

Materia Japan

まてりあ Vol.61

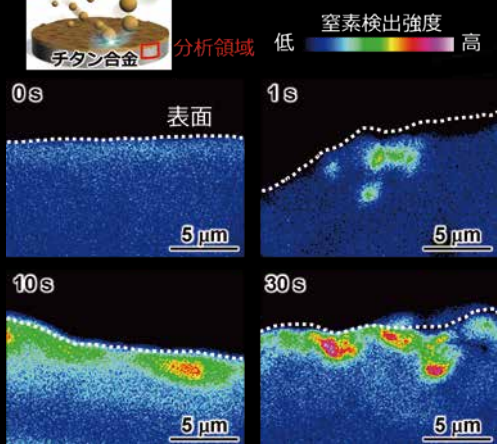
MTERE2 61 (3) 131 ~ 188 (2022)

No.3

2022



窒化微粒子を用いたピーニング



- 金属素描 ～イリジウム～
- 日本伝統工芸・^{きりかね}截金における金箔の接合（焼き合わせ）
- 歯科臨床で利用される審美修復物
- ロジウムの薄膜化による特異な機能発現と環境触媒への応用
- 微粒子ピーニングを利用した“加熱しない”短時間窒化プロセス
- アルミニウム合金の時効硬化現象における原子空孔の役割

付録 2022年春期講演大会プログラム

分子／結晶模型モデル (組み立て用キット)

プラスチックの原子と結合を使った教育学習用の分子／結晶構造のモデルです。原子は色で区別され、正しい角度に設定された分枝を持ち、決められた長さの結合長で繋ぎ合わされます。直径1cmと6mmの原子を使う2種類のモデルサイズがあります。

基本セット

- Basic Structure (1cmモデル) Class Set ¥11,000.-
硫酸、塩化ナトリウム、ダイヤモンド、グラファイト、金属、酸と塩基、洗剤、ナイロン、アモルファス構造の学習用(原子515個)
- Lattice (1cmモデル) Class Set ¥11,550.-
ダイヤモンド、グラファイト、塩化ナトリウム、8および12配位金属、塩化セシウム、セ閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、ルチル、氷構造の学習用(原子380個)
- Organic and Inorganic Chemistry (1cmモデル) Class Set ¥9,680.-
アルカン、アルケン、アルキン、環構造、酸素／窒素／硫黄／リンの官能基、ベンゼン環、ポリマー、複素結晶の学習用(原子500個)



結晶セット

- Carbon Nanotube (原子150個) ¥3,410.-
- Diamond (原子450個) ¥7,700.-
- Beta-Quartz (原子1,400個) ¥14,960.-
- Mica (原子1,550個) ¥27,720.- その他、多数あり

(製作: Cochranes of Oxford Ltd.)

化学プロセス用の物性データベース

DIPPR with DIADEM pro (Design Institute for Physical Property Data)

価格 ¥385,000.-/¥66,000.- (一般/教育)

2,280化合物についての49種類の熱物性値(実測値)、複数の推算式、原文献データと15種類の温度依存物性には推算式の係数などのデータベースです。AIChE推奨のインターフェイスソフトウェア(DIADEM)付きのスタンドアロンシステムです。

おもな機能(DIADEM)

- 検索対象: Name, Formula, CAS番号、物性データ
- 物性値: 実測値、推算式による予測値
- データ表示: テーブルとグラフプロット
- 複数化合物データの重ね合わせプロット
- MDL Chimeプラグインによる構造的立体表示
- ユーザーデータベースの作成



システムプラットフォーム:
Windows 8/10 (AIChE DIPPR Project 801)

30,000件のセラミックス状態図データベース Phase Equilibria Diagrams, Version 5.0 (ACerS-NIST)

新規購入価格 ¥203,500/¥407,000

(シングルユーザー用/マルチユーザー用)

Version 4.1/4.2/4.3/4.4/4.5からのアップグレード価格あり(¥160,000~¥50,000)

検索条件

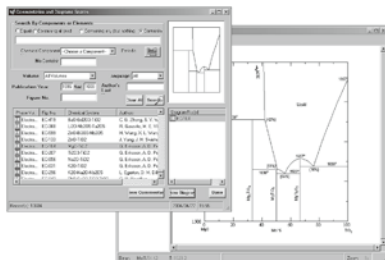
■元素記号、成分系 ■著者名、出典書誌名、出版年 ■状態図番号

収録物質系

- 酸化物とその混合系 ■カルコゲナイド(硫化物、セレン化物、テルリド)
- ニチド類(第15族元素) ■炭化物類、炭酸塩類、ケイ化物類、ケイ酸塩類
- アクチノイドおよび希土類 ■-semiconductors ■第3族元素 ■塩類とその混合系

データソース/Phase Diagrams for Ceramists他の1898年以降のACerSとNISTの刊行物

*Version 5ではすべての図がPDFで収録され、このバージョンではJAVAは不要です。

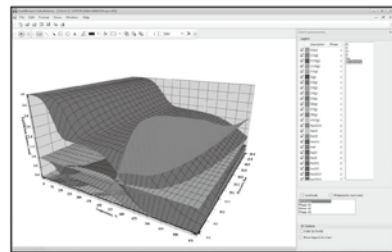


システム要件: Windows 7~10、2GB RAM、ディスク空き容量4GB 媒体: USB

化学反応/平衡計算ソフトウェア HSC Chemistry for Windows, Ver.10.x

年間使用料 ¥319,000.-/¥110,000.- (一般/教育)

約28,000種についてのエンタルピー、エントロピー、熱容量のデータベースを基に化学反応の計算やGIBBSまたはSOLGASMIXのルーチンによる化学平衡を計算します。反応、熱平衡、分子量計算などの一般的なモジュールの他、電気化学セル平衡と相安定性、腐食の研究に使われるEh-pH(プルベ)状態図の作成などユニークなモジュールを持ち合わせています。計算結果のテーブルと状態図はクリップボードにコピーできます。SIM Flowsheetモジュールもあり、複数のユニットプロセスからなるプロセス全体のシミュレーションとモデリングができます。



システムプラットフォーム: Windows /8/10
(Autototec Research Oy. 製作)

※表記の価格は税込です。

株式会社 デジタルデータマネジメント

東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル 〒103-0025

TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772 <http://www.ddmcorp.com>

3

2022
Vol.61
No.3

まてりあ

金属素描	No.21 イリジウム(Iridium) 横田有為	131
解説	日本伝統工芸・ ^{きりかね} 截金における金箔の接合(焼き合わせ) 大橋 修 春本高志 小野寺浩 木村 隆 相原健作 並木秀俊	133
	古きをたずねて新しきを知る!! 日本伝統工芸・截金での「金箔の接合」は「古代匠の技」。この技、金箔の加熱で表面を活性化した常温接合。	
最近の研究	歯科臨床で利用される審美修復物 武本真治 澤田智史 佐々木かおり	139
	口腔内で使用される審美性に優れた歯冠修復物の現状、その製作方法と今後の展望を紹介。	
	ロジウムの薄膜化による特異な機能発現と環境触媒への応用 芳田嘉志	147
	アークプラズマを利用した簡便な金属蒸着法で調製された貴金属薄膜の特異な触媒性能と作用機構を紹介。	
	微粒子ピーニングを利用した“加熱しない”短時間窒化プロセス 菊池将一 藤田佳佑 井尻政孝 井上陽一	153
	微粒子ピーニングを利用した「加熱しない窒化プロセス」を紹介。わずか数十秒の処理でチタン表面に窒化層を形成可能。	
新進気鋭	アルミニウム合金の時効硬化現象における原子空孔の役割 成田麻未	160
“あのころ”のまてりあ	談話室「生体磁気学」について 三井好古	166
思い出の教科書、この一冊!	“Physics of Crystal-to-Glass Transformations” Solid State Physics, Volume 52 永瀬丈嗣	168
スポットライト	4°C前後における水の対流モデル 柿花官志 松永絢也子 鎌井愛子 川井等之	170
	マグネシウムとヨウ素を用いた二次電池開発 岡部 和 松本大和 松田汐良 飯塚遙生	172
美しい金属の写真	Mater. Trans., 57(2016), 1853-1856; Figure 4	171
	Mater. Trans., 58(2017), 1049-1054; Figure 1	173
本会記事	会告	174
	新しい日本金属学会ロゴマーク決定	185
	掲示板	183
	新入会員	186
	次号予告	183
	行事カレンダー	187
	会誌・欧文誌3号目次	184
付録	2022年春期講演大会プログラム	別冊

今月の表紙写真

窒化微粒子ピーニングを施したチタン合金断面の窒素分析結果。
(菊池将一 藤田佳佑 井尻政孝 井上陽一 著 157頁 図8より掲載)

表紙デザイン: ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあつては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp http://www.jaacc.jp/
複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

未来を先導する
領域を開拓し、
世界に発信する

演題
登録締切

2022年
1/7(金)
17:00まで

事前参加
予約締切

2022年
2/25(金)

公益社団法人 The Japan Institute of Metals and Materials

日本金属学会

2022年 春期 第170回講演大会

2022年

会期

3/15(火)~17(木)

3/22(火) 高校生・高専学生ポスターセッション
オンライン開催

東京大学駒場キャンパス
153-0041 東京都目黒区駒場1丁目8-1
状況により、オンラインに変更する可能性があります。

会場アクセスマップ
開催になりました。

主なシンポジウムテーマ

- S1 プラストンの材料科学 IX
Materials Science on Plaston IX
- S2 ハイエントロピー合金の材料科学 VII
Materials Science and Technology in High-Entropy Alloys VII
- S3 エネルギー関連材料の特性評価・解析・予測(II)
Evaluation, analysis, and prediction of energy related materials performance (II)
- S4 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムIII
—凝固および固相変態で造り込む構造と材料特性の関係—
Architecture construction for functions and properties of materials III —Relationship between Materials Properties and Fabricated Structures through Solidification and Solid Phase Transformation—
- S5 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成
Tailoring of novel-structured materials using spatio-temporal responses under exotic reaction fields
- S6 生体用金属・セラミックス系材料の実用化に向けた評価方法開発・標準化
Development of evaluation methods and standardization of metallic and ceramic materials for biomedical application
- S7 永久磁石開発の元素戦略9 一次世代新材料に向けた基礎・基盤研究—
Element strategy for high performance permanent magnets 9 —Fundamental and basic research toward next-generation novel materials—
- S8 金属表面の材料化学V—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
- S9 金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術
Crystallographic orientation analyses of metallic, inorganic and organic materials and their applied techniques
- K1 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造～建築構造物～
Materials selection and multi-material structure in commercial products
~architectural construction~
- K2 材料技術史から見るこれからの技術展開IV—分析機器・評価装置
Future growth expected from technological history of materials IV
- Analytical and evaluation instruments

問合せ先

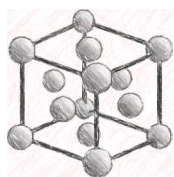
公益社団法人 日本金属学会 講演大会係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32
TEL:022-223-3685 E-mail:annualm@jim.or.jp

詳しくはホームページをご覧ください

<https://jim.or.jp/>





シリーズ「金属素描」

No. 21 イリジウム (Iridium)

東北大学 横田 有為



元素名：Iridium，原子番号：77，原子量：192.217，電子配置：[Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s²，密度：22.55 Mg·m⁻³ (299 K)，結晶構造：面心立方(室温～融点)，融点：2716 K，沸点：4800 K⁽¹⁾，地殻存在量：0.037 ng·g⁻¹⁽²⁾。【写真】(a)合金用マイクロ引き下げ法によって直接線材化された Ir(横田有為氏 写真提供)，(b)Ir 水電解触媒(田中貴金属工業株式会社 写真提供)。

白金族元素の1つであるイリジウムは、1803年にイギリスのテナントによってオスミウムとともに発見された。その塩類化合物が虹のような多彩な色を示したことから、ギリシャ神話の虹の女神 Iris にちなんで命名された。白金鉱山の副産物として得られるイリジウムは、鉱山産出量が年間約7トンと少なく、需要に対する安定供給を実現するために、使用済み製品からの回収および高純度精製によるリサイクル技術が確立している。イリジウムの価格は、産出量の9割以上を占める南アフリカの情勢が大きく影響してきたが、現在のコロナ禍における供給不安や需要拡大の結果、最近は過去最高値(24,550円/g[2021年5月時点])を更新している⁽³⁾。

イリジウムの主な特徴として、耐腐食性、高密度、高融点、高強度、低い電気抵抗率が挙げられる。イリジウムは、最も腐食されにくい金属の1つであり、熱水水にもほとんど溶けない。密度は22.6 g/cm³で、こちらもオスミウムに次いで最も密度が大きい物質の1つである⁽⁴⁾。融点も1443°Cと金属元素の中では比較的高く、高温における多少の酸化耐性も有することで高温環境での利用も多い。しかし、展性や延性に乏しく、硬くて脆いために加工が難しく、線材化や複雑形状への成形には高温での複数回の熱間加工や粉末焼結が用いられる。近年、イリジウム融液を一方向凝固することで直接線材化する技術が開発され⁽⁵⁾、その量産性や結晶化に由来する耐酸化性や機械特性の改善に着目した研究開発が進められている。

イリジウムの利用は、電子材料用途が全需要の6割を占めており、具体的な応用例として自動車用スパークプラグ電極や単結晶育成用坩堝、触媒、宝飾品などが挙げられる。スパークプラグの電極には、従来ニッケル合金が用いられてきたが、燃費改善への世界的な要求の高まりに伴って、白金合金を経て、イリジウム合金へと置き換えられてきた。イリジウム合金電極は細径電極としての使用が可能であり、その結

果、高い着火性能による自動車の燃費向上に大きく貢献している。

SAW フィルター用の LiNbO₃ 圧電単結晶や医療機器用の (Lu, Y)₂SiO₅ シンチレータ単結晶は、イリジウム坩堝を用いた引き上げ法で量産されている。この他にも様々な結晶成長法において、坩堝やシードホルダーなどの耐熱部材として産業と研究の両方で広く用いられている。特に高い硬度を持つ Pt-10 mass% Ir の合金は、国際メートル原器や国際キログラム原器として使用されていた。

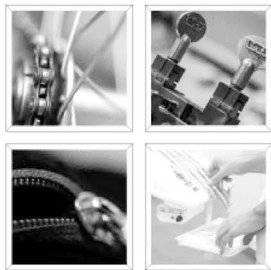
近年、高温域(1700~2100°C)で使用可能なイリジウム-ロジウム合金の熱電対が市販され始め、半導体製造時の炉内温度制御などに利用されている。一方向凝固で直接製造されたイリジウム-ロジウム系熱電対は、タングステン系熱電対の利用が難しい複雑な構造体の内部にも設置が可能である。新たにイリジウムのシェアを拡大しているのが、薄型テレビ等で用いられる有機 EL の燐光材料であり、発光材料としてイリジウム錯体が用いられている。

上記以外にもイリジウムは、代替が難しい特徴を活かした様々な応用展開が進められており、今後もその需要とともに回収・リサイクル技術の重要性が益々高まっていくことが予想される。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版，日本金属学会：丸善，(2004)。
- (2) R. L. Rundnick and S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd., (2004), 1-64.
- (3) 田中貴金属グループ産業事業グローバルサイト：産業用相場情報，<https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/rate/>
- (4) 日本金属学会：まてりあ，58(2019)，173.
- (5) Y. Yokota *et al.*: Adv. Eng. Mater., 20(2018)，1700506.

次号！ 金属なんでもランキング！ No. 18 海の元素組成

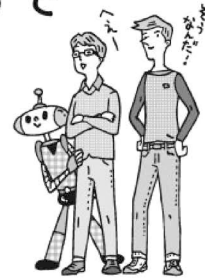


金属は身近なところで活躍しています

どこで?

どんなふう?

身の回りにあふれている金属製品。ただ、知っているようで知らない事が多いかも!? 一緒にのぞいてみよう!



金属の活躍現場
身近なところで活躍。え!こんなところにも! [もっと知りたい](#)

金属が製品になるまで!
鉱石 ▶ 板 ▶ 製品 [もっと知りたい](#)

性格いろいろ 金属大解剖
基礎編 金属って? 合金って? [もっと知りたい](#)
応用編 金属を調べてみよう [もっと知りたい](#)

現場の声を徹底取材
金属の仕事をしているのはこんな人 [もっと知りたい](#)

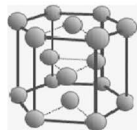
金属いろいろ 金属素描・金属何でもランキング

もっと金属について 詳しく知りたい [関連 HP へ](#)

「金属素描」「金属なんでもランキング!」

2019年1月から「まてりあ」にそれぞれ隔月で掲載している「金属素描」と「金属なんでもランキング!」が https://jim.or.jp/everyone/top_ranking.html より閲覧できます。

金属素描



金属の物理的・化学的特徴、製法、用途等について紹介しています。意外に知らない事実だけでなく、読んで楽しく、かつ、具体的に役立つ情報を纏めています。合わせて、様々な形態の金属の写真を掲載しています。

- No.1 チタン
- No.2 ジルコニウム
- No.3 ハフニウム
- No.4 コバルト
- No.5 クロム
- No.6 マグネシウム
- No.7 ナトリウム
- No.8 マンガン
- No.9 ガリウム
- No.10 インジウム
- No.11 鉄
- No.12 アルミニウム
- No.13 銅
- No.14 タングステン
- No.15 ネオジム
- No.16 モリブデン
- No.17 白金
- No.18 ニオブ
- No.19 タンタル
- No.20 ルテニウム
- No.21 イリジウム

金属なんでもランキング!



物性等、金属にまつわる様々な数値をグラフにして「見える化」しています。金属全体に渡ってデータを整理することによって、全体像がわかるようになっています。

- No.1 地殻存在量
- No.2 密度
- No.3 融点・沸点
- No.4 電気伝導度
- No.5 熱伝導度
- No.6 比熱
- No.7 デバイ温度
- No.8 イオン化エネルギー
- No.9 宇宙の元素組成
- No.10 磁化率
- No.11 電気陰性度
- No.12 電子半径
- No.13 超伝導転移温度
- No.14 中性子散乱長
- No.15 融解熱
- No.16 蒸発熱
- No.17 純物質液体の表面張力

~ See you next metal! ~

きりかね 日本伝統工芸・截金における

金箔の接合（焼き合わせ）

大橋 修* 春本高志** 小野寺浩***
木村 隆**** 相原健作*****₁₎ 並木秀俊*****₂₎

1. はじめに

截金きりかねは、『広辞苑』⁽¹⁾で次のように記述されている。①金箔を細く切ったもの。極彩色の金色線として用いる。②金箔あるいは銀箔（時に金箔より厚い薄板）を線状に、または三角形・四角形など細かく切り、これを貼付して種々の文様を施す技法。主として仏画・仏像の彩色に用い、また蒔絵中にも置く。

截金の発祥は、ヘレニズム時代の東地中海地域と考えられている⁽²⁾⁽³⁾。出光美術館には、ゴールドサンドイッチガラスという技法で作られた金彩鉢（直径 25 cm, 紀元前 3~2 世紀）がある。この金彩鉢は 2 つのガラスの器を作り、その 2 つを合わせて熱して接合する際、その接合面を金箔片で装飾して制作されている⁽²⁾。

金箔を細く截って装飾する技法は、シルクロードを経て、日本へ伝来したと考えられている⁽³⁾⁽⁴⁾。中国では、截金で装飾した菩薩像（北齊時代, 550-577）で、朝鮮半島では、木製枕（百濟, 武寧王陵 6 世紀前半）で確認されている⁽³⁾。日本には、7 世紀の飛鳥時代に大陸から仏教彫刻や仏画とともに伝来した。日本最古の截金装飾品として、玉虫の厨子（法隆寺, 7 世紀）がある⁽⁴⁾。

その後 11 世紀頃から浄土教や法華経美術に多用され、わが国独特の截金として典雅、華麗なる仏教美術の華を咲かせた。13 世紀頃には他の仏教美術とともに頂点を極めたが、仏教美術の凋落で、次第に截金の手法は衰退した。

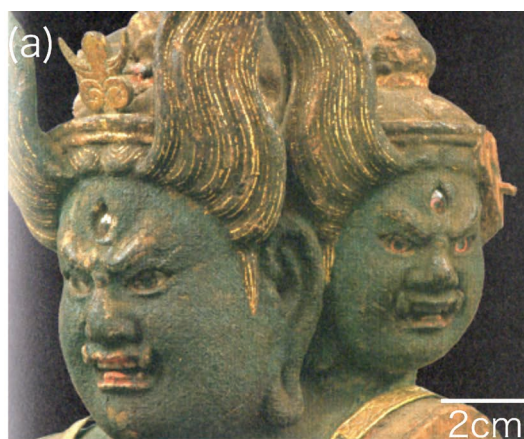


図 1 截金装飾品例。(a) 大威特明王坐像（鎌倉時代, 1216 年）。(b) 日本画、ほほずき（並木秀俊, 2017 年）。（オンラインカラー）

* WELLBOND; 代表(東京理科大学; 客員教授)(〒300-2436 つくばみらい市絹の台 6-5-3)

** 東京工業大学; 助教

*** 日本電子; 副ユニット長

**** NIMS; 名誉研究員

***** 東京藝術大学; 1) 専門研究員 2) 特任准教授

Clad Gold Leaf KIRIKANE at Traditional Japanese Fine Crafts; Osamu Ohashi*, Takashi Harumoto**, Hiroshi Onodera***, Takashi Kimura****, Kensaku Aihara***** and Hidetoshi Namiki*****(*WELLBOND(Tokyo University of Science)Tsukubamirai. **Tokyo Institute of Technology, Tokyo. ***JEOL, Tokyo. ****NIMS, Tsukuba. *****Tokyo Univ. of the Arts, Tokyo)

Keywords: KIRIKANE, clad gold leaf, traditional Japanese fine crafts, gold leaf, bonding

2021年11月24日受理[doi:10.2320/materia.61.133]

そして近世以降は、東西両本願寺の庇護のもと、少数の截金師により伝承された。近年、截金は多くの茶道具や工芸品⁽⁵⁾、絵画等へ適用されている。現在、截金を扱う作家は日本のみである⁽²⁾。

図1に截金装飾品例を示す。(a)は鎌倉時代製作の仏像(大威特明王坐像, 運慶作, 1216年)⁽⁶⁾で、頭部に截金を見る事ができる。(b)は、現代日本画(ほほずき, 並木秀俊作, 2017年)⁽⁷⁾へ適用した例を示す。桐板を焼いて、焦げ目をつけた後、絵具で着色し、その後膠を塗布して、金粉を振り掛け、細く切断した截金でホボズキの枝や葉脈を表現している。

截金の具体的な工程⁽⁴⁾⁽⁸⁾は、(1)金箔の焼き合わせ(接合)、(2)接合箔載り、(3)貼り付けの三つの工程からなる。金箔を5~6枚焼き合わせ(接合)した積層接合金箔が、截金に使用される。この金箔同士の接合は、截金の伝統工芸分野では「金箔の焼き合わせ」と呼ばれる。

積層接合金箔を利用する理由は、截金師の言葉を借りれば、(1)積層金箔と同じ厚さを持った1枚の金箔より、積層金箔の方が滑らかな・複雑な曲線で装飾できる。(2)積層金箔表面の微小な凹凸で、反射光の光沢が美しいことにある。

截金に関する研究として、截金技能を伝承するため、映像支援の観点からの報告⁽⁹⁾、金箔の製造技術の報告⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾等があるが、金箔の焼き合わせや金箔同士の接合機構に関する研究報告はない。そこで、接合の専門家から見た、伝統工芸・截金における金箔の接合方法に着目し、その成果を金属学会全国大会⁽¹²⁾⁽¹³⁾で発表してきた。

本稿では、截金師の「金箔の焼き合わせ」工程を、接合の観点から詳述する。

2. 截金に使用される金箔

金箔は、箔打ち紙と呼ばれる紙の束の間に金合金を挟み込んで打ち延ばして作られる。箔の製法には、長い歴史をもつ「伝統金箔・縁付」の製法と、1970年頃から導入された「現代金箔・断切」の製法とがある。2つの製法の最も大きく異なる点は、箔打ち紙にある⁽¹⁴⁾。

縁付箔は、特殊な粘土を混入した手漉きの雁皮紙を灰汁処理した箔打ち紙によって金箔を打ち延ばす方法である。正方形に仕上げた完成箔を、合紙と称する三椏紙の台紙の上に一枚

一枚重ねる時、台紙の寸法が金箔を縁どるように一回り大きいことからくる呼称である。

一方、断切箔は、打ち紙としてグラシン紙を用いる製法を指している。打ち上がった不定形の箔を大きな合紙と交互に重ねた状態で定寸の正方形に一気に裁断するので、先の縁付箔に対し断切箔と呼ばれる。截金に使用される金箔は、縁付箔が多い。縁付箔の金箔は均質性に優れ、使いやすいことにある。

表1に、箔の名称、組成⁽¹⁴⁾と截金によく使用される箔を示す。

3. 金箔の接合(焼き合わせ)工程

截金で人間国宝(重要無形文化財保持者)に認定された江里佐代子氏は、京都迎賓館の藤の間の舞台の扉に、截金で紋様を描いている。その舞台傍の展示パネルには、截金の製作過程の概要が掲示されている。江里佐代子氏から、截金の技法を学び引き継いだ並木秀俊氏の工房を訪問し、彼の金箔の接合(焼き合わせ)工程を観察した。その接合工程のポイントを述べる。

金箔を取り扱う作業は、静電気と風を嫌うので、無風下で静電気を発生しにくい竹ピンセットを用いて行われる。接合する金箔面は、特に表面処理せず、受け入れ材のまま使用される。

図2に接合工程(その1)を示す。(a)で示すように、竹ピンセットで、購入した金箔1枚を挟み、表面が緻密な鹿皮を貼った盤上に載せる。(b)のようにもう一枚金箔を取り、1枚目の金箔の上に重ね合わせる。さらに、(c)のように、金箔をのせ、3枚重ねとする。3枚の金箔の相互位置を、竹ピンセットを用いて、息を吹きかけながら調整する。

次に、金箔を加熱するため、(d)の金箔加熱装置を準備する。容器の中に灰を入れ、棒状ヒータ(直径16mm、長さ18cm)を配置してから、その上にさらに灰の土手を作る。変圧器の出力を調整して棒状ヒータを加熱し、土手の温度を調整する。使用する灰は椶の灰で、篩でゴミを取り除き使用する。古くは、加熱源として備長炭が使用されたが、火災等の安全面の配慮から、今日では電気ヒータが使用される。灰の土手の表面温度の確認は、(e)のように1枚の和紙を土手に接触させながら、金箔加熱時と同じ要領で、ゆっくりと手元へ引いて移動させる。変圧器の電圧を上昇させ、灰の土手の表面温度を上昇させる。表面温度が高くなると、狐色へ変色する。(f)のように和紙の色が、白色から狐色への変色開始温度が、金箔の接合での最適加熱温度である。

引き続きの接合工程(その2)を図3に示す。金箔接合の最適加熱温度を放射温度計で測定した様子を(a)に示す。レーザー付放射温度計(AD-5616, エー・アンド・デイ製)を用い、放射率:0.75(耐火粘土)に設定して測定した。その結果、放射温度計の表示温度は270~350℃であった。同時に加熱ヒータ丸棒の3箇所K熱電対を固定して測定した結果、熱電対表示温度は350~400℃であった。和紙が白色か

表1 箔の名称, 組成(mass%), 截金によく使用される箔.

名称	Au	Ag	Cu	Pt	截金によく使用される
純金24K	100	0	0		
純金5毛色	98.912	0.495	0.593		
純金1号色	97.666	1.357	0.977		○
純金2号色	96.721	2.602	0.677		
純金3号色	95.795	3.535	0.670		
純金4号色	94.438	4.901	0.661		○
3歩色	75.534	24.466	0		○
定色	58.824	41.176	0		
プラチナ箔				100	○
銀箔		100			

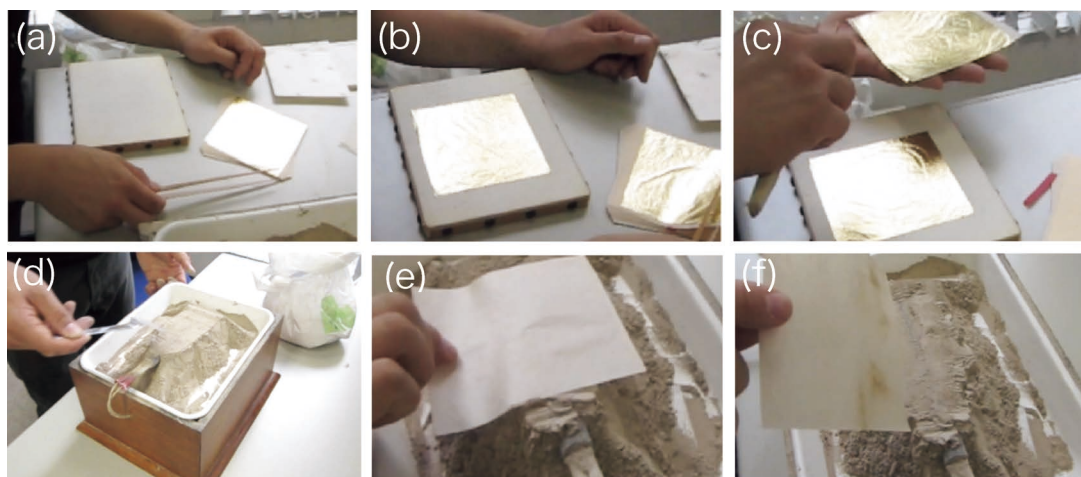


図2 金箔の接合工程(その1)。(a)竹ピンセットで金箔を、鹿皮を貼った盤上へ。(b)さらにもう一枚金箔を、重ねる。(c)竹ピンセットと息で位置を調整して金箔3枚を重ねる。(d)ヒータの周りに精製した灰を盛る。(e)灰の温度を変圧器で調整。(f)和紙の狐色への変色で、最適温度を確認。(オンラインカラー)

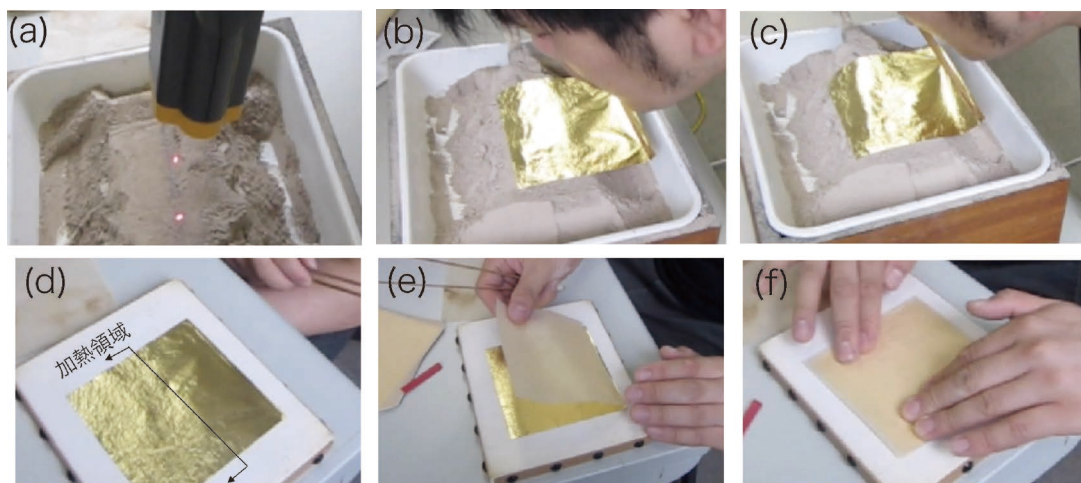


図3 金箔の接合工程(その2)。(a)放射温度計で、最適温度270~350℃を確認。(b)金箔へ息吹きかけ密着させて、金箔を手元へ引く。(c)この作業を2~3回行う。(d)加熱金箔表面に縮緬シワの発生。(e)加熱した3枚積層箔に和紙を重ね合わせる。(f)加熱領域を指で加圧して、指を左右に滑らす。同一箇所を2~3回加圧。(オンラインカラー)

ら狐色に変色する時の灰の温度は、350℃前後と判断した。

次に、3枚積層した金箔を竹ピンセットで挟み、(b)のように金箔へ息を吹きかけて、金箔を灰の土手に密着させ、手元へ移動させる。加熱時の金箔移動速度は、およそ1cm/sである。同じ要領で金箔の加熱を2~3回行う(c)。加熱後の金箔の表面状態は、目視観察で変化が見られる。(d)の加熱領域で、加熱による金箔表面の光沢の変化を示す。截金の分野では、「縮緬シワ」と呼ばれる⁽⁴⁾。この縮緬シワの発生が金箔の貼り合わせでは、必須条件である。このように加熱して縮緬シワを発生させた3枚の積層金箔を、(e)のように鹿皮の貼った盤上に、和紙の間に挟んで載せる。引き続いて、(f)に示すように加熱した領域を、和紙の上から指で押しながら左右へ滑らせ、同一箇所を2~3回加圧する。この加圧はもちろん常温で行われる。これら一連の工程で、3枚の金箔の面積半分が接合される。次に、未接合領域を接合するため、接合した領域をピンセットで保持する。図2と3

に示した一連の接合作業を繰り返して、3枚の金箔が全面接合される。

この金箔3枚接合箔の表面を和紙で拭いて、付着した灰を取り除き、接合箔の両面に金箔を配置して、先に示した接合工程を繰り返して、金箔5枚の接合箔ができる。この接合箔を、分厚い本のページ間に挟み、一晩寝かせ翌日接合箔の完成となる。

これらの接合作業は、雨の日を避け、湿度の低い晴れの日に行う。これまで純金1号色を用いて、金箔の接合作業を述べた。組成の異なる金合金箔も、同様な接合条件で接合できる。プラチナ箔の接合時は、金箔接合時より、箔の加熱温度を高めとする。

異種金属箔の接合も行われる。金/銀/金の接合で、この積層箔は仏師箔とも呼ばれる。全て金箔を使用すると高価になることから、材料代を安くする目的で使用されることが多い。

表2 金箔の膜厚測定結果.

金箔の種類	枚数	測定値 μm (質量法)	測定値 μm (蛍光X線法)	文献値 ¹⁵⁾ μm
1号色(縁付箔)	1枚	0.121	0.121	0.104
4号色(断切箔)	1枚	-	0.116	0.108
1号色(縁付箔)	5枚積層	-	0.502	
3歩色(縁付箔)	4枚積層	-	0.450	
		-	0.447	
白金箔	3枚積層	-	0.493	

4. 加熱前後の金箔, 接合金箔の観察

金箔の接合(焼き合わせ)工程で金箔は加熱後, 常温で加圧して接合される. ここでは(1)金箔の厚さ, (2)加熱による金箔の質量変化, (3)加熱・圧着による金箔の表面形状変化, (4)金箔の組成変化, (5)接合箔の切断部観察結果等を述べる.

(1) 金箔の厚さ

金箔の厚さの測定を, 質量測定法と蛍光 X 線膜厚計を用いて行った. その結果を表2に示す. 受入金箔と接合金箔の測定結果である.

金箔1号色(縁付箔)100枚を折りたたんで, その質量を測定した. その測定質量と100枚の体積と本合金の比重から, 金箔厚さを算出した. 質量測定法では, 金箔の厚さは0.121 μm であった. また, 本金箔を蛍光 X 線分析装置(JEOL, JSX-1000S)で測定した結果, 0.121 μm であった. また文献値も示す.

金箔は, 縁付箔と断切箔とも0.1 μm である. また, 接合金箔は, 接合枚数とともに増加し, ほぼ接合枚数の倍数となっている.

(2) 加熱による金箔の質量変化

金箔1号色(縁付箔)45枚を, 電気炉で加熱してその質量変化量を測定した. 図4にその結果を示す. (a)に示すよう

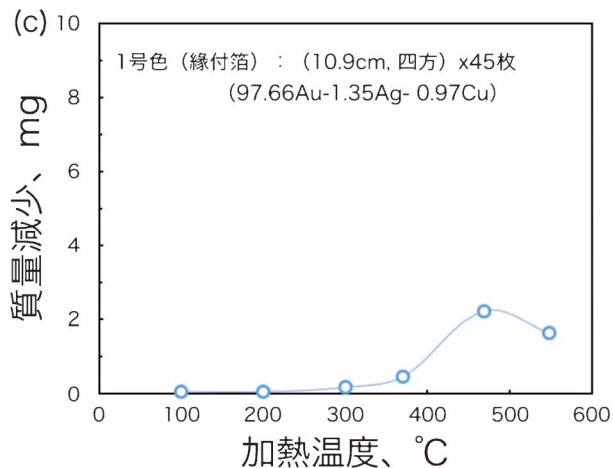
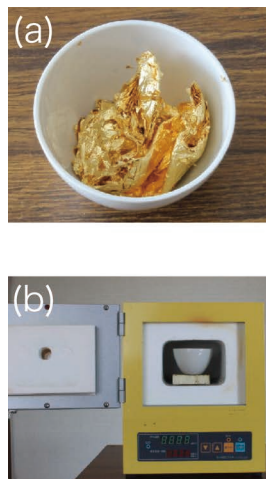


図4 金箔の加熱による質量減少. (a) アルミナ坩堝へ金箔45枚挿入. (b) 電気炉で30 s加熱. (c) 加熱による金箔の質量減少量と加熱温度の関係. (オンラインカラー)

にアルミナ坩堝内へ金箔45枚を入れる. 電気炉を加熱し, 一定温度に保持する. 一定温度で保持した電気炉内へ, (b)のようにアルミナ坩堝を挿入して, 金箔を加熱する. 30 s保持後, 電気炉からアルミナ坩堝を取り出し, 大気中で自然冷却した. 常温に到達後, 金箔1号色(縁付箔)45枚入りのアルミナ坩堝の質量を測定して, 加熱前後の質量変化を算出した.

各種加熱温度で測定した結果, いずれも質量が減少した. その質量減少の測定結果を図4(c)に示す. アルミナ坩堝単体の加熱では, 加熱による質量変化は認められなかった. 金箔を加熱すると, 金箔の質量が減少すること, 400~500°C

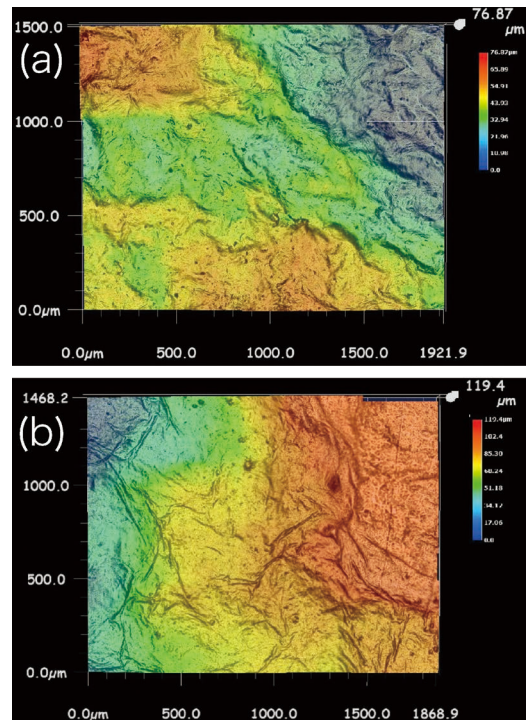


図5 加熱・加圧による金箔の表面形状の変化. (a) 受入金箔. (b) 加熱・加圧接合金箔. (オンラインカラー)

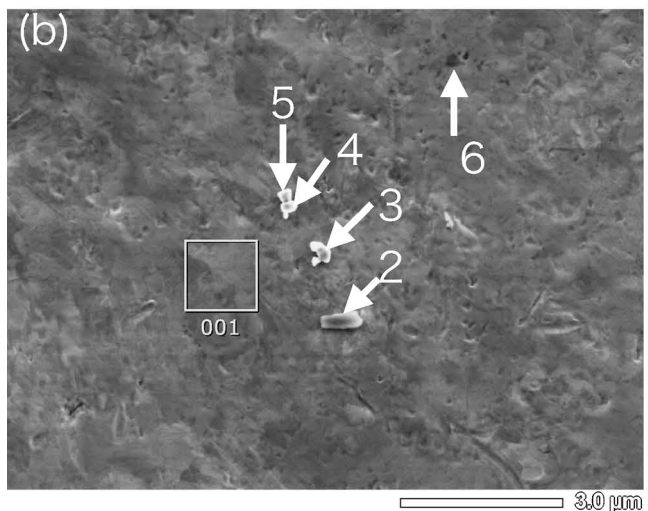
で減少量が最大である。

金箔の製作は、箔打ち紙の間に挟み込んで打ち延ばしされる。この際箔打ち紙表面の有機物の一部が、箔にも付着する。この有機物が加熱で取り除かれ、金箔の質量が減少する。400～500℃の加熱が有機物の除去に最適温度である。なお、この温度領域での有機物の除去はオージェ電子分光分析で確認されている⁽¹³⁾。

この有機物を除去する加熱温度は、截金の金箔接合時の温



分析箇所	C	O	Mg	Si	Cu	Ag	Au
全面分析	18.3	1.05			1.24		79.41
全面分析	14.81	5.85	0.99		1.4		76.95
ポイント2	35.41	18.55	6.15		0.87	0.88	38.15
ポイント3	3.04	59.68	14.18	19.19			3.9



分析箇所	C	O	Ca	Mg	Zn	Cu	Au
全面分析	11.64	1.37				1.00	85.99
ポイント1	12.31	1.01				1.60	85.08
ポイント2	19.81	31.73	18.16			0.33	29.97
ポイント3	5.25	40.43			52.27		2.05
ポイント4	6.72	39.91			49.08		4.28
ポイント5	6.06	40.29			50.96		2.68
ポイント6	43.32	2.53		0.74		1.01	52.40

図6 受入金箔と接合金箔表面のSEM観察。(a)受入金箔のSEM像と分析組成(mass%)結果。(b)接合金箔のSEM像と分析組成(mass%)結果。

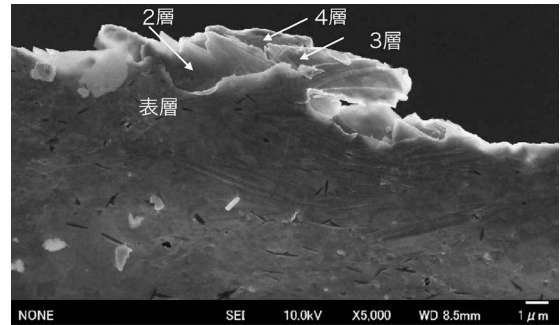


図7 接合金箔の竹刀による破断箇所二次電子像。

度と類似していることが明らかとなった。

(3) 受入金箔と接合金箔の表面形状変化

金箔(1号色緑付箔)3枚を積層し、金箔を加熱後、圧着した。図5に、加熱・加圧による金箔の表面形状の観察結果を示す。(a)は接合前の金箔の表面で、局所的な無数の凹凸が見られる。金箔を加熱後、加圧した接合金箔の表面写真を(b)に示す。指は横方向に移動して加圧した。加圧で金箔表面は平坦化・密着し、局所的に縦方向の細かい皺が多数見られる。指の加圧で、平坦化して金箔同士が密着した。しかし局所的な皺の箇所では密着せず、未接合部が存在すると考えられる。

(4) 加熱による金箔の組成変化

図6に受入金箔(1号色緑付箔)と接合金箔について、表面のSEM像と組成分析(EDX)結果を示す。分析結果の一例で、(a)は受入金箔の結果である。また、(b)は加熱・接合金箔の結果である。金箔を加熱した結果、金箔表面の炭素量がやや低下する傾向が見られた。いずれの金箔表面にも、微粒子が付着している。この微粒子は、金箔製造時(箔打ち紙表面から金箔へ付着)および金箔加熱時(図2(d)の檜の灰)に由来すると考えられる。

(5) 接合金箔の切断構造

3歩色(緑付箔)金箔の4層積層箔(2枚積層接合後、再度両側に金箔を配置して4層接合)を、竹刀で切断した試料の破断箇所を、SEM観察した。図7は、接合金箔の破断箇所の二次電子像である。金箔が引き裂かれ、4層構造が確認できた。

5. おわりに

金箔の接合工程でのポイントの一つとして、金箔を加熱する温度は、和紙の色が白色から狐色への変色温度が最適であることが知られている。この温度を実測した結果、300～350℃である。この温度領域で加熱した際、金箔の大きな質量減少が見られること、また表面の炭素量が減少することが明らかとなった。

日本の伝統工芸の金箔製造工程では、和紙と金箔を交互に

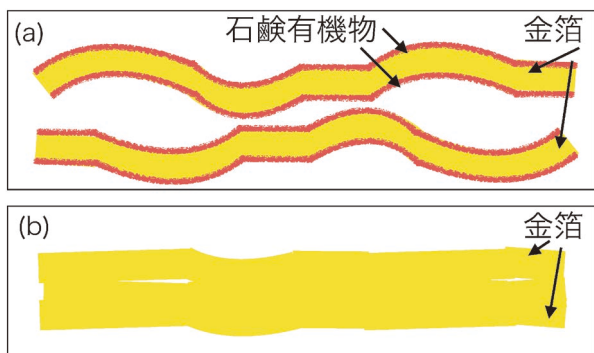


図8 截金における金箔の接合過程。(a) 石鹼有機物で被覆された金箔。(b) 350°C前後の加熱で、金箔表面の清浄化、表面の活性化で常温接合。(オンラインカラー)

積層して、金箔が製作される。金箔表面には、和紙に浸み込んだアルカリ石鹼成分が、金箔製造時に潤滑効果として作用することが知られている。和紙の表面の石鹼潤滑剤が当然、金箔表面へ付着している⁽¹¹⁾。その結果、金箔同士は固着しない。すなわち、金箔製作時の潤滑剤が金箔同士の剥離剤として作用している。

また、金箔数十枚をミキサー内で粉碎して、金粉を作製できる。ミキサー内での金箔同士、金粉同士の固着・接合は見られず、細かな均一な金粉が作成できる。しかし、接合した積層金箔を截金用に切断した金箔片同士を重ねて保管すると、保管中に積層金箔同士後が固着することから、長期間の保存はできない。

これらの事実は、金箔の表面に残留する潤滑物質が、金箔や金粉同士の固着を防止して剥離剤として作用していることを物語っている。

截金における金箔接合工程を図8に示す。接合前の金箔は、(a)に示すように、金箔製造時の潤滑有機物が金箔表面を被覆している。接合(焼き合わせ)工程では、和紙が狐色の変色する程度の温度に金箔が加熱される。和紙が狐色へ変色する温度は、350°C前後の温度であり、この温度領域で加熱した金箔表面から潤滑有機物が蒸発することから、金箔の質量が減少し、炭素量が減少した。

この温度領域での金箔の加熱は、金箔の表面の潤滑材を除去する工程であり、金箔の加熱は金箔表面の清浄化、表面活性化工程である。その結果、清浄化した金箔は、常温で指の圧着で接合できることになる。

なお、各種温度に加熱した金箔を、オージェ電子分光分析した結果、金箔表面の炭素が消失して、清浄な金の表面が得られること⁽¹³⁾、また、金箔を加熱した際のガス分析についても既に確認している。

以上のことから、金箔表面は有機物で被覆されており、お互いに固着する事は無い。しかし金箔を350°Cで加熱すると、金箔表面の有機物が除去され、清浄化して接合できる。

金箔の加熱工程は表面の活性化工程でもある。

古代の匠は、金箔表面の有機物を制御することで、「接合の防止」と「接合」を制御していることが明らかとなった。

文 献

- (1) 新村 出：広辞苑，第1版，岩波書店，(1967)，566.
- (2) NHK，美の壺，「究極の金工芸 截(きり)金」File376，放送日時(2016.5.13).
- (3) <https://ja.wikipedia.org/wiki/截金>
- (4) 有賀祥隆：截金と彩色，日本の美術，No. 373.
- (5) 朝日新聞社，和巧絶佳展，*令和時代の超工芸*図録，184.
- (6) 朝日新聞社，興福寺中金堂再建記念特別展・運慶，(2017)，288.
- (7) 並木秀俊，私信.
- (8) 松久真や，宮野正喜：截金・金箔芸術の美と技法，淡交社，(2003)，40.
- (9) 檜山 敦，浅田和宏，並木秀俊，宮廻正明，廣瀬通孝：ヒューマンインタフェース学会論文誌，**12**(2010)，249-258.
- (10) 金沢美術工芸大学美術工芸研究所，世界の金箔総合調査，(2001).
- (11) 北川和夫：まてりあ，**33**(1974)，1299-1308.
- (12) 大橋 修，春本高志，木村 隆，小野寺 浩，相原健作，並木英俊：2018年日本金属学会春期講演大会概要，No. 73 (DVD).
- (13) 大橋 修，春本高志，伊木田木の実，堤 健一，小野寺浩，木村 隆，相原健作，並木秀俊：2020年日本金属学会春期講演大会概要，No. 339.
- (14) <http://www.kanazawa-museum.jp/kinpaku/property/index.htm>
- (15) 大角富康：金箔の形態的標準化，金箔技術振興研究所，平成24年成果報告書，24.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

大橋 修

1966年 科学技術庁金属材料技術研究所 入所

1996年 新潟大学自然科学研究科へ出向

2009年 新潟大学自然科学研究科 退官

◎基礎から応用までの「拡散接合研究」に従事。退官後は、設立したWELLBONDを通して、接合に関わる「情報発信」と「コンサルティング」の他、「接合プロセスの発展経緯」の調査等に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



大橋 修



春本高志



小野寺 浩



木村 隆



相原健作



並木秀俊

歯科臨床で利用される審美修復物

武本真治¹⁾ 澤田智史²⁾ 佐々木かおり³⁾

1. はじめに

歯科臨床では齲蝕^{うしょく}や外傷により歯冠の一部が欠損した場合、金属材料やセラミックス(無機材料)、高分子材料、複合材料を駆使してその機能を回復させる。従来からの歯科診療では齲蝕を除去し、“金歯”や“銀歯”と言われるような金や銀を主成分とする合金で修復物や補綴装置(クラウン)を歯科精密鑄造で製作し、口腔内に装着する方法が採用されている。歯がなくなった場合には“入れ歯(義歯)”を製作し、着脱できる補綴装置を用いる方法もあり多様な材料が用いられている。また、顎骨にインプラントを植立して、上部構造(クラウンやブリッジ)で咬合を支持する方法も一般的になっている。金属製修復物や補綴装置を用いて口腔内での審美的な回復を図る方法として、1980年代から金属冠を審美性に優れる陶材やコンポジットレジンで前装することによってその要求を満たせるように工夫がされてきた。前述の修復物は患者の個々に併せて1つずつ、歯科医師や歯科技工士によって手作業で製作されているため時間が掛かる作業であり、製作者の技量が重要である。

近年では患者は口腔機能の回復のみならず、さらに審美的に優れる“白い歯”への要求も高まっている。金やパラジウムなどの歯科用合金の原材料となっている貴金属の高騰や金属アレルギーの懸念も相俟って、歯科治療でメタルフリーの審美性修復物へのニーズが高まっている。加えて、歯科領域でのデジタル技術の応用が急速に広がり、それにより口腔領域で用いられる歯科材料として高強度ジルコニアやニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスが上市され、コンピュータ支援による設計(Computer Aided Design : CAD)とコンピュータ支援による加工(Computer Aided Manufacture : CAM)が発展し、治療方法にも新しい技術が応用されるようになっていく⁽¹⁾。

一方で、歯科用合金にも応用されている貴金属の高騰から

チタンの歯冠修復補綴装置への応用が2020年6月に保険収載され、今後の拡がり期待できる⁽²⁾。加えて、付加製造技術(Additive manufacturing : AM)は現在CAMで中心的な除去加工(Subtract manufacturing : SM)から今後歯科補綴装置の製作過程の主役になる可能性がある。本報では、従来の審美性歯冠修復物の特徴と成形方法を、また現在主流となっているCAD/CAMの中でもSMで製作する審美性オールセラミック補綴装置やコンポジットレジン冠について紹介する。さらに、最近の話題としてチタン製の歯冠補綴装置を製作する上での課題および今後の展望について紹介する。

2. 従来の審美性歯冠修復物

従来の歯科精密鑄造によって金合金や日本では保険収載されている銀パラジウム銅金合金(歯科一般名称は金銀パラジウム合金)が用いられている。一方で、前歯部の全部被覆冠には金属冠表面を審美性に優れる歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジンで被覆した前装冠やコンポジットレジンブロックを削り出して製作するCAD/CAM冠が用いられている。

図1に模型上に装着している陶材焼付金属冠とレジン前装冠との写真を示す。いずれのクラウンも正面(図1(a))からみれば前装材によって歯冠色となっていて審美性に優れる補綴装置であるが、口蓋側(図1(b))からみると金属で裏打ちしていることが分かる。その隣在歯はそれぞれ歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジンで前装する前の金属冠であり、その製作過程が異なるため金属材料に要求される性質も異なっている。レジン前装冠は前出の金銀パラジウム合金表面に、歯冠色の歯冠用コンポジットレジンもしくはレジン(樹脂)を築盛し、重合して製作する。歯冠用コンポジットレジンの重合は、加熱によるタイプや触媒を介しての化学重合や光重合するタイプがあり、金属冠に維持装置(リテンションピース)や接着材を応用したのちに成形している。レジン前装冠は日本では前歯部への適応が保険収載されているためこれまで中心

* 岩手医科大学医療工学講座；1)教授，2)准教授，3)助教(〒028-3694 岩手県紫波郡矢巾町医大通 1-1-1)
 Esthetic Restoration on Metallic Materials in Dentistry; Shinji Takemoto, Tomofumi Sawada, Kaori Sasaki (Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University, Iwate)
 Keywords: *esthetic restoration, dental prosthesis, porcelain-fused to metal, computer aided design/computer aided manufacturing (CAD/CAM), resin composite for prosthesis, casting gold alloy, titanium alloy*
 2021年10月12日受理[doi:10.2320/materia.61.139]



図1 前歯部の審美修復補綴装置としての陶材焼付金属冠とレジジン前装冠(a)正面観：左が陶材焼付金属冠で右が硬質レジジン前装冠，(b)口蓋側：いずれも審美修復材(前装陶材と硬質レジジン)が正面にのみ前装されている。(オンラインカラー)

的な補綴装置として用いられてきた。一方で、陶材焼付金属冠(図1(a)向かって左)は、メタルフレームに歯科用陶材を築盛し、焼成して製作される。歯科用陶材を焼成する温度は750℃~1000℃であるため、単冠やレジジン前装冠で用いられる歯科用金属より熔融温度の高い陶材焼付専用合金が用いられている。主なものとして、高温熔融の金合金やパラジウム合金、コバルトクロム合金が用いられている。陶材と金属との焼き付けに関しては、審美性に優れた一方でその製作過程での温度ヒステリシスや材料の熱膨張率の違いにより焼成した陶材の剥離が起こる可能性が示唆されている。また、セラミックである陶材は脆性材料であり、衝撃やひずみに対してチップングや剥離が生じる。

3. デジタル技術と除去加工を応用した歯冠修復物

(1) 製作方法

日本における健康寿命の増進への歯科領域での取り組みのなかで、1989年から日本歯科医師会と旧厚生省による8020運動(80歳になっても20本以上自分の歯を保とう)の呼びかけは現在の健康寿命の増進に繋がっていると考える。一方で、少子高齢化社会のなかで歯科医療を取り囲む環境も変化している。患者個々に合わせた修復物や補綴装置はこれまで歯科技工士や歯科医師が手作業で製作していたが、歯科医療にもデジタル技術の応用が急速に広がり、デジタルデンティストリー(Digital Dentistry)として認知されるようになってきた。現在、デジタルデンティストリーとして、歯冠修復物や補綴装置をCAD/CAM法で製作する方法が最も広く応用されている。CAD/CAM法での歯冠修復物の製作過程は、齶蝕を削り除去した後、従来の歯科治療のように型を取り、模型を作製して、その模型を計測(digitalizing)する方法と口



図2 CAD/CAMで歯冠修復物を製作するためのジルコニアディスク(加工前)と加工後のディスク、および各社のコンポジットレジンブロック、セラミックブロック。(オンラインカラー)



図3 CAD/CAMで加工後、焼成して完成したジルコニアブリッジ(a)と口腔内に装着した様子(b)。前歯部のコンポジットレジンクラウン(c)で単色のみでなく天然歯を再現できるように色調のコンポジットレジンクラウンが完成している。(株式会社クラレノリタケデンタル 提供)。(オンラインカラー)

腔内を直接、口腔内スキャナーで計測し、情報をデジタル化する方法がある。いずれもデジタルデータを取得した後、コンピュータ上でCADソフトを用いて歯冠修復物を設計し、そのデータに基づいて加工機で機械加工して製作する。現在、加工方法の主流は除去加工であり、予め工場成形したセラミック系やコンポジットレジン系ブロックやディスクブランク(図2)から歯冠形態を削り出す。その後、ジルコニアや一部のセラミックブロックは焼成または結晶化させ、グレージング(つや出し)や研磨することによって歯冠修復物が製作される。実際に、臼歯部のジルコニアブリッジの完成品と口腔内に装着後の写真、および前歯部のコンポジットレジンクラウンで、審美的にも違和感のない仕上がりになることが分かる(図3)。

(2) 材料

審美歯科用セラミックスとして主流となっているのは高強度セラミックスのジルコニア(ZrO_2)とニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスである。すべてセラミックスで製作されるオールセラミックレストレーションにジルコニアが応用されるようになったのは2000年前半からで、前述のCAD/CAM技術の発展とともに市場が拡大している。純粋なジルコニアの焼結体は、応力が負荷されると体積膨張を伴う結晶転移が生じ、亀裂進行の先に圧縮応力が働くため亀裂の進展を防止するとされる“応力誘起相変態強化機構”が働き、高強度となる⁽³⁾。歯冠修復用材としてジルコニアを考える際には、当初、高強度であるが天然歯以上に白く、天然歯が有す

る透光性(半透明性)やオパール効果がないため違和感が生じていた。したがって、2010年代にはジルコニアを陶材焼付金属冠の金属冠と同じように支台歯に最も近いところに応用し、その表面に歯冠色で審美性に優れた陶材を焼き付ける方法が検討された。しかし、ジルコニア冠に前装した陶材は、金属冠に前装したものよりチップングの発生率が7%高いと報告されている⁽⁴⁾。この方法を解決するために、ジルコニア冠に焼成する陶材の熱膨張係数をジルコニアに近づける方法や、陶材を焼き付ける前の表面処理⁽⁵⁾、ジルコニアと陶材との界面での剥離を抑制するために強度に優れたニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを中間層として焼き付ける方法が検討された⁽⁶⁾。中間層としてニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを焼き付ける方法では、焼成温度が高くなるにしたがって、焼成体の曲げ強さは大きくなり(図4(a))、その結果、前装する歯科用陶材とジルコニアの焼付強さは大きくなっている(図4(b))。つまり、高強度のジルコニアの審美性を向上させるために前装する陶材との中間層に強度に優れたニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを焼結することで焼き付け強さが改善することが明らかになっている。また、前装する陶材の厚みを一定にすることで高強度に維持できることが報告されている⁽⁷⁾。

積層陶材のチップングを回避するために、ジルコニアのみで製作する歯冠修復物、いわゆるモノリシックジルコニアによる修復も臨床応用されている。従来のオールセラミック修復物では歯頸部辺縁でのチップングが生じやすいため1.5 mm程度の厚みが必要とされている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。そのため、支台歯形成量を多くすることで修復物の厚さを確保する必要があった。審美修復材としてジルコニアクラウンを考えると、高強度で高靱性であるため、咬合面厚さを従来の修復物よりも薄い0.5 mmにできるとされている。さらに、クラウン咬合面の中央小窩相当部は、咬頭内斜面への隆線の付与により、クラウン咬合面の厚みの中で最も薄くなる。この小窩相当部では咬合による複雑な応力が発生し、修復物の破折に繋がる可能性がある。Tsuyukiらは、ステンレス鋼製支台装置に咬合面の最小の厚みを0.3~0.7 mmとしたジルコニアクラウンを歯科用セメントで固定してその静的破壊荷重値を測定している(図5(a))⁽¹⁰⁾。その結果、咬合面の最小厚みが0.3 mmであっても約3,300 Nの荷重に耐えることを明らかにしている(図5(b))。また、支台装置に装着するためのセメントの強さが大きい接着性レジンセメントでジルコニアクラウンを接着すると(図5(b))、上部のジルコニアクラウンの破壊荷重値も大きくなっている(図5(c))。咬合力は成人男性の臼歯部で500~900 Nとされるため、0.3 mmであってもモノリシックなジルコニアクラウンであれば十分に咬合に耐えられる可能性を示唆している。

歯冠修復物としての高強度で利用価値の高いジルコニアであるが、天然歯と同様の色調と透光性を表現するためには、象牙質とエナメル質の構造のような縦断的な構造が重要である。モノリシックジルコニアは強度では十分であったが、色調は前装用陶材と比較して劣っていた。このジルコニアの色調は、ジルコニア粉末へのステイン材の添加により歯冠色を

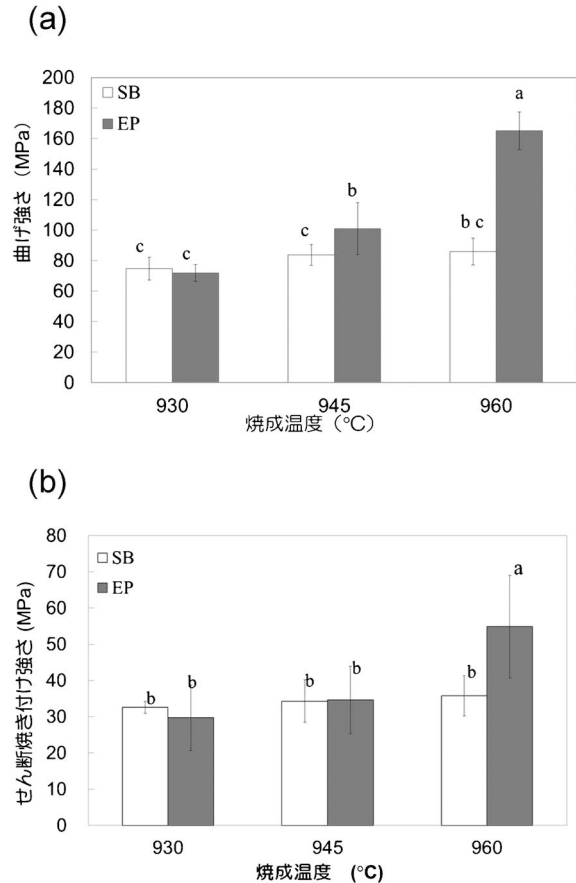


図4 ジルコニアに前装陶材を焼き付けるための中間層としてのセラミックス(歯科用長石系陶材(SB)とニケイ酸リチウム系ガラスセラミック(EP))の曲げ強さ(a)と焼付強さ(b)。高温で焼成したニケイ酸リチウム系ガラスセラミックは高強度な中間層を形成し、曲げ強さと焼付強さはともに大きくなっていた。(文献(6)の一部を改変)

付与したカラージルコニアやグレージングにより調整されてきた。しかし、カラージルコニアは天然歯のような縦断的な構造は期待できなかったため、透光性とオパール効果のある前装陶材の積層が必要であった。Haradaらはカラージルコニアをコーピング材として用いて歯科用前装陶材を焼成し、それらの色調、透光性およびオパール効果の検討を行った。その結果、コーピング材にカラージルコニアを用いた場合、コーピングの色調は陶材を前装した修復物の色調には影響が認められるが、透光性やオパール効果には影響しないことを報告している。このことは、ジルコニア自体の透光性を向上させることが必要であることを示唆している⁽¹¹⁾。

近年ではジルコニア自体の透光性を向上させるため、イットリウム含有量(4 mol%や5 mol%, 6 mol%)を増加した透光性ジルコニアや高透光性ジルコニアが開発されている。これらの透光性ジルコニアと高透光性ジルコニアは透光性に優れているが、天然歯のような色調(色彩やオパール効果)の付与は困難である。一方、厚さの薄い補綴装置であれば歯質やセメントの色調を反映させることができる色調調整効果が期待されると報告している⁽¹²⁾⁽¹³⁾。しかし、天然歯のような傾斜構造とは異なっていることから、従来のジルコニアをコア材として前装することで天然歯に近い修復物の製作が試みられ

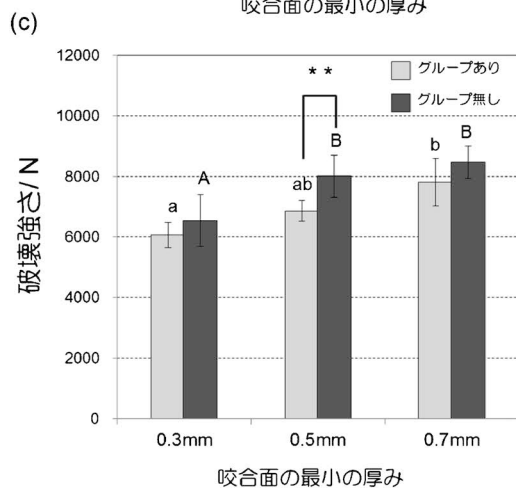
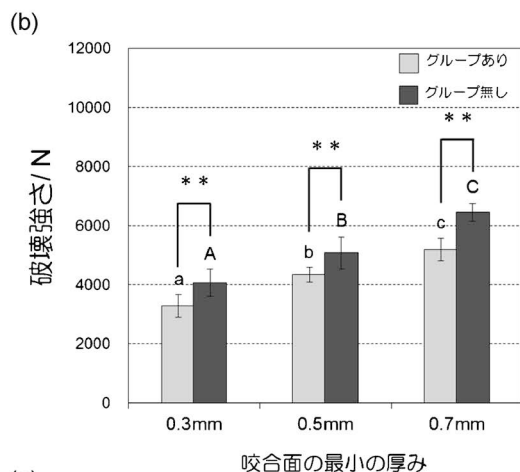
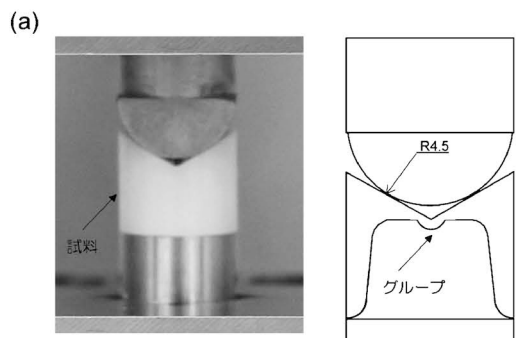


図5 モノリシックジルコニアクラウンの破壊強さ。破壊試験の治具とジルコニア冠、支台装置の模式図(a), グラスアイオノマーセメント(b)および接着性レジンセメント(c)で支台装置に装着した際のジルコニアクラウンの破壊強さ。いずれのセメントであっても咬合面の最小の厚みが増大するにしたがって破壊強さが増大している。(文献(10)の一部を改変)

ている。その方法として、前述の陶材焼付金属冠のようにジルコニアコアに陶材を築盛して焼成する方法やジルコニアコアに透光性に優れたセラミックを接着する方法が挙げられている。このような場合には焼付強さや接着手法による接着強さがしばしば問題になる。CAD/CAMで作製したセラミックをレジンセメントでジルコニアコアに接着させる積層法は歯科用陶材を築盛、焼成して前装したジルコニアより接着強さ(焼付強さ)が大きいと報告されている⁽¹⁴⁾。つまり材料自体の強さと接着強さを考慮するとジルコニア同士の接着が効

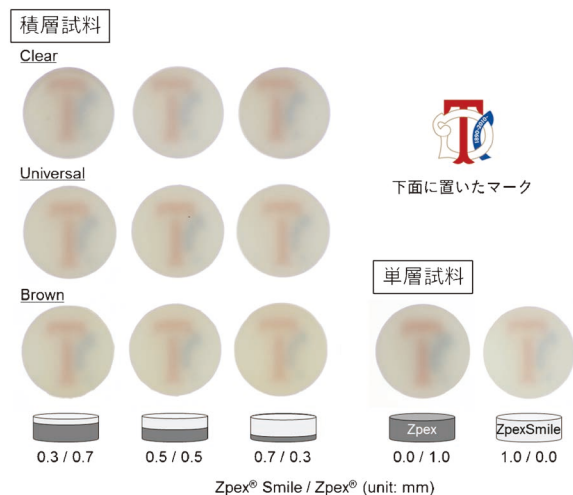


図6 透光性ジルコニア(Zpex[®])に高透光性ジルコニア(ZpexSmile[®])を色調の異なるレジンセメント(Clear, Universal, Brown)で接着した試料および透光性および高透光性ジルコニア単層の写真(透過光)。単層試料では高透光性ジルコニアが背面のマークを明るく透光している様子が認められる。高透光性ジルコニアの厚みの比率が高くなると写真では明るく透光している。レジンセメントの色調は透過光では少ないが光学測定では色調(赤および黄)に影響が認められた⁽¹⁵⁾。(オンラインカラー)

果的である。そこで、前述の高透光性ジルコニアをエナメル質、透光性ジルコニアを象牙質として想定し、色調のある接着性レジンセメントで接着することで、天然歯のようなシームレスな積層構造を有する修復物を製作する試みがなされている。図6に示すように色調を有する接着性レジンセメントで透光性ジルコニア表面に高透光性ジルコニア(Zpex Smile)を接着したところ、高透光性ジルコニアによって透光性は維持され、その色調はジルコニア同士を接着したレジンセメントの色調によって改善されることが明らかになった。また、高透光性および透光性ジルコニアは従来のジルコニアより強さは劣っているが、接着した試料は臨床的に十分な曲げ強さを維持していることが明らかになっている⁽¹⁵⁾。

一方で、単体で強度に優れているジルコニアであるが、水の存在下では焼結温度より低い温度で正方晶から単斜晶への相変態が生じ、体積膨張によって生じたクラックが進展することによって機械的強度の低下が生じることが知られている⁽¹⁶⁾⁻⁽²²⁾。このような現象をジルコニアの低温劣化(Low temperature degradation: LTD)として報告され、ジルコニアの臨床応用への障壁になっていた。このLTDを抑制する方法として、ジルコニアの正方晶を安定にするイットリア(Y_2O_3)含有量やアルミナ(Al_2O_3)含有量を増加させる方法や製造工程での高圧力による製法が検討されている⁽²³⁾⁻⁽³⁰⁾。例えば、熱間静水圧プレス(HIP)処理した3 mol%イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶(Y-TZP)と3 mol%イットリアに4 mass%アルミナを添加した正方晶ジルコニア多結晶(ZirTough)に対して加速水熱劣化試験(134°C, 0.2 MPa, 5時間または180°C, 1.0 MPa, 5時間)を行い、その二軸曲げ強さと結晶相との関係を調べた⁽³⁰⁾(図7)。その結果、いずれのタイプの高強度Y-TZPも加速水熱劣化処理

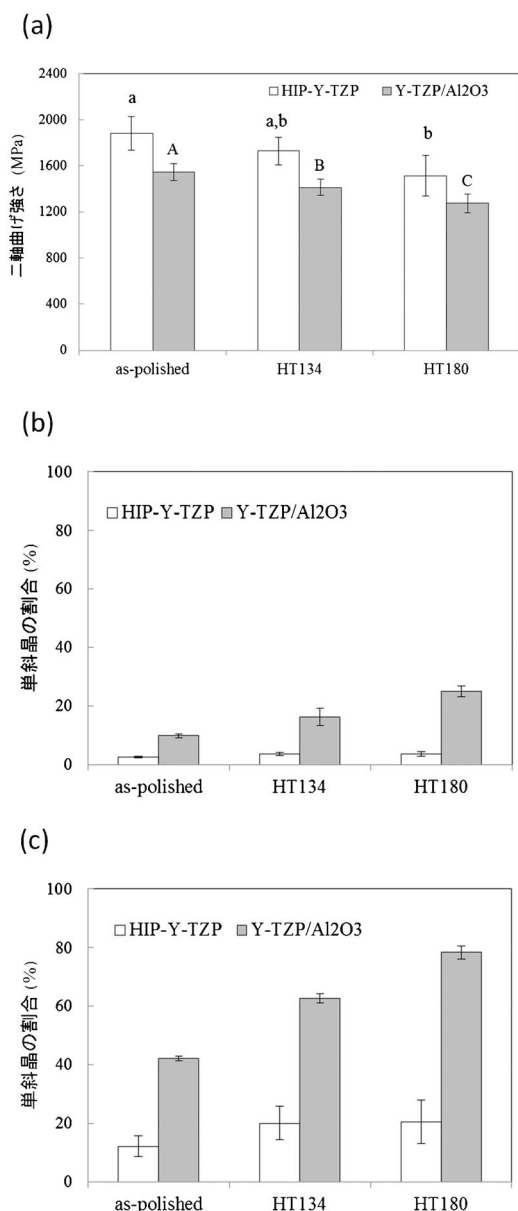


図7 高強度ジルコニア(HIP-Y-TZPとY-TZP/Al₂O₃)の加速劣化試験後の二軸曲げ強さと単斜晶の割合。(a)二軸曲げ強さ、(b)加速水熱劣化処理後のY-TZPの深部(6~10 μm)と(c)極表層(深さ0.5 μm)での単斜晶の割合。結晶構造はより厳しい環境での水熱劣化により表層および極表層での単斜晶の割合が増加し、それに伴って二軸曲げ強さが減少している⁽³⁰⁾。

後、単斜晶相の割合が増加し、強度が低下することが示されている(図7(a))。加速水熱劣化処理後のY-TZPの極表層(深さ0.5 μm)での単斜晶の割合(図7(c))は、深部(6~10 μm)での割合(図7(b))より顕著に増大し、極表面での相変態がジルコニアの強度に影響することが明らかになった。最近では、人工ダイヤモンドと言われる立方晶ジルコニア(キュービックジルコニア)を部分的に安定にする4 mol%や5 mol%、6 mol%のイットリア添加ジルコニア⁽⁷⁾⁽³¹⁾や図2に示したディスクブランク(円盤状)の最下層からカラージルコニアや高透光性ジルコニアを積層し、天然歯の傾斜構造に類似させたディスクブランクが各社から上市されている。今

後、使用する部位での審美的要求事項と機械的要求事項による選択によって歯科臨床での応用は進むと考える。

4. 金属系歯冠修復物の審美的要件

昨今の貴金属の高騰や金属アレルギーの観点から、メタルフリーレストレーションへの機運が高まっている。しかし、歯科臨床で応用されている貴金属合金は、これまでに確立されている理論に基づいた歯科精密鋳造により支台歯(支台装置)との適合精度の優れた修復物や補綴装置が製作できる。そのため、修復物や補綴装置のすべてがCAD/CAMを中心としたデジタルデンティストリーで製作される審美性セラミックスやコンポジットレジンに置き換わりまでには至らない。

修復物や補綴装置に応用される歯科用合金として、金合金の代替材料として開発された金銀パラジウム合金が長らく保険収載されているため需要も大きい。一方で、2020年6月に歯科精密鋳造による純チタン製クラウンが保険収載され、今後その応用が増大する可能性がある⁽²⁾。

(1) 非貴金属材料の歯冠修復材への応用

2節で述べたように現状で天然歯のような半透明で白い金属は存在しないことから、コアになる冠を金属材料で製作し、審美性修復材の前装によって口腔内で使用されている。この金属材料にもこれまで支台歯や支台装置への適合性が優れた陶材焼付用合金が必要であり、金や白金、パラジウムを中心とする貴金属合金(プレシャス)やパラジウムや銀の添加量を増大させた合金(セミプレシャス)、コバルトクロム合金やチタン合金のような非貴金属合金(ノンプレシャス)が用いられている。

チタンやその合金の歯科臨床への応用は、金合金やコバルトクロム合金と比較して、密度が小さい(4.5 g/cm³)ため上顎の義歯床として有用であるが、歯冠修復物への応用は進んでいなかった。その要因として、鋳造のために特殊な装置(アルゴンアーク溶解炉)を必要とすることやチタン自体の鋳造性、埋没材の反応性、研磨方法、製作したクラウンと支台歯との適合精度、口腔内での耐食性やそれに伴う金属アレルギーが課題として挙げられる。

一般に、生体内で優れた耐食性を有するとされるチタンであるが、口腔内で応用される齶蝕予防剤に含まれるフッ化物⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾や義歯洗浄剤に含まれる過酸化剤によって腐食する可能性⁽³⁵⁾が示唆されている。このフッ化物によるチタンの腐食は、フッ化物の濃度や周囲の環境であるpH、溶存酸素などに依存することが知られている。したがって、フッ化物に対して優れた耐食性を有する合金の開発が望まれている。Nakagawaらは0.15 mass%のPdを添加したチタン合金がフッ化物溶液中でフッ化物による酸化反応を抑制することによって、優れた耐食性を示すことを明らかにしている⁽³⁶⁾。他方、Noguchiらはフッ化物および過酸化剤を含む酸性生理食塩水中で7種類のチタン合金の変色程度を評価し、試作したチタンクロム合金がいずれの溶液中でも変色程度が小さいことを示している⁽³⁷⁾。また、チタンクロム合金は表層に

チタンとクロムを含む不動態被膜を形成することによって、酸性フッ化物生理食塩水中での溶解量が少なくなっていた。その腐食したチタンクロム合金表面には、クロム酸化物の割合が増加し、チタン酸化物の割合が減少することが明らかになっている。したがって、チタンクロム合金中のクロム含有量を増加すると、合金表面のクロム酸化物の割合が大きくなることによってフッ化物に対する耐食性を維持することが明らかになっている。さらにチタンクロム合金は、機械的摩耗と電気化学的腐食の同時発生に対する表面損傷を低減することが報告されている⁽³⁸⁾。また、高強度で低弾性率を有するTi-29Nb-13Ta-4.6Zrも純チタンと比較してフッ化物を含む酸性生理食塩水中で優れた耐変色性を有することが明らかになっている⁽³⁹⁾。このようにチタンに添加される元素によって口腔内で応用されるフッ化物に対しても耐食性を改善することができる。

(2) チタン合金の審美修復材への応用

従来の貴金属合金は耐食性にも優れ、補綴装置の製作過程も確立しているが、非貴金属合金での陶材焼付金属冠では未だに課題も多い。例えば、非貴金属合金であるコバルトクロム合金やチタン合金では熔融温度が高いことからの高周波誘導加熱炉やアルゴンアーク溶解炉のような高価な装置を必要とする点が挙げられる。また、非貴金属合金と鋳型材との焼き付きや鋳造収縮による歯冠修復物と支台歯との適合精度にも課題がある。さらに金属冠表面に陶材を前装する際には、その合金に対して焼付け専用の陶材が必要となり、焼成後に陶材が剥離しないような焼付強さが必要になる。一方で、純チタン製クラウンが保険収載されたことにより、非貴金属合金であるチタンの歯冠修復材としての需要の増大が見込まれる。さらに、チタンクラウンに歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジン^{コンポジットレジン}を前装することができれば、審美修復の歯冠修復材としての需要も増加すると考える。

コバルトクロム合金やチタン合金を歯科臨床の審美性歯冠修復材として応用する際には、歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジン^{コンポジットレジン}を前装する必要がある。金属に歯科用前装陶材を前装する陶材焼付金属冠は、金属冠表面に高温(750~1,000°C)で歯科用前装陶材を焼き付けるため、金属とセラミックスそれぞれに工夫が必要になる。貴金属合金で製作した金属冠への陶材焼成前には、金属冠を粗^{そざう}にするためにアルミナブラストや歯科用前装陶材とのぬれ性の向上と化学的な結合を誘引する目的で、合金表面に酸化膜を形成させる前処理が行われる。また、前装陶材は金属色の遮蔽のためのオペーク陶材、歯冠色のボディ陶材(デンティン陶材)やエナメル陶材、つや出しのグレージングと層状構造であり、それぞれ築盛して焼成する。そのため、金属冠は複数回の熱履歴を受けるため、それらに対しても変形や溶解が起こらないことが必要となる。また、既に成形している金属冠に陶材粉末を築盛して焼成するため、焼成時に焼結する陶材粉末が冷却の過程で、金属冠との熱膨張係数の差が大きいと界面でひずみが生じ、焼結された前装陶材と金属冠との剥離が生じる。したがって、金属冠に焼成する歯科用陶材は、陶材焼付金属冠を

製作するための合金の熱膨張係数に近いものを用いる必要がある。

チタンであっても同様に、チタンと前装用陶材との焼付強さは、チタンと歯科用前装陶材との間の熱膨張係数(CTE)の不一致によって引き起こされる応力による影響が大きいと報告されている⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。純チタン製クラウンに歯科用前装陶材を焼成する場合には、チタンの熱膨張係数(約 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)より僅かに小さい前装用陶材が必要となる。チタン表面には不動態被膜を形成しているため従来の貴金属合金を用いた陶材焼付合金のような酸化膜を形成させる前処理を必要としない一方で、チタンは高温で酸化しやすいため陶材焼成温度がチタンと前装用陶材との焼付強さに影響することが推測される。4(1)で照会したチタンクロム合金は、歯冠修復材として十分な機械的性質を有し、鋳造性にも優れ、酸化チタンと酸化クロムの不動態皮膜を形成することでフッ化物に対しても優れた耐食性を有している⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴³⁾。このチタンクロム合金を陶材焼付金属冠に応用する研究として、Sawadaらは種類の異なるチタン用前装陶材を焼き付け、3点曲げ試験により焼付強さを鋳造した純チタンと比較検討している⁽⁴⁴⁾。チタンクロム合金の焼付強さは26~33 MPaで、純チタンでの焼付強さは約37~43 MPaで、いずれの陶材もチタンクロム合金よりも純チタンの方が大きい焼付強さを示していた。しかし、その焼付強さはチタンクロム合金であっても、ISO規格で規定されている金属-セラミックの焼付強さの25 MPaよりは大きい値であることを報告している。そのチタンクロム合金の破断面観察から、焼付強さの小さい陶材(Initial Ti(IT): 約26 MPa)は焼き付けた陶材の凝集破壊が観察され、焼付強さの大きい場合(CeraMotion Ti(CM): 33 MPa)には剥離した陶材に合金成分であるチタンが認められる(図8)。これらの違いが表れた理由には、基材に用いる合金と前装する陶材との熱膨張係数の違いが挙げられる。チタンクロム合金および純チタンの熱膨張係数は、 $10.67 \pm 0.11 \times 10^{-6}/\text{K}$ および $9.55 \pm 0.04 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、焼成したいずれの陶材(CMおよびIT)の熱膨張係数($8.5 \sim 9.4 \times 10^{-6}/\text{K}$)には純チタンの方が近い。高温で基材に焼成した陶材は、基材との界面に冷却過程で残留応力が生じるが、陶材との熱膨張係数の差が大きいチタンクロム合金を基板とした場合で残留応力が大きいため、焼付強さが小さかったと考える。一方で、前装用陶材のCMおよびITは焼付前処理材(ボンダーと呼ばれる)の最高焼成温度は795°Cと810°Cであり、昇温から係留、焼成完了までの時間はCMの方が短い。この熱履歴は高温で長くなることによって、基材であるチタンおよびチタンクロム合金の酸化を促進する可能性が考えられる。このことは、焼き付ける前装用陶材の熱膨張係数の違いは純チタンやチタンクロム合金への焼付強さに影響し、その前装陶材の焼成による熱履歴は合金表面の酸化膜を脆弱化する可能性が示唆されている。チタンクロム合金を含めて、熱履歴によるチタンと前装する歯科用陶材との関係が明らかになることによって前装する歯科用陶材の開発や新規の陶材焼付金属冠に応用できる歯科用チタン合金の開発にもつながると考える。

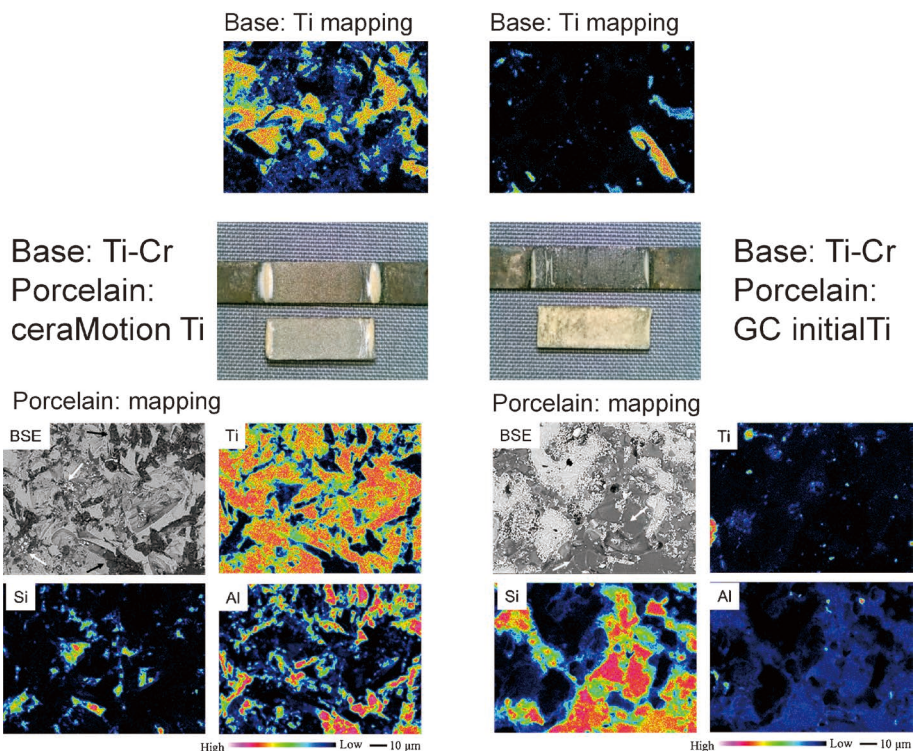


図8 チタンクロム合金に2種類の陶材を焼き付け、焼付強さを測定した後の破断面の分析。チタンクロム合金と剥離した陶材(ceraMotion Ti)面にチタンが検出され、酸化膜内での破壊が観察される試料(チタンクロム合金表面の酸化膜の凝集破壊)が認められる。一方、破断した陶材(Initial Ti)面にはチタンがほとんど検出されず、チタンクロム合金表面に陶材成分が検出される試料(陶材の凝集破壊)もあった⁽⁴⁴⁾。(オンラインカラー)

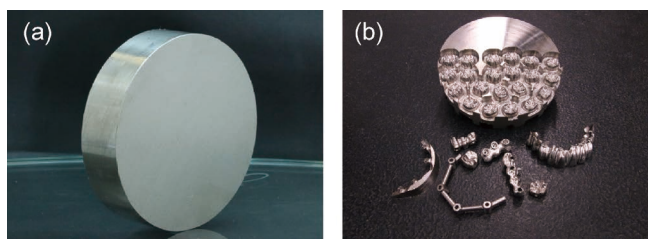


図9 CAD/CAM法に用いるチタンディスク(a)と除去加工により製作した補綴装置(b)(株式会社ジーシーより提供)。(オンラインカラー)

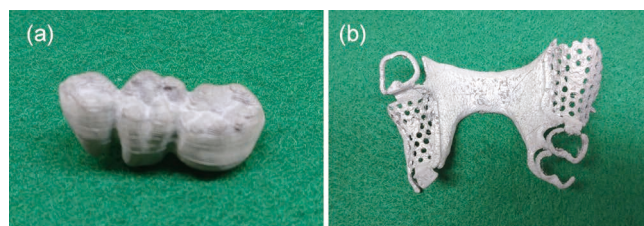


図10 CAD/CAM法の付加造形により製作したステンレス鋼製ブリッジ(a)と部分床義歯のメタルフレーム(b)(東北大学金属材料研究所 千葉晶彦教授, 山中謙太准教授より提供)。(オンラインカラー)

(3) 今後の審美性金属材料の展開

金属材料の歯科臨床応用として、従来の歯科精密鋳造法で歯冠修復物を製作する際には貴金属合金は欠かせないと考えられる。一方で、デジタルデンティストリーの流れでCAD/CAM技術での歯冠修復物の製作に貴金属合金は応用することは対費用効果から考えて困難である。CAD/CAM技術を応用した歯冠修復物の製作としてコバルトクロム合金やチタン合金のディスクブランクを除去加工(機械加工)する方法も実用化している(図9)。また、付加製造による補綴装置製作に関する研究も急速に発展している。2018年に三次元積層造形用SP2コバルトクロム合金粉末⁽⁴⁵⁾が日本でも医療機器として登録され、2019年にドイツ・ケルンで開催された国際デンタルショーでもデジタル化の歯科臨床への応用した機器が多く展示されていた。現在の小型の付加製造機械で付加

製造したブリッジや金属床も微細な部位に関しては改善が必要であるが、大まかな形状は造形できるようになっている(図10)。今後、デジタルデンティストリーの流れの中で応用できる範囲は広がると考える。

5. ま と め

歯科臨床での審美性歯冠修復物として、従来からの陶材焼付金属冠や歯冠用コンポジットレジンに前装したレジン前装冠、近年主流となっているCAD/CAMを応用したジルコニア製歯冠修復物、非貴金属合金を用いた審美性歯冠修復物への応用のための研究を紹介した。審美性の観点からセラミックスやコンポジットレジンと比較すると金属材料は明らかに劣るが、適度な弾性係数を有し、かつ咬合力に耐えうる機械的性質を有している。デジタル技術の応用として、除去加工

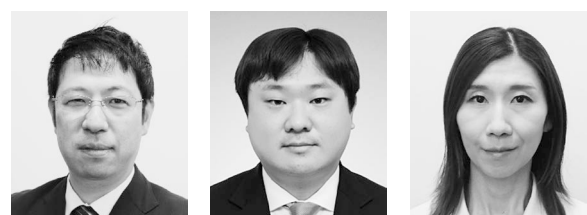
や付加製造で製作する補綴装置が臨床で使用されるようになれば金属材料の性質を審美性歯冠修復物としても活かせるを考える。また、従来の歯科用インプラントや顎骨固定のためのプレート等への金属材料の応用のための研究もなされている。今後も新たな材料の応用範囲の中で求められる性質、製作過程の研究が広がれば、審美歯科材料としての金属の応用も広がることを考える。

本研究の一部は科学研究費(20K10015)により遂行されているものを含んでいる。また、本報に提示の試料および写真を提供頂きました東北大学金属材料研究所 千葉晶彦教授、山中謙太准教授、クラレノリタケデンタル株式会社および株式会社ジーシーに深謝いたします。

文 献

- (1) 武本真治, 佐々木かおり, 畑中昭彦, 齋藤設雄, 平 雅之, 澤田智史: 医工学治療, **33**(2021), 79-84.
- (2) 厚生労働省ホームページ: <https://www.mhlw.go.jp/content/12404000/000629561.pdf> (2021年9月30日現在)
- (3) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold: J. Mater. Sci., **13** (1978), 1464-1470.
- (4) S. D. Heintze and V. Rousson: Int. J. Prosthodont., **23**(2010), 493-502.
- (5) S. Ban, Y. Okuda, M. Noda, J. Tsuruki and T. Kawai: Dent Mater J., **32**(2013), 1011-1019.
- (6) N. Matsumoto, M. Yoshinari, S. Takemoto, M. Hattori, E. Kawada and Y. Oda: Dent. Mater. J., **32**(2013), 734-743.
- (7) S. Ban: Dent. Mater. J., **39**(2020), 12-23.
- (8) K. Nakamura, A. Harada, R. Inagaki, T. Kanno, Y. Niwano, P. Milleding and U. Örtengren: Acta Odontol. Scand., **73**(2015), 602-608.
- (9) G. W. Jang, H. S. Kim, H. C. Choe and M. K. Son: Procedia Eng., **10**(2011), 1556-1560.
- (10) Y. Tsuyuki, T. Sato, S. Nomoto, M. Yotsuya, T. Koshihara, S. Takemoto and M. Yoshinari: Dent. Mater. J., **37**(2018), 843-850.
- (11) R. Harada, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: Dent. Mater. J., **34**(2015), 918-924.
- (12) O. Malkondu, N. Tinastep and E. Kazazoglu: J. Prosthet. Dent. **116**(2016), 902-908.
- (13) S. Turgut and B. Bagis: J. Prosthet. Dent. **109**(2013), 179-186.
- (14) S. Kuriyama, Y. Terui, D. Higuchi, D. Goto, Y. Hotta, A. Manabe and T. Miyazaki: Dent. Mater. J., **30**(2011), 419-424.
- (15) T. Sakai, T. Sato, R. Hisanaga, A. Shinya, S. Takemoto and M. Yoshinari: Dent. Mater. J., **38**(2019), 368-377.
- (16) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki: Solid State Ionics, **3/4**(1981), 489-493.
- (17) M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somya: J. Mater. Sci. Lett., **6**(1987), 465-467.
- (18) T. Sato and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., **68**(1985), 356
- (19) F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis: J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), 237-240.
- (20) J. Chevalier, B. Cales and J. M. Drouin: J. Am. Ceram. Soc., **82**(1999), 2150-2154.
- (21) X. Guo and T. Schober: J. Am. Ceram. Soc., **87**(2004), 746-748.
- (22) S. Ban, H. Sato, Y. Suehiro, H. Nakanishi and M. Nawa: J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., **87**(2008), 492-498.
- (23) T. Sato and M. Shimada: J. Mater. Sci., **20**(1985), 3988-3992.
- (24) J. F. Jue, J. Chen and A. V. Virkar: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991), 1811-1820.
- (25) J. F. Li and R. Watanabe: J. Am. Ceram. Soc., **81**(1998), 2687-2691.
- (26) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui and M. Ohgai: J. Ceram. Soc. Jpn., **107**(1999), 128-133.
- (27) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui and M. Ohgai: J. Ceram. Soc. Jpn., **107**(1999), 820-826.
- (28) L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville and G. Fantozzi: J. Eur. Ceram. Soc., **24**(2004), 3483-3489.
- (29) A. Paul, B. Vaidyanathan and J. G. Binner: J. Am. Ceram. Soc., **94**(2011), 2146-2152.
- (30) K. Furuya, S. Takemoto, S. Yamashita, H. Sekine, Y. Yajima and M. Yoshinari: Dent. Mater. J., **39**(2020), 577-586.
- (31) M. Noda, Y. Okuda, J. Tsuruki, Y. Minesaki Y. Takenouchi and S. Ban: Dent. Mater. J., **29**(2010), 536-541.
- (32) M. Nakagawa, S. Matsuya, T. Shiraishi and M. Ohta: J. Dent. Res., **78**(1999), 1568-1572.
- (33) J. Lausmaa, B. Kasemo and S. Hansson: Biomaterials, **6** (1985), 23-27.
- (34) 小田 豊, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 岡部 徹: 歯材器, **15**(1996), 317-322.
- (35) 阿部智行, 松本まき子, 服部雅之, 長谷川晃嗣, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊: 歯材器, **20**(2001), 366-371.
- (36) M. Nakagawa, S. Matsuya and K. Udoh: Dent. Mater. J., **20** (2001), 305-314.
- (37) T. Noguchi, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: Dent. Mater. J., **27**(2008), 117-123.
- (38) T. Sawada, C. Schille, A. Almadani and J. Geis-Gerstorfer: Materials, **10**(2017), 194.
- (39) S. Takemoto, M. Nakai, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, M. Niinomi and Y. Oda: Key Eng. Mater., **529-530**(2013), 584-587.
- (40) A. I. Hussaini and K. A. A. Wazzan: J. Prosthet. Dent., **94** (2005), 350-356.
- (41) J. Wu, J. Zhou, W. Zhao and B. Gao: Mater. Sci. Eng. C, **33** (2013), 140-144.
- (42) W. F. Ho, T. Y. Chiang, S. C. Qu and H. C. Hsu: J. Alloys Comp., **474**(2009), 505-509.
- (43) M. Hattori, S. Takemoto, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: Dent. Mater. J., **29**(2010), 570-574.
- (44) T. Sawada, C. Schille, E. Schweizer, J. Geis-Gerstorfer and S. Takemoto: Dent. Mater. J., **39**(2020), 825-833.
- (45) https://www.info.pmda.go.jp/ygo/pack/100796/23000BZX00121000_A_01_01/23000BZX00121000_A_01_01?view=body: 2018年4月 (2021年9月30日現在)

武本真治
2002年3月 岡山大学大学院自然科学研究科後期博士課程修了
2002年4月 物質・材料研究機構 生体材料研究センター特別研究員
2003年4月 東京歯科大学 歯科理工学講座 助手
2008年4月 東京歯科大学 歯科理工学講座 講師
2017年5月 現職
専門分野: 歯科生体材料
◎口腔内で用いられるチタン系材料の口腔内での反応を力学的手法と物理化学的分析手法により解析。



武本真治

澤田智史

佐々木かおり

ロジウムの薄膜化による特異な機能発現と環境触媒への応用

芳田 嘉志*

1. はじめに

化学反応を促進する触媒の役割は大きく、化学工業において広く高機能性触媒の開発が盛んに行われている。材料化学ではバルク全体の物理化学特性が重要であるのに対して、表面のみが触媒として機能する固体触媒においては表面に露出する金属の反応性のみが触媒性能を決定する重要因子であり、バルクを形成する内部の構成元素は触媒の構造安定性を担う裏方に徹することが多い。また反応基質の金属表面への吸着が全ての触媒反応における第一段階の素過程となることから、最表面に露出する金属原子は衝突してくる反応基質と強く相互作用する構造、すなわち配位不飽和な状態が好ましい。したがって、触媒に用いる金属をできる限り表面に露出させ、かつ表面金属同士が結合しにくい配位環境を構築するためには、活性金属の微細化・ナノ粒子化が最も論理的な開発指針である。特に希少で高価な白金族元素を用いる場合は使用量節減の観点からも金属分散度の向上が不可欠であり、ガソリン自動車の排ガス浄化に用いられる三元触媒において Rh, Pd, Pt の高効率利用が長らく重要課題となっている。

高い空間速度で浄化性能が求められる三元触媒において貴金属使用量を節減するためには、活性点の増加が求められる。貴金属の高分散担持が鍵となるが、1000°C 近くにも達する苛酷な環境においては、貴金属微粒子の微細化と熱安定化は二律背反する課題である⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。従来の触媒開発では貴金属微粒子の熱焼結(シンタリング)をいかに抑制するかに主眼がおかれてきたが、根本的な解決策は見いだせていない。一方、貴金属節減のもう一つのアプローチとして活性点当たりの反応速度、すなわち触媒回転頻度(Turnover frequency: TOF)の向上があげられる。固体触媒の活性は表面に露出

る活性点の数と TOF との積であるため、それぞれの活性点が高い処理能力を発揮すれば活性点自体が少なくても従来性能を十分凌駕することができる。これに関して Rh 粒子の成長に伴い CO-NO 反応の TOF が顕著に増加する現象が報告されている。例えば Rh/Al₂O₃ の場合、Rh 粒径が 1 nm から 67.6 nm へと増加すると TOF は 45 倍高くなる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。触媒表面構造の影響と考えられるが、その原因は十分には解明されておらず、触媒設計にも活用されていない。したがって構造敏感性が発現する作用機構を明らかにし、高 TOF 活性点を数多く集積した新規な触媒構造を構築できれば、貴金属使用量の大幅な節減が期待できる。こうした発想から筆者らの研究グループでは、金属箔上に形成した Rh 薄膜の三元触媒性能を調べたところ、上述の Rh 粒径効果と同等以上の高い TOF が発現することを見出した。得られる箔は成形加工が容易なことから、ハニカム形状にして実用的な排ガス浄化性能を実証した⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。

本稿では、これまでナノ粒子構造を前提として開発されてきた NO 還元触媒としての Rh が薄膜構造をとることで発現する特異な触媒機能およびその物理化学的要因の解明、また実用化を指向した性能改善を目的とした。

2. Rh 薄膜触媒の調製

製膜には Rh カソードターゲットをもつパルスアークプラズマ(AP)源を真空チャンバーに設置した装置を用いた(AP 法)。自動車用メタルハニカムに用いられる耐熱性合金箔(日鉄ケミカル&マテリアル製、75% Fe, 20% Cr, 5% Al, 厚さ約 30 μm, 以下 SUS)に対してパルス放電によって生じるプラズマを照射すると、Rh カソード表面から放射状に放出された Rh イオンが SUS 表面に析出する(Rh/SUS)⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾。

* 熊本大学大学院先端科学研究部; 助教(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Unique Catalytic Performance of Rh Thin Film and Its Application for an Environmental Catalyst; Hiroshi Yoshida (Division of Materials Science and Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto)

Keywords: Rh, thin film, three-way catalyst, CO-NO reaction, high turnover

2021年11月30日受理[doi:10.2320/materia.61.147]

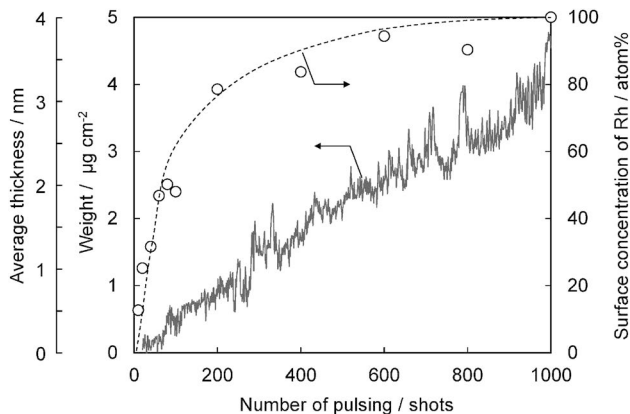


図1 AP照射数と析出重量と平均膜厚(実線), および表面Rh濃度(○)の相関⁽⁸⁾.

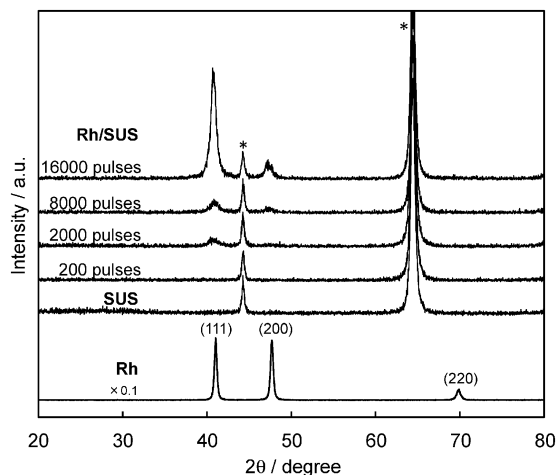


図2 異なるAP照射数で調製したRh薄膜のXRDパターン. *はSUS箔由来の回折を示す⁽⁸⁾.

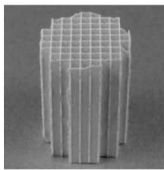
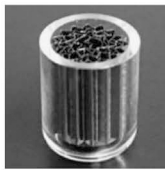
図1に示すように析出量はパルス数に概ね比例して増加し、これに伴って照射開始から200 shot付近まで箔表面のRh濃度が急激に増加した。さらに照射を続けるとSUS表面に析出したRhナノ粒子が合一を繰り返し、1000 shotにおいて厚さ約3 nmのRh薄膜で箔表面が完全に被覆された。RhとSUSとの界面は密着性が高く、容易には剥離しない十分な機械的強度を有する。また三次元的に凝集するナノ粒子構造に比べて二次元方向に原子間結合を形成するRh薄膜は凝集エネルギーが異なると考えられることから、特に熱環境における構造安定性の向上が期待される。

XRDによるとSUS箔表面に析出するRh薄膜は(111)、(200)および(220)の回折線を示し、配向性をもたない金属Rhと比べると(111)の回折強度が大きい(図2)。これはAP照射の際にイオン化されたRhがSUS箔表面に衝突した後、最密充填面である(111)を露出しながら成長するためと考えられ、PdやPtにおいても同様の配向性が確認された。また、鏡面研磨して平滑性を増したSUS箔を用いると、Rhの(111)配向性がさらに強まった。このような配向性や界面の密着性はAP法で調製したRh薄膜の特長であり、より汎用的な乾式成膜法として知られているマグネトロンスパッタリングにより調製したRh薄膜と比較して優れた熱安定性を有することを確認している⁽¹⁰⁾。これはターゲット金属がクラスターサイズで照射されて積層を繰り返すマグネトロンスパッタリングと比べて、AP法では金属がイオンサイズであるためにSUS箔到達後ある程度の運動エネルギーを有しており、表面の格子欠陥を充填しながら積層するためと考えられる。

3. Rh薄膜触媒の三元触媒反応特性

AP法で調製したRh/SUSを用いてセル密度が約800 cell

表1 ハニカム構造に成形したRh/ZrO₂およびRh/SUSの構造および活性比較.

	Rh/ZrO ₂	Rh 薄膜
画像		
母材	コーディエライト (2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)	SUS 箔 (75Fe-20Cr-5Al)
ハニカムサイズ / mm	φ10 × 10	φ8 × 10
セル密度 / cell in ⁻²	600	600-800
表面Rh量 / μmol	0.34 ^a	0.046 ^b
NO conv. ^c / %	5.3	24.0
TOF / min ⁻¹	1.6	74.1

^a CO化学吸着により測定.

^b 幾何学表面積およびRh原子密度(1.60 × 10¹⁹ atom m⁻²)から算出.

^c TWC反応における260 °CのNO転化率.

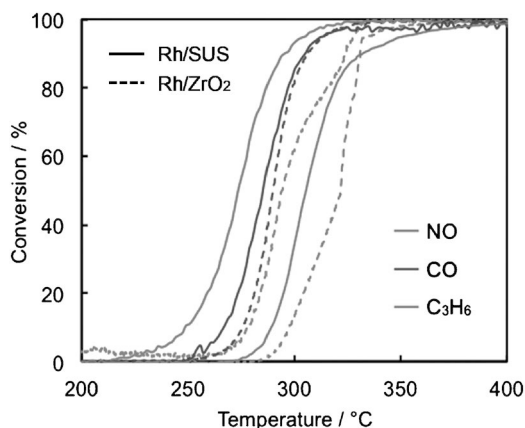


図3 ハニカム構造に成形した Rh/ZrO₂ および Rh/SUS の三元触媒活性. GHSV=1.2×10⁵ h⁻¹. 0.05% NO, 0.5% CO, 10% CO₂, 0.05% C₃H₆, 0.53% O₂, 0.17% H₂ (A/F=14.6), 10% H₂O, N₂ balance.

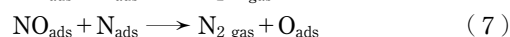
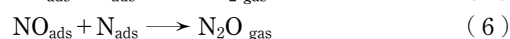
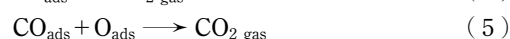
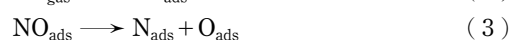
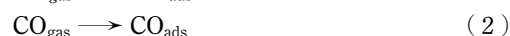
in⁻²のメタルハニカムを作製した. 比較試料として湿式含浸法により調製した 0.4 mass% Rh/ZrO₂ をスラリーコーティングした 600 cell in⁻² のコーディエライトハニカムを作製した(表1). 三元触媒反応を行った結果, 両ハニカム触媒ともに 250°C付近から各成分の転化率が速やかに light-off し, 350°Cまでにはほぼ全ての成分を浄化した(図3). 活性は室温から 600°Cまでの昇温法(10°C min⁻¹)により評価しており, 昇降温を繰り返しても Rh/SUS は同じ触媒活性を再現した. ガソリンエンジン自動車の通常走行時における三元触媒コンバーターの到達温度が 400°C程度であることを考慮すると, Rh 薄膜触媒はある程度の熱安定性を有すると言える. 図3において興味深いことに, Rh/ZrO₂ では CO が最初に light-off するのに対して, Rh/SUS では NO が最も低温側で light-off している. これは Rh/SUS が NO に対して特に高い触媒活性を示すことと対応しており, Rh ナノ粒子と Rh 薄膜との違いを端的に表している.

用いたハニカム触媒の表面 Rh 量および TOF を表1に示す. 260°Cにおける NO 転化率から算出した Rh/ZrO₂ および Rh/SUS の TOF はそれぞれ 1.6 min⁻¹, 74.1 min⁻¹ となり,

Rh 薄膜上では著しく高い TOF で反応が進行することがわかる. CO-NO, CO-O₂ および C₃H₆-O₂ の各反応についても同様に TOF を比較したところ, 薄膜構造に起因する Rh の高い TOF 発現は CO-NO 反応で特に顕著に見られた⁽¹¹⁾. また, 本現象は Rh に特有であり, Pd や Pt の薄膜触媒では確認されなかった.

4. CO-NO 反応における高い TOF 発現機構⁽¹¹⁾

Rh の構造が CO-NO 反応に及ぼす影響を解明するため, 薄膜構造の Rh/SUS とナノ粒子構造の Rh/ZrO₂ を用いた反応速度解析を行った(表2). 比較試料として AP 法により Pd/SUS を, 含浸法により 0.4 mass% Pd/Al₂O₃ をそれぞれ調製した. アレニウスプロットから得た CO-NO 反応の見かけの活性化エネルギーは Rh, Pd 共に薄膜触媒が粉末触媒に比べて小さい. 反応速度の分圧依存性から得られたみかけの反応次数によると, Pd では薄膜とナノ粒子のいずれにおいても CO に負, NO に正の次数を示すことがわかる. 一般に金属触媒による CO-NO 反応の素過程として以下の式(1)~(7)が知られており⁽¹⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾, 上述の結果は Pd 表面が吸着 CO 式(2)によって占有されたために, NO 解離吸着式(3)を阻害したことを示す.



これに対して, Rh/SUS では CO および NO に概ねゼロ次となり, NO の吸着・解離過程式(1)および(3)が速やかに進行するために律速段階とならないことを示した. 同様の見解は準大気圧 X 線光電子分光を用いた解析においても提案されており⁽¹⁹⁾, Rh 上の CO-NO 反応においては NO 解離以降に律速過程が存在すると考えられる.

図2より AP 法で調製した Rh 薄膜は(111)配向性を示す

表2 Rh, Pd の薄膜触媒およびナノ粒子触媒を用いた CO-NO 反応における速度解析⁽¹¹⁾.

	E_a^a /kJ mon ⁻¹	NO 還元反応の反応次数		CO 酸化の反応次数	
		NO	CO	NO	CO
Rh/SUS	112	0.058 ^b	0.096 ^b	-0.11 ^b	0.10 ^b
Rh/ZrO ₂	126	0.18 ^b	0.20 ^b	0.062 ^b	0.28 ^b
Pd/SUS	90	0.41 ^c	-0.21 ^c	0.31 ^c	-0.14 ^c
Pd/Al ₂ O ₃	105	0.55 ^c	-0.13 ^c	0.33 ^c	-0.18 ^c

^a 230-290 °C における NO 還元速度から算出した活性化エネルギー.

^b 反応温度: 245 °C.

^c 反応温度: 280 °C.

ことから、DFT 計算により Rh(111)上の on-top 型, bridge 型および three-fold 型 NO の吸着エネルギー (E_{ads}) を求めたところ, それぞれ 1.96 eV, 2.23 eV および 2.34 eV となった (図 4(a)). これは Rh(111)における吸着 NO の最安定構造が three-fold 型であることを示唆する. 一方, Rh ナノ粒子のモデルとして用いた立方八面体型 Rh₅₅ (粒径 1 nm) における E_{ads} はいずれも Rh(111)の値に比べて大きく, NO 吸着過程における二次元構造の優位性は認められない (図 4(b)).

FTIR を用いて NO 流通下における Rh 薄膜上の NO 吸着種をその場観察した (図 5(a)). -90°C においては明確な NO 吸着種が見られず, 1800~2000 cm⁻¹ に気相 NO に帰属される吸収が観察された. 続いて温度上昇したところ, 低温側から three-fold 型 (1400~1450 cm⁻¹), bridge 型 (1600~1650 cm⁻¹) および on-top 型 (1830 cm⁻¹) の順に NO 吸着種が形成した. これは図 4(a)で見られた NO 吸着エネルギーの序列と良く一致しており, Rh(111)における吸着 NO の最安定構造が three-fold 型であることを支持する. 一方, Rh ナノ粒子においては低温から bridge 型および on-top 型のみが認められ, three-fold 型の生成は確認されなかった (図 5(b)). 以上の結果から, Rh 薄膜および Rh ナノ粒子上の NO 吸着種はそれぞれ three-fold 型, bridge 型で安定化すると考えられる.

Rh(111)上の three-fold 型 NO および cuboctahedral Rh₅₅ 上の bridge 型 NO をそれぞれ始状態とし, Nudged Elastic Band (NEB)法により NO 解離式 (3) および N-N 再結合式 (4) に要するエネルギー障壁 (E_a) を計算した (図 6). Rh(111)上においては NO 解離に 1.65 eV を要し, さらに 1.76 eV の E_a を経て解離 N 同士が再結合する (図 6(a)). 一方, Rh₅₅ クラスタ上では NO 解離に要する E_a (1.00 eV) が Rh(111)に比べて小さいことから, NO 解離には優位な構造と考えられる反面, 解離した N は発熱的 ($\Delta E = -1.59$ eV) に three-fold hollow サイトに落ち込み安定化した (図 6

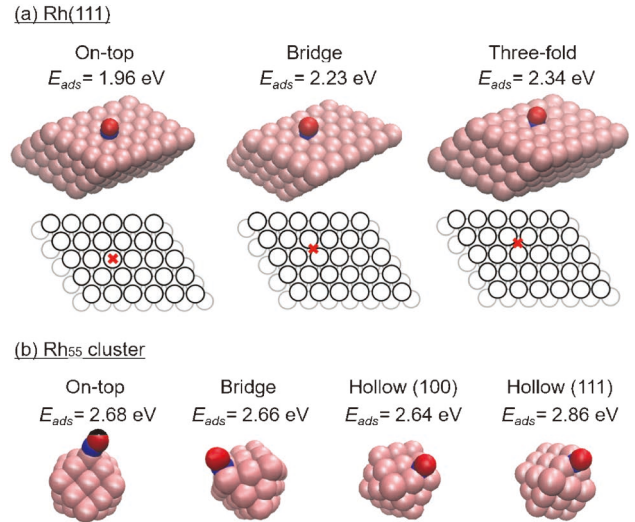


図 4 DFT 計算により構造最適化された (a) Rh(111) および (b) Rh₅₅ クラスタ表面の NO 吸着サイトと NO 吸着エネルギー⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

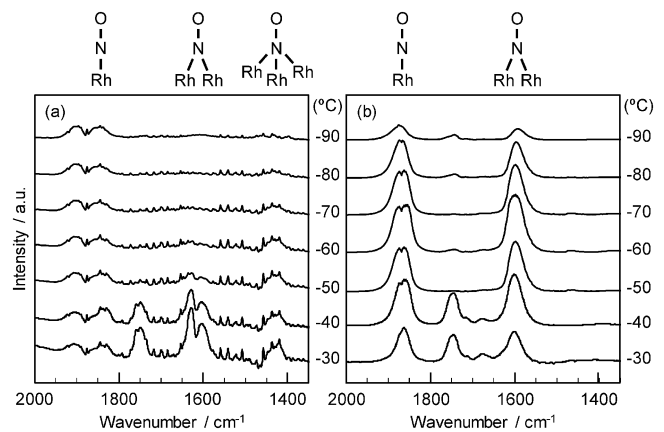


図 5 異なる温度において (a) Rh 薄膜および (b) Rh ナノ粒子表面に対して 1% NO を導入した際のその場 FTIR スペクトル⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

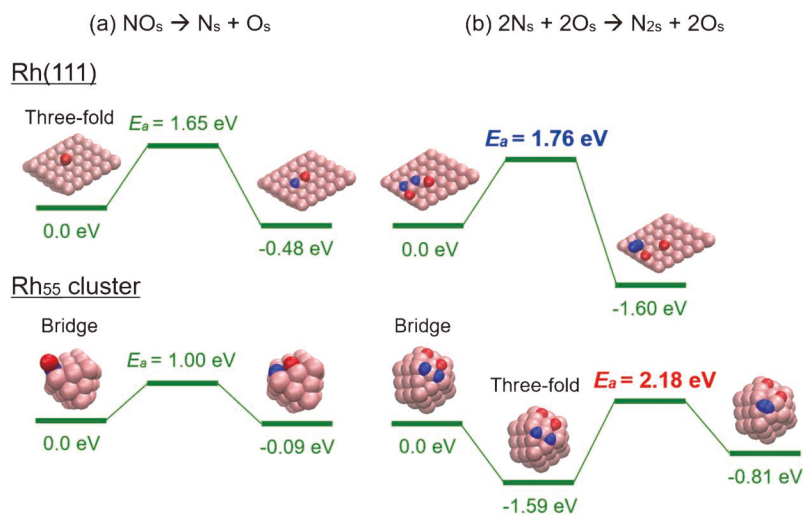


図 6 Rh(111)および Rh₅₅ クラスタ表面における NO 分子の (a) 解離吸着および (b) N-N 再結合に要する活性化エネルギー比較⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

(b)．これは吸着 N および O との相互作用によって Rh₅₅ クラスターの構造緩和を生じるためであり，結果として N-N 再結合には 2.18 eV という高い E_a を要することがわかった．したがって Rh ナノ粒子は NO 吸着・解離に有効である反面，本反応の律速段階と考えられる N-N 再結合過程においては速度が低い．

以上の結果から，Rh 触媒上の CO-NO 反応において NO 吸着・解離は速やかに進行し，解離 N 同士の再結合過程が律速段階であると考えられる．Rh 薄膜上において N-N 再結合に要する E_a は Rh ナノ粒子上よりも小さく，結果として高い TOF で CO-NO 反応が進行すると結論した⁽¹¹⁾．本結果は配位不飽和な金属が吸着・解離に有利であるとする従来の見解を支持する反面，吸着性能と反応速度が必ずしも正の相関を示すわけではないことを示唆しており，表面反応における構造敏感性を議論する上で広く触媒化学において重要な知見と考えられる．

5. Rh 薄膜触媒の熱安定性⁽⁹⁾

2000 shot の AP 照射により調製した厚さ約 7 nm の Rh/SUS は表面が完全に Rh で覆われているが，10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C，25 h 熱処理すると表面 Rh 濃度が数%まで著しく低下する．熱処理前後の Rh/SUS を Ar イオンスパッタしながら深さ方向の Rh3d XPS 測定を行ったところ，熱処理前は最表面に Rh 層が存在するのに対して，熱処理後には Al₂O₃ 被膜が Rh 層を覆ってしまうために Rh は表面から深い位置に分布することがわかった(図 7)．母材にも高い耐熱性が求められる三元触媒コンバーターにおいて，熱処理に伴い表面に形成されるこの Al₂O₃ 被膜は内部への酸化の進行を防ぐ上で必要であるが，生じた Al₂O₃ と Rh 酸化物(Rh₂O₃)との親和性が高いために一部が固溶して著しい表面 Rh 濃度の低下を引き起こし，結果として Rh/SUS の三元触媒活性が著しく低下した(図 8(左))．

Al₂O₃ 被膜の形成および Rh の固溶は不可逆であることから，熱劣化を抑制するには Al₂O₃ と Rh との接触を防ぐ中間層が有効と考えた．種々の中間層を AP 法によって形成して熱安定性に及ぼす影響を調べた結果，Zr が最も有効であることが明らかになった．AP 法を用いて SUS 箔表面に Zr を 20000 shot 照射し，続いて Rh を 2000 shot 照射して Rh/Zr/SUS を調製した．本触媒を 10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C，25 h 熱処理し，XPS を用いて熱負荷に伴う表面 Rh 濃度の変化を調べたところ，Rh/SUS では表面 Rh 濃度が数%まで激減したのに対して，Rh/Zr/SUS では熱処理後も 60% と高い表面 Rh 濃度を維持した．Zr 中間層の効果はその厚みに依存しており，Zr を 40000 shot 照射して調製した Rh/Zr/SUS の熱処理後の表面 Rh 濃度は 80% まで改善した．

図 8 に示すように熱処理前の Rh/Zr/SUS の三元触媒活性は Rh/SUS と比較して大きな差異が認められず，Zr 中間層は Rh 薄膜の活性に直接影響しないことがわかる．しかしながら熱処理後の活性を比較すると Rh/SUS に見られる著し

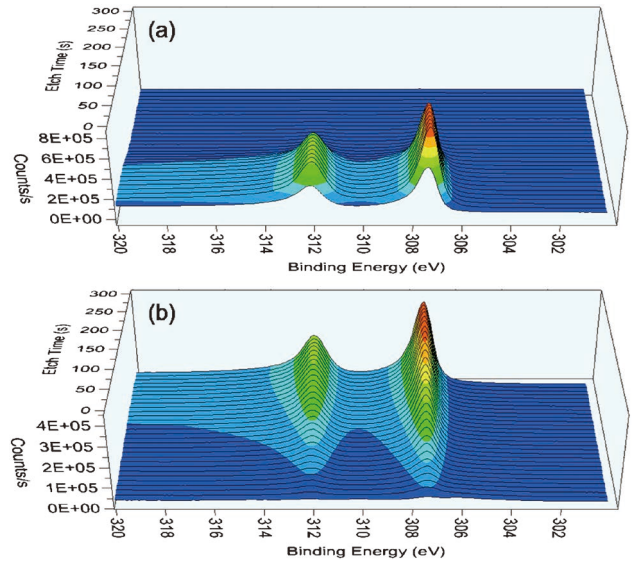


図 7 (a) 調製後および (b) 10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C，25 h 熱処理した Rh/SUS の深さ方向に対する Rh 3d XPS プロファイル⁽⁹⁾．(オンラインカラー)

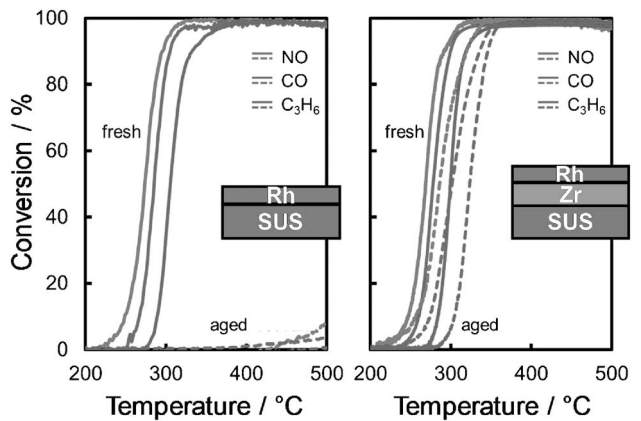


図 8 (左)Rh/SUS および(右)Rh/Zr/SUS の三元触媒活性．Rh と Zr はそれぞれ 2000 および 20000 shot の AP 照射により調製した．

い活性低下は Rh/Zr/SUS では見られず，Zr 中間層の形成により熱安定性が大幅に改善したと言える．

6. ま と め

耐熱性ステンレス表面を厚さ数 nm の Rh 薄膜で被覆するという簡易かつ新規な触媒設計により，優れた三元触媒活性をもつメタルハニカム触媒を得た．本触媒は Rh 薄膜上の CO-NO 反応の TOF が Rh ナノ粒子を大きく上回るという特徴に基づいて，比表面積から予測されるよりもはるかに高い反応速度を達成できる．これは Rh 薄膜上での NO 解離吸着後の N-N 再結合に要する活性化エネルギーが Rh ナノ粒子上よりも小さいことに起因する．また Rh とステンレス箔との間に Zr 中間層を挿入することで熱安定性が飛躍的に高まり，900 °C 熱処理後の劣化の抑制に成功した．これは熱安

微粒子ピーニングを利用した “加熱しない”短時間窒化プロセス

菊池将一^{*,**} 藤田佳佑^{***} 井尻政孝^{****} 井上陽一^{*****}

1. はじめに

軽くて強くて錆びないチタン合金は、構造材料として様々な分野で実用されている。このように書くとチタン合金は「万能な材料」に聞こえるかもしれないが、チタン合金にも欠点はある。チタン合金の熱伝導性は低く、摩擦熱による凝着が生じやすいため耐摩耗性には乏しい。したがって、チタン合金のさらなる適用範囲拡大のためには、表面における焼き付きを抑制し、耐摩耗性を向上させることが不可欠である。その方策の一つに、窒素を利用した表面改質プロセスの導入がある。なかでも窒化処理(Nitriding)は、窒素の拡散によって材料表面を硬化させる熱処理であり、チタン合金をはじめとする各種金属材料の耐摩耗性の改善に寄与している⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

しかし、チタン合金に対して窒化処理を施す場合、窒素ガスを満たした雰囲気が高温度かつ長時間の加熱が必要となる。高温・長時間加熱は生産コストを引き上げるだけでなく、チタン合金の力学特性に対して悪影響を及ぼす。具体的には、チタンを900°C程度に加熱する窒化処理工程において結晶粒は粗大化するため、窒素拡散によりチタン表面が硬化するにも関わらず強度は低下してしまう⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾。したがって、窒化処理によってチタン合金の耐摩耗性と力学特性を同時に向上させることは難しいといえる。このような課題を解決するため、従来よりも低い温度で窒化を施すプロセス⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾が提案され、チタン結晶粒の粗大化抑制が達成されている。一方

で、単に窒化処理温度を下げるだけでは窒素拡散速度が著しく低下するため、従来と同程度の厚さの窒化層を形成させるには処理の長時間化は避けられない。これまで著者らは、高周波誘導加熱や強加工プロセスを併用した短時間窒化法の開発に取り組み⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾、一定の成果は得られている。しかし、窒素雰囲気中でチタンを加熱しなければならないという根本的な課題を解決するには至らなかった。

そこで著者らは、これまでの発想を転換し、『そもそも加熱せずに窒化層を形成できれば有用では?』との考えに至った。具体的には、常温・大気環境にて微粒子を材料表面に高速で投射する微粒子ピーニング(Fine particle peening: FPP)⁽²⁰⁾を利用して、短時間でチタン合金を窒化させる着想である。本来FPPは、材料の硬さ上昇、圧縮残留応力の生起、結晶粒微細化といった改質効果を発現するため、産業界では金属材料の疲労特性改善を目的として実用されることが多い。しかし近年、小茂鳥の研究グループ⁽²¹⁾によって、被処理金属の表面に微粒子の成分が移着する現象が発見された。そのため、FPPは新たなコーティング法⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾としての確立も期待されている。

このような経緯から、著者らは予め窒素を拡散させた工業用純チタン微粒子を室温・大気環境で投射する窒化微粒子ピーニング⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾を提案し、新しい窒化プロセスの開発に関する一連の検討を行っている。図1は、N-FPPと称した窒素含有微粒子ピーニングによる窒化層形成を示す概念図である。窒素含有微粒子が高速衝突する際にチタン合金の表面に微粒子が移着し、この微粒子移着現象が繰返し生じることに

* 静岡大学工学部；准教授(〒432-8561 浜松市中区城北3-5-1)

** (国)科学技術振興機構；さきがけ研究者

*** 静岡大学大学院；博士課程学生

**** 東京都立大学；助教

***** ヤマハ発動機株式会社

Rapid Nitriding Without Heating Using Fine Particle Peening; Shoichi Kikuchi^{*,**} Keisuke Fujita^{***} Masataka Ijiri^{****} and Yoichi Inoue^{*****} (*Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu. **PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi. ***Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu. ****Faculty of System Design, Tokyo Metropolitan University, Tokyo. *****Yamaha Motor Co., Ltd., Iwata)

Keywords: nitriding, fine particle peening, titanium, surface modification, particles transfer, mechanical alloying, grain refinement

2021年12月27日受理[doi:10.2320/materia.61.153]

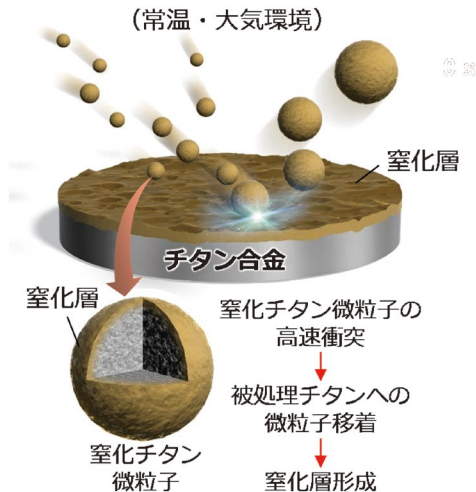


図1 窒素含有微粒子ピーニング(N-FPP)を援用した“加熱しない”短時間窒化プロセスの概念図。微粒子移着現象が繰返し生じることに起因した窒化層形成機構。文献⁽²⁶⁾に掲載した図をもとに改変。(オンラインカラー)

よって窒化層が形成される。常温・大気環境で処理を行うことがN-FPPの最大の特徴であり、加熱を要する従来窒化法とは窒化層の形成機構が異なる。N-FPPを援用した“加熱しない”短時間窒化プロセスを確立することにより、生産工期の短縮化はもちろんのこと、耐摩耗性と力学特性の双方に優れたチタン合金を創製でき、各種部品の小型軽量化に寄与すると考えられる。本稿では、N-FPPの詳細について述べるとともに、N-FPPによる窒化層形成メカニズムについて紹介する。

2. N-FPP に用いる窒素含有チタン微粒子の作製

N-FPPは、窒素含有微粒子を高速投射するプロセスである。既製品の窒素含有微粒子を用いても問題ないが、著者らは微粒子の組成が窒化層形成挙動に及ぼす影響を検討するため、窒化処理によって表面に窒素を拡散させた工業用純チタン微粒子を作製し、N-FPPに用いることとした。具体的には、平均直径25.6 μmの工業用純チタン粒子(大阪チタニウムテクノロジー製 TILOP-45)に対して、処理温度600°Cおよび700°C、処理時間5時間、ガス比H₂:N₂=13:5の条件のもとプラズマ窒化を施した⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。ここでのプラズマ窒化は加熱を要する従来手法であるが、処理の対象はN-FPPに用いる純チタン微粒子であって被処理チタン合金ではないことに注意されたい。N-FPPの詳細は次章で述べるが、予め窒素を含有させた純チタン微粒子を高速投射することにより、被処理チタン合金は加熱されることなく表面に窒化層が形成される。

N-FPPを施したチタン合金の表面性状を紹介するに先立ち、作製した窒素含有微粒子の分析結果を示す。図2は、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)による純チタン微粒子の結合エネルギー分析結果である。同図

(a),(b)より、窒化微粒子にはN1sスペクトルが認められる。一方で、未窒化微粒子にはN1sスペクトルは検出されていない(同図(c))。これらの結果は、プラズマ窒化を施すことにより、純チタン微粒子に窒素が拡散したことを意味している。次に、処理温度の異なる窒化微粒子の分析結果を比較すると、窒化温度の増加に伴い微粒子表面におけるN1sスペクトルの検出強度は増加していることがわかる。このことは、窒化温度の上昇に伴い、微粒子表面への窒素拡散量が増加していることを示す結果である。

図3に、X線回折(X-ray diffraction: XRD)により純チタン微粒子の結晶構造を分析した結果を示す。同図(a)から、

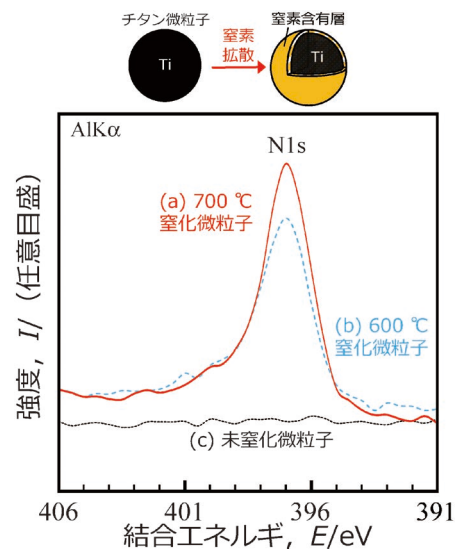


図2 XPSによる投射用純チタン微粒子の結合エネルギー分析結果。窒化温度の増加に伴い、N1sスペクトル強度は増加。文献⁽²⁸⁾に掲載した図をもとに改変。(オンラインカラー)

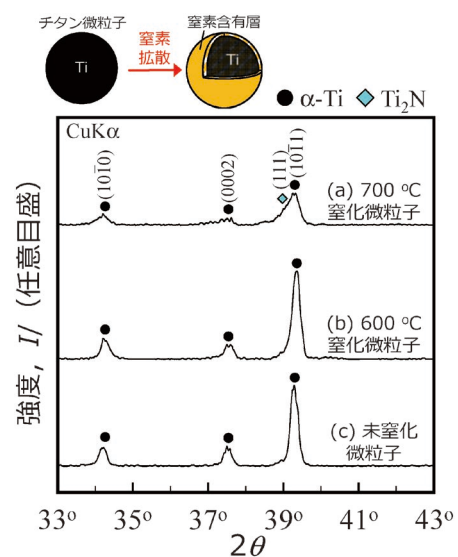


図3 XRDによる投射用純チタン微粒子の結晶構造分析結果。窒化処理温度によって窒化層の組成が変化し、高温窒化微粒子の表面には窒素化合物が形成。文献⁽²⁸⁾に掲載した図をもとに改変。(オンラインカラー)

700°C窒化微粒子には窒素化合物(Ti₂N)のピークが認められる。これに対して、600°C窒化微粒子にはTi₂Nの回折ピークは認められず、未窒化微粒子と同様にα-Tiの回折ピークのみが検出された(同図(b),(c))。これらの結果は、図2に示したXPS分析結果(窒化温度が高いほど微粒子表面への窒素拡散量が多い)と矛盾しない。また、XPS分析結果とXRDプロファイルを合わせて考えると、600°C窒化微粒子の表面には窒素拡散層のみが形成しているといえる。なお、図2の各微粒子のXPS N1sピーク位置に差は認められなかったが、これは700°C窒化微粒子に形成された窒素化合物がTiNではなくTi₂Nでありピークシフト量が少ないためと推測される。XPSによる窒化微粒子の結合状態については、分析条件の再検討を含め、今後の課題としたい。

以上から、窒化温度を変化させることにより、窒化層組成の異なる純チタン微粒子を作製した。本研究の範囲では、表面に窒素化合物を有する700°C窒化微粒子と、窒素拡散層を有する600°C窒化微粒子である。次章では、作製した窒素含有微粒子の高速投射によって発現する表面改質効果について述べる。

3. N-FPPにより形成されるチタン合金表面の窒化層

窒素含有微粒子を用いてピーニング(N-FPP)することにより、常温・大気環境においてチタン合金(Ti-6Al-4V)の表面に窒化層を形成させることができる。N-FPPは、汎用のピーニング装置を用いて実施できるため、新たな設備投資が不要な点は工業的メリットといえる。したがって、N-FPPを施す際は、従来のピーニングと同様の処理パラメータを設定することになる。本研究では、投射圧力0.5 MPa、投射距離30 mm、投射時間1~30 s、粒子供給量0.3 g/sのもと、室温・大気環境にてN-FPPを施した。また、N-FPP材との比較を目的として、未窒化純チタン微粒子を投射した試験片(従来FPP材)も準備した。なお、供試材であるチタン合金(Ti-6Al-4V)の詳細については、過去の文献⁽¹⁰⁾⁽³⁰⁾を参照されたい。

図4に、電子線マイクロアナライザ(Electron probe micro analyzer: EPMA)により、FPPおよびN-FPPを施したチタン合金の表面を分析した結果を示す。同図(a)は未窒化微粒子を、(b)および(c)は窒素含有微粒子を投射した表面の窒素マップであり、いずれも処理時間は30 sである。同図から、窒化微粒子を衝突させたチタン合金表面の窒素検出強度は、未窒化微粒子衝突材(図4(a))と比較して高いことがわかる。このことは、常温・大気環境であるにも関わらずN-FPPを施すことによりチタン合金が窒化されることを示す結果である。さらに、同図(b)と(c)を比較すると、N-FPPに用いた微粒子の窒化温度の増加に伴い、被処理面の窒素検出強度は増加していることがわかる。窒化微粒子の分析結果(図2および図3)と合わせて考えると、N-FPPにより形成されるチタン合金表面の窒化層の組成は、投射微粒子に含有する窒素量に依存しているといえる。したがって、N-FPP

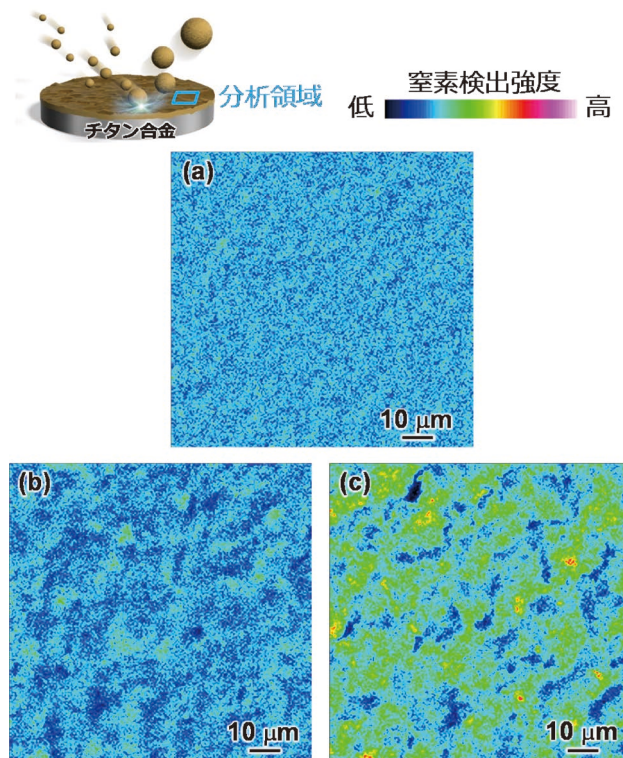


図4 EPMAによる被処理チタン合金表面の窒素分析結果。(a)未窒化微粒子、(b)600°C窒化微粒子、(c)700°C窒化微粒子を30 s投射した表面。微粒子窒化温度の増加に伴い、被処理チタン合金表面の窒素検出強度は増加。文献⁽²⁶⁾に掲載した図をもとに改変。(オンラインカラー)

によって高硬度な窒化層をチタン合金表面に形成させるためには、窒素化合物を有する純チタン微粒子を用いることが好ましいと考えられる。そのため、以降では投射粒子を700°C窒化微粒子に固定して、チタン合金の窒化層形成挙動に及ぼすN-FPP処理時間の影響について検討した結果を紹介する。

図5に、700°C窒化純チタン微粒子を1 s、10 s、30 s投射したチタン合金の表面に対して、EPMAによる窒素分析を行った結果を示す。比較のため、同図(a)には未処理材(微粒子投射なし)の分析結果も示している。同図より、N-FPPを施した表面の窒素検出強度は、未処理材の結果(同図(a))と比較して高いことがわかる。さらに、N-FPP処理時間の増加に伴い、チタン合金表面の窒素検出強度は増加する傾向が認められる。したがって、N-FPPによる窒化層形成挙動は、窒化純チタン微粒子の投射時間にも依存している。なお、わずか30 sの微粒子投射によって被処理面のほぼ全域が窒化されており、N-FPPによって短時間でチタン合金の窒化が完了したといえる。

ここでN-FPPの特徴を鑑みると、窒化微粒子の投射時間は、被処理チタン合金表面における窒化微粒子の衝突回数と関係すると考えられる。そこで、700°C窒化純チタン微粒子が1個体および2個体衝突した表面を観察・分析することにより、窒化層が形成される素過程を調べることにした。図6に、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope:

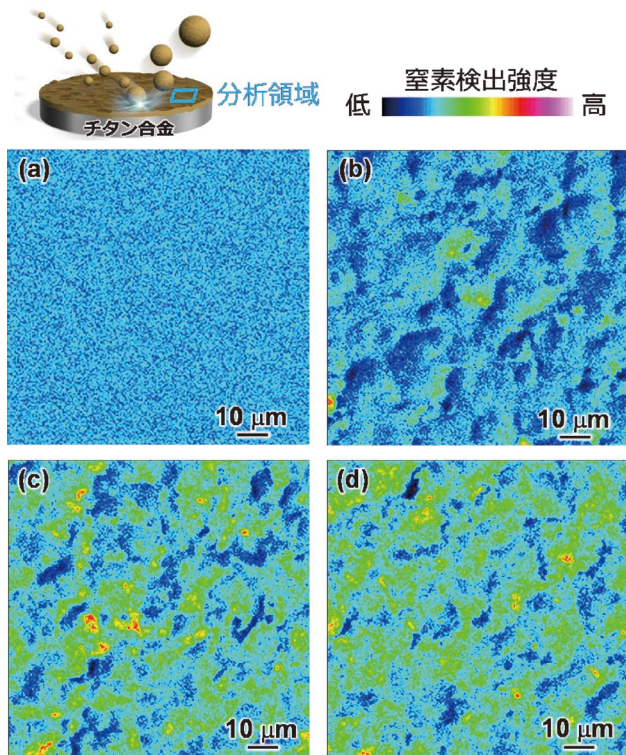


図5 EPMAによる被処理チタン合金表面の窒素分析結果. 700°C窒化微粒子を(a)0 s, (b)1 s, (c)10 s, (d)30 s 投射した表面. N-FPP 処理時間の増加に伴い, 窒素検出強度は増加. 文献⁽²⁶⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

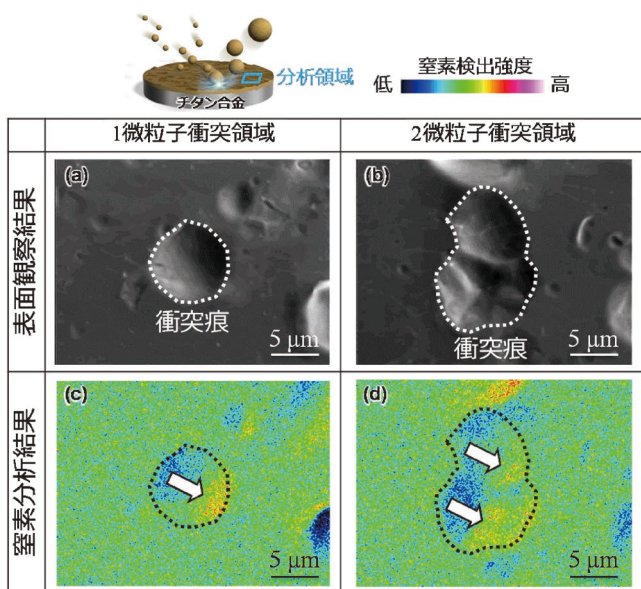


図6 (a), (b) SEMによる表面観察結果および(c), (d) EPMAによる窒素分析結果. 700°C窒化微粒子衝突部の窒素検出強度が高い. 文献⁽²⁷⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

SEM)による表面観察結果およびEPMAによる窒素分析結果を示す. 同図(a)より, 点線で示した窒化微粒子衝突痕の底において, 窒素検出強度が高いことがわかる(同図(c)矢印

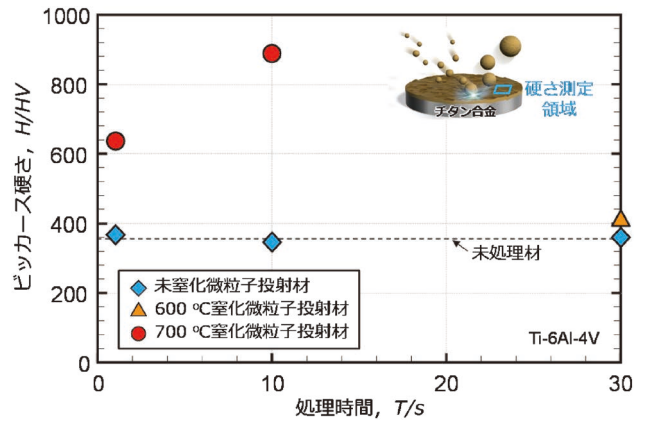


図7 N-FPP 処理時間と表面ビッカース硬さの関係. N-FPP 処理時間および微粒子窒化温度の増加に伴い, チタン合金の表面硬さは増加. 文献⁽²⁷⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

部). これは, 窒化微粒子の一部が衝突時にチタン合金の表面に移着したことを意味している. また, 同図(b)の窒化微粒子が2個体衝突した箇所においても窒素検出強度は高く, 窒素検出領域が広がっていく様相が観察された(同図(d)矢印部). なお, 同図(c),(d)において衝突痕の右側で窒素検出強度が高く, 左側で低い値を呈しているが, これはEPMA 検出器の位置に起因する現象である. 窒化微粒子が衝突した痕の全域に窒素が存在していることは, 確認済みである.

また, 窒化微粒子が衝突する度にチタン合金表面の窒素濃度が増加する機構を検証するため, 表面硬さの測定も行っている. 図7に, N-FPP 処理時間と表面ビッカース硬さの関係を示す. 同図には, 比較のため未処理材および未窒化微粒子投射材の結果も示している. なお, 本来ビッカース硬さ試験は平滑面に対して行うべきであるが, 本研究では窒化微粒子が移着している衝突痕近傍の硬さを測定するため, 研磨を施さずに凹凸面で試験を実施している. 同図より, N-FPP を施すことによりチタン合金の表面硬さは増加していることがわかる⁽²⁷⁾. とくに, 700°C窒化純チタン微粒子を10 s 投射したチタン合金の表面硬さは900 HV に達しており, 高硬さである. ここで重要な知見は, N-FPP 処理時間の増加のみならず, 微粒子の窒化温度の増加に伴ってチタン合金の硬さ上昇幅が増加したことである. このことは, 移着した窒化微粒子が, 被処理チタン合金の表面硬さ上昇に寄与することを裏付ける結果である.

以上から, 窒化微粒子を用いてピーニング(N-FPP)を施すことにより, 窒化微粒子の移着現象が繰返し生じ, 室温・大気環境においてチタン合金の表面は短時間で窒化されることとなる.

4. N-FPP による深さ方向への窒化層形成挙動

これまでN-FPP による表面窒化層の形成は, 窒化微粒子

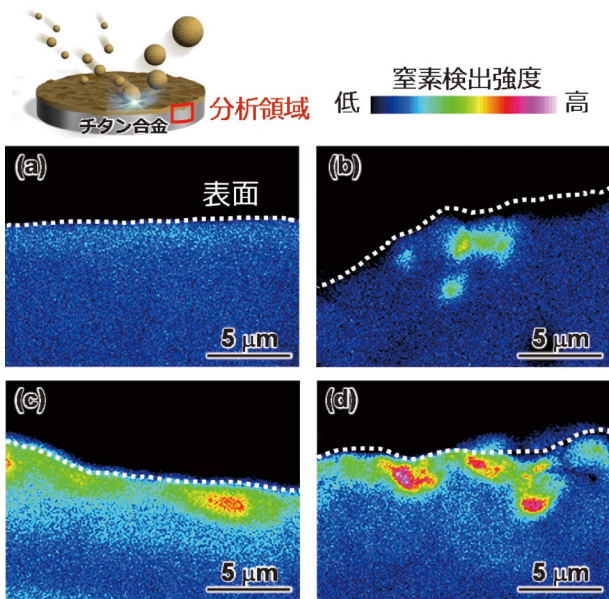


図8 EPMAによる被処理チタン合金の縦断面における窒素分析結果. 700°C窒化微粒子を(a)0 s, (b)1 s, (c)10 s, (d)30 s 投射した表面. N-FPP 処理時間の増加に伴い, 窒素検出領域は増加. 文献⁽²⁶⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

の移着に起因していることを述べた. チタン合金の耐摩耗性を向上させるためには, ある程度厚い窒化層の形成が必要となる. したがって, 本章では窒化微粒子の移着挙動が被処理チタン合金の深さ方向においてどのように進行していくかという点に焦点を当てる. 図8に, 700°C窒化純チタン微粒子を用いてN-FPPを施したチタン合金の縦断面を, EPMAにより分析した結果を示す. 図中の白破線はチタン合金の最表面を, 色は窒素の検出強度に対応している. 同図より, N-FPP 処理面近傍では窒素検出強度が高いことがわかる. さらに, N-FPP 処理時間の増加に伴い, 窒素検出領域は広がっていく傾向が認められる. このことは, チタン合金の表面のみならず深さ方向の窒化層形成においても, 窒化微粒子の衝突回数が重要であることを示す知見である.

さらに図8において, 形成された窒化層の厚さは表面から一様でなく, 不均一であることがわかる. これは, 様々な方向から飛翔してきた窒化微粒子がチタン合金表面に次々と衝突し, 移着が進行するためと考えられる. 図9は, 小茂鳥・亀山らによって提唱された微粒子移着モデル⁽²¹⁾をもとに考案した不均一な窒化層形成を示す概念図である. 窒化微粒子がチタン合金表面に衝突すると, 窒素拡散を阻害する表面の不動態皮膜が破壊され, 被処理面に窒化微粒子の一部が移着する(同図(a)). 次に, 別の窒化微粒子が衝突した際に同様の現象が生じ, 微粒子移着領域は広がっていく(同図(b)). その際, チタン合金は微粒子衝突によって塑性変形するため, すでに窒化微粒子が移着した領域は折り畳まれ⁽¹⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾, 移着領域が深さ方向に進行していくこととなる(図(c)). いわゆるメカニカルアロイングに類似した現象が, 窒化微粒子衝突面近傍において生じる.

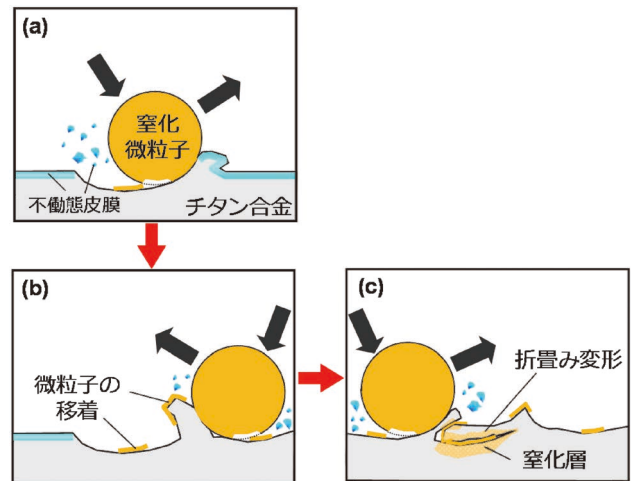


図9 N-FPPによる窒化層形成機構を示す概念図. 小茂鳥・亀山ら⁽²¹⁾によって提唱されたモデルをベースに考案. 窒化微粒子の移着と被処理金属の折畳み変形に起因して生じる窒化層厚さの増加機構. 文献⁽²⁷⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

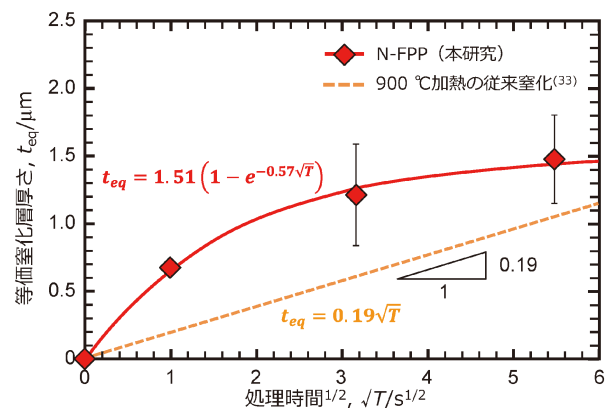


図10 窒化層厚さとN-FPP 処理時間の関係. N-FPP 処理時間の増加に伴い, 窒化層厚さは増加. ただし, 従来窒化材の挙動⁽³³⁾と異なり, 非線形関係となる. 文献⁽²⁶⁾に掲載した図をもとに改変. (オンラインカラー)

このようなN-FPPの窒化層形成機構を鑑み, 不均一窒化層の厚さを評価するため, EPMAにより検出された窒素検出面積を分析領域幅(18.0 μm)で除すことにより, 窒化層の等価厚さ⁽²⁶⁾を算出した. 等価厚さを算出することにより, N-FPPによって生じる窒化層厚さのばらつきを含めて窒化層形成挙動を定量的に検討することができる. 図10に, N-FPPにより形成された窒化層厚さと処理時間の関係を示す. ここで, 一般的に窒素拡散深さは処理時間の1/2乗に比例するため, 同図の横軸は処理時間^{1/2}としている. 同図より, N-FPPにより形成された窒化層の等価厚さは, 処理時間の増加に伴い増加していることがわかる. しかし, N-FPPにより形成された窒化層の厚さと処理時間^{1/2}は比例関係ではなく, 非線形関係にある. N-FPP 処理時間とともに増加する窒化層厚さは, やがて1.51 μm に飽和していく傾向が認められた. このことは, N-FPPによる窒化層形成

が、従来の窒素拡散機構に起因しないことを立証する結果である。なお、同図には比較材である従来窒化材の結果⁽³³⁾も示しているが、窒化層厚さと処理時間^{1/2}は比例関係にあり、N-FPP材の挙動とは明らかに異なっている。

次に、図10において窒化層の形成速度(グラフの傾き)に注目すると、従来窒化材は $0.19 \mu\text{m s}^{-1/2}$ と一定値を示している。これに対して、N-FPPにおける初期の窒化層形成速度は $0.86 \mu\text{m s}^{-1/2}$ であり、従来窒化材のおよそ4.5倍高い値であった。したがって、N-FPPは加熱しない処理であるにも関わらず、N-FPPの初期過程では窒化微粒子の移着によって窒化層厚さが急速に増加し、短時間でチタン合金を窒化できることが定量的に実証された。わずかに数十秒の微粒子投射によって、チタン合金の表面に窒化層を形成できることはN-FPPの特徴である。しかし図10において、N-FPP処理時間の増加に伴い、窒化層形成速度は徐々に低下している。これは、処理時間に伴う被処理面の硬度上昇によって窒化微粒子の移着が深さ方向に進行しにくくなるためと考えられ、窒化層の厚膜化に関してはN-FPPの課題といえる。

5. 最 後 に

本稿では、窒化微粒子ピーニング(N-FPP)を援用した“加熱しない”短時間窒化プロセスについて述べた。短時間で窒化される機構は、窒化微粒子の移着と被処理チタン合金の折畳み変形に起因するものである。このような物理現象を利用することにより、熱エネルギーに頼ることなくチタン合金の表面に窒化層を形成させることができる。また、詳細は割愛するが窒化微粒子の衝突に起因した高ひずみ速度の大変形によって、チタン結晶粒は微細化する⁽²⁶⁾。窒化によるチタン結晶粒の粗大化抑制を目的として開発されたN-FPPは、結晶粒の粗大化抑制に留まることなく、逆に微細化させる効果を発現し、著者の予想を超える嬉しい誤算も認められている。

なお、FPPに用いる投射粒子の種類を変更すれば、様々な表面改質層をチタン表面に付与することもできる。例えば著者らは、生体内でのチタン基バイオマテリアルと骨との早期接着を実現するために、FPPを導入している。具体的には、チタン表面に骨組織の生成を促すハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite: HAp)をコーティングし⁽³⁰⁾⁽³⁴⁾⁻⁽³⁸⁾、患者の負担を軽減させる試みを行っている。なお、HAp層を形成する際に加熱を伴うプロセスを用いるとHAp結晶構造が崩れてしまう問題があるため、本稿の窒化処理とは別の狙いで“加熱しない”ことがメリットとなる。また、HAp微粒子を用いたFPPは、チタン種によらずHAp層の形成が可能であること、さらにチタンの疲労特性を改善できるというメリットも有する。疲労試験後にもチタン表面にはHAp層が残存するため、FPP移着層のはく離強度は比較的高いと考えられている。実際に市川ら⁽³⁹⁾は、FPPにより形成される組織と被処理材の接合強度について検討を加え、固相接合⁽⁴⁰⁾に起因した高強度発現機構を明らかにしている。チタ

ン以外にも、FPPによって安価な鋼表面にCrやMo元素を含む耐腐食性皮膜を形成することができ、表面のみを“ステンレス化”することも可能である⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁶⁾。したがって、FPPは使用用途に合わせて各種金属材料の表面をデザインする手法としての確立が期待される。

文 献

- (1) S. Kikuchi and J. Komotori: Mater. Trans., **56**(2015), 556-562.
- (2) K. Farokhzadeh, A. Edrisy, G. Pigotto and P. Lidster: Wear, **302**(2013), 845-853.
- (3) S. Takesue, S. Kikuchi, H. Akebono, Y. Misaka and J. Komotori: Surf. Coat. Technol., **359**(2019), 476-484.
- (4) S. Takesue, S. Kikuchi, H. Akebono, T. Morita and J. Komotori: Results Mater., **5**(2020), 100071.
- (5) K. Tokaji, T. Ogawa and H. Shibata: J. Mater. Eng. Perform., **8**(1999), 159-167.
- (6) T. Bonello, J. C. A. Wilson, J. Housden, E. Y. Gutmanas, I. Gotman, A. Matthews, A. Leyland and G. Cassar: Mater. Sci. Eng. A, **619**(2014), 300-311.
- (7) M. Akita, Y. Uematsu, T. Kakiuchi, M. Nakajima, Y. Bai and K. Tamada: Mater. Sci. Eng. A, **627**(2015), 351-359.
- (8) S. Kikuchi, S. Ota, H. Akebono, M. Omiya, J. Komotori, A. Sugeta and Y. Nakai: Procedia Struct. Integrity, **2**(2016), 3432-3438.
- (9) S. Kikuchi, A. Ueno and H. Akebono: Int. J. Fatigue, **139**(2020), 105772.
- (10) S. Kikuchi, S. Yoshida and A. Ueno: Int. J. Fatigue, **120**(2019), 134-140.
- (11) T. Morita, H. Takahashi, M. Shimizu and K. Kawasaki: Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **20**(1997) 85-92.
- (12) K. Farokhzadeh and A. Edris: Mater. Sci. Eng. A, **620**(2015), 435-444.
- (13) S. Kikuchi, Y. Nakamura, A. Ueno and K. Ameyama: Adv. Mater. Res., **891-892**(2014), 656-661.
- (14) S. Kikuchi, Y. Nakamura, A. Ueno and K. Ameyama: Mater. Trans., **56**(2015), 1807-1813.
- (15) S. Kikuchi, S. Heinz, D. Eifler, Y. Nakamura and A. Ueno: Key Eng. Mater., **664**(2016), 118-127.
- (16) S. Takesue, S. Kikuchi, H. Akebono, J. Komotori, K. Fukazawa and Y. Misaka: Mater. Trans., **58**(2017), 1155-1160.
- (17) 太田俊平, 菊池将一, 曙紘之, 大宮正毅, 小茂鳥潤, 深沢創吾, 三阪佳孝, 川寄一博: 砥粒加工学会誌, **59**(2015), 643-648.
- (18) S. Takesue, S. Kikuchi, Y. Misaka, T. Morita and J. Komotori: Surf. Coat. Technol., **399**(2020), 126160.
- (19) S. Takesue, S. Kikuchi, Y. Misaka, T. Morita and J. Komotori: Mater. Trans., **62**(2021), 1502-1509.
- (20) 菊池将一, 小茂鳥潤: 材料, **66**(2017), 535-541.
- (21) Y. Kameyama and J. Komotori: J. Mater. Process. Technol., **209**(2009), 6146-6155.
- (22) Y. Kameyama, K. Nishimura, H. Sato and R. Shimpo: Tribol. Int., **78**(2014), 115-124.
- (23) 森田辰郎, 従野友裕, 加賀谷忠治, 宮坂四志男: 日本機械学会論文集A編, **77**(2011), 1331-1339.
- (24) H. Nanbu, S. Kikuchi, Y. Kameyama and J. Komotori: J. Solid Mech. Mater. Eng., **3**(2009), 328-335.
- (25) S. Ota, H. Akebono, S. Kikuchi, K. Murai, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: Mater. Trans., **57**(2016), 1801-1806.
- (26) K. Fujita, M. Ijiri, Y. Inoue and S. Kikuchi: Adv. Mater., **33**(2021), 2008298.
- (27) 菊池将一, 藤田佳佑, 南部紘一郎, 中村裕紀: 材料, **70**(2021), 869-875.

(28) S. Kikuchi, H. Akebono, A. Ueno and K. Ameyama: Powder Technol., **330** (2018), 349–356.

(29) S. Kikuchi, S. Suzuki and H. Akebono: Mater. Trans., **61** (2020), 2284–2291.

(30) S. Kikuchi, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori: Int. J. Autom. Technol., **11** (2017), 915–924.

(31) Y. Hirota, S. Kikuchi and J. Komotori: J. Solid Mech. Mater. Eng., **2** (2008), 1330–1337.

(32) 菊池将一, 廣田遥, 小茂鳥潤: 砥粒加工学会誌, **54** (2010), 720–724.

(33) E. Metin, O. T. Inal: Metall. Trans. A, **20** (1989), 1819–1832.

(34) S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori: Surf. Coat. Technol., **288** (2016), 196–202.

(35) Y. Nakamura, T. Aoki, T. Shimizu, S. Kikuchi, K. Nambu and T. Akahori: WIT Trans. Eng. Sci., **116** (2017), 205–211.

(36) S. Kikuchi, Y. Nakamura, K. Nambu and T. Akahori: Int. J. Lightweight Mater. Manuf., **2** (2019), 227–234.

(37) Y. Nakamura, K. Nambu, T. Akahori, T. Shimizu and S. Kikuchi: Appl. Sci., **11** (2021), 4307.

(38) 菊池将一, 南部紘一郎, 中村裕紀, 赤堀俊和: 砥粒加工学会誌, **66** (2022), 36–40.

(39) 市川裕士, 所竜太郎, 亀山雄高: 日本金属学会誌, **84** (2020), 28–35.

(40) Y. Ichikawa and K. Shinoda: Mater. Trans., **62** (2021), 691–702.

(41) 笹子敦司, 菊池将一, 亀山雄高, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川崙一博: 日本金属学会誌, **72** (2008), 347–352.

(42) 伊藤達也, 菊池将一, 亀山雄高, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川崙一博: 日本金属学会誌, **74** (2010), 533–539.

(43) 福岡隆弘, 菊池将一, 小茂鳥潤, 深沢剣吾, 三阪佳孝, 川崙

一博: 日本金属学会誌, **76** (2012), 422–428.

(44) S. Kikuchi, T. Fukuoka, T. Sasaki, J. Komotori, K. Fukazawa, Y. Misaka and K. Kawasaki: Mater. Trans., **54** (2013), 344–349.

(45) S. Kikuchi, S. Iwamae, H. Akebono, J. Komotori and K. Kadota: Surf. Coat. Technol., **334** (2018), 189–195.

(46) S. Kikuchi, S. Iwamae, H. Akebono, J. Komotori and Y. Misaka: Surf. Coat. Technol., **354** (2018), 76–82.

★★

菊池将一

2010年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了
 2010年4月-2014年3月 立命館大学理工学部機械工学科 助教
 2013年4月-2013年9月 カイザースラウテルン大学 訪問研究員兼職
 2014年4月-2018年2月 神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻 助教
 2018年3月- 現職
 2020年11月- JST さきがけ「ナノ力学」研究者兼職
 専門分野: 材料強度学
 ◎表面改質や粉末冶金を利用した高強度金属の開発に従事. 元素拡散や結晶粒微細化による疲労特性向上技術の開発を中心に活動.

★★



菊池将一 藤田佳佑 井尻政孝 井上陽一

アルミニウム合金の時効硬化現象における 原子空孔の役割

成田 麻未*

1. はじめに

アルミニウム合金の時効硬化現象において、原子空孔は、溶体化処理後の水焼入れにより凍結されて存在し、原子空孔が原子を運び、溶質原子クラスターや準安定・安定析出物を形成するとされる。そして、溶質原子の拡散速度は原子空孔量に比例するため、時効硬化現象は溶体化処理後の焼入れで得られる原子空孔に支配されている⁽¹⁾。すなわち、時効硬化に必須である凍結原子空孔を得るために、溶体化処理における急冷が必要である。しかし山本ら⁽²⁾は、「粒界近くで析出が起こると、無析出帯(PFZ: precipitation free zone)ができ、その周囲が純Al化することにより柔らかくなるため、それを防ぐ意味で、急冷が必要である。焼入れ原子空孔のためではない。」とし、化学結合論に基づく新たな材料科学の視点を述べている。また、Milkereitら⁽³⁾は、「アルミニウム合金の時効硬化において、焼入れに起因する時効硬化に有害な析出物の形成を抑制し、合金の時効硬化能を最大限発揮するために、焼入れ条件が重要である」としており、種々の冷却速度を用いた示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)による評価に基づき、合金系由来の「臨界冷却速度」よりも速く、しかし、工業的には、ひずみや残留応力を抑制できるようある程度遅い速度での焼入れを行う必要がある、と述べている。上述の有害な析出物は、主に粒界や分散相において形成する。溶体化処理が不十分であり分散相が残っている場合は、冷却が始まった段階でそれらの成長が始まり、合金の焼き入れ感受性を高める。すなわち、溶体化処理で得られた固溶状態と、その後それら固溶原子が析出する過程について注目しており、原子空孔については触れていな

い。

結晶中を動き回る原子空孔の挙動は、実際に観察することは難しいとされ、未だ報告例はないが、陽電子消滅法が唯一、原子空孔の挙動を評価できる手法として、広く用いられている。著者も過去に、アルミニウム合金の時効析出に関して、陽電子消滅法を用いて検討を行った。その際、原子空孔周囲の元素濃度が時効時間と共に変化することを捉え、原子空孔を介した原子の集合体の急速な形成により、時効硬化が生じることを示した。しかしその後の研究において、溶体化処理時に水焼入れしない場合においても、時効硬化が生じる場合があることが分かり、焼入れ原子空孔の存在に基づくこれまでと同様の解釈が困難であることから、新たな観点での解釈の必要性を感じている。

本報では、陽電子消滅法を用いてアルミニウム合金の時効硬化挙動における原子空孔の挙動について検討した結果を示すと共に、著者が従来の原子空孔論では解釈が困難であると感じている実験データについてご紹介する。さらに、新たな材料科学の視点によるアルミニウム合金の時効硬化挙動の解釈の可能性について、参考文献に触れて述べ、読者の皆様にも関心を持っていただく機会とさせていただきたい。

2. 陽電子消滅法

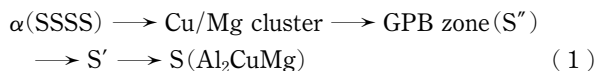
陽電子消滅法は、原子空孔の存在状態を測定する最も有効な手法として広く用いられている。陽電子は電子の反粒子であり、電子と同じ質量、反対符号の電荷を持つ。 β^+ 崩壊をする適当な放射性同位元素(^{22}Na が最もよく使用される)から、数百 keV の運動エネルギーを持った陽電子が金属中に入射すると、陽電子は種々の非弾性衝突を繰り返し、有限の

* 名古屋工業大学工学部物理工学科；助教(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)
Role of Quenched in Vacancies in the Age-hardening of Aluminium Alloys; Mami Mihara-Narita (Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)
Keywords: *aluminium alloys, vacancies, age-hardening, positron annihilation*
2021年12月21日受理[doi:10.2320/materia.61.160]

寿命(約 $10^2 \sim 10^3$ ps)ののち材料中の電子と対消滅する。対消滅過程のうち、最も確率の大きい過程は2光子過程であり、対消滅に際して2本の511 keVの γ 線がほぼ正反対の方向に放出される。陽電子寿命は、消滅位置における電子密度で決まり、電子密度に反比例する。また、上述の2本のガンマ線を同時に計測し、バックグラウンドを下げ、高運動量部の情報を抽出することにより、原子空孔近傍の元素分析が可能とされている(陽電子消滅ガンマ線同時計測ドップラ-拡がり法(Coincidence Doppler Broadening (CBD))). アルミニウム中の陽電子は、完全結晶の場合、格子間位置でその存在確率が最も高く、主に結晶格子間位置に存在する伝導電子と対消滅する。このとき、陽電子寿命は約160 psである⁽⁴⁾が、空孔型欠陥が存在すると、そこに局在化し、やがてその位置で電子と対消滅する。空孔型欠陥およびバルクでの陽電子の消滅は競合するため、空孔型欠陥が多いほど、長寿命成分が多くなるとされている。

3. Al-Mg-Cu(-Ag)合金の時効硬化挙動の陽電子寿命測定による解析

高強度アルミニウム合金であるジュラルミンを含む2000系合金では、ほとんど全ての合金組成において、373 K~473 Kにおける時効処理時に急速時効硬化(Rapid age-hardening)が認められる。時効時間を長くすると、急速時効硬化の後に硬さがほぼ変化しないplateau領域を経て、最大硬さを取り、過時効となって軟化する。この現象は、5000系合金(Al-Mg合金)にCuをわずかに添加した場合にも、同様に見られる。例えば、Al-3Mg-1Cu(mass%)合金を793 Kにて0.6 ksの溶体化処理後に水冷し、443 Kにおいて時効処理すると、わずか60 sで急速に時効硬化し、その硬化量は最大硬さまでの硬化量の6割に達する⁽⁵⁾。この合金は、平衡状態図上で(α +S+T)相領域に位置し、その析出過程は以下の通りとされている。



T相は、Al-Zn-Mg系合金にて観察されるT相($\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$)と同じ構造を持ち、ZnがCuに置き換わった構造の析出物であると報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。Al-Mg-Cu合金に関する過去の研究ではT相の析出は確認されていなかった⁽⁸⁾⁽⁹⁾が、筆者らはAl-3Mg-1Cu合金において微量のAgを添加した際に新たにT相が観察されることを明らかにしている⁽⁵⁾。

図1に443 Kでの時効処理に伴う硬さ、電気比抵抗および陽電子寿命変化を示す。溶体化処理は塩浴炉、時効処理はオイルバスを用いて行った。時効初期に急激に硬さが上昇し、plateau領域を経て、ピーク硬さに達する。電気比抵抗変化は硬さ変化と対応しており、時効初期に大きく上昇し、plateau領域を経て、大きく低下する。電気比抵抗の上昇は、電子の平均自由行程程度のサイズの原子の集合体が形成して電子の流れの妨げとなることに起因すると考えられる。

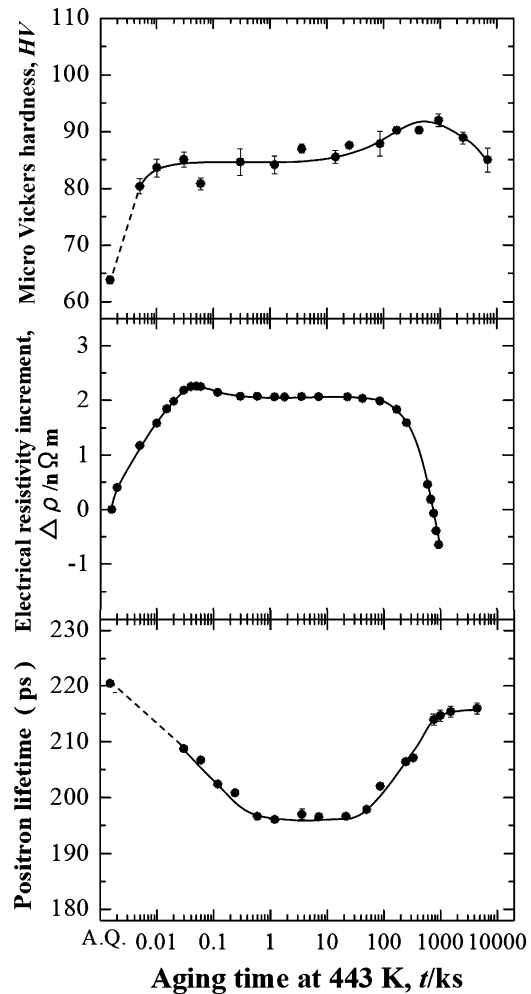


図1 443 Kにおける時効処理に伴うAl-3Mg-1Cu合金の硬さ、電気比抵抗および陽電子寿命変化。

陽電子寿命については、焼入れまま(As-quenched: A.Q.)においては220 psであり、先に述べたアルミニウム完全結晶格子中の陽電子寿命(約160 ps)と比べて値が大きい。すなわち、多量の焼入れ原子空孔が形成していることが示唆される。時効に伴い、陽電子寿命は大きく低下し、その後、硬さのplateau領域中盤あたりで、陽電子寿命値がほぼ変化しないplateau領域が見られた。そして、ピーク強度に対応して陽電子寿命値は上昇し、過時効領域においてはわずかに上昇した。

陽電子寿命の低下は、一般に、Al-Cuベースの合金において相分解の初期段階で観察される⁽¹⁰⁾。これは、空孔にトラップされた陽電子数の減少と、空孔と隣接しているCu量の増加(vacancy-Cu clusterの形成)に起因する⁽¹¹⁾。ここで、純Cuおよび純Mgにおける陽電子寿命はそれぞれ、180 psおよび253 psと報告されている⁽¹²⁾。図2では、陽電子寿命値が時効初期に低下するが、純Cuにおける寿命値と比較して高い値となっている。したがって、時効初期に空孔を介した拡散によりクラスタが形成する際における、Mgの関与が示唆される。また、ピーク硬さ付近の陽電子寿命の増加は、整合あるいは半整合析出物の形成に伴うものと考えら

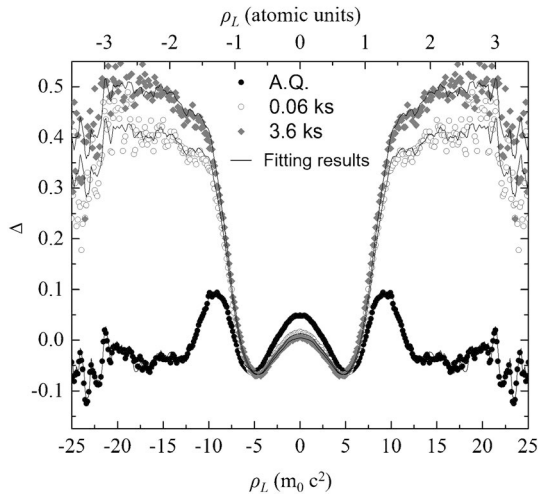


図2 443 K で時効処理した Al-3Mg-1Cu 合金における CDB 比率曲線.

れる．非整合界面が，陽電子の新たな消滅サイトとなることから，陽電子寿命が上昇すると考えられる⁽¹²⁾．

Al-3Mg-1Cu (mass%) の焼入れまま (A.Q.) および 443 K で 0.06 ks および 3.6 ks 時効処理した試料について，CDB 法により得られた比率曲線を図 2 に示す．これは，基準として純 Al (純度 99.999%) 焼鈍材の運動量スペクトルを用いて，実際に試料の測定で得られた運動量スペクトルを除いたものである．Cu 添加量が比較的低い (0.45 at%) にも関わらず，陽電子の明確な局在化による信号 (± 1.3 atomic units) が見られた．これは，原子サイズの欠陥 (多くの場合，原子空孔とされる) の存在を示唆している．また，Cu のフィンガープリントと称される信号 ($|\rho_L| > 2$ atomic units における翼状の信号) や，Mg のフィンガープリントと称される信号 ($|\rho_L| \sim 0.7$ atomic units における鋭い傾斜) は，陽電子消滅サイト近傍における Cu や Mg 原子の存在を示唆する⁽¹³⁾．0.06 ks および 3.6 ks の時効処理後，Cu の信号は徐々に強くなるのが明確に分かるが，これらの曲線には，陽電子が母相 Al で消滅した成分と，空孔等の欠陥で消滅した成分が共に反映されている．そのため，以下のように運動量スペクトルの解析を行うことで，陽電子が消滅するサイトの割合を求めた．運動量スペクトル ρ の解析は，次式で与えられるように，純金属について同条件で測定された運動量スペクトルの線形結合をフィッティングすることによって実行した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾．

$$\rho_{\text{fit}} = (1 - F_{\text{trap}}) \rho_{\text{Al}}^{\text{bulk}} + F_{\text{trap}} (C_{\text{Al}}^V \rho_{\text{Al}}^V + C_{\text{Mg}}^V \rho_{\text{Mg}}^V + C_{\text{Cu}}^V \rho_{\text{Cu}}^V)$$

$$C_{\text{Al}}^V + C_{\text{Mg}}^V + C_{\text{Cu}}^V = 1$$

F_{trap} は，空孔等の欠陥でトラップされて消滅する陽電子の割合であり， C_{Al}^V ， C_{Mg}^V および C_{Cu}^V は陽電子の消滅サイト近傍での各元素の濃度の割合である． $\rho_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ は母相 Al で消滅する陽電子の運動量分布であり， $\rho_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$ は十分に焼鈍された純 Al の測定により得られた運動量分布の実験値である． ρ_{Al}^V ， ρ_{Mg}^V および ρ_{Cu}^V は，陽電子による消滅の寄与を差し引いた後，強冷間加工した試料の測定により得られた，合金成分

表 1 Al-3Mg-1Cu 合金における陽電子消滅比率 (F_{trap}) および消滅サイト近傍に存在していた各合金元素の割合 (C_i) の 443 K における時効処理に伴う変化.

aging condition	F_{trap} (%)	C_{Al} (%)	C_{Mg} (%)	C_{Cu} (%)
A.Q.	54	64	11	25
0.06 ks at 443 K	59	37	17	46
3.6 ks at 443 K	60	32	15	53

(Al, Cu, Mg) での消滅を想定した場合の運動量分布の実験値である⁽¹⁴⁾．以上に基づき，フィッティングを行った結果を図 2 に実線で示した．また，この解析に基づいて，空孔等の欠陥でトラップされて消滅する陽電子の割合 (F_{trap}) と，それら消滅サイトのうち，消滅サイト近傍に存在していた各合金元素の割合について，表 1 にまとめた．表 1 より， F_{trap} は，443 K で時効処理後も，A.Q. と同等の値となっている．一方，Al-2.5Cu (mass%) 合金を焼入れ後に 423 K にて時効処理を施すと，0.06 ks の時効時間で F_{trap} は 70% から 17% まで大きく低下することが報告されている⁽¹⁶⁾．これは，時効処理に伴い多くの焼入れ原子空孔がアニールアウトすることを示唆している．このために，Mg を添加した場合と比較して Al-2.5Cu (mass%) 合金では時効硬化速度が遅いと述べられている⁽¹⁷⁾．本実験で用いた Al-3Mg-1Cu 合金では，時効熱処理後も焼入れ原子空孔が安定して存在すると考えられ，Mg がその役割を担っていることが示唆された．また，A.Q. において，陽電子の消滅サイト近傍に存在していた各合金元素の割合は，Al が最も多く，Mg と比べて Cu が高くなっている．443 K で時効処理を施すと，Al の割合は大きく減少し，それに伴い Cu の割合が大きく増加する．一方で，Mg の割合はわずかに増加するのみであった (表 1)．これらの陽電子の消滅サイト近傍に存在していた各合金元素の割合の変化について，図 3 に示した．消滅サイト近傍に存在する Cu の割合が 3.6 ks の時効処理によって急激に増大することが分かる．これは，図 1 および図 2 において示し

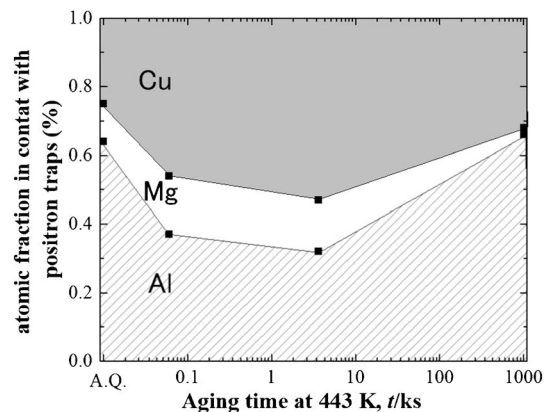


図 3 443 K で時効処理した Al-3Mg-1Cu 合金における時効処理に伴う陽電子消滅サイト近傍の元素濃度の変化.

た、急速時効硬化挙動と対応している。高分解能透過型電子顕微鏡による観察結果より、443 K にて 0.06 ks の時効処理後、Cu を含む原子の集合体 (Structural units of GPB zone) が形成することが分かっており⁽⁵⁾、空孔を介した Cu の急速な凝集から原子の集合体が急速に形成し、急速硬化に寄与するものと考えられる。

以上のように、陽電子消滅法を用いた陽電子寿命値および陽電子消滅サイト近傍の元素濃度の解析により、アルミニウム合金の時効硬化現象における原子空孔の挙動について検討することが可能である。焼入れ原子空孔量は、焼入れ速度に依存するとされており、溶質原子の拡散速度は原子空孔量に比例するため、水冷により十分な原子空孔量の導入が必要とされる。次節より、焼入れの条件が時効硬化曲線に及ぼす影響を硬さ試験によって簡易的に評価した例を示していく。

4. 原子空孔量と時効硬化の関係 (Al-Mg-Cu 合金)

Al-3Mg-1.5Cu (mass%) 合金における焼入れの条件が時効硬化曲線に及ぼす影響を図 4 に示した。この合金は、これまでに述べた Al-3Mg-1Cu 合金と同様に、平衡状態図上で ($\alpha + S + T$) 相領域に位置する合金組成を有する。時効温度は 443 K とした。793 K にて 0.6 ks の溶体化処理後に水冷した場合、図 1 に示した Al-3Mg-1Cu 合金の場合と比較して、全体的に硬さが大きくなっており、Cu 添加量の増加に伴う時効硬化能の増大が確認できる。溶体化処理温度から 20 K/h の冷却速度で炉内にて冷却し、373 K 以下に到達した後に取り出し、直ちに 443 K にて時効処理を施した場合 (Furnace Cooling: FC)、硬さは大きく低下し、その後の時効硬化が生じなくなった。これは、炉冷中に平衡相が析出することで溶質原子が消費されてしまい、その後の時効処理においては強度に寄与する析出物の形成が生じなかったためであると考えられる。一方で、溶体化処理後に直接、時効温度 (443 K) にさらすと (Direct Quenching: DQ)、WQ の場合と比較して焼入れままの硬さが大きくなり、ピーク硬さにかけての時効硬化量が若干大きくなった。ここで、焼入れままの値は、443 K にて 2 s 保持した際の硬さとした。この場合、溶体化処理時の固溶量が、443 K においても保持され、その後の時効硬化に寄与したものと考えられる。水冷焼入れを行わなくとも時効硬化が生じることについては、443 K に直接焼入れした際に多くの原子空孔量が保持されているのか、あるいは、原子空孔量に関係なく高い固溶量が維持されていれば時効硬化するということであるのか、検証が必要であると考えている。

図 5 に Al-4Mg-1Cu (mass%) 合金および Al-4Mg-1.5Cu (mass%) 合金の、323 K における時効硬化曲線を示す。793 K にて 0.6 ks の溶体化処理後に水冷した後に、323 K にて時効処理を施した。Cu 添加量を増やすことで、Cu を含むクラスタの形成量が増え、硬さが増加すると推察される。時効速度が増加することに関しては、Cu 添加量を増やすことで焼入れ原子空孔量が増えたと考えられるのか、あるいは、固

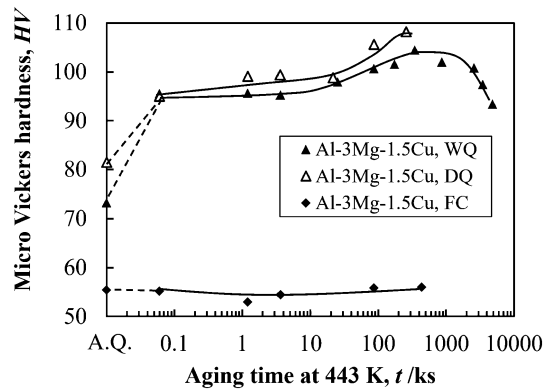


図 4 443 K における時効処理に伴う Al-3.5Mg-1Cu 合金の硬さ変化。焼入れ条件：水冷 (Water Quench (WQ))、直接焼入れ (Direct Quench (DQ))、炉冷 (Furnace Cooling (FC))。

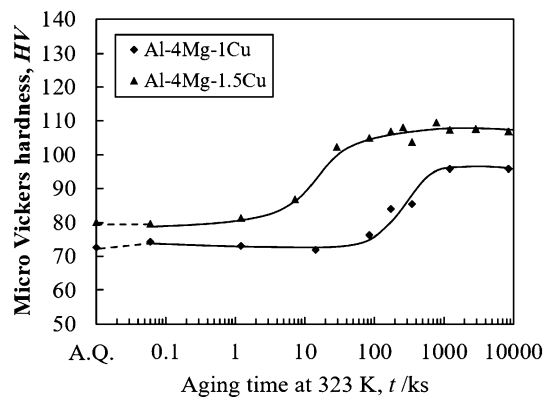


図 5 323 K における時効処理に伴う Al-4Mg-1Cu 合金および Al-4Mg-1.5Cu 合金の硬さ変化。

溶量が多ければ時効硬化速度が上昇するということであるのか、検証が必要であると考えている。

5. 原子空孔量と時効硬化の関係 (Al-Zn-Mg 合金)

7000系合金である Al-Zn-Mg 系合金においては、さらに興味深い現象が見られる。吉田らは、7000系アルミニウム合金である Al-6%Zn-0.75%Mg 合金において、溶体化処理後に炉冷した場合、水冷した場合と比べてその後の時効硬化が速くかつ最高強度が高くなることを明らかにした⁽¹⁸⁾。図 6⁽¹⁹⁾に、同合金を溶体化処理時に水冷、空冷、炉冷とした際の、各温度における時効処理後のビッカース硬さを示す。炉冷材の硬度は水冷材および空冷材とほぼ同じレベルであり、時効温度によっては炉冷材のほうが強度が高くなっている。炉冷材では、結晶粒内には数 μm 程度のサイズで析出物が形成し、粒界においては 10 μm 程度の粗大な析出物が形成する。焼入れ時の冷却速度が速いほど、粒内及び粒界析出は減少し、導電率を比較すると、炉冷した場合の方が水冷した場合より 1% IACS 程度高い値を示す。この合金系における析出過程は、一般的には以下の通りとされている。

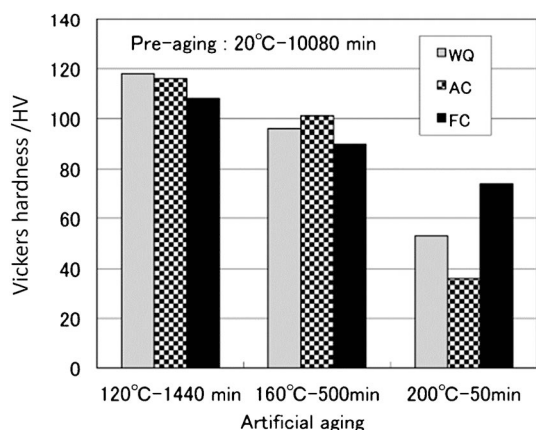
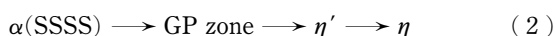


図6 Al-6Zn-0.75Mg合金における焼入れ速度と時効条件が硬さに及ぼす影響. 予備時効条件: 293 K-604.8 ks⁽¹⁸⁾.



Al-Zn-Mg合金におけるGPゾーンは、GP(I)とGP(II)の2種類があるとされている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾. GP(I)は室温から423 K程度の温度で存在する一方で、GP(II)は723 K以上の溶体化処理温度からの焼入れ後、343 K~443 Kの温度域で生成し、443 K以上で分解する。

炉冷直後の組織観察から、クラスタあるいはGPゾーンの形成が示唆されており⁽¹⁹⁾、その構造については、GP(I)およびGP(II)との違いを含め、更なる検討が求められている。そして、前節と同様に、水焼入れを行わずとも時効硬化が生じることについては、炉冷後も高い原子空孔量が保持されているのか、あるいは、原子空孔量に関係なく高い固溶量が維持されていれば時効硬化するということであるのか、検証が必要であると考えている。

6. 化学結合論に基づく時効硬化挙動の解釈

3節では、陽電子消滅法によりアルミニウム合金の時効硬化現象における原子空孔の挙動について評価を行った。しかし、4節および5節で示したように、原子空孔の導入に必要な水焼入れを行わずとも、時効硬化が生じる場合があり、焼入れ原子空孔の存在に基づくこれまでと同様の解釈が困難であることから、新たな観点での解釈の必要性を感じている。冒頭で示したように、山本ら⁽²⁾は、化学結合論に基づく観点から、アルミニウム合金の時効硬化挙動について新たな解釈を示している。その一部を以下に示す。

アルミニウムは、周期律表の中で第3周期の3族に属する。原子価は3であり、電気陰性度は中間程度である。従って、結合性は金属結合であり、共有結合ではない。添加元素としてMg(2価)、Cu(1価)、Zn(2価)を用いる場合、いずれも原子価はAlより小さいことから、添加することによって価電子の空席が増え、原子の拡散が容易になる。さらに、電気陰性度の差から、静電結合が増し、上記の元素の添加により時効硬化性が増す。合金元素を変えることで、合金の結合性は変化し、それにより反応速度や時効速度が変化す

る。

ここで、「原子の隙間」を原子空孔として考えると、面心立方構造(FCC)では体心立方構造(BCC)と比べて原子の隙間・空孔が少ないが、拡散は速い。共有結合(ダイヤモンドや水素分子)の場合、原子の空席はあるが、原子は動くことができない。「価電子の空席」という視点に基づくと、FCCでは価電子の空席が多いために原子の拡散が生じ、塑性変形が可能、と解釈ができる。このあたりの詳しい議論については、参考文献(2)を参照されたい。

陽電子消滅法で捉えられたのは、「原子の隙間」に関する情報であるのか、合金中の価電子の数あるいは電子密度と陽電子寿命とはどのような関係を持つのか、化学結合論に基づく観点から、知見を深め、検討を行う必要があると考えている。このような新たな材料科学の視点は私にとって非常に新鮮であり、今後どのような研究の展開が可能であるのか、じっくりと取り組んでいきたいと考えている。

7. 終わりに

著者は、民間企業での研究を経験した後に、大学へと移った。大学での研究においては、実験データをまとめ、得られた現象がどのようなメカニズムに基づくのか、論理的に考察することが必要とされる。一方で企業の研究においては、実用で求められる材料特性に関する広範なデータを整理してまとめ、それをもとに解決策、すなわち最適な製造プロセスを導き出すことが必要とされる。工場の大規模な設備においては、操業上の制約が最終製品の特性に大きな影響を及ぼすこともある。また、従来の理論では説明のつかない現象に直面することも多い。そういった環境で研究開発に取り組むことに対して非常にやりがいを感じていた。本稿の後半で紹介した、焼入れ条件がアルミニウム合金の時効硬化挙動に及ぼす影響については、企業で働く中で直面した課題である。今後、この特異な現象の解明に向け、様々な解析手法を駆使して多角的に取り組んでいきたい。また、その他にも解決したい基礎研究課題は多くある。大学は、これらを実現させるのに適した環境であると考えている。また、企業に長年蓄積されたデータをもとに、マテリアルズ・インフォマティクスによって材料開発の効率化を図る動きがある。これが飛躍的に発展し、企業における計算科学に基づいた材料開発が確立していくことは、大変興味深い。いずれにしても、軽金属材料の研究開発は非常に面白い。現状の生活は、育児のウェイトが大きいが、研究・育児のいずれにおいても常に前向きでいることが大切であると思っている。今しか経験できない時間を楽しみ、自分のペースで、軽金属分野に携わる研究者として歩んでいきたい。

文 献

- (1) 白井泰治: 軽金属, 56(2006), 629-634.
- (2) 山本悟, 堀健三: これからの材料科学, ㈱ミュージズコーポレー

ジョン, (2019), 11.
(3) B. Milkereit, O. Kessler and C. Schick: Fast Scanning Calorimetry, Springer, (2016), 723-773.
(4) W. Eckert and H.-E. Schaefer: Proc. 8th Int. Conf. on Positron Annihilation, ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikensand and D. Segers (World Scientific, Singapore), (1989), 407.
(5) M. Mihara, C. D. Marioara, S. J. Andersen b, R. Holmestad, E. Kobayashi and T. Sato: Mater. Sci. and Eng. A, **658**(2016), 91-98.
(6) J. H. Auld, J. T. Vietz and I. J. Polmear: Nature, **209**(1966), 703-704.
(7) G. Bergman, J. L. T. Waugh and L. Pauling: Acta Cryst., **10** (1957), 254-259.
(8) P. Ratchev, B. Verlinden and P. van Houtte: Scr. Met. Mater., **30**(1994), 599-604.
(9) S. Hirose, T. Omura, Y. Suzuki and T. Sato: J. Jpn. Inst. Light Metals, **56**(2006), 673-679.
(10) A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego, and A. Somoza: J. Phys.: Condens. Matter, **10**(1998), 10409-10422.
(11) A. Somoza, A. Dupasquier, I. J. Polmear, P. Folegati and R. Ferragut: Phys. Rev. B, **61**(2000), 14454-14463.
(12) G. Dlubek: Mater. Sci. Forum, **13-14**(1987), 11-32.
(13) A. Dupasquier, G. Kogel and A. Somoza: Acta Mater., **52** (2004), 4707-4726.
(14) R. Ferragut: Physica B, **407**(2012), 2676-2683.

(15) C. Macchi, A. Tolley, R. Giovachini and I. J. Polmea: Acta Mater., **98**(2015), 275-287.
(16) A. Somoza, M. P. Petkov and K. G. Lynn: Physical Review B, **65**(2002), 094107.
(17) R. K. W. Marceau, R. Ferragut, A. Dupasquier, M. M. Iglesias and S. P. Ringer: Mater. Sci. Forum, **519-521**(2006), 197-202.
(18) 吉田英雄, 渡辺威郎, 八木秀周: 軽金属, **67**(2017), 41-48.
(19) 山下賢哉, 成田麻未, 吉田英雄: 軽金属学会第141回秋期大会講演概要集, (2021), 99-100.
(20) L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: Acta Mater., **49**(2001), 3443-3451.
(21) V. Hansen, O. B. Karlsen, Y. Langsrud and J. Gjønnes: Mater. Sci. Technol., **20** (2004), 185-193.



成田麻未

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2017年3月 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了
2017年4月 株式会社UACJ R & Dセンター 研究員
2020年4月 現職
専門分野: 軽金属材料, 材料組織制御, 時効析出, 異種金属接合, 巨大ひずみ加工
◎アルミニウム合金の組織制御による高強度化や異種金属材料の接合に関する研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

“あそこ”のまてりあ

『生体磁気学』

談話室 三浦維四 著 日本金属学会会報 第17巻(1978)第9号 718頁

案内人 鹿児島大学 三井好古

「生体磁気学」は、1978年(昭和53年)に談話室として掲載された記事です。生体に対する磁場の影響がトピックとして挙げられています。宇宙環境での磁場というスケールの大きな話に始まり、生体、植物、環境への磁場の影響についてコメントされています。リニアモーターカーで発生する強磁場の生体への影響について懸念されています。また、記事によれば医学的な観点からの研究や、リンゴや稲の生長が良くなる、というような研究が行われているようです。植物の発芽に関する影響などについてもコメントされています。

記事が掲載された1978年から40年超が経過し、生物への磁場環境や、それに対する研究も大きく変化したのではないかと思います。無冷媒超伝導マグネットの開発・普及によって10テスラを超える室温の強磁場環境が得られるようになりました。強磁場と生体、植物に対する研究は40年前に比べますます盛んに行われています。1990年代以降、水⁽¹⁾やリンゴ、はたまたカエルが磁気浮上することが示されました。植物や菌類を10テスラ級の強磁場中で成長させる研究⁽²⁾も行われ、成長に対する磁気力の影響について議論されています。

また、日常生活では、電化製品に強力な希土類永久磁石が多く用いられるようになりました。医療では、MRIが広く用いられ、人体に1テスラを超える強磁場を印加することが普通のことになりました。記事で取り上げられたリニアモーターカーは日本で2027年開業が計画されています。

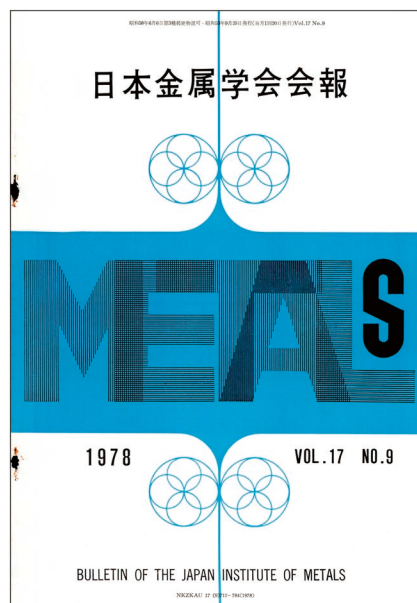
磁場の影響は、定常磁場だけでなく変調磁場、勾配磁場(磁気力環境)と多くの要素があり、今後さらに注目されることが予想されます。また、本記事で懸念されている事柄のう

ち、未解決の課題もあるのではないのでしょうか。この機会に是非ご一読ください。

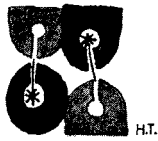
文 献

- (1) E. Beaugnon and R. Tournier: *Nature*, **349**(1991), 470-470.
- (2) N. Hirota *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 5717-5719.

(2019年12月16日受理) [doi:10.2320/materia.61.000]



■第17巻第9号の表紙写真。



生体磁気学 (Biomagnetism)

三浦 維 四
東京医科歯科大学医用器材研究所

生体と磁気との関係が学問的に興味を持たれるようになったのは、人類が宇宙を志したことから初まる。つまり地球上の生物は好むと好まざるとにかかわらず、かならず地磁気の影響を受けているが、宇宙に飛び立つと地磁気がゼロの環境に変化するので、この状態が生物、とくに人体にどのような影響を与えるかをしらべることが必要な問題となってくる。また、宇宙空間中にはどのような極強磁場が存在するかもしれない、一応これが人体にどのような影響を与えるかを予測することも必要である。この強磁場の問題は手近な例では磁気浮上列車の問題でも生ずることで、リニアモーターカーが設置されたとき、磁気が付近の住民にどのような影響を与えるかの環境アセスメントがぜひ必要である。

医学的な問題では磁場がガンにどのような影響を与えるかが研究されている。その結果によると効果があるという説と無いという説とがあるようである。どちらにせよ、現在の状態では著効はないといえそうであるが、今後どのように研究が進むかは予断を許さない。

磁気が生体に及ぼす現象としては動物実験によると、(1)末梢血液量が増える。(2)心拍数が増える。(3)尿

中の電解質分が上昇する。(4)じん臓の吸収機能が低下する。などがあるという。しかし、これらの影響は騒音、寒冷などの影響に比べると小さいといわれる。埼玉大の杉本教授によると、ある植物は発芽のときに磁場の影響を顕著にうけるという。また肥料に粒状のバリウムフェライトを混入するとリンゴや稲などの生長がよくなり、あるものは収穫が増すといわれている。さらに高血圧の予防にクルミ形のバリウムフェライト(表面磁場の強さ、約 500 G)を手のひらで握るようにすると磁気的作用により高血圧の予防と脳卒中の予防に効果があるという。同様の目的でバリウムフェライトの入った枕やマットレスが市販されている。

しかし、実際にかかなりの大きさの市場規模となっている磁性材料として、磁気ネックレスや“うでわ”などの商品がある。この磁気ネックレスやうでわなどの効果について学問的にハッキリした結論を求めようとする動きがあり、研究会の組織までであるが、この問題については否定的な見解を持つものが少なくなく、未知の部分が多いため、学問的に証明されるかどうかは今後の問題であるといえそうである。

最近、わが国でも生体材料学会の設立予定があり、設立のあかつきには、この場でも磁性材料と生体との関係がとり上げられるであろうが、このように、工学、理学と医学との境界の場はお互いにとつき難いため、いろいろ面白い問題がまだまだ残されているといえそうである(なお、磁気と生体との問題については日本経済新聞 1978年7月17日号の科学欄にわかり易い解説記事が載っているので参考になると思われる)。



“Physics of Crystal-to-Glass Transformations”

Solid State Physics, Volume 52

Paul R. Okamoto, Nghi Q. Lam, and Lynn E. Rehn (著),
Academic Press, 1999年

兵庫県立大学大学院工学研究科；教授 永瀬 丈嗣
大阪大学大学院工学研究科；招へい教授
大阪大学超高压電子顕微鏡センター；招へい教授

$$\frac{T_m^d}{T_m^o} = \frac{\theta_d^2}{\theta_o^2} = \frac{G_d}{G_o} = \left[1 - \frac{\langle \mu_{sta}^2 \rangle}{\langle \mu_{cri}^2 \rangle} \right]$$

図2 Generalized Lindemann Melting Criterion の熱力学的記述. 教科書⁽¹⁾に記載された式をそのまま引用した.

この教科書⁽¹⁾は、2008年に大阪大学大学院工学研究科から大阪大学超高压電子顕微鏡センターに異動した際、当時のセンター長であった森博太郎先生から紹介されたものです。当時は、超高压電子顕微鏡を利用した照射損傷の研究、具体的には金属ガラスへの高速電子照射による free volume と anti-free volume (すなわち density fluctuation) 導入に伴う結晶化現象、並びに金属結晶への vacancy と interstitial (すなわち Frenkel pair) 導入に伴う固相アモルファス化 (結晶-ガラス転移) に関する研究に従事しておりました。そして、研究目標の一つは、この教科書に記載してある Generalized Lindemann Melting Criterion (日本語訳では一般化リンデマン則) の実験的な検証にあると認識しておりました。

この教科書の核心ともいえる Generalized Lindemann Melting Criterion を図1に示します。図1は、教科書⁽¹⁾の Fig. 2 と Fig. 16 を組み合わせ、英語の一部を日本語とし、さらに変更を加えたものになっています。教科書⁽¹⁾では、「固相アモルファス化現象は、理想ガラス転移温度以下における mechanical melting (日本語訳では機械的融解) 現象である」と説明されており、固相アモルファス化の条件は式(1)で示されるとしています。

$$\langle \mu_{vib}^2 \rangle + \langle \mu_{sta}^2 \rangle = \langle \mu_{cri}^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\langle \mu_{vib}^2 \rangle$ は熱的原子変位 (平均二乗原子変位の熱的成分, 熱的な原子振動の振幅に対応), $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ は格子欠陥や溶質原子に対応する静的原子変位に対応します (μ は長さの次元の量)。図1の縦軸は温度, 左側の横軸はギブス自由エネルギー, 右側の横軸は $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ に対応します。図1において, 上付きの0は完全結晶を示します。 T_m は融点, T_g はガラス転移温度, T_K はカウツマン温度 (理想ガラス転移温度) を示しています。 T_m^0 は完全結晶の融点であり, 完全結晶と液体の自由エネルギーの交点に対応します。完全結晶に格子欠陥が導入された結晶, すなわち defective crystal では, エンタ

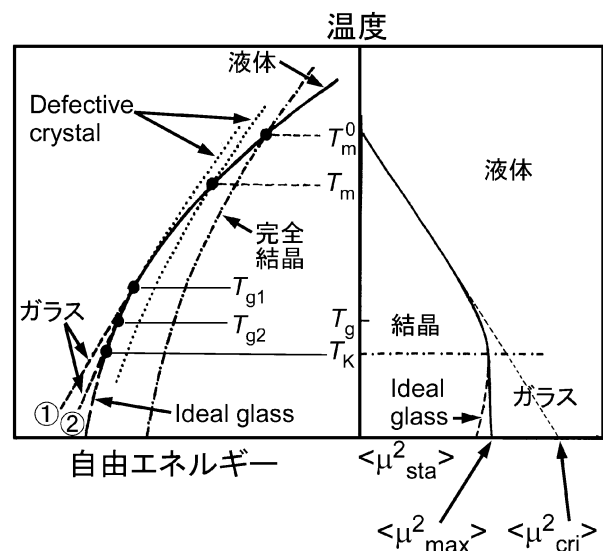


図1 Generalized Lindemann Melting Criterion と自由エネルギーの模式図. 教科書⁽¹⁾を引用改変.

ルピーとエントロピー (自由エネルギーの温度微分・傾きに対応) が増加します。 Defective crystal の融点 T_m は, T_m^0 より低下しますが, これは左図の自由エネルギー曲線より矛盾無く理解でき, 右図において $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ の増加によって融点が降下することに対応しています。金属液体が結晶化しないまま冷却されると, ガラス転移 (液体-ガラス転移) によってガラス固化し, 金属ガラスが形成されます。金属ガラスのエントロピーとエンタルピーは, 内部に含まれる free volume によっても変化し, これはガラス固化する温度の違い (T_{g1} , T_{g2}) に対応します。ガラス固化する温度 T_g は, 熱力学の第3法則に起因する制約 (カウツマンパラドックス) によって T_K 以下となることは出来ないという制約があります。

固相アモルファス化現象は, 結晶に欠陥を導入し, 結晶が

その構造を維持できなくなったときにアモルファス化すると解釈できます。Defective crystalの自由エネルギー曲線の傾きは、完全結晶よりも大きくなります。熱力学の第3法則(カウツマンパラドックス)により、 T_K 以下では、ideal glassと完全結晶のエンタルピーは一致します。したがって、defective crystalの自由エネルギー曲線の傾きは、 T_K 以下ではideal glassのそれよりも大きいため、 T_K 以下でdefective crystalとideal glassの自由エネルギー曲線は交差します。すなわち、defective crystalは、温度の増加による融解だけではなく、 T_K 以下において格子欠陥(厳密には $\langle\mu_{sta}^2\rangle$)の導入に伴い融解するというように、2種類の融解現象を考えることが出来ます。このうち、前者の温度の増加による融解をthermal melting(日本語訳では熱的融解)、後者の $\langle\mu_{sta}^2\rangle$ の導入による T_K 以下での融解をmechanical meltingという言葉で表現することができます。 $\langle\mu_{max}^2\rangle$ と $\langle\mu_{cri}^2\rangle$ は、結晶がその構造を安定に保つことの出来る臨界値であり、それぞれthermal meltingとmechanical meltingにおける $\langle\mu_{sta}^2\rangle$ の臨界値と対応します。教科書⁽¹⁾では、結晶に格子欠陥(厳密には $\langle\mu_{sta}^2\rangle$)を導入することによる固相アモルファス化現象は、理想ガラス転移温度以下におけるmechanical meltingによる結晶構造の融解と液体凍結現象によるものであると説明しています。図1は、固相アモルファス化だけではなく、結晶に加えることの出来る格子欠陥最大量に対するエントロピーによる制約、孤立ナノ結晶粒子における融点の低下、premelting現象(予融解現象、結晶境界や表面などで融点よりも低い温度にて溶融が起こる現象)、液体凍結(液体-ガラス転移)および固相アモルファス化の極限と T_K の関係のすべてを、矛盾ない形で美しくまとめています。上段の式は、Generalized Lindemann Melting Criterionの熱力学的記述に関する式⁽¹⁾を、教科書に掲載されたままの形で図2として示しています。ここで、 θ はデバイ温度、 G は剛性率、下付きのdと0はdefective crystalと完全結晶を示します。固相アモルファス化現象の発現を、このような美しくかつ単純明快な式として表現してしまうGeneralized Lindemann Melting Criterionの卓越した考え方に驚かされるとともに、ガラス転移現象や金属ガラスに熱力学を適用しようとする限界までをも感じさせる式となっています。

固相アモルファス化現象に関する解説としては、1995年にMaterials Transactions, JIMにて報告されたH. J. Fecht先生の“Thermodynamic Properties of Amorphous Solids-Glass Formation and Glass Transition”⁽²⁾を思い浮かべられる

方も多いと思われます。教科書⁽¹⁾に示された図1のGeneralized Lindemann Melting Criterionでは、解説記事⁽²⁾と比べ、理論的な進展とその適用範囲の拡大が達成されており、この点については文献⁽³⁾に解説しております。超高压電子顕微鏡HU-2000を用いて達成されたNiTi金属間化合物における高速電子照射誘起アモルファス化現象の電子顕微鏡その場観察に関する1982年の論文⁽⁴⁾は、図1に示す固相アモルファス化理論⁽¹⁾構築の先駆けとなったと考えられます。現在は超高压電子顕微鏡を用いた実験によってこの理論の実験的検証が進められています。たとえば、最近では、これまで高速電子照射ではアモルファス化しないと考えられていた固溶体結晶であっても、一部のハイエントロピー合金では固相アモルファス化が発現する現象⁽⁵⁾が報告されています。ハイエントロピー合金をはじめとする最近の「エントロピー」に注目した研究が、Generalized Lindemann Melting Criterionの検証に新たな見解を与えてくれる可能性が示されています。

固相アモルファス化現象や金属ガラスと直結する「ガラス転移」は、物性物理学に残された最後のフロンティアと言われるほど魅力的で未だ解決されていないテーマです。固相アモルファス化現象は、水素社会の到来とともに直面すべき金属材料の水素誘起アモルファス化、マルチマテリアルの時代では必ず検討すべき課題となる異相界面でのアモルファス相形成現象、カーボンニュートラルを下支えする原子力発電における照射損傷の問題、相変化情報記録技術など、工学的にも重要なテーマです。本解説で紹介した固相アモルファス化現象の理論的教科書⁽¹⁾とMaterials Transactions, JIMの解説記事⁽²⁾は、ともに英語ではありますが、単に固相アモルファス化現象だけではなく、エントロピーの考え方、ガラス転移現象や金属ガラスを学ぶものにとって必読の教科書・解説であると考えております。

文 献

- (1) P. R. Okamoto, N. Q. Lam and L. E. Rehn: Sol. Stat. Phys., **52** (1999), Academic Press, eBook ISBN: 9780080865164.
 - (2) H. J. Fecht: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 777-793.
 - (3) 永瀬丈嗣: 材料, **66**(2017), 251-252.
 - (4) G. Tomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair: Scripta Metall. Mater., **16**(1982), 589-592.
 - (5) T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya and T. Egami: Mater. Chem. Phys., **210**(2018), 291-300.
- (2021年11月29日受理)[doi:10.2320/materia.61.168]

スポットライト

～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

4°C前後における水の対流モデル

大阪府立天王寺高等学校 2年生

柿花官志 松永絢也子
鎌井愛子 川井等之

私たちは、冷却時における4°C前後の水の現象について研究しています。教科書にある水の冷却曲線は0°Cになるまで滑らかに温度が変化しています。しかし、私たちがゆっくりと水を冷却したところ、4°Cでグラフが折れ曲がり、教科書とは異なる冷却曲線が得られました。また、水の密度は図1⁽¹⁾の通りに変化し、4°Cにおいて最大となる特異性を持ちます。そこで今回私たちは、4°C前後の水の現象について研究し、温度測定の結果から冷却時の水の温度分布を表した対流モデル図を作成しました。今回の研究では、水の垂直方向の温度変化を3つのセンサー(サーミスタ、精度: ±0.5°C)を用いて計測しました(図2)。再現性のある冷却が行えるよう、使用した水試料および装置について、次の4つの制御を行いました。外部からの影響を最小限にし、また、対流の様子を見やすくするため、使用できる最大量の800 mLの水試料を用いました。溶質および溶存気体を取り

除くため、イオン交換水を80°Cまで加熱し、30分以上放置したもの(電気伝導度は測定下限以下)を用いました。断熱材を、容器の上下に設置し、上層・下層が直接冷やされ、冷却速度に違いが生じるのを防ぎ、横方向からの冷却のみに統一しました。また、この制御の結果、水試料が蒸発し、量が減少するのを防ぎました。垂直方向のみの変化を見るために、上・下層のセンサーを中層に関して対称となるように設置し、容器の中心からの距離を2 cmに統一しました。これらの制御を行った試料を-10°Cに設定した冷凍庫に入れて冷却しながら、1分ごとに温度を1日程度計測し続けました。実験を複数回行った結果、いずれも図3のような冷却曲線が得られました。4°C以上の区間について、冷却開始時の温度むらは0.2°C以内でしたが、数分後には下層ほど温度が低く、上層ほど温度が高くなりました。試料中に4°Cの水が存在する区間について、下層では4°Cで温度が停滞し、上層では冷却速度が急激に増加しました。4°C以下の区間では、下層ほど温度が高く、上層ほど温度が低くなり、4°C以上の区間と温度分布が逆転しました。

4°C前後の水の現象について考察しました。4°C以上の区間については、温度が高く、密度の小さい水ほど上層いき、温度による密度差に応じて層状に分布したと考えられます。試料中に4°Cの水が存在する区間について、密度が最大である4°Cの水は下層に溜まり、上・中層では4°C以下の水と4°C以上の水が密度に応じて入れ替わると考えられます。4°C以下の区間について、温度が低く、密度の小さい水ほど上層いき、温度による密度差に応じて層状に分布し、4°C

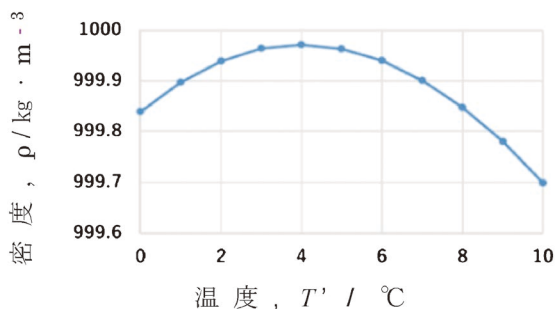


図1 水の密度⁽¹⁾。(オンラインカラー)

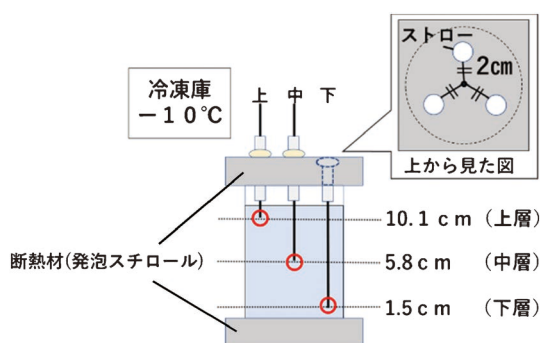


図2 実験に使用した装置。図中の長さは底面からの距離、赤丸は感温部を示す。(オンラインカラー)

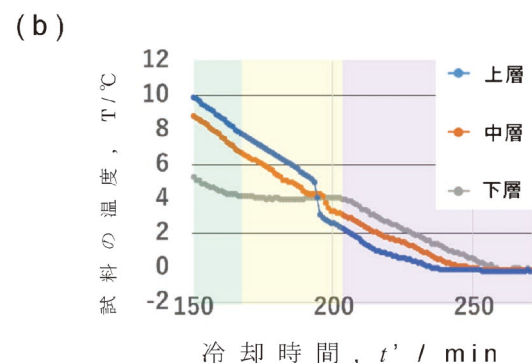
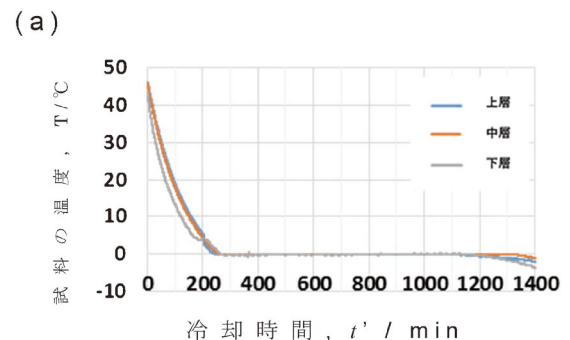


図3 (a) 実験から得られた冷却曲線と(b) その拡大図。(オンラインカラー)

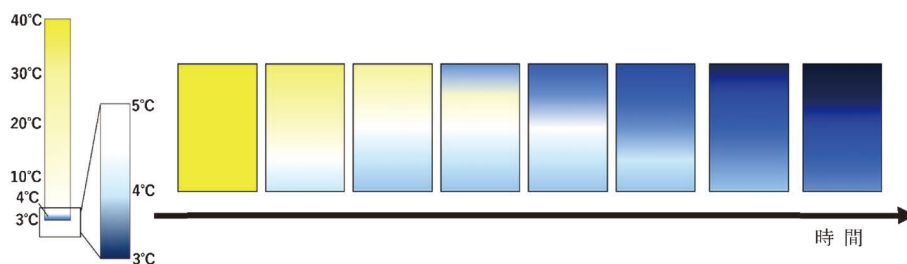


図4 作成した対流モデル図。(オンラインカラー)

以上の区間の温度分布と逆転した温度分布となっていると考えられます。実験結果と考察をまとめて、温度ごとに色を決めて、対流を色の違いで表したものが図4の対流モデル図です。私たちは、今回行った実験だけでは作成した対流モデル図の正しさを裏付けることができないと考えたので、裏付けるために必要な実験を行っていく予定です。また、発表の際に教授から「実際に起こっている対流の動きを見るために、インクなどを用いて可視化すべきだ。」という意見を頂きました。この意見を受けて、私たちは可視化することについても前向きに検討しています。まず、使用できる物質を調

べ、どのように実験していくかについて考えていこうと思いました。私たちにとって今回の発表は初めてでしたが、大学生の方や教授など、多くの方々に聞いていただき、様々な意見を得られ、とても有意義な、良い経験になりました。

文 献

- (1) 実教出版編修部：サイエンスビューー化学総合資料第4版：実教出版，(2018).
(2021年11月24日受理)[doi:10.2320/materia.61.170]
(連絡先：〒545-0005 大阪市阿倍野区三明町 2-4-23)



～美しい金属の写真～

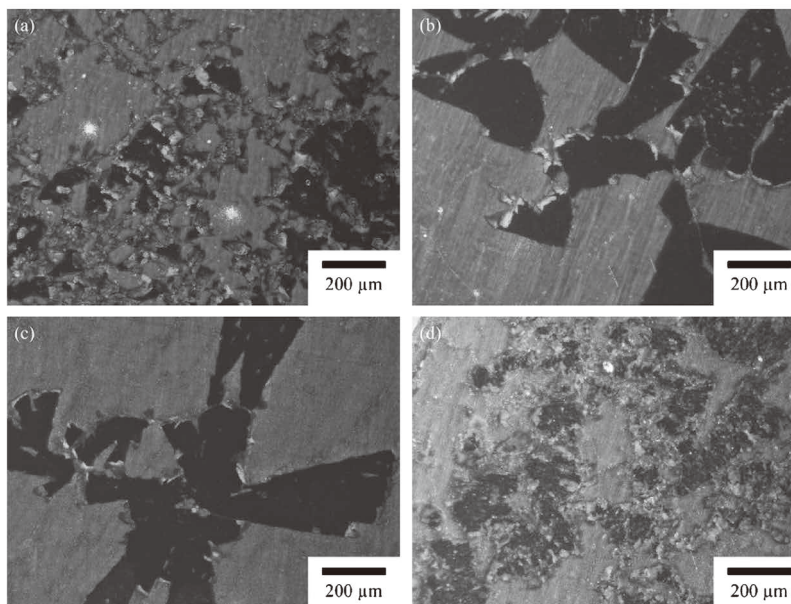


Fig. 4 Microstructures of Mg-14 mass% Li-x mass% Al alloys after immersion test for 30 min. (a) Mg-14Li-1Al and (b) Mg-14Li-2Al, (c) Mg-14Li-3Al and (d) Mg-14Li-5Al.

<Taiki Morishige, Yutaro Obata, Takayuki Goto, Tomoki Fukagawa, Eiji Nakamura and Toshihide Takenaka “Effect of Al Composition on the Corrosion Resistance of Mg-14 mass% Li System Alloy” Mater. Trans., **57** (2016), 1853-1856 より転載>

スポットライト

～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

マグネシウムとヨウ素を用いた二次電池開発

福島県立福島高等学校

岡部 和 松本大和
松田汐良 飯塚遙生

私たちは、マグネシウムとヨウ素を用いて二次電池を作ることをテーマに研究を行っています。この研究⁽¹⁾は2014年から開始され、私たちは一学年上の先輩から受け継ぎました。現在は二次電池の作製を行っています。

先行研究⁽¹⁾では、負極に金属マグネシウム、正極に炭素棒を使用しました。負極室溶媒は炭酸ジエチル(DEC)と炭酸エチレン(EC)を等しい体積比で混合させた溶液(50 vol% $C_5H_{10}O_3$ -50 vol% $C_3H_4O_3$) (以下、混合溶液 A)にヨウ化カリウムを $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ になるように溶かしたものを、正極室溶媒は混合溶液 A (40 mL)にヨウ化カリウム(0.12 g)とヨウ素(1.5 g)を溶かしたものを使用しました。塩橋は混合溶液 A (2.5 mL)にヨウ化カリウム(0.12 g)を溶かし、ゲル化剤(N-カルボベンゾキシ-L-イソロイシルアミノオクタデカン)で固めたものを使用しました(以下、電池 1)(図 1, 表 1)。このとき電流をほとんど流さない状態で測った起電力が 1.67 V, 1000Ω の抵抗につないだ時の電圧(以下、端子電圧)が 0.67 V, 電流は計測不可能(0.1 mA 未満)でした(この時の値は二電極法で計測しました)。内部抵抗を改善するために塩橋の断面積を拡大させたり、溶媒にアルゴンバブリングを施したりと改良を加え、起電力 2.09 V, 端子電圧 1.38 V, 電流 1.3 mA を記録しました。起電力上昇の理由は、アルゴン

バブリングにより総括反応が変化したことが考えられ、端子電圧と電流が変化した理由は、内部抵抗が減少したからだと考えられます。しかし、この段階の課題は、充電ができないこと、まだ内部抵抗が大きいこと、プラスチック板で作った塩橋が溶解してしまうことがあげられました。

本研究では、まず一次電池だったものを二次電池にすることを目標に研究を始めました。充電するためには、正極室に電圧を加えたときに電子を離すものが必要となりますが、私たちは塩化物イオンに注目し、塩素ガスを直接正極溶媒中にバブリングし、ヨウ化物イオンを酸化させることで、塩化物イオンを生成しました。そして、1日放電させた後に 3 V の電圧で充電をしました(以下、電池 2)。結果は、起電力が 1.70 V, 端子電圧が 0.89 V, 電流が 2.5 mA でした。また、さらに 1日放電すると端子電圧は 0.74 V まで低下しましたが、もう一度 3 V で充電すると 0.77 V に回復しました。次に私たちは、端子電圧を上げる工夫を考察しました。1つ目は支持電解質についての検討です。カリウムイオンを除去することを目的に支持電解質をヨウ化カリウムから塩化マグネシウム無水物に変えて実験を行いました。カリウムイオン除去の理由は、マグネシウムよりもイオン化傾向が高いカリウムが負極溶媒室にイオン化していると、マグネシウムがイオン化しにくくなる考えたためです。2つ目は塩橋についての検討です。塩橋材料としては極性が高く、難電気分解性で

表 1 先行研究⁽¹⁾の電池の組成。

構成物質	正極室	負極室	塩橋
集電体/活物質/導電体	炭素棒	Mg 棒	ゲル(0.10 g)
溶媒	DEC+EC (40 mL)	DEC+EC (10 mL)	DEC+EC (2.5 mL)
溶媒添加物	I ₂ (1.53 g) KI(2.0 g)	KI(0.50 g)	KI(0.12 g)

※DEC+EC とは炭酸ジエチルと炭酸エチレンを体積比 1:1 で混合させた溶液(50 vol% $C_5H_{10}O_3$ -50 vol% $C_3H_4O_3$)

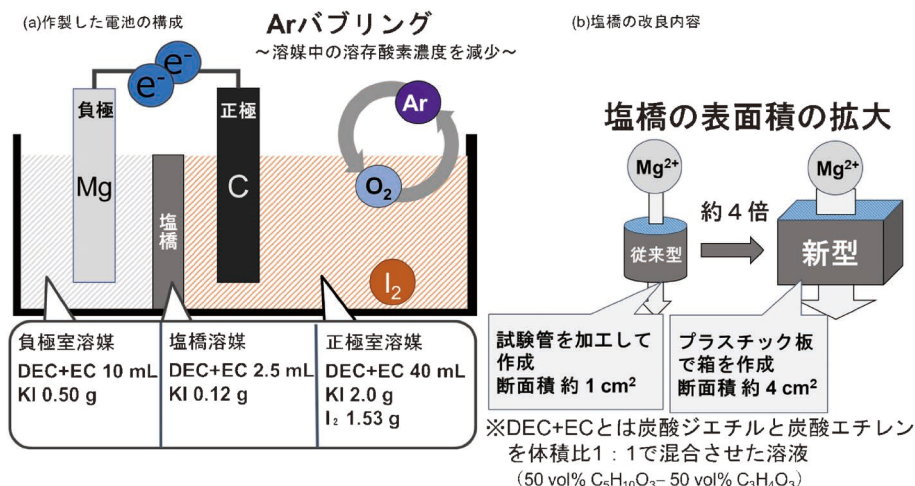


図 1 (a) 先行研究⁽¹⁾の電池の構成, (b) 塩橋の改良内容。(オンラインカラー)



図2 作製したマグネシウム電池(電池3)により発光するダイオード。(オンラインカラー)

あるものが適しています。この2つの特徴を満たす、イオン液体に私たちは着目しました。そのイオン液体として、私たちは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラートを使い、それを固めることのできるゲル化剤⁽²⁾、N-(L- α -アスパルチル)-L-フェニルアラニン-1-メチルエステルを使用しました(以下、電池3)。結果は、起電力2.23 V、端子電圧1.02 V、電流が1.5 mAでした。最後に、発光ダイオ

ード(起動最低電圧は1.0 V)を光らせることができた私たちの電池3の写真を載せます(図2)。

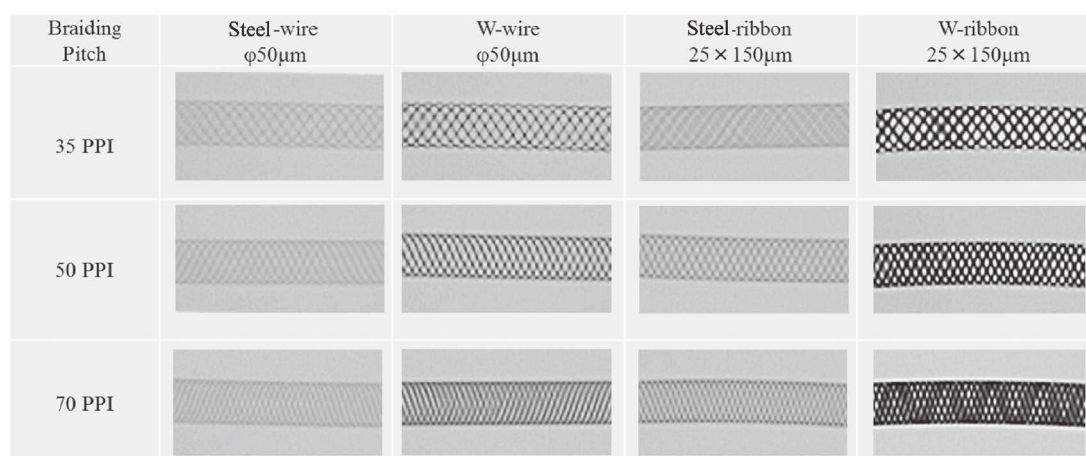
今年度は昨年度に引き続き多くの発表会がオンラインで開催され、発表の際、現地に行くことができずにもどかしい思いをしました。そこでパソコンでZOOMを利用した発表会を多く経験しました。そのような発表会を通して、改めてインターネットとパソコン機器の偉大さを感じました。そこで、我々の電池を作製することの重要性を再確認することができました。今回、多くの先生方に聴いていただき、数多くの助言をいただくことで新たな視点を得ることができました。それをもとにこれからの研究を発展させていきたいと思っています。

文 献

- (1) 菊地裕斗, 先崎啓太, 蓋尊哲, 金子温思, 菊田優菜, 三浦大翔, 齋藤優之介, 小野寺葵, 中村心音: 福島高校課題研究論文, (2019), 47.
- (2) 英謙二, 鈴木正浩, 白井汪芳, 福井啓朗: 化学工業, **55** (2004), 790-795.
(2021年11月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.172]
(連絡先: 〒960-802 福島市森合町5-72)



~美しい金属の写真~



*2PPI, picks per inch

Fig. 1 X-ray photographs of the steel mesh and W mesh.

<Ryojiro Hijikata, Takayuki Shiraiwa, Manabu Enoki, Kensuke Matsubara and Kei Tokumoto
“Evaluation of Mechanical Properties of Catheter Shafts under Cyclic Bending”
Mater. Trans., **58** (2017), 1049-1054 より転載>

本 会 記 事

会 告	第17回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集案内	174
	第68回日本金属学会賞候補者推薦依頼	175
	第3回日本金属学会フロンティア研究助成募集	175
	2022年春期(第170回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて	177
	2022年春期講演大会：技術セミナー/オンライン学生キャリアサポートセミナー開催/付設展示会(オンライン版)開催案内	179
	男女共同参画委員会15周年ミニシンポジウム開催	179
	2022年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集	180
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	180
	2022年度新設「研究会」発足のお知らせ	181
	2022年度新設「若手研究グループ」発足のお知らせ	181
	新しい日本金属学会ロゴマーク決定!	185
掲示板	新入会員	183
次号予告	行事カレンダー	183
会誌・欧文誌	3号目次	184

事務局	渉外・国際関係	secgnl@jim.or.jp
	会員サービス全般	account@jim.or.jp
	会費・各種支払	member@jim.or.jp
	刊行物申込み	ordering@jim.or.jp
	セミナー・シンポジウム参加申込み	meeting@jim.or.jp
	講演大会	annualm@jim.or.jp
	総務・各種賞	gaffair@jim.or.jp
	学術情報サービス全般	secgnl@jim.or.jp
	調査・研究	stevent@jim.or.jp
	まてりあ・広告	materia@jim.or.jp
	会誌・欧文誌	sadoku@jim.or.jp

会 告 (ホームページもご参照下さい)

第17回 JIM/TMS Young Leader International Scholar Award 募集案内

本会では、若手研究者及び技術者の活動の活性化を図り、併せて TMS との国際交流を促進させることを目的に JIM/TMS Young Leader International Scholar Program を設けており、TMS への派遣者を募集いたします。

決定した派遣者は、金属学会の Young Leader International Scholar Award 受賞者として、2023年 TMS Annual Meeting (2023年3月19日～3月23日：米国 California 州 San Diego) に派遣し、講演発表するとともに TMS から表彰を受けていただきます。また、大会前後に関連機関の訪問も可能です。

募集要領

- 応募資格** ①日本金属学会の正会員で派遣時点で満35歳以下であり、本会の活動に熱意を持っている人。
②日本金属学会の機関誌に論文が掲載されたか、または講演発表した経験があり、かつ英語で講演発表ができる人。
③日本金属学会の若手世代の代表として、責任ある行動がとれる人。
- 派遣人数** 若干名(1～2名)/1回
- 応募手続** 応募(推薦)申請書(所定の用紙)(ホームページよりダウンロードして下さい)に記入の上、下記 E-mail アドレスに送信して下さい。
- 応募書類** 応募(推薦)申請書
①候補者情報
②応募理由(400字程度)
③論文および講演発表のリスト：5編程度
国際会議等での口頭発表リスト：5編以内
④TMS Annual Meeting で発表予定の講演のタイトルとアブストラクト(英語で400word程度)。
⑤研究内容と研究者として今後の抱負(英語で400word程度)。
⑥TMS Annual Meeting への参加・発表で期待される成果(英語で300word程度)。
⑦米国の大学・研究所・企業などへの訪問計画と目的(先方との事前コンタクトは不要)。
- 本会補助** 派遣費用上限30万円。ただし、TMS への派遣に合わせて北米内の大学・研究機関・企業等を訪問する場合は上限40万円。
- 応募締切日** 2022年5月6日(金)
- 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「Young Leader」係
☎ 022-223-3685 E-mail: stevent@jim.or.jp

第68回日本金属学会賞候補者推薦依頼

本会では、第68回日本金属学会賞の候補者の推薦を下記要領にて募集いたします。ご推薦を宜しくお願いします。

第68回学会賞推薦要領

主 旨 金属およびその関連材料の学術および科学技術の振興に顕著な貢献をした者に授賞するものです。

推薦資格 本会代議員

審査基準 この賞の審査基準は、下記の通り

- (1)当該分野を切り開く先導的な役割を果たしたか
- (2)学術上重要な発見をしたか
- (3)効果が大きい重要な発明をしたか
- (4)学術や技術の進歩に大きく貢献したか
- (5)金属およびその周辺材料の科学技術の振興に貢献したか
- (6)研究や開発ならびに育成や啓発によって社会へ貢献したか
- (7)金属学会の活動に貢献したか

推薦方法 下記 Web フォームよりご推薦下さい。

推薦書類提出締切 2022年5月6日(金)

推薦書提出先 <https://data.jim.or.jp/jim/shou/g/>

問合せ先 (公社)日本金属学会 学会賞係

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312 E-mail award@jim.or.jp

第3回日本金属学会フロンティア研究助成募集

教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として、金属及びその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する研究に助成金を交付しますので、助成の対象となる研究を募集いたしますので、応募下さい。

募集期間：2022年3月1日(火)～4月30日(金)まで

募集要項

応募資格

応募者(代表者)は、2022年4月1日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し、日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること。ただし、共同研究者は国外でも可とする。

応募は一人一件とします。同一研究室からの複数応募は可能ですが、新規採択は1件とする。

活動開始時には、非会員は会員になることが望ましい。

過去に助成を受けた方も、研究期間が終了していれば応募可能。

過去に採択されなかったテーマで再応募する場合は新たに申請書を提出する。

助成の対象となる研究

金属及びその関連材料分野に関連する材料又はプロセスに関する調査、試験、研究及び開発とする。

研究期間：助成研究の実施期間は、原則2年間とする。研究開始日が年度途中となる場合は、年度をまたいだ2年間とする。

助成件数：年間10件以下

助成金額：1件あたり、150万円以下

助成金の用途

研究等に直接必要な費用及び所属組織の必要最低限の間接経費に充当すること。研究者の人件費(臨時雇用の研究補助者等の費用を除く)には充当できないものとする。

助成金の交付方法および交付期間

研究助成金の交付方法は、原則として、助成実施者が所属する組織に対する奨学寄付の形とする。共同研究者が別の組織に所属する場合は、複数の組織に交付することは可能です。

研究実施者は、速やかに助成金受領のために助成金交付の手続き(奨学寄附受付窓口の連絡等)を行うこと。

応募方法

(1)提出書類：所定様式の「研究助成金申請書」に必要事項を記入し、提出する。

申請書の様式は、本会のホームページからダウンロードできます。

必要事項：応募者、研究題名、研究分担者(共同研究者がある場合)、予算(費目、金額)、研究目的(背景、必要性、意義、価値、成果活用の見込み等)、研究計画(実施計画、成果目標等)、報告予定、該当する分科、研究業績、金属学会での活動実績等

(2)作成要領

「研究助成金申請書」に記載された作成要領に従って日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成すること。申請書については、作成要領に明記されたページ数制限(概ね4ページ程度)を遵守すること。制限ページ数を超えた申請は受け付けません。

(3)提出方法

作成した研究助成金申請書を、E-mailの添付ファイルで提出して下さい。

なお、ファイルはMS-Word形式として下さい。FAXや紙での申請は受け付けません。

提出書類等は、採否にかかわらず返却しません。

【遵守事項】

研究助成金の交付を受ける際には、研究実施者(応募者及び共同研究者)は、次の事項を遵守下さい。

- ①助成研究は、あらかじめ本会に提出した助成研究実施計画に従って実施すること。
- ②助成研究の実施過程において助成研究実施計画を変更する必要がある場合(中止する場合を含む)は速やかに報告し、重大な変更については本会と対応を協議すること。
- ③助成実施者が所属している組織から別の組織に異動する場合は、本会と対応を協議すること。
- ④研究終了6ヶ月後までに、終了報告書(A4様式1枚)及び成果報告書を日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成し、原則としてE-mail添付にて提出すること。なお、成果報告書は“まてりあ”への成果報告(2頁)の投稿に代えるものとする。
- ⑤本会から求められた場合は、実施状況を報告すること。また本会が研究施設への訪問を希望した場合は、可能な範囲で対応すること。
- ⑥研究実施者又は研究実施者の所属する組織は、帳簿を備え、助成研究に係わる経理を他の経理と明確に区別し、本会から照会があった場合はこれに応ずること。
- ⑦研究成果は研究開始時から研究完了後1年までの間に本

会の講演大会における発表2件及び本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿すること。

- ⑧研究成果を学会・学術論文誌・新聞等に発表する場合は、事前に本会に連絡するとともに、本会から資金援助を受けたことを明記すること。
- ⑨実施計画に記載した研究を実施しなかった場合、提出期限後1年を経過しても研究成果報告書の提出がない場合又は研究実施者が研究中止の申し出をした場合には、研究助成金の全額又は残額を返還すること。

【留意事項】

1. 機器・設備等の帰属

助成金により取得された機器・設備等は、原則として研究実施者の所属する組織に帰属します。

2. 助成研究の成果の帰属

助成研究の成果として得られた特許等の知的財産権は、原則として研究実施者に帰属します。

3. 助成研究の成果の公表等

成果報告は、この法人の会報及びホームページ上で一般の閲覧に供します。

4. 申請書記載情報の取り扱い

申請書に記載された研究情報については、審査・選考以外の目的には一切使用しません。

また、個人情報については、本会外へは一切漏洩しません。

5. その他留意事項

- ①採否の事由は非公開とし、これに関する問い合わせにはお答えしません。
- ②研究助成金の申請後、何らかの理由により研究を実施できないことが判明した場合、速やかに本会に報告すること。

問合・申請先 申請書は下記E-mailアドレスに提出下さい。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。

(公社)日本金属学会 フロンティア研究助成係
E-mail: stevent@jim.or.jp ☎ 022-223-3685



2022年春期(第170回)講演大会ご案内ならびに参加申込みについて

春期講演大会は、3月15日(火)から17日(木)までオンライン(Zoom)にて開催いたします。ポスターセッションおよび高校生・高専学生ポスターセッションはオンライン開催にて3月22日(火)に開催いたします。

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ください。

日 程	
日 時	行 事
3月15日(火) 9:50~10:40 10:50~11:40 13:00~17:00	学会賞記念講演 (学会賞記念講演と本多記念講演は、大会の参加申込をしていない会員も聴講が可能です。URLはE-mailでお知らせします。) 本多記念講演 学術講演
3月16日(水) 9:00~17:00	学術講演
3月17日(木) 9:00~17:00	学術講演会
3月22日(火)	ポスターセッション(オンライン) 高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

《2022年春期講演大会 開催予定の各種シンポジウム》

公募シンポジウム9テーマ

- S1 プラストンの材料科学 IX
- S2 ハイエントロピー合金の材料科学 VII
- S3 エネルギー関連材料の特性評価・解析・予測(II)
- S4 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムIII
- S5 特異反応場における時間/空間応答を利用した新奇材料構造創成
- S6 生体用金属・セラミックス系材料の実用化に向けた評価方法開発・標準化
- S7 永久磁石開発の元素戦略9 一次世代新材料に向けた基礎・基盤研究一
- S8 金属表面の材料化学V—めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開—
- S9 金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術

企画シンポジウム2テーマ

K1 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造～建築構造物～

Materials selection and multi-material structure in commercial products～architectural construction～

ものづくりの基盤形成を担う第8分科発案のシンポジウムで、身の回りの工業製品がどのような材料からできているか、また材料選択やマルチマテリアル構造についてどのように考えるべきなのかを、広く議論する場を提供することを目的とする。前回の「航空機機体」に引き続き、2回目の今回は「建築構造物」を取り上げ、建築構造材料の企業研究者だけでなく、建築家や建築士などにも講演を依頼し、業界の動向や課題、各材料の強みや弱み、新材料の開発ならびに適用可能性について情報提供を頂くことを計画している。これまでの講演大会にはなかった『材料を横断的に捉えるシンポジウム』として、シリーズ化していくことを考えている。

企画責任者：

横浜国立大学教授 廣澤渉一

E-mail: hirosawa@ynu.ac.jp

共同責任者：

JFE テクノリサーチ 船川義正 金沢大 渡邊千尋 熊本大 山崎倫昭

K2 材料技術史から見るこれからの技術展開IV—分析機器・評価装置

Future growth expected from technological history of materials IV—Analytical and evaluation instruments

金属材料技術の進展には、分析機器・評価装置の進化が欠かせない。本シンポジウムでは、多くの金属材料研究者・技術者が使用する分析機器・評価装置を取り上げ、各装置の開発・発展に長年携わってきた先生方に、分析・評価の原理から、装置の進化・発展の過程、最新機器・装置から得られた成果を解説していただく。そして、分析機器・評価装置の将来展望やそれに伴う材料研究の新展開について議論する。

企画責任者：

物質・材料研究機構主幹研究員 戸田佳明

E-mail: TODA.Yoshiaki@nims.go.jp

共同責任者：

奈良女子大 松岡由貴 東北大 杉本 諭 東京海洋大 盛田元彰 島根大 森戸茂一

参加申込要領

インターネットによる大会参加申込期間および URL

(後期(当日)申込)2022年3月3日～3月22日

https://www.jim.or.jp/convention/2022spring_after/

参加申込締切後、参加方法や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)。

◆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。

会 員 資 格	後期(当日)申込 (3月3日～3月22日) クレジット決済のみ
正員・維持員会社社員、シンポジウム共催・協賛の学協会会員・鉄鋼協会会員(本会非会員)	13,000円
個人会員で2022年3月1日時点で65歳以上の方*	無 料
学生員**	7,000円
非会員*** 一般	27,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	16,000円

・お支払後の取消は、準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。

* [65歳以上の個人会員]：会員情報に生年月日のご登録がない場合は、課金されますのでご注意ください。会員情報に生年月日をご登録させていただきますので、大会参加登録の前に annualm@jim.or.jp まで会員番号・お名前・ご連絡先・生年月日をお知らせ下さい。

** [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。

*** 非会員の参加申込者には、1年間の会員資格を付与します。ただし特典は重複して付与いたしません。

◆支払方法

後期(当日)申込はクレジット決済のみとさせていただきます。また、入金後のご返金は致しかねます。

◆参加方法および講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は、大会2週間前の2022年3月1日(火)です。

講演大会公開サイトにログイン後、講演概要の閲覧ができます。

(事前参加申込みの方)参加申込みをされ、参加費を納入された方へは、概要公開日にオンライン参加に必要な参加者個別認証 ID とパスワードを配信いたします。

(後期(当日)申込の方)参加申込受理通知に記載の「登録番号」および「パスワード」が講演概要閲覧に必要な個別認証 ID とパスワードになります。

◆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、通常の参加登録をして頂き、概要の閲覧をお願いします。

◆日本金属学会・日本鉄鋼協会講演大会相互聴講申込は実施いたしません。

参加申込・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

☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312 E-mail: annualm@jim.or.jp

2022年春期講演大会：技術セミナー開催

春期講演大会(オンライン開催)にて、技術セミナーを開催いたします。各社の最新の技術を解説いたします。是非ご視聴頂き、皆様の研究開発にお役立て下さい。

主催 公益社団法人 日本金属学会
企画 株式会社 明報社(tsukioka@meihosha.co.jp)

技術セミナー(Zoom版)開催予定(2.7現在)

3月15日(火) 12:20~12:50

○マルバーン・パナリティカル スペクトリス㈱
※16日(水)、17日(木)も参加企業がある場合は開催致します。

動画版は、大会ホームページよりご覧下さい。

○オックスフォード・インストゥルメンツ㈱
○マルバーン・パナリティカル スペクトリス㈱

2022年春期講演大会： オンライン学生キャリアサポートセミナー開催

春期講演大会(オンライン開催)にて、オンライン学生キャリアサポートセミナーを開催いたします。

各社の会社概要、今後の採用情報、インターンシップ募集情報、研究開発動向等を解説いたします。

学生参加者の皆様には、是非ご視聴頂き、リクルート活動にお役立て下さい。

主催 公益社団法人 日本金属学会
企画 株式会社 明報社(tsukioka@meihosha.co.jp)

3月17日(木) 13:00~19:00

参加予定企業(2.7現在)

○曙ブレーキ工業㈱
○合同製鐵㈱
○株UACJ

動画版は、大会ホームページよりご覧下さい。

○東邦チタニウム㈱
○曙ブレーキ工業㈱
○合同製鐵㈱

2022年春期講演大会： 付設展示会(オンライン版)開催

春期講演大会ホームページにて、付設展示会(オンライン版)を開催いたします。

金属材料関連各社の製品やサービスの最新情報の他、製品動画や資料を閲覧できます。

皆様のアクセスをお待ちしております。

下記大会ホームページよりご覧下さい。

<https://confit.atlas.jp/guide/event/jim2022spring/exhibitorslist/ja>

開催期間 2月中旬~3月22日(火)

出展企業(2.7現在)

○株池上精機
○オックスフォード・インストゥルメンツ㈱
○日本テクノプラス㈱
○株TSLソリューションズ



日本金属学会・日本鉄鋼協会 男女共同参画委員会15周年ミニシンポジウム開催

2006年に発足した日本鉄鋼協会と日本金属学会の男女共同参画委員会は、15周年を迎えました。委員会の15年間の取り組みを振り返ると共に、他学会や企業における男女共同参画の取り組み、若手に向けたメッセージをご講演いただきます。皆様のご参加をお待ちしております。

主催 日本金属学会・日本鉄鋼協会男女共同参画委員会

後援 男女共同参画学協会連絡会

日時 2022年3月17日(木) 9:00~12:05

オンライン開催(視聴無料)

日本金属学会および日本鉄鋼協会の春期講演大会 WEB サイトにオンラインミーティング URL を掲載いたします。

プログラム

9:00~9:05 開会挨拶
9:05~9:20 男女共同参画委員会15年のあゆみ
男女共同参画委員会委員長 三浦永理(兵庫県立大学准教授/ダイバーシティ推進室本部推進員)

—他学会の男女共同参画活動紹介またはD&Iの取り組み事例紹介—

9:20~10:00

工学分野の活性化とジェンダー平等への取り組み

日本セラミックス協会 中野裕美

(豊橋技術科学大学教授/副学長(ダイバーシティ推進担当))

10:00~10:40

D&I(Diversity & Inclusion)から DEI(Diversity-Equity-Inclusion)へ

日本化学会 男女共同参画推進委員会 委員長 北川尚美
(東北大学大学院工学研究科教授/研究科長補佐(男女共同参画担当))

10:40~10:50 —休憩—

—女性の若手・学生に向けて—

10:50~11:25

材料系分野における女性研究者のこれから
梅津理恵(東北大学教授)

11:25~12:00

日本製鉄におけるダイバーシティ&インクルージョンの取
り組みについて(仮題)

阿部由香子

(日本製鉄株式会社 ダイバーシティ&インクルージョン推進室室長)

12:00~12:05 閉会挨拶

2022年秋期講演大会外国人特別講演および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2022年秋期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

特別講演

- 講演者：著名な外国人研究者とする。
- 講演時間：30分(討論10分)
- 採択件数：3~4件
- 滞在費補助：10,000円×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下さい)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

推薦書提出期日 **2022年5月6日(金)**

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
E-mail: stevent@jim.or.jp

日本金属学会主催国際会議企画提案募集

本会が主催する国際会議の企画提案を募集します。2024年度以降開催の国際会議が対象です。期日までにご提案下さいますようお願いいたします。

提案締切日 **2022年5月31日(火)**

提案要項 下記事項を記載した提案書(A4版、ホームページよりダウンロードして下さい)を、本会会長宛で申請して下さい。

- (1) 会議の名称(和文名・英文名)
- (2) 会期
- (3) 開催地・会場予定
- (4) 会議の目的・特徴
- (5) 日本開催の経緯と意義
- (6) 計画概要
 - a. 協賛、後援団体
 - b. 主要準備日程
 - c. 使用語
 - d. 参加予定国(国名・国数)
 - e. 参加予定者数(国内外)
 - f. 著名な国内外参加予定者(氏名・所属・役職)
 - g. パラレルセッション数およびポスターセッションの有無
 - h. プロシーディングスの出版(出版元・予定頁数、製作部数・頒価・配布方法)
 - i. 予算(収入・支出明細)
- (7) 準備委員会委員(氏名・所属・役職)
- (8) 提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

提案書送付先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
(公社)日本金属学会 国際会議募集係
E-mail: stevent@jim.or.jp

—公益社団法人日本金属学会主催国際会議開催の実施方針—

1. 基本的要件

- (1) 日本での開催の要望が国内外にあり、かつ本会会員からも要望されていること。
- (2) 関係国内学協会の後援を得られること。
- (3) 会議の構成、主要題目、発表予想件数、日程、使用語、参加予定者数、参加予定国、予算規模、会議の計画内容が本会が主催の会議としてふさわしいと認められること。
- (4) 本会主催の会議としてふさわしい会議計画の内容とは原則として次のようなものをいう。
 - ① 会議の構成、主要題目、日程、使用語が適切である。
 - ② 参加国数及び国外参加者が10ヶ国50名以上予定されている。
 - ③ 参加予定国及び参加予定者は確実な根拠に基づいて推定されている。

- ④ 予算規模及び内容は適切なものである。
- ⑤ 当該分野における国内外の代表的学者の参加が予定されている。

(5) 会議の Proceedings を刊行する場合は、多重投稿等ミスコンダクトが生じないように対策をとること。実施する対策を事前に届け出て本会の承認を得ること。

2. 会議の規模と区分

- (1) JIM 国際シンポジウム(JIMIS) 150名未満
- (2) JIM 国際コンファレンス(JIMIC) 151名以上
- (3) その他の国際会議(国際的要請や国際連携に基づいて主催する国際集会等)

3. 開催頻度

必要に応じ随時開催する。

4. テーマの選定方法

調査研究推進委員会で審議、優先順位をつけて選定する。選定したテーマを国際学術交流委員会に提案、同委員会で審議、開催テーマ、会議の区分等を決定して、理事会に答申、開催テーマ、会議の区分等が正式に決定する。

5. 財源及び経費

- (1) 財源
 - ①参加費
 - ②国庫補助金
 - ③地方公共団体補助金
 - ④民間財団補助金
 - ⑤本会国際会議開催準備資金および国際学術交流資金からの補助金(上限350万円)
 - ⑥他学協会補助金
 - ⑦寄付金
- (2) 経費
会議に要する経費は、慣例に従って下記の項目を計上する。
 - ①会議準備費
 - ②本会議費
- (3) 成果刊行費
 - ①印刷製本費(プロシーディングス製作費)
 - ②編集費(論文校閲料, アルバイト料, その他)
 - ③通信運搬費(プロシーディングス発送料, 発送用資材等)
- (4) 予備費

6. 会議のプロシーディングス出版

JIMIS, JIMIC については、統一したスタイルにより、当該会議の予算により本会でプロシーディングスを作成することを原則とする。

7. 業務処理

本会の「国際会議開催準備マニュアル」を参考にして当該会議組織委員会(実行委員会)で処理する。本部事務局では組織委員会(実行委員会)の指示に従って業務の一部を処理する。

8. 会計処理

本会が主催する国際会議の会計処理は、本会からの補助金の有無にかかわらず、公益法人会計基準、本会定款・細則及び会計処理規程並びに国際会議開催会計処理マニュアルに準拠して、適切な処理をすることを原則とする。

9. 国際学術交流資金からの補助金

補助金は、原則として一事業につき上限を350万円とする。ただし、1年間に複数の事業(国際会議)を行う場合は、一年あたり500万円を上限とする。

補助金の残余は会議終了後に全額を返却する。

2022年度新設「研究会」発足のお知らせ

本年3月から新たに下記の研究会が発足いたします。メンバーとして登録を希望される方は、氏名、勤務先、連絡先(E-mail address 含む)を明記の上、世話人宛にお申込み下さい。研究会の活動期間は1期5ヶ年以内です。継続更新の場合は、延長期間1期3年以内、最長活動期間は2期8年以内です。

(研究会新設募集:7号会告予定/申請締切日/9月1日)

■No. 86 結晶性材料の結晶配向評価および結晶方位解析技術研究会

活動期間 1期5年間(2022年3月1日~2027年2月28日)

結晶性材料の特性向上にあたり、結晶配向は重要な要素の1つである。さらには、材料における異方性および不均一性を考慮した最適な組織の作り込みが求められる。これらの結晶配向および材料組織の制御は、金属材料における単相組織のみならず、複相組織においても求められるものであり、さらにはセラミックス材料や結晶性高分子材料、複合材料においても同様に必要である。それゆえ、結晶方位の解析に基づいた配向・組織形成原理の理解が必須となっている。そのため、最新の結晶方位解析技術による新たな知見の蓄積が求められるとともに、従来の結晶方位解析技術に基づいた集合組織評価法や結晶方位差によるひずみなどの厳密な取り扱い、配向・組織形成におけるシミュレーションなどを利用した定量的な理解についても重要さが増している。

本研究会では「結晶方位」をキーワードとした分野を越えた研究領域を対象として、金属、セラミックス、結晶性高分子を問わず結晶性材料における特性の向上を指向した研究活動を実施することを目的とする。

代表世話人 長谷川 誠

横浜国立大学大学院工学研究院 システムの創生部門; 教授

☎/FAX 045-339-3870

E-mail: hasegawa-makoto-zy@ynu.ac.jp

2022年度新設「若手研究グループ」発足のお知らせ

若手および調査・研究事業を活性化することを狙いとして、若手主体の研究グループを発足しています。

■No. 07 「CO₂ゼロエミッション社会に向けた耐環境構造金属材料研究グループ」

活動期間 2年間(2022年3月1日~2024年2月28日)

2050年のカーボンニュートラル達成を目指して、今後、CO₂の収支がプラスマイナスゼロとなるCO₂ゼロエミッシ

ン社会への移行が進む。残念ながら、2018年の我が国のCO₂排出量は11.4億トンであったのに対し、吸収量はたった0.6億トンであった〔日本国温室効果ガスインベントリ報告書、2020年〕。したがって、CO₂排出量の多大な削減が喫緊の課題である。

CO₂排出量削減の鍵の一つは構造金属材料である。我が国の主要なCO₂排出部門は、金属材料に深く関連している発電(4.2億トン)、自動車(1.8億トン)および鉄鋼(1.4億トン)であり、これだけで全体の65%を占める。政府が示す2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略においても、発電部門の脱炭素化に向けて、再生エネルギーの最大限導入や水素発電、CO₂キャプチャーの推進が明記されている。運輸部門や鉄鋼産業に関しても電動化、水素自動車や水素還元製鉄などの具体的な成長戦略が示されている。

これらCO₂ゼロエミッション社会に向けたインフラの劇的な変化に対応するために、構造金属材料の抜本的見直しが必要となってくる。しかし構造金属材料分野は、産業規模が大きいこともあり、簡単には材料特性の改質に迫ることが難しい。この学術的原因是多岐にわたるが、とりわけ力学特性分野と耐環境分野の連携と融合がこれまで弱かったことは大きな反省材料である。力学特性と耐環境特性の双方を並行して研究する大学の研究室は非常に少ない。しかし一方、実用化される材料には力学特性と耐環境特性の両立が常に求められる。今後特に、新しいエネルギー源の置き換えと使用環境の更なる極限化が進行すれば、構造金属材料への環境負荷はますます厳しくなるはずである。例えば、トヨタが積極的に開発を進めている水素エンジン車であるが、水素タンクは水素脆化が起こる環境下に晒されており、こういった環境における材料の変形や破壊、疲労等の理解が強く求められている。同様に、水素エンジン部材は、これまで経験したことのないような高温高圧の水蒸気に長時間、繰り返し晒される。したがって、構成材料の寿命は、単に温度や応力だけでなく、部材周辺の環境の効果も因子として勘案されなければならない。

しかし若手研究者の大半は、力学特性(物理的性質)か耐環境特性(化学的性質)のどちらかを専門とすることがほとんどであり、双方を並行して研究するだけの経験も知識も、資金もまだまだである。それを補うには、さまざまな学術バックグラウンドの研究者が皆で協調し連携する必要がある。また、同じテーマでありながら異なる視点を持つ異分野の研究者との議論は、同分野の研究者同志では得られなかった発想や課題を見出す機会にもなり得る。

加えて、学界の若手研究者は、企業との連携の経験が乏しい。そのため、学界の若手研究者らは自分達自身のシーズ研究成果の活かし方がわからない。産業界側は学界の若手研究者の研究内容がわからないといったところが実情である。そこで、CO₂ゼロエミッション社会に向けた耐環境構造金属材料研究に関して、学界と産業界の間で若手研究者のための情報交換の場があれば、次世代の課題解決に向けて材料科学アプローチの大きな進展が見られるはずである。

目的

そこで本若手研究グループでは、CO₂ゼロエミッション社会に向けた耐環境構造金属材料研究を目的として学界・産業界の若手研究者が、カーボンニュートラルの達成に向けて議論を深める場を創出し、耐環境構造金属材料に関する共同研究を開始・実施するための体制構築を目的とする。

意義

約30年後のカーボンニュートラルの達成にむけた研究は、現在の若手研究者が問題意識を高め、主体的に取り組んでいかなければならない。本若手研究グループでは、将来の課題解決のためにこれまで近くて交わりが乏しかった力学特性と耐環境特性の連携と融合を目指す。そこで本若手研究グループでは、学界、産業界の若手研究者間の議論を通して、カーボンニュートラルの達成に向け、構造金属材料に課せられる具体的な課題を探索し、その課題解決に向けた共同研究に着手する。この若手研究者ネットワークは、耐環境構造金属材料の需要を認識し、実装に対する産業上の問題点を理解する上でも、極めて重要である。

上述の目的を達成するため、本研究グループには、さまざまな学術バックグラウンドを有する若手研究者が参加している。今後は構成員のさらなる拡充を図り、より一層幅広い分野の研究者らが「耐環境構造金属材料」という観点で議論する場に発展させる予定である。

得られる成果・目標

本研究グループは、構造金属材料の力学特性と耐環境特性を研究する若手研究者らが中心となった新たな研究ネットワークである。そのため、大学間あるいは大学企業間の新たな共同研究や新規研究テーマの創設が見込まれる。また、金属学会においても力学特性と耐環境特性を融合するテーマの新たなセッションを本研究グループで立ち上げることを目標に活動する。今回の研究グループではカーボンニュートラルの達成にむけた具体的な課題の抽出と課題解決に向けた検討を行い、さらに具体的な研究内容に展開する研究会の立ち上げを模索していく。

これら活動を通じた研究成果は、論文や学会発表を通じ、金属学会に還元する。

代表者 井田駿太郎

東北大学大学院工学研究科

☎ 022-795-7326

E-mail: shuntaro.ida.e1@tohoku.ac.jp



〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員，締切日，問合せのみ掲載。
 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。
 原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)
 E-mail : materia@jim.or.jp

集 会

◇レアメタル研究会◇

- 主 催 レアメタル研究会
- 主 宰 者 東京大学生産技術研究所 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 (一社)軽金属学会，(一社)資源・素材学会，(一社)新金属協会，(公社)日本化学会，(公社)日本金属学会，(一社)日本チタン協会，(一社)日本鉄鋼協会 (五十音順)
- 開催会場 ZOOM 等で行う「リアル講演会＋講演のネット配信のハイブリッド研究会」
- 参加登録・問合わせ 岡部研 レアメタル研究会事務担当 宮寄智子 (mailto: tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

第100回 2022年3月11日(金)14:00～

An 棟 2F コンベンションホール
 リアル講演会＋講演のネット配信 (Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会



まてりあ第61巻4号 予告

- 〔巻頭記事〕 鉄道の足元を支えるクロッシング
- 〔金属なんでもランキング!〕 No. 18 海の元素組成
- 〔最近の研究〕 計算状態図を基にした耐熱アルミニウム鍛造合金の設計と組織制御 ……名大 高田尚記
- 〔最近の研究〕 金属鉄の水素化反応に硫黄が及ぼす影響と地球核の進化過程 ……東大 飯塚理子他

テーマ：非鉄業界における研究や教育(人材育成)に関する未来

午後2:00～

★第100回記念講演会 非鉄分野の将来を担うホープが夢を語る★

司会 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 特任教授

東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻 教授 所 千晴

講演(各25分+5分質疑応答)(敬称略)

- 国境を飛び越える製錬技術の面白さ，Umicore が取り組む非鉄人材育成(仮)

Umicore, Corporate Research & Development, Associate Scientist (Recycling & Extraction Technologies) 八木良平

- 高効率エネルギー利用と資源循環に向けたコトづくりと人づくり(仮)

東京大学 生産技術研究所 講師 大内隆成

- 国内外環境変化と非鉄金属，そして研究者としての役割と夢～韓国の非鉄金属分野の事例を中心として～(仮)

Principal Researcher, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Associate Professor, University of Science and Technology, Korea Jungshin Kang

- 非鉄分野における研究者としての夢とロマン(仮)

九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門 准教授 谷ノ内勇樹

- 希土類金属製錬学の体系化と展望(仮)

東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻 准教授 竹田 修

- 私が追い求めてきた夢とロマン(仮)

東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹

総合討論・意見交換

モデレーター 東京大学 生産技術研究所 特任教授 黒川晴正

東京大学 生産技術研究所 シニア協力員 中村 崇

午後6:00～

研究交流会・意見交換会

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

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 86, No. 3 (2022)

— 論 文 —

走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡と電子線後方散乱回折の複合解析を用いた S45C 焼鈍鋼の表面電位における結晶方位と微細組織依存性

村瀬義治 升田博之 片山英樹

Ni-Fe 合金の定常結晶粒径に及ぼす Fe 含有量の影響

佐藤宏和 田崎陽斗 藤田 嶺 足立 望
戸高義一 小林康浩

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 63, No. 3 (2022)

— Regular Article —

Materials Physics

Application of Grain Boundary Segregation Prediction Using a Nano-Polycrystalline Grain Boundary Model to Transition Metal Solute Elements: Prediction of Grain Boundary Segregation of Mn and Cr in bcc-Fe Polycrystals

Kazuma Ito, Yuta Tanaka and Hideaki Sawada

Microstructure of Materials

A Comparison Study of Electrical Resistivity, Vickers Hardness, and Microstructures of Alloy 625 Prior and Posterior to Rolling

Tomohiro Nagata, Kohei Takeda, Hiroki Adachi,
Kazuhiro Ishikawa and Yoji Miyajima

Effect of Reheating after Low Temperature Pre-Aging on Microstructure of 6061 Aluminum Alloy

Naohiro Saruwatari, Kohki Yasue and Yoshihiro Nakayama

Mechanics of Materials

Wear and Degradation of Drilling Performance of Polycrystalline Diamond Compact Bit in Laboratory Test

Kuniyuki Miyazaki, Tetsuji Ohno,
Takashi Takehara and Hiroyuki Imaizumi

Suppression of Springback for Longitudinally Curved Part by Imparting In-Plane Compression Stress in Press Forming

Toyohisa Shinmiya, Yuji Yamasaki, Hiroto Miyake and
Jiro Hiramoto

Influence of 1st Step Shape on Formability of Circular Truncated Cone Stretch Forming in Two-Step Forming

Kinya Nakagawa, Yuji Yamasaki,
Yoshikiyo Tamai and Jiro Hiramoto

Clustering Analysis of Acoustic Emission Signals during Compression Tests in Mille-Feuille Structure Materials

Hanqing Liu, Fabien Briffod,
Takayuki Shiraiwa, Manabu Enoki and Satoshi Emura

Materials Chemistry

Adhesive and Frictional Properties of Solid Lubricants for Powder Metallurgy Evaluated by Surface Force Apparatus

Hanako Shimamoto,
Shigeru Unami, Masashi Mizukami and Kazue Kurihara

The Role of Micro Pits in the Initiation Process of Crevice Corrosion of SUS304 Stainless Steel in an Aqueous Chloride Solution

Akira Nagaoka, Kiyomi Nose, Kana Nokami and
Haruhiko Kajimura

Catalytic Hydrogenation of C_2H_2 over Amorphous $CeNi_2H_x$ and Crystalline $CeNi_2$: Effects of Hydrogen-Induced Amorphization and Oxidation

Ryota Tsukuda, Satoshi Ohhashi, Ya Xu,
Chikashi Nishimura and Satoshi Kameoka

Materials Processing

Investigation of the Effect of Hydrogen Gas as Raw Material for DLC Film Preparation

Koki Okada and Akio Nishimoto

Fabrication of Nanoprotrusion Surface on AISI 316 Stainless Steel via Ar- N_2 Plasma Etching

Mitsuhiro Hirano, Shinya Takeda and Naofumi Ohtsu

Engineering Materials and Their Applications

Microstructural Changes during Interfacial Diffusion at the Sm_2Fe_{17} -Zn Interface

Masashi Matsuura, Kuniko Yamamoto, Satoshi Sugimoto,
Noritsugu Sakuma and Masaaki Ito

Titanium Culture Vessel Capable of Controlling Culture Temperature for Evaluation of Cell Thermotolerance

Chikahiro Imashiro, Yuta Ida, Shogo Miyata and
Jun Komotori

Environment

Preparation of Mixed Metal Hydroxide Ash-Derived Adsorbent from Coal Fly Ash and Quicklime for Removal of Pb^{2+} , NH_4^+ , and PO_4^{3-} from Aqueous Solution

Takaaki Wajima

— Technical Article —

Fabrication of Foamed Porous Ceramics from Mixtures of Pork Bone and Incinerated Sewage Sludge Ash

Nobuyuki Takeuchi and Aya Yoshimura

— Current Trends in Research —

Recent Progress in Our Understanding of Phase Stability, Atomic Structures and Mechanical and Functional Properties of High-Entropy Alloys

Haruyuki Inui, Kyosuke Kishida and Zhenghao Chen

— Express Rapid Publication —

Statically Recrystallized Microstructure and Texture of Heterogeneous Nanostructured SUS316LN Austenite Stainless Steels

Hiroshi Miura, Masakazu Kobayashi, Tomoki Tsuji,
Takahiro Osuki, Takuya Hara and Naoki Yoshinaga

Announcement

新しい日本金属学会ロゴマーク決定！

弊会の活動を内外により積極的に発信するため、様々な学会活動を通じて使用する新たなロゴマークを募集したところ、756作品の応募がありました。たくさんのご応募ありがとうございました。一次選考、一次選出作品の会員による投票、最終選考が厳正に行われ、下記のように最優秀賞1点、優秀賞1点が選ばれました。そして、最優秀賞の作品を新たな日本金属学会ロゴマークとすることが決定されました。

最優秀賞には賞金30万円、優秀賞には賞金10万円を贈呈いたします。

日本金属学会 広報委員会 委員長 柴田直哉

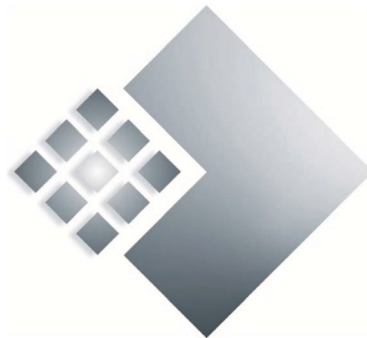
最優秀賞（新ロゴマーク）



作者：小林 理恵 様

コンセプト：新たな技術や人材が日本金属学会から世界へ未来へ飛び出すことを表現した。円錐形を放物線的な曲面で切り取ったかたちは Metals & Materials の M，断面を勢いよく転がった球が空へ飛び出すさまは Japan の J を表している。メタルカラーで金属をイメージさせるとともに、金属の硬さと何にでもなれる可能性を表す立体物として認識できるデザインとした。

優秀賞



作者：高橋 誠一 様

コンセプト：金属・マテリアルをメインに考え、「未来へすすむ」公益社団法人 日本金属学会をイメージして制作。動きのあるカタチで、伝統、協創、挑戦、変革を表現した。

新 入 会 員

(2021年12月21日～2022年1月20日)

正 員

MATSUNAGA Sae 東京大学
今城 哉裕 東京女子医科大学
恵久春佑寿夫 大阪大学

小 俣 香 織 鈴鹿工業高等専門学校
北 口 宏 株式会社東海理化
桑水流 理 福井大学

牛 立 斌 信州大学
松 林 拓 人 株式会社神戸製鋼所

学 生 員

青 木 良 介 宇都宮大学
赤 塚 達 吉 名古屋工業大学
朝 田 遼 京都大学
飴 井 千 晃 東北大学
綾 文 哉 東京工業大学
石 黒 涼 太 千葉工業大学
井上総一郎 東京工業大学
位 田 麻 衣 名古屋大学
薄 井 愉 輝 龍谷大学
内 山 智 元 東北大学
大 田 尚 輝 近畿大学
大 原 秀 真 大阪大学
大 原 拓 海 北海道大学
大 東 純 東京工業大学
岡元駿之介 東北大学
小川原魁人 東京工業大学
奥 村 友 紀 兵庫県立大学
尾曾竜之介 茨城大学
小 里 京 平 富山大学
恩 田 翔 平 京都大学
加 藤 大 暉 東北大学
加 藤 宏 和 京都大学
金 山 侃 生 京都大学
川 上 諒 大 北見工業大学
木 澤 雄 太 大阪大学
金 成 哲 大阪大学
金 城 海 音 東京大学
倉 員 晃 基 九州大学
栗 城 大 輝 東京大学
栗 原 知 希 東京工業大学
黒 川 直 樹 東北大学
黒 須 望 実 東北大学
監 物 幸 翼 東北大学

合 田 梢 真 秋田県立大学
小 林 舞 衣 愛媛大学
齋 藤 隼 輝 東北大学
齊 藤 玲 北海道大学
酒 井 真 菜 東海大学
櫻 井 皓 基 大阪大学
佐 藤 世 芝浦工業大学
重 松 司 愛媛大学
島 村 侑 弥 芝浦工業大学
下 村 健 太 千葉工業大学
スクラスチ フリアンダニ 東北大学
鈴 村 拓 未 京都大学
瀬 尾 祐 太 信州大学
田 内 一 輝 芝浦工業大学
高 橋 直 也 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構
田中紘一郎 東京大学
田 中 幸 樹 大阪大学
田 中 佑 樹 東京工業大学
谷 口 政 樹 愛媛大学
CHEN YUAN 東京工業大学
常 盤 大 樹 京都大学
得 地 悠 希 東北大学
内 藤 眞 太 郎 大阪大学
中 井 慎 司 京都大学
永 作 太 一 東北大学
長 畑 佑 輔 九州工業大学
西 川 邦 駿 大阪大学
丹羽陽一朗 大阪大学
野 沢 星 雅 茨城大学
野々垣太一 富山大学
橋 爪 俊 哉 千葉工業大学
畠 山 大 地 東京工業大学
服 部 一 希 東京工業大学

浜野晃太郎 東京理科大学
早 川 朋 来 群馬工業高等専門学校
引 地 諒 東北学院大
日 吉 遼 樹 大阪府立大学
廣 瀬 乾 芝浦工業大学
藤 井 基 愛媛大学
古 川 大 翔 愛媛大学
堀 口 皓 匠 熊本大学
堀 場 友 菜 芝浦工業大学
正 岡 諒 也 東北大学
増 田 和 泉 名古屋工業大学
松 本 佳 己 東京工業大学
松 本 海 杜 筑波大学
水 澤 和 大 茨城大学
宮 崎 晃 兵庫県立大学
宮 田 麟 太 郎 東北大学
村 本 直 弥 東京理科大学
森 裕 一 東北学院大学
守 谷 彩 乃 芝浦工業大学
矢 田 貝 暢 東京大学
山 崎 詩 音 東海大学
山 村 彩 乃 京都工芸繊維大学
吉 市 祐 人 防衛大学校
吉 田 彩 巳 熊本大学
吉 田 陽 輝 豊橋技術科学大学
米 田 了 芝浦工業大学
劉 思 恩 東京大学
LIAO Heting 大阪大学
若 林 和 志 東北大学
鷲 雄 藍 子 芝浦工業大学
渡 邊 壯 真 東北学院大学

外国一般会員

TRAN Nguyen-Dung 東北大学
阿 加 賽 見 東北大学

Sauerschnig Philipp AIST
THIRATHIPVIWAT Pramote 茨城大学

外国学生会員

LEE Dosung 東京工業大学
Mishra Shashank Shekhar 東北大学
KWAK Juho 東京工業大学
呉 丁 浩 宇都宮大学

徐 一 璞 東北大学
鄭 相 賢 室蘭工業大学
TSOGTBAYAR MISHEEL 長岡技術科学大学
馬 小 童 東北大学

李 文 康 西日本工業大学
梁 少 基 東京大学

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2022年3月				
2	腐食防食部門委員会第341回例会「基礎から学ぶ腐食防食Ⅲ」(Web開催)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp https://www.jsms.jp	
3	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～」(Web開催)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org https://www.jcses.org/	2.18
7	第47回「組織検査用試料の作り方(組織の現出)」講習会—鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材—(Web開催)	材料技術教育研究会	TEL 047-431-7451 jimukyoku@mskoshukai.jp http://www.mskoshukai.jp	定員 100名
7～9	第13回日本複合材料会議(JCCM-13)(大阪+Web開催)	日本材料学会, 日本複合材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp	
7～9	2021年度量子ビームサイエンスフェスタ(Web開催)	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, J-PARCセンター他	qbsf2021-office@ml.j-parc.jp https://mlinfo.jp/sp/qbs-festa/2021/	
10～11	表面科学セミナー2022(実践編)「実践! マテリアルズインフォマティクス 実例を通じて学ぶマテリアルズインフォマティクス」(Web開催)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/	
11	第100回レアメタル研究会(東大生産技研+Web開催)(本号182頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
15～16	第248回塑性加工技術セミナー「伸線(引抜き)加工の基礎技術」(Web開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 200名
15～17	日本金属学会春期講演大会(オンライン開催)(本号177頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	参加予約 2.25
15～17	2022年日本金属学会春期講演大会技術セミナー(本号179頁)(Web開催)	日本金属学会	tsukioka@meihosha.co.jp http://www.meihosha.co.jp	
17	2022年日本金属学会春期講演大会オンライン学生キャリアサポートセミナー(本号179頁)(Web開催)	日本金属学会	tsukioka@meihosha.co.jp http://www.meihosha.co.jp	
17	日本金属学会・日本鉄鋼協会「男女共同参画委員会15周年ミニシンポジウム」(本号179頁)(Web開催)	日本金属学会・日本鉄鋼協会	stevent@jim.or.jp	当日 参加
22	日本金属学会春期講演大会ポスターセッション第7回「高校生・高専学生ポスターセッション」(Web開催)(本号177頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jim.or.jp	
25	第35回軽金属セミナー「マグネシウム合金の基礎技術」(第4回)(Web開催)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 https://www.jilm.or.jp/symposium/view?id=42	定員 60名
25	第89回 塑性加工技術フォーラム「カーボンニュートラルにつながる塑性加工技術」(Web開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
29	キンク研究会 2022年度研究会「ミルフィューユ構造物質のキンク強化: 実験と理論の両面からのアプローチ」(Web開催)(2号122頁)	研究会 No. 75 キンク研究会	fujii.t.af@m.titech.ac.jp	3.22
2022年5月				
11～12	第38回希土類討論会(熊本)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.21
11～13	日本顕微鏡学会第78回学術講演会(郡山+Web開催)	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 jsm-post@microscopy.or.jp http://conference.wdc-jp.com/microscopy/conf2022/index.html	
14～11.5 (全7回)	セラミックス大学2022(CEPRO2022)(Web開催)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyoiku@cersj.org https://www.ceramic.or.jp/ikyoku/cepro2022/index.html	
17～6.3	第422回講習会「生体機能を工学する! バイオミメティクス」(Web開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
20, 6.3	第243・244回西山記念技術講座「基礎から振り返る先端鉄鋼材料学」(早稲田・Web開催)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama243.html	
27～29	第142回春期大会(大阪大学)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	
29～31	第2回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム(第7回マルチスケール材料力学シンポジウム)(大阪)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	
2022年6月				
1～3	第27回計算工学会講演会(秋田)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org https://www.jcses.org/koenkai/27/	
3～5	2022年度塑性加工春季講演会(Web開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2022年7月				
6	第25回課題研究成果発表会(大阪+Web開催)	軽金属奨学会	TEL 06-6271-3179 grant@lm-foundation.or.jp	
6~8	第59回アイソトープ・放射線研究発表会(東京)	日本アイソトープ協会	TEL 03-5395-8081 gakujutsu@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/	
13~14	第26回動力・エネルギー技術シンポジウム(佐賀)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.ioes.saga-u.ac.jp/ex-event/PES26/index.html	
24~29	The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)(福岡)	触媒学会	atakagak@cstf.kyushu-u.ac.jp https://tocat.catsj.jp/9/	
2022年8月				
3~6	ICYRAM2022(福岡)	MRS-Japan	TEL 092-802-2755 mtanaka@chem-eng.kyushu-u.ac.jp https://icyram2022.wixsite.com/official-site	
2022年9月				
4~8	第18回アルミニウム合金国際会議(ICA18)(富山)	軽金属学会	http://www.icaa18.org/	
4~9	第18回液体及びアモルファス金属国際会議(LAM18)(広島)	第18回液体及びアモルファス金属国際会議組織委員会	TEL 082-424-6555 masinui@hiroshima-u.ac.jp https://lam-18.hiroshima-u.ac.jp/	
7~9	2022年度工学教育研究講演会(関東地区大学とWeb開催)	日本工学教育協会	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp https://www.jsee.or.jp/event/conference/	
11~16	The 22nd International Vacuum Congress(IVC-22)(札幌)	日本表面真空学会 日本学術会議	TEL 03-3812-0266 ivc22@jvss.jp https://ivc22.org/	
21~23	日本金属学会秋期講演大会(福岡工業大学)(予定)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	
2022年11月				
22~25	The 1st International Symposium on Iron Ore Agglomerates (SynOre2022)(第1回鉄鉱石塊成鉱に関する国際シンポジウム)(島根)	SynOre2022 組織委員会, 日本鉄鋼協会	TEL 03-6369-9984 synore2022@issjp.com https://synore2022.com/index.html	



・昨年募集をしておりました本会のロゴマークが決定いたしました(本号185頁参照)。
たくさんのご応募をありがとうございました。

2021, 2022年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

委員長	竹田 修						
副委員長	田中 秀明						
委員	池尾直子	石川史太郎	井田駿太郎	植木 洸輔	宇部 卓司	大塚 誠	
	大野直子	岡田周祐	川西 咲子	木口賢紀	北村一浩	國枝知徳	
	小嶋隆幸	小島淳平	小柳 禎彦	小山元道	齊藤雄太	近藤亮太	
	齊藤信雄	篠原百合	佐々木秀顕	佐藤豊人	芹澤 愛	鈴木賢紀	
	鈴木真由美	田辺栄司	高島克利	高山直樹	堤 祐介	趙 研	
	塚田祐貴	寺本武司	圓谷貴夫	寺西 亮	轟 直人	土井康太郎	
	徳永透子	長岡 亨	豊木研太郎	永井 崇	長谷川 誠	永瀬丈嗣	
	袴田昌高	本間智之	春本高志	藤井 進	松本洋明	松浦昌志	
	松垣あいら	宮崎秀俊	眞山 剛	三井好古	諸岡 聡	宮部さやか	
	盛田元彰	山本剛久	山崎由勝	山中謙太	吉年規治	山本知一	
	横井達矢	李 誠鎬					

まてりあ 第61巻 第3号(2022) 発行日 2022年3月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

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

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

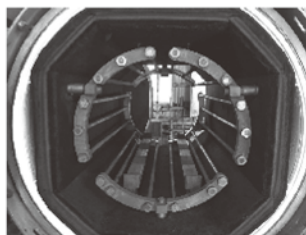
〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町10-10

高断熱+省エネ

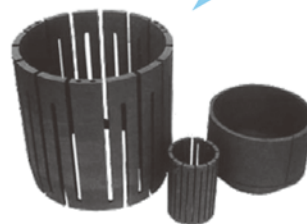
URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- 回転式アルミ脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造

高温真空炉



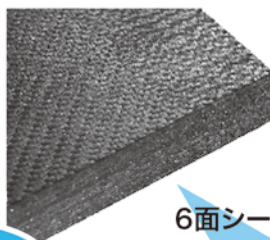
カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト



CO₂削減



メカニカルカーボン工業株式会社

本社:247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680
工場:新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所:郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡
お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.co.jp



公益社団法人 The Japan Institute of Metals and Materials

日本金属学会

2022年 春期 第170回講演大会

会期:2022年3月15日(火)~17(木)、22(火) 開催方法:オンライン開催



付設展示会 (オンライン版)

- (株)池上精機 ●オックスフォード・インストゥルメンツ(株)
- (株)TSLソリューションズ ●日本テクノプラス(株)



技術セミナー

Zoom版:3/15(火) 12:20~12:50 ●マルバーン・パナリティカル スペクトリス(株)
動画版:●オックスフォード・インストゥルメンツ(株) ●マルバーン・パナリティカル スペクトリス(株)



オンライン学生キャリアサポートセミナー

Zoom版:3/17(木) 13:00~ ●曙ブレーキ工業(株) ●合同製鐵(株) ●(株)UACJ
動画版:●東邦チタニウム(株) ●曙ブレーキ工業(株) ●合同製鐵(株)

※参加予定企業は、何れも2/7現在。

詳細は、下記までお問合せ下さい。

株式会社 明報社 TEL:03-3546-1337 www.meihosha.co.jp

miwa

日本の未来にとって、
とても大切なプロジェクト。
廃炉へのみちを支えています。



設計・製作・販売

- グローブボックス ●ガス循環精製装置
- クリーンオープン ●ドライルーム
- アイソレーター ●ラミネート装置
- 高気密恒温恒湿室

※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。



株式会社 美和製作所

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