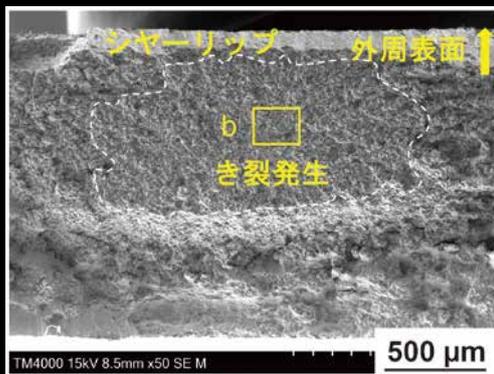


Materia Japan

まてりあ Vol.61

MTERE2 61 (7) 389 ~ 464 (2022)

No.7
2022



・ 金属素描 ～ニッケル～

特集

材料変形と腐食

・ アモルファス IV 族半導体の構造不均一と結晶化

材料教育

連載：金属鑄造と砂型：2. 砂型実習教材の開発

・ 思い出の教科書，この一冊！

電子顕微鏡・表面分析装置用周辺機器

クライオ装置



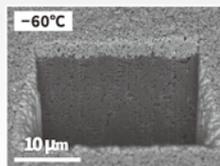
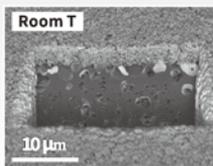
PP3006 CoolLok

- 迅速な試料交換
- 大気非暴露搬送可
- -190°Cまで冷却可
- off カラム冷却タイプ



MHCS Micro Heating & Cooling Stage

- -60°C~125°C(真空中)
- 安定度：0.01°C
- マニピュレータと併用可



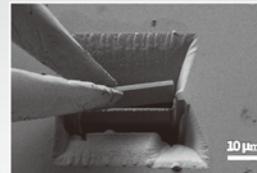
Liイオン電池の断面

クライオリフトアップ

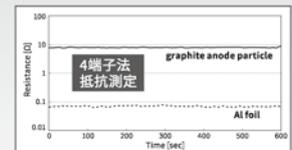


Cryoグripper

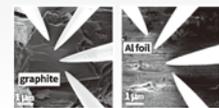
- マニピュレータ MM3 の Plug in ツール
- 開閉ステップ間隔 20nm
- -196°C~80°C
- 先端形状カスタム可



- 冷却加工したサンプルのピックアップに!
- 試料切片を TEM グリッドへ



Liイオンバッテリーセル電気特性

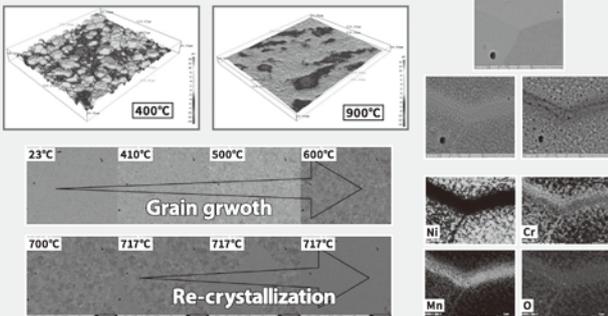


電子線に弱い試料 の観察・加工

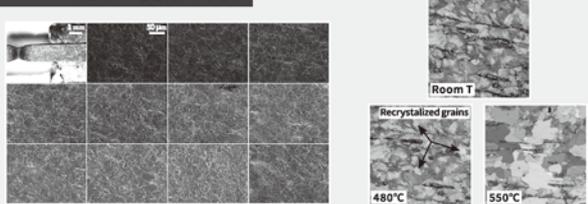
材料特性のその場観察

～化学反応・表面・組織～

表面形態・化学組成・粒成長



EBSD観察・変形試験



加熱ステージ



FurnaSEM1000

- 1000°Cまで
- EBSD 観察可
- ガス注入キット
- ソフトウェア など

引張ステージ



MT1000

- 引張、圧縮、屈曲試験
- 温度勾配付加熱
- ガス注入キット
- ソフトウェア など

BSE 検出器



高温・ガス雰囲気下での観察を可能にする BSE 検出器

- 熱電子をカット
- パイプ冷却

お問い合わせはこちら ▶ <https://www.ads-img.co.jp/>

ADS 株式会社 アド・サイエンス

〒273-0005 千葉県船橋市本町2-2-7船橋本町プラザビル
Tel: 047-434-2090 Fax: 047-434-2097

7

2022
Vol.61
No.7

まてりあ

金属素描 No.23 ニッケル(Nickel) 樋口浩隆389

特集「材料変形と腐食」

企画にあたって

土井康太郎 寺西 亮 轟 直人 小畠淳平 齊藤信雄 宮部さやか 小嶋隆幸.....391

バイオメカノケミカル環境における医療用金属材料の溶解と再不働態化

土井康太郎 宮部さやか 土谷博昭 藤本慎司.....393

応力下でのステンレス鋼の局部腐食発生 徳田慎平.....399

高温高圧水中における原子力構成材料の応力腐食割れ 榊原洋平406

高強度薄鋼板の水素脆化メカニズム

北條智彦 柴山由樹 味戸沙耶 小山元道 秋山英二.....413

生体用 Ti 合金のフレッティング摩耗 三浦永理419

応力腐食シミュレーション達成のための技術的課題 桑水流 理426

新進気鋭 アモルファスIV族半導体の構造不均一と結晶化 奥川将行432

材料教育 金属鑄造と砂型：2.砂型実習教材の開発
柏井茂雄 兼吉高宏 永瀬丈嗣 浅野和典 北村一浩.....437

思い出の教科書、この一冊！ 永久磁石 —材料科学と応用— 佐川真人 浜野正昭 平林 眞(編著) 岡田周祐443

はばたく 最前線の局所構造解析の研究を通しての経験 山本裕太444

本会記事 会告445 掲示板459 会誌・欧文誌7号目次460 新入会員461	次号予告461 書評461 行事カレンダー462
--	--

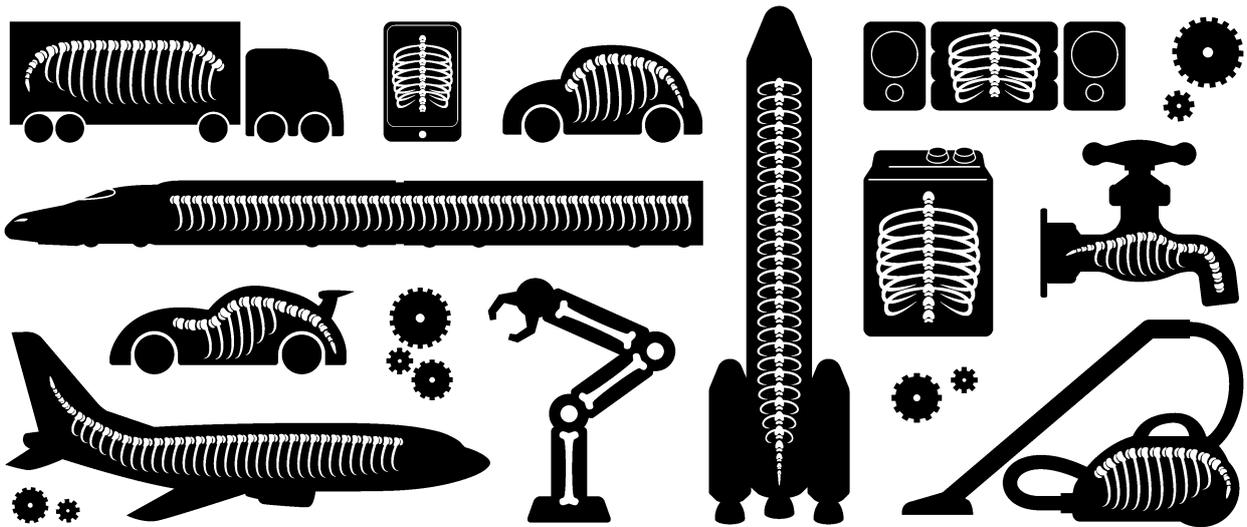
今月の表紙写真 U 曲げ試験片の水素脆化試験後の代表的な破面写真。
 (北條智彦 柴山由樹 味戸沙耶 小山元道 秋山英二 著 417頁図7(a)より掲載)

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権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

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

外からは見えませんが、骨のある会社です。



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。
私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。



日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

前付) 1色1P ¥100,000 (税別) 1/2P ¥60,000 (税別)

後付) 1色1P ¥95,000 (税別) 1/2P ¥55,000 (税別)

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 (税別) 1/2P ¥40,000 (税別)

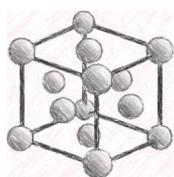
広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL (03) 3546-1337 FAX (03) 3546-6306

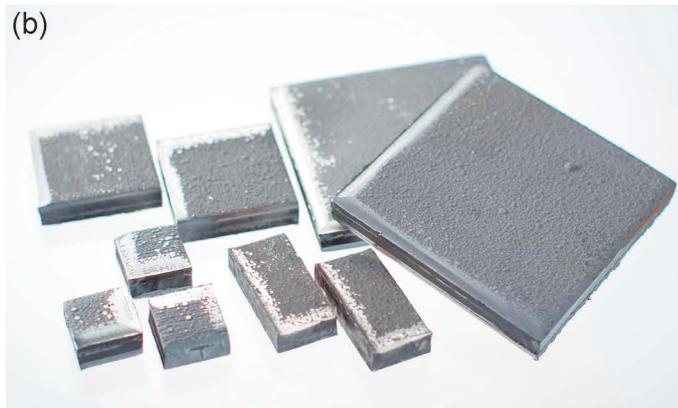
E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.co.jp



シリーズ「金属素描」

No. 23 ニッケル(Nickel)

住友金属鉱山 樋口 浩隆



元素名：Nickel，原子番号：28，原子量：58.693，電子配置：[Ar] 3d⁸ 4s²，密度：8.907 Mg·m⁻³(293 K)，結晶構造：面心立方(室温～融点)，融点：1726 K，沸点：3110 K⁽¹⁾，地殻存在量：59 μg·g⁻¹⁽²⁾。【写真】(a) フェロニッケル，(b) 電気ニッケル(住友金属鉱山株式会社 写真提供)。

筆者が“ニッケル”という単語に最初に触れたのはニッケル・カドミウム電池であったと記憶している。硬貨をはじめ身の回りにはニッケルを含む品は多くあり、実際には意識せずともより早い時期に触れているはずであったが、これは“ニッケル”という単語が人の目に触れにくいためであろう。

ニッケルは地殻中に約 60 ppm で存在し、これは金属の中では亜鉛に次ぎ16位である。ニッケル資源としては、主に高緯度地域に存在する硫化鉄と低緯度地域に存在する酸化鉄の二つに大別され、前者ではロシアやカナダ、後者ではインドネシア、フィリピン、ニューカレドニア、キューバ、マダガスカルが主要な産出国となっている。近年は鉱山開発に留まらず、さらに用途と紐づけされた資源開発が進んでおり、産出品も用途に関連し多種にわたる点が他の金属元素の資源開発と異なる点である。

ニッケルの主要な用途は合金である。20世紀初頭にステンレス鋼が発明されて以降、18Cr-8Niに代表されるニッケル系ステンレス鋼はその優れた特性により、各種工業材料から家庭用品に至るまで現在でも広範囲に用いられている。さらに、耐食性や耐熱性をさらに高めるためにコバルト、アルミニウム、チタンなどの合金元素を添加したニッケル基超合金は、高温での耐久性が要求される発電所や航空機のカスタマービンの部材として用いられている。ニッケル基超合金の優れた高温特性はγ'-Ni₃(Al, Ti)相の析出によると考えられている⁽³⁾。

近年の気候変動への懸念の高まりによる電気自動車の普及の加速により、大容量のリチウムイオン電池の需要が拡大している。ニッケルはNi-Mn-Co 酸化物(NMC)やNi-Co-Al 酸化物(NCA)に代表されるリチウムイオン電池のニッケル

系の正極材の構成元素であり、これら電池材料はニッケルの主要な用途の一つとなっている。ニッケル系正極材はコバルト系に比べて平均電圧が低いため、2.8~4.3 Vの使用電圧範囲で多くの電子の授受が可能であり高容量化が可能である⁽⁴⁾。加えてニッケルがコバルトよりも安価であることは、ニッケルがより好まれる理由の一つとなっている。

時代の変化に合わせて、その機能や特性に基づいて一定の規模での用途が拡大されてきた元素はニッケルを含め、そう多くはないだろう。このような用途拡大は先人たちのニッケルに対する種撒き(基礎的な研究)が、長い期間(継続的な検討)を経て収穫(実用化)された結果とも言えそうである。Kupfernicker(悪魔の銅)という不名誉な語源にも関わらず、ニッケルは現代社会には欠かせない金属元素となっている。“ニッケル”という単語を意識せずとも、ニッケルは材料として身近で日常生活を支えていくことは今後も変わらないであろう。ニッケルの生産に関わるもの一人として、今後の材料としてのニッケルの用途の発展に貢献していきたい。

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) B. Geddes, H. Leon and X. Huang: Superalloys: Alloying and Performance, ASM International, Materials Park, Ohio, (2010)。
- (4) R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner and H. A. Gasteiger: J. Electrochem. Soc., **164** (2017), A1361-A1377.

次号！ 金属なんでもランキング！ No. 19 月の元素組成

科研費関連機器・製品申請ガイド

〈構造材料実験機器・製品〉

加工変質層を低減します EBSD像の観察ができます 手研磨から解放します

自動低負荷試料作製システム IS-POLISHERシリーズ



参考価格(税込) : 5,478,000円~

- 低荷重研磨で試料表面の加工歪を抑え、EBSD観察が可能
- 削り量を1 μ m単位で設定できるので、削り過ぎを防止
- 研磨条件をメモリに残せることで、再現性が向上
- 手研磨の条件を保存できるので、自動化が可能

株式会社 池上精機

〒223-0057 横浜市港北区新羽町543-1-2F
TEL 045-717-5136 FAX 045-717-5137
URL: <https://is-polisher.com/> e-mail: sales@ikegamiseiki.com

〈材料加工実験機器・製品〉

パルス通電加圧焼結 (SPS) 装置 LABOX シリーズ

価格(税込) : 3,360,000円~
(機種、仕様による)

- 特徴
・真空雰囲気その他、陽圧不活性ガス中 (max0.98Mpa) での焼結が可能な機種をLABOXラインナップに加えしました。
・粉末充填から焼結完了まで雰囲気制御可能な機種もご用意 (グローブボックス付きSPS装置GHシリーズと既設グローブボックス利用MCシリーズ)。
・ON/OFFパルス直流焼結電源の他、交流式電源も選定いただけます。

- 仕様
・最大加圧力: 10~300kN (加圧機構ACサーボモーター式)、最大焼結電流 1000~10000A、最高使用温度 2500 $^{\circ}$ C、試料台寸法 ϕ 70~ ϕ 200

- 写真は陽圧チャンバー仕様パルス通電加圧焼結装置LABOX-225GP



株式会社シンターランド

〒940-2055 新潟県長岡市雨池町123
TEL 0258-25-8008 FAX 0258-25-8010
URL: <https://sinterland.jp/> e-mail: info@sinterland.jp

〈材料検査・評価機器・製品〉

環境制御型SEM向け材料特性試験ステージ

価格 : お問い合わせください

SEMを用いた高温下観察、引張試験向けの製品です。1000 $^{\circ}$ Cを超える加熱実験をご検討の方、引張・圧縮・屈曲試験を加熱しながら行いたい方のご希望に添える製品です。

加熱ステージ

- ・1000 $^{\circ}$ Cまたは1300 $^{\circ}$ Cまで
- ・熱電子軽減フィルター
- ・EBSD観察対応

引張ステージ

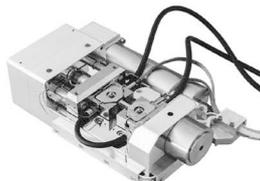
- ・牽引力5 kN (オプション10 kNまで)
- ・圧縮、屈曲変換ツール
- ・ダブルオープンによる温度勾配
- ・SEM内試料光学観察キット
- ・EBSD観察対応

そのほかに

- ・実験支援ソフトウェア
- ・ガス注入キット、冷却キット
- ・予備実験用真空チャンバーセット



FurnaSEM



MT1000

株式会社アド・サイエンス

〒273-0005 千葉県船橋市本町2-2-7 船橋本町プラザビル
TEL 047-434-2090 FAX 047-434-2097
<https://www.ads-img.co.jp/> e-mail: ads-contact@ads-img.co.jp



〈材料検査・評価装置・製品〉

新素材研究用 自由共振式小試料 ヤング率及び内部摩擦測定装置 JEH-RT

価格(税込) : 330万円

ヤング率は材料の基礎的な物性値です。新素材研究において、まず必須の測定項目ですが、研究初期においては小さな材料しか作成できません。本装置はヤング率測定において最も操作が容易で測定精度の高い自由共振式装置で小試料測定を実現・開発したものです。試料は板材、角材、線材など断面一様で長さ10mm程度、共振周波数も100kHz程度までの試料の測定ができ、内部摩擦測定もできますので、従来の共振法装置より高い周波数での測定も可能となり、幅広い周波数依存性(ひずみ速度依存性)の測定も可能となり、内部欠陥の研究にも活用できます。



日本テクノプラス株式会社

〒532-0012 大阪市淀川区木川東3-5-21 第三丸善ビル
TEL 06-6390-5993 URL: <http://www.nihon-tp.com>
e-mail: info@nihon-tp.com

〈材料検査・評価機器・製品〉

次世代の原子間力顕微鏡 Park FX40

価格：お問い合わせください

Park FX40は、ロボティクスと機械学習機能、安全機能、特殊なアドオンとソフトウェアを搭載した原子間力顕微鏡です。これまでのAFMの基本設計要素を維持しながら、複雑なAFM操作を自動化したことにより、高精度のデータを容易に取得することが可能となりました。さらに、ノイズを大幅に低減するエレクトロニクス、レーザースポットサイズの縮小、光学ビジョンの改善、マルチスナップインサンプルチャックなど多くの機能がアップグレードされました。



パーク・システムズ・ジャパン株式会社

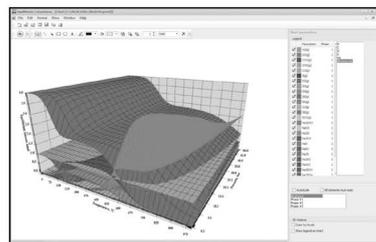
〒101-0054 東京都千代田区千代田錦町1-17-1
TEL 03-3219-1001 FAX 03-3219-1002
URL: <https://www.parksystems.com/jp> e-mail: psj@parksystems.com



〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

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

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（ブルーベ）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。Ver.9.4から3元状態図作成のツールが付いています。



年間使用料(税込)
¥319,000(一般)
¥110,000(教育)

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

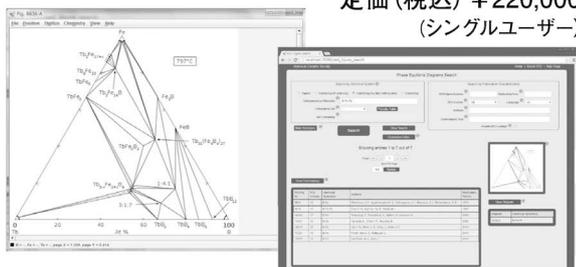
株式会社 デジタルデータマネジメント

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

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

約30,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 4.5

定価(税込) ¥220,000
(シングルユーザー)



- データソース: Phase Equilibrium Diagrams for Ceramics, Vol. 1 (対応書籍) XIV, Annual 91-93, High-Tc Superconductors I-II, Zirconium and Zirconia System, Electric Ceramics I
- 検索項目: 元素、成分系、コメントテキスト、PED Volume、Figure Number、刊行年、Authors
- 検索条件: Inclusive、Exact、Not (partially)
- データ出力: PDF、PNG (Portable Network Graphics)
- システム構成: Windows 8/10、Java 7 Runtime Environment、PDF Reader (Javaはサムネイル画像の拡大に必要) (American Ceramic Society)

株式会社 デジタルデータマネジメント

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

■次回予定

来年2月号には2023年度科学研究費補助金選定のための製品ガイドを掲載予定にしております。

2023年度 科研費選定関連 製品ガイド

企画・製作 株式会社 明報社

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

未来を先導する領域を開拓し、世界に発信する

金属×挑戦Ⅱ変革
金属で未来を拓く・創る！

- S1: 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)
- S2: 計算科学および新規腐食解析に基づく腐食現象の解析・可視化と機械学習による腐食予測**
Analysis, Visualization and Prediction of Corrosion Phenomena via Computational Science, Machine Learning and Novel Characterization Techniques
- S3: 特異反応場における時間/空間応答を利用した新材料構造創成Ⅱ**
Tailoring of novel structured materials using spatio-temporal responses under exotic reaction fields Ⅱ
- S4: 機能コアの材料科学Ⅲ**
New Materials Science On Nanoscale Structures and Functions of Crystal Defect Cores, III
- S5: Additive Manufacturingの材料科学**
Materials Science of Additive Manufacturing
- S6: 材料変形素過程のマルチスケール解析(V)**
Multi-scale analysis of elementary processes in plasticity (V)
- S7: ソフト磁性材料研究の新たな展開
—組織設計・制御による次世代材料開発に向けて—**
New developments of research on soft magnetic materials
— toward next generation material developments by structure design and control —
- S8: ワイドギャップ結晶の材料科学と高温プロセッシングⅣ**
Materials Science and high temperature processing of widegap materialsⅣ
- S9: ミルフィーユ構造の材料科学V**
Materials Science of Mille-feuille Structure V

公募シンポジウム

企画シンポジウム

- K1: 若手科学者へ贈る研究のヒントV～未踏領域へ到達するために～**
Gifts from pioneers to young scientists V :- To hitch your wagon to star -
- K2: 材料化学におけるイノベーションの役割と工業製品への展開Ⅲ**
Innovations in materials chemistry and their effects on industry III
- K3: 材料技術史から見るこれからの技術展開V—鉄**
Future growth expected from technological history of materials V - Iron and Steel
- K4: 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅲ)～光を用いる生体情報センシング～**
Frontier in development of biomaterials and medical devices (III): Advanced Bioimaging Technologies
- K5: モビリティの未来を支える材料技術の最新動向
(自動車技術会・日本鉄鋼協会・日本金属学会合同シンポジウム)**
The latest trend of the materials R&D for the future Automotive

演題登録
締切

2022年 7/8 金 17:00

事前参加
申込締切

2022年 9/2 金

2022年 秋期
第171回
講演大会

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

日本金属学会

2022年
会期 9/20 火～23 金 祝

会場 福岡工業大学 〒811-0295
福岡県福岡市東区和白東3-30-1

参加方法の詳細はホームページで公開

状況によりオンラインに
変更になる可能性があります。



◇ 詳細は、本号会告（445頁）または本会ホームページをご覧ください。
～ 皆様のご参加をお待ちしております。～

問合先 公益社団法人日本金属学会 講演大会係
TEL 022-223-3685 annualm@jim.or.jp https://jim.or.jp/

企画にあたって

土井康太郎¹ 寺西 亮² 轟 直人³ 小島 淳平⁴
齊藤 信雄⁵ 宮部さやか⁶ 小嶋 隆幸⁷

日本金属学会，第5分野では「腐食・防食」，「高温酸化・高温腐食」，「湿式表面処理・湿式めっき」，「気相プロセス・薄膜・厚膜作製技術」，「表界面反応・分析」，「触媒」などの材料化学に関する研究活動が行われている。本分野では金属材料表面における反応を取り上げることが多く，いずれも金属材料が使用される環境との相互作用の理解が重要な分野である。本特集では，上記の研究分野のうち，「腐食・防食」に焦点を当て，その中でも特に近年注目が集まっている変形と腐食の複合作用による金属材料の劣化を取り上げた。

材料変形と腐食が関連する材料劣化の代表的なものとして，腐食疲労や応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC)，水素脆化，摩耗腐食などが挙げられる。これらの材料劣化では，構造物の金属部分が腐食により減肉し応力集中部が生じることで力学的に破壊されるケースや，材料変形により金属表面で新生面が露出し腐食が促進されるケースなどがある。すなわち，材料変形と腐食が独立して進行するのみならず，これらの複合的な作用が材料の劣化を促進させる。また，材料の置かれる環境によって付与される力学的負荷や生じる腐食形態は異なるため，材料変形と腐食の複合劣化は非常に複雑で難解な現象である。そこで本特集では，様々な環境で生じる材料変形と腐食の複合劣化に関して，最前線でご活躍されている方々に最近の成果を踏まえてご解説いただいた。

材料表面には，母材と環境を遮断するための酸化皮膜や材料製造の際に生じる介在物などが存在していることから，材料変形と腐食を考えるにあたり，材料表面の状態が腐食に及ぼす影響を理解することは極めて重要である。そこで，ま

ず，土井康太郎編集委員(物質・材料研究機構)が「バイオメカノケミカル環境における医療用金属材料の溶解と再不動態化」と題して，生体内環境でひずみを付与された金属材料の腐食挙動を金属材料上の耐食酸化皮膜(不動態皮膜)の破壊と再生という観点から解説した。また，徳田慎平氏(日本製鉄株式会社)には，「応力下でのステンレス鋼の局部腐食発生」と題して，負荷応力下のステンレス鋼の腐食発生に及ぼす材料表面の介在物の影響や，負荷応力下で使用されるステンレス鋼の材料設計指針に関してご解説いただいた。

次に，実環境で使用される金属材料の材料変形と腐食の複合劣化について理解を深めるため，「応力腐食割れ」，「水素脆化」，「フレット腐食」についてそれぞれが生じる環境での挙動をご紹介いただいた。榊原洋平氏(株式会社 IHI)には，「高温高圧水中における原子力材料の応力腐食割れ」と題して，近年さらなる安全利用が求められている原子力材料のうち，沸騰水型原子炉発電設備(BWR 環境)でプラントの構成材料として使用されるステンレス鋼の応力腐食割れに及ぼす冷間加工の影響についてご解説いただいた。北條智彦助教(東北大学)には，「高強度薄鋼板の水素脆化メカニズム」と題して，近年の自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する国内外の研究をご紹介いただくとともに，研究グループで行なっているU曲げ加工した高強度鋼板の水素脆化特性評価の知見についてご解説いただいた。三浦永理准教授(兵庫県立大学)には，「生体用Ti合金のフレット腐食」を題して，生体内環境で起こるフレット腐食(微小振幅で生じる摩耗を伴った腐食)の原理とTi合金，Ti-Nb合金のフレット腐食の研究成果についてご解説いただいた。

¹ 国立研究開発法人物質・材料研究機構；独立研究者(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

² 九州大学大学院工学研究院；教授

³ 東北大学大学院環境科学研究科；准教授

⁴ 大阪産業技術研究所；主任研究員

⁵ 長岡技術科学大学大学院工学研究科；准教授

⁶ 大阪大学大学院工学研究科；助教

⁷ 信州大学繊維学部；助教

Preface to Special Issue on “Corrosion with Materials Deformation”; Kotaro Doi¹, Ryo Teranishi², Naoto Todoroki³, Junpei Kobata⁴, Nobuo Saito⁵, Sayaka Miyabe⁶ and Takayuki Kojima⁷

Keywords: corrosion, deformation, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, fretting corrosion, numerical simulation

2022年5月10日受理[doi:10.2320/materia.61.391]

さらに最近では、実験のみでは評価が困難な腐食挙動についてシミュレーションを用いて理解しようとする動きが高まってきている。しかし、材料変形を伴う腐食挙動のシミュレーションへの展開は、もともとの腐食条件の煩雑さに加え応力の影響およびそれらの相互作用を数値計算に組み込む必要があるため、技術的な困難さが跳ね上がる。桑水流 理教授(福井大学)には、「応力腐食シミュレーション達成のための技術的課題」と題して、腐食に応力を加えて検討する際の基礎理論や課題についてご解説いただいた。

本特集では、金属材料の劣化を促進する「材料変形と腐食の複合作用」について様々な使用環境とその環境で使用される金属材料を例に、腐食の基礎メカニズムから実環境での劣化まで幅広く取り上げた。金属材料の安全・安心を考える上で、本特集が「あたりあ」読者の一助となることを期待する。最後に、ご多忙の中ご執筆いただきました先生方に対し、心より御礼申し上げます。



土井康太郎



寺西 亮



轟 直人



小島淳平



齊藤信雄



宮部さやか



小嶋隆幸

バイオメカノケミカル環境における 医療用金属材料の溶解と再不働態化

土井康太郎* 宮部さやか¹⁾* 土谷博昭²⁾* 藤本慎司³⁾*

1. はじめに

医療用材料として主に金属材料やセラミックス材料、高分子材料が使用されている。その中でも、体内埋入型医療用デバイス(インプラント)に限れば、7割から8割が力学特性に優れた金属材料を用いて作製されている⁽¹⁾。材料は使用期間の増加に伴い劣化するのが常であり、金属材料特有の劣化の一つに腐食が挙げられる。腐食は金属材料が電気化学的に溶解・減肉する現象であり、水や酸素、塩化物イオンなどのアニオン、酸や塩基などの腐食因子の複合作用により発生・進行する。体内に埋入された医療用金属材料においても腐食は憂慮すべき劣化因子の一つである。医療用金属材料として広く使用されているTi合金、ステンレス鋼、Co-Cr合金は、後述する不働態皮膜と呼ばれる薄い酸化皮膜の形成により優れた耐食性を発揮する。しかし、種々の要因により不働態皮膜は破壊され、露出した新生面から溶解・減肉が生じる。

生体内における医療用金属材料の腐食因子として、塩化物イオンなどのアニオンを含んだ体液やタンパク質、細胞などの生体組織が挙げられる。塩化物イオンは不働態皮膜を破壊し、局部腐食の一種である孔食の発生・進行の原因となる⁽²⁾。タンパク質や細胞は金属材料表面に接着することで、局部腐食の一種であるすき間腐食を誘発することが知られている⁽³⁾。さらに、歩行などの日常的な運動に伴う引張圧縮や疲労、摩耗、フレットリングなどの材料変形も腐食因子である⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。これらは材料変形により力学的に不働態皮膜が破壊されると、露出した新生面より金属溶解が生じるためである。また、上述の体液やタンパク質、細胞などの生物学的要

因と材料変形などの力学的要因は複合的に作用し、金属材料の腐食をより促進すると考えられる。

我々の研究グループでは、上記の生物学的要因と力学的要因の複合環境を「バイオメカノケミカル環境」と定義し、これまで本環境における医療用金属材料の腐食挙動を検討してきた⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。本稿では、我々が取り組んできた、材料変形によって生じる不働態皮膜破壊と再不働態化を電気化学的に評価する手法である「急速ひずみ電極試験法」に関して概説するとともに、本試験法を用いて検討した医療用金属材料のバイオメカノケミカル環境における腐食挙動に関する知見を紹介する。

2. 不働態皮膜破壊と再不働態化

医療用金属材料として用いられるTi合金やSUS316Lステンレス鋼、Co-Cr合金は不働態皮膜を形成する。不働態皮膜は厚さ数nmの緻密で安定な金属酸化物および金属水酸化物からなり、電気化学的に安定であるとともに下地金属が水溶液と接触することを防ぐことで金属材料の高耐食性に寄与している。また、塩化物イオンや材料変形により不働態皮膜が破壊されても、下地金属と溶液の接触により新生面は即座に新たな不働態皮膜に覆われ金属溶解は抑制される。このような不働態皮膜の自発的な再生を再不働態化と呼ぶ。

不働態皮膜の安定性および再不働態化速度は不働態化する金属材料の耐食性に直結するため、古くからさまざまな手法により検討されている。特に、力学的な要因による不働態皮膜破壊と再不働態化の評価手法として、ギロチン法⁽¹¹⁾やマイクロインデンテーション法⁽¹²⁾、摩擦法⁽¹³⁾、スクラッチ

* 国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 耐食材料グループ；独立研究者(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

** 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；1)助教 2)准教授 3)教授

Dissolution and Repassivation of Metallic Biomaterials in Bio-mechanochemical Environment; Kotaro Doi*, Sayaka Miyabe**, Hiroaki Tsuchiya** and Shinji Fujimoto** (*Independent Scientist, Corrosion and Protection Group, Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: *metallic biomaterials, corrosion, deformation, bio-mechanochemical environment, rapid straining electrode test*

2022年3月7日受理[doi:10.2320/materia.61.393]

法⁽¹⁴⁾などが用いられてきた。いずれの方法でも、力学的に不働態皮膜を破壊し新生面を露出させ(例えばスクラッチ法では硬いピンを用いて金属表面に引っ掻き傷を付ける), 下地金属の溶解とその後の再不働態化をアノード電流変化や腐食電位変化として測定する。本稿で取り上げる急速ひずみ電極試験法も基本的な考え方は同じであるが, 下地金属の弾性変形, 塑性変形といった変形モードの違いによる金属溶解の変化の検討が可能である点や新生面面積の規定が簡便である点などの利点を有している。

3. 急速ひずみ電極試験法

急速ひずみ電極試験法は, 図1に示すように, 引張試験などの力学試験と溶液中における腐食試験を組み合わせた電気化学試験法の一つである。引張試験片のゲージ部が溶液に曝されており, 変形が加わった際の試験片の腐食挙動をアノード電流変化または腐食電位の変化として捉える。不働態皮膜を形成した金属材料が変形すると, 下地金属に比べ延性に乏しい不働態皮膜は破壊され暴露した新生面(下地金属)から金属溶解が生じる。すなわち, 金属材料より切り出した試験片を定電位分極し, ひずみを付与すると, 不働態皮膜破壊に伴う金属溶解はアノード電流の増加として計測される。また, 不働態皮膜破壊後に再不働態化が生じることで, 新生面は新たな不働態皮膜に覆われるため, 時間の経過とともに金属溶解は抑制され, アノード電流は減衰する。ここで, 再不働態化は新生面の露出後直ちに生じるため, 金属溶解に伴うアノード電流の増加と再不働態化によるアノード電流の減少は混在して計測される。そこで, 付与するひずみを急速(目安として, 本稿で行った試験では引張速度 10 mm/s, ひずみ速度換算で 0.67 s^{-1})にすることで, 金属溶解と再不働態化を可能な限り分離させて評価している。

図2に急速ひずみ試験で得られる結果の代表例として, 模擬生体溶液である 37°C , $5\% \text{ CO}_2$ に保持した $\alpha\text{-MEM} + 10$

vol% FBS($\alpha\text{-MEM}$: alpha Modification of Eagle's Minimum Essential Medium, FBS: Fetal Bovine Serum 以下, 試験溶液と記述)中における純 Ti の伸びひずみ(以下, 単にひずみと記述), 応力, アノード電流密度変化を示す⁽¹⁰⁾。前処理として, 純 Ti の引張試験片を SiC 耐水研磨紙で研磨し, オートクレーブで滅菌処理を行なった後, 試験溶液に1日浸漬させた。その後, 引張試験片を腐食電位にて定電位分極し, 溶液中で 10 mm/s, 4%の急速ひずみを付与した。応力変化から急速ひずみ電極試験結果は弾性変形域, 塑性変形域およびひずみ付与終了後の試料変形が生じていない変形停止後領

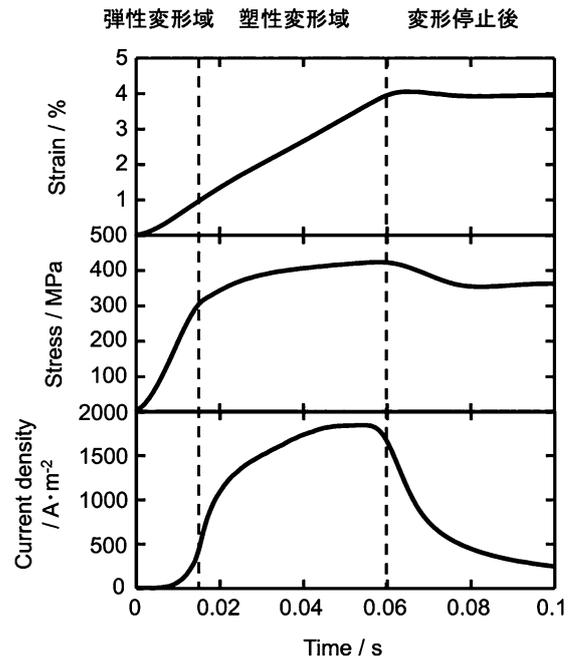


図2 純 Ti の $\alpha\text{-MEM} + 10 \text{ vol}\% \text{ FBS}$ 中における急速ひずみ電極試験結果⁽¹⁰⁾。上からひずみ変化, 応力変化, アノード電流密度変化を图示。

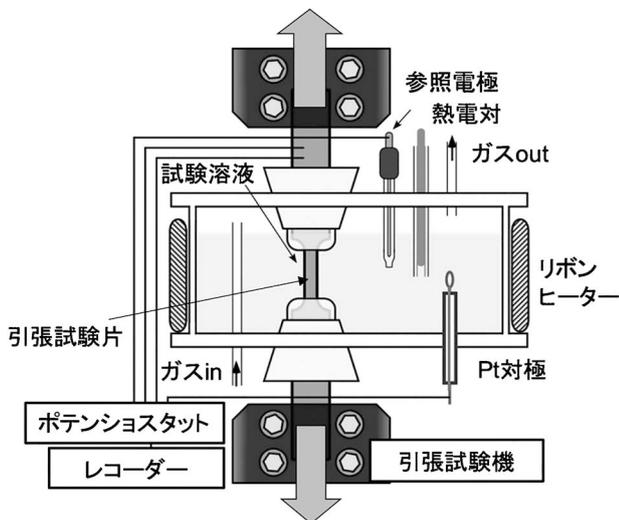


図1 急速ひずみ電極試験法概略図。

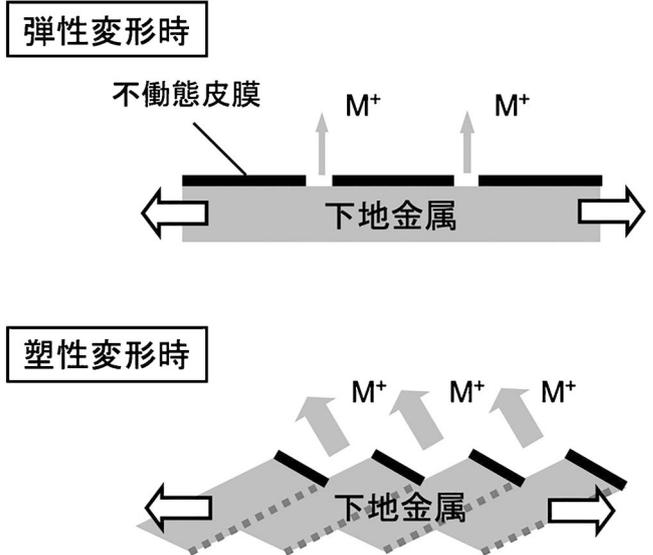


図3 弾性変形時, 塑性変形時における不働態皮膜破壊と金属溶解の模式図。

域(0.06 s)に分割できる。純 Ti においては弾性変形域でのアノード電流の増加が認められ、さらに塑性変形開始直後に急増した。図3の模式図に示すように、弾性変形域における変形は原子間距離の増加がほとんどであり変形量もわずかであるため、新生面の露出面積も微小であり金属溶解に伴うアノード電流の増加も少ない。一方、塑性変形域においては、試料表面にすべり線が蓄積しすべりステップを形成するため、新生面面積は増加しアノード電流の急増として現れる。すなわち、金属材料の溶解量は弾性変形域と塑性変形域で異なり、主に塑性変形時に多量の溶解が生じると考えられる。次に、ひずみ付与停止後(図2の0.06 s以降)に着目すると、アノード電流が減衰しており再不働態化が生じていることがわかる。本試験の条件では、アノード電流は短時間でひずみ付与前の水準まで戻ったことから、再不働態化により新生面は新たな不働態皮膜に覆われ、高耐食性を維持できると考えられる。

4. 種々の医療用金属材料の変形に伴う腐食挙動

本節では、種々の医療用金属材料の変形に伴う金属溶解と再不働態化挙動の違いについて述べる。用いた試料は上記の純 Ti に加え、Ti-6Al-4V 合金、SUS316L ステンレス鋼、Co-Cr 合金である。図4に Ti-6Al-4V 合金、SUS316L 鋼、Co-Cr 合金の急速ひずみ電極試験結果を示す⁽¹⁰⁾。いずれの試料も試験溶液に1日浸漬させた後、腐食電位にて定電位分極し、10 mm/s、4%の急速ひずみを付与した。純 Ti、Ti-6Al-4V 合金においてのみ弾性変形域でのアノード電流の増加が認められ、SUS316L 鋼、Co-Cr 合金では弾性変形域でのアノード電流の増加は見られなかった。これは、不働態皮膜の機械的特性が影響していると考えられる。純 Ti、Ti-6Al-4V 合金の不働態皮膜の主成分は Ti 酸化物であり、SUS316L 鋼や Co-Cr 合金の不働態皮膜の主成分は Cr 酸化物である。Cr 酸化物はわずかであるが延性を持つことが報告されており⁽¹⁵⁾、弾性変形のような微小な変形範囲では不

働態皮膜が破壊されず金属溶解が生じなかったと考えられる。次に塑性変形時に流れたアノード電流密度の最大値に着目する。それぞれの材料の弾性変形量は異なるため、一様に4%のひずみを付与した本試験では塑性変形量に差が生じる。そこで、同一の塑性変形量を付与するため、4%のひずみを付与した後、再不働態化によりアノード電流がひずみ付与前の水準に戻ったことを確認してから、除荷せずに再度2%の急速塑性ひずみを付与した。その際に得られたアノード電流密度の最大値は、純 Ti および Ti-6Al-4V 合金では約 3500 A/m²であったのに対し、SUS316L 鋼や Co-Cr 合金では約 500 A/m²であった。金属イオン濃度を 10⁻⁶ mol/L と仮定して Ti の平衡電位を Nernst の式⁽¹⁶⁾より求めると -2.01 V であり、SUS316L 鋼の主成分の Fe は -0.82 V、Co-Cr 合金の主成分の Co は -0.66 V となる。ただし、本稿では腐食電位は Ag/AgCl 基準で表している。一方、急速ひずみ付与時の腐食電位は純 Ti および Ti-6Al-4V 合金が約 -0.2~-0.15 V、SUS316L 鋼は約 -0.05 V、Co-Cr 合金は約 -0.08 V であった。よって、不働態皮膜が破壊された際、Ti および Ti-6Al-4V 合金は約 1.8 V、SUS316L 鋼、Co-Cr 合金ではそれぞれ約 0.8 V、約 0.6 V 分極されたことになり、分極量の差によりアノード電流密度の差が生じたと考えられる。この結果のみを見れば、材料変形が生じる生体内ではステンレス鋼や Co-Cr 合金に比べて Ti 系材料の方が耐食性に劣るように思われる。しかし、実際の耐食性はそれぞれの不働態皮膜の保護性や、後述する再不働態加速度に強く影響を受ける。

各材料の再不働態化挙動を検討するため、図5にひずみ付与停止後のアノード電流密度の減衰挙動を示す⁽¹⁰⁾。時間に対するアノード電流密度の変化を両対数プロットで表すと、時間とアノード電流密度の間に直線関係が見られることがわかる。この直線的な減衰挙動は Burstein らにより次式(1)で近似できることが報告されている⁽¹⁷⁾。

$$I = a \cdot t^{-n} \quad (1)$$

ここで I はアノード電流密度 (A/m²)、 a は定数、 t はひずみ

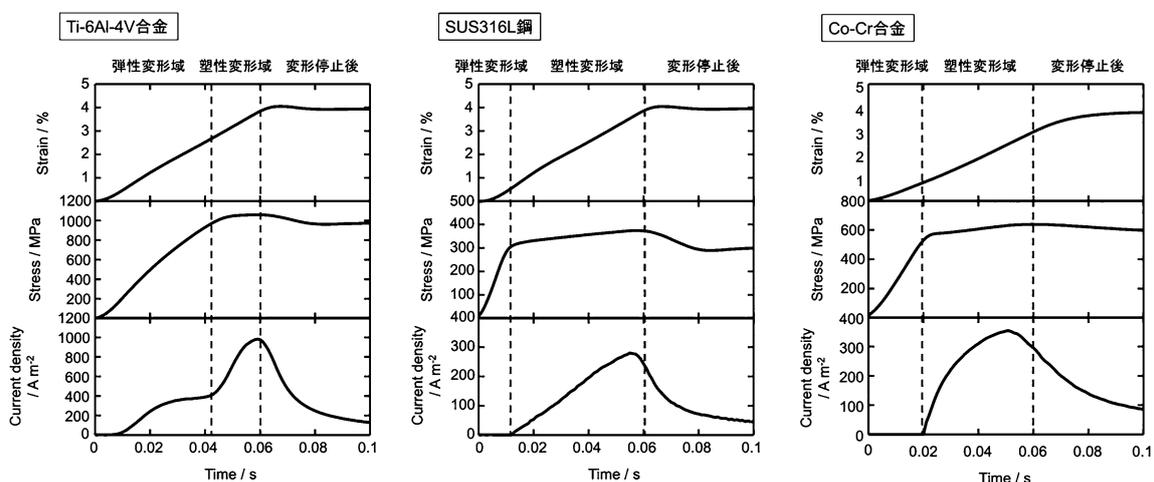


図4 Ti-6Al-4V 合金、SUS316L 鋼、Co-Cr 合金の α -MEM + 10 vol% FBS 中における急速ひずみ電極試験結果⁽¹⁰⁾。

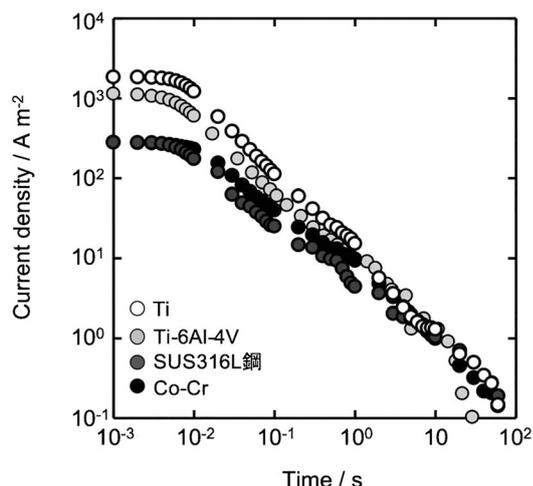


図5 純Ti, Ti-6Al-4V合金, SUS316L鋼, Co-Cr合金の再不働態化時のアノード電流減衰挙動⁽¹⁰⁾.

表1 種々の医療用金属材料の再不働態化時におけるアノード電流減衰率 (n=3)⁽¹⁰⁾

純 Ti	0.942±0.028
Ti-6Al-4V 合金	0.794±0.011
SUS316L 鋼	0.669±0.019
Co-Cr 合金	0.717±0.018

付与停止後の時間(s), nは減衰率である. n値が大きいくほど電流減衰が早い, すなわち再不働態化が早く進行することを示している. 各材料のn値を表1に示すと, 純Tiの再不働態化が最も早く, 次いでTi-6Al-4V合金, Co-Cr合金, SUS316L鋼の順になる. このn値を用いて, 例えば急速ひずみ付与時の最大電流密度が1/10000に減衰する時間を求めて比較すると, SUS316L鋼では純Tiの約50倍の時間を要する結果が得られる. 急速ひずみを付与した際の腐食量をアノード電流密度の積分値すなわち電気量で表すと, 電気量のほとんどは再不働態化時に流れるアノード電流によって決まるため, Ti系材料では一瞬の間に流れるアノード電流密度の最大値こそ大きいものの腐食量は小さく, 一方でSUS316L鋼ではTi系材料と比較して電気量および腐食量は大きくなる. このことは, 一般的に知られている生体内におけるTi系材料とステンレス鋼の耐食性の序列にも対応している.

5. 再不働態化に及ぼす生体組織の影響

これまででは, 生体内において再不働態化が速やかに完了し元の耐食性を維持できる場合の電気化学挙動について説明してきた. 一方で, 時として金属材料には局部腐食が発生し長

期信頼性を損ねる場合がある. 本項では, タンパク質や細胞などの生体組織がバイオメカノケミカル環境で医療用金属材料の局部腐食に及ぼす影響を紹介する. 一般的に, 生体内はほぼ中性で緩衝作用を持つためpHの極端な変化もなく, 塩化物イオン濃度は約0.9%であるため, 医療用金属材料にとっては比較的マイルドな腐食環境である. 遠藤らは, 口腔内においては一時的にpHが4付近まで低下することや, 歯垢の形成により医療用金属材料上に酸素濃淡電池が形成してアノード部において局部腐食が形成されることを報告している⁽¹⁸⁾. また, 廣本らは, 接着した細胞と医療用金属材料の間にすき間が形成し, 局部腐食が生じ得るとしている⁽¹⁹⁾. しかし, いずれの条件においてもそれだけでインプラントの重大な劣化につながるほどの局部腐食にまで成長することはまれであり, 実験による再現も難しい. 我々は, 生体組織に力学的な負荷が加わった場合, すなわちバイオメカノケミカル環境において局部腐食が発生するのではないかと考え, 急速ひずみ電極試験により検討を行った.

供試材は純Ti, Ti-6Al-4V合金, SUS316L鋼とし, 急速ひずみ電極試験前に試験溶液に1日浸漬させた試料(以下, 1日浸漬試料), 試験溶液に1週間浸漬させ, 試料上のタンパク質量を増やした試料(以下, 1週間浸漬試料), 試験溶液に1週間浸漬させながら表面で細胞を培養した試料(以下, 細胞試料)の3種類を用意した. これらの試料を用いて急速ひずみ電極試験を行い, 得られたアノード電流密度変化から計算した電気量の結果を図6に示す. ここでは, 1日浸漬試料において生じた電気量を100%として他の条件における電気量を1日浸漬試料に対する割合で示している. いずれの試料においてもひずみ付与中の電気量には前処理の違いによる違いは見られなかった. 一方, ひずみ付与後の電気量, すなわち再不働態化時の腐食量は1日浸漬試料よりも1週間浸漬試料でより大きくなり, 細胞試料において最大となった. これらの結果は, 金属材料上に堆積したタンパク質や細胞により再不働態化が抑制されたことを示している.

図7にTi-6Al-4V合金の再不働態化時のアノード電流の減衰挙動を示す. Ti-6Al-4V合金の一部の細胞試料において, 再不働態化速度が低下するだけではなく, 減衰開始から数秒の間にアノード電流が再増加し, 10秒程度停滞したのち緩やかに再減衰する現象が認められた(以下, この現象を電流停滞と記述する)⁽⁷⁾. この時, 得られる電気量は電流停滞が生じなかった場合と比較して非常に大きくなり, その分腐食量も増加する. 電流停滞を示した試料の表面を試験後にSEMにて観察すると, 図8に示したとおり, すべりステップに沿った局部腐食が認められた(局部腐食部分を矢印で示した). 再不働態化時の電流停滞は局部腐食の発生および成長によって生じたものであると考えられる. 細胞を接着させたTi-6Al-4V合金の試料において, このような再不働態化時の電流停滞および局部腐食の発生は必ず生じるものではなく, 同様の前処理を行った試料でも速やかに電流が減衰する場合もあった. 再不働態化時に電流減衰が速やかに進行した試料では急速ひずみ付与前の腐食電位が約-0.2Vであり,

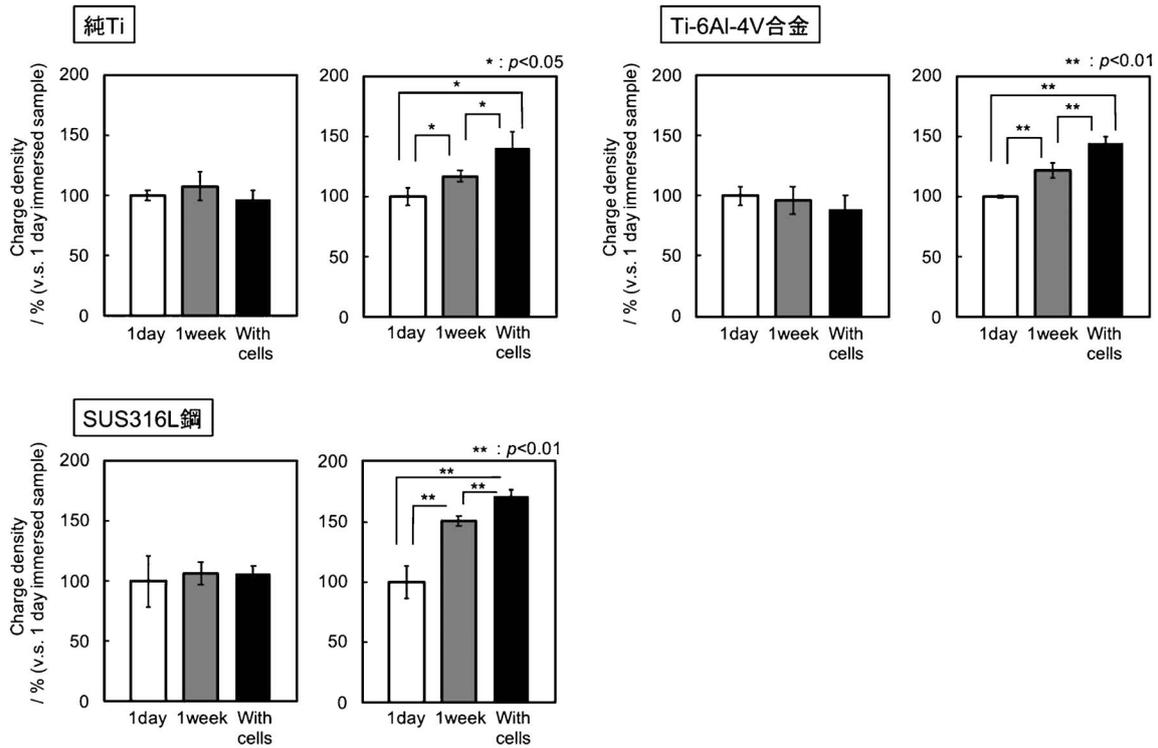


図6 α -MEM + 10 vol% FBSに1日, 1週間浸漬および細胞培養しながら1週間浸漬させた純Ti, Ti-6Al-4V合金, SUS316L鋼における急速ひずみ付与に伴い発生した電気量⁽¹⁰⁾. 左図: 急速ひずみ付与中に発生した電気量. 右図: 急速ひずみ停止後(再不働化中)に発生した電気量.

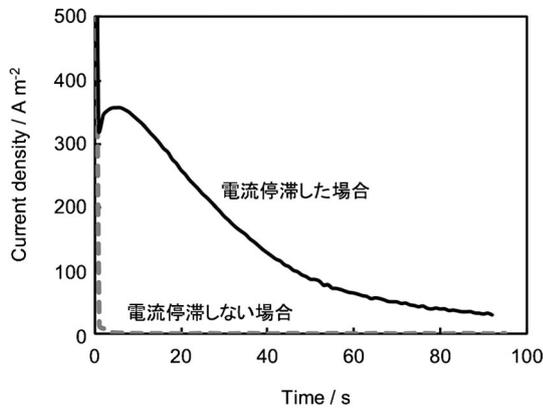


図7 Ti-6Al-4V合金の細胞試料において急速ひずみ付与後に観察された再不働化時のアノード電流停滞挙動.

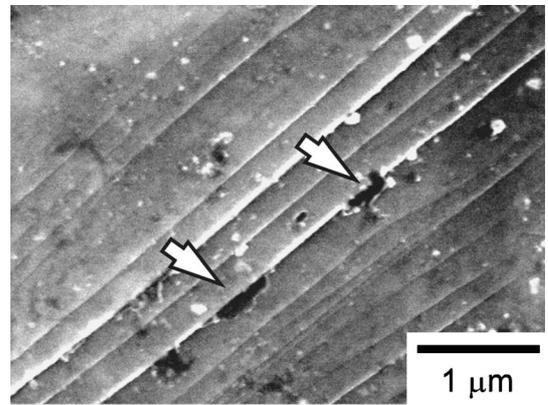
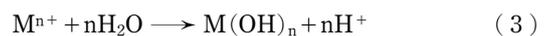


図8 再不働化時のアノード電流停滞挙動が観察されたTi-6Al-4V合金の表面SEM写真(矢印部分はすべりステップに沿って発生した局部腐食).

電流停滞が生じた試料ではひずみ付与前の腐食電位は約0Vであった. このことから, ①材料変形時に材料上に細胞などの生体由来の高分子が接着していること, ②材料変形前の腐食電位が細胞接着なしの場合よりも貴であること, ③材料変形時に不働態皮膜が破壊され金属溶解が生じることの3条件がそろうことで, 生体内でTi-6Al-4V合金に局部腐食が生じると考えられる. 細胞接着時にTi-6Al-4V合金の腐食電位が上昇する理由として, 例えば, 試料表面に接着したタンパク質や細胞が溶出金属イオンの拡散を阻害することでアノード反応を抑制し, 腐食電位が上昇するというモデルが提案されている⁽²⁰⁾.

バイオメカノケミカル環境において, タンパク質や細胞などの生体組織により再不働化が抑制される詳細なメカニズムとして以下のように考察している⁽⁷⁾. タンパク質や細胞などの大きな高分子が試料表面に接着した際には, 細胞やタンパク質と試料表面の間に小さなすき間構造が生じる. 材料変形により不働態皮膜が破壊されると新生面と溶液が接触し, 以下の式(2)および式(3)に示す金属溶解と加水分解が生じる.



細胞やタンパク質と試料表面の間すき間内部では溶質の拡散が遅くなるため、加水分解で生じたH⁺の濃度が上昇し、すき間内のpHが低下する。その結果、金属溶解度が上昇し、金属溶解が促進される。さらにすき間内では細胞による酸素の消費および溶液側からの酸素供給の抑制も生じる。よって、細胞試料ではさらなる再不働態化の抑制が生じたと考えられる。タンパク質や細胞による再不働態化の抑制はすき間腐食と原理は同じであるが、材料変形による不働態皮膜破壊を起点としているため、静的環境で発生するすき間腐食よりもさらに発生が容易であり、注意すべき腐食であると考えられる。通常、Ti-6Al-4V合金では電流の停滞が生じた電位域(0V付近)において不働態皮膜は安定であり塩化物中性環境でも局部腐食を生じない。しかし、細胞接着下で材料変形が生じることで、力学的な不働態皮膜破壊が局部腐食の起点となり、細胞による再不働態化の抑制が局部腐食の成長を促進する。体液には緩衝作用があり、タンパク質や細胞により生じたすき間内部の密閉性も高くはないため、すき間内部のpH低下は短時間で解消されると考えられる。しかし、生体内での材料変形は単発の変形ではなく疲労などの繰返し変形である。疲労では、一度の変形は非常に微小であるが、ひずみの蓄積によりすべりステップが形成されることが知られており、Ti-6Al-4V合金のような非常に高い耐食性を有する材料でも、継続的な変形とそれに伴う腐食により劣化すると懸念される⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本稿で示したタンパク質や細胞による再不働態化の阻害および局部腐食の発生は、生体内をバイオメカノケミカル環境という生物学的要因と力学的要因の複合環境として捉えたことで初めて明らかにできた医療用金属材料特有の腐食挙動であり、従来の試験環境、試験方法では得られなかった特筆すべき知見である。

6. おわりに

本稿では急速ひずみ電極試験法を医療用金属材料の検討方法として用いた例を紹介した。急速ひずみ電極試験は、材料を急速変形させることにより金属溶解と再不働態化を独立して観測できる、引張変形を加えるため新生面面積の換算が容易であるなどの利点があり、新生面露出の際の金属溶解・再不働態化の検討に適しているため、我々は医療分野以外にも高温高圧水中におけるNi合金の応力腐食割れの検討⁽²¹⁾⁽²²⁾やコンクリート中鋼材腐食発生における臨界塩化物イオン量の検討⁽²³⁾⁽²⁴⁾などに用いて研究を進めている。上で挙げた環境は、医療、原子力、インフラといった我々の暮らしに不可欠な分野であり、これらの分野では金属材料の劣化の予測の甘さや見落としによる事故は決して許されない。近年、鉄鋼材料のさらなる高強度化に加え、力学特性、耐食性に優れた非鉄金属材料や複合材料の開発が加速している。金属材料の腐食形態は使用環境によって異なり、材料×環境の数だけ腐食が存在すると言っても過言ではない。金属材料が存在する限り腐食問題はなくなるのではなく、今後も我々の社会基盤に根差した金属材料の腐食研究の重要性は高まって

いくと考えられる。その中で、力学因子と化学因子の複合環境における腐食に着目した本稿の結果が、医療用金属材料の劣化評価および長期信頼性向上に関する研究に少しでも貢献できれば幸いである。

文 献

- (1) 堀 隆夫：医療用金属材料概論，日本金属学会，(2010)。
- (2) 堤 祐介：材料と環境，**63**(2014)，360-364。
- (3) N. Eliaz: Materials, **12**(2019)，407。
- (4) C. Leinenbach, B. Schwillig and D. Eifler: Mater. Sci. Eng. C, **25**(2005)，321-329。
- (5) S. Mischler and A. I. Munoz: Wear, **297**(2013)，1081-1094。
- (6) N. Maruyama, S. Hiromoto, E. Akiyama and M. Nakamura: Sci. Technol. Adv. Mater., **14**(2013)，025002。
- (7) K. Doi, S. Miyabe and S. Fujimoto: J. Electrochem. Soc., **160**(2013)，C576-C580。
- (8) K. Doi, S. Miyabe and S. Fujimoto: Mater. Trans., **55**(2014)，1890-1894。
- (9) K. Doi, S. Miyabe, H. Tsuchiya and S. Fujimoto: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **56**(2016)，6-13。
- (10) 土井康太郎，宮部さやか，藤本慎司：材料，**64**(2015)，981-988。
- (11) G. T. Burstein and R. M. Organ: Corros. Sci., **47**(2005)，2932-2955。
- (12) K. Fushimi, K. Takase, K. Azumi and M. Seo: Electrochimica Acta, **51**(2006)，1255-1263。
- (13) F. Contu, B. Elsener and H. Bohni: Electrochimica Acta, **50**(2004)，33-41。
- (14) R. S. Lillard, G. Vasquez Jr. and D. F. Bahr: J. Electrochemical Society, **158**(2011)，C194-C201。
- (15) 島田(山本)隆登志，伏見公志：材料と環境，**60**(2011)，28-38。
- (16) A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan: Standard potentials in aqueous solution CRC Press, (1985)。
- (17) G. T. Burstein and P. I. Marshall: Corros. Sci., **23**(1983)，125-137。
- (18) 遠藤一彦，松田浩一，大野弘機：材料と環境，**42**(1993)，734-741。
- (19) S. Hiromoto and T. Hanawa: J. Royal Society Interface, **3**(2006)，495-505。
- (20) S. Hiromoto, K. Noda and T. Hanawa: Corros. Sci., **44**(2002)，955-965。
- (21) S. Fujimoto and T. Shibata: Corros. Sci., **31**(1990)，643-648。
- (22) T. Shibata and S. Fujimoto: Corrosion, **46**(1990)，793-798。
- (23) 土井康太郎，廣本祥子：第66回材料と環境討論会講演集，(2019)，C-302。
- (24) 土井康太郎，廣本祥子：材料と環境2021講演集，(2021)，B-108。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

土井康太郎

2015年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了

同年 物質・材料研究機構NIMSポスドク研究員

2016年 物質・材料研究機構若手国際研究センター(ICYS)ICYS研究員

2018年11月-現職

専門分野：腐食防食，環境材料学

◎主に新腐食加速試験法の開発や構造用金属材料の腐食・防食に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



土井康太郎



宮部さやか



土谷博昭



藤本慎司

応力下でのステンレス鋼の局部腐食発生

徳田 慎平*

1. はじめに

ステンレス鋼は我々の社会を支える重要な耐食材料である。ステンレス鋼の用途は、台所のシンクや調理器具のような我々に身近なものから、油井管や液化天然ガスの貯蔵タンク、原子力発電設備など多岐にわたる。ステンレス鋼は、その表面にCrを含有する酸化皮膜が生成することで優れた耐食性を示す。しかし、塩化物イオンを含む環境では、局部腐食が生じる場合があり、防食措置等の保守・維持管理には、年間約3600億円を要するとの試算もある⁽¹⁾。そのため、ステンレス鋼の耐局部腐食性を向上させ、構造物の長寿命化やメンテナンスコストの削減を実現することは、非常に重要な研究課題である。

ところで、応力は一般に腐食を促進する⁽²⁾。応力下では、局部腐食の一種である応力腐食割れが生じる場合がある。応力腐食割れは、特定の材料と環境の組合せで生じることが知られ、特に塩化物イオンを含む環境とオーステナイト系ステンレス鋼の組合せは、その典型例のひとつである。応力腐食割れは、材料・環境・応力の三因子が複雑に絡む現象であるため、その発生メカニズムに関しては未だ不明な点もあり、全容解明には至っていない。しかし、中性の塩化物環境では、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れは孔食(孔状の溶解であるピットを伴う腐食現象)を起点に生じる場合が多いことは広く認識されている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。そのため、負荷応力下での耐孔食性の向上は、引いては耐応力腐食割れ性向上につながると予想される。

ステンレス鋼の孔食発生メカニズムに関しては長年精力的に研究されており、MnSに代表される硫化物系介在物はステンレス鋼の孔食発生起点になりやすいと広く認識されている⁽⁷⁾⁻⁽²³⁾。Alkireらは、MnSなどの硫化物系介在物が溶解

(アノード溶解)することで、 $S_2O_3^{2-}$ などの硫黄系の化学種が生成し、その濃度が臨界に達すると Cl^- との相乗作用により、鋼が脱不働態化、ピットが発生すると提唱している⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾。また、Chibaらは、SUS304を用いて微小な電極面を作製し3 MNaCl中で0.6 Vまで動電位分極を行ったところ、中性の塩化物環境において、MnS介在物を含まない電極面では孔食が発生しないことを報告している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。このように、中性の塩化物環境においては、介在物の溶解速度やその有無がステンレス鋼の耐孔食性を決定する主要な要因であるといえる。介在物の溶解速度はその組成に強く依存する⁽²⁴⁾。したがって、介在物の組成を制御し、中性の塩化物環境における介在物の溶解速度を小さくすることができれば、ステンレス鋼の耐孔食性を飛躍的に向上させることができると考えられる。

ステンレス鋼の孔食発生では、介在物の溶解速度に加えて、応力も重要な因子である。先行研究より、負荷応力下では、成長性ピットの発生が促進されることが報告されている⁽²⁵⁾⁻⁽²⁸⁾。応力下でのステンレス鋼の孔食発生に関する先行研究は、次章で紹介する。現在も応力下での腐食挙動に関する研究が数多く行われているが⁽²⁵⁾⁻⁽³⁷⁾、応力の影響に関する統一的なメカニズムは定まっていないように思われる。応力は金属表面の酸化皮膜を機械的に破壊することが知られているが、孔食発生過程における応力の役割は未解明な点があり、また負荷応力下での耐孔食性に優れた硫化物系介在物についても、これまであまり検討されていない。

本稿では、応力腐食割れ自体には言及しない。代わりに、著者らの研究を中心に⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、中性の塩化物環境におけるステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす応力の影響に関して、先行研究を概観する。それを踏まえ、負荷応力下においても耐孔食性に優れたステンレス鋼に関する研究を紹介する。

* 日本製鉄株式会社 技術開発本部鉄鋼研究所(〒293-8511 富津市新富20-1)
Pitting Corrosion of Stainless Steels under Applied Stress; Shimpei Tokuda (Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba)
Keywords: *pitting corrosion, stainless steels, applied stress, inclusion, spark plasma sintering, Titanium Carbosulfide*
2022年3月30日受理[doi:10.2320/materia.61.399]

2. ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす応力の影響

負荷応力下ではステンレス鋼の耐孔食性が低下することが報告されている^{(25)–(28)}。特に Suter らや Shimahashi らは、応力下での MnS 介在物の溶解挙動に着目し、孔食発生に及ぼす応力の影響を検討した⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。Suter らは、直径約 200 μm の微小領域における電気化学特性を測定するシステムを開発し、MnS 介在物を含むステンレス鋼に対して、無応力下および負荷応力下で動電位分極を行った⁽²⁵⁾。MnS 介在物の溶解形態に着目し、無応力下と比較して、応力下では MnS 介在物とステンレス鋼母相との境界に深い溝が生じ、溝内部では、pH の弱酸性化と Cl^- の濃縮が起こることを提唱している⁽²⁵⁾。Shimahashi らは、応力下で動電位分極を行ったところ、MnS 介在物自体にも微小なき裂が生じ、孔食電位が低下すると報告している⁽²⁶⁾。また、著者は、自然浸漬試験に着目し、孔食発生頻度に及ぼす応力の影響を定量的に評価した。図 1 に、無応力下および負荷応力下における鋭敏化 SUS304 の各露出面積での孔食発生頻度を示す⁽²⁹⁾。図 1 において、横軸は試料の露出面積、縦軸は 4 M MgCl_2 中に浸漬してから 24 h 以内に成長性ピットが発生したか否

かを示している。試料には鋭敏化処理を施した SUS304 を用いており、微小な硫化物系介在物が多数存在する。試料の露出面積を被覆により 100 μm 四方から 1 mm 四方と変化させることで、露出面内に存在する硫化物系介在物の数を変化させた。応力の負荷には、小型の引張試験片と水平式の小型引張機を使用した。負荷応力は引張応力とし、試料の 0.2% 耐力の 75% 程度の 180 MPa (弾性域) を大気中で負荷した。被覆した試料表面のゲージ部に小型のアクリルセルを固定し、4 M MgCl_2 溶液をセル内に導入し、応力を負荷した状態で実験を行った。図 1 に示すように、無応力下では、露出面積が小さくなると、孔食発生頻度が減少する。露出面積が 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ よりも大きいときには孔食が発生するが、それよりも小さい場合には、孔食発生は見られない。このように孔食が発生する臨界面積が存在し、無応力下では、臨界面積は 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ であった。ここで、試料表面には孔食起点が多数存在している。露出面内に孔食起点が内在する場合は孔食が発生しやすく、露出面積が十分に小さく、孔食起点を含まない場合には、孔食は発生しにくいと考えられる。したがって、孔食が発生する臨界面積は、孔食起点の一つだけ含んでおり、孔食起点の分布密度を反映した値であるといえる。この孔食発生の臨界面積 (226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$) は、試料の粒径 (88 μm) や介在物の分布密度 (面積 27 $\mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$ 当たり 1 個の介在物) よりも大きい。孔食発生の臨界面積 (226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$) よりも小さい露出面積にも鋭敏化粒界や介在物は確かに含まれることになるが、孔食は発生していない。したがって、すべての鋭敏化粒界や介在物が孔食起点になるわけではないと考えられる。

一方、応力を負荷した際には、無応力下で見られたような孔食発生の臨界面積は存在せず、露出面積が 107 $\mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ でも孔食が発生していることがわかる。孔食が発生する臨界面積は、孔食起点の分布密度を反映した値であることを考えると、無応力下と比較して、負荷応力下では孔食起点の分布密度が増加すると考えられる。無応力下では孔食が発生しにくい、負荷応力下では活性化し、孔食起点として働くものが存在すると示唆される。

孔食起点を把握するため、自然浸漬試験後の孔食の形態を観察すると、応力の有無に関わらず、孔食起点は鋭敏化粒界上の (Mn, Cr, Fe)S 介在物であると推定された。ステンレス鋼中の MnS 介在物では、Cr や Fe が固溶している場合が多く、ここでは (Mn, Cr, Fe)S 介在物と表記する。そこで、孔食起点となる粒界上の介在物の分布密度を解析し、図 1 の孔食発生の臨界面積と比較することで、応力の影響を定量評価した。試料の観察から、粒径は 88 μm 、介在物の分布密度は面積 27 $\mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$ 当たり 1 個であった。結晶粒を正六角形、粒界および介在物の大きさを 1 μm と仮定し、結晶粒と介在物を模式的に描画した。粒界と介在物が重なったものを粒界上の介在物とカウントすると、粒界上の介在物の分布密度は、面積 86 $\mu\text{m} \times 86 \mu\text{m}$ 当たり 1 個だと算出された。図 1 において、無応力下での孔食発生の臨界面積は 226 $\mu\text{m} \times 226 \mu\text{m}$ であるが、粒界上の硫

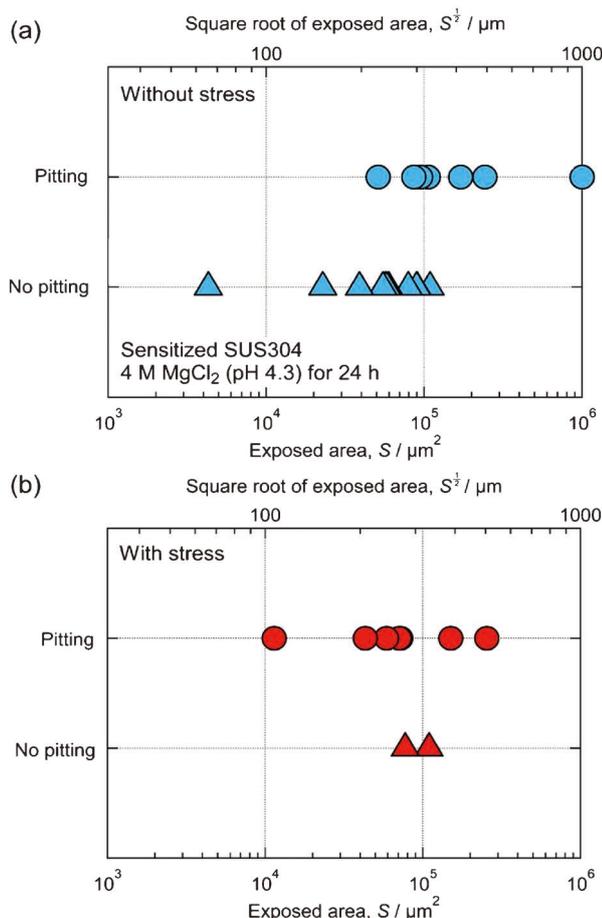


図 1 4 M MgCl_2 中での鋭敏化 SUS304 の孔食発生に及ぼす露出面積の影響：(a) 無応力下、(b) 応力下 (180 MPa)⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

化物系介在物の分布密度(面積 $86 \mu\text{m} \times 86 \mu\text{m}$ 当たり)に介在物が1個)の値を用いると、約7個の粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含む計算になる。したがって、無応力下では、粒界上の介在物が孔食起点となる確率は1/7であり、全ての鋭敏化粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になるわけではないと考えられる。一方の負荷応力下では、試料の露出面積が約 $107 \mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ でも孔食が発生したが、露出面積が約 $107 \mu\text{m} \times 107 \mu\text{m}$ 内には、粒界上の介在物が1.5個のみを含む計算になる。したがって、負荷応力下では、ほぼ全ての粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になると考えられる。無応力下と比較して、負荷応力下では粒界上の(Mn, Cr, Fe)S介在物が孔食起点になる確率が約4.7倍高くなり、孔食発生が促進されると結論付けられる。

3. 応力下での硫化物系介在物の溶解挙動

先述したとおり、中性の塩化物環境におけるステンレス鋼の孔食発生では、MnSなどの硫化物系介在物の溶解を発端とし、鋼の脱不働態化、ピットが発生する。したがって、粒界上の硫化物系介在物が孔食起点になる確率が応力下で高くなる要因として、硫化物系介在物もしくはステンレス鋼母相の溶解速度が応力下で上昇した可能性がある。

先行研究より、負荷応力下では、ステンレス鋼母相の溶解が促進されるとの報告がある⁽³²⁾⁻⁽³⁶⁾。Wuらは、SUS304に対して異なるレベルの弾性引張応力を与え、その塩化物環境中での腐食挙動を調査した⁽³⁶⁾。その結果、ピット近傍の応力集中によりステンレス鋼表面の不働態皮膜が局部的に破壊され、ピットの再不働態化が阻害されることで、応力により耐孔食性が低下すると提唱している。

硫化物系介在物の溶解も応力により加速されるとの報告もある。著者らは、応力下での硫化物系介在物の溶解挙動を解析するため、大型の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含むS添加ステンレス鋼に対して動電位分極を行った。図2(a)に、単一の(Mn, Cr, Fe)S介在物を含む微小な電極面(約 $100 \mu\text{m}$ 四方)における $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中でのアノード分極曲線を示す⁽²⁹⁾。図2(a)において、約 0.2 V から 0.5 V (電位の表記はAg/AgCl, 3.33 M KCl 電極基準、以下同様)の電位範囲で、(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解によるブロードな電流ピークが見られる⁽²⁰⁾⁽²⁵⁾。図2(b)に、無応力下および応力下における(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解の電気量を示す。溶解の電気量は、約 0.2 V から 0.5 V の電位範囲の電流ピークの電気量を算出した。図2(b)に示すように、無応力下と負荷応力下での(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解の電気量は、それぞれ $1.06, 2.52 \text{ C cm}^{-2}$ であり、負荷応力下で(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解量が増加すると考えられる。

また、図2(a)において腐食電位近傍のアノード域に着目すると、腐食電位の低下および電流値の上昇が確認される。従来は 0.2 V 付近が(Mn, Cr, Fe)Sの溶解の開始電位と考えられていたが、負荷応力下では、より低い電位でも(Mn, Cr, Fe)Sが溶解することを示唆している。腐食電位近傍で

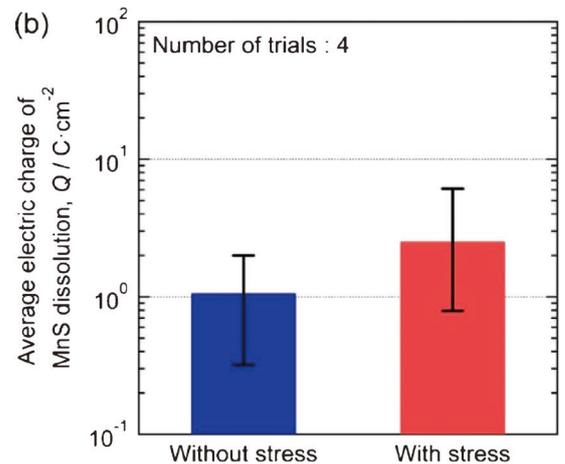
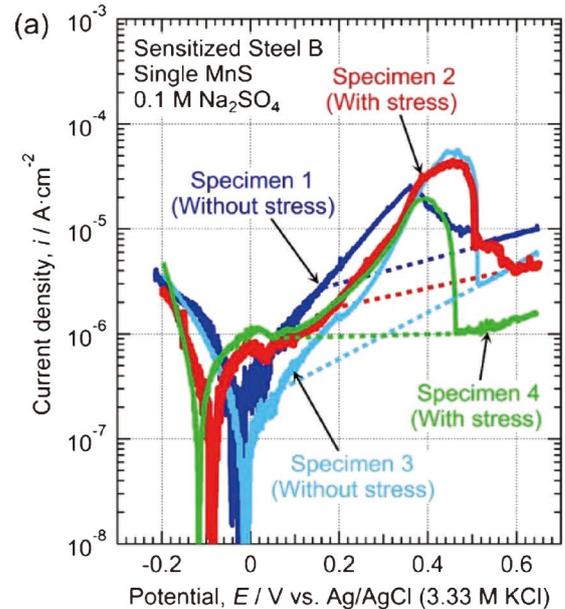


図2 (a)単一のMnSを含む電極面($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$)における $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 中でのアノード分極曲線 (b)無応力下および応力下における(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解電気量⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

(Mn, Cr, Fe)Sの溶解が応力下で加速されたことは、図1の浸漬試験において粒界上の硫化物系介在物が孔食起点になる確率が応力下で高くなることと密接に関連していると考えられる。すなわち、応力下で(Mn, Cr, Fe)S介在物の溶解電位が卑化し、かつ溶解量が増加することで、ステンレス鋼が脱不働態化する環境が整いやすくなり、孔食発生が促進されたと考えられる。

4. 負荷応力下において耐食性に優れた硫化物系介在物の探索

硫化物系介在物の電気化学特性は、介在物の組成に強く依存する⁽²⁴⁾。硫化物系介在物の中でもCaSやMnSは、水溶液に溶解しやすく、ステンレス鋼の孔食起点になりやすいことが知られている⁽²⁴⁾。それに対して、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ やCrSなど

の表面に安定な酸化皮膜が生成する硫化物系介在物は、CaS や MnS 介在物よりも溶解が抑制され、孔食起点になりにくいと報告されている⁽²⁴⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。しかし、Ti₄C₂S₂ や CrS 介在物が、応力下でどのような溶解挙動を示すかは不明である。応力が負荷されると、機械的に表面酸化皮膜が破壊される可能性が考えられ、水溶液中で酸化皮膜が破壊され硫化物の新生面が露出すれば、活性溶解もしくは再不働態化することが予想される。そのどちらの挙動を示すかは、水溶液中での酸化皮膜の電気化学特性に依存するが、Ti₄C₂S₂ や CrS 介在物は、Ti や Cr の酸化物が水溶液中で安定なため、表面酸化皮膜が再生し、応力下においても耐食性に優れると予想される。本章では、酸化皮膜の安定性に焦点を当て、負荷応力下においても耐孔食性に優れた硫化物系介在物について解説する。

著者らは、粉末のボールミリングによるメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせることで、ステンレス鋼中の介在物を模擬した(Mn, Cr, Fe)S, Cr₂S₃, Ti₄C₂S₂の焼結体を作製し、応力下での溶解挙動を調査した。本稿では、これらの焼結体をバルク介在物と呼称する。放電プラズマ焼結は、パルス電流により粉末間にスパークやプラズマを発生させ、加圧焼結を行うもので、材料科学の多くの分野で利用

される有用な技術である⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴⁴⁾。図3に、無応力下および応力下におけるバルク(Mn, Cr, Fe)S, Cr₂S₃, Ti₄C₂S₂の0.1 M MgCl₂中でのアノード分極曲線を示す⁽³⁰⁾。併せて図4に、Mn-S-MnS-H₂O系, Cr-S-CrS-H₂O系, およびTi-S-C-Ti₄C₂S₂-H₂O系の電位-pH図(可溶性化学種濃度: 1×10⁻³ mol/kg, 298 K)を示す⁽³⁰⁾。電位-pH図は、各固体やイオンが水溶液中でどの電位やpHの範囲で安定かを示す指標である。図3(a)に示すように、バルクの(Mn, Cr, Fe)S試料では、無応力下、応力下ともに腐食電位はおおよそ-0.5 Vであり、腐食電位から電流値が急激に上昇している。図4(a)に示すように、腐食電位である-0.5 Vは、電位-pH図上では腐食域であるMn²⁺の安定域に位置している。そのため、バルク(Mn, Cr, Fe)Sの表面の酸化皮膜は容易に溶解し、(Mn, Cr, Fe)Sの活性溶解が生じていると考えられる。応力の有無で比較すると、応力下で、腐食域である-0.3 Vから0 Vで電流値が増加しているのがわかる。応力下で表面酸化皮膜が破壊され硫化物の新生面が露出した際、電位が腐食域に位置しているため、酸化皮膜が再生せず、さらに応力により活性溶解速度が大きくなった可能性がある。

図3(b)のバルクCr₂S₃では、(Mn, Cr, Fe)Sよりも電流値が二桁程度小さい。バルクCr₂S₃の腐食電位はおおよそ

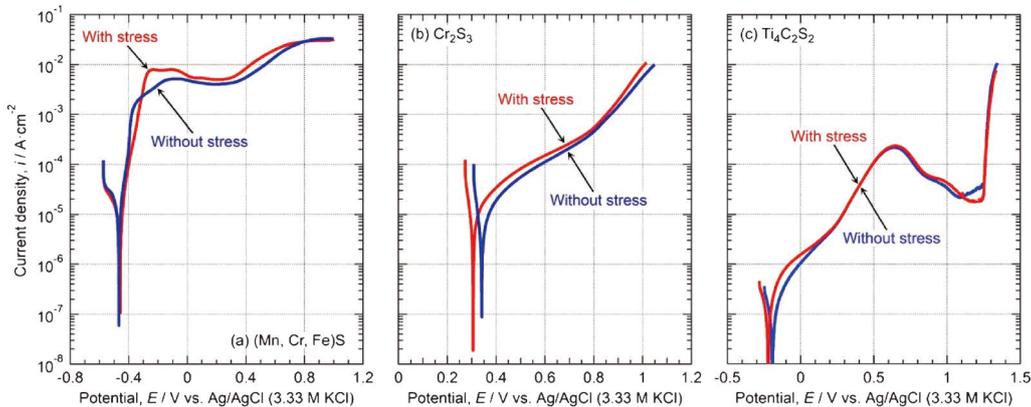


図3 無応力下および応力下における放電プラズマ焼結により作製した(a) (Mn, Cr, Fe)S, (b)Cr₂S₃, (c)Ti₄C₂S₂の0.1 M MgCl₂中でのアノード分極曲線⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

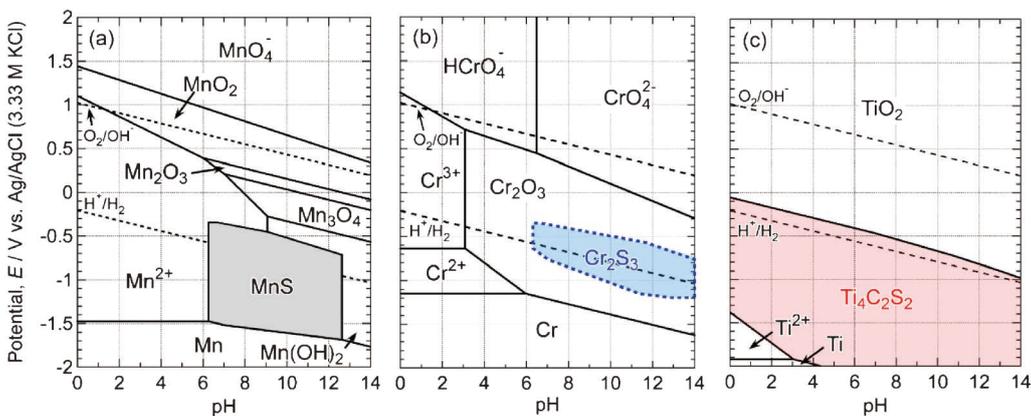


図4 (a) Mn-S-MnS-H₂O系, (b)Cr-S-CrS-H₂O系, および (c)Ti-S-C-Ti₄C₂S₂-H₂O系の電位-pH図(可溶性化学種濃度: 1×10⁻³ mol/kg, 298 K)⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

0.3 V であり、 Cr_2O_3 の安定域に位置している。無応力下と比較して、負荷応力下では腐食電位が低下し、腐食電位付近の電流がわずかに増加しているが、電位の上昇とともに、応力による差も小さくなっている。腐食電位近傍では、応力により介在物表面の酸化皮膜が局部的に破壊され、硫化物が露出したことで電流値が増加したと推察される。しかし、電位が Cr_2O_3 の安定域に位置しているため、電位の上昇とともに露出した硫化物の新生面に酸化皮膜が形成され、応力による影響が小さくなったと考えられる。その後、0.7 V 付近で電流値の増加の傾きが大きくなり、応力により溶解がわずかに加速されている。図 4(b) の電位-pH 図では、0.7 V よりも高い電位は腐食域であり、0.7 V 以降の電位では酸化皮膜が溶解し過不動態溶解が起こっていると予想される。したがって、酸化物が溶液と接する不動態域では、応力の影響は小さく、硫化物が溶液と接触する過不動態域では、応力により溶解が加速されると考えられる。

バルクの $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ では、図 3(c) に示すように、腐食電位付近の電流がわずかに増加しているが、応力の有無で大きな違いは見られない。0.3 V からブロードな電流ピークが見られ、その後 1.2 V 付近で局部溶解による電流値の急激な上昇が見られる。分極曲線の電位範囲はすべて、図 4(c) の電位-pH 図上の TiO_2 の安定域に位置しており、0.3 V 付近からのブロードな電流ピークは、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の表面に TiO_2 皮膜が形成される反応の電流値を捉えていると考えられる。そのため、応力下においても硫化物表面が TiO_2 により保護され、溶解が抑制されたと考えられる。

以上より、バルク介在物の結果を整理すると、応力は 2 つの作用があると考えられる。作用 1：応力(弾性域)は皮膜を破壊し下地を露出させる効果と作用 2：応力は活性溶解を促進する効果である。作用 1 に関して、図 3(b), 3(c) に示すように、腐食電位近傍でわずかに応力により電流値が増加する。これは、応力により介在物表面の酸化皮膜が局部的に破壊され、硫化物が露出したことで電流値が増加したと推察される。また作用 2 に関して、図 3(a) のバルク (Mn, Cr, Fe) S において -0.3 V から 0 V の腐食域で電流値が増加し、また図 3(b) のバルク Cr_2S_3 では、0.7 V 以降の過不動態域で溶解が促進される。したがって、応力下では、酸化皮膜が破壊され硫化物が露出した際、試料の電位が腐食域に位置している場合は、活性溶解が起こり応力下で溶解が加速されると考えられる。一方、試料の電位が不動態域に位置している場合は、再不動態化するため、図 3(c) のバルク $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ のように応力の影響は小さいと考えられる。そのため、酸化物が熱力学的に安定な Cr_2S_3 や $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は、負荷応力下においても不動態化しやすく、応力の影響は小さいと考えられる。同様のことがステンレス鋼中の介在物でも考えられ、 Cr_2S_3 や $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物を含むステンレス鋼は負荷応力下においても耐孔食性が低下しにくく、負荷応力下での耐孔食性に優れると示唆される。

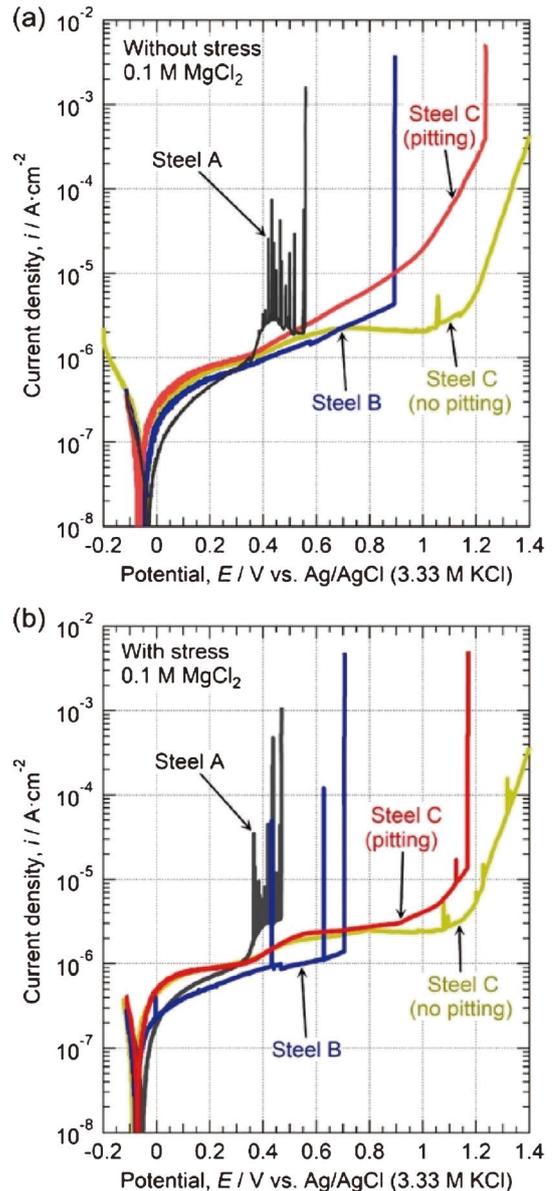


図 5 (Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物を含む SUS304 の 0.1 M MgCl_2 中でのアノード分極曲線 (a) 無応力下, (b) 応力下 (180 MPa) ⁽³⁰⁾. (オンラインカラー)

5. 負荷応力下での耐孔食性に優れたステンレス鋼

そこで、実際に (Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物をそれぞれ含む三種類の SUS304 を作製し、耐孔食性を評価した。図 5 に、(Mn, Cr, Fe)S, CrS, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物をそれぞれ含む SUS304 (S 濃度：約 0.02 ~ 0.03 mass %) の 0.1 M MgCl_2 中でのアノード分極曲線を示す。Steel A は Mn を 1.5% 程度含有し、(Mn, Cr, Fe)S が形成しており、Steel B は、Mn を添加せず、CrS が生成するように成分を調整している。また、Steel C は Ti を添加することで、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物が生成している。Steel A ((Mn, Cr, Fe)S 介在物) および Steel B (CrS 介在物) の場合、どの測定においても成長性ピットが生成した。一方、Steel C ($\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 介在物) では、応力

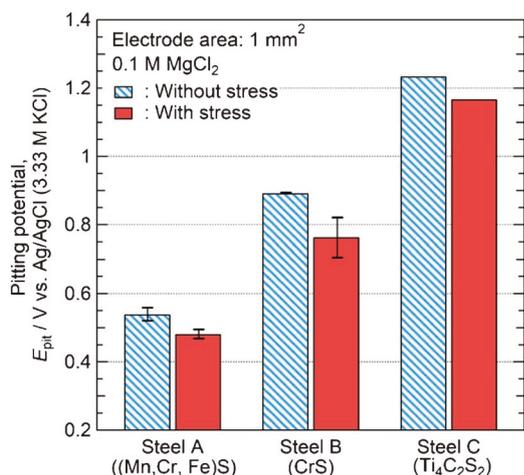


図6 無応力下および応力下における (Mn, Cr, Fe)S, CrS, Ti₄C₂S₂ 介在物を含む SUS304 の 0.1 M MgCl₂ 中での平均の孔食電位⁽³⁰⁾。(オンラインカラー)

の有無に関わらず、全3回の測定うち2回は、成長性ピットは発生せず、1回のみ成長性ピットが発生した。そのため、図5(a)および5(b)には、Steel Cの成長性ピットが発生した場合と発生しなかった場合の分極曲線をそれぞれ示している。図5に示すように、いずれの試料においても腐食電位は-0.1 V付近であり、不動態域を経る。その後、成長性ピットの生成に伴う電流値の上昇が見られる。この電流値が急激に上昇し、成長性ピットが生成する電位を孔食電位とし、各介在物の応力の有無での孔食電位を比較した。図6に、無応力下および応力下における Steel A~Cの平均の孔食電位を示す⁽³⁰⁾。エラーバーは、孔食電位のばらつきを示しており、Steel Cにおいては全測定のうち孔食が発生したのは1回のみであったため、エラーバーは付記していない。図6からわかるように、応力の有無に関わらず、孔食電位は(高)Steel C(Ti₄C₂S₂) > Steel B(CrS) > Steel A((Mn, Cr, Fe)S) (低)の順である。したがって、硫化物系介在物における耐孔食性は、応力の有無にかかわらず、(高)Ti₄C₂S₂ > CrS > (Mn, Cr, Fe)S (低)の順であることがわかる。無応力下、応力下ともに、溶解速度の低いCrSやTi₄C₂S₂は耐孔食性に優れていると結論付けられる。特にTi₄C₂S₂介在物を含むSteel Cは、応力下でも孔食電位が約1.2 Vと非常に高い電位であり、負荷応力下においても非常に優れた耐孔食性を示すことが確認できる。

ステンレス鋼の硫化物系介在物起点の孔食における応力の役割を解析するため、各試料の無応力下および負荷応力下のアノード分極挙動を比較した。(Mn, Cr, Fe)Sを含むSteel Aでは、0.3 V付近から介在物の溶解に伴う電流ピークが見られた後、成長性ピットが発生しており、負荷応力下では孔食電位が低下する。電位-pH図を見ると、Mn²⁺の安定域を経由して孔食が発生しており、図3(a)に示すように応力下で(Mn, Cr, Fe)Sの溶解が加速された結果、孔食電位が低下したと考えられる。Steel B(CrS介在物)では、Steel A

((Mn, Cr, Fe)S介在物)の場合とは異なり、介在物の溶解に伴う明確な電流ピークは見られない。孔食電位は無応力下では0.89 V、負荷応力下では0.76 Vと、負荷応力下で孔食電位の低下が見られる。図3のバルク介在物の結果から、0.7 V付近でCr₂O₃の過不働態溶解が開始するが、CrS介在物を起点とする孔食は、介在物表面の酸化皮膜が不安定である過不働態域で発生している。図3(b)に示すように、応力によりCr₂O₃の過不働態溶解が加速された結果、孔食発生が促進されたと考えられる。Steel C(Ti₄C₂S₂介在物)では、無応力下および負荷応力下のそれぞれ3回測定を行ったが、孔食発生は一度しか確認されなかった。そのため、Ti₄C₂S₂介在物を含むステンレス鋼は、負荷応力下でも耐孔食性が低下しにくいことがわかる。図5の分極範囲はすべてTiO₂安定域に位置しており、応力下においても介在物表面がTiO₂により保護され、優れた耐孔食性を有していると考えられる。したがって、介在物の酸化皮膜の熱力学的安定性を向上させることで、負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性を飛躍的に向上させることができると結論付けられる。同様に、ステンレス鋼中の硫化物系介在物を酸硫化物に改質することで、負荷応力下においても耐孔食性が向上することが報告されている⁽³¹⁾。負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性を向上させるうえで、介在物の酸化皮膜の安定性に着目することは、非常に有望な研究手法であるといえる。

6. おわりに

ステンレス鋼の孔食発生においては、鋼中の介在物の溶解速度が耐孔食性に大きく影響する。本稿では、著者らの研究を中心に、負荷応力下でのステンレス鋼の孔食発生頻度の定量評価に関する取組みや負荷応力下でのステンレス鋼の耐孔食性向上に関するシーズについて概観した。金属材料の腐食挙動に及ぼす応力の影響を詳細に解析することは、材料の長寿命化や構造材の寿命予測の高精度化を実現する上で欠かすことはできず、学術的にも工学的にも非常に重要な研究課題である。腐食現象は電気化学反応であり、負荷応力下での腐食挙動解析には、電気化学測定が必要不可欠であるが、腐食挙動に及ぼす応力の影響を電気化学シグナルとして捉えることは困難な場合もある。最近では、腐食防食学の分野においても、第一原理計算などの計算科学的なアプローチを用いて、金属材料の腐食メカニズム解明を試みる研究が精力的に行われている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。将来的には実験と計算科学の両面から、腐食に及ぼす応力の影響解明に取組むことが必要であり、今後の新規高耐食材料の開発に向けた研究の発展が期待される。

文 献

- (1) 腐食コスト調査委員会: Zairyo-to-Kankyo, **69**(2020), 281-326.
- (2) A.J. Sedriks: Corrosion of Stainless Steels, Second edition,

- John Wiley & Sons, New York, (1996).
- (3) M. Shiwa, H. Masuda, H. Yamawaki, K. Ito and M. Enoki: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 285–289.
 - (4) H. Masuda: *Corros. Sci.*, **49**(2007), 120–129.
 - (5) A. Turnbull, D.A. Horner and B.J. Connolly: *Eng. Fract. Mech.*, **76**(2009), 633–640.
 - (6) M. Cerit, K. Genel and S. Eksi: *Eng. Fail. Anal.*, **16**(2009), 2467–2472.
 - (7) C. Garcia, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin and F. Martin: *Corros. Sci.*, **50**(2008), 2390–2397.
 - (8) C.-Q. Cheng, L.-I. Klinkenberg, Y. Ise, J. Zhao, E. Tada and A. Nishikata: *Corros. Sci.*, **118**(2017), 217–226.
 - (9) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer: *Corros. Sci.*, **9**(1969), 123–125.
 - (10) G.S. Eklund: *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1974), 467–473.
 - (11) G. Wranglen: *Corros. Sci.*, **14**(1974), 331–349.
 - (12) C.S. Brossia and R.G. Kelly: *Corros. Sci.*, **40**(1998), 1851–1871.
 - (13) R.S. Lillard, M.A. Kashfipour and W. Niu: *J. Electrochem. Soc.*, **163**(2016), C440–C451.
 - (14) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2007), C439–C444.
 - (15) J.O. Park, M. Verhoff and R.C. Alkire: *Electrochim. Acta*, **42**(1997), 3281–3291.
 - (16) S.E. Lott and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989), 973–979.
 - (17) E.G. Webb, T. Suter and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001), B186–B195.
 - (18) E.G. Webb and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **149**(2002), B280–B285.
 - (19) E.G. Webb and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **149**(2002), B286–B295.
 - (20) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **159**(2012), C341–C350.
 - (21) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2013), C511–C520.
 - (22) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 857–860.
 - (23) A. Ooi, Y. Ise, E. Tada and A. Nishikata: *Mater. Trans.*, (2021), C-M2020869.
 - (24) P. Marcus: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edit, CRC press, Boca Raton, (2012).
 - (25) T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni and R.C. Alkire: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001), B174–B185.
 - (26) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **161**(2014), C494–C500.
 - (27) F.A. Almuaili, S.A. McDonald, P.J. Withers, A.B. Cook and D.L. Engelberg: *Corros. Sci.*, **125**(2017), 12–19.
 - (28) L. Guan, B. Zhang, J. Wang, E.-H. Han and W. Ke: *Corros. Sci.*, **93**(2015), 80–89.
 - (29) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **167**(2020), 108506.
 - (30) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **183**(2021), 109312.
 - (31) S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *Mater. Trans.*, **63**(2022), 265–268.
 - (32) N. F. Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson and D. Thierry: *J. Electrochem. Soc.*, **162**(2015), C465–C472.
 - (33) A. Nazarov, V. Vivier, D. Thierry, F. Vucko and B. Tribollet: *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2017), C66–C74.
 - (34) M. Breimesser, S. Ritter, H. Seifert, S. Virtanen and T. Suter: *Corros. Sci.*, **55**(2012), 126–132.
 - (35) M. Breimesser, S. Ritter, H. Seifert, T. Suter and S. Virtanen: *Corros. Sci.*, **63**(2012), 129–139.
 - (36) G. Wu and P.M. Singh: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), C209–C216.
 - (37) K. Wu, F. Briffod, K. Ito, I. Shinozaki, P. Chivavibul and M. Enoki: *Mater. Trans.*, **60**(2019), 2151–2159.
 - (38) I. Muto, S. Kurokawa and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **156**(2009), C395–C399.
 - (39) N. Shimahashi, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2013), C262–C269.
 - (40) C. Bourgès, T. Barbier, G. Guélou, P. Vaqueiro, A.V. Powell, O.I. Lebedev, N. Barrier, Y. Kinemuchi and E. Guilmeau: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**(2016), 1183–1189.
 - (41) Y.Q. Yu, B.P. Zhang, Z.H. Ge, P.P. Shang and Y.X. Chen: *Mater. Chem. Phys.*, **131**(2011), 216–222.
 - (42) M. Omori: *Mater. Sci. Eng. A.*, **287**(2000), 183–188.
 - (43) M. Nishimoto, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 196–198.
 - (44) H. Saito, I. Muto and Y. Sugawara: *Mater. Trans.*, **61**(2020), 2248–2251.
 - (45) M. Kadowaki, A. Saengdeejingb, I. Muto, Y. Chen, H. Masuda, H. Katayama, T. Doi, K. Kawano, H. Miura, Yu. Sugawara and N. Hara: *Corros. Sci.*, **163**(2020), 108251.
 - (46) M. Liu, Y. Jin, C. Leygraf and J. Pan: *J. Electrochem. Soc.*, **166**(2019), C3124–C3130.



徳田慎平

★★
 2021年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2021年4月- 現職
 専門分野: 材料工学, 腐食防食学
 ◎現在は Zn 系めっき鋼板の耐食性向上に関する研究に従事。
 ★★★

高温高压水中における 原子力構成材料の応力腐食割れ

榎原 洋平*

1. はじめに

近年、世界でカーボンニュートラルの動きが活発となり、積極的な再生エネルギーの創出・活用とともに原子力発電についても見直す動きが出ている。欧州では原子力発電はクリーンエネルギーと位置付けられており、既存の発電設備に加え、SMR (Small Module Reactor) など自然災害発生時のリスクを最小限に抑えることのできる小型炉の開発も進んでいる⁽¹⁾。2011年の3.11以降、国内ではPWR (Pressurized Water Reactor, 加圧水型原子炉発電設備)のみ再稼働している状態であり、BWR (Boiling Water Reactor, 沸騰水型原子炉発電設備)は再稼働のための安全対策、再認可手続きを進めている。今後原子炉発電設備の安定的な運転を支えるために、プラントの健全性評価が必要となり、BWR構成材料においては経年劣化現象のひとつであるSCC (Stress Corrosion Cracking, 応力腐食割れ)の理解が必要となっている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

BWRにおいては、ステンレス鋼、ニッケル基合金(特に溶接金属)、低合金鋼でSCCが発生していて、これまでに多くの研究報告があるがBWR環境でのSCC挙動が十分理解されているわけではない⁽⁷⁾⁻⁽¹³⁾。いずれの材料においても残留応力によってSCCが起こるわけであるが、ステンレス鋼とニッケル基合金では特に冷間加工によるSCC感受性の増大が顕著である。本稿では、BWR環境における非鋭敏化ステンレス鋼のSCCに及ぼす冷間加工の影響について述べる。

2. 非鋭敏化ステンレス鋼のSCC形態

BWR1次冷却水環境では、1970年代にステンレス鋼 (Type 304鋼)の溶接入熱による鋭敏化に起因した粒界型

SCCが多発し、問題となった。鋭敏化とは、入熱により粒界に Cr_{23}C_6 が析出してその周囲にCr欠乏域が形成されることによって粒界の耐食性が低下する現象である。鋭敏化に起因したSCCを経験したことで、その後、鋭敏化対策鋼としてType 316L, 316NG (316LのようにC量を低減することで鋭敏化を防止し、C量の低減による強度低下とオーステナイト当量低減を窒素添加によって補完した材料)が実機に適用された。しかし、2000年頃からシュラウド (BWR原子炉圧力容器内の仕切り板の役目を果たす円筒状構造物)のType 316Lおよび再循環系配管のType 316NG鋼において、鋭敏化に起因しないSCCが発見された⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。このSCCの経路は粒内型、粒界型であって、機械加工やグラインダなどの研削に起因するケースと溶接による塑性変形に起因するケースがあることが明らかとなった。研削による表面強加工では、ごく表層に10 nm~1 μm オーダーの微細結晶粒を有する層が形成される⁽¹³⁾。断面観察において硬さプロファイルを取得すると、機械加工した表層でのマイクロビッカース硬さは300~400 Hvの値を示し、表面から数百μmの範囲で300 Hv以上となっていたことが報告されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。表面強加工を受けたステンレス鋼では300 Hv以上となった加工硬化領域で粒内割れによってSCCが発生していることが報告されている。溶接部では、溶接金属の凝固収縮によってその熱影響部に塑性ひずみが発生する。発生する塑性ひずみ量は、溶接継手の拘束状態、溶接方法、入熱、材質などによって変わるが、配管の周継手においては内面側の溶接線近傍が最も硬化して250 Hv程度になる⁽³⁾。Type 316NGの母材は160~180 Hv程度であり、この素材を冷間加工によって250 Hv程度にするには、図1の冷間圧延と硬さの関係で示すように15%程度の塑性ひずみが必要となる。図2にBWR環境で非鋭敏化ステンレス鋼が受ける加工とマイクロ組織ならびに硬さの模式図を示す。以降では、冷間

* 株式会社 IHI 技術開発本部技術基盤センター；主任研究員(〒235-8501 横浜市磯子区新中原町一番地)
Stress Corrosion Cracking in High Temperature Water for Structural Materials in Nuclear Power Plant; Yohei Sakakibara (IHI Corporation, Yokohama)
Keywords: SCC (stress corrosion cracking), EBSD (electron backscatter diffraction), triple junction, plastic strain, progressive crack, non-sensitized austenitic stainless steel, BWR (boiling water reactor), cold work, CBB (creviced bent beam) test
2022年2月21日受理[doi:10.2320/materia.61.406]

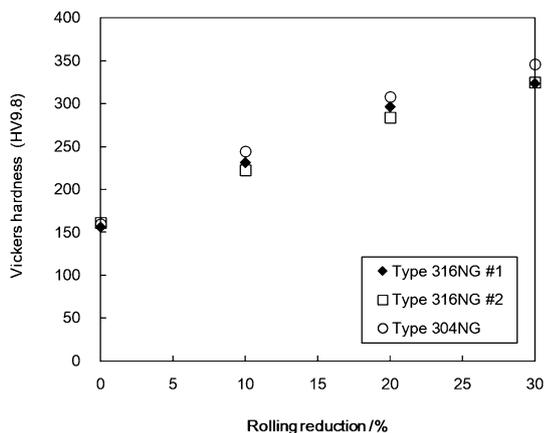


図1 受け入れままならびに冷間圧延した Type 316NG, 304NG ステンレス鋼の硬さ。

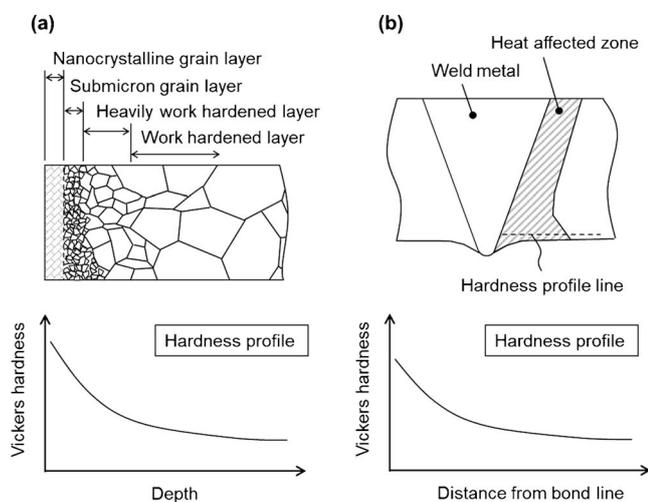


図2 ミクロ組織ならびに硬さプロファイルの模式図 (a)表層加工層, (b)周継手。

加工ステンレス鋼の SCC 試験後の観察から考えられる微小き裂の発生, 進展性き裂への遷移挙動について述べる。

3. 冷間加工材の SCC 試験

研究室における再現試験では, 溶接変形による塑性変形を冷間加工などで模擬した予ひずみ試験片が用いられた⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。実機で報告された硬さを目安として加工を加え, バルク材より SCC 試験片を採取し, SCC 試験の際にこれら試験片に定ひずみ, 定荷重などを与えて試験が実施された。冷間加工材から採取した試験片を用いた SCC 試験では一般にビッカース硬さ 300 Hv 以上で SCC が劇的に加速されると坪田らによって報告された⁽¹²⁾。代表的な低炭素オーステナイト系ステンレス鋼としては Type 316NG, 304NG が挙げられ, 多くの冷間加工材の SCC について試験が実施された。著者らもこれら素材の冷間加工材の SCC 試験を実施した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。用いた鋼種の化学成分を表 1 に示す。Type 316NG#2 は Type 316NG #1 より Ni 当量が低い組成となっている。圧下率 10%, 20% とした冷間加工によって SCC 試

表 1 ステンレス鋼の化学成分。

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
Type 316NG #1	0.019	0.42	1.41	0.024	0.005	12.62	17.06	2.60	0.105
Type 316NG #2	0.013	0.52	1.38	0.024	0.003	11.56	17.62	2.08	0.101
Type 304NG	0.010	0.49	1.61	0.026	0.001	9.48	18.51	—	0.104

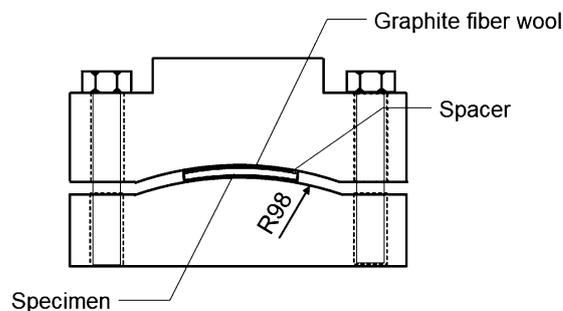


図3 CBB 試験治具。

験前の予ひずみを与え, 圧延方向と試験片長手方向が一致するように板厚 2 mm, 長さ 50 mm, 幅 10 mm の短冊状試験片を採取した。SCC 発生試験としては CBB 試験法 (Crevice Bent Beam, すきま付き定ひずみ曲げ試験) を用いた。CBB 試験法とは, 図 3 のような曲げ治具を用いて, スペースで間隙を維持しつつ, 試験片表面に約 1% の曲げひずみとすきまを形成して SCC を発生させる試験法である⁽¹⁶⁾。すきま形成材としては GFW (Graphite Fiber Wool) を用いた。試験は溶存酸素濃度を 8 ppm にコントロールした循環型オートクレーブ内で行った。なお, 高温水中では酸化剤である酸素は金属表面の酸化によって消費されて時間とともに減少するので, 試験環境を一定に保つために高圧ポンプを用いて溶存酸素濃度 8 ppm に制御した試験水をオートクレーブ内に送る必要がある。試験溶液として 0.1 μ S/cm 以下の高純度水を用い, 288°C, 8 MPa の試験条件で CBB 試験を実施した。

CBB 試験後の試験片表面には非常に薄い酸化皮膜が形成される。SCC 経路観察を目的とした EBSD (Electron Backscatter Diffraction) による方位解析を実施するため酸化皮膜を研磨で除去し, 鏡面に仕上げた後, SCC の経路を観察した。図 4 は 1000 hr 後の CBB 試験片表面に発生した SCC の EBSD による IPF map (Inter Pole Figure, 逆極点図) である。Type 316NG (#1) の 10% 冷間圧延材では粒内 SCC と粒界 SCC が混在していることが分かる。一方, Type 304NG の 20% 冷間圧延材ではそのほとんどが粒内 SCC であった。試験片を長手方向に切断し断面観察を実施したところ, Type 304NG では, き裂深さの小さい粒内 SCC が観察されたのに対して, Type 316NG (#1, #2) ではき裂深さの大きな粒界き裂が多く観察された。Type 316NG #2 は粒界割れが観察されたが, これらのき裂深さは Type 316NG #1 でのき裂深さほど大きくなかった。断面でのき裂経路観察例につい

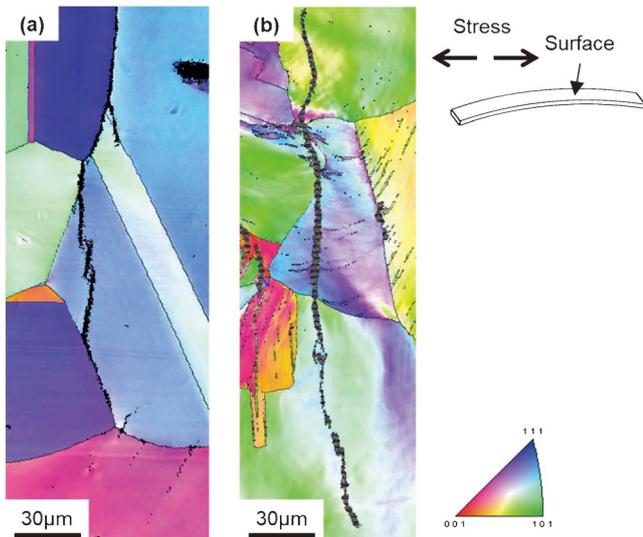


図4 1000 hrCBB 試験後の表面き裂近傍の逆極点図。(a) Type 316NG (#1) 10%冷間加工材, (b) Type 304NG 20%冷間加工材。(オンラインカラー)

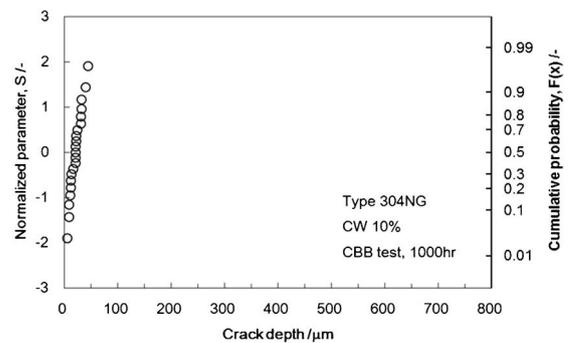
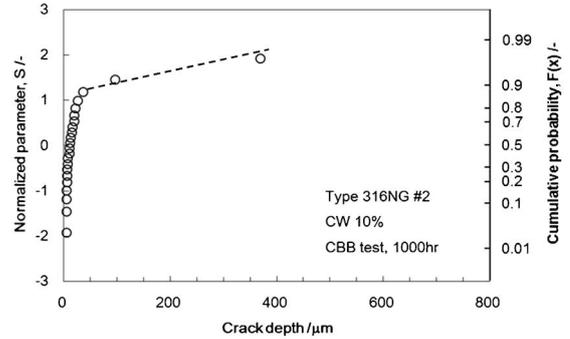
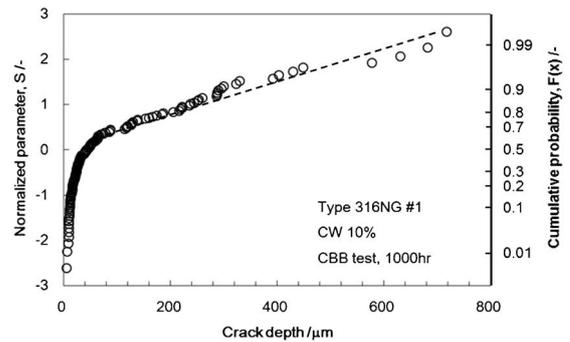


図6 10%冷間加工した非鋭敏化ステンレス鋼の1000 hrCBB 試験後のき裂深さの正規確率分布。

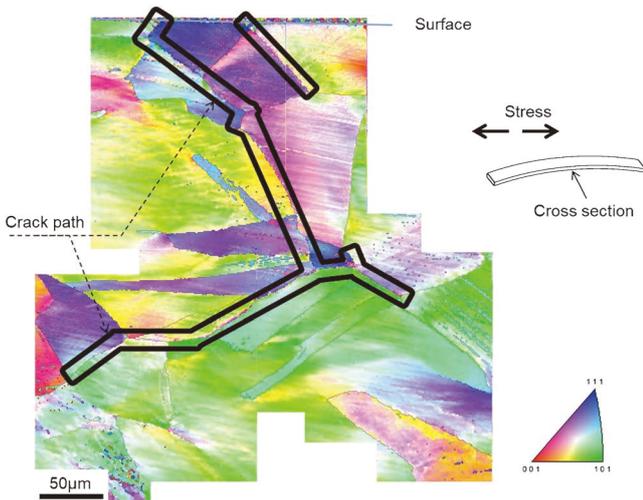


図5 1000 hrCBB 試験後の試験片断面でのき裂近傍の逆極点図 (Type 316NG (#2) 20%冷間加工材)。(オンラインカラー)

で図5に示す。き裂経路がEBSD計測結果で分かりづかったため、黒い太枠によってき裂経路を強調して示している。各材料でのき裂深さについて比較した結果を図6に示す。図6はき裂深さの正規確率プロットであり、本図で直線的であることは正規確率分布に従うことを意味する。明石らのCBB試験片でのき裂深さの統計的検討によれば、50 μmを境にき裂進展挙動が変わり、50 μm以上で高い進展速度でき裂が進展することが報告されている⁽¹⁶⁾。明石は様々なSCCのデータを統計学的に分析し、応力腐食き裂発生過程をPoisson分布に近似し、Poisson分布ランダム過程モデルに基づく潜伏期間の統計数理モデルを検討している⁽¹⁷⁾。き裂発生の空間分布がPoisson分布に従えば時間分布もPoisson確率過程に近似できるとし、Poisson確率過程で発生するき裂の累積確率は式(1)のように指数分布モデルで

与えられると考えた。

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t-a}{\theta}\right), t \geq a$$

$$F(t) = 0, t < a \quad (1)$$

ここで a は位置パラメータと呼ばれSCC発生現象においてはSCCの潜伏期間となり、 θ は尺度パラメータと呼ばれるパラメータとなる。指数分布モデルにより実験で得たき裂発生確率は整理されることが示されている。また、明石によれば、種々のSCCにおいて a/θ は一定となることが報告されており、非鋭敏化Type 316NGステンレス鋼管の実機損傷データも鋭敏化SCCのラボデータと同じであることを示している⁽¹⁷⁾。このことから非鋭敏化ステンレス鋼のSCCも鋭敏化ステンレス鋼でのSCC同様の発生過程に基づいて発生していると考えられる。鋭敏化ステンレス鋼のSCCは前述のとおりそれ自体は進展しない非進展性き裂が発生していることから、非鋭敏化ステンレス鋼でも進展性/非進展性き裂の閾値があると考えられる。図6ではき裂分布が50 μmを境に屈曲していることから、今回試験した非鋭敏化ステンレス鋼においても50 μmを閾値として進展性き裂になると読

み取れる。Type 304NG ではき裂深さは小さく 50 μm 以下のいわゆる非進展性のき裂のみ見られ、一方で、Type 316NG では非進展性き裂に加え、50 μm 以上の進展性き裂が発生していることが確認できる。すなわち、冷間加工材の SCC の特徴は以下のように整理できる。

- 冷間加工材では表面でき裂深さの小さい粒内 SCC が観察される。
- き裂深さが大きくなる場合、そのき裂経路は粒界 SCC が支配的となる。
- 粒界 SCC 感受性のある材料 (Type 316NG#1, #2) では、表面において粒内 SCC のみならず粒界 SCC も確認される。

明石らは SCC の発生・進展挙動において、合体過程を考えている⁽¹⁶⁾。これは SCC が断続的に起こる現象と考えるためである。SCC の発生については多くの研究者がその現象を捉えるために様々な方法を検討している。たとえば井上らは SCC 発生試験中の電位ノイズを計測し、き裂進展に伴って断続的に電位が振動していることを報告している⁽¹⁸⁾。また、渡辺らは鋭敏化ステンレス鋼のチオ硫酸ナトリウム水溶液中での SCC 試験において直接観察から断続的に SCC 発生が起こることやき裂同士が合体することを可視化して示している⁽¹⁹⁾。高温水中の SCC においては釜谷らが CCD カメラを用いた観察を行っており、1 時間ごとの撮影ではあるが、き裂数が増加し、隣接するき裂と合体する過程を報告している⁽²⁰⁾。したがって、今回の CBB 試験片においても、ある潜伏期間後に発生した複数の粒界 SCC の間に粒内 SCC が発生して、図 7 に示すように粒界 SCC 同士の合体を促進したと考えた。SCC が深さ方向に進展するためには表面き裂の進展も必要である。仮に深さ方向にのみき裂が進展し続けるとき裂深さと表面き裂長さのアスペクト比が変化し、表面き裂が進展しやすくなる⁽²¹⁾。すなわち、表面き裂の進展、また表面き裂同士の合体はき裂深さを大きくするための必須条件となる。粒内割れはその深さが小さく、単独では非進展性き裂であると予想されるが、図 7 のように表面き裂の合体に寄与することで進展性の粒界 SCC への遷移を助長していると考えることができる。粒内 SCC のき裂深さが小さい理由は明確ではないが、き裂面の酸化皮膜構造が粒界 SCC のそれと異なるために、前者はき裂が進展しづらく後者は進展しやすいのではないかと推測される。

図 8 に最大き裂深さと冷間加工度の関係を示す。冷間加工度の上昇とともに Type 316 NG (#1, #2) ではき裂深さが大きくなるが、Type 304NG ではき裂深さの増加は認められなかった。

この傾向は、他の研究者によっても報告されている。国谷らは Type 304, 304L, 316, 316L, 316NG, 347NG について冷間加工を施した後に採取した試験片を用いて 500 hr の CBB 試験を実施し、圧下率 20% の試験ではき裂深さは、Type 316L > 316NG > 304 > 347NG > 304L の序列となったことを報告している⁽⁸⁾。また、中山らは溶接継手から採取した試験片を用いて 2000 hr の CBB 試験を実施したところ、Type 316NG 継手から採取した試験片では SCC が発生していたのに対し、Type 304NG 継手から採取した試験片では

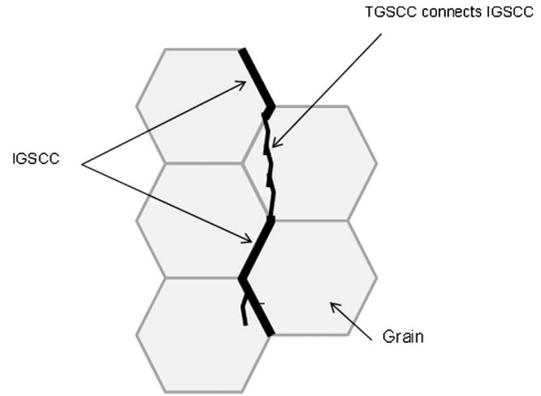


図 7 試験片表面での粒内 SCC の役割。

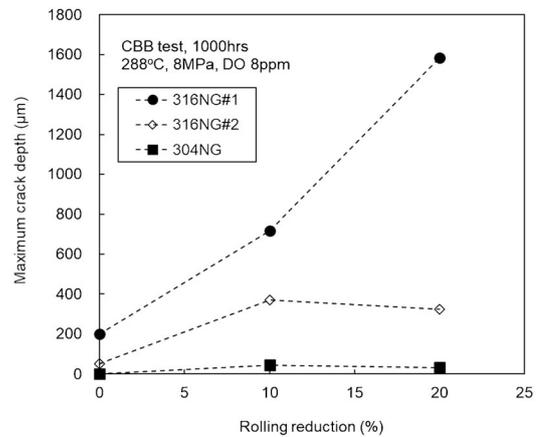


図 8 1000 hr 後の CBB 試験片の最大き裂深さと圧下率の関係。

SCC は発生しなかったと報告している⁽²²⁾。このように BWR 模擬環境での冷間加工ステンレス鋼の SCC 感受性は Type 316NG のほうが Type 304NG より大きい傾向がある。そこで、次節では、Type 316NG と 304NG の材料組織因子の違いから進展性き裂への遷移条件について考察する。

4. 進展性き裂への遷移に関する考察

Type 316NG と Type 304NG の違いとしてまず考えることは加工誘起マルテンサイトの生成の違いである。国谷らは種々のオーステナイト系ステンレス鋼に冷間加工を与えて CBB 試験を実施した。加工誘起マルテンサイトの指標である Md 値を用い、加工誘起マルテンサイトが SCC 抑制に関係している可能性を指摘した⁽⁸⁾。一方で、P. L. Andresen は、冷間加工温度や材料 (Type 304, Type 316, Alloy600) を変えた試験片を用意し、BWR 模擬環境においてき裂進展試験を行った。加工誘起マルテンサイトの生成しない Alloy 600 も含めき裂進展速度は硬度で整理できることを示し、特に加工誘起マルテンサイトを含む材料でのき裂進展速度が大きくなるという傾向はなかったと報告している⁽²³⁾。筆者らの試験で用いた冷間加工した Type 316NG を EBSD で 0.2 μm ステップで観察すると、微量に加工誘起マルテンサイトと推定される相が確認された。これにより SCC 発生試験に

おいて加工誘起マルテンサイトによる SCC 抑制の可能性は否定されたわけではないが、以降では加工誘起マルテンサイト以外の可能性について検討した結果を紹介する。

BWR 模擬環境中の冷間加工ステンレスにおける粒界 SCC では、き裂は大傾角粒界のうち、ランダム粒界を経路に選択する場合が多い⁽²⁴⁾。逆に $\Sigma 3$ などの対応粒界は粒界エネルギーが低いことが知られており、粒界 SCC の経路となりづらいことが報告されている。オーステナイト系ステンレス鋼で見られる対応粒界としては $\Sigma 3$ 粒界がほとんどであるため、冷間加工材の大傾角粒界に占める $\Sigma 3$ の割合を調査した。ある結晶粒間にある粒界が対応粒界であるかどうかは、EBSD では一般に式(2)で示す Brandon の式の範囲にあるかどうかで判断される⁽²⁵⁾。

$$\Delta\theta = K \cdot \Sigma^n \quad (2)$$

ここで $\Delta\theta$ は幾何学的に決定する理想の回転角からのずれ、 K は 15° 、 Σ は 3 ($\Sigma 3$ の場合)、 n は 0.5 である。結晶粒 A に含まれる測定点とそれに隣接する結晶粒 B 内の測定点間の方位差を計算し、Brandon の式で定義される $\Delta\theta$ の範囲内であれば対応粒界と判定される。材料に付与する塑性ひずみが高くなってくると、粒界近傍に転位が Pile-up し、もとの結晶粒界の方位関係(回転軸、回転角)が崩れてきて対応粒界と判定されない領域が増えてくることになる。冷間圧延を施すと図9に示すように圧下率とともに大傾角粒界に占める $\Sigma 3$ の粒界長さ割合が減少する。進展性き裂が生じている Type 316NG #1, #2 の $\Sigma 3$ 粒界長さ割合より、冷間加工 Type 304NG の $\Sigma 3$ 粒界長さが下回っても、Type 304NG において深さ $50 \mu\text{m}$ 以上の進展性き裂が発生していないことから、冷間加工による $\Sigma 3$ 粒界長さ割合の低下は進展性き裂への遷移の必要十分条件ではないと考えられた。

最後に SCC 進展モデルと粒内のひずみ分布の観点から考える。F. P. Ford や森谷ら庄子らによって SCC 進展のモデルが提案されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。式(3)は F. P. Ford の提唱した式である。

$$da/dt = A (d\varepsilon_{\text{tip}}/dt)^n \quad (3)$$

ここで、 da/dt はき裂進展速度、 $d\varepsilon_{\text{tip}}/dt$ はき裂先端のひずみ速度、 A 、 n は材料定数である。すなわち、き裂先端でのひずみ速度が重要であることが分かる。図10の模式図に示すように、粒内・粒界の割れ経路にかかわらず、非進展性き裂が結晶粒界、粒界3重点に出会ったときのき裂先端のひずみ速度がその後の進展性き裂への遷移に関係するという仮説を考えた。すなわち、き裂先端の塑性域が形成された場合に粒界近傍、特に3重点近傍でのひずみの集中が進展性き裂への遷移にとって重要であるという考え方である。塑性ひずみ付与時の結晶粒内の転位下部組織は Type 316NG と 304NG で異なりうる。下平の総説によれば、原子サイズの大きい Mo を含む Type 316 では粗大すべりが起こるのに対し、Type 304 では転位が絡み合っセル構造が形成されることを報告している⁽²⁸⁾。したがって Type 316NG、304NG に塑性ひずみを付与した際に、結晶粒内のひずみ分布が変わることを示唆している。なお、このような転位下部組織の形成の違いは積層欠陥エネルギーに由来することも報告されて

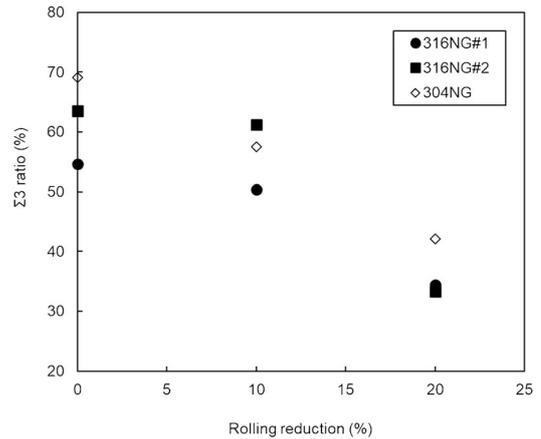


図9 圧下率と $\Sigma 3$ 率の関係。

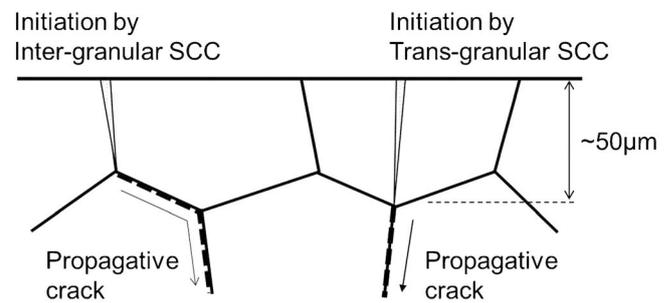


図10 非進展性き裂から進展性き裂への遷移の模式図。

いるため⁽²⁸⁾、著者らの実験結果に加え、文献の CBB 試験結果を種々の SFE (Stacking Fault Energy, 積層欠陥エネルギー) の予測式 (Pickering, Rodes, Schramm, Brofman によって提唱された式) を用いて整理することを試みたが、進展性に遷移する鋼種としない鋼種の閾値を設定することはできなかった。そこで直接的に結晶粒内のひずみ分布を評価するために、引張中断試験材での EBSD 評価を行った。15% まで塑性ひずみを与えた後、引張試験片を荷重軸方向に切断し、埋め込んだ。鏡面研磨後、電解研磨までを行い EBSD による測定を $2 \mu\text{m}$ ピッチで実施した。まず、マクロな引張中断ひずみと粒内方位差 KAM (Kernel Average Misorientation) の関係を図11に示す。KAM は EBSD 測定でのある測定点とその周囲の測定点間の方位差 (5° 以下) の平均値である。著者らは結晶粒径、EBSD での測定点間距離が同じであれば、観察視野内の KAM の領域平均は式(4)となることを報告している⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、今回用いた Type 316NG、304NG は結晶粒径が約 $100 \mu\text{m}$ であるため、鋼種によらず KAM 値のひずみ依存性はほぼ同じとなった。

$$\theta_{\text{KAM}} = \frac{\alpha d \varepsilon_p}{D} \quad (4)$$

ここで、 α は材料係数、 d は EBSD の測定ピッチ、 ε_p は塑性ひずみ量、 D は平均結晶粒径、 θ_{KAM} は粒内方位差である。図8からマクロなひずみと発生する粒内の方位回転量の合計はほぼ同レベルであることが言える。次に図12に Type 316NG と 304NG の粒内の KAM マップと点線での各測定

点間の方位差を示す．Type 316NG においては粒界近傍に高い KAM 値が見られるのに対して，Type 304NG では粒内で高い KAM 値が見られた．上述の仮説のとおり，非進展性き裂が進展性き裂になるためには粒界近傍，特に 3 重点近傍でのひずみが高まる必要があると考えられるため，引張中断材で 3 重点近傍にひずみが集中しやすいかどうかを 3 重点近傍の KAM 値のみ抽出して比較した．まず，ランダム粒界のみで形成された 3 重点を抽出し，その 3 重点近傍において KAM 値が高い結晶粒内の 5 つの測定点での KAM 値を平均して 3 重点における KAM 値とした．1 試料に対し

て 30 点の 3 重点について調査して鋼種ごとの平均値を算出した．視野内の全測定点における KAM の平均値で規格化して比較した．Type 316NG, 304NG, また併せて 316L, 304L の規格化した 3 重点近傍の KAM 値を図 13 に示す．粒界を経路とした進展性き裂に遷移する Type 316NG において高い 3 重点 KAM が生じていることが分かる．また，CBB 試験は実施していないが，Type 316L では 3 重点で方位差が高いのに対し，Type 304L では方位差が小さい．このように，粒界近傍，3 重点近傍での KAM 値を用いることで，BWR 環境で粒界割れに遷移して進展性き裂を生じやすい鋼種の特徴を示すことができた．

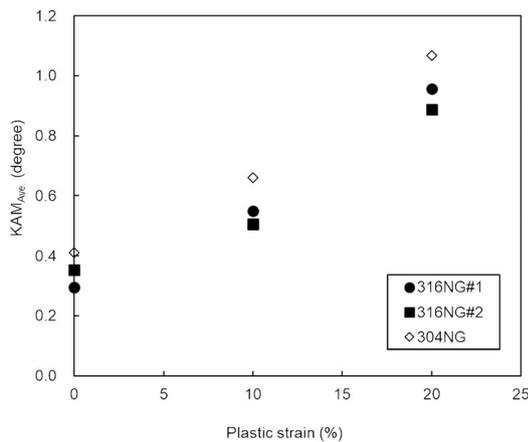


図11 粒内方位差 KAM の視野内平均値と塑性ひずみの関係.

5. おわりに

BWR, PWR 模擬環境いずれにおいても，高温高圧水中での SCC 試験データは限られている．また，SCC 試験材について材料組織学的なアプローチも限られている．今回提示した仮説は数少ない試験に基づいているものでその妥当性は十分検証されているとは言えない．粒界 SCC 同士の合体を粒内 SCC が助長すると述べたが，そもそも粒界 SCC，粒内 SCC がなぜ発生するのかといった点は不明なままである．しかし，今回示したような着眼点で EBSD を活用してミクロ組織を定量し，系統的かつ大規模な SCC 発生試験を実施することで工学的に SCC 現象を捉えて理解することは期待できる．特に粒径が変わった場合には，粒内割れが深さ方向

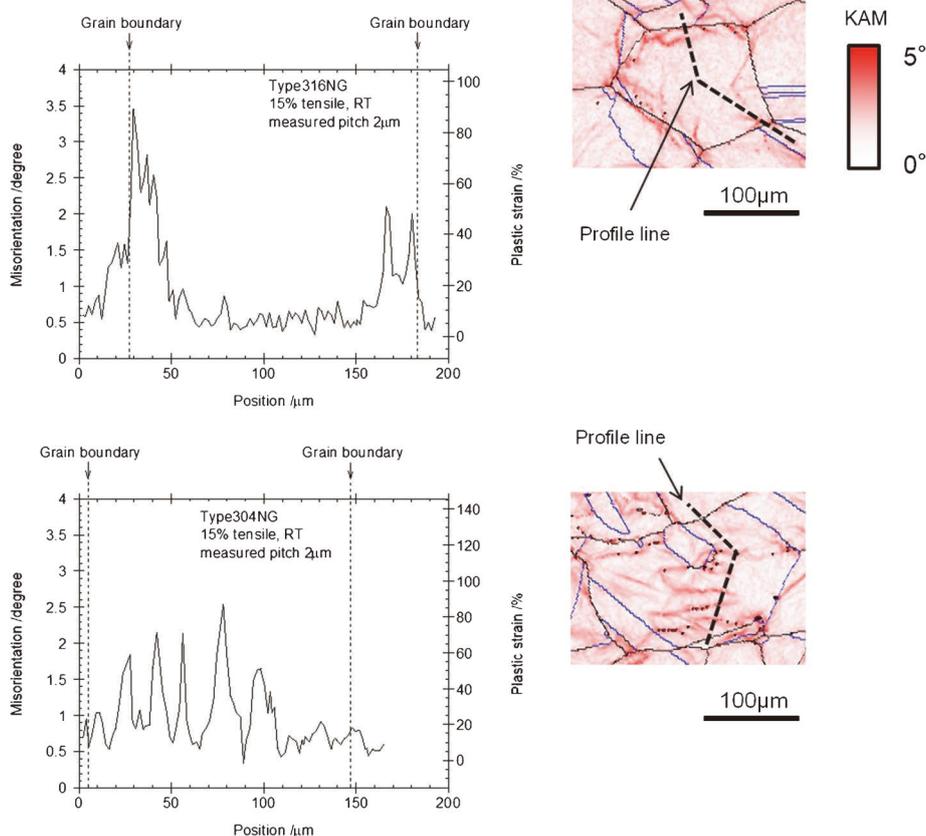


図12 Type 316NG(#1)と 304NG の KAM マップならびに方位差プロファイル．(オンラインカラー)

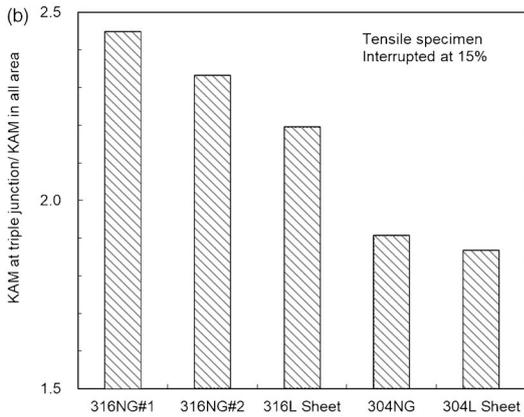
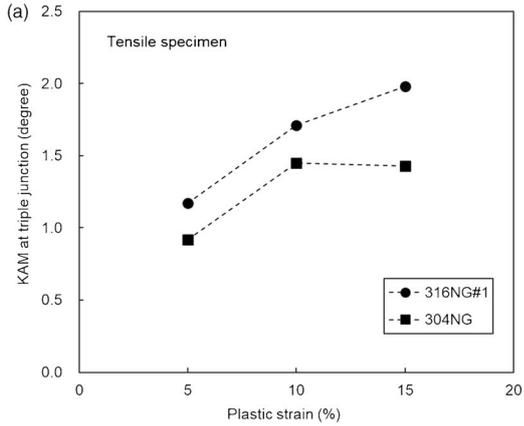


図13 (a)引張中断試験片における3重点KAMと塑性ひずみの関係, (b)視野全体のKAMで規格化した3重点KAMの比較。

において次の粒界もしくは3重点に出会うまでの距離が大きくなるため、再不動態化して死滅する可能性が考えられる。同時に粒径の違いによってマクロには同じひずみを付与しても粒界近傍のKAMや3重点の大きさが変わりうると考えられ、したがって進展性き裂への遷移挙動は粒径によって変化すると考えられる。また、我々の研究では2次元断面でのKAMを計測しているため、紙面奥行き方向の粒界がどのようになっているかは分からない。近年、シリアルセクションングを用いた3次元的なEBSD計測が可能であることから、結晶粒形状を合わせて評価が可能になると考えられる⁽³¹⁾。粒界や3重点に着目した解析はSCCのみならず種々の損傷形態で有効な手段となると考えられる。

文 献

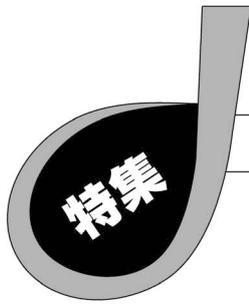
(1) C. A. Lloyd, T. Roulstone and R. E. Lyons: Progress in Nuclear Energy, **134** (2021), No.103672.
 (2) 鈴木俊一, 高守謙郎, 熊谷克彦, 大木 俊, 福田俊彦, 山下裕宣, 二見常夫: 圧力技術, **42**(2004), 188-198.
 (3) 鈴木俊一, 熊谷克彦, 設楽 親, 水谷 淳, 坂下彰浩, 徳間英昭, 山下裕宣: 保全学, **3**(2004), 65-70
 (4) 岡村祐一, 山下裕宣, 福田俊彦, 二見常夫: 圧力技術, **43**

(2005), 4-14.
 (5) 青木孝行, 服部成雄, 安齋英哉, 住本秀樹: 保全学, **4** (2005), 34-41.
 (6) O. Watcher and G. Brümmer: Nuclear Engineering and Design, **168**(1997), 35-52.
 (7) 新井 拓, 黛 正己: 材料と環境, **49**(2000), 243-248.
 (8) 国谷治郎, 笠原茂樹, 安齋英哉, 藤森治男: 材料と環境, **56** (2007), 22-28.
 (9) M. Mayuzumi, N. Ishiyama, Y. Mizutani and J. Tani: Zairyo-to-Kankyo, **55**(2006), 399-405.
 (10) M. Mayuzumi, N. Ishiyama, Y. Mizutani, J. Tani and K. Kako: Zairyo-to-Kankyo, **57**(2008), 230-234.
 (11) 石山宜寿, 黛 正己, 水谷義弘, 谷 純一: 日本金属学会誌, **69**(2005), 1049-1052.
 (12) M. Tsubota, Y. Katayama and Y. Kanazawa: Proceedings of 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, August 19-23 (2007).
 (13) M. J. Olszta, L. E. Thomas, K. Asano, S. Ooki and S. M. Bruemmer: Proceedings of 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, August 23-27 (2009), 549-561.
 (14) Y. Sakakibara, K. Kubushiro and G. Nakayama: Proceedings of 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, August 23-27 (2009), 920-925.
 (15) Y. Sakakibara and G. Nakayama: Proceedings of 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, August 7-11 (2011), 425-437.
 (16) 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **32**(1983), 9-15.
 (17) 明石正恒: 材料と環境, **59**(2010), 312-319.
 (18) 井上博之, 山川宏二, 福田 望: 材料, **43**(1994), 1400-1404.
 (19) 渡辺 豊, 杉森健太: M & M 材料力学カンファレンス 2007 (2007), 204-205.
 (20) M. Kamaya and T. Haruna: Corros. Sci., **48**(2006), 2442-2456.
 (21) K. Tohgo, H. Suzuki, Y. Shimamura, G. Nakayama and T. Hirano: Corros. Sci., **51**(2009), 2208-2217.
 (22) 中山 元, 村上晃一, 鈴木孝和, 吉澤廣喜, 米山夏樹, 平野隆, 古原 忠: 第52回材料と環境討論会予稿集(2005), No.B-204.
 (23) P. L. Andresen and M. Morra: Nucl. Mater., **383**(2008), 97-111.
 (24) 王 昀, 金田潤也, 茂中尚登: 材料と環境, **60**(2011), 141-146.
 (25) D. G. Brandon: Acta Metall., **14**(1966), 1479-1484.
 (26) F. P. Ford: Corros. Sci., **52**(1996), 375-395.
 (27) 森谷信一, 庄司哲雄: 日本機械学会論文集(A編), **60**(1994), pp.2573-2580.
 (28) 下平三郎: 防食技術, **13**(1964), 385-394.
 (29) 榑原洋平, 野村恭兵, 久布白圭司, 吉澤廣喜: 日本金属学会誌, **76**(2012), 669-676.
 (30) 野村恭兵, 久布白圭司, 榑原洋平, 高橋 聰, 吉澤廣喜: 材料 **61**(2012), 371-376.
 (31) 原 徹: 顕微鏡, **49**(2014), 53-58.



榑原洋平

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2005年 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了
 株式会社 IHI に入社
 2012年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2022年 2月- 現職
 専門分野: 金属の腐食全般, 応力腐食割れ, 材料組織学
 ◎プラント関連機器, 産業機械に用いる金属材料の損傷に関する評価技術の開発とそれを用いた損傷対応に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



高強度薄鋼板の水素脆化メカニズム

北條智彦¹⁾ 柴山由樹^{**} 味戸沙耶^{*}
小山元道²⁾ 秋山英二³⁾

1. はじめに

自動車用鋼板では軽量化，衝突安全性向上のため2000年代以降，高強度化がすすんだ．自動車用高強度鋼板は強度上昇にともないプレス成形性が低下し，通常のプレス加工法で構造部材を製造することが困難になるため，引張強さ1500 MPa以上の部材の製造はオーステナイト域温度まで加熱した鋼板をプレス加工し，金型で急冷するホットスタンプ技術⁽¹⁾を用いて行われるようになった．一方，ホットスタンプの新たな設備導入をすることなく，従来の冷間プレス加工可能な1500 MPa級高強度鋼板の要求もあり，1500 MPaの超高強度，20%以上の高延性を有する高強度鋼板の開発が希求されている．

鋼は強度上昇すると水素脆化⁽²⁾⁽³⁾が問題となる．とくに，引張強さが1000 MPaを超えると水素脆化が顕著となることが知られており，1960年代より橋梁に用いられる高力ボルト用高強度鋼の水素脆化に関する研究⁽⁴⁾が行われてきた．1500 MPa級自動車用高強度鋼板も従来の構造用鋼と同様に水素脆化が懸念されるため，自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する研究が急がれている．

本稿では，近年の自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する研究，および著者らが行ったU曲げ加工した高強度鋼板の水素脆化特性評価に関する結果を概説する．

2. 高強度鋼板の水素脆化

(1) 微細組織と水素脆化特性

これまでの高力ボルトの水素脆化に関する研究は，おもに

焼戻しマルテンサイト鋼を用いた研究報告が多く⁽⁵⁾，この焼戻しマルテンサイト鋼の耐水素脆化特性向上のため，炭化物析出による水素トラップサイトの導入⁽⁶⁾⁽⁷⁾や結晶粒微細化⁽⁸⁾の効果を検討した多数の研究報告がなされている．一方，自動車用高強度鋼板は冷間でプレス成形後に構造部材として自動車に適用するため，優れたプレス成形性を付与する必要がある．そのため，高強度と高延性，ならびに優れたプレス成形性のバランスの取れたフェライト-マルテンサイト複合組織(DP)鋼やフェライト-ベイナイト複合組織鋼などの複相組織を有する高強度鋼板が自動車用鋼板に採用されている．DP鋼は高強度をマルテンサイトが，高延性をフェライトが担って高強度，高延性の両立を達成する．新構造材料技術研究組合(ISMA)のプロジェクトにより開発された革新鋼板のひとつは，鋼中に残留オーステナイト(γ)を微細均一に分散させることにより残留 γ の変形誘起マルテンサイト変態を有効に利用して1500 MPaの超高強度と20%の延性を両立した高強度鋼板となっている⁽⁹⁾．

焼戻しマルテンサイト鋼では，水素脆化の破壊起点付近では粒界破壊を生ずる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾．この水素脆化による粒界破壊は水素脆化試験中の結晶粒界(旧オーステナイト粒界)への水素の拡散，水素トラップと結晶粒界の原子同士の結合力を弱めることにより生じる格子脆化(Hydrogen-Enhanced Decohesion: HEDE)機構⁽¹²⁾に基づいて生じると考えられる．これに対して，焼戻しマルテンサイト鋼のき裂の進展領域や，DP鋼に代表される複相組織鋼などの多くの鉄鋼材料の水素脆化は局所的な塑性変形を伴ってき裂が進展する擬へき開破壊を生じる．この擬へき開き裂の発生，進展は水素が転位の運動を助長してき裂先端の塑性変形を局所化する水素助長局所塑性変形(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity:

* 東北大学金属材料研究所；1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院工学研究科；大学院生(現 日本原子力研究開発機構)

Hydrogen Embrittlement of High-Strength Steel Sheets; Tomohiko Hojo*, Yuki Shibayama**, Saya Ajito*, Motomichi Koyama* and Eiji Akiyama* (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **JAEA, Ibaraki)

Keywords: high-strength steels, tempered martensitic steel, stress, plastic strain, hydrogen embrittlement, U-bending

2022年3月1日受理[doi:10.2320/materia.61.413]

HELP)機構⁽¹³⁾や塑性変形によって生じた空孔が水素によって安定化し、空孔がクラスター化して破壊を助長する水素助長ひずみ誘起空孔 (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy: HESIV)機構⁽¹⁴⁾により説明されると考えられる。

従来の自動車用高強度鋼板である DP 鋼の水素脆化破壊挙動に関しては、多くの研究者によって詳細に検討された。Koyama ら⁽¹⁵⁾の報告では、DP 鋼は水素吸蔵して引張試験を行うと、旧オーステナイト粒界やマルテンサイト粒内でき裂が発生し、おもにフェライト粒内で停止、き裂先端が鈍化し、さらなる変形によってき裂先端が広がりながらフェライト/マルテンサイト界面やフェライト粒内を進展することを明らかにした。この DP 鋼の水素脆化は、HEDE 機構、および HELP 機構の両方が関与してき裂発生、進展すると説明されている。また、Asari ら⁽¹⁶⁾は低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Testing: SSRT)、および定荷重試験 (Constant Load Testing: CLT)によって DP 鋼の水素脆化特性と水素量、ひずみ速度、空孔型欠陥生成挙動の関係を検討し、高水素量、低ひずみ速度で水素脆化試験を行うと弾性変形領域においても空孔型欠陥の生成が促進されて水素脆化を生じること、および高水素濃度ではおもにフェライトの局所塑性変形、損傷形成を促進することを明らかにした。この DP 鋼の水素脆化挙動はおもに HESIV 機構に基づいて説明される。

1500 MPa 級革新鋼板のコンセプトと同様に、鋼中に存在する残留 γ の変形誘起変態によって生じる硬質マルテンサイトによる加工硬化率上昇と局部変形の抑制により高強度と高延性を両立させた変態誘起塑性 (Transformation-Induced Plasticity: TRIP)鋼⁽¹⁷⁾が自動車用高強度鋼板として適用されている。母相組織をフェライト、ベイナイト(またはベイニティックフェライト)、およびマルテンサイトとすることで強度レベルを大きく変化させることが可能で、これまでに実用化された TRIP 鋼はおもに母相をフェライト⁽¹⁸⁾、またはベイニティックフェライト⁽¹⁹⁾とした鋼で、強度レベルは 1300 MPa 以下となっている。母相をフェライト/マルテンサイト複合組織とした引張強さ 780 MPa 級 TRIP 鋼の水素脆化特性、および水素脆化破壊挙動に関して、Lovicu ら⁽²⁰⁾や Ronevich ら⁽²¹⁾は水素脆化き裂がマルテンサイト内で発生し、フェライト粒内を進展することを明らかにした。また、Laureys ら⁽²²⁾はノッチ付き引張試験片を用いて水素吸蔵後に引張試験を行い、水素脆化き裂発生、進展挙動を詳細に解析して、き裂はマルテンサイト/マルテンサイト界面で発生し、フェライト粒内を塑性変形を伴いながら進展、小さなき裂が連結して水素脆化破壊に至ることを明らかにした。以上のように、TRIP 鋼も DP 鋼と同様に水素脆化き裂進展に HEDE 機構と HELP 機構の両方が関与していると説明された。近年、自動車用高強度鋼板のさらなる高強度化、高延性化のため、母相をベイニティックフェライトとした TRIP 型ベイニティックフェライト鋼(TBF 鋼)⁽¹⁹⁾、マルテンサイトとした TRIP 型マルテンサイト鋼(TM 鋼)⁽²³⁾や Quenching and Partitioning 鋼(Q&P 鋼)⁽²⁴⁾、および中 Mn 鋼⁽²⁵⁾が第三世代先進高強度鋼板(Advanced High-Strength Steels:

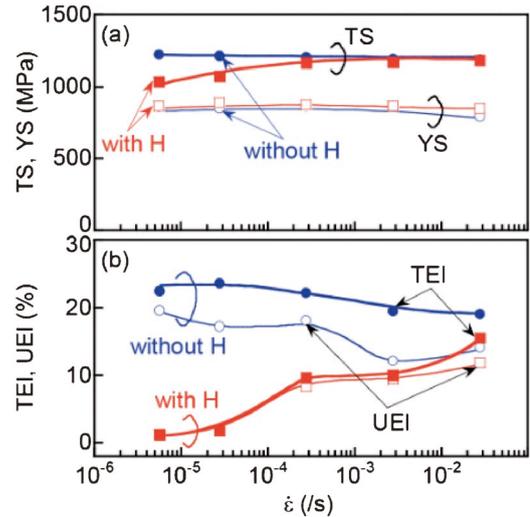


図1 水素吸蔵前後のTBF鋼の引張強さ(TS)、降伏強さ(YS)、全伸び(TEI)、一様伸び(UEI)とひずみ速度($\dot{\epsilon}$)の関係⁽²⁶⁾。(オンラインカラー)

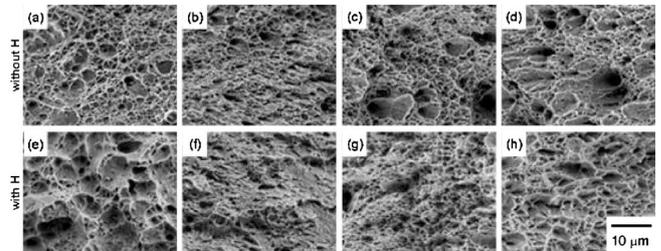


図2 TM鋼の水素脆化試験後の破面写真。(a, e)基本鋼、(b, f)0.5Cr鋼、(c, g)1.0Cr鋼、(d, h)Ni-Cr-Mo鋼。

AHSS)として期待され、これらの鋼の水素脆化に関する研究が行われている。Hojo ら⁽²⁶⁾は TBF 鋼の水素脆化特性に及ぼすひずみ速度の影響を調査し、引張試験を行うと TBF 鋼はひずみ速度が低下するにしたがって水素吸蔵による全伸びの低下が大きくなることを明らかにした(図1)。また、TBF 鋼における水素脆化き裂は変形誘起変態したマルテンサイト、またはマルテンサイト/ベイニティックフェライト界面で発生したことを示した。TM 鋼では、水素吸蔵して引張試験を行っても水素吸蔵しない場合と同様に破面はディンプルを呈するが、そのディンプル径が大きくなることを報告した⁽²⁷⁾(図2)。一方、Q&P 鋼は焼戻しマルテンサイト鋼と比較して短時間の水素チャージでは破断伸びの低下が小さく、破面は水素チャージ時間が長時間になるにしたがって通常のディンプル、大きく浅いディンプル、擬へき開破壊と粒界破壊の混合した形態へと変化したことが報告⁽²⁸⁾されており、残留 γ を含む鋼は水素吸蔵しても HEDE 機構よりも HELP 機構や HESIV 機構に基づく塑性変形が関与した破壊形態を示す傾向がみられる。表1にこれらの結果を簡単にまとめた。

(2) 高強度鋼板の水素脆化特性評価法

高力ボルト用高強度鋼の水素脆化特性評価は、ボルトを模

表1 高強度鋼板の水素脆化研究例.

著者	鋼種	結果
Matsumoto 他 ⁽¹⁰⁾ , Wang 他 ⁽¹¹⁾	焼戻しマルテンサイト鋼	水素脆化破壊起点で粒界破壊 (HEDE 機構)
Koyama ら ⁽¹⁵⁾	DP 鋼	HEDE 機構, および HELP 機構の両方が関与してき裂発生, 進展
Asari ら ⁽¹⁶⁾	DP 鋼	弾性変形領域においても空孔型欠陥の生成が促進 (HESIV 機構)
Lovicu ら ⁽²⁰⁾ , Ronevich ら ⁽²¹⁾	780 MPa 級 TRIP 鋼	き裂がマルテンサイト内で発生, フェライト粒内を進展 (HEDE 機構, HELP 機構の両方が関与)
Laureys ら ⁽²²⁾	780 MPa 級 TRIP 鋼	き裂はマルテンサイト/マルテンサイト界面で発生, フェライト粒内を進展 (HEDE 機構, HELP 機構の両方が関与)
Hojo ら ⁽²⁶⁾	TBF 鋼	き裂は変形誘起変態マルテンサイト, マルテンサイト/ベイニティックフェライト界面で発生 (HELP 機構, HESIV 機構が支配的)
Hojo ら ⁽²⁷⁾	TM 鋼	水素吸蔵により破面はディンプル径が拡大 (HELP 機構や HESIV 機構が支配的)
Yang 他 ⁽²⁸⁾	Q&P 鋼	破面は水素チャージ時間の長時間化でディンプル, 大きく浅いディンプル, 擬へき開破壊と粒界破壊の混合した形態に変化 (HELP 機構や HESIV 機構が支配的)

擬した切欠き付き丸棒試験片に予め鋼中に水素を導入, または水素チャージしながら定荷重試験⁽⁴⁾⁽²⁹⁾, または低ひずみ速度引張試験⁽⁵⁾⁽¹¹⁾⁽³⁰⁾を実施する方法で行われた. また, 水素チャージは酸浸漬⁽²⁾や陰極水素チャージ⁽⁴⁾⁽⁵⁾法により行われた. この高強度鋼の水素脆化特性評価法は, 水素脆化試験中の鋼中の水素の拡散を考慮した評価法であるため, 高力ボルトの水素脆化評価法として広く用いられた.

自動車用高強度鋼板も高力ボルトの水素脆化特性評価の場合と同様に定荷重試験や低ひずみ速度引張試験によって水素脆化特性を評価した多くの報告がある⁽³¹⁾⁽³²⁾. しかし, 自動車用高強度鋼板は曲げ, 穴広げなどのプレス成形後に構造部材として用いられる. 高力ボルトでは水素脆化の主な因子は“材料”, “応力”, “水素量”とされたが, 自動車用高強度鋼板では“材料”, “応力”, “水素量”に加えて“塑性ひずみ”の影響も考慮する必要がある. 自動車用高強度鋼板の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査した研究は, おもに残留 γ 鋼について検討したものが多く, Hojo ら⁽³³⁾⁽³⁴⁾は TBF 鋼の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査し, 3-10%の予ひずみ付与は TBF 鋼の水素脆化特性を向上するが, 12%を超える予ひずみを付与すると予ひずみ付与後の伸び

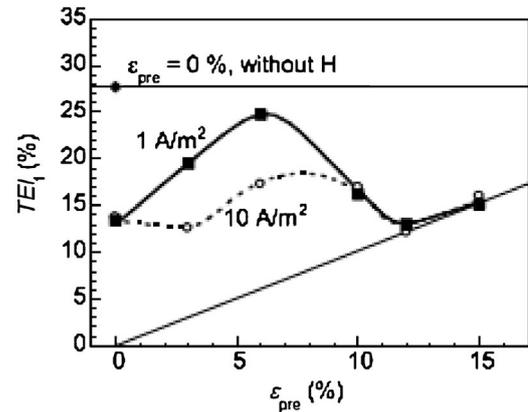


図3 TBF 鋼の破断伸び (TEI_f) と予ひずみ量 (ϵ_{pre}) の関係⁽³⁴⁾.

がみられなくなることを示し(図3), 3-10%の予ひずみ付与による水素脆化特性の向上は水素吸蔵時にき裂の起点となる残留 γ が予ひずみにより減少したことに起因したと説明した. また, Wang ら⁽³⁵⁾や Liu ら⁽³⁶⁾は中 Mn 鋼の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査し, 予ひずみ付与による耐水素脆化特性の低下を吸蔵する水素量の変化や水素拡散係数の変化と関連付けて考察を行っている.

実際の自動車用構造部材を模擬した高強度鋼板の水素脆化特性評価が提案されている. 田路ら⁽³⁷⁾は, U 曲げ加工, ボルト締め応力負荷した DP 鋼を塩酸浸漬して水素脆化特性評価を行い, 水素脆化き裂発生の限界 U 曲げ半径(塑性ひずみ量), 限界負荷応力, および限界水素量の関係を明確化した. また, Li ら⁽³⁸⁾は Q&P 鋼の限界応力と限界曲げ半径(塑性ひずみ)の関係を塩酸浸漬による U 曲げ試験により評価し, Q&P 鋼は応力が高く, 大きな相当塑性ひずみが付与される条件で水素脆化が生じることを明らかにした. さらに, Li らは Q&P 鋼の U 曲げ試験片表面の応力の測定, 相当塑性ひずみの解析, および水素脆化割れ挙動を詳細に検討し, それらの因子と水素脆化割れの関係を明確にした⁽³⁹⁾. Shibayama ら⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾は自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価法の確立を目的として, 引張強さが 1500 MPa 級の焼戻しマルテンサイト鋼に U 曲げ加工を施した試験片に陰極水素チャージすることによって水素を導入して水素脆化試験を行う方法を提案した. さらに, U 曲げ試験片の水素脆化破面観察, U 曲げ頂点部の板厚方向の応力, 塑性ひずみ分布の詳細な解析を行い, 高強度鋼板に U 曲げ加工を施すと最大引張応力は U 曲げ頂点部の板厚中央から少し外側で, 最大塑性ひずみは試験片表面付近で生じ, U 曲げ試験片内の応力と塑性ひずみ分布は異なること, および水素脆化き裂は最大引張応力が生じた, 板厚中央から少し外側で発生したことを明らかにした. Kim ら⁽⁴²⁾は深絞り加工した双晶誘起塑性 (Twinning-Induced Plasticity: TWIP) 鋼を塩酸浸漬して水素脆化挙動を調査し, 深絞り時に生じた残留応力によって水素脆化が生じたことを明らかにした. Hojo ら⁽⁴³⁾は張出し加工した TM 鋼に陰極水素チャージを行って水素脆化挙動

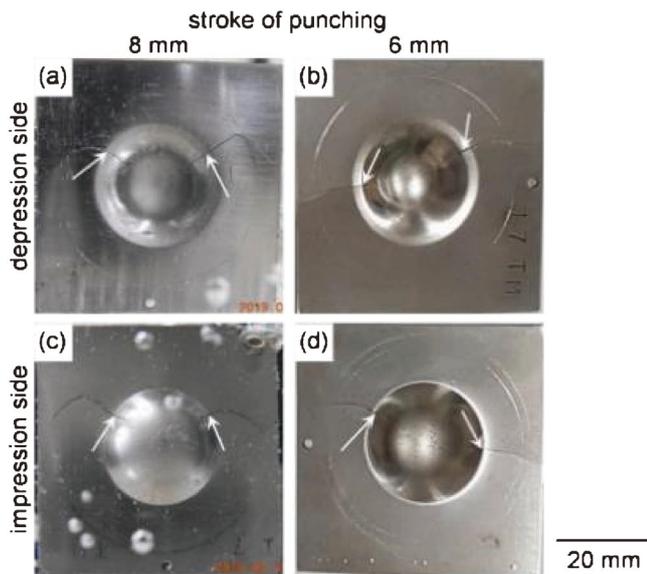


図4 張出し加工を施したTM鋼の水素脆化試験後の外観⁽⁴³⁾. 白矢印は水素脆化き裂を示す。(オンラインカラー)

表2 自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価法の報告例.

著者	鋼種	水素脆化特性評価法
田路ら ⁽³⁷⁾	DP鋼	U曲げボルト締めサンプルを塩酸浸漬
Liら ⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾	Q&P鋼	塩酸浸漬によるU曲げ試験
Shibayamaら ⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾	焼戻しマルテンサイト鋼	U曲げボルト締めサンプルを陰極水素チャージ
Kimら ⁽⁴²⁾	TWIP鋼	深絞り加工したサンプルを塩酸浸漬
Hoyoら ⁽⁴³⁾	TM鋼	張出し加工したサンプルに陰極水素チャージ

を調査した. また, 放射光 X 線回折により張出し加工試験片内の応力, 塑性ひずみ, 残留 γ 分布を明らかにし, 張出し加工によって発生した引張残留応力が高い領域で水素脆化き裂が発生したことを明らかにした(図4). 表2に高強度鋼板の水素脆化特性評価法に関するこれまでの報告をまとめた.

3. U曲げ試験による水素脆化特性評価

2(2)節で述べたように, 自動車用鋼板のプレス加工を模擬した試験片の水素脆化特性評価に関する研究が進んでいる. 著者らは自動車用鋼板の水素脆化に及ぼす応力, 塑性ひずみの影響を明確化すること, および自動車用鋼板の水素脆化特性評価法の確立を目指した系統的な研究を行っている. 本章では応力と塑性ひずみの影響を同時に検討することが可能なU曲げ加工を施した高強度鋼板の水素脆化特性評価に関する結果の一部を紹介する. U曲げボルト締め試験片の水素脆化特性評価はU曲げ加工により鋼板に塑性ひずみを付与し, ボルト締めにより応力を付与したU曲げボルト締め試

験片を作製し, この試験片に電解水素チャージすることによって水素脆化試験を行った. 電解水素チャージ法は電流密度を変化させることによって広範囲に水素量を変化させることが可能で, 試験片表面にさびが発生しないためき裂の発生, 進展挙動を観察できることから採用した. また, デジタルカメラを用いたインターバル撮影によりU曲げ試験片表面のき裂発生, 進展挙動を観察し, さらに水素チャージ中の試験片と対極間の電圧をモニタリングすることによって表面き裂発生時の電圧変化を検出した. 水素脆化を生じる限界水素量測定用の試料にはU曲げ頂点部の応力, および塑性ひずみが付与された部位ではなく, U曲げ試験片の端部の無ひずみ, 無負荷部から採取した. U曲げ加工部は塑性ひずみにより増加した転位に多くの水素がトラップすることにより限界水素量が高く見積もられてしまうため, 転位などの水素トラップ密度変化にかかわらない水素のフガシティーを反映した無ひずみ部の水素量で限界水素量を評価することとした. これより, 本水素脆化特性評価法を用いて自動車用高強度鋼板の水素脆化特性を評価した結果の一部を紹介する.

供試鋼には, 0.35C-0.29Si-0.69Mn-0.008P-0.004S-0.97Cr-0.18Mo-0.01Ni(mass%)の化学組成を有する市販のSCM435鋼(板厚6mm)を用い, この鋼板に800°C×1800sの焼きならし, 900°C×900sの焼入れ, 400°C×1800sの焼戻しを施したあと, 鋼板を1.6mmまで両面研削して焼戻しマルテンサイト鋼板とした. この鋼板から圧延方向に平行に100mm×30mm×1.6mmのサイズの試験片を切り出したあと, 頂点の曲げ半径(R)15mmでU曲げ加工を行った. その後, ボルト・ナットによって試験片端部を締め込み, U曲げ頂点部にU曲げ加工時の応力をゼロとして500~2500MPaの応力付与した. U曲げ試験片作製手順を図5に示す. U曲げ試験片への水素チャージは陰極チャージにより行った. 水素チャージ液は3mass% NaClに0, 0.3, および3g/L NH₄SCNを添加した水溶液を用い, 電流密度は0.6~10A/m²の範囲で変化させた. 水素脆化破壊したときのU曲げ試験片の水素量測定は昇温脱離分析(Thermal Desorption Spectrometry: TDS)により行った. 水素分析用試験片はU曲げ試験片端部の無ひずみ部から採取した.

図6に負荷応力と限界水素量の関係を示す. 曲げ半径15mmのU曲げ試験片は負荷応力が高くなるにしたがって水素脆化発生の限界水素量は低下した. 図7にU曲げ試験片の水素脆化試験後の代表的な破面写真を示す. 曲げ半径15mmのU曲げ試験片は板厚内部で粒界破壊, その領域外では擬へき開破壊, 試験片表面付近ではshear lipが観察され

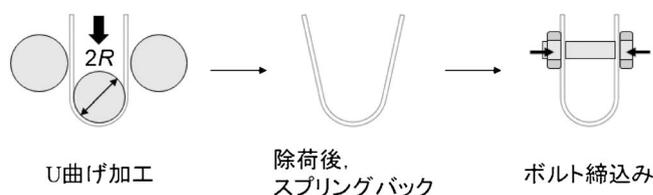


図5 U曲げ試験片作製手順.

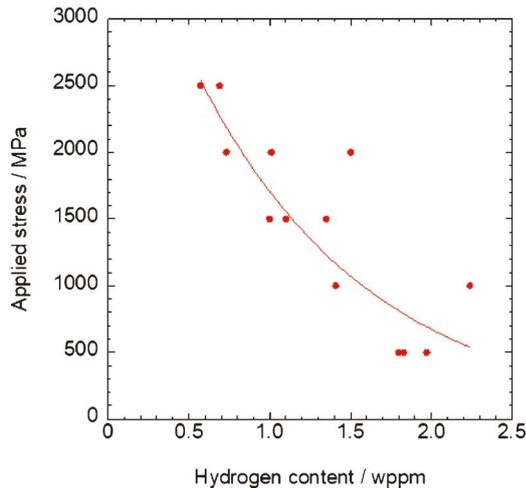


図6 負荷応力と限界水素量の関係. (オンラインカラー)

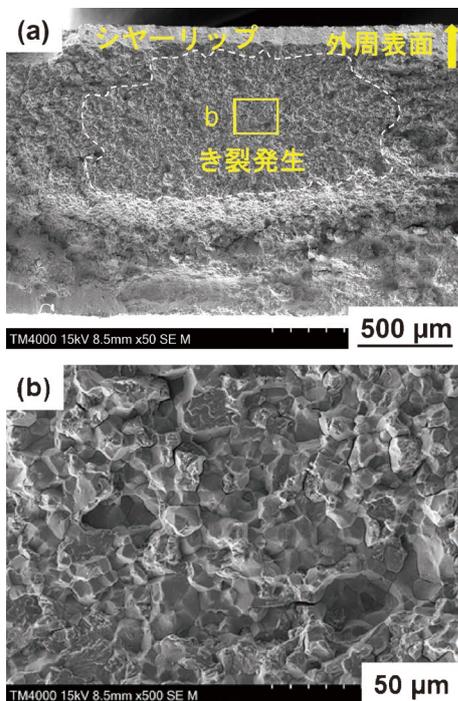


図7 U曲げ試験片の水素脆化試験後の代表的な破面写真(負荷応力1500 MPa). (オンラインカラー)

た。これまでの報告⁽⁵⁾では焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化き裂の発生位置では粒界破壊が発生し、き裂進展領域では擬へき開破壊が現れることが明らかになっている。本研究のU曲げ試験片においても、水素脆化き裂の発生は板厚内部で発生し、試験片表面に向かってき裂が進展したと考えられる。

U曲げ試験片のU曲げ頂点部の板厚方向の応力、塑性ひずみ分布を明らかにするため有限要素解析を行った。その結果を図8に示す。R=15 mmでのU曲げ加工時の板厚方向の相当塑性ひずみ分布はU曲げ外側、内側の試験片表面で高い塑性ひずみが発生し、板厚中央部付近では相当塑性ひず

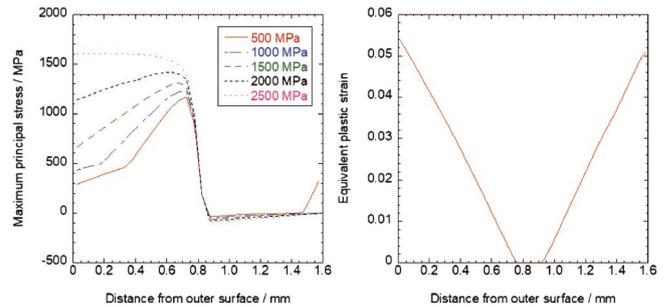


図8 U曲げ頂点部の板厚方向の最大主応力、塑性ひずみ分布. (オンラインカラー)

みは小さかった。一方、U曲げ加工時の板厚方向の最大主応力分布は、板厚中心からわずかに外側でもっとも高い最大主応力(引張応力)となり、U曲げ外側表面に向けて低くなった。また、板厚中央からU曲げ内側では、最大主応力はほぼゼロであった。ボルト締めしてU曲げ頂点部外側表面の負荷応力が高くなるにしたがって板厚中心からわずかに外側の最大主応力はわずかに上昇したが、U曲げ外側表面の最大主応力はおおきく上昇した。図6、図7、および図8より、U曲げ加工した高強度鋼板の水素脆化き裂発生位置は塑性ひずみ量のもっとも多いU曲げ外側、または内側表面ではなく、最大主応力(引張応力)のもっとも高い、板厚中心からわずかに外側であったと考えられた。

自動車用高強度鋼板はプレス成形後に構造部材に適用されるため、プレス成形後(塑性ひずみ付与後)の水素脆化特性評価が重要である。本報告のように、U曲げ加工を行った高強度鋼板には、複雑な応力、および塑性ひずみ分布が生じる。深絞り加工や張出し加工、穴広げ加工、せん断加工を施した高強度鋼板にはさらに複雑な残留応力、塑性ひずみ分布が生じると予想される。本報告では水素脆化き裂の発生の有無は応力に大きく影響されることを示したが、今後、塑性ひずみ量の影響も系統的に評価する必要があると考えられる。

4. おわりに

本稿では自動車用高強度鋼板の水素脆化研究の紹介、および著者らの最近の研究成果の紹介を行った。自動車用高強度鋼板は優れた延性やプレス成形性を確保するため、微細組織を鋼中に微細均一に残留 γ を存在させた複相組織とすることが検討されており、水素脆化挙動に及ぼす微細組織の影響をより複雑化する。また、曲げ加工、深絞り加工、穴広げ加工、せん断加工等のプレス成形様式によって変形様式が大きく異なり、高強度鋼板に付与される塑性ひずみ、残留応力が異なるため、プレス加工も高強度鋼板の水素脆化特性評価を複雑化する因子となっている。自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価、水素脆化挙動の詳細な解析は、微細組織の複相化の効果、応力、塑性ひずみの効果を複合的に考慮する必要があり、これまでの高力ボルトの水素脆化研究から得られた知見をもとに、今後、自動車用高強度鋼板の耐水素脆化特性

生体用 Ti 合金のフレットング摩耗

三浦 永理*

1. 生体環境下で起こり得るフレットング摩耗

(1) Ti 合金のフレットング摩耗

二固体が接触する表面において、摩擦(friction)に伴う表面損傷を摩耗(wear)と呼ぶ。二個体間の接触による摩耗形態は、凝着摩耗(adhesive wear)、アブレシブ摩耗(abrasive wear)、腐食摩耗(corrosive wear)、フレットング摩耗(fretting wear)に分類される。また、固体への流体や流体粒子による摩耗では、エロージョン(erosion)や、疲労摩耗(fatigue wear)、流体の気泡崩壊によるキャビテーション(cavitation)等がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

フレットング摩耗(Fretting wear)とは、マイクロメートル以下の微小振幅で起こる摩耗を指す⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。この摩耗は、主に動荷重を受けるネジ等のはめ合い部や電気接点などの微小振幅の往復動摩擦を受ける部分等、相対すべりを前提としない個所で発生し、その接触面では、摩耗と同時に繰り返し摩擦応力が発生する⁽¹⁾⁽⁷⁾。局部的摩耗によるガタや振動、ボルトやナットの締付力の低下、焼付きの原因となり、電気接点ではノイズ発生の原因となる。また、摺動条件によっては疲労強度を低下させるフレットング疲労(fretting fatigue)を起こす⁽⁸⁾。摩擦摩耗の教科書では、摩耗形態の一つとして簡単な記述に留まるものが多い⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁸⁾。

Ti および Ti 合金は、高い耐食性と高比強度の利点から航空宇宙材料から生体硬組織代替材料として利用されるが⁽⁹⁾、一方で切削加工性に劣るため難加工材に分類される。その理由として、高強度、高融点、酸素との親和性が高く、耐磨耗性の低い、また、熱伝導率が小さいことによる焼き付き性や凝着性の高さや、ヤング率が低くたわみやすい事による加工精度の低さ等が挙げられる⁽¹⁰⁾。主要な生体用 Ti 合金の一つである Ti-6Al-4V 合金では、航空機ジェットエンジン等で

も使用され、そのフレットング疲労が事故原因とされる事例も多い⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。

生体材料間でフレットング摩耗が問題になるケースでは、人工関節の骨頭部とステムネックや、ボーンプレートとネジ間が代表的であるが⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾、他にもフレットング摩耗が発生し得るケースとして、矯正ワイヤとブラケットの接地面、歯根インプラントのフィクスチャーとスクリュー、アバットメント間、フィクスチャーと歯槽骨等が挙げられる⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁹⁾。

また、フレットング摩耗の挙動に関しては、雰囲気の影響を受けやすく⁽²⁾、大気圧条件下では摩耗の過程で摺動面に酸化した摩耗粉が生成される。ところが摺動距離の小ささから摩耗粉の排出が起こりにくく、酸化した摩耗粉のアブレシブ作用により摩耗量が増大することが多い⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁵⁾。そのためフレットング腐食(fretting corrosion)とも呼ばれる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。前述のフレットング疲労は、摺動面が周期的な応力、すなわち表面損傷の繰り返しによる疲労によって、疲労破壊の起点となる微小き裂を生じる現象である。この表面損傷により、高サイクル疲労領域での疲労強度が低下する。特に高強度材料は切欠き感受性が高いため、疲労限が大きく低下しやすい⁽¹⁾⁽⁸⁾。

生体内等の腐食環境下では、フレットング腐食が起こり得る。フレットング特性に影響を与える因子としては、二表面間の摩擦係数や負荷荷重、そして相対すべり量等があり、フレットング疲労では単純な繰り返し応力に繰り返し摩擦応力が加わる⁽²⁰⁾。生体環境下での材料および生体組織のフレットング摩耗は、腐食と疲労と摩耗が複合的に絡み合う複雑な現象であるため理解が難しいが、人工関節置換術の症例増加に伴い、生体内、または擬似生体環境下におけるフレットング腐食疲労現象についても理解が進んできた⁽⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁷⁾。

* 兵庫県立大学大学院工学研究科材料・放射光工学専攻；准教授(〒671-2280 姫路市書写2167)

Fretting wear of biomedical Ti alloys; Eri Miura-Fujiwara (Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji)

Keywords: titanium alloy, titanium-niobium alloy, fretting wear, fretting corrosion, fretting fatigue

2022年4月28日受理[doi:10.2320/materia.61.419]

(2) フレッシング摩耗試験装置

研究室での材料評価に用いるフレッシング摩耗試験の実験装置は、疲労試験機にフレッシング治具を付けるタイプや、Pin-on-disc 型試験機等がある⁽⁷⁾⁽²¹⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。図1に、著者らが評価に用いている Pin-on-disc 型の試験機の模式図を示す。温度制御可能なセルに人工体液を満ちし、サンプルと相手材(図ではジルコニアボール)を浸漬し、ピエゾステージでセルを振動させる方式である。相手材側にロードセルがあり、摩擦力を計測する。フレッシング摩耗試験と同時に電気化学測定を行う場合、作用電極を内接した試料ホルダーを用いる。図2に *in-situ* 摩耗試験セルの模式図を示す。図は回転型セルの模式図であるが、振動型もほぼ同様である。試料は、背面に作用電極用接点を包埋したテフロン製の試料ホルダーにセットし、対極や参照電極を設置したセルに固定する。参照電極は、可能な限り摩擦部近傍に固定する。セルと試料間のガルバニック電流発生防止のため、試料ホルダーと相手材ホルダー、およびセルは全て樹脂製である。

(3) フレッシングの発生と疲労クラック発生モデル

大気中におけるフレッシング現象と疲労クラック発生の理論について、Mindlin の説⁽³⁰⁾を基に説明する。図3に、Mindlin のモデルを基にした球と平面の接触部における球の応力分布モデルを示す⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽²⁰⁾。接触する二表面は弾性変形を受けるが、片方の表面に引張応力がかかると、相手表面は

圧縮応力がかかる。これにより二表面間には相対すべりが発生し得る状態であるが、この相対すべりは接触面でのせん断応力(摩擦力)により抑制もされる。この二表面間に部分的または全体的に相対すべりが起こるのがフレッシングである⁽³¹⁾。

図3に示した平面上の球体は、平面上に垂直荷重 W で接触し、摺動により接線力 T が作用する。この時の球の接触面圧 p の分布は、接触部の中央部 ($x=0$) で最大、端部 ($x=\pm a$) で $p=0$ となる半球状となる。更に、摩擦係数 $\mu=0$ でない限り、接線力 T の作用によりせん断応力 q が発生し得る。相対すべりが起こらない場合、この q は、理論的には中央部で最小、端部で無限大とならねばならない⁽⁶⁾⁽³⁰⁾。ただし、実際に接触面に作用する摩擦力は μp に等しいか、それ以下である。接線力が作用すると、摩擦力 μp は摺動方向と逆方向に生じる。

図3に見られる様に、 μp が q より大きい領域 ($-b < x < b$) では、相対すべりが起こらず、接触する上下面は一体の弾性体のような挙動をとる。しかし相対すべりを妨げるのに必要なせん断応力が μp 以上の領域では、相対すべりが生じ得る。 $T < \mu W$ の場合、 $q \geq \mu p$ となる $a-b$ 間の領域では、相対すべりが生じる。すなわち、図4に示すように、点接触であれば外側の円環部分、線接触であれば走行方向に平行な両端部ですべりが発生し、中央部は固着部(凝着部)となる。 T

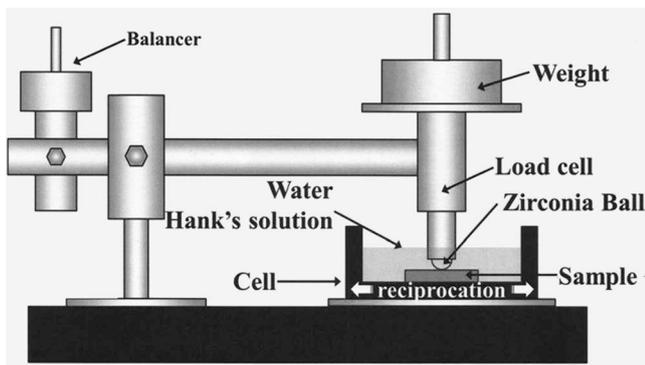


図1 フレッシング試験装置の概略図。

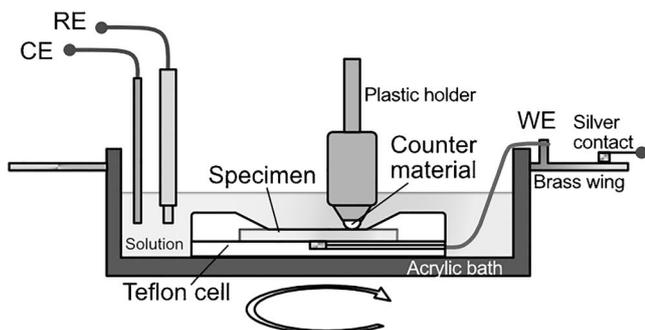


図2 *in-situ* 電気化学測定セルの概略図。

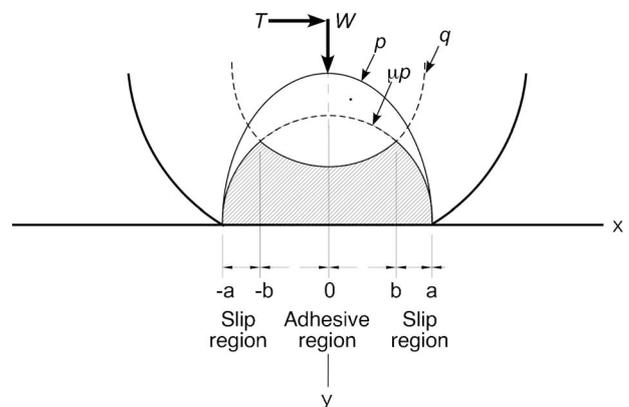


図3 実際の接触面における接触力作用下でのせん断応力分布(斜線部分)。“ q ”は界面での相互すべり(フレッシング)が無い場合のせん断応力分布を示す。

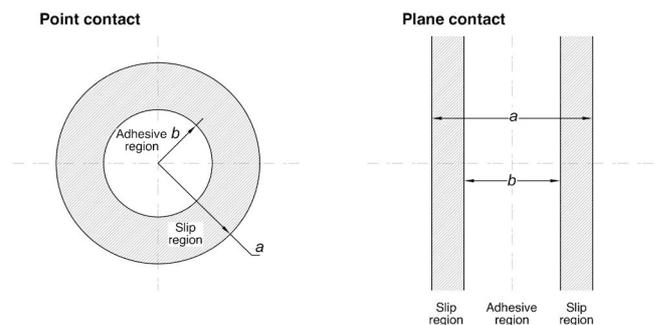


図4 図3の接触面に発生する相互すべり域と固着(凝着)域。左図は点接触の場合、右は線接触の場合。

の増加は固着域を減少させ、 $T = \mu W$ になると接触域全体がすべる、すなわちフレッティングが接触域全域において支配的になる。これを抑制するには、 W を大きくする(p を大きくする)、接触面積を減じる、接触面の保護や潤滑剤による凝着や酸化防止等が挙げられる⁽¹⁾。

フレッティング疲労によるクラック発生は、すべり域と固着域が共存する場合、つまり部分すべりが発生する場合に起こりやすい⁽²⁰⁾。 W が一定とすれば、 T は摩擦係数 μ で決まる。 μ は往復振幅と関連があり、振幅が増加するとすべり域が増加し μ も上昇し、ある程度の振幅で接触面が全てすべり域となると、 μ は一定となる⁽³²⁾。全すべり域の場合、疲労き裂は発生しにくい。これは摩耗域の拡大によって発生したクラック核が除去されるためと考えられている。

(4) フレッティング腐食

腐食性環境下における摩擦では、雰囲気との化学反応による反応膜の生成と摩耗による機械的な膜剥離の繰り返しによる腐食摩耗(corrosion wear)が起こる。Tiの場合、酸素分圧下で不動態被膜を形成するが、摩擦面ではこの膜が剥ぎ取られて新生面が露出する。この酸化膜が摩擦中に迅速に再形成されるのであれば、表面保護作用として摩耗は徐々に減少するが、摺動距離の短いフレッティング摩耗の場合、一度剥ぎ取られた不動態被膜の再生が困難である⁽¹⁾⁽¹⁴⁾。

フレッティング腐食に影響を与えるパラメータは、雰囲気、材料物性、界面圧力、摩擦力の大きさ、表面粗さ、摩擦振幅、繰り返し応力レベル等多岐にわたる。これらの変数の影響についてはそれぞれ系統的な傾向があり、定性的には一部理解されているが、物理的に詳細に記述することが難しい複雑な現象である⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾⁽²³⁾⁽³³⁾。フレッティング腐食疲労を回避するには、部材設計や中間層の挿入による金属材料の接触回避や、耐摩耗性向上のための表面処理や圧縮残留応力の導入が有効である⁽³³⁾。

(5) フレッティング腐食における金属合金と細胞との相互作用

金属合金と細胞との相互作用について、電気化学的特性に対する細胞の影響も調査されている⁽¹⁴⁾。Hiromotoらや、TangらによるSUS304およびSUS316Lの研究では⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、擬似体液中における細胞を含むSUS316LやSUS304の腐食電位は、細胞を含まない電位より低くなり、耐孔食性は細胞存在下で低下したとしている。SUS316Lでは、耐食性低下の理由として、細胞外マトリックスによる不動態被膜の保護機能低下が示唆されており、細胞から産生される硫黄が原因という指摘がされている⁽³⁶⁾。Ti製人工関節を埋入した患者の血中のCr, Co, とTiイオン濃度を測定したVendittoliらの研究では、血液中の金属イオン濃度の大幅な増加が確認された。ただし、摩耗による溶出よりも材料表面そのものからの腐食の影響が大きいと述べている⁽³⁷⁾。人工関節の摩耗による人体への影響として、摩耗粉発生と体外発生による骨吸収と、接続部のゆるみの発生が直接的な問題

として挙げられるが、摩耗粉の発生による全身的な影響として、大動脈傍リンパ節や、肝臓や脾臓で金属摩耗粉が検出されるという報告もある。ただし、摩耗粉から溶出する金属イオンと発がん性との因果関係は明確にはなっていない⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。

2. Ti-Nb合金のHanks液中でのフレッティング腐食摩耗挙動

本章では、Nb濃度の異なる数種のTi-Nb合金のHanks液中でのフレッティング摩耗挙動について調査したNishimuraらの報告⁽¹⁶⁾を紹介する。

(1) Ti-Nb合金のフレッティング実験とin-situ開回路電位測定方法

Ti-Nb合金は、そのNb添加量によって、 α 相から $\alpha + \beta$ の2相、そして β 相へと結晶構造が変化する⁽⁴⁰⁾。また、加工熱処理により、 α' 相や α'' 相、 ω 相などの準安定相が出現する。TiとNbは原子半径が近く(原子半径 $a_{Ti} = 0.211$ [nm], $a_{Nb} = 0.218$ [nm], $\Delta a/a_{Ti} = 0.033$ ⁽⁴¹⁾)、合金化による強度の原子寸法効果は小さい。一方、相構成の影響が明瞭に出やすい。従ってNb組成の違いによる耐摩耗性に組織の影響が反映されやすいと推察される。また、 α 相と β 相では、各相のNb濃度差から酸素固溶量や耐食性にも差がでる可能性がある。そこで、Ti-xNb合金(組成mol%, $x = 10, 20, 28, 40, 50$)の合金を作製し、圧延まま材試料(AR材)と、熱処理材試料(HT材)を作製した。圧下率75%まで冷間または熱間圧延した試料をAR材とし、HT材の熱処理は、赤外線イメージ炉にて真空中で行い、保持温度を1123 K、保持時間は5.4 ksとし、冷却は炉冷とした。

これらの試料についてHanks液中でのフレッティング摩耗試験を行い、試験中の腐食挙動を同時に調査した。フレッティング摩耗試験装置と電気化学測定機構はそれぞれ図1と図2に示したものである。液温は310 Kで保持し、 $\phi 5$ mmのZrO₂ポールを相手材として、負荷荷重0.98 Nをかけた。往復運動の周波数は20 Hzとし、試験時間は5.0 ksとした。摺動距離は約100 μ mである。また、摩耗試験と同期して、フレッティング中の不動態被膜の除去や腐食など、表面状態変化を知るための測定方法として、in-situ開回路電位(Open circuit potential, OCP)測定を行った⁽²⁵⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。図2の参照電極(RE)と作用電極(WE)間の電位差を測定するので、実際の測定では摩耗部の近傍(10 mm以下)の距離までREを近づけて測定した。

(2) Ti-Nb合金の硬さと相の関係

各組成のHT材のXRDプロファイルを図5に示す。Ti-10Nbと20Nbは $\alpha + \beta$ 相、Ti-28Nb, 40Nb, および50Nbは β 単相であった。XRDで同定された相は、AR材でも同様であった。図6に、AR材とHT材のビッカース硬度を示す。2相組織のTi-10Nbが硬度がHv250程度と最も高く、いわゆる準安定 β 組成であるTi-28NbでHv150と最も低く

なった。以降、Nb濃度の増加に伴い硬度は緩やかに上昇したが、何れの組成も $\alpha+\beta$ 相に比べて低かった。また、AR材とHT材で硬度に大きな違いは認められない。

(3) Ti-Nb合金のフレットング摩耗

図7では、純水中とHanks液中でのフレットング摩耗

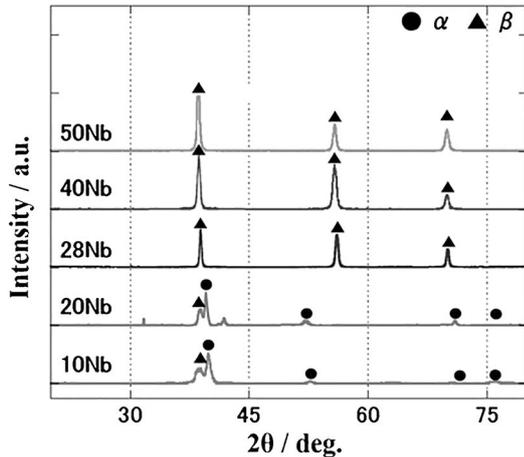


図5 Ti-Nb合金の熱処理材のXRDスペクトル⁽¹⁶⁾。

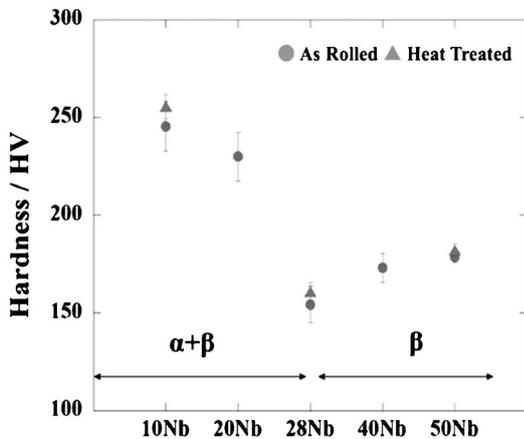


図6 Ti-Nb合金の圧延材(AR材)と熱処理材(HT材)の各組成におけるマイクロビッカース硬度(Hv)⁽¹⁶⁾。

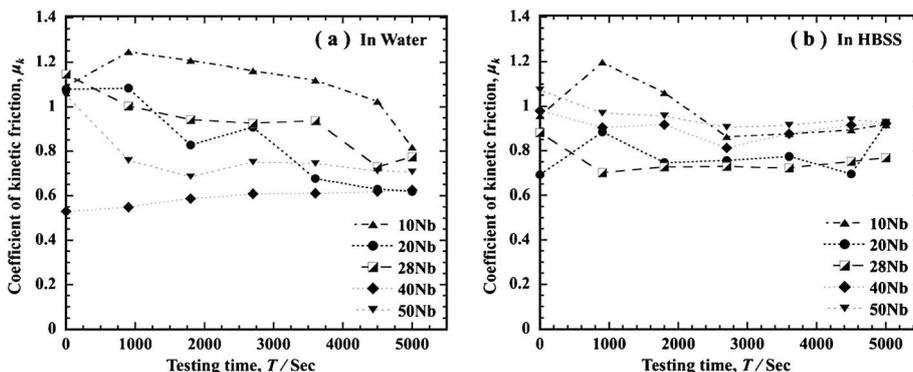


図7 310 Kにおける動摩擦係数 μ_k の経時変化：(a)純水中、(b)Hanks液中⁽¹⁶⁾。

試験において、各合金のAR材について、動摩擦係数 μ_k の経時変化をそれぞれ示している。図7(a)の純水中での経過を見ると、試験開始時の μ_k はTi-40Nbを除いてほぼ同じで、 $\mu_k=1.1$ 付近で始まり、Ti-10~28Nbでは、試験時間の増加に伴い μ_k は徐々に下降したが、Nb-40, 50Nbでは後半の μ_k はほぼ横ばいか微増の傾向を示した。そして何れの組成も $\mu_k=0.6\sim 0.8$ 付近に収束した。組成で比較すると、全体的に μ_k は2相組成の方が高い傾向が見られるが、単相のTi-28Nbでも2相と同様の傾向が見られた。 μ_k の時間変化は、試験開始直後から徐々に摩耗の進行によって表面状態が変化していることを示しており、 $\alpha+\beta$ 相であるTi-10, 20Nbと準安定 β 相のTi-28Nbの方が、安定 β 相のTi-40, 50Nbに比べ、その変化が顕著であることを示唆する。一方、図7(b)のHanks液中では、試験開始初期の μ_k は0.7~1.0と各組成でばらついているが、それぞれ μ_k の経時変化は純水中ほど顕著では無い。特に、安定 β 相のTi-40NbとTi-50Nbは試験開始から終了までよく似た挙動を示した。図7の純水中とHanks液中の動摩擦係数の経時変化の違いは、摩擦係数を下げるような表面変化はHanks液中の方が起こりにくく、また相の影響も受けにくい事を示唆している。

次に、各組成のAR材とHT材において、試験後の摩耗体積 $V[\mu\text{m}^3]$ を測定した結果を図8に示す。縦軸は対数スケールである。純水中のAR材とHT材と比較すると、AR材の V はHT材のそれに比べ一桁高い。ところが、Hanks液中ではその差は小さい。図7(a)で示した様に、純水中で試験した方が μ_k の経時変化が大きい傾向も考慮すると、少なくともTi-Nb合金におけるフレットング摩耗では、Hanks液中の方が純水中よりもマイルドな摩耗となる事を示している。尚、純水中の摩耗が擬似液体中よりも明瞭に出る傾向は、人工唾液中でのCP TiやTi-6Al-7Nb等の他のTi合金や、SUS316Lのすべり摩耗(Sliding friction)でも見られる⁽⁴⁴⁾。すべり摩耗とは、フレットングよりも長い摺動距離で起こるすべり接触時の摩耗を指す⁽⁸⁾。

Nb濃度に着目すると、硬度の高い $\alpha+\beta$ 相よりも、準安定 β 相または安定 β 相となるTi-28Nb以降の高濃度側で V が低めの傾向はあるものの、純水中で試験したAR材以外はその差も小さい。図6で示した各組成の硬度がAR材と

HT 材で差が無いことも考慮すれば、硬度だけでは各組成の耐フレッティング摩耗性の目安にはならず、熱処理の有無による粒界密度や転位密度、あるいは変形能の違いが、疲労ク

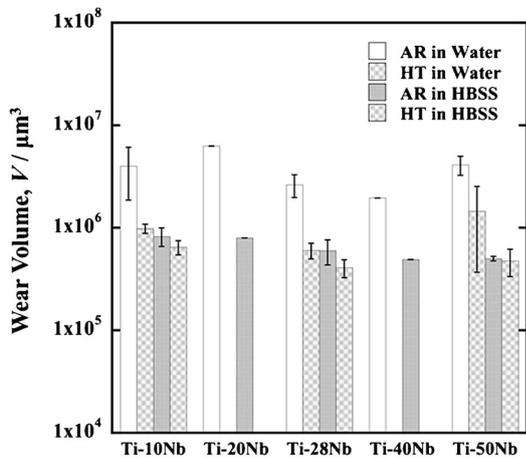


図8 Ti-Nb合金の圧延材(AR材)と熱処理材(HT材)の各組成における摩耗体積 $V[\mu\text{m}^3]$ ⁽¹⁶⁾.

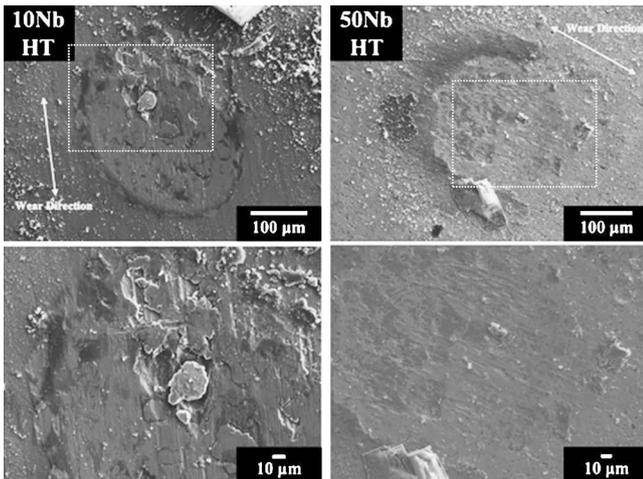


図9 310 KのHanks液中で試験したTi-10NbとTi-50NbのHT材の摩耗痕のSEM像。上図の点線で囲んだ部分を拡大したのが下図である。参考文献⁽¹⁶⁾の原図に追記。

ラック形成の原因である摩耗表面の腐食や酸化の速度に影響し、ひいては凝着性の低下につながり、更に摩耗による表面変質の進行度に影響したと考えられる。そこで、Hanks液中で試験したTi-10NbとTi-50NbのHT材の摩耗痕のSEM像を図9に示す。両試料共に凝着性の高い摩耗表面形態を示しているが、何れも摩耗痕の端部に走行痕があり、すなわちフレッティングが起こったことを示す。走行痕はTi-10Nbでより明瞭であり、また表面の剥落も顕著である。摩耗痕表面をEPMA等で組成分析すると、全体的にO濃度が高く、剥落部やその周囲は固溶限に近い、または過飽和のOが検出される。このような部分は脆化し、更に下部の金属部分との塑性変形能の差により、走行方向に垂直に走るクラックが複数形成されることが知られている⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽²⁰⁾⁽⁴⁴⁾。この剥落部分はフレッティングによってより微細化し、摩耗粉としてアプレシブに作用したり、周囲に排出されたと考えられている⁽²⁾⁽²⁰⁾。

(4) フレッティング摩耗時の自然電位変化

Hanks液中でのフレッティング試験中およびその前後の開回路電位(OCP)変化を図10に示す。ここでは、試験前に測定した自然電位 E_0 との差 $(E-E_0)$ をプロットしている。図の様に、試験前は0付近の電位差が、フレッティング試験開始直後に負側(cathode側)に低下し、試験終了後は再び0付近へと緩やかに上昇する。この電位低下と回復の過程は、試験開始直後の不動態被膜の破壊による新生面露出に始まり、摩耗による表面変質、試験終了後の不動態被膜の再形成に対応する⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。試験終了後の電位回復時間はTi-Nb合金の場合で数十秒程度である。また、図10では、摩耗量の差が小さいHanks液中の摩耗であっても、AR材とHT材の $(E-E_0)$ 値の大きさの違いは明瞭で、図10(a)のAR材の方がHT材に比べて電位低下度が大きく、また、HT材では β 単相合金の電位低下度は試験開始直後を除き小さい。これらフレッティング中の電位変化は、図7で見られた様な、フレッティング前半で μ_k の下降が大きい $\alpha+\beta$ 相と、初期以外はあまり μ_k が変化しない安定 β 相など、摩擦係数変化と定性的に対応する。この様に、*in-situ* OCP測定は、

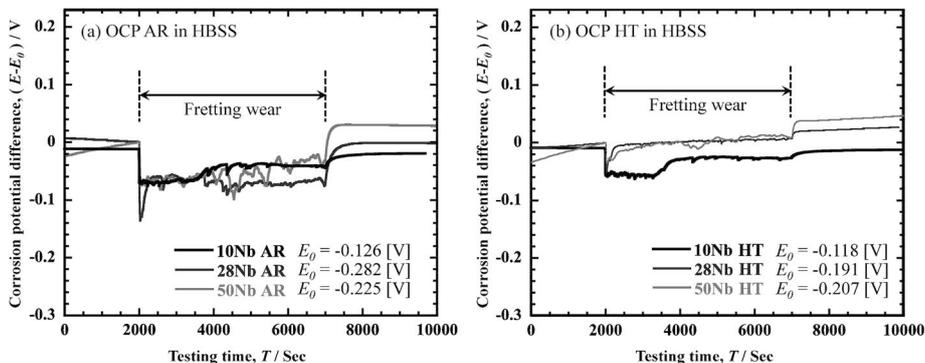


図10 Ti-10Nb, Ti-28Nb, Ti-50Nbの310 KのHanks液中でのフレッティング摩耗試験における開回路電位(OCP)曲線：(a) AR材, (b) HT材。 $(E-E_0)$ は各合金の自然電位 (E_0) と測定電位 (E) の差を示す。参考文献⁽¹⁶⁾の原図のレイアウトを一部改変。

摩擦力または摩擦係数と電位差の時間経過を対応させることで、フレッティング下における摩耗表面の変化を考察するヒントとなる。

(5) Ti-Nb 合金の Hanks 液中でのフレッティング摩耗の進行過程

これまでの結果から、Ti-Nb 合金のフレッティングによる摩耗表面の形成過程を考察する。摩耗初期に不動態被膜が削り取られた後、弾性変形により新生面と ZrO_2 ボールが接触し、固着域と辺縁部に相対すべり域(フレッティング)が生じる。フレッティングの進行に伴い接触面積が増加し、従って T も増加する。またその過程で、Hanks 液または純水からの O 供給により、Ti 酸化物あるいは O を高濃度に固溶した凝着層形成が進行する。脆化した凝着層は、図 9 の Ti-10Nb の様に一部は剥落し、いわゆるシビア摩耗(初期摩耗)におけるアプレシブ粒子として働く。摩耗の進行に伴い、剥落片も摩耗過程で破碎されて、より細かい摩耗粉となり、摩耗痕周辺に排出され、いわゆるマイルド摩耗(定常摩耗)となり、 μ_k が一定値に収束する⁽⁴⁵⁾。ただし図 9 に見られる様に、Ti-50Nb ではミクロンサイズの剥落片は試験終了時には残っておらず、線条痕も不明瞭であることから、早い段階からマイルド摩耗が支配的であったことが示唆される。

図 7 の $\mu_k - T$ カーブでは、 $\alpha + \beta$ 組成合金で初期の摩擦係数が高く、また純水中における AR 材が定常摩耗に至るまでの時間がかかる。一方 β 組成合金は Hanks 液中での μ_k は高いが、比較的初期段階で μ_k が安定し、前述の考察と矛盾しない。従って、合金設計により Ti-Nb 合金の耐フレッティング性能のみを向上させようとするならば、 β 単相合金とするのがよい。 $\alpha + \beta$ 組成の試料でシビア摩耗がより顕著となり、結果的に摩耗量も多くなる原因としては、組織の形態的な特徴、 α 相と β 相の硬度差、各相の変形能と凝着性の違い、O 固溶度や脆化のし易さ、そしてそれらの複合的な影響が考えられる。主要因子の特定には表面分析や力学特性、内部組織観察等、多面的な評価を行い、それぞれの寄与度を詳らかにしていくことになる。

3. ま と め

本稿では、前半ではフレッティング摩耗現象および生体環境下で起こり得る Ti 表面におけるフレッティング現象について、後半は Ti 合金のフレッティング摩耗挙動の一例として、Nishimura らの報告⁽¹⁶⁾を元に、擬似体液環境における Ti-Nb 合金の報告例を紹介した。

前述の様に、フレッティング摩耗は摩耗と腐食、疲労が同時に作用し、また材料と相手材、雰囲気を組み合わせて現象が変わる著しく複雑な現象である。調査すべき変数に関しても、負荷荷重、振幅、周波数、液組成、相手材の種類、温度など多岐にわたる。材料特性や試験条件が明らかであっても、腐食や酸化により材料表面の性状が変化し、また摩耗の進行により接触面の性質や応力状態も変化する。特に Ti を

主成分とする合金はその O 親和性の高さや凝着性の高さもあり、材料パラメータからの摩耗の予測はなかなか困難である。ただし、本稿でも示した様に、Hanks 液や人工唾液は、純水に比べれば Ti 合金表面の腐食や酸化を抑制する方向に作用するが、実際の生体内環境下の現象となると、細胞やタンパク質の作用なども考慮に入れる必要がある⁽¹⁵⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。本稿では主に Ti 合金そのもののフレッティング挙動について述べているが、生体用 Ti 合金の研究では、機能再建促進や耐磨耗性向上を目的に金属表面に TiN やリン酸カルシウム、 TiO_2 等の表面処理を施した報告は多い⁽²⁵⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁸⁾⁻⁽⁵²⁾。また、生体材料のフレッティングに限らず、トライボロジーの分野は、機械工学分野の研究者と著者も含めた材料工学分野の研究者それぞれが、それぞれのアプローチで現象の理解を試みている分野である。生体用金属材料のフレッティング摩耗に関しても様々な知見が得られおり、コーティング材料のフレッティング挙動についても、今後更に研究が進むと期待する。

文 献

- (1) 山本雄二, 兼田禎宏: トライボロジー, 理工学社, (1999), 187-214.
- (2) 水本宗男, 宇佐美賢一: ターボ機械, **24**(1996), 267-273.
- (3) E. Rabinowicz: Friction and Wear of Materials 2nd ed., Wiley-Interscience, (2008), 124-142.
- (4) R. B. Waterhouse: Fretting corrosion, International Series of Materials Science & Technology Monographs on Materials Science and Technology vol. 10, Pergamon Press, (1972).
- (5) R. B. Waterhouse: Wear, **100**(1984), 107-118.
- (6) 武藤睦治: 材料, J. Soc. Mat. Sci., Japan, **46**(1997), 1233-1241.
- (7) 秋山英二, 丸山典夫: 材料と環境, **63**(2014), 378-382.
- (8) 佐々木信也, 志摩政幸, 野口昭治, 平山朋子, 地引達弘, 足立幸志, 三宅晃司: はじめてのトライボロジー, 講談社, (2013), 105-125.
- (9) 服部敏雄: フレッティング摩耗・疲労・損傷と対策技術大系—事故から学ぶ壊れない製品設計—, NTS, (2022), 285-292.
- (10) 森口康夫, 鈴木敏之: チタンのおはなし 改訂版, 日本規格協会, (2003), 81-123.
- (11) R. A. Antoniou and T. C. Radtke: Materials Science and Engineering, **A237**(1997), 229-240.
- (12) S. Barril, S. Mischler and D. Landolt: Tribology—Materials Surfaces & Interfaces, **3**(2009), 16-23.
- (13) 笹田 直, 塚本行男, 馬淵清資: バイオトライボロジー—関節の摩擦と潤滑—, 産業図書, (1988), 123-137.
- (14) J. Geringer, K. Kim, J. Pellier and D. D. Macdonald: Fretting corrosion processes and wear mechanisms in medical implants, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants, ed. by Y. Yan, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, (2013), 45-73.
- (15) S. Hiromoto and S. Mischler: Wear, **261**(2006), 1002-1011.
- (16) N. Nishimura, E. Miura-Fujiwara and T. Yamasaki: Mater. Sci. Forum, **1016**(2020), 1846-1850.
- (17) S. Nath, R. Ummethala and B. Basu: J Mater Sci.: Mater. Med., **21**(2010), 1151-1161.
- (18) Z.-R. Zhou, H.-Y. Yu, J. Zheng, L.-M. Qian and Y. Yan: Fretting Failure of Dental Implant-Bone Interface, Dental Biotribology, Springer, (2013), 155-163.
- (19) J. Geringer, M. Mathew, M. A. Wimmer and D. D. Macdonald: Biomaterials and medical tribology: Research and development, Woodhead Publishing Limited, (2013), 133-180.

応力腐食シミュレーション達成のための 技術的課題

桑水流 理*

1. はじめに

ここ数十年で数値計算は産業界にも浸透し、固体や流体、電磁気などの分野では、汎用コードによる数値計算が当たり前になっている。しかし腐食の分野における数値計算の普及は、他の分野に比べて遅れている。その原因は腐食が本質的に複雑なマルチフィジックス現象であることに依る。腐食は材料表面における化学反応であるが、材料表面の電位の影響だけでなく、pHや溶存酸素濃度などの腐食環境、更には水溶液の流動状態や腐食面の幾何学的形状など、様々な要因が関与しており、腐食の形態も多岐に亘る。本稿の主題である材料変形または応力の腐食への影響については、定量的には、ほとんどわかっていないというのが現状である。

数値計算の普及のためには、多種多様な腐食問題を統一的に解析できる理論が求められるが、残念ながら、まだ完全には整備されていないように見える。しかしガルバニック腐食のような比較的単純な系での腐食シミュレーション⁽¹⁾⁽²⁾には多くの実績があり、近年では溶液中の化学反応や化学種の拡散の考慮が必要なすき間腐食のシミュレーションに関する研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾も進められている。また汎用コードの整備が進んだこともあって、今現在、複雑な腐食問題に対して、マルチフィジックス理論に基づく腐食解析が試みられており、腐食シミュレーションの研究は新しい段階に入っている。

歴史的には1950年代まで遡り、Wagner⁽⁶⁾やWaber⁽⁷⁾によるラプラス方程式に基づく静電場解析が、腐食解析の始まりと言われている。その後、数値計算の発展により、任意の境界条件に対する静電場解析が可能となったことで、一気に腐食シミュレーションの研究が発展した。更に、Sharland⁽⁸⁾によりネルンスト・プランク方程式に基づく静電場とイオン拡散の連成解析が導入されたことで、孔食やすき間腐食などの局部腐食シミュレーションが可能となった。それから暫くして汎用コードの整備⁽⁹⁾が進んだことにより、溶液の流動も含

めた腐食解析⁽¹⁰⁾など、より複雑な腐食問題へのシミュレーションの適用が見られるようになったが、実験による妥当性検証が難しく、まだ産業界への普及には至っていない。歴史的経緯については文献⁽¹¹⁾⁽¹²⁾に詳しく紹介されているので、そちらを参照されたい。

一方、本稿の主題である応力腐食、つまり応力作用下での腐食については、理論的な研究は極めて少ない。応力腐食が影響する破壊現象である腐食疲労と応力腐食割れについては、無数の研究が存在するが、実験による研究がほとんどである。亀裂からの破壊シミュレーション自体が容易でないことも1つの要因であるが、亀裂内の電気化学測定ができないため、破壊に対する腐食の影響の評価は、破面観察等の現象論的な推論に頼らざるを得ない。よってパラメータとして腐食の影響を考慮した応力腐食割れシミュレーション⁽¹³⁾などは見られるが、応力腐食そのもののシミュレーションは無く、応力腐食を定量的に評価できていないのが現状である。

以上のように、腐食現象の複雑さと実験的検証の困難さから、腐食シミュレーションの普及に対する課題はまだ多い。また腐食シミュレーションを用いた研究が種々進められているものの、境界条件や問題設定が不明確なものもあり、腐食解析の理論に多少の混乱があるように見受けられる。そこで本稿では、これから腐食シミュレーションを始める研究者のために、腐食解析の基礎理論を、著者の解釈を交えつつ、簡単に紹介したのちに、今後の研究課題を示したい。

2. 腐食シミュレーション

(1) 基礎方程式

図1に示すように、外力により変形しつつ、電解質溶液と接している金属固体の腐食問題を考える。電解質溶液の領域を Ω_L 、固体の領域を Ω_S で表す。溶液と固体は界面 Γ_{int} で接しており、 Γ_{int} 上において金属表面は均一ではない電位 ϕ を生じていると仮定する。これにより溶液中にも不均一な電

* 福井大学 学術研究院工学系部門；教授(〒914-0055 敦賀市鉄輪町1-3-33)

Technical Issues to Realize Stress-Corrosion Simulation; Osamu Kuwazuru* (*Faculty of Engineering, University of Fukui, Tsuruga)
Keywords: stress corrosion, numerical simulation, mass transfer, Nernst-Planck equation, oxide film, polarization curve, moving boundary
2022年3月10日受理[doi:10.2320/materia.61.426]

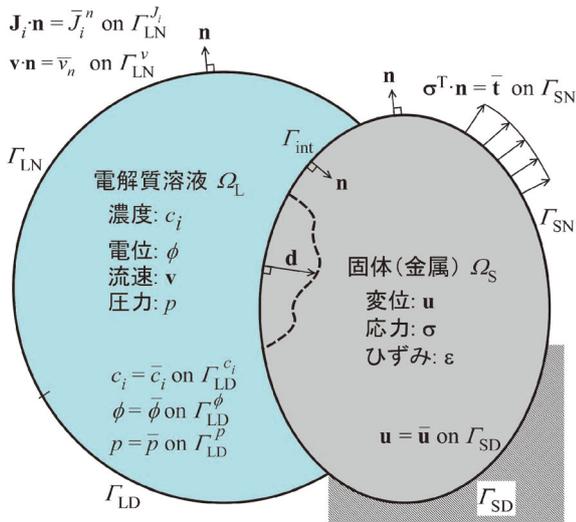


図1 応力腐食に対する境界値問題の模式図。電解質溶液と固体の界面で固体のひずみと腐食速度が連成する。(オンラインカラー)

位分布 ϕ が発生する。 Γ_{int} 上の電位差により、金属表面で化学反応が生じ、 Γ_{int} を通じて溶液と固体の間で電子やイオンのやり取りが為される。これにより Γ_{int} 上のアノード部において金属が溶解することで腐食が発生し、見かけ上、固体から溶液に向かって電流が流れる。また一般化のため、溶液の中でも任意の化学反応が起きているとする。金属表面および溶液内の化学反応に寄与する電解質や溶存酸素など、 N 個の化学種 i が溶液中に存在し、 Ω_L 内において不均一な濃度分布 c_i をもつとする。また溶液は領域 Ω_L 外との出入りを含めて流動しており、流速 \mathbf{v} 、圧力 p が均一ではないとする。本節では、とりあえず固体の変形を無視し、溶液中の物理量に対する微分方程式を導く。

腐食は金属表面と電解質溶液との相互作用で生じる化学反応であるので、化学反応による化学種の生成や消滅を含めて、溶液内の化学種の移動を解析する必要がある。容積モル濃度 c_i および電位 ϕ は Ω_L 内で均一でないとする、化学種 i は図2に示すように、濃度勾配による拡散(diffusion)、電位勾配による泳動(migration)、そして圧力勾配による対流(convection)の3つの様式により移動する。ただし、泳動はイオン種のみが生じる。

電位 ϕ における化学種 i の電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i$ は次式で表すことができる⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + z_i F \phi \quad (1)$$

ここで、 μ_i° は標準化学ポテンシャル、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 z_i は化学種 i の電荷数である。また濃度 c_i と電位 ϕ は位置ベクトル \mathbf{x} の関数である。静止溶液中において化学種 i はこの電気化学ポテンシャルの勾配に沿って移動すると考えられるので、そのモル流束ベクトル \mathbf{J}_i が次のような線形則に従うと仮定する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

$$\mathbf{J}_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_i \quad (2)$$

ここで D_i は化学種 i の拡散係数であり、上式右辺の係数は

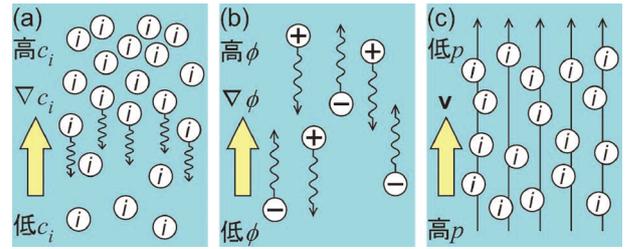


図2 物質移動の3つの様式：(a)拡散、(b)泳動、(c)対流。(オンラインカラー)

後出の拡散項に合わせている。式(2)に式(1)を代入し、更にアインシュタイン・スモルコフスキーの式⁽¹⁴⁾

$$u_i = \frac{z_i F D_i}{RT} \quad (3)$$

を用いれば、モル流束が次のネルンスト・プランクの式で与えられる⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - u_i c_i \nabla \phi \quad (4)$$

ここで u_i は移動度(mobility)であり、単位電位勾配(単位電場)に対する化学種 i の移動速度を表す。式(4)の右辺第1項と第2項はそれぞれ拡散項と泳動項である。更に溶液の対流による移動を考え、溶液の流速ベクトルを \mathbf{v} とすると、モル流束は次のように修正できる⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - u_i c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{v} \quad (5)$$

また全てのイオン種の移動の結果として電流が生じるので、溶液内の電流密度ベクトル \mathbf{I} は、ファラデーの法則より次式で得られる。

$$\mathbf{I} = -F \sum_i z_i D_i \nabla c_i - F \sum_i z_i u_i c_i \nabla \phi + F \sum_i z_i c_i \mathbf{v} \quad (6)$$

更に金属表面や溶液中での化学反応による化学種 i の生成や消滅を考慮し、化学種 i の生成速度を R_i とする。このとき、化学種 i に関する移流泳動拡散方程式は次式で得られる⁽¹⁶⁾。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (7)$$

式(5)を式(7)に代入すれば

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + u_i \nabla \cdot (c_i \nabla \phi) - c_i \nabla \cdot \mathbf{v} + R_i \quad (8)$$

となる。上式の左辺は溶液から見た濃度 c_i の物質時間導関数であり、 Dc_i/Dt と書くこともある。式(8)は化学種の数 N だけ存在し、これを適切な境界条件と初期条件の下で時間積分すれば、濃度 c_i の時間変化が求められる。

一方、電位 ϕ はイオン種により形成される電荷分布と整合する必要がある、その関係は次式のポアソン方程式で表される。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (9)$$

ここで ε は溶液の誘電率である。式(9)により、全てのイオン種の濃度 c_i が電位 ϕ に依存することで、イオン種間の相互作用を生じる。また電位 ϕ は溶液内の電荷分布と境界条件に整合するように決定される。つまり腐食問題は、電荷分

布と境界条件で決まる電場 $-\nabla\phi$ の中で、化学種 i の移動速度を解く問題となる。

溶液の流速 \mathbf{v} は化学種の移動とはほぼ独立に決まるので、別途、流体のナビエ・ストークス方程式(運動量保存則、以下ではNS方程式)と連続の式(質量保存則)を解く必要がある。遅い流れであれば、NS方程式の代わりにストークス方程式も有効である。化学反応が急速なガスの生成を伴うなどの特別な場合を除き、流速 \mathbf{v} は濃度 c_i と電位 ϕ に依存しないので、流体力学の方程式は最初に単独で解けばよい。

金属表面 Γ_{int} 以外での境界条件については、基本境界条件(ディリクレ型境界条件)

$$c_i = \bar{c}_i \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^c \quad (10)$$

$$\phi = \bar{\phi} \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^\phi \quad (11)$$

または自然境界条件(ノイマン型境界条件)

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = \bar{J}_i^n \quad \text{on } \Gamma_{\text{LD}}^J \quad (12)$$

を適宜設定しなければならない。ただし、 \bar{c}_i , $\bar{\phi}$, \bar{J}_i^n は0を含めた既知の定数または時間の関数であり、 \mathbf{n} は境界面に対する外向き単位法線ベクトルである。

また金属表面 Γ_{int} においては、電極反応による電荷の生成項

$$R_I = \bar{I}(\phi, \text{env}) \delta_n \quad (13)$$

が存在する。ここで δ_n は境界上の法線方向に対する1次元のディラックのデルタ関数、 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ は金属表面の電位 ϕ および環境変数 env に依存した電流密度である。 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ は分極曲線として実験から得ることができる。環境変数 env にはイオン濃度や温度などが含まれる。実際の計算では、領域 Ω_L から見た境界条件として、外向き法線方向の電流密度 I_n が

$$I_n = F \sum_i z_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\bar{I}(\phi, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (14)$$

で与えられる。腐食問題では金属表面の反応が重要なので、非線形分極曲線 $\bar{I}(\phi, \text{env})$ を正確にモデル化する必要がある。また式(14)の電流密度は、対応する化学反応式に従って、化学種 i の生成か消滅の速度に換算される。この生成項を $\bar{R}_i(\phi, \text{env})$ で表せば、濃度 c_i の境界条件は次式で表される。

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\bar{R}_i(\phi, \text{env}) = -\frac{\lambda_i}{F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (15)$$

ここで、 λ_i は化学反応に関与する化学種 i のモル比である。腐食による金属の溶解や化学種 i の生成の場合、見かけ上、化学種の流入境界条件として与えられる。式(14)および(15)により界面 Γ_{int} において c_i と ϕ は連成するので、解き方に注意が必要である。

以上により、適切な初期値を用いて、全ての境界条件を満たすように、式(8)の移流泳動拡散方程式、式(9)のポアソン方程式、そして溶液のNS方程式と連続の式の4つを連成させて、数値的に解くことで、濃度 c_i 、電位 ϕ 、流速 \mathbf{v} および圧力 p が求められる。ただし、電位の境界条件は電流密度に依存するので、適切な初期電位分布の設定が必要である。例えば初期条件として一様濃度を仮定し、拡散を無視して式(9)を解くことで初期の電位分布を決めることができ

る。また電気化学測定で得られる電位は電極から見た溶液の電位であるが、腐食解析では溶液から見た電極の電位を扱うので、電位の正負を入れ替えて計算するのが通例である⁽²⁾。数値解法としては、有限差分法⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾、有限体積法⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、有限要素法⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾など様々なものが利用できるが、詳細は成書に譲る。

数値計算の結果として、金属表面の電流密度が得られる。この電流密度から金属の溶解反応速度を取り出せば、表面の腐食速度が評価できる。式(15)が金属の溶解反応であったとすると、法線方向の腐食速度 \mathbf{d} は次式で求められる。

$$\mathbf{d} = \frac{M_i \lambda_i}{\rho F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, \text{env}) \mathbf{n} \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (16)$$

ここで M_i は金属 i の原子量、 ρ は質量密度、 \mathbf{n} は領域 Ω_L から見た界面 Γ_{int} 上の外向き単位法線ベクトルである。式(16)に基づき、金属表面の形状を更新すれば、孔食等の局部腐食による固体の形状変化が評価できる。このような問題は移動境界問題と呼ばれ、局部腐食に対する適用例⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾がいくつか見られ、溶解だけでなく腐食生成物の堆積も一緒に解析した例⁽²²⁾もある。

(2) 非圧縮性と電気的中性条件

腐食問題では水環境を対象とすることが多いので、溶液には非圧縮性が仮定できる。非圧縮性流体であれば、流速 \mathbf{v} は連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (17)$$

を満たすので、式(8)右辺の対流項は消去できる。定常流れの場合も同じである。また腐食問題では電気的中性条件を仮定することが多い。つまり溶液内のイオン濃度は全ての点で正負が釣り合っているものとして、次式を用いる。

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (18)$$

上式より式(6)の対流項は消去できる。また式(18)を式(9)に代入すれば、電位 ϕ は次式のラプラス方程式を満たせばよいことになる。

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{in } \Omega_L \quad (19)$$

つまり電位 ϕ は境界条件だけで定まる。

以上により、式(8)右辺の第2項の一部と第3項が消去できるので、溶液中の化学反応が無い場合であれば、式(8)は次のように簡略化できる。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + u_i \nabla \phi \cdot \nabla c_i \quad \text{in } \Omega_L \quad (20)$$

この場合、流体の速度場 \mathbf{v} を解いた後に、式(20)と式(19)を式(18)の制約条件と式(15)の境界条件の下で解けばよく、あとは適切な時間積分スキームを用いて、繰り返し計算を行えばよい。式(20)を定常流れにおける拡散と泳動に適用して、境界要素法で解析した例がある⁽²³⁾。

(3) 静止一様濃度溶液における腐食問題

腐食問題では拡散や対流が無視できる問題も多い。腐食面の面積に比べて十分大きい領域の溶液があり、溶質の拡散が

阻害されない広い空間での腐食を仮定する。濃度が十分高く均一で、溶液が静止していれば、式(6)の電流密度は次式のように簡略化でき、個々の化学種の移動は考慮する必要が無い。

$$\mathbf{I} = -\kappa \nabla \phi \quad (21)$$

ここで κ は次式で得られる溶液の導電率である。

$$\kappa = F \sum_i z_i u_i c_i \quad (22)$$

また電気的中性条件より、式(21)の発散は0であり、支配方程式が式(19)のラプラス方程式に帰着される。このとき、独立な未知変数は電位 ϕ のみであるので、式(14)を境界条件として、式(19)を解けばよい。よって、熱伝導解析のような汎用ソルバーがあれば、分極曲線 $I_n = \bar{I}(\phi, \text{env})$ を非線形境界条件として用いるだけで、腐食解析が実施可能である。この種の腐食シミュレーションには豊富な実績があり、境界要素法⁽¹⁾⁽²⁾や有限要素法⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾、有限体積法⁽²⁷⁾を適用した例が見られる。

(4) 腐食シミュレーションの問題点

以上で見た通り、一般に腐食問題は、溶質の泳動と拡散と対流の3つの物理現象を同時に解かなければならないマルチフィジックス問題である。しかし、これらの方程式群を同時に解くことは容易ではない。計算コストや解の安定性の問題に加え、そもそも D_i や u_i 、 R_i が不明であることが多い。特に生成項 R_i は腐食の本質となる金属表面での電極反応速度(分極曲線 $\bar{I}(\phi, \text{env})$)や腐食生成物の生成速度を表している。腐食シミュレーションの妥当性はこれらの物性値と反応速度のモデリング精度によって決まるので、これらを正確に評価する実験方法の確立が強く求められる。

また金属表面の化学反応では電子の出入りがあるので、厳密には電気的中性条件は満たされない。よって電気的中性条件を用いた場合、金属表面近傍での解の妥当性は保証されない。更に、金属表面近傍には密度勾配(拡散層)が存在するので、少なくとも拡散層の中では、電気的中性条件を用いずに、式(8)と式(9)を連立させて解く必要がある。しかしながら、金属表面近傍を除く大部分の領域では、一様密度と電気的中性条件が成り立つことと、腐食問題では化学反応速度が遅く、拡散層が極めて薄いことにより、多くの問題において一様濃度と電気的中性条件は正当化される。よって、電気的中性条件の適用可否をよく吟味することが大切である。式(18)~(20)の定式化は金属表面の拡散層が十分に薄い場合、濃度分布が無視できない場合に有効であり、式(21)と式(19)の定式化は拡散層も濃度分布も無視できる場合に有効である。

前述の定式化は、希薄溶液理論(dilute solution theory)⁽¹⁶⁾に基づいている。希薄溶液理論では拡散と泳動を独立に取り扱うことができ、多くの腐食問題でその仮定は妥当と考えられる。しかし、すき間腐食のような狭隘な領域での腐食において、複数の化学種が高濃度になる場合には、より一般化された物質移動理論として高濃度溶液理論(concentrated solution theory)⁽¹⁶⁾を用いる必要がある。また、式(8)は随所で

線形則を仮定しており、常に妥当であるという保証がある訳ではない。更に電気的中性条件をほぼ無条件で採用している研究も多いが、非定常問題や拡散層内の問題における妥当性には疑問が残る。よって、前述の定式化はまだ完成形とは言いがたいところがあり、今後の実験と併せた妥当性検証と適用範囲の検証が求められる。

3. 材料変形の影響

(1) 電気化学特性

応力腐食は材料に応力が作用した状態での腐食のことである。特にステンレス鋼やアルミニウム合金など、酸化皮膜により強い耐食性を示す材料では、酸化皮膜の損傷により孔食を発生することがある。理論的には弾性変形であっても、電極反応速度に影響があるとの報告⁽²⁸⁾もあり、実験により低い応力でも分極曲線が変化したとの報告⁽²⁹⁾もある。また、ステンレス鋼の分極曲線が塑性変形により変化することも実験で示されている⁽³⁰⁾。更に引張試験と同時に自然電位を測定すると、塑性変形と共に自然電位が大幅に低下することが、ステンレス鋼⁽³¹⁾⁽³²⁾やアルミニウム合金⁽³³⁾⁽³⁴⁾で示されている。これらの結果から明らかなように、応力の影響により分極曲線は変化する。特に塑性変形に対しては、酸化皮膜が力学的に損傷し、皮膜のない新生面が現れる。この新生面は皮膜面とは全く異なる電気化学特性を持つため、分極曲線は大きく変化することになる。その一方で、新生面は比較的短い時間で再不働態化して、酸化皮膜が形成され、電気化学特性は元に戻る。このような新生面の再不働態化挙動については、ひずみ電極法による実験結果が多数示されている⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾。

(2) 応力解析

図1の腐食問題に戻り、固体側の応力解析を考える。変数は応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ 、ひずみテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}$ そして変位ベクトル \mathbf{u} である。微小変形問題の場合、基礎方程式は下記の通り、平衡方程式、ひずみと変位の関係式および構成式の3つである。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad \text{in } \Omega_S \quad (23)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\mathbf{u} \otimes \nabla + \nabla \otimes \mathbf{u}) \quad \text{in } \Omega_S \quad (24)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{ep}(\boldsymbol{\varepsilon}) \quad \text{in } \Omega_S \quad (25)$$

ここで \mathbf{f} は物体力ベクトル、 $\boldsymbol{\sigma}_{ep}(\boldsymbol{\varepsilon})$ は弾塑性の応力-ひずみ関係を表す関数である。境界条件は以下の通り、幾何学的境界条件または力学的境界条件が必要である。

$$\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} \quad \text{on } \Gamma_{SD} \quad (26)$$

$$\mathbf{t}_n = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{n} = \bar{\mathbf{t}} \quad \text{on } \Gamma_{SN} \quad (27)$$

ここで $\bar{\mathbf{u}}$ と $\bar{\mathbf{t}}$ はそれぞれ既知の変位と表面力である。また電解質溶液との界面 Γ_{int} は自由表面であることが多いので、基本的に Γ_{int} は Γ_{SN} に含まれる。以上の関係式に対して変分原理を適用すれば、有限要素法等で数値的に解くことができ、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ 、ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ 、変位 \mathbf{u} が求められる。

(3) 応力腐食シミュレーション

応力腐食問題では界面 Γ_{int} 上での応力および変形が重要であり、式(15)の境界条件が応力・ひずみに依存する。ここでは弾性ひずみの影響は無視できるほど小さいと仮定する。一方、塑性ひずみは塑性滑りにより新生面を生じ、表面積を変化させる。そこで界面 Γ_{int} において単位面積当たりの面積増加率を r_A とすれば、式(15)は次のように書き直すことができる。

$$\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = -\frac{\lambda_i}{F \sum_j \lambda_j z_j} \bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env}) \quad \text{on } \Gamma_{\text{int}} \quad (28)$$

ここで、 r_A は塑性ひずみの関数である。つまり、分極曲線は皮膜損傷後の再不動態化も考慮して、塑性ひずみと時間の関数とする必要がある。新生面の自然電位は皮膜面より低いので、分極曲線は卑側に移動する。よって、 Γ_{int} 上のひずみ分布に応じて、電位差が生じ、塑性変形した部分がアノード溶解する。

応力腐食シミュレーションでは、応力解析により界面 Γ_{int} 上の塑性ひずみを求めたのちに、式(28)の分極曲線 $\bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env})$ を確定して、腐食解析を行う。その結果を用いて、式(16)により移動境界を更新する。これにより界面 Γ_{int} の形状が変わるので、応力解析および流体解析をやり直す。このような計算を繰り返すことで、応力腐食の時間発展を解析できる。

(4) 応力腐食シミュレーションの課題点

最大の課題は、応力を負荷した際に分極曲線 $\bar{I}(\phi, r_A, t, \text{env})$ がほとんどわかっていないことである。分極曲線の測定には1時間程度を要するが、応力を負荷した直後に測定を開始しても、測定中に皮膜が再生してしまうので、損傷した瞬間に分極曲線は測定できない。そこで、定電位あるいは定電流で引張試験を行い、電流密度あるいは電位の変化を測定することで、分極曲線上の1点の変化を追跡する。これを多点で実施することで、皮膜が損傷した瞬間に分極曲線を評価できる。図3に1% NaCl水溶液中で定電流/引張試験により取得したオーステナイト系ステンレス鋼の分極曲線を示す⁽³⁹⁾。塑性ひずみが大きくなるとともに、自然電位が低下し、8%の塑性ひずみで約0.5 V低下している。同時に、不動態域の電流密度は数桁大きくなっており、皮膜が損傷した瞬間に大きなアノード反応が起こることがわかる。

また、無負荷時の分極曲線と、自然電位と塑性ひずみの関係があれば、新生面の分極曲線を推定できる⁽²⁰⁾。更に新生面と皮膜面の分極曲線がわかれば、新生面と皮膜面の面積比を固定することで、数値計算により全体の分極曲線を評価できる⁽²⁰⁾⁽⁴⁰⁾。図4はオーステナイト系ステンレス鋼の分極曲線を境界要素法で評価した結果である⁽³⁹⁾。図3と比較すると、電位の低下と電流密度の増加を過小評価しており、新生面の分極曲線の精度が十分ではなかったことがわかる。また塑性変形による表面の凹凸を考慮していないので、新生面の面積が正確ではなかったことも一因である。しかし

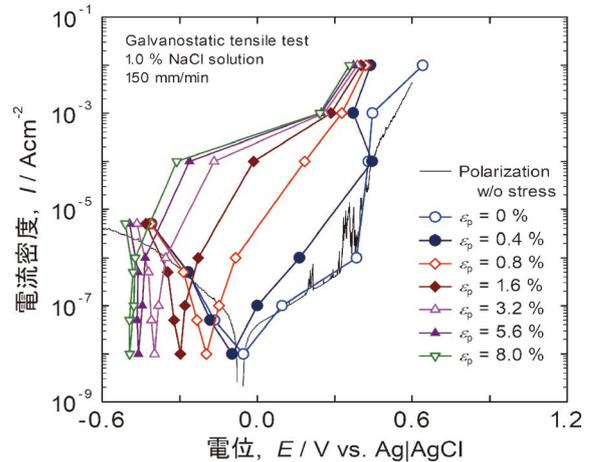


図3 オーステナイト系ステンレス鋼の塑性ひずみによる分極曲線の変化。(オンラインカラー)

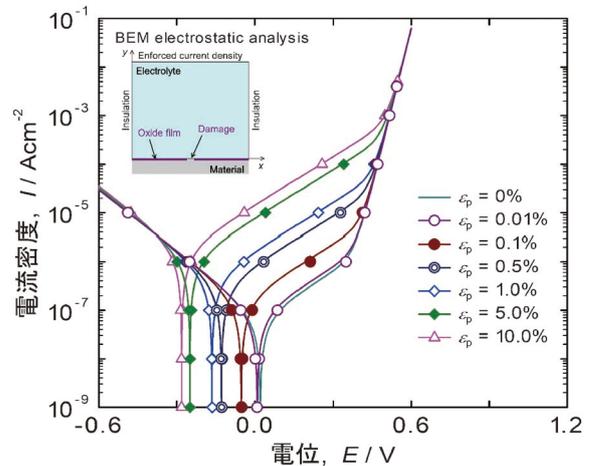


図4 新生面の分極曲線を同定して、境界要素法により評価した皮膜損傷面の分極曲線。(オンラインカラー)

ながら定性的な傾向は捉えており、方法論の妥当性は確認できる。図3や図4は皮膜が損傷した瞬間($t=0$)に分極曲線があるので、更に再不動態化による経時変化を検証する必要がある。

上記のような塑性ひずみに依存した分極曲線があれば、再不動態化を無視した応力腐食シミュレーションは実施可能である⁽²⁰⁾。Wangら⁽²¹⁾は応力および塑性ひずみに依存する電流密度の式を用いて、セルラーオートマトンと有限要素法を併用した孔食ピットの成長シミュレーションを実施している。

数値計算上の課題としては、時間スケールの問題と移動境界の問題がある。拡散・泳動と対流と移動境界はそれぞれ異なる時間スケールを持っている。条件にも依るが、基本的には対流は渦の発生など比較的短い時間スケールであるのに対して、拡散・泳動はより長い時間スケールの現象であり、移動境界は更に長い数時間から数日の時間スケールの現象である。これらを連成させる場合、最も短い時間スケールに合わせることになるので、長期の腐食予測を実施する場合には、時間積分スキームに工夫が必要である。

アモルファスIV族半導体の 構造不均一と結晶化

奥川将行*

1. はじめに

このたびは第30回日本金属学会奨励賞を頂戴しましたこと、関係各位に厚く御礼申し上げます。また、受賞に際して、今回執筆する機会をいただきましたので、大変恐縮ではございますが、私に取り組んでいる研究に関して紹介させていただければ幸いです。私は2019年3月に大阪府立大学にて博士学位を授与されたのちに、産総研・東北大 数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリーにて研究を行い、その後、2019年11月からは大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻にて研究を行っています。これまでに、アモルファスIV族半導体の局所原子配列と結晶化挙動の関係を研究してきました。また現在は、大阪大学工学研究科附属異方性カスタム設計・AM 研究開発センターを兼任して、3D積層造形における結晶化プロセスの解明にも取り組んでおります。本稿では、前者のアモルファスIV族半導体での結晶化研究に関して紹介させていただきたいと思います。

2. 研究の背景

フラットパネル用の薄膜トランジスタや薄膜太陽光電池などの薄膜デバイス用の半導体材料として、アモルファスSi(a-Si)とアモルファスGe(a-Ge)薄膜を結晶化させて作製される多結晶SiおよびGeの使用が期待され、一部では実用化されている。また、最近では、SiにGeを合金化させたSi-Ge合金がポストSi材料として注目されている。これら

のアモルファス薄膜を低温で結晶化させることができれば、ガラス基板や高分子などのフレキシブル基板上に製膜でき、その活用範囲が広がるため、結晶化プロセスに関する研究が盛んに行われてきた。それに対して著者は、結晶化前アモルファス構造中の局所原子配列の違いに着目して研究を進めてきた。ひとくちにアモルファスと言っても、単位構造が結晶とはほぼ同じでその構造単位の連なり方がわずかに乱れているものから、全く乱れた状態のものまでさまざまである。近年、Treacyらのグループは⁽¹⁾⁽²⁾、a-SiおよびGe中の中距離範囲の構造に着目した一連の研究から、気相法によって作製したa-Siおよびa-Ge薄膜中に1-2nmのMROクラスターが存在することを見出し、MROクラスターをCRNモデルに埋め込んだパラ結晶モデルを提案している。このような構造不均一は結晶化挙動になんらかの影響を与えると予想されるが、実際に結晶化挙動にどのような影響があるのかを調べた研究はない。本研究では、アモルファスの構造不均一が結晶化挙動へ与える影響を明らかにすることを目的として、高周波スパッタリング装置を用いて作製したa-GeおよびアモルファスSi-Ge(a-SiGe)薄膜のアモルファスの構造と結晶化過程を透過電子顕微鏡(TEM)を用いて調査した。また、実験結果を解釈するために分子動力学(MD)シミュレーションによってアモルファス構造モデルを作り、原子配列を解析した。

研究の初期段階で、a-Ge薄膜の結晶化挙動が成膜からの経過時間、すなわち、室温時効によって変遷することを発見した。本稿では、その時効変化に関して述べるとともに、その現象にもとづいてa-SiGe合金の低温結晶化を目的とした研究に関して述べる。

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；助教(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
Structural Inhomogeneity and Crystallization of Amorphous Thin Films of Group IV Semiconductors; Masayuki Okugawa*(*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
Keywords: amorphous Ge, amorphous Si-Ge alloy, sputtering, atomic arrangement, explosive crystallization, transmission electron microscopy, pair-distribution analysis
2022年4月4日受理[doi:10.2320/materia.61.432]

3. 室温時効による a-Ge の結晶化挙動の変化

(1) a-Ge の構造と室温時効による変化⁽³⁾

スパッタリング法によって作製した成膜後室温で3日および7ヶ月時効させた a-Ge 試料の制限視野電子散乱パターンから求めた二体分布関数を図1に示す。二体分布関数では、室温時効によって Ge-Ge 結合に由来する 0.245 nm, 0.398 nm および 0.600 nm のピークの強度が低下した。これは a-Ge の構造が時効によってより不規則になることを示す。また、7ヶ月以上室温時効した試料の二体分布関数では 0.320 nm 付近に新たなピークが現れる。この原子間距離は、O や H, N などの不純物では説明できない。

時効に伴って生じるアモルファス構造の変化の性質を理解するために、古典的 MD シミュレーションも行って a-Ge 中の原子配列を考察した。MD モデルの解析から、図2に示すように、作製直後の a-Ge 薄膜(図2(a))には結晶性クラスターが多数含まれ、半年以上時効した薄膜(図2(b))には液体的な領域が形成されることが提案された。

Si や Ge のように四面体を固体の構造の単位としてもつ系では、低密度アモルファスから高密度アモルファスへ応力印加によって相転移することが実験的⁽⁴⁾⁽⁵⁾および理論的⁽⁶⁾⁽⁷⁾に明らかにされている。低密度アモルファスは、結晶 Si, Ge のように四面体構造ユニットによって構成されている。一方、高密度アモルファスは、液体 Si, Ge のように配位のよ

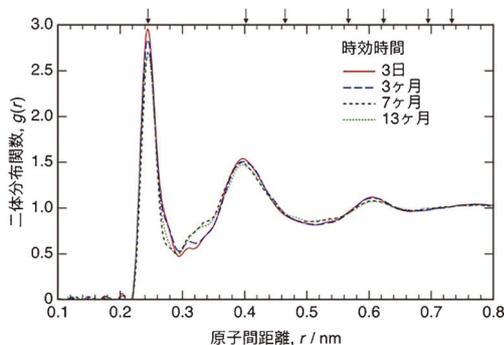


図1 成膜後室温で時効した a-Ge の電子散乱強度から計算した二体分布関数 $g(r)$ 。横軸上の矢印はダイヤモンド構造の Ge における原子間距離を示す。(オンラインカラー)

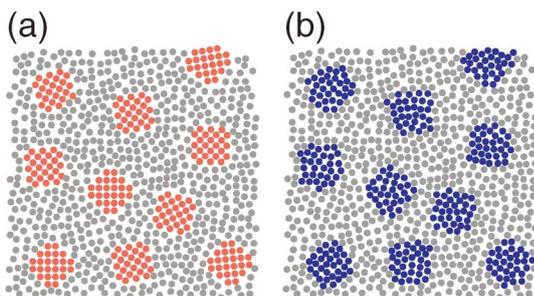


図2 室温時効によるアモルファス構造の変化の模式図。(オンラインカラー)

り多い β -Sn に類似する構造ユニットによって構成されている。Kōga ら⁽⁷⁾は、MD シミュレーションによって a-Ge に応力を印加し、二体分布関数を計算している。高密度アモルファスの二体分布関数は 0.25 nm 付近に第一ピークを、0.33 nm 付近に第2ピークを持つ。本研究で見られた二体分布関数の 0.32 nm 付近のピークは高密度アモルファスに由来し、室温で長時間時効したアモルファス薄膜は低密度アモルファスと高密度アモルファスの混合状態になっていると示唆される。

(2) 室温時効による a-Ge の結晶化メカニズムの変化⁽⁸⁾

このような室温時効でのアモルファス構造の違いによって、a-Ge の結晶化挙動が異なった。4日および6ヶ月時効した試料に対して1秒間および30秒間の電子線照射を行い結晶化した領域の明視野像を図3に示す。ビーム径は約1 μm である。4日時効した試料に1秒間電子線照射を行うと、暗く見える 200 nm 程度の粗大結晶粒子が形成した(図3(a))。その周りには明るいコントラストのポイドネットワークが形成した。同じ試料中の別の領域に30秒間電子線照射を行ったところ、結晶化が爆発的に起こった(図3(b))。照射した領域の付近 10 μm は薄膜が破れ、その周囲 50 μm が結晶化した。図3(b1)は図3(b)の四角で囲った領域の拡大画像を示す。照射された領域の付近の領域「ゾーンA」では半径方向に結晶成長が起こった。一方、その周りの領域「ゾーンB」では、結晶が渦を巻くように形成した。暗いコントラストの領域は、ほぼ単一の結晶から構成されている。図3(b2)は典型的な結晶化組織を示す。結晶成長の方向に沿って、10–50 nm の高密度の球状ポイドが並んで形成した。その間の領域は、10 nm 程度のナノ結晶となった。6ヶ月時効した試料に1秒間と30秒間の電子線照射を行った場合(図3(c)と図3(d))には、どちらの条件でも 10 nm 程度のナノ結晶のみが形成し、均一な結晶化組織となった。

作製直後の a-Ge 薄膜で見られた特徴的な結晶化組織は、a-Si⁽⁹⁾および Ge⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾薄膜中の爆発的結晶化した領域で観察されている。爆発結晶化では、界面の移動が 10 m s⁻¹ 程度の大きい速度でおこる。そのメカニズムとして、結晶の成長界面に液体領域が形成して、その液体中での速い原子移動によって引き起こされると考えられており、液相結晶化とも呼ばれている。作製直後の a-Ge 薄膜では、形成組織の類似から爆発結晶化が起こったことが示唆される。

スパッタリングによって作製した a-Ge の結晶化に関して得られた知見をまとめる。それぞれの状態における自由エネルギーと原子配列の模式図を図4と図5に示す。作製された直後の a-Ge 薄膜には、図5(a)に示すように MRO クラスターが含まれ、その自由エネルギーは最も高い(図4のA)。MRO クラスターのサイズは、表面エネルギーが最小値を持つ 1.4 nm 程度と推測される⁽¹²⁾。しかし、臨界サイズよりも大きいクラスターも少数ではあっても存在すると思われる。a-Ge 中の MRO クラスターの成長の臨界サイズは、MD シミュレーションの結果から 2 nm 程度と推定される⁽¹³⁾。こ

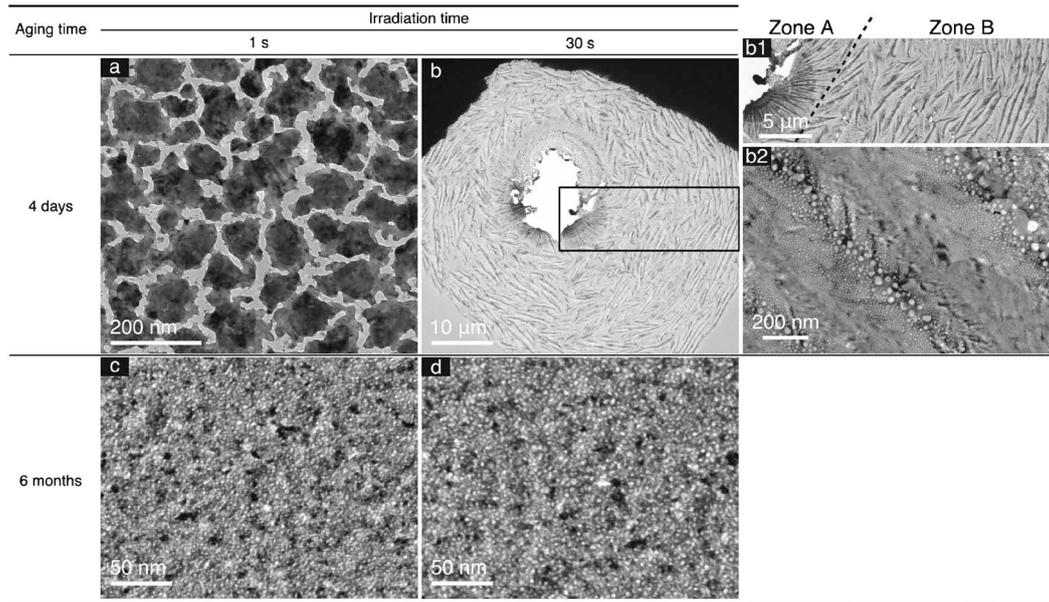


図3 室温で(a), (b) 4日および(c), (d) 6ヶ月時効した a-Ge 薄膜中の電子線照射により結晶化した領域の明視野像. 照射時間は(a), (c) 1 s および(b), (d) 30 s. (b)中の長方形で囲まれた領域の拡大図. (b2) (b1)ゾーン B 中の典型的な領域.

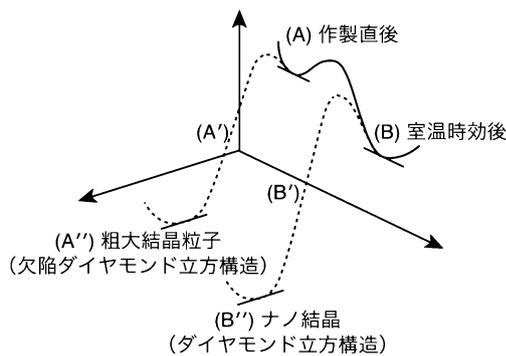


図4 スパッタリング法によって作製された a-Ge 薄膜の結晶化と各状態の自由エネルギー.

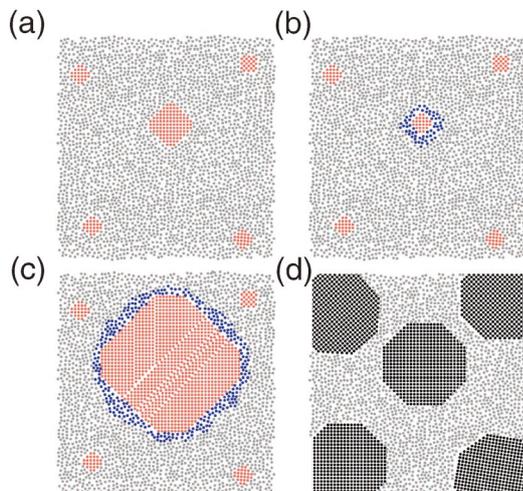


図5 図4のそれぞれの状態での原子配列の模式図. (a)アモルファス状態 A および(b)状態 B. (c)状態 A から状態 A'へ結晶化する際の間状態 A'および(d)状態 B から状態 B'の間状態 B'. (オンラインカラー)

のような大きな MRO クラスターはエネルギー的に不安定で、室温での時効によって小さくなり、クラスターと母相との界面には、界面にかかる残留圧縮応力のために、図 5(b)に示すような高密度アモルファス層が形成されるとすると、以下のような結晶化メカニズムが考えられる。作製直後のアモルファス A を結晶化させると、図 5(c)に示すように MRO クラスターのいくつかは結晶核として働き、高密度アモルファス界面を介した爆発的結晶化によって急速に成長する。結晶化速度が非常に速いため、MRO クラスターとアモルファス母相との界面には残留応力が存在し続けると考えられる。一方、室温での時効によってより安定となったアモルファス B を結晶化させると、臨界サイズよりも大きい MRO クラスターは存在しないため、図 5 に示すような通常の核生成および成長によって均一なナノ結晶組織が形成される。

今回は、室温時効における事例を取り上げたが、同様の結晶化挙動の変化は、結晶化温度以下での加熱⁽¹⁴⁾や結晶化しきいフラックス以下での電子線照射⁽¹⁵⁾によっても起こることを報告している。室温時効と同様に、結晶化温度以下での加熱および結晶化しきいフラックス以下での予備照射は、MRO クラスターのサイズと数を減少させると考えられる。

4. a-Si-Ge 合金薄膜の結晶化⁽¹⁶⁾

a-Ge で得られた知見をもとに、ポスト Si 材料として注目されている Si-Ge 合金の低温結晶化を目的として研究を行った。a-Si_xGe_{100-x} 合金薄膜は、Ge チップを置いた多結晶 Si ターゲットとしたスパッタリング法によって作製した。作製後 1 週間以内の a-Si-Ge 薄膜を等速加熱によって結晶化した後の明視野像を図 6 に示す。Si 濃度 $x=11$ の a-Si_xGe_{100-x} を等速加熱すると、400°C で試料の一部が結晶化し、

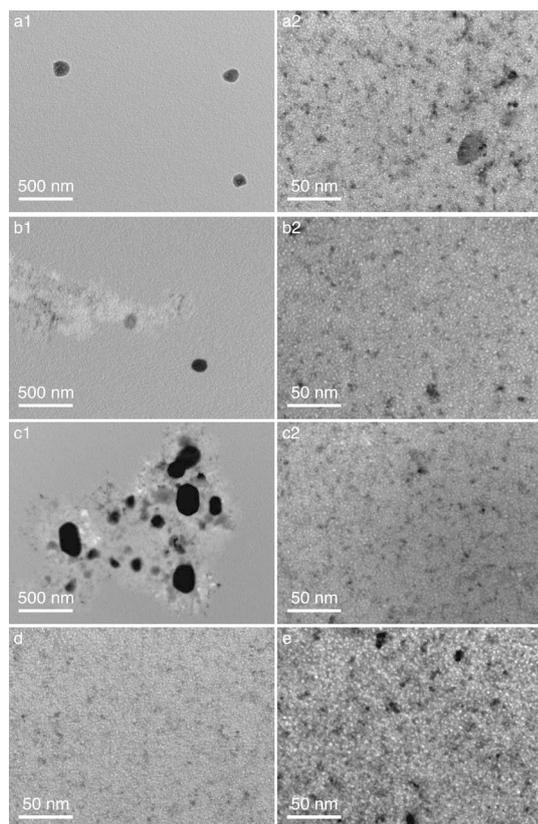


図6 a-Si-Ge合金薄膜を20 K min⁻¹で等速加熱した時の結晶化組織. Si濃度 x は(a1, a2)48, (b1, b2)33, (c1, c2)48, (d)80および(e)100.

暗いコントラストの200 nm程度の粗大結晶粒子が形成した(図6(a1)). さらに加熱を続けると, そのほかの領域も結晶化し, 10 nm程度のナノ結晶が均一に出現した図6(a2). $x=48$ 以下では, 同様に粗大粒子(図6(b1), 図6(c1))とナノ結晶(図6(b2), 図6(c2))の混合組織となった. $x=33, 48$ の試料の粗大結晶粒子の形成温度は450°Cと600°Cであり, ナノ結晶の形成温度は700°Cと750°Cであった. 一方, a-Si₈₀Ge₂₀ および a-Si 薄膜では粗大粒子は生成せず, 750°Cで均一で微細なナノ結晶相のみが出現した(図6(d), 図6(e)). 20 K min⁻¹の等速加熱によって粗大結晶粒子とナノ結晶が形成する温度を図7にまとめた. Si濃度が高くなるにつれてナノ多結晶組織が形成する温度は単調に上昇した. これに対して, 粗大粒子の形成温度は x が11で最も低くなり, 400°Cとなる. a-Geの研究から, 粗大粒子は爆発結晶化の初期段階で形成される. アモルファスの構造不均一を利用して爆発結晶化を誘起することで, より低温での結晶化が可能であることが示された.

前述したように爆発結晶化では, アモルファス中のMROクラスターを結晶核として, 高密度アモルファスの中間相を介して粗大な結晶粒子が形成すると推測される. 組成による結晶化組織の違いおよび粗大結晶粒子とナノ結晶の間での組成の違いは, 高密度アモルファスの安定性から理解できる. 応力印加による低密度アモルファスから高密度アモルファス

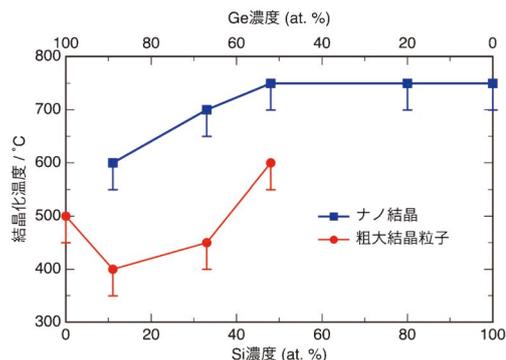


図7 20 K min⁻¹の等速加熱によって粗大な結晶粒子とナノ結晶が形成する温度. (オンラインカラー)

への相転移に必要な圧力は, 室温においてSiでは約14 GPa⁽¹⁷⁾, Geでは約11 GPa⁽⁵⁾である. Geの方が相転移しやすく, Siと比べてGeの方が高密度アモルファスが安定であるとみなせる. Si濃度が高いと高密度アモルファスへ遷移しにくくなり, 粗大な結晶粒子の形成が抑制されてナノ結晶が支配的となったと推測される.

これまで研究を進めた中で, なぜSi濃度11at%で結晶化温度が極小値となるのかは従来の理論では説明できない. Si-Ge合金は全率固溶の状態図を持ち, 結晶化温度はSi濃度の増加に伴って単調に上昇するはずである. 実験と同様の気相法のシミュレーションによってアモルファスモデルを作製することができれば, アモルファス構造と結晶化の関係をより深く理解できると期待し, 研究を進めている.

5. おわりに

本稿では, アモルファスIV族半導体の結晶化を対象として著者がこれまでに行ってきた研究を紹介した. a-Si, a-Geおよびそれらの合金は古くから研究されているが, その構造がランダムであることに起因して明らかでない点が多い. その構造自体も明らかではなく, 近年では解析技術向上に伴って, 一度は否定されてきたパラ結晶モデルが受け入れられつつある. また最近では, 幾何学解析によるアモルファス構造解析も盛んに行われている⁽¹⁸⁾. 今後, 実験と計算, データ科学的手法を組み合わせた複合的手法によりさらなる研究の発展が期待される.

本稿の内容は, 著者が大阪府立大学在籍時に沼倉宏教授および仲村龍介准教授(現: 滋賀県立大学教授)のご指導を受けて遂行したものである. 先生方に心からの謝意を表す. また, 九州工業大学の石丸学教授ならびに早稲田大学の平田秋彦教授には本研究の遂行に関して, ご協力および貴重なご助言を頂いた. 紙面を借りて深く御礼申し上げる. また本研究の一部は, 科学研究費補助金(17J06339, 20K15049)の支援を受けて実施された. ここに記して謝意を表す.

文 献

- (1) M. M. J. Treacy, J. M. Gibson and P. Keblinski: *J. Non-Cryst. Solids*, **231**(1998), 99–110.
- (2) M. M. J. Treacy and K. B. Borisenko: *Science*, **335**(2012), 950–953.
- (3) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Watanabe, H. Yasuda and H. Numakura: *J. Appl. Phys.*, **119**(2016), 214309.
- (4) M. H. Bhat, V. Molinero, E. Soignard, V. C. Solomon, S. Sastry, J. L. Yarger and C. A. Angell: *Nature*, **448**(2007), 787–790.
- (5) O. I. Barkalov, V. G. Tissen, P. F. McMillan, M. Wilson, A. Sella and M. V. Nefedova: *Phys. Rev. B*, **82**(2010), 020507.
- (6) S. Sastry and C. A. Angell: *Nature Mater.*, **2**(2003), 739–743.
- (7) J. Kōga, F. Yonezawa, K. Nishio and T. Yamaguchi: *J. Non-Cryst. Solids*, **345–346**(2004), 742–745.
- (8) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, A. Heya, N. Matsuo and H. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**(2019), 45501.
- (9) U. Köster: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **48**(1978), 313–321.
- (10) T. Takamori, R. Messier and R. Roy: *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 201–203.
- (11) H. J. Leamy, W. L. Brown, G. K. Celler, G. Foti, G. H. Gilmer and J. C. C. Fan: *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 137–139.
- (12) Y. Saito: *J. Phys. Soc. Japan*, **53**(1984), 4230–4240.
- (13) J. Bording and J. Taftø: *Phys. Rev. B*, **62**(2000), 8098–8103.
- (14) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Numakura: *AIP Adv.*, **6**(2016), 125035.
- (15) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Numakura: *J. Appl. Phys.*, **120**(2016), 134308.
- (16) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, M. Ishimaru and H. Yasuda: *J. Appl. Phys.*, **128**(2020), 015303.
- (17) P. F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger and D. Machon: *Nature Mater.*, **4**(2005), 680–684.
- (18) Y. Hiraoka, T. Nakamura, A. Hirata, E. G. Escobar, K. Matsue and Y. Nishiura: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**(2016), 7035.



奥川将行

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2019年3月 大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了
2019年4月 産総研・東北大数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリ
2019年11月- 現職
専門分野：非平衡プロセスにおける結晶化
◎気相堆積法や金属3D積層造形などの非平衡プロセスに注目して、形成される準安定な構造・組織を制御するプロセス設計の研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

金属鑄造と砂型：2.砂型実習教材の開発

柏井茂雄* 兼吉高宏** 永瀬丈嗣***
浅野和典**** 北村一浩*****

1. はじめに

金属鑄造は、古代から地域に根差し、最近では三次元積層造形技術(金属積層造形, 砂型プリンター)といった最先端の技術を取り込みつつさらに発展する金属素形材生産の基礎基盤技術である。金属鑄造の発展は、地域に根差し(ローカライズし), グローバルに発展できるかにかかっている⁽¹⁾。地域に根差すという視点から、単に金属に触れ合うといった実習教材を超えて、地域の歴史と地理を学び、いかに金属鑄造がその地に根差してきたのか、という事までを学習する教材の開発は極めて重要であると言える。

第1部⁽¹⁾では、金属鑄造の歴史は、金属だけではなく鑄型の歴史と表裏一体であり、鑄型の中でも砂型が、すなわち「砂」が重要な役割を果たしてきたことを示した。砂は、地域偏在性が強い資源・戦略物質であり、この地理的特徴が、鑄造の歴史に大きな影響を及ぼしてきた⁽¹⁾⁽²⁾。したがって、砂型を用いた教育実習教材の開発は、単に金属に触れ合う体験実習を可能とするという意味を超えて、その地で金属産業が発展してきた歴史・地理を学ぶ実習型教材を開発することにつながる。特に、関西地区は、北部九州と並んで初期の鑄造遺産(例えば大阪府茨木市・東奈良⁽³⁾⁽⁴⁾、兵庫県姫路市・名古屋⁽⁵⁾、兵庫県赤穂市・上高野⁽⁶⁾⁽⁷⁾、奈良県磯城郡田原本町(唐古・鍵遺跡)⁽⁸⁾など)が多く発見される地であり、明治維新以前には河内(現在の南大阪)が全国の鑄物師(鑄物を造る職人、「いもじ」と読む、河内を本拠としていた鑄物師を特に「河内鑄物師」と呼ぶこともある)の発祥とも言われ河内から多くの鑄物師が全国に散らばり日本各地に先進的な鑄

造技術が広められた(例えば、川口鑄物(埼玉県川口市)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、大久保鑄物(新潟県柏崎市)⁽¹¹⁾、佐野天明鑄物(栃木県佐野市)⁽¹²⁾、高岡鑄物(富山県高岡市)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾など)。明治維新以降は我が国の最先端鑄造技術が集まる大阪砲兵工廠が設置されるに至り、近年では産学官連携事業における社会人教育プログラムである「鑄造カレッジ」⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の設立とその実施に中心的な役割を果たしてきた。最近では公設試験研究機関・地方独立行政法人としては先駆的に兵庫県立工業技術センターに砂型プリンターが設置されるなど、古代から現在にいたるまで、我が国の鑄造の発展と強い関連性がある地域と言える。本論文では、「金属鑄造と砂型：1. その歴史と最近の進展」⁽¹⁾の続編として、関西地区の中でも兵庫県立工業技術センター、(公財)新産業創造研究機構(NIRO)を中心として開発された砂型を用いた教育実習教材⁽¹⁷⁾について報告する。

2. 基本コンセプトと教材用の鑄物砂

砂型による金属鑄造の実習教材については次の3点を基本コンセプトとして開発を行った：(A)鑄物砂の調製から金属の熔融、凝固まで鑄造の一連の作業を体験できる、(B)対象は小学生・中学生で、家庭でも実施可能とする、(C)安全で入手が容易な材料を利用する。

今回開発した教材は、(B)の基本コンセプトに示すように小・中学生を対象としている。次世代を担う子供たちに対し、ものづくりの楽しさ、素晴らしさなどを認識してもらうための体験教育・学習の必要性は強く認識されており、日本鑄造工学会の「こども鑄物教室」⁽¹⁸⁾や、子供向けのものづく

* 公益財団法人 新産業創造研究機構；技術コーディネーター(〒654-0037 神戸市須磨区平町 3-1-12)

** 兵庫県立工業技術センター；部長

*** 兵庫県立大学；教授

**** 近畿大学；教授

***** 愛知教育大学；教授

Metal Casting and Sand Mold: (2) Education Materials for Sand Mold Castings; Shigeo Kashiwai*, Takahiro Kaneyoshi**, Takeshi Nagase***, Kazunori Asano**** and Kazuhiro Kitamura***** (*The New Industry Research Organization (NIRO), Kobe. **Hyogo Prefectural Institute of Technology, Kobe. ***University of Hyogo, Himeji. ****Kindai University, Higashi-Osaka. *****Aichi University of Education, Kariya)

Keywords: *educational materials, casting, sand mold, history, geography*

2022年1月6日受理[doi:10.2320/materia.61.437]

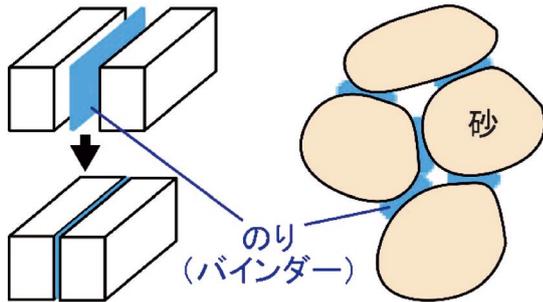


図1 鋳物砂の簡単な模式図。物をくっつけるためには「のり(バインダー)」が必要。砂型は、砂だけではなく、耐熱性に優れた「のり(バインダー)」が重要。文献(22)を引用改変。



図2 「洗濯のり」を用いた砂型実習教材の外観図。左上から合成洗濯のり(PVA), 粉末洗濯のり(α デンプン), 珪砂+カップ, 模型, 砂型成型用の棒, カセットコンロ, 耐熱コースターに貼り付けた模型, 金属溶解用の器(ステンレス計量カップ)+金属スズ, その他。

り教室⁽¹⁹⁾など、様々な試みがなされてきている。本教材では金属の溶解・凝固を通して「ものづくりの楽しさ、素晴らしさ」などを学んでもらうことは勿論であるが、さらに一歩掘り下げて「金属鋳造がどのように地域に根差し、地域の歴史と地理とともに歩んできたのか」までも学んでもらうという試みを含んでいる。そのため「金属」そのものだけではなく鋳造で大きな役割を担っている「砂」に注目した内容とした。

(C)安全で入手が容易な材料を利用について、砂は鋳物に適した砂があり、また地域偏在性があるため身の回りに存在する砂の利用が難しい。教材用の鋳物砂としてはオイルサンド⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾が広く利用されているが、現在では入手が困難となっている。また生砂など工業用鋳物砂を利用する方法もあるが、一般には販売されておらず入手できない。オイルサンドなど調製済みの鋳物砂を使った場合、鋳物砂の調製といった砂型プロセスを含む鋳造プロセスを考察・学習することが困難である。第1部⁽¹⁾の山砂の例にあるように、鋳物砂は単に砂(珪砂)だけで構成されているのではない。例えば、実際の鋳物砂は、砂と粘土(一般的にはベントナイト)を主原料とし、適量の水と石炭粉、でんぷん等を加えて作られる。要約すると、図1に示すように、「砂(珪砂)」と「のり(バインダー)」が必要になる。「砂(珪砂)」は現在では建材用の砂などがインターネット通販で簡単に入手することができることから「のり(バインダー)」をどのようにするかが、教材用鋳物砂の克服すべき課題であった。筆者らはこの問題に対し、「のり」として広く利用されているPVA(ポリビニールアルコール)に着目し、PVAが成分である合成洗濯のりをバインダーとして利用することで簡便に鋳物砂を得る手法⁽¹⁷⁾を考案した。その結果、(A)~(C)のコンセプトを満足しつつ、さらに実際に手を動かして鋳物砂を調製し、砂について考察・学習することの出来る教材が得られた。

3. PVA(洗濯のり)を利用した鋳造用教材

図2に開発教材の全体像を示す。主な構成は、砂、バインダー(洗濯のり)、鋳込み用金属、金属溶解用のカセットコン

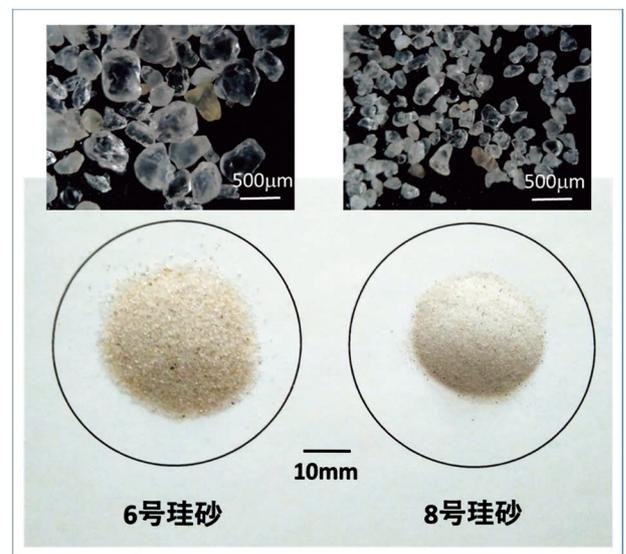


図3 インターネット通信販売で購入した珪砂(粒度6号と8号)の写真。

ロである。砂はインターネット通信販売で購入可能な珪砂(粒度6号~8号、粒径の平均はおおよそ0.3mm~0.1mm)を用いた。図3に教材として利用した珪砂の写真を示す。なお、珪砂は、ガーデニング用の砂としてホームセンターなどでも購入可能な場合がある。砂とバインダーを調査して鋳物砂を作ることにより、砂の粒径による鋳物砂の手触り、鋳込んだ後の鋳肌の相違等を体験することが可能である。鋳込み金属はスズを用いた。ピューター合金などの低融点合金が使われる場合も多いが、安全性の点では食器などに使われているスズが好ましいと考えられる。もちろん、スズ以外でも融点が500℃程度の金属であればカセットコンロで溶解ができ、教材として利用可能である。なお、洗濯のりを利用した砂型の安全性と汎用性については、Appendixに記載した。

砂型教材を用いた実習の全体的な流れは4つの工程、すなわち、(1)バインダーの調合と砂の混練による鋳物砂の調整、(2)模型の形状に合わせた砂型造形、(3)砂型の乾燥固化、(4)溶解・鋳造、となる。以下にその概略を示す。

(1) バインダーの調合と砂の混練

バインダーは合成洗濯のり(PVA)を主成分に、粘度と強度を付与するために粉末天然洗濯のり(α デンプン)を添加したものを利用した。現時点では、10gの水に1gの α デンプンを加えて粘りが出るまで混ぜ合わせ、これをPVA10gに対して3g添加した溶液をバインダーとしている。バインダーの添加量は珪砂の粒度に応じて調製している。8号珪砂の場合5%、7号は4%、6号は3%を添加量とした。図4に示すように、プラスチック製の透明コップの中で、砂と洗濯のりを混ぜ合わせ十分に混練する。珪砂の粒度による混ざり方の違いなどが体験できる。

(2) 模型の形状に合わせた砂型造形

洗濯のりをバインダーとした鋳物砂の調整の次に、この鋳

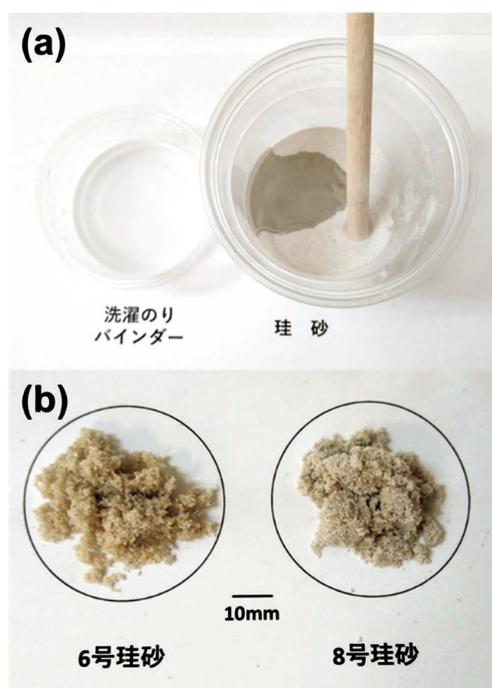


図4 混練作業に対応する珪砂とバインダーをまぜて鋳物砂を調製(a)、混練後の鋳物砂(b)。

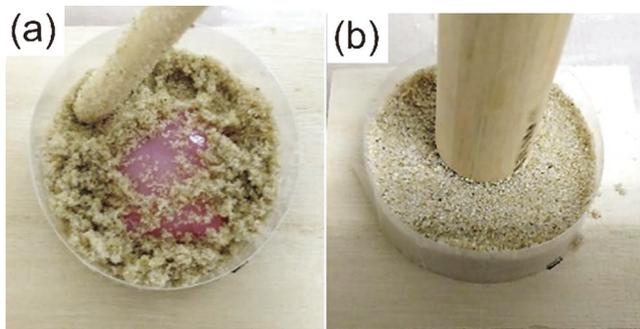


図5 砂型の実製作業。台の上の模型の形に対応した砂型を作製するため、鋳物砂をスタンプしながら造型する。(a)細い棒による模型周辺部の突き固め、(b)太い棒による模型上部の突き固め。

物砂を利用して砂型を作製する。具体的には、図5に示すように、模型を台に貼り付け棒で囲い、これに調合した鋳物砂を充填して模型に合わせた砂型を作製する。数回に分けて鋳物砂を模型に加え、その都度、木の棒などを利用してスタンプして造型工程を体験する。この木の棒などを利用したスタンプは、砂型鋳造の実操業における、砂の突き固め・型込め作業に対応する。

(3) 鋳型の乾燥、抜型

スタンプしただけの砂型はそのままでは強度がないため、型を抜き取ること(抜型)ができない。抜型にはバインダーを固化し鋳型強度を上げる必要がある。工業的にはフラン樹脂やフェノール樹脂がバインダーとして広く使われており、これらは樹脂に硬化剤を添加し樹脂が重合して強度が発現する。放置している間に硬化するため自硬性鋳型と呼ばれている。一方、洗濯のりではこのような添加剤による硬化反応が困難なため、乾燥により鋳型強度を付与する必要がある。実習では時短のために電子レンジで加熱乾燥している。図6に示す150g程度の砂型の場合、およそ20分程度(500Wで3分加熱+3分放冷を3回繰り返す程度)の乾燥作業が必要となる。乾燥後模型を抜型して鋳型が完成となる(図6)。

(4) 溶解、鋳造

通常の鋳型は上型、下型、中子で構成されおり、また金属を流し込むための湯口、湯道や押し湯などの形状(方案)が鋳型に付け加えられている。開発教材では、下型のみで鋳型で方案は省略し、溶湯面が大気開放されたオープン鋳型としている。オープン鋳型は凝固過程を実際に観察でき、学習効果が高く、さらに簡単に鋳型が作製できることから自宅でも実習できるメリットがある。

図7に鋳込み後の溶湯表面を示した。溶融金属が冷却にと

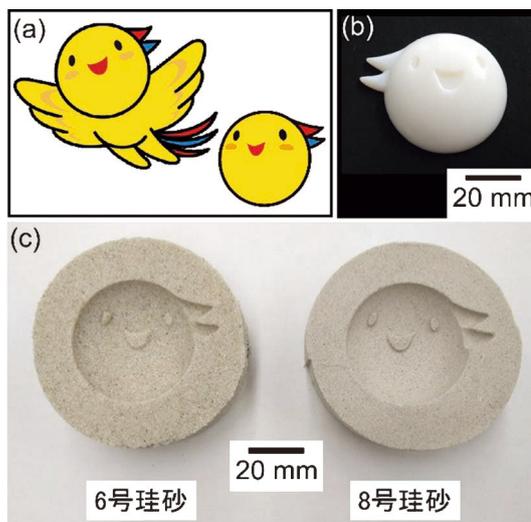
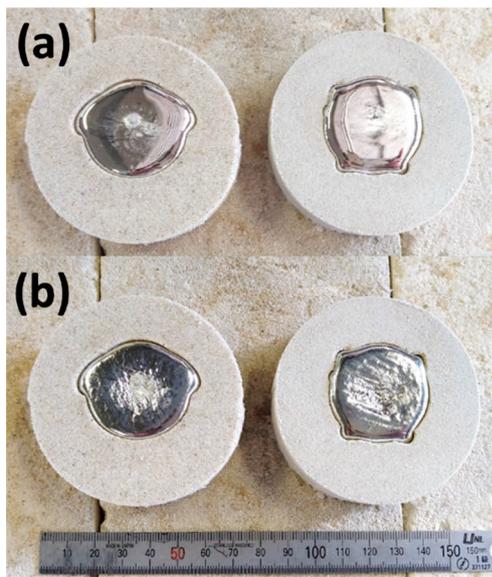


図6 兵庫県のマスコットである“はばタン”⁽²³⁾をモデルとして作製した砂型。(a)“はばタン”のイラストイメージ、(b)模型外観図、(c)6号珪砂と8号珪砂を用いて作製した砂型。



(a) 鋳込み直後 (b) 凝固終了後

図7 開発教材・開放型鋳型を利用した実習における金属凝固過程の観察の一例。(a)鋳込み直後、(b)凝固後、金属の凝固による体積収縮の様子が目視で分かる。



図8 作製した鋳造材の外観図。題材は兵庫県のマスコットである“はばたん”⁽²³⁾。左は6号珪砂、右は8号珪砂を利用した砂型を用いて作製した鋳造材。砂の粒度が大きすぎると、目や口の造形が難しいことが良く分かる。

もない結晶が成長する様子、凝固収縮(引け)が発生する様子が観察できる。また得られた鋳物では図8に示したように砂の粒度による鋳肌、風合いの相違を体感できる。

4. 実習の一例とアンケート結果

開発教材は、小・中学生を対象としたものであるが、高等学校、高等専門学校さらには大学生にも十分な教育効果のある教材となっている。兵庫県立大学の大学生(4年生)を対象として行った実習の事例について紹介する。大学生を対象とした実習の場合、アンケートで小中学生に向けた教材としての意見を記入してもらうことで、砂型・鋳造に対する体験実習だけではなく、教材開発に対する学習効果も期待できる。

図9に工学部の機械・材料工学科(材料工学コース)の4年生4名が参加した実習風景を示す。特別な実験室ではなくても実習が可能である。

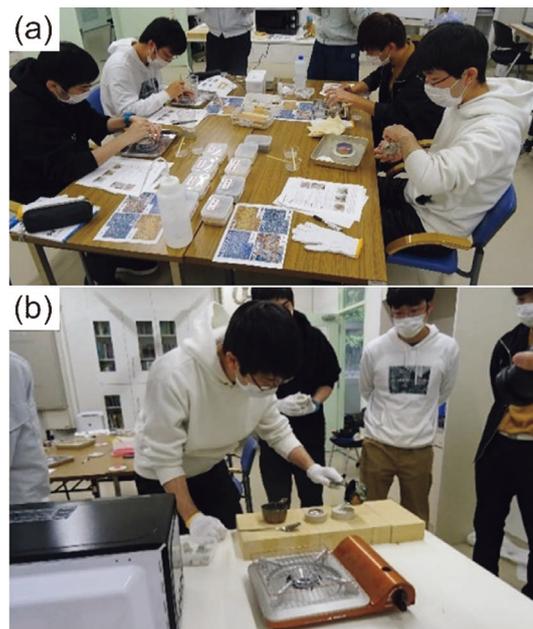


図9 実習風景の一例。(a)鋳物砂の調合と砂型造形。(b)砂型への注湯。

表1 実習前アンケートと回答(抜粋)

A-1「知っている金属加工法を教えてください」

鋳造 2, 切削 3, 鍛造 2, 溶接 1, 溶融 1

A-2「鋳造について知っていることを書いてください」

- ・形(型)に流し込む
- ・自動車用ホイール, 自動車部品
- ・わからない 2

A-3「地域と金属製造業の関連」

- ・兵庫県は材料メーカーが非常に多いイメージがある
- ・大手製鋼メーカーがある
- ・わからない 2

教材開発のためのデータ収集と学習効果確認のため、実習前と実習後でアンケートを行っている。アンケートは4段階評価(4件法)と記述式の両方を用いている。設問と回答の抜粋を以下に示す。

(1) 実習前アンケート

表1に実習前の設問と回答(抜粋)を示す。材料系の学生であるため半数は加工法としての鋳造を認識している(A-1, A-2)。逆に半数は知らないことになる。A-3の地域との関わりにおいては、A-1, A-2と同様に半数は素形材産業が多い地域産業の形態をある程度認識しているが、半数は知らない。

(2) 実習後アンケート

表2に実習後のアンケートと回答(抜粋)を示す。(a)は実習の感想であり、(b)では実習前アンケートと同じ内容を実

表2 実習後のアンケートと回答(抜粋)。(a)実習の感想, (b)実習前と同じ内容を再度問い合わせた項目。

(a) 実習の感想

B-1 「砂型の鑄造実習をしてみたの感想」

	とても思う	思う	思わない	とても思わない
○思い通りに作れた		4		
○鑄造方法を理解した	3	1		
○鑄造は面白い	2	2		
○鑄造は難しい	1	3		
○砂の扱いは面白い	2	2		
○砂の扱いは難しい	2	1	1	

B-2 「小中学生用の教材としての感想」

	とても思う	思う	思わない	とても思わない
○小中学生でも思い通りに作れる	1	2	1	
○小中学生でも鑄造方法を理解できる	1	3		
○小中学生に鑄造の面白さが伝わる	2	2		
○小中学生に鑄造は難しさが伝わる	2	2		
○小中学生に砂の扱いの面白さが伝わる	2	2		
○小中学生に砂の扱いの難しさが伝わる	3	1		

(b) 実習前アンケートと同じ項目

B-3 「鑄造について知っていることを書いてください」

- ・現代の産業で広く使われていることを知りました
- ・実習前は知らなかったが、
伝統工芸だけでなく車のエンジンにも使われる技術なので非常に重要だと学べた。
- ・古くから用いられ実用性に優れる
- ・大量生産での自動車部品

B-4 「地域と金属製造業の関連」

- ・積層造形に取り組みされている
- ・姫路にマンホールを作っている会社があったと思う
- ・X社, Y社がある

習後にも改めて問い直している。(a)の実習の感想について、いずれのアンケート結果も、4段階評価の平均値が3以上を示しているため、いずれの項目も学生は肯定的に捉えている。表には記載していないが、(a)B-1「実習の感想」の自由記述では「実際に砂型を作ってみて、工程を体験できとても面白みを感じることができた」、「鑄造が身近で役立っていることが学べた」などの意見があり、砂型を扱うという教材のコンセプトがある程度達成できていると思われた。小学生用の教材としての感想では(a)B-2で「小学生でも思い通りに作れる」という意見と「そうとは思わない」意見があったが、一方で鑄造、砂の扱いの面白さや難しさが理解できたという意見が多くみられた。またいくつかの改良点などの指摘もあったことから、小中学生を対象とする場合はよりわかりやすく手順や解説を工夫する必要があることが分かった。実習前アンケートと同じ内容を再度問い直した(b)に注目すると、B-3の鑄造に関する認識では、事前の回答に比べて鑄造に関する理解が進んだことがわかる結果であった。これに

対してB-4では事前の回答と内容は大きな変化は見られないが、理解は進んだことがわかる。大学生の目線から見た教材としての改善点の指摘は、教材開発にあたって極めて参考になる。また、大学生の実習であっても、開発した教材が、地域と砂あるいは産業とのかかわりについて考える機会を提供することができることを確認できている。

6. おわりに

金属鑄造の歴史は、金属だけではなく砂にも大きく支配されてきた。砂は空気や水のごくありふれた存在であるためその重要性にはなかなか気が付かないが、産業利用するという観点からは利用できる価値ある砂は地域偏在性が著しい重要資源・戦略資源である。実際に砂に触れる体験実習を通して、砂という資源に注目してもらうとともに、砂と鑄造の関係、そして金属鑄造・金属産業と地域のかかわりについて理解してもらえると考えている。

洗濯のりを使うことで、小・中学生でも簡単に実習できるだけではなく、「その地で金属製造・金属産業が発展してきた歴史・地理を学ぶ実習型教材」⁽¹⁷⁾が、関西地区を中心として開発されたことは、古代から金属製造において関西地区が重要な役割を果たしてきた歴史とも関連があるようで興味深いと考えている。

本解説論文の執筆に際し、日本鑄造工学会関西支部から全面的なご協力をいただきました。学生の実習に際し、兵庫県立大学金属新素材研究センターのご協力をいただきました。洗濯のりを利用した砂型の安全性と汎用性評価には、(株)栗本鐵工所の山田浩士様、廣田修平様にご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) 永瀬丈嗣, 柏井茂雄, 兼吉高宏, 浅野和典, 北村一浩: まてりあ, **61** (2022), 340-345.
- (2) 河島一仁: 立命館文学, **627** (2012), 65-99., <http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/cg/lt/rb/627.htm>
- (3) 大阪府茨木市, 茨木市立文化財資料館, https://www.city.ibaraki.osaka.jp/kikou/kyoikuiinkai/kyoikusoumu/rekibun/rekishibunkazai_jigyou/bunkazai_sihyoukan/index.html
- (4) 文化庁・国指定文化財等データベース, 摂津東奈良遺跡出土鎔範関係遺物, <https://kunishitei.bunka.go.jp/heritage/detail/201/10010>
- (5) 兵庫県姫路市, 名古屋山弥生遺跡出土遺物, <https://www.city.himeji.lg.jp/kanko/0000002036.html>
- (6) 兵庫県赤穂市, 兵庫県赤穂市の文化財, <http://www.ako-hyg.ed.jp/bunkazai/shitei/ken63.html>
- (7) 竹下邦彦: 工業教育資料, **396** (2021), 29-32.
- (8) 奈良県磯城郡田原本町, 遺跡-(国史跡)唐古・鍵遺跡, <https://www.town.tawaramoto.nara.jp/kanko/bunkazai/iseki/5178.html>
- (9) 川口鑄物工業協同組合, https://www.kawaguchi-imo.jp/?page_id=7
- (10) 川口商工会議所, <https://www.kawaguchicci.or.jp/brand/mono/index.html>
- (11) にいがた産業創造機構, 大久保鑄物, https://www.nico.or.jp/hyaku/products/manufacture_data/ohkubo-souemon/
- (12) とちぎふるさと学習, 佐野天命鑄物, <https://www.tochigi-edu.ed.jp/furusato/detail.jsp?p=61&r=300>
- (13) 高岡市鑄物資料館, <https://www.city.takaoka.toyama.jp/bunkazai/kanko/bunka/shisetsu/imo.html>
- (14) 高岡銅器共同組合, <http://www.doukikumiai.com/index.html>
- (15) 石原安典: 鑄造工学, **83** (2011), 470-475., <https://doi.org/10.11279/jfes.83.470>
- (16) 角田悦啓: 素形材, **54** (2013), 38-45., <https://sokeizai.or.jp/japanese/publish/200706/201303contents.pdf>
- (17) 柏井茂雄: 日本鑄造工学会関西支部通信, No. 8 (2021), 10-13.
- (18) 日本鑄造工学会 YFE 活動, <https://jfs.or.jp/yfe/>
- (19) たとえば, 日本鑄造工学会東北支部会報, No. 44 (2009), 3-21. など
- (20) 小松芳成, 後藤正治, 麻生節夫, 辻内裕, 武藤元: 秋田大学工学資源学部研究報告, No. 25 (2005), 1-7.
- (21) 永瀬丈嗣: 日本金属学会講演大会講演概要集, **165** (2019), 201.
- (22) 橋本建次: 粉体工学会誌, **17** (1980), 442-449., <https://doi.org/10.4164/sptj.17.442>
- (23) 兵庫県, 兵庫県マスコット「はばタン」, https://web.pref.hyogo.lg.jp/ac02/ac02_3_000000011.html

Appendix

洗濯のりを利用した砂型の安全性・汎用性の確認

洗濯のりを利用した砂型の安全性と鑄型としての汎用性を確認するために、実習よりも複雑な形状の鑄型作製を試み、さらにスズ(純スズの融点, 232°C)よりも高融点であるアルミニウム合金(純アルミニウムの融点, 660°C)、銅合金(純銅の融点, 1085°C)の鑄込みをおこなった。鑄型は上型, 下型の上下2分割で、湯口, 湯道, 押し湯を設けた。さらに中子を有する鑄型とした。図10に珪砂の粒径を変えて作製した洗濯のりを利用した砂型(a)とアルミニウム合金, 銅合金の鑄造試作品(b)を示す。ここで、鑄型写真は下型のみで中子はセットしていない。アルミニウム合金としてはAC4Cを730°Cの温度で、銅合金としてはCAC905を1150°Cで、砂型にそれぞれ鑄込んだ。砂型の強度不足やガス発生による鑄型の崩壊などは観察されなかった。この結果は、開発した砂型は、1000°Cを超える金属溶湯を鑄込むことができるという耐熱性・安全性があると同時に、アルミニウム合金や銅合金などの実習においても利用可能であることを示唆している。



図10 複雑形状鑄物の砂型(a)と試作鑄造品(b)。



柏井茂雄

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1979年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了
2007年 工学博士(大阪大学)
1979年4月-2013年3月, 兵庫県立工業技術センター
2013年4月-2018年3月, 近畿高エネルギー加工技術
研究所, 兵庫ものづくり支援センター-阪神・所長(兼務)
2018年4月- 現職
専門分野: 金属, 鑄造
©金属鑄造や砂型三次元積層造形技術の開発と応用に従
事. 小中学生向け実習教材の開発なども行っている。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

思い出の教科書、この一冊!

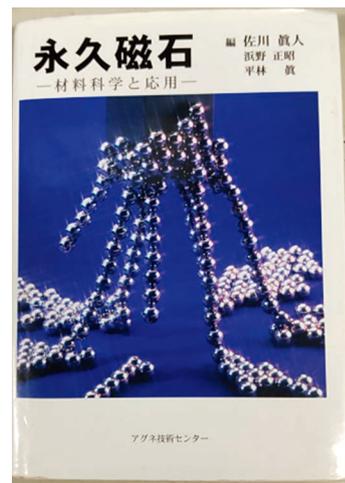
“永久磁石 ー材料科学と応用ー”

佐川真人 浜野正昭 平林 眞(編著)

アグネ技術センター 2007年

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

岡田周祐



■現在も勉強している書籍です。

筆者は学生時代に触媒材料合成、そして、産総研入所以降は永久磁石粉末合成をメインに研究を行ってきた。人工永久磁石の元祖であるKS鋼の発明から、現在、モータなどの省エネルギー化に多大な貢献をなしているNd-Fe-B磁石の発明まで、永久磁石の発展に日本は大きく貢献してきた。しかし、現状、永久磁石の研究室がある大学は日本に数えるほどしかなく、私のように就職を機に、もしくは就職後の配置転換や社内での新規事業立ち上げとして永久磁石の研究を始める方がかなり多いと思う。そこで、本稿では筆者自身、永久磁石研究の開始時に手に取り、現在も勉強させていただいている本書を紹介したいと思う。

本書はNd-Fe-B磁石開発者で本書の代表編者である佐川博士のNd-Fe-B磁石の発見及び発展の記述から始まる。Nd-Fe-B磁石着想に至る経緯や温度特性の改善、量産化について、赤裸々に語られている。よくある美しい開発のストーリーではなく、本書には実際のストーリーが書かれている。2章では永久磁石の開発の歴史が紹介されている。磁石の系統別にその開発の経緯が記述されており如何にしてブレイクスルーがなされてきたかを学ぶことができる。3章では永久磁石の基礎的内容が説明されており、磁性の源となる電子論、磁気モーメントの理論、そして、ヒステリシス曲線の理解など物理的な内容の説明と、永久磁石の代表的な作製方法が模式図でわかりやすく紹介されている。磁性体の作製方法について、個人的には、ボンド磁石原料としてのSm-Fe-N磁石粉末合成プロセスの一つであり、筆者も研究している“還元拡散法”についても記載して欲しかったと思うところでもある。次に、4章では保磁力について現象論的にどのような解析・解釈がなされているかが紹介されている。高い保

磁力であることが永久磁石にとって必須の非常に重要な値であるが、その値は組成、組織、結晶粒径、粒界構造など非常に多くの要素によって構成されていることから、保磁力の理解は非常に難しく、現在も研究が進められている段階である。本書出版の後、元素戦略磁性材料研究拠点(ESICMM)において、保磁力の理解について精力的に研究が行われ、大きく進展している。本誌“まてりあ”においても、今後、保持力機構の解説が予定されているので、それを待ちたい。5章から9章にはアルニコ磁石及びFe-Cr-Co磁石、フェライト磁石、希土類磁石について、材料開発から部材化まで解説されているほか、10章では永久磁石の評価、11, 12, 13章では磁気回路、永久磁石を用いたモータ、VCR, MRI, 産業用リニアモータといった永久磁石の応用まで書かれている。

このように本書は1冊で永久磁石の基礎から応用まで知ることができる内容となっており、本書は研究開発の手始めに読むべき1冊であると思う。特に、繰り返しになるが、1章の佐川博士の記した内容は、偉大な発明がいかんして成されたか、実際にはほんの一部であろうけれども、その誕生の背景と佐川博士の強い信念を感じることができる。これから新しく磁石研究を始める人にとって非常に励みになる内容と思われる。

このほか、入門書としては本書と同じく、佐川博士と浜野博士が共同編著の「図解 希土類磁石: 日刊工業新聞社(2012)」もある。こちらの本には式がほとんど出てこず直観的にわかりやすい内容となっている。一人でも多くの方が永久磁石研究に興味をもち、今後の永久磁石発展のために切磋琢磨できることを期待している。

(2022年3月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.443]

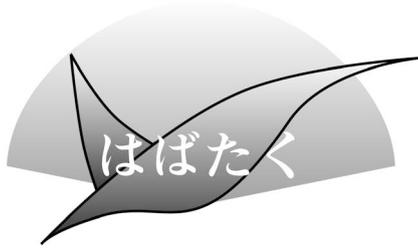


図1 エアランゲン=ニュルンベルク大学。(オンラインカラー)

最前線の局所構造解析の研究を通しての経験

奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科
物質創成科学領域；特任助教

山本裕太

1. はじめに

私は、2019年3月に名古屋工業大学、物理工学専攻の博士前期課程を修了し、同年4月に同大学の博士後期課程に入学をいたしました。その後、2022年3月に同大学の博士後期課程を修了することとなりました。この度ご縁がありまして、会報の「はばたく」への寄稿という大変貴重な機会をいただきまして、これまでの研究生活を振り返り、現在まで行ってきた研究について述べさせていただきます。

2. これまでの研究活動

まず初めに、私が学部4年から博士後期課程まで所属し、これまで指導をしていただいた、林好一教授の研究室を紹介させていただきます。研究室では、主にX線を用いた材料の構造解析を行っております。特に放射光施設からのX線を用いることにより、従来のX線回折手法では得ることが難しい、特定元素周囲の局所的な構造を測定するという研究を行っております。その中で私は、原子分解能ホログラフィーと呼ばれる局所構造解析手法の一つを用いた強誘電体材料の局所構造解析を主に行なってきました。本研究は、強誘電体材料の物性の発現の起源を調査することを目的としており、特に材料に添加するドーパントの周囲の構造の変化についての研究を行っていました。私の研究手法の一つである逆光電子ホログラフィー⁽¹⁾と呼ばれる手法は、大型の放射光施設を用いず、電子顕微鏡で同等な測定をすることができる測定技術です。私の配属時は林研究室が立ち上がって間もない状態であり、この手法による局所構造解析を実現するために、最初に測定系の作成から行う必要がありました。加えて、データの解析に関しても未成熟であり、実際の局所構造の解析を行うまでに幾つかの障壁が存在していました。これらの障壁に対して、先生方の助言をいただきつつ、プログラミング技術を活用することにより、標準試料を用いた酸素のホログラムの測定を成し遂げることができました。さらに、東京大学の廣瀬靖准教授から試料を提供していただき、強誘電体酸窒化物中の窒素と酸素の配列を初めて観測することに成功しました。

博士後期課程では、高性能鉛フリー圧電材料である(Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃(BCZT)を用いた解析に着手をし始めました。今まで行ってきた研究から少し離れた分野であり、最初は戸惑いもありましたが、ドーパントであるCaとZr周囲の局所構造がホスト材料であるBaTiO₃の構造から大きく変化していることを突き詰めることに成功しました。また、度

重なる議論を経て、測定で得られた原子像の情報から構造のモデルの作成にまでたどり着くことができ、ドーピングによる強誘電性向上のメカニズムの一部を新たに解明することに成功しました⁽²⁾。この実験をはじめとして、私は学生時代にSpring-8をはじめとする大型放射光施設での測定を経験してきました。学士4年の頃では、測定に対して指示されていたことしかできない状態でしたが、回数を重ねることで自分から測定のスケジュール提案を行うようになっていたり、測定の改善案を少しずつ発言できるようになっていたりしました。このような放射光施設での経験は、時には少し辛い経験もありましたが、私の研究生活での成長に対して非常に大きな影響を与える出来事だと考えております。

さらに、私は幸運なことに修士の段階で海外留学を経験させていただきました。海外留学先はドイツのエアランゲン=ニュルンベルク大学(図1)であり、研究室では経験できなかった単結晶育成の技術に関してPeter Wellman教授の元で学ばせていただきました。加えて博士後期課程は日独共同大学院プログラムに参加させていただき、同大学のKyle Webber教授との共同研究をさせていただきました。私は、以前は英語が非常に苦手であり、自分の意見を伝えるにも非常に苦勞をしてきましたが、留学や共同研究を通じ、先生方の熱心なご指導のもとで自分の能力を向上させていただきました。

3. おわりに

研究室配属をされてから博士課程後期卒業までの6年間という長い年月を林研究室で過ごせて研究に打ち込むことができたことは非常に貴重な経験です。研究生活の中で留学や数多くの外部施設での実験など他の研究室では経験できないことも非常に多くあり、貴重な経験をさせていただいたことには感謝をしきれません。指導教官である林好一教授をはじめとして、同研究室の奥村圭二准教授、木村耕治助教には数々の議論をしていただき、発表や論文執筆に対して時間を割いて指導をしていただきましたことに深く御礼を申し上げます。奈良先端科学技術大学院大学の松下智裕教授、八方直久准教授にはデータの解析や装置の動作に対して助言をいただき非常に世話になりました。また廣瀬靖准教授やKyle Webber教授や名古屋工業大学の柿本健一教授をはじめとして様々な先生方に測定試料の提供を行っていただき大変感謝しております。これからの研究者としての人生では先生方に負けず劣らずの優れた研究者となれるように精進していきます。

文 献

- (1) Y. Yamamoto, K. Kimura, A.K.R. Ang, T. Matsushita and K. Hayashi: Phys. Status Solidi B, **255**(2018), 1800141.
- (2) Y. Yamamoto, K. Kawamura, H. Sugimoto, A. Gadelmawla, K. Kimura, N. Happo, H. Tajiri, K. G. Webber, K. Kakimoto and K. Hayashi: Appl. Phys. Lett., **5**(2022), 120.

(2022年5月19日受理) [doi:10.2320/materia.61.444]

(〒630-0192 生駒市高山町8916-5)

本 会 記 事

会 告	2022年秋期(第171回)講演大会ご案内および参加申込みについて	445
	2022年秋期講演大会開催予定の各種シンポジウム	447
	2022年秋期(第171回)講演大会会場周辺のご案内	448
	第8回「高校生・高専学生ポスター発表」募集	448
	2022年秋期講演大会関連広告掲載および付設展示会, 誌上展示会募集	449
	第20回 World Materials Day Award 募集	450
	2022年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ	450
	2023年春期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ提案募集	451
	「若手研究グループ」新規申請募集	452
	「研究会」新規・更新申請募集	453
	各種研究費申請比較表	456
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	456
	2022年度オンライン教育講座開催 各講座要旨	457
	日本金属学会オンライン教育講座	458
掲示板	次号予告	461
会誌・欧文誌7号目次	行事カレンダー	462
新入会員		461

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)

2022年秋期(第171回)講演大会のご案内および参加申込みについて

2022年秋期講演大会は、9月20日(火)から23日(金・祝)まで福岡工業大学にて開催いたします。(新型コロナウイルス感染症の状況によってはオンライン開催に変更する場合があります。) 高校生・高専学生ポスターセッションは9月28日(水)にオンラインにて開催いたします。

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

日 程

日 時	行 事
9月20日(火) 13:00~	ポスターセッション
9月21日(水) 9:00~ 9:40 10:00~17:00 18:30~	贈呈式 学術講演 懇親会(検討中)
9月22日(木) 9:00~17:00	学術講演
9月23日(金・祝) 9:00~17:00	学術講演会
9月28日(水)	高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

参加申込要領(参加申込みは全てウェブサイトからとなります)

大会参加申込期間および URL

(事前申込) 2022年5月25日~9月2日

<https://www.jim.or.jp/convention/2022autumn/>

(後期(当日)申込) 2022年9月8日~9月28日

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

◆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・懇親会の消費税抜については、ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい。

会 員 資 格	事前参加申込 (締切日：9月2日)	後期(当日)申込 (9月8日～9月28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)	10,000円	13,000円
2022年3月1日時点で65歳以上の個人会員*	無 料	無 料
学生員**	6,000円	7,000円
非会員*** 一般	24,000円	27,000円
非会員*** 学生(大学院生含む)	14,000円	16,000円

- お支払後の取消は，準備の都合上ご返金いたしかねますのでご了承下さい。
- 領収書は，決済完了後に申込画面(講演大会 **Mypage**)からダウンロードし，印刷して下さい。
- 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。

* **[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れていない方は，**大会参加申込みの前に 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。会員情報に登録された卒業年次を超えると，自動で正員となっています。

*** 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

事前申込のお支払いはクレジットカードおよびコンビニ振込決済をご利用頂けますが，**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。事前予約申込は9月2日(金)の入金日をもって事前参加申込完了となります。

◆参加方法

参加証

大会マイページにて「参加証」を印刷し，来場の際提示下さい。(8月3日以降ダウンロード可)

◆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9月6日(火)**です。特許関係のお手続きは，公開日までにお済ませ下さい。講演大会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，概要公開日に講演概要閲覧等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。

◆懇親会について

日時 **2022年9月21日(水) 18:30-20:30(予定)**

*開催検討中。詳細は決まり次第お知らせします。

2022年秋期講演大会 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 ハイエントロピー合金の材料科学(Ⅷ)
- S2 計算科学および新規腐食解析に基づく腐食現象の解析・可視化と機械学習による腐食予測
- S3 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Ⅱ
- S4 機能コアの材料科学Ⅲ
- S5 Additive Manufacturing の材料科学
- S6 材料変形素過程のマルチスケール解析(V)
- S7 ソフト磁性材料研究の新たな展開—組織設計・制御による次世代材料開発に向けて—
- S8 ワイドギャップ結晶の材料科学と高温プロセッシングⅣ
- S9 ミルフィーユ構造の材料科学Ⅶ

企画シンポジウム5テーマ

K1 若手科学者に贈る研究のヒントⅤ～未踏領域へ到達するために～

Gifts from pioneers to young scientists V: ~To hitch your wagon to star~

人材育成を趣旨とする啓蒙的な内容の企画シンポジウムの第5弾であり、今回は第8分野が中心となって開催する。独創的な研究成果に到達するためには、どのような姿勢で研究に臨むべきかや、キャリアパスの形成にあたって転機をどのように迎え、成功に導くかなど、著名なベテラン研究者や活躍が著しい若手指導者に講演を頂き、そのヒントを得ることを目的とする。講演者の業績や経歴に触れつつ、研究者、指導者としての心構えや自己実現の方法などについて学ぶことで、特に若手会員への刺激になれば幸いである。講演後は、双方向のパネルディスカッションを開催し、さらに議論を深める場を提供する予定である。

K2 材料化学におけるイノベーションの役割と工業製品への展開Ⅲ

Innovations in materials chemistry and their effects on industry III

この企画シンポジウムは、毎年春の講演大会で開催している「水溶液腐食」「高温酸化」「陽極酸化」「めっき・化成処理」「触媒」の各学術分野を包括した公募シンポジウムと対をなし、工業製品としての金属材料の開発・生産の最前線における「材料化学」の役割と研究・開発事例や課題を、主に企業研究者に講演していただくことを趣旨として、2020年度よりシリーズ化している。今年度の企画シンポジウムにおいても、前年度からの内容を引き続き、めっき、化成処理、腐食、高温酸化、触媒など広範囲にわたる内容を、各産業分野で活躍されている技術者・研究者の視点から、現在直面している課題や将来展望を紹介いただき、基盤となる学理を発展させるヒントや、産学官の連携強化のきっかけとしたい。

K3 材料技術史から見るこれからの技術展開Ⅴ —鉄

Future growth expected from technological history of materials V—Iron and Steel

持続可能な社会の実現には、材料特性の向上だけではなく、高効率・低環境負荷プロセスの開発が必要である。時代に沿ったプロセスの変遷、合金開発や応用展開、更には環境問題も含め、鉄が人間社会にとっていかに身近な存在であったか、どのような技術革新をもたらしてきたのかを振り返り、更に今後の可能性を考える。

第1回：チタン材料(2018年秋期)、第2回：製錬およびリサイクル技術(2019年春期)、第3回目：アルミニウム合金(2020年秋期)、第4回：分析機器(2022年春期)に続き、鉄と所縁の深い福岡の地で『鉄』の技術史と今後の展望について議論する。

K4 医用材料・医療機器開発の最前線(Ⅲ)～光を用いる生体情報センシング～

Frontier in development of biomaterials and medical devices(Ⅲ): Advanced Bioimaging Technologies

半導体材料のバンドギャップや非線形光学特性、静電誘導特性をベースに実現している紫外・可視から赤外、テラヘルツ・ミリ波までの各種光源を用いることで物性研究のための計測技術や加熱や熔融の材料プロセスが実現している。3回目となる今回も第2分野と第7分野が連携し、これらの光技術から展開される生体情報センシングを議論する。具体的には最近の光源開発として、光学結晶を高周波で動作する半導体デバイスの高度な制御で実現する波長だけでなくパルス幅、繰り返し周波数も可変になるレーザー光源開発から、生体情報センシングの実例としては薬効にも影響がある有機結晶の多形や欠陥を非破壊で検出するテラヘルツレーザー分光やレーザー照射により発生するバブルのナノ粒子集積をプロセスとするバイオデバイス開発、レーザー光の照射により生じる軽元素の微粒子を回収する質量分析の生体組織観察を取りあげる。生体情報センシングに必要な光技術から、これからの半導体材料研究を模索する。

K5 モビリティの未来を支える材料技術の最新動向

(自動車技術会・日本鉄鋼協会・日本金属学会合同シンポジウム)

The latest trend of the materials R&D for the future Automotive

近年の自動車を取り巻く環境は、従来からの課題である環境負荷低減、軽量化、燃費向上などに加え、電動化、安全性、自動運転、そしてカーボンニュートラルなどに代表される課題への対応も求められ、自動車を大変革させる必要があると言っても過言ではない。日本金属学会では、多くの材料を利用し日々進化している自動車技術に焦点を当て、その技術の革新を基盤から支える材料技術における最新の動向について、日本鉄鋼協会、自動車技術会と合同でシンポジウムを2018年度から企画してきた。本シンポジウムでは日本金属学会からの講演者に加え、自動車技術会および日本鉄鋼協会から自動車および鉄鋼メーカーの製造関係者ならびに材料研究者も迎えて最新の研究動向を講演していただき、自動車用材料技術の方向性を共有するとともに、講演大会参加者の研究における一助となることを目的とする。

参加申込・問合せ

〒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年秋期(第171回)講演大会会場周辺のご案内

2022年秋期講演大会 実行委員長 中島英治

今年の日本金属学会秋期講演大会は、9月20日(火)から9月23日(金)までの4日間にわたり、日本鉄鋼協会と合同で福岡工業大学にて開催されます。九州地区での開催は、2015年に九州大学伊都キャンパスで開催された第157回以来7年ぶりであり、福岡工業大学では初めての開催となります。福岡工業大学は「福工大」または「FIT」の略称で愛され、“For all the students”を合言葉とした面倒見のよい丁寧な教育と高い就職率を誇る人気の私立大学です。3学部9学科と11専攻からなる大学院などから構成されており、JR 鹿児島本線・福工大前駅に隣接する利便性の良いキャンパスにおいて、質の高い教育と研究が行われています。

福岡県は九州の玄関口に位置し、温暖な気候と適度の雨量に恵まれており、特に、講演大会が開催される9月は平均気温24℃と、とても過ごしやすい気温です。講演大会での発表に集中できること間違いありません。福岡市は「FUKUOKA NEXT」プロジェクトとして、元気なまち・住みたいまち・働きたいまち作りに向けたチャレンジを続けており、2015年～2020年の人口増加数・増加率が政令指定都市の中で1位になるなど、コロナ禍においても、街には活気が溢れています。空港や新幹線乗り入れ駅(博多駅)から福岡市街地へのアクセスにも優れ、博多駅から天神(福岡市街地の中心)まで地下鉄でわずか5分(!)、福岡空港から天神は博多駅を経由しつつ地下鉄で11分でたどり着くことができます。講演大会後には、市街地へ足を伸ばしていただき、福岡の食文化に触れていただければ幸いです。とんこつラーメンで有名な福岡ですが、玄界灘で水揚げされた新鮮な魚介類、脂滴る豚バラ串、鶏白湯スープの水炊き鍋(福岡是水炊きの発祥の地です)など、地元ならではの味を楽しんでいただくのも良いと思います。

少し南に足を伸ばすと、令和の由来となった太宰府市があります。また、太宰府市には福岡最大の観光スポットといっても過言ではない太宰府天満宮があります。学問の神である菅原道真公が祭神として祀られており、日頃の研究の悩みを相談するには最適な神様です。コロナ禍でここ数年は観光客が少なくなっておりましたが、最近では随分と活気が戻っているようです。梅ヶ枝餅を片手に梅茶を啜る“通”な楽しみ方はいかがでしょうか。

感染対策に万全を期しつつ、福岡の地にて、皆様のご参加を心よりお待ちしております。



福岡工業大学キャンパス風景



福岡工業大学の合言葉



活気の戻りつつある太宰府天満宮
(5月末に撮影)

日本金属学会第8回「高校生・高専学生ポスター発表」募集

申込締切日：2022年7月15日(金)

学 会 名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会

行 事 名 「高校生・高専学生ポスター発表」

開催方法 オンライン

開催予定日時 2022年9月28日(水) 13:00~17:30の間で2時間程度を予定

対 象 者 高校生および3年以下の高専学生

発表方法 オンライン(Zoom 利用)

テ ー マ 材料に限定せず、フリーテーマです。(課題研究の成果、科学技術の取組等)

詳 細 https://jim.or.jp/INFO/info_507.html

2022年秋期講演大会
大会ホームページ・バナー広告、大会プログラム広告(まてりあ9号付録)、
付設展示会、誌上展示会(まてりあ11号) 各募集要領

本会2022年秋期講演大会は、9月20日(火)～23(祝・金)の4日間、福岡工業大学にて、また、高校生ポスターセッションを9月28日(水)にオンラインにて開催致します。本講演大会にて、各種広告、付設展示会の出展を募集致します。(新型コロナウイルス感染症の状況次第では、オンライン開催に変更となる場合がございます)

■大会ホームページ・バナー広告

掲載期間 2022年7月～(会期終了後もアーカイブで閲覧
できます)
アクセス数 255,000アクセス(約2ヶ月、前回参考値)
サイズ タテ80ピクセル×ヨコ160ピクセル(静止画)
データ形式 静止画のPNG(.png), JPEG(.jpg), GIF(.gif)
リンク先アドレスも合わせてご指定下さい。
バナーデータ(+リンク先指定)入稿後、1週間
程度で掲載させて頂きます。
掲載料金 1枠50,000円(税別) ※バナーデータ制作費は
別途です。
※本会維持員様、プログラム広告掲載会社様、付
設展示会出展社様は50%OFF。
申 込 随時受付致します。
申込最終締切 8月18日(木)
※講演大会がオンライン開催となった場合でもキ
ャンセルはできません。

■講演大会プログラム広告(冊子)

※オンライン開催となった場合でも発行されます。
発行予定日 9月1日(木) まてりあ9号付録
原稿サイズ A4 1頁 天地260mm×左右180mm
1/2頁 天地125mm×左右180mm
入稿形態 完全データ(グレースケール)
掲載料金 後付モノクロ1頁 ¥70,000(税別)
後付モノクロ1/2頁 ¥40,000(税別)
※広告データ制作費は別途です。
※付設展示会出展社様は50%OFF。
申込締切 7月28日(木)
広告データ締切 8月4日(木)
※講演大会がオンライン開催となった場合でもキ
ャンセルはできません。

■付設展示会

展示会会期 9月21日(水)～23日(祝・金)9:00～17:00
(23日は、14:00まで)
搬入日:9月20日(火) 14:00～16:00(予定)
展示会場 福岡工業大学

〈機器・書籍展示〉

研究開発用機器、書籍、ソフトウェア等の出展を募集致しま
す。
1コマ 間口1,800mm、奥行き900mm(予定)
展示台(テーブル)、バックパネル(高さ2100mm
×幅1800mm)、椅子をご用意します。
※電気使用容量を制限する場合がございます。
(例:1コマ200Wまで)
出展料金 機器展示:1コマ 140,000円(税別)
書籍展示:1コマ 90,000円(税別)
:出版社様限定
申込締切 8月18日(木)
※規定数に達し次第、先着順に締切ります。

〈カタログ展示〉

展示部数 2点(A4サイズ、8頁以内)につき、30部以内
出展料金 2点につき30,000円(税別)(1点増すごとに
10,000円(税別)追加)
申込締切 8月18日(木)

■まてりあ11号・誌上展示会

付設展示会のフォローアップ広告を募集致します。
発行予定日 11月1日(火)
掲載料金 1枠(1/4頁) ¥28,000(税別)
申込締切 9月29日(木)
広告原稿締切 9月29日(木)
※本広告企画は、付設展示会に出展されていない企業様も出
稿できます。

その他、ランチョンセミナー等各種セミナーは、企画でき次
第ご案内致します。下記までお問い合わせ下さい。
本講演大会がオンライン開催となった場合、諸事情により付
設展示会が中止となった場合は、別途協賛メニューをご案内
致します。

■申込・問合せ先

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4(友野本社ビル7F)
株式会社 明報社
(担当:月岡太郎 または、営業担当者まで)
☎ 03-3546-1337 FAX 03-3546-6306
E-mail: tsukioka@meihosha.co.jp
URL: <http://www.meihosha.co.jp>

第20回 World Materials Day Award 募集

材料系国際学協会連携組織である IOMMMS(International Organization of Materials, Metals and Minerals Societies)では、国際連携活動の一環として、材料系分野のプレゼンス向上のため World Materials Day を制定し(毎年11月の最初の水曜日)、この日に世界同時に、「材料に関する知識とその重要性を社会や若者に啓発する活動」に貢献があった学生を顕彰しております。日本では、11月2日(水)に顕彰いたします。

募集要項

1. 対象となる活動：次の3部門で募集します。

第1部門：社会における材料の重要性を示すホームページ

第2部門：学園祭やキャンパスオープンデー等での該当する展示物、作品等

第3部門：その他(材料教育プロジェクト、青少年対象の材料実験等)

2. 応募資格者

日本在住の学部学生、修士課程大学院生(グループも可)。高校生・高専学生も可

日本金属学会の会員でなくても応募できるが授賞決定後には会員になることが望ましい。

3. 展示方法

日本金属学会秋期講演大会(2022年9月20～23日、福岡工業大学)において、応募作品を展示する。

- 展示場への作品の搬入および搬出は応募者が行う。
- 展示パネルと電源は準備しますがそれ以外の備品などは応募者各自が準備すること。

4. 審査方法

- 展示場で審査員が説明を受け審査する。
- 審査の観点：材料啓発活動への寄与度、内容の新鮮さ、表現力、意欲などの個別項目を5点法で採点し総合点で審査する。

5. 授賞

① World Materials Day Award :

優秀作品1作品(または1グループ) 副賞5万円

② 各部門賞：各部門1作品に表彰、賞状のみ。

贈呈は World Materials Day に受賞者の所属する機関で行う。

6. 応募要領 メールによる申込み

記載事項(応募者名、住所、所属、作品名、応募分野・部門、展示方法(web、実物、写真、ビデオ等)、展示必要スペース・重量などを明記して応募下さい。

申し込み 下記アドレス宛にお申込下さい。

(応募様式はホームページからダウンロード下さい)

応募期間：2022年7月1日(金)～8月31日(水)

7. 参考

過去の受賞者による体験記事を「まてりあ」に紹介しておりますので、ご参考にして下さい(まてりあ58巻1号～3号)。

申込・問合せ先 ☎ 022-223-3685

E-mail: gaffair@jim.or.jp

(公社)日本金属学会 World Materials Day 募集係

2022年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

2022年秋期講演大会期間中、日本金属学会と日本鉄鋼協会が共同で託児室を開設いたします。利用ご希望の方はホームページ掲載の託児室利用規約をご確認の上「利用規約及び同意書・申込書」「連絡票」に記入頂き、下記シッター会社へ直接お申し込み下さい。

■設置期間および利用時間(開始、終了時間は予定です)

設置期間	利用時間
2022年9月20日(火)	12:30～18:00
2022年9月21日(水)	8:30～17:30
2022年9月22日(木)	8:30～17:30
2022年9月23日(祝・金)	8:30～16:30

■場所 福岡工業大学キャンパス内(お申し込みの方へ直接ご連絡いたします)

■対象・利用料金

0歳～2歳 お子様1人につき 2,000円/1日

3歳～学童まで お子様1人につき 1,500円/1日

※利用時間外の場合 500円/1時間の追加料金がかかります。

※兄弟割引あり 下のお子さん(弟もしくは妹)は上記金額の半額

利用者は利用当日、シッターの方(保育スタッフ)に利用料金をお支払い下さい。

なお、申込締切後のキャンセルはキャンセル料を頂く場合がありますので、あらかじめご了承下さい。

■利用シッター会社：㈱テノ・サポート

■お申込み方法

• 日本金属学会・日本鉄鋼協会ホームページ託児室案内の託児室利用規約をご確認の上、「利用規約及び同意書・申込書」「連絡票」をダウンロードし、必要事項を記入の上、下記シッター会社へメールにてお申し込み下さい。尚、ご利用にあたり「託児サービスをご利用のお客様へ」を必ずお読み下さい。

• 申込の際は、件名に「秋期講演大会の託児室予約」とご記入の上、利用申込書を添付して下さい。

※申込受領後3営業日以内に、㈱テノ・サポートより返信メールをお送りします。

■申込期間

2022年8月1日(月)～9月6日(火)16:00まで

(定員に達し次第締め切らせて頂きます)

■申込・問合せ先

株式会社テノ・サポート 前田

☎ 092-263-3580(代表) ☎ 092-263-3581

E-mail: info@teno-support.co.jp

URL: <https://baby.teno-support.co.jp/>

*託児室利用規約・託児室利用申込者は本会託児室案内ホームページでダウンロードして下さい。

2023年春期講演大会 公募シンポジウム テーマ提案募集

提案期限：2022年9月1日(木) 期日厳守

会員の研究活動の一層の活性化を図ることを目的として、春秋大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており、状況を呈しております。明年の春期大会の公募シンポジウムテーマを募集いたします。次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマを積極的にご提案下さい。(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい。)

【募集対象の大会】

2023年春期講演大会(開催会場未定・オンラインの可能性もあり)

【実施要領】

- 境界領域を取り込むもの、最新の情報を含むもの、適時な討論展開ができるもの。
- 一般会員、若手・中堅研究者の、斬新なアイデアによる提案を期待する。
- これまでの金属学会になかったテーマを歓迎する。一つのシンポジウムの講演件数は10件以上であることを目安とする。
- 採択したテーマは、公募シンポジウムとして、講演申込を募集会告する。
- 採択された場合、提案者(企画責任者)はテーマ責任者として、積極的に講演募集を行い、また講演プログラムを編成する。シンポジウムの企画に積極的な方々が将来、調査研究・講演大会などで主導的に活躍されることを期待する。

- 講演の種類 基調講演と応募講演
- 提案書の内容 ①テーマ、②テーマ英語名、③趣旨、④基調講演の予定題目と講演者、⑤推定講演数、⑥希望会場広さ・開催希望日、⑦提案者所属・役職/氏名、⑧通信先住所・TEL・FAX、E-mail
- 提案書送付方法 下記送信先にE-mail添付で送付して下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。
- テーマの選定 講演大会委員会で選定し、結果は提案者に通知します。
- 採択テーマの告知と講演募集
「まてりあ」11号2023年春期大会講演募集会告ならびに本会ホームページで行う。
- 講演申込締切日 2023年1月初旬予定
- 講演プログラム テーマ責任者がプログラム編成し、講演大会委員会へ提出する。
- 講演時間
応募講演：15～25分(+討論時間5～10分=合計20～35分)
基調講演：30分(+討論時間10分=合計40分)

9. 講演概要原稿分量 A4判1ページ(応募講演、基調講演とも)

【公募シンポジウム企画の採択基準】

- 企画責任者(シンポジウム chair)およびテーマ責任者(シンポジウム co-chair)
 - 企画責任者は会員であること。
 - テーマ責任者は複数テーマを兼任しないこと。
 - 企画責任者またはテーマ責任者には、了解を得た講演大会委員が入っていること。
 - 講演大会委員(専門分野)リストはHPに掲載し、連絡先等は事務局に問合せする。
- 講演大会委員会でテーマ責任者(代理者可)は企画提案の説明を行うこと。
- 継続テーマの採択条件(上記に追加)
今後も同一テーマのシリーズ化で公募シンポジウムを希望する場合は、会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的とした下記の採択基準の条件を満たす提案が求められます。
 - 全講演数の半数以上の応募講演数が見込まれること。
 - 基調講演の非会員枠は原則、1～2件とし、会員の発表の場とすること。
 - 提案書の趣旨にどのような科学的知見が得られるかの記載があること。
 - 継続テーマ提案が採択条件を満たさない場合、採択を否決する。否決テーマに対しては、一般講演を容認することもある。

【参考】2022年春期講演大会における公募テーマ

S1	プラスチックの材料科学Ⅵ
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—凝固および固相変態で造り込む構造と材料特性の関係—
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—
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

問合せ・送信先 E-mail: stevent@jim.or.jp
☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312
(公社)日本金属学会 講演大会委員会

◇ ◇ ◇

2023年春期講演大会 **企画シンポジウム**
テーマ募集

提案期限：2022年9月1日(木)

最新の研究や技術を発信し、多くの研究者・技術者が集い交流する魅力ある講演大会を目指して、2017年秋期講演大会より企画シンポジウムを実施しています。従来の公募シンポジウムとは違い、企業の方に積極的に講演頂くため、講演概要原稿の提出は問いません。講演発表は、一般(応募)講演枠は設けず、依頼講演および基調講演に限定いたします。

次の要領をご参照のうえ、活発な討論が期待できる有益なテーマおよび他学会との連携企画等積極的にご提案下さい。
(提案様式はホームページよりダウンロードして下さい)

【募集対象の大会】

2023年春期講演大会(開催会場未定・オンラインの可能性もあり)

【実施要領】

1. 企画責任者 企画責任者は会員であること。
2. 共同責任者 共同責任者は、公募シンポジウムの co-chair と重複してもよいが、同時期開催の企画責任者(代表者)と重複しないこと。
3. 講演の種類 依頼講演および基調講演(一般会員からの講演募集は行わない)
4. 講演時間 依頼講演(15分, 20分, 25分), 基調講演(25分~30分)
5. 質疑応答時間 5分または10分
6. 概要原稿 A4 サイズ1枚(他の講演種別と同じ)または提出不要。
7. 非会員講演者の取扱い 参加費, 交通費, 謝金は公募シンポジウムに準ずる。
8. テーマの決定 講演大会委員会において採択を決定し, 結果は提案者に通知します。
テーマ責任者(代理者可)は, 講演大会委員会で企画提案の説明を行うこと。
9. 採択テーマの案内 「あたりあ」ならびに本会ホームページで行う。
10. 講演プログラム 企画責任者がプログラム編成し, 講演大会委員会へ提出する。
11. 提案書送付方法 下記送信先に E-mail 添付で送付して下さい。2, 3日過ぎても受理通知のない場合は, ご連絡下さい。



各締切日等：下記表参照

	2023年春期大会
企画募集案内	7月1日(7号会告)
応募締切	2022年9月1日
企画テーマの決定	2022年9月20日
講演者リスト提出期日	2022年11月25日頃予定
プログラム提出期日(講演登録締切)	2023年1月初旬予定
講演大会企画委員会(会場決定)	2023年1月下旬予定
プログラム公開	2023年2月初旬予定

○講演時間(討論時間)：15分~30分(5分~10分)

○非会員の取扱い(参加費, 交通費, 謝金)：公募シンポジウムに準ずる

○プログラム編成および送付方法：テーマ責任者が WORD で作成し事務局にメール添付で送付する。

問合せ・送信先 E-mail: stevent@jim.or.jp

☎ 022-223-3685

(公社)日本金属学会 講演大会委員会宛

公益社団法人日本金属学会
「2023年度若手研究グループ」新規申請募集

申請締切：2022年9月1日(木)

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2018年度より設置しております。若手研究グループの登録申請を希望される方は下記を参照の上、若手研究グループ申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

【実施要領】

- (1)概要 • 新たな研究会の設立, 新規研究テーマの開拓やフロンティア助成研究の申請に向けた研究課題の抽出や研究目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。
• 本研究グループの活動を, 日本金属学会フロンティア研究助成申請時の審査の参考情報とする。
• 目的・目標・活動計画を明確にし, 機関誌等での活動報告を義務化した上で, 活動費を支給する。
- (2)対象者 • 申請者および構成員は申請時(9月1日時点)に40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。
• 申請時には, 構成員は5名以上であり, 非会員を構成員とすることができるが, 過半数は正会員であること。
• 構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていること。(適当なメンバーがない場合は, 申請時に企業メンバーの推薦を該当分科の調査研究委員会委員等に依頼すること。)
• 活動開始時には, 非会員の構成員は会員になること。

- (3)活動費 年間50万円を上限とする。(税金分を含む)
- (4)活動期間 2022年3月1日～2024年2月28日の2年間とし、原則として延長は認めない。
- (5)活動報告
- 研究成果報告として、講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。
 - 1年経過後および活動終了後に報告書A4版1枚(2,200字程度)を調査研究委員会に提出する(必要な場合は説明いただく)。提出された報告書は、本会ホームページおよび会報「まてりあ」に掲載する。
- (6)採択件数 2023年度の採択数は5件以内とする。
- (7)応募方法 名称、申請代表者、構成員、申請理由、活動の概要、活動計画、予算、成果の報告予定、関連分野を記載した申請用紙をE-mail添付で提出する。
- (8)審査 調査研究委員会で審査の後、理事会で決定する。必要に応じ、面談等を行うことがある。
- (9)備考
- その他は研究会の規程に準ずる。
 - 活動費の使途は、会議費(会場費、会議中のお茶代・弁当代)、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用および分析や調査等の外注委託費とする。本会規程に基づく旅費・交通費の支給は可とする。ただし、講演大会中および講演大会と連続する日程で開催される構成員の会議等の旅費は不可。
 - 会計担当者を置き、年度予算の消化状況の管理を行なう。
 - 会計担当は、収入および支出を現金出納帳に記載するとともに、活動費の残金および参加等収入等の現金ならびに領収書を管理する。
 - 会計処理方法の詳細は会計マニュアルに定める
- (10)審査基準
- 研究会への発展や新規研究テーマの開拓に貢献できるか。
 - 研究会に類似のテーマはないか。
 - 構成員は適切であるか。
 - 必要性が高いか。
 - 目的や目標が明確にされているか。
 - 成果を広く周知する活動報告が計画されているか。

問合せ・送信先 E-mail: stevent@jim.or.jp
 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
 (公社)日本金属学会 研究会係



公益社団法人日本金属学会
 「研究会」新規・更新申請募集

申請締切：2022年9月1日(木)

研究会の登録を希望される方は研究会実施要領および下記規則をご参照の上、お申込下さい。

新規申請の研究会は新規申請用紙、継続延長申請の研究会は継続更新申請用紙でお申込下さい。(申請用紙はホームページよりダウンロードして下さい)

【実施要領】

研究会の目的 研究会は先端領域又は学術領域における研究会を効率的に推進するために活動することを目的とする。

- 年間運営費 100,000円
- 活動期間 新規申請の場合1期5年間以内、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
- 新規申請書の内容 ①研究会名称、②活動目的、③活動期間、④代表世話人、⑤世話人(複数可)、⑥構成員名簿
- 継続更新申請書の内容 ①研究会名称、②継続理由、③延長期間、④代表世話人、⑤世話人、⑥構成員、⑦これまでの成果報告、⑧今後の活動計画書
- 年間採択数 新規2件以内、継続(延長)申請は2件以内
- 研究会の審査 調査研究推進委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- 審査基準
 - 学術貢献出来る研究会が望ましい。
 - 類似の研究会に属しない。
 - 構成員は適切か。
 - そのテーマの研究会が必要か。
 - 研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画しているか。
- 現在活動中の研究会の留意事項
 - 2023年2月に終了する研究会で、過去に継続(延長)の申請をしている研究会は、現在の活動期間で終了となります。
 - 2023年2月に終了する研究会で、これまで継続(延長)の申請をしていない研究会は、1期3年の継続(延長)の申請が出来ます。ただし、研究会の審査により2件以内の採択となります。
- 申請書送付方法 下記送信先にE-mail添付で送付下さい。2,3日過ぎても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。

問合せ・送信先 E-mail: stevent@jim.or.jp
 ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
 (公社)日本金属学会 研究会係

(規則の目的)

第1条 この法人の研究会規程を公正かつ適切に運用するため、調査研究委員会の決議により、この規則を定める。

(運営費)

第2条 研究会規程第14条第1項によるこの法人の運営費の限度額は100,000円とする。

- 2 この法人の運営費以外の運営は参加費等収入で充当する。
- 3 企業からは原則として分担金を徴収しない。
- 4 前項に定める同系統のテーマで継続的活動を目的とする更新申請の承認にあたっては、会告や会場の手配などの支援はするが活動支援金を提供しない場合もある。

(研究会の申請)

第3条 研究会の新規申請書ならびに継続更新申請書は9月上旬までに調査研究委員会に申請するものとする。

- 2 調査研究推進委員会は申請書を審査の上、調査研究委員会の議を経て、理事会の承認を得るものとする。
- 3 研究会の年間採択数は新規は2件以内、継続更新は2件以内とする。
- 4 新規に採択された研究会は3年経過後に継続する目処がたたなくなった場合は研究会を解散することが出来る。
- 5 研究会は活動期間中に、1回以上春秋公募シンポジウムを開催しなければならない。

(研究会の新規申請)

第4条 新規申請は代表世話人が所定の研究会申請書を期日までに調査研究委員会委員長に提出する。

- 2 新規応募の申請書に記載する事項は次の通りとする。
 - (1) 研究会の名称および活動目的
 - (2) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, TEL, E-mail)
 - (3) 世話人の名簿
 - (4) 構成員の名簿
 - (5) 活動期間は1期5ヵ年以内とする

(更新申請)

第5条 1期5年終了後、さらに活動を継続する場合、代表世話人は更新申請書を期日までに調査研究委員会に提出する。

- 2 更新申請に記載する事項は次の通りとする。
 - (1) 研究会の名称および継続理由
 - (2) 代表世話人(氏名, 所属, 役職名, TEL, E-mail)
 - (3) 世話人の名簿
 - (4) 構成員の名簿
 - (5) これまでの成果報告書
 - (6) 今後の活動計画書
 - (7) 延長期間1期3ヵ年以内とする
 - (8) 最長活動期間は2期8ヵ年以内とする

(研究会の構成員)

第6条 この法人の会員は当該代表世話人に申し込むことで、その研究会の定常的構成員になることができる。

- 2 代表世話人は新たに参加した構成員を事務局に通知する。
- 3 研究会の定常的構成員は少なくともその2/3以上を

この法人の会員で構成されなければならない。

- 4 同一人が複数の研究会に登録しても差し支えないものとする。

(研究会の審査)

第7条 研究会の新規および継続更新の審査は、下記による。

- 2 調査研究推進委員会で1次審査をし、理事会で最終審査を行う。
- 3 研究会の審査は次の基準による
 - (1) 学術貢献出来る研究会であるか
 - (2) 類似の研究会に属しないか
 - (3) 構成員は適切か
 - (4) そのテーマの研究会が必要か
 - (5) 本会の講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを開催出来るか

(研究集会の開催)

第8条 研究集会を催す場合は、下記による。

- 2 研究集会は、会告により会員に公開する。ただし、緊急の会合の場合は前項の定常的構成員のみに通知することもあり得る。
- 3 春秋大会会期中の研究集会は、原則として開催は認めない。

(研究会の運営)

第9条 研究会の運営に関する事務処理は代表世話人のもとで行う。

- 2 研究会が内外の学協会と共催または協賛のもとにシンポジウムまたは国際会議等を開催しようとする場合は、研究会の代表世話人が所定の手続きを経て理事会に申請するものとし、その可否は理事会の決議を要する。

(研究会の活動および成果報告)

第10条 研究会の活動および成果報告は、下記による

- 2 活動期間中の研究会の代表世話人は2月中旬までに、その年度の活動報告書を調査研究委員会に提出しなければならない。また、2月中旬までにその年度の経費の使用明細書(領収書添付)を事務局に提出しなければならない。
- 3 研究会を終了する代表世話人は2月中旬までに成果報告(A4版1頁:講演大会やシンポジウム開催報告)を調査研究委員会に提出し、金属学会ホームページに公表しなければならない。
- 4 最終成果報告書は欧文誌、会誌の投稿または、まてりあ特集号に掲載しなければならない。

(委員会の関与)

第11条 この規則に疑義が生じた場合は、調査研究推進委員会で協議する。

(規則の改廃)

第12条 この規則を改廃する場合は、調査研究委員会の決議を要する。

2022年度活動中の研究会

10テーマ研究会			
No.	名 称	活動期限	代表世話人
1	72 水素化合物に関わる次世代学術・応用展開研究会*	2014年3月～2023年2月	中村優美子(産 総 研)
2	75 キンク研究会*	2015年3月～2024年2月	藤居 俊之(東 工 大)
3	78 触媒材料の金属学研究会	2017年3月～2023年2月	亀岡 聡(東 北 大)
4	80 高エネルギー環境用材料評価研究会	2018年3月～2024年2月	橋本 直幸(北 大)
5	81 材料機能特性のアーキテクチャー研究会	2018年3月～2024年2月	木村 好里(東 工 大)
6	82 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング研究会	2019年3月～2025年2月	大村 孝仁(物・材機構)
7	83 高温材料の変形と破壊研究会	2020年3月～2026年2月	澤田 浩太(物・材機構)
8	84 ソフト磁性研究会	2020年3月～2026年2月	遠藤 恭(東 北 大)
9	85 状態図・計算熱力学研究会	2021年3月～2026年2月	阿部 太一(物・材機構)
10	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	2022年3月～2027年2月	長谷川 誠(横 浜 国 大)

* 期間延長研究会

これまで設置された研究会

1. 高融点金属基礎研究会	(1977.2～1982.3)
2. 高温質量分析研究会	(1977.9～1982.3)
3. アモルファス金属に関する研究会	(1977.9～1982.3)
4. チタン研究会	(1977.9～1982.3)
5. マルテンサイト変態に関する研究会	(1978.2～1983.3)
6. 核融合炉研究会—総合評価のための—	(1978.5～1983.3)
7. 材料照射研究会	(1978.5～1983.3)
8. 磁石材料研究会	(1978.5～1983.3)
9. 結晶粒界研究会	(1981.2～1986.3)
10. 高温変形および破壊研究会	(1981.9～1986.3)
11. 金属間化合物の機械的性質研究会	(1983.2～1988.3)
12. 材料重照射研究会	(1984.2～1989.3)
13. ステンレス鋼研究会	(1984.2～1989.3)
14. 形状記憶合金の基礎と応用に関する研究会	(1985.2～1990.3)
15. エレクトロニクス材料の物理化学研究会	(1985.2～1990.3)
16. 気相急冷非平衡合金研究会	(1985.2～1990.3)
17. 計算機支援による材料設計研究会	(1986.2～1991.3)
18. 金属とセラミックスの接合研究会	(1986.2～1991.3)
19. 高温強化研究会	(1987.3～1992.2)
20. 高純度金属研究会	(1988.3～1991.2)
21. 破壊の物理と化学研究会	(1988.3～1991.2)
22. バイナイト研究会	(1988.3～1991.2)
23. 結晶粒界研究会	(1991.3～1994.2)
24. 水素機能研究会	(1991.3～1994.2)
25. 照射材料評価研究会	(1992.3～1995.2)
26. 金属と社会研究会	(1992.3～1997.2)
27. めっき膜の構造および物制御研究会	(1993.3～1998.2)
28. 高純度ベースメタル研究会	(1993.3～1998.2)
29. 集合組織と材料特性研究会	(1994.3～1999.2)
30. 相安定性・相変態研究の新技法研究会	(1994.3～1999.2)
31. 金属系バイオマテリアル研究会	(1994.3～1998.2)
32. 結晶性材料の高温強度特性研究会	(1995.3～2000.2)
33. チタン合金の基礎物性研究会	(1995.3～2000.2)
34. コンピューターシミュレーションによる原子・電子レベルでの材料創成研究会	(1995.3～2000.2)

35. 界面の原子論研究会	(1996.3～1999.2)
36. 拡散研究会	(1998.3～2003.2)
36. ハイパフォーマンス・バイオマテリアル研究会	(1998.3～2001.2)
38. 超高純度金属研究会	(1998.3～2003.2)
39. 材料集合組織研究会	(1999.3～2002.2)
40. 高温材料設計研究会	(2003.3～2005.2)
41. ストラクチャーダイナミクス研究会	(2000.3～2003.2)
42. 機能性薄膜研究会	(2000.3～2003.2)
43. 可逆的インターコネクション研究会	(2001.3～2004.2)
44. ナノプレーティング研究会	(2002.3～2005.2)
45. 水素新機能研究会	(2002.3～2005.2)
46. エキゾチック金属間化合物の構造・相安定性と物性研究会	(2003.4～2005.2)
47. 強ひずみ加工微細組織制御研究会	(2004.3～2008.2)
48. 照射場材料制御研究会	(2004.3～2009.2)
49. 次世代軽負荷マグネシウム研究会	(2004.3～2009.2)
50. 超高純度ベースメタル研究会	(2004.3～2007.2)
51. 先進材料の高温強度と組織研究会	(2005.3～2009.2)
52. ベリリウム金属間化合物研究会	(2005.3～2008.2)
54. ナノプレーティング研究会	(2006.3～2013.3)
56. 結晶方位と組織の制御研究科	(2006.3～2011.2)
57. 変位型相変態を利用した構造・機能性材料研究会	(2007.3～2012.2)
58. 機能性ポーラス材料研究会	(2008.3～2013.3)
59. 機能性チタン合金研究会	(2008.3～2013.3)
60. 格子欠陥制御工学研究会	(2008.3～2013.3)
61. 核融合システム・材料統合研究会	(2009.3～2012.2)
62. 励起反応場を用いた低次元ナノ材料創成研究会	(2009.3～2015.2)
63. 計算材料科学研究会	(2009.3～2012.2)
64. 触媒材料研究会	(2009.3～2015.2)
65. 高温強度と組織形成の材料科学研究会	(2010.3～2015.2)
66. 熱電変換材料研究会	(2011.3～2014.2)
67. 結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会	(2011.3～2017.2)
68. シンク型 LPSO 構造研究会	(2011.3～2014.2)
69. エレクトロニクス薄膜材料研究会	(2013.3～2018.2)
70. プラστοンに基づく変形現象研究会	(2013.3～2022.2)
71. グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会	(2013.3～2018.2)
72. 水素化合物に関わる次世代学術・応用展開研究会	(2014.3～2023.2)
73. 水素誘起超多量空孔研究会	(2014.3～2019.2)
74. チタン製造プロセスと材料機能研究会	(2014.3～2019.2)
75. キンク研究会	(2015.3～2024.2)
76. 高温変形の組織ダイナミクス研究会	(2015.3～2020.2)
77. 高度超塑性成形研究会	(2016.3～2022.2)
78. 触媒材料の金属学研究会	(2017.3～2023.2)
79. 金属・無機・有機材料の結晶方位解析と応用技術研究会	(2017.3～2022.2)
80. 高エネルギー環境用材料評価研究会	(2018.3～2024.2)
81. 材料機能特性のアーキテクチャー研究会	(2018.3～2024.2)
82. 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング研究会	(2019.3～2025.2)
83. 高温材料の変形と破壊研究会	(2020.3～2026.2)
84. ソフト磁性研究会	(2020.3～2026.2)
85. 状態図・計算熱力学研究会	(2021.3～2026.2)
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	(2022.3～2027.2)

日本金属学会各種研究費申請比較表

◎応募検討の際、ご参照下さい。

	研究会	若手研究グループ	フロンティア研究助成
目的	先端領域又は学術領域における研究会を効率的に推進するために活動することを目的とする	若手および調査・研究事業を活性化することを目的とする。新たな研究会の設立、新規研究テーマの開拓やフロンティア助成研究の申請に向けた研究課題の抽出や研究目標の明確化のための調査の実施や構成員による討論会や会議の開催等を行なう。	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する
対象者	代表世話人および世話人は会員であること。代表世話人は調査研究委員であることが望ましい。構成員は必要に応じて外部の専門家(非会員)でも可。他	申請者および構成員は40才以下の研究者であること。申請代表者は正会員であること。 <ul style="list-style-type: none"> 申請時には、構成員は5名以上であり、非会員を構成員とすることができるが、過半数は正会員であること。 構成員に最低1名は産業界のメンバーが入っていることが望ましい。 活動開始時には、非会員の構成員は会員になること。 	応募者(代表者)は、応募年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。他
研究期間	5年間(申請により最長8年可)	2年間(延長なし)	2年間
支給金額	年間運営費 10万円 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	年間50万円を上限 用途は、会議費、旅費交通費、通信運搬費、消耗品費、印刷製本費等の運営費用とする	150万円以下 用途は、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とする
審査	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認	調査研究委員会にて審査後、理事会にて承認
採択上限	特になし	5件程度	10件以下
活動報告	研究会活動期間中に講演大会公募シンポジウムや金属学会シンポジウムを計画すること。	講演大会において講演(若手研究グループの企画セッション等が望ましい)を行う。 1年経過後および活動終了後に報告書A4版1枚を調査研究委員会に提出し、会報および本会ホームページにも掲載する。	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。 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。
募集期間	例年7月会告 締切9月初旬	例年7月会告 締切9月初旬	3号会告 募集期間3月1日～4月末日

欧文誌編集委員会からのお知らせ

「Materials Transactions」特集企画の投稿募集

「Materials Transactions」では下記特集企画の投稿論文を募集いたします。

■Creation of Materials by Superthermal Field(超温度場材料創成学)

本特集は、科研費学術変革領域(A)「超温度場材料創成学：巨大ポテンシャル勾配による原子配列制御が拓くネオ3Dプリント」にて遂行中の研究、領域の起源となった研究などの関連研究に焦点をあてる。本領域は、金属3Dプリント(3DP)での発現が見出された電子ビームやレーザーによる局所加熱で発生する超温度場での溶融・凝固における「高速エピタキシャル成長」などの特異な結晶成長のメカニズムを、絶対安定性の存在などに注目して、高速温度場解析、放射光X線透過イメージング、透過電子顕微鏡内レーザー照射などの高度なその場観察実験と、それらと整合させた、計算機シミュレーションで解明する。さらに、それらが産むプロセス-組織-構造-性能の相関データを人工知能により解析し、3DPによる高品質単結晶化などの新規材料創成に資する超温度場材料創成学を構築することを目指している。

上記テーマに関する特集を、Materials Transactions 64巻6号(2023年6月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいますようお願いいたします。

掲載予定号：第64巻第6号(2023年)

原稿締切日：2022年12月1日(木)

- 投稿に際しては、日本金属学会欧文誌投稿の手引・執筆要領(本会Webページ)に従うこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会にて採否を決定する。
- 著者は、投稿・掲載費用をご負担願います。

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 欧文誌編集委員会 <https://jim.or.jp/>

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

新設 オンライン教育講座がはじまります！

2日間の集中講義形式 × 完全オンライン

新型コロナウイルス感染症が拡大する中、日本金属学会では with コロナ時代を見据えたセミナーやシンポジウムのあり方を検討し、会員向けサービスの向上や、若手や学生の教育・育成を目的とした基礎教育講座を完全オンラインで始動いたします。本会ではこれまでに刊行した教材や会報「まてりあ」に掲載された講義ノート・入門講座・解説記事などを有効に活用し、執筆者やフェローによる講義をシリーズで開催いたします。

1. 結晶学の基礎 (8月25日, 26日開催)

講師 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構客員教授, 京都大学名誉教授 松原英一郎

本講座では、一定の周期で配列した原子あるいは分子からなる物質の構造、すなわち「結晶構造」を理解する上で必要な知識と、この結晶構造を明らかにするための最も一般的な実験ツールであるX線回折について学びます。

2. 状態図・相平衡・拡散の基礎(10月4日, 5日開催予定)

講師 物質・材料研究機構 大沼郁雄, 名古屋大学准教授 塚田祐貴, 東京工業大学名誉教授 梶原正憲,
物質・材料研究機構 阿部太一

状態図は、「材料設計の地図」であると形容されるように、目的のマイクロ組織を得るため、製造プロセスの最適化のための重要な役割を担っています。現在では、カルファド法による状態図計算が広く行われており、多くの熱力学計算ソフトウェアや熱力学データベースが市販・公開され、材料開発に用いられています。本講座では、マイクロ組織の形成過程を理解するために必要となる状態図・相平衡・拡散理論に関してそれらの基礎から解説を行います。

3. 材料強度の基礎(10月20日, 21日開催予定)

講師 九州大学名誉教授 東田賢二

本セミナーではまず、(1)結晶塑性学の基盤となる転位論の基礎、(2)種々の結晶構造における転位構造の特徴とその強度特性との関係、(3)各種強化機構の基礎等について述べます。さらに材料破壊の基礎についても材料科学的な立場から論述します。そこでは、(4)材料破壊の基盤としてのクラック論基礎、(5)転位-亀裂相互作用を通して破壊靱性について考えます。水素脆化の問題についても触れたいと思います。

4. 金属製錬の熱力学(11月17日, 18日開催予定)

講師 東京大学名誉教授 月橋文孝

金属製錬は、鉱石から酸素や硫黄、不純物を除去して目的の金属を得る技術として、現代社会の構築に大きく貢献してきました。資源の枯渇や地球温暖化が進み、低品位鉱石や都市鉱山の活用が求められ、カーボンニュートラルに向けて様々な取り組みがなされる中、その重要性はさらに高まっています。

本講義では、高温反応での乾式製錬に焦点をあて、その原理となる化学熱力学における化学ポテンシャル、相平衡、状態図などの基礎概念や法則について解説します。さらに、不純物除去のためのスラグ-金属-気体間平衡反応など製錬プロセス解析への化学熱力学の活用について解説します。これらは同様に化学熱力学を活用する湿式製錬や電解精錬を学ぶ上での基礎にもなります。

5. 金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎—平衡論・速度論(12月開催予定)

講師 北海道大学名誉教授 大塚俊明, 東北大学教授 武藤 泉, 東京工業大学教授 多田英司

近年、金属材料が使用される環境は多様化し、使用環境と金属材料の相互作用により生じる腐食・劣化現象やその要因も複雑化する傾向にあります。様々な異なる腐食の要因を把握して適切な防食対策を施すためには、腐食現象を基礎から理解することが必要とされます。本講座では水溶液が関わる腐食を理解するために不可欠な平衡論や速度論を中心とした基礎理論、ならびに鉄鋼材料や非鉄金属材料で生じる腐食の機構について学びます。

『結晶学の基礎』

講師 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構客員教授, 京都大学名誉教授 松原英一郎先生

[講師紹介] 1977年3月京都大学工学部冶金学科卒業。1984年8月ノースウエスタン大学 Ph.D. 東北大学助手・同大学講師・京都大学助教授を経て、1999年9月東北大学金属材料研究所教授。2005年4月京都大学工学研究科教授。2020年4月より現職。

[協賛予定] 応用物理学会, 軽金属学会, 資源・素材学会, 自動車技術会, ステンレス協会, 電気化学会, 電気学会, 日本MRS, 日本化学会, 日本機械学会, 日本材料科学会, 日本材料学会, 日本磁気学会, 日本セラミックス協会, 日本塑性加工学会, 日本チタン協会, 日本鉄鋼協会, 日本物理学会, 日本分析化学会, 粉体粉末冶金協会(50音順)

本講座では、一定の周期で配列した原子あるいは分子からなる物質の構造、すなわち「結晶構造」を理解する上で必要な知識と、この結晶構造を明らかにするための最も一般的な実験ツールである X 線回折について学びます。

日 時 一日目 2022年8月25日(木) 13:00~16:30

二日目 2022年8月26日(金) 13:00~16:30

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	料金(税込み)
正員	20,000円
学生	8,000円
非会員	40,000円

(本会維持員会社社員, 協賛学協会会員は会員扱い。学生は会員, 非会員の区別なし)

申込締切(事前予約のみ) 2022年8月16日(火)

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前後までにメール配信いたします。

参加申込方法 WEB 申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/> (7月1日より受付開始)

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32フライハイトビル 2階

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

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

<プログラム>

一日目 8月25日(木)

13:00~14:00 結晶構造の分類と表し方

14:00~14:15 休憩

14:15~15:15 結晶面・方位の表し方

15:15~15:30 休憩

15:30~16:30 結晶構造と X 線回折の関係

二日目 8月26日(金)

13:00~14:00 X線の性質と吸収・散乱・回折

14:00~14:15 休憩

14:15~15:15 結晶構造と回折の条件

15:15~15:30 休憩

15:30~16:30 X線による粉末結晶の構造決定

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員，締切日，問合先のみ掲載。
 有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。
 「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円+税
 ホームページのみ掲載；10,000円+税
 〈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

公 募

◇東京工業大学 物質理工学院 教員公募◇

募集人員 助教 1名
 締 切 日 2022年7月8日
 問 合 せ 物質理工学院材料系
 教授 中田伸生
 E-mail: nakada.n.aa@m.titech.ac.jp
 http://www.hyoka.koho.titech.ac.jp/eprd/recently/koubo/koubo.php#7374

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 (公社)日本金属学会 他
 ■開催会場 東京大学生産技術研究所 An棟2階
 コンベンションホール(〒153-8505 目黒区駒場4-6-1)
 (最寄り駅：駒場東大前，東北沢，代々木上原)
 https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/
 ■参加登録・お問い合わせ：岡部研 レアメタル研究会事務
 担当 宮寄智子(okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和4年度 レアメタル研究会のご案内 (2022. 4. 1現在)

■第101回 2022年7月29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
 テーマ：ポストコロナのレアメタル事情
 午後2:00～

講演(敬称略)

- ポストコロナの資源供給：コバルトなどの現状と未来につ
いて(仮)(60分)
秋田大学大学院 国際資源学研究所 資源地球科学専攻 教授 渡辺 寧
 - レアメタルに関する最近の話題(45分)
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹
 - ポストコロナの資源供給：リチウムの現状と未来について
(仮)(60分)
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 地質調査総合センター
主任研究員 荒岡大輔
- 午後6:00～ 研究交流会・意見交換会

■第102回 2022年9月9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
 テーマ：資源開発の課題と将来展望
 午後2:00～
 講演(敬称略)
- 希土類鉱床の特徴と資源開発の課題(仮)(60分)
国立研究開発法人産業技術総合研究所 地質調査総合センター
主任研究員 実松健造
 - レアメタルの光と影(45分)
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹
 - ペグマタイトに伴うレアメタル：リチウムやタンタルなど
の現状と未来について(仮)(60分)
秋田大学大学院 国際資源学研究所 資源地球科学専攻
准教授 越後拓也
- 午後6:00～ 研究交流会・意見交換会

助 成

宇宙科学振興会 助成事業 公募

- (1) 国際学会出席旅費の支援
 - (2) 国際学会開催の支援
- 応募締切 2022年8月31日，2023年2月28日
 応募要領 http://www.spss.or.jp をご覧下さい。
 問合せ先 公益財団法人宇宙科学振興会
 ☎ 042-751-1126 E-mail: admin@spss.or.jp



日本金属学会誌掲載論文

Vol. 86, No. 7 (2022)

—オーバービュー—

高圧下での巨大ひずみ加工：大量素材の製造に向けて

堀田善治 唐 永鵬 増田高大 瀧沢陽一

—論文—

1073 K における Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金の水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響

小川原魁人 上田光敏

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 63, No. 7 (2022)

—Regular Article—

Microstructure of Materials

Novel Ti-20Zr-49.7Pd High Temperature Shape Memory Alloy with Facilitated Detwinning and Precipitation Strengthening

Hirobumi Tobe, Shunsuke Kojima and Eiichi Sato

Microstructural Changes and Hydrogen Permeability of Rolled and Annealed Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ Alloys

Yuki Hamasaki, Yoji Miyajima and Kazuhiro Ishikawa

Solid State Bonding of Tin and Copper by Metal Salt Generation Bonding Technique Using Citric Acid

Shinji Koyama, Ikuro Shohji and Takako Muraoka

Mechanics of Materials

Sand Erosion of Polyurethane Coating Materials for CFRP at Elevated Temperature

Hidechika Karasawa, Hiroki Shibasaki, Go Itohiya, Shinichiro Yamashita and Kazuyoshi Arai

Effect of Boron and Tungsten Addition on Superplasticity and Grain Growth in Electrodeposited Nickel Alloys

G. Kaneyama, H. Koto and Y. Takigawa

Cell Size Effects in Additively Manufactured Porous Titanium Consisting of Ordered Rhombic Dodecahedron Cells

Shiyue Guo and Koichi Kitazono

Effect of Internal Pores on Fatigue Properties in Selective Laser Melted AlSi10Mg Alloy

Tomotake Hirata, Takahiro Kimura and Takayuki Nakamoto

Microstructure and Thermal Cycle Reliability of Sn-Ag-Cu-In-Sb Solder Joint

Yukihiko Hirai, Kouki Oomori, Hayato Morofushi, Masaaki Sarayama, Makoto Iioka and Ikuro Shohji

Material Removal Characteristics of Martensitic Stainless Steel in Acetic Acid Aqueous Solutions and in Acetic Acid Ethanolic Solutions

Yuko Hibi and Hiroki Mano

Analysis of Fatigue Crack Propagation Behavior of Structures with One-Sided Welding in Fillet Welded Joint for Load-Carrying Type

Takamasa Abe, Junta Arakawa, Hiroyuki Akebono and Atsushi Sugeta

Effect of a Heterogeneous Nitrogen Diffusion Phase on Four-Point Bending Fatigue Properties in Commercially Pure Titanium

Shoichi Kikuchi, Shiori Suzuki, Hideaki Ito, Keisuke Fujita and Kenta Nakazawa

Kink Formation through Creep Deformation and Possibility of Kink Strengthening in Ti₃SiC₂ MAX Phase

Daiki Matsui, Koji Morita, Daisuke Terada, Ken-ichi Ikeda and Seiji Miura

Materials Chemistry

Effect of Formic Acid on Pitting Corrosion of Steam Turbine Blade Material 13Cr Steel in Simulated Boiler Water Containing Chloride Ions

Li-Bin Niu and Hayato Kubota

Antibacterial Properties and Biocompatibility of Hydroxyapatite Coating Doped with Various Cu Contents on Titanium

Qiang Li, Shihong Song, Junjie Li, Jinshuai Yang, Ran Zhang, Mitsuo Niinomi and Takayoshi Nakano

Engineering Materials and Their Applications

Newly-Developed Cu(NbZrN_x) Copper-Alloy Films for Microelectronic Manufacture Advancement

Chon-Hsin Lin

Microstructure, Tensile and Creep Properties of Minor B-Modified Orthorhombic-Type Ti-27.5Al-13Nb Alloy and Its Nb-Replaced Mo- and Fe-Containing Derivatives

Masuo Hagiwara, Tomoyuki Kitaura and Tomonori Kitashima

Magnetic Properties of (Ce,Sm)Fe₁₁Ti Magnets

Tetsuji Saito

◇Materials Transactions 64巻6号(2023年)特集企画の投稿募集◇

テーマ Creation of Materials by Superthermal Field(超温度場材料創成学)

掲載予定号 第64巻第6号(2023年)

原稿締切日 2022年12月1日(木)

～詳細は、本号456頁をご覧ください。多数のご投稿をお待ちしております。～

新 入 会 員

(2022年4月22日～2022年5月20日)

正 員

安達 謙 東北大学多元物質科学研究所 萩野 将広 大同大学
小森 康平 株式会社神戸製鋼所 松原 重行 非破壊検査株式会社

学 生 員

澤田 将哉 関西大学 永田 涼太 千葉大学
高原 太樹 兵庫県立大学 前田 和浩 大同大学



まてりあ第61巻8号 予告

[金属なんでもランキング!] No.19 ～月の元素組成～
[解説] 先端材料開発に向けた、次世代 AI 活用計測技術の
多角的視点からの考察(第1回)
……………山口大 岡本和也 阪大 杉山昌章
名大 武藤俊介 成蹊大 青柳里果
ソニーグループ 富谷茂隆
[最近の研究] 反射に加え透過でも役立つモルフォロジーの光学
特性 ……………阪大 齋藤 彰

[材料教育] 金属鑄造と砂型: 3. 大学における砂型の実習
……………近畿大 浅野和典 他
[実学講座] 金属材料実験の手引き 1. 組織観察
1-7 透過型電子顕微鏡を用いた組織観察
……………名大 山本剛久

—他—

編集の都合により変更になる場合がございます。



デジタル化時代の Additive Manufacturing の基礎と応用

編集 中野貴由 桐原聡秀 近藤勝義 西川 宏 田中 学

最近、何度目かの3Dプリンティングのブームがきている。現在、Additive Manufacturing(AM:付加製造)は誰もが知っている製造プロセスになりつつある。当初、切削加工では不可能な複雑形状も容易に造形できる技術として注目されたが、今ではレーザーや電子線照射によって局所的に加熱・冷却される特異な環境を利用した原子配列・組織制御まで行われ、マルチスケールな材料・デバイス設計を可能とするプロセスとしても期待されている。

スマートプロセス学会の会誌では、2018年からこれまでに6回、AMに関する特集号が組まれた。最近ではデジタル社会に対応すべく、「MI(マテリアルズインテグレーション)」、「DX(デジタルトランスフォーメーション)」、「AI利用」などをキーワードにAM研究・技術の高度化に向けての最新情報もまとめられた。ここで集積された知見をスマートプロセス学会が監修し、出版されたのが本書である。したがって、本書は単なる解説書ではな

く、最新の研究成果をベースにまとめられているのが特徴である。

本書は、AMにおける「基礎・原理」から始まり、「データ活用」、「設計・計算技術」、「諸特性に影響を及ぼす因子」に至るまで、幅広い内容が系統的にまとめられている。さらに、「高温・環境材料」、「生体・医療材料」としての応用も多くの具体的な事例と共に紹介されている。したがって、理工系の学部学生からAMに関わっている研究者・技術者まで幅広い層の読者に活用して頂けると思われる。また、AMは熔融凝固学、結晶学のみならず機械工学、情報工学などの多くの分野にまたがる横断的・融合的プロセスである。これから同分野に新規参入を考えている研究者・技術者にも“超”お薦めの1冊である。

(関西大学 化学生命工学部 上田正人)

[2022年A4判・並製 リプロ社 326頁 4,500円+税]

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7月				
6	第108回アノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)例会—アルミニウムと樹脂の接合・接着—(Web開催)	表面技術協会・アノード酸化皮膜の機能化部会	TEL 079-267-4911 yae@eng.u-hyogo.ac.jp http://ars.sjf.or.jp/	6.24
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/	
7～8	第14回核融合エネルギー連合講演会—(Web開催)	日本原子力学会核融合工学会部会, プラズマ・核融合学会	TEL 052-735-3185 plasma@jspf.or.jp	
7/8, 8/5, 8/26, 9/16	熱測定オンライン講習会2022(オンライン)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 https://www.netsu.org/2022onlinelecture/netsu@mbd.nifty.com	
11～12	第52回初心者のための有限要素法講習会第1部(演習付き)(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/	定員 20名
12～8.2	第424回講習会「環境対応と脱炭素の動向～工作機械と要素技術, 新たな規格まで～」(Web開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
13～14	2022年度粉末冶金入門講座I(ハイブリッド開催)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp https://www.jspm.or.jp/	6.22
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	
14～15	第62回塗料入門講座 後期(東大生産技研)	色材協会	TEL 03-3443-2811 admin@jscm.or.jp http://www.shikizai.org/	定員 100名
19	腐食防食部門委員会 第343回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp	7.12
20	第237回研究会/第84回スピントロニクス専門研究会「スピントロニクスのエナジーハーベスティングへの展開」(オンライン開催)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com https://www.magnetics.jp/event/topical_237/	
21～22	第56回X線材料強度に関するシンポジウム(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/	講演 4.1
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/	
25～26	2022年度「デジタルラジオグラフィに関する技術講習会」(東京)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 http://www.jwes.or.jp/	定員 36名
25～8.8	2022年度溶接工学夏季大学(オンデマンド開催)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	
27～29	第28回結晶工学スクール(2022年)(ハイブリッド開催予定)	応用物理学会	TEL 03-3828-7723 fukui@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/kessho/contents/2022/school220727.html	参加 7.15
29	第101回レアメタル研究会(東大生産技研/Web開催)(本号459頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
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	
8～10	第19回日本熱電学会学術講演会(長岡)	日本熱電学会	TEL 093-884-3168 miyazaki.koji055@mail.kyutech.jp http://www.thermoelectrics.jp/conference2022.html	
10	表面分析実践講座2022～実践! 最新走査電子顕微鏡実習 実際の作業を通して身につける最新技術～(東京)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 kaiin@jvss.jp https://www.jvss.jp	
19	2022年度茨城講演会(茨城大)	日本機械学会関東支部	TEL 0294-38-5043 kotaro.mori.l@vc.ibaraki.ac.jp	
22～26	第10回対称性・群論トレーニングコース(つくば)	日本結晶学会	TEL 029-864-5196 tyoshimi@post.kek.jp http://pfwww.kek.jp/trainingcourse/	
24～26	日本実験力学会2022年度年次講演会(鳥取大)	日本実験力学会	TEL 025-368-9310 office-jsem@clg.niigata-u.ac.jp https://jsem.jp/event/Annual22/index.html	5.10

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
25~26	第52回初心者のための有限要素法講習会第2部(演習付き)(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimur@office.jsms.jp https://www.jsms.jp/	定員 10名
25~26	日本金属学会オンライン教育講座「結晶学の基礎」(Web開催)(本号458頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	8.16
26~27	第32回電顕サマースクール in 東京 旗の台(昭和 大)ハイブリッド	日本顕微鏡学会	TEL 03-6457-5156 https://www.em-summer-school.com/	
31~9.1	第14回「役に立つ真空技術入門講座」(Web開催)	日本表面真空学会 関西支部	TEL 079-267-4909 syojin-yakunitatsu@jvss-kansai.jp https://www.jvss.jp/	定員 200名
31~9.2	第24回日本感性工学会大会(オンライン開催)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/taikai/jske24	
2022年9月				
2, 9, 16, 30	関西支部第26回塑性加工基礎講座「金属薄板の 成形性試験」(京都工芸繊維大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	8.12
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/	
9	第102回レアメタル研究会(東大生産技研/Web開 催)(本号459頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
11~13	第16回プラズマエレクトロニクス・インキュ ベーションホール(御殿場)	応用物理学会プラ ズマエレクトロニ クス分科会	TEL 0143-46-5560 ktakahashi@mmm.muroran-it.ac.jp http://annex.jsap.or.jp/plasma/PE_files/ PE_SS_2022	定員 60名
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/	
14~16	日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム (徳島大)	日本セラミックス 協会	TEL 03-3362-5232 fall35@ceramic.or.jp https://fall35.ceramic.or.jp/	
20~23	日本金属学会秋期講演大会(福岡工業大学)(予定) (本号445頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	講演 7.8 参加予約 9.2
28	日本金属学会秋期講演大会第8回「高校生・高 専学生ポスターセッション」(オンライン開催) (本号448頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	7.15
29~30	第54回溶融塩化学討論会(岩手大学+オンライ ン)	電気化学会溶融塩 委員会	TEL 019-621-6340 ms54.electrochem@gmail.com https://msc.electrochem.jp/touron.html	
2022年10月				
4~5	オンライン教育講座(状態図・相平衡・拡散の基 礎)(オンライン開催)(本号457頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	
7	第73回白石記念講座-攻めの操業を支えるシステ ムレジリエンス-環境の揺らぎへの対応力-(早 稲田大)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
16~21	ALC'22 (14th International Symposium on Atom- ic Level Characterizations for New Materials and Devices, '22)(沖縄)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 alc@jvss.jp https://www.jvss.jp/division/mba/alc/ alc22/	
19~21	第41回電子材料シンポジウム(EMS41)(榎原)	電子材料シンポジ ウム運営委員会	TEL 03-5841-3840 kazu-n@g.ecc.u-tokyo.ac.jp https://ems.jpn.org/	
20~21	オンライン教育講座(材料強度の基礎)(オンライ ン開催)(本号457頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	
25~27	第43回日本熱物性シンポジウム(和歌山)	日本熱物性学会	TEL 086-251-8046 jstp@okayama-u.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2022/	
2022年11月				
4	第103回レアメタル研究会(チタン関係シンポジ ウム)(東大生産技研/Web開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/ japanese/index_j.html	
7~9	第43回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用 に関するシンポジウム(同志社大)	超音波エレクトロ ニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp https://www.use-jp.org/	
10~11	第58回 X線分析討論会(姫路)	日本分析化学会 X線分析研究懇 談会	TEL 079-267-4005 nozaki@eng.u-hyogo.ac.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no58.html	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
11	第24回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
16~18	第35回計算力学講演会(Web開催)	日本機械学会	https://confit.atlas.jp/cmd2022	
17~18	オンライン教育講座(金属製錬の熱力学)(オンライン開催)(本号457頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	
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	
2022年12月				
1~2	2022年度粉末冶金入門講座II(ハイブリッド開催)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp https://www.jspm.or.jp/	11.10
7~9	第49回炭素材料学会年会(姫路)	炭素材料学会	tanso-desk@conf.bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2022/index.html	
2023年1月				
6 or 13	第104回レアメタル研究会(貴金属シンポジウム)(東大生産技研/Web開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
7~8	第61回セラミックス基礎科学討論会(岡山大)	日本セラミックス協会基礎科学部会	kishim-a@cc.okayama-u.ac.jp	
2023年3月				
10	第105回レアメタル研究会(東大生産技研/Web開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
21~24	日本金属学会春期講演大会	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	



会員情報のご変更手続きのお願い

本会への会員情報のご登録は、最新のものになっておりますでしょうか。

[本会ホームページ](#) → [入会・会員](#) → [会員マイページ](#)より確認ができますので、ご利用下さい。

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7号(2022) 発行日 2022年7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

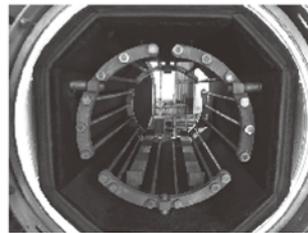
〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

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

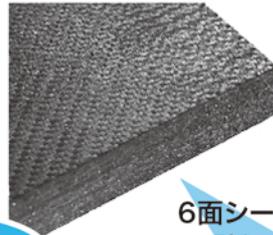
高温真空炉



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

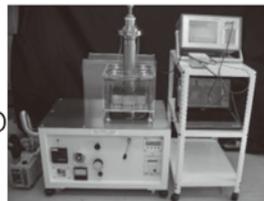
お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.co.jp



広い温度領域・各種形状試料・特殊測定に対応します。

等方体や単結晶の弾性率と共に弾性定数 C_{ij} の測定で、最先端研究に大きく寄与
電磁共振式弾性率・弾性定数測定装置 CC II -型 (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- より詳細な力学特性測定
弾性定数(弾性スティフネス C_{ij}) から求めるヤング率、剛性率、ポアソン比は高精度
- 新素材研究時の小試料で測定できます。
5mm 程度の直方体や円柱の測定。
- 単結晶、多結晶
- 最高温度 1200°C
- 自動解析ソフト開発中
現在、等方体と立方晶の解析まで完成。順次他の結晶に対応します。



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置
自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 JE-型/JG-型 (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- 高精度・簡単操作
高再現性・迅速測定
- 板状、線材の単純形状
- 最高温度：1000°C



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置
高温弾性率等同時測定装置 EG-型 (HT 高温用、LT 低温用)

- 最も信頼性の高い高温測定
- ヤング率、剛性率、ポアソン比
内部摩擦同時自動測定
- 最高温度 1200°C



共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業



日本テクノプラス株式会社 <https://nihon-tp.jp> (株)神戸工業試験場グループ

06-6390-5993 info@nihon-tp.com 〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル

秒速粉碎機

V8ムーブメントテクノロジー

マルチビーズショッカー®

Multi-beads Shocker®

☑️ 卓上型・省スペース ☒ 極静音

次世代金属素材研究開発の スピードアップに実績!

マイルドな粉碎の混合から
強力なメカニカルアロイングまで
幅広い用途に対応

コンピュータモータ (0~4,500rpm)により
1rpmごとの精密回転制御など豊富な制御が可能。

安価・タフな樹脂製使い捨て容器の種類も充実。
(96well/2ml/3ml/10ml/22ml/50ml/50mlロング/100ml)
容器の洗浄の手間不要で時間短縮/経費節減に貢献。

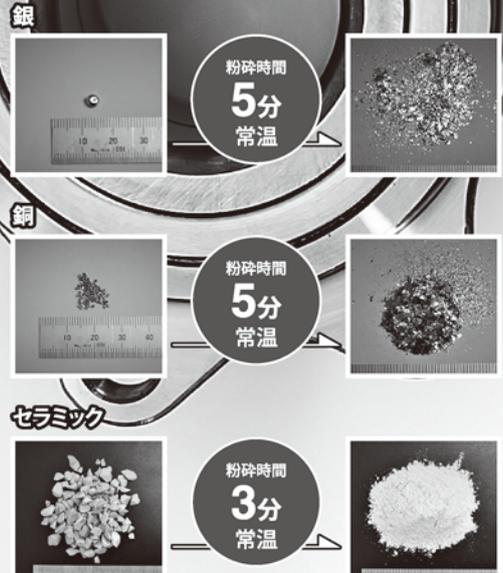
一度に多数の試料を同一条件で粉碎可能、
かつ1試料でもランサー無しで粉碎可能。

常温、低温(-10~20.0℃等)、液体窒素条件下等、
粉碎温度の制御が可能。

粉碎容器/粉碎媒体の材質もジルコニア、
タンガステンカーバイドなど豊富なラインナップ。



MB3000シリーズ



CE ヨーロッパ安全基準適合



アプリケーションラボ完成!

テスト粉碎とデモは無料で実施します。
遠慮なくお問合せ下さい!



製造発売元 **Y** 安井器械株式会社 本社・工場 〒534-0027 大阪市都島区中野町2-2-8

TEL.06-4801-4831 FAX.06-6353-0217

E-mail:s@yasuikikai.co.jp http://www.yasuikikai.co.jp