹²⁾.

以上の背景のもと,著者らはトルクから粘度を決定する坩 堝回転法粘度計を開発・改良し,粘度測定可能範囲を拡張す ることを試みた.以下,その取り組みについて紹介する.

* 東北大学工学研究科 1)准教授 2)助教 3)教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
 Development of Wide-range Viscosity Measurement Technology for High Temperature Melts; Osamu Takeda, Xin Lu, Hongmin Zhu (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: viscosity, rotating crucible method, mold flux, ESR slag, LiF-NaF-KF, SiO₂-Na₂O-NaF, oxyfluoride melt

²⁰¹⁹年7月4日受理[doi:10.2320/materia.58.630]

2. 著者らが用いた粘度計について

坩堝回転法の測定原理と実験装置の詳細は,既報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を 参照して頂くとして,以下,重要な点に絞って説明する.高 温測定用坩堝回転法粘度計の模式図を図2に示す.

坩堝と内筒は様々なものを試作したが,最も測定精度が高かったものを図3に示す⁽¹⁵⁾.

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(シリコーンオイ ル等)を用いてあらかじめ作成しておく.

装置開発上の注意点は多いが,低粘度測定のために特に気 を配ったのは,(1)坩堝および内筒の幾何学形状および材 料,(2)坩堝と内筒の高精度軸合わせ,(3)均熱性の確保で ある.

項目(1)については、内筒高さ/内筒直径比が大きい方(図 3)が測定値のばらつきが小さく、理論式とよい一致を示し た.これは、坩堝底面や試料液面の影響が相対的に小さいた めと考えられる.また、十分に大きなトルクを得るためには 坩堝と内筒の隙間を小さくする必要があるが、隙間が小さす ぎると坩堝と内筒が接触・固着する.隙間2~5 mmでは、 3 mmで良い結果が得られている.材質は、純鉄坩堝と純鉄



図2 高温測定用坩堝回転法粘度計の模式図.

内筒の組み合わせは固着し易かったため、純鉄坩堝と窒化ホ ウ素(BN)内筒を用いることで固着を防止できた.

項目(2)については,内筒位置を精密に制御するために X-Y ステージを導入した.幾何学的中心からわざと内筒位 置をずらした時に,内筒に加わったトルクを図4に示す.

内筒位置が中心から±0.6 mm ずれると、トルクを+10~ 13%過大評価することがわかった.実際の測定では、内筒 位置を中心から±0.1 mm に制御し、トルク測定の不確かさ を1.5%以下に抑えることができた.

項目(3)は特に重要な点である.それは、測定原理の前提 として、坩堝内で常に同じ水平面で融体が流れなければなら ないからである.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(図2)を用い、輻射と雰囲気対流を遮る遮熱板を多数



図4 坩堝中心軸近傍で内筒に加わるトルク.Y軸0 mm.回転速度:90rpm,試料(シリコーンオイ ル)粘度:61mPa·s,温度:20℃.

設置した.その結果,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ることができた.以下, 幾つかの測定例について紹介する.

3. 測 定 例

低粘度用検量線の例を図5に示す⁽¹⁵⁾.一点鎖線が理論値 であり、10~347 mPa·sのシリコーンオイルで装置定数K を決定する際に得られた測定値を示している.いずれの試料 に対しても、測定値は高い直線性を示し、かつ、理論値と良 い一致を示した.特に、10 rad·s⁻¹近傍のばらつきは±1% と小さな値を示し、10 mPa·s の粘度も十分に定量できるこ とがわかった.

溶融 LiF-10 mol% NaF-45 mol% KF(通称 FLiNaK)の粘 度を,文献値⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾とともに図6に示す⁽¹⁵⁾.単純な混合系 では対数粘度の加成則が成立することが知られているため, 純物質の値⁽²⁰⁾から算出した推算値(一点鎖線)も示した.測 定値は,アレニウス型の温度依存性を示し,かつ,推算値と よい一致を示した.文献値はいずれも高い値を示した.これ は,市販の Brookfield 粘度計で測定したため,低い粘度を 十分に定量できていなかったためと考えられる.特筆すべき は,外挿にはなるが,本粘度計で数 mPa·sの粘度を十分に 定量できることである.

溶融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度を図7に示す⁽¹⁵⁾.測定 は、降温、昇温を繰り返して行ったが、ばらつきが小さく、 降温時と昇温時は良い一致を示した.また、アレニウス型の 温度依存性を示した.特筆すべきは、数mPa·sから10⁴ mPa·sの非常に広範囲の粘度を決定することができた.つ まり、粘度測定可能範囲を拡張することができた.

1473 K における溶融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度の NaF 濃



度依存性を図8に示す⁽¹⁵⁾. 文献値⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾も合わせて示す. 純 NaFの文献値は坩堝回転振動法により決定したものである. SiO₂-Na₂O-NaF系の粘度は, NaF 濃度の増加と共に単 調に低下し,二次関数で再現できた.この組成依存性は, SiO₂-CaO-CaF₂系⁽¹³⁾と同様であった.

溶融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の流動の活性化エネルギーを図 9 に示す.右縦軸には、対応するイオン比($C_{F'}/C_{Si^{++}}$)を示す. NaF 濃度を増加させると活性化エネルギーは、5 および 80 mol% NaF で急激に低下した.80 mol%はイオン比が 6 に 近い.Ueda らは、溶融 SiO₂-CaO-CaF₂ 系を赤外分光で分 析し、F⁻濃度が高い組成域では F⁻ が Si⁴⁺ に配位すること を示した⁽²¹⁾.このことから、融体中では SiO_xF_y²⁻等の酸化



図6 溶融 LiF-10 mol% NaF-45 mol% KF (FLiNaK) の粘度. 文献値: Hofman⁽¹⁶⁾, Vriesema⁽¹⁷⁾, Ambrosek⁽¹⁸⁾, Janz⁽¹⁹⁾.



図7 溶融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度.濃度比: C_{Na2O}/ C_{SiO2}=0.67 (in mol%).

隼



図8 溶融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度の組成依存性.温度:1473 K.濃度比: C_{Na20} / C_{SiO2} = 0.67 (in mol%).文献値:Takeda⁽⁸⁾,江島⁽¹⁷⁾.



図 9 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘性流動の活性化エネルギ ー.濃度比: C_{Na20}/C_{SiO2}=0.67 (in mol%). 文献値: Takeda⁽⁸⁾, 江島⁽¹⁷⁾.

弗化物イオンが形成されたと考えられている.翻って考える と、上記の組成では、珪酸の網目構造が決定的に分断された と考えられる.

4. おわりに

回転法粘度計の測定可能範囲を拡張することによって,全 組成域に渡って弗化物含有珪酸塩の粘度挙動を明らかにする ことができた.今後は,異なる塩系で測定を行って確度の高 いデータを蓄積すると共に,配位構造等,融体構造との関係 について研究を進めてゆく所存である.なお,一連の研究を 遂行するにあたって,東北大学准教授助永壮平先生,九州大 学准教授齊藤敬高先生,九州大学教授中島邦彦先生に貴重な ご助言をいただいた.記して感謝する.

文 献

- (1) 浅野鋼一:日本金属学会会報, 19(1980), 724-731.
- (2) 荻野和巳:日本金属学会会報, 18(1979), 684-693.
- (3) O. Takeda, Y. Hoshino, Y. Anbo, K. Yanagase, M. Aono and Y. Sato: Int. J. Thermophys., **36**(2015), 648–657.
- (4) 足立 彰,森田善一郎,村松嘉高:溶鉄・溶滓の物性値便 覧,日本鉄鋼協会,東京(1972),32-37.
- (5) K. C. Mills: Slag Atlas, 2nd ed., ed. by Verein Deutsher Eisenhuttenleute, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany, (1995), 350–352.
- (6) G. I. Taylor: Phil. Trans. Roy. Soc. A, 223(1923), 289-343.
- (7) Brookfield Engineering: Company History <http://www. brookfieldengineering.com/company/company-history.asp>
- (8) J.O'M. Bockris and D. C. Lowe: J. Sci. Instrum., 30(1953), 403–405.
- (9)伊藤尚,柳ヶ瀬勉,杉ノ原幸夫:日本金属学会誌,27 (1963),182-186
- (10) T. Higo, S. Sukenaga, K. Kanehashi, H. Shibata, T. Osugi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 54(2014), 2039–2044.
- (11) 白石 裕,藤井 岳:選鉱製錬研究所彙報, 47(1991), 66-75.
- (12) 菜嶋健司,藤田佳孝:熱物性,23(2009),148-153.
- (13) O. Takeda, T. Okawara and Y. Sato: ISIJ Int., 52(2012), 1544–1549.
- (14) O. Takeda, T. Ohnishi and Y. Sato: ISIJ Int., 54(2014), 2045– 2049.
- (15) O. Takeda, M. Yamada, M. Kawasaki, M. Yamamoto, S. Sakurai, X. Lu and H. Zhu: ISIJ Int., in print.
- (16) H. W. Hoffman and L. Jones: Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-1977 (1955).
- (17) I. B. Vriesema: Delft University of Technology, Delft, The Netherlands report WTHD No. 112 (1979).
- (18) J. Ambrosek, M. Anderson, K. Sridharan and T. Allen: Nuclear Technology, 165 (2009), 166–173.
- (19) G. J. Janz and R. P. T. Tomkins: National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards Report NSRDS– NBS 61 Part IV (1981).
- (20) 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.
- (21) S. Ueda, H. Koyo, T. Ikeda, Y. Kariya and M. Maeda: ISIJ Int., 40(2000), 739–743.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

- 2006年9月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
- 2006年10月 東北大学大学院工学研究科 助手
- 2015年10月 現職
- 専門分野:化学熱力学,溶融塩電気化学,融体物性学
- ◎活性金属の製造・リサイクルプロセスの開発,電気化学的手法による材料の表面改質,高温融体の熱物性の研究を中心に活動.





ホウケイ酸塩融体の熱伝導率

襾

剛 史 $_{1)}$ 太 田 弘 道 $_{2)}$

1. はじめに

ホウケイ酸塩ガラスは製造の容易さ,ガラス形成能,化学 的耐久性,および放射線安定性の観点から,高レベル放射性 廃棄物(HLW)を固化するためのガラスとして一般的に知ら れている⁽¹⁾⁽²⁾.ホウケイ酸塩ガラスに含まれる成分の役割を **表1**に示す.

なお,リン酸塩ガラスは優れたガラス形成能,化学的耐久 性,および放射線安定性を有するが,高い液相線温度のため に製造が困難とされている⁽²⁾.

ガラス溶融炉内の温度分布を最適化するには、多種のホウ ケイ酸塩融体の熱伝導率の値が必要である.これまでは、熱 線法によるホウケイ酸塩融体の熱伝導率として、 B_2O_3 -SiO₂、 Na₂O-SiO₂、Na₂O-B₂O₃-SiO₂、および CaO-B₂O₃-SiO₂ など の報告が存在しているが⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、温度依存性にかなりの差が ある.

本報では、 B_2O_3 -SiO₂、 $Na_2O-B_2O_3$ -SiO₂、および CaO-B₂O₃-SiO₂のホウケイ酸塩融体の熱浸透率を表面加熱・表面 検出レーザフラッシュ法(FH-FDLF法)⁽⁶⁾を用いて測定し、 熱浸透率データを比熱容量および密度と組み合わせることに より熱伝導率を算出した.さらに、それぞれの熱伝導率を比 較することで、熱伝導の立場からネットワークモデルを構築 したので、これについても紹介する.

表1	ホウケィ	酸塩ガラ	スに含む	まれる	成分の役割
----	------	------	------	-----	-------

ガラス形成成分	安定化成分	修飾成分	う(一部)
$\begin{array}{c} SiO_2\\ B_2O_3\\ P_2O_5\end{array}$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	Li ₂ O Na ₂ O K ₂ O MgO CaO	$\begin{array}{c} {\rm ZnO}\\ {\rm TiO_2}\\ {\rm Fe_2O_3}\\ {\rm V_2O_5}\\ {\rm CeO_2} \end{array}$

2. 測定原理

装置の概略図を図1に示す.測定温度において下方よりレ ーザを照射して白金セルを瞬間的に加熱し,照射後の融体試 料への熱の散逸による白金の温度減衰を測定し,温度応答曲 線を得る.この測定法では,測定時間領域がレーザ照射時か ら4msから12msまでと非常に短いため対流の影響を受け ない.さらに原理的に熱放射の影響もほとんど受けないとい う特性を持つ⁽⁷⁾.レーザ照射面の理論温度応答は,以下の条 件を満足することを前提とする.



* 茨城大学大学院理工学研究科量子線科学専攻;1)准教授 2)教授(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1) Thermal Conductivity of Borosilicate Melts; Tsuyoshi Nishi and Hiromichi Ohta (Institute of Quantum Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

Keywords: thermal effusivity, B_2O_3 -SiO₂, CaO- B_2O_3 -SiO₂, Na_2O - B_2O_3 -SiO₂, melt, front-heating-front-detection laser-flash (FH-FDLF) method, thermal conductivity, network model

2019年6月6日受理[doi:10.2320/materia.58.634]

(1) レーザ照射直前において測定系が熱平衡状態にある.

(2) 一次元熱伝導が達成されている.

(3) 溶融試料が熱伝導に対し半無限である.

このような場合,白金セルの温度分布は等温であると近似できる.以上の条件下での熱伝導方程式によって導かれた時刻におけるレーザ照射面の温度Tは式(1)で表される.また係数hは式(2)で表される⁽⁸⁾.

$$T(t) = T_0 \exp(h^2 t) \operatorname{erfc}(h\sqrt{t})$$
 (1)

$$h = b_{\rm s} / \rho_{\rm d} C_{\rm d} l_{\rm d} \tag{2}$$

 T_0 は白金セルの底面が平衡温度からレーザ照射により上昇 した温度, b_s は試料の熱浸透率, ρ_d , C_d , l_d はそれぞれ白金 セルの密度,比熱容量,厚さである.得られた温度応答曲線 データを式(1)で最小二乗フィットすることで係数hの値 を求め,式(2)より b_s を求める. ρ_s , C_s を試料の密度,比 熱とすると,式(3)から試料の熱伝導率 λ_s が算出できる.

$$\lambda_{\rm s} = \frac{b_{\rm s}^2}{\rho_{\rm s} C_{\rm s}} \tag{3}$$

本研究では、*ρ*sはアルキメデス法で測定した室温のガラスの密度、*C*sは各成分の融体状態の比熱容量から加成則を用いて計算した値を用いた.

ホウケイ酸塩融体の熱伝導率

LF-FDLF 法熱浸透率測定装置によって得られた B₂O₃-SiO₂ および CaO-B₂O₃-SiO₂ 融体の熱伝導率を図 2 に示す⁽⁹⁾.

それぞれの試料において,温度上昇に伴い熱伝導率が僅か に減少することがわかる.これは温度上昇に伴いフォノンが 散乱されたことに起因する.また, $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 融体の 熱伝導率の方が $B_2O_3-SiO_2$ 融体よりも大きい傾向があるこ と, $B_2O_3-SiO_2$ 融体では B_2O_3 濃度が50 mol%の時に, $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 融体では B_2O_3 濃度が30 mol%の時に熱伝導率が 最も小さい値を示した.この傾向は測定した温度領域でほぼ 同じ傾向が見受けられる. B_2O_3 は酸素が3配位した三配位 構造, SiO_2 は酸素が4配位した四面体構造を取る. B_2O_3-





SiO₂ 融体では B_2O_3 濃度が50 mol%の辺りで, CaO- B_2O_3 -SiO₂ 融体では B_2O_3 濃度が30 mol%の辺りで最も熱伝導率が 小さくなった. 原因の詳細については不明であるが, B_2O_3 と SiO₂ の構造の違いが Si-O-B の結合を弱化したと推測し ている.

 $50B_2O_3-50SiO_2^{(9)}$, $40Na_2O-30B_2O_3-30SiO_2^{(10)}$, および $40CaO-30B_2O_3-30SiO_2^{(9)}
融体の熱伝導率を熱線法で得られ$ $た<math>10B_2O_3-90SiO_2^{(3)}$, $40Na_2O-30B_2O_3-30SiO_2^{(4)}$, および $40CaO-25B_2O_3-35SiO_2^{(5)}の値と共に図3に示す. 熱線法で$ $得られた<math>40Na_2O-30B_2O_3-30SiO_2$ 融体の値はこの研究で得ら れた値とほぼ等しい値を示している. また,全ての組成比に おいても,熱線法で得られた $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ の値はこの研 究で得られた熱伝導率の値に近く(±15%以内),同じよう な温度依存性を示している. しかし,熱線法で得られた $B_2O_3-SiO_2$ および $CaO-B_2O_3-SiO_2$ の値は温度領域が違うも のの,大きさ,温度依存性共に本研究で得られた値とかなり 違う挙動を示している.

図3より,40Na₂O-30B₂O₃-30SiO₂融体の熱伝導率は, 50B₂O₃-50SiO₂融体の熱伝導率よりも高く,40CaO-30B₂O₃-30SiO₂融体の熱伝導率よりも低い.固化した測定 後の試料のNMR測定結果⁽⁹⁾を図4に示す.B₂O₃-SiO₂には 三配位のBしか存在しないがCaO-B₂O₃-SiO₂には四配位の



図3 ホウケイ酸塩融体の熱伝導率の温度依存性の比較.





B $_2$ O $_3$ – S i O $_2$



N a $_2$ O - B $_2$ O $_3$ - S i O $_2$



 $C a O - B_2 O_3 - S i O_2$ 図5 ホウケイ酸塩融体の熱伝導率のネットワークモデル.

B も存在している.

これらの NMR の結果および電気的中性則から考案した B_2O_3 -SiO₂, Na₂O-B₂O₃-SiO₂ および CaO-B₂O₃-SiO₂ 融体の 熱伝導率のネットワークモデルを図5に示す.

先にも述べたように B_2O_3 は酸素が3 配位した三配位構造, SiO₂は酸素が4配位した四面体構造を取るため、構造の違 いから B₂O₃-SiO₂ 融体のネットワーク構造は疎になる. 一 方, Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 融体の熱伝導率は, Na⁺ が負に帯電し た BO_4^- と結合するため、 B_2O_3 -SiO₂ よりもネットワーク構 造は密になり,フォノンの平均自由行程が長くなることで B_2O_3 -SiO₂よりも熱伝導率が大きくなる. さらに, CaO-B₂O₃-SiO₂ 融体の熱伝導率は、Ca²⁺ が 2 つの負に帯電した BO₄-と結合するため、ネットワーク構造はより密になり、 フォノンの平均自由行程がさらに長くなることで Na₂O-B₂O₃-SiO₂融体よりも熱伝導率が大きくなると推測される. また、 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 融体と $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 融体の熱伝 導率の違いは Na+ と非架橋酸素との結合ではネットワーク に切断箇所が存在するが、Ca²⁺と非架橋酸素との結合には 切断箇所が存在しないことも一因であると考えられる.

CaO-B₂O₃-SiO₂ 融体の熱伝導率は Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 融体

の熱伝導率よりも高かったが、 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 融体には広 い二液相が存在するため、熱力学的性質を考慮すると、この 中では Na₂O-B₂O₃-SiO₂ が高レベル放射性廃棄物を閉じ込め るには妥当なホウケイ酸塩ガラスと判断できる.

4. おわりに

ホウケイ酸塩融体の熱伝導率はネットワーク構造の煩雑さ や緻密さがフォノンによる熱伝導に大きな影響を及ぼしてい ると考えられる.今後は様々な組成のホウケイ酸塩融体の熱 浸透率を系統的に取得し,熱伝導率を整備すると共に, NMR などの構造データや粘度データと比較することで、熱 伝導に影響を及ぼすネットワーク構造についても言及してい きたいと考えている.

本研究は経済産業省資源エネルギー庁「平成28~29年度 放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事 業」および、科学研究費「基盤研究(B)酸化物系ランダム構 造の領域分割と物性理解(研究代表者 柴田浩幸)」の成果の 一部である.

献

(1) H. Li, L. Wu, D. Xu, X. Wang, Y. Teng and Y. Lu: J. Nucl. Mater., 466(2015), 484-490.

文

- (2) 作花済夫:ガラスとは何か―その性質と利用方法:日本原子 力学会誌, 53(2011), 444-448.
- (3) Y. Kim and K. Morita: J. Am. Ceram. Soc., 98(2015), 1588-1595.
- (4) Y. Kim, Y. Yanaba and K. Morita: J. Non-Cryst. Solids., 415 (2015), 1-8.
- (5) Y. Kim and K. Morita: ISIJ. Int., 54(2014), 2077-2083.
- (6) H. Ohta, H. Shibata, A. Suzuki and Y. Waseda: Rev. Sci. Instrum., 72(2001), 1899-1903.
- (7) H. Ohta, H. Shibata and T. Kasamoto: ISIJ. Int., 46(2006), 434-440.
- (8) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi: Rev. Sci. Instrum., 49(1978), 1305–1314.
- (9) T. Nishi, K. Tanaka, K. Ohnuma, T. Manako, H. Ohta, S. Sukenaga, H. Shibata and T. Kakihara: J. Nucl. Mater., 510 (2018), 193-198.
- (10) T. Nishi, T. Manako, K. Ohnuma, H. Ohta, S. Sukenaga, H. Shibata and T. Oniki: J. Nucl. Sci. Technol., 56 (2019), 710-715.

***** 西 剛史

- 2004年3月 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了
- 2004年4月 日本原子力研究所 博士研究員
- 日本原子力研究開発機構 2006年4月 研究員
- 2013年7月 日本原子力研究開発機構 研究副主幹
- 2015年4月- 現職
- 専門分野:熱物性測定,X線構造解析
- ◎溶融塩の熱伝導率測定や溶融合金の粘度測定に従事. 温故知新の精神で高 温における高精度な熱物性の取得を目指している.



太田弘道

隼



静電浮遊法による超高温下における 熱物性測定

本稿で紹介する静電浮遊法は,帯電した試料と周囲に配置 した電極間に生じるクーロン力を利用して試料を空間に固定 する方法で,無容器プロセッシング法の一つである⁽¹⁾.静電 浮遊法の原理や本法を用いた熱物性測定(密度,表面張力及 び粘性係数)については,12年前の本誌(2006年7月号)に掲 載してあるので,そちらをご覧頂きたい.ここでは,その後 測定技術が確立した放射率及び定圧熱容量の測定法と国際宇 宙ステーションに搭載した静電浮遊炉を用いた熱物性計測実 験について紹介する.

1. はじめに

2. 放射率及び定圧熱容量の計測

定圧熱容量は,鋳造や半導体の結晶成長等の製造プロセス の高度化・最適化を目指した数値シミュレーションに必要不 可欠な物性である.高温融体の定圧熱容量測定は,電磁浮遊 法と落下法を組み合わせた測定⁽²⁾や,電磁浮遊法と周期カロ リメトリーを組み合わせた方法⁽³⁾,パルス通電加熱による方 法⁽⁴⁾が用いられている.

静電浮遊法では、これまで高真空環境で浮遊する試料から の熱の散逸が放射のみであることを利用して、定圧熱容量と 全半球放射率との比が算出されていた⁽⁵⁾.図1に、静電浮遊 炉で浮遊溶融した試料を融点以上の温度で保持した後に加熱 レーザーを遮断して急冷した際の温度-時間曲線を示す.試 料は放射によって熱を失いその温度が低下していく.融点以 下の温度になるが容器がないため核発生が抑制され、過冷却 液体状態となる.b点において核が発生すると、凝固潜熱に より試料温度は上昇し(複熱現象)、凝固が終了するc点から



Ш

石

毅

彦*

図1 浮遊試料急冷時の冷却曲線(時間―温度カーブ).

d 点の間,一定の温度(融点)を保つ. a 点からb 点までの液体状態において,試料の温度変化は放射による熱放出のみで決まるため,以下の式が成り立つ.

 $mC_p dT/dt = -\sigma_{SB} \epsilon_T A (T^4 - T_4^4)$ (1) ここで σ_{SB} はステファンボルツマン定数, A は試料の表面 積, T は試料温度, T_w はチャンバー壁の温度, m は試料の 質量, C_p は定圧熱容量, ϵ_T は試料の全半球放射率である. 試料温度及びその時間微分 (dT/dt) は図1の時間-温度のデ ータから得ることができる.また,試料表面積はほぼ真球状 の試料の画像から求めることができる.式(1)で残る未知 数は C_p と ϵ_T なので, ϵ_T が測定できれば C_p が得られる.し かし, ϵ_T を測定する方法が確立していなかったため,両者 の比を報告するか,文献値の C_p もしくは ϵ_T を用いてもう一

* 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所; 教授(〒305-8505 つくば市千現 2-1-1) Thermophysical Property Measurements of High Temperature Melts Using Electrostatic Levitation Method; Takehiko Ishikawa(Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba) Keywords: *electrostatic levitation, high temperature, density, surface tension, viscosity, heat capacity, ISS* (International Space Station) 2019年 6 月17日受理[doi:10.2320/materia.58.637] 方の値を決めていた⁽⁶⁾.しかし,高温融体では文献値の入手 が困難な場合が多く,独自に測定出来るのが望ましい.

開発した方法は、分光器を用いて浮遊試料の放射輝度を幅 広い波長範囲で測定することにより ϵ_{T} を算出し、上述の急 冷曲線の計算と組み合わせて定圧熱容量を求めるものであ る.図2に装置の構成図を示す⁽⁷⁾.静電浮遊炉の観察窓に複 数の分光器を取り付けて試料からの発光強度を赤色から近赤 外の波長領域($0.6 \sim 6 \mu m$)で測定し、これを同温の黒体放射 輝度と比較することにより、分光放射率を測定する.試料の 放射輝度が低い1 μm 以上の光はフーリエ赤外分光器に複数 の検出器を取り付けて測定を行っている.図3は、金属ジル コニウム融体の融点(1855°C)における放射輝度測定結果と 黒体の発光強度をプロットしたものである.黒体の放射輝度 I_{B} は、融点の値とプランクの式

$$I_{\rm B} = \frac{2C_1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp((C_2/\lambda T) - 1)}$$
(2)

 $(C_1, C_2$ はそれぞれ定数で5.96×10⁻¹⁷Wm²Sr⁻¹及び1.44× 10⁻²mKで、 λ は光の波長)から算出できる。各波長におけ る両者の強度比から分光放射率が得られる。また、それぞれ の発光強度曲線と横軸が作る面積の比が全半球放射率に対応



図2 浮遊試料の放射率測定構成図.



図3 ジルコニウム融体の融点における放射輝度と同温 度の黒体との比較.

する.**表1**に,これまでに測定した遷移金属元素6種の全 半球放射率と定圧モル熱容量を示す⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾.

現在の本測定法の難点は融点の値しか測定できないことで

表1 遷移金属元素の全半球放射率および定圧モル熱 容量の測定結果.

元素	全半球放射率 <i>&</i> T	定圧モル熱容量, $C_p(J/\text{mol}K)$	文 献
Ti	0.33	44.9 ± 2.0	本研究(8)
		33.472	Kelley 他*
		45.5 ± 1.7	Treverton*
		47.009	Berezin*
		35.3 ± 1.765	Boboridis*
		49.925	Wilthan*
		42.67	Kang*
		47.237	JANAF*
Ni	0.21	39.9 ± 2.0	本研究(9)
		38.49	Kubashewski*
		40.819	Pottlacher*
		38.911	JANAF*
Zr	0.32	40.9 ± 1.6	本研究(7)
		40.7 ± 0.7	Bonnell*
		40.8 ± 0.9	Rulison*
		39.72	Paradis*
		41.84	JANAF*
		38.5	Korobenko*
		32.8-44.7	Kats*
		42.4	Fink*
		45.274	Brunner*
Nb	0.29	41.9	本研究(10)
		43.294	Pottlacher*
		41.78	Kubashewski*
		40.60	Bonnel*
		33.472	JANAF*
Rh	0.23	41.8 ± 2.1	本研究(9)
		46.102	Hüpf*
		41.8	Jaeger*
Pt	0.25	38.8 ± 3.5	本研究(11)
		36.42	Margrave*
		36.29	Chaudhuri*
		39.0 ± 2.2	Arblaster*
		49	Gathers*
		41.34	Hixon*
	-	36.48	Wilthan*

* 詳細な文献情報はそれぞれ(8)-(11)を参照のこと.

ある.浮遊法では非接触で温度を測定するために,放射温度 計を用いている.しかし,放射温度計が実際に測定している のは試料からの発光強度で,測定波長における試料の放射率 を仮定して温度に変換している.従って,温度を正確に決め るために放射率が予め決まっている必要がある.図2の復 熱後の一定温度(c点~d点)から,放射温度計を用いて「融 点」を知ることはできるが,それ以外の温度においては厳密 には試料が何℃なのか分からないのである.これを克服すべ く,偏光を利用した放射率の直接測定⁽¹²⁾を機能に加えるこ とを検討中である.これによって融点以外の温度の放射率や 定圧熱容量が測定可能となることを期待している.

3. 国際宇宙ステーション搭載静電浮遊炉(ELF)を用 いた高温融体熱物性計測

地上研究によって静電浮遊法の技術が確立される一方,そ の限界も明らかとなってきた.地上実験では,重力に拮抗す るクーロン力を発生させるために鉛直方向の電極間には十数 kV/cmの高電場を印加している.この高電圧のため,電極 間の放電が問題となる.パッシェンの法則によれば電極間放 電を起こさない電場の最大値は電極間距離,雰囲気の圧力及 びそのガス種によって決まる.電極間隔1cmでは10² Pa 程 度の低真空状態が一番低い値となる.数+kVの電圧を印加 するためには高真空もしくは2~5 atmの加圧環境が必要で ある.アルゴンやヘリウム等の不活性ガスでは,加圧環境で も数kVしか印加できないため,これらのガスでは地上では 実験できない.従って地上では,酸化を嫌う金属・合金系は 高真空環境で,それ以外は高真空もしくは空気や窒素の加圧 環境で実験を行うこととなる.

高真空で問題となるのは、溶融試料の蒸発である.地上の 静電浮遊法では数十 mg 程度の試料しか浮遊できないため、 合金系の実験において蒸発による組成のずれは電磁浮遊(1g 程度浮遊可能)に比較して大きな問題となる.

空気や窒素の加圧環境は、蒸発の問題が緩和されるため、 酸化の問題がない酸化物等の実験に適している⁽¹³⁾.しか し、そもそも酸化物は試料が帯電しにくく、地上で浮遊溶融 可能な試料は非常に限られている.

一方,国際宇宙ステーション内の微小重力環境では,重力 が地上の一万分の一から百万分の一になるため,地上に比べ て非常に小さな力で浮遊が可能となる.よって,印加する電 場が非常に小さくできるので,不活性ガスを用いても放電の 危険がなくなる.また,帯電量の少ない試料も浮遊が可能と なる.つまり,地上では実施が困難な

• 不活性ガス雰囲気下での合金系の実験

•帯電しにくい酸化物等の浮遊溶融実験

ができる.こうした微小重力環境のメリットに基づき, ISS (International Space Station,国際宇宙ステーション)に搭載 する ELF(Electrostatic Levitation Furnace,静電浮遊炉)が 開発された.

図4にELFの外観を示す. ELFは, 高さ180 cm 幅100

cm 程度のラック内に収納される. ELF 自体の大きさは高さ 60 cm 幅90 cm 奥行80 cm で,浮遊チャンバー,制御装置, 加熱レーザー等全てをこの空間に搭載している. 図5 に,電 極の構成を示す. 宇宙ステーションでは地上のように強い重 力方向が存在しないので,電極対は3方向にほぼ均等に配 置している.また,観察用の窓を立体的に配置してチャンバ ーのサイズを極力小さくしている.加熱レーザーは,高効率 かつ小型の半導体レーザ(波長980 nm)を4台搭載し,4方 向から均等に加熱する.地上の装置同様に,密度,表面張力 及び粘性係数を測定する機能を備えている.試料は実験後に 地上に回収されるので,無容器プロセッシングを用いた新材 料創製の実験も可能である.

ELF は2016年から ISS での運用が開始され,機能検証が 進められている. 微小重力空間では物体は「浮いている」の で浮遊は容易であろうと考えていたが,予想以上に難しく, 微小重力に起因する課題が幾つも明らかとなった. しかしー つ一つ課題を解決して,現在では2000℃以上の融点を持つ 酸化物の浮遊溶融に成功している. 図6に電極間で浮遊する



図4 国際宇宙ステーション搭載静電浮遊炉(ELF)の外観.



図5 ELF の電極構成.

溶融試料の様子を示す⁽¹⁴⁾. 図7は酸化エルビウムの時間— 温度曲線である.最高温度は3000℃を超えており,超高温 状態でも安定に試料を浮遊出来ることを確認している.図8 に酸化アルミニウムの密度測定結果を示す.幅広い温度範囲 で密度が測定できている.金属についてはジルコニウム試料



図6 ELF内で浮遊溶融する試料の様子.



図7 酸化エルビウム試料急冷時の冷却曲線.



をアルゴンガス雰囲気で浮遊溶融することに成功しており, 地上ではできない不活性ガス環境下での浮遊が微小重力環境 では可能になることを実証している.

4. おわりに

静電浮遊法による高温融体熱物性計測について,前報 (2006年)からの進捗をまとめた.地上の装置は技術開発の フェーズを終了して,実用材のデータを測定するフェーズに さしかかっている.宇宙に関しては,今後しばらくは装置の 改良及び機能の検証を行うが,並行してユーザーから託され た試料の熱物性計測も進める予定である.合金系では,過冷 却状態を利用した準安定相の研究対象として,金属ガラス試 料や準結晶試料の熱物性計測が期待されている.宇宙の装置 と地上の装置,それぞれの特徴を活かして高温融体の熱物性 データの取得を進めていく予定である.

文 献

- (1) W.-K.Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut: Rev. Sci. Instrum., 64(1993), 2961– 2970.
- (2) J. A. Treverton and J. L. Margave: J. Chem. Thermodynamics, 3(1971), 473–481.
- (3) H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada and S. Awaji: Meas. Sci. Technol., 21 (2010), 025901.
- (4) G. Pottlacher and H. Jäger: Int. J. Thermophysics, **11**(1990), 719–729.
- (5) A. J. Rulison and W.-K. Rhim: Rev. Sci. Instrum., 65(1994), 695–700.
- (6) P.-F. Paradis and W.-K. Rhim: J. Chem. Thermodynamics, 32 (2000), 123–133.
- (7) T. Ishikawa, Y. Ito, J. T. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe and T. Masaki: Meas. Sci. Technol., 23 (2012), 125602.
- (8) T. Ishikawa, C. Koyama, Y. Nakata, Y. Watanabe and P.-F. Paradis: J. Chem. Thermodynamics, 131 (2019), 557–562.
- (9) T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis and Y. Watanabe: J. Chem. Thermodynamics, **103**(2016), 107–114.
- (10) K. Sakata, Y. Watanabe, J. T. Okada, M. V. Kumar, P.-F. Paradis and T. Ishikawa: J. Chem. Thermodynamics, 91 (2015), 116–120.
- (11) T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis and Y. Watanabe: J. Chem. Thermodynamics, **112**(2017), 7–12.
- (12) G. Pottlacher, K. Boboridis, C. Cagran, T. Hupf, A. Seifter and B. Wilthan: AIP Conf. Proc., 1552(2013), 704–709.
- (13) P.-F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda: Rev. Sci. Instrum., 72 (2001), 2811–2815.
- (14) H. Tamaru, C. Koyama, H. Saruwatari, Y. Nakamura, T. Ishikawa and T. Takada: Micrograv. Sci. Technol., **30**(2018), 643–651.



石川毅彦

- 2002年 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士 課程修了(工学博士)
- 2003年10月 組織統合により宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部准教授
- 2010年4月-現職
 - 専門分野:機械工学(計測制御)
- ◎宇宙での実験を目指して20年,静電浮遊の無容器 プロセッシングの技術研究を進めてきました.ようやく念願が叶い,国際宇宙ステーションでの実験が始まりました.

特



溶融金属の粘度と熱力学諸量との関係

高平信幸*

1. はじめに

融体の粘度は精錬や連続鋳造などの製鋼分野において重要 な物性の一つであり、実験および理論の両方から長年、研究 されている.融体の粘度の推算は古くからなされており、溶 融金属の粘度に関する分子論的研究の最初の試みは Andradeによってなされた⁽¹⁾.その後、Eyringら^{(2),(3)}、 Hirai⁽⁴⁾、早稲田ら⁽⁵⁾により純金属の粘度の温度依存性の式 が提案されている.また、Ganesanら⁽⁶⁾はAl-Cu合金につ いて濃度と温度について、また、Zivkovic⁽⁷⁾はAu-Ag-Cu 系について BBK の式⁽⁸⁾を基に濃度について、それぞれパラ メータフィッティングした実験式を述べている.

溶融合金の過剰粘度については、より理論性を加えた式が いくつか報告されている.飯田ら⁽⁹⁾はこの過剰粘度を混合熱 や活量係数から推算することを考えた.Seetharaman ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾はEyringら⁽²⁾⁽³⁾の絶対速度論を基にギブス自由エ ネルギーにから導出した過剰粘度項を加えた半理論式を構築 した.Kucharskiら⁽¹²⁾は粘度の過剰項を粒径(モル体積)お よびせん断力による係数から求めた半理論式を考案した.

酸化物融体の粘度については,広い成分系について比較的 良好に粘度を再現する Urbain⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾や飯田⁽¹⁶⁾らの式があ る.前者は Arrhenius 型の式の粘度係数に温度項を持たせた Weymann の経験式と同様の形式を有し成分により組成に係 数を与え,後者はネットワークパラメータと塩基度指標を用 いた経験式である.また,光学塩基度に着目した式は Mills ら⁽¹⁷⁾も考案した.Seetharamanら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は合金の場合同 様,絶対速度論を基にギブスエネルギーから導出した過剰粘 度項を加えた半理論式を構築した.

また,近年,酸化物融体の粘度については,融体の結合状態,特にSiO₂のネットワーク構造に着目した式が Nakamotoら⁽²⁰⁾,Kondratievら⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾,Shuら⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾から それぞれ提案されており、融体中の結合および熱力学量から 粘度を推算できる可能性を示している.

ところで、金属の場合、原子の結合が切断されることで粘 性流れが生じる.著者は、その結合の状態は熱力学諸量の1 つであるエンタルピーと関係があると考え、金属などの粘度 の温度依存性をエンタルピーや比熱などの熱力学量で表現す ることを検討している.

純金属⁽²⁷⁾

(1) 粘度式

純金属融体の場合,原子の結合は常に切断と形成を繰り返 していると考えられている.融体中の原子が結合している確 率は温度 Tの関数であると考えられ,定数Aを用いて exp (A/T)で表される.加えて,融体の粘度は一般的に,温度 の上昇と共に低下するので,粘度 η と結合の確率との関係 は以下の式で与えられる⁽¹⁾.

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A}{T}\right) \tag{1}$$

本研究では融体の粘度に与える温度の影響を検討する上 で、原子結合の強さに着目する.融体に外から力が加わる と、その結合が切断され粘性流れが生じると考える.つま り、粘度は原子間の結合の強さに依存する.ここでは、結合 の状態を表すものとして純物質のエンタルピーを用いる.原 子間の結合の形成の確率は式(1)で表されるものの、温度 の関数として結合状態を表す項が見当たらない.そこで、本 モデルではエンタルピー *H*(J/mol)を式(1)に加えて以下の ように書き直す.

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right) \tag{2}$$

ここで,*k*は定数,*R*は気体定数(J/mol/K)である.式(2) 中の粘度 η を定数 *C*(mPa・s)で割ることで式(3)のように

* 日本製鉄技術開発本部;主幹研究員(〒292-1141 君津市君津1番地) Relationship between Viscosities of Molten Metals and Thermodynamic Quantity; Nobuyuki Takahira(R & D Laboratories, NIPPON STEEL CORPORATION, Kimitsu) Keywords: viscosity, metal, alloy, thermodynamics, enthalpy, estimation

2019年6月19日受理[doi:10.2320/materia.58.641]

無次元化する.また,定数 k および C の詳細は後述する.

$$\frac{\eta}{C} = \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right)$$
$$RT \ln\left(\frac{\eta}{C}\right) = RA' - kH \tag{3}$$

温度が $T_0(基準状態)$ か温度 T_1 へ変化したと、式(3) から 以下の関係が得られる.

$$RT_{1} \ln\left(\frac{\eta_{1}}{C}\right) - RT_{0} \ln\left(\frac{\eta_{0}}{C}\right) = -(kH_{1} - kH_{0})$$

$$\eta_{1} = \eta_{0}^{T_{0}/T_{1}} C^{1 - T_{0}/T_{1}} \exp\left(-\frac{k(H_{1} - H_{0})}{RT_{1}}\right)$$
(4)

ここで、 η および *H*はそれぞれ、温度 *T*₁における粘度 (mPa·s)およびエンタルピー(J/mol)である.ここで基準の 温度を融点 *T*_mとし、新たな温度を融点以上の任意の温度 *T* とすると、式(4)は以下のように書き直される.

$$\eta = \eta_{\mathrm{m}}^{T_{\mathrm{m}}/T} C^{1-T_{\mathrm{m}}/T} \exp\left(-\frac{k(H-H_{\mathrm{m}})}{RT}\right) \tag{5}$$

(2) 定数 k

kの値の意味を次のように考える. 図1に示すように融体 中の原子もほぼ最密充填で配列していると仮定する. この場 合, ●の原子を中心に表す同じ高さに6個(〇),一段手前 に3個(破線の〇),一段奥に3個(●)の計12個の原子があ る. 流動によって,中心の層から見て一段手前の層が右に移 動する場合は一段手前の層の3個の原子の内の1個が中心 の●の原子との結合が切れ,反対に,左に移動する場合は一 段手前の層の3個の原子の内の2個が中心の●の原子との 結合が切れる. つまり,周囲12個の原子の内,一段手前の 層において平均1.5個の,一段奥の層と合わせると3個の結 合状態が変化するため,1mol当りのエンタルピーの3/12 =1/4 が影響を受けるのでkの値は 1/4 となると考える.

(3) 定数 C

C は粘度 η と式(2)中の指数項と結びつける定数であ り、実験データから求める.この定数 C を決定するために、 Sato らにより報告されている19種類の金属および半金属 (Fe, Co, Ni, Si, Cu, Au, Ag, Ge, Al, Mg, Sb, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, In, Ga)の粘度の測定値⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾に着目した.これらの 物質の粘度と温度との関係は以下に示す Arrhenius 型の式で



図1 最密充填の模式図.

表すことができる.

$$\eta = B \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{6}$$

ここで、 $B(mPa \cdot s)$ およびE(J/mol)は定数である.

また、多くの金属の融体の比熱 $C_P(J/mol/K)$ は温度に依存せず一定であり、エンタルピーは以下のように表されることが知られている.

$$H = H_{\rm ref} + C_P T \tag{7}$$

ここで H_{ref} は標準のエンタルピー(J/mol)である.また, $A'/k-H_{\text{ref}}$ をQで書き直すと,式(3)は以下となる.

$$\eta = C \exp\left(-\frac{kC_P}{R}\right) \exp\left(-\frac{kQ}{RT}\right) \tag{8}$$

式(6)と式(7)を見比べると,式(6)中の*B*は式(8)中の *C* exp(-*kC_P/R*)に相当する.

Fe, Co, Ni の比熱については最近の Fukuyama らから報 告された値⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾を,その他の物質の比熱については SGTE データベースを用いた.溶融 Au, Pb, Tl, Bi, Sn, In, Ga の比熱はわずかながら温度依存性を持つものの,その影 響はわずかであるのでここでは無視した.

図 2 に式(6)中の $B \ge d(7)$ 中の $\exp(-kC_P/R) \ge 0$ 関係を示す. Si, Au, Ge, Sb, Mg を除外するものの, 図 2 中に 黒丸で示した14種類の金属についてはひとつの直線関係で あらわすことができ,その傾きから定数 C は0.984 (mPa·s) と求められた.

(4) 純金属の粘度の推算

本モデルはある温度における粘度が既知の場合に,任意の 温度における粘度を推算するものである.ここでは,このあ る基準の温度 T_0 を融点とし,14種類の金属(Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, In, Ga)の融点における粘度を 文献⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾から読み取った.具体的には,読み取った温度 と粘度との関係が Arrhenius 型の式で表されるものとし,そ の式から融点における粘度を得た.図3にこれらの金属の融 点以上の温度における式(5)を用いた粘度の推算値を実験 値⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾と共に示す.この図より,本モデルは溶融金属の



図2 式(6)のBの値と式(8)の $\exp(-kC_P/R)$ との 関係.



粘度の実験値を良好に再現することが確認できた.

二元系合金の粘度の推算

融体の粘度の温度依存性とエンタルピーとのこれらの関係 は多くの二元系合金についても成り立つ.ここでは,二元系 の合金の例として Fe-Ni 系と Zn-Al 系について示す.これ らの二元系合金の粘度は文献(29)(35)の値を用いた.SGTE データベースによるとこれらの二元系合金の混合のエンタル ピーの温度依存性の項はない.つまり,これらの二元系合金 の基準とした温度から任意の温度へのエンタルピーの変化 は,各純金属のエンタルピー変化の組成加成性で表される.

ところで、これらの二元系合金であっても図1と同様に 融体中の原子はほぼ最密充填で配列していると仮定すると、 定数Cおよびkの値は変わることはないので上述の値を用 いることができると考えられる.上述の純金属の場合、融点 を基準の温度としたが、Fe-Ni二元系では1650Kとし、 Zn-Al系では650Kした.これらの基準の温度における粘 度も純金属の場合と同様に、読み取った温度と粘度との関係 がArrhenius型の式で表されるものとし、その式から求めた.

図4および図5にFe-NiおよびZn-Al二元系の融体の粘度の推算値を実験値⁽²⁹⁾⁽³⁵⁾と共に示す.これらの図より,本 モデルはこれらの二元系合金についても実験値を良好に再現 することが確認できた.

4. おわりに

溶融純金属について,融点などのある温度 $T_0(\mathbf{K})$ における粘度 $\eta_0(\mathbf{mPa}\cdot\mathbf{s})$ が既知の場合に,任意の温度 $T(\mathbf{K})$ における粘度 $\eta(\mathbf{mPa}\cdot\mathbf{s})$ を推算する式を融体のエンタルピーの変化を用いて以下のように構築した.

$$\eta = 0.984^{1 - T_0/T} \eta_0^{T_0/T} \exp\left(-\frac{H - H_0}{4RT}\right) \tag{9}$$



図4 Fe-Ni二元系合金の粘度と温度との関係.
 (プロット:実験値⁽²⁹⁾,実線:本推算値)



(プロット:実験値⁽³⁵⁾,実線:本推算値)

本推算式は様々な純金属および二元系合金について粘度の 実験値を良好に再現できた.今後は組成依存性や金属以外の 融体への拡張を試みる.

文 献

- (1) 飯田孝道:溶接学会誌, 63(1994), 70-75.
- (2) H. Eyring: J. Chem. Phys., 4(1936), 283–291.
- (3) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Erying: The Theory of Rate Process, Mc–Graw–Hill Book Co., (1941), 477–551.
- (4) M. Hirai: ISIJ Int., **33**(1993), 251–258.
- (5) 早稲田嘉夫,大谷正康:鉄と鋼,**61**(1975),46-53.
- (6) S. Ganesan, R. Speiser and R. D. Poirier: Metall. Trans. B, 18 (1987), 421–424.
- (7) D. Zivkovic: Metall. Mater. Trans. B, 39(2008), 395–398.
- (8) I. Budai, M. Z. Benko and G. Kapty: Mater. Sci. Forum, 537– 538(2007), 489–496.
- (9)飯田孝道,上田 満,森田善一郎:鉄と鋼,62(1976),1169-1178.
- (10) S. Seetharaman and Du Sichen: Metall. Mater. Trans. B, 25 (1994), 589–595.
- (11) Du Sichen, J. Bygden and S. Seetharaman: Metall. Mater. Trans. B, 25(1994), 519–525.
- (12) M. Kucharski: Z. Metallkd, 77 (1986), 393-396.
- (13) G. Urbain: Trans. J. Br. Ceram. Soc., 80(1981), 139-141.

- (14) G. Urbain: Steel Res., 58(1987), 111–116.
- (15) G. Urbain and M. Boiret: Ironmaking Steelmaking, 17(1990), 255–260.
- (16) 飯田孝道,酒井英典,喜多善史:高温学会誌,25(1999),93-102.
- (17) K. C. Mills: ISIJ Int, **33**(1993), 148–155.
- (18) F.-Z. Ji, Du Sichen and S. Seetharaman: Metall. Mater. Trans. B, 28(1997), 827–834.
- (19) S. Seetharaman, Du Sichen and F.-Z. Ji: Metall. Mater. Trans. B, **31**(2000), 105–109.
- (20) M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka: ISIJ Int., **45**(2005), 651–656.
- (21) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: ISIJ Int., 46(2006), 359–367.
- (22) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: ISIJ Int., 46(2006), 368–374.
- (23) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: ISIJ Int., 46(2006), 375–384.
- $(24)\,$ Q. Shu and J. Zhang: ISIJ Int., $\mathbf{46}(2006)$, 1548–1553.
- (25) Q. Shu: Steel Res., **80**(2009), 107–113.
- (26) Q. F. Shu, X. J. Hu, B. J. Yan, Y. Zhang and K.-C. Chou: Ironmaking Steelmaking, 37 (2010), 387–391.
- (27) N. Takahira: ISIJ int., **55**(2015), 2247–2251.
- (28) 佐藤 讓, 杉澤孝志, 青木大輔, 山村 力: CAMP-ISIJ, 17

(2004), 776.

- (29) Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: Meas. Sci. Technol., 16(2005), 363–371.
- (30) 米田大志,星野陽介,竹田 修,佐藤 讓:CAMP-ISIJ, 21 (2008),931.
- (31) 佐藤 譲:ふぇらむ, 15(2010), 15-23.
- (32) 杉江一寿,小畠秀和,福山博之,馬場雄也,杉岡健一,塚田 隆夫:鉄と鋼,96(2010),673-682.
- (33) M. Watanabe, J. Takano, M. Adachi, M. Uchikoshi, H. Fukuyama: J. Chem. Thermodynamics, 121 (2018), 145–152.
- (34)高野隼一,東 英夫,打越雅仁,一色 実,福山博之: CAMP-ISIJ, 25(2012),912.
- (35)青野雅広,安保雄介,柳瀬恵一,星野陽介,佐藤 譲:日本 熱物性シンポジウム講演論文集,27(2006),200-202.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2008年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了
 2008年 住友金属工業(現,日本製鉄)総合技術研究所
 2013年7月-現職
 専門分野:連続鋳造,高温物性
 ◎二次精錬や連続鋳造に関する研究開発に従事.

髙平信幸



溶融酸化物の熱伝導度

森田一樹1,青木穂高2

1. はじめに

溶融酸化物は,金属製精錬プロセスの多くの場面で利用さ れており,一般にはスラグ,フラックスと言われている.前 者は過去には鉱滓とも言われ,鉱石から金属元素を抽出した 後の脈石成分と添加剤からなるもの,または添加した融剤に 溶融金属から酸化排出された不純物などが溶け込んだものを さし,金属製精錬における副産物である.後者は溶融金属の 精製や潤滑のために添加する融剤であり,精製プロセスでは 諸反応を伴いスラグとして排出される.

例えば、製銑工程の副生物である高炉スラグは、高炉で鉄 鉱石を還元する際に、鉱石中の脈石成分や、コークス中の灰 分が添加剤の石灰石とともに溶融した酸化物であり、高炉か ら排出された時点での温度は約1773Kの溶融状態にある. これらのスラグの顕熱の効率的な回収・有効利用技術が注目 されており、溶融スラグの顕熱回収技術の開発にあたり、そ の熱伝導度をはじめとする諸物性値が必要と考えられている.

一方,鋳型に溶鋼を注ぎ凝固させ,底部から連続的に引き 出して鋳片を得る連続鋳造では,鋳型 – 溶鋼間の潤滑の向 上,さらには溶鋼から均一に抜熱することを目的として,図 1⁽¹⁾に示すように鋳型 – 溶鋼間にモールドフラックスと呼ば れる溶融酸(フッ)化物を供給し,高品質の鋼を製造してい る.そのフラックスの熱物性が凝固プロセス制御に及ぼす影 響は大きく,熱伝導度は重要なパラメータの一つである.

本稿では,金属製精錬プロセスに関わる溶融酸化物の熱伝 導度について,測定原理も含め簡単に紹介する.



2. 熱伝導度の測定方法

これまで、溶融酸化物の熱伝導度測定には様々な方法が試 みられてきたが、高温の溶融酸化物中の熱移動には伝導以外 に対流や輻射によるものがあり、その影響が系統的な熱伝導 度測定や精度あるデータベースの確立に困難をもたらしてき た. 溶融酸化物の熱伝導度測定法は大きく定常法と非定常法 の2種類に分けることができる. 定常法では、熱源から熱 を供給されている試料が定常状態にある際、試料内の温度分 布より熱伝導度を求める方法であるが、測定時間が数時間と 長く、対流や輻射の影響を受けやすいことなどが問題であ る.一方,試料(または測温部)の温度を時間とともに測定す る非定常法としてレーザーフラッシュ法や細線加熱法があ り、非常に短時間で測定が可能なため、対流の影響の抑制が 容易である. レーザーフラッシュ法では白金板から逃げられ る輻射熱が無視できず,輻射誤差の補正·工夫⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が試み られているが、著者らも採用する細線加熱法は発熱部の表面 積も白金板より大幅に縮小でき、対流や輻射の影響を最小限 に抑えた測定が可能と考えられている. 細線加熱法は図2で

東京大学大学院工学系研究科;マテリアル工学専攻;1)教授 2)大学院生(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Keywords: thermal conductivity, molten oxide, slags and fluxes, hot-wire method, structure, basicity 2019年8月28日受理[doi:10.2320/materia.58.645]

Thermal Conductivity of Molten Oxides; Kazuki Morita and Hodaka Aoki(Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)



示すように融体中に保持した金属細線に一定の電流を流し, 細線の時間あたりの温度変化から熱伝導度を算出する実験手 法である.細線加熱法の測定原理を定量的に記述するには式 (1)に示すフーリエの熱伝導偏微分方程式を以下の4つの 条件で解けばよい.(a)スラグの初期温度は均一である. (b)細線の熱容量は無視できる.(c)液体スラグ中で対流は ない.(d)細線単位長さ,単位時間あたりの発熱量Qは時間 によらず一定である.以上より式(2)が導かれる.

$$\rho C_{p} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \nu \Delta T \right) = \lambda \Delta^{2} T + Q \qquad (1)$$

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} / \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\ln t} \tag{2}$$

ただし、 ρ は密度、 C_p は定圧熱容量、Tは絶対温度、tは経 過時間、 ν は動粘度、 λ は熱伝導度を表す.

また温度 Tにおける抵抗値 R_T について定数 A, B を用いて

$$R_T = R_0 (1 + AT + BT^2) \tag{3}$$

の関係が成立することから,発熱量Qおよび時間あたりの 電圧の変化 dV/dTに対して以下の二つの式が成り立つ.た だし,m は細線の長さである.

$$Q = \frac{VI}{m} = I^2 \frac{R_T}{m} \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = I \frac{\mathrm{d}R_T}{\mathrm{d}t} = IR_0(\mathrm{A} + 2\mathrm{B}T) \tag{5}$$

式(4)および式(5)を式(2)に代入すると式(6)が得られる.

$$\lambda = \frac{BR_T R_0 (A + 2BT)}{4m\pi} / \frac{dV}{d\ln t}$$
 (6)

この式から細線に一定電流Iを流した際の $dV/d\ln t$ を実験値として得ることにより、熱伝導度 λ を求めることができる.

細線加熱法による電圧の時間変化の例を図3に示す.一定 電流を流してから時間が経過すると dV/d ln t の値が分散す ることが分かる.これは,電流を流すことで溶融スラグ中に 対流が発生してしまい,式(6)が成立しなくなるためと考



図3 細線加熱法における経過時間(ms)と測定電圧の 関係.

えられる.しかし,一定電流を流した直後は dV/d ln t はお およそ一定の値を示しており,この区間での平均値を取るこ とで対流の影響を受けない熱伝導度がえられると判断される.

3. 溶融酸化物の熱伝導度

前述のような金属製精錬プロセスに関わる溶融酸化物には, SiO₂成分を含む場合が多く,溶融状態でもSiO₄⁴⁻ 正四面体 の単位構造を保ち,塩基度の低い組成ではSi-Oネットワー ク構造が形成されている.Si-Oを始めとする酸性酸化物の 三次元的なネットワーク構造は溶融スラグの高温物性に大き く影響を及ぼしており,熱伝導度とスラグの塩基度には明ら かに相関がある.すなわち,塩基度が高い場合,溶融状態で 解離した酸化物イオンO²⁻によりSi-Oのネットワーク構造 が切断され,フォノン伝導による熱の伝導が阻害されると考 えられる.Mills⁽⁴⁾が示す溶融酸化物の熱伝導度⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾と, NBO/T,SiO₄⁴⁻四面体の非架橋酸素の数の関係(図4)か ら,非架橋酸素数の増加に伴い,熱伝導が低下することがわ かる.

これまで細線加熱法による溶融ケイ酸塩の熱伝導度測定が 行われており,特に製鋼・製鉄によく使われている溶融ケイ 酸塩が多く測定されている.その中でも,アルカリ金属酸化 物とケイ酸塩の2元系スラグは液相線温度が低く,測定が 容易であるため,報告例が比較的多い.図5に示すように, 塩基度の低い組成の方が高い熱伝導度を示してい る⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾.また,固相から,固液共存状態,完全融体の広 範な温度域で熱伝導度が測定され,溶融酸化物の熱伝導度は 絶対温度の逆数との比例関係が報告されている⁽¹⁰⁾.一方,



図4 融点におけるケイ酸塩系溶融酸化物の熱伝導度 とNBO/Tとの関係(白: Na₂O-SiO₂系,黒: CaO-Al₂O₃-SiO₂系).



図5 Na₂O-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性.

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグについては,著者らは溶融状態で の熱伝導度測定を行い⁽¹¹⁾,図6~8に示すように広い液相 領域での測定結果から塩基度の低い組成では高い熱伝導度を 示すことを明らかにしている.液相線温度以上の温度で熱伝 導度は既知の温度との逆比例関係から離れており,その不一 致は,温度によるシリケート融体の構造変化(高温で共有結 合性が低下)するためと推察している.また,図8に示すよ うに Al₂O₃ 濃度が 15~20 mol%付近にて熱伝導度は極大を 示しているが,これは Al₂O₃ 濃度によって両性酸化物である Al のネットワーク形成で担う役割が変化しているためだと 考えられる.すなわち,低 Al₂O₃ 濃度域では Al は[AlO₄]⁵⁻ としてネットワークを形成し熱伝導度を上昇させる働きを担



図6 CaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性.



図7 1873 K における CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系融体の熱伝 導度.



図8 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融体の熱伝導度と Al_2O_3 濃度の関係.

うのに対して,高 Al_2O_3 濃度域ではネットワークの形成を阻 害する Al^{3+} として存在し熱伝導度を低下させていると推察 される.また, $CaO-BO_{1.5}$ - $AlO_{1.5}$ 系スラグについても広い 液相領域で熱伝導度測定を行い,図9に示すようにCaO-



図 9 1673 K における CaO-BO_{1.5}-AlO_{1.5}系融体の熱伝 導度.

Al₂O₃-SiO₂系スラグと同様に塩基度の低い組成では高い熱 伝導度を示すことを明らかにした⁽¹²⁾. ラマン分光や MAS-NMR の構造解析の結果から,高塩基度域では熱伝導度が低 い値を示すのは,三次元の網目構造が形成されにくいためで あり,低塩基度域では主に AlB₃O₇構造という三次元的な単 位構造が熱伝導度の上昇に特に寄与している可能性があると 考えている.

4. おわりに

以上のように金蔵製精錬プロセスに関連の深い溶融酸化物 であるが、熱伝導度測定については、測定精度、データの考 察などまだまだ課題も残されている.引き続き、溶融酸化物 の熱伝導度データを調査し、溶融酸化物の諸物性と融体構造 の関係について体系的理解を深めていきたいと考えている.

当研究室では従来熱力学測定の研究を中心に取り組んでき たが、2002年に熱伝導度測定の研究に初めて取り組むこと となった.そこで、当該分野について先鋭的研究を進められ ていた東京工業大学須佐匡裕教授⁽¹³⁾のご指導を仰ぎ、細線 加熱法による測定技術を全面的に採り入れさせていただき、 種々の溶融酸化物の熱伝導度測定を行い、融体の構造との関 係の解明に取り組んできた⁽¹⁴⁾.一方、現在では、茨城大学 太田弘道教授や東北大学柴田浩幸教授のグループ⁽¹⁵⁾では、 直接には熱拡散係数を得る手法であるレーザーフラッシュ法 による測定が進められている.しかしながら、測定手法によ り得られる結果も大きく異なっており、まだまだ双方の手法 について議論の余地があり、測定手法の異なる生データを比 較して議論できる状況にはない.

日本金属学会・日本鉄鋼協会の講演大会の機会等を通し

て,より多くの研究者の参画による活発な議論を重ね,一層 発展させるべき重要な分野と考える次第である.

文 献

- (1) R. Taylor and K. C. Mills: Ironmaking Steelmaking, **15**(1988), 187.
- (2) R. Eriksson and S. Seetharaman: Metall. Mater. Trans. B, **35** (2004), 461.
- (3) N. S. Srinivasan, X. G. Xiao and S. Seetharaman: J. Appl. Phys., **75**(1994), 2325.
- (4) K. C. Mills: Proc. 3rd Inter. Conf. Molten Slags and Fluxes, Glasgow, The Institute of Metals, (1989), 59.
- (5) M. Kishimoto, M. Maeda, K. Mori and Y. Kawai: Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, (1984), 891.
- (6) K. Nagata and K. S. Goto: Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, (1984), 875.
- (7) 桜谷敏和,江見俊彦,太田弘道,早稲田嘉夫:日本金属学会 誌,46(1982),1131-1138.
- (8) 获野和巳,西脇 醇,山本恭嗣:Tetsu-to-Hagané,**65**(1979), S683.
- (9) H. Ohta, Y. Waseda and Y. Shiraishi: Proceedings of 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, NV, (1984), 866.
- (10) 永田和宏,林 幸: CAMP ISIJ, 16(2003), 873.
- (11) Y. Kang and K. Morita: ISIJ Int., 46(2006), 420.
- (12) S. Shirayama, H. Akoki, Y. Yanaba, Y. Kim and K. Morita: ISIJ Int., **60**(2020), in print.
- (13) 例えば, M. Susa, S. Kubota, M. Hayashi and K. C Mills: Iron. Steelmaking, 28(2001), 390.
- (14) 例えば, Y. Kim, Y. Yanaba and K. Morita: J. Non-Cryst. Solids, 415 (2015), 1-8.
- (15) 例えば, T. Nishi, T. Manako, K. Ohnuma, H. Ohta, S. Sukenaga, H. Shibata and T. Oniki: J. Nucl. Sci. Technol., 56 (2019), 710–715.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 森田─樹

- 1988年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
- 1988年4月 東京大学工学部助手
- 1993年1月 同講師
- 1995年11月 同大学院工学系研究科助教授
- 2006年1月 同生産技術研究所教授
- 2013年1月-現職
- 専門分野:材料製造·循環工学

◎鉄鋼製錬や太陽電池用シリコンの精製プロセス、リサイクルプロセス開発 に関連する熱力学研究や高温物性測定を中心に、高温の物理化学研究に従 事.



森田一樹

青木穂高



シリケート融体の超音波速度と吸収係数

超音波は「周波数が可聴周波数の上限である20 kHz を超 える音波もしくは弾性振動」と定義され⁽¹⁾,振動が波の伝搬 方向に平行である横波と垂直である縦波から成る.溶融スラ グのような融体中では縦波のみが伝搬するため,固体中の波 の伝搬より単純であるといえる.超音波は鉄鋼製錬プロセス において,溶鋼中の非金属介在物のサイズや分散状態,高炉 の耐火物厚さなどの測定に用いられる.また,超音波速度と 吸収係数は,断熱圧縮率や体積粘度などの熱力学あるいは熱 物理学的データと密接に関連しているため,学術的にも重要 な物性値である.超音波は物質中をフォノンとして伝搬する ため,超音波速度はフォノン速度とみなすことができる.絶 縁体の熱伝導率 k は式(1)で表される.

$$k = C_{\rm v} c l/3 \tag{1}$$

ここで、*C*_vは単位体積当たりの熱容量、*c*はフォノン速度す なわち超音波速度、*l*はフォノンの平均自由行程である.フ ォノンの平均自由行程は式(1)より超音波速度から見積も ることができる.

1. 超音波物性値の支配因子

(1) 周波数依存性

多くの場合,超音波速度 cは周波数に依存しない非分散で ある.融体の緩和時間(原子の振動に要する時間) τ が十分に 短く $f \ll 1/\tau$ (fは超音波周波数)が成り立つ場合,超音波は非 分散となり $c \ge \alpha/f^2(\alpha$ は超音波の吸収係数)はfに依らず, 一定値となる.

cがfに依存する分散は次の場合に生じる.

- ・高周波数の場合(f→大)
- 高粘性融体の場合(τ→大)

超音波の伝搬が断熱的に生じ,超音波の伝搬による融体の 密度の局所変動が無視できる場合,断熱圧縮率 β_sは式(2) を用いて算出できる. β_s=1/*ρc*² ここで,ρは融体の密度である.

(2)

(2) 温度依存性

一般に、cは温度が上昇するにしたがい減少する.図1に 0.33Na₂O-0.67SiO₂ 融体及び0.5Na₂O-0.5SiO₂ 融体のcの温 度依存性を示す⁽²⁾⁻⁽⁵⁾. cの負の温度依存性は原子の熱振動に より最近接原子間距離が広がり、その結果 β_s が増大するこ とによる.

(3) 組成依存性

Rivers と Carmichael⁽³⁾は、様々なシリケート融体の cの 組成依存性を、理想溶液を仮定した Ernest らの式(6)に基 づいて解析した. Ernest ら⁽⁶⁾は、融体の構造を各成分の体 積率 x_i に比例した厚さを持つ多層構造であると仮定し、音 波が融体を伝播する時間は音波が各層を通過する時間 x_i/c_i



図1 0.33Na20-0.67SIO2 融体及び0.5Na20-0.5SIO2 融 体の超音波速度の温度依存性⁽²⁾.

* 東京工業大学大学院理工学研究科;1)准教授 2)教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1) Velocity and Absorption Coefficient of Ultrasonic Waves for Silicate Melts; Miyuki Hayashi and Masahiro Susa(Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: *silicate melts, ultrasonic wave, velocity, absorption coefficient, frequency, adiabatic compressibility, glass transition temperature* 2019年6月5日受理[doi:10.2320/materia.58.649]



図 2 1573 K における M₂O-SO₂ 糸 (M = Li, Na 及び K)の超音波速度のモル体積依存性.

 $(c_i \mbox{ti} \mbox{Implexients}) の総和であるとして次式を提案した.$ $<math>1/c = \sum x_i/c_i$ (3) $c_i \mbox{ti} \mbox{Implexients} \mbox{Carmichael}^{(3)} \mbox{ti}$ $SiO_2, \mbox{Li}_2O, \mbox{Na}_2O \mbox{D} \mbox{C} \mbox{K}_2O \mbox{o} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{e}, \mbox{C} \mbox{A} \mbox{C} \mbox{2} \mbox{C} \mbox{a} \mbox{C} \mbox{a} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{b} \mbox{a}, \mbox{C} \mbox{a} \mbox{C} \mbox{a} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{a} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{d} \mbox{c}_i \mbox{d} \mbox{d$

(4) モル体積依存性

図 2 に1573 K における M_2O -SiO₂ 系(M=Li, Na 及び K) の c をモル体積に対してプロットする⁽⁹⁾. 超音波速度とモル 体積の間に M の種類に依らない線形関係があり, モル体積 が超音波速度を支配する最も重要な因子の一つであるとこと が分かる. これは, β_s が c との間に式(2)の関係を持つこ とから容易に理解できる. すなわち, より大きなモル体積を 持つシリケート融体は, イオン間により大きな空間を持つた め β_s が大きくなり c が小さくなる.

2. 超音波物性値の測定法

高温における超音波測定の多くではパルス法が用いられて いる.超音波パルスは、室温において石英や BaTiO₃結晶の 圧電振動子(トランスデューサー)により送受信される.この パルスは溶融シリカ、多結晶アルミナまたは単結晶アルミナ の導波棒を介して炉の高温部にある試料に伝送され、その反 射波あるいは透過波の強度が測定される.超音波パルス法に は(i)パルス反射法⁽⁵⁾,(ii)パルス透過法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾,(iii)パルス 透過/反射法⁽¹²⁾及び(iv)干渉法⁽³⁾の4つの方法がある.ここ ではパルス反射法及び透過法の原理を記す.なお、パルス透 過/反射法は高圧下における超音波測定に適している.ま た、干渉法はパルス反射法またはパルス透過法から派生した ものである.



図3 装置の概略図. (a)パルス反射法, (b)パルス透過 法⁽²⁾

(1) パルス反射法

図3(a)に装置の概略図を示す.トランスデューサーから 発信した超音波パルスは導波棒を伝搬し,その一部が導波棒 と試料の界面を透過し残りが反射される.界面を反射したパ ルスは再び導波棒を伝搬してトランスデューサーで受信され る.一方,試料中へ透過したパルスは試料中の反射板で反射 されたのち導波棒を伝搬してトランスデューサーで受信され る.導波棒と反射板の距離が既知の場合には,導波棒と試料 の界面で反射したパルスに対する反射板で反射したパルスの 遅れ時間を測定することにより,cを求めることができる. この方法の利点はセルの構造が,後述するパルス透過法より 簡単な点である.しかし,受信パルスに導波棒側面での反射 波が重畳することによる測定誤差が生じやすいという欠点も ある.

(2) パルス透過法

本測定法は、図3(b)に示すように一組の導波棒とトラン スデューサーより成り、融体試料に適用される.上部または 下部トランスデューサーから発信した超音波パルスは、順に 導波棒、融体試料、もう一方の導波棒を伝搬し、別のトラン スデューサーで受信される.上部導波棒を上下方向に移動さ せ、その移動距離 Δx をカセトメーターなどにより測定す る.また、パルスが片方のトランスデューサーからもう片方 に伝搬するのに要する時間 t をオシロスコープにより測定す る.cは2つの導波棒の距離の変位量 Δx を導波棒の移動に よる超音波パルスの伝搬時間の変化量 Δt で割ることにより 計算できる.

$c = \Delta x / \Delta t \tag{4}$

また, α は2つの導波棒の距離をxから $x+\Delta x$ へ変位させた ときの超音波パルス振幅の減衰比 $A_{x+\Delta x}/A_x$ から次式を用い

特 集

て計算できる.

$$\ln \left(A_{x+\Delta x}/A_x\right) = -\alpha \Delta x \tag{5}$$

3. 超音波物性値データ

図4に1573Kにおける M_2O -SiO₂系(M=Li, Na 及びK) のcを M_2O 濃度に対して示す⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾. 過去の報 告値はBloomとBockris⁽¹⁴⁾の値を除き互いによく一致して いる.BloomとBockris⁽¹⁴⁾の測定では、Al₂O₃導波棒が試料 に溶融したため、真の伝搬距離が長くなり、cが見かけ上低 く測定されたと考えられる⁽³⁾.一方、Shiraishiら⁽⁹⁾は、通 常(<4 MHz)より高い周波数(10 MHz)で測定して高めのc の値を報告している.通常cはfに依存しないが、先述のよ うに高周波数の超音波を用いて高粘度融体の測定を行うと、 cはfに依存する分散が生じ、fが高くなるにつれて増加す る⁽³⁾.すなわち、Shiraishiら⁽⁹⁾の高いc値は分散の影響に よると考えられる.図4より以下のことが分かる.

(i) cの値は Li₂O 系>Na₂O 系>K₂O 系の順である.

 (ii) cの M₂O 濃度依存性は Li₂O 系及び Na₂O 系では正 であるが、K₂O 系では負である.

図 5 に0.33Na₂O・0.67SiO₂ の c 及び αλ(λ は超音波の波長) の温度依存性を示す⁽¹⁷⁾.図 5 より以下のことが分かる.

(i) cの値は温度が上昇するにしたがって減少する.

(ii) 融体が分散領域(非緩和領域)では, cの値はfの上 昇とともに増加する.

(iii) αλ は最大値を持つ.

(iii)についてはつぎのように説明できる. 高温のシリケート融体では,音圧に対する構造緩和は瞬時に生じる. 温度が低下すると,構造緩和に遅れが生じ,超音波エネルギーが吸収される. その吸収量は温度低下とともに大きくなる. とこ

ろが,さらに温度が低下すると,シリケートは融体からガラ ス状態へ転移するため,構造緩和が生じにくくなる.そのた め,超音波エネルギーの吸収量が減少し,αλが低下し始め



図5 0.33Na₂O・0.67SiO₂のc及びαλ値(λは超音波の 波長)の温度依存性. ●1.2 MHz, ▲5.0 MHz, ■6.0 MHz⁽¹⁷⁾ △Matsuzono *et al*. □Shiraishi *et al*. ▼Rivers & Carmichael



図4 1573 K における M₂O-SiO₂ 系(M=Li, Na 及び K)の超音波速度の M₂O 濃度依存性⁽²⁾.

る. このことから, $\alpha\lambda$ が最大値を示す温度は超音波測定に よるガラス転移温度とみなすことができ⁽³⁾, その温度は 0.33Na₂O·0.67SiO₂では1180~1270 K であり, fが高いほ ど上昇する(図5参照). ガラス転移温度は通常, 熱膨張測 定から決定されており, 0.33Na₂O·0.67SiO₂では729 K と報 告されている⁽¹⁸⁾. 超音波測定によるガラス転移温度はそれ より高いが, この違いは構造緩和の観測時間の違いによるも のと考えられる. すなわち, 超音波測定での構造緩和の観測 時間は 1/fに対応し, μ s 程度である. これに対して, 熱膨 張測定での構造緩和の観測時間は $10^2 \sim 10^3$ s 程度とな り⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, 超音波測定よりも $10^8 \sim 10^9$ 倍も長い. このため, 熱膨張測定ではより低温まで構造緩和が観測されることとな る.

文 献

- (1) 超音波便覧編集委員会:超音波便覧, 丸善, (1999), 3.
- (2) M. Hayashi, Y. Matsuzono and K. Nagata: ISIJ Int., **51**(2011), 689–695.
- (3) M. L. Rivers and I. S. E. Carmichael: J. Geophys. Res., 92 (1987), 9247–9270.
- (4) J. O'M. Bockris and E. Kojonen: J. Am. Chem. Soc., 82(1960), 4493–4497.
- (5) K. Nagata, K. Ohira, H. Yamada and K. S. Goto: Metall. Trans. B, **18**(1987), 549–555.
- (6) S. Ernst, J. Glinski and B. Jezowska-Trzebiatowska: Acta Phys. Pol., Engl. Transl., Ser. A, 55(1979), 501–516.
- (7) N. L. Laberge, V. V. Vasilescu, C. J. Montrose and P. B. Macedo: J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973), 506–509.
- (8) J. A. Bucaro and H. D. Dardy: J. Appl. Phys., **45**(1974), 5324– 5329.
- (9) Y. Shiraishi, M. Yamashita, Y. Tokunaga and A. Tanaka: Proc. 8th Inter. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago,

Chile, CD-ROM (2009).

- (10) H. Zhu, T. Saito, Y. Sato, T. Yamamura, K. Shimakage and T. Ejima: J. Jpn. Inst. Metals, 55(1991), 937–944.
- (11) T. Ejima and T. Mitsuhashi: J. Jpn. Inst. Metals, **39**(1975), 687–696.
- (12) K. Takimoto and H. Endo: Phys. Chem. Liq., 12(1982), 141– 150.
- (13) V. V. Baidov and L. L. Kunin: Sov. Phys. Dokl. Engl. Transl., 13(1968), 64–65.
- (14) H. Bloom and J. O'M. Bockris: J. Phys. Chem., 61 (1957), 515– 518.
- (15) 2007年日本鉄鋼協会秋季講演概要集, No.20, 126.
- (16) 2009年日本鉄鋼協会秋季講演概要集, No.22, 867.
- (17) M. Hayashi, Y. Kitamura and K. Nagata: ISIJ Int., 52(2012), 1740–1749.
- (18) 前原輝敬:学位論文,東京工業大学(2005),42.
- (19) D. B. Dingwell and S. L. Webb: Eur. J. Mineral., 2(1990), 427– 449.
- (20) S. L. Webb: Chem. Geol., 96(1992), 449-457.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

- 1997年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了
- 東京工業大学助手,スウェーデン王立工科大学博士研究員などを経て 2004年7月-現職
- 専門分野:高温物理化学、高温プロセス工学

◎溶融スラグの物理化学的性質と構造との関係性に興味あり、スラグ融体物 性の観点から製銑工程の焼結及び高炉内反応の解明を行う.



幸

林

須佐匡裕



高温融体物性を特徴づける 輸送係数としての拡散係数

小林能直*

1. はじめに

高温融体物性とカテゴライズされる「物質の性質」は、様 々な物理量で評価できる.評価対象は、ある場に置かれた物 質の固有の挙動である.高温場に置かれた時の温度上昇挙動 であったり、電磁場に置かれたときのその物質がその場に与 える影響であったり、流れ場に置かれた時のその物質の流体 としての動きであったり、濃度場の中での物質の動きであっ たりと、物理化学的に興味の尽きない現象が列挙される.あ る様態に対応する物質系の反応の様子を、原因となる様態 と、結果となる挙動の大きさ・強度の間の関係をある比例定 数を用いて記述し、その比例定数を「物性値」と呼ぶことが 多い.その上で、濃度と化学ポテンシャルの関係を記述する ことに基礎をおく溶液の「熱力学的性質」も、動的様態の記 述ではないが、物性値の一つと捉えることもできる、とした 考え方に以前、筆者は感銘を受けた.

上記の「比例定数」である物性値として,熱・物質・運動 量の移動に関する輸送係数がある.熱伝導度,拡散係数,粘 性係数の3つである.それぞれ,温度勾配に対する熱移 動,濃度勾配に対する物質移動,速度勾配に対する運動量移 動において,勾配に乗ずることで移動流束(大きさ)を求める ことのできる比例定数である.他にも比熱,誘電率,透磁 率,電気伝導度,膨張係数などがあり,これらも原因と結果 をつなげる「物性値」として捉えることができる.本稿では, 分かりやすい上記3つの物性値に焦点を当て,その中の拡 散係数の特殊性に触れ,特徴,概念としての性質とこれまで の取り扱いについて述べる.さらに,実例として拡散係数の 実験的評価方法および工学的有用性について述べる.

2. 物性値としての拡散係数の特徴

熱・物質・運動量移動を記述する基礎式として,例えば1 次元においてはそれぞれの流束を示す以下の3つの速度式 が知られている.流束とは,単位断面積を横切る単位時間当 たりの各物理量であり,この3つの式はそれぞれ,Fourier (フーリエ)の法則,Fick(フィック)の法則,Newton(ニュー トン)の粘性法則と呼ばれる.

$$Q = -k(\partial T/\partial x) \tag{1}$$

$$J = -D(\partial C/\partial x) \tag{2}$$

$$\tau_{xy} = -\mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial x}\right) \tag{3}$$

ここで、Q, k, Tはそれぞれ熱フラックス、熱伝導率、温度、 J, D, Cはそれぞれ物質フラックス、拡散係数、濃度、 τ_{xy}, μ , v_y はそれぞれ運動量フラックス、粘性係数、速度である.温 度勾配があるので熱が移動し、濃度勾配があるので物質が移 動し、速度勾配があるので運動量が移動する.類似の関係式 同士であるが、フーリエの法則では、温度勾配に対して、移 動する実体は温度ではなく、熱であるため、実質的には、熱 エネルギー密度勾配に対して拡散現象が規定されることにな る.また、ニュートンの粘性法則も、速度勾配に対して、移 動する実体は速度ではなく、運動量であるため、運動量密度 勾配に対して拡散現象が規定されることになる。このことよ り、ある現象が三次元空間に広がっていくという概念で規定 されている拡散係数という次元でとらえると、熱拡散係数 α 、動粘度 ν が、熱移動、運動量移動に関してそれぞれ対応 する物性値となる.

$$Q = -\alpha(\partial(\rho C_p T) / \partial x) \tag{4}$$

$$\tau_{xy} = -\nu \left(\partial \left(\rho v_y \right) / \partial x \right) \tag{5}$$

 $(\rho \text{ は密度}, C_p \text{ は質量熱容量})$

Keywords: diffusivity, Fick's law, transport phenomena, transport coefficient, dissolution rate, steelmaking process 2019年9月19日受理[doi:10.2320/materia.58.653]

^{*} 東京工業大学科学技術創成研究院; 教授(〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1 N1-3)

Diffusivity as a Transport Coefficient Characterizing Thermophysical Properties of High Temperature Melts; Yoshinao Kobayashi (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

一方,フィックの法則は濃度勾配に対して移動する実体は 物質であり,この式の形のままで,物質密度勾配に対して拡 散現象が規定されていることになる.

また、熱移動と運動量移動は、これらの物理的実体が他の 物理的媒体の中を拡散していくため、それぞれの媒体に対し て熱拡散係数あるいは動粘度を規定することができるが、拡 散現象は、一般に拡散する物理的実体である溶質と拡散する 場である溶媒たる物理的実体が、双方とも物質であることか ら対称な関係である点が異なっている. そのため, 自分が自 分の中に拡散していく状況を想定した「自己拡散係数」と, ある物質が他の物質の中と相互に拡散し合う状況を想定した 「相互拡散係数」があり、場合に応じた概念取り扱いが必要 となる.したがって,これらのことを総合的に包含して「物 質移動流束」を考える際には、厳密には、以下の Onsager の現象論的拡散方程式に基づき、各成分の物質流束を、組成 変化方向を考慮に入れて、化学ポテンシャル勾配と輸送係数 マトリックスを関連付けることにより評価すべきという考え 方が必要となる.「拡散係数」は、構成物質同士の化学的な 相互作用による影響を組み入れていない、物理的組成に依存 する形で定義されているが、この方法であれば物質の化学ポ テンシャル勾配を駆動力としている点で化学的作用の影響が 組み入れられており、輸送係数に物理的意味を見出しやす い, と考えることができる.

 $f_i = -M_{i_1}(d\mu_1/dx) - M_{i_2}(d\mu_2/dx)$ (6) (f_i :成分iの物質流束, M_{ij} :輸送係数, μi :成分iの化学 ポテンシャル, x:距離)

この基礎式に基づいた展開を行うことによる,より実際的な ケースにおける適用例を紹介する.例えば2元系合金など に関しては、① Σ Ji=0による恒等式の関係より Σ Mij=0,② Onsager の相反定理により Mij=Mji、③非対角項(Mij)はゼ ロとみなす、④空孔機構で拡散が生じ空孔濃度は一定とす る、といった原理の導入や、仮定を行うことで、式(7)の ような展開に基づき、式(8)のような Boltzmann-Matano の解析が可能となる.

$$J_{1} = -M_{11}(d\mu_{1}/dx) = -D(dC_{1}/dx)$$
(7)

$$D_1(C_1') = -(1/2t) (dx/dC_1)_{C_1=C_1'} \int x dC_1$$
(8)
(D:2 元系の相互拡散係数, C₁:成分1の濃度)

Boltzmann-Matanoの解析は、二元系合金に一般的に適用される手法で、例えば、銅と亜鉛を組み合わせ、その界面から相互の元素が染み出し合う拡散させる拡散対を作製し、それぞれ固相が保たれる範囲の高温で一定時間保持し、その後、各成分の濃度プロファイルを取得して、上記に基づく濃度の積分値より、銅-亜鉛の相互拡散係数を評価することができる.

さらに、3元系のスラグなどに関しては、現象論的拡散方 程式の対角項をゼロとせず一般的に展開し、第1、第2成分 に対して式(9)、式(10)を得る.

$$J_1 = -D_{1-1}^3 (\mathrm{d}C_1/\mathrm{d}x) - D_{1-2}^3 (\mathrm{d}C_2/\mathrm{d}x) \tag{9}$$

$$J_2 = -D_{2-1}^3 (\mathrm{d}C_1/\mathrm{d}x) - D_{2-2}^3 (\mathrm{d}C_2/\mathrm{d}x) \tag{10}$$

(各 D:相互拡散マトリックス成分)

すなわち,1つの成分濃度を一定とした拡散対実験から他の 2成分の濃度分布を解析し,相互拡散係数マトリックスを導 出することにより,物質流束を評価することができる.

3. 拡散係数の評価法の実際

物理的および化学的性質が一様で明確な境界を持つ「相」 (単数・複数それぞれの場合がある)からなる「系」を構成す る物質の熱力学的性質や速度論的性質が、その系の物理化学 的現象を支配し、その挙動の予測が工業的に非常に役立つ例 として,鉄鋼精錬がある.本稿で述べてきた「拡散係数」は, 速度論の観点で重要な知見を与えるものである.例えば、溶 鋼からりんなどの不純物を除去する「吸い取り紙」の役割を 担う酸化物融体である「スラグ」の中へ、流動性・反応性に 乏しく精錬を阻害するような別の酸化物固相がどのくらい速 く溶けるかは、精錬全体の時間的効率向上から非常に重要な 情報である.本稿では、一般的な精錬スラグの基本系である 「 $CaO-SiO_2-Fe_tO$ | 系, すなわち3つの成分が溶け合った酸 化物融体中への,精錬阻害要因である複合酸化物「2CaO・ SiO₂」の溶解速度を評価するため、上記三元系スラグ中への 各成分の拡散係数の評価を行った事例を紹介する.実験は以 下のように行った.まず所定の組成の CaO-SiO₂-Fe_tO 融体 を鉄坩堝(スラグを入れる容器)の中に入れ、反応容器内を不 活性ガスであるアルゴンで置換して,酸化を防ぎながら, 1573~1673 K で、電気抵抗炉内で溶解し、その溶融スラグ に、上部から、2CaO・SiO2 固相を十分予熱してから浸漬 し, 所定の時間保持する(図1). このようにして, 2CaO・ SiO₂を所定の組成(図2および表1)のCaO-SiO₂-FetO系ス ラグに拡散させ、時間ごとの各成分の濃度分布をとった(図 **3**). ここで,スラグ相および 2CaO · SiO₂ は円柱形のた め,本来は二重円管の隙間の形状を想定して,円柱座標系に おける拡散法的式に基づいた解析を行うべきであるが、この 解析解は非常に煩雑であり、精度の高い値が得られない可能 性がある懸念から、この隙間のクリアランスが十分に小さ く、これに対し、二重をなす二つの円管の曲率半径は十分に 大きいとみなし, また, 円周方向および垂直方向への流れは





図 2 CaO-FeO-SiO₂系状態図における実験スラグ組 成⁽¹⁾.

表1 実験スラグ組成. (mass%).

	CaO	SiO_2	FeO	$\mathrm{CaO}/\mathrm{SiO}_2$
Slag A Slag B Slag C Slag D	30 20 21.6 13.3	$50 \\ 40 \\ 28.4 \\ 6.7$	20 40 50 80	$0.6 \\ 0.5 \\ 0.76 \\ 1.99$

ないと仮定して,直交座標系における拡散方程式を解くこと とした.また,本測定系においては,固体 2CaO・SiO₂ 溶融 スラグという組み合わせであるため,幅広い濃度域で変化す る相互拡散対でなく,また3元系でありかつ1成分の濃度 を一定に保つという条件も難しいため,前節で紹介した一般 的な拡散係数マトリックスを用いた手法での導出が困難であ る.そこで,各成分のスラグ拡散相に対する擬似二元系相互 拡散係数(みかけの拡散係数)を,CaO,SiO₂について導出 する,という研究手法を用いた.図3のように得られた濃 度プロファイルより,式(11)の非定常拡散方程式に対する 解析解である式(12)に基づき得られた拡散係数を**表2**に示 す.

$$\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) \tag{11}$$

$$(C - C_0) / (C_s - C_0) = \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$$
 (12)

(C₀:沖合のスラグ成分濃度, Cs: 2CaO · SiO₂ 表面のスラ
 グ成分濃度)

これらは、溶融金属中の元素の一般的な拡散係数より1桁 から3桁ほど小さい値であり、溶融スラグへ固体酸化物が 溶解する速度はかなり小さいことがわかる.このように実験 的に得られた溶融酸化物中の成分の拡散係数を用いて、流れ のあるスラグ場における、2CaO・SiO2球の溶解時間の見積 もりを行った.この際、実際の反応は、CaO表面での 2CaO・SiO2の生成と溶解が連続的に生じる形で進行する、 ということを仮定した⁽²⁾.球の半径rの減少速度は物質流束

ま て り あ 第58巻 第11号(2019) Materia Japan



図3 1673 K, 20 s 浸漬実験後のスラグ C における各 成分濃度分布.

表 2 1673 K, スラグ A, C, Dにおける CaO および SiO₂ の拡散係数.

	$D(CaO)/cm^2 \cdot s^{-1}$	$D(SiO_2)/cm^2 \cdot s^{-1}$
Slag A (30%CaO-20%FeO-50%SiO ₂)	1.5×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁶
Slag C (21.6%CaO-50%FeO-28.4%SiO ₂)	1.9×10 ⁻⁶	4.9×10 ⁻⁷
Slag D (13.2%CaO-80%FeO-6.8%SiO ₂)	3.3×10 ⁻⁵	4.7×10 ⁻⁵

Jと式(13)のように関連付けられ、物質流束は、CaO 球表面の胸膜内物質移動律速を仮定して、式(14)のように飽和CaO 濃度 C_s と沖合のスラグ組成におけるCaO 濃度 C_0 の差を駆動力として、拡散係数を境膜厚さで除した形の物質移動係数により規定される.

$$4\pi r^2 J = -4\pi r^2 \rho \left(\mathrm{d}r/\mathrm{d}t \right) \tag{13}$$

$$J = (D/\delta) (C_{\rm S} - C_0) \tag{14}$$

球周りの物質移動を考える際には,Ranz-Marshallの実験 式⁽³⁾が有用であり,界面での物質移動とバルク内物質移動の 比である Sherwood 数が,式(15)のように流れの乱れの強 さを表す指標である Reynolds 数および拡散による物質移動 と流動による物質移動の比である Schmidt 数とを関連付け ることができるので,これらの無次元数を構成する物理量で ある,粘性係数,密度,流れの速さ,球の直径,拡散係数を 代入することにより,見積もることができる.

$$Sh = 2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$
(15)

この中で、今回の実験で明らかにした拡散係数を適用することが可能な点が重要である.これらの物性値や物理量を、境 膜厚みと直接関連付けると式(16)となる.

 $d/\delta = 2.0 + 0.6\mu^{-1/6} D^{-1/3} v^{1/2}$ (16) この式に上述の物理量,物性値を代入して求めた境膜厚さから,式(14)の物質流束を見積もり,直径1cmの球が完全に 消失するまでの時間を,流れの速さの関数として,温度ごと に示したものが図4である.高温側の1723および1773Kに



図4 スラグBにおける2CaO・SiO₂球消失時間とス ラグ流速の関係.

ついては、拡散係数の対数と温度の逆数を関連付けた Arrheniusの関係を示すプロットより得られる直線関係を、 高温側に外挿して得た拡散係数を用いて見積もった.転炉で の鉄鋼の酸素吹錬時間を考えると、現実的な完全消失時間は 10分程度以下であることが望ましく、それを実現できる溶 融スラグと CaO 球の相対速度(スラグ流速)および温度条件 は、それぞれ 50 cm/s および 1773 K と読み取ることができ る. このような実操業条件を予測することは、製造プロセス を検討する上で大変重要であり、現在は、物性値を実プロセ スに適用して、メインパラメーターとしての役割を持たせる ための方法論が大きくクローズアップされている.

4. おわりに

本稿では、外界の動きに対する物質の挙動・反応を定量的 に特徴づける物理量としての物性値について、特に移動現象 を司るものに焦点をあて、その中でもより高度で精緻な考え 方が要求される拡散現象について考察し、よりダイナミック で実践的なプロセスである鉄鋼精錬にあてはめた場合の役割 付けの一例を示した、今後、高温融体物性はプロセスの成否 の鍵を握る重要なファクターとなることが期待されており、 さらなる分野研究の発展が望まれている.

文 献

- (1) Slag Atlas, 2nd Ed., ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh): Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 126, 335, 370.
- (2) T. Deng, J. Gran and D. Sichen: Steel Res. Int., 81 (2010), 347.
- (3) W. E. Ranz and W. R. Marshall, Jr.: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), 173.



2015年4月 東京工業大学 原子炉工学研究所 教授 2016年4月 現職

専門分野:鉄冶金学,原子力安全金属工学

◎鉄鋼精錬の高効率化,リサイクル鉄活用技術,元素 戦略磁石材料開発,過酷事故原子炉廃止措置工学の 研究分野を中心に活動.

^{*****}



国際宇宙ステーションにおける 溶融金属/酸化物間の界面張力

邉

E

人*

1. はじめに

我々は、国際宇宙ステーション(International Space Station, ISS)において静電浮遊装置を用いて,鉄鋼融体と酸化 物融体間の界面張力測定のプロジェクトを現在実施してい る(1). このプロジェクトでは、鉄鋼融体と酸化物融体でコ ア・シェル形状の二重液滴を形成しその表面振動数から界面 張力を求めることが主課題である.鉄・酸化物融体界面は鉄 鋼プロセスの様々なところで現れ、鉄・酸化物融体の界面現 象解明の要求は多く、鉄鋼・酸化物融体界面張力を知ること は鉄鋼プロセスの現場では非常に重要である.従来の容器を 用いた方法⁽²⁾では鉄鋼の融点近傍のみ(1800 K)での温度し か測定が行えず界面張力の温度変化を知ることはできなかっ た.この鉄鋼プロセスで必要な鉄・酸化物融体の界面張力と その温度変化を知る要請と、地上では実験が困難な密度差の 大きな液体同士のコア・シェル液滴の振動挙動を実際に計測 して明らかにする科学的な興味から本プロジェクトは計画さ れた.本プロジェクトでは鉄融体と溶融酸化物のような高温 融体を扱うため、無容器浮遊法の1つである静電浮遊法 (Electrostatic levitation: ESL)を用いる.本特集の石川の解 説⁽³⁾にあるように ESL は、上下2 つの極板に電圧を印加し 極板間に電場を形成し、帯電した試料とのクーロン力により 試料を浮遊させる.このため、電磁浮遊法(Electromagnetic levitation: EML)のようにポテンシャル最小の位置がなく, 浮遊試料を一定位置にするために試料位置を常時モニターし 上下の電極の周りに配置したサブ電極間の電場をフィードバ ック制御し試料位置を一定にする必要があり, EML に比べ 浮遊に関する装置構成が複雑になる.しかし, EML では電 気伝導の高い試料しか適応できないが, ESL ではほぼ全て

の物質を浮遊させることができ、試料の加熱、溶解をレーザ ーで行うので波長を選ぶことで、全ての物質の浮遊と溶解が 可能である.しかし、地上でのESLでは試料浮遊のために 数十 kV の高電圧を上下極板間に印加する必要があり、極板 間での放電を防ぐために超高真空中で測定を行わなければな らない、高温融体は蒸気圧が高く真空中では蒸発してしまう ため、合金や化合物などの融体では組成が変化してしまい熱 物性測定が困難であった.

渡

そこで微小重力環境を利用し、重力に逆らう浮遊力印加を なくし低電圧で試料位置保持のみできれば超高真空雰囲気の 必要がなく、ガス雰囲気中でも測定が可能となる. これを実 現すれば、地上では困難であった酸化物融体の測定が行え る. そこで, 我々は, ISS 搭載の静電浮遊炉(Electrostatic levitation furnace: ELF)を用いて,酸化物融体に内包された 溶融鉄試料を用いて、液滴表面振動解析から精密な界面張力 とその温度変化を取得する計画を立て,現在測定実験を実施 している.また、このプロジェクトにおいて酸化物融体の粘 性とその温度変化を知っておく必要があり、ガス浮遊法を用 いた酸化物融体粘性測定の方法の開発と測定も行った(4)-(6).

2. 微小重力下での鉄・酸化物融体によるコア・シェ ル液滴形成

ISS での実験に先立ち、実際に酸化物融体・溶融鉄がコ ア・シェル形状の液滴になるかを確かめる必要があった.こ のため航空機を用いた短時間微小重力実験を行い、酸化物融 体と溶融鉄によるコア・シェル液滴形成を電磁浮遊法により 確認した⁽⁷⁾. ISS 実験を想定して静電浮遊法を用いるべきで あるが、静電浮遊は航空機の放物線飛行での加重力から微小 重力へ変化する際に電場の制御が難しく、簡単に航空機実験

2019年6月24日[doi:10.2320/materia.58.657]

^{*} 学習院大学理学部; 教授(〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1) Measurement of Interfacial Tension between Liquid Iron and Molten Oxides under Microgravity in International Space Station; Masahito Watanabe (Faculty of Science, Gakushuin University, Tokyo) Keywords: interfacial tension, levitation, microgravity, liquid iron, molten oxide

が行えないため、航空機の短時間微小重力環境でも容易に浮 遊できる電磁浮遊法を用いた⁽⁸⁾. コア・シェル液滴の形成の 確認には、溶接用フラックスを模擬した酸化物(SiO₂: $CaO: Mn_3O_4: TiO_2: Fe_2O_3 = 25: 7: 20: 18: 30 \text{ wt}\%)$ 用い、高純度の鉄を加工したるつぼに球状に固めた酸化物を 封入した試料を用意した. 微小重力突入と同時に完全に溶融 するよう加熱時間を調整して、微小重力状態でコア・シェル 液滴形成の観察を行った.この結果,図1に示すように微小 重力状態で酸化物融体が溶融鉄を覆い尽くす様子を観察でき た. この実験では鉄るつぼの大きさは変えず、封入した酸化 物量を変えて実験を行った.この結果,図1に示すよう に,酸化物量によりコア・シェル液滴形成過程の様子が異な ることがわかった.図1(a)の酸化物量の少ない場合では, 最初に小さな溶接フラックス酸化物滴が溶融鉄表面に現れ, 時間とともにそれぞれが合体しながら溶融鉄を覆い尽くして いく様子がわかる.一方,図1(b)の酸化物量が多い場合に は、一瞬で酸化物融体が溶融鉄を覆い尽くしてしまうことが わかる.いずれの場合も最終的には酸化物融体が溶融鉄を覆 い尽くし、コア・シェル液滴が微小重力下で形成できること を確認した、この酸化物量の違いによる、コア・シェル液滴 形成過程の違いは、界面自由エネルギーと表面エネルギーの 関係から理解できる. さらに,酸化物量により溶融鉄を覆い 尽くす時間が異なることは ISS での実験において、コア・ シェルの半径比が異なる場合の液滴形成時間を見積るうえで 重要な情報となった.



図1 航空機の短時間微小重力環境で観察した酸化物 融体と溶融鉄のコア・シェル液滴形成過程⁽⁷⁾. (a)酸化物量が少ない場合,(b)酸化物量が多い 場合.

3. 鉄・酸化物によるコア・シェル液滴による界面張 力測定方法

次に酸化物融体と溶融鉄によるコア・シェル液滴試料を用いて界面張力を求める方法を述べる.液体を無容器で浮遊すると、表面張力により液滴となる.無容器浮遊法による高温 融体熱物性計測は、この液滴形状での流体挙動を利用して行う.液滴に表面振動を励起すると、モード数lに依存した振 動数 ω で振動するが、この振動数 ω は表面張力 σ と以下の 関係となり(R_0 は真球時の半径、 ρ は密度)⁽⁹⁾、

$$\omega^{2} = l(l-1) (l+2) \frac{\sigma}{\rho R_{0}^{3}}$$
(1)

液滴の表面振動数ωの計測から表面張力σを得ることがで きる.この表面振動が図2のように中心が一致したコア・シ ェル液滴の場合には,式(1)の*l*=2の基準振動の表面振動 数がコアとシェル界面の振動により変調され以下のような る⁽¹⁰⁾.

$$\omega_{\pm}^{2} = \omega_{0}^{2} K_{\pm} \left(\frac{r^{8}}{\sigma} \frac{2}{(1 + \Delta \rho) r^{10} + 2/3\Delta \rho} \right)$$
(2)

$$K_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma m_i}{r^3} + \frac{m_0 r^3}{\sigma} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\sigma m_i}{r^3} - \frac{m_0 r^3}{\sigma} \right) + 1} \qquad (3)$$

ここで、それぞれの記号は、コア・シェル液体の半径比 $r = \sqrt{R_2/R_1}(R_1: \neg T液体半径, R_2: \neg T・シェル液体半径),$ 密度差比 $\Delta \rho = 3(\rho_1 - \rho_2)/5\rho_2(\rho_1: \neg T液体密度, \rho_2: シェル液体密度),$ およびシェル液体表面張力 σ_2 と界面張力 σ_{12} の比 $\sigma = \sqrt{\sigma_2/\sigma_{12}}$ で、 K_{\pm} 中のパラメータ $m_i \ge m_o$ はそれぞれ、

 $m_i = (1 + \Delta \rho) r^5 - \Delta \rho / \sigma, m_o = 3r^5 / 5 + 2 / 5r^5$ (4) である. ω_0 は式(1)で示したシェル部分液体だけの液滴で の表面振動数である. 式(2),(3)からコア・シェル形状液 滴の表面振動数は1相のときの表面振動 ω_0 よりも大きい振 動数 ω_+ と小さい振動数 ω_- の二つに分裂することがわか る. この解析解のように,コア・シェル液滴の表面振動数が



図2 表面張力計測に用いるコア・シェル形状模式図 と解析に必要な値. *R*₁:コアの半径, *R*₂:コ ア・シェルの半径, *σ*₁₂:界面張力, *σ*₂:シェル の表面張力, *ρ*₁:コア液体の密度, *ρ*₂:シェル液 体の密度. (オンラインカラー)
2 つに分裂することを, VOF (Volume of Fluid)法で界面を 取り扱った数値シミュレーションで確認した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

VOF 法は,計算の際に空間を分割したセルについて界面 を含むセルにおける着目した相の体積率を0から1の関数 で定義し、その体積率の変化から界面形状とその変化を求め る手法である.本数値シミュレーションでは、コアとシェル 界面および気相とシェル界面に VOF 法を適応, コア・シェ ル界面振動とシェル表面振動を求めた.数値シミュレーショ ンでは航空機実験に使用した酸化物組成の密度、表面張力と 粘性をガス浮遊法を用いて測定した値(13)を使用し,鉄融体 の物性値は文献値(14)を用いて行った.この系の界面張力値 はこれまでに報告がないため、第一次近似としてそれぞれの 表面張力値の差を用いた. コアとシェルの半径比は1.3で行 った.この結果得られた表面振動の振幅の時間変化を図3に そのパワースペクトラムを図4に示す.図3は、(a)1536℃ (鉄の融点),(b)1900℃の場合の表面振動の振幅の時間変化 で初期変形させた径からの差を示している. この結果より温 度が高くなると表面振動の振幅が大きくなり、減衰時間が長 くなることがわかる. これはシェル層の酸化物融体の粘性が 高温で小さくなるためである.図3では単一の振動数で減 衰振動しているように見えるが,表面振動を FFT でフーリ エ変換したパワースペクトラム(図4)には、どちらの温度の



図3 数値シミュレーションによる酸化物融体,溶融 鉄のコア・シェル液滴の各温度での表面振動振 幅の時間変化⁽¹²⁾. (a) 1536℃(鉄の融点),(b) 1900℃.(オンラインカラー)



図4 図3に示したコア・シェル液滴の表面振動振幅 の各温度でのパワースペクトラム⁽¹²⁾.(オンライン カラー)

場合も2つのピークが表れていることが確認できる.従っ て、コア・シェル液滴は、式(2)で表せるように単層液滴 の表面振動数よりも大きい振動数と小さい振動数の2つの 異なる振動数で表面振動することが確認された.つまり、式 (2)において、液滴の半径比rと密度差比 Δp を既知とすれ ば未知数は界面張力 σ_{12} とシェルの酸化物融体の表面張力 σ_2 の2つとなり、測定で ω_+ と ω_- が取得できれば、界面 張力 σ_{12} を求めることができる.図4において、温度の違い で2つのピークの強度比が変化しているが、これは酸化物 融体の粘性が低温で増大するため表面振動の減衰時間が短く なるためである.このため低温では表面振動数を精度よく求 めることが難しくなることを想定し、その対応を検討してお かなければならない.

国際宇宙ステーション搭載静電浮遊装置と実験の 状況

以上で述べた酸化物・溶融鉄の界面張力測定を ISS にお いて静電浮遊炉 ELF を用いて行う実験の状況を述べる. ELF は2015年12月に ISS に搭載され,同時に我々の測定試 料の入った試料カートリッジも打ち上げられた⁽¹⁵⁾.

ELF の構成は試料を加熱溶融する「チャンバ」, 試料の供 給,回収を行う「試料カートリッジとホルダ」,浮遊試料の 加熱溶融用「レーザー」、浮遊試料位置と形状の観測のため の「試料観察機器」および「位置制御機器」となっている. チャンバは多面体構造で多面体部の大きさは ¢200 × 200 mm 程度で,各面に位置制御,加熱,観察計測用機器が3次 元的に取り付けられ小型化されている. チャンバ内を酸素セ ンサと圧力センサで、随時モニタして測定環境を随時知るこ とができる. 試料ホルダに一度に充填できる試料数は15 個,試料径は約2mm,打ち上げ・回収時の振動で試料が破 損しないように試料を固定する機構を有した構造となってい る⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 試料は、回転機構の付いた試料ホルダから自動的 に供給され、宇宙飛行士が作業することなく最大15回連続 して実験を行うことができる. 電極間に供給された試料は, 4方向から半導体レーザー(980 nm, 40 W)を均等に照射 し、加熱、溶融する. 試料温度計測は単色放射温度計を用い、 3000℃までを 5~10℃の精度で測定できる. 試料観察には, 全体観察カメラ,拡大観察カメラ,放射温度計の視野カメラ の3台で行う(図5).全体観察カメラ(図5(a))は試料の浮 遊挙動観察に用い,拡大観察カメラ(図5(c))ではUV-LED バックライトの白黒画像を観測し,画像から試料外径を抽出 し密度計測ができる. 位置認識用半導体レーザーを試料に照 射し対面の位置認識センサで位置検出し、検出した位置信号 により PID 制御で電極間の電圧を高速で変化させ、試料を 安定浮遊させている.液滴振動励起には、浮遊制御用電圧に 試料の固有表面振動周波数近傍の正弦波振動(1~600 Hz)を 加算して行う.表面振動した液滴を2次元光検出器の設定 した範囲の光強度の時間変化をフーリエ変換し液滴の表面振 動数を得る.この方法は、微小重力環境では測定方法で述べ



図5 ISSに搭載した ELF の浮遊試料観察画面.(a)
 全体カメラ画像,(b) 放射温度計の視野カメラ画
 像,(c) 液滴密度計測用拡大カメラ画像.(オンラ



図6 ISSにおいて浮遊したSiO₂:CaO:Mn₃O₄: TiO₂:Fe₂O₃ = 25:7:23:18:27 wt%酸化物融 体⁽¹⁸⁾.(a)バックライト画像,(b)画像から外形 抽出した形状,内側のプロットは比較とした真 球形状.(オンラインカラー)

た *l*=2の液滴の基準振動を励起できるので,試料断面積の時間変化を光強度の変化として検出し表面振動を計測している.

2019年6月時点で溶融鉄・酸化物融体のコア・シェル液 滴を使っての界面張力測定は実施できていない.現在, Batch-1実験として計画した酸化物だけを用いた液滴振動実 験に成功し,酸化物融体の密度,粘性,表面張力の計測を開 始した⁽¹⁸⁾.この実験の終了後に,コア・シェル形状液滴を 使って界面張力測定を行っていく計画である.図6にELF を用いてISS内で浮遊したSiO₂:CaO:Mn₃O₄:TiO₂: Fe₂O₃=25:7:23:18:27 wt%の酸化物融体を浮遊溶融時の 写真を示す.この溶融浮遊の際は,1気圧の大気組成のガス 雰囲気中で行った.この画像を解析した結果,真球からのず れが0.1%以下でありほぼ真球形状になっていることが確認 できた⁽¹⁸⁾.液滴振動の解析は真球を仮定しているため,試 料が真球であることは,精度よく表面振動の解析ができるこ とを意味している.また,回収試料の質量変化も1%以下で あり,ガス雰囲気中で加熱溶融できたため試料の蒸発を防ぐ ことを確認できた.これらは ISS での実験が微小重力下で 弱い静電気力で液滴を浮遊保持できる結果であり, ISS での 微小重力環境の有効性を再確認した.

5. 結 言

国際宇宙ステーションにおいて静電浮遊装置を用いて、鉄 鋼融体と酸化物融体間の界面張力測定プロジェクトの現在に ついて報告した. 航空機実験により酸化物融体と溶融鉄が微 小重力状態でコア・シェル液滴となることを確認し、数値シ ミュレーションでコア・シェル液滴の表面に振動が2つの 異なる周波数で振動することを確認した. これらから, IS の微小重力環境で界面張力をコア・シェル液滴の表面振動か ら計測できることを確認できたが、まだ実際の計測は行えて いない.現在酸化物単層液滴の表面振動計測を実施してお り、酸化物融体の計測終了後に界面張力計測を実施してい く. このように、宇宙実験は計画から実施まで非常に時間の かかる研究であるが, 希少な機会を使って研究するために十 分な議論を重ねていく必要がある.この過程で、新たなアイ デアが生まれることを今回のプロジェクトでは実感できた. 界面を有した液滴を試料とすることで、界面張力を測定する だけでなく、これまで観測することのできなかった密度差の 大きな2相液滴の振る舞いを調べる事が可能となり,浮遊 技術の新たな展開にもつながると期待する. 例えば, 放射性 物質の廃棄方法の検討や、反応性の高い物質を酸化物ガラス などで保護する方法等を検討する際に、異相界面での移動現 象などのシミュレーションにも役立つ情報を提供できるはず であり、さらに浮遊技術が界面での現象を研究する強力なツ ールにもなることを実証していきたい.

国際宇宙ステーションでの界面張力測定プロジェクトは、 田中敏宏教授(大阪大学),塚田隆夫教授(東北大学),石川毅 彦教授(JAXA),小澤俊平教授(千葉工業大学),福山博之教 授(東北大学), Prof. Joonho Lee(Korea Univ.), Prof. Andreas Meyer, Prof. Florian Kargl(DLR), Prof. Robert Hyres (Massachusetts Univ.), Dr. Jonghyun Lee(Minnesota Univ.), Prof. Anders Jarfors, Prof. Taishi Matsushita (Jönköping Univ.)などの国内外のメンバーの協力のもとに 進めている. ISS での実験は JAXA の田丸晴香氏,織田裕 久氏,猿渡英樹氏,小山千尋博士,中村裕広氏および㈱ AES の渡邊勇基氏,仲田結衣氏の協力の下進められた.ま た,本研究は,JAXAによる協力とJSPS科研費 JP18H01386および文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成 支援事業(2015年度~2019年度)の支援を受けたものであ り,以上の関係各位に感謝する.

文 献

(1) M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno: Int. J. Microgravity Appl., **32**(2015),

320102.

- (2) P. V. Riboud and L.D. Lucas: Can. Metall. Quart., 20(1981), 199–298.
- (3)石川毅彦:まてりあ,58(2019),637-640.
- (4) D. Langstaff, M. Gunn, G. N. Greaves, A. Marsing and F. Kargl: Review of Scientific Instruments, 84(2013), 124901.
- (5) S. Hakamada, A. Nakamura, M. Watanabe and F. Kargl: Int. J. Microgravity Appl., 34(2017), 340403.
- (6) D. Siafakas, T. Matsushita, S. Hakamada, K. Onodera, F. Kargl, A. E. W. Jarfors and M. Watanabe: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35(2018), 350204.
- (7) K. Onodera, K. Tanaka, Y. Ishii, Y. Yamada, S. Nishikoori, H. Goto, M. Watanabe, A. Mizuno and T. Tanaka: Int. J. Microgravity Appl., 33(2016), 330218.
- (8) S. Ozawa, M. Watanabe, Y. Kiyamura, K. Morohoshi, T. Aoyagi, M. Tanno, T. Matsumoto, M. Adachi, A. Mizuno, H. Fujii and T. Hibiya: Int. J. Microgravity Appl., 27 (2010), 215–222.
- (9) L. Rayleigh: Proc. R. Soc. London, 29(1879), 71-97.
- (10) M. Saffren, D. Ellmann and W. K. Rhim: Proc. 2nd interna tional colloquium on drops and bubbles, (1981), 7–14.
- (11) S. Ueno, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugioka and M. Watanabe: Int. J. Microgravity Appl., 33 (2015), 320408.
- (12) E. Shoji, R. Takahashi, N. Itoi, M. Kubo, T. Tsukada and M. Watanabe: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 36 (2019), 360207.
- (13) K. Onodera, A. Nakamura, S. Hakamada, M. Watanabe and F. Karg: Proc. The 10th InternationalConference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16), Washington, USA,

June, (2016).

- (14) W. F. Gale and T. C. Totemeier, eds.: Smithells Metals Reference Book, Elsevier, (2004).
- (15) M. Watanabe, K. Onedera, K. Tanaka, S. Taguchi, R. Serizawa, S. Hakamada, A. Nakamura, A. Mizuno, S. Ueno, T. Tsukada, H. Gotoh, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa: Int. J. Microgravity Sci. Appl. **33** (2016), 330212.
- (16) H. Tamaru, T. Ishikawa, J. T. Okada, Y. Nakamura, H. Ohkuma, S. Yukizono, Y. Sakai and T. Takada: Int. J. Microgravity Appl., **32**(2015), 320104.
- (17) H. Tamaru, C. Koyama, H. Saruwatari, Y. Nakamura, T. Ishikawa and T. Takada: Microgravity Science and Technology, **30**(2018), 643–651.
- (18) M. Watanabe: Proceedings, Proc. 32nd International Symposium Space Technology and Science, Fukui, June (2019).

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1989年 学習院大学自然科学研究科博士前期課程修了
 主な略歴
 1989年4月-2001年3月 日本電気㈱基礎研究所主任

研究員



渡邉匡人

究 ◎無容器浮遊法による高温融体の構造解析と熱物性測

2001年4月-現職

定手法の開発に従事.宇宙環境利用による材料科学 研究の進展を目指し活動.

専門分野:高温融体の構造と熱物性、宇宙環境利用研

^{*****}



金属および酸化物の高温融体物性

溶融金属の表面張力における温度および 雰囲気酸素分圧依存性

平* 小 濹 俊

1. はじめに

近年の材料プロセスは,製品の高性能化や高品質化は固よ り,その開発期間短縮やコスト削減,環境負荷への配慮等に 対する高い要求から,高度化・複雑化の一途を辿っている. このような背景から近年では,計算機の演算能力向上や,優 れた解析コード・ソフトウェアの開発も相俟って,従来の実 験検討だけでなく,数値シミュレーションによる現象理解お よび最適化が多く行われている.その際,溶接,鋳造,結晶 成長などの自由表面を有する高温融体プロセスでは,融体の 表面形状やマランゴニ対流による熱・物質輸送を考慮するた めに,正確な表面張力データが重要となる.

しかし溶融金属の表面張力やその温度係数についての報告 値は、測定者によってばらついていることが多い.この理由 として、従来多く用いられてきた静滴法などの容器法では、 高温において試料が基板などの測定治具と反応してしまう可 能性がある.またそれを避けるべく、測定が低温に限定され た場合には、測定温度範囲が狭いほど、温度係数の不確かさ が大きくなってしまう(図1)ことも考慮しなければならな い⁽¹⁾.

さらに別の理由として、溶融金属に対して非常に強力な表面活性効果を有する酸素が、測定雰囲気中に気相として存在する $^{(2)-(12)}$ ことを考慮していない場合が多いことも挙げられる.特に融体表面の酸化抑制のために、 $H_2 \approx CO$ 混合ガスなどの還元雰囲気が用いられた場合は、以下の $H_2O \approx CO_2$ の生成反応の平衡定数が温度依存性を持つことから、雰囲気酸素分圧(P_{0_2})も温度によって変化する(図2)ことにも注意する必要がある.

<u>(a) 温度範囲が狭い</u>



図1 表面張力の測定温度範囲と温度係数の不確かさ の関係.表面張力の温度依存性を測定プロット の最小二乗近似から求める場合,(a)測定温度範 囲が狭いと,それは点線で示すように傾きが逆 転するほど大きな不確かさを持ちうる.(b)測定 温度範囲が広くなるほど,温度係数の不確かさ は小さくなる.

$$\mathrm{H}_2 + \frac{1}{2} \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons \mathrm{H}_2 \mathrm{O} \tag{1}$$

$$K_{\rm H_2O} = \frac{P_{\rm H_2O}}{P_{\rm H_2} \cdot P_{\rm O_2}^{1/2}} \tag{(2)}$$

$$\operatorname{CO} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 \rightleftharpoons \operatorname{CO}_2$$
 (3)

* 千葉工業大学工学部先端材料工学科;教授(〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1) Influences of Temperature and Oxygen Partial Pressure of Atmospheric Gas on Surface Tension of Metallic Melt; Shumpei Ozawa (Department of Advanced Materials Science and Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino) Keywords: *surface tension, high temperature metallic melt, oxygen partial pressure, oxygen adsorption, electromagnetic levitation* 2019年7月1日受理[doi:10.2320/materia.58.662]



図2 H_2 還元ガス雰囲気における P_{0_2} の温度依存性の 例. この例では、 H_2 O と H_2 の混合比を 3.64×10^{-3} とした.

$$K_{\rm CO_2} = \frac{P_{\rm CO_2}}{P_{\rm CO} \cdot P_{\rm O_2}^{1/2}} \tag{(4)}$$

高温において,試料が測定治具との化学反応によって汚染 する影響を完全に排除するために,近年,試料を空中浮揚で きる静電浮遊法や電磁浮遊法などの,いわゆる無容器プロセ スを利用した表面張力測定が精力的に行われるようになって きた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁶⁾.またこの方法では,凝固時に異質核生成サイト となる容器壁が存在しないため,過冷却状態での測定も行え る.中でも電磁浮遊炉を用いた方法は,使用できる試料が導 電性試料に限られるものの,雰囲気制御が可能であるため, 溶融金属の表面張力に対する雰囲気の影響も調べることがで きる.

本稿では、電磁浮遊炉を用いた液滴振動法によって測定した表面張力に対する *P*₀,の影響について紹介する.

2. 電磁浮遊法による表面張力測定

図3に、電磁浮遊装置の概略を示す.電磁浮遊コイルに高 周波交流電流を流すと交流磁場が発生し、その中心に置かれ た導電性試料には、ループ電流が流れる.このとき下側のコ イルにより、試料には交流磁場とループ電流の相互作用から 上向きのローレンツ力が発生し、重力に打ち勝って浮遊す る.上側コイルは逆向きとなっており、下向きに発生した弱 いローレンツ力が、試料のコイル外への飛び出しを抑制す る.また、浮遊と同時に試料はジュール加熱され、無容器浮 遊溶融する.さらに今回使用した装置では、一層の高温加熱 に対応する為に、上部からレーザー加熱も可能である.ま た、表面張力測定中の P_{0_2} を制御しやすくするために、電磁 浮遊コイル内側に容積の小さい高密閉の石英ガラスチャンバ を設置し、その中で試料を浮遊させた.

地上で電磁浮遊した溶融金属は、重力と電磁力の影響によって卵形に変形すると同時に、表面張力が復元力として作用する.このとき浮遊液滴の表面張力 σ は、Rayleighの式⁽¹⁷⁾とCummings & Blackburnによる重力の影響についての補





図4 電磁浮遊液滴の m=0, ±1, ±2 振動.

正式⁽¹⁸⁾から,以下のように表される.

$$\sigma = \frac{3\pi M}{8} \left[\frac{1}{5} \sum_{m=-2}^{2} f_{2,m}^2 - f_t^2 \left\{ 1.905 - 1.204 \left(\frac{z_0}{a} \right)^2 \right\} \right] \quad (5)$$

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 f_{\rm f}^2} \tag{6}$$

$$f_{\rm t}^2 = \frac{1}{3} \sum_{m=-1}^{1} f_{1,m}^2 \tag{7}$$

ここでMは試料質量, $f_{2,m}$ はl=2モードの $m=0,\pm 1,\pm 2$ 振動周波数(図4), f_t は液滴の並進運動周波数, $f_{1,m}$ はl=1モードの $m=0,\pm 1$ 振動周波数,gは重力加速度,aは液滴が真球時の半径である.なお $f_{1,m}$ および $f_{2,m}$ は,上部から観察した液滴形状の時間変化から求めることができる⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾.

3. 結 果

(1) 表面張力に対する還元ガス雰囲気の影響

従来報告されてきた溶融金属についての表面張力の温度依存性は、多くの場合、測定プロットの最小二乗近似により温度の一次関数として表されてきた⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾.しかし、 $H_2 や$ COガスなどを混合した還元雰囲気では P_{O_2} も温度依存性を持つため、それらの報告値の中には、その影響も同時に含まれている可能性があることに注意しなくてはならない.その

ような例として、図5に還元雰囲気で測定されたFe融体の 表面張力と温度の関係について示す⁽⁹⁾.従来,還元雰囲気で 測定されたFe融体の表面張力は,図5(b)-(d)に実線(一) で示されるように,温度上昇に伴って直線的に低下するとさ れてきた⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾.しかし,著者らが電磁浮遊炉を用いて H₂混合ガス雰囲気で測定した結果(図5(a)の□)プロット) を注意深く見てみると,表面張力は破線(---)で示したよう に,温度上昇に伴って低下した後,一旦上昇し,再び低下し ているように見える.この表面張力の温度依存性で見られる クニックは、「還元ガス雰囲気における P_{0_2} の温度依存性」 と、「酸素吸着反応の平衡定数(K_{ad})の温度依存性」を考慮す ることで次のように説明できる.純粋状態にある溶融金属の 表面張力は、通常、温度が高くなるほど低下する.その際、 温度上昇は還元ガス雰囲気の P_{0_2} 増大も同時に引き起こすた め(図2)、低温の1580 K~1810 K の範囲(I)では、酸素吸 着による表面活性効果によって、表面張力が一層低下する.

ただし,酸素吸着は発熱反応であるため,温度上昇は K_{ad}の低下をも引き起こす.その結果,温度が 1810 K 以上(II)



図5 還元雰囲気で測定された Fe 融体の表面張力と温度の関係⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾. 電磁浮遊炉で測定した表面張力の温度 依存性((a)の□)は、P₀₂の温度依存性と酸素吸着反応の平衡定数の温度依存性の競争によってクニック(破 線)を示す.表面張力を温度の一次式((b)-(d)の実線)とした報告⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾においても、この競争を考慮すれ ば、同様のクニックが見つかる.



図6 還元雰囲気で測定された Ni 融体の表面張力と温度の関係⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽²³⁾. P₀₂の温度依存性と酸素吸着反応の平衡 定数の温度依存性の競争を考慮すれば,表面張力の温度依存性におけるクニックが見つかる.

特

では、 P_{0_2} がより大きくなるが、 K_{ad} の低下によって酸素吸 着量が減少するので、表面張力は酸素吸着の無い純粋状態の 値へ近づこうとして上昇する. 最終的に酸素が全て脱離する と、表面張力は再び低下するようになる(III).

なお、この還元雰囲気で測定された表面張力の温度依存性 で見られるクニックは, Fe や Ni 融体の表面張力に関する従 来の報告(11)(15)(21)-(23)においても、P02やKadの温度依存を 考慮して再検討すると,確かに存在しているように見える $(\boxtimes 5(b)-(d), \boxtimes 6(b), (c)).$

(2) 金属融体の表面張力に対する酸素分圧

これまでに述べたように、正確な表面張力測定のために は、温度だけでなく、測定中の P_{0_2} を制御・把握することが 重要である.電磁浮遊法により,温度とPo2を同時に制御し て測定した金属融体の表面張力の例として,図7にAgおよ びCu融体の表面張力,温度,酸素分圧の関係を示 す⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁽²⁴⁾.なお,Ag融体の表面張力はP0,に対して鈍感 であるため、それを比較的高い値に制御できるよう、不活性 ガスと酸素ガスによる単純気体混合法を用いた.一方,Cu 融体の表面張力は、Ag 融体の場合と比べて遙かに Po, に対 して敏感であるため、それを温度に依らず低い値に一定制御 できるよう, H₂-H₂O ガス平衡や H₂-CO₂ ガス平衡を利用し た緩衝気体混合法を用いた.また比較として、できるだけ P_{0_s} を低い値とするために、 H_2O を積極的に混合しない Ar-He-10%H2ガス雰囲気での測定も行った.なおこの雰囲気 ではPo,が温度依存性を持つが、今回の測定温度範囲では $P_{0_2} < 10^{-14}$ atm になると計算された.

Ag 融体の表面張力は, Ar-He-10%H₂ガス雰囲気を用い た $P_{0_0} < 10^{-14}$ atm においては,温度上昇に伴って低下す る. それに対して $P_{0_2} \approx 10^{-5} \sim 10^{-3}$ atm の場合, $1200 \sim$ 1500 K の低温では、P₀₂の値が大きいほど酸素吸着量が増 えることで表面張力が低下するが、高温になるにつれて酸素 脱離がおこるため一旦上昇する. 最終的に高温で酸素が殆ど 脱離した後は、表面張力は Po, の値に依らず同じ値に収束 し、温度上昇に伴って低下するため、ブーメラン形の温度依 存性となる.裏を返せば、低温ではP02の増加によって表面

1400 Po₂<10⁻¹⁴ atm Ē 1300 Cu $Po_{2} \approx 10^{-13}$ atm 1200 Surface tension σ, 10-3N $Po_2 \approx 10^{-12}$ atm $Po_2 \approx 10^{-11}$ atm 1100 1000 Po₂<10⁻¹⁴ atm 900 ≈ 10⁻⁵ atm Ag 800 -Po₂≈ 10⁻⁴ atrằ

電磁浮遊法で測定した Ag および Cu 融体の表面 図 7 張力-温度-酸素分圧の関係⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁽²⁴⁾.

1400

1600

Temperature T. K

1800

2000

数が正の値から負の値に変わる場合)なら,高温で測定され た値は酸素吸着の無い純粋状態の値であると言える. また、高温で得られた純粋状態の表面張力の温度依存性を 低温まで外挿すると、 $P_{0_2} < 10^{-14}$ atm で測定された表面張力 と良く一致している.このことから、今回の測定温度範囲で

> は、H₂混合ガス雰囲気で得られる P_{0,}<10⁻¹⁴ atm の値が、 Ag 融体の表面張力に影響しないほど十分に低い値であった (この雰囲気で測定された表面張力が純粋状態の値であった) ことが、この段階で初めて分かる.

> 張力が低下しているにもかかわらず、それが高温において同

じ値に収束して、ブーメラン形の温度依存性を示す(温度係

溶融金属の表面張力は、Cu 融体の表面張力のように、一 般的にAg融体の場合より遙かに低いPo2で低下する.ま た,酸素の吸着・脱着に伴う表面張力のブーメラン形の温度 依存性は、鉄、ニッケル、スズ、ステンレス融体などでも、 実測されている(10)(25)(26).

(3) 合金融体の表面張力に対する酸素分圧

AgやCu融体の例で示したように、金属融体において は、通常、元素によって表面張力やその温度依存性はもちろ んのことP0。依存性も異なり、それが合金融体の表面張力を 特徴付ける因子の一つとなる.その例として,図8に電磁浮 遊炉を用いて≈1373 K で測定した Ag-Cu 合金融体の表面 張力,組成,酸素分圧の関係を示す(24).また比較のため, Lee ら⁽⁶⁾によって報告された値も示す. $P_{0} < 10^{-16}$ atm の場 合, Cu-Ag 融体の表面張力は, Ag 組成の増加に伴って単調 に低下する. Ag 組成が 0~10 at%の範囲では, P₀, が大き くなるほど表面張力が低くなるが、Ag組成が20at%まで 増えると、表面張力は Po, の値に依らず同じになる. その結 果, $P_{0_2} \approx 10^{-8}$ atm においては, Ag 組成が 10 at%~20 at% に増えるにつれて、表面張力が一旦上昇する. これは、Ag 融体の表面張力が Cu 融体のものよりも低く,かつ,酸素は Ag 融体に対して吸着しにくい(図7参照)ために見られる現 象である. これが測定された 1373 K では, Cu 融体の表面 張力は、P₀₂が大きいほど酸素吸着によって低下する.この



Po₂<10⁻¹⁶ atm, 1373K (24)

1400

電磁浮遊法で測定した Cu-Ag 融体の表面張力に 対する組成と酸素分圧の関係⁽⁶⁾⁽²⁴⁾.

Po₂ ≈ 10⁻³ atm

1200

700

1000

状態から,表面張力の低い Ag の組成が増えると,その吸着 によって表面張力が低下する.ただし Ag 組成の増加は,吸 着していた酸素の脱離,すなわち「酸素吸着による表面活性 効果の消失」も同時に引き起こす.その結果,Ag 組成が 20 at%まで増えると酸素がほぼ脱離し,Cu-Ag 融体の表面張 力は P_{0_2} に依らず同じ値を示す. $P_{0_2} \approx 10^{-8}$ atm においては, Ag 組成を 10 at%から 20 at%に増やした際の酸素吸着量の 変化が相対的に大きいため,その影響が表面張力の上昇とし て顕著に表れる.

また, Ag 組成が 60 at%付近まで増えると,表面張力は Ag 融体のそれと非常に近くなる. これは Ag が表面偏析 し,融体表面の殆どを覆ったためである.

4. おわりに

溶融金属の表面張力が P_{0_2} に影響されることは、比較的古 くから報告されている.しかし、情報通信技術が現在ほど発 達していなかったためか、その報告以降も、 P_{0_2} の影響を考 慮しないまま測定されたデータが多く報告され、今もってハ ンドブックや教科書に掲載されている場合すらある.このよ うな状況から現在においても、溶融金属の表面張力における P_{0_2} 依存性は、広く一般に周知されているとは言い難い、金 属融体の表面張力データを引用される際には場合には、是非 これに留意されたい.

最後に、本稿で紹介した成果を得るに当たりご指導、ご協 力を賜りました日比谷孟俊教授(慶應義塾大),福山博之教授 (東北大),渡邊匡人教授(学習院大),塚田隆夫教授(東北大) に深く感謝の意を表する.また本稿で紹介した成果の一部は, JST 先端計測分析技術・機器開発事業,日本学術振興会科 学研究費助成,NEDO 知的基盤創成・利用推進研究開発事 業,笹川科学研究助成,JST シーズ発掘試験の援助による ものである.

文 献

- (1) 小澤俊平:金属, 81(2011), 473-480.
- (2) G. Bernard and C. H. P. Lupis: Metallurgical Transactions, 2 (1971), 555–559.
- (3) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi and T. Hibiya: ISIJ International, **40**(2000), 148–152.

- (4) 袁 章福,向井楠宏,高木克彦,大高雅彦:日本金属学会誌, 65(2001),21-28.
- (5) I. Jimbo and C. Alan W.: ISIJ International, 32(1992), 26-35.
- (6) J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara: Mater. Trans., 45 (2004), 2719–2722.
- (7) E. Ricci, E. Arato, A. Passerone and P. Costa: Adv. Colloid and Interface Sci., **117** (2005), 15–32.
- (8) S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya and H. Fukuyama: J. Appl. Phys., **107** (2010), 014910.
- (9) S. Ozawa, S. Suzuki, T. Hibiya and H. Fukuyama: J. Appl. Phys., **109**(2011), 014902.
- (10) S. Ozawa, S. Takahashi, S. Suzuki, H. Sugawara and H. Fukuyama: Jap. J. Appl. Phys., 50(2011), 11RD05.
- (11) S. Ozawa, S. Takahashi, N. Watanabe and H. Fukuyama: Int. J. Thermophys, **35**(2014), 1705–1711.
- (12) IJASMA Ag.
- (13) S. Ozawa, N. Takenaga, T. Inoue, Y. Takei, T. Hibiya, A. Mizuno and M. Watanabe: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 31 (2014), 11–16.
- (14) I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic and S. Ozawa: Advances in Colloid and Interface Science, 159 (2010), 198–212.
- (15) J. Brillo and I. Egry: J. Mater. Sci., 40(2005), 2213-2216.
- (16) Y. Ohishi, T. Kondo, T. Ishikawa, J. Okada, Y. Watanabe, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka: Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35(2018), 350105.
- (17) L. Rayleigh: Proceedings of the Royal Society of London, 29 (1879), 71–97.
- (18) D. L. Cummings and D. A. Blackburn: Journal of Fluid Mechanics, 224 (1991), 395–416.
- (19) I. Egry, H. Giffard and S. Schneider: Meas. Sci. Technol., 16 (2005), 426–431.
- (20) S. Ozawa, T. Koda, M. Adachi, K. Morohoshi, M. Watanabe and T. Hibiya: J. Appl. Phys., **106** (2009), 034907 1–7.
- (21) G. Wille, F. Millot and J. Rifflet: Int. J. Thermophys., 23 (2002), 1197–1206.
- (22) H.-K. Lee, M. G. Frohberg and J. P. Hajra: Steel Res., 64 (1993), 191–196.
- (23) S. Sauerland, G. Lohofer and I. Egry: Thermochim. Acta, 218 (1993), 445–453.
- (24)小澤俊平,西村 大:第38回日本熱物性学会講演論文集 (2017), DVD.
- (25) 小澤俊平, 高橋 優, 武井悠翔: 第34回日本熱物性学会講演 論文集(2013), DVD.
- (26) S. Ozawa, K. Morohoshi and T. Hibiya: ISIJ international, 54 (2014), 2097–2103.



 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2002年 千葉工業大学大学院工学研究科博士後期課 程修了



金属および酸化物の高温融体物性

最大泡圧法による 高粘性ガラス融体の密度測定

1. はじめに

ガラスの製造プロセスにおいては CO2 排出量削減のため 更なる高効率化が求められており、そのためには溶融シミュ レーションを用いて溶融窯内のガラス融体の対流状況を把握 し、制御することでより短い時間で均質かつ泡の無いガラス 融体を得ることが重要である. 溶融シミュレーションにおけ るガラス融体はその組成や成分ではなく粘度、密度、表面張 力,熱伝導率,比熱等の物性値とその温度係数によって表現 されており、シミュレーションに用いる物性値の誤差はシミ ュレーションの精度に直接影響する.そのため,各種物性値 については少しでも正確な実測データが求められる. また, 密度は溶融シミュレーション以外にも、溶融窯内のガラス融 体の対流速度や温度分布、清澄工程における気泡の浮上速 度,成形域におけるガラスの収縮挙動を把握するために必要 な物性値であり,いずれの工程においても正確な実測データ が必要とされる.しかしながら近年は液晶基板向けの無アル カリガラスやスマートフォン向けのカバーガラスなど, 1600℃で粘度が10¹ Pa·s 以上となるような難溶解性のガラ ス開発が増加してきており、従来の測定手法では対応が困難 になってきているのが現状である. そこで, 高温・高粘性の ガラス融体に対応可能な密度測定手法を検討した.

2. 高温高粘性ガラス融体に適した密度測定方法の検討

ガラス融体の密度測定法としてはアルキメデス二球法⁽¹⁾や 静滴法⁽²⁾などが知られている.図1に各温度および粘度域毎 の密度測定手法を示す.ガラスは結晶と異なり融点を持た ず,ガラス転移温度で10¹² Pa·sから液相温度付近で10⁻²~



徳

永

慎

文*

図1 ガラス融体の粘度域に応じた密度測定方法.

102 まで1014倍もの非常に広い範囲にわたり温度に対して連 続的に粘度が変化するため、精度の良い測定を行うためには 各粘度領域に適切な測定法を採用することが重要となる.ア ルキメデス二球法は密度が既知の白金球を融体中に浸漬し, その浮力から融体の密度を求める方法であるため逆アルキメ デス法とも呼ばれ、主に粘度が10°Pa·s以下の領域に適し た方法である.粘度が10°Pa·s以上の範囲になると白金球 が融体の対流の影響を受けて浮力の測定値のバラつきが大き くなり、その結果として密度の測定誤差が大きくなるという 問題がある. 600~1000℃の範囲においては NaCl 等の密度 が既知の溶融塩中にガラス試料を入れた白金坩堝を浸漬し, その浮力からガラスの比重を求めるアルキメデス法も提案さ れている⁽³⁾. しかしながら1600℃を超える高温域で安定し た溶融塩を得ることは難しい. 静滴法はカーボン等の基板上 に溶かした融体の液滴形状から体積を求め、予め測定してお いた質量から密度を求める方法である.金属融体の密度測定

* AGC 株式会社 材料融合研究所 無機材料部;主任研究員(〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町1150) Density Measurement of Highly-Viscous Glass Melts Using Maximum Bubble Pressure Method; Hirofumi Tokunaga(Inorganic Materials Division, Materials integration Laboratories, AGC Inc., Yokohama) Keywords: glass melt, density measurement, high viscosity, maximum bubble pressure, simulation 2019年8月27日受理[doi:10.2320/materia.58.667] には有用な方法であるが、ガラス融体は酸化物であるため基 板の選定に注意を要する.ガラス融体との濡れ性の悪い基板 としてカーボンや窒化硼素が用いられるが、1200℃を超え るとガラス融体内の酸素と基板が反応して融体中に微小泡を 発生しやすくなり、密度の測定結果を大きく変動させる.基 板に白金系合金やアルミナを用いた場合には融体中への泡の 発生は起こらないものの、1200℃を超えると融体と基板が 濡れ広がりやすくなり、正確な密度測定が困難となる.また 近年、鉄鋼分野においては静電浮遊法⁽⁴⁾や電磁浮遊法⁽⁵⁾など も開発されているが、酸化物であるガラス融体をこれらの方 法で浮遊させることは困難である.ガス浮遊法であれば適用 可能ではあるが、浮遊させた融体の形状の対称性を維持する ことは難しい.

3. 最大泡圧法による密度測定

最大泡圧法は密度,表面張力の測定方法として古くから知られており⁽⁶⁾,測定例や誤差要因についても多くの知見がある⁽⁷⁾.最大泡圧法は,融体中に浸漬した吹管内部の圧力を増加させ,先端に気泡を生成させたときの最大圧力を測定し, その圧力差から密度を求めることができる方法である.融体中への吹管の浸漬深さをH,吹管先端と炉内気圧の差の最大値を P_{max} とすると,融体の密度 ρ は次式で表される.

$\rho = \Delta P_{\rm max} / \Delta H$

最大泡圧法はアルキメデス二球法に比べて簡便な測定法で あるが, 吹管先端部の形状や気泡形状, ガスの供給速度(脱 泡間隔)などが測定結果に影響するため精度の点で劣ると言 われてきた.しかし,それらの誤差要因を把握し,制御でき れば粘度の高い融体に対してアルキメデス二球法よりも正確 な値を得られる可能性がある.そこで,吹管の浸漬速度毎に ガスの供給速度を変え、吹管浸漬深さを10mmd, 30mmd, 50 mmd として P_{max} の測定を行い、ガス流量毎に密度を求 めた. 吹管は高粘度のガラス融体中で曲がらないように Pt/ Rh20%合金材を使用し、外径 6.35 mm, 内径 3.35 mm とし て、先端は吹管内径に合わせてなるだけ肉厚を薄くするため ナイフエッジ形状に加工した. 吹管の浸漬深さはステッピン グモーターを用いて制御し,ガス流量はマスフローコントロ ーラーを用いて調整した.測定結果を図2に示す.測定試料 はソーダライムシリケート系の高粘度ガラスであり、測定温 度は1650℃, この温度における粘度は約 10^{1.5} Pa·s である. 図2より、Pmax は吹管浸漬深さに応じて大きくなることが 確認できた.また、ガス流量の増加とともに P_{max} が大きく なり、その結果として密度の測定値もガス流量とともに大き くなることが分かった.これは、粘性の高い融体では吹管先 端で気泡が粘性抵抗を受け、見かけのPmaxが大きくなって いるためであると考えられる. そこで、ガス流量がゼロの時 の密度の値を外挿により求め、その温度における真の値とし て採用した.図3に各手法における密度の測定結果を示す. 室温からガラス転移温度(Tg)までは熱膨張測定の結果から 計算により求め、Tgから1300℃までを静滴法で求めた.最 大泡圧法の測定結果はこれらの結果と良い一致を示すことが 分かった.



図2 最大泡圧法におけるガス流量と密度測定値の関係.



4. おわりに

今後も液晶基板向けの無アルカリガラスなど、高粘性ガラ スの実測データへの要請は続くものと考えられる.最大泡圧 法で上記のような方法により密度測定は可能であるが、ガス 流量と深さを変えて測定するため、1日に測定可能な温度水 準は1点が限度である.データの取得までに長時間を要す るため、例えばホウ酸などの揮散成分を多く含む組成では測 定が長時間におよび、試料の組成ずれなどの問題も生じる. 今後はさらに簡便かつ正確に高温、高粘度の融体の密度を測 定する技術の確立が求められる.

文 献

- (1) J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson and J. L. White: Trans. Faraday Soc., **52**(1956), 299–310.
- (2) 向井楠宏,坂尾 弘,佐野幸吉:日本金属学会誌,31 (1967),928-933.
- (3) 日本セラミックス協会関西支部・中国四国支部連合学術講演 会 講演予稿集, (2004), 25.
- (4) S. Ozawa, Y. Kudo, K. Kuribayashi, Y. Watanabe and T. Ishikawa: Mater. Trans., 58 (2017), 1664–1669.
- (5) 福山博之:計測と制御, 5, (2015), 303-308.
- (6) A. G. Tohmas and L. R. Barrett: J. Soc. of Glass. Tech., **40** (1956), 179T.
- (7) 斎藤恒三,天辰正義,渡辺俊六:東北大學選鑛製錬研究所彙 報,25(1969),67-74.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 徳永博文

- 2008年3月 九州大学大学院 工学研究院 物質プロセス工学専攻 博士課程修 了
- 2008年4月 旭硝子株式会社 中央研究所入社
- 2019年7月-現職
- 専門分野:ガラス組成開発,高温融体物性測定
- ◎液晶基板用無アルカリガラスの組成開発を行うとともに、社内で必要となる各種高温物性の測定技術の確立に従事。
- *****

集



金属および酸化物の高温融体物性

高温融体の界面物性

中本将嗣* 鈴木賢紀 ** 田中敏宏 $^{**}_{2}$

1. はじめに

鉄鋼製造に代表される高温での金属生産プロセスにおい て、複合酸化物融体である溶融スラグ・フラックスは多くの 場合製造される溶融金属と伴に存在する(1)-(3).例えば,鉄 鋼製造プロセスでは、製錬工程である高炉において鉄鉱石中 に含まれる SiO₂, CaO, Al₂O₃ などの脈石成分から溶融スラ グが生じ,溶銑と比重分離して排出される.溶銑中の珪素, リン、硫黄などの不純物は精錬工程において溶融スラグに吸 収・除去され, 溶鋼が生成される. 次工程の連続鋳造では溶 |鋼からスラブ(鋼の鋳造片)の製造において,潤滑剤としてモ ールドフラックスが用いられる. そのため, 各種プロセスの 効率化を目指し、溶融金属やスラグ・フラックスの物性(例 えば、粘度、濡れ性など)と各工程で生じる現象との関連性 が従来から議論されており、様々な文献でまとめられてい る⁽¹⁾⁻⁽³⁾. その中において溶鉄-溶融スラグ・フラックス間に 代表される高温の液体-液体間の界面物性に関する研究は測 定や観察の困難さのために知見が少なく、近年においても界 面で生じる様々な現象を正しく理解することが高温の素材製 造プロセスの検討,解明のために極めて重要であると位置付 けられている.液-液間の界面張力の測定は、原理的には静 滴法など表面張力の測定法が適応可能であり, 室温における 液-液間の界面張力は高い精度での測定がなされている. 一 方,高温においてはX線透過法を用いるなど種々の工夫が あってはじめて測定が実現している. 高温での液体-液体間 の界面張力の測定に関しては種々のレビュー(2)(4)-(8)があ り,それらを是非ご一読いただきたい.

著者らの研究室では界面制御工学領域の名の下に、高温で

の金属生産プロセスにおける溶融金属-溶融スラグ・フラッ クス間などで生じる界面現象,および,その根源となる界面 物性を解明する研究に挑んでいる.本稿では,著者らが取り 組んでいる内容として,浮遊レンズ法を使用した「溶鉄-溶 融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼす化学反応の影 響」,「国際宇宙ステーションでの液滴振動法による界面張力 測定用試料作製のための溶鉄への溶融スラグ・フラックスの 被覆性の検討」について紹介したいと思う.

溶鉄−溶融スラグ間の界面張力の動的変化に及ぼ す化学反応の影響

鉄鋼を初めとする金属製造プロセスにおいて,溶鉄-溶融 スラグ間の界面張力は重要な現象を支配する物性といえる. 一般に,溶鉄-溶融スラグ間の界面張力が大きい場合,界面 形状が平滑になり,揺らぎ等に対して界面形状が乱れ難いた めに,溶融スラグ滴が溶鋼側に巻き込まれにくい.逆に界面 張力が小さい場合は,界面の形状は乱れ易く,溶鉄と溶融ス ラグは界面で互いに混ざり易い.したがって,溶鉄-溶融ス ラグ間の界面張力を適切に制御すれば,目的に応じた界面形 状を設定できると考えられる.しかし一方で,溶鉄-溶融ス ラグ間の界面で化学反応が生じると,界面張力が自発的に低 下することが報告され⁽⁹⁾,界面張力の動的変化の機構を解明 しようと様々な研究が行われてきたが,詳細な機構は明らか になっていなかった.

過去の研究では,溶鉄に対して数%程度のAlを添加した 合金とSiO₂系の溶融スラグを接触させた場合について,界 面張力の動的変化が取り扱われてきた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.これに対し て,著者らは微量のAlを添加した溶鉄と溶融スラグの組み

* 大阪大学低温センター;助教

^{***} 大阪大学大学院工学研究科;1)准教授 2)教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1) Interfacial Properties of High Temperature Melts; Masashi Nakamoto*, Masanori Suzuki** and Toshihiro Tanaka**(*Low Temperature Center, Osaka University, Suita.**Graduate School of Enginnering, Osaka University, Suita) Keywords: *high temperature, interfacial property, dynamic interfacial tension, Fe, slag* 2019年7月10日受理[doi:10.2320/materia.58.669]



図1 溶鉄の表面張力,溶融スラグの表面張力,2相間 の界面張力の3重点における釣合い⁽¹²⁾.

合わせについても、上記のような界面張力の動的変化が生じ るか、実験による検討を行った.また、得られた界面張力の 経時変化に基づいて、動的変化機構を説明するための考察を 行った.

著者ら⁽¹²⁾は浮遊レンズ法を用いて,溶鉄-溶融スラグ間の 界面張力の測定を行った.まず,溶融金属を適当な大きさの 皿状容器に保持すると,溶融金属は平坦な自由表面を形成す る.溶鉄上へ溶融スラグを静かに滴下すると,レンズ状の液 滴形状が形成される.図1に示す溶鉄-溶融スラグ-気相の3 相界面において,溶鉄の表面張力 $\sigma_{\text{Liq,Fe}}$ 溶融スラグの表面 張力 $\sigma_{\text{Liq,Slag}}$ 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力 $\sigma_{\text{Fe/Slag}}$ による水 平方向および垂直方向の釣り合いを考えると,溶鉄-溶融ス ラグ間の界面張力を式(1)によって求めることができる.

 $\sigma_{Fe/Slag} = \sqrt{\sigma_{Liq,Fe}^2 + \sigma_{Liq,Slag}^2 - 2\sigma_{Liq,Fe} \cdot \sigma_{Liq,Slag} \cdot \cos \theta_{\alpha}}$ (1) ここで、 θ_{α} は溶鉄上における溶融スラグの見かけの接触角 を表す.界面張力の算出には溶鉄の表面張力と溶融スラグの 表面張力の情報が必要であるが、本研究では推算式⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾に よる計算値を使用した.実験は黒鉛発熱体を内装したタンマ ン炉内を1823 K, Ar 雰囲気とし、Alを微小濃度含む溶鉄を Al₂O₃製の皿状容器に保持した.溶鉄上へSiO₂系の溶融ス ラグを滴下し、Mo製の支持棒で溶鉄上の溶融スラグ滴の水 平位置を固定しながら、溶融スラグ滴の形状を所定時間まで の間、炉側面に設置したカメラで撮影し、見かけの接触角 θ_{α} の経時変化の観察を行った.

実験結果について,図2の中央にはAlを0.01 mass%含む 溶鉄へSiO₂系の溶融スラグを接触させた場合の,溶鉄-溶融 スラグ間の界面張力の経時変化の一例を三角の点で示した. 溶鉄と溶融スラグが接触した直後に,界面張力は初期値から 減少し,極小値を示した後,緩やかに増加し,最終的にはあ る一定値へ到達した.したがって,微小濃度のAlを含む溶 鉄を用いた場合にも,溶鉄-溶融スラグ間の界面張力が動的 に変化する挙動を捉えることができた.

界面張力の動的変化の機構について、著者らは溶鉄-溶融 スラグ界面への酸素の吸着に基づくモデルを提案した.酸素 は界面活性元素の一つであり、溶鉄中の酸素濃度が高いほど 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力が小さいことが知られてい る⁽¹⁵⁾.これは酸素が溶鉄-溶融スラグ間の界面に吸着するた めに生じると考えられる.界面は2次元に広がった欠陥で あり、酸素が界面へ過剰に吸着すれば、界面張力の一時的な 減少が生じる可能性がある.

図2では本研究で提案した溶鉄-溶融スラグ界面への酸素



図2 溶鉄と溶融スラグ間の界面張力の動的変化機構 の模式図⁽¹²⁾.

吸着量に基づいて,界面張力の動的変化を定性的に表している.まず,溶融スラグと接触する前の溶鉄は Al₂O₃ 製の容器と接触し,また微小濃度の Al が添加されているために,溶鉄中 Al と固体 Al₂O₃ の平衡関係によって決まる微小の酸素 濃度で飽和している(①).溶鉄と溶融スラグが接触すると, 溶鉄中 Al とスラグ中 SiO₂ による酸化還元反応が生じる が,以下の式(2),(3)に示す素反応に分けることができる.

$$\operatorname{SiO}_{2 \text{ in Slag}} = \operatorname{Si}_{\text{in Fe}} + 2\operatorname{O}_{\text{in Fe}}$$
(2)

$$2Al_{in Fe} + 3O_{in Fe} = Al_2O_{3 in Slag} \qquad (3)$$

溶鉄と溶融スラグを接触させた直後に,界面では式(2) の素反応が起こり、Siと酸素が生成する.ここで、界面で 生成した酸素は界面に吸着するが、界面に吸着した酸素濃度 と溶鉄バルク中の酸素濃度の間で平衡状態を保ちながら、溶 鉄-溶融スラグ界面の酸素吸着量が式(2)の反応の進行とと もに増加すると仮定した場合の界面張力の経時変化を図2 中央の図中に破線で示す.一方,酸素は溶鉄中へ拡散するよ りも界面に留まり易いと考えると、界面への酸素の蓄積が過 剰に生じて、界面張力は破線で示した場合よりも一時的に減 少する(②).また,界面では式(3)の素反応も同時に起こ るが、生成した Al₂O₃ がスラグ側の界面付近で飽和するため に反応が右へ進み難いと考えられる.その後,Al₂O₃がスラ グ中へ徐々に拡散し, また界面に蓄積していた酸素が溶鉄中 へ拡散すると、界面では酸素濃度が減少し始めるので、界面 張力は極小値を示し(③),次いで最終平衡値へ至るまで増加 し続けると考えられる(④). ここで界面張力の最終平衡値 は、溶鉄中に拡散した Si とスラグ中 SiO₂ との平衡関係を満 たす溶鉄中酸素濃度によって決まると考えられる.

さらに著者らは、溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の動的変 化に及ぼす溶融スラグの粘性の影響についても実験による調 査を行い、溶融スラグの粘性が低い場合は、溶鉄-溶融スラ グの界面張力の減少量が大きく、極小値を取った後に長時間 にわたって上昇することを見出している⁽¹²⁾.この場合、溶 融スラグ中から溶鉄-溶融スラグ間の界面へ SiO₂の供給が進

特 集

み易く,式(2)の素反応が進んで,多量の酸素が界面へ供給されるために,界面張力が大きく減少すると考えられる. 以上のように,溶鉄-溶融スラグ間の界面における酸素の吸着を考えることによって,様々な溶鉄と溶融スラグの組み合わせに対して,界面張力の動的変化を説明できることがわかった.

現在,著者らは上記の界面酸素吸着の考え方に基づいて, 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の動的変化を定量的に予測す るモデルの構築を進めている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾.

国際宇宙ステーションでの液滴振動法による界面 張力測定用試料作製のための溶鉄への溶融スラ グ・フラックスの被覆性の検討

著者らは現在,学習院大学の渡邊教授とともに JAXAの ご支援のもと国際宇宙ステーション(ISS)において静電浮遊 させた2重液滴試料(溶融酸化物に内包された溶融金属試 料)を利用し,液滴振動法による溶鉄-溶融スラグ・フラック ス間の界面張力の測定を進めている⁽¹⁹⁾.同研究により,地 上では制約のあった溶鉄-酸化物間における界面張力の測定 範囲が拡大し,界面で生じる様々な現象の理解が飛躍的に進 むものと期待されている.この測定の実現に向けて,測定 時,高温で溶融した際に酸化物を主成分とするスラグ・フラ ックスが溶鉄を完全に覆う図3に示すような溶鉄-溶融スラ グ・フラックスのコアーシェル型の2重層液滴試料の形成が 必要不可欠である.そこで,著者ら⁽²⁰⁾は種々のスラグ・フ ラックの溶鉄への被覆性について調査し,液滴振動法による 界面張力測定に必要な2重層液滴試料の形成条件について 検討した.

実験として,電解鉄粉とスラグ(高炉スラグ(BF slag)粉 末,もしくは,溶接系フラックス(イルミナイト系フラック ス(IL flux),ライムチタニヤ系フラックス(LT flux),低水 素系フラックス(LH flux))粉末を混合した圧粉体をアーク 溶解炉で完全に溶融させた.すべての試料は溶融後,鉄とス ラグ・フラックスに速やかに分離したが,図4のように異な る挙動を示した.BF slag は溶融時からスラグが鉄を完全に 包むことはなくスラグが鉄表面を半分ほど覆っている.3つ の溶接系フラックスは溶融時に完全に鉄を包んだ一方,凝固



図3 国際宇宙ステーション(ISS)における液滴振動法 による溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張 力測定用コア-シェル型の2重層液滴試料.

後に違いがあった. IL flux が溶融時の鉄を包んだ状態を維持しているのに対し, LT flux が冷却過程において凝固した フラックスが割れ, LH flux が結晶化し,部分的に鉄が露出 した.これらの結果から,本実験で使用した溶接系フラック スは溶融時に2重層液滴を形成することから ISS での液滴 振動法による界面張力測定に適することを見出した.また, 冷却後もその状態を維持している IL flux が最も適当である ことが明らかとなった.

スラグ・フラックスの鉄への被覆性に関して、ある液体が 混ざらない別の液体の表面にあって、広がろうとする傾向を 表す拡張係数 S⁽²¹⁾⁽²²⁾による評価を試みている.溶融スラ グ・フラックスが溶鉄を広がる場合の拡張係数 S_{slag・flux} は以 下のようになる.

$$S_{\text{slag}\cdot\text{flux}} = \gamma_{\text{Fe}} - (\gamma_{\text{slag}\cdot\text{flux}} + \gamma_{\text{Fe}/\text{slag}\cdot\text{flux}}) \tag{4}$$

 γ_{Fe} , γ_{slag} ·fux, $\gamma_{Fe/slag}$ ·fux はそれぞれ溶鉄の表面張力,溶融ス ラグ・フラックスの表面張力,溶鉄-溶融スラグ・フラック ス間の界面張力である.式(4)で S_{slag} ·fux の値が正,つま り,溶鉄の表面張力が溶融スラグ・フラックスの表面張力, 溶鉄-溶融スラグ・フラックス間の界面張力の和よりも大き い場合に溶融スラグ・フラックスが溶鉄を完全に広がる拡張 濡れが生じるとされる.つまり,表面張力(mN/m)が表面自 由エネルギー(mJ/m²)であることを考えると,溶鉄の表面 よりも溶融スラグ・フラックスの表面と溶鉄-溶融スラグ・ フラックスの界面が形成されるほうがエネルギー的に安定な 場合,溶融スラグ・フラックスが溶鉄を完全に覆うことが予 想される.そこで S_{slag} ·fux を指標として溶鉄,溶融スラグ間 の合体挙動の解析を "Surface Evolver"⁽²³⁾により実施した. 実用的なスラグ・フラックスに関連する γ_{Fe} , γ_{slag} ·fux,



図4 アーク溶解後の試料の外観. (a) BF slag, (b) IL flux, (c) LT flux, (d) LX flux.⁽²⁰⁾



溶鉄と溶融スラグ・フラックス2液滴の合体挙動 図 5 への液体 Fe 中酸素濃度[mass%0](=(a) 10⁻³, (b) 10^{-2.3} or (c) 10⁻²)の影響⁽²⁰⁾.

γ_{Fe/slag}·flux のデータはごく限られた系でしか存在していない ため、界面物性の報告例の多い 40 mass % SiO₂-40 mass %CaO-20 mass% Al_2O_3 系のスラグのデータを用いた⁽²⁾⁽²⁴⁾. 図5は溶鉄と溶融40 mass%SiO₂-40 mass%CaO-20 mass% Al₂O₃系スラグの2液滴の合体挙動のシミュレーションの結 果である. S_{slag}.fux の値が110, -7, -69である溶鉄中酸素濃 度[mass%0]がそれぞれ-3, -2.3, -2 で計算を実施した. $S_{\text{slag-flux}} > 0 \mathcal{O}(a)$ Log [mass%O] = -3 の酸素濃度では溶融 スラグが溶鉄表面をすべて覆う2重液滴となり、 $S_{\text{slag-flux}} = 0$ $\mathcal{O}(b)$ Log $\lceil mass \% O \rceil = -2.3$ でわずかに溶鉄の表面が露出 し、 $S_{\text{slag-flux}} < 0 \mathcal{O}(c)$ Log [mass%O] = -2 では溶鉄表面と 溶融スラグが半分ずつに分かれた状態となった. これらの結 果から拡張濡れの基準となる Sslag-flux により2 重液滴の形成 能が評価できることを明らかにした.

本プロジェクトは航空機実験,実験試料の決定プロセ ス⁽²⁵⁾を得て,現在,国際宇宙ステーション(ISS)における液 滴振動法による界面張力の測定が進められている.

4. おわりに

本稿では、著者らが進めている界面物性に関わる研究内容 の一端をご紹介した.上述のように鉄鋼製造プロセスなどで 生じる界面現象は高温環境下であるため装置、接触材料など の問題から実験での制約が多く、加えて界面を高精度で直接 観察することは困難であり、高温での界面現象における研究 はまだまだ未解明の課題も多く残されている. 逆に言うと, 高温界面現象、その根源となる界面物性が解明されることに より高温材料プロセスの発展に大きく貢献できると言える. 研究においては装置・技術の進歩を最大限活用するのは勿論 のこと、新しい視点・発想を基に展開し、今後も高温におけ る界面現象・物性の解明に挑んでいきたい.

文 献

- (1) 徳光直樹:高温学会誌, 19(1993), 97-104.
- (2) 荻野和己:高温界面化学(上),アグネ技術センター,(2008), 228-252.

- (3) 荻野和己:高温界面化学(下),アグネ技術センター,(2008), 3 - 287
- (4) Ed. R.A. Ropp: Physicochemical measurement in metals research, part 2, John Wiley and Sons, (1970), 308-326.
- (5) L. E. Murr: Interfacial Phenomena in metal and alloys, Addison Awesely Pub. Co, (1975), 90-100.
- (6) 日本金属学会編:金属の化学的測定法 I, 3.界面性質の測定, 日本金属学会, (1976), 125-133.
- (7) B. J. Keene: NPL Report Chem., 99(1979), 4-15.
- (8) M. Korenko and F. Simko: J. Chem. Eng. Data, 55(2010), 4561-4573.
- (9) P. Kozakevitch, G. Urbain and M. Sage: Rev. Metall., 2(1955), 161-172.
- (10) P. V. Riboud and L. D. Lucas: Can. Metall. Quart., 20(1981), 199-208.
- (11) H. Gaye, L. D. Lucas, M. Ollette and P. V. Riboud: Can. Metall. Quart., 23(1984), 179-191.
- (12)T. Tanaka, H. Goto, M. Nakamoto, M. Suzuki, M. Hanao, M. Zeze, H. Yamamura and T. Yoshikawa: ISIJ Int., 56(2016), 943-951.
- (13) 荻野和己,野城 清,細井千秋:鉄と鋼,69(1983),1989-1994.
- (14) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back: ISIJ Int., 46(2006), 400-406
- (15) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkd., 90(1999), 348-354.
- (16) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jonsson, ISIJ Int., 58(2018), 1979-1988.
- (17) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jönsson, ISIJ Int., 59(2019), 737-748.
- (18) P. Ni, T. Tanaka, M. Suzuki, M. Nakamoto and P. G. Jönsson, ISIJ Int., 59 (2019), 2024-2035.
- (19) 渡邉匡人,水野章敏,田中敏宏,塚田隆夫,石川毅彦: CAMP-ISIJ, 27(2014), 651.
- (20) 中本将嗣,後藤弘樹,鈴木賢紀,田中敏宏: Int. J. Microgravity Sci. Application, 32(2015), 320103-1-8.
- (21) S. Torza and S. G. Mason: Science, 163(1969), 813-814.
- (22) J. Guzowski, P. M. Korczyk, S. Jakiela and P. Garstecki: Soft Matter, 8(2012), 7269-7278.
- (23) K. A. Brakke: Experimental Mathematics, 1(1992), 141–165.
- (24) Verein Deutscher Eisenhuttenleute (Editor): SLAG ATLAS 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, (1995), 463–511.
- (25) 渡邉匡人,小野寺健太,田中健大,田口正二郎,芹澤留依, 袴田信也,中村藍莉,後藤弘樹,田中敏宏,中本将嗣,上野 翔也,塚田隆夫,石川毅彦,田丸晴香: Space Utiliz. Res., 30 (2016), 1-4.

***** 中本将嗣

2005年 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了

主な略歴 2005年フィンランドヘルシンキ工科大学研究員,2007年大阪大学 大学院工学研究科特任助教

2016年2月-現職 専門分野:材料物理化学,高温物性,リサイクル

◎高温材料プロセスにおける現象のメカニズムの解明や融体物性の高精度測 定・推算手法の確立などを行っている.

鈴木賢紀





田中敏宏

隼

特



金属および酸化物の高温融体物性

高温融体の粘度,濡れ性および交流電場特性

齊藤敬高* 中島邦 彦*

1. はじめに

ここでは,筆者らの所属する研究室において設計・製作さ れてきた高温融体物性の測定および評価に関する装置群につ いて,それらの概略と得られた代表的な成果および今後の展 開について概説したい.紙面を拝借し,本会と日本鉄鋼協会 共同セッション「高温溶融体の物理化学的性質」および本誌 特集「金属および酸化物の高温融体物性」に関して,ご尽力 賜りました関係各位および本会と日本鉄鋼協会に御礼申し上 げます.

言及するまでもないが,金属をはじめとして半導体,ガラ ス等のあらゆる無機基盤材料は高い付加価値を保ちつつ生産 性を確保するため高温溶融体を介したプロセスによって、つ まり高温下における大きな反応速度や融体(流体)であること を利用した連続反応を十分に活用して大量に生産されてい る. そのため, これらの高温プロセッシングにおいて, 粘 度,密度,表面張力,熱伝導率,比熱,電気伝導率などの融 体物性値は、反応や操業のコントロールや最適化を行う上 で、必要不可欠な基礎的データである。また、これらの融体 物性値は融体構造や熱力学諸量との間に非常に強い相関があ るため、学術的にも楽しむことができる稀有な研究対象であ る. 加えて, 密度ならば kg/m³, 表面張力ならば N/m とい ったようにある空間を表す物理量によって規格化されている ため, 5,000 m³の高炉であろうが 50 cc のルツボであろうが 関係なく、当たり前ではあるがサイズエフェクトが存在しな い. その中でもここでは、粘度、濡れ性、結晶化挙動および 融体構造に関する測定手法について述べたいと思う.

2. 異なる酸素ポテンシャル下における酸化物の融体 物性

雰囲気の酸素ポテンシャルによって金属融体の表面張力は 大きく変化することはよく知られている(1)(2)が、あまり影響 が無いと思われている酸化物の融体物性値においてもその影 響が色濃く現れる場合がある.つまり,融体を形成している 酸化物中に価数変化を起こす遷移金属酸化物(例えば, Fe₂O₃ と FeO など)を含む場合である. 無機基盤材料の一つ である金属の大半は地殻中において酸化物(一部は硫化物)と して存在するため、何かしらの還元プロセスを経て金属材料 になる. これらのプロセスにおいては,気相中の酸素分圧や 平衡している金属相に酸化物融体中の酸素ポテンシャルが大 きく依存し,内包している遷移金属酸化物の価数が変化す る.その結果,融体物性値に影響が顕在化することになる. また酸化物融体は、アルカリ金属酸化物やホウ酸化物などを 除く大半が高温大気下において安定であるが、窒素を含むオ キシナイトライド融体やフッ素を含むオキシフロライド融体 は成分の蒸発および分解によって融体組成が変化するため, 関わる気相側の分圧を制御することによって,物性値を測定 するのに適した高温融体を形成することができる.

図1に上記の雰囲気制御を可能にした融体物性(粘度,密 度および表面張力)の測定装置図⁽³⁾⁻⁽⁶⁾を示す.再結晶質の高 純度アルミナ製炉心管の上下端をステンレス製水冷ジャケッ トで封止し,また測定系全体をアクリル製のカバーで覆うこ とにより,炉内の雰囲気(酸素分圧,水蒸気分圧等)を制御す ることが可能である.また,図1は測定系に回転式の粘度 計を示しているが,ストレインゲージに換装することによっ てアルキメデス二球法を用いた密度測定や,リング引き上げ

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 1)准教授 2)教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

Viscosity, Wettability, and Some AC Characteristics of Molten Substances; Noritaka Saito and Kunihiko Nakashima(Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: viscosity, wettability, crystallization, impedance, capacitance, molten oxide 2019年8月17日受理[doi:10.2320/materia.58.673]



図1 雰囲気調整可能な酸化物融体の粘度,密度および表面張力測定装置の概略図(最高測定温度 1600℃).

法を用いた表面張力測定を行うことが可能である.この装置 によって,希土類酸化物を含むオキシナイトライド融体の粘 度⁽³⁾⁽⁴⁾や酸化鉄を含む溶融スラグの粘度について酸素分圧依 存性⁽⁵⁾⁽⁶⁾を系統的に測定してきた.

3. 高温下におけるの濡れ性評価

議論があることかも知れないが、"高温濡れ性"は融体物 性ではない(と考えられる).その理由は大きく分けて以下の 二つである.まず,他の融体物性測定と同様に高温溶融体を 濡れ性を評価したい固体および雰囲気の気体の三相が共存す る際に、"固体の表面"がどれほど溶融体に対して"馴染む" かを、この三相境界における接触角によって評価するため、 どちらかと言えば"固体"の性質ではないだろうか.また、 前述のように融体物性値は物性値であるがゆえ、そのサイズ に依存せず一定であるはずであるが、重力下において評価す る以上、上記の接触角は重力の影響を受ける.っまり、固体 に接触させる溶融体の質量によって接触角が変化してしまう ため、一義的に三相の組み合わせのみで決定されるわけでは ないことがよくわかる.とはいえ、変化の振り幅が大きい融 体側の界面物性や界面反応の有無等によって支配されている



図2 融体滴下機構を備えた超高温濡れ性評価装置の 外観(最高評価温度2000℃).

ため、融体物性と捉えられている感は否めない.

さて、高温濡れ性を評価するためには、濡れ性を評価した い固体に融体を形成する金属や酸化物を室温下で設置し、評 価したい温度まで昇温した後に接触角を計測するのが一般的 である.しかしながら,基本的に高温下の界面反応が問題と なる金属製錬プロセスにおいて、この手法はあまり妙手とは 言い難い.例えば,1600℃での接触角を測定したい場合に おいて,濡れ性を評価したい組合せを室温から1600℃まで 昇温した場合、金属製錬プロセスに存在する大半の組合せで は1600℃に到達する前に界面反応が生じてしまい,所望の 温度における接触角を定量的に評価することが事実上不可能 となる. そこで筆者らは高温に加熱された固体に溶融体を滴 下することによって、所望の温度および雰囲気における濡れ 性のダイナミックな変化を評価することのできる装置を作製 した(図2). ここで,冒頭において"筆者らの所属する研究 室において設計・製作されてきた..."と述べておきながら ではあるが、本装置の基本的な概念と構造は高温における界 面物性研究の一大拠点である大阪大学田中敏宏教授のグルー プで既に完成されていたものである.しかしながら,そのま まコピーさせて頂くのは現状維持でしかないため、より高温 での評価を目指し最高温度2000℃での"超"高温濡れ性評 価装置として改良を加えた.この装置によって, IV 族元素 のホウ化物および炭化物の鉄属合金融体に対する濡れ性(7)や 灰分を含む炭材の高炉系スラグもしくは Fe-C 系合金融体に 対する濡れ性⁽⁸⁾⁽⁹⁾を系統的に評価している.

4. 電気容量測定によって検出する酸化物融体の結晶化

酸化物融体の結晶化とはガラス転移温度以上で,かつ液相 線温度以下に保持された過冷却の酸化物融体から結晶相への 相転移であり,核生成と結晶成長の素過程により成り立って いる現象である.金属製錬プロセスにおいては,基本的に酸 化物である製錬剤のフラックスや脈石や不純物成分であるス ラグが上記の温度領域に曝されるため,結晶化もしくは未溶 解の固相が生じるのは自明である.また,これらミクロな固 相の存在によってマクロな酸化物融体の物性値も影響を受け る.具体的には,固相の存在によって粘性はニュートン粘性 から非ニュートン粘性に遷移⁽¹⁰⁾し,さらには熱伝導におい ても放射熱伝導が妨げられるため,熱伝導率が低下すること が知られている⁽¹¹⁾.それゆえに,これまでに過冷却酸化物 融体の結晶化挙動は様々な手法によって幅広い組成範囲で調 査されてきたが,実際の金属製錬プロセスにおけるフラック スやスラグは静止状態にはなく,吹き込まれるガスや機械的 外力による強い撹拌を受けており,これらの撹拌力が過冷却 酸化物融体の結晶化挙動に与える影響を調査した研究は皆無 であった.

ここで,酸化物融体は重合したイオンの溶融体であるため 様々な分極機構を有する結果,非常に誘電率が高い.一方, 一般的にフラックスやスラグを形成するケイ酸塩の固体結晶 は分極能が低く誘電率が低い.そこで筆者らはこの巨大な誘 電率差を利用して,過冷却酸化物融体の電気容量を連続的 に,かつ回転撹拌を与えながら測定することによって,結晶 化挙動を捉える手法を開発した.具体的には,ルツボ回転法 粘度測定装置のルツボとロッドをそのまま電極として用い, ロッドにモーターを接続することによって回転撹拌場におけ る電気容量を測定可能であると考えた.このアイデアを元に 試作した実験装置図を図3に示す.基本構造は回転法による 粘度測定装置と同様であるが,過冷却酸化物融体に回転撹拌 を与えるロッドを電極対の一つとしているので,試料融体に 交流電場をかける際に導線がロッドの回転運動によって巻き



図3 電気容量測定による回転撹拌場における過冷却 酸化物融体の結晶化挙動評価装置の概略図(最高 測定温度1600℃).

取られてしまう.この問題は銀製のブラシを内蔵したスリッ プリングを用いることによって解決することができた.これ ら装置の詳細や試作に至った経緯については既報⁽¹²⁾を参照 頂ければ幸いである.

この装置によって,回転撹拌によって過冷却酸化物融体の 結晶化が促進されることを突き止めた(13).これは、撹拌に よって結晶化に必要な拡散種の拡散距離が短くなった、また は凝固熱の抜熱が促進されたことに起因して、過冷却酸化物 融体の結晶化速度が大きくなったと理解している.また, CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを測定対象とした続報⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ では晶出する結晶の成長形態によって撹拌の影響が大きく異 なることや、さらには撹拌することによって結晶のモフォロ ジーが変化することも発見した. さらに測定した電気容量の 値から, 電極の幾何学的形状と多相流体の誘電率モデルを用 いて、結晶相の割合(固相率)を高温 in-situ で定量化するこ とに成功した⁽¹⁶⁾.また、同時期に酸化物融体の電気容量と 粘度を同時に測定する装置も開発している(図4)(17).この 装置を用いることによって、電気容量の変化から固相率を高 温 in-situ にて推定すると同時に、固相率の上昇にともなう 融体の非ニュートン性の流動挙動を評価することが可能とな っている.

5. 酸化物融体の構造と交流パラメータ

上記4章で述べた一連の研究においては、単一の交流周 波数(10 kHz)で測定されたインピーダンスと位相角差から 電気容量を算出した.ここで、図5に50 mol%CaO-50 mol%SiO₂フラックスに対して10 mol%のアルカリ金属酸 化物およびCaF₂を添加した融体の1500℃における電気容量



図4 酸化物融体の粘度および結晶化挙動同時評価装 置の外観(最高測定温度1600℃).



図 5 1500℃における10 mol%の添加物を含む50CaO-50SiO₂(mol%)系均一融体の電気容量値.

の値を示す.これより,アルカリ金属酸化物の添加によって 電気容量が大きくなり,またその順番もアルカリ金属陽イオ ン半径と一致していることがわかる.さらに,CaF2を添加 した組成においては他の組成に比較して,電気容量の値が非 常に大きいことがわかる.著者らはこれらの違いが酸化物融 体の構造変化によって生み出されていると推測し,複数の交 流周波数(数 Hz~数百 kHz)でインピーダンスと位相角差を 測定することによって,実数部と虚数部のインピーダンスか らなるナイキストプロットを描いた.さらに,その後の等価 回路解析から得られる複数の交流パラメータ(溶液抵抗,電 荷移動抵抗,電気二重層容量,等)と,MAS-NMRによる 構造解析の結果と照らし合わせる系統的な調査⁽¹⁸⁾を継続し ている.

6. おわりに

今まで著者らの研究グループでは"測りたいものがあった" から、それらをどのようにすれば測れるか創意工夫を重ね色 々な装置を具現化してきた.もちろん今でも"測りたいもの" は山のようにあって、どうすれば数字にすることができるか 常に思案している.確かに多方面において計測技術や付随す る計算技術が進歩し、優れた商品として様々な計測に関わる 装置、機器、アプリケーション等が販売されている.そのた め、それらを入手すればある程度の成果は得られる.しかし ながら、それでは成果のどこでも横並びの結果しか得られな いことが多く、やはり新しいアイデアとそれを具現化する能 力を身につけることによって、高温プロセッシング研究にお ける日本の優位性を揺るぎないものとすることができる.こ のように信じて、これからも自身を鼓舞し続けていきたい. 文 献

- (1) A. T. Haouna, K. Nogi and K. Ogino: Mater. Trans., **32**(1991), 74–76.
- (2) T. Hibiya, K. Morohoshi and S. Ozawa: J. Mater. Sci., 45 (2010), 1986–1992.
- (3) N. Saito, D. Nakata, K. Fujimoto, S. Sukenaga, T. Ichiki and K. Nakashima: Proc. 10th Int. Conf. Eur. Ceram. Soc., (2007), 1229–1235.
- (4) N. Saito, D. Nakata, S. Sukenaga and K. Nakashima: Key Eng. Mater., 287 (2007), 69–72.
- (5) T. Ohsugi, S. Sukenaga, Y. Inatmi, Y. Gonda, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 53(2013), 185–190.
- (6) S. Sukenaga, T. Osugi, Y. Inatomi, N. Saito and K. Nakashima: J. MMIJ., **129**(2013), 203–207.
- (7) N. Saito, H. Ikeda, Y. Yamaoka, A. M. Glaeser and K. Nakashima: J. Mater. Sci., 47 (2012), 8454–8463.
- (8)林 海龍,齊藤敬高,中島邦彦:第37回日本熱物性シンポジ ウム講演論文集,(2016), B125-127.
- (9) C. S. Nguyen, K. Ohno, T. Maeda and K. Kunitomo: ISIJ Int., 56(2016), 1325–1332.
- (10) 齊藤敬高,吉村慎二,春木慎一郎,山岡由宗,助永壮平,中 島邦彦:鉄と鋼,95(2009),282-288.
- (11) S. Takahashi, R. Endo, T. Watanabe, M. Hayashi and M. Susa: ISIJ Int., **58**(2018), 905–914.
- (12) 齊藤敬高:ふぇらむ,21(2016),129-131.
- (13) N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta and K. Nakashima: ISIJ Int., 52(2012), 2123–2129.
- (14) Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 54(2014), 2071–2076.
- (15) Y. Harada, S. Sakaguchi, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 57 (2017), 1312–1317.
- (16) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 57 (2017), 23–30.
- (17) Y. Harada, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito, and K. Nakashima: ISIJ Int., 58(2018), 1285–1292.
- (18) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 59(2019), 421-426.

- 2005年 九州大学大学院工学府博士後期課程修了
- 同年 日本学術振興会特別研究員
- 2008年 カリフォルニア大学バークレー校客員研究員
- 2009年7月-現職
- 専門分野:融体物理化学
- ◎酸化物融体の流動特性を中心に高温融体物性の測定および測定手法の開発 を行なっている。特に近年は、固体や気体が介在した多相融体の物性評価 に注力している。



齊藤敬高

中島邦彦

講義ノート

焼結の基礎―理論的背景から実際まで― Ⅱ. 焼結緻密化の速度論

吉 田 英 弘*

2·1 焼結過程の三段階

1960年代以降,焼結プロセスにおける緻密化挙動の定量 的評価や,物理モデルに基づく緻密化速度式の導出が盛んに 行われてきた.通常良く用いられる焼結緻密化プロセスーネ ック成長,開気孔の形成と縮小,および孤立した気孔の収縮 という3つのステップーの概念は,特に粒子状ガラスをモ デル材とした粉末成形体の緻密化挙動の解析⁽¹⁾を通して獲得 され,焼結緻密化への理解を深めることに大きく貢献した. 粒子間空隙の幾何学的状況によって決まる緻密化過程の三段 階は,およそ次のように分類されている.

(1) 初期段階

粉末成形体を加熱すると、粒子間接触点に物質移動が起こ り、ネックが形成される(図2.1(a)).ネック部の成長と共に ネック部面積が次第に増加していき、粒子間の空隙部が複数 のネックに取り囲まれる.この段階までを焼結初期段階と呼 ぶ.相対密度(焼結体密度の理論密度に対する比)は50~ 60%程度であり、成形体に対する収縮率は4~5%程度と小 さい.この段階では、粒子間の空隙は成形体の表面から内部 までほぼ繋がっており、開気孔(open pore)と呼ばれる.

(2) 中期段階

開気孔の体積がしだいに収縮し,相対密度は90~95%程度にまで上昇する.これは模式的には,図2.1(b)に示すよう に空隙が粒子の稜を通じて全て繋がっている開気孔状態から,多面体となった粒子の頂点部分に気孔が孤立して閉気孔 (closed pore)となる状態(図2.1(c))までの段階であり,焼結 の中期段階に位置づけられる.

(3) 後期段階

開気孔が閉気孔(closed pore)になった段階で(図2.1(c)), 中期段階とは区別して後期段階とされる.すなわち,多面体 化した粒子の角の部分や粒内に気孔が残るだけとなり,相対 密度は95%以上になる.閉気孔の収縮・消滅によって緻密 化が完了する.焼結の中期から後期段階では粒界が移動し,



図2.1 焼結過程の(a)初期モデル(二等大球粒子),(b) 中期および(c)後期モデル.中期及び後期モデル では粒子をケルビン14面体として描いている.



* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻; 教授(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Fundamentals of Sintering: —Theory and Practice — II. Densification Kinetics; Hidehiro Yoshida (School of Engineering, Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: sintering, powder, ceramics, high temperature, diffusion, densification, polycrystal, grain boundary 2018年8月23日受理[doi:10.2320/materia.58.677]

粒成長が起こる.

温度一定での焼結緻密化曲線の模式図を図2.2に示す.以 下,本講義ノートでも焼結過程を初期・中期・後期の三段階 に基づいて取り扱う.ただし,これらは物理モデルを構築す るためのかなり単純化された粒子形状であり,現実との解離 は否めない.近年では、3次元X線マイクロトモグラフィ ーをはじめとする焼結体内部の微構造観察技術の進歩から, 粒子の凝集状態や不均一な充填状態についてのミクロスコピ ックな知見を得ることができるようになりつつあり⁽²⁾,より 現実的な幾何学形状に基づく焼結段階の再定義や,これに基 づく焼結緻密化の連続体力学モデルの構築なども行われてい る⁽³⁾.

2.2 焼結における物質輸送

以下,固相焼結における物質輸送現象と速度論的解析について概略をまとめる.

2.2.1 高温で起こり得る物質移動

初期焼結において、粒子間のネック形成・成長に関係する 物質移動を模式的に表わすと図2.3のようになる.初期焼結 でネック成長に寄与する物質移動のメカニズムとしては、次 の6つが挙げられる.

- (1) 表面拡散(surface diffusion)
- (2) 粒界拡散(grain-boundary diffusion)
- (3) 体積拡散(volume diffusion)
- (4) 蒸発·凝縮(evaporation and condensation)
- (5) 粘性流動(viscous flow)
- (6) 塑性流動(plastic flow)

表面拡散, 粒界拡散, 体積拡散はそれぞれ粒子の自由表面, 粒子間の粒界(界面), 粒子内を拡散経路とする物質移動であ り,特に表面拡散と粒界拡散は原料粉末の粒子径が微細にな るほど重要になる.蒸発・凝縮は蒸気圧の大きい物質でしば しば問題になる.また粘性流動や塑性流動はガラスや高圧下 の焼結で観察される.

上記の物質移動メカニズムについては、それぞれ(1)表面 拡散係数($D_{\rm S}$)、(2)粒界幅 δ と粒界拡散係数 $D_{\rm gb}$ との積 ($\delta D_{\rm gb}$)、(3)体積拡散係数($D_{\rm l}$)、(4)気相拡散係数($D_{\rm gas}$)また は蒸気圧差(ΔP)、(5)粘性係数(η)、(6)降伏応力ほか転位 の運動によって特徴づけられる.成形体に大きな圧力を加え るホットプレスや HIP においては、塑性流動の効果を無視 できない.だがそれ以外の焼結法では、緻密化には主に拡散 による物質輸送が寄与すると考えられる.

2·2·2 焼結緻密化の駆動力

焼結緻密化は粒子間のネックの成長により粒子表面が粒界 へと変化し、粒成長は粒の合体により粒子表面が減少するプ ロセスであると考えることが出来る.これを模式的に表わし たのが図2.4である.表面と粒界が係る粉末成形体の自由エ ネルギー変化 *ΔG* は

$$\Delta G = \gamma_{\rm s} \, \Delta A_{\rm s} + \gamma_{\rm gb} \, \Delta A_{\rm gb} \tag{1}$$

である.ここで γ_s , $\gamma_{gb} & \Delta A_s$, ΔA_{gb} は表面(s) と粒界(gb) それぞれのエネルギー(γ) と面積変化(ΔA)である. 粒子系 全体の自由エネルギー G_{sys} は極小値をもち,そこで系は平 衡に向かって変化(焼結)する.平衡状態と現在の自由エネル ギー差,すなわち系の過剰なエネルギー ΔG_{sys} を持つとき, これが焼結の駆動力となる.一方,粒成長では系の総表面積 が持つ過剰エネルギーが駆動力となる.これを速度論的に取 り扱うには,物質(原子,イオンまたはそれらの空孔)輸送の 駆動力を定式化する必要がある.焼結の分野では,以下に述 べるように,界面が曲率をなすことに起因する固相内圧力, 蒸気圧,空孔濃度の差(勾配)が物質輸送の原因であると考え る⁽⁴⁾.そしてそれらの差が生じる起源は,表面張力の曲率依 存性であるとされる.液体と同様に固体にも表面張力があ り,それは表面積を減少する方向に働く.そこで表面張力お



図2.4 表面と粒界が係る粉末成形体の自由エネルギー 変化.



よび表面エネルギーが焼結の駆動力としてどのように作用す るかを次の節で述べる.

2·3 焼結速度の理論式

2.3.1 表面エネルギーと表面張力

針金で作った枠にせっけん水の膜を張る場合を考える(図 2.5).せっけん水の膜を張って静置すると,せっけん水の膜 は面積が最小となるように平面状になる.せっけん水の膜の 一方から息を吹きかけて穏やかな圧力を加えると,膜が伸び て球面を形成する.息を吹きかけるのを止めると,伸びたせ っけん水の膜は再び平面状に戻る.相の表面は相内部と比べ て自由エネルギーが高い状態にあるとするのは自然であろ う.単位面積当たりの(内部エネルギーと比べた時の)過剰エ ネルギーを表面エネルギーγという.平らな表面に対して, 表面が曲面をなすためには,さらに過剰なエネルギーを要す ることになる.したがって,定温定容の液膜において,微小 表面積 dA を増大させるのに必要な可逆的仕事 dW は,表面 張力σ(単位長さ当たりの力)を用いて

$$\mathrm{d}W = \sigma \mathrm{d}A \tag{2}$$

となる.これらを比較すると、液体では表面張力(N/m)と表面エネルギー (J/m^2) が同じ値を持つことになる.

通常,界面の自由エネルギーと界面張力は同じ次元の下で 数値的に等しいと拡大解釈される.また,固体表面には液体 の場合と同様に表面張力が働くと仮定すると,固体表面に曲 率が存在すれば表面エネルギーに起因して圧力が生じること になる.このことが焼結緻密化を引き起こす物質輸送の駆動 力に結び付けられる.



図2.5 (a)針金で作った枠にせっけん水の膜を張って静 置すると、せっけん水の膜は面積が最小となる ように平面状になる.(b)せっけん水の膜の一方 から息を吹きかけて穏やかな圧力を加えると、 膜が伸びて球面を形成する.息を吹きかけるの を止めると、伸びたせっけん水の膜は再び平面 状に戻る.

2.3.2 曲率を持った界面の熱力学

曲率を持った界面によって隔てられた二つの相 α , β からなり,平衡状態にある系を考える.全体積 V,温度 T,化学ポテンシャル μ_i が一定であるとし,界面には単位面積あたりに表面張力(表面自由エネルギー) γ が作用しているとすれば,平衡状態を考えると,界面の極微小な変位による熱力学ポテンシャルの変化 d Φ はゼロである.これを記述すると

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}\Phi_{\alpha} + \mathrm{d}\Phi_{\beta} + \mathrm{d}\Phi_{\sigma}$$

$$= -P_{\alpha} \,\mathrm{d}V_{\alpha} - P_{\beta} \,\mathrm{d}V_{\beta} + \gamma \mathrm{d}A$$
$$= -P_{\alpha} \,\mathrm{d}V_{\alpha} + P_{\alpha} \,\mathrm{d}V_{\alpha} + \gamma \mathrm{d}A = 0 \tag{4}$$

 $= -P_{\alpha} dV_{\alpha} + P_{\beta} dV_{\alpha} + \gamma dA = 0$ (4) 式(4)で2行目以降は, 圧力(P_{α} , P_{β})一定を仮定した.ま た $dV_{\alpha} = -dV_{\beta}$ を利用した.上式を整理して,

$$P_{\alpha} - P_{\beta} = \gamma \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}V_{\alpha}}$$
$$= 2\gamma K \tag{5}$$

Kは界面の平均曲率である.例えば、曲面を半径 R_0 の球面 で近似したとすると、高次の微小量を無視すれば dA/dV_{α} = 2/Rとなる.この界面が、直交する二つの曲率半径 $r_1 \ge r_2$ を持つ曲面で表される場合(図2.6)には、

$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \tag{6}$$

よって一般的には

$$P_{\alpha} - P_{\beta} = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\gamma \tag{7}$$

これは Young-Laplace の式として知られる.界面が球面であれば

$$P_{\alpha} - P_{\beta} = \frac{2}{r} \gamma \tag{8}$$

この式は,任意の曲率に対してyに起因する圧力差を与える.以下で見ていくように,曲率半径の正負(向き)から,凹面に対しては引張り応力,凸面に対しては圧縮応力が働くこ



図2.6 曲率を持つ表面. 一般的に二つの曲率半径で表 現される.

とになる.式(8)は全ての相に対して成り立つものであ り、また2・2・2節で述べたように、界面が曲率をなすことに 起因して固相または液相内の圧力、蒸気圧、空孔濃度の差を 生じ、原子(空孔)拡散等による物質輸送を起こす(ひいては 焼結緻密化の)駆動力となる.曲率を持つ凝縮相-気相界面で の物質輸送について以下考える.

溶液中に存在する注目する物質の粒子(半径r)を考え、この物質と溶液との界面張力を γ_i とする。粒子の内部圧力 P_{α} は、十分に粗大な粒子の内部圧力 P_{β} に対して、上式と同様に

$$P_{\alpha} - P_{\beta} = \frac{2}{r} \gamma_i \tag{9}$$

圧力変化に対するこの物質の化学ポテンシャルμの変化 は、物質のモル容積をΩとすれば、等温下では

 $d\mu = \Omega dP$

(10)

従って

$$\mu_{\alpha} - \mu_{\beta} = \Omega \left(P_{\alpha} - P_{\beta} \right)$$
$$= \frac{2\gamma_{i}}{r} \Omega$$
(11)

粒子と平衡する溶液中の物質溶解度をモル分率で X_{α} とする と、熱力学から

$$RT\ln\left(\frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}}\right) = \frac{2\gamma_{i}\Omega}{r}$$
(12)

平衡蒸気圧Pについても同様に、表面張力を σ とすれば

$$RT\ln\left(\frac{P_{\alpha}}{P_{\beta}}\right) = \frac{2\sigma\Omega}{r} \tag{13}$$

となる.

図2.7に曲率を持つ凝縮相(固相)-気相界面の模式図を示 す.界面を挟んで固相と気相の局所的な平衡が保たれていれ ば,式(13)に従い,固相における凸部(曲率半径は正)での 内圧は凹部(曲率半径は負)より高い.その圧力差に起因し て,凸部での蒸気圧は凹部での蒸気圧よりも高い.また,逆 に考えれば,固相凸部での原子空孔濃度は凹部よりも低いこ とになる.界面の曲率に由来する内圧や蒸気圧,空孔濃度の 勾配が物質輸送の駆動力と考えられる.図2.7の場合であれ ば,白矢印方向に気相内の原子および固相内の原子空孔の移 動が起こることになる.

2.3.3 無加圧焼結における初期~後期焼結の速度式

図2.8は二つの等大球粒子とそれを繋ぐネック部のモデル であり,(a)は緻密化していないモデル,(b)は緻密化して いるモデルとなる.ただし図中でaは粒子半径,xはネック 半径,rはネック部の曲率半径である.すなわち図2.8(a)で は,2つの球状粒子間の距離は変わらず,粒子表面から粒子 接触点に向けて物質が移動して(物質輸送の経路は表面拡散 や気化・凝縮,体拡散が考えられる)ネック部が成長してい る.図2.8(b)では粒子内部での物質輸送(経路は粒界拡散, 体拡散,粘性・塑性流動)によりネック部が成長すると共に 粒子間距離が短くなり,緻密化が進行している.

図2.8(c)に示すように、ネック部には半径 a の球体形状に



図2.7 曲率を持つ凝縮相(固相)-気相界面の模式図.



図2.8 二つの等大球粒子を繋ぐネック部のモデル.(a) は緻密化していないモデル,(b)は緻密化が進行 しているモデル.ネック部の形状および曲率半 径を(c)に示す.

加えて、曲率半径の曲面から構成されていることが分かる. 粒子表面の圧力 P_a とネック部の圧力 P_r とでの圧力差 ΔP は、固体の表面エネルギーを γ_s とすると、曲率を持つ界面 で生じる圧力を与える Young-Laplace の式(式(7)・(8)) を利用して次のように書ける.

$$\Delta P = P_{a} - P_{r} = \gamma_{s} \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right)$$
$$\cong \frac{\gamma_{s}}{(a \gg x \gg r)}$$
(14)

つまり式(14)で与えられる圧力がネック部に加わることに なる. 粒子表面とネック部とでの空孔濃度の差 *ΔC*, は, 十 分に粗大な粒子表面における空孔濃度(平衡空孔濃度)C_{v,∞} に対して

$$\Delta C_{\rm v} = C_{\rm v,\infty} \frac{\Omega'}{RT} \frac{\gamma_{\rm s}}{r} \tag{15}$$

と書くことができる. 平衡空孔濃度は空孔形成エネルギーお よびエントロピーに依存した自由エネルギーに基づき, $C_{v,\infty}$ = $N \exp(-\epsilon/RT)$ と記述される(ただしNは格子点の数, ϵ は空孔形成エネルギー)⁽⁵⁾. 式(14)に示すように, ネック部 の曲率に起因してネック部に圧縮応力が加わるため, 空孔形 成エネルギーは $\Omega' \gamma_s/r$ だけ減少することになり, 高次の微 小量を無視すれば式(15)が得られる. 蒸気圧の差 Δp は, 十 分に粗大な粒子表面での蒸気圧 p_{∞} に対して

$$\Delta p = p_{\infty} \frac{\Omega}{RT} \frac{\gamma_{\rm s}}{r} \tag{16}$$

ただし Ω' は原子空孔のモル体積, Ω は固体内の原子のモル体積である.

Fick の第一法則に従って濃度勾配により物質が移動し, 物質移動量とモデルの幾何学的条件から焼結による収縮率も しくは気孔率の時間変化が与えられる.前提となる諸条件の 違いでさまざまな速度式が提案されているが,各物質移動 (拡散)経路に対応する収縮率ないし気孔率の速度式はおよそ 次のように与えられている.

(1) 初期焼結

収縮率 Δ*l*/*l* は粒子半径 *a* と時間 *t* の関数で表される. 体拡散機構⁽⁶⁾

$$\frac{\Delta l}{l} = K_1 \left(\frac{D_1 \gamma_s \Omega}{kT}\right)^{2/5} \frac{1}{a^{6/5}} t^{2/5} \tag{17}$$

粒界拡散機構(7)

$$\frac{\Delta l}{l} = K_{\rm gb} \left(\frac{\delta_{\rm gb} D_{\rm gb} \gamma_{\rm s} \Omega}{kT} \right)^{1/3} \frac{1}{a^{4/3}} t^{1/3} \tag{18}$$

粘性流動機構(8)

$$\frac{\Delta l}{l} = K_{\rm v} \frac{\gamma_{\rm s}}{\eta} \frac{1}{a} t \tag{19}$$

ここで D_l は体拡散係数, $\delta_{gb}D_{gb}$ は粒界幅と粒界拡散係数の 積, γ_s は固体の表面張力, Ω は固体内の原子体積, K_l , K_{gb} , K_v は係数,aは粒子半径, η は粘性係数である.

(2) 中期·後期焼結⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾

焼結中の成形体の相対密度を ρ とすると、気孔率Pは1- ρ で与えられる.中期・後期の焼結挙動を、気孔率と図2.1 (b)における稜線の長さl,時間tとの関係で表わすと以下の ようになる.ただしtは気孔が消滅する時間である.

中期:粒界拡散機構

$$1 - \rho = \left(\frac{2\delta_{\rm gb}D_{\rm gb}\gamma_{\rm s}\Omega}{l^4kT}\right)^{2/3} (t_{\rm f} - t)^{2/3} \tag{20}$$

中期:体拡散機構

$$1 - \rho = \frac{10 D_{\rm l} \gamma_{\rm s} \Omega}{l^3 k T} (t_{\rm f} - t) \tag{21}$$

後期:体拡散機構

$$1 - \rho = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{D_{\rm l} \gamma_{\rm s} \Omega}{\beta k T} \right) (t_{\rm f} - t) \tag{22}$$

後期:粒界拡散機構

$$1 - \rho = \frac{12\delta_{\rm gb}D_{\rm gb}\gamma_{\rm s}\Omega}{l^4kT}(t_{\rm f} - t)$$
⁽²³⁾

機構としてはこのほかに表面拡散機構や気化・凝縮機構が考 えられるが、これらはいずれもネック成長は進むものの、粉 末成形体全体の焼結緻密化には寄与しないとされている.

上記の焼結速度式から導かれる,焼結速度を決定する因子 とその依存性は次のようになる.

(a) 粒径が小さいと焼結緻密化速度は速い.

- (b) 時間のべき乗に比例して緻密化がすすむ.
- (c) 表面張力が高いほど緻密化速度は速い.

(d) 拡散係数が大きいほど緻密化速度は速い.

上記速度式で得られる知見は、焼結の議論の基本になって おり、種々の物理量の計測に用いられることもある.また焼 結を促進し高密度多結晶体を製造するための指針を与えてお り、例えば緻密化の促進のためには粒子径が細かいこと、拡 散係数が大きいこと等が望ましいと言える.

2.4 加圧焼結における速度式

ホットプレスや HIP などの加圧焼結においても、上述の 粒界拡散および粒内拡散支配の緻密化メカニズムが無加圧焼 結と同様に緻密化に寄与するが、加圧力は拡散の駆動力を増 加させると考えられる.また加圧力が大きい場合には、拡散 機構に加えて、塑性変形(plastic deformation)とクリープ変 形(creep)の寄与を考慮する必要がある.

圧縮応力下での焼結緻密化の駆動力は、その圧力と粒子間 の接触面積に依存する.ホットプレスの初期段階において、 球形粒子が単純立方構造で充填している場合、接触面での有 効圧縮応力 *P*¹はおよそ次のように記述される⁽¹²⁾.

$$P_1^* \approx \frac{4a^2}{\pi x^2} P_{\text{appl.}} + \frac{\gamma_s}{r} \tag{24}$$

ここでaは粒子半径,xはネック半径,rはネック表面の曲 率半径, P_{appl} は印加圧力である.一方,焼結最終段階で は,有効圧縮応力 P_{2}^{*} は⁽¹²⁾,気孔が均一に分布している前提 で次のように近似できる.

$$P_2^* \approx \frac{P_{\text{appl.}}}{\rho} + \frac{2\gamma_s}{r} \tag{25}$$

ここで*p*は焼結体の相対密度である. つまり, ホットプレ スの焼結初期および最終段階のいずれにおいても, 外部から 圧力を印加することで本来の原子拡散移動の駆動力(式(16) に相当)が増加することを意味しており, これにより外部か らの圧力は緻密化の加速に寄与することが分かる.

有効圧縮応力に関する同様の考察は HIP の場合にも適用 される.上述のように、球形の気孔には表面エネルギーに起 因する圧縮応力が働き、気孔内部のガス圧と拮抗している. 例えば直径0.1 mm の気孔においては、圧縮応力は40 kPa (表面エネルギー $\gamma = 1 J/m$ とした)となる.これに対して HIP では、例えば100 MPa のガス圧の下で焼結を行う.こ

ま て り あ 第58巻 第11号(2019) Materia Japan のガス圧は気孔の内部応力よりも遥かに大きい(気孔直径40 nm に相当)ため、気孔消滅に大きく貢献する⁽¹³⁾. Arzt ら⁽¹⁴⁾は粒子がランダム充填していると仮定し、粉末成形体の初期相対密度 ρ_0 、外部からの静水圧 P_{appl} としたとき、焼結初期段階($\rho_0 < \rho < 0.9$)における隣接粒子間の接触部の有効圧力 P_{eff} と、後期段階($0.9 < \rho < 1$)における気孔の有効内圧 P_{eff} をそれぞれ次のように得た.

$$P_{\rm eff} = \frac{P_{\rm appl.}(1 - \rho_0)}{\rho^2 (\rho - \rho_0)}$$
(26)

$$P_{\rm eff}^{\rm i} = \frac{P_{\rm appl.} (1 - \rho_{\rm C}) \rho}{(1 - \rho) \rho_{\rm C}}$$
(27)

ただし pc は気孔が閉気孔となった時点での相対密度である.これらをもとに各焼結機構における緻密化速度が算出されるが,例えばセラミックスの焼結における主要な緻密化過程である(粒界からの)拡散機構による,焼結初期および後期 過程での緻密化速度は次のように求められる.

$$\dot{\rho} = \frac{43(1-\rho_0)^2 (\delta_{\rm gb} D_{\rm gb} + r D_{\rm l})}{(\rho - \rho_0)^2 k T a^3} \Omega P_{\rm appl.}$$
(28)

$$\dot{\rho} = \frac{54\Omega_{\rm a}(\delta_{\rm gb}D_{\rm gb} + rD_{\rm l})}{kTa^3} 5\sqrt{1-\rho}P_{\rm appl.} \tag{29}$$

ここで粒界の厚さ δ_{gb} , D_{gb} および D_{l} は粒界および体拡散係 数, rおよび a はポアおよび結晶粒半径である.第1回の講 義ノートに述べたように, HIP は焼結体内の残留空隙を極 限まで除去することが可能であり,透明セラミックス多結晶 体や高強度多結晶体の製造に極めて有効であるが,そのメカ ニズムは上述のように物質輸送の駆動力への加圧力の寄与と 理解されている.

2.5 自由エネルギーからのアプローチ

ここまで見てきた焼結初期の速度式においては、ネックや 空隙部の幾何学的形状と空孔濃度分布との関係性から拡散速 度と結びつけられていた.実際、上述の速度式に基づいて焼 結緻密化に関する膨大な実験結果が上手く説明されてきてお り、また焼結性向上のための指針として機能してきた.例え ば難焼結性材料の焼結性を向上させるためには、粒子径をよ り微細にするか、十分な拡散を得るべく焼結温度を上げる か、雰囲気ガス圧の加圧により緻密化に寄与しない気化・凝 縮機構を抑制するなどの手段が有効である.

一方で,冒頭に述べたように,焼結の熱力学的な駆動力は 本来,全界面エネルギーの減少であり,緻密化と粒成長は表 面の減少と界面(粒界)の増加を伴う.しかしながら従来の速 度論的解析では,表面エネルギーのみが緻密化と関わってお り,粒界エネルギーは考慮されていなかった.また,セラミ ック微結晶の焼結初期段階において,粒子間ネック部および その近傍は特定の結晶格子面から形成され,ガラスや金属粒 子の焼結モデルで前提となっていたネック形状(自由表面と の曲率の違いで記述される)が必ずしも実現していないこと が以前から指摘されている⁽¹⁵⁾.こうしたことから,セラミ ックスの焼結における粒界エネルギーの重要性が指摘される ようになっている⁽¹⁶⁾.そこで焼結の進行に伴う表面及び粒 界エネルギーの総和の減少を駆動力とした物質移動速度に基 づき,緻密化速度式が導出された研究についてここで紹介す る⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.

粒径の異なる二つの粒子1,2が粒界で接するモデルを考 える.焼結は図2.9(a)のように、粒子体積は一定で表面が粒 界に変化して粒界が拡張するプロセスであり、粒子1と2 の中心間隔が狭まり緻密化が進行する.ただし従来理論のよ うにネック部の形成,すなわち図2.8(c)に示したような曲率 を起因とする物質輸送の駆動力の生成は仮定しない.一方, 粒成長は図2.9(b)のように粒界は一定で物質が小粒子から大 粒子に移動して表面積が減少するプロセスである.両者は同 時に起こり得るプロセスであり,もし前者が優先すれば緻密 化がすすみ,後者が優先すると粒子は粗大化するものの緻密 化はさほど進まずに多孔質体が形成される.

こうして得られる焼結と粒成長の速度式はかなり複雑であ り、式の詳細は既報(19)に譲るが、ここで重要なパラメータ として表面エネルギー y_{s} と粒界エネルギー y_{gb} の比 $\alpha = y_{gb}/$ γ。が導入される. 定性的には, 表面エネルギーと粒界エネ ルギーの相対値が緻密化と粒成長のそれぞれの優位さを決め る因子となる. すなわち, 粒界エネルギーが表面エネルギー に比して十分低ければ、図2.9(a)のプロセスが進む駆動力と なるが、粒界エネルギーの値が表面エネルギーに近い場合、 表面から粒界に転じても自由エネルギーの利得は少なく、図 2.9(b)のプロセスが優勢になるはずである. 自由エネルギー 理論の速度式に基づき,二粒子の焼結挙動のα依存性を模 式的に示したのが図2.10である⁽¹⁸⁾.図2.10では、半径比が 1:2の二粒子について,温度Tにおける粒子径とネック部 サイズの変化を規格化された焼結時間に対して模式的に表わ している.基本的には表面エネルギーを減少させるべく,大 きい粒子がより大きく(粒成長),小さい粒子がより小さくな る.が、粒界エネルギーが表面エネルギーと比べて低い(α が低い)ときには粒成長は顕著ではなく、粒界が拡大しなが ら粒子間距離は縮まっていく. 逆にαが1に近いと、粒界



図2.9 二粒子系における(a)焼結緻密化と(b)粒成長の モデル⁽¹⁷⁾.焼結では粒子の体積が一定で粒界が 拡大し、粒成長では粒界面積が一定で大きい粒 子が粗大化する.



図2.10 異なる $y_s \cdot y_{gb}$ 比 $(\alpha = y_{gb}/y_s)$ の条件下で, 粒界 で接した二粒子の焼結および粒成長挙動を時間 経過に対して模式的に示す⁽¹⁷⁾. α が小さいと 焼結速度(粒界面積の拡大)はより速く, 粒成長 (小さい粒子の収縮)はより遅くなる.

は拡大せず粒成長が進行する. 粒界エネルギーが大きいと表 面エネルギーの消費が優先して粒成長が顕著となり, 緻密化 は必ずしも進まないことを示している.

自由エネルギー変化に基づいて得られた焼結速度式から, 緻密化の支配因子と依存性はおよそ次のように導かれる⁽¹⁹⁾.

(a) 粒径が小さいと焼結が早い.

(b) 粒子形状が時間で変化するため、緻密化速度は単純 なべき乗で表せない.

(c) 緻密化速度は表面エネルギーと共に粒界エネルギーに も依存し,表面エネルギーと比べて粒界エネルギーが低いほ ど(αが小さいほど)緻密化速度は早い.

(d) 粒界エネルギーが大きいと(αが大きいと), 粒成長は 起こっても緻密化が殆ど進まないことも起こり得る.

2.3.3節で述べた従来論では、原料粉末が微細化すれば必 ず焼結するはずであり、緻密化に対する熱力学的障壁は考え られていない.SiCやSi₃N₄のような共有結合性セラミック スがいわゆる難焼結性材料であり、焼結助剤なしには高温で もなかなか緻密化が進行しない理由を考えると、従来論に従 えば、原料粉末の粒子径が大きすぎるか、十分な拡散の流束 を得るのに温度が低すぎるか、もしくは緻密化に寄与しない 表面拡散機構または気化・凝縮機構が拡散機構に優先してし まっている可能性があると考えられる.これに対して自由エ ネルギー理論に基づけば、粒界エネルギーが高いと焼結の熱 力学的障壁になり得ると考えられる.共有結合性のセラミッ クスにおいては、焼結助剤は粒界エネルギーを低減する役割 を持つものと考えられる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. 粒界または界面エネルギーが焼結緻密化の駆動力を決める 一要因であることは間違いないであろう.現況,焼結の解析 は専ら従来の速度論に依って行われているが,粒界・界面エ ネルギーに基づく焼結の議論は新たな知見をもたらすと期待 される.もっとも,粒界エネルギーもまたマクロスコピック な概念であり,一方で,原料粉末だけでなく焼結途上の粉末 成形体の微構造観察や局所領域分析が飛躍的に進んでいる. 今後,セラミックス焼結緻密化プロセスの基礎的理解を推し 進めるためには,粒界エネルギーの概念も,粒界・界面の原 子間化学結合状態や化学的反応性に基づく第一原理的パラメ ータに置き換えられるべきであろう.

文 献

- (1) H.E. Exner and G. Petzow: Sintering and catalysis, NY, Plenum Press, (1975), 279–293.
- (2) D. Bernard, D. Gendron, J.–M. Heintz, S. Bordere and J. Etourneau: Acta Mater., **53**(2005), 121–128.
- (3) G. Okuma, D. Kadowaki, T. Hondo, A. Sato, S. Tanaka and F. Wakai: J. Am. Ceram. Soc., 100 (2017), 867–875.
- (4) S.-J. L. Kang: Sintering, Elsevier, MA 2005, 14-18.
- (5)美浦康宏:まてりあ,45(2006),283-288.
- (6) W. D. Kingery and M. Berg: J. Appl. Phys., 26(1955), 1205– 1212.
- (7) R. L. Coble: J. Am. Ceram. Soc., 41(1958), 55–62.
- $(\ 8\)\ \ J.$ Frenkel: J. Phys., $IX(1945),\ 385\text{--}391.$
- (9) R. L. Coble: J. Appl. Phys., **32**(1961), 787–792.
- (10) S.-J. L. Kang and Y.-I. Jung: Acta Mater., 52(2004), 4573– 4578.
- (11) M. N. Rahaman: Ceramic Processing and Sintering, second edition, Taylor & Francis, Boca Raton (2003), 470–539.
- (12) R. L. Coble: J. Appl. Phys., 41 (1970), 4798-4807.
 (13) H. V. Atkinson and S. Davies: Metall. Mater. Trans., 31A (2000), 2981-3000.
- (14) E. Arzt, M. F. Ashby and K. E. Easterling: Metall. Trans. A, 14(1983), 211–221.
- (15) J. E. Bonevich and L. D. Marks: J. Mater. Res., 7(1992), 1489–1500.
- (16) R.H.R. Castro and D. Gouvea: J. Am. Ceram. Soc., 99(2016), 1105–1121.
- (17) 猪俣吉三: 窯業協会誌, 90(1982), 527-531.
- (18) H. Tanaka: J. Ceram. Soc. Japan, 110(2002), 877-883.
- (19) 田中英彦:まてりあ, 48(2009), 404-411.



1997年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
 2001年 博士号取得(論文博士(工学),東京大学)
 1999年~2004年 東京大学大学院新領域創成科学研究科・助手
 2004年~2019年 物質・材料研究機構・研究員
 2019年~現職
 専門分野:セラミック材料学
 ◎構造・機能セラミックスの微細組織制御と特性向上に関する研究に従事.

吉田英弘

本	会	記	事
		нС	

会 告 2020年春期講演大会講演募集684
2020年春期講演大会公募シンポジウムテーマ要旨692
2020年春期講演大会参加申込みについて695
機関誌掲載記事・論文の引用(転載)許可の改訂について …696
日本金属学会フェロー推薦募集697
2020年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集
2020年度会費お払い込みのお願い
会誌編集委員会からのお知らせ698
2019年秋期講演大会記録
支部行事
揭示板
新入会員

事務局 涉外 · 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
調 査 · 研 究 : 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 https://jim.or.jp/

・投稿規程・出版案内・入会申込はホームページをご利用下さい.



2020年春期(第166回)講演大会講演募集

◎2020年春期講演大会を下記の通り開催いたします.

- 会期: 2020年3月17日(火)~3月19日(木)
- 会 場:東京工業大学大岡山キャンパス(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
- *下記の点にご注意およびご理解頂き、お申込下さいますようお願い申し上げます.
 - ① 「一般講演」に限り、2件申込することができるようになりました.
 - ② 概要原稿のフォーマットを更新しました. PDF 変換後, アップロード下さい.
 - ③ 公開後,講演概要は WEB からのダウンロードとなります.
 - (WEB 公開後,参加申込者のみにダウンロード用パスワード発行します.)
 - ④ 一般講演,ポスターセッション申込のセッション分類が改編されました.
 - ⑤ 同一研究室の連続講演は3件以上は認められておりません.
 - ⑥ 「参加証引換券」は郵送いたしません、各自「大会マイページ」から印刷し、金属学会大会受付で参加証と引き換え となります.(懇親会参加証は郵送いたします.)

講演申込受付・概要原稿提出を下記日程で行います.

講演を申込される前に下記をご確認下さい

非会員の方でも大会参加費と登壇費を前納すれば、講演申込ができます(詳細は「申込要領」の「講演資格」参照.).

□講演申込には同時に大会参加の事前予約が必要です.期日までに参加費を納入下さい.

□原則,講演申込者=講演発表者であること.(「申込要領」5.を参照)

□本会の会員パスワードを紛失または忘れた方は、本会ホームページより再発行を行って下さい. セキュリティ上、電話やメールでの発行は 出来ません._

講演申込ホームページアドレス	https://www.jim.or.jp/convention/2020spring/						
講演申込および概要原稿提出期限(締切厳守!)							
講演申込と講演概要提出は同時に行う.(同時に?	講演申込と講演概要提出は同時に行う. (同時に行わない場合は,講演申込として受理されない)						
講演種別	全講演(公募シンポジウム,一般,ポスター,共同セッション)						
講演申込·大会参加事前予約期間	11月25日(月)13時~2020年1月8日(水)17時						
講演についての問合先:公益社団法人日本金属学会 講演大会係 annualm@jim.or.jp 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32							

これから入会して講演申込をされる方へ

□会員認定:期限内に入会手続きを行い,年会費を納入下さい.

□年会費納入期日までに会費の払込がない場合は、プログラムに掲載されていても、講演不許可の措置をとります.

インターネットで人会甲込みをし?	(トさい、人会甲込確認後は)	<u>ID(会員番号)とパスワート</u> かB	#日メール返信されます.

入会申込 URL	https://www.jim.or.jp/member/mypage/application.php				
講演種別	全講演(公募シンポジウム,一般,ポスター,共同セッション)				
入会申込期限	12月27日(金)				
年会費納入期限	1月31日(金)				
入会・会費の問合せ:会員サービス係 member@jim.or.jp					

講演申込要領

※一般講演およびポスターセッションの申込は、講演セッションキーワード一覧から、第1希望および第2希望のセッションキーワードを選 択する、キーワードへの申込数および内容を参考に最終的に組入れるセッションを確定します。

※申込方法について

<u>すべての申込は WEB 申込</u>です.

※講演時間・概要サイズについて

すべての概要原稿のサイズはA4版縦1ページです.

	講演種別	概要サイズ	申込方法	発表件数	講演資格	講演時間	討論時間
公	募シンポジウム	- A4版 1頁	WEB のみ	一般講演の み2件可. それ以外は 全種別のう ちで1件*	 個人会員 	10分~20分	5 分~10分
_	般					10分	5分
ポ	スターセッション				 ・ 井会員は登壇質か 必要 		
共	同セッション					15分	5分

※ **発表件数**: <u>1人1件</u>です.ただし,一般講演に限り<u>1人2件応募可</u>.

- ※受賞講演,基調講演,招待講演等の特殊講演は上記の適用外とする.

1. 発表内容

(1) 内容:未発表のもので,講演としてまとまったものに限る.

(2) 言語:日本語もしくは英語.

2. 講演資格

講演者は,年会費および参加費納入済の本会個人会員(登壇費不要),非会員および個人会員ではない維持員会社社員は下記大会参加費と登 壇費の前納を条件とし,講演申込ができる.ただし,期日までに年会費の支払いのない場合は,申込の講演を不許可とする.

非会員の申込方法:

「講演申込」の各講演メニューにある「新規登録」の「非会員の方はこちらからお申込み下さい」から講演申込ができます.

		年 会 費	大会参加費	1 講演登壇費	合 計
北人日	一般		前納 24,000円	10,000円	34,000円
开云貝	学生	_	前納 14,000円	5,000円	19,000円
非会員(個人会員ではない維持員会社社員)	一般	—	前納 10,000円	10,000円	20,000円

3. 講演者変更および講演取消しについて

- (1) 申込後の安易な講演者変更や取り消しは認めない.
- (2) やむを得ない理由により講演者を変更する場合は、事前に事務局に連絡する.当日、変更が生じる場合は、座長の了解を得ること.ただし、変更する講演者は概要著者(共同研究者で且つ会員)であること.
- 4. 連続講演の希望について(下記条件全てを満たした希望にのみ配慮する.)
- (1) 同一のセッション名で申込みすること.
- (2) 申込備考欄に連続希望する講演の順番,発表者名,タイトル,(可能なら受理番号)を記入する.
- (3) 申込締切前の希望であること.(備考欄に記入であること.)
- (4) 原則,同一研究室内で3件以上の連続講演は認めない.
- 講演日の希望
 - 申込時に備考欄に記入のこと.ただし、セッションの日程上、希望に添えないこともある.申込締切後の希望は受付けない.

6. 講演発表の際の注意事項

- (1) プロジェクターは全会場に設置する.ただし、パソコンは講演者で用意し、操作する.
- (2) <u>プロジェクター接続ケーブルは RGB のみ用意</u>あり、それ以外の接続コードは発表者で用意する.
- (3) 講演時間は厳守する.
- 7. プログラム

<u>プログラムは2月4日頃ホームページに掲載予定です</u>(会報付録は3月1日発行号).

ポスターセッションについて

- 1. 展示方法:ポスター1発表につきパネル1枚を準備します.ポスターボードのサイズなどは2月にホームページに掲載の「ポスター作 成要領」参照して下さい.
- 2. 優秀ポスター賞:エントリー制です.エントリーした発表を審査員が採点して優秀ポスターを選出し,「優秀ポスター賞」を贈呈する.

エントリーの要件

①発表時点で、30歳以下の学生および若手研究者.(年齢はポスター発表時点で、30歳以下の者)
 ②過去のこの賞の受賞の有無は問わない。

3. 選考対象外のポスター: ①発表者が病欠等の場合, 申し出があれば代理発表は可能. ②ポスターのみの掲示も可能だがその旨を<u>事前に事務局へ連絡</u>する.

上記の場合,優秀ポスター賞のエントリーから外れる.

鉄鋼協会との共同セッションについて

本会と日本鉄鋼協会では下記の共同セッションを実施している. ①「チタン・チタン合金」(2020年春の会場は金属学会会場) ②「超微細粒組織制御の基礎」(〃 鉄鋼協会会場) ③「高温溶融体の物理化学的性質」(〃 鉄鋼協会会場) **発表に際しての注意**]:相互聴講参加申込による講演発表は不可. プログラムは両会のプログラムに掲載.



入力された情報および登録された概要原稿は、プログラムにそのまま反映されますので、お間違えのないようにご登録下さい.

インターネット申込者は,講演者本人に限る. ID(会員番号),パスワードを使用して,金属学会「大会受付システムトップページ (https://www.jim.or.jp/convention/2020spring/)から申込みする. なお,申込締切日の3日前から申込みが集中殺到し,回線が混雑するので,早目に申込み下さい.

[春期講演大会受付システムトップページ]→[ID 認証画面※1]→[講演申込]→[内容確認・修正]→[登録]→[メール通知(申込受理通知)]

※1:本会会員の ID(会員番号),パスワード

《講演内容の確認・修正》

概要提出日までに WEB 画面の内容確認・修正で変更した場合,講演大会プログラムに反映される. 「春期講演大会受付システムトップページ」→「講演大会 MyPage」→ ID 認証画面^{*2}]→「内容確認・修正]→[登録]→[メール通知(修正受理通知)]

※2:申込受理通知に記載された, <u>春期講演大会用の</u>参加登録番号,パスワード

講演の分類	
セッションキーワード (一般, ポスターのみ)	セッション名はまてりあ第58巻第11号688頁の講演セッションキーワード一覧から第1希望(必須)および第2希望 (必須)のセッションキーワードを選択する.
	セッションキーワードへの申込数および内容を参考に最終的に組入れるセッションを確定する.
シンポジウム講演	まてりあ第58巻第11号692頁のテーマ要旨を参照の上,応募するシンポジウム番号を選択する.
キーワード	 ・キーワードを1語以上入力する.(最大10語入力可.) ・特に対象とする材料,物質,合金名をキーワードの中に含める.
申込研究者数 所属機関数	共同研究者人数:最大15名まで,所属機関数:10施設まで
申込研究者一覧	インターネット申込は,「申込者」が「講演者」となるようにチェックする. 共同研究者は非会員でも可.
ローマ字氏名	名姓の順で,フルネームで記入する.
所属機関略称	慣用の略称で記入 する.研究場所と現勤務先が異なる場合は両方記入する. [例:東北大工(現日立中研)] •大学院生と学生の区別:それぞれ(院生),(学生)と所属の後に表示する. [例:東北大工(学生) 東北大工(院生)]
講演題目	和文題目は150バイト(全角75文字)まで,外国人講演の英文題目は200バイトまで. 概要原稿の題目と同一のもの.
要旨	プログラム編成の参考となる内容を記入する. 要旨欄に入力できるのは100文字(全角)まで.
概要原稿	全講演 A4版1頁. PDF(雛形あり)で作成し、アップロードする概要原稿の内容と申込欄に入力した題目・著者名が 同じになるようにすること.ファイルを PDF 形式へ変換する際は、フォント埋め込み作業を必ず行って下さい. 内容変更の場合は概要原稿の修正版を <u>期日内に</u> 再提出する.
その他・備考欄	 連続講演を希望する場合(条件有り)は、連続を希望する講演の順番,発表者名、タイトル、(可能なら受理番号)を 記入し、同一のセッションキーワード名で申込みをする、申込締切後の希望は受付けない。 その他の連絡事項など。
会員番号	講演者は必ず会員番号(ID)を記入する. 共著者はわかる範囲で可.
著作権	同意できない場合は申込出来ない.
プログラム公開	同意できない場合は申込出来ない.
講演概要の WEB 公開	講演概要のWEB公開に同意できない場合は申込出来ない. 公開は開催日2週間前に参加申込者のみに公開.公開日より1年後はオープンアクセスの予定.

講演大会 セッションキーワード・キーワード

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード
			1.1	教育	専門教育、共通教育、企業での教育、生涯教育、小・中・高校生への教育、カリキュラ ム、授業の実際、教材・教育の評価、社会人教育
1分野			1.2	歷史·材料考古学	金属学・材料科学の歴史、金属技術の歴史・変換、材料考古学、文化財保存
		++**	1.3	技術革新・技術伝承	IoT、マテリアルインターフェース、マテリアルソフトエンジニアリング、材料情報、知的所有権、その他 の金属学・材料学に関連した新分野・境界分野
	1.树科C和云	材料と任芸	1.4	環境	LCA、リスクマネージメント、資源経済、環境・資源政策、材料の環境信頼性評価、製造物責任、環境低負荷材料、易リサイクル材料・設計、易解体設計、マテリアルセレクション、省材料設計、高寿命材料・設計、材料のリサイクルシステム、材料資源環境システム、再資源化用途開発、土壌浄化、環境修復
			1.5	ダイバーシティ	男女共同参画、LGBTI、国際化、学際協力、世代間・業種間融合
			1.6	新領域・その他	
	12.先進機能	先進機能材料	12.1	萌芽材料	
	材料		12.2	新領域・その他	
			2.1	磁気機能·磁気物性	磁気的性質,磁気光学的性質,電子状態,熱磁気効果(スピンゼーベック効果、 異常ネルンスト効果,磁気熱量効果,磁気ハイパーサーミア等),核物性等
			2.2	半導体機能・電気物性	誘電的性質,光学的性質,電子輸送、薄膜・表面・界面物性、熱的性質(ゼー ベック効果,ベルチェ効果等),原子輸送,金属絶縁体転移等
	2.物性	物性	2.3	構造物性	結晶成長、結晶構造、準結晶構造、非晶質固体構造、格子ダイナミクスと安定性、 相転移(変態)、不整合・整合構造,格子欠陥,粒界等
			2.4	物性評価	照射効果、ナノスケール量子効果、トンネル効果、メスパウアー効果、核磁気共鳴、分 メ、怒光、同ビーの笑
			2.5		元・光元・回初一般寺
			0.1		電気伝導材料、電極材料,電子実装材料、配線材料、マイクロ接合材料,フラーレ
			9.1	仏得・夫表材科	ン,カーボンナノチューブ,熱伝導材料等
2分野		電気・電子・光 関連材料	9.2	半導体・誘電体材料	+等体材料、訪電体材料、圧電体材料、ビンジー材料、太陽電池、Figil-K材料, 低次元物質、ナノ粒子・(超)微粒子、原子クラスター等
			9.3	光·電磁波関連材料	光子結晶材料、光記録材料、波晶材料、光ノアイハー材料、光子カラ人材料、テラヘルツ等
			9.4	強相関電子系材料	超伝導材料、トポロジカル絶縁体、強相関電子系材料、マルチフェロイック材料等
	9.電気·磁気 関連材料	磁性材料	9.5	ソフト・ハード磁性材料	ソフト磁性材料(高透磁率材料(合金系、フェライト系、アモルファス、ナノ結晶等)、永久磁 石材料(希土類系、合金系、フェライト系等)、電波吸収体・ノイズ抑制体材料等
			9.6	スピントロニクス・ナノ磁性材 料	磁気抵抗効果(AMR、GMR、TMR等)材料、スピンメモリー・センサー材料,スピン カロリトロニクス材料、スピン注入技術、スピン流制御技術,スピン(軌道)トルク制御 技術、磁気記録・磁気デバイス用材料,磁性(超)薄膜・多層膜・磁性金属人工 格子,磁気スキルミオン等
			9.7	磁気機能材料	磁歪材料、磁気冷凍材料, フラストレーション材料、反強磁性材料, 相転移誘起材料(磁場誘起相変態等)等
			9.8	新領域・その他	
			3.1	熱力学·状態図·相平衡	熱力学、状態図、相平衡、準安定、非平衡、相転移、金属間化合物、規則-不規則 転移、磁気転移 等
			3.2	拡散·相変態	拡散、偏析、析出、拡散変態、規則-不規則変態、不連続析出、粒界・相界面上析 出 等
		相安定性•相 変態	3.3	マルテンサイト変態・変位型 相変態	マルテンサイト変態,変位型相変態(ベイナイト変態含む),形状記憶・超弾性材料,磁性 形状記憶合金,TWIP・TRIP,エージング・テンパリング,双晶変形,熱・応力・磁場・電場誘 起相変態,組織制御,組織形成と機械的性質,プロセッシング(粉末冶金・複合材料含 む),SMAアクチュエータ・応用,マルテンサイト変態に関わる材料機能(ダンピング,磁気・弾 性熱量効果等)
	3.組織		3.4	合金・アモルファス・準結晶	アモルファス、金属ガラス、準結晶、高エントロピー材料 等
	O MEMO	組織制御	3.5	組織制御技術	時効・析出、熱処理、加工、加工熱処理、合金元素添加、急冷凝固、メカニカルアロイン グ、界面接合強さ、複合化、多層化、薄膜、積層造形、ミルフィーユ構造、コーティング、シ フェレーション 第
3分野		יישן כיויסטיונבאי	3.6	再結晶·粒成長·集合組織	ニュレーンシン 寺 回復・再結晶、集合組織、粒成長、粒界、異相界面、双晶 等
		分析・解析・評	3.7	組織観察·分析	電子顕微鏡、STM、AFM、FIM、3次元アトムプローブ、X線・中性子線回折、 EPMA、XPS、イメージング・マッピング技術、放射光 等
		1Щ	3.8	計算材料科学·材料設計	理論、シミュレーション等
			3.9	新領域・その他	
		構造・組織・特 性・物性	11.1	計算材料科学·材料設計	計算材料科学・材料設計、第1原理電子論計算、分子シミュレーション、分子動力学法、モン テカルロ法、CALPHAD法、フェーズフィールド法、有限要素法、境界要素法、セルラーオートマト ン、マルチスケール解析、マルチフィジックス解析 等
	11.計算科学	データ科学	11.2	データ科学	マテリアルズインフォマティクス、マテリアルズインテグレーション、機械学習、深層学習、強化学習、 転移学習、逆問題、データ同化、ニューラルネット、最適化、データベース、ビッグデータ、人工知 能 等
				11.3	新領域・その他

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード
			4.1	強度·力学特性	力学(格子欠陥、弾性、塑性、破壊力学、有限要素法、分子動力学、マイクロメカ ニックス等)、転位の基本的特性(運動、増殖、相互作用等)、転位と各種格子欠 陥の相互作用、変形(弾性、擬弾性、塑性、粘性、粒界、変形双晶等)、各種強 化機構、破壊機構(き裂やボイド発生・成長・合体等)
		力学特性の基 礎	4.2	塑性·疲労·破壊	延性、靭性、静的および動的破壊、破壊靭性値、疲労、応力腐食割れ、水素脆性、 遅れ破壊、寿命
			4.3	高温変形・クリープ・超塑性	高温変形、クリープ、クリープ疲労、超塑性
4分野	4.刀字符性 		4.4	力学特性評価	力学特性の評価法、力学的挙動の予測(応カーひずみ曲線、クリーブ曲線等の予 測、寿命予測等)、合金設計、複合材料(材料システム)設計、データベース
			4.5	欠陥と組織	転位組織、転位セル、変形帯、強加工、双晶、ボイド、亀裂
		力学特性と組	4.6	多結晶組織	粒成長、再結晶、双晶、偏析、粒界析出、粒界反応型析出
		織	4.7	金属間化合物	金属間化合物、規則相、高温変形
			4.8	超微細粒組織	微細粒、バルクナノメタル、強化機構
			4.9	新領域・その他	プラストン、キンク変形、ディスクリネーション、ミルフィーユ構造
		耐食性・耐酸 化性	5.1	腐食·防食	水溶液腐食、電気化学測定、表面皮膜、腐食環境解析、孔食、すき間腐食、応力 腐食割れ、大気腐食、高温高圧水腐食、水素脆化、異種金属接触腐食、エロージョ ンコロージョン、腐食事例、耐食合金、耐食コーティング、腐食抑制・防錆剤、電気防 食、等
			5.2	高温酸化·高温腐食	高温ガス腐食、溶融塩腐食、水蒸気酸化、エロージョン・コロージョン、超臨界環境等、 耐熱材料、耐熱コーティング、超合金、金属間化合物、 セラミックス材料、酸化物の 特性
		化学 表面·界面	5.3	湿式表面処理・湿式めっき	電解・無電解めっき、アノード酸化、エッチング、化成処理、電気化学的な成膜、ぬれ 性、摩擦・摩耗・潤滑等
5分野 5.4	5.材料化学		5.4	気相プロセス・薄膜 ・厚膜作製技術	PVD、CVD、スパッタリング、プラズマプロセス、イオン注入・イオン打込み、イオンミキシン グ、コーティング、クラスター制御、表面処理、表面改質等、エッチング、アッシング、リソグ ラフィー、マイクロ・トライボロジー、マイクロ・マシニング、マイクロ・ボンディング、ケミカルメカ ニカルポリッシング(CMP)、溶射、肉盛り、拡散浸漬処理、ぬれ性、摩擦・摩耗・潤 滑等
			表面·界面 5.5	表界面反応·分析	表面物性・反応、表面の構造と結晶学、吸着・脱離、表面の熱・統計力学、表面の 電子状態およびエネルギー・計算科学、電気化学反応、表面・界面の作製技術、表 面分析法(各種化学分析・機器分析、極微量分析、極小領域分析、状態分析、プ ローブ顕微鏡、顕微分光、環境やプロセスのその場分析、成分画像解析等、各種分 析装置の開発、化学センサー、モニタリング法等)、コロイド材料
			5.6	触媒	触媒材料(貴金属・卑金属触媒、金属間化合物触媒、ナノ構造触媒、規則性多孔 体、有機金属、光触媒等)、触媒反応(酸化、水素製造、C-H活性化、クロスカップリ ング、界面分子変換、排気ガス浄化等)、触媒技術と反応プロセス開発、触媒理論
			5.7	新領域・その他	
		環境・リサイク ルプロセス	6.1	環境・リサイクル技術	LCA、リスクマネジメント、資源経済、環境・資源政策、材料の環境信頼性評価、製造物責任、 事故解析、材料安全など、環境低負荷材料、易リサイクル材料、易リサイクル設計、易解体設 計、マテリアルセレクション、省材料設計、高寿命材料、高寿命設計など、分離プロセス、再資源 化プロセス、材料のリサイクルシステム、材料資源循環システム、リサイクル化学、クローズドプロセ ス、再資源化用途開発など、
			6.2	製・精錬の物理化学	資源・原料、各種および新製・精錬法、冶金熱力学、化学反応工学、移動速度論、 高温プロセス解析、数値流体力学、高純度化、分離・回収・精製、環境・リサイクル等
		溶融・凝固プロ セス	6.3	融体·高温物性	熱力学的諸量、融体物性、モデリング等
6分野 6.材料プロセ シング	6.材料プロセ	高温プロセス	6.4	凝固•結晶成長•鋳造技 術	結晶成長、過冷却、非晶質、準結晶、輸送現象、高純化、鋳造、鋳物、ダイキャスト、単結晶製造技術、半溶融加工、溶射,反応性溶射,溶射素過程,等
	シング		6.5	塑性変形·塑性加工技術	塑性加工、高ひずみ速度加工、強加工プロセス、極限環境プロセス等
		固相プロセス 固相・溶接プロ	6.6	粉末・焼結・造形技術	粉体製造、超微粉、粉体成形・粉末冶金(焼結プロセスを含む)、メカニカルアロイング、焼結 合成プロセス、粉末射出成形(金属射出成形、セラミック射出成形), 3次元造形(3Dプリン ター)、コールドスプレー, スプレーフォーミング, エアロゾルデボジション, アトマイズ等
		ゼ ス	6.7	接合・溶接・実装・接着・ 複合技術	メカノケミカルプロセス、常温接合、拡散接合、超音波接合、摩擦圧接、摩擦攪拌接合、爆発圧接、電磁圧接、溶接、ろう付け、接着、精密接着、メッキ・プロセス、はんだ付け、実装、マイクロ接合、力学特性、信頼性 等
		材料評価、プロ セス評価技術	6.8	材料評価技術	非破壊検査、非破壊定量評価、残留応力解析、センシング技術、信頼度評価等, 各種プロセス・シミュレーション, テラヘルツ
		6.9	新領域・その他		

新分野	大分類	中分類	No	セッションキーワード	キーワード
			7.1	細胞機能·組織再生	細胞機能、細胞間相互作用、シグナル伝達、細胞・生体組織評価、細胞増殖・分化、組織修 復(Tissue Engineering)、DDS(Drug Delivery System)、ゲノム解析、編集、細胞 適合性、細胞配向、代謝回転、恒常性、石灰化、各種臓器、骨・歯牙、血管、骨芽細胞、破 骨細胞、OCY(オステオサイト)、骨系細胞、細胞外基質、がん、細胞小器官、RNA、DNA、 遺伝子組み換え、細胞培養、骨形態計測法、染色法、足場材料、機能性タンパク質等
		生体材料基 礎・生体応答	7.2	構造生体機能化	機能発現、バイオメカニクス、計算科学、金属組織・組織制御、弾性・塑性変形機 構、力学機能発現(弾性率、強度、延性、疲労、破壊)、スキャフォールド、インプラ ント、双晶変形、生体組織、組織配向性、人工関節、人工歯根、熱処理、多孔化、 機能・組織評価法、Co-Cr合金、ステンレス鋼、生体用セラミックス、リン酸カルシウム系 材料、PEEK、整形外科用材料等
			7.3	表界面生体機能化	生体/材料界面、表面修飾、ナノ表面・界面、感染防御・制御、表界面機能、骨伝 導・骨誘導、バイオセンサー、抗菌性、タンパク質吸着、コーティング、化学処理、表面 分析・評価、PVD、CVD、コーティング材料等
7分野	7.生体•医 療•福祉		7.4	生体·医療·福祉材料	バイオマテリアルサイエンス、生体情報・計測、リハビリテーション医学、ユニバーサルデザイン、バリアフリー、生体機能代替、福祉用具・支援機器、ウェアラブル、IoT、AI、非磁性・低磁性、低弾性・高弾性、生体活性ガラス、生分解性材料、耐摩耗性材料、歯科用合金、生体用ハイエントロピー合金等
		生体材料設計	7.5	生体用Ti・Ti合金	Ti・Ti合金、低弾性率、形状記憶、超弾性、オッセオインテグレーション、集合組織、人 工骨・関節、相変態・組織制御、機能評価法、電子顕微鏡、β型Ti合金、ユビキタス 元素、計算機シミュレーション等
		開発・臨床	7.6	Additive Manufacturing・テーラー メード医療材料	付加製造、3Dプリンタ、金属積層造形、金属粉末、異方性/等方性、形状/組織制御、力学 特性、残留応力、生体モデリング、形状計測、格子構造、薬物送達システム、マイクロマシン、マ スカスタマイゼーション、テーラーメイド医療、遠隔地診療、レーザービーム、電子ビーム、順シミュ レーション・逆問題解析、溶融池シミュレーション、リアルタイムモニタリング等
			7.7	生体安全性·有効性評価	医用画像・バイオイメージング、生体シミュレーション、レギュラトリーサイエンス、生体情報・計測、医療技術倫理、細胞毒性、疾病、代謝異常、骨吸収、金属アレルギー、耐食性、疲労、疾病治療、医療機器、臨床研究、臨床応用、GLP等
			7.8	新領域・その他	
			8.1	Fe・Fe合金	Fe・Fe合金の原理・原則、鉄鋼材料、ステンレス合金、相変態(パーライト、ベイナイ ト、マルテンサイト、マッシブ等)、組織制御、力学特性、計算材料科学
		金属材料	8.2	Cu·Cu合金	Cu·Cu合金の原理·原則、配線材料、熱伝導材料、相変態、組織制御、力学特性、計算材料科学
			8.3	Ti・Ti合金	Ti・Ti合金の原理・原則、相変態、組織制御、強化機構、成型性、コムメタル、耐食性、表面処理、計算材料科学
		軽金属材料	8.4	Mg・Mg合金	Mg・Mg合金の原理・原則、相変態、長周期積層構造、組織制御、強化機構、キン ク変形、ミルフィーユ構造、成型性、集合組織、耐食性、計算材料科学
			8.5	Al·Al合金	AI・AI合金の原理・原則、相変態、GPゾーン、クラスター、組織制御、強化機構、成型 性、集合組織、耐食性、計算材料科学
		セラミックス材 料	8.6	セラミックス材料	セラミックス材料の原理・原則、相変態、構造相転移、焼結、組織制御、機能材料、 強化機構、破壊、成型性、耐熱性、計算材料科学
8分野 8.構造材料	8.構造材料	構造材料	8.7	ジェットエンジン・ガスター ビン耐熱材料	耐熱綱、超合金、耐熱合金、高融点金属、金属間化合物、セラミックス、超高温材料、金属基 複合材料,金属間化合物基複合材料、セラミックス基複合材料、プラスチックス基複合材料、 炭素繊維強化型複合材料、SiC繊維強化型複合材料、ジェットエンジン、ガスタービン、コーティ ング、組織制御、相安定性、状態図、拡散、粒界、クリーブ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸 化・腐食、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層造形、熱間プロセス、計算材料科学、データベース
		耐熱材料	8.8	蒸気発電耐熱材料	耐熱鋼、超合金、耐熱合金、蒸気タービン、コーティング、組織制御、相安定性、状態図、拡 散、粒界、クリーブ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸化・腐食、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層 造形、熱間プロセス、計算材料科学、データベース
			8.9	耐熱特性	耐熱合金、耐熱セラミックス、超高温材料、耐熱複合材料, コーティング、組織制御、相安定 性、状態図、拡散、粒界、クリーブ、疲労、破壊、寿命予測、高温酸化・腐食、熱機関、燃焼、 熱伝導、熱膨張、熱衝撃、熱遮蔽、鋳造、鍛造、粉末冶金、積層造形、熱間プロセス、計算 材料科学、データペース
		機能性構造材 料	8.10	機能性構造材料	アモルファス材料、金属ガラス材料、準結晶材料、制振材料、インテリジェント・スマート マテリアル、積層造形、計算材料科学
		海会林料	8.11	複合材料	複合材料、スポーツ用品材料、積層造形、接合、組織制御、トポロジー最適化、力学 特性、熱特性、電磁気特性、計算材料科学
		12 11/1/14	8.12	ポーラス材料	ポーラス材料、積層造形、接合、組織制御、トポロジー最適化、力学特性、熱特性、 電磁気特性、計算材料科学
			8.13	新領域・その他	
		原子力材料	10.1	原子力材料	原子炉材料、核融合炉材料、ビーム関連材料、照射損傷、照射効果
		熱電材料	10.2	熱電材料	熱電変換、熱電素子、ゼーベック効果、ペルチェ効果、熱伝導、電気伝導、など
9分野	10. エネル ギー関連材料	水素·電池関	10.3	電池材料・イオン伝導材料	電極材料、電解質材料、イオン伝導材料、電池設計、電池関連物性、など
	十一民建初科	連材料	10.4	水素化物·水素貯蔵·水 素透過·水素関連物性	金属水素化物、錯体水素化物、水素貯蔵、水素透過、水素脆化、水素利用、水素 関連物性、機能・プロセッシング、金属 – 水素相互作用、同位体効果、など
		新領域・その他	10.5	新領域・その他	センサー材料、熱伝導材料、など

講演概要の WEB 公開

事前予約をされ、参加費を納入された方へは、概要公開日に概要ダウンロード用パスワードをメールにて配布いたします。当日申込の方へ は、申込の際に概要ダウンロード用パスワードをお渡しいたします。特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい。

講演大会概要の投稿要領

講演大会概要への投稿を公正かつ適切に行うため,投稿要件に従って講演概要を作成願います.

(投稿の要件)

- (1) 未発表でかつオリジナリティがあること.
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること.
- (3) 作成方法に基づいて作成された原稿であること.
- (4) 著作権をこの法人に帰属することに同意すること.
- (5) ミスコンダクトをしないことおよびミスコンダクトをした場合は、この法人の定めるところにより処分または措置を受けることに同意 すること.
- (6) 宣伝や商用目的とする内容でないこと.

講演大会概要の査読

講演大会概要に投稿された全ての概要は,査読基準に基づき,その分野の専門家が査読する.査読者は次の項目を考慮し,採否を判定する.査読結果が「掲載不適当」に該当する場合は,理由を示して著者に返却する.

(査読の基準)

- (1) 講演大会概要の投稿の要件に準拠していること.
- (2) 内容が正確で、記述に問題がないこと.
- (3) 題目が妥当であること.
- (4) 研究不正行為及び不適切行為をしていないこと.
- (5) 誹謗中傷に類する内容を含まないこと.

会誌2020年春期大会講演精選論文原稿募集 欧文誌 Selected Papers from JIM Spring Meeting (2020)原稿募集

- ◎日本金属学会誌「2020年春期大会講演精選論文」84巻10号および11号(2020年)に掲載
- ◎Materials Transactions「Selected Papers from JIM Spring Meeting(2020)」61巻10号および11号(2020年)に掲載

◎原稿締切 2020年5月13日(水)

- ◎予備登録,投稿および審査方法は、一般投稿論文に準ずる(ホームページの会誌・欧文誌投稿の手引き・執筆要領参照).
- ◎欧文誌掲載論文は投稿掲載費用を必ず負担する.(会誌掲載論文 は投稿掲載費用無料です)

日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会の 相互聴講のお知らせ

本会と日本鉄鋼協会との相互聴講を実施しています.

申込方法:当日受付

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

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

(註)金属学会で講演発表(共同セッション含む)する場合は,金属学 会の正規大会参加申込が必要です.

|発表は(鉄鋼)で かつ (金属の聴講)のみの場合|

↓ 参加登録は(鉄鋼)でする. 相互聴講手続きは(金属)でする.

|発表は(金属)で かつ (鉄鋼の聴講)のみの場合|

↓ 参加登録は(金属)でする. 相互聴講手続きは(鉄鋼)でする.

聴講のみ	3,000円
聴講と概要(アクセス権)	6,000円

☆すべての講演申込がインターネット申込となりますので, ご協力をお願い申し上げます.ご不明な点はお問合せ下さい.

連絡先:TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp (公社)日本金属学会 講演大会係

2020年春期講演大会公募シンポジウムテーマ要旨

春期講演大会(東京工業大学)におけるテーマ公募によるシンポジウム講演は、下記7テーマで実施することになりました. 講演申込要 領は前記のとおりです. 多数の有益な講演と活発な討論を期待いたします.

S1 ハイエントロピー合金の材料科学Ⅲ Materials Science and Technology in High-Entropy Alloys III

近年,国内においても科研費・新学術領域研究が立ち上がり,ハ イエントロピー合金に関する研究が世界的に活況を呈している.ハ イエントロピー合金では、配置のエントロピーが固溶体相を安定化 するとの考えを基に、不均一に歪んだ結晶格子に由来した高い変形 強度,トラップ効果に由来した遅い原子拡散から生じる高いクリー プ特性、多様な構成原子間の非線形相互作用に起因する物性発現に 関するカクテル効果など,材料科学の基礎・応用の両面で興味深い 現象が期待されている.現実に優れた高温強度,低温靭性,高耐摩 耗性を示す一連の合金が見出されているが、その物性発現機構など には未だ不明な点も多い.本シンポジウムでは,第1回,第2回 の盛会を受け、ハイエントロピー合金の基礎及び応用に関する実 験・理論計算からの研究に関する講演を広く募り、大学、企業、研 究所の研究者の活発な議論の場を提供するとともに、これら研究者 の有機的連携を促進しつつ、上記のハイエントロピー合金に関する 科学的な疑問を解明すべく, 第3回の公募シンポジウムを企画す る.

テーマ責任者

 (シンポジウム chair): 九州大学工学研究院材料工学部門教授 田中將己 E-mail: tanaka.masaki.760@m.kyushu-u.ac.jp
 (シンポジウム co-chairs): 金沢大 下川智嗣 東北大 井上耕治 原子力研究開発機構 都留智仁

S2 ワイドギャップ結晶の材料学と高温プロセッ シング2 Materials Science and high temperature processing of widegap materials 2

ワイドギャップ結晶は、その大きなバンドギャップに由来する材 料学的特徴を活かし、省エネ・環境負荷低減に寄与するパワーデバ イスや短波長光デバイスへの研究開発が進められ、特にSiCデバ イスは本格的な量産が間近となってきている。今後の各デバイスの 加速的な応用展開には、高品質結晶の育成技術の確立とデバイス化 技術のさらなる効率化を行う必要がある。そこで本シンポジウムで は、SiCや窒化物材料、酸化物材料等ワイドギャップ結晶のデバイ スに真に求められる材料特性と現状の課題を把握するとともに、高 温の結晶育成技術と高温融体を利用したプロセスについて議論を行 い、金属材料学や冶金学の観点からのワイドギャップ・デバイスへ のアプローチを検討することを目的とする。

テーマ責任者

 (シンポジウム chair): 東京大学生産技術研究所准教授 吉川 健
 E-mail: t-yoshi@iis.u-tokyo.ac.jp
 (シンポジウム co-chairs):

東北大 福山博之 名大 宇治原徹 信越化学工業 美濃輪武久

S3 ナノ・マイクロスペーステイラリングⅢ Tailoring of Nano/Micro-Space for Advanced Functions III

高エネルギービーム照射などで生じる非平衡状態や積層プリンティング技術などを駆使し、ナノ~マイクロオーダーで空間制御した 材料の創成・特性評価を進めてきた.これまでの2回のシンポで は、エネルギービーム照射による複雑形状ナノ構造体の形成や電気 化学的手法による結晶内ナノスペース/層間への原子挿入制御など により、新規な組織・機能制御について議論してきた.直前の 2019年秋の一般講演申込数13件は本シンポに対する関心の高さを 物語っている.今回のシンポでは、新規で独創的なセラミックス系 コーティングの低温作製手法、またデータ科学に立脚した新規熱電 変換材料の探索に関する基調講演から空間組織・物性制御について 見聞を広げる.種々の材料におけるナノ・マイクロ構造体形成・特 性・機能制御について引き続き情報交換し、これまでの議論を深化 させることで、ナノ・マイクロスペーステイラリング技術やその機 能制御に関して更なる発展が期待できる.

テーマ責任者

(シンポジウム chair):
 筑波大学数理物質系物質工学域准教授 谷本久典
 E-mail: tanimoto@ims.tsukuba.ac.jp
 (シンポジウム co-chairs):
 東北大 森戸春彦 中村貴宏 大阪府立大 堀 史説
 東北大 田中俊一郎

S4 金属表面の材料化学Ⅲ—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開— Materials Science in Surface Chemistry on Metals

金属表面と溶液や気体などとの化学反応は、めっき、化成処理、 腐食、高温酸化、触媒などの分野で重要な研究対象となっている. また、表面化学反応を積極的に利用したナノポーラス材料などの開 発も活発化している.しかし、金属と溶液・気体との化学反応の本 質にせまるためには、その場解析が不可欠であるが空間・時間分解 能や分析精度などには制約がある.しかも、不均一反応であるため 理論的な取り扱いも発展途上にある.反応起点や律速段階の学理の 深化には課題が多く、関連分野の研究者および企業での開発者が一 同に会して問題点を抽出・議論することが必要な時期にきている. 本シンポジウムでは金属表面の化学に関して、主にめっき・触媒・ 耐食性・耐酸化性の分野から講演を募り、研究者間での意見・情報 交換、討論を行う.

テーマ責任者

 (シンポジウム chair): 東北大学教授 武藤 泉
 E-mail: mutoi@material.tohoku.ac.jp
 (シンポジウム co-chairs): 兵庫県立大 八重真治 北大 林 重成 東北大 亀岡 聡 阪大 土谷博昭 東北大 竹田 修 S5 永久磁石開発の元素戦略 7—次世代新材料に向 けた基礎・基盤研究— Element strategy for high performance permanent magnets 7 —Fundamental and basic research toward next-generation novel materials—

永久磁石は、自動車の電動化に加え、風力発電機、小型ロボット、電動航空機など、中長期的な応用の多様化と使用量の増加により、重要性がますます高まっている.材料性能、資源リスク、価格等の多面的な要求に応じて、Nd-Fe-B 焼結磁石を筆頭に、様々な磁石材料の開発・性能向上が望まれる.一方、材料開発の観点から見ると、近年、プロセス、計測、計算の各種の先端的な研究手段が整備され、永久磁石研究が深化している.このような背景のもと、本シンポジウムでは、希土類系(Nd-Fe-B, Sm-Fe-N, 1-12系等)、非希土類系(ハードフェライト等)を含む広い磁石材料を対象として、材料開発の最新の成果や、材料組織形成、保磁力発現機構の解明、熱力学解析・データ蓄積などの基礎・基盤研究を含め、広範な磁石研究の発表と活発な討論を期待する.

テーマ責任者

(シンポジウム chair):

産業技術総合研究所研究チーム長 三宅 隆 E-mail: t-miyake@aist.go.jp (シンポジウム co-chairs):

日立金属 西内武司 TDK 榎戸 靖 東北大 松浦昌志 物材機構 佐々木泰祐

S6 第9分野 エネルギー関連材料の特性評価・ 解析・予測(I)—最先端技術への期待— Evaluation, analysis, and prediction of energy related materials performance (the 9th subcommittee), (I)—Expectation of advanced technologies—

第9分野エネルギー関連材料では、水素エネルギー、電池、原 子力、熱電のそれぞれの分野における最先端の材料開発と創製を牽 引する活動を行っている。本シンポジウムでは第一弾として、これ らの材料に求められる物性あるいは性能を俯瞰的に捉えるため、産 業界における視点を取り込むと共に、最先端の計測技術とシミュレ ーションに焦点をあてながら材料開発におけるニーズを明確にする 基調講演を配置する。ここでは材料特性のジャンプアップを実現す るために評価・解析・予測に対して期待されることを多角的に議論 して抽出することを目的とし、第9分野内の連携はもちろん、関 連の分野間での連携が望まれる。この企画の仕掛けとして、一年後 の春期大会において、第二弾「第9分野エネルギー関連材料の特 性評価・解析・予測(II)一最先端技術で紡ぎ出す未来一(仮題)」を 第二弾のアンサーシンポジウムとして開催し、第一弾で明確化した ニーズに対する答えとしての解決策と材料設計指針を掘り下げて議 論する.

テーマ責任者

(シンポジウム chair):
 東京工業大学教授 木村好里
 E-mail: kimura.y.ac@m.titech.ac.jp
 (シンポジウム co-chairs):
 金沢大 石川和宏 産総研 浅野耕太
 量子化学研究機構 齋藤寛之 日立製作所 宇根本篤
 北大 橋本直幸

S7 プラストンの材料科学^{III} Materials Science on Plaston VII

「転位論」は材料科学・工学における重要な学問基盤であり、金 属系結晶材料の変形は転位(dislocation)の運動により議論される. 一方近年,転位の概念だけでは必ずしも理解しきれない変形現象が 顕在化しつつある.例えば、ナノ結晶材料においては複数の結晶粒 の協調的なせん断や回転が生じている可能性がある.また,原子の シャフリングを必要とする六方晶,あるいは複雑な規則相における 双晶変形の原子的メカニズムや、せん断帯、粒界すべり、アモルフ ァス・金属ガラスの変形、マルテンサイト変態もこの範疇に入る. 我々は、転位や回位(disclination)を内包し結晶性材料の変形現象 を包括的に理解する上位概念として、変形子(プラストン: plaston)を提案し、それに基づいて材料の変形と破壊を基礎的に理 解しようとしている.本公募シンポジウムは、過去6回の公募シ ンポジウムに引き続き、材料の変形と破壊に関する理解の進展を議 論することを目的としている.

テーマ責任者

(シンポジウム chair):

京都大学教授 辻 伸泰

E-mail: nobuhiro-tsuji@mtl.kyoto-u.ac.jp

(シンポジウム co-chairs):

京大 田中 功 乾 晴行 九大 津崎兼彰 東大 幾原雄一 阪大 尾方成信 京大名誉教授 落合庄治郎

 \diamond \diamond \diamond

日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会 第3回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内

申込締切日:2020年1月15日(水)

本会では最新の研究成果を発表・討議する場として毎年春秋2回の「講演大会」を開催しており、この講演大会に於いて、若い学生に金属および材料学分野に対して興味や理解を高めてもらうため「高校生・高専(3年生以下)学生ポスター発表」のセッションを開催いたします. ポスター発表は、生徒の研究成果の発表を大学の教授や企業の研究者等の専門家に直接聴いてもらい、質疑応答が受けられる貴重な機会であり、さらにポスターの出来栄えや発表の受け答えなどを審査して、優秀な発表には本会会長による賞を授与します.

金属および材料学分野に興味があり、本講演大会でポスター発表をしていただける生徒がおられましたら、奮ってご応募下さい.

尚,発表者と指導教員は本大会の参加費が免除となり,研究者らの最新の研究成果発表を無料で聴講いただけます.詳細は,下記の要領を ご確認下さい.

「高校生・高専(3年生以下)学生ポスター発表」要領

学会名 日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会

行事名 「高校生・高専学生ポスター発表」

開催場所 東京工業大学大岡山キャンパス

開催予定日時 2020年3月17日(火)午後

対象者 高校生および3年以下の高専学生

発表方法 パネル(幅 900 mm×高 2100 mm)へのポスター掲示および説明

テーマ 材料に限定せず,フリーテーマです.

ポスター作成について

A0 サイズで作成し,文字は3m離れたところからでも判読可能な大きさにする.ただし,実験条件などの補足事項は小さい文字でも良い.研究の目的,背景を緒言,概要として最初の10行程度にまとめること.

講演申込 https://www.jim.or.jp/convention/2020spring

講演概要原稿 不要

参加費および講演聴講

- ① 発表者,共同研究者および指導教員の参加費は無料で,講演大会の発表を聴講できる.
- ② 希望があれば、高校生・高専ポスター発表の関係者(親,友人)5名程度までの参加費を免除し、講演大会の発表を聴講することができる.
- ③ 指導教員は、事前に参加者リストを提出する(別途用紙を送付予定).
- ④ 指導教員宛てに、参加証およびプログラム(参加者リスト数)各1部を事前送付する.
- 問合せ・連絡先:公益社団法人日本金属学会 講演大会係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

☎ 022-223-3685 [FAX] 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp

(予告)2020年春期講演大会併催企業説明会開催予定

2020年春期講演大会時3日目(2020年3月19日(木))に、企業説明会を開催する予定です。詳細は次号にて会告予定となります。

 \diamond \diamond

 \Diamond
2020年春期(第166回)講演大会参加申込みについて

春期講演大会は,3月17日(火)から19日(木)まで東京工業大学大岡山キャンパス(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)を会場に開催 します.鉄鋼協会との合同懇親会は3月17日(火)に八芳園(東京都港区白金台)で行います.以下のご案内と申込要領をご参照の上,お早め にお申込み下さい.尚,参加申込みは、すべてインターネット申込となります.詳細は、下記申込要領をご覧下さい.

_

	Ħ	性
日時	行事	場所
3月17日(火)		
$9:00 \sim 9:40$	各賞贈呈式	70周年記念講堂
$9:50{\sim}11:40$	学会賞受賞講演・本多記念講演	70周年記念講堂
$13:00{\sim}17:00$	学術講演会	西地区教室
$12:30{\sim}17:00$	ポスターセッション	未定
$18:30 \sim 20:30$	懇親会	八芳園本館3階
3月18日(水)		
$9\!:\!00\!\sim\!17\!:\!00$	学術講演会	西地区教室
$12:05{\sim}12:45$	企業ランチョンセミナー	"
3月19日(木)		
$9:00{\sim}16:30$	学術講演会	西地区教室
11:00~18:30	企業説明会	未定

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25日(月)~2月28日(金)

|大会参加申込み URL https://www.jim.or.jp/convention/2020spring/|

予約申込締切後,大会参加証,講演概要ダウンロードについては,下記をご参照下さい.なお,領収書や参加証引換券は,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).3月1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(講演概要ダウンロード権含む)※年会費とは異なります.

参加費・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28日(金)(申込および入金期日)		
会員資格	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)	
正員・維持員会社社員	10,000円	13,000円	
学生員*	6,000円	7,000円	
非会員 一般	24,000円	27,000円	
非会員 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000円	

•お支払後の取消は、ご返金いたしかねます.

※「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.

※ 非会員の(有料)参加申込者には、1年間「まてりあ」を寄贈するとともに、会員価格でイベント等(講演大会以外)に参加できる特典を付与いたします. ただし特典は重複して付与いたしません.

◆懇親会費(消費税込み) 会場:八芳園(〒108-8631 東京都港区白金台 1-1-1 ☎ 03-3443-3111(代))

予約申込締切日	2月28日(金)(申込および入金期日)		
種別	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	10,000円	12,000円	
同伴者(ご夫人またはご主人)	5,000円	5,000円	

•お支払後の取消は、ご返金いたしかねます.

・懇親会ご参加申込の方へは、3月上旬に懇親会参加証を郵送申し上げます.

◆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28日(金) の入金日をもって予約申込完了となります.

◆参加証

事前予約された際の大会マイページにて「参加証引換券」をダウンロード印刷し,会期当日受付で参加証とお引換え下さい.

◆講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は,大会2週間前の2020年3月3日(火)です.事前予約をされ,参加費を納入された方へは,概要公開日に概要ダウン ロード用パスワードを配布いたします.当日申込の方へは申込の際に概要ダウンロード用パスワードをお渡しいたします. 特許関係のお手続きは、公開日までにお済ませ下さい.

◆講演概要集購入について

講演概要集 DVD は作成いたしません.全講演概要は、本大会 Web サイトで公開をします.これまで概要集 DVD のみ購入をされていた 方も、通常の参加登録を頂き、概要の閲覧をお願いします.

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 「Ш 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp

機関誌(まてりあ・会誌・欧文誌)掲載記事・論文の引用(転載)許可の改訂について

会報・会誌・欧文誌編集委員会

本会では,機関誌(まてりあ・会誌・Materials Transactions)の転載許可業務の一部を,(一社)学術著作権協会に委託することといたしました.該当する場合には,本会にお申込みいただいた後でご案内いたします.

また,これに伴い,許諾の要不要および許諾費用について改訂いたしましたので,下記の通りお知らせいたします.ご理解を何卒宜しくお 願いいたします.

尚,いずれの場合でも,引用(転載)する場合は,必ず出典を明記するようにして下さい.

1. 許諾の要不要および許諾費用

1.1. 著作者本人が引用する場合(本会刊行物掲載済みのものを本会刊行物に引用する場合には、すべて無料、許諾不要)

適切な引用の範囲の場合

転載先刊行物の種類	許諾の要不要	費用
非営利目的	不要	無料
営利目的	必要	有料(5図面まで5,000円,6図面以上は1図あたり1,000円)
文章のみの場合(営利・非営利問わず)	不要	無料

② 適切な引用の範囲を超える場合(論文全体の転載,リポジトリ登載含む)

転載先刊行物の種類	許諾の要不要	費用
非営利目的	必要	有料(1論文あたり30,000円※)
営利目的	必要	有料(1 論文あたり60,000円~,発行部数・公開方法等による)

※ 無料公開論文のものを引用・転載する場合は無料,また,博士論文,科研費申請書類等は無料とする.

1.2. 著作者本人以外(出版社含む)が引用する場合

適切な引用の範囲の場合

転載先刊行物の種類	許諾の要不要	費用
非営利目的	必要	無料
営利目的	必要	有料(事務局へ問い合せ下さい)
文章のみの場合(営利・非営利問わず)	不要	無料

② 適切な引用の範囲を超える場合(論文全体の転載,リポジトリ登載含む)

転載先刊行物の種類	許諾の要不要	費用
営利・非営利問わず	必要	有料(事務局へ問い合せ下さい)

2. 営利·非営利の具体例

転載先の種類	非営利とみなす例	営利とみなす例	
学術ジャーナル(オンラインジャーナル含む)	すべて非営利とみなす	なし	
研究報告書	学会の事業報告,企業の技報,大学紀要,博 士・修士論文,科研費申請書・報告書類	なし	
国際会議プロシーディングス, Abstract 集	すべて非営利とみなす	なし	
講習会等テキスト・スライド	無料もしくは実費相当程度の価格のもの(学 協会,公的機関主催のもの)	収益を目的とした価格のもの(企業主催のも の)	
カタログ・パンフレット	収益を目的としない会合・集会等で配布する 研究紹介,研究者プロフィール等	企業の製品カタログ・パンフレット等	
単行本	実費相当程度の価格のもの(学協会,公的機 関発行のもの)	収益を目的とした価格のもの(商業出版社発 行のもの)	
Web サイト・Web データベース	機関リポジトリ,研究内容の紹介等利用料が 無料のもの	利用料が有料のもの	

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 転載許可担当

☎ 022-223-3685 [AX] 022-223-6312 E-mail: kyoka@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会フェロー推薦募集の案内

推薦締切:2019年11月29日(金)

本会では、本会の代表的会員として、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であっ て、自らが積極的に本会の事業に参画・活動することが期待されるものに対して日本金属学会フェローを授与いたます.下記の募集要項をご 確認いただき,積極的にご推薦下さい.

募集要項

[推薦方法]

- 推薦は、フェロー、理事、代議員、支部長、各種委員会委員長、 維持員もしくは候補者と所属機関が異なる3名以上の正員による.
- 所定の推薦書に、必要事項を記入の上、提出する。
- 必要事項は以下の通り.
- (1)候補者
- (2)フェローの責務を果たすことの承諾および活動 注:候補者本人の承諾を得た上,責務を果たすことの確認と果 たすことができる責務・活動を記入する.果たすべき責務
- は下記[責務]に示すとおり. (3)候補者の略歴
- (4)推薦タイトルとカテゴリー (5)業績や貢献の内容と推薦理由
- (6)推薦者

[責務]

- フェローを得た会員は、金属およびその関連材料分野を先導し、 若手研究者・技術者の目標をなることを自覚し、当該分野の発展 に一層寄与するとともに,本会の代表的会員として本会事業へ積 極的に参画し、本会の目的の達成に率先して努力する責務を負う ものとする.
- フェローは次のいずれかの活動を行うものとする.
- (1)若手研究者および若手技術者の啓発・人材育成
 - まてりあへの入門講座・講義ノート・実学講座・新製品技術 裏話等の啓発記事の執筆
 - まてりあへの若手研究者・技術者を対象とした論文執筆のコ ツ・テクニック・注意事項等の啓発記事の執筆
- 学校・企業等への出前講義等
- (2)知識・技術の伝承
 - 本会機関誌へのレビュー・オーバービュー・解説の執筆
 - 教科書等の書籍の執筆
 - •講演会・講座・セミナー・シンポジウム・チュートリアル講 演等の講師

2020年春期講演大会の外国人特別講演 および招待講演募集

推薦書提出期日:2019年11月20日(水)

特別講演

- 講演者: 著名な外国人研究者とする.
- 講演時間:30分(討論10分)
- ·採択件数:3~4件
- •滞在費補助:10,000円×5日(上限日数)
- その他:大会参加費免除,懇親会招待
- 招待講演
 - 講演者:有益な講演が期待される国内に滞在する外国人 研究者とする.
 - 講演時間:15分(討論5分)
 - ·採択件数:5件程度
 - 滞在費補助:なし
 - その他:大会参加費免除
- 推薦用紙:所定様式(ホームページからダウンロードして下さい) 細 まてりあ9号526頁 詳

推薦書提出期日 2019年11月20日(水)

- 照会·推薦書提出先
 - 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32 (公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛 ☎ 022-223-3685 [FAX] 022-223-6312 E-mail: gaffair@jim.or.jp

- •フェローは必要に応じて、技術相談、論文執筆相談、機関誌の特 集記事の企画提案,研究費申請相談の活動を行うものとする.
- •フェローは、当該年度の活動報告および次年度の活動計画を作成 するものとする.
- •フェローは、本会正員として会費を支払うものとする.
- 注:フェローとして活動するに際しては、本会の謝礼規程および 旅費支給規程に従って謝礼や旅費の支払を受けることができ るものとする.
- [フェローの要件]
- •フェローの対象となる者は、フェローの責務を積極的に負える者 であって、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産 業,教育・人材育成等に造詣の深い会員であること.
- [フェローの数]
- •フェローの人数は本会正員の1%を上限とする.
- [審査・認定]
- フェローの選考は、フェロー選考委員会があたり、理事会で授与 候補者を決定する.
- ・授与を決定した者に、春期講演大会時に開催される表彰式でフェ ローを授与する.
- ・授与者にはフェローの認定証書を贈呈する.
- 適切な候補者がいない場合は、その年度は授与しない.
- [任期]
- フェローの任期は5年とする.ただし、再任することができる.
- •フェローが本会会員でなくなったとき、あるいは名誉員や永年会 員となった場合はフェローを返上するものとする.
- •フェローの責務を果たすことが困難等の理由で、本人から返上の 申し出があったときは、フェローの称号の返上を認めるものとす る.
- 申請先:申請書(ホームページよりダウンロードして下さい)を下記 **E-mail**アドレスに送付して下さい. 2,3日過ぎても受理 返信通知のない場合はご連絡下さい.
- 問合先: (公社)日本金属学会 フェロー係 E-mail: gaffair@jim.or.jp 🖀 022-223-3685

2020年度会費お払込みのお願い

2020年の会費納入時期となりました.個人会員の方は、下記い ずれかの方法にてお払い込み下さいますようお願い申し上げます.

- ◎自動払込:2019年12月12日予定でご登録の口座から引き落とし されます.
- ◎郵便振込み:上記以外の方は,本年11月中旬頃,「ゆうちょ銀行 郵便振込み用紙」を郵送いたします.ゆうちょ銀行 にてお支払い願います.

◎クレジットカード・コンビニ支払:

会員マイページにログインの上,手続きをして下さ い. 領収書もホームページで発行できます.

会費のお支払い確認

ホームページ→入会・会員→会員マイページ→(ID・パスワード 入力)でお支払いと確認ができます.

問合先 会員サービス係 E-mail: member@jim.or.jp

特集企画の投稿募集

■発展を続ける局所力学測定とマクロ変形機構解析への応用

マイクロ/ナノピラー変形やナノインデンテーションなどの局所 力学測定技術の発達が目覚ましい.ミクロンオーダーの力学挙動を 実測することにより,結晶方位などの幾何学因子や粒界・異相界面 などの組織因子と変形・破壊応力の関係を直接的に結び付けられる ことが可能になっている.これらの技術は,強化機構の素過程の解 明に寄与するのみならず,これを基にした新たな特性・組織制御の 指針を与える重要な手法である.本特集号では,これらの技術に関 する実験・理論・計算による基礎および応用の研究成果,さらには 解説論文を広く募集する.

上記テーマに関する特集を,日本金属学会誌84巻10号(2020年10 月発行)に予定しております.多数ご投稿下さいますようお願いいたします.

揭載予定号:第84巻第10号(2020年) 原稿締切日:2020年4月1日(水)

- 投稿に際しては,日本金属学会会誌投稿の手引・執筆要領 (本会 Web ページ)に従うこと.
- •通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会で採否 を決定する.
- **問合せ先 〒980-8544** 仙台市青葉区一番町 1-14-32 (公社)日本金属学会会誌編集委員会
 - (ム社)日本並属チェ云応補果安貞云 ☎ 022-223-3685 [払] 022-223-6312 E-mail: editjt@jim.or.jp

支部行事



2019年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両 北海道支部合同冬期講演大会並びに講演 募集のお知らせ

日本金属学会および日本鉄鋼協会両北海道支部共催の合同冬期講 演大会を下記のように開催いたしますので,会員各位の活発な討論 の機会となりますよう多数のご参加をお願い申し上げます.

開催	日時	2020年1月16日(木)~17日(金	È)

- 会場 札幌市教育文化会館 301・302研修室 〒060-0001 札幌市中央区北1条西13丁目
 ☎ 011-271-5821
- **参加費**当日会場受付にて、お一人1,000円の参加費を申し受け ます.(ただし、聴講のみの学生は無料(概要集は無し))

連絡先 日本金属学会北海道支部事務局 能村貴宏
 ☎ 011-706-6842
 E-mail: jim_hokkaido@eng.hokudai.ac.jp

*詳細は、本会ホームページ(https://jim.or.jp/EVENTS/branch/ shibu-index.html: 北海道支部行事)をご覧下さい.



〈公募類記事〉

(1) 新福載:募集人員,締切日,問合先のみ掲載.
有料掲載:募集人員,締切日,問合先のみ掲載.
有料掲載:1/4頁(700~800文字)程度.
「まてりあ」とホームページに掲載;15,000円+税
・ホームページのみ掲載;10,000円+税
〈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: FM 022-223-6312 E-mail:materia@jim.or.jp

公募

◇東北大学大学院工学研究科 教員 公募◇

公募人員 <u>助教 1名</u>

- 所 属 <u>材料システム工学専攻 生体材料システム学講座 医用</u> 材料工学分野
- **専門分野** 金属やセラミックスを中心とした生体材料分野において 表面・界面・組織制御などを利用した材料開発,製造プ ロセスや機能発現に関する教育と研究を行う
- 応募資格 当該分野の教育・研究に意欲と熱意があり、博士の学位 を有する、または着任までに取得見込みの方
- 担当授業科目 「学部」材料科学総合学実験、材料科学総合学基盤 研修、材料システム工学コース研修等、「大学院」 (前期)材料システム工学修士研修等、(後期)材料シ ステム工学博士研修等
- **任 期** 5年(再任可)
- 公募締切 2019年11月29日(金)
- **着任時期** 2020年4月1日(水)
- 提出書類 マテリアル・開発系のホームページ上に掲載した「公募 提出書類作成の注意点」留意して書類を作成すること (下記 URL をご覧下さい)
 - http://www.material.tohoku.ac.jp/news/jobs.html
- 書類送付先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
 東北大学大学院工学研究科 マテリアル・開発系
 系長 三原 毅
- - E-mail : narita@material.tohoku.ac.jp
- ※ 封筒に「教員公募(材料システム工学専攻・医用材料工学分野 助教)」と朱書きし、郵送の場合は書留とすること.なお、応 募書類は返却いたしませんのでご了承ください.
- ※ 東北大学は共同参画を推進しており、多様な人材の積極的な応募を歓迎しています。 東北大学には全学教職員が利用できる川内けやき保育園(定員)

30名), 青葉山みどり保育園(定員100名)および, 星陵地区の 方が利用できる星の子保育園(定員120名)の全国の国立大学の 事業所内保育施設として最大規模の保育環境が整っています. また,大学内病院内に軽症病児・病後児保育室もあり,全学教 職員が利用できます. その他,本学の両立支援,研究支援等の詳細及び共同参画の取 組については,下記 URL をご覧下さい. 男女共同参画推進センター WEB ページ

http://www.tumug.tohoku.ac.jp/

◇東北大学大学院工学研究科 教員 公募◇

公募人員 助教 1名

所 属 材料システム工学専攻

- **専門分野** ミクロからマクロスケールの界面創製を通したデバイス や構造物の高機能化と安全性・信頼性向上に関する教育 と研究を行う
- 応募資格 当該分野の教育・研究に意欲と熱意があり,博士の学位 を有する,または着任までに取得見込みの方
- 担当授業科目 「学部」材料科学総合学実験,材料科学総合学基盤 研修,材料システム工学コース研修等,「大学院」 (前期)材料システム工学修士研修等,(後期)材料シ ステム工学博士研修等
- **任 期** 5年(再任可)
- 公募締切 2019年11月29日(金)
- **着任時期** 2020年4月1日(水)
- 提出書類 マテリアル・開発系のホームページ上に掲載した「公募 提出書類作成の注意点」留意して書類を作成すること (下記 URL をご覧下さい)
 - http://www.material.tohoku.ac.jp/news/jobs.html
- 書類送付先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
 東北大学大学院工学研究科 マテリアル・開発系
 系長 三原 毅
- 間合せ先 材料システム工学専攻 専攻長 成田史生 電&配 022-795-7342 E-mail:narita@material.tohoku.ac.jp
- ※ 封筒に「教員公募(材料システム工学専攻 助教)」と朱書きし、 郵送の場合は書留とすること、なお、応募書類は返却いたしま せんのでご了承ください。
- ※ 東北大学は共同参画を推進しており、多様な人材の積極的な応 募を歓迎しています.

東北大学には全学教職員が利用できる川内けやき保育園(定員 30名),青葉山みどり保育園(定員100名)および,星陵地区の 方が利用できる星の子保育園(定員120名)の全国の国立大学の 事業所内保育施設として最大規模の保育環境が整っています. また,大学内病院内に軽症病児・病後児保育室もあり,全学教 職員が利用できます.

その他、本学の両立支援、研究支援等の詳細及び共同参画の取 組については、下記 URL をご覧下さい.

男女共同参画推進センター WEB ページ

http://www.tumug.tohoku.ac.jp/

◇国立研究開発法人物質・材料研究機構 定年制職員(正職員)公募◇

公募人数 研究職

分野別公募 各1名(4分野) 物質・材料一般(分野不問) 数名(女性枠あり) エンジニア職 分野別公募 1名(1分野)

専門分野

研究職

①物質・材料一般(材料工学(構造材料・セラミックス・微粒 子/粉体),応用物性工学(デバイス材料・化合物半導体・セン サー材料・電池材料・磁性材料・ナノマテリアル),材料化学 (無機材料・有機材料・バイオマテリアル),材料データ科学, 他,物質・材料に関する分野),②物質・材料一般(女性のみ応 募可),③構造用複合材料,④溶接・接合技術,⑤表界面物理 計測,表面分光,⑥材料データ科学

エンジニア職

スパコン運用,技術開発・支援
 公募締切 2019年11月下旬

業務(研究)内容,応募資格,応募方法などの詳細は当機 構のホームページを参照.

https://www.nims.go.jp/employment/permanent-resercher.html 問合せ先 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

- 国立研究開発法人物質·材料研究機構
 - 人材部門 人材開発・大学院室
 - ☎ 029-859-2555

E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

◇九州大学大学院 機械工学部門 特任教員 募集◇

- 募 集 特任准教授ないし特任助教 2名
- **所 属** 九州大学 機械工学部門 構造材料評価研究室
- **分 野** 材料強度,変形,破壊に関する分野
- 講義等 担当無し

書

- 着 任 決定後なるべく早い時期(相談可)
- 形 態 1年更新.最長で CREST プロジェクト(2019年10月より5.5カ年間)終了まで.
- 資格 博士学位を有する方. やる気のある方は修士可(博士号 取得支援します)
 - 類 (1) 履歴書
 (2) 研究業績(主要論文 2~5 編添付)
 - (3) 受賞歴
 - (4) 研究概要(A4 で1ページ以内)
 - (5) その他参考になる項目
 - (6) 意見を伺える方2名の連絡先
 - ※書類は返却しません
- 選考方法 書類1次審査後,面接プレゼン2次審査(旅費申請者負 担ないし Skype 利用)
- 公募締切 随時選考し,適任者が見つかり次第.公募打切(最終2020年4月1日)
- 応募書類提出先(メール添付による応募可能)
 〒819-0395 福岡市西区元岡744
 九州大学 工学研究院 機械工学部門
 戸田裕之 ☎ 092-802-3246

E-mail: toda@mech.kyushu-u.ac.jp

備 考 2019年度からの CREST (JST) 研究領域「革新的力学機 能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性 機構の解明」(下記 HP)6 課題のうちの一つの研究課題 「ナノ〜マクロを繋ぐトモグラフィー:界面の半自発的 剥離」(代表戸田)で雇用される研究者の募集.希望者に は,より詳しい情報送付可.SPring-8のX線イメージ ング(未経験可),その他材料試験,各種材料分析・解析 技法を用いたアルミニウム合金の変形,粒子損傷,延性 破壊の研究に従事する.JAEA(第一原理計算),富山大 学(HRTEM)との共同研究

https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/application/2019/ 190919/190919crest.pdf

隼 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 教授 岡部 徹
- ■協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
- ■共 催 東京大学マテリアル工学セミナー レアメタルの環境 調和型リサイクル技術の開発研究会 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 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) https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/
- ■参加登録・問合せ 岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮嵜智子 (okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和元年度 レアメタル研究会のご案内 (2019.9.20現在)

■第88回 2019年11月15日(金)14:00~ An棟2F コンベンションホール ★チタン関係シンポジウム★(合同開催) (関連シンポジウム:寄付ユニット特別シンポジウム 11月28日(木))←日程変更 テーマ:チタンの過去,現在,未来,そして私の夢 時 間:午後2:00~ 講 演: • 東邦チタニウム株式会社の過去,現在,未来,そして私の夢(仮) (40分) 東邦チタニウム株式会社 代表取締役社長 西山佳宏 講師 • チタン事情(仮)(40分) アドバンストマテリアルジャパン株式会社 代表取締役社長 中村繁夫 講師 チタンに関する最近の話題(仮)(30分) 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師 ロシアにおけるチタン事情(仮)(40分) (一社)ロシア NIS 貿易会 研究員 渡邊光太郎 講師 中国におけるチタン事情(仮)(40分) (一社)日本チタン協会コンサルタント 伊藤喜昌 講師 •大阪チタニウムテクノロジーズの過去,現在,未来,そして私の 夢(仮)(40分) 株式会社 大阪チタニウムテクノロジーズ 技術部 部長 兼 生産技術開発グループ長 山口 誠 講師 ・ポスター発表者によるショートプレゼン(希望者) 午後6:30~ ポスター発表 兼 研究交流会・意見交換会 (An棟2F ホワイエ) 午後6:00~ 研究交流会·意見交換会 (S棟プレゼンテーションルームに変更) ■第89回 2020年1月10日(金)14:00~ 鉄門記念講堂@本郷 ★貴金属シンポジウム(第7回)+新年会★(合同開催) テーマ:貴金属 午後2:00~ 数件の講演を予定 講師依頼中 開催会場:鉄門記念講堂 東京都文京区本郷 7-3-1東京大学医学部教育研究棟14階 午後6:30~ 研究交流会・意見交換会(カポ・ペリカーノ 本郷店) 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学医学部研究棟13階

 ■第90回 2020年3月6日(金)14:00~ An棟2F コンベンションホール テーマ:産業とSDGsと未来社会
 午後2:00~
 資源循環と環境問題とSDGs(仮)(60分)
 JX金属株式会社 特別理事(前代表取締役社長)大井 滋 講師
 循環経済とIT プラットフォームと未来社会(仮)(60分)
 東洋大学 情報連携学部(経営学)教授 廣瀬弥生 講師
 未来社会デザインとメタラジー(仮)(60分)
 大阪大学 統括理事 副学長/日本鉄鋼協会 会長 田中敏宏 講師
 ★講演の順序は変更する可能性があります★
 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

https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

〈 含	>素を む)に	オプロセッシング分野(環境リサイクルを こおける産学連携に関するシンポジウム◇
■主	催	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	東北大学 多元物質科学研究所 非鉄金属製錬環境科学 研究部門(住友金属鉱山共同研究ユニット) 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 非鉄製錬 学講座 その他依頼中
■ 協	カ	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,レアメタル研究会
■日	程	2019年11月28日(木)
■ 開催	会場	シンボシウム 13:00-17:25 交流会 17:30-19:30 東京大学生産技術研究所 An棟2Fコンベンションホール 〒153-8505 目黒区駒場4-6-1 (最寄り駅:駒場東大前,東北沢,代々木上原) シンポジウム:資料代3000円(一部企業関係者)
■ A	Ą	交流会:無料
■参加	登録	お問い合わせ 東京大学 生産技術研究所 岡部研究室 学術支援専門職員 宮嵜智子 E-mail: okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp [虹] 03-5452-6313
講演: •東京 これ	【 敬称 大学 から 東京大語	略】 生産技術研究所 JX 寄付ユニットにおける産学連携と 学 生産技術研究所 IX 金属寄付ユニット 特任教授 岡部 御

- 東北大学 多元物質科学研究所一住友金属鉱山共同研究ユニット
 発足2年目の実績 東北大学 多元物質科学研究所 教授 小俣孝久
 DOWA ホールディングス株式会社寄附講座の設立趣旨と変遷
- 東北大学 環境科学研究科 客員教授 白鳥寿一 • 非鉄製錬における教育をベースとした産学連携の実践 京都大学 工学研究科 教授 宇田哲也
- Activity of EIT Raw Materials (Tentative) Tallinn University of Technology, member of Executive Board,
- EIT Raw Materials Professor Michael Hitch • 我が国の金属資源動向 経済産業省 資源エネルギー庁 鉱物資源課課長 大東道郎 17:30-19:30 交流会
 - 東京大学 生産技術研究所 An棟1階 レストラン アーペ



~ご参加をお待ちしております~

~ ハイエントロピー合金の材料科学~

近年,ハイエントロピー合金と呼ばれる新たな範疇の合金に注目が集まっている.従来合金では達成し得ない強度,延性などに優れた新た な合金開発への期待が高まり,世界各地で立て続けに多数の国際会議が開催されるほど世界的に隆盛な研究分野と成っている.本シンポジウ ムでは,ハイエントロピー合金に関する最新の研究開発動向を紹介するとともに,新たな用途開拓についても議論を深める.

(企画世話人 京大 乾 晴行 京大 辻 伸泰 阪大 尾方成信 名大 小山敏幸 東北大 加藤秀実 東北大 古原 忠)

日 時 2019年11月11日(月)9:30~17:00

場 所 エッサム神田ホール2号館401(〒101-0047 東京都千代田区内神田3-24-5)

募集定員 120名

プログラム

$9:30 \sim 9:40$	挨拶		
$9:40{\sim}10:20$	(1)ハイエントロピー合金研究の現状と将来展望	京大	乾 晴行
$10:20{\sim}11:00$	(2)平均価電子濃度による高エントロピー合金の構造制御	東北大	竹内 章
$11:10{\sim}11:50$	(3)ハイエントロピー合金における拡散と熱力学	名大	小山敏幸
$11:50{\sim}12:30$	(4)ハイエントロピー合金ナノ粒子の作製と触媒機能への展開	京大	北川 宏
$14:00{\sim}14:40$	(5)ハイエントロピー合金の力学特性のモデリングとシミュレーション	阪大	尾方成信
$14:40{\sim}15:20$	(6)加工熱処理によるハイエントロピー合金のナノ/ミクロ組織制御	京大	辻 伸泰
$15:30{\sim}16:10$	(7)強加工と相変態によるハイエントロピー合金の組織制御	物材機構	土谷浩一
$16:10{\sim}16:50$	(8)電子ビーム積層造形によって作製されたハイエントロピー合金の組織と強度	東北大	千葉晶彦
= 14 4/17 1 1 10			

詳細まてりあ8号 481頁 or ホームページ:イベント→シンポジウム

 \diamond \diamond \diamond

~ Materials Transactions · 日本金属学会誌 · まてりあ 今後の特集企画予定 ~

Materials Transactions

- ■New Aspects of Martensitic Transformations II 61巻-1 号(2020年)
- ■Advanced Metal Forming Technologies in Asia 61-2 号
- ■Materials Science on Mille-Feuille Structure 61-3 号
- ■Materials Science on High–Entropy Alloys 61–4 号
- ■Nanostructured Functional Materials and Their Applications III 61-7号 原稿締切日 <u>2020年1月6日(月)</u>

日本金属学会誌

■固体中の水素と材料特性IV 84巻-3号(2020年)
 ■材料と資源強度 84-7号
 原稿締切日 2020年1月6日(月)
 ■発展を続ける局所力学測定とマクロ変形機構解析への応用 84-10号
 原稿締切日 2020年4月1日(水)

まてりあ

■「高度微細構造解析に関する観察支援事業」~文部科学省ナノテクノロジー プラットフォーム微細構造解析事業の紹介~ 58-12号
 ■磁歪・逆磁歪材料の基礎と振動発電への応用 59-1 号(2020)
 ■材料組織形成における計算材料科学の最前線 59-3 号

編集の都合により,掲載号等変更になる場合もございます.

2019年秋期(第165回)講演大会記録

2019年秋期講演大会は、9月11日(水)から13日(金)の期間,岡山大学津島キャンパスにおいて開催した.

- 9月11日(水)9:00~9:40 開会の辞,各賞贈呈式(五十周年記念 館金光ホール)
 - 10:00~17:00 一般講演, 公募シンポジウム講演, 受 賞講演, 共同セッション, KIM-JIM シンポジウム(一般教育棟 C 棟~E 棟 および工学部 1 号館15会場)
 - 12:30~17:00 ポスターセッション(五十周年記念館) 14:45~16:00 高校生・高専学生ポスターセッション (五十周年記念館)
 - 18:30~20:30 懇親会(ピュアリティまきび)
- 9月12日(木) 9:00~18:20 一般講演, 公募シンポジウム講演, 受 賞講演, 共同セッション, 企画シンポ ジウム(一般教育棟 C 棟~E 棟, 工学 部1号館および五十周年記念館22会 場)
- 9月13日(金) 9:00~16:45 一般講演, 公募シンポジウム講演, 受 賞講演, 共同セッション, 企画シンポ ジウム(一般教育棟 C 棟~E 棟, 工学 部1号館および五十周年記念館17会 場)

9月11日~9月13日
 総合受付(一般教育棟 B 棟 1 階)
 付設機器・カタログ展示会(一般教育
 棟 B 棟 1 階)
 World Materials Day Award 展示(一般教育棟 B 棟 1 階)

開会の辞(9月11日)

はじめに,岡安光博(岡山大)大会実行委員長の挨拶があり,続い て乾晴行会長より開会の挨拶があった.



乾会長の開会の挨拶.

岡安大会実行委員長のご挨拶.

贈呈式(9月11日)

- 乾 晴行会長の式辞に続き,下記の贈呈式を行った. 第17回学術貢献賞贈呈式 9名に対し賞状贈呈.
- (受賞者;本誌595頁)
- **第42回技術開発賞贈呈式** 5件23名に対し賞状ならびに賞牌贈呈. (受賞者;本誌597頁)
- **第17回功労賞贈呈式** 2名(学術部門2名)に対し賞状贈呈. (受賞者;本誌599頁)
- 第29回奨励賞贈呈式 7名(物性部門1名,組織部門2名,力学特 性部門1名,材料化学部門1名,材料プロセシング部門1 名,工業材料部門1名)に対し賞状ならびに賞牌贈呈. (受賞者;本誌600頁)
- 第9回まてりあ論文賞 3編7名に対し賞状贈呈.
- (受賞者;本誌601頁)
 第9回まてりあ啓発・教育賞 1企画1名に対し賞状贈呈.
 (受賞者:本誌602頁)
- **第16回村上記念賞贈呈式** 1名に対し賞状ならびに賞牌贈呈. (受賞者;本誌602頁)
- 第16回村上奨励賞贈呈式 3名に対し賞状ならびに賞金贈呈.

(受賞者;本誌602頁)

第67回論文賞贈呈式 6編17名(物性部門1編,組織部門1編,力 学特性部門1編,材料化学部門1編,材料プロセシング部門1 編,工業材料部門1編)に対し賞状ならびに賞牌贈呈. (受賞者;本誌603頁)

第31回若手講演論文賞贈呈式 1編1名に対し賞状贈呈. (受賞者;本誌605頁)





~受賞者の皆様,おめでとうございます!~

日本金属学会·日本鉄鋼協会合同懇親会(9月11日)]

- 日時:9月11日(水)18時30分~20時30分
- 場所:ピュアリティまきび 2階 孔雀の間(岡山市北区下石井 2-6-41)

参加者:199名(本会への申込者・招待者138名)

開会の辞・司会	岡山大学准教授	竹元嘉利
大会実行委員長挨拶	岡山大学教授	岡安光博
来賓挨拶	岡山大学学長	槇野博史
日本鉄鋼協会会長挨拶	大阪大学理事・副学長	田中敏宏
日本金属学会会長挨拶·乾杯	京都大学教授	乾 晴行
懇 談		
a sea a substant sea	the state of the s	0.1.7.1

余興 ~ちくわ笛演奏~桃太郎からくり博物館館長 住宅正人閉会の辞 岡山理科大学教授・中国四国支部長 清水一郎



来賓挨拶:槙野博史学長.

が成立しているの日本の 郎♪全力でちくわに息を吹き 込む演者の皆様.

大会参加者

1,580名(一般768名 学生591名 非会員107名(一般73名 学生 34名),相互聴講114名)

学術講演会(9月11日~13日)

最終講演件数 1,042件

欠講7件(講演番号:一般講演No. 179, 216, 253, 公募シンポジウム: S1.23, ポスターセッション: P186, P243, P251) 公募シンポジウム講演8テーマ210題(奨励賞受賞講演1題, 村上奨励賞受賞講演1題, 基調講演58題含む)

企画シンポジウム3テーマ 21題

KIM-JIM シンポジウム16題(外国人特別講演1題含む)

一般講演489題(奨励賞受賞講演6題,技術開発賞受賞講演5 題,功労賞受賞講演2題,学術貢献賞受賞講演7題,村上奨 励賞受賞講演2題,村上記念賞受賞講演1題含む) 共同セッション40題 ポスターセッション254題 高校生ポスター12題 講演会場 23会場(A~V 会場,ポスターセッション会場)

第33回ポスターセッション(9月11日)

日時:9月11日12:30~17:00 場所:岡山大学五十周年記念館1階2階フロア

254件のポスター発表が行われ,優秀ポスター賞審査対象となっている231件の内容・発表について審査が行われた.ポスター 発表件数は前年秋期大会に匹敵する講演件数であった.

多くの聴講者が来場し、ポスターセッション会場は大変盛況で あった.翌12日「優秀ポスター賞」45名が決定し、受賞者を本 会ホームページおよび総合受付に掲載した.(本号606頁)



会場では熱心な討論が見受けられました.

第2回高校生·高専学生ポスターセッション(9月11日)

日時:9月11日14:45~16:00

場所:五十周年記念館2階

12件の高校生・高専学生(3年生以下)ポスター発表および審査 が行われた.結果は16:30に乾会長より,最優秀賞1件,優秀 賞3件の受賞報告があった.(本号609頁)

今回2回目の試みで,全国のSSHと開催校地元地域を中心に 募集案内を行い,北は札幌から南は愛媛まで広く応募があった. 多くの来場者が興味深く高校生ポスターの内容を見たり,発表者 へ質疑していた.



金属学会・鉄鋼協会共同セッション

「チタン・チタン合金」18題(金属13題,鉄鋼5題)は9月11日 および13日に鉄鋼協会第13会場で開催した.

「超微細粒組織制御の基礎」9題(金属9題,鉄鋼0題)は9月 13日に金属学会D会場で開催した.

「マルテンサイト・ベイナイト変態の材料科学と応用」31題 (金属14題,鉄鋼17題)は9月11日~13日に鉄鋼協会第14会場で 開催した.

「高温溶融体の物理化学的性質」18題(金属4題,鉄鋼14題)は 9月12日に金属学会 M 会場で開催した.

付設機器・カタログ等展示会(第46回)

機器展示25社の出展の協力を得た.各社のご厚意に感謝いたします.



第8回企業ランチョンセミナー(9月12日)

昼休み時間帯に昼食(軽食)をとりながら、講演大会参加者に最新 の技術情報を聴講いただく、ランチョンセミナーを開催した. 以下の5社が各5会場で30分程度のセミナーを行い、参加者数 は5社で合計174名であった. 参加者および参加企業共に好評であった. (参加企業·団体:参加数) オックスフォード・インストゥルメンツ㈱ A 会場: 30名 ㈱TSL ソリューションズ D 会場:45名 サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱ E 会場: 30名 F 会場: 30名 NISSHA エフアイエス株 ヴァーダー・サイエンティフィック㈱ N 会場: 39名



託児室

9月11日(水)~13日(金)に子供2名に対してシッター2名体 制で支障なく終了した.

第17回 World Materials Day Award

材料系国際学協会連携組織である IOMMMS (International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では, World Materials Day を制定し,本年は2019年11月6日(水)に世界 同時に,「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する 活動」に貢献があった学生を顕彰している.日本金属学会では,次 の方が授賞した.(本号610頁) 発表・審査日時:9月11日(水)11:00~12:00

場所:岡山大学津島キャンパス一般教育棟 B棟1階

Winner(優秀賞) 1件

「青銅鏡作製を通じた状態図と力学特性の学習」(第3部門) 新居浜工業高等専門学校 植松みずき君,高橋凪君, 今村海斗君,塩崎瑛博君,高橋直哉君

第2部門賞(2件)

「あかがねの町新居浜と別子銅山の歴史」 新居浜工業高等専門学校 塩崎瑛博君,高橋直哉君,

今村海斗君, 植松みずき君, 高橋凪君

「動け!私のものづくり」 愛知教育大学 神谷幸佑君,高橋彩夏君,直井綾香君, 松村貴広君

第3部門賞(2件)

「ステンレス電解研磨と加熱着色法の研究」 岡山県立水島工業高等学校 中島泰輝君

「南京錠を壊して脱出せよ!~そのとき何が起こったのか~」 仙台高等専門学校 戸巻洋平君,島遼翔君,板坂紗花 君,大津壮陽君,那須川錦君



男女共同参画特別企画「梅津先生を囲む会」(9月13日)

本年猿橋賞を受賞された梅津理恵先生(東北大学金属材料研究 所)に、子育てをしながら研究生活された実体験談などを話して もらいました.ご当地のお菓子も提供され、和やかな雰囲気で行 われた.参加者29名.



梅津先生を囲んで.

大会雑記

岡山大学での講演大会は初めての開催であった.秋暑が厳しい初 日から秋風の心地よい最終日へと季節のうつろいを感じながら秋期 講演大会は,大変盛会裡に終了した.

講演は昨年秋期講演大会を上回る1,042件の講演数となった.参加者も一昨年および昨年の秋期講演大会に並ぶ参加者数となった. 本会の講演は岡山大学津島キャンパス一般教育棟,工学部1号館および五十周年記念館の22会場で開催した.また,ポスターセッションは五十周年記念館で行われた.会場のある岡山大学は,岡山駅西口からバスで10分程度の場所にあり岡電バスのご協力のも と,朝夕のバス増便をして頂き,アクセスも混乱なく終了すること ができた.

懇親会は岡山駅東口付近の「ピュアリティまきび」で行われ、岡 山大学から会場までシャトルバスを運行し懇親会参加者のアクセス の便をはかった.懇親会では余興でちくわ笛が披露され、何名かの 参加者がちくわ笛に挑戦するなど笑いを誘う一幕もあり、参加者の 歓談が一層盛り上がった.その他地酒コーナーを設け、閉会しても 歓談が続くなど、盛会裡に終了した.

岡山大学での日本金属学会講演大会 開催に当たって、岡安実行委員長をは じめとする実行委員の竹元嘉利先生, 上森武先生,中曽浩一先生,李允碩先 生ほか皆様には準備当初より長期にわ たり、大変なご努力とご配慮を頂き、 そのご尽力により大会を盛会裡に運営 することができました.お忙しい中を 本会のために長期間を割き、諸般につ いて万端のご協力を頂いた実行委員の 方々はじめアルバイト学生の皆様,大 学関係者各位に対しまして, 衷心より 厚くお礼申し上げます.また,諸般ご 協力頂いた(公社)おかやま観光コンベ ンション協会様にも厚くお礼申し上げ すす.



〈新入会員〉

(2019年8月21日~2019年9月20日)

正 員

小野寛子 富士フイルム株式会社
 笠井丈司 グローブライド株式会社
 小林慎太郎 高輝度光科学研究センター

学生員

四方雅之	大阪大学
田内康太郎	芝浦工業大学
田中康紀	早稲田大学

外国学生会員

謝 君 東京大学



平手智大	大阪大学
松本賢壱郎	大阪府立大学
松本 峻	大阪大学

樋本伊織 大阪大学 三浦良雄 国立研究開発法人物質·材料研究機構

森 田 尚 昂 大阪大学 若 林 誠 大阪大学 日本金属学会誌掲載論文 Vol. 83, No. 11 (2019)

──論 文── アルカリジンケート浴からの亜鉛の電析挙動とその微 細構造に及ぼす有機添加剤の影響

福元健太 大上 悟 菊池義治 赤松慎也 高須登実男 中野博昭

炭素鋼に形成された酸化スケールの押込み試験とAE 法を用いた損傷挙動の評価

林 功輔 日高康善 長 秀雄 兵藤海太

塩化物水溶液中に浸漬された Pb フリー Cu 合金の腐 食挙動

安田吉伸 阿部弘幸 松林良蔵 丸山 徹 春名 匠

Nb 添加フェライト系ステンレス鋼の熱疲労挙動と組 織変化に及ぼす熱サイクル中の最高温度および Mo 添 加の影響 多久島睦子 濱田純一

中性子イメージングによる純パラジウムおよびアルミ ニウム合金中の水素濃度解析

清水一行 林田洋寿 戸田裕之 甲斐哲也 松本吉弘 松本佳久

TiO₂溶融塩電解還元時のガス発生反応

原口靖史 澁谷凌太 夏井俊悟 菊地竜也 鈴木亮輔

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 60, No. 11 (2019)

—Overview—

Anisotropy of Magnetostriction of Functional BCC Iron-Based Alloys

Shigeru Suzuki, Toru Kawamata, Rayko Simura, Shimpei Asano, Shun Fujieda, Rie Y. Umetsu, Masaki Fujita, Muneyuki Imafuku, Tsuyoshi Kumagai and Tsuguo Fukuda

-Review-

Selective Reduction of Laterite Nickel Ore Sungging Pintowantoro and Fakhreza Abdul

—Regular Article—

Materials Physics

Vacancy Behavior during Aging at 50 and 100°C in Al-Mg-Si Alloys with Excess Si Studied by Positron Annihilation Spectroscopy

Koji Inoue, Ken Takata, Koji Ichitani and Yasuharu Shirai

Stability of γ' Precipitates in Nickel Based Oxide Dispersion-Strengthened Superalloys under High-Temperature and Heavy Irradiation Conditions

Azusa Konno, Naoko H. Oono, Shigeharu Ukai, Sosuke Kondo, Okinobu Hashitomi and Akihiko Kimura Solid Solutions with bcc, hcp, and fcc Structures Formed in a Composition Line in Multicomponent Ir-Rh-Ru-W-Mo System

Akira Takeuchi, Takeshi Wada and Hidemi Kato

Microstructure of Materials

Effect of Heavy Swaging on Cracking Behavior of Tungsten Electrode for Fusing Joining

> Bahram Mirzaei, Takamichi Ono, Goroh Itoh, Akira Kurumada and Shingo Mukae

Improvement of High-Temperature Shape-Memory Effect by Multi-Component Alloying for TiPd Alloys Hiromichi Matsuda, Hirotaka Sato, Masayuki Shimojo and Yoko Yamabe-Mitarai

Optimization of Pore Walls Microstructure in Open Cell Aluminum Foams Utilizing Self-Propagating Reaction

> Qiang Feng, Changzhong Liao, YuTian Ma and Guoren Yang

The Role of Dendritic Morphology and Segregation in fcc-fct Transformation and Damping Capacity of Mn–Cu Based Alloys Song Zhang, Xiping Guo, Shuai Zhong, Weixing You and Yonggang Xu

Texture Evolution of Nickel Coatings Fabricated by Aerosol Deposition Makoto Hasegawa, Kyonosuke Kimura, Koichiro Aoki and Masahiro Komuro

Performance Assessment of Ti-7.5Mo Alloy for Removable Partial Denture Application Yu-Po Peng, Jiin-Huey Chern Lin and Chien-Ping Ju

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of 6061 Aluminum Alloy Processed with Equal Channel Angular Pressing (ECAP) and Multi-Axial Compression (MAC) Zhi-chao Xu, Xue-feng Guo, Wen-peng Yang, Hong-bao Cui and Ying Wang

Ex Situ Electron Microscopy Study of the Lithiation of Single-Crystal Si Negative Electrodes during Charge Reaction in a Lithium-Ion Battery

Yutaka Shimauchi, Sachi Ikemoto, Shigekazu Ohmori and Takaomi Itoi

Microstructure Evolution and Creep Behavior of Near-α Ti Alloy Produced by Thermomechanical Processing Haruki Masuyama, Kei Shimagami, Yoshiaki Toda, Tetsuya Matsunaga, Tsutomu Ito, Masayuki Shimojo and Yoko Yamabe-Mitarai

Mechanics of Materials

Crack Growth Characteristics of Aluminum Alloys Dominated by the Mechanisms of Fatigue and Stress Corrosion Cracking

> Takeshi Ogawa, Shota Hasunuma, Shunsuke Kato, Shunpei Suzuki, Yuta Nakamura, Satomi Mano and Kazuo Miyagawa

Effects of Si Content and Pre-Strain on Aging Behavior in Al-Mn-Mg Alloys Containing a Small Amount of Cu Yasuhiro Aruga and Yuki Tanaka 98.52110.511 Anoy Zint-chao Xu, Chang Zint, Xue-feng Guo, Wen-peng Yang, Hong-bao Cui and Ying Wang

Evolution of Quasi-Brittle Hydrogen-Assisted Damages in a Dual-Phase Steel

Tsubasa Kumamoto, Motomichi Koyama, Koichi Sato and Kaneaki Tsuzaki

Materials Chemistry

Effects of Sigma Phase on the Embrittlement Behavior of Super Duplex Stainless Steel F55 under SSRT with a Cathodic Charge

Yusuke Shimada, Masahiko Hatakeyama, Jyunichi Hirabayashi, Yuichi Yamamoto, Koichi Sato and Satoshi Sunada

Materials Processing

Simultaneous Boronizing and Carburizing of Titanium via Spark Plasma Sintering

Takato Karimoto and Akio Nishimoto

Deformation Type in Forming of Curved Conical Tubes: Fundamental Research for Forming Closed-Section Parts from Sheet Metal II

Masahiko Sato, Masaaki Mizumura, Yukihisa Kuriyama, Katsuyuki Suzuki and Atushi Tomizawa

Prediction of Chevron Cracks in Multipass Drawing

Akira Shiga, Tomohiro Yamashita and Yutaka Neishi

Controlling Factor for Maximum Tensile Stressand Elongation of Aluminum Alloy during PartialSolidificationRyosuke Takai, Rei Hirohara,

Naoki Endo, Yoshihiro Nagata, Toshimitsu Okane and Makoto Yoshida

Development of Penetrating Tool Friction Stir Incremental Forming Wei Jiang, Takuya Miura, Masaaki Otsu, Masato Okada, Ryo Matsumoto, Hidenori Yoshimura and Takayuki Muranaka

Applicability of As-Cast on β Type Titanium Alloys Proposed in the Compositional Region with Different Tensile Deformation Types

Xi-Long Ma, Kazuhiro Matsugi, Zhe-Feng Xu, Yong-Bum Choi, Ryohei Matsuzaki, Jie Hu, Xin-Gang Liu and Hao Huang

Mechanical Properties of Cold-Rolled and Annealed Al–12%Mg Alloy Sheet with High Mg Solid Solubility Fabricated from Vertical-Type High-Speed Twin-Roll Cast Strip

Yohei Harada, Nan Jiang and Shinji Kumai

Numerical Modeling of Glass Pouring Process at the Tin Bath Entry with Different Geometry

Luyao Li, Zhongxi You, Huey-Jiuan Lin, Jianjun Han, Jian Ruan and Xiujian Zhao

Preparation of a High-Performance Nanocrystalline Lithium/Graphene Composite Battery via High-Pressure Torsion Method

Chenhao Qian, Ziyang He, Chen Liang and Weixi Ji

Engineering Materials and Their Applications Detachment of Mesenchymal Stem Cells and Their Cell Sheets Using pH-Responsive CaCO₃ Particles Hironobu Sugiyama, Masataka Hakamada and Mamoru Mabuchi

Press Forming of Aluminum Foam during Foaming of Precursor

Yoshihiko Hangai, Masataka Ohashi, Ryohei Nagahiro, Kenji Amagai, Takao Utsunomiya and Nobuhiro Yoshikawa

CuO-Doped Catalyst Synthesized from Red Mud and Rice Husk Ash Using Urea-Nitrate Combustion Technique for *p*-Xylene Deep Oxidation

Huynh K. P. Ha, Nguyen Tri, Nguyen P. Anh, Nguyen T. T. Van, Do T. M. Hieu and Nguyen T. Anh

—Technical Article—

Influence of As-Cast Microstructure on the Impact Wear Resistance of 27 mass%Cr Cast Iron

Ngo Huynh Kinh Luan, Koreaki Koizumi, Kuniaki Mizuno, Yutaka Yamada and Tetsuya Okuyama

まてりあ 第58巻 第12号 予告

特集「高度微細構造解析に関する観察支援事業」~文部科学省ナ ノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業の紹介~ [講義ノート] 焼結の基礎 一理論的背景から実際まで一Ⅲ 多 粒子系の焼結緻密化挙動一 ……吉田英弘 一他一

(編集の都合により変更になる場合がございます)

行事力 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	問合先	締切
2019年11月 1	第405回講習会 加工変質層を極める―加工変質	结 密丁受会	TFL 03-5226-5191	完昌
-	層の基礎から評価・利用まで(東理大)	相由工于云	https://www2.jspe.or.jp/	80名
$1 \sim 3$	軽金属学会第137回秋期大会(東京農工大)	軽金属学会	TEL 03–3538–0232 http://www.jilm.or.jp/	参加予約 9.30
$1 \sim 4$	The 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics ($\neg < k_{\perp}^{z}$)	日本実験力学会	TEL 025–368–9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp http://jsem.jp/	
5	2019年度溶接工学企画講座 ~「建築鉄骨を支 える最近の溶接技術」~(東京)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 50名
6	日本希土類学会第37回講演会(橫浜)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	10.16
6	第240回西山記念技術講座 資源・環境・エネルギー問題から見た製銑技術の 進歩と今後の展開(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/mun6c7d2k	
$6 \sim 7$	表面科学セミナー2019「実践! マテリアルイン フォマティクス 実際の作業を通して身につける 材料データ科学」(阪大)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/	
7	第239回塑性加工技術セミナー「複雑変形の塑性 と損傷一単軸引張からの脱却一」(名工大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
7	第16回ヤングメタラジスト研究交流会(川崎) (9号528頁)	日本金属学会関東 支部	https://forms.gle/nhuE3Phr2zw36ASa7	
8	その場観察分科会第1回(2019年)研究討論会~ テーマ:その場観察の最前線から~(九大)	日本顕微鏡学会	TEL 092-802-6810 http://microscopy.or.jp/20190819/	
8	微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリ ング(軽井沢)(6号342頁)	日本金属学会研究 会 No. 82	https://www.nims.go.jp/group/sdg/ micromech-jim/	
11	金属学会シンポジウム「ハイエントロピー合金の 材料科学」(東京)(8号481頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	
14~15	第16回ノートパソコンで出来る原子レベルのシ ミュレーション入門講習会~分子動力学計算と電 子状態計算~(大阪)	日本材料学会	075–761–5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp	
14~15	第36回初心者のための疲労設計講習会(広島)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	11.1
15	第48回 薄膜・表面物理 基礎講座 界面物理と摩擦の科学〜ナノトライボロジー入門 〜(東京理科大)	応用物理学会薄 膜・表面物理分科 会	TEL 03-3828-7723 igarashi@jsap.or.jp http://www.jsap.or.jp/	定員 100名
15	第88回レアメタル研究会(東大生産技研)(本号 700頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/rc40_j.html	
16	第18回日本金属学会東北支部研究発表大会「21 世紀を支える構造材料」(名取)(8号475頁)	日本金属学会東北 支部	TEL 022–381–0378 jim.tohoku2019(at)gmail.com	講演 10.5 参加 11.11
11~14	NACE EAP Conference 2019 腐食科学と防食技術(横浜)	NACE EAP	http://www.nace-tokyosection.org/	
17~22	国際ガスタービン会議2019Tokyo(IGTC2019 Tokyo)(東京)	日本ガスタービン 学会	-ビン http://www.gtsj.org/english	
18	実用表面分析セミナー2019(神戸大)	日本表面真空学会 関西支部	学会 http://www.sssj.org/Kansai/kansai_jitsuyou22 html	
18~19	女子大学院生・ポスドクのための産総研所内紹介 と在職女性研究者との懇談会(つくば)	産総研総務本部 ダイバーシティ推 進室	本部 diversity-event-office-ml@aist.go.jp ディ推 https://unit.aist.go.jp/diversity/ja/event/ 191118_div_event.html#j	
18~19	2019年度溶接入門講座(岡山)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	定員 80名
20	腐食防食部門委員会第331回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp	
20~22	第19回破壊力学シンポジウム(福島)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
21~22	電気加工学会全国大会(2019)(金沢大)	電気加工学会	TEL 0538-45-0127 goto.akihiro@sist.ac.jp http://www.jseme.or.jp	
22	第22回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東 京)	ミレニアム・サイエン ス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
25	第4回若手研究グループ「多様な先端観察・測定 法を用いた組織の定量と力学特性解析への適用」 (松山)(10号585頁)	日本金属学会 · 若 手研究グループ No.03	miyazawa.t.ab@m.titech.ac.jp	11.15
25~27	第40回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用 に関するシンポジウム(明大)	超音波エレクトロ ニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp	講演 8.9

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合先	締切
25~27	EcoDesign 2019国際会議(橫浜)	エコデザイン学会 連合他	ecodesign2019_secretariat@ecodenet.com http://ecodenet.com/ed2019/	
26~27	第29回 傾斜機能材料シンポジウム(大阪大)	傾斜機能材料研究 会	fgms2019@jwri.osaka-u.ac.jp http://www.fgms.net/?p=1722	11.1
26~28	第45回固体イオニクス討論会(九大)	日本固体イオニク ス学会	TEL 092-802-6711 atakagak@cstf.kyushu-u.ac.jp http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara- lab/ionics/	
26~28	第2回 材料機能特性のアーキテクチャー研究会 (@南紀白浜)開催のご案内(8号474頁)	日本金属学会 研究会 No. 81	TEL 052–789–3366 anaka@nagoya-u.jp http://j3www.materia.titech.ac.jp/ mishima-kimura/architecture.html	10.11
27	産業技術総合研究所エネルギー・環境シンポジウ ムシリーズ エネルギー技術シンポジウム2019 エネルギー材料開発・エネルギーシステム評価の ための先端計測技術(東京)	産業技術総合研究 所	TEL 029-861-7247	
27~28	第164回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用 ~応用編~」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
28	素材プロセッシング分野(環境リサイクルを含む) における産学連携に関するシンポジウム(東大生 産研)(本号700頁)	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	TEL 03-5452-6314 https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/index. html tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
28	第71回白石記念講座 地震と鋼材 一阪神・淡路大震災から25年を過ぎて―(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/mu8ne0d9y	
28~29	第52回安全工学研究発表会(長岡)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp	
$28 \sim 29$	粉末冶金基礎・実用講座(京都工芸繊維大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp	
28~30	第46回炭素材料学会年会(岡山大)	炭素材料学会	FAX 03-5227-8632 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2019/	
29	第6回統合的先端研究成果発表会(東京)	軽金属奨学会	TEL 06–6271–3179 lm–foundation@nifty.com http://www.lm–foundation.or.jp/	11.15
29	関西支部第21回塑性加工基礎講座「塑性加工シ ミュレーションに役立つ基礎知識」(同志社大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090–9280–0383 kansosei@mail.doshisha.ac.jp	11.15
29~30	日本顕微鏡学会第62回シンポジウム(さいたま)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://www.microscopy.or.jp/sympo/62nd/ entry.shtml	
30	北陸信越支部 令和元年度総会 · 連合講演会(新 潟大)(10号586頁)	日本金属学会北陸 信越支部	TEL/FAX 025-262-6212 committee@jim-isij-hs2019.sakura.ne.jp	懇親会参加 11.20
2019年12月	凌枝携先い/ポンウィ9010「ビンクルサケドオ	波拉兴入波拉排火	TEL 02 5005 4072	
$3 \sim 4$	溶接構造ソンホシワム2019「テジタル技術が拓 く溶接構造化技術の革新」(阪大)	溶按字会溶按構造 研究委員会	TEL 03-5825-4073 s_kogure@tt.rim.or.jp http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~conf/wmd2019/	
4	第51回 エンジニアリングセラミックスセミナー 「エンジニアリングセラミックスに関わるプロセ ス技術の革新」(東工大)	日本セラミックス 協会他	TEL 03-3362-5231 encera@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/bkouon/index_ j.html	100名
$5\sim 6$	2019年度磁性流体連合講演会(名古屋)	磁性流体研究連絡 会	TEL 052-735-7542 jsmfr@jsmfr.on.arena.ne.jp http://jsmfr.on.arena.ne.jp/jsmfr2019.html	
$5 \sim 7$	走査型プローブ顕微鏡(33) & ICSPM27(伊豆)	応用物理学会薄 膜・表面物理分科 会研究会	https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/event/ ICSPM27/index	参加 11.20
6	第23回生体関連セラミックス討論会(北大)	日本セラミックス 協会	http://www.ceramic.or.jp/bseitai/symposium/ 23th_Symp.html	
10~14	日本 MRS 創立30周年記念国際会議(橫浜)	日本MRS	TEL 045-263-8538 info_mrm2019@jmru.org https://mrm2019.jmru.org	
11	第406回講習会日本が誇る精密計測・計測標準の 真髄! 一精密計測の基礎・基本・ノウハウから 最先端の計測標準,精密加工計測まで一(上智大)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/	定員 60名
19	電気加工学会 電解加工講習会(静岡理工大)	電気加工学会	TEL 0538-45-0127 goto.akihiro@sist.ac.jp http://www.jseme.or.jp/	
2020年1月				-1- >2
9~10	第58回 セラミックス基礎科学討論会(愛知)	日本セラミックス協会基礎科学部会	tunntai@crl.nitech.ac.jp http://www.ceramic.or.jp/bkiso	事前 12.20
10	第89回レアメタル研究会(東大 鉄門記念講堂) (本号700頁)	レアメタル研究会	1EL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/rc40_j.html	
16	北海道支部 冬期講演大会並びに講演募集のお知 らせ(札幌)(本号698頁)	日本金属学会北海 道支部	TEL 011-706-6842 jim-hokkaido@eng.hokudai.ac.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合先	締切
17	表面科学技術研究会2020トライボロジーの最前 線ーナノトライボロジーその場計測-(大阪)	表面技術協会関西 支部他	TEL 075-781-1107 kansai-office@sfj.or.jp http://www.sssj.org/Kansai/goudou20117. html	1.10
23~24	第48回ガスタービンセミナー(東大)	日本ガスタービン 学会	gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	
24	炭素材料学会1月セミナー「エネルギー・環境 材料としてのポーラスカーボン~未来を拓く古く て新しいカーボン~」(東京)	炭素材料学会	TEL 03–5227–8632 tanso-koshukai@bunken.co.jp http://www.tanso.org/	
25	第25回高専シンポジウム in Kurume(久留米)	久留米工業高専, 高専シンポジウム 協議会	TEL 0942-35-9300 sympo25@kurume-nct.ac.jp http://www.kurume-nct.ac.jp/sympo25	
28~29	第27回超音波による非破壊評価シンポジウム(東 京)	日本非破壊検査協 会	TEL 03–5609–4015 http://www.jsndi.jp/ nakamura@jsndi.or.jp	
28~29	第26回『エレクトロニクスにおけるマイクロ接 合・実装技術」シンポジウム(横浜)	スマートプロセス 学会他	TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/	
30~2.1	第25回 電子デバイス界面テクノロジー研究会 一材料・プロセス・デバイス特性の物理一(三島)	電子デバイス界面 テクノロジー研究 会	http://www.edit-ws.jp/	参加 12.16
2020年2月				
21	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@jsces.org http://www.jsces.org/	2.14
2020年3月				
6	第90回レアメタル研究会(東大生産技研) (本号700頁)	レアメタル研究会	TEL 03–5452–6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/rc40_j.html	
8~11	COMPSAFE2020(第3回安心・安全・環境に関 する計算理工学国際会議)(神戸)	COMPSAFE2020 実行委員会	secretary@compsafe2020.org http://www.compsafe2020.org	
17~19	日本金属学会春期講演大会(東京工業大学大岡山 キャンパス)(東京)(本号684頁)	日本金属学会	TEL 022–223–3685 FAX 022–223–6312 annualm@jim.or.jp	講演1.8 参加2.28
2020年6月				
29~7.3	PTM2020(8th International Conference on Solid-Solid transformations in Inorganic Materials)(中 国西安)	中国金属学会	ptm2020@csm.org.cn http://www.ptm2020.com	
2020年9月				
16~18	日本金属学会秋期講演大会(富山大学五福キャン パス)(富山)	日本金属学会	TEL 022–223–3685 FAX 022–223–6312 annualm@jim.or.jp	
2020年10月		·		-
19~22	The 8th conference of Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT8) 第 8 回アジア結晶成長・結 晶技術国際会議(宮崎)	アジア結晶成長お よび結晶技術学会 他	TEL 06-6879-8730 yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp https://www.opt.miyazaki-uac.jp/hikari/	
27~30	第1回地球環境のための炭素の究極利用技術に 関するシンポジウム(奈良)	日本鉄鋼協会	TEL 075-223-2311 http://web.apollon.nta.co.jp/CUUTE-1/ cuute-1@nta.co.jp	
2020年12月				
$8 \sim 29$	Mate2020第26回『エレクトロニクスにおけるマ イクロ接合・実装技術」シンポジウム(横浜)	スマートプロセス 学会他	TEL 06-6878-5628 mate@sps-mste.jp http://sps-mste.jp/mate2020/src/	

◇2020年度 日本金属学会講演大会開催予定◇

- ・春:2020年3月17日(火)~19日(木):東京工業大学大岡山キャンパス (講演・参加申込期間:2019年11月25日~2020年1月8日)
- ・秋:2020年9月16日(水)~18日(金):富山大学五福キャンパス (会告:2020年まてりあ5号)(5月1日発行)

追 悼 本会元副会長,名誉員 村上陽太郎 先生を偲んで



本会名誉員 村上陽太郎先生は、2019年8月29日老衰のため享年102歳で 逝去されました. 会員の皆様にご報告申し上げますとともに, 先生の生前 のご功績を偲びつつ, 謹んで哀悼の意を表します. 先生は1917年生まれ, 1942年9月京都帝国大学工学部冶金学科をご卒業後,同大学院に進まれま した1943年11月には同大学講師に任官されました. 1953年2月母校京都大 学教授に昇任され, 冶金学第四講座を担当されました. 爾来教授として京 都大学で28年間, さらに関西大学で7年間・合計35年間という長い年月を 大学教授として教育研究に情熱を注がれ、先生から直接厳しくも愛情に満 ちた薫陶を受けた学生は二百名以上に達しております. 1981年には京都大 学名誉教授に推挙されました.先生のご研究は,金属材料基礎学,非鉄金 属材料学,金属系新素材・新技術一般,アルミニウム,銅,チタンとそれ らの合金の基礎と工業技術など広範な分野にわたり、その研究業績は国内 外の学界及び産業界で高く評価され、これらに対して日本金属学会功績 賞、同論文賞、同谷川・ハリス賞、同学会賞、本多記念会本多記念賞、複 数回の伸銅技術研究会論文賞,軽金属学会論文賞,同学会賞などを授与さ れました. 1981年にはドイツ金属学会名誉会員に推挙され, 1991年には勲 二等瑞宝章を受章されています.以上に加え(公財)軽金属奨学会の発足当

時の理事, (朝大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンター所長や 学協会の要職を務められ,本会の副会長,理事としても尽力されました.このように長期にわたって教育,後進の 育成並びにわが国の学術の発展のため多大な貢献をされ,また多くの方々から敬愛されています.ここに先生のご 遺徳を偲び謹んでご冥福を心からお祈り申し上げます.

お知らせ

- •2020年春期講演大会の各申込が始まります.皆様のご参加をお待ちしております.
- •2020年会員ご継続の会費お払込みの時期となりました.お手続きをどうぞよろしくお願いします(本号697頁)

	2019, 2020年度会報編集	委員会(五十音順,敬和	赤略)
委 員 長 委 員 員 委 員	大塚 誠 竹田 修 池尾直子 石本卓也 井田 町 正子 小幡亜希子 木口 野亮克太 齊藤信 姓 齊 高之 下澤 祐介 圓谷 藤子 提 祐介 圓谷 徳永子 轟 直人志 藤 宮 谷 山本剛久 横山	b 安 大 部 に 七 七 七 七 末 一 素 一 五 式 大 素 長 細 盛 高 引 夫 崇 俊 か か 一 二 て 秀 長 細 盛 高 引 夫 崇 俊 か か 二 大 二 新 長 二 一 一 西 岡 二 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 一 西 岡 二 一 田 田 石 木 赤 直 長 細 四 岡 二 田 田 元 天 美 一 俊 の か 一 西 岡 二 田 田 田 元 三 二 〇 二 一 四 岡 二 田 田 元 三 三 三 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二	梅 本 本 本 本 本 本
まてりあ第58巻 発行所公益社団 〒980 TEL 0	第11号(2019) 発行日 2019年11月 法人日本金属学会 8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32 22-223-3685 FAX 022-223-6312	 1日 定価(本体1,700F 発行人山村英明 印刷所小宮山印, 発売所丸善雄松: 〒160-00 	円+税)送料120円 刷工業株式会社 堂株式会社 02 東京都新宿区四谷坂町10-10





Clean Chamber

は中国さ2

『社のクリーンチャンバーは進化し続けますはやぶさ 2」の新たなミッションを遂行すごはやぶさ」帰還後の経験と実績を礎に、



東京営業所 新社屋完成

2018 年 6 月、東京営業所社屋の建て替えにより新社屋が完成いたしました。 今後ともより一層のご指導とご支援を賜りますようお願い申し上げます。 なお、電話・FAX 番号、メールアドレスに変更はございません。



●各種グローブボックス
 ●方ス循環精製装置
 ●クリーンオーブン
 ●ドライルーム
 ●封止装置
 ●ラミネート装置
 ●高気密恒温恒湿室
 ●大型システム
 ●クリーンチャンバー

●その他特殊試験、製造装置の制作いたします。

※当社のすべての製品は、日本国内でのみご利用いただけます。



本社·工場 〒567-0028 大阪府茨木市畑田町11番50号 TEL:072-625-1138 FAX:072-625-1178 東京営業所 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町32番地 TEL:03-5256-1138 FAX:03-5256-1145 URL:http://www.miwass.co.jp E-mail:info@miwass.co.jp