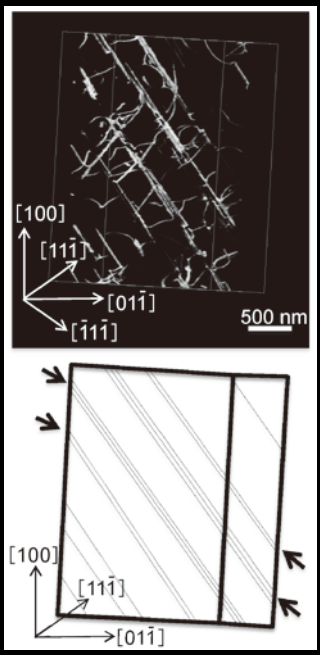
Materia Japan

まてりあ Vol.62

MTERE2 62 (1) 1～76 (2023)

No.1
2023



- 年頭のご挨拶
- 金属素描　～金～

特集 「材料の機械的性質に及ぼす転位の役割」

- 金属硫化物系 CO_2 還元電極触媒の設計指針の提示

講義ノート 金属腐食の概要と局部腐食 Ⅰ　～腐食基礎～

- 新技術・新製品
- 思い出の教科書，この一冊！

https://jimm.jp/　https://www.jim.or.jp/journal/m/ ［オンラインジャーナル］
日本金属学会会報 2023年1月1日発行（毎月1回1日発行）Vol.62 No.1 ISSN 1340-2625

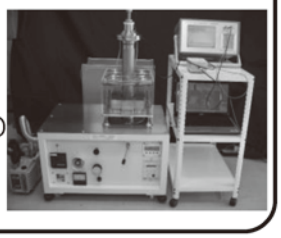
広い温度領域・各種形状試料・特殊測定に対応します。

等方体や単結晶の弾性率と共に弾性定数 Cij 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

CCⅡ-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 Cij) 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℃
○**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℃

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℃

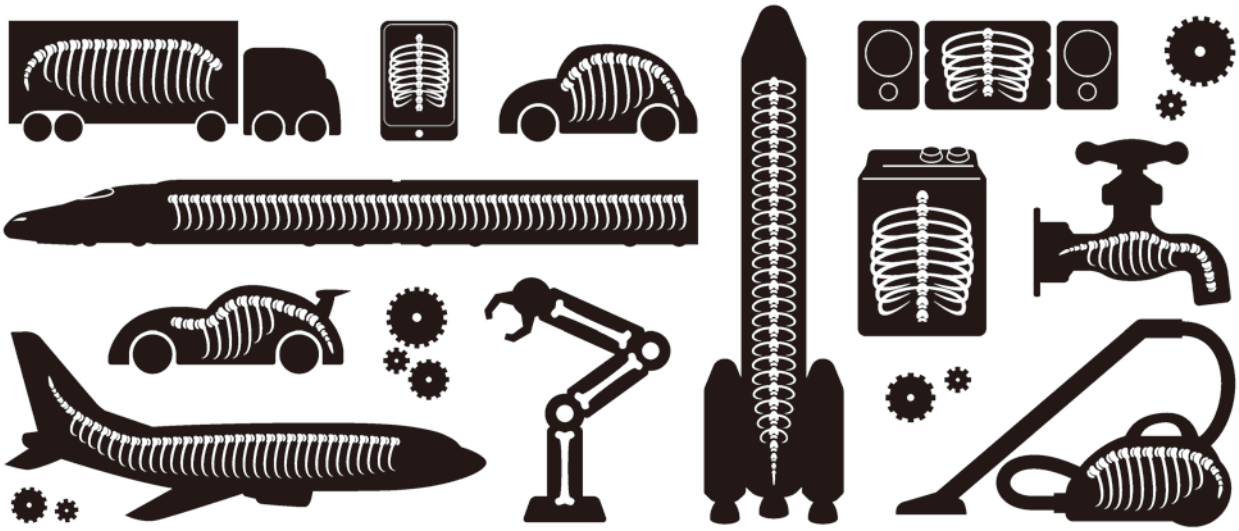
共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業

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

DAIDO STEEL GROUP
Beyond the Special

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。

大同特殊鋼

Materia Japan

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

1

2023
Vol.62
No.1

まてりあ

金属素描　No. 26　金(Gold)　清水　進 …… 1

巻頭言　年頭のご挨拶　―post コロナ時代に持続的に発展する学会として―　中野貴由 … 2

紹介　公益社団法人日本金属学会の組織と活動概況 …… 4
日本金属学会における SDGs への対応強化について …… 6

特集「材料の機械的性質に及ぼす転位の役割」

企画にあたって
小柳禎彦　小山元道　芹澤　愛　圓谷貴夫　長岡　亨　諸岡　聡　本間智之 …… 7

結晶方位の場所による変化を記述する格子湾曲テンソル：材料中の転位の状態を評価するためのひとつの試み　尾中　晋 …… 8

結晶性材料の高温強度を理解するための転位組織観察　光原昌寿 …… 14

超微細粒金属材料の転位運動による構造的不均一性　川崎　恵 …… 19

疲労き裂進展および関連する転位運動の理解に向けた課題と将来展開
小山元道 …… 24

X 線・中性子を用いたラインプロファイル解析法による転位組織評価
熊谷正芳 …… 30

HCP 結晶における双晶の形成と収縮に伴う力学応答　志澤一之 …… 35

最近の研究　重回帰分析による金属硫化物系 CO_2 還元電極触媒の設計指針の提示
山口　晃　新井勝樹　An Niza El Aisnada　Lee Ji-Eun　北台紀夫　中村龍平　宮内雅浩 …… 40
電気化学的二酸化炭素還元触媒として近年注目されてる金属硫化物に対して，マテリアルインフォマティクスの手法を用いて活性と相関のある物理化学特性に迫る．

講義ノート　金属腐食の概要と局部腐食 Ⅰ～腐食基礎～　篠原　正 …… 48
腐食の基礎について解説，各種金属材料の耐食性および発現機構ついても解説．腐食挙動，耐食性の電気化学的評価法およびその歴史についても紹介．

新技術・新製品　低炭素社会実現に資する高磁束密度・超低損失軟磁性材料(M alloy)の開発と社会実装　牧野彰宏　遠藤　孝　菅原沙矢香　小林　崇 …… 55

骨基質配向化誘導を可能とした Ti 合金製脊椎固定用デバイス(UNIOS® PL スペーサー)の開発と製品化
高橋広幸　井上貴之　中島義雄　横田勝彦　伊東　学　松垣あいら　中野貴由 …… 58

思い出の教科書，この一冊！　Introduction to Lattice Dynamics　M. T. Dove(著)　藤井　進 …… 61

本会記事
会告 …… 62
掲示板 …… 70
会誌・欧文誌 1 号目次 …… 71
追悼 …… 73
新入会員 …… 73
次号予告 …… 73
行事カレンダー …… 74

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

今月の表紙写真　SUS316L における転位組織の電子線トモグラフィー観察結果．1000℃での変形で 5％の塑性ひずみを導入した試料．
(光原昌寿　16頁　図 4(b)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．

Materia Japan

Volume 62 Number 1 January 2023

CONTENTS

Sketch of Metals No. 26 Gold — Susumu Shimizu 1
2023 New Year's Greeting — President of JIMM Takayoshi Nakano 2
Organization & Activities of JIMM 4

Special Issue on "Roles of Dislocations in Mechanical Properties of Materials"

Preface — Yoshihiko Koyanagi, Motomichi Koyama, Ai Serizawa, Takao Tsumuraya, Toru Nagaoka, Satoshi Morooka and Tomoyuki Honma 7
Lattice Curvature Tensors to Describe Orientation Changes of Crystals as a Function of Position: A Method to Evaluate Dislocation Structures in Materials — Susumu Onaka 8
Dislocation Microstructure Observation to Understand High Temperature Strength in Crystalline Materials — Masatoshi Mitsuhara 14
Dislocation-activated Crystallographic Anisotropy in Bulk Nanocrystalline Metals — Megumi Kawasaki 19
Challenges and Solutions for Understanding Fatigue Crack Growth and Associated Dislocation Behavior — Motomichi Koyama 24
Characterization of Dislocation Structure by Line Profile Analysis Using X-rays and Neutrons — Masayoshi Kumagai 30
Mechanical Responses of HCP Crystal with Twinning and Detwinning — Kazuyuki Shizawa 35

Regular Articles

Recent Research Design Strategy for CO_2 Reduction Metal Sulfide Electrocatalysts Based on Multi-regression Analysis — Akira Yamaguchi, Katsuki Arai, An Niza El Aisnada, Lee Ji-Eun, Norio Kitadai, Ryuhei Nakamura and Masahiro Miyauchi 40
Lecture Notes Corrosion and Protection of Metals I ～Introduction to Corrosion Study～ — Tadashi Shinohara 48

Novel Technologies and Products

Contributing to the Realization of a Low-carbon Society through Development and Social Implementation of a Soft Magnetic Material (M alloy) with Ultra-low Loss and High Magnetic Flux Density — Akihiro Makino, Takashi Endo, Sayaka Sugawara and Takashi Kobayashi 55
Development and Clinical Application of a Spinal Fusion Device (UNIOS® PL spacer) that Promotes Bone Matrix Orientation — Hiroyuki Takahashi, Takayuki Inoue, Manabu Ito, Aira Matsugaki, Katsuhiko Yokota, Yoshio Nakashima and Takayoshi Nakano 58
My Memorable Textbook Introduction to Lattice Dynamics (M. T. Dove) — Susumu Fujii 61

Published by THE JAPAN INSTITUTE OF METALS AND MATERIALS
1-14-32, Ichibancho, Aoba-ku, Sendai 980-8544, Japan
https://www.jim.or.jp/journal/m/ (in Japanese)

©2023 The Japan Institute of Metals and Materials

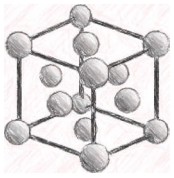
Notice for Making a Copy of This Publication
Please obtain permission from the Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC) to which the copyright holder has consigned the management of the copyright regarding reprographic reproduction.

Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC)
Address 9-6-41 Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan
Website https://www.jaacc.org E-mail info@jaacc.jp FAX +81-33475-5619

Users in countries and regions of which Reproduction Rights Organizations (RROs) are listed on the above website are requested to contact the respective RPOs directly to obtain permission.

For obtained permission to quote, reproduce; translate, etc., please contact the Japan Institute of Metals and Materials directly.

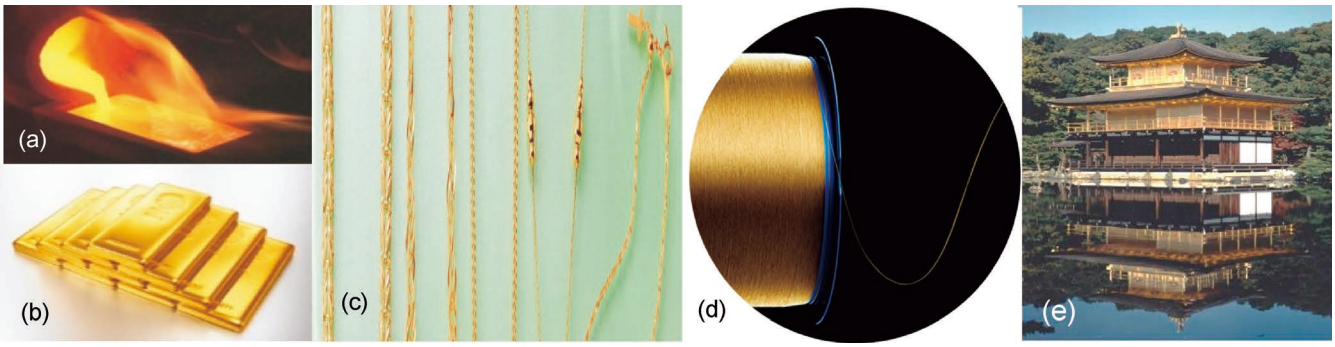
The front-cover, designed by Beacon Communications k.k. Graphic Studio



シリーズ「金属素描」

No. 26 金（Gold）

日本技術士会　清　水　　進



元素名：Gold，原子番号：79，原子量：196.97，電子配置：[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^{1}$，密度：19.28 Mg·m^{-3}，結晶構造：面心立方（室温～融点），融点：1336 K，沸点：2983 K[1]，地殻存在量：1.3 ng·g^{-1}[2]【写真】(a) 金の鋳造，(b) 金塊，(c) 金ネックチェーン，(d) 金ボンディングワイヤ，(e) 金閣寺（写真提供 a, b, c, d：田中貴金属工業㈱，e：著者撮影）

永遠（とわ）に変わらぬ黄金の輝き故，古今東西権力の象徴として崇められてきた金，現存する最古の金製品は紀元前５千年紀，古代シュメル人のブルガリア遺跡「ヴァルナ銅石器時代墓地43号墓」から出土した腕輪，リング，チェーン，円盤，盃，錫杖等の金副葬品である．

２世紀後のエジプト第４王朝の古文書に砂金の洗い採りの記載があり[3]，ナイル川から漂砂鉱床の自然金を集め溶解，鍛造し使用したとされている．

2021年全世界の金採掘量は合計 3,582 t で，その他にスクラップや退蔵品から 1,136 t を回収している．

需要は宝飾品 2,230 t，資産・投資・中央銀行 1,461 t，産業用 330 t の合計 4,021 t で，この年の産業用は電子産業 272 t（82％），その他工業 47 t（14％），医療 11 t（4％）である[4]．本稿では用途の一端を紹介する．

宝飾品は装飾，装身具，美術，工芸，宗教用具等多岐に渡り，使途に合った強さ，靭性，耐久性，耐食性，鋳造性，色彩，価格を配慮し高品位から低品位の金合金が作られてきた．日本造幣局は金製品にカラット「K」と千分率で純金を24K999とし，22K916, 18K750, 14K585, 10k416, 9K375の６種類にホールマーク<999>を刻印し品位を証明している．

装身具等に多用される 18 K（金 75 mass％：以降 mass％で表示.）は耐食性に優れ，金75％に銀と銅を等量合金すると純金色に近くて強い．銀を増やすと軟らかく緑系に，銅が多いと硬く赤系となり，低温域で金属間化合物（規則格子）が生じ硬化し脆く亀裂が生じ易い．

金75％-銅にパラジウム（Pd）を少し加えるとピンク系に，金-Pd 25％は白色系のホワイトゴールドとなる．

古くから貴重な金はめっき（湿式・乾式），クラッド，金箔，金泥，ペースト等にして表層や局部に利用してきた．

めっきは純度99.95％以上が半導体に，99.95％以下の耐摩耗性の硬質めっきは電気接点やコネクタに使用，装飾用は下地の防食を考慮し厚さや光沢と色調を調整している．又，金クラッドは小型リレー接点，眼鏡フレーム等に使用．

金箔（0.1～0.2 μm）は銀と銅を 5％未満添加し色の調整と展延性を改良し９割が仏壇用で，工芸，美術等の他に純金箔が食用，化粧用に使われている．

織物の金糸は和紙に漆で金箔を張り細く切断，撚糸しているが，金をポリエステルフィルムにスパッタした金糸も作られている[3]．

半導体用の金ボンディングワイヤ線径 Φ10～30 μm は不可避不純物と添加元素を含め純度99.99％以上を維持し，加工法で強さと延伸性を調整する[5]他，99％以上の硬化金線も使われている．更に多機能で微細ピッチの組立，配線，接続に金めっきや金バンプ，低融点共晶はんだの金-錫，金-アンチモン等が使われている．

銅，コバルト，モリブデン，タンタル，タングステン等金属の接合に流動性に優れる金-銅ろうが，装身具は製品の純度で色が近く，融点の低い金-銀-銅-亜鉛合金ろうが，スペースシャトルのメインエンジン冷却管のろう接に高温強さと粒界腐食に強い金-ニッケルろうが使われる．

歯科治療用合金は ADA, ISO, JIS に詳細が規定され，虫歯治療のインレイ，クラウン，ブッリジ用鋳造合金は耐食性に優れた４タイプ；Ⅰ．軟質（83％），Ⅱ．中質（80％），Ⅲ．高負荷（75％），Ⅳ．超高負荷（70％析出硬化型），（（　）内％は金＋白金族％）がある．クラスプ用は線，板のバネ性の高い金70％-白金族-銀-銅の白金加金が使用されている[6]．

金コロイドはガラス着色に使われてきたが，現在，金ナノ微粒子は心臓病，癌，感染症等の診断，妊娠検査やインフルエンザの簡易検査キット等に利用している[5]．

神秘的な金，人類に役立つ何かを秘めている．

文　　献

（１）金属データブック改訂４版：日本金属学会，丸善，(2004)．
（２）R. L. Rundnick and S. Gao: “The Crust”, Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
（３）貴金属の科学　基礎編・応用編改訂版：田中貴金属工業㈱，(2001)．
（４）Gold supply and demand WGC presentation World Gold Council (2022年８月11日閲覧)．
（５）医療用金属材料概論：日本金属学会，(2010)．
（６）絵とき貴金属利用技術　基礎のきそ：日刊工業新聞社，(2016)．

次回　金属素描 No. 27　銀

年 頭 の ご 挨 拶

―post コロナ時代に持続的に発展する学会として―

公益社団法人 日本金属学会 会長　中　野　貴　由

新年，明けましておめでとうございます．皆様にはご健勝で新年をお迎えのこととお慶び申し上げます．

昨年は，新型コロナ感染者数の第６波，第７波が到来し，今も第８波の真っただ中にありますが，感染者数は増加しているものの弱毒化が鮮明になり，コロナ禍の終息の兆しが見えて参りました．世界的にも国際会議等の対面開催が増え，海外渡航，さらには海外からの研究者・技術者の受け入れも，コロナ禍前に戻りつつあります．

昨年の朗報は，2022年本会秋期講演大会を福岡工業大学にて対面開催（新規国際セッション等の一部はハイブリット）ができたことです．2019年の岡山大会以来，実に３年ぶりの対面での講演大会となり．参加者の健康と安全を確保した活気ある大会となりました．講演数はオンライン開催時より大幅に増加し，その数，約1,000件は岡山大会に匹敵し，数多くの会員の皆様が対面での講演大会開催を強く待ち望んでいたことを感じる大会となりました．実際に1,500名もの参加者があり，オンサイトでの実りある討論がなされました．加えて日本鉄鋼協会の秋季講演大会との同時開催，さらには合同懇親会も再開され，両学協会の発展にとって記念すべき大会となりました．本大会の開催にあたり，大変なご尽力をいただきました中島英治大会実行委員長をはじめとする実行委員の皆様方，さらに関係各位にこの場を借りて厚く御礼申し上げます．

金属学会執行部は，２年目に突入し，任期の長期化も相まって，“コロナに学び，克服する”ことでコロナ前よりもさらにパワーアップした学会となるべく，役員一同，一致団結して様々な施策に取り組んで参りました．

具体的には，本会出版図書の電子書籍化と会員向け無料閲覧の開始，“JIMM”としての新たなロゴマークの制定（**図１**）や学会パンフレットの制作（**図２**），ホームページのリニューアル等の広報活動の強化，時代を先取りした産学共創研究会（マテリアルズインテグレーション，カーボンニュートラル，アディティブ・マニュファクチュアリング，新材料・新機能創製）の創設と拡充，post コロナ時代に対応したオンライン教育講座の開催とシリーズ化，金属学の国際的ハブ機能としての本会秋期講演大会での国際セッションの開始と継続化，ASM International との連携事業の開始，韓国金属学会との相互交流の再開，Materials Transactions のインパクトファクターの高水準値の維持・向上（2021年：1.377），若手育成・助成制度とシニア会員制度の充実を実施して参りました．さらに今年１月からは，金属・材料研究をスタートするまでの小学生～大学生までを対象にユース会員制度を設け，金属材料学の面白さと重要性を早い段階から理解していただくための体制を整えました．

公益社団法人
日本金属学会
The Japan Institute of Metals and Materials

図１　新しいロゴマーク．

加えて，昨今のコロナ禍を含む世界情勢の変化を鑑み，2030年に向かっての持続可能な開発目標であるSDGs（Sustainable Development Goals）をこれまで以上に強く意識し，17の目標と169のターゲットのうち，当会と関係の深い目標については，ポストSDGsを見据えつつ，SDGs達成に向けた体制強化と実践に向けた活動を具体的かつ強力に推進することになりました．ホームページ上に公開した「日本金属学会におけるSDGsへの対応強化について（本号掲載）」で表明したように，本会のミッションプランの中にSDGsへの寄与を明示するとともに，戦略推進委員会を本会のSDGs対応の司令塔と定めて具体的な活動を検討して参ります．また，講演大会等の行事や委員会活動等の様々な機会にSDGsのロゴマークを掲示して，常に意識してもらうようにします．その一環として，**図3**に示すようなSDGsの17色シンボルカラーをあしらったJIMM-SDGsバッチを本年の春期講演大会への現地参加者には配布する予定としています．

図3　JIMM-SDGsデザイン．

以上のように，本会はpostコロナ時代に持続的に益々発展する学会として精力的に活動をすすめて参ります．

本年も公益社団法人として，引き続き公益目的事業を公正かつ適切に推進して参りますので，会員の皆様に於かれましては厚いご支援のほどよろしくお願い申し上げます．

最後になりましたが，本会会員の皆様の益々のご健勝とご発展を祈念いたしまして年頭のご挨拶とさせて頂きます．

2023年１月１日

図2　日本金属学会のご紹介（本会のパンフレットより）．

公益社団法人日本金属学会の組織と活動概況

公益社団法人日本金属学会は1937年２月14日に創設され，2022年２月末時点の会員数は国内外合わせて4,650名，156団体で，金属およびその関連材料に関する研究成果を世界に発信する学会として活動を展開しています．右頁の**組織図**に示すように，最高議決機関である「社員総会」，業務執行決定機関の「理事会」，業務監査機関の「監事」の下で，「委員会」，「支部」，「事務局」により，学術誌や学術図書の刊行，講演会や講習会の開催，調査・研究，表彰・奨励の事業を行っています．

また，金属学会のプレゼンスの向上等を図ることを目的として「**広報委員会**」を2021年に設置して，広報活動を強化しました．2022年は新たな**ロゴマーク**を制定し，略称を**JIMM**へ変更しました．さらに，学会**パンフレット**の制作，**ホームページのリニューアル**等を行いました．

図１　新ロゴマーク．

図２　新ホームページ．

新型コロナウイルス感染症(COVID-19)は継続しているものの，行動制限の緩和等により，2022年は秋期講演大会や一部の研究集会の対面開催やハイブリッド開催等の対面での活動も再開しました．

刊行事業では，機関誌および学術図書類を刊行しています．

会員の情報交換や啓発・教育を目的として，2022年も会報「**まてりあ**」を毎月刊行し，会員に配布しました．「入門講座」，「講義ノート」といった学びの支援や，「特集」，「最近の研究」，「新技術・新製品」等のホットな研究や開発に関する解説に加えて，近年は魅力ある会報に向け，社会の中で見られる金属を紹介する「巻頭記事」，各金属元素の物理的や化学的特徴等を紹介する「金属素描」，物性等の金属にまつわる様々な数値をグラフにして見える化する「金属何でもランキング」，「“あのころ”のまてりあ」，「よくわかる！ピンポイント講座」，「実学講座」，「思い出の教科書，この一冊！」，「科学館めぐり」，優秀高校生ポスター賞等の受賞者に発表体験を通して感じたことなどを書いてもらう「スポットライト」，「先達からのお便り」等の多彩な記事を掲載しました．

論文誌として，和文の学術論文誌「**日本金属学会誌**」，および材料系14学協会と共同刊行している英文の学術論文誌「**Materials Transactions**」を毎月刊行して，研究成果を国内外に広く発信しています．日本金属学会誌では年間約50編の論文を掲載してますが，近年は投稿・掲載数の減少が続いており，2022年は冊子を２号ずつ合併して発行せざるを得ませんでした．Materials Transactionsでは年間約260編の論文を掲載してます．Materials Transactionsの2021年インパクトファクターは1.377と２年連続で1.3を越えました．

金属および関連材料に関する専門書や教科書等の「学術図書類」を刊行してます．既刊図書の電子化を進めており，一部は電子書籍として販売してます．2022年には全ての図書の電子化を完了し，一部を除いた37タイトルの**電子書籍を会員へ無料公開**することを開始しました．

講演会・講習会事業では，「講演大会」や「セミナー」，「シンポジウム」等を開催してます．

最新の研究成果を発表・討議するとともに，会員間の交流を図ることを目的として，春秋２回の「講演大会」を開催してます．2022年の春期講演大会はオンラインでの開催を余儀なくされましたが，秋期講演大会は2019年以来**３年ぶりに対面開催**(福岡工業大学)を行いました．春期講演大会は約690件の講演，約1,200名の参加で，秋期講演大会は約1,000件の講演，約1,500名の参加があり，COVID-19以前に近づきました．講演大会では受賞記念講演，特別講演，一般口頭講演，ポスター発表，高校生ポスター発表，公募シンポジウム講演，企画シンポジウム講演，国際セッション講演，日本鉄鋼協会との共同セッション講演が行われました．また，秋期講演大会では「機器展示」，「ランチョンセミナー」，企業説明会に代わる「ランチタイム学生キャリアサポートセミナー」を対面で開催しました．一方，若い世代に材料に関する関心を高めてもらうきっかけとするための「**高校生・高専学生ポスター発表**」は発表者の利便性を考慮してオンラインで開催し，春期48件，秋期24件の発表がありました．

「セミナー・シンポジウム」では，2022年から新たにシリーズ化した教育講座をオンラインで行う「**オンライン教育講座**」を開始し，2022年は５テーマの講座を開催しました．「金属学会セミナー」，「金属学会シンポジウム」も再開し，それぞれ１件ずつ開催しました．「国際会議」はこれまでに25件を本会主催で開催していますが，2022年の開催はありませんでした．

調査・研究事業では，関連が深い専門分野の研究者や技術者が集う９つの「**分科**」で「調査研究委員会」の活動を行ってます．ほかに，重要な運営に関する「企画委員会」や「戦略推進委員会」，「国際学術交流委員会」，「男女共同参画

委員会」等が設置されています．

先端領域や学際的領域の研究を促進する目的で10件の「**研究会**」と１件の「**若手研究グループ**」が活動しており，2022年は活動を再開して「研究集会」等を開催しました．さらに分野を超えた取り組みを強化すべき課題に対して産・学が連携して取り組んでいくことを目的として，「**産学協創研究会**」を新設し，2022年度から４テーマ(マテリアルズインテグレーション，カーボンニュートラル，アディティブ・マニュファクチュアリング，新材料・新機能創製)が活動を開始しました．学術・技術の発展や若手研究者の奨励を目的とした助成事業として「**フロンティア研究助成**」を行っており，2022年も10テーマの研究に助成金を交付しました．さらに，金属および関連材料分野の振興に向けた材料戦略活動，次世代を担う人材の教育や育成を目的とした「人材育成」活動，女性の社会進出を支援するための「男女共同参画」活動を行っています．

国際学術交流活動として，World Materials Day Award の授賞，米国 TMS との講演大会へ研究者の相互派遣，韓国 KIM との共同シンポジウム開催，ASM International と連携事業等を実施しており，2022年はこれらの大部分を再開しました．さらに2022年は新たにインド・環太平洋諸国との連携を強化する目的で，秋期講演大会において第１回「**国際セッション**」を開催し，インド，中国，韓国，オーストラリア，米国，日本の講演者に９名よる講演発表が行われました．

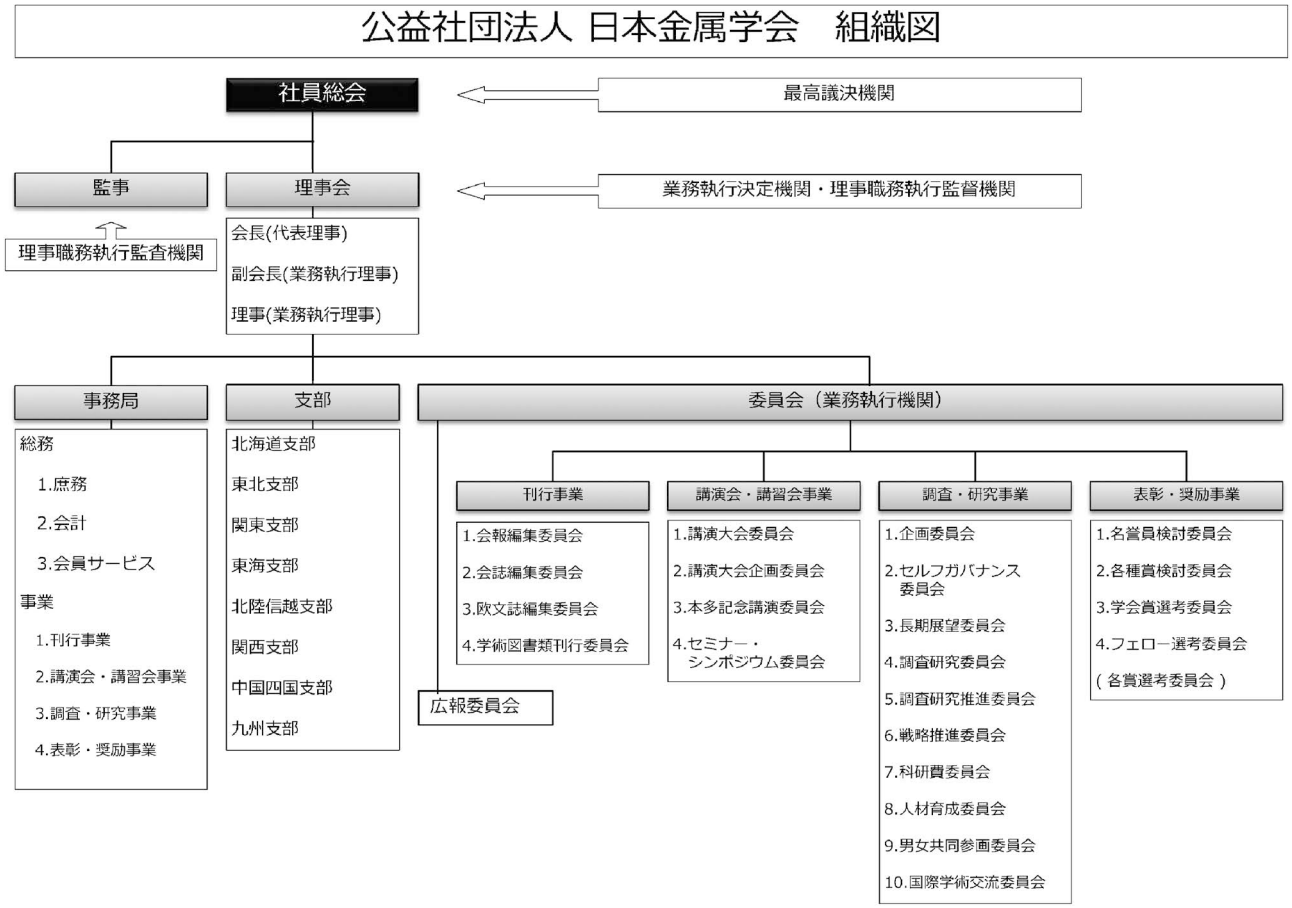
表彰・奨励事業では，「名誉員」や「学会賞」を始めとして，「各種賞」を受賞しています．

優れた研究や技術開発の成果を上げた者や当該分野の発展に寄与した者の表彰や今後の貢献が期待される者の奨励を目的として，2022年も例年通り17件の表彰・奨励を行いました．また，１名の金属学会フェローを認定しし．

全国の８つの「**支部**」での活動も徐々に再開し，各支部で講演会，講習会，研究会などを実施しました．

日本金属学会は21世紀の日本を背負って立つ研究者や技術者の入会を大いに歓迎します．会報「まてりあ」は，会員のみに提供されます．さらに，会員には，講演大会への会員参加費での参加および登壇費の免除，刊行物の会員価格での購入，本会主催のセミナー・シンポジウム・講演発表会等への会員割引価格の参加等の特典があります．

また，2023年からは「**ユース会員**」を募集します．小中高校生や大学３年生相当までの若い世代の皆さんに金属材料に関する研究や開発の世界に触れてもらい，金属材料の面白さを知ってもらうことを目的に，入会金・年会費無料のユース会員を設けます．会員になるといろいろな特典がありますので，会員の皆様のご子弟の方々にお知らせしていただき，ユース会員になっていただけるようにお勧めください．



公益社団法人 日本金属学会における SDGs への対応強化について

日本金属学会は、かねてから 2030 年までに持続可能でよりよい世界を目指す国際目標である”持続可能な開発目標（SDGs : Sustainable Development Goals）”を強く意識し、17 のゴールと 169 のターゲットのうち本会と関係の深い活動に積極的に取り組んで参りました。例えば、男女共同参画、若手研究グループ「CO_2 ゼロエミッション社会に向けた耐環境構造金属材料研究グループ」、産学協創研究会「カーボンニュートラル研究会」、国際学術交流などの活動がその一環となります。

一方で、昨今のコロナ禍を含む世界情勢の変化を鑑み、本会はポスト SDGs（2030 年以降に国際社会として掲げる目標）をも視野に入れつつ、SDGs 達成に向けた体制強化と実現に向けた活動を具体的かつ強力に推進することといたしました。

会員各位におかれましては、これまで以上に SDGs を常に意識しつつ、以下の対応を軸とした本会の活動にご理解・ご協力いただきますようお願い申し上げます。

1. 本会のホームページに SDGs に関する表明（本文章）と SDGs のロゴマークを掲示する。
2. 本会の戦略推進委員会を本会における SDGs に対応する委員会と定め、具体的な活動を検討し、推進する。
2. SDGs に関連する委員会や研究会等のホームページや行事案内等に SDGs のロゴマークを表示する。分科に関連する SDGs の目標を各分科で選択するとともに具体的な戦略を策定して実施する。合わせて男女共同参画委員会、国際学術交流委員会等の SDGs 関連活動の強化を図る。
3. 講演大会のホームページおよびプログラム中に SDGs のロゴマークを表示する。
4. 本会のロゴマークと SDGs を象徴する 17 色をあしらったバッチを製作し、講演大会等の本会行事への参加の機会に身につけることを推奨する。
5. 講演大会の講演発表のスライドの 1 枚目やポスター発表のポスターに SDGs のロゴマークを表示することを推奨する。
6. 本会のミッションプランの一項目として定める。

会員各位におかれましては、日頃より SDGs を意識し、その達成目標に向けた行動を実行されていることとは存じますが、今一度確認していただき、高いレベルにて推進することへのご協力をお願い申し上げます。

公益社団法人 日本金属学会会長　中野貴由

NIPPON STEEL
日本製鉄株式会社

挑め、
Challenge
NIPPON
Japan
から
To the world
世界へ

鉄の進歩は、世界の進歩であった。

困難なこと、うまくいかないこと、

失敗を繰り返す中から、

新しい技術を生み出し、時代を変えてきた。

鉄は、叩かれて強くなる。

ここから、世界に挑んでゆけ。

インターンシップ情報

インターンシップの日程やプログラム内容の詳細がご覧になれます

https://www.nipponsteel.com/internship/

採用情報

会社情報や仕事情報、社員のインタビューなどの詳細がご覧になれます

https://www.nipponsteel.com/recruit/

エントリーはこちら！

ISHIFUKU

採用ホームページ

2030年で100周年を迎える石福金属興業は 日々開発・改善を重ね 今後も社会の変化に挑戦していきます

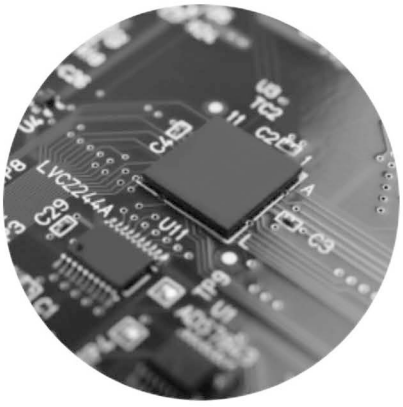
金 銀 白金 パラジウム イリジウム ロジウム ルテニウム オスミウム
貴金属は 他の材料にはない 非常に優れた特性を 複数兼ね備えています

自動車 半導体 医療 環境など 多岐にわたる分野で必要不可欠であり 環境負荷の低減にも貢献
限られた資源であるからこそ 持続可能な社会に向け 貴金属のリサイクル事業にも力を入れています

これまで志を持って努力してこられた皆さんには 成長を実感しながら 会社を通じて社会に貢献していってほしい
職種・職群別採用により「適性が活かせる仕事」で社会人をスタートできる当社へ 皆さんのご応募 お待ちしております

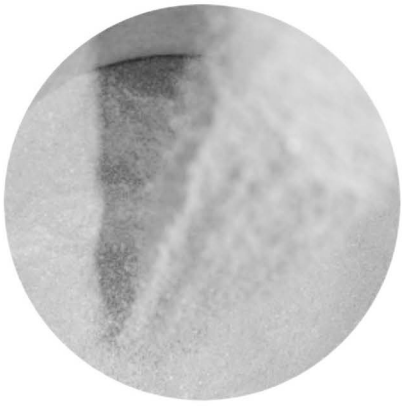
石福金属興業株式会社

化学品材料製造



金属チタン製錬

触媒製造



チタンで、世界に驚きと感動を。

東邦チタニウム株式会社

採用情報

2024卒エントリー

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

企画にあたって

小柳禎彦[1] 小山元道[2] 芹澤 愛[3] 圓谷貴夫[4]
長岡 亨[5] 諸岡 聡[6] 本間智之[7]

ね ら い

転位の発見は19世紀にMügge[(1)]およびEwingとRosenhain[(2)]が塑性変形した金属中にすべり帯を観察したことに端を発する[(3)]．その後弾性論で転位が取り扱われ，X線の応用により金属が結晶からなることも明らかになり，Frenkelが完全結晶に対して理論せん断強度を見積もったのが1926年であった[(4)]．当時，理論強度と実験的に得られた強度に大きな差が認められ，その原因を刃状転位の概念を導入することで解消したのがOrowan, Polanyi, Taylorの3氏であった．彼らの貢献により転位を介した塑性変形の理論の基礎が確立された[(5)-(7)]（山口佳次先生のご貢献も忘れてはならない[(8)]．）．

その後もらせん転位や混合転位の存在が明らかにされ，今日では結晶の塑性変形に留まらず，強化理論（固溶強化，析出強化，加工強化，集合組織，複合材料等）への応用，双晶，再結晶発生機構の理解，マルテンサイト変態を含む相変態挙動との関係，高温変形および高圧ねじり加工等の強化工による機械的性質変化の解釈まで，転位に関わる理論と実験は目覚ましい発展を遂げてきた．2000年以降，電子顕微鏡や後方散乱電子回折，集束イオンビーム等を組み合わせたマルチスケール組織解析が急速に発展し，き裂進展と転位の関係についても新しい現象が発見され，転位運動の観点からの解釈が試みられている．コンピューターサイエンスの発展とともに結晶塑性モデリングにも転位論が導入され，双晶や再結晶の組織形成を表現することも可能になってきている．

本特集企画は転位論をベースとした塑性変形の基礎に始まり，鉄鋼材料，チタン合金，マグネシウム合金などの工業用材料や高エントロピー合金などの最先端材料に見られる転位の役割を最新の解析手法を用いて評価し，その機械的性質等がどのように理解されているかに焦点をあてている．これらの新しい知見を参考に，読者の皆さんが新しい発想のもと材料設計や特性の解釈を更に発展させて頂き，広く材料科学の発展に貢献することを切に願っている．

文 献

（1）O. Mügge: Neues Jahrb. Min., **13**(1883).
（2）A. Ewing and W. Rosenhain: Phil. Trans. Roy. Soc., **A193** (1899), 353.
（3）J. P. Hirth and J. Lothe: Theory of dislocations, McGraw-Hill, New York, (1968).
（4）K. Frenkel: Z. Phys., **37** (1926), 572.
（5）E. Orowan: Z. Phys., **89** (1934), 605, 634.
（6）M. Polanyi: Z. Phys., **89** (1934), 660.
（7）G. I. Taylor: Proc. Roy. Soc., **A145** (1934), 362.
（8）加藤雅治：入門 転位論，裳華房，(2002).

小柳禎彦

小山元道

芹澤 愛

圓谷貴夫

長岡 亨

諸岡 聡

本間智之

[1] 大同特殊鋼株式会社
[2] 東北大学金属材料研究所
[3] 芝浦工業大学工学部
[4] 熊本大学 先進マグネシウム国際研究センター
[5] 大阪産業技術研究所 物質・材料研究部
[6] 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター
[7] 長岡技術科学大学 機械系（〒940-2188 長岡市上富岡1603-1）

Preface to Special Issue on Roles of Dislocations in Mechanical Properties of Materials; Yoshihiko Koyanagi, Motomichi Koyama, Ai Serizawa, Takao Tsumuraya, Toru Nagaoka, Satoshi Morooka and Tomoyuki Honma
Keywords: *dislocation, plastic deformation, creep, fatigue, line profile analysis, twin*
2022年12月1日受理[doi:10.2320/materia.62.7]

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

結晶方位の場所による変化を記述する格子湾曲テンソル：材料中の転位の状態を評価するためのひとつの試み

尾　中　　晋*

1. はじめに

金属材料の強度を理解するためには，塑性変形の進展や不均一性，そしてそれらを決める転位の運動や分布の状態を知ることが必要になる．転位組織が形成されるとその状態に応じて結晶方位が場所により変化するので，方位の場所による変化から塑性変形後の転位組織の状態を明らかにしようとする試みが行われてきている．そのような研究の端緒はNyeによるものであり，結晶方位の場所による変化を格子湾曲テンソル $\boldsymbol{\kappa}$ として評価すれば，結晶中の転位密度を定量的に議論できることを示した[1]．この格子湾曲テンソル $\boldsymbol{\kappa}$ とは，$x_1-x_2-x_3$ 直交座標を使って，結晶内での位置の変化 δx_j にともなう x_i 軸周りの方位変化の角度 $\delta\phi_i$ を $\kappa_{ij}=\delta\phi_i/\delta x_j$ とまとめたものである．

走査型電子顕微鏡（SEM）の内部で後方散乱電子回折（EBSD）パターンを取得するSEM/EBSD法では，結晶方位の場所による変化を精密に測定できる．本稿では，SEM/EBSD法によって試験片の方位測定を行う状況を想定し，結晶方位の場所による変化から $\boldsymbol{\kappa}$ を求めるための基礎について解説する．この際には，**図1**のように，試験片の外形に対応させることが多い基準座標系，図中の位置oでの結晶方位に対応する結晶座標系，そして図中の位置pでの結晶方位に対応する結晶座標系など，いくつかの座標系の設定が必要になる．よって，　結晶方位の変化に対応する回転行列についても，その回転行列がどの座標系についてのどういう意味での回転かをよく理解する必要がある．本稿ではこれらに留意して解説を進め，格子湾曲テンソル $\boldsymbol{\kappa}$ と転位密度テンソル $\boldsymbol{\alpha}$ のあいだの関係を述べる．ただし，結晶方位の変化を考えるうえでの結晶の対称性の評価は，頁数の制約から除いている．

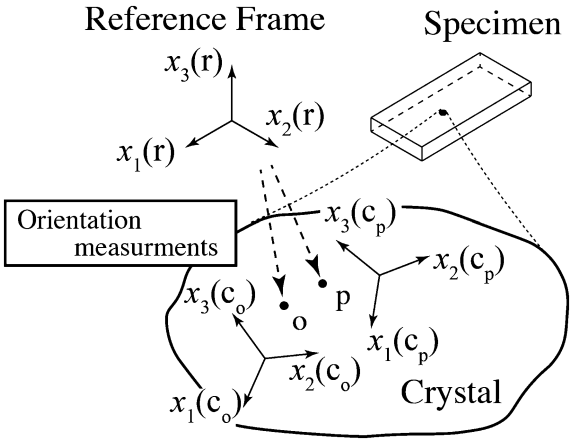


図1　結晶の位置oとpでの方位測定についての模式図.

2. 位置ベクトルの回転の行列Rと座標変換の行列M

基準座標系と結晶座標系のあいだの回転関係を記述する方法は，位置ベクトルの回転の行列 $\mathbf{R}$ を使うやり方と座標変換の行列 $\mathbf{M}$ を使うやり方の2つがある．$\mathbf{R}$ と $\mathbf{M}$ はともに直交行列であるが，それらによるやり方の違いを，**図2**に示す二次元的な状況を対象にして説明する．

図2(a)と(b)のどちらにも，基準座標系 x_r-y_r とこれに対して角度 θ だけ回転した結晶座標系 x_c-y_c が示されている．これらのうち(a)では位置ベクトルの回転に注目しており，x_r-y_r における位置ベクトル(1, 0)　と(0, 1)を θ だけ回転させると x_c-y_c の各軸に沿った単位ベクトルになると考える．この場合，位置ベクトルの回転の行列 $\mathbf{R}$ は θ を使って，

* 東京工業大学 物質理工学院 材料系；教授（〒226-8502 横浜市緑区長津田4259-J2-63）
Lattice Curvature Tensors to Describe Orientation Changes of Crystals as a Function of Position: A Method to Evaluate Dislocation Structures in Materials; Susumu Onaka (Tokyo Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Yokohama)
Keywords: *crystal orientation, dislocation structure, rotation matrix, Euler angles, log angles, lattice curvature tensor, dislocation density tensor*
2022年7月15日受理［doi:10.2320/materia.62.8］

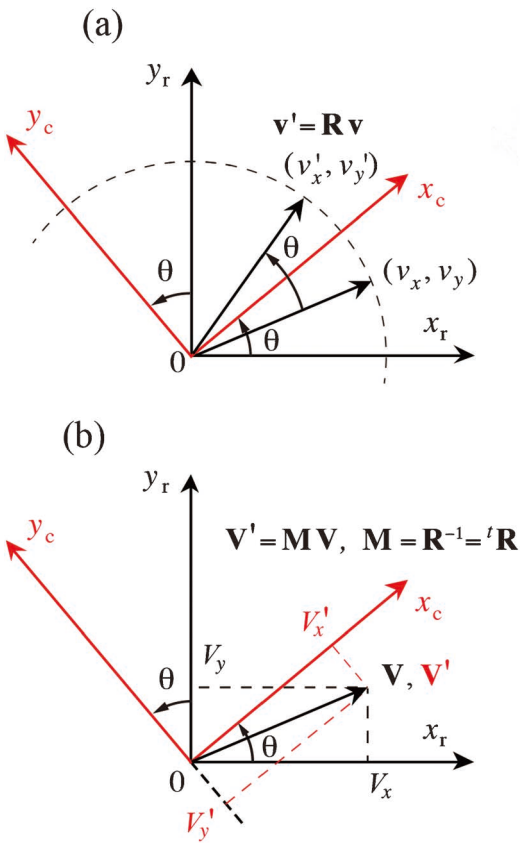


図2　基準座標系 x_r-y_r と結晶座標系 x_c-y_c のあいだの関係を記述するための(a)位置ベクトルの回転の行列 **R** を使う方法と(b)座標変換の行列 **M** を使う方法．（オンラインカラー）

$$\mathbf{R}=\begin{pmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix} \tag{1}$$

となり，x_r-y_r における位置ベクトル $\mathbf{v}=(v_x, v_y)$ は，**R** により $\mathbf{v}'=(v_x', v_y')$ へ

$$\mathbf{v}'=\mathbf{R}\mathbf{v} \tag{2}$$

と移される．

これに対して図2(b)では，平面上に固定された位置ベクトルの成分がそれを記述する座標系によって変わることに注目する．平面上に固定された位置ベクトルの成分が x_r-y_r では $\mathbf{V}=(V_x, V_y)$，x_c-y_c では $\mathbf{V}'=(V_x', V_y')$ であるとき，**V** と **V**′を

$$\mathbf{V}'=\mathbf{M}\mathbf{V} \tag{3}$$

と結びつける行列が座標変換の行列 **M** である．$\mathbf{V}=(1, 0)$ ならば $\mathbf{V}'=(\cos\theta, -\sin\theta)$ といった単位ベクトル同士の対応からわかるように，

$$\mathbf{M}=\begin{pmatrix}\cos\theta & \sin\theta\\ -\sin\theta & \cos\theta\end{pmatrix} \tag{4}$$

となる．**R** と **M** は

$$\mathbf{R}=\mathbf{M}^{-1}={}^t\mathbf{M},\quad \mathbf{M}=\mathbf{R}^{-1}={}^t\mathbf{R} \tag{5}$$

と，互いに逆行列，そして転置行列の関係にある．互いに逆行列，そして転置行列の関係にあることは，三次元的状況においても成立する．

上記の **R** と **M** は同じ事象についての別表現と言える．**R** を使うやり方を active 法と呼び，**M** を使うやり方を passive 法と呼ぶ文献もある[2]．本稿では，主に位置ベクトルの回転の行列 **R** を使って議論をすすめる．これは，**R** を使うと連続回転に関する理解が後に示す回転ステージ模型によってより容易になるためである．

3.　Bunge のオイラー角で表現される連続回転

EBSD 法の解析プログラムでは，結晶方位の測定結果が Bunge のオイラー角[3]として出力される場合が多い．この Bunge のオイラー角とは，基準座標系 $x_1(\mathrm{r})-x_2(\mathrm{r})-x_3(\mathrm{r})$ から結晶座標系 $x_1(\mathrm{c})-x_2(\mathrm{c})-x_3(\mathrm{c})$ への移り変わりを，**図3**(a)のように，(i)基準座標系の $x_3(\mathrm{r})$ 軸回りでの角度 φ_1 の回転，(ii)前の操作で移動後の $x_1(\mathrm{r})$ 軸回りでの角度 Φ の回転，(iii)前の操作で移動後の $x_3(\mathrm{r})$ 軸回りでの角度 φ_2 の回転，の3つの連続回転として表現するものである[3]．

図3(a)の Bunge のオイラー角(φ_1, Φ, φ_2)で表現される $x_1(\mathrm{r})-x_2(\mathrm{r})-x_3(\mathrm{r})$ と $x_1(\mathrm{c})-x_2(\mathrm{c})-x_3(\mathrm{c})$ のあいだの関係は，図3(b)に示す三連の回転ステージ模型(ゴニオステージ模型)[4)-(6)]で示される連続回転と等価である．つまり，三連の回転ステージ模型では，一番下の回転ステージが上述の(i)角度 φ_1 の回転，真ん中の回転ステージが(ii)角度 Φ の回転，そして一番上の回転ステージが(iii)角度 φ_2 の回転を受け持つので，(i)から(iii)の回転ステージを下から操作すれば，それによる回転が図3(a)に示す連続回転と同じであることがわかる．

図3(b)に示すような回転ステージ模型によって，図3(a)に示す連続回転が行列の積によってどの様に表現できるかを容易に理解できる．すなわち，Bunge のオイラー角(φ_1, Φ, φ_2)による回転は，**R** を使った表現で，図3(b)に示す3つの回転ステージ模型に対応する行列の積として

$$\mathbf{R}=\begin{pmatrix}\cos\varphi_1 & -\sin\varphi_1 & 0\\ \sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\Phi & -\sin\Phi\\ 0 & \sin\Phi & \cos\Phi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\varphi_2 & -\sin\varphi_2 & 0\\ \sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{6}$$

となる．積をなす右辺の3つの行列は φ_1，Φ そして φ_2 のそれぞれについての **R** であり，それらの並び(右の φ_2 のものから左の φ_1 のものについての並び)は，回転ステージの並びでの上から下に対応している．これは図3(b)の回転ステージを上から操作すれば，どの操作も基準座標系に対しての **R** とみなせるためである．図3(a)との対応では下からの操作を考えたが，個々の回転ステージ模型の回転角が φ_1, Φ, φ_2 である限り，それら全体による回転は回転ステージ模型の操作の順番に依存しない．

オイラー角に対応する行列を **R** によって式(6)のように書くことは，数学の教科書ではよく見られるものである[7]．しかし，Bunge が自らの著作でオイラー角(φ_1, Φ, φ_2)に対

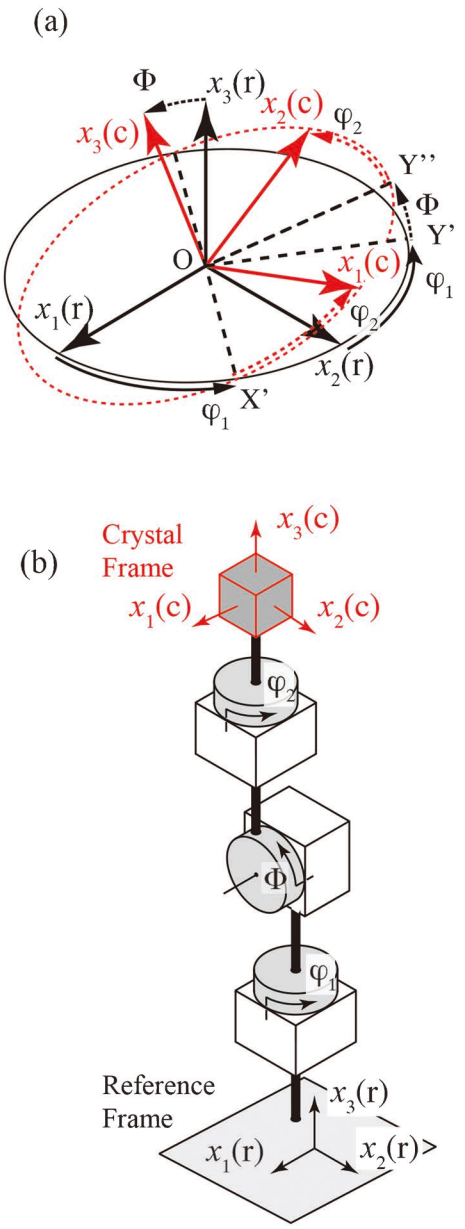


図3　オイラー角(φ_1, Φ, φ_2)で表現される基準座標系x_i(r)と結晶座標系x_i(c)のあいだの関係．(a)x_1(r)軸はOX′軸を経てx_1(c)軸に，x_2(r)軸はOY′軸とOY″軸を経てx_2(c)軸に，x_3(r)軸はx_3(c)軸に，それぞれ移されている．(b)は(a)と等価な連続回転ステージ模型．ただし，この図の各回転ステージはこれから所定の角度に回転させるときの状態．(オンラインカラー)

応させている行列は，式(6)の**R**の転置行列になっている[3]．これはBungeが，前節で述べた座標変換の行列**M**を使っていることによる．この場合の**M**は，行列の積の形式で示せば

$$\mathbf{M}=\begin{pmatrix}\cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0\\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\Phi & \sin\Phi\\ 0 & -\sin\Phi & \cos\Phi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0\\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad (7)$$

となり[3]，式(6)右辺の各行列の転置行列が順番を逆にして並ぶ．回転関係についての行列が単に数値で示されている場合，それが**R**か**M**かの判別は困難なことが多い．

4.　位置の変化による結晶方位の変化についての行列**R**による表現

格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$を**R**を使って表現するためのもう一つの準備として，図1に示した状況をより具体的に考える．**図4**はそのための模式図で，結晶中の位置oとpにおける結晶方位が，基準座標系に対してそれぞれ，$\mathbf{R}_o$，$\mathbf{R}_p$と与えられている．位置の変化による結晶方位の変化はこの図の$\Delta\mathbf{R}$であるが，$\Delta\mathbf{R}$には(1)位置oでの結晶座標系を使っての表現$\Delta\mathbf{R}_c$と(2)基準座標系を使っての表現$\Delta\mathbf{R}_r$の二通りがあり，それらは$\mathbf{R}_o$と$\mathbf{R}_p$を使って，

$$\Delta\mathbf{R}_c=\mathbf{R}_o^{-1}\mathbf{R}_p, \qquad (8)$$

$$\Delta\mathbf{R}_r=\mathbf{R}_p\mathbf{R}_o^{-1} \qquad (9)$$

となる．行列の積は一般に可換ではなく，$\Delta\mathbf{R}_c$と$\Delta\mathbf{R}_r$も一般に異なる．

$\Delta\mathbf{R}_c$と$\Delta\mathbf{R}_r$が式(8)と(9)のようになる理由は，**図5**に示す回転ステージ模型で理解できる．この図の(a)と(b)は，ともに下端に基準座標系，上端に位置pにおける結晶座標系がある$\mathbf{R}_p$についての二連回転ステージ模型であるが，(a)では$\mathbf{R}_o$が下に，(b)では$\mathbf{R}_o$が上に位置している．いま考えているのは，$\mathbf{R}_o$ついで$\Delta\mathbf{R}$の連続操作が$\mathbf{R}_p$の操作となる状況である．(a)ではこの操作は上向きの矢印であるが，この場合，$\mathbf{R}_o$の上の$\Delta\mathbf{R}_c$は$\mathbf{R}_o$で移動後の座標系，すなわち，位置oでの結晶座標系を使っての$\Delta\mathbf{R}$の表現となる．前節で述べたように，上部のステージ模型の操作に対応する行列が積の並びの右になるため，(a)の場合の$\mathbf{R}_p$は，

$$\mathbf{R}_p=\mathbf{R}_o\Delta\mathbf{R}_c \qquad (10)$$

となり，これより$\Delta\mathbf{R}_c$は式(8)のようになる．

一方，(b)における操作の順番は図中の下向きの矢印であり，この場合，上の$\mathbf{R}_o$の操作後でも，下の$\Delta\mathbf{R}_r$の操作は基準座標系についての操作となる．よって，この場合の回転ステージ模型の並びより，

$$\mathbf{R}_p=\Delta\mathbf{R}_r\mathbf{R}_o \qquad (11)$$

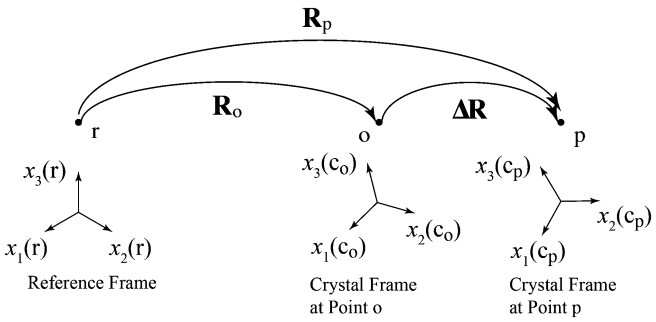


図4　$\mathbf{R}_o$と$\mathbf{R}_p$が基準座標系に対しての位置oとpの結晶方位を与える場合に，位置の変化に伴う結晶方位の変化$\Delta\mathbf{R}$を考えるための模式図．

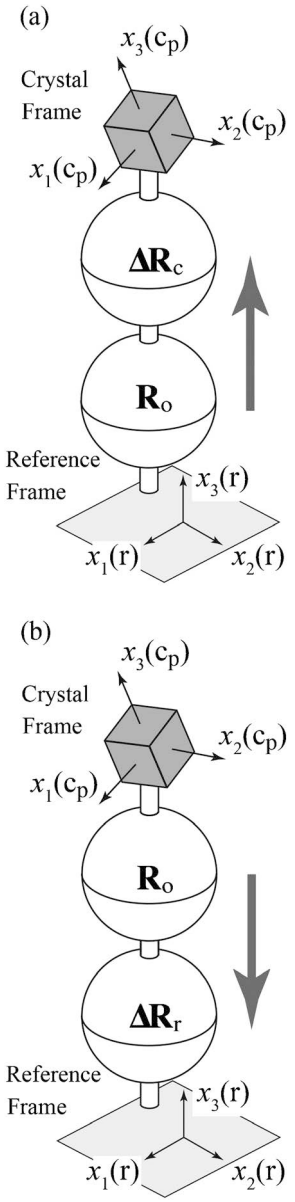


図5　図4の$\Delta\mathbf{R}$についての二通りの表現に対応する回転ステージ模型：(a)位置oでの結晶座標系を使っての表現$\Delta\mathbf{R}_c$と(b)基準座標系を使っての表現$\Delta\mathbf{R}_r$.

となり，$\Delta\mathbf{R}_r$は式(9)のようになる．

5.　対数角，行列Rの対数の3つの成分

行列Rと格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$のあいだの関係を考えるためには，図3(b)とは異なる連続回転ステージ模型が有用になり，それは$\mathbf{R}$の対数$\ln\mathbf{R}$を考えて得られる．$\mathbf{R}$とその対数$\ln\mathbf{R}$のあいだの関係は，$\mathbf{E}$を単位行列として，

$$\mathbf{R}=\lim_{p\to\infty}\left(\mathbf{E}+\frac{\ln\mathbf{R}}{p}\right)^p \tag{12}$$

と表現できる[(8)(9)]．直交行列である$\mathbf{R}$の$\ln\mathbf{R}$は絶対値がπ以下の実数を要素とする反対称テンソルになり[(4)-(6)(8)]，対数角ω_iは以下の式右辺の3つの要素である[(4)-(6)]．

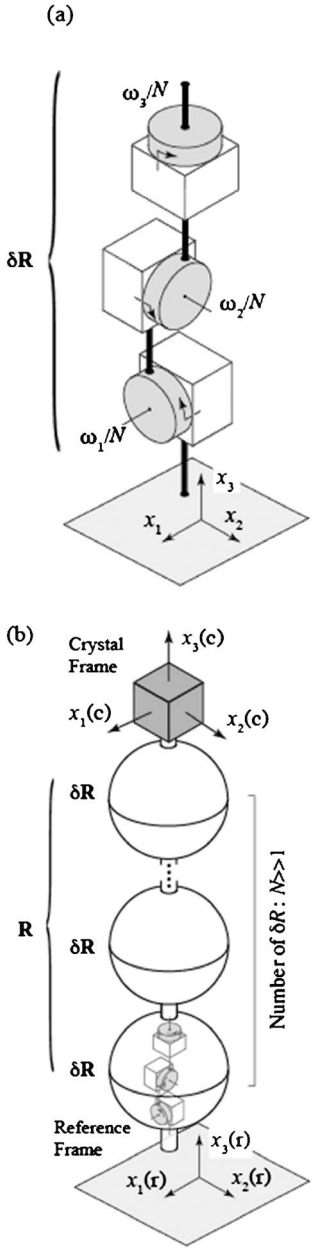


図6　対数角ω_iに着目した行列$\mathbf{R}$についての連続回転ステージ模型．Nを十分大きな正の整数として，(a)は$\delta\mathbf{R}$がx_i軸周りに角度(ω_i/N)の連続微小回転であることを示す模型．(b)は$\delta\mathbf{R}$のN回の連続回転が$\mathbf{R}$と等価になることを示す模型．

$$\ln\mathbf{R}=\begin{pmatrix}0 & -\omega_3 & \omega_2\\ \omega_3 & 0 & -\omega_1\\ -\omega_2 & \omega_1 & 0\end{pmatrix} \tag{13}$$

$\ln\mathbf{R}$の要素，対数角ω_iは，Mathematicaのようなソフトウェアを使って$\mathbf{R}$より容易に求められる．

Nを十分大きな正の整数とすれば，式(12)より

$$\mathbf{R}\approx\left(\mathbf{E}+\frac{\ln\mathbf{R}}{N}\right)^N \tag{14}$$

を得るが，この関係は，$\delta\mathbf{R}$を

$$\delta\mathbf{R}=\mathbf{E}+\left(\frac{\ln\mathbf{R}}{N}\right)=\begin{pmatrix}1 & -(\omega_3/N) & (\omega_2/N)\\ (\omega_3/N) & 1 & -(\omega_1/N)\\ -(\omega_2/N) & (\omega_1/N) & 1\end{pmatrix} \tag{15}$$

として

$$\mathbf{R}\approx(\delta\mathbf{R})^N \tag{16}$$

と書ける．Nは十分大きな正の整数なので，$\delta\mathbf{R}$の要素の(ω_i/N)は$|\omega_i/N|\ll 1$となる．この$\delta\mathbf{R}$は二次以上の項を無視する場合のx_i軸周りに角度(ω_i/N)の微小回転の積(iは1から3)と解釈できる[(4)-(6)]．微小回転なので，(ω_i/N)の回転の順番によらず，その結果は式(15)の第三辺となる．また，式(16)は，$\delta\mathbf{R}$のN乗，すなわち$\delta\mathbf{R}$のN回連続が$\mathbf{R}$と等価であることを意味する[(4)-(6)]．**図6**はこれらの状況を示す連続回転ステージ模型であり，(a)の$\delta\mathbf{R}$に対応する三連回転ステージ模型が，(b)のようにN個だけ直列に並んでいる状況で任意の$\mathbf{R}$が表現可能となる．

上記のように考えると，前節の$\Delta\mathbf{R}$の対数から図4に示すoとpのあいだでの平均的な格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$が求まることがわかる[(10)]．格子湾曲を結晶座標系を使って議論する場合は式(8)の$\Delta\mathbf{R}_c$，基準座標系を使って議論する場合は式(9)の$\Delta\mathbf{R}_r$を扱うことになる．位置oの座標をx_i，pの座標を$x_i+\Delta x_i$とすると，これらの位置の違いΔx_iによる結晶方位変化が$\Delta\mathbf{R}$なので，$\Delta\mathbf{R}$の対数角を$\Delta\omega_i$とすると，N分割した位置の違い$(\Delta x_i)/N$によるx_i軸回りの回転角は$(\Delta\omega_i)/N$と評価できる．よって，位置oとpのあいだの平均的な格子湾曲テンソル$\kappa_{ij}=\delta\phi_i/\delta x_j$は，$\Delta\mathbf{R}$の対数角を使って

$$\kappa_{ij}=\Delta\omega_i/\Delta x_j \tag{17}$$

と表現できる[(10)]．対数角$\Delta\omega_i$それ自体も結晶方位の変化を特徴づけるための役に立つ指標になっている[(4)(6)(11)]．

6. 格子湾曲テンソルとNyeの転位密度テンソルのあいだの関係

単位体積中の転位の総長ρは次元が[1/m^2]なるスカラー量であるが，通常はこのρを転位密度として取り扱う．これに対して二階のテンソルであるNyeの転位密度テンソル$\boldsymbol{\alpha}$の成分α_{ij}は，ρに加えて転位線のバーガースベクトル$\mathbf{b}=(b_1, b_2, b_3)$と転位線の方向を示す単位ベクトル$\mathbf{t}=(t_1, t_2, t_3)$も考慮して

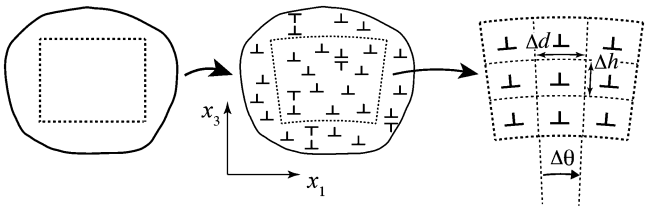


図7　格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$と転位密度テンソル$\boldsymbol{\alpha}$について$\kappa_{21}=\alpha_{12}$，$\alpha_{12}=\rho b_1 t_2$を説明するための図．

$$\alpha_{ij}=\rho b_i t_j \tag{18}$$

と定義され[(1)]，次元も[1/m]でρとは異なる．この式右辺のρは，$\mathbf{t}$を法線とする面を貫く単位面積あたりの転位の本数とも解釈できる．この$\boldsymbol{\alpha}$と格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$のあいだの関係は，Nyeの論文[(1)]の表現で

$$\alpha_{ij}=\kappa_{ji}-\delta_{ij}\kappa_{mm} \tag{19}$$

(δ_{ij}はクロネッカーの記号，κ_{mm}は$\kappa_{mm}=\kappa_{11}+\kappa_{22}+\kappa_{33}$)となる．

式(18)と(19)より，$i\neq j$の場合，例えばα_{12}は

$$\alpha_{12}=\rho b_1 t_2=\kappa_{21} \tag{20}$$

となるので，b_1とt_2が直交する$\boldsymbol{\alpha}$の刃状成分α_{12}が$\boldsymbol{\kappa}$の成分κ_{21}と直接に関係することがわかる．一方，$i=j$の場合は，式(19)より，例えばα_{11}は

$$\alpha_{11}=\rho b_1 t_1=-(\kappa_{22}+\kappa_{33}) \tag{21}$$

となるので，x_1軸と平行ならせん成分α_{11}はこの軸と直交する軸回りの方位変化，κ_{22}とκ_{33}と関係する．$\boldsymbol{\kappa}$の9つの成分，すべてを知ることができれば$\boldsymbol{\alpha}$の9つすべての成分を知ることができるが，後述のように，これには課題も残されている．

本稿では簡略化された状況について$\boldsymbol{\kappa}$と$\boldsymbol{\alpha}$の関係を扱う．**図7**は，左図に示す結晶に塑性変形を施したところ，中図に示すような刃状転位が発生し，これらの転位の作用によって点線で示される格子の湾曲が生じたことを示している．転位の状態と格子の湾曲の関係を整理するため，右図では湾曲に関係しない正負でペアになる転位を除き，残った転位(幾何学的に必要な転位)を整列させている．右図においては，湾曲した格子のなかに整然と並べ直された同符号の刃状転位は転位壁を構成し，転位壁内の転位の間隔はΔh，転位壁間の間隔はΔdになっている．これは格子湾曲に関係する転位の密度，ρで表現されるものが，

$$\rho=1/(\Delta h\Delta d) \tag{22}$$

であることを意味する．

式(19)の$\boldsymbol{\kappa}$と$\boldsymbol{\alpha}$関係は，転位がもたらす完全結晶との塑性的な状態の違いが格子湾曲を決め[(1)]，転位による弾性的な変形の影響は無視できる[(12)]という前提のもとで成立する．この場合，図7中図，点線内の格子湾曲は右図の転位壁を隔てての結晶の方位差に由来し，紙面に垂直なx_2軸周りの回転となり，バーガースベクトル$\mathbf{b}$の大きさと転位壁内での間隔Δhに依存する[(13)]．転位壁ひとつあたりの回転角はx_2軸周りでそれを$\Delta\theta_2$とすると，この場合の$\mathbf{b}$は$\mathbf{b}=(b, 0, 0)$なので，$b_1=b$とΔhより，

$$\Delta\theta_2\approx b_1/\Delta h \tag{23}$$

となる[(13)]．この方位差は転位壁ごとに，つまり図中のx_1軸に沿ってΔdだけ位置が変化するたびに繰り返されるので，方位の場所による変化$\kappa_{ij}=\delta\phi_i/\delta x_j$のうちのゼロでない成分は，式(22)と(23)を使って

$$\kappa_{21}=\delta\phi_2/\delta x_1=\Delta\theta_2/\Delta d\approx b_1/(\Delta h\Delta d)=b_1\rho \tag{24}$$

となる．いま考えている刃状転位の転位線方向$\mathbf{t}$は$\mathbf{t}=(0, 1, 0)$なので，$t_2=1$も含めてこの式を書き直すと

$$\kappa_{21}=\alpha_{12},\ \alpha_{12}=\rho b_1 t_2 \tag{25}$$

として式(19)の成分の一つが再現できる．

κ_{21}のような格子湾曲テンソルの非対角成分の測定値がSEM/EBSD法によって得られても，それが図7に示すような$\mathbf{b}=(\mathrm{b}, 0, 0)$で$\mathbf{t}=(0, 1, 0)$の刃状転位によるものとは限らない．しかし，$\beta_{12}=\alpha_{12}/b=\kappa_{21}/b$として，$\kappa_{21}$に対応する転位密度$\rho$の値を$\beta_{12}$として粗く見積もることはできる．このような見積もりでの転位密度の値は結晶粒内での転位組織の不均一性の評価に役立つ．

7. 格子湾曲テンソルによる評価の課題

格子湾曲テンソルによる転位密度テンソルの評価には課題が残されている．SEM/EBSD法で方位測定を行う試験片の表面が基準座標系のもとで$x_1(\mathrm{r})-x_2(\mathrm{r})$平面であるとき，この平面内での測定のみではこの座標系のもとでの$\boldsymbol{\kappa}$の成分，κ_{13}，κ_{23}，κ_{33}は求めることができない．そこで，方位測定と集束イオンビームによる試験片表面の除去を繰り返してこれらの成分の評価を行う試みが行われている[(14)(15)]．

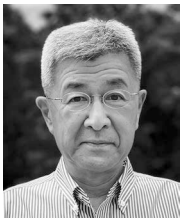
また，$\boldsymbol{\kappa}$より決定される$\boldsymbol{\alpha}$の成分$\alpha_{ij}=\rho b_i t_j$は$\mathbf{b}$と$\mathbf{t}$の成分を直交座標系で表現するもので，転位線の刃状成分は6つ，らせん成分は3つに区別される．しかし，例えばFCC金属の場合，$\mathbf{b}//\langle 110\rangle$は結晶学的に等価な6つの異なる方向がある．これらの異なる$\mathbf{b}$それぞれについて1つのらせん転位と異なるすべり面に属する2つの刃状転位が定義できるので，区別できる刃状転位とらせん転位の総数は全部で18となる．この数18は$\boldsymbol{\alpha}$の成分の数より多いため，例え$\boldsymbol{\alpha}$の成分がすべて求められても，それらからは総数18の転位の状態を再現はできない．そこで，$\boldsymbol{\alpha}$の値を説明し得る転位の状態のなかから，何らかのエネルギー基準を適用して最も確からしい転位の状態を推測する試みも行われている[(12)(15)]．

8. おわりに

塑性変形により転位組織が形成されると結晶方位は場所により変化する．このような結晶方位の変化は格子湾曲テンソル$\boldsymbol{\kappa}$として記述される．本稿では，SEM/EBSD法によって試験片の方位測定を行う状況を想定し，得られる結果から$\boldsymbol{\kappa}$を求めるための基礎について解説した．結晶方位とその変化は位置ベクトルの回転の行列$\mathbf{R}$で表現可能であるが，$\mathbf{R}$の対数$\ln\mathbf{R}$の三つの独立な実数成分である対数角ω_iが，$\boldsymbol{\kappa}$を理解するための特性角であることを回転ステージ模型によって示した．$\boldsymbol{\kappa}$の評価による転位密度テンソル$\boldsymbol{\alpha}$の決定とその際の課題についても記した．

文　献

(1) J. F. Nye: Acta Metall., **1**(1953), 153–162.
(2) Y. Millot and P. P. Man: Concepts Magn. Reson. A, **40**(2012), 212–252.
(3) H.-J. Bunge: Texture Analysis in Marerials Science: Mathematical Methods, Digital Edition, Translated by P. R. Morris, Wolfratshausen, (2015), 3–31.
(4) K. Hayashi, M. Osada, Y. Kurosu, Y. Miyajima and S. Onaka: J. Japan I. Metal., **79**(2015), 9–15.
(5) S. Onaka and K. Hayashi: J. Math. Chem., **54** (2016), 1686–1695.
(6) S. Onaka and K. Hayashi: Scanning **2017** (2017), Article ID 4893956.
(7) M. Saito: Senkeidaisu nyumon(Introduction to linear algebra), University of Tokyo Press, Tokyo, (1984), 203–223.
(8) B. C. Hall: Lie groups, Lie algebras, and representations: an elementary introduction, Springer: New York, (2003), 27–62.
(9) S. Onaka: J. Mat. Sci., **55**(2020), 2186–2192.
(10) R. Matsutani and S. Onaka: J. Japan I. Metal., **82**(2018), 415–418.
(11) K. Hayashi and S. Onaka: Mater. Trans., **59**(2018), 386–392.
(12) T. J. Ruggles, D. T. Fullwood and J. W. Kysar: Int. J. Plasticity, **76**(2016), 231–243.
(13) M. Kato: Nyumon ten'iron, Introduction to theory of dislocations, Shokabo Press, Tokyo, (1999), 166.
(14) E. Demir, D. Raabe, N. Zaafarani and S. Zaefferer: Acta Mater., **57**(2009), 559–569.
(15) P. J. Konijnenberg, S. Zaefferer and D. Raabe: Acta Mater., **99** (2015), 402–414.



尾中　晋

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1987年　東京工業大学 大学院総合理工学研究科 博士課程 中途退学
1987年–1997年　京都大学工学部　助手，講師
1997年–2004年　東京工業大学 助教授
2004年–　現職
専門分野：材料組織と力学的性質の関係性
◎超球近似による析出物形態の考察，巨大ひずみ加工における変形量のHenckyひずみによる評価，粒界三重線まわりでの結晶粒間の方位関係解析などを行ってきている．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

結晶性材料の高温強度を理解するための転位組織観察

光 原 昌 寿*

1. はじめに

材料の高温強度を計測する代表的な力学試験はクリープ試験である．室温強度を決定する際に用いられる一般的な力学試験である引張試験との最も大きな違いは変形速度(ひずみ速度)の取り扱い方であろう．

引張試験では，通常，材料の変形速度を一定にして，その際に変形に必要な荷重を計測する．すなわち，材料を強制的に変形させて，その際の材料の抵抗力を測っていることになる．弾性限を超えて変形が進み，塑性変形開始の指標として降伏強度が得られ，加工硬化しつつ材料が均一変形して最大引張強度を迎え，不均一変形が開始して材料にネッキングが生じて破断に至る．このような変遷の中で，その材料の力学的な特性値を得ることができる．室温引張試験において，塑性変形している材料が発現する最も直接的な応答は「力」であり，その「力」の応答に関わるのは，多くの場合において，転位組織とその発達である．

一方で，高温強度を知るために実施される一般的なクリープ試験では，材料を高温環境に設置して，それに一定の荷重を作用させる．たとえばこの荷重が，材料が曝されたその温度における最大引張強度を超えている場合には，重錘を吊るした途端に破断する．では，荷重がその材料のその温度における最大引張強度以下であるならばどうなるだろうか．重錘を吊るした瞬間に，室温変形のように，その荷重に反応して材料は加工硬化するだろう．室温ならば，そこで変形は停止する．一方で，高温では，その瞬間的な伸びと加工硬化の後に，ある有限の速度で変形が持続する．それはすなわち，高温において材料の変形は止まることがなく必ず破断に至ることを意味しており，高温で安全・安心に材料を利用する上での大きな障害となる．この高温での“止まらない”変形をクリープと呼び，その変形に対する抵抗力が強度ということになる．しかし，その強度は「力」で表現されるよりは，どの程度にゆっくりと変形が進むかという「速度」で議論される方が本質的であり，また，破断に至るまでどれくらいの期間で材料を使用できるかという「時間」が重要な意味をもつことになる．

なお，上記のクリープ試験の説明では，重錘を吊るすことによって材料全体で転位運動が生じることを前提とした．しかし，それすら起こらないような僅かな荷重であっても材料にはクリープが生じる．その場合の時間依存型のひずみを生み出す要因は拡散現象であり，そのような変形モードを拡散クリープと呼ぶ．その変形機構は，本稿で着目するところの転位運動を主体としたクリープ(転位クリープと呼ぶ)とは異なるものであり，本稿の中では取り扱わないこととする．

クリープ強度を理解する上で変形速度に着目する重要性を述べたが，クリープ中の変形速度は一定ではない．**図1**(a)は，金属材料の転位クリープにおける時間-ひずみ曲線(クリープ曲線と呼ばれる)の模式図であり，(b)は時間とひずみ速度の関係に書き直したものである．一般に，材料がクリープして破壊するまでの間に，図1に示すような3つの段階(領域)が存在する．それぞれは，遷移クリープ，定常クリープおよび加速クリープと呼ばれる．遷移クリープでは変形速度が徐々に減少する．すなわち，材料が変形とともに強化される．この強化は，転位組織の時間的な変化が関与している．定常クリープでは変形の速度が一定に保たれる．この領域では，変形によって材料内に生じる“強化”と“弱化”が釣り合い，材料強度が見かけ上，一定になる．これまでに構築された高温変形・高温強度の学理は，この定常状態での変形挙動に基づいているものがほとんどである[(1)-(3)]．その変

* 九州大学大学院総合理工学研究院；准教授(〒816-8580 春日市春日公園6-1)
Dislocation Microstructure Observation to Understand High Temperature Strength in Crystalline Materials; Masatoshi Mitsuhara*
(*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kyushu University, Kasuga)
Keywords: *creep, strength, deformation, dislocation, electron microscopy*
2022年11月7日受理[doi:10.2320/materia.62.14]

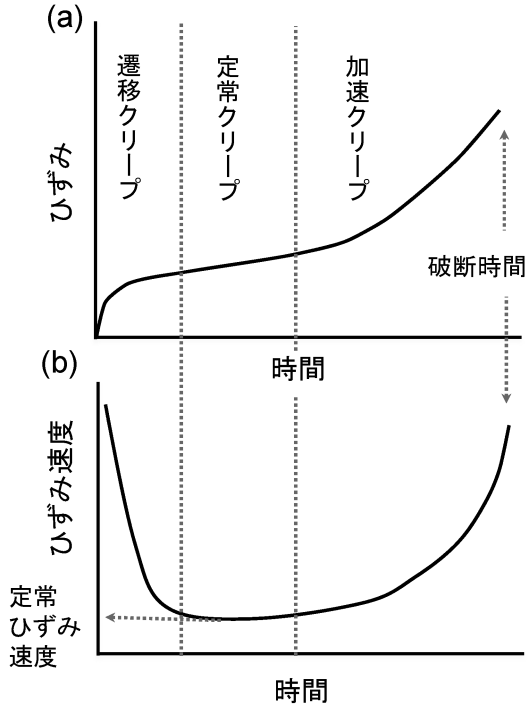


図１　クリープ試験における (a) 時間–ひずみ曲線と (b) 時間–ひずみ速度曲線の模式図.

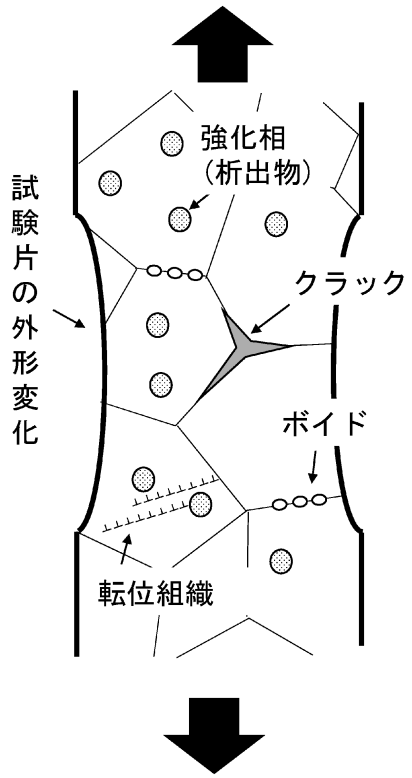


図２　クリープ中の加速要因の模式図.

形挙動の理解に向けて，定常クリープ領域で形成される転位組織の解析は大きな手がかりを与える．加速クリープでは，変形速度が時間とともに増加する．この現象は，決して試験片外形変化(ネッキングなどによる断面積の減少)のみが関わっているわけではない．**図２**に示すように，変形とともに生じる転位組織の発達・回復，ミクロな損傷(ボイドやクラック)の発生・凝集・伝播も変形を加速される要因となる．また，時間とともに，材料の強化因子(例えば析出物など)が失われていくとすれば，それもまた加速の大きな原因となる．どのような要因で加速クリープの変形速度が決定されるのか，それは材料と変形条件に強く依存するが，その要因の痕跡は，マクロな損傷のみならず，ミクロな転位組織の中に隠されていることも多い[4]．このように，クリープのどの段階においても，それぞれに応じて発達する転位組織を詳細に解析することは，高温変形の学理構築において欠かせないプロセスである．以下では，著者がこれまで実施してきた実用耐熱鋼での転位組織観察例について主に紹介し，その転位組織形成と高温強度との関わりについて解説する．本稿で紹介する耐熱鋼には，面心立方構造を有するオーステナイト系と体心立方構造を有するフェライト系がある．ただし，フェライト系耐熱鋼の母相は鋼種によって異なっており，フェライト，パーライト，ベイナイトおよびマルテンサイトの単相もしくは複相で構成される．すなわち，単純にフェライト母相のみの鋼を指すわけではない．オーステナイト系耐熱鋼はフェライト系耐熱鋼に比べて拡散が遅く耐熱性に優れ，例えば火力発電用ボイラにおいて最高蒸気条件に曝される過熱器管・再熱器管等に利用される．一方で，フェライト系耐熱鋼はオーステナイト系耐熱鋼に比べて熱膨張係数が小さく熱伝導度が大きいことから，主蒸気管などの大径鋼管に用いられる．いずれの鋼においても，それらを安全安心に材料を利用するためには，使用中に生じるクリープ変形挙動を十分に理解しておく必要がある．

2.　クリープ中に発達する転位組織

(1)　粘性運動の場合の転位組織

定常クリープでは，外力に対して材料が一定速度で変形する．この変形が転位運動によって律速されているならば，それはすなわち転位の運動速度があたかも一定である状態を意味する．このような状況下での転位の変形モードには大きく２種類がある．１つ目は，転位がある有限の速度で粘性的に運動しており，転位がすべる速度が材料のひずみ速度を直接的に決定する場合である．すなわち，ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ には次式が成り立つ．

$$\dot{\gamma} \propto \rho b v \qquad (1)$$

ここで，ρ は転位密度，b はバーガースベクトルの大きさ，v は転位の速度である．このような変形挙動は，固溶体合金[5]–[7]において典型的なものであり，変形の速度を決めるのはコットレル型の溶質雰囲気を引きずりながらすべる刃状転位である[8]．例えば，材料の初期転位密度が極めて低く，クリープ中に徐々に転位密度が増加するような場合では，式(１)に示すとおり，変形後に遷移クリープをほとんど示さ

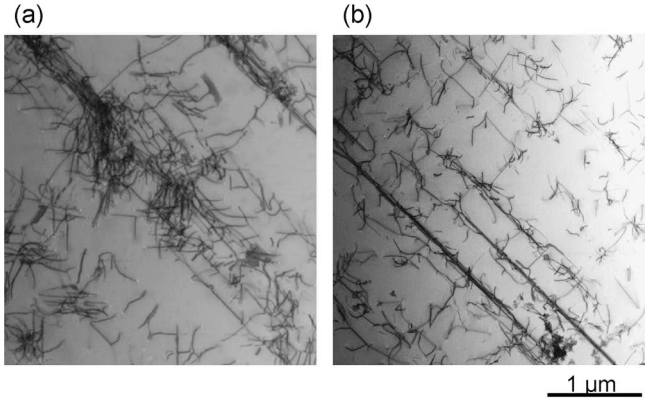


図3　SUS316L における転位組織の STEM 明視野像；(a) 室温変形で3%の塑性ひずみを導入した試料，(b) 1000℃での変形で5%の塑性ひずみを導入した試料.

ない逆遷移型と呼ばれるクリープ曲線を示す[3][9]．その変形モードにおける変形の初期には，転位は結晶粒内に比較的均一に分散していることが知られている[9][10]．すなわち，セル壁や亜粒界など，転位同士の反応による転位下部組織の構築は生じにくい．例えば，**図3**に，溶体化熱処理後のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L において，室温と1000℃で，それぞれ3%と5%の塑性ひずみを導入した場合の転位組織を，走査透過型電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)で観察した結果を示す．なお，SUS316L は，1000℃での炭化物析出量は極めて少ない．したがって，室温と1000℃ともに，固溶 Mo が主たる強化機構として働く．また，図3は，外力が[100]に沿って作用した結晶粒から撮影した像である．したがって，わずかなひずみで多重すべりが生じやすい状況である．(a)の室温変形の転位組織では，すでに転位が絡み合い，加工硬化の種が生じつつあることがわかる．その一方で，(b)の1000℃で変形した後の転位組織は，転位が比較的ランダムに分布しており，転位下部組織の形成は生じていない．これは，上記のとおり，1000℃における転位の運動が粘性的であったことに対応する．さらに，**図4**に，同じ SUS316L の室温と1000℃での変形後の転位組織を，電子線トモグラフィー[11]を用いて3次元可視化した結果を示す．ここでは，主すべり面である$(11\bar{1})$が edge-on となるように，転位像を描画する方向を[011]としている．(a)と(b)ともに，塑性ひずみ5%である．同じ塑性ひずみであっても室温変形では1000℃に比べて流動応力が高い．そのため，主すべり面の活動間隔は狭くなる．ここで興味深いのは，すべり面間隔の違いである．室温変形では，主すべり面が比較的均等な間隔で活動している．一方で，1000℃での変形においては，図中の黒矢印で示すように，近い間隔ですべり面が密集しており，そのすべり面群の間の間隔は広い．このことは，変形中に刃状転位の上昇運動といった高温特有の転位運動が生じたことを示唆している．このように，室温と高温での変形後の転位組織の差は，一見して見逃してしまいそうな小さなものではあるが，しかし確実に異なる情報を我々に与えてくれるのである．

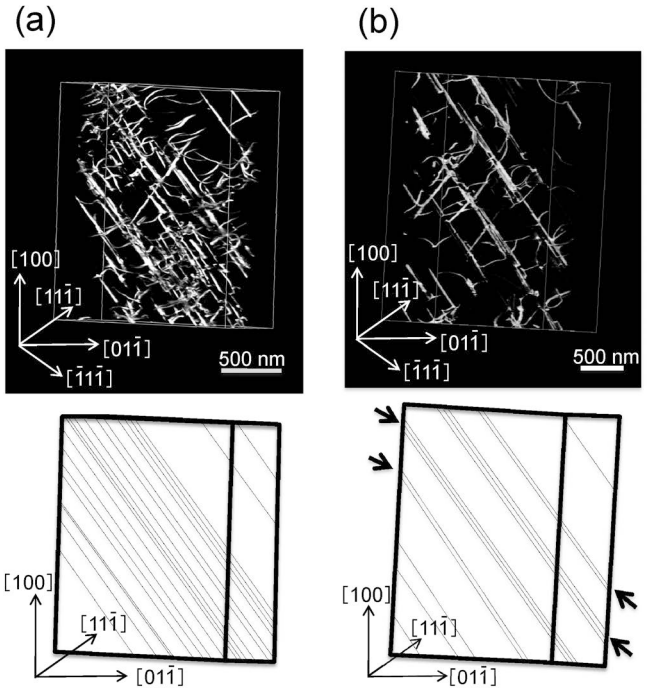


図4　SUS316L における転位組織の電子線トモグラフィー観察結果；(a) 室温変形で5%の塑性ひずみを導入した試料，(b) 1000℃での変形で5%の塑性ひずみを導入した試料.

(2)　自由飛行的運動の場合の転位組織

高温での転位の運動モードの2つ目は，自由飛行的な挙動である．これは，純金属や析出強化型合金[12][13]に典型的なものである．この運動モードでは，転位は基本的に高速で結晶粒内を移動し，内部に存在する障害，例えばセル壁にぶつかって停止する．このセル壁の内部応力が回復により徐々に低下し，運動転位に作用している外力を下回るまで，運動転位はセル壁にて停滞する．すなわち，転位運動は間欠的であり，材料の変形速度を律速するプロセスは転位下部組織の回復である．このような場合の変形後の転位組織の例を，**図5**に示す．図5は，オーステナイト系ステンレス鋼 SUS347H を700℃，115 MPa でクリープした際の STEM 明視野像である．(a)はクリープ前(溶体化処理後)，(b)は50 h クリープ中断時点，(c)は150 h クリープ中断時点である．この条件での破断時間は233 h であったため，100 h は寿命の21%，150 h は64%での中断材に相当する．溶体化処理後の SUS347H には析出物はほとんど存在しないが，700℃のクリープの場合，(b)に示すように，変形開始後に形成する転位ネットワークやセル壁上に Cr 系炭化物や Nb 系炭窒化物が微細分散して材料を著しく強化する．ひずみが増加すると，(c)に示すように，それら析出物の近傍においてセル壁や亜粒界が形成される．このような内部応力の高い領域が結晶粒内に局所的に形成され結晶粒がポリゴン化するのが，転位が自由飛行的(間欠的)運動を起こす場合の典型的な転位組織発達である[14]．

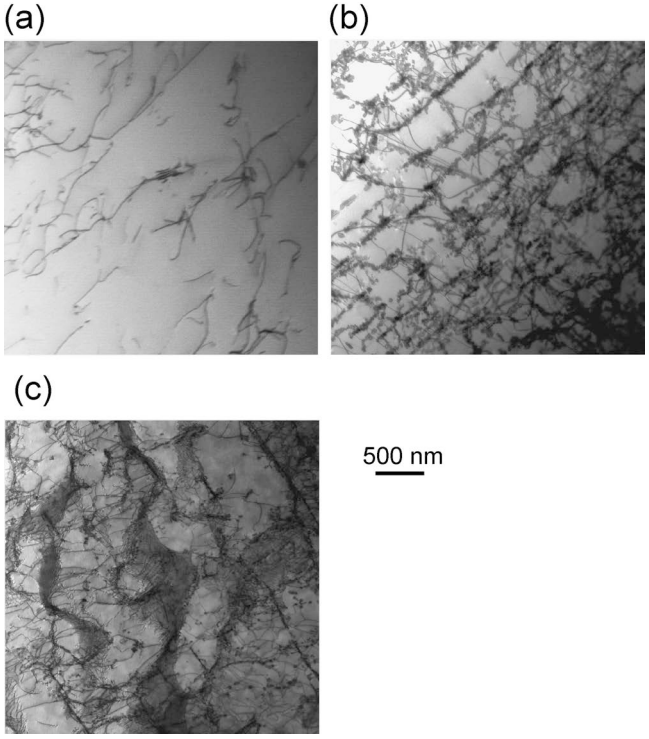


図5　SUS347Hにおける転位組織のSTEM明視野像；(a) 溶体化処理後，(b) 700℃，115 MPaで50 hのクリープ試験後，(c) 700℃，115 MPaで150 hのクリープ試験後.

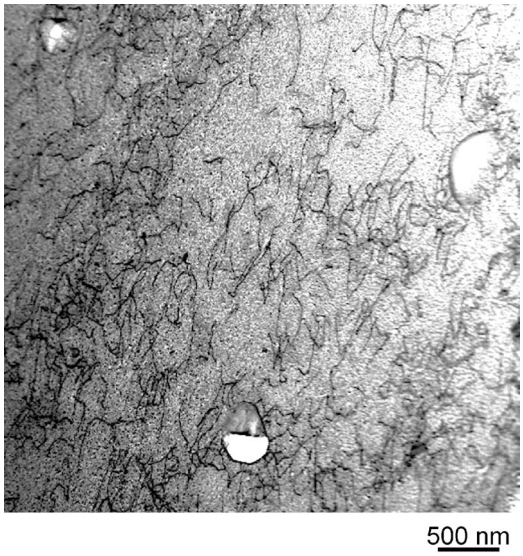


図6　113 MPaでの内圧クリープ試験に供した酸化物分散強化型11Crフェライト系耐熱鋼における転位組織のSTEM明視野像.

一方で，我々は最近，析出強化型合金においても，上記のような転位下部組織の発達を伴わない場合があることを見出した．その観察例を，**図6**に示す．図6は，113 MPaでの内圧クリープ試験に供した酸化物分散強化型11Crフェライト系耐熱鋼の破断材をSTEMにより観察した結果[15]である．この酸化物分散強化鋼には，平均直径7 nmほどの酸化物が微細分散しており，1本の運動転位に対して数多くの酸化物が同時に作用する．そのため，運動転位は析出強化型合金であっても自由飛行的な挙動を取ることができず，その転位組織は，転位が粘性運動を起こす場合のそれに類似することがわかった．

⑶　クリープ中の特殊な転位活動

ここまでは，クリープにおいて，塑性ひずみを生み出す，いわば“主役”の転位運動によって形成される転位組織について述べた．ここでは，クリープ中の組織変化に対して影響を及ぼす転位運動について，1つの実験例を示す．先に述べたように，クリープの加速には，材料強化因子の消失が関与する場合がある．転位運動は時に組織変化を助長してクリープ強度の低下を招くことがある．

以下に示すのは，高Crフェライト系耐熱鋼において観察された例である．高Crフェライト系耐熱鋼は，その製造過程において適切な焼きならし処理と焼戻し処理が施され，母相が焼戻しラスマルテンサイトを呈する．ラスマルテンサイトには，大きな組織単位から旧オーステナイト粒，パケット，ブロックおよびラスがあり，階層的な組織構造を持つ．また，それに伴って旧オーステナイト粒界，パケット境界，ブロック境界およびラス境界の4種類の粒界・境界が存在する．旧オーステナイト粒界，パケット境界およびブロック境界の大部分は大角粒界である．その一方で，わずかな結晶方位差しか持たないラス同士の境界，すなわちラス境界は亜粒界であり，転位列により構成される．そのため，クリープ中にラス境界は容易に移動し，ラスの粗大化といった構造変化をもたらす．しかし，その一方で，転位と直接的に相互作用を起こすラス境界は高Crフェライト系耐熱鋼の重要なクリープ強化因子の一つである．したがって，高Crフェライト系耐熱鋼の高温強度を理解するためには，変形中のラスの構造変化を明らかにする必要がある．そこで我々は，加速電圧1200 kVの超高圧電子顕微鏡内でのその場高温引張観察(700℃，14 Nを負荷)を実施した．その結果として，ラス境界を構成する転位列から，個々に転位が結晶粒内に放出されることによって，ラス境界が“ほどける”ように消滅する現象を発見した．**図7**に，ラス境界がほどけるように消滅する一部始終を捉えたその場観察結果を示す．転位が整然と並んだラス境界(Ⅰの矢印部分)の一部から，転位が放出されることにより境界がほどけ始め(Ⅱの下部)，最終的に境界が消滅した結果，隣接していたラスが1つに合体している(Ⅳ)様子が確認できる．これは，隣接ラス間に存在した傾角またはねじれが解消される方向に応力が作用した結果であろうと推察される．この耐熱鋼では，高温変形の途中止め試料を静的観察し，ラスのサイズが大きくなることや，それによって高温強度が低下して破壊の引き金となることが数多く報告されている．これらの報告において，ラスの粗大化は主に境界移動によるものと考えられている．事実として，我々が行ったその場観察でも，境界移動によるラスの粗大化は生じてい

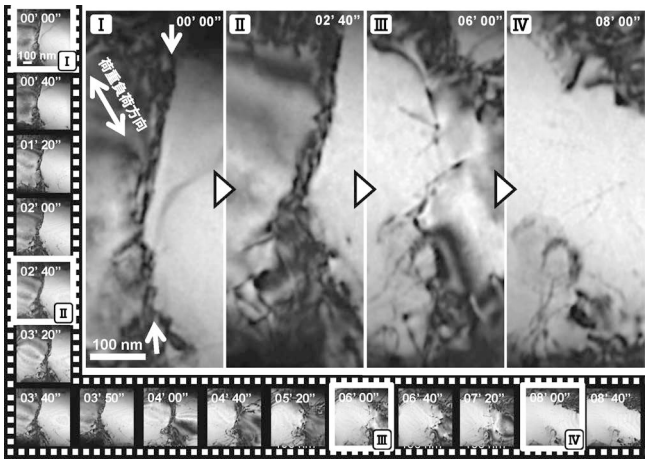


図７　高 Cr フェライト系耐熱鋼を用いた超高圧電子顕微鏡内でのその場高温引張観察結果.

た．一方で，図７に示したようなラス境界の消滅と，隣り合うラス同士の合体は，高温変形中のラスの粗大化を説明する上で，境界移動とは別の新たな機構として興味深いものである．

3. お わ り に

変形した材料の転位組織には，その変形の履歴が陰に陽に残されており，様々な最新技術を駆使して，それらを見つけ出して，変形の素過程に思いを馳せることができるのは，現代を生きる我々の特権である．その一方で，転位論の黎明期に作り上げられた理論が間違いないことを，現代技術を利用して確認する度に，転位論を彩る過去の巨人たちへの畏怖の念に堪えない．しかし，現代の我々しか観ることのできない転位の様相があるはずであり，そこには，転位論に残された課題を解くヒントが眠っているはずである．そう信じて，日夜，電子顕微鏡の前に座り続けている．

本研究の一部は，文部科学省原子力システム研究開発事業JPMXD0219214482の助成を受けたものであることを明記する．

文　　献

（１）O. D. Sherby and P. M. Burke: Progress in Materials Science, **13**(1968), 323–390.
（２）丸山公一，中島英治：高温強度の材料科学，内田老鶴圃，(2002)，(改訂版).
（３）及川　洪：まてりあ，**49**(2010), 49–54.
（４）伊藤孝矩，山﨑重人，光原昌寿，中島英治，西田　稔，米村光治：鉄と鋼，**103**(2017), 434–442.
（５）H. Nakashima, H. Nakagaki, H. Kurishita and Y. Yoshinaga: Transactions ISIJ, **27**(1987), 395–401.
（６）H. Sato and H. Oikawa: Scr. Metall., **22**(1988), 87–92.
（７）中島英治，渡瀬正美，吉永日出男：日本金属学会誌，**53**(1989), 28033.
（８）中島英治，吉永日出男：日本金属学会誌，**56**(1992), 254–261.
（９）堀内　良，大塚正久：日本金属学会誌，**35**(1971), 406–415.
(10) 早川弘之，中島英治，吉永日出男：日本金属学会誌，**53**(1989), 1113–1122.
(11) S. Hata, T. Honda, H. Saito, M. Mitsuhara and M. Murayama: Current Opinion in Solid State & Materials Science, **24**(2020), 100850.
(12) H. Nakashima, H. Fukushima, S. Goto and H. Yoshinaga: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 276–283.
(13) Y.–H. Yeh, H. Nakashima, H. Kurishita, S. Goto and H. Yoshinaga: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 284–292.
(14) A. Orlova and J. Cadek: Philos. Mag., **28**(1973), 891–899.
(15) 光原昌寿，栗野晃一，矢野康英，大塚智史，外山　健，大沼正人，中島英治：鉄と鋼，in press.

光原昌寿

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2008年３月　九州大学大学院総合理工学府　博士課程修了
2008年４月–2010年３月　九州大学大学院総合理工学研究院　特任助教
2010年４月–2016年２月　九州大学大学院総合理工学研究院　助教
2016年３月– 現職
専門分野：高温材料学，金属組織学，材料強度学
◎主に高温材料の変形・強度・破壊に関わる材料組織を対象とした研究に従事.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

超微細粒金属材料の転位運動による構造的不均一性

川　崎　　恵*

1. はじめに

金属の不均質超微細粒組織（Heterogeneous nanostructure）は，優れた機械的および物理的特性を備えた高度な構造用金属材料を製造する手段として，現在世界的に注目されている[1]．そのような金属組織をつくることができる，強ひずみ塑性加工による金属組織の超微細粒化は，現代の材料科学分野で主に議論されてきた．最も効果的な塑性変形技術の一つであるHPT（High-Pressure Torsion）法[2]による加工は，様々な金属材料に積極的に適用され，結晶粒をナノ構造化することで，機械的特性の向上とさらなる機能性の促進につながることが分かっている[3]-[5]．留意すべき事は，これまでのHPT加工に関する報告が，鋳造および熱処理後の金属・合金にのみ適用されている点である．対照的に，先端的な金属製造プロセスにおける最近の発展は，バルク金属構造材料の積層造形（Additive Manufacturing: AM）[6]-[8]の適用が加速されていることである．現在はAMプロセス時のレーザー出力や走査速度等の造形適正条件検索に多くの研究が集中しているが，今後は，AM製造後の金属組織やAM材料の更なる超微細粒化の研究が必要となる．

金属は，製造過程やその後の結晶粒微細化プロセス中に生じた集団的多重転位運動がすべり系とそれ以外で不均一に起こることで，結晶格子中に不均一にゆがみを与える[9]．これは金属加工中に増加した転位の運動による現象で，この不均一性より転位密度の変化の理解につながる．しかし，転位による結晶構造の不均一性は，超微細粒組織内では，直接的な顕微鏡観察が困難になる．金属材料の先端的製造，組織加工および特性の材料科学の発展には，斬新な試験技術や高解像度のナノスケール特性評価技術が必要である．本解説では，X線や中性子回折法を用いて，転位による金属立方構造の不均一性を理解するとともに，ナノインデンテーションにより測定したミクロ領域における転位運動の重要性を取り扱う．

2. X線や中性子回折法による構造的不均一性の評価

316Lステンレス鋼（316L SS）の試験片は，直径20～53 μmの粒子サイズを持つ鋼粉末をレーザー粉末溶融結合法（Laser Powder Bed Fusion: L-PBF）のAM製造技術を使用して作製されている[10]．ディスク状に機械加工されたAM製造後の試験片（AM 316L SS）は，6 GPa圧力下で，室温および1 rpmで15回転までHPT加工された（最大相当ひずみ量～360）．AM製造後（As-built）およびHPT法による微細粒処理後の試験片表面全体をX線回折（XRD）法で調べることにより，AM 316L SSの超微細粒化による構造変化を評価した．

図1は，AM法および最大N＝15回転のHPT処理後のAM-316L SSのXRD回折線を示している[11]．すべての試験片表面で測定されたXRD回折ピークは，一連の面心立方（f.c.c）構造を示しており，変形誘起ε-マルテンサイトの2次相は見られない．実際には，AM法の熱処理冷却方向にそって強い220集合組織を持つAs-built試験片は，初期のHPT加工でも，超微細粒化によって111集合組織が発達する傾向がみられる．微細粒化後は一貫して111集合組織が維持され，さらにXRD回折線幅が広がりを見せる．AM法により導入された220集合組織は，結晶学的配向関係[12][13]において変形誘起相変態を生じさせにくく，鋳造法で製造し焼なました111集合組織を保持する316L SSが超微細粒化後に限られた量の変形誘起ε-マルテンサイトを作り出す[14]-[16]のとは対照的である[11]．また，室温（24℃）から始まり15回

* オレゴン州立大学　機械・産業・製造工学部；准教授（Oregon State University, 204 Rogers Hall, Corvallis OR 97333 U.S.A.）
Dislocation-activated Crystallographic Anisotropy in Bulk Nanocrystalline Metals; Megumi Kawasaki*（*School of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis Oregon 97331, U.S.A.）
Keywords: *dislocation, high-pressure torsion, nanocrystalline metals, nanoindentation, X-ray diffraction*
2022年8月23日受理［doi:10.2320/materia.62.19］

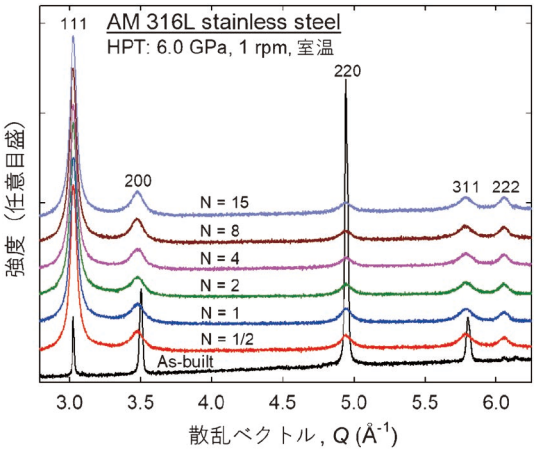


図 1　316L SS の AM 製造（As-built），HPT 加工後（1/2-15 回転）の XRD 回折ピーク[10]．（オンラインカラー）

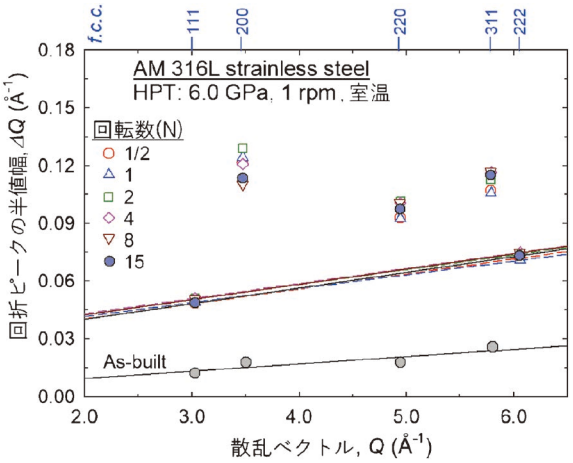


図 2　散乱ベクトル Q に対する XRD 回折ピークの半値幅 ΔQ を使った Williamson-Hall プロット[10]．（オンラインカラー）

転の HPT 加工後には $\Delta T = 35$℃の温度上昇を伴う現在の HPT 加工では，20℃以下での結晶粒微細化では観られるマルテンサイト変態に必要な変形双晶および積層欠陥の形成[17]を遅らせる可能性が考えられる．

XRD 回折線の横軸方向のずれから推定された，AM 製造後の 316L SS の格子定数 a は3.5906 ± 0.0029 Å（0.35906 ± 0.00029 nm）[10]で，標準の 316L SS が示す $a = 3.59 - 3.60$ Å（0.359 − 0.36 nm）[18]と一致する．HPT による微細組織化後，空孔と転位が過剰に生成され，それらの分布により大きな歪みが結晶格子内に生じ，HPT 初期（N = 1/2）で $a =$ 3.6003 ± 0.0109 Å（0.36003 ± 0.00109 nm），その後（N = 8以降）　$a = 3.6020 \pm 0.0097$ Å（0.36020 ± 0.00097 nm）に保たれ，格子定数の0.27％から0.32％の膨張，つまり0.0027 − 0.0032の格子ひずみが観測されたことになる[9]．

結晶子サイズ d と格子ひずみ ε を推定するために，散乱ベクトル Q に対する XRD 回折ピークの半値幅 ΔQ を使った Williamson-Hall（W-H）プロットを**図 2**[11]に示す．一般に，波数 k は波長 λ を用いて $k = 2\pi/\lambda$ と表され，散乱ベクトル Q は散乱角 2θ との間で $Q = 2k \sin\theta$ の関係をもつ．また回折ピークの半値全幅は，粒子ファクター K（球状粒子の場合，$K \approx 0.9$）を用いて $\Delta Q = K \cdot 2\pi/d + \varepsilon Q$ と定義される．これらの定義は，異なる λ を扱う実験による結果でも同様に用いることができる．

AM 製造後の材料（As-built）に対する回帰分析は，111，200，220および311の 4 つの格子面すべてから考慮され，格子ひずみが小さく，結晶の等方性が高いことが評価できる．ところが HPT 法による微細粒加工後は，200，220および311の非最密充填面での回折ピークの半値幅が大きく，111や222の最密充填面から得られた結晶子サイズよりも結晶子サイズが小さい．このような異方的な ΔQ のばらつきは，超微細粒加工中に導入された結晶構造内の転位を含む多数の欠陥が原因であり，結晶格子内のひずみ勾配の異方性が明らかとなる．

これより，図 2 に見られるように，HPT 加工後の超微細粒 316L SS に対する回帰分析は，最密充填面のみを選択することにより，結晶子サイズ d_{XRD} と格子ひずみ ε を推定できる．また AM 316L SS の転位密度 ρ_{XRD} は，XRD 回折ピークのずれから計算された格子定数を用いて，AM 製造後と HPT 加工後のそれぞれのバーガースベクトル値の $b =$ 2.538×10^{-10} m，2.547×10^{-10} m を適用し，次の関係[19]によって計算できる．

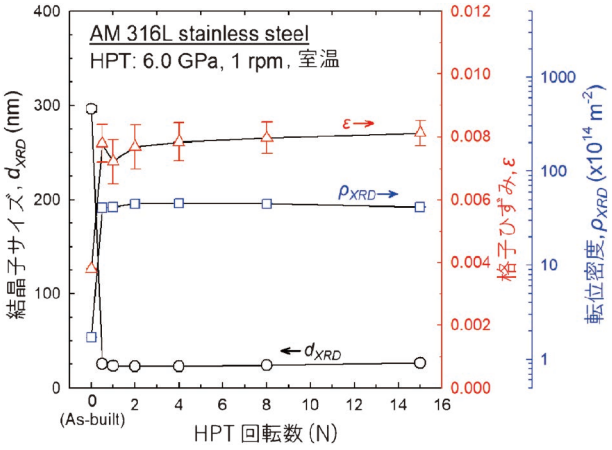


図 3　HPT 法による超微細粒化に伴う AM 316L SS の構造特性の変化[10]．（オンラインカラー）

$$\rho_{\mathrm{XRD}} = \frac{2\sqrt{3}\,(\varepsilon^2)^{1/2}}{b d_{\mathrm{XRD}}} \qquad (1)$$

HPT 法による超微細粒化に伴う構造特性の変化を**図 3**[11]に示す．ここで，HPT ゼロ回転（N = 0）は AM 製造後を表す．微細化初期でも大きな構造変化があり，その後は維持されることが分かる．結晶粒子サイズは AM 製造後の300 nm から HPT 後には23～26 nm に減少している．この変化は，転位密度が，AM 製造後の約 2×10^{14} m^{-2} から超微細粒化後の約 45×10^{14} m^{-2} に増加し，格子ひずみが 0.0038 から 0.0081の 2 倍以上に増加することと相関している．超微細粒化後の AM 316L SS の結晶粒子サイズは，鋳造後 HPT

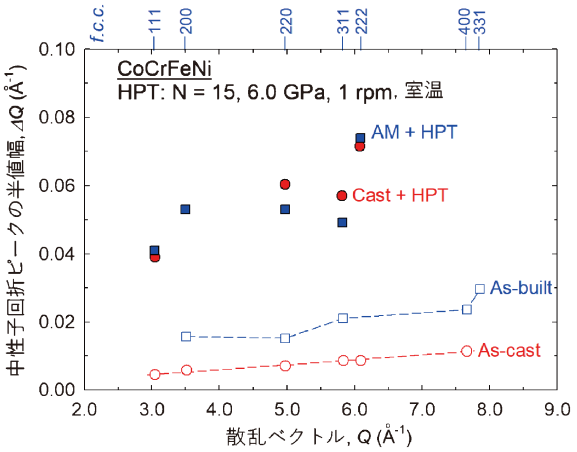


図4　鋳造（As-cast）もしくはAM製造後（As-built）およびHPT法後（Cast＋HPT，AM＋HPT）のCoCrFeNi高エントロピー合金に対する中性子回折線を使ったWilliamson-Hallプロット．（オンラインカラー）

法により微細化された316L SSの報告[14][17]と一致しているが，活発な変形誘起マルテンサイト変態を示す鋳造およびHPT加工材は，～144×10^{14} m^{-2}より高い転位密度が報告されている[20]．本研究のAM材の低い転位密度は，前述したマルテンサイト変態に必要な積層欠陥と双晶境界の生成が抑制されることに一致する．このAM製造された316L SSのHPT後の微細粒結晶構造内にみられるひずみの不均一性は，AM製造されたCoCrFeNi高エントロピー合金（high-entropy alloy: HEA）をHPTを用いて超微細粒化した後にもXRD法により観察されている[21]．この現象は，主要な合金元素かつf.c.c.構造が316L SSと類似することに起因する．　中性子回折法を用いて試験片全体積に対しての回折実験を行っても，この超微細粒結晶構造内の格子ひずみの不均一性を検出することができる[22]．鋳造（As-cast）もしくはAM製造後（As-built），HPT法による超微細粒加工を行った後のCoCrFeNi高エントロピー合金（Cast＋HPT，AM＋HPT）の構造変化を，日本原子力研究開発機構（J-PARC）材料・生命科学実験施設（MLF）[23]にあるiMATERIA[24]において，飛行時間型中性子回折計を用いて測定し，338 Kにおいて得られたデータのW-Hプロットを**図4**に示す．鋳造後のHEAは，ΔQとQの間に適度な線形関係を示し，格子ひずみが小さいことが理解できる．それに対し，AM製造後，さらにHPTによる超微細粒化されたHEAは，転位によって引き起こされるひずみの異方性に起因し，線形関係から外れた格子変形挙動を示した．特にHPT加工後の材料において，非最密充填面での中性子回折ピークはバックグラウンドと比較して強度が低くなり，誤差や欠落したデータ点が含まれる．それを考慮した上でも，異方的なΔQのばらつきが観られ微細化後のひずみ勾配の不均一性は明らかである．この構造的不均一性は，次節に示す微細加工中における塑性変形律速メカニズムの転位モデルにより合理的に説明できる．

3.　ナノインデンテーションによる転位運動の同定

ナノインデンテーション法は，材料の大きさや結晶粒組織に依存せずに，微小領域から機械的特性を理解できる有効な手法である[25]．ナノインデンテーションによって得られた荷重-変位（P-h）曲線を利用して，材料の2つの重要な特性であるひずみ速度感受性指数mと真の活性化体積Vp*を分析した．ナノインデンテーション硬度Hは，P-h曲線を用いて，ピーク押し込み荷重P_{max}と，圧子と試料との接触面積Aを用いて，$H=P_{max}/A$で示されるOliver-Pharr法[26]に従って推定できる．ここで，マイクロビッカース硬さ試験測定から得られるH_Vの値と，ナノインデンテーション硬度Hには本質的な違いがあることに注意する必要がある[25]．mは，与えられたひずみεおよび絶対温度Tで測定された硬度値Hを用いて，次のように決定できる[27]．

$$m=\left(\frac{\partial \ln \sigma_f}{\partial \ln \dot{\varepsilon}}\right)_{\varepsilon,\,T}=\left(\frac{\partial \ln (H/C)}{\partial \ln (0.01\dot{\varepsilon}_i)}\right)_{\varepsilon,T} \qquad (2)$$

ここで，$\dot{\varepsilon}$は相当塑性ひずみ速度，流動応力σ_fは$\sigma_f\approx H/C$のTaborの経験的関係によって計算できる．ここでCは完全な塑性変形を示す拘束係数で～3[28]であり，ナノインデンテーションひずみ速度$\dot{\varepsilon}_i$は，変位hと時間t用いて，$\dot{\varepsilon}_i=h^{-1}(\mathrm{d}h/\mathrm{d}t)$，によって求められる．さらに，活性化体積$V_p$*の値を次式の関係から計算することにより，塑性変形の律速メカニズムを推定することができる[29]．

$$V_p{}^*=\left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma_f}\right)=\sqrt{3}kT\left(\frac{\partial \ln(0.01\dot{\varepsilon}_i)}{\partial (H/C)}\right) \qquad (3)$$

ここで，kはボルツマン定数を示す．一般に，V_p*の値は，室温での塑性変形における速度制御プロセスの変化に伴いb^3に対して異なる係数を示し（bはバーガースベクトル），f.c.c.金属の転位すべりに起因する場合には～$100b^3$から～$1000b^3$の範囲の値[29]で，粒界すべりの場合は～$10b^3$[30]，粒界または結晶格子中の拡散が重要なプロセスの場合は～b^3[30][32]と推定される．

316L SSのマイクロメカニカル特性は，AM製造後，またHPTによる超微細粒化後（6 GPa，8回転，室温）に，Berkovich圧子を備えたナノインデンテーションを使用して調べた．すべての測定は，$P_{max}=50$ mNの所定の最大適用荷重の下で，一定のナノインデンテーションひずみ速度$\dot{\varepsilon}_i$の0.0125，0.025，0.05および0.1 s^{-1}を用いた．これは，相当塑性ひずみ速度$\dot{\varepsilon}$との$\dot{\varepsilon}\approx0.01\dot{\varepsilon}_i$の経験的関係[33]を考慮して，それぞれ$1.25\times10^{-4}$，$2.5\times10^{-4}$，$5.0\times10^{-4}$および$1.0\times10^{-3}$ s^{-1}に相当する．**図5**は，AM製造後（N＝0）およびHPT加工後（N＝8）に，1.25×10^{-4}から1.0×10^{-3} s^{-1}までの4つの塑性ひずみ速度で測定した代表的な荷重-変位曲線を示す．任意の塑性ひずみ速度において，ピーク荷重での変位は結晶粒超微細化とともに増加している．また，ピーク荷重での変位にはひずみ速度依存性がみられ，超微細粒加工後はそれが低くなる傾向にある．

図5の挿入図は，AM製造後およびHPT後の$H/3$（＝流

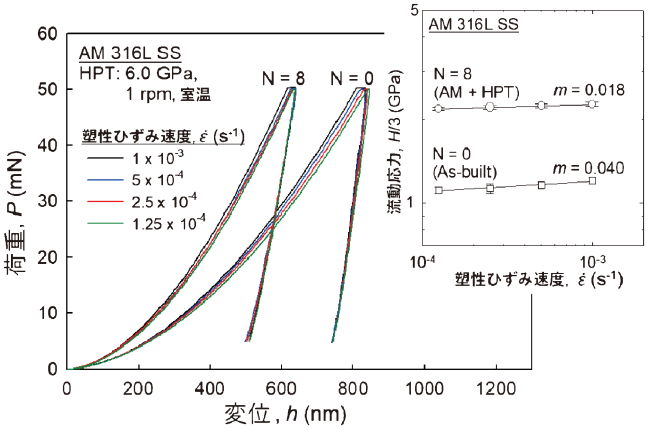


図5　(左)ナノインデンテーション法から得られる，AM 製造後(N＝0)および HPT 加工後(N＝8)に対する，異なるひずみ速度で測定された荷重–変位(P–h)曲線；挿入図(右)$H/3$(＝流動応力)対ひずみ速度の両対数プロット．(オンラインカラー)

動応力)対ひずみ速度の両対数プロットを示す．AM 316L SS の結晶粒超微細化により，ナノインデンテーション硬さから求められた流動応力は約 2 倍に増加したが，それに伴い m 値が0.040から0.018に減少し塑性加工性が低減する．この m 値は，本研究で扱った粒子サイズよりも大きなマクロスケールの粒子サイズをもつ AM 製造後の 316 SS が示した $m=0.022$に近く[34]，粗大粒組織を持つ 316L SS の$m=0.0061$よりもはるかに大きい[35]．推定された活性化体積 V_p^*は，AM 製造時および HPT 加工後の 316L SS でそれぞれ $V_p^*=9.16b^3$および$10.68b^3$ m^{3}であった．これより，AM 製造後また微細粒加工後のどちらにおいても約$10b^3$ m^3 の活性化体積を示し，本研究の316L SS の塑性変形律速メカニズムは粒界を介した転位の活動，特に超微細粒 f.c.c. 金属においては粒界における転位核生成や転位ピン止め効果の欠如による活動[36][37]と解釈できる．ナノインデンテーション法から求められた活性化体積 V_p^*より，結晶粒の超微細化により結晶粒界での転位運動の塑性変形への重要性が高まることが理解でき，先述したような転位運動による結晶構造的なひずみの不均一性がより明確に解釈できる．

4. 終　わ　り　に

今回の解説では，転位による金属 f.c.c. 構造の不均一性が超微細化により顕著に表れることを X 線や中性子回折法により解釈し，また超微細粒の結晶粒界での転位運動が塑性変形律速メカニズムに影響を与えることをナノインデンテーション測定を用いて解説した．特に AM 製造後の316L ステンレス鋼や高エントロピー合金を例に挙げ，超微細加工技術には HPT 法を使用し，超微細粒金属材料の転位運動による構造的不均一性を解釈した．本研究はまた，強ひずみ加工による超微細粒化の研究開発のみならず，高度な製造，および新しい特性評価技術の応用に繋げる研究に貢献している．本解説が，多方面に広がる材料科学領域の共同研究の活性化に繋がることを切に願う．

本研究成果は，米国国立科学財団 グラント番号 CMMI–2051205 (National Science Foundation，Grant No. CMMI–2051205)の一環とて得られたものである．本研究を共同で行ったガンドン テクニオン–イスラエル工科大学(Guangdong Technion–Israel Institute of Technology)のリス　クラウスーディーター教授(Prof. LISS，Klaus–Dieter)，また漢陽大学(Hanyang　University)のジャン　ジェイル教授(Prof. JANG，Jae–il)に御礼申し上げます．

文　　献

(1) Y.T. Zhu, K. Ameyama, P.M. Anderson, I.J. Beyerlein, H.J. Gao, H.S. Kim, E. Lavernia, S. Mathaudhu, H. Mughrabi, R.O. Ritchie, N. Tsuji, X.Y. Zhang and X.L. Wu: Mater. Res. Lett., **9**(2021), 1–31.
(2) A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53**(2008), 893–979.
(3) R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu: JOM, **68**(2016), 1216–1226.
(4) K. Edalati and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, **652**(2016), 325–352.
(5) K. Edalati, A. Bachmaier, V.A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V.D. Blank, W.J. Botta, K. Bryla, J. Cizek, S. Divinski, N.A. Enikeev, Y. Estrin, G. Faraji, R.B. Figueiredo, M. Fuji, T. Furuta, et al.: Mater. Res. Lett., **10**(2022), 163–256.
(6) W. E. Frazier, J. Mater. Eng. Perform., **23**(2014), 1917–1928.
(7) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann: Acta. Mater., **117**(2016), 371–392.
(8) M. Seifi, A. Salem, J. Beuth, O. Harrysson and J.J. Lewandowski: JOM, **68**(2016), 1492–1492.
(9) J.K. Han, X.J. Liu, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, K.–D. Liss and M. Kawasaki: Mater. Lett., **302**(2021), 130364.
(10) A.M. Filimonov, O.A. Rogozin, D.G. Firsov, Y.O. Kuzminova, S.N. Sergeev, A.P. Zhilyaev, M.I. Lerner, N.E. Toropkov, A.P. Simonov, I.I. Binkov, I.V. Okulov, I.S. Akhatov and S.A. Evlashin: Materials, **14**(2014), 115.
(11) M. Kawasaki, J.K. Han, X.J. Liu, Y. Onuki, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, A.M. Pesin, A.P. Zhilyaev and K.D. Liss: Adv. Eng. Mater., **24**(2022), 2100968.
(12) G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, **7**(1976), 1905–1914.
(13) G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, **7**(1976), 1897–1904.
(14) Y. Mine, Z. Horita and Y. Murakami: Acta Mater., **57**(2009), 2993–3002.
(15) S.W. Shi, Z. Zhang, X.B. Wang, G.B. Zhou, G.F. Xie, D. Wang, X. Chen and K. Ameyama: Mater. Sci. Eng. A, **711**(2018), 476–483.
(16) S. Kheiri, H. Mirzadeh and M. Naghizadeh: Mater. Sci. Eng. A, **759**(2019), 90–96.
(17) S. Scheriau, Z. Zhang, S. Kleber and R. Pippan: Mater. Sci. Eng. A, **528**(2011), 2776–2786.
(18) C.E. Pinedo and A.P. Tschiptschin: Rem–Rev. Esc. Minas., **66**(2013), 209–214.
(19) G.K. Williamson and R.E. Smallman: Philos. Mag., **1**(1956), 34–46.
(20) J. Gubicza, M. El–Tahawy, Y. Huang, H. Choi, H. Choe, J.L. Labar and T.G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, **657**(2016), 215–223.
(21) W.R. Zhao, J.K. Han, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, A.P. Zhilyaev, A.M. Pesin, J.I. Jang, K.D. Liss and M. Kawasaki: Mater. Sci. Eng. A, **807**(2021), 140898.

(22) X. Liu, J.–K. Han, Y. Onuki, Y. Kuzminova, S. Evlashin, M. Kawasaki and K.–D. Liss (under review)
(23) K. Nakajima, Y. Kawakita, S. Itoh, J. Abe, K. Aizawa, H. Aoki, H. Endo, M. Fujita, K. Funakoshi, W. Gong, M. Harada, S. Harjo, T. Hattori, M. Hino and T. Honda, et al.: Quantum Beam Sci., **1**(3) (2017), 9.
(24) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, P.G. Xu, T. Ishigaki, Y. Saito, H. Todoroki and M. Hayashi: J. Appl. Crystallogr., **49** (2016), 1579–1584.
(25) M. Kawasaki, B. Ahn, P. Kumar, J.I. Jang and T.G. Langdon: Adv. Eng. Mater., **19**(2017), 1600578.
(26) W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7**(1992), 1564–1583.
(27) Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh and E. Ma: Mater. Sci. Eng. A, **381**(2004), 71–79.
(28) S. Shim, J.I. Jang and G.M. Pharr: Acta Mater., **56**(2008), 3824–3832.
(29) I.C. Choi, Y.J. Kim, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon and J.I. Jang: Scr. Mater., **75**(2014), 102–105.
(30) H. Conrad: Mater. Sci. Eng. A, **341**(2003), 216–228.
(31) H. Conrad: Nanotechnology, **18**(2007), 325701.
(32) H.J. Frost and M.F. Ashby: Deformation–mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics., New York: Pergamon Press, Oxford, (1982).
(33) C.L. Wang, Y.H. Lai, J.C. Huang and T.G. Nieh: Scr. Mater., **62**(2010), 175–178.
(34) Z. Li, T. Voisin, J.T. McKeown, J.C. Ye, T. Braun, C. Kamath, W.E. King and Y.M. Wang: Int. J. Plasticity., **120**(2019), 395–410.
(35) F. Khodabakhshi, M.H. Farshidianfar, A.P. Gerlich, M. Nosko, V. Trembosova and A. Khajepour: Mater. Sci. Eng. A, **756**(2019), 545–561.
(36) Y.M. Wang, A.V. Hamza and E. Ma: Acta Mater., **54**(2006), 2715–2726.
(37) J. Chen, L. Lu and K. Lu: Scr. Mater., **54**(2006), 1913–1918.

川崎　恵

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2007年　University of Southern California 材料工学科博士課程修了，Ph.D.
2007年　University of Southern California 宇宙・機械工学科，ポスドク研究員
2009年　University of Southern California 宇宙・機械工学科，研究助教授
2012年　漢陽大学(ソウル，韓国)材料工学科，准教授
2017年　Oregon State University 機械・産業・製造工学部，Associate Professor
2022年 9 月– 現職
専門分野：強ひずみ塑性加工，金属組織学，金属物理学
◎強ひずみ塑性加工による超微細粒金属や金属間化合物，超微細粒準安定合金の製造や接合，またマイクロおよびナノスケールにおけるの金属材料の機械特性を主に研究しています．現在は，国際的共同研究を通して，中性子や高エネルギーX 線回折を用いた超微細粒金属材料の動的構造解析を進めています．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

疲労き裂進展および関連する転位運動の理解に向けた課題と将来展開

小　山　元　道*

1.　金属疲労研究における様々な研究の立場

金属疲労は繰返し変形に伴うミクロ組織発達の観点から連綿と研究が続けられてきており[(1)-(3)]，平滑試料における組織発達を理解することは疲労損傷発達を理解するために必要不可欠である．一方，金属疲労は実際の破壊事故に直結する現象であることから構造設計上でも重要視されるため，機械工学的問題でもある．構造設計上は疲労寿命および疲労強度が重要であるが，例えば炭素鋼を対象とした場合，疲労破壊が起こらない上限負荷条件である疲労限度においてもき裂が発生している[(4)]，という事実がある．また，構造部材に応力集中源があると疲労き裂発生が容易に起こるために，鉄鋼材料では疲労き裂の進展挙動が重要視される．しかし，疲労き裂進展と転位運動の関係には未解明な点が多々残されている．本稿では疲労現象の主たる問題がき裂進展にあるとの立場をとり，近年の疲労き裂進展に関わる転位運動および転位組織発達についての研究成果と残された課題，ならびに将来展開について私見を述べる．

2.　疲労き裂進展抵抗とき裂先端の塑性変形抵抗

図1に模式的に示すように，疲労き裂進展はき裂先端からの転位射出とこれに伴う変形によりモデル化される[(5)(6)]．このき裂先端の変形と進展距離の幾何学的関係が保たれる限り，1サイクルあたりの進展距離 Δa はき裂先端からの転位射出量 n と式(1)の定量的関係をもつ[(5)]．

$$n=\frac{\Delta a}{b\cos\theta} \qquad (1)$$

ここで b はバーガースベクトル，θ はき裂進展方向と射出転位のすべり方向がなす角である．このモデルに則ると，き裂進展抵抗における重要な因子はき裂先端領域の変形抵抗およびき裂開口時における転位の射出位置となる．特にき裂が短いときは，進展速度がき裂先端近傍の材料強度に強く依存する[(7)]．つまり，材料の降伏強度および加工硬化能が重要であ

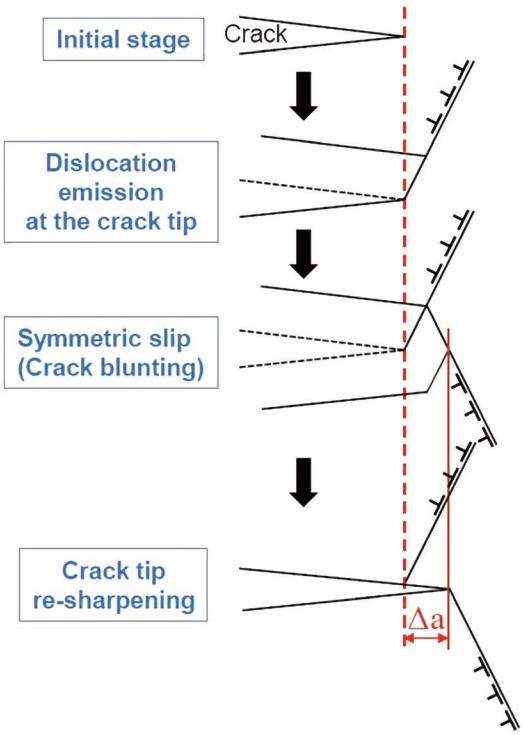


図1　き裂開口に伴う転位すべり運動とき裂進展距離の幾何学的関係[(6)]．This is within an open access book licensed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License.（オンラインカラー）

* 東北大学金属材料研究所；准教授（〒980-8544 仙台市青葉区片平2-1-1）
Challenges and Solutions for Understanding Fatigue Crack Growth and Associated Dislocation Behavior; Motomichi Koyama*(*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *dislocation, metal fatigue, crack growth, electron channeling contrast imaging, steel*
2022年8月10日受理［doi:10.2320/materia.62.24］

るといえる．降伏強度および加工硬化能については引張特性や硬さ試験の結果から予測が可能なものであるが，ここで考えるべきは「き裂先端」の加工硬化能であることに留意されたい．マクロには降伏しない負荷応力であっても，き裂先端では有意な転位射出および転位運動が起こり，加工硬化することが重要である．理想的なき裂先端の応力集中係数は発散しているので，多くの場合，これを緩和するための先端極近傍の転位形成量および転位運動量は小さくない．

き裂先端の硬さに関連する少し特殊な現象として，炭素鋼の疲労き裂進展の停留現象があげられる．鋼中に固溶炭素が存在すると，低応力振幅におけるフェライト鋼の疲労き裂は停留しやすい[(4)(8)]．これは，①き裂進展がゆっくりと進むこと，②き裂先端に有意な塑性変形が与えられていること，③炭素が拡散できること，の三つの条件を満たすときに起こると考える．つまり，炭素によるひずみ時効現象が疲労き裂前方で起こり，き裂近傍の塑性変形抵抗が上昇するために，き裂進展抵抗が動的に上昇する．固溶元素の拡散速度および転位ピニング力に依存するひずみ時効硬化量は，炭素[(9)]および窒素量[(10)(11)]を始めとした化学成分により様々変化するので[(12)(13)]，成分設計によって疲労き裂停留限界を改善することができる．また，このひずみ時効の効果は金属材料の微小疲労き裂に対して汎用的で，鉄鋼材料の他，Al 合金などにも有効であることが示されている[(14)(15)]．ひずみ時効と疲労き裂停留現象の詳細については筆者の過去のまてりあ寄稿論文を参照されたい[(16)]．

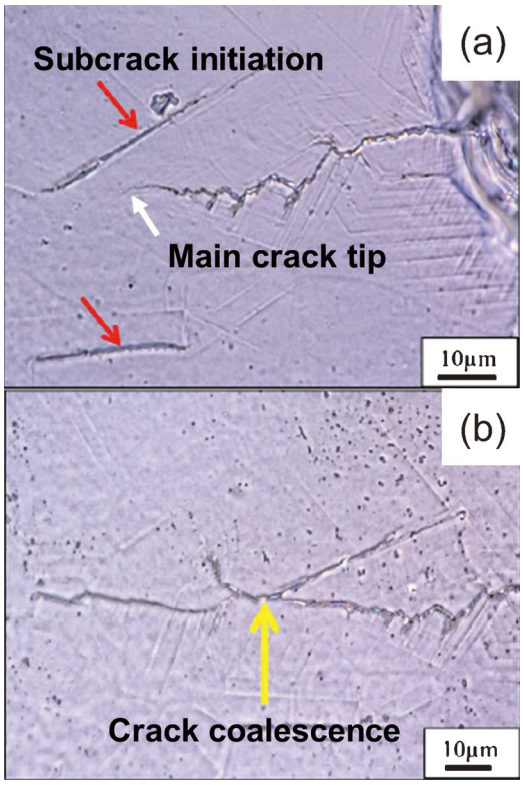


図 2　Fe25Cr1N（mass%）高窒素オーステナイト鋼のき裂前方における局在すべりに由来した（a）疲労き裂の発生および（b）その後の主き裂との合体．試験片には直径100 μm，深さ100 μm の微小ドリル穴を導入し，応力振幅150 MPa，応力比－1で試験した．詳細は文献参照[(25)]．“Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 104, 158 (2017), Elsevier.”（オンラインカラー）

3.　き裂閉口現象に関連する組織因子

前節で述べた幾何学関係と加工硬化の影響に加えて，き裂開口のための力学的駆動力を考える必要がある．この力学的駆動力はき裂閉口点に依存することが知られ，き裂閉口現象と呼ばれる[(17)]．塑性誘起き裂閉口は塑性ひずみ発達に由来した代表的なき裂閉口現象である．平面応力状態（表面など）ではき裂前方の幅方向圧縮ひずみに対応する開口方向の伸びが重要とされ，除荷時に残留圧縮応力場を形成し，これが進展時に閉口方向のき裂面変位を与える．平面ひずみ状態（試料幅方向中心部）ではき裂幅方向変位が拘束されているので，幾何学的に要求される転位（Geometrically necessary dislocation：GN 転位）の蓄積が後の閉口方向へのき裂面変位を与えるために重要となる[(17)]．つまり塑性誘起き裂閉口の観点では，き裂開口量あたりのき裂前方の（a）局所的な負荷方向の伸びの増加および（b）GN 転位密度の増加，を実現すればよい．材料設計としては，体積膨張型の変形誘起マルテンサイト変態が前者因子を促進する一例である（変態誘起き裂閉口と呼ばれる）[(18)]．マルテンサイト変態に由来するき裂閉口の促進現象はオーステナイトステンレス鋼で典型的に知られており，き裂進展抵抗の改善に有効に寄与することが実験的に示されている[(19)(20)]．この現象とラメラ組織の組み合わせることで従来とは異なる優れた疲労特性を得ることができる[(21)(22)]．この変態とラメラ組織の複合効果に興味についても別記事でまてりあに寄稿しているので参照されたい[(23)]．

GN 転位密度については，交差すべりにともなう転位再配列を抑制するために転位プラナリティの上昇が有効に寄与すると考えられる．例えば，高窒素オーステナイト鋼の転位プラナリティは他の鋼種と比較して著しく高く，対応して微小疲労き裂進展限界が高いことが示されている[(24)]．しかし，この一方，すべりが特定結晶面状で集中する場合，そのすべり集中領域が新たなき裂発生サイトとなり，このき裂が主き裂と合体することでき裂進展を促すことがある（**図 2**）[(25)]．つまり，転位プラナリティを疲労き裂進展抵抗上昇に活用するためには，き裂閉口への正の硬化とき裂発生への負の効果を両面から理解することが必要となる．このような複雑現象を有効利用するためには，何よりも現実を観ることが重要となるので，次節にてき裂近傍の転位運動を観察した例を紹介する．

4.　き裂近傍の転位運動を観る

疲労き裂進展に関わる転位運動観察として重要な課題は前述の通り，

(1)　疲労き裂先端の転位射出挙動

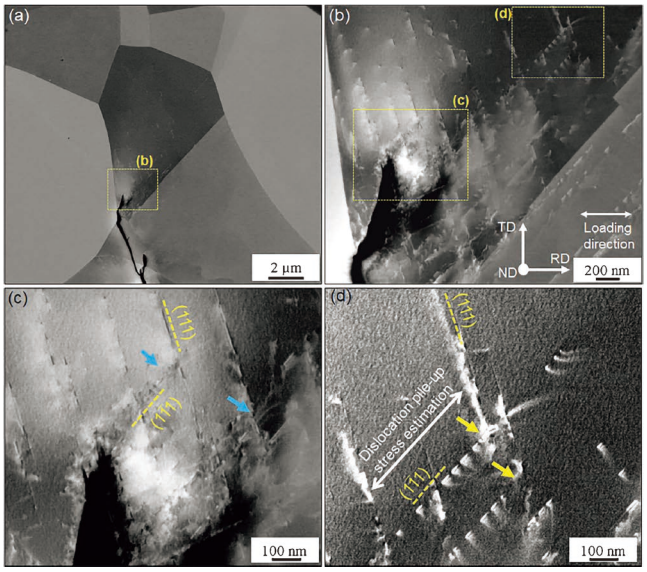


図 3　Fe25Cr1N 高窒素オーステナイト鋼において，疲労限で形成した疲労き裂近傍のプラナー転位列を ECCI 法にて観察した例[26]．(a) 低倍率画像，(b) 拡大像，(c),(d) (b)中で点線にてハイライトされている領域の拡大像．This is within an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license.（オンラインカラー）

(2)　疲労き裂先端前方における GN 転位の蓄積挙動

(3)　疲労き裂前方の硬化を支配する転位組織発達

などがあげられる．これら挙動を観察するには透過型電子顕微鏡が有効であることは言うまでもないが，近年発展が著しい電子チャネリングコントラスト(ECCI)法による転位組織解析も有効であることが示されている．例えば，き裂前方における局所的な転位下部組織の形成や高転位密度状態を観察した例がある他[24]，前節で例として挙げた高窒素オーステナイト鋼ではき裂前方に発達したプラナー転位列が明瞭に観察できている(**図 3**)[26]．このプラナー転位群が運動する様子をその場観察することも可能である[27]．透過型電子顕微鏡による負荷中その場観察と比較して，ECCI 法の試験片はその形状とサイズに自由度がある点は疲労研究において特に重要である．疲労き裂進展挙動は応力状態とき裂長さに強く依存する．これは，疲労研究がこれまで力学研究として発展してきた理由でもある．微視組織観察は局所を観る実験であるので，現実の疲労問題と乖離がない力学条件を選択する必要がある．この点において，ECCI 法では 1 mm 以上の試験片厚さとこれに準ずる試験片形状が選択可能であるので，より現実に近い疲労現象にともなう転位運動を観察することができる．今後，その場 ECCI 法によるき裂前方における転位運動の観察およびき裂進展機構の解明が期待される．

5.　疲労き裂に残された大きな課題と解決の方策

疲労き裂進展には多くの未解明課題が残されているが，特に次の 2 つは，転位論ひいては金属学に密接に関連するとともに，機械工学的な構造設計に必要に因子として解決が希求されている課題例である．

(1)　Mode I＋II および Mode II 疲労き裂進展メカニズム

図 1 に示す幾何学で説明されるき裂進展機構の他には，すべり面に沿ったき裂進展が一般的に観察される．このき裂進展はき裂開口とすべり面に沿ったせん断変形が同時に起こっているので　Mode I＋II のき裂進展である．特に，疲労寿命の大部分を示すために重要視される微小疲労き裂進展でこのき裂進展機構が発現しやすいが，その本質的メカニズムは未だ明らかではない．しかし，すべり面に沿った Mode I＋II 疲労き裂進展は先進高強度合金でより顕著に観察されることが確認されている．例えば，合金成分元素の複雑化によって高強度高延性が発現する CrCoFeMnNi 高エントロピー合金では，き裂発生後にその同一粒内ですべり面{111}に沿ったき裂進展が容易に起こる(**図 4**(a)–(c))[28]．き裂面と平行な転位列も観察されており(図 4(d))，主すべり系の転位運動が Mode I＋II き裂進展の主因してあることは間違いない．さらに一結晶粒以上進展した後でも，滑り面に沿ったき裂進展経路が観察されており[28]，微小き裂進展寿命を理解する上で Mode I＋II き裂進展のメカニズム解明が必要不可欠な課題として存在している．ここで，同一すべり面に沿

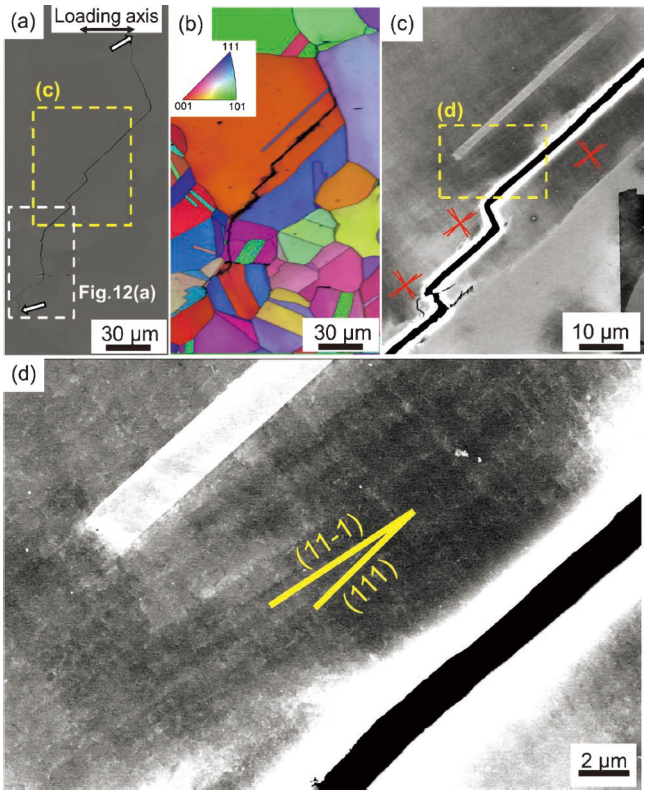


図 4　等原子比 CoCrFeMnNi HEA の疲労き裂発生後の同一粒内におけるすべり面上 Mode I＋II き裂進展[28]．(a) 低倍率画像，(b)逆極点図方位マップ，(c),(d) ECC 像．各図の点線ハイライトは他画像の拡大領域を示している．“Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 133, 105418 (2020), Elsevier.”（オンラインカラー）

って複数サイクルを経てき裂が進展する場合，図1のような変形の幾何学からはそのメカニズムが説明されないことに注目すべきである．図1のメカニズムでき裂進展が起こる場合は，き裂先端の変形はある程度対称であることを想定する．立方晶のように対称性が高い構造では，同一すべり面上を複数サイクルに渡って進展する理由がなく，ある程度斜めに進展することがあっても，粒内ですぐに屈曲が起こるはずである．つまり，転位すべりによって同一すべり面がき裂進展経路となりうる理由があるはずである．このすべり面に沿ったき裂進展はpersistent slip bandなどのすべり面に沿った転位組織発達を理解することが肝要であると考える．現在，き裂発生と疲労組織発達の関係について世界中で検討が進められているので，き裂発生メカニズムからこのMode I＋IIき裂進展メカニズム解明に発展させることができるかもしれない．

また，Mode I＋IIき裂進展の理解を困難にしている理由の一つとして，き裂開口と非対称せん断変形が同時に起こっていることが挙げられる．すべり面に沿う，という特徴を理解するためにはモードII成分が重要であるので，Mode II疲労き裂進展の理解からアプローチすることも重要である．Mode II疲労試験法は様々に提案されているが，その場で微視的な変形を観察可能なほど小さな試験片を使うことができ，かつMode III成分を含まないMode II試験法は少ない．濱田らは，Mode II疲労き裂進展に関する微小変形と微視組織の関係を明らかにするために，上記特殊な条件を満たす力学試験法を確立している．例えば，集束イオンビームを用いて鋭い切欠きを導入した薄膜試料をねじり試験片に貼り付け，繰り返しねじり負荷を与えることで，薄膜試料内では純粋なMode II負荷を実現させている[29]．同手法を用いた試験では，冷間フェライト鋼を用いた場合，疲労き裂がせん断変形方向に真っ直ぐ進展する前駆段階として，微小ボイドが形成していることが明らかにされている[30]．このような力学的に洗練された微小試験と転位組織解析を組み合わせた解析が今後，疲労き裂進展メカニズムの根本を解明することにつながると考える．

(2) 時間依存型疲労：水素助長き裂進展とDwell疲労

疲労寿命や疲労強度予測は強度，応力ならびにサイクル数の関係からモデル化されるため，“時間”の因子は考慮されないことが多い．しかし，最近では水素エネルギー社会実現に向けて重要視される水素助長疲労き裂進展や，ピーク応力に長時間曝されることによるクリープ現象が寄与するDwell疲労などが問題になり，時間の効果を考える需要が生まれている．例えば，水素ガス環境における焼戻しマルテンサイト鋼の水素助長き裂進展の一例を**図5**に示す[31]．一口に焼戻しマルテンサイト鋼といっても，材料の強度レベルによって水素環境における周波数依存性が異なり，き裂先端における「応力状態」，「局所集積水素量」，「マルテンサイト界面強度」ならびに「転位運動・蓄積挙動」の周波数依存性およびその材料強度依存性が時間の効果を考える鍵になるとして研究が進んでいる．筆者も上述の社会的需要に応えるべく本課題に取り組む研究者の一人である．ラスマルテンサイトという極めて実用的に重要な組織における問題であるので，この課題に取り組む以上，金属組織学・転位論によるメカニズムから，機械工学的な疲労寿命の周波数予測法構築まで検討をする責務があると感じている．

Dwell疲労はTi合金製航空機部材などで問題となる．例えば航空機のタービンディスクは，フライト中はピーク応力で保持されており，着陸後に除荷される．このピーク応力保持による疲労寿命低下が問題視された．この疲労寿命低下の一因は，応力保持による疲労き裂進展速度の加速であることが報告されている[32]．これを受けて，筆者も含めた研究グループは，Dwell疲労に関わるき裂先端の転位射出挙動に注目してECCI観察を行った[33]．ここでは実験装置の都合上，応力保持ではなく変位保持とした．**図6**は三角波での疲労試験の途中に，1サイクルのみ変位保持過程を導入した実験後の破面直下のECCI像である．図6(b)–(e)で白く見える膨大な点や線の一つ一つが転位である．ここでは主に一時錐面すべりが起こっていることを画像の結晶学的関係から確認している(図6(d))．図6(e)に示すように，各転位集合帯

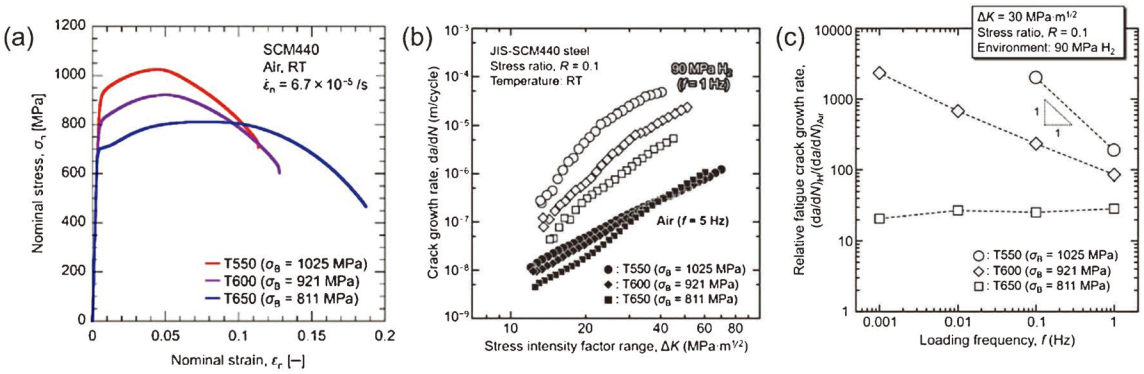


図5　焼戻しマルテンサイト鋼における水素環境疲労き裂進展速度の周波数依存性とその傾向の引張強度依存性[31]．(a)引張試験結果．(b)各条件におけるCompact tension試験で測定された疲労き裂進展速度．(c)各材料の水素によるき裂進展加速の比率を周波数に対してプロットした図．各条件は(c)中に記載．“Reproduced with permission from Int. J. Fatigue, 163, 107039 (2022), Elsevier.”(オンラインカラー)

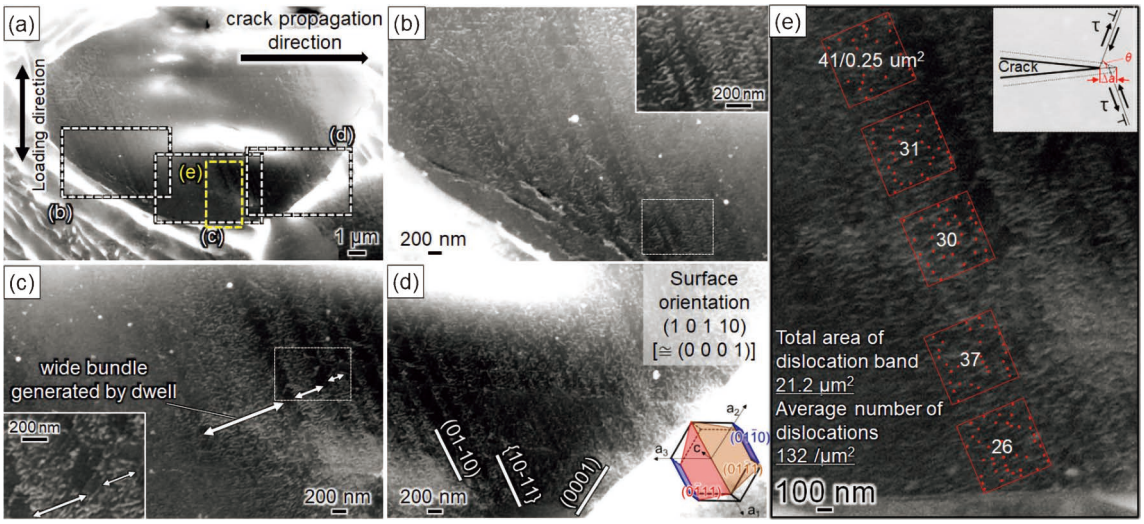


図 6　(a)変位保持過程を含む領域の破面直下 ECC 像[33]．(b)–(e) (a)中にて点線でハイライトした領域の転位列が確認できる拡大 ECC 像．各挿入図は点線ハイライト部の拡大像．“Reproduced with permission from Mater. Trans., https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2022076（オンラインカラー）

中の複数採取領域で転位の数を測定して平均値を計算し，得られた値と各転位集合帯面積の積を射出転位数とすることで，変位保持をした場合と変位保持をしなかった場合の射出転位数の比を見積もった．結果として，変位保持によって著しい射出転位量の増加が確認され，射出転位量の増加と同程度の比率でき裂進展が加速されていた．この結果は，広範囲かつ転位を一本々々分解可能な ECCI 法ならではの成果である．ここで注目されたいのは，図 6(c)の挿入図に示すように 1 サイクルの変位保持を導入したあとの数サイクルにも高転位密度領域が存在することである．この高密度転位領域に対応して，変位保持をしたサイクル以降にも疲労き裂進展の加速が確認されている．一般的には，例えば 1 サイクル過大応力を与えて多量の塑性変形(GN 転位密度)を与えた場合には，き裂閉口現象が促進され，き裂に負荷される有効応力が低下するので，それに続くサイクルで形成する塑性域中の転位密度は低下し，き裂進展速度は低下するはずである．後続サイクルの疲労き裂進展挙動において，クリープ変形により与えられる過剰転位の影響と過大応力による過剰転位の影響が真逆になる理由は不明である．重要な違いとして，クリープ変形の場合は遠方の最大応力が変化していない(変位保持の場合は低下している)ので，過大応力を与えた場合と比べて負荷過程の最大応力と除荷過程の応力変化量が小さいことがあげられる．この負荷・除荷過程のき裂先端形状の変化およびこれに関わる転位運動挙動が Dwell 疲労における顕著なき裂進展加速を解く鍵ではないかと考える．負荷・除荷過程の転位運動はその場観察が必須となるので，その場 ECCI やマイクロ X 線 Computational tomography[34][35]などの現在の様々な最新観察手法での解析が望まれる．

これら課題を転位運動の観察および転位論的解釈に基づいて解明することが，今後の構造材料分野における金属学研究者の使命の一つになると考える．材料工学における金属学・転位論(メカニズム解明)と機械工学における力学(強度・寿命予測)が強く結びつき，材料開発と構造設計の両面から金属疲労研究の場が広がることを願い，筆者もこれから微力を尽くす所存である．

文　　献

(1) C. Laird, P. Charsley and H. Mughrabi: Mater. Sci. Eng., **81** (1986), 433–450.
(2) H. Shuto, Y. Tanaka, T. Miyazawa, S. Arai and T. Fujii: ISIJ Int., **60**(2020), 377–381.
(3) C. Watanabe, H. Zhou and N. Koga: Phil. Mag., **102**(2022), 60–68.
(4) 西谷弘信，西田新一：日本機械学會論文集，**39**(1973)，1385–1394.
(5) J. Pokluda and P. Šandera: Micromechanisms of fracture and fatigue: in a multi-scale context, Springer Science & Business Media2010.
(6) M. Koyama, H. Noguchi and K. Tsuzaki: Microstructural Crack Tip Plasticity Controlling Small Fatigue Crack Growth, The Plaston Concept, Springer, Singapore (2022), 213–234.
(7) H. Nisitani, M. Goto and N. Kawagoshi: Eng. Fract. Mech., **41** (1992), 499–513.
(8) B. Li, M. Koyama, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **87**(2016), 1–5.
(9) B. Li, M. Koyama, E. Sakurada, N. Yoshimura, K. Ushioda and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **98**(2017), 101–110.
(10) ハビブキシャン，小山元道，桜田栄作，吉村信幸，横井龍雄，潮田浩作，津﨑兼彰，野口博司：鉄と鋼，**106**(2020)，413–419.
(11) 小山元道，ハビブキシャン，横井龍雄，桜田栄作，吉村信幸，潮田浩作，津﨑兼彰，野口博司：鉄と鋼，**106**(2020)，420–428.
(12) K. Kishida, M. Koyama, N. Yoshimura, E. Sakurada, T. Yokoi, K. Ushioda, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Procedia Structural Integrity, **13**(2018), 1032–1036.
(13) 内田悠翠，小山元道，福島良博，津﨑兼彰：鉄と鋼，**106** (2020), 402–412.
(14) T. Shikama, Y. Takahashi, L. Zeng, S. Yoshihara, T. Aiura, K. Higashida and H. Noguchi: Scr. Mater., **67**(2012), 49–52.
(15) S.F. Anis, M. Koyama, S. Hamada and H. Noguchi: Theoret.

Appl. Fract. Mech., **108**(2020), 102617.
(16) 小山元道：まてりあ，**56**(2017), 458–461.
(17) R. Pippan and A. Hohenwarter: Fatigue Fract. Eng. Mat. Struct., **40**(2017), 471–495.
(18) Z. Mei and J.W. Morris: Eng. Fract. Mech., **39**(1991), 569–573.
(19) Z. Mei and J.W. Morris: Metall. Trans. A, **21**(1990), 3137–3152.
(20) Y. Nishikura, M. Koyama, Y. Yamamura, T. Ogawa, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **113**(2018), 359–366.
(21) M. Koyama, Z. Zhang, M. Wang, D. Ponge, D. Raabe, K. Tsuzaki, H. Noguchi and C.C. Tasan: Science, **355**(2017), 1055–1057.
(22) 溝口友樹，小山元道，野口博司：鉄と鋼，**107**(2021)， 321–324.
(23) 小山元道，野口博司，津﨑兼彰：まてりあ，**58**(2019)， 206–213.
(24) K. Habib, M. Koyama, T. Tsuchiyama and H. Noguchi: Metall. Mater. Trans. A, **50**(2019), 426–435.
(25) K. Habib, M. Koyama, T. Tsuchiyama and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **104**(2017), 158–170.
(26) K. Habib, M. Koyama, T. Tsuchiyama and H. Noguchi: Mater. Res. Lett., **6**(2018), 61–66.
(27) K. Habib, M. Koyama, T. Tsuchiyama and H. Noguchi: Mater. Charact., **158**(2019), 109930.
(28) K. Suzuki, M. Koyama, S. Hamada, K. Tsuzaki and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **133**(2020), 105418.
(29) S. Hamada, T. Suemasu, S. Fukudome, M. Koyama, M. Ueda and H. Noguchi: Int. J. Fatigue, **116**(2018), 245–256.
(30) S. Hamada, K. Zhang, M. Koyama, M. Ueda and H. Noguchi: Int. J. Fract., **222**(2020), 111–122.
(31) A. Setoyama, Y. Ogawa, M. Nakamura, Y. Tanaka, T. Chen, M. Koyama and H. Matsunaga: Int. J. Fatigue, **163**(2022), 107039.
(32) F. McBagonluri, E. Akpan, C. Mercer, W. Shen and W.O. Soboyejo: Mater. Sci. Eng. A, **405**(2005), 111–134.
(33) Y. Aoki, M. Koyama, M. Tanaka and K. Tsuzaki: Mater. Trans., **63**(2022), 1232–1241.
(34) T. Nakamura, F. Yoshinaka, S. Nakayama, H. Oguma, D. Shiozawa, Y. Nakai and K. Uesugi: Mech. Eng. Lett., **2**(2016), 16–00233–00216–00233.
(35) G. Xue, Y. Tomoda, T. Nakamura, N. Fujimura, K. Takahashi, F. Yoshinaka, A. Takeuchi, M. Uesugi and K. Uesugi: Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **45**(2022), 2693–2702.

小山元道

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2012年　筑波大学大学院数理物質科学研究科博士課程修了
2012年４月–2013年11月　日本学術振興会　特別研究員 PD
2013年12月–2019年３月　九州大学大学院　工学研究院　助教
2019年３月– 現職
専門分野：材料強度学
◎水素脆化，疲労き裂，鉄合金などをキーワードに破壊現象を包括的に取り扱っている．最近では Electron Channeling Contrast Imaging など最新組織観察手法を損傷解析に応用している．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

X線・中性子を用いたラインプロファイル解析法による転位組織評価

熊　谷　正　芳*

1. はじめに

本稿では転位など格子欠陥に関わるキャラクタリゼーション手法としてX線や中性子といった量子ビームの回折線を利用した解析法であるラインプロファイル解析(LPA)について紹介したい．おそらく多くの読者の方が転位は透過電子顕微鏡(TEM)で観察するものと思われているのではないかと推測する．また，転位の数を定量する作業[1]は膨大な時間と根気を要する途方も無い作業とお考えではないだろうか．ところが，X線や中性子を結晶性材料(以下，材料)に照射することで得られる回折線の回折強度曲線(ラインプロファイル)は材料の微視組織に起因して形状が変化することから，測定によって得られるラインプロファイルから転位組織に関する情報を抽出することができる．比較的良好なS/Nを有するラインプロファイルの測定が望まれるため，測定にはやや長めの時間を要することや，解析にはある程度の知識と熟練が求められるなど，ややハードルもあるが，TEM観察の試料調整や観察などと比べれば測定そのものははるかに手軽であり，さらに非破壊に同一サンプルの状態変化を捉えられるという長所がある．また，一般的に測定領域はmmオーダーであり，その領域内の平均としての評価であることから，マクロな特性である機械的性質との相関の良さも大きな魅力の一つである．一方で，機械的性質の発現機構はまさに転位挙動などの微視的な現象によるため，TEMなどによるミクロ・ナノレベルでの直接観察も欠かせないが，上述の特徴を有するLPAと相補的に利用することで機械的特性と転位に関わる理解が一層進むことが期待できる．

2. ラインプロファイル解析

(1) 解析法の概要

結晶構造解析や応力解析では回折線のピーク位置が用いられ，集合組織解析や相分率の解析では回折線の積分強度が用いられる．一方，LPAでは回折線形状であるラインプロファイルを用いる．ラインプロファイルが材料の微視組織に影響を受けることは古くから知られており，半世紀以上も前にScherrerにより結晶子サイズ†とラインプロファイルの幅との関係が示された[2]．また，ラインプロファイルは結晶子サイズのみによって変化するのではなく，転位による不均一ひずみによっても変化する[3]．そこでラインプロファイルの幅はScherrerの式で表される結晶子サイズによる影響と不均一ひずみ$\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$の影響の和であるとして，

$$\beta\cos\theta/\lambda=\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}(2\sin\theta/\lambda)+K^{\mathrm{S}}/D \qquad (1)$$

と表したのがWilliamson–Hall法の式である．この式では回折指数hklの次数によらない結晶子サイズによる成分の項と次数により変化する不均一ひずみ成分の項を分離することが可能である．なお，βはラインプロファイルの半値全幅(FWHM)または積分幅でありK^{S}はScherrer定数である．つまり，各回折指数のラインプロファイルについて，その$2\sin\theta/\lambda$に対する$\beta\cos\theta/\lambda$をプロットすれば，その傾きが不均一ひずみ$\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$，切片の逆数に$K^{\mathrm{S}}$を掛けた値が結晶子サイズ$D$となる．さらに，この不均一ひずみと転位密度$\rho$との関係は$\langle\varepsilon^2\rangle=(\rho b^2/4\pi)\ln(R_{\mathrm{e}}/L)$と表すことができる[4]．

† X線に対してCoherentな領域サイズのことであり，金属材料の場合一般的には数百nm以下程度であり，結晶粒と比べ十分小さい

* 東京都市大学；准教授(〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)
Characterization of Dislocation Structure by Line Profile Analysis Using X-rays and Neutrons; Masayoshi Kumagai (Tokyo City University, Tokyo)
Keywords: *line profile analysis, X-ray, neutron, dislocation density, dislocation structure, mechanical property, yield strength, hardness*
2022年8月2日受理[doi:10.2320/materia.62.30]

ただし，bはバーガースベクトル，R_eは転位の有効半径であり，Lはフーリエ長†である．このとき転位に関する変数はρとR_eであり，これらにより幅広がりが生じていることになる．また，Wilkensは転位配置のランダム度合いを示す無次元パラメータとして$M=R_e\rho^{1/2}$を提案した[4]．これを利用することで転位の配置状態を知ることができる[5]-[8]．

ところで，結晶の弾性異方性や回折コントラストの影響により，結晶方位ごとにひずみに対するブロードニングの感度が異なる．そこで，弾性異方性によって半価幅を除したり[9][10]，コントラストファクタを乗じたり[11]するなどの補正法が用いられる．簡便な方法としてDirect Fitting法[12]も提案されている．

また，刃状転位とらせん転位では転位周りのひずみ場が異なることから，その影響をqという変数で表し，これを転位キャラクターとして求めることで，この値から各転位成分の構成比を見積もることができる[6][13]-[15]．

半世紀以上かけて発展してきたLPAであるが，現在最も広く利用されていると思われる方法は著者の主観ではWilliamson-HallとWarren-Averbach法を併用し，コントラストファクタを考慮した修正Williamson-Hall/Warren-Averbach法（または単に修正法）[11][16]と呼ばれる方法である．

ここまでに挙げた方法はいずれも得られたラインプロファイルを任意の関数でフィッティングし，そのパラメータと物理量を結びつける手法であるが，転位や結晶子によるラインプロファイルを理論より直接求め，このラインプロファイルが測定結果と一致するよう最適化する手法も提案されている[17]．代表的な方法としてConvolutional Multiple Whole Profile fitting（CMWP）法がある[18]．CMWP法では単純には測定されたラインプロファイルI^Mは転位密度などの因子の影響により変化するラインプロファイルI^Tと装置起因の因子によるラインプロファイルI^IのコンボリューションにバックグラウンドI^{BG}を加えた式

$$I^M = I^T * I^I + I^{BG} \qquad (2)$$

で表せるとして，I^T中の変数を精密化することで各物理量を得ることができる．

(2) 測定装置・施設

一般に回折測定には汎用のX線回折装置（XRD）が用いられることが多い．明確な基準は無いが，S/Nの高いラインプロファイルを高分解能で取得することが望ましい．XRDで用いられる特性X線はエネルギーが十数keV以下であることが多く，被測定材への侵入深さは十数μmであるため，表面層の情報を取得していることになる．表面処理材などに対して表面から深さ方向の分布を得たい場合は，逐次電解研磨を施しながら繰返しX線測定が行なわれる[19]．なお，機械研磨による表面除去では研磨による影響が生じるため研磨層の測定を行なっていることになり，正しい測定はできないことに注意が必要である．

XRDでの測定ではKβ線やKα線の二重線（Kα_1線とKα_2線）の存在が少々厄介である．Kβ線は金属の吸収端を利用したフィルターや検出器によるバンドパス機能が利用される．Kα二重線は光学系もしくは測定後の数値操作によってKα_2線成分を分離する．前者にはやや特殊で高価な光学系を要するため，後者での処理が一般的である．測定系起因の成分をデコンボリューションするためは，LaB_6などの標準試料を同条件で測定したラインプロファイルが利用される．

微小部の測定や材料内部の測定，*in-situ*測定には放射光の利用が考えられ，国内ではSPring-8での測定が行われている[20]-[22]．また，空間分解能は劣るが測定領域が大きく，鉄など質量数の大きな金属に対しても透過能力が高いため，バルク平均としての測定が可能な中性子を用いた測定も行われている．特にパルス中性子源を用いた測定は短時間での*in-situ*測定も可能であり，J-PARC・MLFでの測定が行われている[23]-[27]．

3. 適　用　例

(1) 表面加工材における転位密度解析の例

機械・構造物ではバルクとしての特性のみならず表面の性質がその性能に影響を与えることが少なくない．ここでは表面の強化手法の一つであるピーニング処理した材料について解析した例[19][28][29]を紹介する．この例はショットピーニング（SP）およびレーザーピーニング（LP）を施したSUS316L材に対しXRDによりラインプロファイルを測定し，修正法により解析をした例である．深さ方向の分布は逐次電解研磨を施しながら測定を行ない取得した．**図1**は表面から深さ方向への転位密度の分布を示している．この時のピーニング条件は残留応力の深さ分布が同様となるよう調整して行った．つまり，残留応力は同程度であっても組織そのものである転位密度は異なり，SPの方がLPに比べて転位密度が高くなることが分かる．この転位密度と硬さの関係を

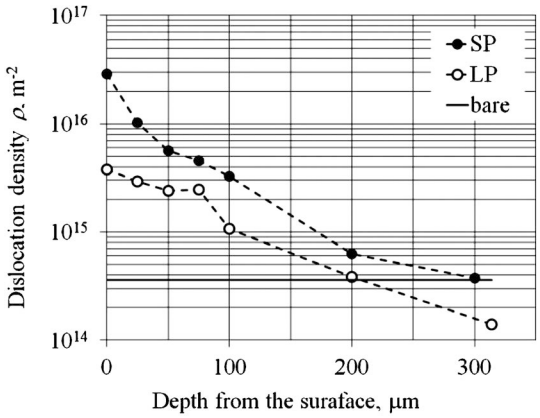


図1　ショットピーニング（SP）およびレーザーピーニング（LP）したオーステナイトステンレス鋼の転位密度深さ分布[19]．

† Lは数学的に導出された過程からフーリエ長と呼ばれるが，格子空間つまり実空間における長さを表している．

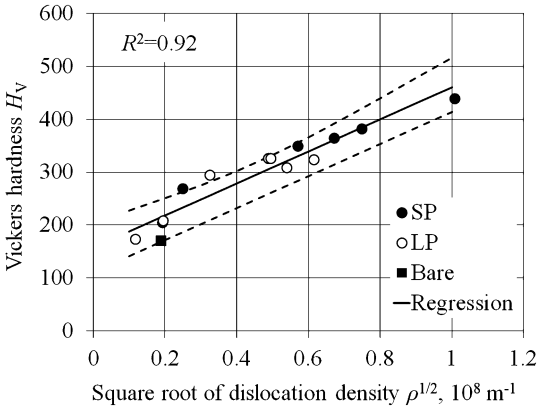


図２　ピーニング処理材における硬さと転位密度の平方根の関係[29]．

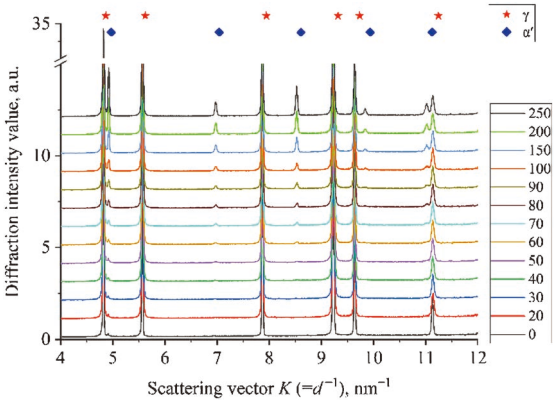


図３　繰返し負荷数（N＝0−250）ごとのラインプロファイル[25]．（オンラインカラー）

まとめたものが**図２**である[29]．硬さと転位密度の平方根は直線関係で表せていることがわかる．硬さは必ずしも供試材の転位密度の平方根に直線関係にある訳ではないが，十分加工硬化した材料では転位密度の平方根と引張強さには直線関係が見られることから，この様な結果が得られたと考えられる．

(2)　繰返し負荷における転位組織評価の例

ここではパルス中性子を用いた測定により供試材試験部全体の平均として評価した例[25]を示す．供試材はSUS316Lであり，解析法としてCMWP法による解析ソフト[30][31]を用いた．J-PARCのBL19においてビームパス上に引張圧縮試験機を設置し±1.5％の繰返しを負荷しながら，中性子測定を行なった．**図３**はその際取得した各繰返し数負荷後の引張方向の回折のラインプロファイルである．これをCMWP法により解析することで**図４**に示す様に転位密度に加えて転位キャラクターqや配置パラメータM^*（ただし，$M^*=M/\exp(2)$）などを得た．この結果で興味深い点は，まず負荷時のピーク応力は繰返し数に応じて単調に増加しているにもかかわらず転位密度はN〜50をピークに減少に転じることである．転位密度とピーク応力の関係を表したものが**図５**であり，繰返し数50回まではピーク応力が転位密度の平方根と直線関係にあるが，50回を超えるとこの直線から外れていることが分かる．つまり，N〜50までは転位密度の増加による転位強化によってピーク応力の増加を説明できるが，それ以降は転位強化とは別の機構によってピーク応力が増加したことが分かる．詳細は割愛するがこのとき図３からもわかるように加工誘起変態によりマルテンサイトが形成されており，このマルテンサイトが応力負担することでピーク応力が増加したことが明らかとなった[8][25]．また，図４(b)示したqを用いて転位密度をらせん転位成分と刃状転位成分に分解した結果を図４(a)に併せて示した．繰返し数に応じてqが変化しており，初期材では刃状転位が支配的であるが，繰返しに応じてらせん転位が増加していき，N〜30においてらせん転位は減少に転じ，逆に刃状転位が増加に転じる．これは

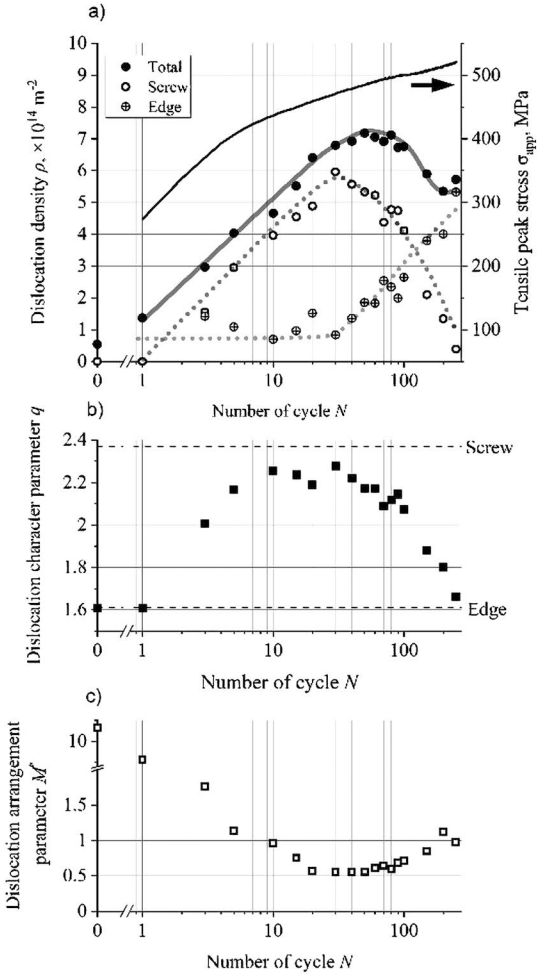


図４　繰返し負荷に伴う転位組織パラメータの変化[25]．

比較的ランダムな転位配置から，転位密度が高くなりつつセル組織を形成していく過程で，刃状転位はセルウォールとして残り，らせん転位は消滅していったためと考えられる[32]．ここで，図４(c)に示した転位配置パラメータM^*は転位の配列の程度を表すパラメータであり<1のときランダム配置，1<で配列配置と説明されることが多いが，実際の組織との対応関係を調査した研究は少なかった[5]-[7]．そこ

で，任意の繰返し数の途中試料を作製し，その TEM 像を観察した(図 5)．

図 6 は TEM 像と共に，LPA により得られた結果を模式的に示している．N～30はある程度明瞭なセル組織が形成されたタイミングと見ることができ，転位キャラクターや転位配置パラメータの変化傾向とも一致することがわかる．M^* 値そのものは転位の配列の程度(またはランダムの程度)を表す変数であり，セル組織の形状そのものを表している訳ではないが，予めこのパラメータと転位組織の発達との対応関係を確認しておけば，その状態を *in situ* 測定や実機などにおいて推測することが可能であることを示している．

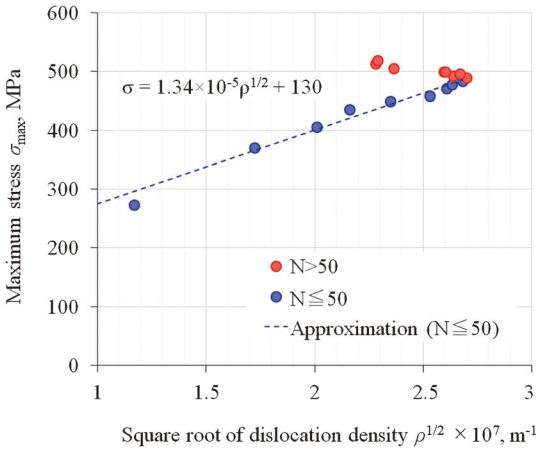


図 5　繰返し負荷における引張時ピーク応力と転位密度の平方根の関係[25]．(オンラインカラー)

4. ま　と　め

本稿ではラインプロファイル解析のあらましとして，その解析原理や手法，解析事例などを紹介した．紙面の都合上表面的な説明のみになってしまったが，その有効性を少しでも感じていただけたのであれば務めは果たせたのではないかと思う．少しでも興味を持っていただけた方のため，著者の知りうる範囲において最近日本語で記載されたラインプロファイル解析に関する解説を示す[24][33][34]．本稿に続いて一読いただければ一層理解いただけるものと考える．より詳しくラインプロファイル解析についてまとめられた書籍としては“Modern Diffraction Methods[17]”や“X-ray line profile analysis in materials science[35]”がある．

最後に，ラインプロファイル解析による研究が金属材料の機械特性の理解に寄与することを期待したい．

文　　献

(1) R. K. Ham: Philos Mag., **6**(1961), 1183.
(2) B. E. Warren: X-Ray Diffraction, Dover Publications, (1990).
(3) A. R. Stokes and A. J. C. Wilson: Proceedings of the Physical Society, **56**(1944), 174.
(4) M. Wilkens: Phys. Status Solidi A, **2**(1970), 359.
(5) T. Ungar, H. Mughrabi and M. Wilkens: Acta Metall., **30**(1982), 1861.
(6) M. Moshtaghi and S. Sato: ISIJ Int., **59**(2019), 1.
(7) K. Nakagawa, M. Hayashi, K. T.-Satoh, H. Matsunaga, H. Mori, K. Maki, Y. Onuki, S. Suzuki and S. Sato: Quant. Beam Sci., **4**(2020), 36.
(8) M. Kumagai, M. Kuroda, T. Matsuno, S. Harjo and K. Akita:

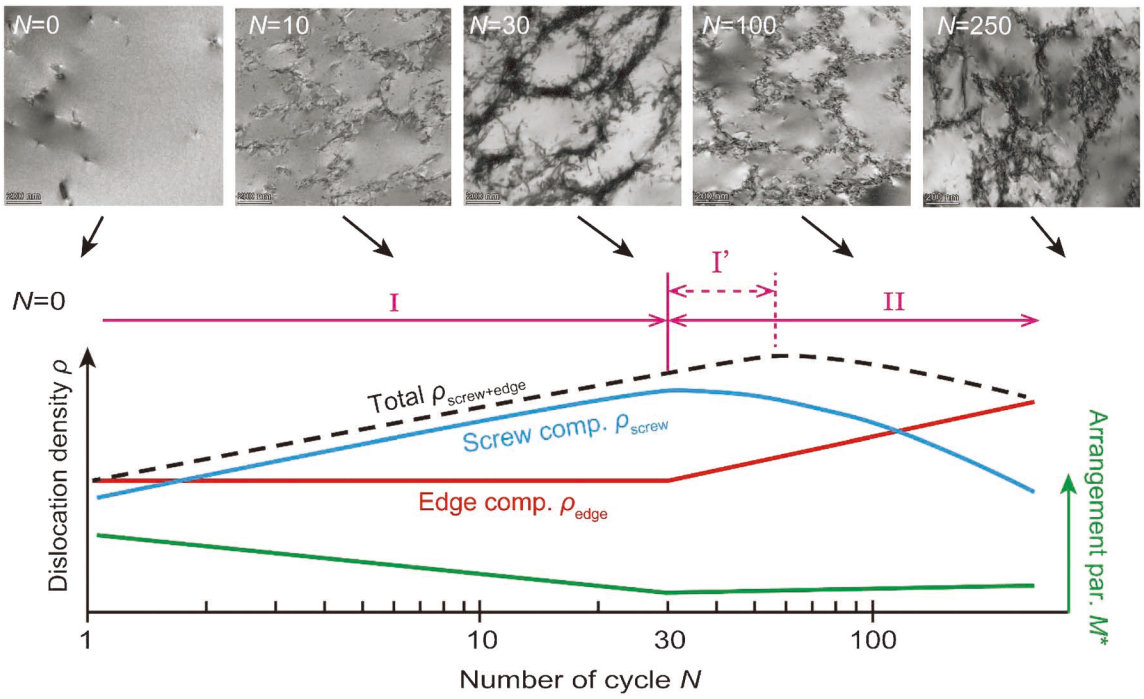


図 6　繰返し負荷したオーステナイトステンレス鋼の転位組織の透過電子顕微鏡観察結果とラインプロファイル解析結果の対応[25]．(オンラインカラー)

Mater. & Design, **221**(2022), 110965.
(9) W. H. Hall: Proceedings of the Physical Society. Section A, **62** (1949), 741.
(10) 赤間大地，土山聡宏，髙木節雄：材料，**66**(2017), 522.
(11) T. Ungár and A. Borbély: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 3173.
(12) 髙木節雄，赤間大地，Jiang Fulin，土山聡宏：材料，**67** (2018) 383.
(13) E. Schafler, M. Zehetbauer and T. Ungar: Mater. Sci. Eng. A, **321**(2001), 220.
(14) T. Shintani and Y. Murata: Acta Mater., **59**(2011), 4314.
(15) D. Akama, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int., **56**(2016), 1.
(16) T. Ungár, S. Ott, P. Sanders, A. Borbély and J. Weertman: Acta Mater., **46**(1998), 3693.
(17) E. J. Mittemeijer and U. Welzel: Modern Diffraction Methods, Wiley–VCH, (2012).
(18) G. Ribárik, B. Jóni and T. Ungár: Crystals, **10**(2020), 623.
(19) M. Kumagai, K. Akita, M. Imafuku and S. Ohya: Adv. Mater. Research, **996**(2014), 39.
(20) S. Sato, K. Wagatsuma, S. Suzuki, M. Kumagai, M. Imafuku, H. Tashiro, K. Kajiwara and T. Shobu: Mater. Character., **83** (2013), 152.
(21) M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, S. Tsubaki, K. Satoh, M. Kumagai, M. Imafuku, T. Shobu and A. Chiba: Acta Biomaterialia, **28**(2015), 215.
(22) 菖蒲敬久，城　鮎美，吉田　裕：材料，**69**(2020), 343.
(23) S. Harjo, T. Kawasaki and S. Morooka: Advanced Experimental Mechanics, **2**(2017), 112.
(24) 友田　陽，佐藤成男，ステファヌス・ハルヨ：鉄と鋼，**103** (2017), 73.
(25) M. Kumagai, K. Akita, M. Kuroda and S. Harjo: Mater. Sci. Eng. A, **820**(2021), 141582.
(26) H. Uchima, M. Kumagai, J. Shimbe, A. Tanabe, Y. Mizuno and Y. Onuki: ISIJ Int., **62**(2022), 998.
(27) H. Dannoshita H. Hasegawa, S. Higuchi, H. Matsuda, W. Gong, T. Kawasaki, S. Harjo and O. Umezawa: Mater. Sci. Engi A, **854**(2022), 143795.
(28) M. Kumagai, K. Akita, Y. Itano, M. Imafuku and S. Ohya: J. Nucl. Mater., **443**(2013), 107.
(29) M. Kumagai, K. Akita, M. Imafuku and S. Ohya: Mater. Sci. Eng. A, **608**(2014), 21.
(30) G. Ribárik: Modeling of Diffraction Patterns Based on Microstructural Properties, PhD thesis, Eötvös Loránd University, (2008).
(31) G. Ribárik, B. Jóni and T. Ungár: J. Mater. Sci. Technol., **35** (2019), 1508.
(32) H. Mughrabi: Acta Metall., **31**(1983), 1367.
(33) 熊谷正芳，横山亮一：材料，**69**(2020), 277.
(34) 佐藤成男：ふぇらむ，**26**(2021), 341.
(35) J. Gubicza: X–ray line profile analysis in materials science. Engineering Science Reference, (2014).

熊谷正芳

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
東京都市大学理工学部機械システム工学科准教授
2014年　博士(工学)東京都市大学
主な略歴　2004–2010年，浜松ホトニクス㈱にてレーザー応用製品の開発に従事，2010年4月東京都市大学助教に着任，講師を経て現職，2014年より理化学研究所 中性子ビーム技術開発チーム客員研究員，2019年4月より1年間マンチェスター大学 Henry Royce Institute 客員研究員
専門分野：X線・中性子など量子ビームを用いた材料組織や応力の解析，機械的特性の評価
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

特集 材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

HCP結晶における双晶の形成と収縮に伴う力学応答

志澤一之*

1. はじめに

近年，カーボンニュートラル社会の実現へ向けて，航空機や自動車などの輸送機器に使用する構造材料の高強度化・軽量化は材料科学や固体力学分野における重要な課題の一つとなっている．かかる状況下において，実用構造金属材料の中で最軽量かつ高比強度(耐力/比重)で，環境親和性にも優れたマグネシウム(Mg)合金に注目が集まっている．しかしながら，MgはHCP構造であり，常温では底面系以外のすべり系の活動がほとんどないため強い変形異方性を示し，脆性的に振る舞うことが知られている．近年では，Mgに遷移元素や希土類元素を数％含有させ，α−Mg相の中にLPSO(Long−Period Stacking Ordered Structure，長周期積層構造)相を有するLPSO型Mg合金がKawamuraら[1]によって提案され，室温で610 MPaという高い引張降伏強度を実現している．一方，Zhengら[2]はMg合金の結晶粒を超微細化することで伸び率25％以上という延性の向上に成功している．このように，Mgに基礎を置く材料開発が盛んに取り組まれているが，前述のようにHCP構造に起因する強い塑性異方性に加え，変形双晶の発現によって微視組織が変化するため，従来の材料モデルでは変形挙動の予測が難しい．

そこで本稿では，HCP結晶(主に純Mg)に発現する変形双晶の進展と収縮(脱双晶)といった組織変化をPhase−fieldモデルで，一方，応力ひずみ応答のような力学特性を結晶欠陥挙動に基づく転位−結晶塑性モデルによって表現し，分解せん断応力と双晶の秩序変数に関する情報を両モデルで交換することで連成解析を進めるMulti−physicsシミュレーションについて紹介する[3]．加えて，本手法のMg多結晶体への適用例，ならびに高マンガン(Mn)オーステナイト多結晶に発現するナノ双晶と粒径依存性に関する応用についても簡単に触れる．

2. 双晶進展に対するPhase−fieldモデル

ここで考慮する$\{10\bar{1}2\}$引張双晶系はc軸引張りの応力下で活動し，$\langle\bar{1}011\rangle$方向へのせん断ひずみが生じると同時に双晶変形を発現した領域(双晶相)の結晶方位が変化する．また，逆負荷によって双晶相は収縮することが知られており，この現象は脱双晶化(detwinning)と呼ばれている[4]．これらの変形特性に加えて，双晶相の結晶方位は母相に対して双晶面を境とする鏡像対称になることが知られており，その界面エネルギーは$\{10\bar{1}2\}$面で極小値をとることが報告されている[5]．そこで本稿では，双晶変形に寄与する全自由エネルギーとして弾性ひずみエネルギーおよび異方性を持つ界面エネルギーを考慮する．また，Phase−fieldモデルにおける秩序変数として双晶相の体積分率を用いることで，双晶相の発展を記述する支配方程式を導出する．

母相におけるαすべり系のすべり方向を$\boldsymbol{s}_0^{(\alpha)}$，すべり面の法線方向を$\boldsymbol{m}_0^{(\alpha)}$として結晶基底を表すテンソルを$\boldsymbol{P}_0^{(\alpha)}=\boldsymbol{s}_0^{(\alpha)}\otimes\boldsymbol{m}_0^{(\alpha)}$と定義すれば，$\kappa$双晶面を対称面とした$\kappa$双晶相の結晶基底は$\boldsymbol{P}_\kappa^{(\alpha)}=\boldsymbol{R}^{[\kappa]}\boldsymbol{P}_0^{\alpha}\boldsymbol{R}^{[\kappa]\mathrm{T}}$と書ける．ここで，[ ]のついた上添字$[\kappa]$は$\kappa$双晶系の量を表し，$\boldsymbol{R}^{[\kappa]}=\boldsymbol{I}-2\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}\otimes\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$は鏡像変換テンソルである．また，下添字の0および$\kappa$はそれぞれ母相および$\kappa$双晶相の量であることを表している．以下では両者をまとめて$(\ )_{\{n\}}(n=0,\kappa)$と表記する．

また，弾性ひずみエネルギー密度f^{e}はエネルギー密度分布を表す関数$p(\phi_\kappa)=a^*\phi_\kappa^3(10-15\phi_\kappa+6\phi_\kappa^2)$を用いて

$$f^{\mathrm{e}}=p(\phi_\kappa)E_\kappa^{[\kappa]}+(1-p(\phi_\kappa))E_0^{[\kappa]} \tag{1}$$

と書ける．ここで，ϕ_κはκ双晶相の体積分率，a^*はPhase−

* 慶應義塾大学理工学部；教授(〒223−8522 横浜市港北区日吉3−14−1)
Mechanical Responses of HCP Crystal with Twinning and Detwinning; Kazuyuki Shizawa*(*Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama)
Keywords: *hcp crystal, twinning, detwinning, dislocation, phase−field, crystal plasticity*
2022年9月2日受理[doi:10.2320/materia.62.35]

field モビリティに寄与する数値係数，$E_{\{n\}}^{[\kappa]}$ は各相に蓄積する弾性ひずみエネルギー密度であり次式のように定義される．

$$E_{\{n\}}^{[\kappa]}=\frac{1}{2}\,\mathrm{sgn}(\tau_{\{n\}}^{[\kappa]})S_{\{n\}}^{[\kappa]}\tau_{\{n\}}^{[\kappa]2} \tag{2}$$

ここで，$\tau_{\{n\}}^{[\kappa]}$ および $S_{\{n\}}^{[\kappa]}$ はそれぞれ κ 双晶系に働く分解せん断応力およびせん断弾性コンプライアンスであり，Cauchy 応力テンソル $\boldsymbol{T}$ および 4 階の弾性コンプライアンステンソル $\boldsymbol{S}^{\mathrm{e}}$ を用いて $\tau_{\{n\}}^{[\kappa]}=\boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{P}_{\{n\}}^{[\kappa]}$ および $S_{\{n\}}^{[\kappa]}=\boldsymbol{S}^{\mathrm{e}}\cdot(\boldsymbol{P}_{\{n\}}^{[\kappa]}\otimes\boldsymbol{P}_{\{n\}}^{[\kappa]})$ と表わされる．式(2)のように分解せん断応力の符号を考慮することで，c 軸引張りにおいて双晶相が進展し，逆負荷によって脱双晶化する現象を表現できる．すなわち，分解せん断応力 $\tau_0^{[\kappa]}$ を介して弾性ひずみエネルギー $E_0^{[\kappa]}$ が双晶進展の駆動力となる．また，$\boldsymbol{P}_\kappa^\alpha=\boldsymbol{R}^{[\kappa]}\boldsymbol{P}_0^\alpha\boldsymbol{R}^{[\kappa]\mathrm{T}}$ の関係を用いれば $\tau_\kappa^{[\kappa]}=-\tau_0^{[\kappa]}$ および $S_\kappa^{[\kappa]}=S_0^{[\kappa]}$ と書けるため，$E_\kappa^{[\kappa]}=-E_0^{[\kappa]}$ となる．したがって，式(1)は $f^{\mathrm{e}}=(1-2p(\phi_\kappa))E_0^{[\kappa]}$ と書き直せる．一方，界面エネルギー密度 f^{i} は異方性を考慮して

$$f^{\mathrm{i}}=\frac{1}{2}\boldsymbol{\chi}^{[\kappa]}\cdot(\nabla\phi_\kappa\otimes\nabla\phi_\kappa) \tag{3}$$

のように与えられる．ここで，$\boldsymbol{\chi}^{[\kappa]}$ は主方向が $\boldsymbol{s}_0^{[\kappa]}$, $\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$ および $\boldsymbol{t}_0^{[\kappa]}=\boldsymbol{s}_0^{[\kappa]}\times\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$ であり，それぞれの主方向に対応する主値が χ_{s}, χ_{m} および χ_{t} であるような 2 階のテンソルである．なお，双晶界面の界面エネルギーは $\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$ 方向で極小値を取るため[5]，$\chi_{\mathrm{s}}, \chi_{\mathrm{t}}>\chi_{\mathrm{m}}$ とする．さらに，障壁エネルギー密度は二重井戸関数 $q(\phi_\kappa)=\phi_\kappa^2(1-\phi_\kappa)^2$ を用いて次式のように表される．

$$f^{\mathrm{b}}=Wq(\phi_\kappa) \tag{4}$$

ここで，W は障壁エネルギーの高さである．式(1)，(3)および式(4)より，系の全自由エネルギー F_{total} は

$$F_{\mathrm{total}}=\int_{\mathrm{V}}F\mathrm{d}v=\int_{\mathrm{V}}(f^{\mathrm{i}}+f^{\mathrm{e}}+f^{\mathrm{b}})\mathrm{d}v \tag{5}$$

のように書ける．また，系の状態は全自由エネルギーの減少率が最大となるように時間とともに変化するので，次式のような Allen–Cahn 方程式が成立する．

$$\frac{\partial\phi_\kappa}{\partial t}=-M_\phi\frac{\delta F}{\delta\phi_\kappa} \tag{6}$$

ここで，$\delta F/\delta\phi_\kappa$ は汎関数微分であり，M_ϕ は Phase–field モビリティである．式(5)を式(6)に代入すれば，ϕ_κ の時間発展式が次式のように書ける．

$$\frac{\partial\phi_\kappa}{\partial t}=M_\phi\left[\nabla\cdot(\boldsymbol{\chi}^{[\kappa]}\nabla\phi_\kappa)+2E_0^{[\kappa]}\frac{\partial p(\phi_\kappa)}{\partial\phi_\kappa}-W\frac{\partial q(\phi_\kappa)}{\partial\phi_\kappa}\right] \tag{7}$$

一方，式(5)から得られる自然境界条件は

$$(\boldsymbol{\chi}^{[\kappa]}\nabla\phi_\kappa)\cdot\boldsymbol{n}=0 \tag{8}$$

となる．式(7)の数値解は差分法で求めてもよいが，変形場の数値解析が FEM(Finite Element Method，有限要素法)で進められるので，式(7)も弱形式(積分方程式)に変更しておいた方が便利である．そこで，式(7)の両辺に任意の仮想量 $\hat{\phi}$ を乗じて体積分し，Gauss の発散定理および式(8)の境界条件を考慮して部分積分すれば，Phase–field 積分方程式が

$$\int_{\mathscr{V}}\left[\frac{1}{M_\phi}\frac{\partial\phi_\kappa}{\partial t}\hat{\phi}+(\boldsymbol{\chi}^{[\kappa]}\nabla\phi_\kappa)\cdot\nabla\hat{\phi}+b(\phi_\kappa)\hat{\phi}\right]\mathrm{d}v=0 \tag{9}$$

のように得られる．ここで，$b(\phi_\kappa)=-2E_0^{[\kappa]}\partial p(\phi_\kappa)/\partial\phi+W\partial q(\phi_\kappa)/\partial\phi_\kappa$ であり，式(9)における各パラメータは $W=6\beta\sigma_{\mathrm{m}}/\delta_\phi$, $\chi_{\mathrm{m}}=3\delta_\phi\sigma_{\mathrm{m}}/\beta$, $\chi_{\mathrm{s}}=\chi_{\mathrm{t}}=3\delta_\phi\sigma_{\mathrm{t}}/\beta$ および $M_\phi=M\beta/(3d^*\delta_\phi)$ と表わせる．ここで，σ_{m} および σ_{t} は，$\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$ 方向およびそれに垂直な方向の界面エネルギー，δ_ϕ は界面幅，M はモビリティおよび β は $\beta=2\,\mathrm{arctanh}(1-2\Delta_\phi)$ である．なお，Δ_ϕ は界面領域を規定するパラメータであり，ここでは $\Delta_\phi<\phi_\kappa<1-\Delta_\phi$ を満たす領域を双晶界面と定義する．

3. 転位–結晶塑性モデル

(1) 釣合い方程式

FEM 解析に適合するよう弱形式の力学的釣合い方程式について考える．ここでは，大変形問題にも対応できる Updated Lagrangian 形式の速度形仮想仕事の原理を採用する．物体力を無視するとき，この原理は次式のように表記される．

$$\int_{\mathscr{V}}\{[\dot{\boldsymbol{T}}+(\mathrm{tr}\,\boldsymbol{L})\boldsymbol{T}-(\boldsymbol{DT}+\boldsymbol{TD})]\cdot\hat{\boldsymbol{D}}+(\boldsymbol{LT})\cdot\hat{\boldsymbol{L}}\}dv=\oint_{\mathscr{S}}\overset{(n)}{\boldsymbol{t}}\cdot\hat{v}da \tag{10}$$

ここで，$\boldsymbol{T}^\circ$ は Cauchy 応力の Jaumann 速度($\boldsymbol{T}^\circ\equiv\dot{\boldsymbol{T}}-\boldsymbol{WT}+\boldsymbol{TW}$)，$\overset{(n)}{\boldsymbol{t}}$ は表面力，$\boldsymbol{L}$ は速度こう配，$\boldsymbol{D}$ は変形速度($\equiv\boldsymbol{L}_S=\mathrm{sym}\,\boldsymbol{L}$)，$\hat{v}$ は仮想速度である．

(2) 構成式および硬化則

速度こう配の塑性部分 $\boldsymbol{L}^p$ を結晶塑性表示すれば

$$\boldsymbol{L}^p=\sum_n\phi_{\{n\}}\sum_\alpha\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)}\boldsymbol{P}_{\{n\}}^{(\alpha)}+\dot{\gamma}_0^{[\kappa]}\boldsymbol{P}_0^{[\kappa]} \tag{11}$$

となる．ここで，$\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)}$ はすべり，$\dot{\gamma}_0^{[\kappa]}$ は後述する双晶ひずみである．式(11)の対象部分は塑性変形速度であり，反対称部分は塑性スピンである．すなわち，これらの量はそれぞれ

$$\boldsymbol{D}^p\equiv\boldsymbol{L}_S^p=\mathrm{sym}\,\boldsymbol{L}^p=\sum_n\phi_{\{n\}}\sum_\alpha\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)}\boldsymbol{P}_{\{n\}S}^{(\alpha)}+\dot{\gamma}_0^{[\kappa]}\boldsymbol{P}_{0S}^{[\kappa]} \tag{12}$$

$$\boldsymbol{W}^p\equiv\boldsymbol{L}_A^p=\mathrm{skw}\,\boldsymbol{L}^p=\sum_n\phi_{\{n\}}\sum_\alpha\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)}\boldsymbol{P}_{\{n\}A}^{(\alpha)}+\dot{\gamma}_0^{[\kappa]}\boldsymbol{P}_{0A}^{[\kappa]} \tag{13}$$

のように表される．

ところで，速度形弾性構成式は現配置で次のように書ける．

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{T}}=\boldsymbol{C}^e:\boldsymbol{D}^e=\boldsymbol{C}^e:(\boldsymbol{D}-\boldsymbol{D}^p) \tag{14}$$

ここで，$\boldsymbol{C}^e$ は 4 階の弾性係数テンソル，また $\boldsymbol{T}^\nabla$ は Cauchy 応力の Mandel–Kratochvil 速度であり，

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{T}}\equiv\dot{\boldsymbol{T}}-\boldsymbol{W}^*\boldsymbol{T}+\boldsymbol{TW}^*,\quad \boldsymbol{W}^*=\boldsymbol{W}-\boldsymbol{W}^p \tag{15}$$

にて与えられる．ここで，$\boldsymbol{W}$ は連続体スピン($\equiv\boldsymbol{L}_A$)である．式(12)，(13)および式(15)を式(14)に適用すれば，Jaumann 速度表記の構成式が次式のように得られる．

$$\dot{\boldsymbol{T}}=\boldsymbol{C}^e:\boldsymbol{D}-\sum_n\phi_{\{n\}}\sum_\alpha\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)}\boldsymbol{\Xi}_{\{n\}}^{(\alpha)}+\dot{\gamma}_0^{[\kappa]}\boldsymbol{\Xi}_0^{[\kappa]} \tag{16}$$

ここで，$\boldsymbol{\Xi}_{\{n\}}^{(\alpha)}$ および $\boldsymbol{\Xi}_0^{[\kappa]}$ は以下のとおりである．

$$\boldsymbol{\Xi}_{\{n\}}^{(\alpha)}\equiv\boldsymbol{C}^e:\boldsymbol{P}_{\{n\}S}^{(\alpha)}+\boldsymbol{P}_{\{n\}A}^{(\alpha)}\boldsymbol{T}-\boldsymbol{TP}_{\{n\}A}^{(\alpha)},$$

$$\boldsymbol{\Xi}_0^{[\kappa]} \equiv \boldsymbol{C}^e : \boldsymbol{P}_{0S}^{[\kappa]} + \boldsymbol{P}_{0A}^{[\kappa]}\boldsymbol{T} - \boldsymbol{T}\boldsymbol{P}_{0A}^{[\kappa]} \tag{17}$$

式(16)を式(10)に適用してFEM解析すれば，物質速度の解が得られることになる．しかしながら，そのためには構成式(16)におけるすべり速度や双晶ひずみ速度を計算するための硬化則が必要である．

いま，双晶界面領域ではすべりは発生しないとし，結晶塑性モデルにおける硬化則にはPan-Rice形の指数則を採用するとすれば，すべり速度は次式のようになる．

$$\dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\alpha)} = \begin{cases} \dot{\gamma}_r \,\mathrm{sgn}(\tau_{\{n\}}^{(\alpha)}) \left| \dfrac{\tau_{\{n\}}^{(\alpha)}}{g_{\{n\}}^{(\alpha)}} \right|^{1/m} & (\phi_{\{n\}} \geq 1 - \Delta_\phi) \\ 0 & (\phi_{\{n\}} < 1 - \Delta_\phi) \end{cases} \tag{18}$$

ここで，$\dot{\gamma}_r$は参照すべり速度，$g_{\{n\}}^{(\alpha)}$は流れ応力である．一方，ある一つの結晶粒を考えた場合，結晶粒内におけるϕ_κの体積平均$\bar{\phi}_\kappa$と，双晶変形によって結晶粒に生じる$\boldsymbol{m}_0^{[\kappa]}$面，$\boldsymbol{s}_0^{[\kappa]}$方向の平均的なせん断ひずみ(双晶による固有ひずみ)$\gamma_0^{[\kappa]}$は，定数$\tilde{\lambda}(=\tilde{b}^{[\kappa]}/\tilde{d}^{[\kappa]})$を用いて幾何学的に$\gamma_0^{[\kappa]} = \tilde{\lambda}\bar{\phi}_\kappa$と書ける．ここで，$\tilde{b}^{[\kappa]}$は双晶系のBurgersベクトルの大きさ，また$\tilde{d}^{[\kappa]}$は双晶面間距離である．したがって，双晶ひずみ速度は

$$\dot{\gamma}_0^{[\kappa]} = \tilde{\lambda}\dot{\bar{\phi}}_\kappa \tag{19}$$

のように書ける．なお，Mgの場合は$\tilde{\lambda} = 0.129$である．

さらに，すべり速度を求めるためには流れ応力が必要であり，その発展式はHCP結晶に対して

$$\dot{g}_{\{n\}}^{(\alpha)} = \frac{a^{(\alpha)}\mu^{(\alpha)}\tilde{b}^{(\alpha)}}{2} \sum_\beta \frac{\Omega^{(\alpha\beta)} c^{(\beta)}}{\tilde{b}^{(\beta)} L_{\{n\}}^{(\beta)} \sqrt{\rho_{\mathrm{h}\{n\}}^{(\beta)}}} \left| \dot{\gamma}_{\{n\}}^{(\beta)} \right| \tag{20}$$

のように表現できる．ここで，$a^{(\alpha)}$および$c^{(\beta)}$は数値係数，$\tilde{b}^{(\alpha)}$はBurgersベクトルの大きさ，$\mu^{(\alpha)}$は横弾性係数，$\Omega^{(\alpha\beta)}$は転位相互作用行列の成分，$\rho_{\mathrm{h}\{n\}}^{(\beta)} = \rho_{0\{n\}}^{(\beta)} + \|\boldsymbol{\alpha}_{\{n\}}^{(\beta)}\| + \|\boldsymbol{\eta}_{\{n\}}^{(\beta)}\|$は加工硬化に寄与する転位密度，$\rho_{0\{n\}}^{(\beta)}$は初期転位密度，$\boldsymbol{\alpha}_{\{n\}}^{(\beta)} = (1/\tilde{b}^{(\beta)})\boldsymbol{P}_{\{n\}}^{(\beta)} \times \nabla\gamma_{\{n\}}^{(\beta)}$はGN(Geometrically Necessary，幾何学的に必要な)転位密度テンソル，$\boldsymbol{\eta}_{\{n\}}^{(\beta)} = (\sqrt{\|\boldsymbol{\alpha}_{\{n\}}^{(\beta)}\|}/\tilde{b}^{(\beta)})\boldsymbol{P}_{\mathrm{S}\{n\}\times}^{(\beta)\times}(\nabla\gamma_{\{n\}}^{(\beta)} \otimes \bar{\nabla})$はSS(Statistically Stored，統計的に蓄積する)転位密度の役割をなす不適合度テンソルである．また，$L_{\{n\}}^{(\beta)}$は転位の平均飛行距離であり，次式のように表される．

$$L_{\{n\}}^{(\beta)} = \frac{c^{*(\beta)}}{\sqrt{\sum_\gamma \omega^{(\beta\gamma)} \rho_{\mathrm{L}\{n\}}^{(\gamma)}}} \tag{21}$$

ここで，$c^{*(\beta)}$は転位の易動度(転位が停止するまでに切る林立転位の個数)を表す数値パラメータ，$\rho_{\mathrm{L}\{n\}}^{(\beta)} = \rho_{0\{n\}}^{(\beta)} + \|\boldsymbol{\eta}_{\{n\}}^{(\beta)}\|$は$\beta$すべり系の障害となる林立転位密度，$\omega^{(\beta\gamma)}$は自己硬化を除く転位の相互作用を表す行列の成分である．ただし，ここでは簡単化のため$\omega^{(\beta\gamma)}$の対角成分を零，それ以外の成分を1とし，すべり系ごとに$c^{*(\beta)}$の値を変えることでHCP結晶における各すべり系の転位の易動度を表現する．なお，本稿で考慮するすべり系は底面系(3個)，柱面系(3個)および二次錐面系(6個)であり，それぞれにおける$c^{*(\beta)}$の値を100, 20および2とする．

(3) Multi-physics解析

以上のように本モデルでは，転位の情報を有する弾性ひずみエネルギーがPhase-field方程式に，また，双晶の秩序変数が結晶塑性構成式に導入されることによって，双晶の秩序場と結晶の変形場が互いに連成し合うこととなり，変形双晶による組織形成と結晶の力学応答に関するMulti-physicsモデルの形式をとっていることがわかる．

4. FEM解析および検討

(1) 単結晶の繰返し負荷解析

FEM解析における解析領域は一辺10 μmの正方形領域とし，[1$\bar{2}$10]方向の変位を拘束した平面ひずみ条件下で[10$\bar{1}$0]方向に1サイクルの繰返し負荷を与える．ひずみ振幅は2%とし，[10$\bar{1}$0]引張りから開始する．各数値パラメータを$\sigma_\mathrm{m} = 0.15\ \mathrm{J/m^2}$, $\sigma_\mathrm{t} = 5.00\ \mathrm{J/m^2}$, $\delta_\phi = 0.5\ \mu\mathrm{m}$, $M = 10^{-10}\ \mathrm{m/(N \cdot s)}$, $\Delta_\phi = 0.1$，ならびに底面系および非底面系(柱面系，二次錐面系)の初期臨界分解せん断応力を1 MPaおよび50 MPaとし，その他の物性値には純Mgのものを用いる．また，初期条件としてϕ_κは全領域で零であり，$\tau_0^{[\kappa]} \geq 15$ MPaとなった時点で双晶の核生成が起こるとして，解析領域中央から半径0.25 μmの領域を$\phi_\kappa = 1$とする．さらに，双晶変形は原子の再配列によって生じるため，$\phi_{\{n\}} < \Delta_\phi$の領域の$\gamma_{\{n\}}^{(\alpha)}$および$g_{\{n\}}^{(\alpha)}$を初期化する．

図1は本解析によって得られた公称ヒステリシス曲線であり，同図中の点Tは双晶の核を配置した点である．また，**図2**(i)～(iv)は図1の(a)～(f)の各点におけるϕ_κ，底面系の平均すべり速度$\dot{\gamma}_\mathrm{m}^{\langle\mathrm{bas}\rangle}$，非底面系の平均すべり速度$\dot{\gamma}_\mathrm{m}^{\langle\mathrm{non\text{-}bas}\rangle}$および全すべり系で和を取った転位密度$\sum_{\alpha \in \mathrm{slip}} \rho^{(\alpha)}$の分布図であり，同図の上下方向が負荷方向である．なお，図2(i)-(a)の白線は母相および双晶相の結晶方位，図2(ii)および(iii)の紫色で示された領域は双晶界面を表している．図1より，はじめの[10$\bar{1}$0]引張りの間は著しい加工硬化が発生していることがわかる．[10$\bar{1}$0]引張りでは底面系は活動できないため，この加工硬化の原因は非底面系の活動であると考

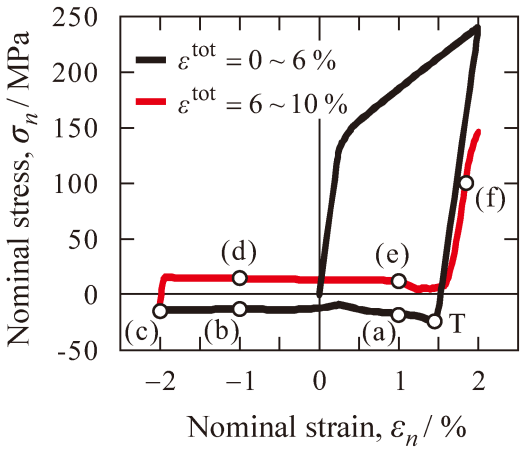


図1　Mg単結晶の繰返し負荷解析に対する公称応力公称ひずみ線図．

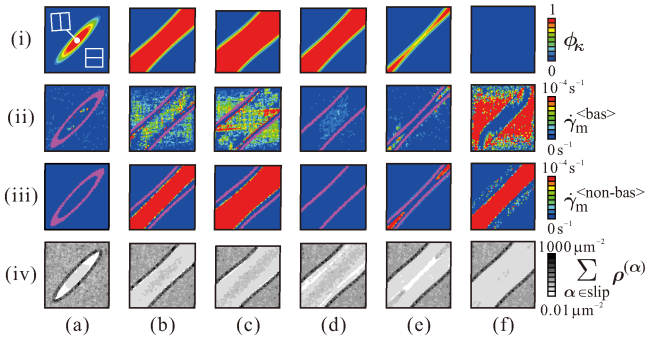


図 2　諸量の分布 (i) 双晶の秩序変数，(ii) 底面系のすべり速度，(iii) 非底面系のすべり速度，(iv) 転位密度[(a)～(f) は図 1 に対応].

えられる．引張率 2%に達して[10$\bar{1}$0]圧縮に転じると弾性除荷状態となり，点 T における双晶の核生成と同時に応力降下が生じ，その後再び引張りに転じるまではほぼ一定の応力レベルを保っている．図 1 と図 2(i)の(a)～(c)を比較すると，一定応力の区間では双晶が帯状に成長していることがわかる．これは，負荷応力による弾性ひずみエネルギーが双晶変形の駆動力として作用すると同時に，双晶ひずみによって応力が緩和しているためである．また，図 2(ii)および(iii)の(a)～(c)より，双晶内部においてすべり系の盛んな活動が確認できる．これは，引張時に母相が加工硬化しているのに対して双晶内部の流れ応力が初期値に戻されていること，および双晶界面近傍で応力集中が起きていることが原因と考えられる．さらに，図 2(iv)の(a)～(c)より，双晶界面近傍で転位蓄積が確認できる．これは，双晶界面近傍に大きなすべりこう配が生じているためであり，高い結晶方位差を有する双晶界面を転位が通過できないことを表している．続いて再び[10$\bar{1}$0]引張りに転じると，図 2(i)の(c)～(f)より，双晶の帯が次第に縮小していく様子がわかる．図 1 と比較すると，この区間でも一定の応力レベルが保たれており，その原因は前述の通りである．また，双晶相が完全に消失すると同時に弾性変形と見られる急激な応力の上昇が見られるが(図 1)，解析領域中央の帯状の領域ではすべり変形が生じていることがわかる(図 2(ii)および(iii)の(f))．これは，双晶内部で発生したすべり変形によってこの領域が加工硬化して応力が上昇したこと，および脱双晶化によって流れ応力が初期化されたことが原因と考えられる．また，図 2(iv)の(f)より，母相のままであった領域と比べて，一度双晶相になった領域は脱双晶化後も低い転位密度となっていることがわかる．これは，脱双晶化が起きた領域のすべりを零としているためである．以上のヒステリシス応答ならびに双晶化および脱双晶化の挙動は，Wu ら[4]による実験結果と定性的に一致している．

(2)　発展的な応用例

4.1節では Mg 単結晶を例として，双晶進展を伴う現象の最も基本的な挙動に関する解析結果を示したが，本節ではこのモデルを多結晶構造や FCC 結晶に発展させた場合の事例を紹介する．ただし，詳細については割愛することとする．**図 3** は解析対象を純 Mg の多結晶構造に変更するとともに，複数の双晶バリアントを扱えるように組織形成の計算を Multi-phase-field モデル[6][7]に置き換えて解析を実施した例である．これを見ると，赤と緑で表示された変形双晶が結晶粒内に形成され(図 3(a))，それに対応して正負の GN 転位が双晶周囲や粒界に蓄積する様子(図 3(b))が再現されていることがわかる．

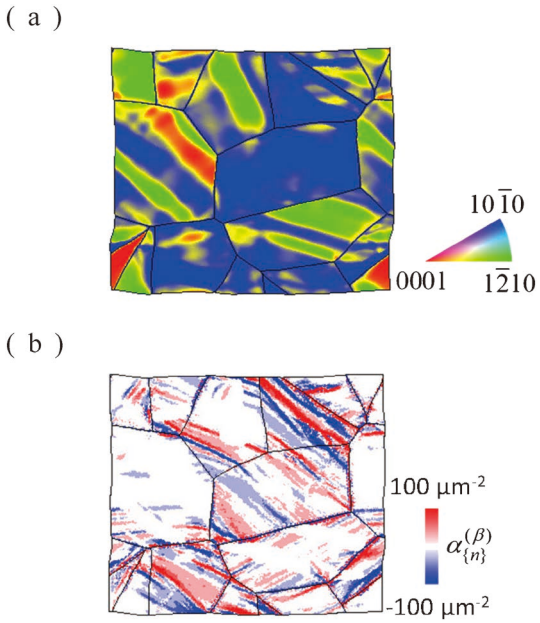


図 3　Mg 多結晶に形成された複数バリアントの変形双晶，(a) 秩序変数分布，(b) GN 転位密度分布.

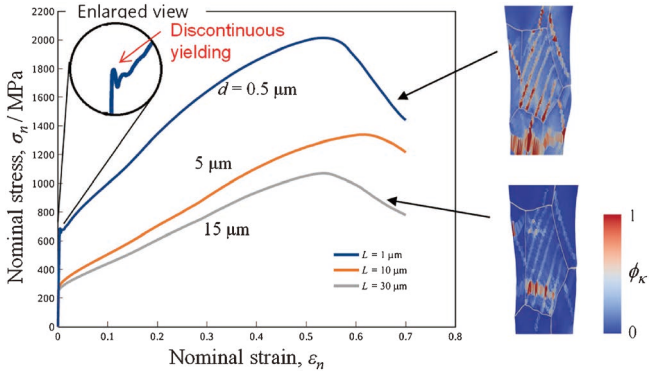


図 4　TWIP 鋼に発現する双晶と強度・延性の粒径依存性.

一方，**図 4** は本モデルを高 Mn オーステナイト鋼に適用し，TWIP(Twinning-Induced Plasticity，双晶誘起塑性)現象の粒径依存性を調べた解析結果である．ただし，超微細粒材では転位の枯渇による粒界転位源現象や臨界分解せん断応力の顕著な粒径依存性が発現するので，本モデルをそれに対応した形式[8][9]に拡張している．この図を見ると，超微細粒材(粒径 d = 0.5 μm)では強度が全体的に増加しているだけでなく，通常粒材(d = 15 μm)とほぼ変わらない程度の延性も

得られている．また，拡大図に示すとおり $d=0.5\ \mu\mathrm{m}$ では不連続降伏（降伏点降下）現象が再現されていることもわかる．この強度および延性の増加は，図中の転位密度分布が示すとおり，$d=0.5\ \mu\mathrm{m}$ では $d=15\ \mu\mathrm{m}$ に比べて中央粒のナノ双晶周囲に蓄積する転位密度が圧倒的に高いことに起因している．

5. おわりに

(1) 本 Multi-physics モデルを用いることで，Mg 単結晶のヒステリシス応答ならびに変形双晶による帯状の微視組織形成および脱双晶化を定性的に再現できる．

(2) 双晶変形が主体の変形モードであっても，双晶内部および脱双晶化した領域でのすべり変形を再現できる．

(3) 本モデルにおける秩序変数の発展式を Multi-phase-field モデルに拡張すれば，複数の双晶バリアントを有する HCP 多結晶や TWIP 現象を伴う FCC 多結晶の寸法効果などにも応用可能である．

本研究を遂行するに当たり，数値解析やデータ整理の援助をいただいた当大学大学院理工学研究科の近藤瑠歩氏に深甚なる謝意を表す．

文　献

(1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., **42**(2001), 1172–1176.
(2) R. Zheng, T. Bhattacharjee, A. Shibata, T. Sasaki, K. Honoc, M. Joshi and N. Tsuji: Scr. Mater., **131**(2017), 1–5.
(3) R. Kondo, Y. Tadano and K. Shizawa: Comput. Mater. Sci., **95**(2014), 672–683.
(4) L. Wu, A. Jain, D. W. Brown, G. M. Stoica, S. R. Agnew, B. Clausen, D. E. Fielden and P. K. Liaw: Acta Mater., **56**(2008), 688–695.
(5) J. Wang, I. J. Beyerlein and C. N. Tom: Scr. Mater., **63**(2010), 741–746.
(6) I. Steinbach and F. Pezzolla: Physica D, **134**(1999), 385–393.
(7) S. Kujirai and K. Shizawa: Philos. Mag., **100**(2020), 2106–2127.
(8) 黒澤瑛介，青柳吉輝，志澤一之：機論 A，**76–772**(2010), 1547–1556.
(9) T. Ohashi, M. Kawamukai and H. Zbib: Int. J. Plasticity, **23**(2007), 897–914.

志澤一之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1987年　慶應義塾大学大学院工学研究科機械工学専攻後期博士課程単位取得退学，同年 工学博士取得
1996年　ワシントン州立大学訪問教授
2004年　慶應義塾大学教授（理工学部機械工学科）
2022年 4 月– 現職
専門分野：計算材料科学，非線形固体力学
◎金属材料およびポリマ材料における結晶欠陥や分子鎖の微視的挙動と巨視的変形挙動の相互作用を考慮したマルチスケールシミュレーションに従事．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

最近の研究

重回帰分析による金属硫化物系 CO_2 還元電極触媒の設計指針の提示

山口　晃[*,**1)1)]　新井勝樹[*2)]　An Niza El Aisnada[*3)]　Lee Ji-Eun[**2)]
北台紀夫[***,****1)]　中村龍平[**,**3)2)]　宮内雅浩[*4)]

カーボンニュートラルが叫ばれている昨今，二酸化炭素を別の物質に変換する技術が注目されている．二酸化炭素は熱力学的に安定な物質であるため，これを反応させるためには外部からエネルギーを投入する必要がある．水素などを電子源として用い，熱エネルギーを導入することによる還元法や，人工光合成などの光エネルギーを用いた系がその代表例だが，その中でも電気化学的な二酸化炭素還元が最も広く研究されている．電気化学による二酸化炭素還元反応は常温，常圧で進行，スケールアップが可能，電位によって反応を精密に制御可能であるなど，様々な利点を有する．電気化学反応の活性化エネルギーを下げ，所望の反応を進行しやすくさせるものが電極触媒であり，二酸化炭素還元に関しては金属電極から始まり，金属酸化物や金属錯体など，様々な電極触媒が開発されている．特に金属電極に関しては，千葉大学の堀らが報告した[(1)(2)]のを皮切りに，様々な金属電極を用いた二酸化炭素還元の研究が進められている．中でも，銅電極に着目した材料設計が世界中で広く行われている[(3)]．これは，金属電極からの二酸化炭素還元生成物の多くが一酸化炭素やギ酸に限られる中で，銅電極のみがメタンなどの炭化水素を生成していることに基づいている．近年では，様々な分光学的測定や第一原理計算などを駆使することで反応メカニズムも明らかになりつつあり，メタンだけでなく，エチレンやエタンなどの C2 化合物への選択性も上がってきている．

しかしながら，単金属を用いた電極触媒では，中間体同士の吸着エネルギーの間にある線形関係（スケーリング則）により，潜在的な活性化エネルギー（過電圧）が存在することが指摘されている[(4)-(6)]．二酸化炭素還元などの多電子移動反応では二種類以上の中間体が存在するが，理想的な反応系においてはこれらのエネルギーが反応物，および生成物に対してゼロ，すなわち反応座標が完全に平らであることが求められる．つまり，適切な触媒を用いることでそれぞれの中間体の（主に吸着）エネルギーを最適化し，過電圧を生じさせないことが理想である．しかしながら，前述のように，各中間体の吸着エネルギー間には線形関係があるため，これらを独立に安定化させることができない．例えば，Peterson らによると，銅電極上での電気化学的二酸化炭素還元では，COOH 中間体の吸着エネルギー（E_B[COOH]）と CO 中間体の吸着エネルギー（E_B[CO]）の間に以下のような関係があることが示されている[(7)]．

$$E_B[\mathrm{COOH}] = 0.73E_B[\mathrm{CO}] + 1.82\ \mathrm{eV}$$

ゆえに，潜在的な活性化エネルギーが存在するとされている．

これらを解決する材料群として，著者らは近年金属硫化物に着目した二酸化炭素還元電極触媒の開発を行っている[(8)-(10)]．前述のスケーリング則は，各中間体の吸着スタイルが類似している，すなわち同一サイトに吸着していることに起因している．したがって，複数の成分（金属と硫黄）から

* 東京工業大学物質理工学院材料系；1）テニュアトラック助教　2）大学院生（現本田技研工業株式会社）　3）博士課程 2 年　4）教授
（〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 S7-9）
** 理化学研究所環境資源科学研究センター；1）客員研究員　2）研究員　3）チームリーダー
*** 国立研究開発法人海洋研究開発機構　超先鋭研究開発部門；副主任研究員
**** 東京工業大学国際先駆研究機構地球生命研究所；1）アフィリエイトサイエンティスト　2）教授
Design Strategy for CO_2 Reduction Metal Sulfide Electrocatalysts Based on Multi-regression Analysis; Akira Yamaguchi*,**, Katsuki Arai*, An Niza El Aisnada*, Lee Ji-Eun**, Norio Kitadai***,****, Ryuhei Nakamura**,**** and Masahiro Miyauchi*(*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. **RIKEN, Wako. ***Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Tokyo. ****Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: *metal sulfides, carbon dioxide reduction, electrochemistry, multi-regression analysis, partial least squares regression, least absolute shrinkage and selection operator*
2022年 7 月15日受理［doi:10.2320/materia.62.40］

なる金属硫化物は，スケーリング則を打破し，過電圧を下げる可能性があると考えられている[11]．さらに，金属硫化物は地球科学の分野とも関連があり，現在の二酸化炭素還元酵素の一つが鉄とニッケルからなる金属硫化物クラスターを活性中心として用いていること[12]，また海底熱水噴出孔付近に豊富に存在していることから，初期の地球において二酸化炭素から有機物を合成し，生命の発生に寄与したということが提唱されている[13]．特に，前述の酵素（carbon monoxide dehydrogenaze: CODH）は電極上に固定した場合に，水中においても非常に高選択性，低過電圧で二酸化炭素還元が進行することが見出されている[14]．上記を鑑み，著者らは金属硫化物はよい二酸化炭素還元触媒の候補であると考え，研究を進めている．

実際に，金属硫化物は近年，電気化学的二酸化炭素還元触媒として注目されており[15]-[17]，硫化カドミウム[15]や銅硫化物[16]などが報告されている．しかし，金属硫化物は二酸化炭素還元電極触媒としてはまだ黎明期の材料群であり，純金属電極のように分光測定や計算手法により広く検討されているわけではないため，どのような物性パラメータが活性に寄与しているかは未知である．

近年，機械学習などの計算科学を用いて材料開発を行う，すなわちマテリアルインフォマティクスにより，電極触媒開発における様々な活性パラメータの抽出，あるいは有力な候補物質の探索・抽出まで行われている．例えば，Leonard らは金属上の水素発生反応において，融点やバルク弾性率が触媒能（交換電流密度）と高い相関を有することを見出し[18]，また，Hong らはペロブスカイト酸化物上における水からの酸素発生反応に対して，d 電子数や電荷移動エネルギーだけでなく，金属–酸素–金属の結合角なども活性に寄与することを見出している[19]．二酸化炭素還元に関しては，例えば Zhong らが種々の合金に対して機械学習を適用し，銅–アルミニウム合金が適切な CO 中間体の吸着エネルギーを有するため，C2 化合物を効率的に生成することを見出した[20]．また，Mazheika らは第一原理計算と AI 駆動型サブグループディスカバリーを組み合わせることで，半導体金属酸化物上での二酸化炭素活性化における重要な因子が何であるかを見出している[21]．しかしながら，これまでの機械学習に基づいたアプローチは，金属や合金，金属錯体を対象にした例が主流であった[22]-[28]．本稿では，二酸化炭素還元電極触媒としてはまだ新しい金属硫化物に対して，重回帰分析を適用することで活性パラメータの抽出を試みた研究に関して紹介する．

前述のように，金属硫化物を用いた二酸化炭素還元は近年報告がされ始めたばかりであり，機械学習をかけられるほど多くはない．さらに，実験条件もばらばらであるため，真っ当な比較ができない．そこで，我々は自分たちでいくつかの金属硫化物を合成し，条件をそろえた上で電気化学的二酸化炭素還元活性を評価し，データを集めることとした．金属硫化物に関しては，計14種類，硫化銀（Ag_2S）[29]，硫化カドミウム（CdS）[30]，硫化コバルト（CoS_2）[31]，硫化銅（CuS）[32]，

表1　金属硫化物の構造情報および BET 比表面積．

サンプル	鉱物名	結晶系	空間群	BET 比表面積 [m²/g]
Ag_2S	針銀鉱	単斜晶	P21/n	5.167
CdS	グリーノッカイト	六方晶	P63mc	45.081
CoS_2	カチエル鉱	立方晶	Pa-3	2.790
CuS	銅藍	六方晶	P63/mmc	18.367
Fe_3S_4	Greigite	立方晶	Fd-3m	9.926
In_2S_3	(β-In_2S_3)	立方晶	Fd-3m	16.3984
MnS	ランバーガイト	六方晶	P63mc	8.197
MoS_2	輝水鉛鉱-2H	六方晶	P63/mmc	3.803
NiS_2	ベース鉱	立方晶	Pa-3	0.686
Ni_3S_2	ヒーズルウッド鉱	三方晶	R32	0.6177
SnS_2	Berndtite-2T	六方晶	P-3m1	59.0829
TiS_2	-	六方晶	P-3m1	5.3764
WS_2	硫タングステン鉱-3R	三方晶	R3m	6.0439
ZnS	閃亜鉛鉱	立方晶	F-43m	106.129

硫化鉄（greigite : Fe_3S_4）[33]，硫化インジウム（In_2S_3），硫化マンガン（MnS），硫化モリブデン（MoS_2），硫化ニッケル二種類（NiS_2[31]，Ni_3S_2[34]），硫化スズ（SnS_2）[35]，硫化チタン（TiS_2）[36]，硫化タングステン（WS_2）[37]および硫化亜鉛（ZnS）[38]を既報に基づき合成，もしくは市販品を購入することで準備した．合成したサンプルの構造情報および BET 比表面積を**表1**に示す．X 線回折（XRD）の結果より，これらのサンプルはそれぞれ単相の金属硫化物であることが（**図1**），走査型電子顕微鏡（SEM）観察により直径数百 nm～数 μm の粒子であることが確認された（**図2**）．

続いて，これらの金属硫化物の電気化学的二酸化炭素還元活性を調べるため，硫化物粉末をナフィオン分散液に加え，カーボンペーパー電極上に塗布することでサンプルを作製した．この硫化物粉末/カーボンペーパー担持体を作用極，白金電極ならびに銀塩化銀（飽和塩化カリウム）電極をそれぞれ対極と参照極に，0.1 M 炭酸水素カリウム水溶液を電解質として用い，二酸化炭素をバブリングした後に標準水素電極（standard hydrogen electrode: SHE）に対して－1.2 V を印加することで電気化学的二酸化炭素還元反応を進行させた．反応セルとしては，作用極と対極がプロトン交換膜（ナフィオン）により隔てられた二室型のものを用いた（**図3**）．反応後の気相，ならびに液相をそれぞれクロマトグラフィーで分析することにより，生成物の検出，および活性の評価を行った．

二酸化炭素還元反応の生成物としては，気相では一酸化炭素が，液相ではギ酸が得られ，他の生成物は検出されなかった．また，これらの生成物に関しても，用いた金属硫化物によって顕著な違いがみられた（**図4**）．例えば，一酸化炭素生成に関しては Ag_2S や CdS が高い選択性を示す（それぞれ

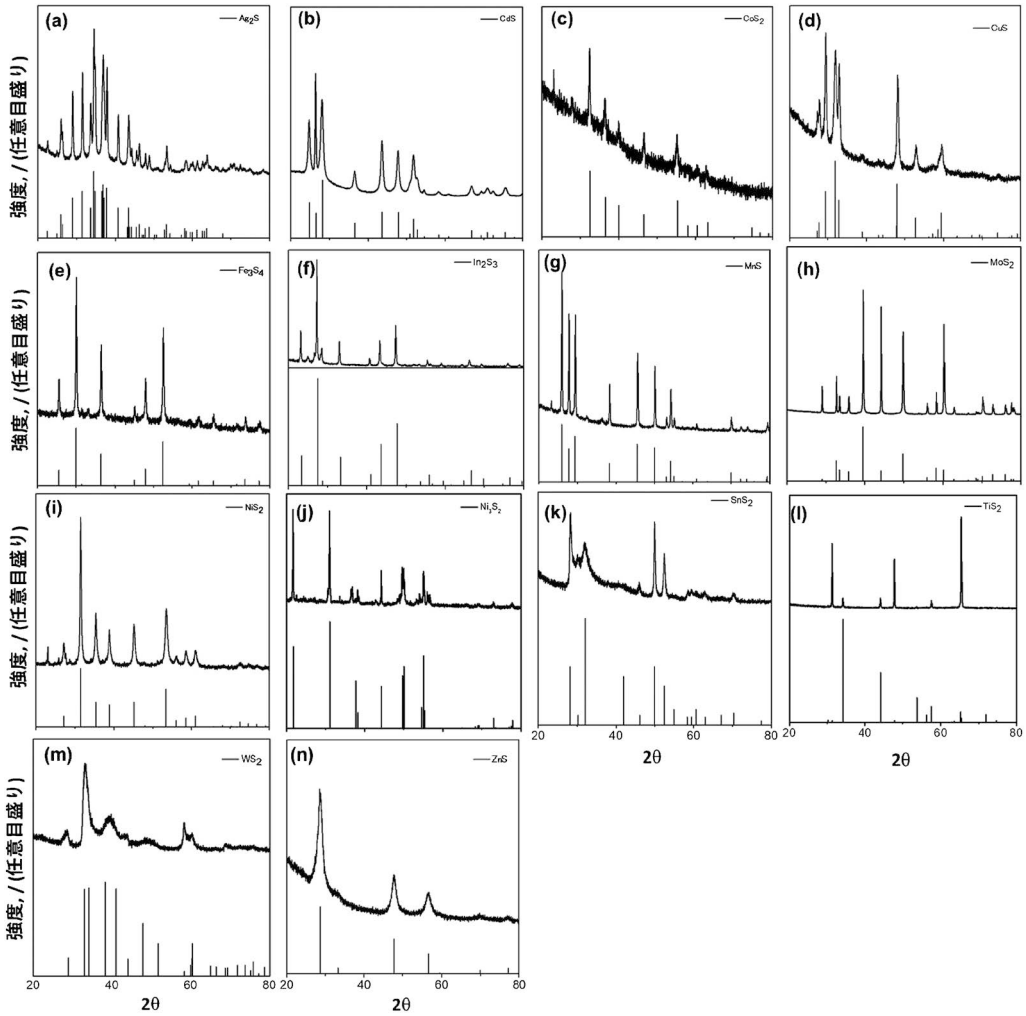


図1　金属硫化物サンプルのXRDパターン．(a) Ag_2S，(b) CdS，(c) CoS_2，(d) CuS，(e) Fe_3S_4，(f) In_2S_3，(g) MnS，(h) MoS_2，(i) NiS_2，(j) Ni_3S_2，(k) SnS_2，(l) TiS_2，(m) WS_2，(n) ZnS．各パネルの下部に，対応する金属硫化物の参照パターンを示す．Ag_2S(JCPDS: 014–0072)，CdS(JCPDS: 089–2944)，CoS_2(JCPDS: 003–0772)，CuS(JCPDS: 065–3556)，Fe_3S_4(JCPDS: 089–1999)，In_2S_3(JCPDS: 084–1385)，MnS(JCPDS: 089–4089)，MoS_2(JCPDS: 037–1492)，NiS_2(JCPDS: 065–3325)，Ni_3S_2(JCPDS: 085–1802)，SnS_2(JCPDS: 023–0677)，TiS_2(JCPDS: 070–6204)，WS_2(JCPDS: 084–1399)，ZnS(JCPDS: 072–4841)．

29.5%と37.2%)のに対し，ギ酸生成ではCuS(4.5%)が調べたサンプルの中では高い選択性を示した(**図5**)．

電気化学反応を行った後の硫化物サンプルに関して，XRD測定によってキャラクタリゼーションを行った(ここでは，後に述べる金属電極との比較の際に行った電気化学測定の後にキャラクタリゼーションを行った)．その結果，Ag_2S，CdS，CuSに関して一部金属もしくは酸化物相に変化していることが分かった(**図6**)．このことは−0.7 V(vs. SHE)より負の電位では硫化物は金属相になるという既報と一致している[39][40]．一方で，得られた化合物は報告されている金属硫化物上での二酸化炭素還元生成物と一致しており[9][15][16]，対応する金属電極上のものとは異なっている[1]．例えば，Baggerらは*OCHOや*COOH，*CO，*Hといった二酸化炭素還元ならびに水素発生反応の中間体の吸着エネルギーを基に金属電極を4つのグループに分類しており[4]，その中ではカドミウム電極はギ酸を，銅電極は炭化水素を優先的に生成するグループに分類される．一方，例えばCdSを用いた既報では，金属カドミウムとは異なり一酸化炭素を主に生成し，また反応後のX線光電子分光測定においても硫化物相が維持されていることが報告されている[15]．このことから，本研究で観測された一酸化炭素生成は金属カドミウムではなく，CdSの特性であるといえる．したがって，本研究では，反応後は一部金属に変化しているものの，観測された活性に関しては金属硫化物の特性を反映していると判断した．仮に金属相や他の相が活性に影響を及ぼしているとしても，「この触媒を使い，この条件で反応を行ったらこの活性，選択性が得られる」という対応関係は変わらないため，続いて行う回帰分析の結果は有意なものであると考えられる．

ここで観測された結果を基に，金属硫化物のどのような物理化学パラメータが活性に寄与しているかを重回帰分析を用いて特定することを試みた．回帰分析は説明変数と目的変数

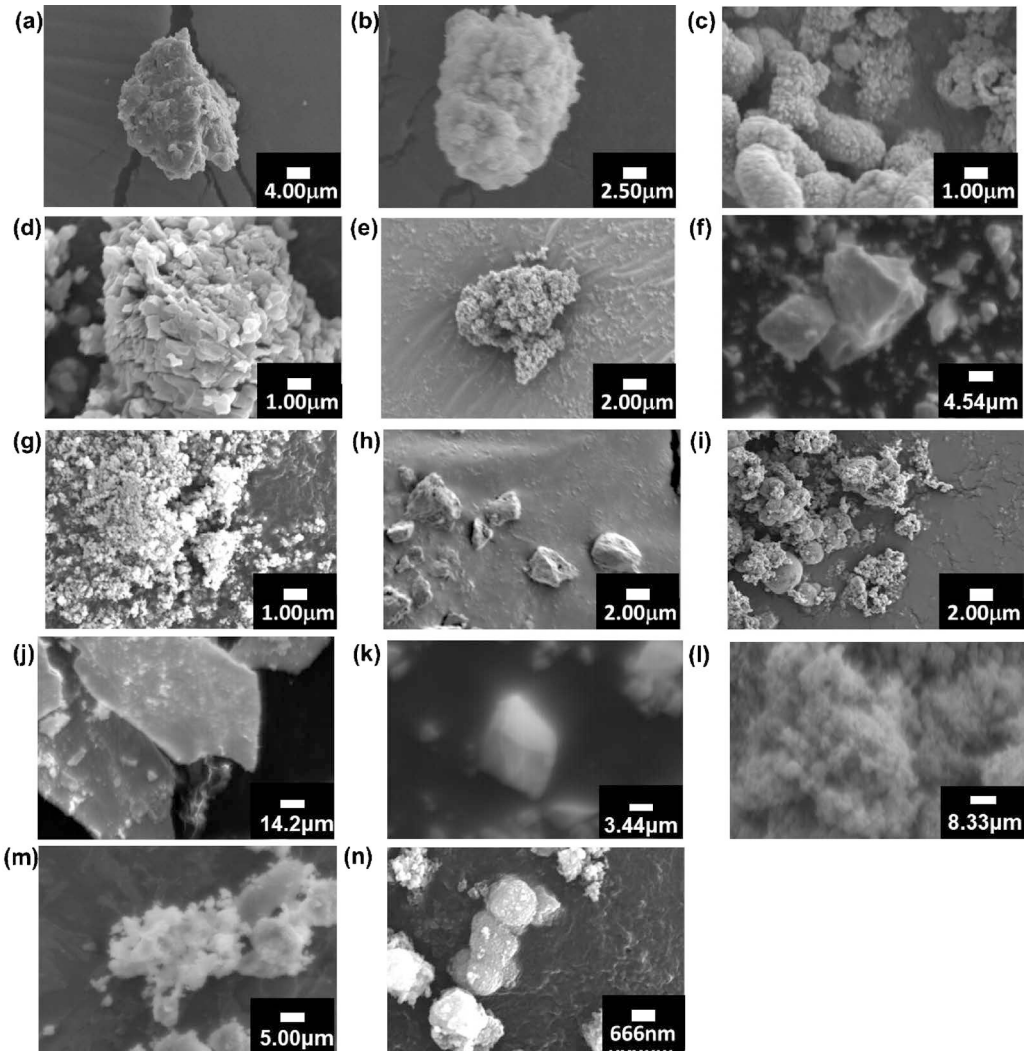


図2　金属硫化物サンプルのSEM画像．(a) Ag_2S，(b) CdS，(c) CoS_2，(d) CuS，(e) Fe_3S_4，(f) In_2S_3，(g) MnS，(h) MoS_2，(i) NiS_2，(j) Ni_3S_2，(k) SnS_2，(l) TiS_2，(m) WS_2，(n) ZnS.

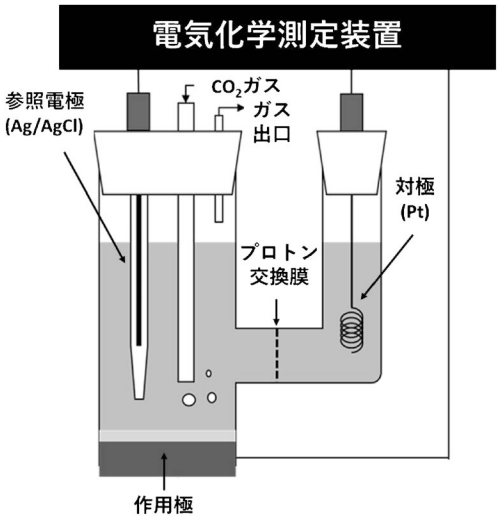


図3　電気化学測定に用いたセルの模式図.

の関係を表すモデル式を推測する手法であり，重回帰分析は説明変数が二つ以上ある場合に相当する．本研究ではモデル式を求めることではなく，各説明変数の寄与の大きさを調べることが目的なので，モデルとしては最も単純な線形モデルを採用し，その各説明変数の係数(の絶対値)の大きさを比較することで寄与の大きさを議論することとした．

本研究に重回帰分析を適用する上で，サンプル数の少なさが問題となる．回帰分析を行う上では，説明変数となるパラメータの数よりも，サンプルの数は多くなくてはならない．しかし，本研究では14種類のサンプルしか試験していないため，説明変数として使えるパラメータが限られてしまう．また，このパラメータ間の相関が大きい場合(共線性という)にも，回帰がうまくいかなくなる．そこで，本研究ではこれらを解決するため，部分最小二乗法(partial least square: PLS)およびLASSO(least absolute shrinkage and selection operator)回帰の二つの手法を用いることにした．PLSは互いに相関のある複数の変数を，互いに無関係な少数の変数(主成分)に変換することで，次元数を減らすことができる手

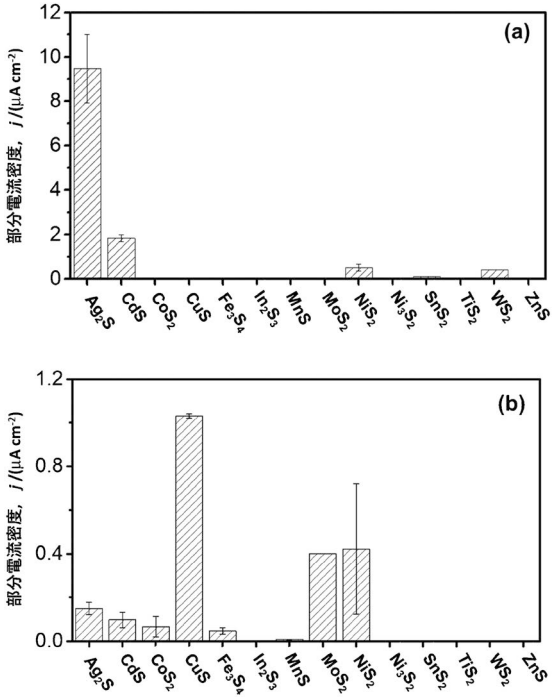


図4　金属硫化物を電極触媒として用いた際の，二酸化炭素からの(a) 一酸化炭素ならびに(b) ギ酸生成の活性．

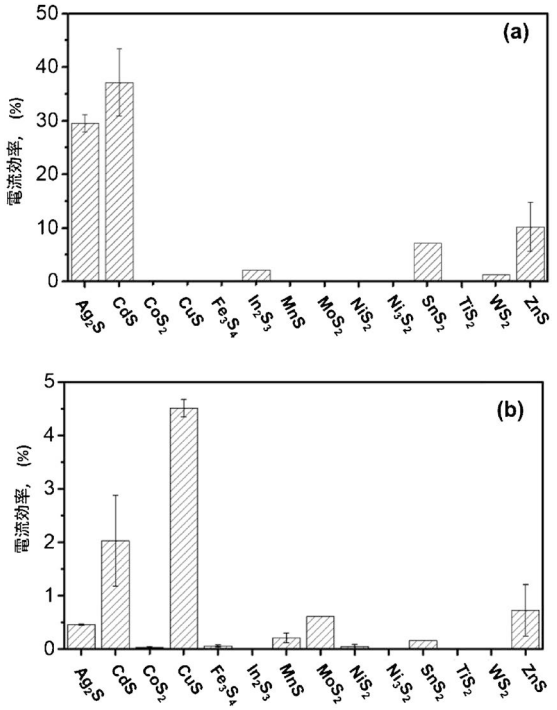


図5　金属硫化物を電極触媒として用いた際の，二酸化炭素からの(a) 一酸化炭素ならびに(b) ギ酸生成の選択性．

法である[41]．一方，LASSO 回帰は正則化パラメータを導入することで，最も寄与率の高いパラメータ以外のパラメータの係数をゼロにすると同時に，過学習(ノイズ成分までフィッティングしてしまうこと)を避けることができる[42]．したがって，これら二つの手法により，サンプル数ならびに共線

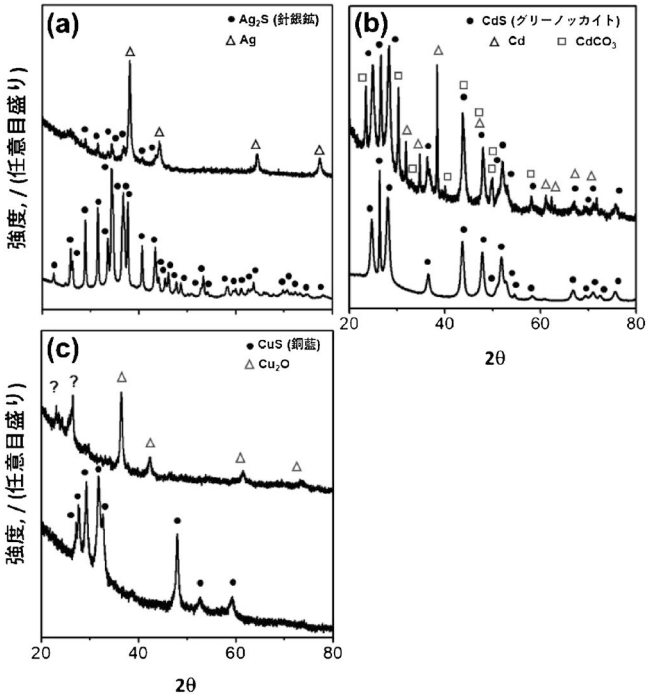


図6　電気化学測定前後における金属硫化物の XRD パターン．(a) Ag_2S，(b) CdS，(c) CuS．電気化学測定時における印加電位はそれぞれ Ag_2S が −0.96 V vs. 可逆水素電極(reversible hydrogen electrode: RHE)，CdS が −1.22 V vs. RHE，CuS が −1.03 V vs. RHE．

性の問題を回避することができる．説明変数としては**表 2** に示す物性パラメータを，目的変数は二酸化炭素還元における一酸化炭素ならびにギ酸生成の部分電流密度(の対数)を用いた．結合長や結合角などの構造的なパラメータは XRD データのリートベルト解析から求め，バンドギャップ，伝導帯下端，絶対電気陰性度，生成エネルギー，定圧モル比熱は文献値を用いた[43][44]．なお，各々のパラメータは回帰分析前に規格化してある．これは，回帰分析は説明変数の値の大きさに左右されるためである．例えば，同じ重さでも「1 kg」を用いた場合と「1000 g」を用いた場合には，(数値が大きいので)後者の影響が大きく出てしまう．そこで，これらの影響を取り除くために，本研究では各説明変数と目的変数の値に対して次の式を用いてオートスケーリングを行い，平均を 0，標準偏差を 1 となるような規格化を行った．

$$x'_{ij}=\frac{x_{ij}-\bar{x}_j}{\sigma_j}$$

ここで，$\bar{x}_j$ および σ_j はそれぞれパラメータ j の算術平均ならびに標準偏差である．

$$\bar{x}_j=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_{ij}}{n}$$

$$\sigma_j=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_{ij}^2-\bar{x}_j^2)}{n}}$$

PLS 回帰および LASSO 回帰を行うにあたり，それぞれ適切な主成分数と正則化パラメータを求める必要があるが，これを一つ抜き交差検証(リーブワンアウトクロスバリデー

表２　金属硫化物の重回帰分析に用いた説明変数.

パラメーター	
金属-硫黄結合長[Å]	金属硫化物結晶中の金属イオンと硫黄イオンの結合距離
金属-硫黄-金属角度[°]	金属硫化物結晶中の金属-硫黄-金属結合の角度
最近接金属-金属距離[Å]	金属硫化物結晶中の二つの金属イオンの最近接距離
d電子数	M^0状態での金属のd電子数
最大s軌道半径[pm]	M^0状態での金属の最大s軌道半径
最大d軌道半径	M^0状態での金属の最大d軌道半径
ΔH_f[kJ/mol]	金属硫化物の標準生成エネルギー
C_p[kJ/mol K]	298Kにおける金属硫化物の定圧モル比熱
絶対電気陰性度	半導体の電気陰性度
第一イオン化エネルギー[eV]	金属の第一イオン化エネルギー
電子親和力[eV]	金属の電子親和力
バンドギャップ[eV]	金属硫化物のバンドギャップ
伝導帯下端[eV]	金属硫化物の伝導帯下端
金属の標準酸化還元電位[V]	M^{n+}/M対の標準酸化還元電位

ション)により求めた[45]．流れは次の通りである(図７)．まず，各サンプルのうち，１つだけを取り除き，残ったデータで回帰分析を行う．続いて，事前に取り除いたサンプルをテストデータとして予測モデルと比較し，誤差を求める．次に，別のサンプルを取り除き，同様の手順を踏む．これを全サンプルについて行い，誤差の和を求める．この一連の手続きをすべての主成分数/正則化パラメータ値で行い，最も誤差の和が小さい場合のこれらの値を採用する．計算は統計分析ソフトR[46]で行い，PLSとLASSO回帰はそれぞれPLSパッケージとglmnetパッケージを用いた．

回帰分析の結果を図８に示す．こちらからわかるように，一酸化炭素の生成においては金属−硫黄間の結合距離や最近接金属間距離などの構造的なパラメータが大きく寄与していることが分かる．こちらはPLSおよびLASSO回帰の両方において同様の結果が得られている(図８(a)，(c))．一方で，ギ酸生成における結果を見てみると，こちらは電気陰性度やs軌道半径，もしくは定圧モル比熱などの電子状態に起因するパラメータが係数が大きく，一酸化炭素生成時に大き

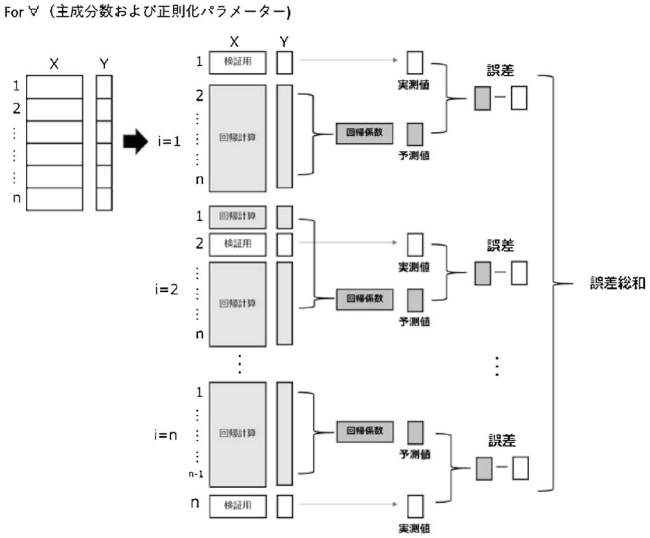


図７　一つ抜き交差検証(リーブワンアウトクロスバリデーション)の手順.

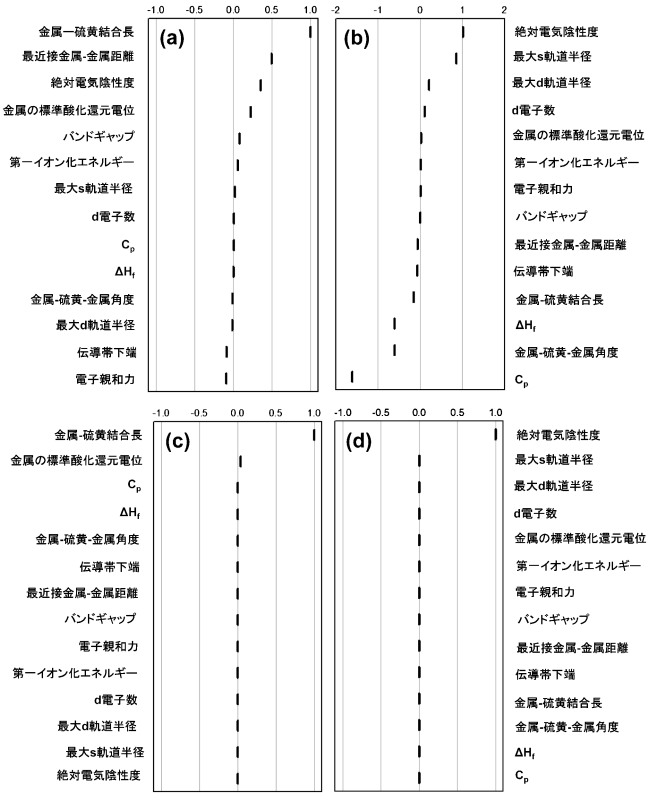


図８　14種類の金属硫化物上における電気化学的二酸化炭素還元に対して，(a)，(b) PLSおよび(c)，(d) LASSO回帰を行った際の結果．(a)，(c)一酸化炭素生成，(b)，(d)ギ酸生成．横軸の値は各パラメータの係数を表す．

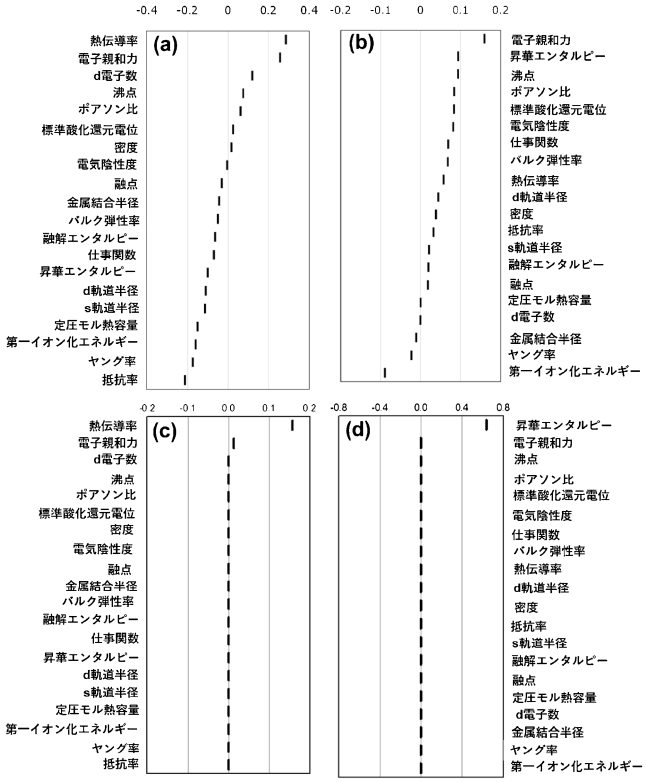


図 9　金属電極上における電気化学的二酸化炭素還元に対して，(a)，(b) PLS および(c)，(d) LASSO 回帰を行った際の結果．(a)，(c) 一酸化炭素生成，(b)，(d) ギ酸生成．横軸の値は各パラメータの係数を表す．

な影響を及ぼしていた金属–硫黄結合長の寄与は小さいことが明らかとなった(図 8(b)，(d))．また，同様の分析を金属電極において行った結果を**図 9** に示す．ここでは，報告のある五種類の金属(銀，カドミウム，銅，鉄，亜鉛)[47]に対して20個のパラメータを説明変数に用いて解析を行った．こちらから分かるように，金属電極を用いた際には一酸化炭素，ギ酸生成のどちらに関しても熱伝導度や電気陰性度などの電子状態に起因するパラメータが大きく寄与している．まとめると，金属電極上の一酸化炭素およびギ酸生成，ならびに金属硫化物上でのギ酸生成においては電子的なパラメータが大きく影響しており，一方で金属硫化物上での一酸化炭素生成のみ構造に影響を受けることが判明した．このことは金属硫化物上での二酸化炭素からの一酸化炭素生成は特異なメカニズムで進行していることを示唆しているとともに，触媒の組成を変えることなく構造のみをいじることで選択性の制御が可能であることを示した結果であるといえる．

最後に，なぜ金属硫化物上での一酸化炭素生成では構造的パラメータに影響されるのかを議論する．金属硫化物上における二酸化炭素還元に関しては第一原理計算を用いて議論されており，その中で(他の電極触媒材料と同様に)どのように中間体が吸着しているかが選択性を決める要因となっている．たとえば，Li らの報告だと一酸化炭素選択性が高い CdS 上では中間体は二つの Cd 原子に架橋するように吸着しているのに対して，選択性の低い MoS_2 では一つの硫黄原子上に吸着している[15]．さらに，Xin らは Ni をドープした MoS_2 において DFT 計算を行い，中間体が硫黄サイトに吸着する際には Ni–S の構造が歪むのに大きなエネルギーを要するのに対し，Ni サイトに吸着する際には少なくて済むという計算結果を得ている[11]．したがって，硫黄サイト上の中間体はこの大きな歪みエネルギーのために吸着が弱くなり，一酸化炭素が脱離しやすくなる．

上記の議論は第一原理計算を基にした議論であるが，今後はその場分光法などを駆使して実験的に金属硫化物上での一酸化炭素生成のメカニズムを明らかにしていきたいと思う．また，現在複数の金属を含む複合金属硫化物に対して，非線形のモデルを用いた重回帰分析による二酸化炭素還元活性パラメータの抽出を進めており，その過程でいくつかのサンプルが C2 以上の炭化水素を生成することをすでに見出している．こちらによりより幅広い観点(材料，物性)からの触媒材料設計指針を提示できると期待している．

本研究は，文部科学省科学研究費補助金　新学術領域研究「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光—物質変換系の創製」公募研究(課題番号　18H05159)ならびに科学技術振興機構　戦略的国際共同研究プログラム(課題番号　JPMJSC18H7)の助成の下行われた．

文　　献

(1) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki: Chem. Lett., **14**(1985), 1695–1968.
(2) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto and O. Koga: Electrochim. Acta, **39**(1994), 1833–1839.
(3) S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfelt, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo and I. Chorkendorff: Chem. Rev., **119**(2019), 7610–7672.
(4) A. Bagger, W. Ju, A. S. Varela, P. Strasser and J. Rossmeisl: ChemPhysChem., **18**(2017), 3266–3273.
(5) F. Abild–Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T. R. Munter, P. G. Moses, E. Skúlason, T. Bligaard and J. K. Nørskov: Phys. Rev. Lett., **99**(2007), 4–7.
(6) H. A. Hansen, J. B. Varley, A. A. Peterson and J. K. Nørskov: J. Phys. Chem. Lett., **4**(2013), 388–392.
(7) A. A. Paterson and J. K. Nørskov: J. Phys. Chem. Lett., **3**(2012), 251–258.
(8) A. Yamaguchi, M. Yamamoto, K. Takai, T. Ishii, K. Hashimoto and R. Nakamura: Electrochim. Acta, **141**(2014), 311–318.
(9) N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, K. Takai, Y. Li, A. Yamaguchi, A. Gilbert, Y. Ueno, N. Yoshida and Y. Oono: Sci. Adv., **4**(2018), eaao7265.
(10) J.–E. Lee, A. Yamaguchi, H. Ooka, T. Kazami, M. Miyauchi, N. Kitadai and R. Nakamura: Chem. Commun., **57**(2021), 3267–3270.
(11) X. Hong, K. Chan, C. Tsai and J. K. Nørskov: ACS Catal., **6**(2016), 4428–4437.
(12) H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber and O. Meyer: Science, **293**(2001), 1281–1285.
(13) W. Nitschke, S. E. McGlynn, E. J. Milner–White and M. J. Russell: Biochim. Biophys. Acta Bioenerg., **1827**(2013), 871–881.
(14) A. Parkin, J. Seravalli, K. A. Vincent, S. W. Ragsdale and F. A. Armstrong: J. Am. Chem. Soc., **129**(2007), 10328–10329.

(15) Y. H. Li, L. Cheng, P. F. Liu, L. Zhang, M. Y. Zu, C. W. Wang, Y. H. Jin, X. M. Cao, H. G. Yang and C. Li: ChemSusChem., **11** (2018), 1421–1425.
(16) T. Shinagawa, G. O. Larrazábal, A. J. Martín, F. Krumeich and J. Pérez–Ramírez: ACS Catal., **8**(2018), 837–844.
(17) S. Zhao, S. Guo, C. Zhu, J. Gao, H. Li, H. Huang, Y. Liu and Z. Kang: RSC Adv., **7**(2017), 1376–1381.
(18) K. C. Leonard and A. J. Bard: J. Am. Chem. Soc., **135**(2013), 15885–15889.
(19) W. T. Hong, R. E. Welsch and Y. Shao–Horn: J. Phys. Chem. C, **120**(2016), 78–86.
(20) M. Zhong, *et al.*: Nature, **581**(2020), 178–183.
(21) A. Mazheika, Y.–G. Wang, R. Valero, F. Viñes, F. Illas, L. M. Ghiringhelli, S. V. Levchenko and M. Scheffler: Nat. Commun., **13**(2022). 419.
(22) A. Rendón–Calle, S. Builes and F. Calle–Vallejo: Curr. Opin. Electrochem., **9**(2018), 158–165.
(23) Y. Huang, Y. Chen, T. Cheng, L. W. Wang and W. A. Goddard: ACS Energy Lett., **3**(2018), 2983–2988.
(24) T. Yoyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa and K.–I. Shimizu: ACS Catal., **10**(2020), 2260–2297.
(25) B. R. Goldsmith, J. Esterhuizen, J. X. Liu, C. J. Bartel and C. Sutton: AIChE J., **64**(2018), 2311–2323.
(26) A. Yada, K. Nagata, Y. Ando, T. Matsumura, S. Ichinoseki and K. Sato: Chem. Lett., **47**(2018), 284–287.
(27) X. Zhu, J. Yan, M. Gu, T. Liu, Y. Dai, Y. Gu and Y. Li: J. Phys. Chem. Lett., **10**(2019), 7760–7766.
(28) K. Tran and Z. W. Ulissi: Nat. Catal., **1**(2018), 696–703.
(29) S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev and A. A. Rempel: Superlattices Microstruct., **83**(2015), 35–47.
(30) Y. Li, Y. Hu, S. Peng, G. Lu and S. Li: J. Phys. Chem. C, **113** (2009), 9352–9358.
(31) X. Chen and R. Fan: Chem. Mater., **13**(2001), 802–805.
(32) F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li and X. Huang: Power Technol., **198** (2010), 267–274.
(33) A. Roldan, N. Hollingsworth, A. Roffey, H.–U. Islam, J. B. M. Goodall, C. R. A. Catlow, J. A. Darr, W. Bras, G. Sankar, K. B. Holt, G. Hogarth and N. H. de Leeuw: Chem. Commun., **51** (2015), 7501–7504.
(34) A. Roffey, N. Hollingsworth and G. Hogarth: Nanoscale Adv., **1**(2019), 3056–3066.
(35) R. Gaur and P. Jeevanandam: J. Nanosci. Nanotechnol., **18** (2018), 165–177.
(36) J. Cantu, J. Valle, K. Flores, D. Gonzalez, C. Valdes, J. Lopez, V. Padilla, M. Alcoutlabi and J. Parsons: J. Environ. Chem. Eng., **7**(2019), 103463.
(37) P. Sharma, A. Kumar, S. Bankuru, J. Chakraborty and S. Puravankara: New J. Chem., **44**(2020), 1594–1608.
(38) S. Biswas and S. Kar: Nanotechnology, **19**(2008), 045710.
(39) N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, K. Takai, N. Yoshida and Y. Oono: Sci. Adv., **5**(2019), 1–10.
(40) N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, S. Okada, W. Takahagi, Y. Nakano, Y. Takahashi, K. Takai and Y. Oono: Commun. Chem., **4**(2021), article number 37.
(41) S. Wold, M. Sjöström and L. Eriksson: Chemom. Intell. Lab. Syst., **58**(2001), 109–130.
(42) R. Tibshirani: J. Roy. Stat. Soc. B, **58**(1996), 267–288.
(43) Y. Xu and M. A. A. Schoonen: Am. Mineral., **85**(2000), 543–556.
(44) K. C. Mills: Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, Butterworth, (1974).
(45) S. Wold: Technometrics, **20**(1978), 397–405.
(46) R. C. Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, The R Developments Core Team, (2019).
(47) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda and K. Ito: The Chemical Society of Japan, **63**(1990), 2459–2462.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

山口　晃
2015年　東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了
2015年～2016年　理化学研究所環境資源科学研究センター　特別研究員
2016年4月―現職
2016年5月―理化学研究所環境資源科学研究センター（兼任）
専門分野：電気化学，無機材料，エネルギー変換
◎無機金属酸化物/硫化物材料を用いた電極触媒の開発に従事．
二酸化炭素還元や酸素発生反応を主に対象としている．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

山口　晃

新井勝樹

An Niza El Aisnada

Lee Ji-Eun

北台紀夫

中村龍平

宮内雅浩

講義ノート

金属腐食の概要と局部腐食 I
～腐食基礎～

篠　原　　正*

1.1. はじめに

装置や構造物には数多くの金属材料が使われている．しかも，こうした金属材料とそれがさらされている環境の組み合わせは多種多様であることから，考慮すべき腐食形態やその機構も多岐にわたる．本稿では，電気化学を初めとして腐食科学の基礎について解説するとともに，各種金属材料の耐食性発現機構ついても解説する．

1.2. 腐食反応

(1) 水の役割

図1.1(a)は，横軸に原子レベルの距離を，縦軸に電気化学エネルギーをとった，金属表面近傍の模式図である．電気化学エネルギーは化学エネルギー(化学種の種類と濃度で決まる)と電気エネルギー(化学種の価数と電位で決まる)の和で表される．ここで電位は，物理学と同様に，無限遠を0 Vとし，単位電荷を無限遠から対象となる相内に移動させる際のエネルギーとして定義される．すなわち，電荷 q を無限遠から移動させた際のエネルギーを Q とすると，電位(ϕ)は $\phi = Q/q$ であり，これは絶対電位と呼ばれる．電極の電位(電極電位)については2.(3)節で詳しく述べる．

表面の金属原子は，いわゆる金属結合で他の原子や電子と結びついているため，それを真空中あるいは空気中で外部へ取り出すには非常に大きなエネルギーが必要である．例えば，真空蒸着装置は熱によって，また，スパッタリングではArイオン等が叩きつけられる際のエネルギーによって金属原子を金属の外部へ取り出している．一方，金属が水と接している場合を考えると，水分子は図1.1(b)に示すような構造のために酸素原子は若干負に荷電し，水素原子は若干正に荷電することで，電気的に分極している．従って水中に金属イオン(M^{z+})が存在すると，水分子は負に荷電した酸素原子を金属イオンに向けて配位する(通常，金属イオンを中心に，水6分子が正八面体の頂点に配位するとされる：$M^{z+}(H_2O)_6$，図1.1(c))．このとき，金属イオンからの電界はイオンから外向きであるのに対して，水分子からの電界は外からイオンの向きになるため，双方が打ち消し合い，結果としてエネルギー的に非常に安定化する．このような水を配位したイオンを水和イオン(アコイオン)という．このように，“さび”の生成に水が必要なのは，安定な水和イオンを形成させることによって，金属原子を金属外部へ取り出すためである．

なお，通常水和イオンを表記する際には，H_2O を省略し

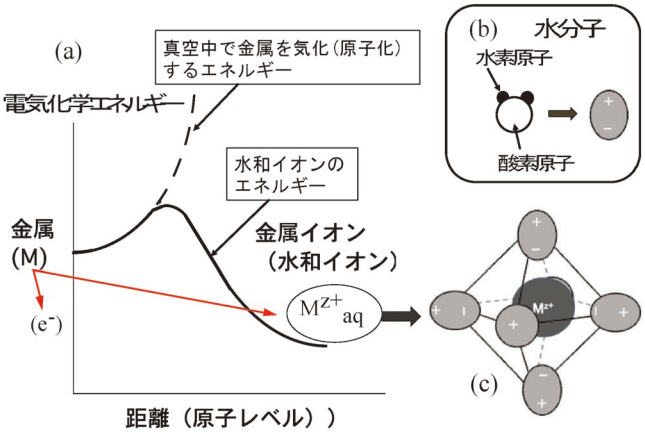


図1.1 (a) 金属表面近傍(縦軸：電気化学エネルギーレベル，横軸：原子レベルでの距離)，(b) 水分子および(c) 水和イオンの模式図．(オンラインカラー)

* 元，物質・材料研究機構
Corrosion and Protection of Metals I ～ Introduction to Corrosion Study ～; Tadashi Shinohara (Formerly, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: *corrosion, electrochemistry, E–pH diagram (potential–pH diagram), Tafel equation, polarization curve*
2022年3月28日受理[doi:10.2320/materia.62.48]

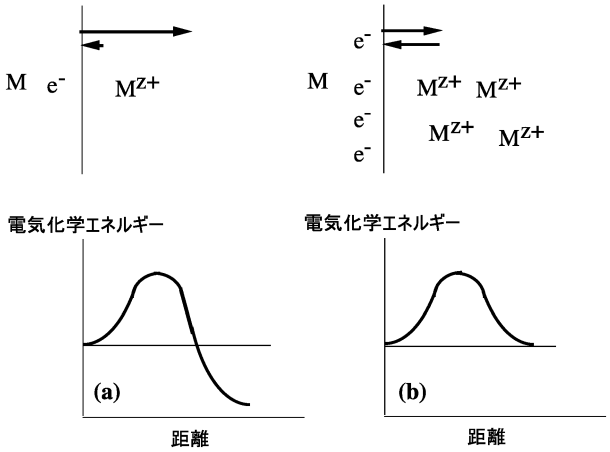


図1.2　金属を水中に浸漬した際の金属イオン濃度(上図)とエネルギー状態(下図)(a) 浸漬当初，および(b) 平衡状態.

て金属イオン(M^{z+})のままとしている.

⑵　酸素の役割

金属原子が電子を金属内に残して金属イオンとして溶解してゆくと(**図1.2**(a))，

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (1)$$

という反応が進み，水溶液内の M^{z+} 濃度が上昇し(これは，水和イオンの電気化学エネルギーが大きくなったことに対応する)，やがては両者(表面の金属原子と水和イオン)の電気化学エネルギーが等しくなる(図1.2(b))．この状態では，式(1)の右向きと左向きの反応速度が等しくなって，見かけ上溶解反応は進行しなくなる．この溶解反応を進めていく(式(1)の反応を右向きに進める)ためには，金属に残った電子を消費し，図1.2(a)の状態に戻す必要がある．この電子を消費する反応として代表的なものが溶存酸素(水に溶けている酸素)の還元

$$1/2\,O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (2)$$

である．式(1)(2)を併せて

$$2M + z/2\,O_2 + zH_2O \rightarrow 2M^{z+} + 2zOH^- \qquad (3)$$

が全体の反応となる．このように，“さび”の生成における酸素の必要性は，式(1)の金属の溶解反応を滞りなく進行させるために，電子を消費させることにある.

なお，酸性水溶液中で電子を消費する反応は水素イオン(H^+)還元(H_2 発生)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (4)$$

で，式(1)(4)を併せた

$$2M + 2zH^+ \rightarrow 2M^{z+} + zH_2 \qquad (5)$$

が全体の反応となる.

⑶　電気化学反応

式(1)は，金属が電子を放つ(金属から電子を奪う)反応であり，これを酸化反応(アノード反応)という．一方，式(2)(4)は酸素(O_2)あるいは水素イオン(H^+)が電子を使う(消費する：O_2 あるいは H^+ に電子を与える)反応であり，これを還元反応(カソード反応)という．アノード反応とカソード反応は，式(3)(5)のように必ず同時に起こる.

式(1)～(5)のように化学反応と電子の移動が同時に生じる反応を電気化学反応という．この電気化学反応の程度は電気化学エネルギーに依存し，このうち電気エネルギーを与える電位は，物理学と同様に，無限遠を基準(0 V)とする．しかし，通常の電位測定に用いる電圧計は，二電極間の電位差(起電力)を測定するものであるので，無限遠を基準とすることでは実測できない．そこで，電気化学では

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

で全ての活量を1とした電極(標準水素電極：Standard Hydrogen Electrode, SHE)の電位を基準としている．すなわち，電極Aの電位(電極電位：E_A)は，電極AとSHEとの間に電圧計を繋ぐことで測定でき，$E_A = \phi_A - \phi_{SHE}$ となる．ここで，ϕ_A および ϕ_{SHE} は電極AおよびSHEの絶対電位である.

しかしながら，標準水素電極を実験室や現場で使うことは難しいので，実際には電位が安定している電極を使って測定する．こうした電位が安定している電極を基準電極あるいは照合電極といい，SHE以外に飽和甘汞電極(飽和カロメル電極，Saturated Calomel Electrode: SCE)や銀/塩化銀電極(Silver/Silver Chloride Electrode, SSE)などがある．以下では，電位はこれらSHEを含む照合電極を基準として測った値として示し，単位は［V vs. SHE］(SHE基準)あるいは［V vs. SCE］(SCE基準)などと記す．また，それぞれの照合電極のSHEに対する電位がわかっているので(**図1.3**)，容易にSHE基準に換算できる.

金属の電気化学エネルギーは電位が高いほど高くなり，アノード反応―金属の溶解，あるいはより価数の高いイオンへの移行―が生じやすい．逆に，電位が低いほど金属表面の電気化学エネルギーが低くなって，カソード反応―金属の析出，あるいはより価数の低いイオンへの移行―が生じやすくなる．したがって，電位は環境の酸化力(あるいは還元力)の指標とも言える.

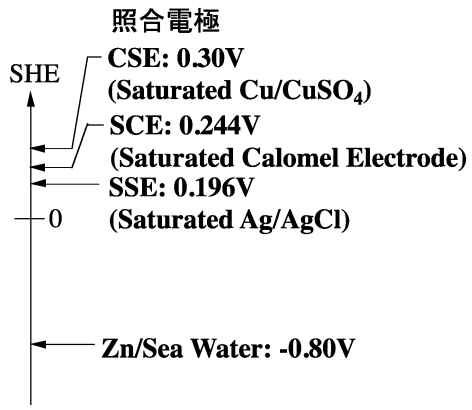


図1.3　市販されている照合電極の種類と電位(SHE基準).

(4) 電位–pH 図

金属イオンは水と反応して水酸化物や酸化物を生成する．水酸化物や酸化物の安定性(それらが溶解するか否か)は酸性度(pH)によるので，pH はもう一つの代表的な環境の指標といえる．金属材料の耐食性を判断する手段として，電位(E)と pH という二つの指標を両軸に取った状態図(電位–pH 図)が用いられる．イオン種の安定域ではその金属は腐食し，金属そのものあるいは個体(酸化物あるいは水酸化物)の安定域であればその金属は耐食性を持っている，と判断する．**図1.4** は種々の金属の電位–pH 図[1]である．図中右下がりの 2 本の線の間が水の安定域で，一般的には，我々が住んでいる世界はこの中のどこかにあると言える．なお，ここでの耐食性は，金属全体が一様に溶解する形態に対するものであり，このような腐食形態を均一腐食という．また，金属全体としては耐食性を維持しているが，特定の場所でのみ腐食が生じる場合がある．このような腐食形態を局部腐食といい，第 3 回および第 4 回の講義で詳しく述べる．

金は水の安定域で金属そのものが安定であり，優れた耐食性を持っている．その他の多くの金属は特定の pH 範囲で酸化物あるいは水酸化物が安定で耐食性を持つ．例えば，Al は薄くて(nm オーダー)緻密な酸化物皮膜(Al_2O_3)が生成されて，中性付近の pH 範囲で耐食性を示す．Ti，Ni，Cr なども薄い皮膜で金属表面が覆われて耐食性を発揮する(passivity[1])．とくに Ti はほとんどの pH 範囲で TiO_2 の皮膜が形成され，優れた耐食性を示す．

一方，Mg，Zn，Pb，Cu は，腐食生成物が沈着してできる比較的厚い(μm オーダー)膜によって耐食性を発揮する(passivation[1])．例えば，Zn は $Zn(OH)_2$ や塩基性の塩化物や炭酸塩を形成することで，中性付近の pH 範囲で耐食性を示す．

こうした各種金属の耐食性を膜の厚さ(passivity/passivation)に着目してまとめ，**表1.1**に示す．passivity 金属は，水と反応して直ちに皮膜を生成するので，耐食性達成までの時間が非常に短い．ステンレス鋼も passivity 金属で，表面は CrOOH(オキシ水酸化物)に覆われる．達成時間が短い分，水質や流れの影響を受けにくい．しかし，Cl^- イオンなどの攻撃性因子が存在すると，それによって皮膜が破壊され，そこでのみ腐食が発生・進行して，局部腐食を起こすことがある．

表1.1　皮膜の厚さに着目した，金属の耐食性の特徴(文献(1)を編集)．

		Passivity	Passivation
1	皮膜厚さ	約1nm	約1μm
2	金属	Al (pH 4～8.5) Ti (pH 1～12) ステンレス鋼 304鋼：pH>2 316鋼：pH>1.5 Ni (pH>6) Fe (pH>10)	Zn (pH 6～13) Cu (pH 6.5～12) Pb (pH 6～11) Mg (pH>11.5) ステンレス鋼(高温水中)
3	到達時間	短い(μs：Al)	長い(数週間~数年)
4	局部腐食	感受性あり	感受性なし
5	流れの影響	感受性なし	感受性あり

一方，passivation 金属は，金属がいったん溶け，溶出した金属イオンが水酸化物などの腐食生成物を形成し，これが沈着して数週間～数年という長い時間をかけて安定化する．耐候性鋼も passivation 金属で，さび(腐食生成物)の安定化に数年かかると言われている．そのため，当初の腐食速度は炭素鋼と変わりないが，さびの安定化が達成されれば腐食速度はかなり小さくなる．また，常温では passivity 金属であるステンレス鋼も高温水中では passivation 金属で，さびの安定化に約 1,000 h を要するとされる[1]．

passivation 金属は，金属がいったん溶けた後に，長時間かけて腐食生成物が沈着するので，局部腐食感受性は小さい．しかし，溶出した金属イオンが腐食生成物を形成する際に，Cl^- や SO_4^{2-} などのアニオンとの塩を形成し，これを取り込むので，水質に敏感である．また流れがあるとイオンや腐食生成物が流失してしまい耐食性が発揮できなくなるので，流れの影響も大きい．

図1.4や表 1 で示したように，多くの金属は特定の pH 範囲で酸化物あるいは水酸化物が安定で耐食性を持つが，鉄だけはすべての pH 範囲にわたって腐食域を持つ．筆者の恩師でもある東大名誉教授　久松敬弘先生は，「最も多く利用されている鉄のこのような性質は，神が人類に与えた試練である」とおっしゃっていた．このような鉄を上手に使いこなすことは，まさに腐食・防食分野の研究者・技術者の腕の見せ所といえる．

(5) 速度論から見た腐食反応

(a) Butler–Volmer の式

2.(4)節は平衡論から見た腐食反応であり，電位と pH の条件から腐食が起こる可能性があるか否かを判断できる．一方，電気化学反応は，式(1)のような金属原子(M)とイオン(M^{z+})との反応を考えた時，右向きの反応は金属イオン(M^{z+})として水溶液中へ移行する反応であり，左向きの反応は電子(e^-)が水溶液中の M^{z+} へ移行する反応であるから，反応速度は単位面積当たりの電荷の移動速度，すなわち電流密度として与えられる．ここで，アノード反応(金属の溶解：式(1)右向き)およびカソード反応(金属の析出：式(1)左向き)の速度をそれぞれ i_A および i_C とすると，所定の電位(E)における正味の電流密度($i=i_A-i_C$)は

$$i=i_A-i_C=i_A^\circ \exp[(1-\alpha)zFE/RT] - i_C^\circ \exp[-\alpha zFE/RT] \qquad (6)$$

で与えられる．ここで，F はファラデー定数，R は気体定数，T は温度である．また，i_A°，i_C° および α は定数である．式(6)は **Butler–Volmer** の式と呼ばれる．ここで，$E=E_{eq}$(平衡電位)において $i=0$ ($i_A=i_C=i^\circ$) であるとすれば，式(6)は

$$i=i_A-i_C=i^\circ\{\exp[(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT]$$

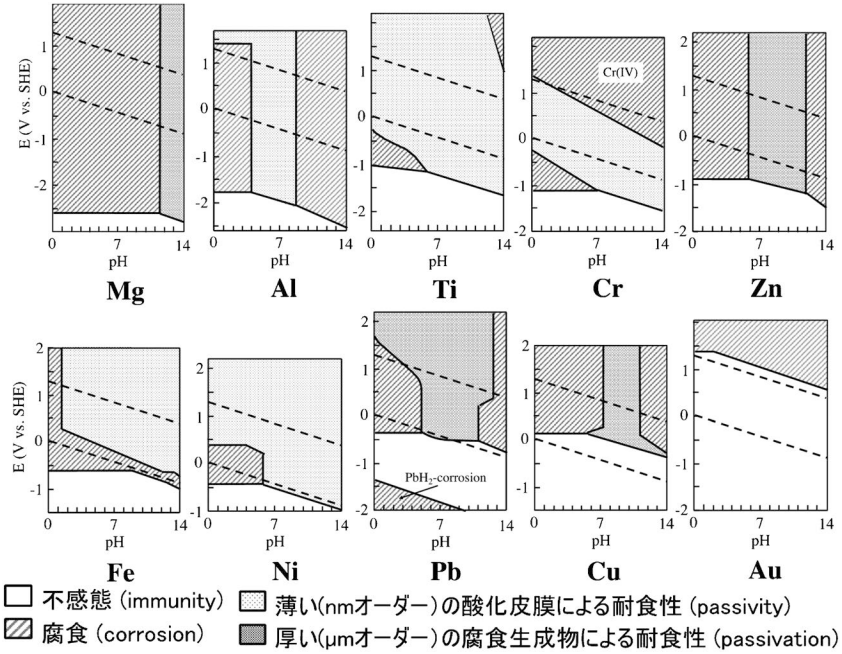


図1.4　各種金属の実測腐食領域図(文献(1)を編集).

$$-\exp[-\alpha zF(E-E_{eq})/RT]\} \qquad (7)$$

のように変形される.

式(7)は，$E=E_{eq}$ 近傍，$|(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT| \ll 1$ および $|\alpha zF(E-E_{eq})/RT| \ll 1$ の時(室温では $|E-E_{eq}|<25$ mV とされる)，一次式で近似でき，

$$\begin{aligned} i &= i^{\circ}\{[1+(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT] \\ &\quad -[1-\alpha zF(E-E_{eq})/RT]\} \\ &= i^{\circ}zF(E-E_{eq})/RT \end{aligned} \qquad (8)$$

となる．すなわち，正味の電流密度(i)は過電圧($E-E_{eq}$)に比例する.

一方，式(7)は電位が十分に高い場合はアノード反応が，また十分に低い場合はカソード反応がそれぞれ主体となるので，以下のように近似され；

電位が十分に高い時(アノード反応)：

$$i_A = i^{\circ}\exp[(1-\alpha)zF(E-E_{eq})/RT]$$

電位が十分に低い時(カソード反応)：

$$i_C = -i^{\circ}\exp[-\alpha zF(E-E_{eq})/RT]$$

さらに以下のように変形される：

(アノード反応)：

$$\begin{aligned} E &= [RT/(1-\alpha)zF]\cdot(\ln i_A - \ln i^{\circ}) + E_{eq} \\ &= b_A \log i_A + a_A \end{aligned} \qquad (9\cdot1)$$

(カソード反応)：

$$\begin{aligned} E &= [-RT/\alpha zF]\cdot(\ln|i_C| - \ln i^{\circ}) + E_{eq} \\ &= b_C \log|i_C| + a_C \end{aligned} \qquad (9\cdot2)$$

式(9・1)および(9・2)は Tafel の式と呼ばれ，a_A，a_C，b_A および b_C は定数で，Tafel 係数と呼ばれる．このように，十分に高い(あるいは低い)電位域で，アノード反応(あるいはカソード反応)が主体となる場合には，E と電流密度(i_A あるいは i_C)の絶対値の対数とは線形の関係を示す.

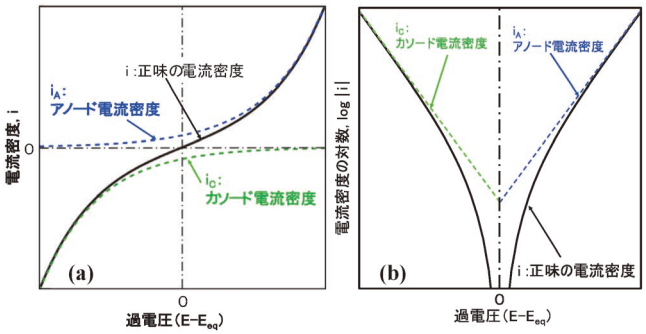


図1.5　分極曲線の模式図.(オンラインカラー)

電気化学反応における反応速度である電流密度(i)と E との関係を示した図を分極曲線という．E が駆動力(独立変数)で，i はそれに対する反応速度(従属変数)であることから，縦軸に i を，横軸に E を取る．式(6)(**Butler-Volmer** の式)の分極曲線の模式図を**図1.5**(a)に示す．$E=E_{eq}$ 近傍で，i−E には直線関係が見られる(式(8))．また，Tafel の式を考慮して，縦軸を i の絶対値の対数($\log|i|$)としたものを図1.5(b)に示す．十分に高い(あるいは低い)電位域で Tafel の関係が見られる.

電気化学反応において実測できるのは正味の電流密度であるので，通常はこれと電位との関係を分極曲線(図1.5中実線)と呼ぶ．これに対して，正味の電流密度をアノード反応とカソード反応に分けそれぞれの電流密度(i_A, i_C)と電位との関係を示したもの(図1.5中破線)を「内部分極曲線」と呼び，正味の電流密度に対するものを「外部分極曲線」と呼ぶ.

(b)　拡散律速

海水(pH 8.1)中に浸漬した Pt 電極の分極曲線の測定例[2]

を**図1.6**に示す．Ptは安定な金属で，金属自身が電気化学反応に関与することはない．そのため，分極曲線に示されるものは，水溶液中の化学種の電気化学反応で，ここでは水の電気分解；

酸素発生：$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$　(10・1)

水素発生：$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$　(10・2)

もしくは，溶存酸素還元反応(式(2))である．図中$E>1.2$ Vで酸素発生(10・1)が起こり，$E<-0.6$ Vでは水素発生(10・2)が起こっている．溶存酸素還元反応は$E<0.4$ Vで起こるが，$E<0$ Vでは反応速度(電流密度：i)がEに依存しなくなる．溶存酸素は水溶液中から金属表面へ拡散するので，Eが非常に低くiがある程度大きくなってくると，O_2の拡散が追いつかず，iは特定の値より大きくなることはない．このような状態を拡散律速といい，その限界値である拡散限界電流密度(i_L)は次式により与えられる：

$$i_L = nFDC/\delta \qquad (11)$$

ここで，Fはファラデー定数，nは反応物の価数，Dは反応物の拡散係数，Cは反応物の濃度，およびδは拡散層の厚さ(0.5 mmとされる)である．空気中酸素と平衡する溶存酸素濃度$C_{O2}=8$ ppm，溶存酸素の拡散係数$D_{O2}=10^{-5}$ cm^2/sとして式(11)を計算すると$i_{L,O2}=20\ \mu$A/cm^{2}となる．

2.(2)で述べたように，酸性水溶液中で電子を消費する反応は水素イオン(H^+)還元(式(4))であり，H^+もまた水溶液中から金属表面へ拡散する．水素イオン還元反応が拡散律速となっている場合，H^+の拡散係数$D_{H+}=9.3\times10^{-5}$ cm^2/sとして$i_{L,H+}=i_{L,O2}$となるpHを求めるとpH～4となる．すなわち，pH<4である酸性環境下ではH^+の還元が，またpH>4の弱酸性～中性～アルカリ性環境では溶存酸素還元が主たるカソード反応となる．

(c) 分極曲線による腐食条件の説明

図1.7は鉄の腐食条件を説明するための，分極曲線の模式図である．図中は想定されるアノード反応，カソード反応に対して，それぞれの電流密度と電位との関係を示しているので，いずれも内部分極曲線である．

鉄に関して，鉄の溶解反応(アノード反応，図1.7中(1))は

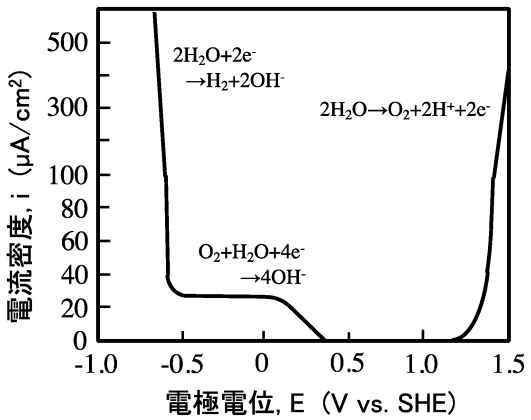


図1.6　海水(pH 8.1)中に浸漬したPt電極の分極曲線(文献(2)を編集)．

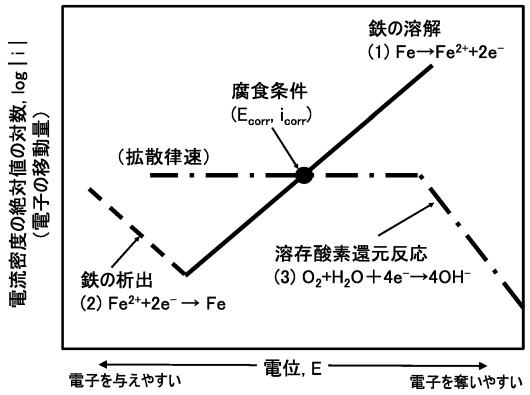


図1.7　鉄の腐食条件(E_{corr}, i_{corr})の分極曲線による説明．

電位が高いほど大きくなるので，右上がりになり，鉄の析出反応(カソード反応，図1.7中(2))は電位が低いほど大きくなるので，右下がりになる．一方，溶存酸素還元反応はカソード反応であるから右下がりになり，十分に低い電位域では拡散律速が見られる(図1.7中(3))．腐食が進行している場合，電極表面上でのアノード反応とカソード反応の大きさは等しいので，その条件(E_{corr}, i_{corr})は鉄のアノード分極曲線と溶存酸素還元反応のカソード分極曲線(拡散律速)との交点で与えられる．ここで，E_{corr}およびi_{cor}を腐食電位および腐食電流密度という．鉄の場合，腐食条件は溶存酸素還元反応の拡散律速域にあるので，$i_{corr}=i_{L,O2}=20\ \mu$A/cm^{2}である(2.(5)(b)節参照)．

1.3.　ファラデーの法則

いま金属に電流密度(i[A/cm^2])を時間(t[s])だけ流すと，単位面積あたりの全電気量はit[C/cm^2]であり，これにファラデーの法則を適用すると単位面積あたりの反応量はit/nF[mol/cm^2]となる．したがって金属の原子量をMとすれば，単位面積あたりの溶解速度((dw/dt)[g/cm^2/s])は

$$(dw/dt) = itM/nFt = (M/nF)\cdot i \qquad (12)$$

となる．また，金属の密度をρ[g/cm^3]とすれば，侵食度((dL/dt)[cm/s])は

$$(dL/dt) = (1/\rho)\cdot(dw/dt) = (M/\rho nF)\cdot i \qquad (13)$$

で与えられる．種々の金属における，1 μA/cm^{2}に相当する腐食速度を**表1.2**にまとめた．なお，腐食速度は1年あたりの量に換算してある．侵食度(dL/dt)についてみると，Pbを除くほとんどの金属で，1 μA/cm^{2}は0.01 mm/y(10 μm/y)に相当する．

2.(5)(c)節で述べたように鉄の腐食に関しては$i_{corr}=i_{L,O2}=20\ \mu$A/cm^{2}であるので，これは0.2 mm/y(200 μm/y)となる．実際には腐食生成物(さび)が腐食反応の抵抗として働くため，0.1 mm/y(100 μm/y)といわれている．この値は，水溶液中で鉄が均一に腐食する場合の代表的な値として覚えておいてほしい．この値を大きく超える侵食度が検出された場

表1.2　種々の金属における電流密度と腐食速度との関係.
（1 μA/cm^2 に相当する腐食速度）

	M 原子量	ρ 比重	n 価数	(M/nF)	(dw/dt) [g/cm^2/y]	(M/ ρ nF)	(dL/dt) [mm/y]
Fe	55.85	7.86	2	2.9E-04	9.1E-03	3.7E-05	1.2E-02
Cu	63.54	8.92	2	3.3E-04	1.0E-02	3.7E-05	1.2E-02
Zn	65.38	7.13	2	3.4E-04	1.1E-02	4.8E-05	1.5E-02
Al	26.98	2.70	3	9.3E-05	2.9E-03	3.5E-05	1.1E-02
Ti	47.90	4.54	3	1.7E-04	5.2E-03	3.6E-05	1.1E-02
Pb	207.19	11.34	2	1.1E-03	3.4E-02	9.5E-05	3.0E-02
Ni	58.71	8.8	2	3.0E-04	9.6E-03	3.5E-05	1.1E-02
Cr	52.00	6.93	3	1.8E-04	5.7E-03	2.6E-05	8.2E-03
Type 304	55.23	8.03	2.20	2.6E-04	8.2E-03	3.3E-05	1.0E-02

合には，溶存酸素以外の酸化剤の存在や腐食の局所化など，腐食機構の再検討を行う必要がある．

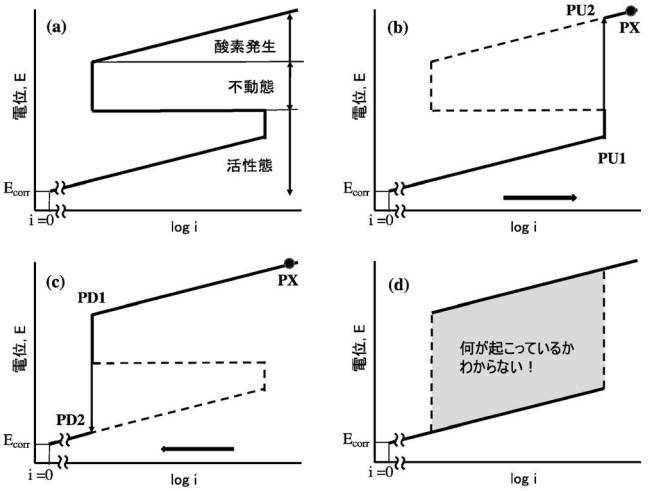


図1.8　電流制御により測定した，酸性水溶液中における鉄の分極曲線の模式図.

1.4.　電気化学測定

(1)　電位測定

2.(3)節で述べたように，電極電位の測定では，電圧計で照合電極と対象となる電極（試料電極）との電位差（起電力）を測定する．ここで，両電極に電流が流れると，両電極ともに分極するので，測定値は実際の電位差より小さくなる．また，液抵抗を R_s，電圧計の抵抗を R_Z とした場合，電圧計での測定値（E_M）は R_Z にかかる電圧であるから，以下のようになる：

$$測定値(E_M)=[R_Z/(R_Z+R_s)]\cdot[E^*-\Delta E(i)]$$

ここで，E^*が正しい電極電位（照合電極と試料電極との電位差），$\Delta E(i)$は電流（i）に伴う分極，である．R_Z にかかる電圧の割合$[R_Z/(R_Z+R_s)]$を大きくするために，R_Z はできるだけ大きくした方が良い．また，$\Delta E(i)$は i が小さいほど小さくなり，i は(R_Z+R_s)が大きいほど小さくなるので，R_Z が大きいほど精度の良い測定ができることになる．かつての電圧計は電流計に大きい抵抗（R_Z）を入れこの抵抗を流れる電流（I）からオームの法則によって電圧（$=IR_Z$）を求めていたが，実質的に R_Z を非常に大きくすることはできなかった（10^6～10^7 Ω 程度）．

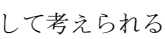
半導体技術の発展によって，入力抵抗（R_Z に相当）の大きな電子回路の設計・製作が可能となった．特に，オペレーション・アンプ（オペアンプ：演算増幅器）の登場によって，$R_Z>10^{10}$ Ω の電圧計が容易に入手できるようになり（10^{14}～10^{15} Ω のものも市販されている），電圧計によって直接電極電位や電池の起電力が測定できるようになった．

(2)　分極曲線の測定

かつて，分極曲線は縦軸に電位（E），横軸に電流密度（i）（あるいはその絶対値の対数，log $|i|$）をとっていた．これは，電位の高低を縦軸の上下で，また電流の大小を横軸の左右で表現しやすかったこともあるが，Tafel の式（$E=a+b\cdot\log|i|$）の影響が大きいと思われる．すなわち，分極曲線を $E-\log|i|$）の関係として表記し，それを直線近似すればそれがそのまま Tafel の式となる．

1960年頃に電位設定装置（ポテンショスタット）が市販されるようになって，電位制御による分極曲線測定ができるようになった[(3)]．それ以前は，電位が設定値になるように流す電流を調整するか，あるいは電流を制御しつつ電位測定を行なうしかなかった．電流制御による測定も，分極曲線の横軸に電流密度（i）（あるいはその絶対値の対数，log $|i|$）をとっていた理由の一つとして考えられる．

図1.8(a)は，酸性水溶液中における鉄のアノード分極曲線の模式図で，縦軸に電位（E）を，横軸に log $|i|$ をとっている．腐食電位（E_{corr}）より，電位が高くなるにつれて腐食速度（i）が大きくなる，Tafel の式に従う領域があり，続いて i が一定の拡散律速領域が現れる．拡散律速領域を超えてさらに電位を高くすると i が急激に小さくなる．ここでは，酸化力が極めて大きいために，



$$2Fe+3H_2O\rightarrow Fe_2O_3+6H^++6e^-$$

という反応が進み，鉄表面に薄くて（nm オーダー）緻密な Fe_2O_3 皮膜が形成され，腐食反応が抑制される．このように，大きな酸化力によって形成された薄くて緻密な酸化皮膜によって，腐食速度が非常に小さくなった状態を不動態といい，鉄の溶解が進む領域を活性態という．不動態域からさらに電位を上げると酸素発生が生じる（図1.6参照）．なお，鉄の不動態化については，次回講義で詳しく述べる．

図1.8(a)の分極曲線を電流制御によって測定する．まず，図1.8(b)のように，印加電流を 0（$i=0$，自然電位：E_{corr}）から徐々に大きくしていくと，活性態のピーク電流（PU1）まではアノード分極曲線に沿って電位が高くなるが，ピーク電流より大きな電流を加えたところで急激に電位が高くなり，酸素発生域の電位まで上昇していく（PU2→PX）．続いて，図1.8(c)のように，PX より電流を徐々に小さくしていくと，酸素発生のアノード分極曲線に沿って電位が低くなるが，不動態に達する（PD1）と急激に電位が低くなって活性態

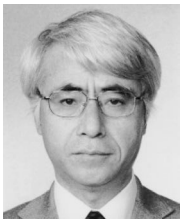
域(PD2)に移行し，自然電位(E_{corr}，$i=0$)に達する．このように，電流制御の分極では，活性態から不動態への遷移域ならびに不動態域を検出できない(図1.8(d))．ポテンショスタットを使った電位制御による分極曲線測定により，初めて不動態の挙動を把握することができた．

1.5. まとめ

腐食の基礎について解説するとともに，各種金属材料の耐食性発現機構ついて解説した．金属材料の耐食性は，酸化物や水酸化物，炭酸塩や硫酸塩などに覆われることによって達成される．金属材料の耐食性と環境因子との関係を把握することは，材料の有効利用(防食対策)のみならず耐食性材料の開発にも有効であると考えられる．

文　献

(1) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，(1993)，17–22.
(2) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，(1993)，263.
(3) 大塚俊明：金属，**92**(2022)，70–80.



篠原　正

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1985年　東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
1985年　東京大学工学部金属材料学科　助手，講師
1992年　同学部金属工学科助教授
2002年　物質・材料研究機構材料研究所　ディレクター，材料信頼性センター　グループリーダー等を経て2015年　同機構定年退職，
2015年　同機構　特別研究員
2020年　同機構　退職，現在に至る．
専門分野：ステンレス鋼の局部腐食，金属材料の大気腐食
◎40年以上にわたり，金属材料の腐食・防食の研究に従事．腐食問題の解決にあたるとともに，腐食研究の重要性を積極的に発信．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

新技術・新製品

低炭素社会実現に資する 高磁束密度・超低損失軟磁性材料（M alloy）の開発と社会実装

牧野彰宏[*1)]　遠藤　孝[*2)]　菅原沙矢香[*3)]　小林　崇[*4)]

1. 概　　要

軟磁性材料分野で長年希求され，従来から両立が非常に難しいとされてきた高い磁束密度と優れた軟磁気特性，低損失特性を兼備した，新しい高鉄濃度Fe基ナノ結晶材料（FeSiBPCu）が，2009年東北大学牧野研究室にて世界に先駆けて開発された[(1)]．本材料をコア材として用いることでモータ，トランスや磁性部品の大幅な高効率化，省エネ化や小型化が可能であることが実証されている[(2)-(4)]．

大学での学術研究レベルの成果から社会実装への進化のための重要な課題は，低コストでの材料安定生産供給と種々の形状やサイズの部材において研究室レベル以上の磁気特性を実現することである．発明から10年以上の歳月を経て，安価な原料を使い，多様な部材（巻きコア，板）においても，高価な高純度原料を用いた研究室レベル以上の優れた磁気特性が安定的に得られる新たな材料組成（M alloy）と，安定供給可能な材料製造法およびナノ結晶化新規熱処理法の確立に至った．M alloyは広範な製品に用いられ，軟磁性材料において新たなイノベーションを起こし，低炭素社会実現に貢献していくものと期待される．

2. 材料開発の背景と経緯

軟磁性材料においては，100年以上前に英国で開発されたケイ素鋼がモータや送電トランス等の磁心として現在も用いられ，約2兆円である莫大な世界市場のほぼ95％を占めている．この間，多種多様な新材料が開発されたが，その基本的な特性である高い磁束密度が得られなかったため，ケイ素鋼の代替材には成り得なかった．モータやトランスの効率は，それらの磁心である軟磁性材料の損失特性に強く依存する．現在，モータ，トランスの軟磁性材料磁心に起因する損失は国内全電力消費量の3.4％に達し，その電力損失量は火力発電所50万kwhクラス7基分に，また，温室効果ガスであるCO_2排出量に換算すると約1424万トン（国内総排出量の1.1％相当）に相当する．近年，ケイ素鋼の損失特性改善は技術の成熟に伴い，飽和状態に達しており，加えて今後，自動車などの電動化が急速に進むことを考慮すると，さらなる省エネ社会の実現のため，ケイ素鋼を凌駕する新たな低損失軟磁性材料の出現が切望されてきた．

この新しい軟磁性材料に必須な基本要件は，従来から両立が困難とされてきた高い磁束密度と優れた軟磁気特性（低い損失特性）の兼備であり，これは，軟磁性材料開発における根源的な目標そのものである．軟磁気特性（損失特性）の向上のため，従来から，Feへの様々な元素の合金化による磁歪と磁気異方性の極小化が長年行われてきた．近年では，非平衡化（アモルファス，ナノ結晶）が新たな手法として採り入れられているが，この場合にも相当量の合金化が必須である．いずれの場合も合金化に伴い鉄濃度が低下することから，結果として磁束密度が犠牲になり，高い磁束密度と優れた損失特性の両立には至らなかった．筆頭著者は2009年に，ケイ素鋼に匹敵する1.8 T以上の飽和磁束密度と著しく低い損失（ケイ素鋼の1/2から1/10）を兼備した超高Fe濃度ナノ結晶軟磁性合金（Fe-Si-B-P-Cu図1中従来ナノ結晶材料（M））の開発に成功した（**図1**）[(1)]．

3. 高鉄濃度Fe-Si-B-P-Cuナノ結晶材料（図1中従来ナノ結晶（M））の研究開発

高い磁束密度と優れた軟磁気特性の両立は，高Fe濃度非晶質組織を前駆体としたナノ結晶組織の実現により，すなわち，高い飽和磁束密度はFe基非晶質相のナノ結晶化に必須

* 株式会社Makino：1）代表取締役，東北大学名誉教授，2）技術グループ エンジニア，3）技術グループ リーダー，4）管理グループ リーダー

Contributing to the Realization of a Low-carbon Society through Development and Social Implementation of a Soft Magnetic Material（M alloy）with Ultra-low Loss and High Magnetic Flux Density; Akihiro Makino*, Takashi Endo*, Sayaka Sugawara* and Takashi Kobayashi*（Makino Co., Ltd.）
2022年10月28日受理［doi:10.2320/materia.62.55］

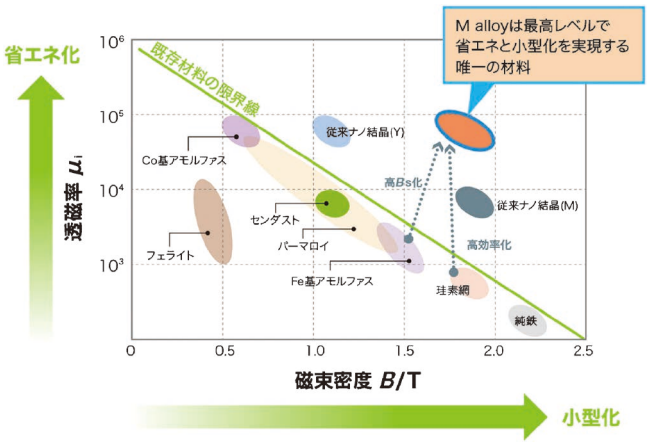


図1　種々の軟磁性材料における軟磁気特性(透磁率)と磁束密度の関係.

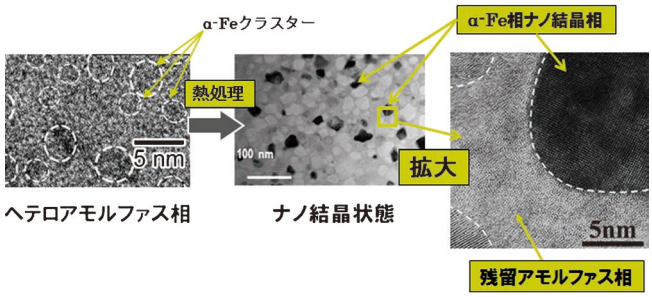


図2　ナノ結晶軟磁材料の微細組織.
(ヘテロアモルファス，ナノ結晶)

図3　自動制御された液体急冷オペレーション.

とされてきたNb, Zrなどの遷移金属(ナノ結晶化元素)の排除と高鉄濃度により，優れた軟磁気特性は均質なナノ結晶組織により実現できると着想した.

しかし，その実現には本質的課題が存在した．それは，高い磁束密度を実現できる83 at%以上の高Fe濃度Fe−半金属合金は，液体急冷法により非晶質単相は形成されず，過剰なFeは非晶質マトリクス中にμmオーダー以上の粗大なα−Fe相として析出するため，ナノ結晶組織の前駆体と成り得ないことであった．2009年，従来，非晶質形成が困難とされていた83 at%以上の高鉄濃度Fe−半金属系合金において，適量かつ，特定比率のPとCuの複合添加効果により，均質な非晶質相から偏倚した不均質な，2−3 nm以下のFeクラスターを内包した特異な非晶質相が高密度に形成され[2]，その後の熱処理によりこの不均質性を起点として，従来と異なる新規のメカニズムでナノ結晶化が実現することを見出し(**図2**)，2つの基本特性の両立という根源的課題を解決した[2].

図1に示すように，本材料(図1中従来ナノ結晶(M))は従来材料において実現できなかった軟磁気特性と高磁束密度の両立を実現した初めての材料である．本材料の応用展開を目指し，大学−企業との密接な連携の中，モータ，トランス等の電気—磁気変換製品に磁心材料として実装した結果，世界最高クラスの高効率が実証され，本材料の応用展開の可能性を検証した[3][4].

4.　実用化までの道のり

大学研究室では試薬レベルの高価な原料を使い，少量ずつ丁寧に薄帯を作製し，ナノ結晶化熱処理も高精度な小型炉を用いてきた(図1中従来ナノ結晶(M))．工業化のためには小型から大型までの種々の部材，部品において安定かつ優れた性能と低コストの実現が必須であり，このため非常に高いハードルが存在した．この解決に向けた研究開発は国内外の企業や研究機関で行われてきているが，社会実装は実現されていない.

我々は2009年の研究室レベルでの本材料開発成功から10年余りの長い道のりの中で，非常に多くの難しい技術課題を着実に解決してきた．アモルファス形成能を低下させる不純

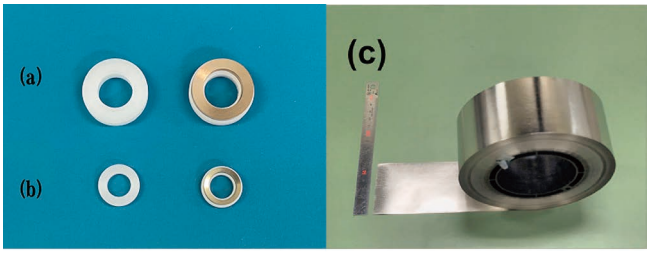
表1　M alloyと従来ナノ結晶材料(Y, M)の特性比較.

50Hz時の鉄損(W/kg)の比較

トロイダルコア	Bm(T)		
	0.8	1.0	1.2
M alloyコア	0.03	0.05	0.07
従来ナノ結晶(Y)(FeNbSiBCu)	0.03	測定不能	測定不能
Fe基アモルファス	0.23	0.35	0.44
従来ナノ結晶(M)(FeSiBPCu)	0.11	0.17	0.24

透磁率(μ')の周波数依存性(0.4A/m)

トロイダルコア	周波数(kHz)			
	1	10	100	1000
M alloyコア	60,000	50,000	17,000	1,650
従来ナノ結晶(Y)(FeNbSiBCu)	72,000	58,000	15,000	1,650
従来ナノ結晶(M)(FeSiBPCu)	10,000	9,600	4,800	740



(a) φ30×φ20×H10　(b) φ18×φ14×H5
(c)アモルファス薄帯
図4　ナノ結晶トロイダルコアとアモルファス薄帯.

図5　M alloy の応用製品.

物を含む安価な原料を使い，多様な部材(巻きコア，板)においても，高価な高純度原料を用いて少量試作された研究室試料レベル以上の優れた磁気特性が安定的に得られる新たな材料組成(M alloy)と，安定供給可能な材料製造法(**図3**)およびナノ結晶化新規熱処理法を確立し，社会実装可能な段階に至った．本技術は特許でガードされている．図1に示すようにM alloy は従来のナノ結晶材料(Y, M)よりも高いレベルで高い磁束密度と優れた軟磁気特性を兼備し，損失も著しく低い実用材料であるため(**表1**)，モータ，トランスからトロイダル小型磁性部品やシート状無線充電用磁性部品まで広範に使用可能であり，それらの小型化，高効率化と省エネ化が実現できる．さらに価格についても，現在量産されている従来ナノ結晶(Y)よりも大幅に低く，Fe 基アモルファス同等と推測され，社会実装へのバリアーは低い．

5.　応用展開と実用化状況，今後の展望

弊社(https://www.akmakino.com)では，用途に合わせた形状のM alloy(アモルファス)と当社が独自開発したナノ結晶化熱処理後のトロイダルコア，シートの提供をスタートしている(**図4**)．

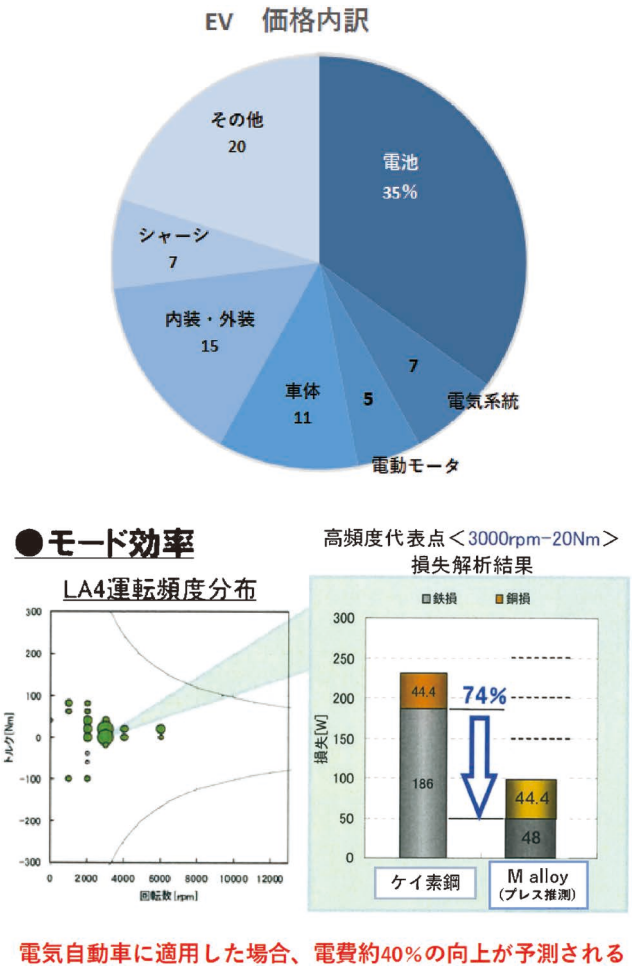


図6　EV 価格内訳と M alloy の EV モータへの適用効果.

現在，種々の企業とサンプル提供を通してネットワーク構築を進めており，近い将来多くの省エネ製品やその部品としての社会実装が期待される(**図5**)．

とりわけ，EV モータに M alloy が用いられることによる著しい高効率化と，それによる車全体のコストの35%を占めるバッテリーの負荷軽減や航続距離の向上が予測され，EV 化を加速し，低炭素社会実現に資するものと推察される(**図6**)．

6.　特　　許

本開発に関わる特許は3件出願しており，特許第7034519号など3件全て登録されている．

文　　献

(1) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue: Mater. Trans., **50**(2009), 204–209.
(2) A. Makino: IEEE Trans. Magne., **48**(2012), 1331–1335.
(3) K. Takenaka, N. Nishiyama, A. D. Setyawan, P. Sharma and A. Makino: J. Appl. Phys., **117**(2015), 417D519.
(4) N. Nishiyama, T. Tanimoto and A. Makino: AIP Advances, **6**(2016), 055925–1–055925–5.

新技術・新製品

骨基質配向化誘導を可能としたTi合金製脊椎固定用デバイス(UNIOS® PLスペーサー)の開発と製品化

高橋広幸[*1)]　井上貴之[*2)]　中島義雄[*3)]　横田勝彦[*4)]
伊東　学[**]　松垣あいら[***1)]　中野貴由[***2)]

1. はじめに

2001年，アメリカ国立衛生研究所(NIH: National Institutes of Health)は，骨強度が骨密度だけで説明出来ないことから，新たな影響因子として骨質(Bone Quality)の関与を示した[(1)]．しかしながら，骨質の実態は不明であり，当時は階層の異なる様々な因子；①骨梁構造(Bone architecture)，②骨代謝回転(Bone turnover)，③石灰化(Mineralization)，④損傷の蓄積(Damage accumulation)などがその一例として挙げられ，新しい概念として世界的に骨質の本質に関する探索がスタートした．中野らは，骨質は金属材料工学的なアプローチの中で初めて解明されることを提唱した[(2)]．つまり，骨の力学特性は，骨部位に応じて敏感に変化するコラーゲン線維/アパタイト結晶の集合組織配向性(骨基質配向性)によって決定され，特に再生骨では，その70％が骨基質配向性によって支配されることを世界に先駆けて提唱した[(3)]．しかし，骨基質配向性を考慮した骨質医療は，現在までに実現されておらず，ましてや医療デバイスとして製品化された事例は存在していなかった．一方，超高齢社会の到来に伴い，脊椎疾患に対する脊椎固定デバイスの手術件数は増加の一途をたどっており，体幹の中心にある脊椎へのアプローチは整形外科の中でも最後の砦として認識されている．脊椎固定デバイスは，脊椎患部の上下椎体と接触させ，最終的には骨癒合により互いに一体化させることを治療目的としている．既存製品は，骨形成促進のためにデバイス内部に自家骨(自分の骨盤腸骨等から採取した骨)を充填・移植する手術手技が主流となっている．ただし，自家骨採取により侵襲を加えた患部では採骨部痛が発生する場合が多いだけでなく，骨/脊椎デバイス間の固定性が不十分なため，術後に脊椎デバイスが椎間から移動もしくは脱転し，脊椎のアライメント異常や神経圧迫が再発するような臨床問題が発生する．そこで我々は，脊椎固定に対し，金属材料工学的な概念である骨基質配向性に着目し，中野らが提唱する，“骨基質配向化誘導”をデザインコンセプトとする「UNIOS® PLスペーサー」を研究開発，PMDA(医薬品医療機器総合機構)での承認の後，2021年7月より製品化した．現在までに100症例を超える臨床応用を実施し，良好な術後経過が得られており，将来的には年間10,000個のデバイス供給を目指している．

本製品の特長は，(1)自家骨充填不要，(2)最新のレーザ金属積層造形技術(金属床粉末溶融結合法：PBF-LB/M))を駆使したTi-6Al-4V合金による国内医療機器メーカとして初の一体造形，(3)骨基質配向性を早期に健全化するための“Honeycomb Tree Structure®(以下，HTS)”の導入，にある[(4)]．ここで骨基質配向性は，生体骨を構成する六方晶系アパタイト結晶c軸とコラーゲン線維の3次元配列(原子配列の3次元優先配向方向とその度合い)であり，健全な脊椎骨では主として頭尾軸方向へ骨基質配向性が認められる[(5)]．

本稿では，金属材料工学的手法を駆使した骨基質配向化誘導に着目して設計された脊椎固定用デバイス“UNIOS® PLスペーサー”の研究・開発と臨床応用に至るまでの技術的経緯について紹介する．

2. 製品化に要求される各開発事項

(1) 脊椎固定デバイスに求められる機能特性

脊椎固定デバイスには，自家骨なしでも埋入初期から健全な頭尾軸方向への骨基質配向性が誘導され，短期から長期に

* 帝人ナカシマメディカル株式会社；1)研究部 副部長
2)開発部 副部長，3)代表取締役会長，4)代表取締役社長
** 国立病院機構北海道医療センター；統括診療部長
*** 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
；1)准教授　2)教授
Development and Clinical Application of a Spinal Fusion Device (UNIOS® PL spacer) that Promotes Bone Matrix Orientation; Hiroyuki Takahashi*, Takayuki Inoue*, Manabu Ito**, Aira Matsugaki***, Katsuhiko Yokota*, Yoshio Nakashima* and Takayoshi Nakano*** (*TEIJIN NAKASHIMA MEDICAL Co., Ltd. **National Hospital Organization, Hokkaido Medical Center ***Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)
2022年11月1日受理[doi:10.2320/materia.62.58]

図1　骨基質配向化誘導のため考案したHTSを搭載したTi合金製脊椎固定デバイス.

わたって高い固定性を実現出来ることが求められている.

これまで中野らは，Ti金属単結晶を用いて塑性変形量を増加し，転位源を増殖させることで，すべり線間隔の最適化が配向溝構造を持つTi表面で骨芽細胞の遊走・伸展方向に骨基質の優先配向性を形成可能であることを見出す[6][7]とともに，レーザ金属積層造形技術により表面最適化が可能であることを証明した[8][9]．さらに，骨が最大主応力ベクトル方向に沿って，骨基質配向性を維持するには，正常な骨リモデリングと応力感受細胞であるオステオサイトを軸とした骨健全化が必要不可欠であることを見出している[10][11]．最先端の骨再生医療でも骨基質配向化は誘導できないため，こうした骨基質配向化機能特性を実際の脊椎デバイスに実装するには，脊椎周辺環境下における骨基質配向化を人工的に誘導する最適ポーラス設計が不可欠となる．そのためデバイス埋入初期には非荷重下で骨芽細胞を配向化誘導し，骨髄液の流動性を制御し，中長期では健全な骨質維持が可能となる階層性骨基質配向化設計により，**図1**に示すHTSを考案した．本デザインは，異方性基板上での骨芽細胞配列化と骨基質配向化，さらには骨中の応力センサー細胞であるオステオサイトの応力感受シグナルの発現機構の知見を生かした基本原理に基づく.

(2)　大型動物試験による骨基質配向化評価

PMDAへの薬事申請を目的としたHTSの有効性評価データ取得のため，ヒツジを用いた大型動物試験において，HTSを内包する試験体を用いて，埋植8週間後の骨基質配向性(μXRDと複屈折定量法)と引抜試験による初期固定性を評価した．骨基質配向性はHTSに沿って，コラーゲン線維が一軸優先走行し，アパタイト結晶のc軸優先配向化形成が認められた(**図2**左)．現状の自家骨埋入材ではアパタイト結晶の集合組織形成は認められないが，HTS内包の試験体では，従来型試験体の約4倍程度の引抜強度を記録し(図2右)，試験体内部に誘導された骨組織は，健常骨に類似した頭尾軸方向への強い骨基質配向性を人工誘導し，あたかも生体組織として振る舞うTi積層造形体の脊椎固定デバイスとして機能した．さらに，本優先細胞配列は長期的な骨基質配向化維持に必要とされる骨内部でのメカノセンサーとしてのオステオサイト配列化へとつながった．以上より，高配向化した骨を誘導するという新たなコンセプトとHTSの機能特性が実証され，世界初の骨基質配向化を誘導する脊椎デバイスの基本原理が構築された.

(3)　原材料の物理学的特性データの取得

原材料の物理学的評価は，ASTM F2077およびF2267に準拠して実施した．レーザ金属積層造形は10^6 K/s程度のバルクへの超急冷プロセスであり，α/βトランザス遷移温度付近(詳細は非公開)でのHIP処理による残留応力の除去と強度–延性バランスの最適化により，**図3**に示すような異方性組織制御と685 MPaもの回転曲げ疲労強度が達成された．これはレーザ積層造形ならではの特長であり，既存材料として代表的なチタン合金の鍛造材に匹敵する材料特性を発揮，開発デバイスの最終的な製品設計値(形状，サイズバリエーション等)を決定づけた.

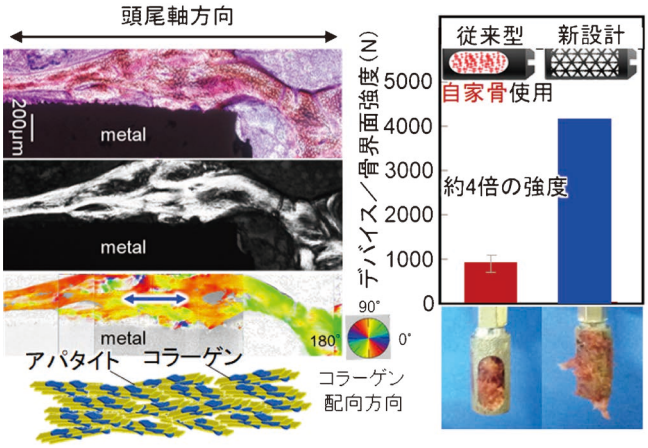


図2　HTSを備えた脊椎デバイスは，内部に頭尾軸方向に優先配向化した骨基質を誘導し(左)，骨との界面強度の比較(右).

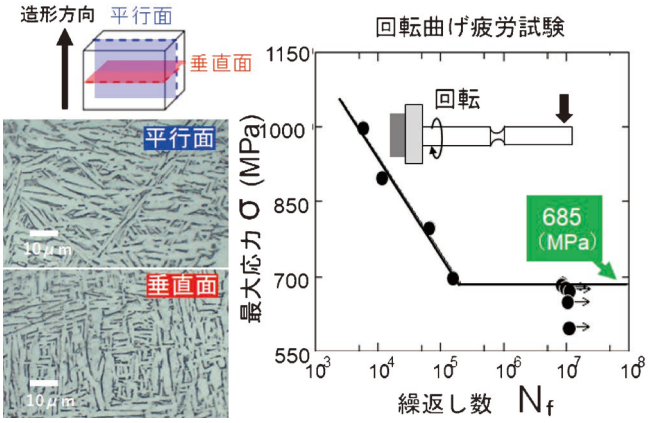


図3　HIP処理による積層造形体Ti–6Al–4V合金の異方性組織制御(左)と鍛造材に匹敵する回転曲げ疲労強度を実現(右).

3.　薬事承認から大規模臨床応用まで

機械的安全性試験を通過した最終製品，および患部へ埋植するための専用手術器械の非臨床試験を獨協医科大学Cadaver Surgical Training Roomにて実施した．5種類の手術アプローチ(1. Bilateral PLIF, 2. Unilateral PLIF, 3. TLIF Oblique, 4. LPI, 5. PLIF Rotation)により，実際の手術同様

にペディクルスクリューとロッドによる脊椎後方固定を用い，想定した椎間患部への設置を行った．このとき，開発デバイスおよび手術器械の設置性や操作性試験は，限りなく実臨床に近い条件にて実施している．その結果，HTS を搭載した脊椎スペーサーの強度および初期固定性は，脊椎手術システムとして高い完成レベルを確認できた．

これまでゴールドスタンダートとされてきた自家骨の存在が，骨再生さらには配向化骨形成を大きく遅延させていることが示され，従来品に相当するインプラント内部に移植骨を充填する場合に比べて，HTS を有する本デバイスは，健全な骨質回復までの期間が短縮されたことを大型動物試験データから証明[4]．本デバイスは，2021年 4 月に PMDA 承認を受け，2021年 6 月に保険収載，2021年 7 月より初期臨床応用を 5 つの拠点病院（北海道医療センター，獨協医科大学，慶応義塾大学，浜松医科大学，大阪大学）が担うことで，優れた骨癒合性を確認し，全症例において良好な経過を示している．

4. 特許および商標

本開発による新規脊椎スペーサーは，前述の金属材料工学的な手法で見出された骨質に着目したデザインコンセプトに対応した製品であり，その骨治療戦略の基本コンセプトそのものが高い独創性と優位性を有している．特に，本開発の骨基質配向化誘導 HTS（Honeycomb Tree Structure®）は，2018年に国内特許出願，2019年には PCT 出願を行い，今後は各国別おいて特許取得のための手続きを実施中である（特許①），さらに 2 件の特許（特許②，③）により本製品は権利化されている．加えて 2 件の商標登録（商標①，②）により製品ブランド化を行っている．

【特許①】特願2018−199592（2018年10月23日出願）（公開番号：JP.WO2020085321.A1）「インプラント材料および当該インプラント材料の製造方法」，国際出願番号：PCT/JP2019/041360（2021年 3 月29日），インプラント材料および当該インプラント材料の製造方法
【特許②】特許第6168718号（2017年 7 月 7 日登録），インプラント材
【特許③】特許第5918499号（2016年 4 月15日登録），構造体の製造方法および構造体
【商標①】商標登録第6450443号（2021年10月 1 日文字商標登録）「ユニオス UNIOS」
【商標②】登録第6567132号（2022年 6 月 6 日文字商標登録）「ハニカムツリーストラクチャー Honeycomb Tree Structure」

5. 今後の展望

本邦における脊椎固定デバイスの適用症例数は，2021年では約85,000症例あり，そのうち椎体間固定デバイスは52,798セットが使用され，手術症例数は今後も増加見込みである．

高骨質誘導という本脊椎デバイスのコンセプトは世界初の提案であり，⑴当該デバイスそのものの世界的普及，⑵開発の新規 HTS は骨基質配向化を必要とするすべてのデバイス/生体骨界面での適用が見込まれ，当該脊椎デバイスに留まらず，すべての骨デバイスへの応用が可能となる．加えて，⑶日本の金属積層造形技術水準の高さを象徴する製品事例として最先端技術を世界に発信することとなり，⑷骨密度・骨量医療に代わる骨質（骨基質配向性）医療を新たに提唱し，これまでの骨に対する医療を刷新するトリガーとなるものと確信している．

本開発は，JSPS 科学研究費 基盤研究（S）「骨異方性誘導のための「異方性の材料科学」の構築」（JP18H05254）および AMED 戦略的イノベーション創出推進プログラム（S−イノベ）（JP20im0502002）の支援により実施された．ここに謝意を示します．

文　献

（1）NIH Consensus Development Panel on Osteoporosis Prevention, Diagnosis, and Therapy, J. Am. Med. Assoc., **285**（2001）, 785−795.
（2）T. Nakano, K. Kaibara, Y. Tabata, N. Nagata, S. Enomoto, E. Marukawa and Y. Umakoshi: Bone, **31**（2002）, 479−487.
（3）T. Ishimoto, T. Nakano, Y. Umakoshi, M. Yamamoto and Y. Tabata: J. Bone Miner. Res., **28**（2013）, 1170−1179.
（4）T. Ishimoto, Y. Kobayashi, M. Takahata, M. Ito, A. Matsugaki, H. Takahashi, R. Watanabe, T. Inoue, T. Matsuzaka, R. Ozasa, T. Hanawa, K. Yokota, Y. Nakashima and T. Nakano: The Spine Journal, **22**（2022）, 1742−1757.
（5）T. Ishimoto, K. Yamada, H. Takahashi, M. Takahata, M. Ito, T. Hanawa and T. Nakano: Bone, **108**（2018）, 25−33.
（6）A. Matsugaki, G, Aramoto and T. Nakano: Biomaterials, **33**（2012）, 7327−7335.
（7）Y. Nakanishi, A. Matsugaki, K. Kawahara, T. Ninomiya, H. Sawada and T. Nakano: Biomaterials, **209**（2019）, 103−110.
（8）A. Takase, T. Ishimoto, R. Suganuma and T. Nakano: Additive Manufacturing, **47**（2021）, 102257.
（9）K. Hagihara and T. Nakano: Journal of Metals, **74**（2022）, 1760−73.
（10）T. Ishimoto, K. Kawahara, A. Matsugaki, H. Kamioka and T. Nakano: Calcif. Tissue Int., **109**（2021）, 434−444.
（11）T. Matsuzaka, A. Matsugaki and T. Nakano: Biomaterials, **279**（2021）, 12120.

思い出の教科書，この一冊！

Introduction to Lattice Dynamics

M. T. Dove（著）
Cambridge University Press　1993年

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
藤井　進

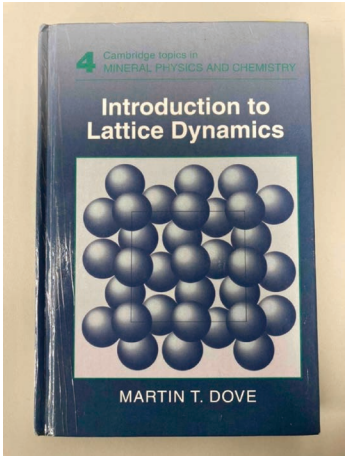


図　教科書の表紙．

この教科書は，筆者が学部４年生の時に指導教員であった大阪大学吉矢准教授（当時）から紹介いただいたものです．私は当時，熱電変換材料におけるフォノン熱伝導というテーマを与えられ，研究を始めたところでした．先輩に教わりながら，分子動力学法という手法で計算を行うと，よく分からないながらも何かしらの結果が出てきます．その結果を解釈するには，熱を伝えるキャリアの一つであるフォノン，つまり格子動力学（Lattice Dynamics）の知識が必須です．学部での固体物性論の授業である程度勉強はしていたものの，熱伝導の仕組みを解釈するほどの本質的な理解は出来ておらず，再学習が必要でした．その時に手に取ったのがこの本になります．英語で書かれているということもあり，実際に読み進めたのは修士１年生以降だったと記憶しています．研究の時はもちろん，博士論文の執筆の際など，長年に渡りお世話になっています．

本書は全12章に加えて，付録が８章ついています．特徴的なのは，学部生などの初学者から研究者まで，幅広くカバーできる内容になっていることです．特に第１章から第９章までは，この教科書の著者であるM. T. Dove先生がケンブリッジ大学で学部生に向けて行った授業が元になっています．金属に限らず，セラミックスなどの実例を多く挙げながら理論を説明してくれるため，研究者にとっても実用的な理解を得ることができます．

以下に，この教科書の内容を簡単に紹介します．第１章から第５章は特に初学者向けで，格子動力学の概念を理解できるよう配慮された構成になっています．第１章はなぜ原子のダイナミクスが重要なのかの説明から始まり，原子間に働く力，結晶中の波など，格子動力学を扱うために必要な事前知識がまとめられています．第２章では最も単純な調和近似という考え方を導入し，金属等の比較的簡単な構造を元に格子動力学の基礎部分が説明されています．第３章ではそれをNaClなどの二元系（イオン結合性，共有結合性など）に拡張します．第４章，第５章では格子振動の大きさやそれが熱力学諸量に与える影響などが，よく知られた近似式とともに議論されています．

第５章までで基礎的な理解が得られるので，第６章以降ではその一般化や物性との関連を議論して行きます．第６章では，今まで単純な結晶構造で簡易的に考えてきたフォノンにまつわる式を一般化し，複雑な系でも適用可能な形に拡張します．ここで現れる式は今日の著名な計算パッケージなどにも実装されているものであり，私自身も博士課程時代でのプログラム開発の際に非常に参考にしました．第７章や第８章では弾性や熱伝導度，相変態など，フォノンと様々な物性との関連が示されます．調和近似を超えた非調和振動の効果もここで議論されます．

第９章以降は，フォノンに関する研究を実施する方々に実用的に役立つ内容になっています．第９章，第10章では中性子散乱や赤外分光法，ラマン分光法を使って，フォノンを測定する方法についての説明がなされています．この辺りは，実験データを解釈するという意味で，様々な方におすすめできます．第11章はフォノンの量子力学的な立場からの説明がなされます．そして第12章では，分子動力学法という計算手法を使って，格子振動を解析する方法が記されています．付録の章はEwald法によるクーロン力の計算など，本章よりマニアックな内容になっていますが，様々な式やその導出が載っており，高度な知識を必要とする方には非常に参考になります．付録の最後には出版当時までに公開されたフォノン分散曲線の文献リストが載っていますが，今日では第一原理格子動力学法によって網羅的に計算されたフォノンデータベースなどもありますので[1]，その辺りは時代の進歩を感じるところです．

以上のように，フォノンや熱物性に関わる研究をしている方々にとっては必読の一冊となっています．特に第１章から第８章あたりは，初学者であった私にとって大いに参考になりましたので，これから研究を始める，あるいは実施している学生に是非読んでいただきたいです．

文　献

（１）Phonon database at Kyoto university, http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp（2022年11月22日閲覧）．

（2022年11月１日受理）［doi:10.2320/materia.62.61］

本　会　記　事

会　　告　2023年春期(第172回)講演大会ご案内および参加申込みについて ……62
2023年春期(第172回)講演大会第９回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内 ……64
2023年春期講演大会関連広告募集 ……65
第13回男女共同参画ランチョンミーティング開催案内 ……66
第４回日本金属学会フロンティア研究助成募集 ……67
2023年秋期講演大会公募・企画シンポジウムテーマ募集 …68
各賞推薦(自薦)のお願い(村上記念賞・村上奨励賞・奨励賞・論文賞・新進論文賞・まてりあ賞) ……68
金属学会シンポジウム開催案内 ……69

掲示板……70　新入会員……73
会誌・欧文誌１号目次……71　行事カレンダー……74
次号予告……73

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

＊本会メールアドレスのドメイン変更のお知らせ＊
2022年８月１日より，本会のメールアドレスのドメインを**@jimm.jp**に変更いたしました．
皆様にはお手数をおかけしますが，ご承知おき願います．

- 出版案内，投稿規程，入会申込等はホームページをご利用下さい．
- 支部行事，掲示板，研究集会等の情報はホームページにも掲載しております．

会　告(ホームページもご参照下さい)

2023年春期(第172回)講演大会ご案内および参加申込みについて

2023年春期講演大会は，３月７日(火)は東京都立産業貿易センター「浜松町館」，８日(水)から10日(金)までは東京大学駒場キャンパス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３月７日(火)は東京都立産業貿易センター「浜松町館」，３月15日(水)はオンラインにて開催いたします．(希望により発表日が異なります．)

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下さい．

日　　程

日　　時	行　　事
３月７日(火) 14:30～	ポスターセッション(東京都立産業貿易センター(浜松町館２階))
３月８日(水) 9:00～ 9:40 10:00～17:00	 贈呈式 学術講演
３月９日(木) 9:00～17:00	 学術講演
３月10日(金) 9:00～17:00	 学術講演会
３月15日(水)	高校生・高専学生ポスターセッション(オンライン)

※懇親会は開催いたしません．

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11月15日～2023年２月17日
https://www.jim.or.jp/convention/2023spring/

(後期(当日)申込)2023年２月23日～３月15日
https://www.jim.or.jp/convention/2023spring_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・懇親会の消費税扱については，ホームページ(一覧表 PDF)をご参照下さい.

会　員　資　格	事前参加申込 (11月15日～2 月17日)	後期(当日)申込 (2 月23日～3 月15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
2023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下さい．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@jimm.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**とさせて頂きます．事前予約申込は 2 月17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

(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.

◆講演概要の WEB 公開

講演概要の公開日は，大会 2 週間前の**2023年 2 月21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.

◆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.

◆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.

《2023年春期講演大会　開催予定の各種シンポジウム》

公募シンポジウム 4 テーマ

S1　ハイエントロピー合金の材料科学Ⅸ
S2　金属表面の材料化学Ⅵ―めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開―
S3　材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムⅣ―さまざまな拡散・輸送現象のアナロジー体系化による学理の再認識―
S4　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Ⅲ

企画シンポジウム 1 テーマ

K1　工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造～自動車ボディ～
Materials selection and multi-material structure in commercial products ～automobile bodies～

ものづくりの基盤形成を担う第８分科発案のシンポジウムで，身の回りの工業製品がどのような材料からできているか，また材料選択やマルチマテリアル構造についてどのように考えるべきなのかを，広く議論する場を提供することを目的とする．前２回の「航空機機体」,「建築構造物」に引き続き，３回目の今回は「自動車ボディ」を取り上げ，国内の自動車や材料メーカーだけでなく，海外のメーカーの研究者にも講演を依頼し，業界の動向や課題，各材料の強みや弱み，新材料の開発ならびに適用可能性について情報提供を頂くことを計画している．これまでの講演大会にはなかった『材料を横断的に捉えるシンポジウム』として，シリーズ化していくことを考えている．

参加申込・問合先

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

日本金属学会2023年春期（第172回）講演大会
第９回「高校生・高専学生ポスター発表」募集案内（申込締切日：2023年１月13日（金））

学 会 名 日本金属学会2023年春期（第172回）講演大会
行 事 名 「高校生・高専学生ポスター発表」
開催場所 東京都立産業貿易センター浜松町館（３月７日）およびオンライン（Zoom）（３月15日）
開催予定日時 2023年３月７日（火）14：30～18：00（対面）または３月15日（水）13：00～17：00の間で２時間程度（オンライン）を予定しております．
対 象 者 高校生および３年以下の高専学生
発表方法 対面（３月７日）またはオンライン（Zoom）（３月15日）を選択して下さい．
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）
ポスター発表資料作成について：別途連絡
講演申込 https://www.jim.or.jp/convention/2023spring
講演概要原稿 不要
参加費および講演聴講
① 発表者，共同研究者および指導教員の参加費を免除し，講演大会の発表を聴講できる．
② 希望があれば，高校生・高専学生ポスター発表の関係者（親，友人）５名程度までの参加費を免除し，講演大会の発表を聴講することができる．
③ （現地開催の場合）指導教員は，事前に参加者リストを提出する．（別途用紙を送付予定）
④ 指導教員宛てに，参加者用 ID とパスワードおよびプログラム１部を事前送付する．
優秀ポスター賞 優秀な発表には最優秀ポスター賞および優秀ポスター賞を授賞します．
問合せ・連絡先：公益社団法人日本金属学会 講演大会係 ☎ 022-223-3685 E-mail: annualm@jimm.jp

2023年春期講演大会冊子プログラム配布方法変更のお知らせ（予告）

2023年春期講演大会冊子プログラムのまてりあ３月号の附録配布はありません．講演大会参加者には当日受付時に冊子プログラムを配布いたします．
（なお，プログラムの PDF は２月末に講演大会ホームページに公開予定です．）

2023年春期講演大会 受付での参加証ストラップ・缶バッジの配布について

2023年春期講演大会でも，受付にて参加者全員に参加証首掛け用ストラップを配布いたします．春期講演大会は赤色のストラップとなります．
2022年秋期講演大会で配布した青色のストラップは，次回秋期講演大会用としてご利用下さい．
また，会長の年頭のご挨拶にありますように（本号３頁），本会のロゴマークと SDGs を象徴する17色をあしらった缶バッジを合わせて無料配布いたします．

2023年春期講演大会　大会ホームページ・バナー広告，大会プログラム広告，付設展示会，誌上展示会（まてりあ５号），各種セミナー　募集要領

本会2023年春期講演大会は，ポスターセッションを３月７日（火）に東京都立産業貿易センターで，一般講演，シンポジウム，共同セッションを３月８日（水）～10日（金）の３日間，東京大学・駒場Ⅰキャンパスにて，また，高校生ポスターセッションを３月７日（火）に東京都立産業貿易センターで，３月15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，各種セミナーを募集致します．（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　2023年１月～（会期終了後もアーカイブで閲覧できます）
アクセス数　273,454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　２月16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＋PDF 版）

※オンライン開催となった場合は，PDF 版のみ発行されます．
発行形態　大会配付（1,500部），PDF 版（大会ホームページに掲載）
原稿サイズ　A4　１頁　天地 260 mm×左右 180 mm
1/2 頁　天地 125 mm×左右 180 mm
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　１月31日（火）
広告データ締切　２月２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　３月８日（水）～10日（金）9：00～17：00
（10日は，14：00まで）
搬入日：３月７日（火）　14：00～16：00（予定）
展示会場　東京大学・駒場Ⅰキャンパス

〈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します．
１コマ　間口 1,800 mm，奥行き 900 mm（予定）
展示台（テーブル），バックパネル（高さ 2100 mm×幅 1800 mm），椅子をご用意します．
※電気使用容量は制限がございます．（１コマ 200 W 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　２月16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　２月16日（木）

■まてりあ５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　５月１日（月）
掲載料金　１枠（1/4 頁）　￥28,000（税別）
申込締切　３月30日（木）
広告原稿締切　３月30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．

■ランチョンセミナー

大会参加者に向けて，講演大会のお昼時間帯に昼食をとって頂きながら，企業による最新の技術情報をご紹介頂く企画です．
開催予定日　３月９日（木）お昼時間帯40分間（質疑応答含む）
参加費用　一般料金　１枠　￥100,000（税別）
＋お弁当代（ドリンク付き）：
@￥1,200（税別）×ご希望数（～50個程度）
展示会出展企業料金：１枠　￥50,000（税別）
＋展示料￥140,000（税別）
＋お弁当代（ドリンク付き）：
@￥1,200（税別）×ご希望数（～50個程度）
募集枠数　３枠（予定）
申込締切　１月25日（木）
※予定数に達し次第，先着順に締切ります．

■動画版技術セミナー

技術情報を解説したセミナー動画のリンクアドレス(テキスト)を大会ホームページに掲載致します.

掲載期間　随時掲載開始～3月15日(水)

掲載料金　1枠　￥30,000(税別)

申込最終締切　2月16日(木)

■ランチタイム学生キャリアサポートセミナー

本大会に参加する学生会員に向けて，講演大会のお昼時間帯に昼食をとって頂きながら，会社概要，今後の採用情報やインターンシップ募集情報，研究開発動向等を解説頂く企画です.

開催予定日　3月8日(水)お昼時間帯　1社20分間(質疑応答含む)　1会場2社

参加費用　1枠　￥50,000(税別)　お弁当代(ドリンク付き)30個込

募集枠数　2社×2会場＝4社(予定)

申込締切　1月25日(木)

※予定数に達し次第，先着順に締切ります.

■動画版オンライン学生キャリアサポートセミナー

会社概要，今後の採用情報やインターンシップ募集情報，研究開発動向等を解説したセミナー動画のリンクアドレス(テキスト)を大会ホームページに掲載致します.

掲載期間　随時掲載開始～3月15日(水)

掲載料金　1枠　￥30,000(税別)

申込最終締切　2月16日(木)

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
(または営業担当のアドレスまで)
URL：http://www.meihosha.co.jp

第13回男女共同参画ランチョンミーティング開催のご案内「金属材料分野での多様なキャリアパス」

ISIJ|JIM 男女共同参画委員会

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

今回は，吉田周平先生(京都大学)にご講演を依頼しました．吉田先生のご紹介は下記となります.

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

【講師紹介】

京都大学大学院工学研究科で助教をされている吉田周平先生は，中および高エントロピー合金に関する研究を精力的に行われている新進気鋭の研究者です.

研究面ですでに有名ですが，実は子育ても積極的に行っているらしいとの噂を耳にしました.

博士課程に進む事を検討している学生さん，後輩・同僚・上司世代の全ての世代が，最近の若手研究者が研究と子育ての両立をどの様にしているかを知る良い機会だと思います.

「子育てを積極的に行っている」のか，それとも「当たり前の様に子育をしている」のか，若手の認識がどうなのかも含めて興味を惹かれるところです.

主　催　男女共同参画委員会日本金属学会・日本鉄鋼協会

協賛予定　男女共同参画学協会連絡会

日　時　2023年3月10日(金)12：00～13：00

会　場　東京大学駒場Ⅰキャンパス　※教室は決定し次第ホームページでご案内します.

参加費　無料　弁当30人分まで無料提供.

(**講演大会参加申込の有無にかかわらず，このミーティングに参加できます!!**)

プログラム

司会　戸田佳明(物質・材料研究機構)

13：05～13：10　開会の挨拶　男女共同参画委員会次期委員長

13：10～13：40　「男性若手研究者のひとり働き方改革～子育てを通じて得たもの～」　京都大学大学院工学研究科助教　吉田周平

13：40～13：50　総合討論

13：50～13：55　閉会の挨拶　男女共同参画委員会次期副委員長

第４回日本金属学会フロンティア研究助成募集

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

募集期間：2023年３月１日(水)～４月30日(日)まで

募集要項

1.　応募資格

応募者(代表者)は，2023年４月１日時点で45歳以下の日本の教育機関または公的研究機関に所属し，日本国内で研究に従事する者(学生・大学院生および企業との兼務者を除く)であること．ただし，共同研究者は国外でも可とする．

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

活動開始時には，非会員は会員になることが望ましい．

過去に助成を受けた方も，研究期間が終了していれば応募可能．

過去に採択されなかったテーマで再応募する場合は新たに申請書を提出する．

2.　助成の対象となる研究

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

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

4.　助成件数：年間10件以下

5.　助成金額：１件あたり，150万円以下

6.　助成金の使途

研究等に直接必要な費用及び所属組織の必要最低限の間接経費(ただし，直接経費の10％を上限とする)に充当すること．研究者の人件費(臨時雇用の研究補助者等の費用を除く)には充当できないものとする．

7.　助成金の交付方法および交付期間

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

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

8.　応募方法

⑴提出書類：所定様式の「研究助成金申請書」に必要事項を記入し，申込専用サイト(提出方法参照)からアップロードし提出する．申請書の様式は，本会のホームページからダウンロードできます．

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

⑵作成要領

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

⑶提出方法

申込専用サイト：https://data.jim.or.jp/jim/fro/tou/

作成した研究助成金申請書をアップロードし提出して下さい．なお，ファイルはMS-Word形式として下さい．

郵送やE-mail，Faxでの申請は受け付けません．提出書類等は，採否にかかわらず返却しません．

【遵守事項】

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

①助成研究は，あらかじめ本会に提出した助成研究実施計画に従って実施すること．

②助成研究の実施過程において助成研究実施計画を変更する必要が生じた場合(中止する場合を含む)は速やかに報告し，重大な変更については本会と対応を協議すること．

③助成実施者が所属している組織から別の組織に異動する場合は，本会と対応を協議すること．

④研究終了６ヶ月後までに，終了報告書(A4様式１枚)及び成果報告書を日本語(専門語等で部分的に外国語を使用することは可)で作成し，原則としてE-mail添付にて提出すること．なお，成果報告書は“まてりあ”への成果報告(２頁)の投稿に代えるものとする．なお，成果報告は研究終了からおおむね１年後に”まてりあ”に掲載するものとする．

⑤本会から求められた場合は，実施状況を報告すること．また本会が研究施設への訪問を希望した場合は，可能な範囲で対応すること．

⑥研究実施者又は研究実施者の所属する組織は，帳簿を備え，助成研究に係わる経理を他の経理と明確に区別し，本会から照会があった場合はこれに応ずること．

⑦研究成果は研究開始時から研究完了後１年までの間に本会の講演大会またはセミナー・シンポジウムにおける発表２件，及び本会の欧文誌又は会誌に論文を投稿しなければならない．

⑧研究成果を学会・学術論文誌・新聞等に発表する場合は，事前に本会に連絡するとともに，本会から資金援助を受けたことを明記すること．

⑨実施計画に記載した研究を実施しなかった場合，提出期限後１年を経過しても研究成果報告書の提出がない場合又は研究実施者が研究中止の申し出をした場合には，研究助成金の全額又は残額を返還すること．

【留意事項】

1.　機器・設備等の帰属

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

2．　助成研究の成果の帰属

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

3．　助成研究の成果の公表等

成果報告は，この法人の会報及びホームページ上で一般の閲覧に供します．

4．　申請書記載情報の取り扱い

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

また，個人情報については，本会外へは一切漏洩しません．

5．　その他留意事項

①採否の事由は非公開とし，これに関する問い合わせにはお答えしません．

②研究助成金の申請後，何らかの理由により研究を実施できないことが判明した場合，速やかに本会に報告すること．

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

2023年秋期講演大会公募シンポジウムテーマ提案募集

提案期限：2023年２月21日(月)　期日厳守

会員の研究活動一層の活性化を図ることを目的として，春秋大会において会員からの提案テーマによるシンポジウム講演を実施いたしており，活況を呈しております．明年の秋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 HP よりダウンロードして下さい．)

詳　細　まてりあ61巻12月号917頁またはホームページ→講演大会→2023秋

問合・照会先　E-mail: stevent@jimm.jp
☎ 022-223-3685　FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

2023年秋期講演大会企画シンポジウムテーマ募集

提案期限：2023年２月21日(月)　期日厳守

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．)

詳　細　まてりあ61巻12月号918頁またはホームページ→講演大会→2023秋

問合・照会先　E-mail: stevent@jimm.jp
☎ 022-223-3685　FAX 022-223-6312
日本金属学会講演大会委員会宛

各賞推薦(自薦)のお願い

下記の推薦をお願いします．

第20回村上記念賞　候補者推薦のお願い

推薦資格　本会代議員による推薦
推薦締切　2023年２月28日(火)
詳　　細　まてりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第70回論文賞・第２回新進論文賞　候補論文推薦(自薦)のお願い

推薦資格　本会代議員，会誌・欧文誌編集委員，当該論文の査読者による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切　2023年２月28日(火)
詳　　細　まてりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第20回村上奨励賞・第33回奨励賞　候補者推薦のお願い

推薦資格　本会代議員１名，講演大会委員１名または正員３名による推薦
推薦締切　2023年２月28日(火)
詳　　細　まてりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

第13回まてりあ賞　推薦(自薦)のお願い

推薦資格　会報編集委員，正員３名による推薦または著者本人からの自薦
推薦締切　2023年２月28日(火)
詳　　細　まてりあ61巻12号またはホームページ→各種賞

◇　◇　◇

ミルフィーユ構造の創製とキンク強化：新強化原理として見えてきたこと

［協賛予定］日本チタン協会，日本鉄鋼協会，軽金属学会，日本機械学会，日本塑性加工学会，日本物理学会，日本顕微鏡学会，日本セラミックス協会，資源・素材学会，日本材料学会，粉体粉末冶金協会

LPSO 相を含むマグネシウム合金で発現する「キンク強化」は，マグネシウム合金のみならず，硬質層と軟質層が積層した「ミルフィーユ構造」を有する金属・高分子・セラミックス材料を広く対象として，新規強化手法になり得る期待が高まってきた．また，日本を中心として進められてきた研究には，世界各国からの注目が集まっており，研究の世界展開も始まっている．本シンポジウムでは，最新の研究成果を紹介するとともに，これまでの成果から見えてきたさらなる研究展開に関する将来展望の議論を深めたい．皆様のご参加をお待ちしております．

（企画世話人　熊本大 山崎倫昭　東工大 藤居俊之　横浜国大 廣澤渉一）

日　時　2023年 2 月18日（土）13：30～17：25
場　所　東京工業大学　西 9 号館　ディジタル多目的ホール（〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1）
募集定員　200名

受講料・受講資格

受講資格	（テキスト代含む・税込）	
	事前申込	当日申込
正　員	8,000円	10,000円
学　生	4,000円	5,000円
非会員	12,000円	15,000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）

＊当日，受付にて参加証・テキストをお渡しいたします．

申込要領　**（事前）**　WEB 申込　https://www.jim.or.jp/seminersymposium/
2023年 2 月12日（日）申込分まで
（当日）　現地受付にて申込む
受講料支払方法　**（事前）**　①カード決済　②コンビニ決済　③銀行振込
（当日）　銀行振込（申込書記入連絡先へ後日振込用紙を送付します）

問合先　〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
（公社）日本金属学会　シンポジウム参加係
E-mail: meeting@jimm.jp　☎ 022-223-3685　FAX 022-223-6312

〈プログラム〉

13：30～13：40　挨拶
13：40～14：20　(1)ミルフィーユ構造キンク組織の特徴（仮）　東大 阿部英司
14：20～15：00　(2)LPSO 型マグネシウム合金におけるキンク形成後の塑性変形の特徴（仮）　東工大 藤居俊之
15：00～15：40　(3)種々の材料系のミルフィーユ構造におけるキンク形成の微視的モデリング（仮）　名大 君塚　肇
―休　憩―
15：55～16：35　(4)塑性加工によるキンク導入とキンク強化（仮）　物材機構 染川英俊
16：35～17：15　(5)ミルフィーユ材料におけるキンク形成，強化機構（仮）　名工大 萩原幸司
17：15～17：25　挨拶

（各講義には10分程度の質疑応答時間を含む）

掲示板

〈公募類記事〉
無料掲載：募集人員，締切日，問合先のみ掲載.
有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度.
「まてりあ」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@jimm.jp

集　会

◇レアメタル研究会◇

■**主　　催**　レアメタル研究会
■**主 宰 者**　東京大学生産技術研究所　教授　岡部　徹
■**協　　力**　(一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
■**共　　催**　東京大学マテリアル工学セミナー
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
東京大学生産技術研究所 持続型エネルギーインテグレーション研究センター
東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)
■**協　　賛**　(一社)軽金属学会，(一社)資源・素材学会，(一社)新金属協会，(公社)日本化学会，(公社)日本金属学会，(一社)日本チタン協会，(一社)日本鉄鋼協会　(五十音順)
■開催会場　東京大学 生産技術研究所 An 棟 2F コンベンションホール
〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1
(最寄り駅：駒場東大前，東北沢，代々木上原)
■参加登録・問合わせ
岡部研 学術専門職員 宮嵜智子(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和４年度 レアメタル研究会のご案内　(2022.12.7現在)

■第104回　2023年１月６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
★貴金属シンポジウム(第10回)＋新年会★(合同開催)
テーマ：貴金属の製錬・リサイクル
午後２：00～
講演【敬称略】
★プログラムの順番等は変更する可能性があります★
PGM 回収方法の検討
三菱マテリアル株式会社　イノベーションセンター分離精製領域
主任研究員　仲家新太郎
貴金属湿式回収プロセスでの金還元工程の改善について
住友金属鉱山株式会社　金属事業本部東予工場　精金課　課長
土岐典久
JX 金属の銀回収プロセスについて
JX 金属製錬株式会社　日立工場 HMC 製造部　部長　平出正幸
環境・エネルギー関連触媒への取り組み(仮)
田中貴金属工業株式会社　市川工場　触媒開発セクション
チーフマネージャー　菊原俊司
小規模金採掘精錬(ASGM)における水銀の消費と密輸フローの検出
千葉大学大学院　工学研究院　地球環境科学専攻
共生応用化学コース　助教　吉村彰大
意見交換会(＋新年会)(中止)

■第105回　2023年３月10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：夢とロマン
午後２：00～
講演【敬称略】
レアアース資源の現状と課題：リン鉱石の副成分の有効利用(仮)
国立研究開発法人　産業技術総合研究所　地圏資源環境研究部門
鉱物資源研究グループ　研究グループ長　星野美保子
希土類金属産業が抱える問題点と解決策(仮)
東京大学　生産技術研究所　非鉄金属資源循環工学寄付研究部門
特任教授　岡部　徹
若手研究者からみた素材プロセス研究の夢とロマン(仮)
東京大学　生産技術研究所　助教　上村　源
研究交流会・意見交換会(開催未定)

＊レアメタル研究会ホームページ＊
https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

公　募

東北大学材料科学世界トップレベル研究拠点
准教授，講師または助教　募集(１名程度)

締 切 日　2023年１月31日(火)
問 合 先　東北大学材料科学世界トップレベル研究拠点採用担当
E-mail: crcms_recruit2022@grp.tohoku.ac.jp

◇掲示板は，本会ホームページにも掲載しておりますのでご利用下さい.
https://jimm.jp/　→　掲示板　です.

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 87, No. 1（2023）

――オーバービュー――

材料科学・工学のための局所エネルギー・局所応力の第一原理計算　香山正憲　田中真悟　椎原良典

――論　　文――

払拭法および浸漬法によって電解研磨したステンレス鋼表面のガス放出特性に及ぼす電解研磨条件の影響
藤野　毅　福室直樹　Vijay Chouhan　井田統章　井田義明　八重真治

ニューラルネットワーク計算による2元系固体化合物の標準エントロピーの推算
佐伯直哉　中本将嗣　田中敏宏

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 64, No. 1（2023）

――*Special Issue on Recent Research and Development in the Processing, Microstructure, and Properties of Titanium and Its Alloys*――

PREFACE Mitsuo Niinomi, Masahiko Ikeda, Yoko Yamabe-Mitarai, Hideki Hosoda, Takuya Ishimoto, Sengo Kobayashi, Takao Hanawa, Takayuki Narushima and Takayoshi Nakano

Review — Importance of Atmospheric Gas Selection in Metal Additive Manufacturing: Effects on Spatter, Microstructure, and Mechanical Properties
Hiroki Amano, Takuya Ishimoto and Takayoshi Nakano

Review — Microstructural Control and Functional Enhancement of Light Metal Materials via Metal Additive Manufacturing
Takuya Ishimoto and Takayoshi Nakano

Residual Stress and Phase Stability of Titanium Alloys Fabricated by Laser and Electron Beam Powder Bed Fusion Techniques（*Review*）
Aya Takase

Review — Metal Additive Manufacturing of Titanium Alloys for Control of Hard Tissue Compatibility Aira Matsugaki, Tadaaki Matsuzaka and Takayoshi Nakano

Review — Research and Development of Titanium-Containing Biomedical High Entropy Alloys（Bio-HEAs）Utilizing Rapid Solidification via Laser-Powder Bed Fusion
Ryosuke Ozasa, Aira Matsugaki, Takuya Ishimoto and Takayoshi Nakano

Raking Process for Powder Bed Fusion of Ti–6Al–4V Alloy Powder Analyzed by Discrete Element Method Masayuki Okugawa, Yusuke Isono, Yuichiro Koizumi and Takayoshi Nakano

Influence of Input Energy Density on Morphology of Unique Layered Microstructure of γ-TiAl Alloys Fabricated by Electron Beam Powder Bed Fusion
Ken Cho, Naohide Morita, Hiromasa Matsuoka, Hiroyuki Y. Yasuda, Mitsuharu Todai, Minoru Ueda, Masao Takeyama and Takayoshi Nakano

Evaluation of Liquid/Solid Interfacial Property for Ti–6 mass%Al–4 mass%V Alloy Using Electron-Beam Additive Manufacturing
Masashi Nakamoto and Toshihiro Tanaka

Microstructures and Mechanical Properties of Carbon-Added Ti Composites Fabricated by Laser Powder Bed Fusion or Spark Plasma Sintering
Mingqi Dong, Weiwei Zhou, Zhenxing Zhou and Naoyuki Nomura

Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing Vapor of Rare Earth Metals
Takanari Ouchi, Kenta Akaishi, Gen Kamimura and Toru H. Okabe

Acceleration of Isothermal ω Phase Formation by Oxygen Addition in Ti–Nb Alloys during Cooling Process Sengo Kobayashi and Satoshi Okano

Structural Changes due to Heating and Stress Loading of Metastable Quenched Martensite Structures in Ti–(10–20) mass% Nb Alloys
Yoshikazu Mantani and Yoshito Takemoto

Effects of Grain Size, Thickness and Tensile Direction on Yield Behavior of Pure Titanium Sheet Hidenori Takebe and Kohsaku Ushioda

Microstructure Evolution and High-Temperature Mechanical Properties of Ti–6Al–4Nb–4Zr Fabricated by Selective Laser Melting
Tomoki Kuroda, Haruki Masuyama, Yoshiaki Toda, Tetsuya Matsunaga, Tsutomu Ito, Makoto Watanabe, Ryosuke Ozasa, Takuya Ishimoto, Takayoshi Nakano, Masayuki Shimojo and Yoko Yamabe-Mitarai

Effect of Process Parameters on the Microstructure and High-Temperature Strengths of Titanium Aluminide Alloy Fabricated by Electron Beam Melting Kazuhiro Gokan, Yudai Yamagishi, Kazuhiro Mizuta and Koji Kakehi

Excellent Balance of Ultimate Tensile Strength and Ductility in a Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo–Si Alloy Having Duplex $\alpha + \alpha'$ Microstructure: Effect of Microstructural Factors from Experimental Study and Machine Learning
Irvin Séchepée, Paul Paulain, Yuka Nagasaki, Riku Tanaka, Hiroaki Matsumoto and Vincent Velay

High Cycle Fatigue and Very High Cycle Fatigue of Orthorhombic（O + α_2）-Type Ti–27.5Nb–13Al Alloy with and without B and Fatigue Striation Analysis in Comparison with（$\alpha + \beta$）-Type Titanium Alloys Masuo Hagiwara and Tomonori Kitashima

Galvanic Corrosion among Ti–6Al–4V ELI Alloy, Co–Cr–Mo Alloy, 316L-Type Stainless Steel, and Zr–1Mo Alloy for Orthopedic Implants
Tomoyo Manaka, Yusuke Tsutsumi, Yukyo Takada, Peng Chen, Maki Ashida, Kotaro Doi, Hideki Katayama and Takao Hanawa

Effect of Niobium and Oxygen Contents on Microstructure and Mechanical Properties of $\alpha+\beta$-Type Ti–(5–25)Nb–(0.5–1)O (mass%) Alloys for Biomedical Applications
Kyosuke Ueda, Masahito Omiya, Kotaro Kato, Hiroyasu Kanetaka and Takayuki Narushima

Concept and Fabrication of Beta-Type Titanium Alloy Rod with Parts Possessing Different Young's Moduli for Spinal Fixation
Masaaki Nakai, Kengo Narita, Koichi Kobayashi, Keisuke Sasagawa, Mitsuo Niinomi and Kazuhiro Hasegawa

Antibacterial Properties of TiO_2 Layers Formed by Au-Sputtering and Thermal Oxidation of Titanium under Visible Light
Takatoshi Ueda, Ryusuke Koizumi, Kyosuke Ueda, Koyu Ito, Kouetsu Ogasawara, Hiroyasu Kanetaka and Takayuki Narushima

Regular Article

Materials Physics

Development of a Suppression Technique of Potential-Induced Degradation by a Formation of Glass Layer in Si PV Modules
Go Sian Huai, Takahiko Haga, Fumitaka Ohashi, Hiroki Yoshida, Tetsuji Kume and Shuichi Nonomura

Microstructure of Materials

Microstructural Classification of Unmodified and Strontium Modified Al–Si–Mg Casting Alloys with Machine Learning Techniques
Zixiang Qiu, Kenjiro Sugio and Gen Sasaki

Modelling Effects of Copper on Microstructure and Properties of Al–Si–Cu Alloys
Hossain M. M. A. Rashed, Ehsan A. Ashrafi and Ashique Hasan

Local Crystallization of Amorphous Aluminum Oxide Thin Film Using Electron Beam Irradiation by SEM Shunsuke Tanahashi, Sae Okawara, Tomoharu Tokunaga and Takahisa Yamamoto

Development of Next-Generation Lead-Free Free-Cutting $\alpha+\beta$ Brass Keiichiro Oishi, Hiroki Goto, Koichi Suzaki, Takayuki Oka and Hiroyuki Mori

Mechanics of Materials

Effect of Ice Saturation on Gas Permeability and Elastic Wave Velocity of Frozen Berea Sandstone
Naoki Kinoshita and Hideaki Yasuhara

Initial Arrival Time Identification Utilizing Wavelet Transform and Akaike Information Criterion for Locating Acoustic Emission Source in a Thin Plate Yoshito Suzuki and Takuma Matsuo

Cr Effects on the Local Plasticity Evolution and Fracture Behaviors of Ni–Cr Alloys Tensile-Tested under Hydrogen Charging
Naohiro Kobayashi, Motomichi Koyama, Misaho Yamamura, Tomohiko Hojo and Eiji Akiyama

Classification of Corrosion Flaws on Front and/or Back Surfaces of Non-Magnetic Metal Plates Using a Rectangular Wave Eddy Current Testing System Teruyoshi Sasayama

Effect of Microstructure on Shear Deformation in $(\alpha+\gamma)$ Duplex Stainless Steel
Hajime Nishimura and Eiichiro Ishimaru

Material Modeling of Perforated Sheet Metals with Different Hole Arrangements by Homogenization Method Hideo Takizawa and Soichiro Furuta

Materials Chemistry

Effect of Impurity Ions and Additives in Solution of Copper Electrorefining on the Passivation Behavior of Low-Grade Copper Anode
Kohei Mori, Yuta Yamakawa, Satoshi Oue, Yu-ki Taninouchi and Hiroaki Nakano

Effect of Proportions of Γ and Iron–Zinc Solid Solution Phases on the Corrosion Prevention Performance of Mixed Coating Layers on Heated Galvannealed Steel Sheets
Yoshifumi Konari, Kenji Kono, Miyuki Sasaki, Koki Ikeda and Li-Bin Niu

Materials Processing

Optimization of Sea Beach Sand Composition for Cast Iron Foundry Applications
Gaurav Pandya, Vatsal Ramani, Gaurav Awasthi, Dilip K. Basa, Durbadal Mandal and Sujoy K. Chaudhury

Influences of Temperature and Phosphorus Addition on Surface Tension of Molten Cu–P Alloys
Ryota Ishiguro, Yusaku Seimiya, Naoya Yoshitake and Shumpei Ozawa

Effect of the Atmosphere for Heat Treatment on Carbon Flux in Ultra-Rapid Carburizing
Ryosuke Yamamoto, Akio Nishimoto and Kazutoshi Toda

Engineering Materials and Their Applications

Corrosion Behavior and Action of Microbes on Copper in a Freshwater, Microbiologically Influenced Corrosion Risk Environment
Yasuyuki Miyano, Satoshi Wakai, Kazuhiko Miyanaga, Toshiyuki Sunaba, Hirotaka Mizukami and Nanami Eno

Search for Lithium Ion Conducting Oxides Using the Predicted Ionic Conductivity by Machine Learning Yudai Iwamizu, Kota Suzuki, Naoki Matsui, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno

Technical Article

Fatigue Performance of Titanium–Aluminum–Vanadium Alloy Fabricated by Laser-Wire-Based Directed Energy Deposition Forming Dot-Shaped Beads Yoshikazu Nakano, Daiji Morita, Nobuhiro Shinohara, Yoshikazu Ukai, Nobuyuki Sumi and Takashi Hashimoto

Express Rapid Publication

Effect of Electrolysis Potential and Molar Ratio of CaO to SiO_2 on Si Metal Deposition in Molten $CaCl_2$
Kosei Takahashi, Taiki Morishige and Toshihide Takenaka

Announcement

追　悼 本会名誉員・元会長　馬越佑吉大阪大学名誉教授を偲んで

本会名誉員で元会長の大阪大学名誉教授の馬越佑吉先生が，2022年８月24日にご逝去されましたことをお知らせするとともに，先生のご生前の業績を偲び，謹んで哀悼の意を表します．偉大な師である馬越先生とお会いすることが出来なくなってしまったことは，精神的支柱を失ってしまったようで痛恨の極みではありますが，今でも天国から温かく見守ってくださっているものと存じます．

馬越佑吉先生は，1944年４月，愛媛県でのお生まれで，享年78歳でした．1967年３月に大阪大学工学部冶金学科を卒業後，1969年３月に大阪大学大学院工学研究科冶金学専攻修士課程を修了，同年７月大阪大学工学部助手に着任されました．1974年７月に大阪大学にて工学博士の学位を取得後，1987年７月に同助教授，1991年11月に同教授に昇任し，構成材料学講座を担当されました．1997年４月の大学院重点化に伴い，材料機能学講座を担当されました．2001年４月から2002年３月まで同大学評議員，2002年４月から2004年３月まで同大学大学院工学研究科長および同工学部長を務められ，同年４月より国立大学法人大阪大学理事に就任し，同副学長，同知的財産本部長，同研究推進室長を務められました．2007年８月から，再度，大阪大学大学院工学研究科教授に着任され，構造機能制御学講座を担当し，2008年３月31日に定年退職を迎えられました．同年４月１日には大阪大学名誉教授の称号を受けられました．その後，2010年３月まで独立行政法人物質・材料研究機構の理事を務められました．

馬越先生は長年にわたって広い視野と高邁な見識で学生の教育，研究の推進並びに後進の指導・育成に努め，多くの優れた研究者，技術者を社会に送り出し，その一例として，現在までに７名の教授を輩出されておられます．研究業績は，結晶物性工学，材料強度学，生体組織工学などの材料の力学・機能特性とそれらを応用した医工連携分野への展開と，多岐にわたっておられます．数々の業績の中でも，材料強度学の研究では，耐熱性金属間化合物の変形および疲労特性の解明を行い，高温で強度が上昇する異常強化現象の機構を解明し，とりわけ単結晶を用いた基礎研究から実用研究への道を拓かれました．結晶物性工学の研究では，双結晶を用いた結晶粒界性格の相変態への寄与とその利用による，機能特性，力学特性改善のための組織制御法を確立されるなど，独自の研究分野を開拓されました．こうした功績により，1990年に日本鉄鋼協会西山記念賞，日本金属学会功績賞，1993年に日本鉄鋼協会澤村論文賞，1996年に粉生熱技術振興賞，2000年に日本鉄鋼協会学術功績賞，日本金属学会谷川・ハリス賞，2007年に日本金属学会村上記念賞，2014年に日本金属学会賞など数多くの賞を受賞されました．さらに学協会においては，日本金属学会会長・理事，日本鉄鋼協会副会長・理事，日本学術会議会員などを歴任し，我が国の学術研究を牽引し，その発展に尽力されました．研究指導は厳しい中にも常に愛情を持った優しさもあり，本音で議論できるフラットな環境づくりを心掛けておられました．常に独自性の高い研究を心掛けるように指導をされている姿が昨日のことのように思い出されます．馬越先生の在りし日の姿に思いを馳せ，先生の歩み続けた道が数多くの世代を超えた研究者によって継承されることを切に願いながら，心よりご冥福をお祈りいたします．

新入会員

（2022年10月21日～2022年11月21日）

正　　員

井上謙一　株式会社徳力本店
黒川政人　日本高周波鋼業株式会社
冨田浩平　ヴァーダー･サイエンティフィック株式会社
成田彩乃　株式会社徳力本店
西川洋介　日本軽金属株式会社

学 生 員

沖　世紀　熊本大学
宮本雅章　大坂公立大学
山田真琴　東京工業大学

まてりあ第62巻２号　予告

［最近の研究］金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属およびヘテロ複合材料の開発 ……東北大 和田　武他
［最近の研究］電流 スピン流 熱流変換材料の現状と課題 ……東北大 関　剛斎
［技 術 資 料］高純度マグネシウムを用いた医療用インプラント製造技術の開発 ……富山高専 井上誠他
［物性・技術データ最前線］熱関連材料データベース Properties DB Web の開発と蓄熱材探索への応用 ……産総研 石田豊和
［講義ノート］金属腐食の概要と局部腐食―各種金属の耐食性― ……元 NIMS 篠原　正
［材料ニュース］純鉄圧粉磁心の保磁力定量解析と材料開発への応用 ……JFE スチール 高下拓也他
［実 学 講 座］１章　組織観察　1–9　その他の方法 ……阪大 中村篤智
［新技術・新製品］
―他―

編集の都合により変更になる場合があります

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	問合先	締切
2023年 1 月				
6	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＋オンライン開催）（本号70頁）	レアメタル研究会	TEL 03–5452–6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
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	
13	腐食防食部門委員会　第346回例会（大阪）	日本材料学会	TEL 075–761–5321　jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
17	第 3 回 MSJ 講習会「パワーエレクトロニクス磁気工学の基礎と応用」（Web 開催）	日本磁気学会	TEL 03–5281–0106 https://www.magnetics.jp/education/msjworkshop_powermagnetics_3/	参加 12.23
19～20	2022年度 JCOM シンポジウム（大阪公立大学＋ハイブリッド）	日本材料学会	TEL 075–761–5321 jcom2020wakate@office.jsms.jp http://compo.jsms.jp/	定員 45名
24	表面科学技術研究会2023 表面ぬれ制御技術の最先端　―表面修飾・バイオミメティクス・センシング技術―（大阪）	日本表面真空学会関西支部他	TEL 076–264–5735 https://www.jvss.jp/chapter/kansai/files/2023_hyoumengijyutsu/hyoumengijyutsu_2023.html	1.17 定員 100名
24～25	第51回ガスタービンセミナー（東大＋オンライン）	日本ガスタービン学会	TEL 03–3365–0095　gtsj-office@gtsj.or.jp http://www.gtsj.org/	
24～25	第30回超音波による非破壊評価シンポジウム（東京）	日本非破壊検査協会	TEL 03–5609–4015　beppu@jsndi.or.jp	
24～25	第29回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム（Mate2023）（横浜）	スマートプロセス学会	TEL 06–6131–6605　mate@a-youme.jp http://a-youme.jp/mate2023/	
25	第126回シンポジウム「軽金属研究のための分析・解析」（オンライン）	軽金属学会	TEL 03–3538–0232 https://www.jilm.or.jp/	定員 60名
26～27	第179回塑性加工学講座「圧延加工の基礎と応用」（東京＋オンライン）	日本塑性加工学会	TEL 03–3435–8301　http://www.jstp.jp	定員 70名
26～27	第44回安全工学セミナー（東京）	安全工学会	TEL 03–6206–2840　jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
28	第28回高専シンポジウムオンライン（米子＋オンライン）	高専シンポジウム協議会	TEL 0859–24–5161　date@yonago-k.ac.jp https://kosen-sympo.org/	
2023年 2 月				
1 ～ 3	InterAqua 2023 第14回水ソリューション総合展（東京）	㈱JTB コミュニケーションデザイン	http://www.interaqua.jp	
2	第350回塑性加工シンポジウム「積層造形技術の最前線」（東北大金研＋オンライン）	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
3 ～ 4	第28回電子デバイス界面テクノロジー研究会―材料・プロセス・デバイス特性の物理―（三島）	応用物理学会　薄膜・表面物理分科会他	TEL 03–3828–7723　shiraishi@jsap.or.jp http://www.edit-ws.jp/	
7	第351回塑性加工シンポジウム「医療分野に求められる加工技術の高度化と多様性」（京都工芸繊維大）	日本塑性加工学会（関西支部）	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
18	**ミルフィーユ構造の創製とキンク強化：新強化原理として見えてきたこと（東工大）（本号69頁）**	**日本金属学会**	**TEL 022–223–3685　meeting@jimm.jp**	**事前 2.12**
21～22	第180回塑性加工学講座「塑性加工技術者のための熱処理の基礎と応用」（web 開催）	日本塑性加工学会	http://www.jstp.jp	定員 70名
24	トライボシンポジウム第25回「トライボコーティングの現状と将来」（和光）	理化学研究所大森素形材工学研究室，トライボコーティング技術研究会	TEL 03–5918–7613　tribo@tribocoati.st http://www.tribocoati.st	定員 65名
2023年 3 月				
3	第 2 回計算イオニクス研究会（第83回固体イオニクス研究会）（ファインセラミックスセンター）	日本固体イオニクス学会	TEL 052–871–3500　kuwabara@jfcc.or.jp	
6	第48回組織検査用試料の作り方（組織の現出）講習会「鉄鋼材料・非鉄金属材料・表面改質処理および異常組織材」（東京）	材料技術教育研究会	TEL 047–431–7451 jimukyoku@mskoshukai.jp	2.22
7	日本顕微鏡学会第47回関東支部講演会（オンライン）	日本顕微鏡学会関東支部	http//microscopy.or.jp/kanto2022/ TEL 022–217–5374　y-sato@tohoku.ac.jp	
7 ～10	**日本金属学会春期講演大会（東大駒場Ⅰキャンパス，東京都立産業貿易センター浜松町館）（本号62頁）**	**日本金属学会**	**TEL 022–223–3685　FAX 022–223–6312 annualm@jimm.jp**	**ポスター 1.6 参加予約 2.17**
10	第105回レアメタル研究会（東大生産技研＋オンライン開催）（本号70頁）	レアメタル研究会	TEL 03–5452–6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
10	**第13回男女共同参画ランチョンミーティング「金属材料分野での多様なキャリアパス（東大駒場Ⅰキャンパス）（本号66頁）**	**日本金属学会**	**TEL 022–223–3685　annualm@jimm.jp**	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合先	締切
13～15	2022年度量子ビームサイエンスフェスタ（つくば＋オンライン）	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所，J-PARCセンター他	qbsf2022-office@ml.post.kek.jp https://www2.kek.jp/imss/qbsf/2022/	
15	**日本金属学会春期講演大会高校生・高専学生ポスターセッション（オンライン）（12号914頁）**	**日本金属学会**	**TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp**	**1.13**
2023年5月				
15～19	IEEE International Magnetics Conference（Intermag 2023）（仙台）	IEEE Magnetics Society	intermag2023@congre.co.jp	
30～31	第39回希土類討論会（札幌）	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp https://www.kidorui.org/	発表 1.31
31～6.2	第28回計算工学講演会（つくば）	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/koenkai/28/	
2023年6月				
9～11	2023年度塑性加工春季講演会（名工大）	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
2023年7月				
5～7	第60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 happyoukai@jrias.or.jp http://www.jrias.or.jp/seminar/cat11/	
2023年8月				
27～31	The International Conference on Sintering 2023（Sintering 2023国際会議）（岐阜）	日本セラミックス協会	info@sintering2021.org https://www.sintering2021.org/	参加 2.15
2023年9月				
19～22	**日本金属学会秋期講演大会（富山大学五福キャンパス）（2023年5号会告予定）**	**日本金属学会**	**TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp**	
25～30	ITC Fukuoka 2023（9th International Tribology Conference, Fukuoka 2023）（福岡）	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 https://www.itc2023.jp/	
2023年11月				
19-23	PRICM-11（The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Prosessing）	KIM	TEL ＋81-2-573-6207 info@pricm11.org	

新年あけましておめでとうございます．本年も「まてりあ」誌をご愛読いただけますよう，宜しくお願いいたします．

また本会では，今年も春秋の講演大会の他に「オンライン講座」や「セミナー」，「シンポジウム」等の学会活動も計画して参りますので，皆様のご参加をお待ちしております．

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　小畠淳平　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　髙島克利　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62巻 第1号（2023）　発行日　2023年1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

公益社団法人

日本金属学会

The Japan Institute of Metals and Materials

未来を先導する領域を開拓し、世界に発信する

ポスターセッション

会期 2023年3/7(火)

会場 東京都立産業貿易センター浜松町館 2階ホール南側

〒105-7501 東京都港区海岸1-7-1

講演申込締切：2023年1月6日(金) 17時

記念講演、一般講演、公募シンポジウム、企画シンポジウム、共同セッション

会期 2023年3/8(水)～10(金)

会場 東京大学駒場Iキャンパス

〒153-0041 東京都目黒区駒場3-8-1

講演申込締切：2022年12月26日(月) 17時

公募シンポジウム

S1: ハイエントロピー合金の材料科学IX
Materials Science and Technology in High-Entropy Alloys IX

S2: 金属表面の材料化学VI ―めっき・耐食性・耐酸化性・触媒研究の新展開―
Materials Science in Surface Chemistry on Metal VI

S3: 材料機能特性のアーキテクチャー構築シンポジウムIV ―さまざまな拡散・輸送現象のアナロジー体系化による学理の再認識―
Architecture construction for functions and properties of materials IV
–Reconsidering the principles for various diffusion processes and transport properties based on systematic classification by analogy–

S4: 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III
Tailoring of novel-structured materials using spatio-temporal responses under exotic reaction fields III

企画シンポジウム

K1: 工業製品における材料選択とマルチマテリアル構造 ～自動車ボディ～
Materials selection and multi-material structure in commercial products ～automobile bodies～

2023年 春期 第172回 講演大会

事前参加申込締切：2023年2月17日(金)

参加方法の詳細はホームページで公開

大同特殊鋼
DAIDO STEEL GROUP
Beyond the Special

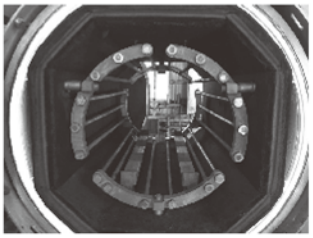
UACJ
Aluminum lightens the world
アルミでかなえる、軽やかな世界

問合先
公益社団法人 日本金属学会 講演大会係
〒980-8544 仙台市青葉区一番町1丁目14-32
TEL:022-223-3685 E-mail:annualm@jimm.jp
詳しくはホームページをご覧ください
https://jimm.jp/

高断熱＋省エネ

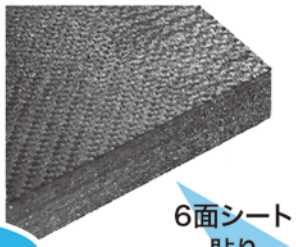
URL:http://www.mechanical-carbon.co.jp/

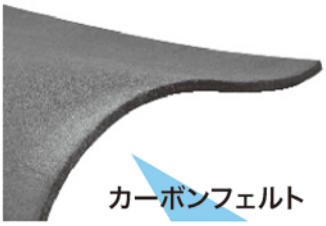
■高純度カーボングラファイト部品（純度5ppm以下）
■C/C（カーボン・カーボン）材による精密加工
■カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
■回転式アルミ脱ガス装置用ローター
■高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
■メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造


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

CO_2削減

M.C.K

メカニカルカーボン工業株式会社

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

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

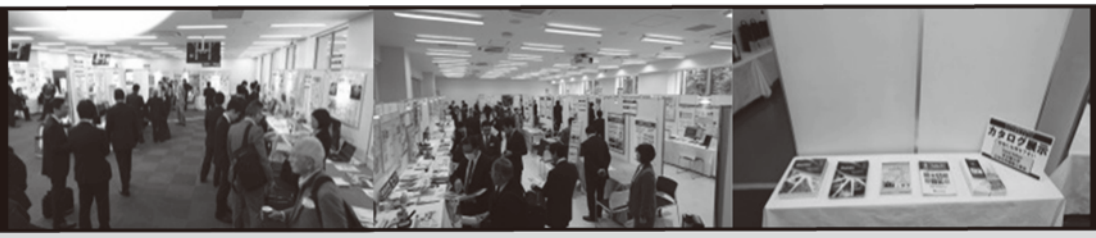
日本金属学会

2023年 春期 第172回 講演大会

会期：2023年3月7日(火)～10(金)、15(水)　東京大学・駒場Ⅰキャンパス、他

付設展示会
大会プログラム広告
大会ホームページバナー広告　募集のご案内

付設展示会	・1コマ　￥140,000（税別）
大会プログラム広告	・1色1頁　￥70,000（税別）・1色1/2頁　￥40,000（税別）
大会ホームページバナー広告	・1枠　￥50,000（税別）



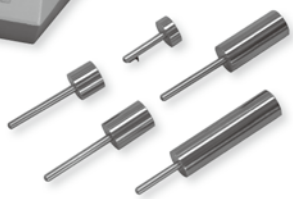
詳細は、下記までお問合せ下さい。
株式会社　明報社　TEL：03-3546-1337　www.meihosha.co.jp

SCANDIA
MATERIALOGRAPHIE

研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!
詳細はお問い合わせください。

自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

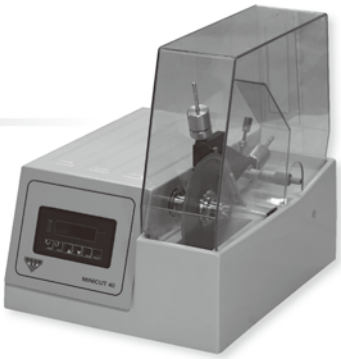
ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。
必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



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

精密切断機 MINICUT 4000

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



試料埋め込み材料、アクセサリー

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

- 試料への密着性が高い常温硬化剤。硬化時間はわずか5分
- 構成は粉末硬化剤と液体硬化剤。これを10:6の比率で混合

その他各種有効な消耗品を用意してございます。

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリッチュ・ジャパン株式会社
info@fritsch.co.jp　http://www.fritsch.co.jp

本　　社	〒231-0023 横浜市中区山下町252	Tel (045)641-8550	Fax (045)641-8364
大阪営業所	〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7	Tel (06)6390-0520	Fax (06)6390-0521
福岡営業所	〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2	Tel (092)707-6131	Fax (092)707-6131