

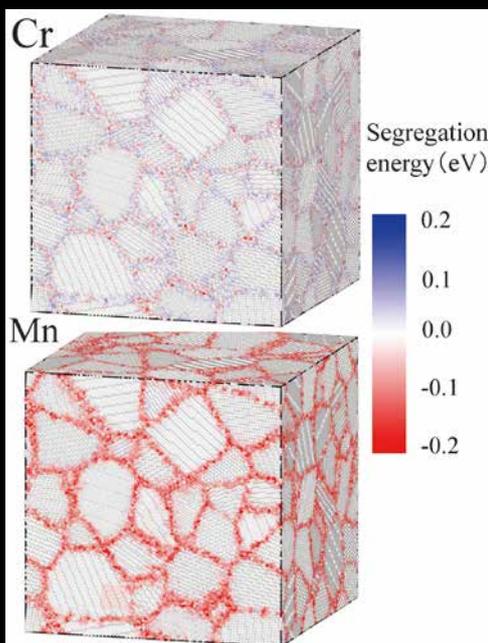
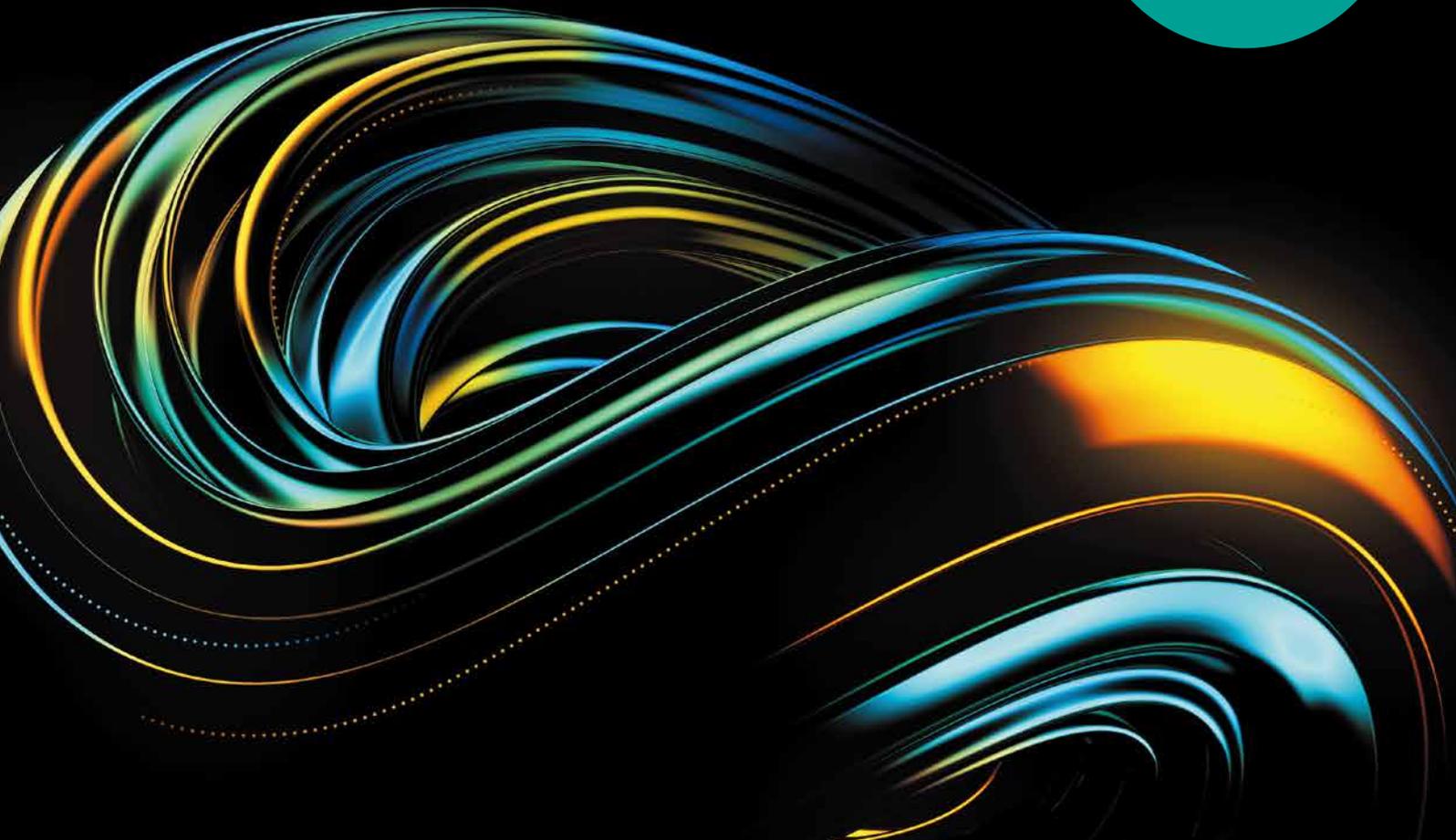
Materia Japan

まてりあ Vol.62

MTERE2 62 (10) 645~712 (2023)

No.10

2023



特集

「粒界偏析における 計算材料科学の最前線」

実学
講座

金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価
2-1 力学特性
2-1-4 圧縮試験 (マイクロピラー圧縮試験)

- 科学館めぐり
秋田大学大学院国際資源学研究科附属鉱業博物館 (秋田市)
- はばたく

貴金属がもたらす

ゆとりある豊かな社会の実現へ

近代から現代に至るまで、

産業の発達を根底から支え続ける貴金属。

これからも新しい領域を拓いていきます。

あなたのチャレンジをサポートします。



リニューアルいたしました。奮ってご応募ください。

募集 | 2023年度 貴金属に関わる研究助成金

貴金属が関係している
テーマであれば応募可能

助成金は奨学寄附金
扱いになります

研究や成果を
拘束することはありません

募集要項

田中貴金属記念財団では「貴金属が拓く新しい世界」に向けて、超未来における「ゆとりある豊かな社会」づくりに貢献できる研究・開発テーマを募集します。

応募資格 国内の教育機関あるいは公的研究機関に所属されている方

募集期間 2023年9月4日(月)～2023年11月30日(木)

研究助成金 総額 2000万円

Umekichi Tanaka Award	1000万円(1件)
Gold Award	200万円
Silver Award	100万円
Young Researcher Award*	100万円
TANAKA Special Award	30万円

*2023年4月1日時点で37歳以下の若手研究者を対象

主催者 一般財団法人 田中貴金属記念財団

お問い合わせ先 「貴金属に関わる研究助成金」事務局

E-mail:joseikin@ml.tanaka.co.jp

〒100-6422

東京都千代田区丸の内2-7-3

東京ビルディング 22階

田中貴金属工業株式会社

新事業開発統括部 企画推進S 内

田中貴金属記念財団

詳細はこちら▶

<https://tanaka-foundation.or.jp>



特集「粒界偏析における計算材料科学の最前線」

企画にあたって 大塚 誠 木口賢紀 國枝知徳 篠原百合 高山直樹 塚田祐貴 森谷智一 山崎由勝 山田 亮	645
液体金属脆化の元素選択性と脆化メカニズム：第一原理計算 山口正剛	646
α -Tiにおける酸素偏析した双晶境界とすべりの相互作用 宮澤直己	652
ハイエントロピー合金の粒界偏析と粒界からの転位放出 塩谷光平 新山友暁 下川智嗣	658
鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析 伊藤一真	664
多成分系合金の粒界偏析計算と組成設計への応用 塚田祐貴 松岡佑亮 小山敏幸	673

実学講座	金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価 2-1 力学特性 2-1-4 圧縮試験(マイクロピラー圧縮試験) 岸田恭輔	680
科学館めぐり	秋田大学大学院国際資源学研究科附属鉱業博物館(秋田市) 高橋弘樹	690
はばたく	異なる立場で研究を行って 松岡佑亮	693
研究助成成果報告	第1回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(2)	694
本会記事	会告	701
	支部行事	704
	掲示板	705
	会誌・欧文誌10号目次	706
	次号予告	707
	新入会員	707
	行事カレンダー	708

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

今月の表紙写真 ナノ多結晶粒界モデルにおける各サイトの(上) Crの偏析エネルギーおよび、(下) Mnの偏析エネルギー。
(伊藤一真著 665頁 図2より掲載)

表紙デザイン：ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ
複写をご希望の方へ 本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあつては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。) 権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
 〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp http://www.jaacc.jp/
 複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

Materia Japan

Volume 62 Number 10 October 2023

Contents

Special Issue on Cutting Edge of Computational Materials Science on Grain Boundary Segregation

Preface	Makoto Ohtsuka, Takanori Kiguchi, Tomonari Kunieda, Yuri Shinohara, Naoki Takayama, Yuhki Tsukada, Tomokazu Moritani, Yoshikatsu Yamazaki and Ryo Yamada	645
Specificity and Embrittling Mechanism of Liquid Metal Embrittlement: First-Principles Calculations	Masatake Yamaguchi	646
Slip-twin Boundary Interactions for Oxygen-segregated Twin Boundary in α -Ti	Naoki Miyazawa	652
Grain Boundary Segregation and Dislocation Emission from Grain Boundaries in High-entropy Alloys	Kohei Shiotani, Tomoaki Niiyama and Tomotsugu Shimokawa	658
Computational Analysis of Grain Boundary Segregation in Iron and Steel	Kazuma Ito	664
Computation of Grain Boundary Segregation and Its Application to Compositional Design of Multicomponent Alloys	Yuhki Tsukada, Yusuke Matsuoka and Toshiyuki Koyama	673

Regular Articles

Practical Courses

Experimental Guides for Metallic Materials 2. Measurement and Evaluation of Material Properties		
2-1 Mechanical Properties 2-1-4 Compression Test (incl. Micropillar Compression)	Kyosuke Kishida	680

Welcome to Science and Technical Museums

Mineral Industry Museum, Akita University (Akita City)	Hiroki Takahashi	690
--	------------------	-----

Emerging Young Researchers

Doing Research from Different Positions	Yusuke Matsuoka	693
---	-----------------	-----

Research Grant Report

Report on the Results of the 1st JIMM Frontier Research Grants (2)		694
--	--	-----

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

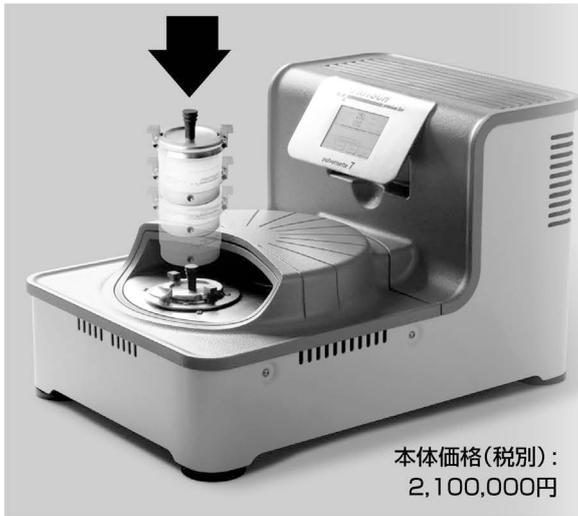
Users in countries and regions of which Reproduction Rights Organizations (RROs) are listed on the above website are requested to contact the respective RPOs directly to obtain permission.

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

M/A、エネルギー関連材料、機能性セラミックス、環境リサイクル、電気電子材料等の開発に不可欠な

ドイツ フリッチュ社製遊星型ボールミル

“NANO領域” PREMIUM LINE P-7.



本体価格(税別):
2,100,000円

明日の遊星型ボールミルはこれだ。

特色

1. 弊社Classic Line P-7と比べて250%の粉碎パワーUP
自転：公転比率：1：-2. MAX 1,100/2,200rpm
粉碎エネルギー：MAX 94G(Classic Line P-7では46G)
2. 容器を本体に内蔵。
外部に飛び出す危険性は皆無に。
3. 容器のサイズは20, 45,
80ccの3種類。
雰囲気制御容器も多数用意。
4. 容器のセット、取り出しも
極めて容易に。



容器がセットされる様子。

CLASSIC LINE 遊星型ボールミル P-5/4, P-6, P-7

premium lineと並んで従来どおりの
遊星型ボールミルトリオも併せて
ご提供いたします。



CLASSIC LINE 雰囲気制御容器一例

遊星型ボールミルの パイオニア



本体価格(税別):
2,600,000円

フリッチュ社の技術で 容器1個で遊星型に



本体価格(税別):
1,150,000円

微量の試料を 対象に



本体価格(税別):
1,270,000円

●通常の容器、雰囲気制御容器ともボールも含めて次ぎの材質を御使用いただけます。メノー、アルミナ、ジルコニア、チッカ珪素、ステンレス、クローム、タンゲステンカーバイト、プラスチックポリアミド ●容器のサイズ。500, 250, 80, 45, 12cc。 ●乾式のみならず湿式での粉碎が可能。またISO9001, TUEV, CE等の国際安全基準をクリアー

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

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

**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

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

フリツチュ・ジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

企画にあたって

大塚 誠¹ 木口賢紀² 國枝知徳³ 篠原百合⁴ 高山直樹⁵
塚田祐貴⁶ 森谷智一⁷ 山崎由勝⁸ 山田 亮⁹

近年、集束イオンビーム装置(FIB)/走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた3次元アトムプローブ(3DAP)試料の作製技術が確立されたこともあり、様々な材料について結晶粒界を含む局所領域の3DAP解析事例が報告されている⁽¹⁾。材料の粒界偏析に関するデータが蓄積されれば、粒界偏析と材料特性の関係が定量的に明らかになるとともに、粒界偏析制御を実現するための計算科学的手法・アプローチの必要性・重要性がますます高まっていくことが予想される。本特集では、粒界偏析における最近の計算科学研究に焦点を当て、5名の研究者に最近の研究成果について解説していただいた。それぞれの記事間で計算手法・アプローチ、あるいは計算対象とする材料が異なるので、すべての記事をご一読いただくと幸いである。

日本原子力研究開発機構の山口正剛氏には、「液体金属脆化の元素選択性と脆化メカニズム：第一原理計算」と題して、第一原理計算により得られる溶解・吸着エネルギーに基づいて液体金属脆性の元素選択性を解釈した結果について解説していただいた。液体金属脆化の原子論的描像から水素脆化メカニズムについても考察されている。

京都大学の宮澤直己氏には、「 α -Tiにおける酸素偏析した双晶境界とすべりの相互作用」と題して、分子動力学計算により酸素偏析した双晶境界近傍における転位反応を解析した結果について解説していただいた。双晶の種類、酸素の偏析濃度、および酸素の偏析サイトによって異なる転位反応パターンが現れることが示されている。

金沢大学の塩谷光平氏等には、「ハイエントロピー合金の粒界偏析と粒界からの転位放出」と題して、モンテカルロ法と分子動力学計算によりハイエントロピー合金の粒界偏析、および粒界からの転位放出を解析した結果について解説していただいた。構成原子種のサイズの違いに起因して粒界偏析

が生じると粒界から転位が放出しにくくなることが示されている。

日本製鉄の伊藤一真氏には、「鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析」と題して、主に高精度の原子間ポテンシャルとナノ多結晶粒界モデルを用いて粒界偏析エネルギーの原子サイト依存性、および粒界偏析量の粒界性格依存性を解析した結果について解説していただいた。実験結果との比較により計算手法の妥当性が示されている。

名古屋大学の塚田祐貴氏等には、「多成分系合金の粒界偏析計算と組成設計への応用」と題して、計算状態図(CALPHAD)データベースと粒界相モデルを用いた粒界偏析計算の結果について解説していただいた。多成分系合金における計算例を挙げて、粒界偏析計算が粒界偏析・粒界析出制御を念頭に置いた組成設計に有用であることが示されている。

以上の各記事の中で用いられている粒界偏析予測の計算手法・アプローチは、程度の差はあるものの、いずれも互いに異なっている。しかし、いずれの計算手法・アプローチも、粒界偏析やその材料特性との関係を理解・予測・制御する上で有用であることが示されている。

本特集が本誌の読者にとって粒界偏析計算の理解の一助となり、さらに粒界偏析制御による材料の高機能化の実現に向けて粒界偏析計算を活用するきっかけとなれば幸いである。最後に、本特集の企画にあたり、記事のご執筆をご快諾下さいました著者の皆様に心より御礼申し上げます。

文 献

- (1) 佐々木泰祐, 埋橋 淳, 大久保忠勝, 宝野和博: まてりあ, **61**(2022), 72-77.

¹東北大学多元物質科学研究所 ²熊本大学 ³日本製鉄株式会社技術開発本部鉄鋼研究所 ⁴東京工業大学フロンティア材料研究所

⁵JFE スチール株式会社スチール研究所 ⁶名古屋大学大学院工学研究科 ⁷名古屋工業大学工学部 ⁸宇部工業高等専門学校

⁹北海道大学大学院工学研究院

Preface to Special Issue on "Cutting Edge of Computational Materials Science on Grain Boundary Segregation"; Makoto Ohtsuka¹, Takanori Kiguchi², Tomonori Kunieda³, Yuri Shinohara⁴, Naoki Takayama⁵, Yuhki Tsukada⁶, Tomokazu Moritani⁷, Yoshikatsu Yamazaki⁸, Ryo Yamada⁹

Keywords: *computational materials science, grain boundary segregation*

2023年8月30日受理[doi:10.2320/materia.62.645]

液体金属脆化の元素選択性と脆化メカニズム： 第一原理計算

山口 正 剛*

1. 緒 言

融点以上の温度で液体状態になっている低融点金属に対し、触れている固体金属が引張や曲げ試験時に脆性的な破壊を起こしやすい場合があり、これを液体金属脆化と言う。固体と液体の金属の多くの組み合わせにおいて生じる。現象が極めて多彩であり、1969年の市之瀬による解説⁽¹⁾が全体を概観するのによいのでまずは参照されたい。1999年のJosephらによる解説⁽²⁾は、提案された数多くの脆化メカニズムについてまとめている。

最初に液体金属脆化の大まかな分類を述べ、本稿で対象とする範囲を限定したい。まず、固体金属がその結晶粒界などに沿って液体金属中に溶け出し、何千時間もかけてマクロサイズの亀裂を形成する場合がある⁽³⁾。それを予亀裂として応力荷重により破断する危険があり、これも液体金属脆化の一種である。しかし、腐食溶解反応による亀裂生成や劣化と言うべきであり本稿では除外する。本稿で対象とするのは、遅い歪速度でも高々数十時間以内の引張や曲げ試験において、液体金属の影響で亀裂進展するような脆化である。

そのようなあまり長くない接触時間中に、液体金属原子が固体金属中の結晶粒界に明らかに侵入していく場合がある。最も激しい脆化は、アルミニウム(Al)とガリウム(Ga)の組み合わせで生じる。Gaが融ける程度の室温において負荷応力がなくとも、液体Gaが多結晶Alの粒界に $\mu\text{m/s}$ のオーダーという高速で侵入していくことがあり⁽⁴⁾、Al格子内への拡散も認められる。結果として固体のAlはボロボロになってしまうが、これは極めて特異な例である。Gaが最終的に液体としてAl粒界に侵入していくということは、粒界を割りながら侵入することを意味し、その時点ですでに部分的

に割れている。

液体ビスマス(Bi)に触れた多結晶ニッケル(Ni)の場合、Niの結晶粒界にBiが原子として侵入し拡散していき、単原子層から多原子層の粒界偏析状態、さらには粒界で金属間化合物に近い状態になる⁽⁵⁾。高強度鋼の溶融亜鉛脆化でも同様の現象が見られる⁽⁶⁾。粒界偏析状態の場合は、不純物偏析による焼き戻し粒界脆化と同様のメカニズムで脆化すると考えられ、基本的には粒界凝集エネルギー低下による脆化と考えられる。焼き戻し粒界脆化メカニズムについては、いくつか筆者の文献があるのでそちらを参照されたい⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。

最後にこれが最も謎であるが、液体金属原子が固体金属中の粒界や粒内に入りそうもないのに、接触するだけで引張や曲げ試験時に破断しやすくなる場合がある⁽¹²⁾⁽¹³⁾。例えば水銀(Hg)は鉄(Fe)にほとんど固溶しないが航空機用の高強度D6ac鋼に対して粒界割れや粒内割れの擬劈開を引き起こす⁽¹²⁾。鉛(Pb)やビスマス(Bi)も高強度鋼にほとんど固溶せず粒界にも侵入する形跡が見られないが、粒界割れや擬劈開を引き起こす⁽¹⁴⁾。Westwoodら⁽¹⁵⁾によって描かれたシンプルな図が文献⁽¹⁾⁽²⁾のレビューに引用・転載されている。その図が示すように、液体金属原子が固体金属の原子レベルの微視亀裂先端に吸着すると、何らかの理由で固体金属原子間の結合が切断されるのではないかと1960年代から考えられていた。

脆化しやすい組み合わせとともに脆化しにくい組み合わせがあり、これは液体金属脆化の元素選択性(特異性)と呼ばれる⁽¹⁶⁾。英語ではSpecificity(特異性)と昔から称されるが、日本語では分かりやすく「元素選択性」と記した。その起源は明らかではない。脆化の生じる組み合わせの状態図には互いにほとんど固溶せず化合物も作らないという特徴があるが例外もあるため⁽¹⁾⁽²⁾、明快な説明がなされていない。元素選

* 日本原子力研究開発機構；研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4)
Specificity and Embrittlement Mechanism of Liquid Metal Embrittlement: First-Principles Calculations; Masatake Yamaguchi (Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)
Keywords: liquid metal embrittlement, specificity, first-principles calculations, surface adsorption, grain boundary adsorption
2023年5月9日受理[doi:10.2320/materia.62.646]

択性は脆化メカニズムを反映していると思われるため、両者の関係を明らかにすることは重要だろう。

本稿では、第一原理計算によるエネルギー論を用いた液体金属脆化の元素選択性の理解と、そこから考えられる原子論的な脆化メカニズムについて筆者の研究⁽¹⁷⁾を紹介し、論文ではできなかった様々な考察を加えたい。

2. エネルギー論からの元素選択性と脆化メカニズムの理解

(1) Rostoker らの脆化サーベイ試験

液体金属脆化の元素選択性という「脆化するかしらないか」の二者択一でイメージしがちだが、正しくは「脆化しやすいかしくないか」という意味でとらえた方が正しい。なぜならある液体-固体金属の組み合わせにおいて脆化するかしらないかは、材料や実験条件に依存するからである。例えば高強度鋼は鉛やビスマスによって脆化するが、スモールパンチテストではかなりの変形後に擬劈開する⁽¹⁴⁾。ところが後に計算結果との比較に使う Rostoker らの曲げ試験⁽¹⁶⁾では、ほとんど塑性変形しないで割れるケースを「脆化する」と判定しているため、鉛やビスマスに対して高強度鋼は「脆化しない」という結果になっている。第一原理からのエネルギー計算では材料強度や試験条件まで加味した考察がしにくいいため、できるだけ同じ条件で「脆化するかしらないか」を調べた実験が計算との比較のためには都合がよい。

その点で Rostoker らが多くの組み合わせを用いてざっと調べたサーベイ試験⁽¹⁶⁾は、第一原理によるエネルギー計算との比較に耐える数少ない実験の一つである。12~13種類の液体金属と4種の高強度合金、すなわち鉄鋼(Fe)、アルミ(Al)合金、マグネシウム(Mg)合金、チタン(Ti)合金の組み合わせについて、液体金属の融点より数十°C上の温度において曲げ試験を行い、ほとんど塑性変形しないで割れる(おそらく粒界破壊が起こる)場合を「脆化する」と判定している。これほど広範な組み合わせに対して条件をそろえた試験を行った例は他にない。ただ残念なことに、Rostoker らの著書のわずか1~2ページ以内において簡単に触れられているだけであり、その詳細を記した文献が他に見当たらない。それでも元素選択性について議論が及ぶときには必ず引用される重要な結果である。この後、計算との比較には表1の Rostoker らの試験結果⁽¹⁶⁾を使う(文献⁽¹⁷⁾の Table 1 も参照)。

(2) 第一原理計算の方法と原子論モデル

元素選択性について何か手掛かりが第一原理計算から得られないかと考えたのが、この研究のきっかけである。図1に鉄(Fe)と鉛(Pb)の例を示し、用いた計算セルの様子を示した。すなわち液体金属原子の固体金属に対する①表面吸着エネルギー、②粒界吸着エネルギー、③格子溶解エネルギーを計算した。エネルギーの基準(ゼロ)として液体金属の液体状態を取るべきだが、液体状態と固体状態のエネルギー差(潜熱)は①から③のエネルギーに比べると非常に小さく、高々

表1 Rostoker らの脆化サーベイ試験結果⁽¹⁶⁾。(オンラインカラー)

液体金属脆化が起こる金属の組み合わせ：規則性がない														
		液体金属の融点温度 (°C)												
		-39	30	98	157	181	221	232	271	304	321	328	420	450
		液体金属	水銀	ガリウム	ナトリウム	インジウム	リチウム	セレン	錫	ビスマ	タリウム	ゲルマニウム	鉛	テール
		固体金属	Hg	Ga	Na	In	Li	Se	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn
鉄鋼		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
アルミニウム合金		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
マグネシウム合金		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	-
チタン合金		○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×

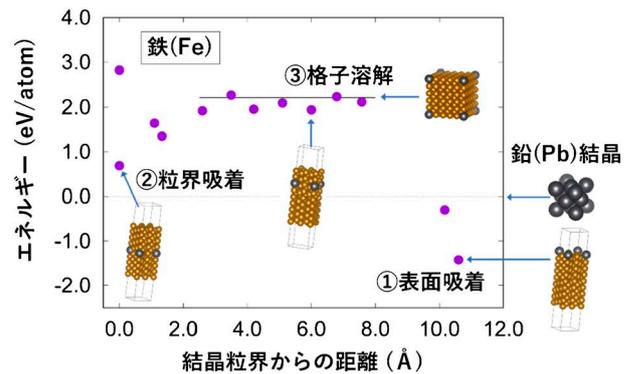


図1 計算方法と原子モデルの概略：細長いセルは中央に粒界、両端に表面と真空領域を持つ。(オンラインカラー)

0.1 eV/atom 程度の大きさしかない。そのため固体状態のエネルギー(Pbではfcc結晶)を近似として基準にとった⁽¹⁷⁾。注意すべきは②粒界吸着エネルギーと粒界偏析エネルギーは違うものだという点である。粒界偏析エネルギーは、②と③のエネルギー差のことであり、固溶した元素による脆化を考えるとときには粒界偏析の起こりやすさを示す重要な物理量だが、ここでは固体金属外部の液体金属による脆化を考慮するため、②の粒界吸着エネルギーが液体金属原子の固体金属粒界への侵入しやすさを示す。計算にはVASPコードを用いたが、詳細は文献⁽¹⁷⁾を参照されたい。

(3) 計算したエネルギーと脆化サーベイ試験の相関

代表的な構造材料の鉄(Fe)とアルミニウム(Al)が固体金属である場合について、①から③までの計算したエネルギーと表1の Rostoker らの試験結果(脆化/非脆化)⁽¹⁶⁾を図2に示した。明らかに、液体金属脆化の元素選択性は図2(b)(d)の①表面吸着エネルギーには相関がなく、図2(a)(c)の②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーに相関がある。ただし、②と③のエネルギーが正の方向に大きいあるいは負の方向に大きいときには脆化が起こらず(起こりにくく)、ゼロ付近のエネルギーであるときに脆化が起こる(起こりやすい)という、にわかには理解しがたい相関を示した。特に②粒界吸着エネルギーがゼロ付近の時が脆化しやすく、その時③格子溶解エネルギーは少し正の領域に偏っているが、この理由については後で説明する。

また、図2(a)(c)において元素記号を緑色の枠で囲ってい

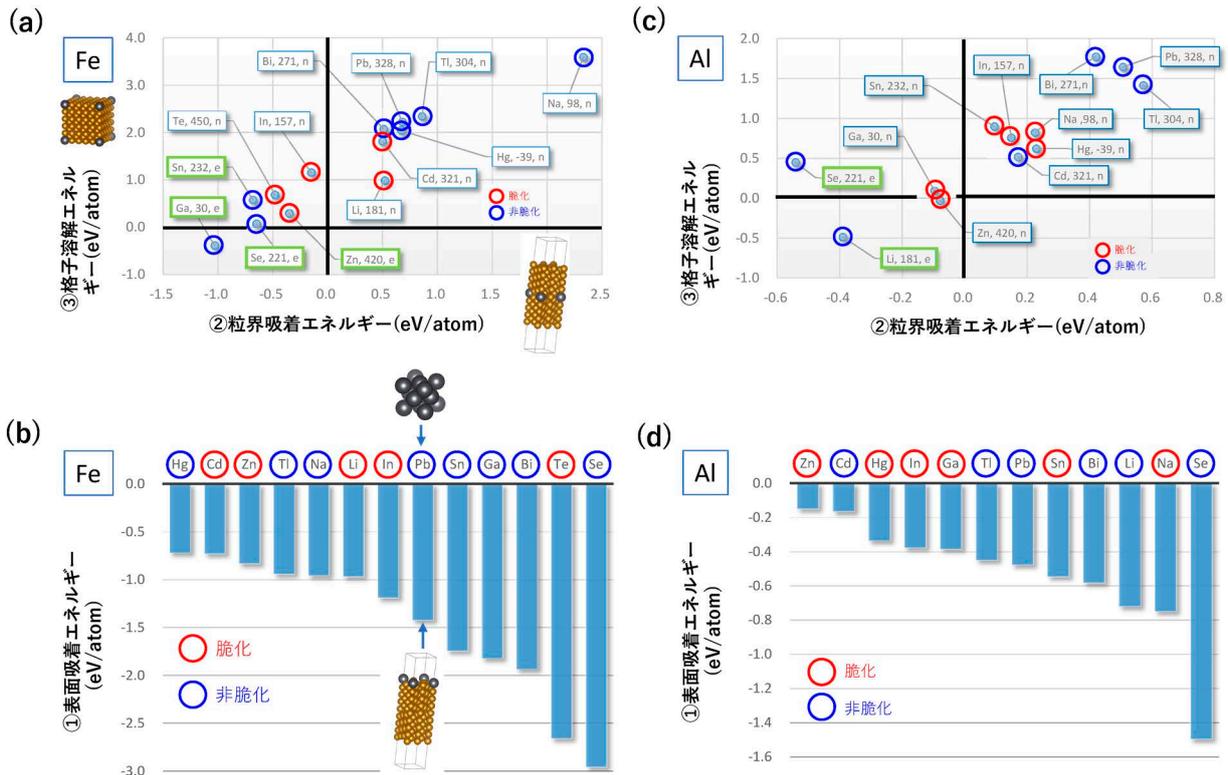


図2 エネルギー計算の結果と脆化試験の比較⁽¹⁷⁾ : (a) (b)は鉄(Fe), (c) (d)はアルミニウムの結果. (a) (c)は②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーの計算結果. 四角で囲った例えば Zn, 420, e の文字は元素記号, 融点(°C), 状態図上での化合物あり(e), なし or 不明(n)を示す. (b) (d)は①表面吸着エネルギーの計算結果. 脆化/非脆化は Rostoker らの試験結果⁽¹⁶⁾. (オンラインカラー)

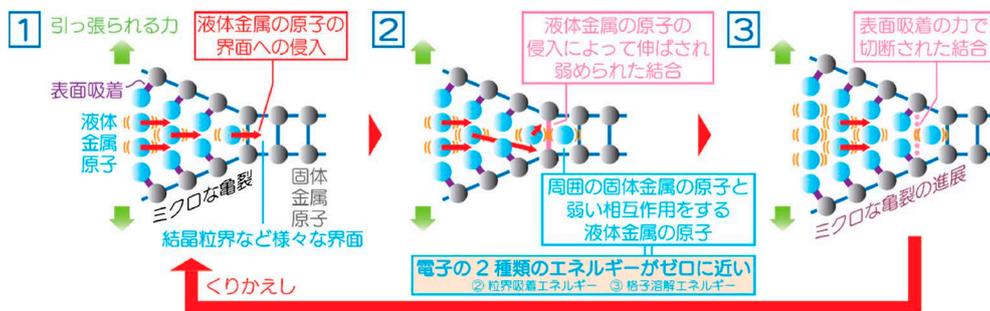


図3 液体金属脆化の原子論的メカニズムの仮説. (オンラインカラー)

る場合は, その液体金属元素と固体金属元素の組み合わせには状態図上で化合物が存在する. そのような組み合わせはグラフの左下に現れ, すなわち引力相互作用が強く, 脆化が起こりにくい. 脆化の起こる組み合わせでは化合物を作らない傾向があるが^{(1) (2)}, 確かにそれが表れている.

図2(a) (c)の結果から言えることは, 液体金属原子が粒界にせよ格子中にせよ, 周囲の固体金属原子と強く反発せず強く引き合うこともなく, 「弱い相互作用」をしていることが脆化の生じる必要条件になっている, ということである. Al-Cd は弱い相互作用の範囲内に位置しても脆化しないので一見例外のように見えるが, 弱い相互作用の枠外で脆化を生じている組み合わせは一つもない. つまり「弱い相互作用」は脆化の十分条件ではなく必要条件としては例外なく成り立

っている. このような相関は固体金属が Mg 合金と Ti 合金の場合にも見られる. それぞれ脆化する組み合わせが12のうち2しかないものの, 脆化する組み合わせは「弱い相互作用」をしていると言える(文献⁽¹⁷⁾の Supplement Fig. S3, S4参照).

(4) 脆化の原子論的メカニズム

上記で判明した「弱い相互作用」という脆化のエネルギー基準を原子論的にはどのように解釈したらいいだろうか. 一つの仮説にすぎないが, 筆者は図3のように考えている. ここで, 固体金属中の微視亀裂は応力負荷後の転位の活動等により発生するものと仮定する. 文献⁽¹⁾にあるように, 多少の塑性変形は脆化による破壊に先立って必要とされる. (ただ

し応力無しでも粒界が Ga の侵入だけで部分的に割れる Al-Ga の場合を除く.)

最も重要な仮説として、液体金属脆化における固体金属の微視亀裂先端の原子間結合切断には、それに先立って図3の第一段階のように液体金属原子の侵入が必要なのではないかと考えた。さらに侵入後の第二段階では、液体金属原子と周囲の固体金属原子が強く反発することなく、かつ、強く引き合って固着することも無い状態が必要と考えた。なぜなら、強い反発があればそもそも侵入できず、強い引力があると後の結合切断を阻害するからである。侵入した液体金属原子が周囲の固体金属原子と弱く相互作用しつつ、ちょうど良く固体金属格子を広げて切断しやすくすることが、第三段階における表面吸着が誘起する結合切断にとって必要条件になっているのではないだろうか。図2(b)(d)から表面吸着エネルギーはすべて負であるから、すべての組み合わせにおいて固体金属表面は液体金属原子の表面吸着によって安定化される。このため第二段階が満たされれば第三段階は容易に生じ、結合切断による微視亀裂進展が促進されると考えた。

②粒界吸着エネルギーは固体金属の粒界に液体金属原子が入り込んだ状態を表す。③格子溶解エネルギーは置換型で計算されているため適切ではないが、引き延ばされた微視亀裂先端の固体金属格子間に液体金属原子が入り込んだ状態を近似的に表すと考えている。そのように考えれば、②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーがゼロ付近の値をとることが、上記の原子論的な結合切断メカニズムが生じるための必要条件となり、エネルギー計算と表1のRostokerらの試験⁽¹⁶⁾との相関を矛盾なく説明することができる。②粒界吸着エネルギーは粒界割れ、③格子溶解エネルギーは近似的に擬劈開などの粒内割れに対応すると考えられる。③は本来、非常に大きな引張応力下で膨張した格子に対する侵入型として計算すべきところであるが、その条件設定が難しいため、無応力下の置換型として計算したのであまり適切ではない。そのため、ゼロから正の方向に少しずれたところで脆化が起こりやすいという結果になっているのではないかと考えている。

図3のメカニズムは固体金属中に容易に入り込まない液体金属による脆化メカニズムであったが、破壊前にあらかじめ粒界に容易に入りこみ偏析状態になる場合、①表面吸着エネルギーが②粒界吸着エネルギーより低いエネルギーであれば、粒界凝集エネルギーの低下をもたらすことになり、焼き戻し脆性と同一メカニズムで脆化が生じることになる。文献⁽¹⁷⁾のSupplementのFig. S10に示したが、Mgと液体金属のいくつかの組み合わせを除いたほとんどの組み合わせで粒界凝集エネルギーを低下させる効果がある。そのため液体金属原子が入り込んでしまえば固体金属の粒界凝集エネルギー低下による脆化を引き起こしやすいはずである。破壊前に粒界に入り込むことが実験事実として確認されているのはFe-Zn, Fe-In, Al-Gaなどだが、図2(a)(c)において②粒界吸着エネルギーが少し負で極めてゼロに近い場所に位置しており、「弱い相互作用」条件を明らかに満たしつつ、液体金

属原子が粒界に引き付けられている。Al-Gaの場合は無負荷でも粒界が割れていくという特異な挙動を示すが、固液界面エネルギーを正確に計算出来ればエネルギー論的に説明可能かもしれない。逆に材料や実験条件によって脆化したりしなかったりするFe-Bi, Fe-Pb, Fe-Hgなどは、②のエネルギーが正で比較的大きく、「弱い相互作用」の範囲の境界付近に位置しており粒界に入りにくいことが示唆される。この「弱い相互作用」基準は、脆化の程度もよく反映したエネルギー基準のように思える。

3. 脆化メカニズムに関する考察

(1) 水銀脆化と1気圧水素ガスによる水素脆化

表面吸着が誘起する脆化メカニズムとして異なるアイデアも提案されているため、それについて言及し考察しておく。また水素脆化との類似も大変興味深いところであり、その点についても触れたい。以下では水銀脆化と水素脆化の驚くべき類似を示したLynchの実験⁽¹²⁾⁽¹³⁾を紹介しつつ、脆化メカニズムに関する議論を行う。

すでに述べたが、室温の大気環境では延性破壊を示す高強度のD6ac鋼は水銀に接触すると曲げ試験時に脆化を起し、1気圧水素ガスにさらされても同様に脆化を起す⁽¹²⁾。その際、鋼の焼き戻し温度によって粒界破面率が変化し破面形態も変化するが、驚くべきことにその変化は水銀と水素に対してほとんど同じように現れる。しかも、ディンプルの微細化した破壊、比較的フラットな破面の粒界破壊、ラス界面に沿うように見える擬劈開、細かいディンプルを伴う粒界延性破壊などのほとんどあらゆる破面形態が、同じように現れる。

比較的フラットな粒界破壊が焼き戻し温度400-600°C付近で顕著に現れるのは、おそらくリン(P)などの不純物の粒界偏析の増加により液体金属脆化においても粒界破壊が現れやすくなったと考えられる。純ニッケルにおいても、水銀脆化と水素脆化の破面が区別できないほど酷似することが観察されている⁽¹³⁾。

(2) Adsorption-Induced Dislocation Emission(AIDE) 説

以上の結果からLynchは、水銀脆化と水素脆化の双方に共通する脆化メカニズムとしてAIDE説を考案した。これは、亀裂先端における脆化元素の表面吸着によって表面から材料内部への転位射出が盛んになり、その転位間の相互作用により亀裂先端領域で空孔生成やボイド生成が盛んになり、それによって破面が生成され亀裂が進展するというアイデアである。同じ現象を見て同じ表面吸着を原因としつつも、このような異なるアイデアがなぜ生まれたのだろうか。

Lynchは、脆性破面が完全にフラットなら微視亀裂先端における結合切断が起こっているであろうが、少しでもディンプル形状が見られるなら結合切断ではなく転位活動によるAIDEメカニズムに起因するといくつかのレビューで主張している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。これは筆者の私見だが、Lynchは「微視亀裂

先端では原子間結合切断と転位射出は二者択一でしか生じない」という仮定をベースとして考えているように思える。つまりいったん微視亀裂先端で結合切断が生じれば転位の射出なく継続的に切断が生じてほぼ完全にフラットな破面生成が起こるはずだと考えているようである。そのため破面に少しでも浅いディンプル形状が見られれば結合切断はないと考え、亀裂進展をすべて表面から射出された転位の活動だけから説明しようとしているように思える。

(3) 結合切断と転位射出の競合に基づく考え方

一方で、同じ破面を見つつ違う考え方をすることも可能である。Vehoffら⁽²⁰⁾は、水素ガス環境中におけるFe-3%Si単結晶や真空中で繰り返し応力を負荷して硬くしたNi単結晶の亀裂開口角度の観察から、微視亀裂先端では原子間結合切断と転位射出量のバランスで角度が決まるのではないかと提案している。すなわち、「微視亀裂先端では結合切断と転位射出が同時に(あるいは交互に)生じ得る」と考えた。これは、東田・田中による鉄の延性脆性遷移に関する理解⁽²¹⁾や、筆者の焼き戻し脆性メカニズムの理解⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾とも同じ立場である。この仮定に立つと、完全にフラットな破面は結合切断で生じ、延性的なディンプル破壊は転位の活動で生じ、その中間的な破壊は転位射出と結合切断の量のバランスで決まるというように、脆性破壊から延性破壊までを連続的に理解できるように思われる。

例えば水銀脆化でも見られる細かく浅いディンプル破壊は、亀裂先端領域で発生したポイドが大きく成長する前に結合切断による破面生成が重なった結果と考えることもできる。水銀脆化による粒界延性破壊や擬劈開も、材料組織に影響された転位の活動による変形や微視亀裂発生、ポイド生成と成長があり、そこに水銀の表面吸着誘起による結合切断が混じり合ったものとも考えることも可能ではないだろうか。

亀裂先端の原子の振る舞いは見えないので、破面が転位の活動で生成するのか結合切断で生成するのか、上記二つの立場についてどちらが正しいかは断定できない。どちらも、原子一つ一つの振る舞いから破面の形成過程を説明し、かつそれがシミュレーション等で検証されることが今のところできていないからである。ただ液体金属脆化の元素選択性(特異性)に関しては、前述のように後者の表面吸着誘起の結合切断の立場をとった方が説明しやすく、AIDE説から説明することは困難である。特に鉄の場合、表面から転位が出やすくなったとしても、らせん転位の運動は内部で熱活性化過程に支配されるはずであり、表面における転位生成の影響が内部にまで及ぶとは考えにくい。高強度鋼の結果⁽¹²⁾よりも純ニッケルの結果⁽¹³⁾の方がAIDE説の根拠としてよく引用されるのはそのためだろうか。

(4) 水素脆化メカニズムへの適用

繰り返すが、水銀は通常鉄の内部に入り込まないため、水銀は鉄製の容器にも保存される。かなりの高強度であるD6ac鋼では水銀脆化が生じる⁽¹²⁾が、焼き戻し温度の違いで

破面形態が上記のように様々変化することを考えれば、亀裂進展経路は焼き戻し温度で決まる材料組織によってほぼ決まっていると考えられる。大気中では転位の活動がまさって鈍化してしまう微視亀裂先端において、水銀はわずかに侵入し表面吸着誘起の結合切断を引き起こすという、脆性破壊を起こすための最後のひと押しの役目をするように思える。

そして焼き戻し温度を振ったときの破面形態の多彩な変化が、同じように1気圧水素ガスによる水素脆化で生じるといことは、この場合の水素の役割は水銀と同様であると考えざるを得ない。室温1気圧水素ガス環境では、鉄の格子間水素濃度はジーベルツ則から 10^{-8} 原子分率程度と非常に低いため格子欠陥トラップも濃化はするが原子分率 $H/Fe \equiv 1$ からは一桁以上低い。一方で鉄表面吸着水素は原子分率が $H/Fe \equiv 1$ の飽和濃度に近い⁽²²⁾。このことから多数ある水素脆化メカニズムの一つとして、筆者が述べた液体金属脆化メカニズムに近いものが現れても不思議ではないと思われる。

(5) 水素モバイル効果との関連

以前に筆者は鉄中の結晶粒界への水素の偏析による粒界凝集エネルギー低下を第一原理計算から示した⁽²²⁾。同時に、Riceが最初に提唱した水素モバイル効果⁽²³⁾によるさらなるエネルギー低下も示した。このモバイル効果とは、微視亀裂先端の原子間結合切断過程において、あらかじめ進展経路の粒界に偏析している水素ではなく、どこからか供給された水素が新たにとりつくことによって結合切断が容易になる効果である。1気圧水素ガスと平衡する水素固溶濃度 $H/Fe \equiv 10^{-8}$ において、鉄粒界の凝集エネルギーの粒界偏析した水素による低下は数%に満たないが、水素モバイル効果が加わると20-30%程度まで低下することが示されている(文献⁽²²⁾のCorrigendum参照)。

論文を書いた2012年当時は、微視亀裂先端に達する水素は例えば粒界を高速拡散して供給されるのではないかと、筆者は考えていたが根拠がなかった。今回改めて考えれば、水素ガス及び表面吸着水素の外部水素から微視亀裂先端へ水素が供給されると考えるのが妥当である。材料内部から亀裂が進展することもあるが、時間を経れば材料内部で発生した微視亀裂内部の表面には、外部の1気圧水素ガスと平衡する場合 $H/Fe \equiv 1$ に達するほどふんだんに水素があり、しかも微視亀裂先端のすぐそばにある。つまり材料内部で微視亀裂が発生しても十分な時間さえ経過すれば、外部水素による脆化が生じる状況と同じ状況が材料内部に再現される。詳細な原子論的過程、例えば水素ガス分子が解離して切断する鉄原子に直接とりつくのか、別の表面吸着水素原子が移動して切断する鉄原子にとりつき、それと同時に移動して空いた表面に水素ガス分子が解離吸着するのか等は明らかではないが、エネルギー論的には同じことである。

水素は鉄粒界や格子内にも容易に侵入できる。②と③のエネルギーについて水素分子を基準にとって計算すると、図2(a)においては最もゼロ点に近いところに現れ(②-0.27 eV/atom, ③0.21 eV/atom⁽²²⁾)、「弱い相互作用」のエネル

α -Ti における酸素偏析した双晶境界とすべりの相互作用

宮澤直己*

1. 緒言

Ti 合金は高い比強度や耐食性など優れた特性を多く備え、航空宇宙分野や自動車、生体材料など幅広い用途で使用されている。なかでも α -Ti は HCP 構造を有し、室温ではすべり変形に加えて双晶変形が主要な塑性変形モードである。従ってすべり-双晶境界の相互作用は α -Ti の塑性変形に際して必然的に生じ、力学特性を支配する一因となる。例えば双晶境界はすべりの障壁となり、加工硬化の原因となる⁽¹⁾ほか、双晶成長や二次双晶の形成の原因となる⁽²⁾⁽³⁾ことが知られている。特に分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) を用いた原子スケールの解析によって、すべり-双晶境界の相互作用の結果(1)双晶境界を超えてすべり伝達される、(2)双晶転位が形成される、あるいは(3)交差すべりを通じてすべりが母相に反射されるといった様々な反応パターンが明らかにされており、HCP 金属の微視的塑性変形機構の理解に貢献してきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

酸素をはじめとする格子間原子は、 α -Ti のすべり変形および双晶変形に影響することで強力な強化効果をもたらすことが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。Ti-O 合金の特徴的な塑性変形機構に、活動するすべり系の変化が挙げられる。室温下での α -Ti の主たるすべり系は柱面 $\langle a \rangle$ すべりであり、底面および錐面すべりは柱面すべりに比べ観察され難いが、Ti-O 合金では錐面 $\langle a \rangle$ すべりが活性化することが知られている⁽⁸⁾。また Ti-O 合金では双晶変形が抑制されるという報告があり、変形速度に依存して双晶の厚みが増加することが知られている⁽⁹⁾。また Ti-O 合金の力学特性は単に酸素の固溶量だけではなく、偏析状態にも依存することが示唆されている⁽¹⁰⁾。さらに酸素は双晶境界への偏析が安定であることも指摘され

ている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。従って双晶境界への酸素偏析がすべり変形・双晶変形に及ぼす影響を調べることは、酸素による強化機構を理解するうえでの重要な手掛かりとなる。

一方、固溶酸素が α -Ti のすべり・双晶変形に及ぼす影響についての微視的機構は、主に第一原理計算による検討⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を中心に進められてきた。例えば酸素が偏析した双晶境界のエネルギー的安定性などが議論されてきたが、第一原理計算を用いてすべり変形や双晶変形のダイナミクスを扱うことは計算コストの観点から一般には困難である。そこで本稿では MD シミュレーションを用いて、酸素偏析した α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用について検討した結果を説明する⁽¹³⁾。なお $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は α -Ti では主に高温条件下で観察される双晶であるが、本シミュレーションでは様々なパターンを比較するために検討した。検討の結果、双晶境界に偏析した酸素は偏析サイトや固溶量に応じて交差すべりや双晶成長の抑制を引き起こすことが分かった。これらの転位反応パターンを先行研究で得られている実験結果と比較しつつ、反応が生じた機構について詳述する。

2. 計算方法

分子動力学計算は米エネルギー省サンディア国立研究所が提供する古典分子動力学プログラム LAMMPS を用いて実行した⁽¹⁴⁾。 α -Ti の $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶と、複数の柱面らせん $\langle a \rangle$ 転位を含む計算セルを構築して検討を行った。計算セルのサイズは $\{10\bar{1}2\}$ および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶について母相の x (//[1 $\bar{2}$ 10]), y (//[0001]) および z (//[01 $\bar{1}$ 0]) 方向にそれぞれ約 $3.0 \times 70.0 \times 30.0$ および $3.0 \times 100.0 \times 30.0$ nm³ とした。計算セルに外部からせん断応力を負荷することで転位をすべり運動させ、双晶境界と相互作用させることで転位反応

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科; 助教 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
Slip-twin Boundary Interactions for Oxygen-segregated Twin Boundary in α -Ti; Naoki Miyazawa (Graduate School of Energy Science, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: molecular dynamics, twin boundary, segregation, cross slip, α -Ti
2023年6月19日受理[doi:10.2320/materia.62.652]

とそれに必要な外部応力を計算した。全てのシミュレーションにおいて温度は5 Kに設定して計算を行い、材料を構成するTi原子間およびTi-O原子間の相互作用を計算する原子間ポテンシャルにはMEAM (Modified Embedded Atom Method)ポテンシャル⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を用いた。このMEAMポテンシャルと第一原理計算によって計算された弾性率の偏差は13%と低く、良い精度を示す。時間発展における刻み幅は1 fsに設定した。

具体的な計算手順は、まず転位を含まないセルについて温度一定の条件下で500 psの緩和計算を行い、エネルギー的に安定な双晶境界の界面原子構造を得た。次に、計算セルに柱面らせん $\langle \mathbf{a} \rangle$ 転位を導入し、再度500 psの安定化計算を行った。安定化計算に際しては計算セルの上下端の原子位置を固定して計算を行った。その後、計算セルの下端の原子を固定したまま、上端の原子にせん断応力を少なくとも100 ps毎に50 MPaずつ増加させながら、最大で1,000 MPaに達するまで加えた。応力増加に際しては、系のポテンシャルエネルギー変化を計測し、エネルギーが十分に安定したことを確認した後に増加させた。

固溶酸素がすべりと双晶境界の相互作用に与える影響について調べるため、酸素を固溶させない場合(純Tiモデル)、双晶境界近傍の八面体サイトに酸素を偏析させた場合(偏析モデル)、およびセルに含まれるあらゆる八面体サイトにランダムに固溶させた場合(ランダム固溶モデル)のモデルをそれぞれ構築して検討を行った。なお、第一原理計算を用いた先行研究によれば双晶境界に偏析した場合がエネルギー的には最も安定である⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。偏析モデルについては双晶境界近傍に位置する様々な八面体固溶サイト(図1)に酸素を固溶さ

せ、偏析サイトの違いによる影響についても調べた。また、一部の偏析サイトについては図1のx方向の酸素原子数を変化させることで濃度の影響について調べた。各サイトのエネルギー的安定性を意味する偏析エネルギーは、以下の式を用いて計算される。

$$\Delta E_{\text{seg}} = \frac{E_{\text{twin}} - E_{\text{bulk}}}{m}, \quad (1)$$

ここで、 ΔE_{seg} は偏析エネルギー、 E_{twin} は酸素が双晶を含む計算セルに固溶した場合のポテンシャルエネルギー、 E_{bulk} は酸素が双晶を含まない計算セルに固溶した場合のポテンシャルエネルギー、および m は固溶している酸素の原子数である。計算の結果、 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶のサイトO-1における偏析エネルギーは -0.0395 eV/atom、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶ではサイトO-2において -0.092 eV/atomと計算された。これらの値は第一原理計算による値⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と良く合致している。

計算結果の可視化にはOVITO⁽¹⁷⁾を利用した。また一部の計算結果は原子の属する結晶構造を元に色分けする最近接解析⁽¹⁸⁾を利用して可視化を行い、その際赤、緑および白色の原子はそれぞれHCP、FCCおよびそのいずれにも属さない原子を示す。

3. 計算結果

Ti-O合金のすべり-双晶境界相互作用について、双晶の種類、固溶させる酸素の濃度、および固溶サイトに応じて様々な転位反応パターンが生じた。ここでは得られた転位反応パターンについて詳述する。

(1) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界の反応パターン①：すべり伝達

多くの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルでは転位が双晶界面を乗り越えてすべり運動を継続するすべり伝達パターンが観察された。これは純Ti、偏析モデル(低濃度、0.0185 at%)、およびランダムに固溶モデルにおいて確認された。図2に、純Tiの $\{10\bar{1}2\}$ 双晶と柱面らせん $\langle \mathbf{a} \rangle$ 転位の相互作用を計算した結果を示す。一つ目の転位は双晶境界に吸収された後、二つ目の転位との反発相互作用によって双晶内に押し出され、双晶の底面上を部分転位としてすべった(図2(c))。なお、柱面すべりではなく底面すべりとして放出された理由はRSSに起因する。転位反応は以下の式を用いて表される。

$$\frac{a}{3} [1\bar{2}10] \rightarrow \frac{a}{3} [0\bar{1}10] + \frac{a}{3} [1\bar{1}00] \quad (2)$$

HCP金属の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶におけるすべり伝達は、先行研究のMDシミュレーションやTEM観察⁽¹⁹⁾においても報告がある。また酸素を低い濃度(0.0185 at%)で偏析させた場合、およびランダム固溶させた場合についても同様にすべり伝達が生じたが、これらのモデルにおけるすべり伝達に必要な外部応力は純Tiに比べてやや高い傾向にあった。なおランダム固溶モデルにおける酸素の濃度は0.147 at%であり、後述する高濃度のモデルと同程度である。

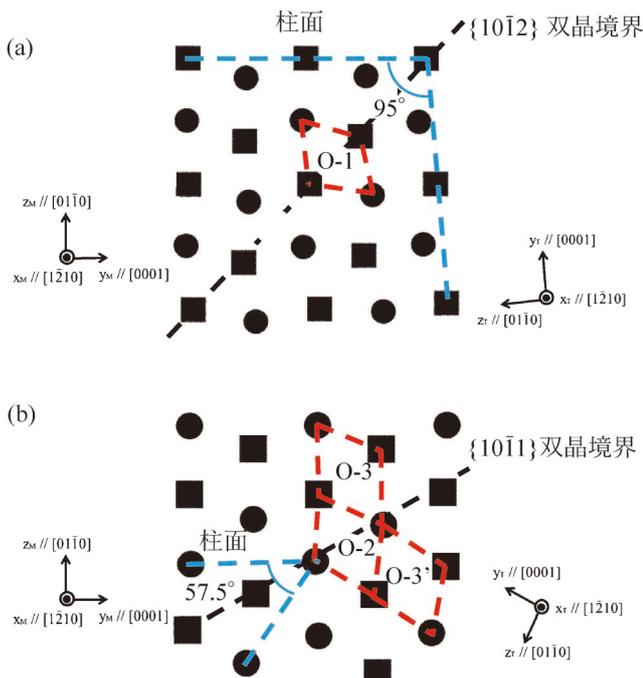


図1 双晶境界近傍の八面体サイト、(a) $\{10\bar{1}2\}$ 及び(b) $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界。(オンラインカラー)

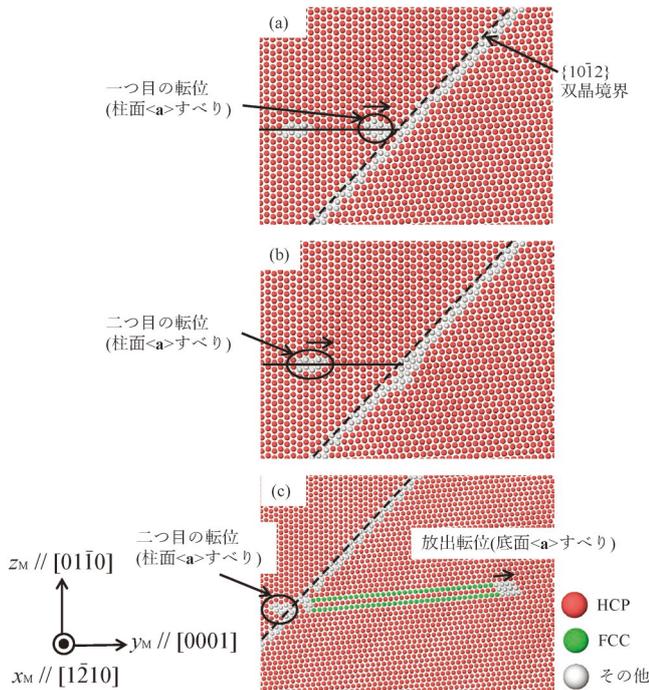


図2 (a)-(c) 純Ti{10 $\bar{1}2$ }双晶境界とすべりの相互作用の計算結果. (オンラインカラー)

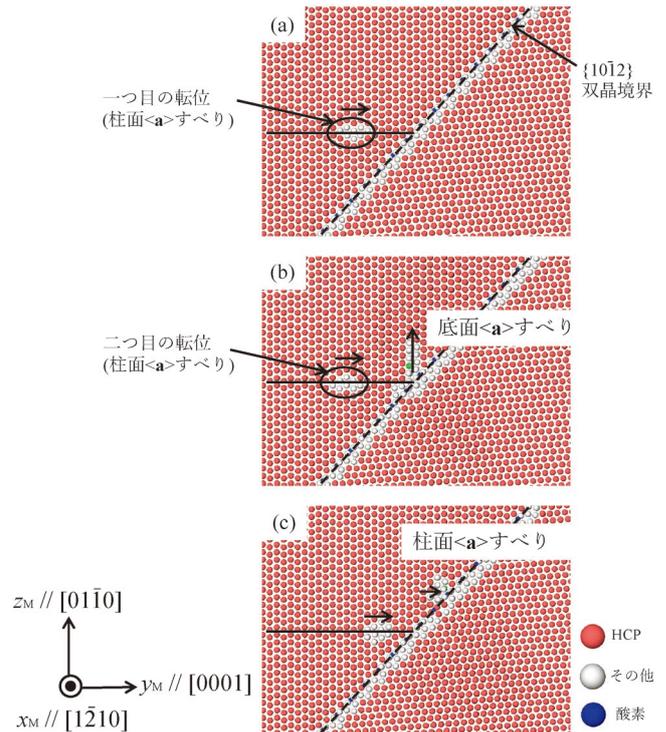


図3 (a)-(c) Ti-O合金(濃度0.0554 at%) {10 $\bar{1}2$ }双晶境界とすべりの相互作用の計算結果. (オンラインカラー)

(2) {10 $\bar{1}2$ }双晶境界の反応パターン②：交差すべり

酸素を双晶界面に高い濃度で偏析させたいくつかのモデルについては、双晶境界近傍で転位が交差すべりする反応パターンが観察された。図3に、酸素を高い濃度で双晶界面に偏析させたモデル(濃度0.0554 at%)の結果を示す。一つ目の転位が双晶境界に吸収された後、二つ目の転位との反発相互作用によって粒内から底面<a>すべりとして母相へと放出された。放出された底面<a>すべりは直後に外部応力 σ_{xz} に従って柱面<a>すべりとして再度交差すべりし、固定端に達するまで底面→柱面の交差すべりを繰り返しながら双晶境界に沿ってすべり運動した(図3(b), (c))。類似の現象として、ピン止めされた柱面<a>すべりが短い距離の底面すべりを起こし、再度柱面をすべる locking-unlocking メカニズムが知られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

次に、酸素をさらに高い濃度(0.169 at%)で固溶させた偏析モデルでは、錘面<a>すべりとしての交差すべりが生じた(図4)。一つ目の柱面<a>すべりが双晶境界に吸収された後、二つ目の柱面<a>すべりが吸収転位によって形成された応力場を避けるようにして錘面<a>すべりとして交差すべりし、双晶境界に吸収された(図4(d)-(g))。その後外部応力が1,000 MPaを超えても二つの<a>転位は双晶境界から放出されなかった。なおTi-O合金において、粒界近傍などで錘面<a>すべりなどの交差すべりが活性化することは実験的にも報告されており⁽²⁰⁾、本シミュレーションの結果は双晶境界が交差すべりの活性化に寄与している可能性を示している。

(3) {10 $\bar{1}1$ }双晶境界の反応パターン：双晶転位の形成

{10 $\bar{1}1$ }双晶と柱面らせん<a>転位の相互作用においては、全てのモデルにおいて双晶転位ペアとステップの形成がなされた。図5に純Tiの結果を示す。柱面らせん<a>転位が{10 $\bar{1}1$ }双晶境界と相互作用した結果、二つの双晶転位ペアと $2d_{(10\bar{1}1)}$ の高さからなるステップが母相側に形成され、双晶転位が双晶境界に沿って運動することで双晶成長が生じた(図5(b))。形成された界面転位のバーガスベクトルは双晶境界周りにバーガス回路を描くことで特定することができ、母相側の回路の合計 $t(\lambda)$ と双晶側の回路の合計 $t(\mu)$ の差によって以下の式で与えられる⁽²¹⁾⁽²²⁾。

$$\mathbf{b} = t(\lambda) - Pt(\mu) \quad (3)$$

ここで P は母相と双晶の間の座標系に関連する変換であり、{10 $\bar{1}1$ }双晶に対して、

$$P = \frac{1}{A^2 + 2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2A^2 & -2A \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2A^2 & 0 & 1 & 2A \\ -2A & 0 & 2A & 2A^2 - 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

で与えられる。ここで $A = c/a\sqrt{2/3}$ である。式(3)(4)によって得られる先頭および後続転位のバーガスベクトル \mathbf{b}_{tw} はそれぞれ、

$$\mathbf{b}_{tw} = a \left[\begin{array}{cccc} -4A^2 + 4 & 1 + 2A^2 & 2A^2 - 5 & 6A^2 - 9 \\ 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) \end{array} \right] \quad (5)$$

および

$$\mathbf{b}_{tw} = a \left[\begin{array}{cccc} 2A^2 - 5 & 1 + 2A^2 & -4A^2 + 4 & -6A^2 + 9 \\ 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) & 3(1 + 2A^2) \end{array} \right], \quad (6)$$

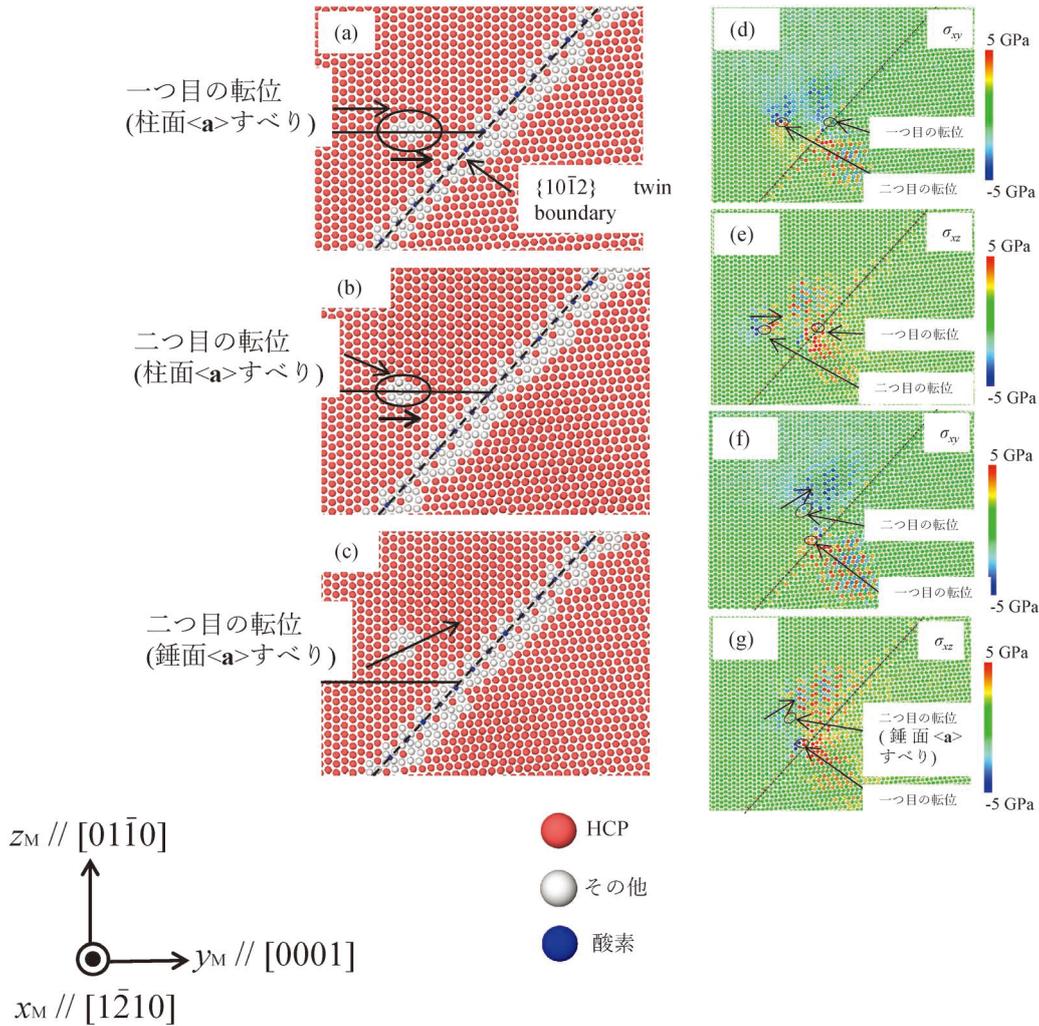


図4 (a)-(c) Ti-O合金(濃度0.169 at%) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果, (d)-(g)転位反応前後の応力分布。(オンラインカラー)

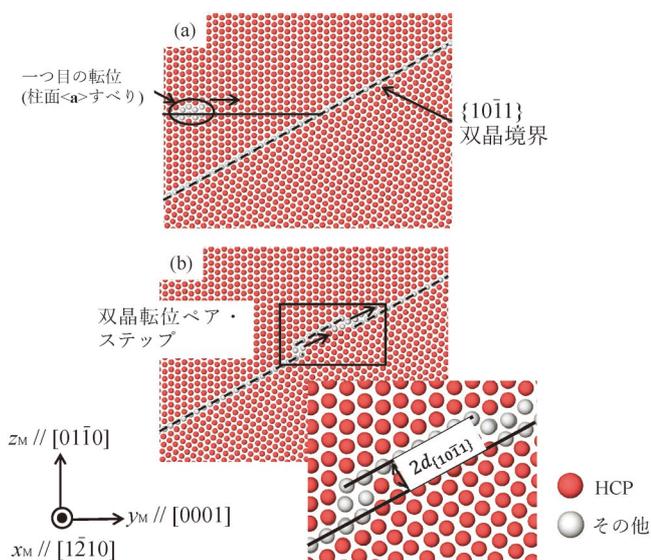


図5 (a)-(b)純Ti $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果。(オンラインカラー)

と記述される。

多くの $\{10\bar{1}1\}$ 双晶モデルにおいて、双晶転位とステップは母相内に形成された。一方、酸素を母相側のO-3サイトに偏析させた場合についてのみ、双晶転位ペアとステップは双晶内に形成された(図6)。また、その際に双晶転位を形成するために必要な外部応力は900 MPaと、酸素を双晶側(サイトO-3', 図1)に同じ濃度で偏析させた場合(=200 MPa)と比べて著しく高い外部応力を必要とした。

4. 考 察

(1) $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界とすべりの相互作用を決定する要因

$\{10\bar{1}2\}$ 双晶ではすべり伝達が生じるパターンと母相内で交差すべりが生じるパターンが生じた。ここでは、両反応パターンの違いが見られた原因について説明する。

すべり-双晶境界の相互作用に際しては、必然的に局所的な原子の再配列が生じるため、すべり伝達の容易さは再配列の生じやすさに強く依存すると考えられる。実際、境界のす

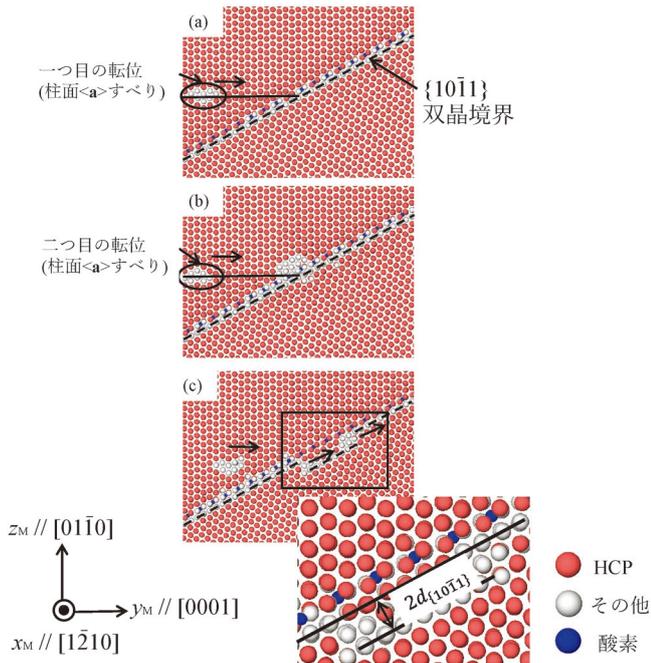


図6 (a)-(c) Ti-O合金(酸素を母相側に偏析させた場合) $\{10\bar{1}1\}$ 双晶境界とすべりの相互作用の計算結果。(オンラインカラー)

べりに対する抵抗力は境界面の原子構造の安定性を表す界面エネルギーに反比例することが知られている⁽²³⁾。そこで、各 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルにおいて転位吸収に必要な応力 σ_{xz}^* を、再配列の生じやすさの指標として計算することを試みた。なお、 σ_{xz}^* は転位を双晶境界に完全に吸収させるために必要な応力として計算される。図7に、各モデルについて σ_{xz}^* と実際に転位反応に要した応力 σ_{xz} をプロットした結果を示す。ここで対角線は $\sigma_{xz}/\sigma_{xz}^*=1$ となる条件を表す。すべり伝達が生じたモデルでは $\sigma_{xz} > \sigma_{xz}^*$ が満たされており、転位反応に必要なとした外部応力が双晶境界を通過するために必要な応力を超えている。一方、酸素が高い濃度で偏析し交差すべりが生じたモデルでは $\sigma_{xz} < \sigma_{xz}^*$ となっている。つまり、双晶境界近傍に酸素が偏析し濃度が高まると、双晶境界での原子の再配列に比べて交差すべりに必要な応力が低くなることですべり伝達が抑制されたと考えられる。

また、Ti-O合金における錘面 $\langle a \rangle$ すべりの活性化は実験的にも報告されており、 c/a 比の増加に原因があると指摘されている⁽⁸⁾。本シミュレーションにおいても酸素が偏析した $\{10\bar{1}2\}$ 双晶境界近傍での c/a 比は、酸素濃度が0, 0.055および0.169 at%においてそれぞれ1.59, 1.60および1.61と増加する傾向があり、これが底面・錘面すべりと柱面 $\langle a \rangle$ すべりのCRSSの比に影響したと考えられる。

(2) 双晶転位形成における酸素偏析サイト依存性

$\{10\bar{1}1\}$ 双晶モデルと柱面 $\langle a \rangle$ すべりの相互作用においては、酸素の偏析サイトに依存して双晶転位の形成箇所と双晶転位形成に必要な外部応力に大きな違いが見られた。これは、双晶転位形成に伴う酸素偏析サイトのエネルギー的安定

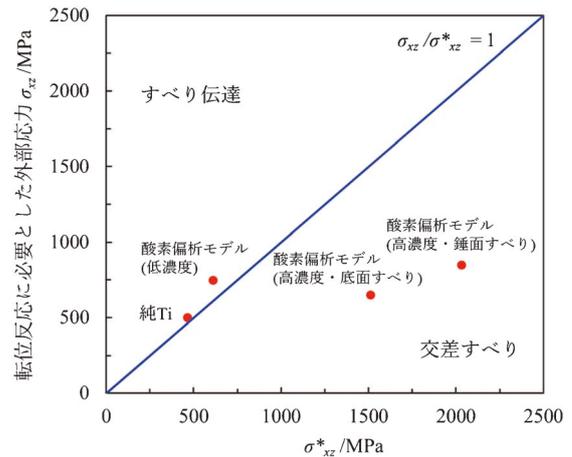


図7 $\{10\bar{1}2\}$ 双晶モデルにおける転位反応に必要なとした応力 σ_{xz} と σ_{xz}^* の比較。(オンラインカラー)

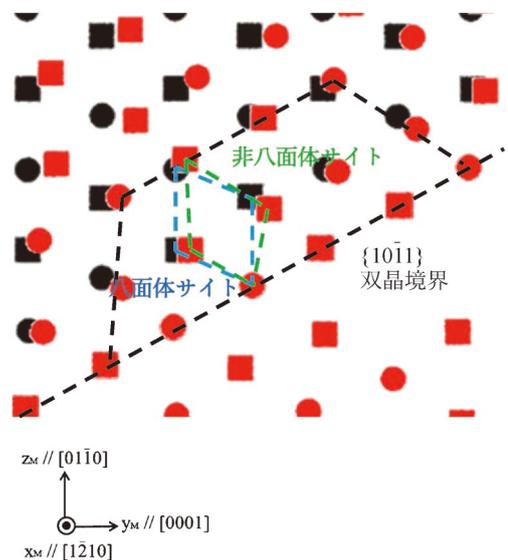


図8 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶におけるDichromatic complex。(オンラインカラー)

性に起因する。図8に、Dichromatic complexと呼ばれる、双晶の格子を母相側に拡張し重ね合わせて表示した図を示した。この図から双晶転位形成前後の原子変位を調べることができる。シンボルは奥行き方向の原子位置の違いを表しており、黒が母相、赤が双晶の格子を表している。青の破線は双晶転位形成前の母相側の八面体サイトを示す。このサイトは双晶転位が形成された後には緑の破線で示したサイトに変化するが、このサイトは八面体サイトではない。従って青の八面体サイトに酸素があらかじめ固溶していた場合、母相側に双晶転位が形成するためには例えば拡散を通じた酸素の移動が生じる必要がある。実際、Ti-O合金の $\{10\bar{1}2\}$ 双晶成長抑制と酸素の拡散の関連は指摘されている⁽⁹⁾。このような双晶成長抑制機構は溶質が侵入型であることに特徴的であると言え、例えば変形速度を遅くすると双晶の厚みが増す⁽⁹⁾こととの関連が示唆される。本シミュレーションの条件下(温度5 K)では酸素の拡散が著しく制限されているために、母相側

ハイエントロピー合金の粒界偏析と 粒界からの転位放出

塩谷光平* 新山友暁¹⁾* 下川智嗣²⁾*

1. はじめに

近年、ハイエントロピー合金(High-entropy alloy, 以下HEAとする)⁽¹⁾⁽²⁾と呼ばれる新しい合金系が注目を集め、盛んに研究が行われている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。HEAは一般的には、5種類以上の原子種をほぼ等量ずつ混合することにより作成される結晶性の固溶体合金の総称である(図1(a))。多種類の原子をそれぞれ高濃度に混合することにより、これまでに作成・実用化されてきたような希薄系合金(図1(b))では達成できないほどの高い配置のエントロピーを実現することができるため、相分離や金属間化合物の形成が抑制された高濃度の多成分合金として安定化するものと考えられている。また、HEAの中には、高強度と高延性を両立して示すもの⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾

や、高温耐性を示すもの⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾など、従来の合金を凌駕するような様々な優れた機械的性質を示すものが数多く報告されている。このことからHEAは次世代の構造用材料の有力な候補として幅広い応用が期待されている。

HEAの注目すべき特徴の一つとして、構成原子種の原子サイズが様々に異なっていることがあげられる。この原子サイズの違いにより、結晶格子には格子欠陥が存在していても原子レベルのひずみが生じている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹¹⁾(図1(a))。この格子ひずみが転位のすべり運動の抵抗として機能するために、強化機構として従来の金属材料で導入されるような固溶原子や析出物をはじめとした転位運動の障害物がなくても材料強度の向上が実現され得る。例えば、格子のひずみの大きさを表す平均原子変位パラメータ(Mean square atomic displacement; MSAD)とHEAの降伏応力には正の相関があり、HEA中の格子ひずみが転位運動を抑制することで高い降伏応力が実現されることが報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。このように、原子サイズの異なる元素がほぼ等量ずつ混ざり合うことで、結晶粒内に原子スケールの力学場の不均一性が生じ、このことがHEAの力学特性に強く関与していると考えられている。

結晶材料には転位以外にも粒界と呼ばれる面欠陥が存在している。粒界は結晶方位の異なる隣接粒間の界面であり、ここでは結晶格子の並進対称性が壊されている。そのため、粒界は転位運動に対する強い抵抗として機能し⁽¹⁴⁾、材料強度は粒径依存性を示す⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。さらに、粒界は結晶領域よりもエネルギーが高い領域であり、結晶粒集団における力学場の不均一性を生じ、破壊の起点として機能することが知られている。また、粒界はその構造に応じた大小様々な隙間(自由体積)を有し、拡散⁽¹⁷⁾や転位放出⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾の優先サイトとして

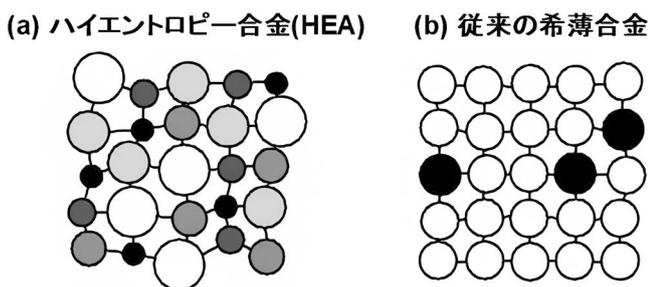


図1 (a)ハイエントロピー合金(HEA)と(b)従来の希薄合金の原子構造の模式図。従来の合金では溶質原子が少量だけ混合しているのに対して、HEAでは各原子種がほぼ等量ずつの割合で均等に混合している。また、HEAは大小様々な原子種から結晶構造が形成されるため、結晶格子が歪んでいる。

* 金沢大学大学院自然科学研究科機械科学専攻；大学院生(〒920-1192 金沢市角間町)

** 金沢大学理工研究域機械工学系；1)准教授 2)教授

Grain Boundary Segregation and Dislocation Emission from Grain Boundaries in High-entropy Alloys; Kohei Shiotani*, Tomoaki Niiyama** and Tomotsugu Shimokawa** (Division of Mechanical Science and Engineering, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

Keywords: *high-entropy alloy, grain boundary, dislocation, segregation, molecular dynamics, Monte Carlo*

2023年6月25日受理[doi:10.2320/materia.62.658]

機能することも知られている。ここで HEA における粒界に着目する。先述したように HEA は大小様々なサイズの原子種で構成されるため、粒界において、もし粒界の自由体積の大きさに見合ったサイズの原子が粒界を構成することを通じて粒界全体の自由体積を減少させることができれば、その結果として粒界は力学的に安定化することになる(例えば、自由体積が大きな原子サイトにはサイズの大きな原子が、自由体積の小さな原子サイトにはサイズの小さな原子が配置されるなど)。このとき、粒界を構成する原子種の組成比率には偏りが生じるため、粒界偏析が発生することになる。実際に HEA において粒界偏析が発生することは、3次元アトムプローブのような実験的手法から多く確認されている⁽²²⁾⁻⁽²⁷⁾。しかしながら実験的なアプローチのみでは HEA における粒界偏析の発生がどのように粒界を介した塑性現象に影響を与え、HEA の優れた力学特性の発現に關与し得るのかを理解することは困難である。

このような力学現象を原子スケールで検討できる有力な手法の一つとして分子動力学(Molecular dynamics; MD)シミュレーションがあげられる。MDシミュレーションは、各々の原子に働く力を用いて Newton の運動方程式を立式し、それらを時間的に発展させることを通じて原子の運動を追跡する手法である。そのため原子スケールの時間的・空間的な解像度で格子欠陥を力学的に検討・考察することが可能である。そして MDシミュレーションでは、用いる原子間ポテンシャルの特色に応じて、現実的な材料だけでなく、ある物性のみを恣意的に変更した仮想的な材料をモデル化し、その力学現象をシミュレートすることも可能である。そのため、原子間ポテンシャルのチューニングを通じて仮想材料の物性を制御することにより、ある力学現象に対する支配因子を特定するためのツールとして効力を発揮しうる。本報では、著者らが近年取り組んでいる HEA における粒界偏析や粒界を介した塑性現象(特に粒界からの転位放出現象)に対して、MDシミュレーションを用いて検討・考察して得られた知見について紹介する⁽²⁸⁾。本報ではまず、HEA をシンプルに原子スケールでモデル化する手法について述べ、その手法を用いて作成した HEA モデルを用いた粒界偏析シミュレーションと、変形解析を通じた粒界からの転位放出現象について述べる。最後に、これまでに得た知見に基づいて今後の研究の展望について述べる。

2. ハイエントロピー合金の原子モデリング

HEA を構成する原子種のサイズの多様性と粒界偏析、さらには粒界からの転位放出現象との関係について調査するために、同程度のサイズの原子種から構成される HEA から、ばらつきが大きく異なるサイズの原子種から構成される HEA まで、様々な構成原子サイズを有する HEA をモデル化した。ここでは 5 種類の原子から構成される HEA を対象とした。

(1) 原子サイズのばらつきの定量化

原子サイズが様々な異なる原子種から構成される HEA モデルを作成する際には、次式に示す原子サイズ差パラメータ⁽²⁹⁾を用い、その原子サイズのばらつきを定量化した。

$$\delta = 100 \sqrt{\frac{\sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \left(1 - \frac{r_{\alpha}}{\sum_{\beta=1}^n c_{\beta} r_{\beta}}\right)^2}{n}} \quad (1)$$

ここで、 n は HEA を構成する原子種の数(ここでは $n=5$)、 c_{α} 、 r_{α} はそれぞれ構成原子種 α の混合割合と原子サイズである。著者らは、2次元系の多元系モデルの液体状態からの急冷シミュレーションを通じて、 $\delta < 8$ であれば多元系合金が結晶材料として安定化することを見出している⁽²⁸⁾。そのため、ここでは $\delta < 8$ の範囲である $\delta=0, 2.06, 4.12$ 及び 6.15 をもつ 2次元系原子モデルを作成した。なお、 $\delta=0$ は異種原子間で原子サイズに差がないことを意味し、その値が大きくなるのに伴って原子サイズの差が大きくなることを意味する(異種原子間で原子サイズを変える手法については後述する)。

(2) 原子間相互作用

MDシミュレーションによって HEA の原子シミュレーションを実施するためには、HEA の構成原子間に発生する相互作用エネルギーを表現する必要がある。近年、物性を実験や第一原理計算から得られる値にフィッティングすることを通じて、HEA をよりリアルに表現するような原子間相互作用を構築する試みが活発に行われてきた⁽³⁰⁾⁻⁽³⁵⁾。その一方で本研究では、HEA を構成する原子種の原子サイズと粒界が持つ固有の隙間(自由体積)という幾何学的な関係に着目した検討を目的としている。そのため本研究では、先述したような HEA のリアルさを追求した原子間相互作用ではなく、原子サイズは原子種によって異なるが、原子間結合力のような化学的效果は全ての原子種間で同じになるような仮想的な HEA を用いた検討を行った。そのような検討を可能にするための 5 元系の HEA の原子間相互作用として、次式に示すような Morse ポテンシャル $\phi^{\alpha\beta}(r)$ をベースとする原子間ポテンシャル $\phi_s^{\alpha\beta}(r)$ を用いた。

$$\phi_s^{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \phi^{\alpha\beta}(r) - \phi^{\alpha\beta}(r_c) - (r-r_c) \frac{d\phi^{\alpha\beta}(r_c)}{dr} & (r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (2)$$

α と β は原子種を意味し、本研究では簡易的に $\alpha, \beta=1, 2, 3, 4, 5$ の整数を割り当てた。 r_c はカットオフ距離であり、原子間結合距離が r_c 以上では結合エネルギーや結合力がゼロになるように Morse ポテンシャルの形状をチューニングした。なお、本研究で用いた原子間相互作用のベースとした Morse ポテンシャル $\phi^{\alpha\beta}(r)$ は、次式のように表現できるシンプルな 2 体間相互作用の一種である。

$$\phi^{\alpha\beta}(r) = D^{\alpha\beta} \{ e^{-2a^{\alpha\beta}(r-r_0^{\alpha\beta})} - 2e^{-a^{\alpha\beta}(r-r_0^{\alpha\beta})} \} \quad (3)$$

$D^{\alpha\beta}$ 、 $a^{\alpha\beta}$ 及び $r_0^{\alpha\beta}$ はそれぞれ、原子種 α と β 間の凝集エネルギー、弾性定数及び安定結合距離に關連するパラメータである。先述したように本研究では、原子サイズは原子種によって異なるものの原子間結合力のような化学的效果は全ての原

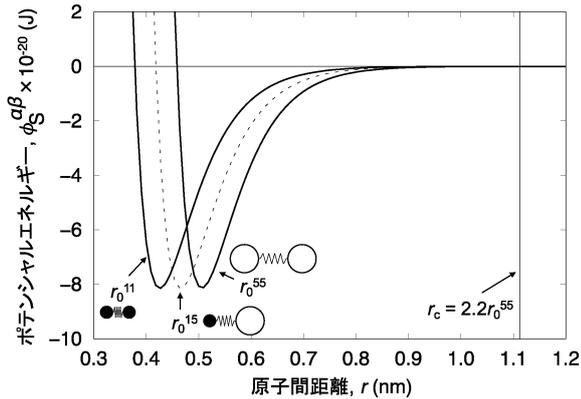


図2 HEAの原子間ポテンシャルの例。ここでは $\delta=6.15$ をもつHEAモデルの構成原子種の中で最小サイズ(原子種1)と最大サイズ(原子種5)の2体間相互作用を示した。ポテンシャルの深さ、極小値付近の曲率、及び極小値の位置はそれぞれ、凝集エネルギー、弾性定数、及び安定原子間結合距離に関連する。

子種間で同じになるような仮想的なHEAを対象とするため、 $D^{\alpha\beta}$ と $a^{\alpha\beta}$ は全ての同種原子間と異種原子間で一定値とし、 $r_0^{\alpha\beta}$ のみ α と β の組み合わせで様々に変えることで、原子サイズのみが異なる仮想的なHEAモデルを作成した。同種原子間の $r_0^{\alpha\alpha}$ は α が1から5になるにつれて大きな値となり、異種原子間の $r_0^{\alpha\beta}$ は $r_0^{\alpha\alpha}$ と $r_0^{\beta\beta}$ の平均値とした。図2に参考として、 $\delta=6.15$ をもつHEAモデルの構成原子種の中で最小サイズ(原子種1)と最大サイズ(原子種5)の原子間ポテンシャル $\phi_s^{\alpha\beta}(r)$ を示した。ポテンシャルの深さ(凝集エネルギー)と極小値付近の曲率(弾性定数)は全ての原子種間で同じ値に揃え、極小値の位置(安定原子間距離)のみを同種原子間で変えることを通じて、原子サイズのみが原子種間で異なるHEAモデルを作成した。

(3) 解析モデルと解析条件

粒界偏析シミュレーションや粒界からの転位放出シミュレーションの原子配置としては、様々な粒界構造からの転位放出現象を単一の原子モデル内で表現するために、図3に示すような円環状の粒界モデルを用いた。なお、図中の原子の色の違いは原子種の違いを表す。ここでは5種類の原子種は等量ずつ原子モデルの格子点上にランダムに配置した。また、原子サイズ差は先述したように $\delta=0, 2.06, 4.12$ 及び 6.15 をとるような4種類の原子系を用いた。

先述の手法によって作成した円環状粒界モデルでは各原子種がランダムに分布しているが、実際にはエネルギー的な効果によって、粒界近傍ではその構造に対応したエネルギー的に有利な特定の原子種の比率が高まる可能性が考えられる。そこで、以下で述べるモンテカルロ(Monte Carlo; MC)法とMD法を組み合わせた「ハイブリッドMC/MD法」を用いることで、ある温度 T (焼鈍温度)において熱力学的な平衡状態に近い原子配置を獲得した。まず、ランダムに2つの原子を選択しその位置を入れ替えた。それらの原子の入れ替

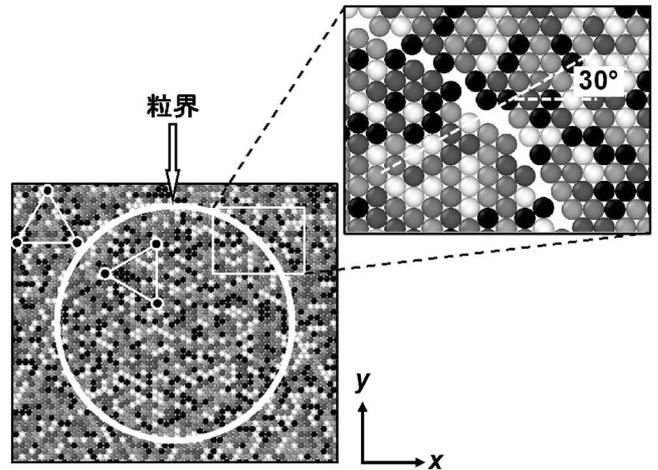


図3 粒界偏析と粒界からの転位放出シミュレーションのための初期の原子配置。原子の色の違いは原子種の違いを表す。5種類の原子種はランダムに分布している。粒界は円環状に配置されており、粒界を構成する隣接粒間の方位差は30度である。

え後にMD法により構造緩和計算を行い、原子の入れ替え前後の粒界モデル全体のエネルギー差 ΔE を決定した。得られたエネルギー差に対してMetropolisの基準⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾に従い、 $\Delta E \leq 0$ の場合には無条件でそれらの原子位置の入れ替えを採択する一方で、 $\Delta E > 0$ の場合には $\exp[-\Delta E/(kT)]$ の確率で原子の位置交換を採択するものとした。ここで k はBoltzmann定数、 T は焼鈍温度である。焼鈍温度は $T=300$ ($=0.12 T_m$)、 1000 ($=0.4 T_m$)、及び 2000 ($=0.8 T_m$)Kを選んだ。 T_m は対象とする4種類の δ をとる原子モデルの融点であり、 $T_m=2500$ Kである。

以上の手法によって得られる焼鈍後の円環状粒界モデルに対して、温度1 Kでの y 方向及び x 方向の単軸圧縮変形解析を行い、HEA中の粒界の転位放出能力について検討した。

3. ハイエントロピー合金における粒界構造特性

(1) 焼鈍シミュレーションによるエネルギー変化

図4に示したのは、 $\delta=2.06$ のHEAにおいて温度 $T=300, 1000$, 及び 2000 KでハイブリッドMC/MD法による焼鈍シミュレーションを実施した際の、原子モデル全体でのポテンシャルエネルギー変化である。いずれの温度における焼鈍においても、モンテカルロステップの増加に伴うポテンシャルエネルギーの減少が見られる。そしてその減少量はモンテカルロステップの増加に伴って小さくなり、次第に一定値に収束していくような傾向が見られる。この傾向は焼鈍温度が低い $T=300$ Kほど顕著であることがわかる。この挙動はGibbsの自由エネルギーの式から解釈することができる。すなわち、この挙動は低温であるほど配置のエントロピーよりもエネルギーを優先した原子配置を実現しようとするのに対して、高温下では配置のエントロピーの寄与が大きくなるような原子配置(ランダム配置)を実現しようとするこ

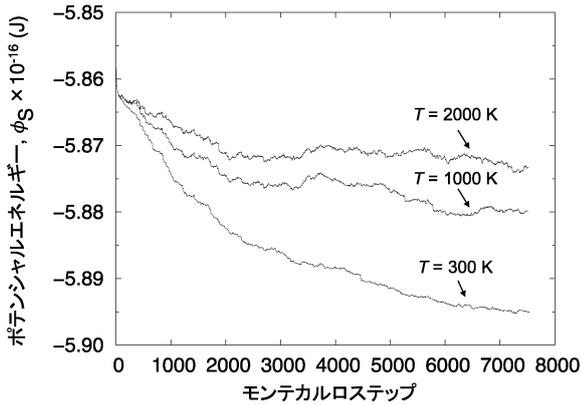


図4 温度 $T=300, 1000$, 及び 2000 K で原子サイズ差 $\delta=2.06$ の HEA モデルにハイブリッド MC/MD 法による焼鈍を行った際の全ポテンシャルエネルギー変化. 温度が低いほどポテンシャルエネルギーの減少量が大きいことがわかる.

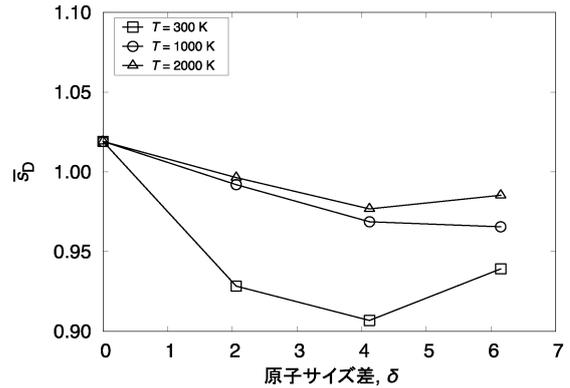


図6 粒界における原子混合度 \bar{s}_D と原子サイズ差 δ の関係. 焼鈍温度 $T=300, 1000$, 及び 2000 K について示した. 焼鈍温度が低いほど粒界における原子混合度が小さく, このことは粒界偏析が発生していることを意味している.

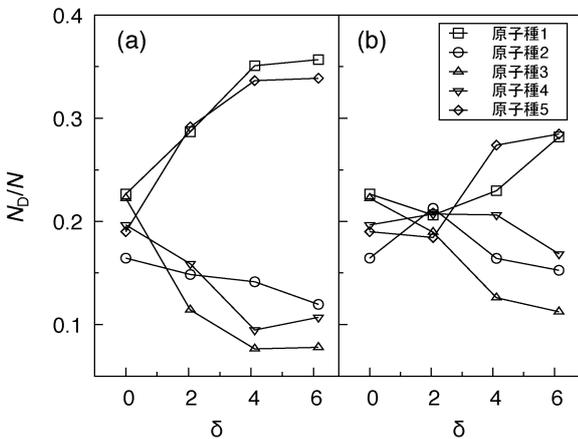


図5 焼鈍温度が (a) $T=300$ K と (b) 2000 K においてハイブリッド MC/MD 法を適用した際の, 粒界を構成する原子種の比率と原子サイズ差 δ の関係. $\delta=0$ (単元系) においても粒界を構成する原子種が等比率になっていないのは, 粒界を構成する原子の個数が少ないことに起因した組成の揺らぎのためである.

に対応していると考えることができる. そのため低温での焼鈍では配置のエントロピーの低い原子配置が実現されていると考えられ, 粒界偏析が生じていることが予想される.

(2) 焼鈍後の粒界における原子組成

図5に示したのは, (a) $T=300$ K と (b) 2000 K において円環状粒界モデル中の粒界を構成する原子組成比率と原子サイズ差 δ の関係である. まず, $\delta=0$ (単元系) における原子組成に着目すると, 粒界を構成する原子種は等比率になっていないことがわかる. これは粒界を構成する原子の個数が少ないことに起因した組成の揺らぎであることを注記しておく. $T=300$ K と 2000 K ではいずれの温度下においても, 原子サイズ差 δ の増加に伴って最小サイズの原子種 (Element 1) と最大サイズの原子種 (Element 5) が粒界を構成する割合が増加する傾向が見てとれる. またこの傾向が強いのは温度が

低い 300 K の方であることもわかる. このことから, HEA の粒界偏析の傾向は原子サイズ差だけではなく焼鈍温度にも依存していることが理解できる. これは, 先述したように Gibbs の自由エネルギーに対するエントロピーの寄与が温度に比例することからも自然に理解できる現象である.

図6に示したのは, 粒界における原子混合度 \bar{s}_D と原子サイズ差 δ の関係である. ここでは焼鈍温度 $T=300, 1000$, 及び 2000 K における解析結果を示した. \bar{s}_D は配置のエントロピーの考え方に基づいて定義した量であり, その値が1であれば周囲の原子種はランダムに混合していることを意味し, 値が小さくなるのに伴って特定の原子種が集まっていることを意味する指標である (この指標の導出等の詳細については文献⁽²⁸⁾を参照されたい). まず, $\delta=0$ では \bar{s}_D は1を超える値を示していることがわかるが, これは \bar{s}_D の計算に用いた原子配置のサンプル数が少ないことに起因した1からの揺らぎである. そのため, サンプル数の増加に伴い \bar{s}_D は1に収束することを注記しておく. 次に各 δ における \bar{s}_D の変化に着目すると, 焼鈍温度の低下に伴って \bar{s}_D は減少することがわかる. このことは, HEA の粒界は局所構造が同種原子で構成される傾向を持つことを意味しており, \bar{s}_D の減少は粒界偏析が発生していることとその偏析の度合いを定量的に示している.

図7に示したのは, $\delta=4.12$ の HEA モデルにおいて, (a) 300 K と (b) 1000 K で焼鈍した際の粒界構造である. 粒界を構成する原子種に着目するために結晶粒内の原子は消去して示した. これらの粒界構造より, 本研究でモデル化したような原子間相互作用力が全ての原子種間で一定の仮想的な HEA モデルでは, 低温での焼鈍ほど粒界は黒い原子 (最小サイズの原子種) と白い原子 (最大サイズの原子種) から構成される傾向が強くなることがわかる. このように HEA の構成原子種のサイズの違いに起因して粒界偏析が発生することが視覚的かつ定性的に理解できる. なお, ここでは様々な粒界構造を併せ持つ円環状の粒界モデルを用いたため粒界構造

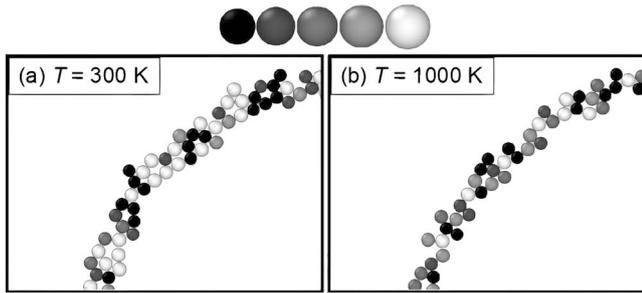


図7 焼鈍温度が(a) 300 K と(b) 1000 Kにおける $\delta=4.12$ のHEAの粒界構造。結晶粒内の原子は消去して粒界領域中の原子のみ示した。低温ほど黒い原子(最小の原子)と白い原子(最大の原子)が多く粒界領域に存在しており、粒界偏析が発生していることがわかる。

の特定が困難であり、先述したような原子サイズと粒界の間との関係(隙間が小さな原子サイトにはサイズが小さな原子が偏析するなど)を見出すことはできなかった。そのため、このような関係は対称傾角粒界を用いた著者らの後の研究において議論した⁽³⁸⁾。

4. ハイエントロピー合金の粒界からの転位放出現象

ハイブリッドMC/MD法による焼鈍で得られた円環状粒界モデルに対して、温度1 Kで x 方向及び y 方向に単軸圧縮変形を加え、粒界から転位が放出したときの応力 σ_{ys} を測定した。ここでは粒界を構成する原子種の組成の偏りを示すパラメータである原子混合度 \bar{s}_D と σ_{ys} の関係を検討した。なお、負荷荷重方向が異なると解析モデルの弾性定数も変化するため、各応力ひずみ曲線の傾きからヤング率 E を算出し、 σ_{ys} を E で正規化した上で、異なる δ のモデル間での比較を行った。

図8に示したのは、粒界から転位が放出されたときの規格化応力 σ_{ys}/E と粒界の原子混合度 \bar{s}_D の関係である。プロットの形状の違いは原子サイズ差 δ 、大きさの違いはハイブリッドMC/MDシミュレーションにおける焼鈍温度 T の違いであり、白抜き、黒塗りのプロットはそれぞれ y 方向、 x 方向の単軸圧縮において得られる値を意味している。 \bar{s}_D が小さくなることに伴い σ_{ys}/E が大きくなる傾向がみられる。つまり、HEAの粒界を構成する原子種の組成が不均質になり、粒界偏析が発生することで粒界から転位が放出しにくくなることを意味している。ここで、図6で示したように粒界の局所的な組成の偏りは温度に依存して変化しうることを思い出すと、このことはHEAに熱処理を加えることで粒界の組成が変化することを意味しており、熱処理の結果として、HEAの粒界を介した塑性現象を制御できる可能性を示唆している。一方で、図8のプロットからは、 δ と σ_{ys}/E の間に明確な相関は確認できないことに注意が必要である。このことは、粒界から転位が放出する現象は、原子サイズ差 δ のみでは整理できず、粒界の局所的な組成の偏りが重要な因子であることを意味している。

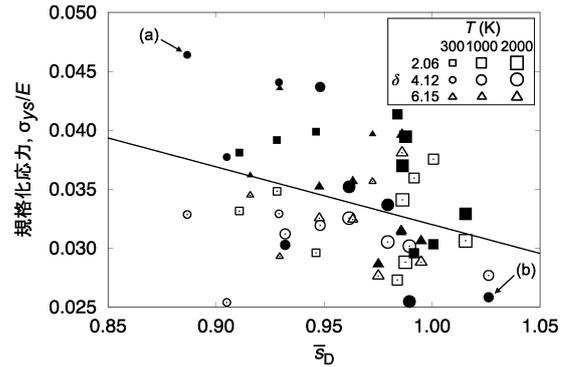


図8 粒界からの転位放出応力 σ_{ys}/E と粒界中の原子混合度 \bar{s}_D の関係。転位放出応力はヤング率 E で規格化して示した。白抜きと黒塗りのプロットはそれぞれ、 y 方向及び x 方向圧縮における転位放出応力である。また、図7に示した粒界構造を持つHEAモデルの転位放出応力と、フィッティングにより得られる直線も図中に示した。

図8より、 x 方向圧縮に対して y 方向圧縮の σ_{ys}/E は \bar{s}_D に敏感であることがわかる。本解析において粒界から放出される転位のバーガスベクトルがそれぞれの圧縮方向で反対符号となるが、一般的に粒界に存在する粒界転位と放出する格子転位のバーガスベクトルの関係は、転位放出現象に強く影響することが知られている⁽¹⁹⁾。そのため、 x, y 方向の傾向が異なる原因として、今回用いた粒界を構成する粒界転位成分が考えられるが、円形粒界を用いたため非対称成分を多く含む粒界転位成分の特定が困難であった。それゆえに、粒界からの転位放出現象における負荷荷重方向依存性を検討するためには、粒界転位を容易に特定可能な対称傾角粒界を用いた考察が必要である。

上述したHEAの負荷荷重方向に対する粒界転位成分の影響を検討することを一つの目的として、著者らは対称傾角粒界を有する2次元系のHEAモデルを用いた粒界からの転位放出現象に関する検討も行っている⁽³⁸⁾。この検討では、粒界偏析が発生することにより粒界自由体積が減少し粒界からの転位放出を困難化することを、様々な対応格子を有する粒界を用いて系統的に見出している。そして、転位放出応力の粒界偏析度合い依存性や負荷荷重方向依存性のみならず、粒界偏析が結晶粒内部と粒界の間の力学的な不均質性の緩和機構として機能する結果として、塑性現象の優先サイトとしての粒界の役割が抑制される可能性を示唆する結果を得ている。以上のようにHEAの粒界偏析は、HEAの粒界を介した塑性現象に大きな影響を与える因子であることを見出している。

5. ま と め

本報では、著者らが近年取り組んでいるHEAにおける粒界偏析や粒界からの転位放出現象に対して、MDシミュレーションを用いて検討・考察して得られた知見について紹介した。現在は、2次元系のHEAモデル中の対称傾角粒界にお

鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析

伊藤 一 真*

1. はじめに

粒界偏析は不純物や合金元素等の溶質元素が粒界に濃化する現象であり、様々な材料特性に影響を与える重要な冶金現象である。特に鉄鋼材料では、P, Sといった不純物元素やMn等の合金元素が粒界偏析し、低温靱性を劣化させる粒界脆化がよく知られている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。また鋼材の製造プロセスや使用環境から侵入する水素によって機械的特性が劣化する水素脆化においても、水素が粒界に偏析することによって生じる粒界割れが主たる原因であることがしばしばある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。他にもスクラップ中に含まれるCu, Sn, Sb等のトラップ元素によって生じる熱間延性の劣化、いわゆる赤熱脆性も粒界での割れを伴い⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾、これら元素の粒界偏析との関係が議論されている。

近年、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、自動車用鋼板を中心に高強度化のニーズが高まっている。一方で、上述した粒界割れを伴う材料特性や製造性の劣化は、一般に材料の強度が高まるほど生じやすい⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾。したがって、今後粒界割れを伴う材料特性や製造性の劣化を抑制する材料設計の重要性が高まると考えられる。例えば、最近ではMoを微量添加し、粒界偏析させることで、高強度マルテンサイト鋼の水素偏析による粒界割れを抑制し、耐水素脆化特性を向上させることが可能であると報告されている⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾。このように上記のような材料設計を志向する場合、粒界偏析の制御が重要になる。特に、種々の溶質元素の偏析によって決定される粒界の化学組成が重要な制御因子であると想定されるため、ある溶質元素が含有量および熱処理プロセスに応じてどの程度粒界に偏析するのかを知ることは非常に重要である。

鉄鋼材料における粒界偏析は古くはオージェ電子分光法によって精力的に調査され⁽¹⁸⁾、近年では透過型電子顕微鏡⁽¹⁹⁾や3次元アトムプローブ⁽²⁰⁾によって、より定量的に粒界偏

析が評価できるようになってきた。しかしながら、Feは原料中に不純物として、数ppmレベルのC, Bを含み、これらは非常に高い粒界偏析傾向を持つため⁽¹⁾、これらの元素の影響を取り除いた評価は難しい。また粒界偏析は後に示すように一般に粒界の性格に強く依存するため、いずれの分析手法においても、統計的に意味のある情報を得るためには多大な労力を要する。結果として、現在でも粒界偏析を制御するうえで十分な実験データがあるとは言い難い⁽¹⁸⁾。

これに対し、粒界偏析は一般に粒界から数原子層の局所領域で生じると考えられ、第一原理計算や分子動力学法といった原子スケールの計算科学手法により、非経験的な解析が可能であり、これまで多くの研究がなされてきた⁽²¹⁾。本稿では、その一例として、鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析に関する著者らの最近の研究を紹介する。

2. 原子間ポテンシャルを用いた α -Fe多結晶粒界におけるCrおよびMnの粒界偏析予測⁽²²⁾⁽²³⁾

Feは911°C以下ではbcc構造の α -Feであり、770°C以下では強磁性である。 α -Feの低温靱性が粒界割れに支配される場合、溶質元素添加による低温靱性の変化においては、多結晶における溶質元素の平均粒界偏析量と延性脆性遷移温度の変化に比例の関係があることが知られている⁽¹⁾。ここの多結晶の平均粒界偏析量は、高真空下の低温で粒界破壊させることで得られた破面に対し、オージェ電子分光法によって数十の粒界の溶質元素組成を分析し、平均化することで算出される⁽²⁴⁾。そのため材料設計において、各元素の添加量、温度に応じた多結晶における平均粒界偏析量に関するデータは粒界偏析制御において重要な基礎データとなるが、サンプル作成および測定に多大な労力を要するため実験データは十分にない。そこで多結晶の平均粒界偏析量を非経験的に予測する手法の構築が求められていた。

* 日本製鉄株式会社 先端技術研究所；主幹研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)
Computational Analysis of Grain Boundary Segregation in Iron and Steel; Kazuma Ito (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu)
Keywords: grain boundary, segregation, steel, first-principles calculation, atomic modeling, interatomic potential
2023年5月11日受理[doi:10.2320/materia.62.664]

粒界偏析量の非経験的な予測に関しては、第一原理計算を用いた偏析エネルギーの計算がしばしば用いられる⁽²¹⁾。粒界に対する偏析エネルギーは溶質元素が粒内に存在した場合と粒界に存在した場合のエネルギーの差として計算することができる。そして得られた偏析エネルギーを粒界偏析を記述する統計力学モデルである Langmuir-McClea の式⁽²⁾に代入することで、添加量と温度に応じた熱平衡状態における偏析量を計算することができる。α-Fe においては、Σ3(111) 対称傾角粒界を用いた第一原理計算による偏析エネルギーの計算によって、α-Fe 多結晶粒界における種々の溶質元素の偏析エネルギーの大小関係がよく再現されていることが示されており⁽²⁵⁾⁻⁽³⁰⁾、各元素の粒界偏析傾向の調査や粒界偏析および粒界脆化の機構解明に役立てられてきた。一方で、定量的には Σ3(111) 対称傾角粒界などの特定の粒界に対する計算で得られた偏析エネルギーおよびそこから計算される偏析量と多結晶粒界の実験値の間には乖離があることが指摘されており⁽³¹⁾、これまで十分な精度で多結晶の粒界偏析を予測可能な手法は確立されていなかった。

一方、最近では、第一原理計算の計算結果を再現するように構築された比較的精度の高い原子間ポテンシャルが開発されており、それを用いた α-Fe 中の粒界偏析の解析が多数報告されている⁽³²⁾⁻⁽³⁵⁾。原子間ポテンシャルは第一原理計算に比べて、計算コストが極めて低いため、原子数の大きい粒界モデルの偏析エネルギーの計算が可能であり、かつそれを多数実施することも容易である。そのため、溶質元素の粒界偏析傾向の網羅的な調査や、粒界偏析エネルギーの粒界性格依存性および偏析サイト近傍の局所原子構造との関係の調査などに役立てられている。しかしながら、多結晶粒界における平均的な偏析エネルギーおよび偏析量を十分な精度で予測可能な手法は確立されていなかった。

この課題に対し、著者らは多結晶における平均粒界偏析量の予測精度を向上させる予測手法として、ナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析予測手法を提案した⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。その中で、粒界の原子構造が結晶粒径に殆ど依存しないことに着目し⁽³⁸⁾、一般的に μm オーダーの粒径の多結晶金属材料の粒界を、原子レベル計算が可能なランダムな結晶方位を有するナノ多結晶の粒界でモデル化する。その上で第一原理計算に立脚した原子間ポテンシャルで網羅的に計算した粒界偏析エネルギーを用い、多結晶における平均粒界偏析量を計算する。以降では構築した手法を実験結果が存在する α-Fe における Cr, Mn の粒界偏析に適用し、測定領域に対応した粒界偏析量を計算することで、実験結果と比較し、計算手法の妥当性を検証した結果について示す⁽²²⁾⁽²³⁾。

図 1 には用いたナノ多結晶粒界モデルを示す。粒界モデルは、初期構造を Voronoi 分割の手法⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾を用いて作成し、分子動力学計算で構造緩和することによって得た。得られた粒界モデルは平均結晶粒径が 5.0 nm で、964 個の異なる粒界で構成されるナノ多結晶である。得られたナノ多結晶の結晶方位差のヒストグラムは完全ランダムな方位を仮定した Mackenzie の分布に近いことを確認している。この粒界モデルを用いて、それを構成する全ての原子サイト、約 191 万サイトにおける Cr および Mn の偏析エネルギーを計算し

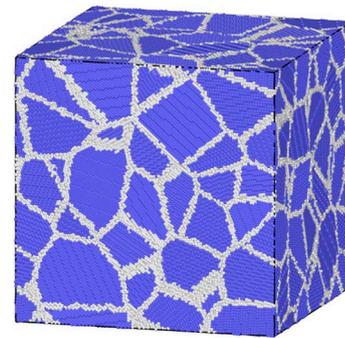


図 1 α-Fe のナノ多結晶粒界モデル。球は Fe 原子を表し、白色の球は対称の Fe の原子環境が bcc のそれと異なるものを示す。計算セルのサイズは 28.6 nm × 28.6 nm × 28.6 nm である。平均結晶粒径は 5.0 nm で、964 個の異なる粒界で構成される⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

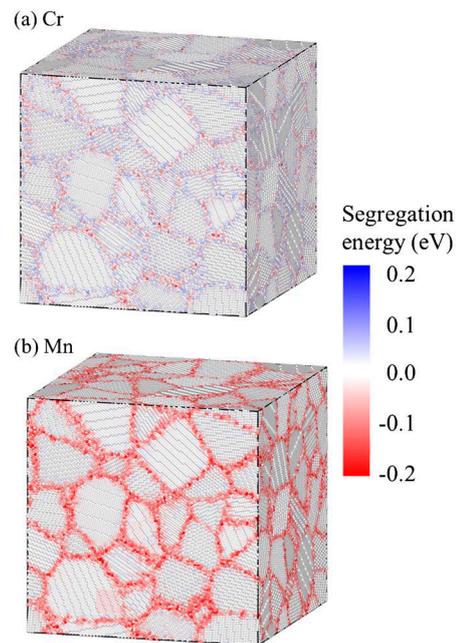


図 2 ナノ多結晶粒界モデルにおける各サイトの (a) Cr の偏析エネルギーおよび、(b) Mn の偏析エネルギー。負の大きな値ほど対象のサイトに高い偏析傾向を持つことを意味する⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

た。ここでは Lee らが提案した Fe の第 2 隣接原子を考慮した修正埋め込み原子法 (Second Nearest-neighbor Modified Embedded Atom Method; 2NN MEAM) ポテンシャル⁽⁴¹⁾をベースに構築された Fe-Cr⁽⁴²⁾ および Fe-Mn⁽⁴³⁾ の 2NN MEAM の二元系ポテンシャルを用いた。

図 2 には各原子サイトの Cr および Mn の偏析エネルギーを対応する座標にカラーマップとして示した。ここで、白色は偏析エネルギーがゼロであることを意味し、負の大きな値ほど対象のサイトに高い偏析傾向を持つことを意味する。この結果からも偏析エネルギーは原子サイトに大きく依存することがわかる。いずれの元素についても、粒界中心から離れた距離における偏析エネルギーはゼロに近く、粒界中心に近づくにしたがって、偏析エネルギーの絶対値は大きくなる傾向を示す。図 3 には、一例として、三つの異なる粒界における、粒界からの距離に対する各元素の偏析量を示す。ここ

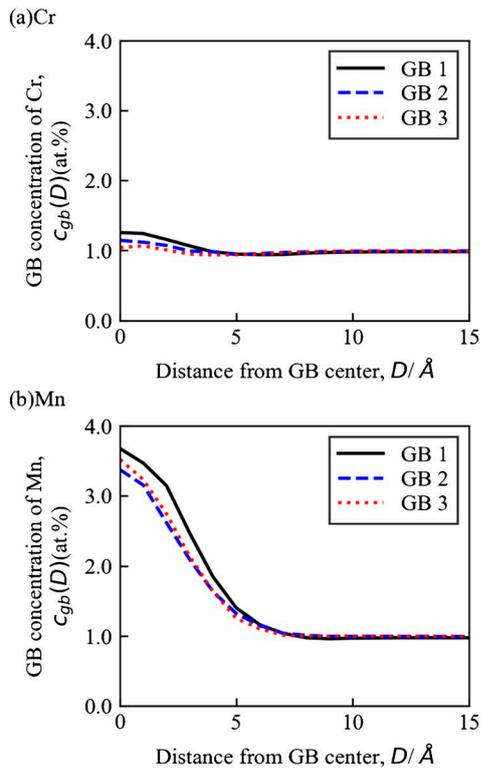


図3 粒内の溶質濃度が1.0 at%の場合、550°Cの熱平衡状態におけるナノ多結晶粒界モデル中の三つの粒界(GB)についての、粒界中心からの距離と(a) Cr濃度、および(b) Mn濃度の関係⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

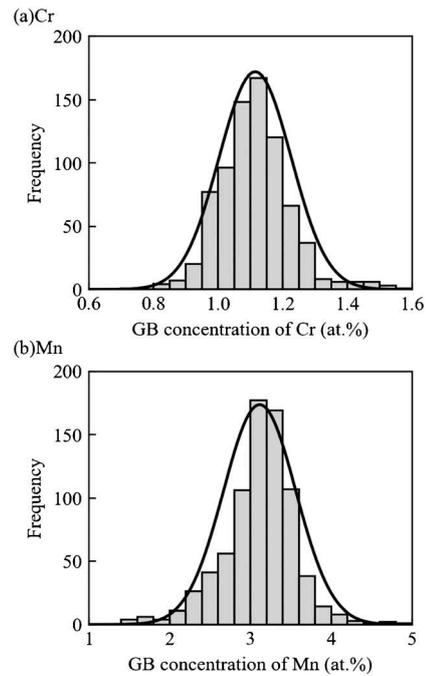


図4 粒内の溶質濃度が1.0 at%で550°Cの熱平衡状態におけるナノ多結晶粒界モデル中の(a) 粒界Cr濃度、および(b) 粒界Mn濃度についてのヒストグラム⁽²²⁾⁽²³⁾。

表1 α -Fe ナノ多結晶粒界モデルを用いて計算したCrおよびMnの平均偏析エネルギーと α -Fe多結晶における平均偏析エネルギーの実験値の比較⁽²²⁾⁽²³⁾。実験値は低炭素鋼のGuttmannらのオージェ電子分光法による測定結果⁽⁴⁴⁾。

Element	Segregation energy /eV	
	This work	Exp. ⁽⁴⁴⁾
Cr	0.01	0.00
Mn	0.08	0.08

で、偏析量は各サイトの偏析エネルギーから、各サイトにおける熱平衡状態における溶質元素の存在確率をLangmuir-Mcleanの式を用いて算出し、それを粒界中心からの距離ごとに平均化することで得た。ここでは比較に用いる実験⁽⁴⁴⁾における偏析エネルギーの測定条件に合わせ、550°Cにおいて各溶質元素の粒内濃度を1.0 at%とした場合について計算した。Mnは粒界中心に向かって単調に偏析量が増加し、いずれの粒界においても粒界中心では3.0 at%を越える偏析量となっている。一方、Crでは粒界中心近傍でも粒内組成からの変化は小さく、いずれの粒界においても粒界中心でわずかに1.0 at%を越える程度の偏析量である。

図4には、ナノ多結晶粒界モデルにおける各粒界の一原子径領域(2.5 Å)(0.25 nm)の偏析量についてのヒストグラムを示す。これらの結果は、全ての粒界について図3に示したような粒界からの距離に対する偏析量を計算し、そこから算出したものである。各粒界の偏析量は、粒界毎に大きく変化することがわかるが、ヒストグラムはいずれの元素においても正規分布に近い分布となっている。各粒界の偏析量の平均値として得られた多結晶の平均偏析量は、CrおよびMnについて、それぞれ1.11 at%と3.11 at%であった。表1には得られたCrおよびMnの多結晶における平均偏析量、粒内濃度、温度をLangmuir-Mcleanの式に代入し、偏析エネルギーについて解くことによって得られた多結晶の平均的な偏析エネルギーを示す。併せてGuttmannらの多結晶粒界における偏析エネルギーの実験結果⁽⁴⁴⁾を示す。得られた偏析エネルギーはCr, Mnについてそれぞれ0.01 eV, 0.08 eVであ

り、実験結果と良く一致している。なお同じ粒界の作り方で、異なる粒界モデルを作成し、同様に多結晶の平均偏析量を計算することで、0.01 at%の範囲で一致することを確認している。

以上のように、信頼できる原子間ポテンシャルが存在する系においては、各粒界サイトの偏析エネルギーを考慮したうえで、偏析量の粒界性格依存性および、測定領域に合わせた偏析量を算出することで、実験と良い一致が得られることがわかった。

3. 原子間ポテンシャルを用いた α -Fe多結晶粒界における水素の偏析状態の原子レベル解析⁽⁴⁵⁾

1章で述べたように鉄鋼材料の高強度化に伴い、粒界割れを伴う水素脆化の課題が顕在化している⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら、水素の実験的な観察は難しく、水素の粒界偏析、特に多結晶粒界における水素の偏析状態は十分理解されていない。鉄鋼材料は多結晶であるため、水素の粒界偏析およびそれによって引き起こされる水素脆化のメカニズムの調査や、耐水

素脆化特性に優れた高強度鋼の開発において、 α -Fe 多結晶粒界における水素の粒界偏析挙動を理解することは極めて重要である。しかしながら、 α -Fe 多結晶における水素の粒界偏析について計算科学の視点からアプローチした研究は著者が知る限り存在しなかった。実験的には、例えば Ono らの純 Fe をベースとした実験で、多結晶粒界における水素の結合エネルギーが測定されている⁽⁴⁶⁾。ここでの結合エネルギーは、 α -Fe 粒内における水素の最安定サイトである四面体の侵入型サイトを基準とした場合の粒界にトラップされた、あるいは偏析した際のエネルギーの低下幅を意味しており、以下では基本的に偏析エネルギーと呼ぶことにする。この研究によれば、多結晶粒界における水素の偏析エネルギーは -0.52 eV であることが示されている。一方、原子スケールで見れば多結晶粒界の各偏析サイトにおける水素の偏析エネルギーは、水素の周囲の局所原子環境に依存して大きく変化する⁽⁴⁷⁾。しかしながら、多結晶粒界における偏析エネルギーと局所原子間環境の関係はわかっていない。特に粒内において侵入型溶質元素の存在位置としては、四面体サイト、八面体サイトの可能性があるものの、粒界においてはどのような侵入型サイトで安定化するのかも不明である。したがって、実験で測定された -0.52 eV に対応する偏析サイトや、鉄鋼材料において実際に粒界割れを引き起こす場合の水素の偏析サイトの詳細はわかっていない。そこで、前章で述べたナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析の解析手法を、侵入型元素の取り扱いが可能な形に拡張し、 α -Fe 多結晶における水素の粒界偏析挙動を解析した⁽⁴⁵⁾。

粒界モデルは前章で述べたものと同様の方法で構築した。侵入型サイトにおける偏析エネルギー計算においては粒界モデルの原子構造から、侵入型サイトの候補位置を特定し、溶質原子の初期配置として与える必要がある。ここでは、四面体相当の侵入型サイトの候補位置を特定する方法として、各 Fe 原子領域を Voronoi 分割してできる Voronoi 多面体の頂点を、候補位置として与える方法を採用した⁽⁴⁸⁾。これに加えて、八面体相当の侵入型サイトの候補位置を特定する方法として、任意の原子から次近接相当の距離にある原子を特定し、それとの中点を侵入型サイトの候補位置として求める。次近接相当の原子の特定においては、ある原子から、 2.66 Å (0.266 nm) 以上、 3.45 Å (0.345 nm) 未満の原子として候補位置を探索した。得られた候補位置が互いに 0.2 Å (0.02 nm) 未満にある候補サイトは、その一方を取り除いた。こうして得られた四面体相当サイトおよび八面体相当サイト個数のナノ多結晶粒界モデルにおける Fe 原子個数の比は、 5.9 および 3.0 であり、 α -Fe の完全結晶の場合の 6 および 3 と良く対応した。

得られた侵入型候補サイト約1700万サイトにおける水素の偏析エネルギーを計算した。偏析エネルギーの計算に Mendev らが提案した Fe の埋め込み原子法 (Embedded Atom Method; EAM) ポテンシャル⁽⁴⁹⁾をベースに構築された Fe-H の二元系の EAM ポテンシャル⁽⁵⁰⁾を用いた。これらのポテンシャルは第一原理計算の結果をよく再現するように構築されており、水素の溶解エネルギーやその静水圧および単軸の応力に対する依存性を良く再現する⁽⁵⁰⁾。偏析エネ

ルギーは、対象のサイトに水素を配置した場合のエネルギーの変化と、 α -Fe の完全結晶中の四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化の差から計算した。これらの計算においても、共役勾配法で原子位置を最適化した。得られた偏析エネルギーにおいては、異なる水素の初期配置の計算結果が同一の水素の座標と偏析エネルギーを示す、いわゆる縮退が生じる場合がある⁽⁴⁸⁾。この縮退を取り除くために、二つのサイトの計算結果について、構造緩和後の水素の座標が 0.1 Å (0.01 nm) 未満かつ偏析エネルギーが 0.01 eV 未満であったものについて、片方の結果を取り除いた。なおナノ多結晶粒界モデルでは粒界三重線の体積分率が⁽⁵¹⁾、これが μm オーダーの多結晶から得られた実験結果との誤差を生む可能性がある⁽⁵²⁾。ここでは構造緩和後の水素と各粒界との距離を計算し、対象の水素について、最も近い粒界と次に近い粒界からの距離がいずれも 5.0 Å (0.50 nm) 以内の場合に粒界三重線の影響を含むと考え、その結果を取り除いた。

図 5 (a) には粒界からの距離ごとに、水素の偏析エネルギーの平均値とその標準偏差を示した。粒界中心から離れた距離における偏析エネルギーはゼロに近く、標準偏差も小さい。粒界中心に近づくにしたがって、偏析エネルギーの平均値は負に大きくなり、標準偏差も大きくなる。図 5(b) には四面体サイトおよび八面体サイトごとに、粒界からの距離に対し、水素の偏析エネルギーの平均値とその標準偏差を示した。粒界中心から 15.0 Å (1.50 nm) 離れた距離における偏析エネルギーは四面体サイトにおいては 0.00 eV であり、十分に粒内に近い状態になっている。そして粒内の結果と同様に

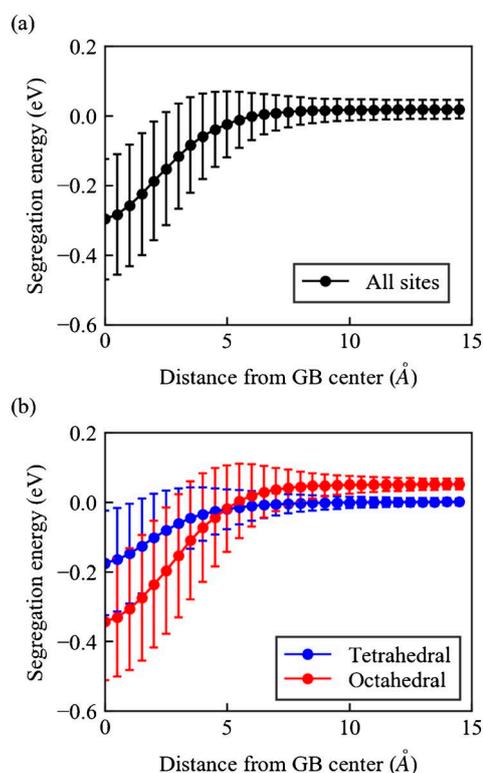


図 5 ナノ多結晶粒界モデルにおける各粒界中心からの距離と水素の偏析エネルギーの関係。(a) は全てのサイト、(b) は四面体サイトに偏析した水素と八面体サイトに偏析した水素を分類して示す⁽⁴⁵⁾。(オンラインカラー)

八面体サイトにおいては四面体サイトより不安定であり、平均値は小さい正の値となっている。四面体サイトおよび八面体サイトの平均偏析エネルギーは、粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) より離れた領域では、それぞれ 0.01 eV 以上および 0.00 eV 以上となる。このことは平均偏析エネルギーや粒界三重線の影響の閾値として、5.0 Å (0.50 nm) を設定することの妥当性を示している。興味深いことに、粒界中心に近づく、四面体サイトと八面体サイトの平均偏析エネルギーの大小関係は逆転し、粒界中心では四面体サイトで -0.17 eV であるのに対し、八面体サイトでは -0.34 eV となる。このように粒界近傍では、粒内と異なり、四面体サイトよりも八面体サイトの方が水素が安定化することがわかった。

次に実験結果と比較することで計算結果の妥当性について議論する。図 6 には 300 K において、粒内水素濃度を、 1.0^{-4} mass ppm, 1.0^{-3} mass ppm, 0.01 mass ppm と変化させた場合の対象の偏析エネルギーのサイトに偏析している水素の個数の期待値を示す。ここでも各サイトの水素の存在確率は Langmuir-Mclean の式で計算した。これは水素間の相互作用は考慮していないことを意味する。Ono らの実験における粒内水素濃度の値は不明であるが、 1.0^{-4} mass ppm よりも小さいと想定される⁽⁴⁶⁾。粒内水素濃度が 1.0^{-4} mass ppm と小さい場合には、偏析エネルギーが特に負に大きいサイトのみに偏析し、 -0.56 eV あたりにピークを持つ。この値は上述した Ono らが求めた多結晶粒界における水素の結合エネルギーである -0.52 eV⁽⁴⁶⁾ とよく一致しており、本計算結果の妥当性を示唆する。

次に各サイトの偏析エネルギーと局所原子環境の関係について議論するとともに、水素の主要な偏析サイトの局所原子構造を明らかにする。例えば、高強度自動車用鋼板における水素脆化は、常温付近の温度において、水素含有量が 0.1 mass ppm 程度の場合に生じる⁽⁷⁾。この場合、転位や析出物など粒界以外の水素の偏析サイトも存在するため、粒内の水素濃度としては、0.1 mass ppm よりも数桁以上小さい値になると想定される。そして図 6 に示したように、水素の偏析サイトは例えば 1.0^{-4} mass ppm の場合のように、偏析エ

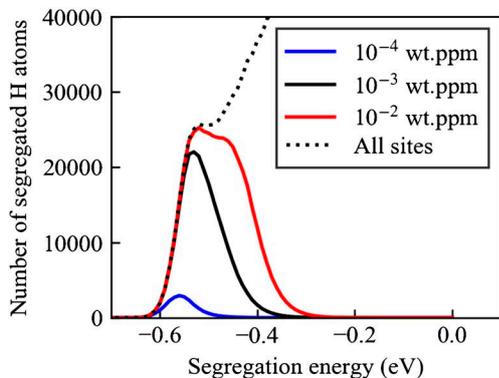


図 6 ナノ多結晶粒界モデルにおいて 300 K の熱平衡状態を横軸に対応する偏析エネルギーのサイトに偏析した水素の個数の期待値⁽⁴⁵⁾。粒内水素濃度が 1.0^{-4} mass ppm, 1.0^{-3} mass ppm および 0.01 mass ppm の場合。破線は横軸に対応する水素の偏析エネルギーを持つサイトの総数。(オンラインカラー)

ネルギーが -0.50 eV 以下サイトに主に偏析すると想定される。そこで以下では -0.50 eV 以下の偏析エネルギーをもつ偏析サイトの局所原子環境を詳細に調査する。

図 7 (a) には粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以下の領域に属するサイトについて、偏析エネルギーに関するヒストグラムを示す。また粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以内に属するサイトについての配位数に関するヒストグラムを図 7 (b) に、Voronoi 体積に関するヒストグラムを図 7 (c) に示す。ここでは -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトについてのヒストグラムをハイライトして示している。図 7 (b) から、 -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトのほとんどは配位数が 6、すなわち八面体サイトに属していることが

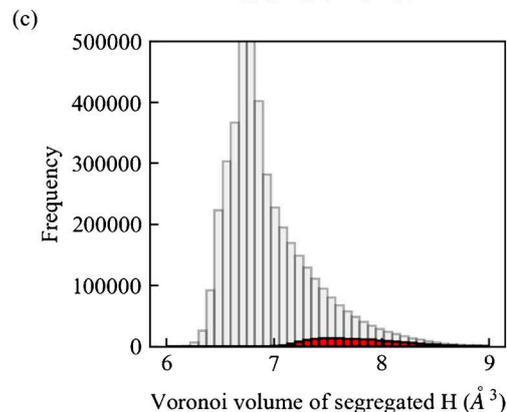
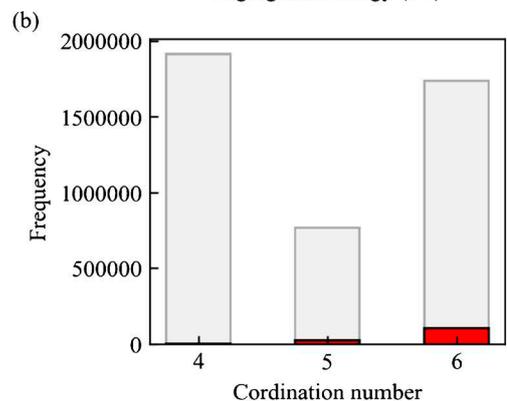
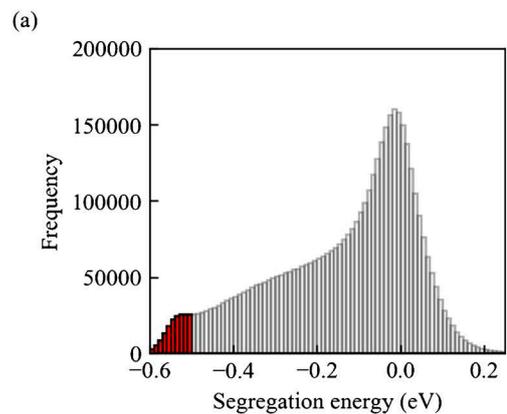


図 7 ナノ多結晶粒界モデルの各粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以内における、各サイトに存在する水素の (a) 偏析エネルギー、(b) 配位数および (c) Voronoi 体積についてのヒストグラム。 -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトについてはそれぞれのヒストグラムにてハイライトして示す⁽⁴⁵⁾。(オンラインカラー)

わかる．また図 7(c)の結果から -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトは，Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 以上のサイトに存在していることがわかる．これらの結果から， α -Fe 多結晶粒界における水素の主要な偏析サイトは，Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 以上である八面体サイトであることがわかった．ただし，鉄鋼材料には一般に C が含まれ，水素と同様に八面体サイトに偏析することが想定されるため，これらのサイトは C に占有され，水素が偏析できない可能性がある．水素と炭素の競合偏析の調査は今後の課題である．

次に偏析エネルギーと局所原子環境の関係について解析するとともに，水素の主要な偏析サイトの局所原子環境を明確にする．図 8 (a)には四面体サイトおよび八面体サイトに偏析した水素ごとに，偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係を示した．四面体サイト，八面体サイトのいずれの場合も偏析エネルギーと Voronoi 体積はよく相関しており，Voronoi 体積が大きいくほど偏析エネルギーが負に大きくなる傾向にある．その依存性を見ると，特に Voronoi 体積が 7.5 \AA^3 未満の領域について，八面体サイト

に偏析した水素の偏析エネルギーの方が，四面体サイトにおけるそれよりも Voronoi 体積に対する依存性が強いことがわかる．結果として，図 7(b)に示したように偏析エネルギーが -0.50 eV 以下のサイトは，そのほとんどが八面体サイトに偏析した水素によってもたらされている．

偏析エネルギーの Voronoi 体積に対する依存性が粒界近傍のどのような結晶構造の変化に起因するのかを議論するため，図 8(b)には，八面体サイトに偏析した水素ごとに，偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係に加えて， α -Fe に等方的あるいは単軸の歪みを与えた結晶構造の八面体サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化も示している．ここでエネルギーの基準は，偏析エネルギーと同じであり，無歪みの α -Fe において四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギーである．偏析エネルギーの Voronoi 体積依存性は，特に Voronoi 体積が 6.5 \AA^3 から 7.0 \AA^3 を超える領域，すなわち偏析エネルギーでは -0.50 eV 程度までの領域において，八面体サイトの短軸方向に一軸の引張歪みを加えた場合のエネルギー変化(図 8 中三角のプロット)とよく対応している．この結果は，粒界の八面体サイトにおける偏析エネルギーが主として短軸方向に一軸に歪んだ結晶構造によってもたらされていることを示している．この結晶構造は，bcc 構造が粒界中心近傍で弾性的に歪んだことによって生じる，あるいは異なる結晶粒間の非整合性によって生じる可能性がある．一方で，Voronoi 体積がこれより大きい領域では偏析エネルギーの Voronoi 体積に対する依存性は緩やかになり，八面体サイトの短軸方向に一軸の引張歪みを加えた場合のエネルギー変化からの乖離が生じている．これは Voronoi 体積が特に大きい値を持つ偏析サイトを粒界近傍で形成するためには，短軸方向に一軸に歪んだだけでなく，その他の軸方向に対する歪み成分も必要となることを示している．そしてこの領域における他の軸方向に対する歪みは水素の安定性に大きな影響を与えないことを意味している．

以上のように， α -Fe 多結晶における水素の主要な偏析サイトは，Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 の八面体サイトであり，その偏析エネルギーは主として短軸方向に一軸に歪んだ結晶構造によってもたらされていることがわかった．このように，ナノ多結晶粒界モデルを用いた解析手法は，多結晶粒界における溶質元素の偏析傾向の予測のみならず，その偏析のメカニズムの原子レベルでの理解においても有用である．

4. 第一原理計算を用いた γ -Fe における粒界偏析予測⁽⁵³⁾

前節までで述べた計算は α -Fe における粒界偏析についてである．一方，1章で述べた高強度鋼における Mo の粒界偏析は，高温の fcc 構造の γ -Fe の状態で生じ，それが急冷により，維持されたものである⁽⁷⁾．また赤熱脆性は γ -Fe の温度域で生じ， γ -Fe 粒界の割れを伴う⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾．このように，粒界偏析の制御においては， α -Fe に加えて， γ -Fe における粒界偏析を理解することが必要である．しかしながら， γ -Fe は高温における安定相であるため，溶質元素の粒界偏析

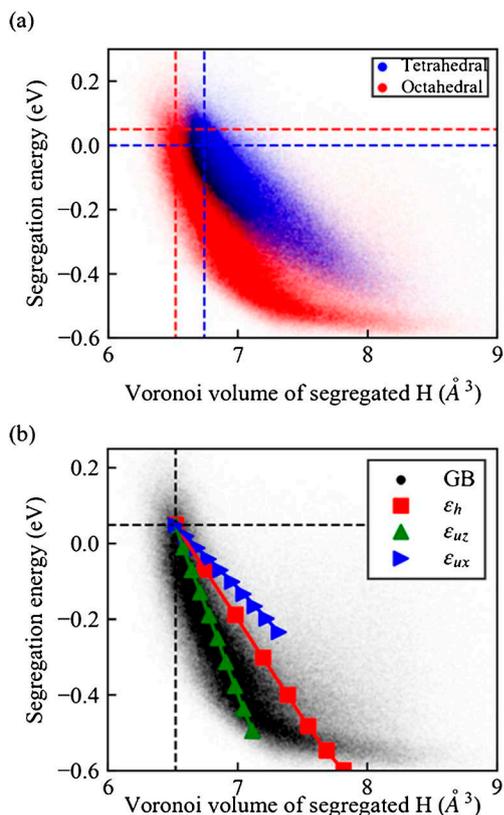


図 8 ナノ多結晶粒界モデルにおける水素の偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係．(a) は全てのサイトについて示している．破線は，粒内のそれぞれのサイトの偏析エネルギーと Voronoi 体積を示している．(b) には α -Fe に歪みを与えた結晶構造の侵入型サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化と Voronoi 体積の関係も併せて示している．四角は等方的な歪みを加えた場合のエネルギー変化．三角，右向き三角は，それぞれ八面体サイトに存在する水素からみた短軸方向，長軸方向に一軸の歪みを加えた場合のエネルギー変化．エネルギーの基準はいずれも，無歪み α -Fe において四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギーである．(オンラインカラー)

傾向についても、ほとんど知見がない⁽¹⁸⁾。また粒界偏析が生じる温度域で γ -Feは常磁性であるため、第一原理計算における常磁性の取り扱いの難しさから、研究例はほとんどない。そのため、当然ながら第一原理計算に基づいて構築された信頼性の高い原子間ポテンシャルも存在しない。

そこで著者らは常磁性 γ -Feにおける粒界偏析を第一原理計算で系統的に調査するための磁気状態および粒界モデルのデータセットを提案し、それらを用いて鉄鋼材料で一般的に用いられる9種の遷移金属合金元素(Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo)の粒界偏析傾向を調査した⁽⁵³⁾。以下でその内容について述べる。

γ -Fe粒内中の溶質元素の計算においては special quasi-random structures (SQSs)⁽⁵⁴⁾に基づいて各Fe原子に正負の磁気モーメントを割り当てる磁気構造の有効性が示されている⁽⁵⁵⁾。一方で、SQSのアルゴリズムを完全結晶ではない粒界に直接適用することはできない。そこで、常磁性 γ -Fe粒内および常磁性 γ -Fe粒界の磁気状態を模擬するため[001]軸方向の antiferromagnetic double layer (AFMD)⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾の磁気構造を用いた。AFMDの磁気構造は colinear な磁気構造を持つ γ -Feにおいてエネルギー的に最も安定であることが示されている⁽⁵⁸⁾。またAFMD磁気構造の γ -Feの格子定数は常磁性 γ -Feの格子定数に近い⁽⁵⁸⁾。またAFMD磁気構造の γ -Fe中における溶質原子の電子状態はSQSを用いた磁気構造のそれに近いことが知られている⁽⁵⁹⁾。さらに最近の研究ではAFMD構造の γ -Feの弾性的な性質は常磁性 γ -Feのそれに最も近いことが示されている⁽⁶⁰⁾。このように、AFMDの γ -Feは常磁性 γ -Feのよい近似になることが期待される。

粒界モデルは[001]軸対称傾角粒界を含む原子構造モデルを用いた。粒界近傍では磁気体積効果により磁気モーメントが粒界中心からの距離に依存して変化するが、[001]軸対称傾角粒界を選択することで、対称性の観点から粒界モデルのトータルの磁気モーメントをゼロにすることができる。粒界モデルは偏析エネルギーに関する計算精度と計算コストを考慮し、以下のように選択・作成した。粒界モデルは粒界に対し垂直な方向の周期境界条件の制限を取り除くためスラブモデルで構築した。そのうえで、表面の影響を無視できるようにスラブモデルの原子層の厚みを20.0 Å (2.00 nm)、真空層の厚みを10.0 Å (1.00 nm)とした。[001]軸方向のセルサイズをAFMD磁気構造の γ -Feのユニットセルサイズである7.08 Å (0.708 nm)とした。[001]軸に垂直で粒界平面に対して平行な軸のセルサイズも周期境界条件による溶質元素間の相互作用を低減するため7.08 Å (0.708 nm)以上としたうえで、300未満の原子数で構築可能なすべての対称傾角粒界を含む粒界モデルを探索した。

その結果、図9および表2に示す9つの粒界モデルが得られた。9つの粒界モデルの傾角、 Σ 値、粒界エネルギーを表2に示す。傾角では18.9°から77.3°、 Σ 値では5から41、粒界エネルギーは0.81 J/m²から1.33 J/m²の範囲と多様な粒界モデルが得られた。図9には今回解析対象とする各粒界モデルの粒界中心から2.5 Å (0.25 nm)未満の距離にある領域を点線で示している。以下ではこの領域に含まれるサイ

トを粒界サイトと呼ぶ。

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Moについて非等価なすべての粒界サイトの偏析エネルギーを計算した。また各粒界における各合金元素の粒界偏析傾向を評価するため、得られた各サイトの偏析エネルギーを用いて、各粒界モデルにおけるそれぞれのサイトの偏析エネルギーを反映した平均的な偏析エネルギー、すなわち有効偏析エネルギー⁽⁶¹⁾を算出した。この時、[001]軸対称傾角粒界を用いることで、[001]軸方向のAFMDの磁気状態を課した際の対称性が高いため、表2に示すように非等価なサイトを著しく低減し、計算コストを削減することができる。

各粒界モデルにおける遷移金属合金元素の有効偏析エネルギーを図10に示す。最初に本計算の妥当性を検証するため、各粒界モデルにおける有効偏析エネルギーと実験結果の一般粒界における偏析エネルギーを比較する。上述したように γ -Feにおける粒界偏析のデータはほとんどないが、直接比較可能なデータはTakahashiらが3次元アトムプローブを用いて調査した旧 γ 粒界におけるMoおよびMnの偏析エネルギーがある⁽⁶²⁾。それによれば、Moの偏析エネルギーは950°Cにおいて-0.28 eVであり、Mnは粒界偏析しないことを示している。今回計算した粒界モデルにおけるMoの有効偏析エネルギーは、-0.35 eVから-0.18 eVの範囲であり、Takahashiらの実験結果とよく対応している。Mnについても今回計算したいずれの粒界モデルにおいても小さな正の偏析エネルギーであり、実験結果と良く対応している。この結果は用いた計算手法の妥当性を示している。その上で、各元素の偏析傾向をみると、Ti, Cu, Nb, Moはいずれの粒界においても負の有効偏析エネルギーを示し、粒界偏析する傾向を持つことがわかった。そしてこれらの元素について有効偏析エネルギーの絶対値の大小関係は、いずれの粒界モデルについても変わらず、Cu < Mo < Ti < Nbの順に大きかった。一方でV, Ni, Coについては有効偏析エネルギーが正となる粒界と負となる粒界がある。CrとMnについてはいずれの粒界においても正の有効偏析エネルギーを示し、特にCrは計算した元素の中で最も正に大きい有効偏析エネルギーを示すことがわかった。

以上のように、第一原理計算を活用することで、信頼できる原子間ポテンシャルが存在せず、実験的な知見が十分でない系において、溶質元素の粒界偏析傾向を調査することができる。なお著者らは粒界偏析だけでなく、AFMDを仮定した γ -Fe粒界に関する第一原理引張計算を用いて、Zn, SnおよびCuが常磁性 γ -Feの粒界強度に与える影響を調査し、実験結果を定性的に再現できるとともに、その影響の電子論的な起源を明らかにしている⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾。興味ある方は文献を参照されたい。

5. 終わりに

前章までで述べたように、高精度な原子間ポテンシャルを用いることで、偏析エネルギーの原子サイト依存性や、粒界性格に応じた偏析量を再現することができ、実験と比較可能な計算結果が得られる。今回紹介した系では、実験と比較的

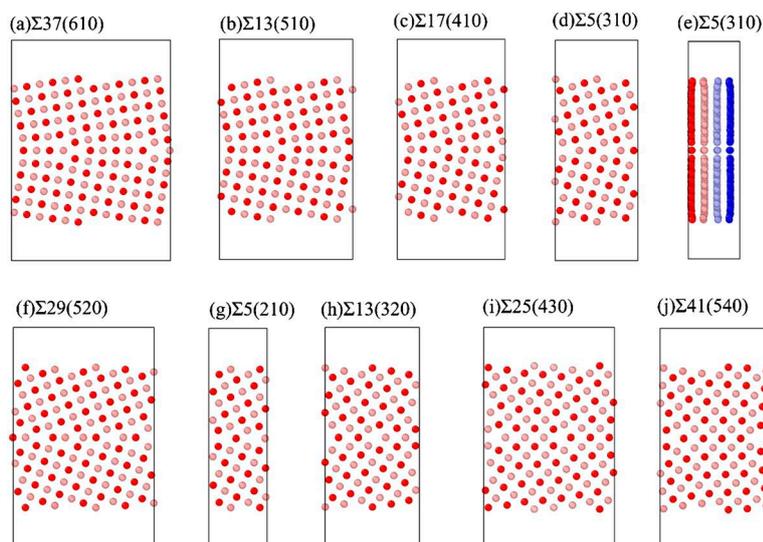


図9 粒界モデルの粒界性格および原子構造. 粒界の中心から 2.5 \AA (0.25 nm) 以内の領域は点線で示す. 各原子の色は $[001]$ 軸方向の座標を表す. (e) は $[130]$ 方向からみた $\Sigma 5(310)$ 粒界モデルの原子構造⁽⁶³⁾. (オンラインカラー)

表2 $\gamma\text{-Fe}$ 粒界モデルの粒界性格, 結晶方位差, 原子数, 非等価粒界サイト数, セルサイズおよび粒界エネルギー⁽⁶³⁾.

	Misorientation angles (degrees)	Number of atoms in grain boundary model	Number of inequivalent grain boundary sites	Cell dimensions (\AA)	Grain boundary energy (J/m^2)
$\Sigma 37(610)$	18.9	276	11	$21.53 \times 7.08 \times 30.00$	1.07
$\Sigma 13(510)$	22.6	224	9	$18.05 \times 7.08 \times 30.00$	1.13
$\Sigma 17(410)$	28.1	180	7	$14.60 \times 7.08 \times 30.00$	1.20
$\Sigma 5(310)$	36.9	144	5	$11.19 \times 7.08 \times 30.00$	1.24
$\Sigma 29(520)$	43.6	240	9	$19.06 \times 7.08 \times 30.00$	1.29
$\Sigma 5(210)$	53.1	100	4	$7.92 \times 7.08 \times 30.00$	1.33
$\Sigma 13(320)$	67.4	160	6	$12.76 \times 7.08 \times 30.00$	1.08
$\Sigma 25(430)$	73.7	228	9	$17.70 \times 7.08 \times 30.00$	0.91
$\Sigma 41(540)$	77.3	288	12	$22.67 \times 7.08 \times 30.00$	0.81

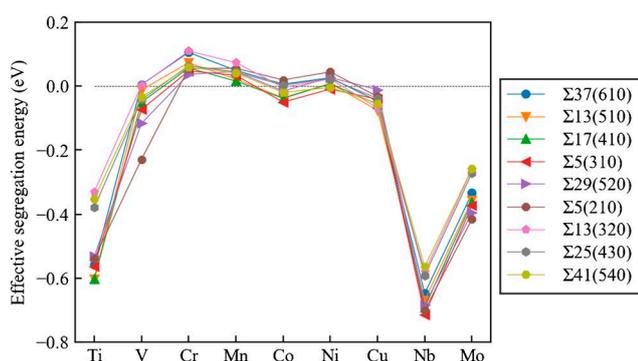


図10 遷移金属合金元素の有効偏析エネルギーとその粒界性格依存性⁽⁵³⁾. (オンラインカラー)

よい一致が得られたが, 比較に用いた実験結果は, Mn, Cr についてはオージェ電子分光法, 水素については昇温脱離試験の結果との比較であり, 測定の誤差が比較的大きい実験結果である可能性がある. 今後, 3次元アトムプローブや透過型電子顕微鏡で得られた結果と比較することによる妥当性の

検証が期待される.

計算の観点では, 粒界偏析の解析に適用可能な原子間ポテンシャルは一部の二元系に限定されており, 三元系以上においては全くないといってよい. 最近になって, Fe のニューラルネットワーク原子間ポテンシャルが構築され⁽⁶⁵⁾, 本研究で用いたような EAM や MEAM よりもはるかに高い精度で第一原理計算の結果を再現できることが示されている⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾. また Fe-H の二元系のニューラルネットワーク原子間ポテンシャルも構築され, 二元系でも非常に高い精度のポテンシャルが得られることが示されている⁽⁶⁸⁾. 今後高精度な原子間ポテンシャルの開発が進めば, 計算科学を活用することで粒界偏析制御において重要な知見が得られるようになることが期待される.

文 献

- (1) H. Kimura: Tetsu-to-Hagané, **79**(1993), N754-N760.
- (2) C. McMahon Jr and L. Marchut: J. Vac. Sci. Technol., **15**(1978), 450.

多成分系合金の粒界偏析計算と 組成設計への応用

塚田 祐貴¹⁾ 松岡 佑亮²⁾ 小山 敏幸³⁾

1. はじめに

近年、種々の多成分系合金について、走査型透過電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光(STEM-EDS, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 三次元アトムプローブ(3DAP, Three-Dimensional Atom Probe)などを用いて粒界偏析を解析した結果が報告されている⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾. 粒界偏析は様々な粒界特性を変化させ、材料特性に大きな影響を及ぼすため、粒界組成の予測・制御は材料開発における最重要テーマの一つである⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. Gibbsの吸着式⁽¹⁵⁾によると、希薄溶体の場合、粒界における溶質元素*i*の過剰量 Γ_i は粒界エネルギー σ に及ぼす化学ポテンシャルの影響を考慮して

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_i} \right)_T \quad (1)$$

によって計算される⁽¹⁶⁾. 式中の R は気体定数、 T は絶対温度、 x_i は溶質元素*i*の粒内濃度である. 多成分系合金について Γ_i を計算するには、粒界エネルギーの温度・組成依存性に関する情報が必要である. 一方、Langmuir-Mcleanの式⁽¹⁷⁾は二成分系における粒界濃度 X と粒内濃度 x の関係を

$$\frac{X}{1-X} = \frac{x}{1-x} \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (2)$$

によって与える. 式中の ΔE は偏析エネルギーであり、主要な金属の二成分系の ΔE の実験値・計算値が蓄積されつつある⁽¹⁴⁾. 第一原理計算により偏析エネルギーを評価しLangmuir-Mcleanの式を多成分系合金の粒界偏析計算に応用した例も報告されているが⁽⁶⁾, 個々の溶質元素について偏析エネルギーの組成依存性まで考慮することは難しい.

Hillertは粒界を均一な薄膜相とみなした粒界相モデルを

提案し、二成分系については結晶粒相と粒界相のGibbsエネルギー曲線に平行接線を引くことで粒界相の平衡組成(平衡偏析)が計算できることを示した⁽¹⁸⁾. Hillertの粒界相モデルは多成分系への拡張が可能であるが、偏析計算には単相のGibbsエネルギーの温度・組成依存性に関する情報が必要である. 計算状態図(CALPHAD, Calculation of Phase Diagram)⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾の分野においてデータベース化されている単相のGibbsエネルギーの情報を多成分系合金の粒界偏析予測に活用できることが望ましい.

本稿では、Hillertの粒界相モデルに基づき、CALPHADデータベースを用いてNi基超合金およびオーステナイト系ステンレス鋼の粒界組成(粒界相の平衡組成)を計算し、過去の実験値との比較により計算値の妥当性を確認した結果⁽²¹⁾を紹介する. さらに、近年開発が進められているオーステナイト系耐熱材料およびMg合金の粒界組成を計算し、CALPHADデータベースを用いた粒界組成計算が多成分系合金の粒界偏析・粒界析出制御に有用であることを示す.

2. Hillertの粒界相モデルに基づく粒界組成計算

Hillertの粒界相モデルに基づいた粒界組成計算法について説明する. 粒界を膜厚一定の薄膜相とみなし、結晶粒相を α 相、粒界相を β 相とおく. N 成分系における α 相および β 相の組成をそれぞれ $\mathbf{c}_\alpha = (c_\alpha^1, c_\alpha^2, \dots, c_\alpha^{N-1})^T$ および $\mathbf{c}_\beta = (c_\beta^1, c_\beta^2, \dots, c_\beta^{N-1})^T$ とおく. ただし、 \cdot^T は \cdot の転置を表す. α 相と β 相の二相系のGibbsエネルギーは温度と組成の関数として

$$G_c = G_c^\alpha(\mathbf{c}_\alpha, T) f_\alpha + G_c^\beta(\mathbf{c}_\beta, T) f_\beta + \lambda^T (\mathbf{c}_0 - \mathbf{c}_\alpha f_\alpha - \mathbf{c}_\beta f_\beta) \quad (3)$$

によって与えられる. f_α と f_β は各相の体積分率、 λ はラグランジュ未定乗数、 \mathbf{c}_0 は平均組成である. α 相と β 相の体積

* 名古屋大学大学院工学研究科; 1) 准教授 2) 大学院生 3) 教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Computation of Grain Boundary Segregation and Its Application to Compositional Design of Multicomponent Alloys; Yuhki Tsukada, Yusuke Matsuoka and Toshiyuki Koyama (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: multicomponent alloy, grain boundary segregation, grain-boundary-phase model, CALPHAD database, alloy design
2023年8月7日受理[doi:10.2320/materia.62.673]

分率が一定(結晶粒径が一定)のとき, G_c を最小にする \mathbf{c}_α と \mathbf{c}_β は,

$$\frac{\partial G_c}{\partial \mathbf{c}_\alpha} = \left(\frac{\partial G_c^\alpha}{\partial \mathbf{c}_\alpha} - \lambda \right) f_\alpha = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial G_c}{\partial \mathbf{c}_\beta} = \left(\frac{\partial G_c^\beta}{\partial \mathbf{c}_\beta} - \lambda \right) f_\beta = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial G_c}{\partial \lambda} = \mathbf{c}_0 - \mathbf{c}_\alpha f_\alpha - \mathbf{c}_\beta f_\beta = 0 \quad (6)$$

より,

$$\frac{\partial G_c^\alpha}{\partial \mathbf{c}_\alpha} = \frac{\partial G_c^\beta}{\partial \mathbf{c}_\beta} \quad (7)$$

$$\mathbf{c}_0 = \mathbf{c}_\alpha f_\alpha + \mathbf{c}_\beta f_\beta \quad (8)$$

を満たすように決定される. 二成分系の場合, 図1(a)のGibbsエネルギー-組成図に示すように, α 相と β 相の

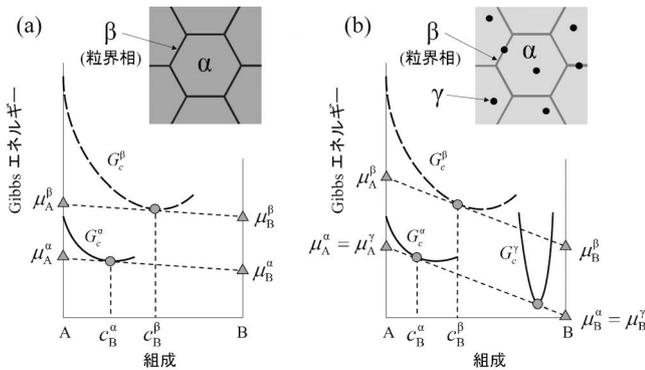


図1 二成分系における結晶粒相(α)と粒界相(β)のGibbsエネルギー-組成図⁽²¹⁾: (a) α 単相多結晶組織の場合, (b) α 相が γ 相と平衡している場合. Hillertの粒界相モデルでは α 相と β 相のGibbsエネルギー曲線に平行接線を引くことで粒界相の平衡組成が計算される(平行接線則).

Gibbsエネルギー曲線に平行接線を引いたときの接点が \mathbf{c}_α と \mathbf{c}_β に対応する(平行接線則). 粒界組成の計算では, 次式で定義されるペナルティ関数 J を最小にする最適解を求める.

$$J = \left(\frac{\partial G_c^\alpha}{\partial \mathbf{c}_\alpha} - \frac{\partial G_c^\beta}{\partial \mathbf{c}_\beta} \right)^2 = \{ (\boldsymbol{\mu}_\alpha - \boldsymbol{\mu}_\beta) - \mathbf{e}(\mu_N^\alpha - \mu_N^\beta) \}^2 \quad (9)$$

ただし, $\mathbf{e} = (1, 1, \dots, 1)^T$ であり, $\boldsymbol{\mu}_\alpha = (\mu_1^\alpha, \mu_2^\alpha, \dots, \mu_{N-1}^\alpha)^T$ と $\boldsymbol{\mu}_\beta = (\mu_1^\beta, \mu_2^\beta, \dots, \mu_{N-1}^\beta)^T$ はそれぞれ α 相と β 相の化学ポテンシャルである. 各相の化学ポテンシャルは熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc⁽²²⁾ と CALPHAD データベースを用いて計算する. ランダム粒界の平衡組成を計算対象とし, 粒界相をアモルファス相とみなして粒界相に液相のGibbsエネルギーを割り当てる⁽²³⁾. また, 粒界相の体積分率は無視できるほど小さいとみなす($f_\beta = 0$). α 単相多結晶の場合は $\mathbf{c}_\alpha = \mathbf{c}_0$ であるが, α 相が他相と平衡している場合は, まず α 相の平衡組成(\mathbf{c}_α)を求めてから粒界組成(\mathbf{c}_β)を計算する. 例えば, 二成分系において α 相と γ 相が平衡する場合の粒界組成計算は図1(b)に示すGibbsエネルギー-組成図を使って図式的に理解することができる. まず α 相と γ 相の相平衡を計算し(α 相と γ 相のGibbsエネルギー曲線に共通接線を引き), 次に計算された α 相組成から粒界組成を計算する(α 相と β 相のGibbsエネルギー曲線に平行接線を引く). 図1(a)と(b)を比較すると, γ 相への溶質元素分配によって α 相の溶質濃度が減少すると β 相(粒界相)の溶質濃度も減少することがわかる.

3. 多成分系合金の粒界組成計算

まず, Ni基超合金 Inconel617Bの粒界組成を計算した結果について説明する. 合金組成はNi-24.7Cr-11.4Co-5.2Mo-2.1Al-0.4Ti-0.3C-0.02B(at%)である⁽²⁾(粒界組成計

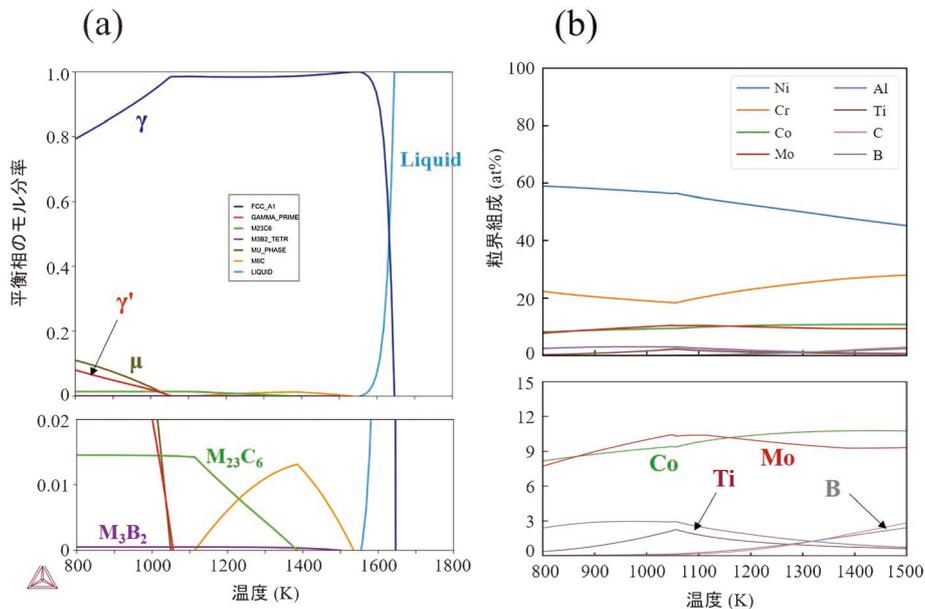


図2 Ni基超合金 Inconel617B に対する計算結果⁽²¹⁾: (a) 平衡相分率の温度依存性, (b) 粒界組成の温度依存性(各温度で(a)に示した平衡相をすべて考慮). 下図は上図の縦軸を拡大したものである. 計算には熱力学データベース TTNIS⁽²⁴⁾を使用した.

算のコストを考慮し、Fe, Si, N, Mn, Cu は除外した)。熱力学データベース TTNI8⁽²⁴⁾を用いて計算した平衡相分率の温度依存性を図2(a)に示す⁽²¹⁾。主相 γ (fcc 固溶体) 以外の主要な構成相は、 γ' -Ni₃Al, μ (Topologically Close Packed (TCP) 相と呼ばれる有害相の一つ), M₂₃C₆, および M₃B₂ である。図2(a)に現れる平衡相をすべて考慮して計算した粒界組成の温度依存性を図2(b)に示す⁽²¹⁾。このように平衡計算の結果(図2(a))と並べて示すと各温度における平衡相と粒界組成の関係を理解しやすい。1500 K 以下の温度域で温度低下とともに B の粒界濃度が減少するが、これは B が M₃B₂ に分配して γ 相の B 濃度が減少することによる。同様に、1050 K 以下の温度域で温度低下とともに Co, Mo, Ti の粒界濃度が減少するが、これは Co, Mo が μ 相, Ti が γ' 相にそれぞれ分配し、 γ 相の Co, Mo, Ti の濃度が減少するためである。このように、多成分系の相平衡を考慮して粒界組成の温度依存性を解析できることが、CALPHAD データベースを用いた粒界組成計算の大きな利点である。

γ 相以外の相は考慮せずに、 γ 単相多結晶を想定して計算した Inconel617B の粒界組成の温度依存性を図3に示す⁽²¹⁾。すべての平衡相を考慮した計算結果(図2(b))とは対照的に、温度低下とともに Mo, B の粒界濃度が顕著に高くなる。1450 K における溶質元素の粒界濃度の計算値を図4(a)に示す⁽²¹⁾。Cr, Mo, B, C の粒界濃度は合金濃度(図中のひし形記号)より高く、これらの元素が粒界に偏析することがわかる。図中の丸記号は、Tytko らが 3DAP 解析で取得した実験データ⁽²⁾であり、1450 K で均質化処理した Inconel617B の粒界濃度を示している。粒界組成計算で Cr, Mo, B, C の偏析傾向が予測されているものの、偏析元素の粒界濃度の計算値と実験値の差が大きい。ここで、1100 K における溶質元素の粒界濃度の計算値を図4(b)に示す⁽²¹⁾。なお、図中の丸記号は 1450 K で均質化処理した試料の実験データである点に留意されたい。Mo, B の粒界濃度の計算値(1100 K)と実験値がよく一致している。この結果は、1450 K の均質化処理後の水冷過程の初期段階では粒界組成

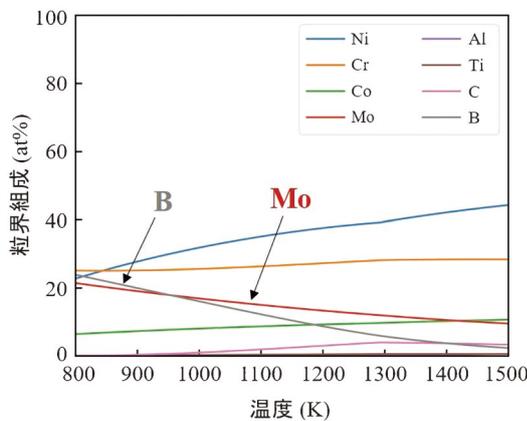


図3 Ni 基超合金 Inconel617B における粒界組成の温度依存性の計算結果(γ 単相多結晶を想定)⁽²¹⁾。計算には熱力学データベース TTNI8⁽²⁴⁾を使用した。

が変化しており、結果的に 1100 K 付近の粒界組成が低温まで凍結されたことを示唆している。また、Cr, Mo, B, C は M₂₃(B, C)₆ の構成元素であることから、これらの元素の粒界偏析が M₂₃(B, C)₆ の粒界析出を誘起する可能性が高い。実際に均質化処理後の水冷過程において粒界に薄いフィルム状の炭化物が析出している可能性が指摘されている⁽²⁾。

次に 316L オーステナイト系ステンレス鋼の粒界組成を計算した結果について説明する。合金組成は Fe-0.04C-1.03Si-1.53Mn-0.050P-10.71Ni-18.37Cr-1.25Mo-0.14Co-0.0005B(at%) である⁽¹⁰⁾ (粒界偏析計算のコストを考慮し、S, N は除外した)。熱力学データベース TCFE11⁽²⁵⁾を用いて γ (fcc 固溶体) 単相多結晶を想定して計算した粒界組成の温度依存性を図5(a)に示す⁽²¹⁾。温度低下とともに P の粒界濃度が増加している。1316 K における溶質元素の粒界濃度の計算値を図5(b)に示す⁽²¹⁾。図中の丸記号は Tomozawa らが取得した 3DAP データ⁽¹⁰⁾であり、1316 K で溶体化処理した 316L 鋼の粒界濃度を示している。Mo, P, B, C の偏析傾向を計算で予測することができている。偏析元素 Mo, P, B, C の粒界濃度の計算値は Mo : 1.96 at%, P : 2.11 at%, B : 0.17 at%, C : 0.21 at% であり、偏析比(粒界濃度と合金濃度の比)は Mo : 1.6, P : 42, B : 340, C : 5.3 と計算され

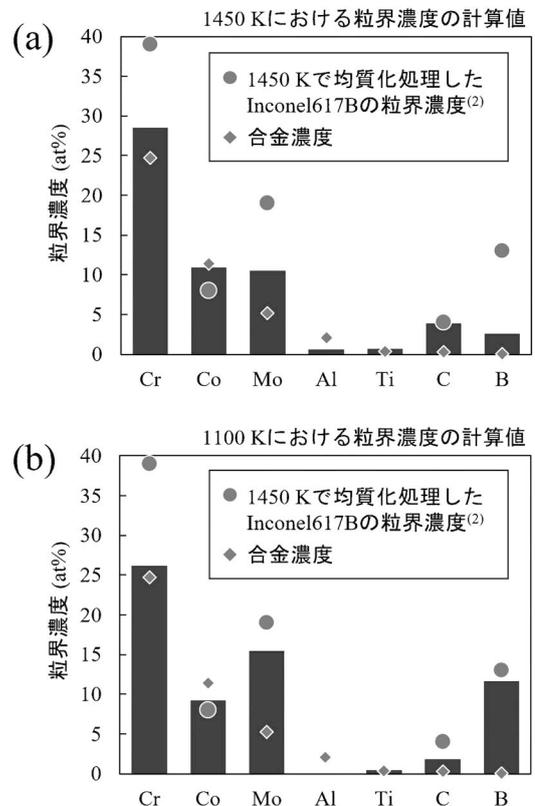


図4 Ni 基超合金 Inconel617B における溶質元素の粒界濃度の計算結果(γ 単相多結晶を想定)⁽²¹⁾ : (a) 1450 K, (b) 1100 K. 図中の丸記号は 1450 K で均質化処理した Inconel617B の粒界濃度(3DAP データ)⁽²⁾であり、ひし形記号は合金濃度である。計算には熱力学データベース TTNI8⁽²⁴⁾を使用した。

る。この結果は偏析元素の中でBの偏析比が突出して高いという Tomozawa らの報告⁽¹⁰⁾と一致する。

以上の計算では、粒界相の体積分率は無視できるほど小さ

いとみなした($f_\beta=0$)。粒界相体積分率 f_β は結晶粒径 d の関数として

$$f_\beta = \left(\frac{3.165\Delta}{d} \right) \left(1 - \frac{1.055\Delta}{d} \right)^2 \quad (10)$$

によって計算される⁽²⁶⁾。式中の Δ は粒界幅である。粒界相の体積分率は結晶粒径の減少とともに増加する。上述の316L鋼の粒界組成計算において、結晶粒径、粒界相体積分率、および粒界組成の関係を解析した結果を表1に示す⁽²¹⁾。ただし、 $\Delta=1$ mmとした。 $d=300$ μm の条件での粒界組成は $f_\beta=0$ とおいた場合の粒界組成とほぼ等しくなる。結晶粒径が小さくなるにつれて、 $d=3\sim 6$ μm の条件でMo, B, Pの粒界濃度がわずかに減少し、 $d\leq 1$ μm の条件ではB, Pの粒界濃度が大きく減少する。これらの結果から $d>10$ μm の条件で粒界組成を計算する場合は粒界相体積分率を考慮する必要がないと判断できる。

4. 粒界偏析・粒界析出制御への応用

粒界偏析・粒界析出制御を図る上でCALPHADデータベースを用いた粒界組成計算が有用であることを示す二つの事例を紹介する。Takeyamaらは粒界に Fe_2Nb Laves相、粒内に Ni_3Nb 相を析出させた炭素無添加の新規オーステナイト系耐熱材料を提案し、既存のオーステナイト系耐熱鋼よりも優れた長時間クリープ破断強度を有することを示した⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾。この材料はLaves相の粒界被覆率(全粒界面積に対するLaves相の析出した粒界面積の割合)の増加とともに最小クリープ速度が減少しクリープ破断強度が上昇する。溶体化処理後にLaves相のみが析出する1073 Kにおいて240 h熱処理したFe-20Cr-30Ni-2Nb(at%)およびFe-20Cr-30Ni-2Nb-0.03B(at%)の反射電子像をそれぞれ図6(a)および(b)の上段に示す⁽²⁸⁾。どちらの材料もLaves相が粒界と粒内に析出するが、Laves相の粒界被覆率は図6(a)のB無添加材で43%であるのに対し、図6(b)のB添加材では80%に達する。このようにBの微量添加はLaves相の粒界析出を著しく促進するが、そのメカニズムは不明であった。図6

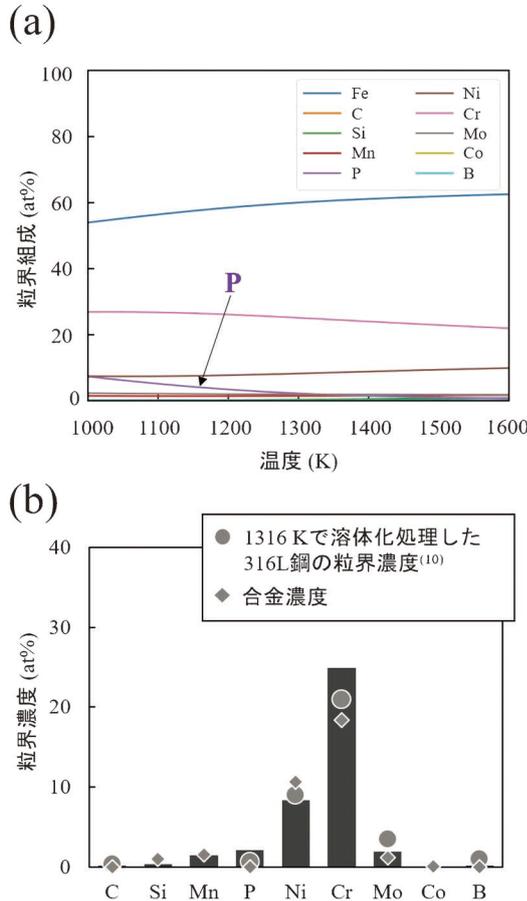


図5 オーステナイト系316Lステンレス鋼に対する計算結果⁽²¹⁾：(a) 粒界組成の温度依存性(γ 単相多結晶を想定)、(b) 1316 Kにおける溶質元素の粒界濃度。(b)の図中の丸印は1316 Kで溶体化処理した316 L鋼の粒界濃度(3DAPデータ)⁽¹⁰⁾であり、ひし形記号は合金濃度である。計算には熱力学データベースTCFE11⁽²⁵⁾を使用した。

表1 316L オーステナイト系ステンレス鋼の1316 Kにおける粒界組成の結晶粒径依存性⁽²¹⁾。計算では γ 単相多結晶を想定し、熱力学データベースTCFE11⁽²⁵⁾を使用した。

粒界相体積分率, f_β	結晶粒径, $d / \mu\text{m}$	粒界組成 (at%)									
		Fe	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Co	B
0	∞	bal.	0.21	0.40	1.49	2.11	8.36	24.95	1.96	0.11	0.17
1.05×10^{-5}	300	bal.	0.21	0.40	1.49	2.11	8.36	24.95	1.96	0.11	0.17
5.27×10^{-4}	6	bal.	0.21	0.40	1.48	2.10	8.36	24.95	1.96	0.11	0.17
1.05×10^{-3}	3	bal.	0.21	0.41	1.48	2.07	8.36	24.95	1.95	0.11	0.14
3.16×10^{-3}	1	bal.	0.21	0.43	1.47	1.93	8.36	24.96	1.92	0.11	0.09
6.32×10^{-3}	0.5	bal.	0.21	0.45	1.46	1.73	8.36	24.96	1.89	0.11	0.06

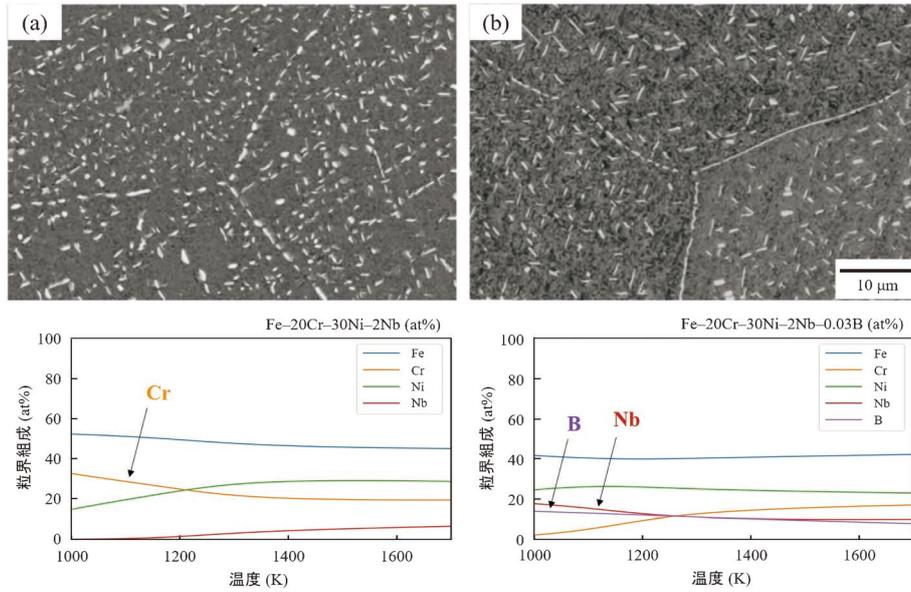


図6 溶体化処理後に1073 Kで240 h熱処理したオーステナイト系耐熱材料の反射電子像(上段)⁽²⁸⁾と粒界組成の温度依存性の計算結果(下段): (a) Fe-20Cr-30Ni-2Nb(at%), (b) Fe-20Cr-30Ni-2Nb-0.03B(at%). 粒界組成計算では γ 単相多結晶を想定し、熱力学データベースTCFE12⁽²⁵⁾を使用した。

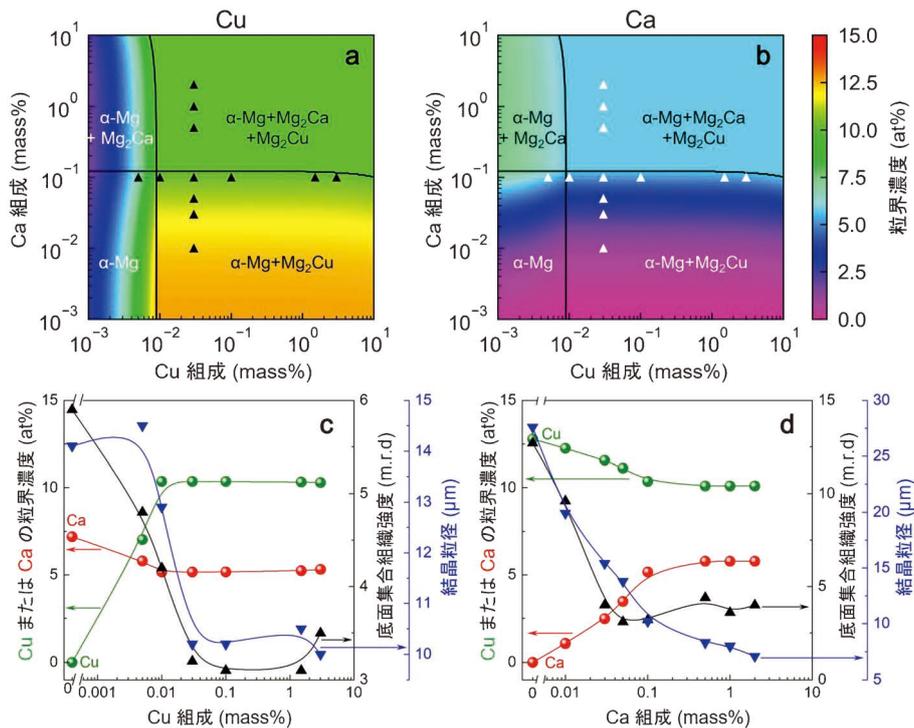


図7 Mg-Cu-Ca合金における粒界濃度(573 Kにおける計算値)と底面集合組織強度ならびに結晶粒径(実験値)の関係⁽³⁹⁾: (a) Cuの粒界濃度の合金組成依存性, (b) Caの粒界濃度の合金組成依存性, (c) Mg-xCu-0.1Ca(mass%)合金のCuおよびCaの粒界濃度と底面集合組織強度ならびに結晶粒径の関係, (d) Mg-0.03Cu-yCa(mass%)合金のCuおよびCaの粒界濃度と底面集合組織強度ならびに結晶粒径の関係。底面集合組織強度は底面極点図における極密度の最大値に対応する(m.r.dはmultiples of a random distributionの略号)。粒界組成計算では α -Mg, Mg_2Cu , および Mg_2Ca の相平衡を考慮し、熱力学データベースTCMG6⁽²⁵⁾を使用した。

(a)と(b)の下段に、各合金について γ (fcc固溶体)単相多結晶を想定して計算した粒界組成の温度依存性を示す。なお、計算には熱力学データベースTCFE12⁽²⁵⁾を用いた。B無添加材では温度低下とともにCrが粒界に偏析する傾向があ

る。一方、B添加材ではNbとBが粒界に共偏析する傾向があり、温度低下とともにNbとBの粒界濃度が増加する。これらの計算結果から、B添加材においては熱処理中にLaves相の構成元素であるNbが粒界に偏析してLaves相の

粒界析出が誘起され Laves 相の粒界被覆率が増加したと理解することができる。種々の材料の粒界偏析・粒界析出制御において、粒界組成計算を活用した合金組成設計が可能と思われる。

次に Mg 合金における粒界偏析制御の事例を紹介する。圧延・熱処理した Mg 板材は六方晶の *c* 軸が板厚方向に配向した底面集合組織が形成される。さらに室温において非底面すべりが生じ難いこともあり、Mg 板材の室温成形性は低く⁽³⁰⁾、その工業製品としての用途が限られる。近年、室温成形性を改善するための合金開発が進められており、Mg-Zn-Ca 系および Mg-Zn-RE (RE: 希土類元素) 系合金が良好な室温成形性を示すことが報告されている⁽³¹⁾⁽³²⁾。Mg-Ca 系、Mg-Zn 系、および Mg-RE 系において溶質元素が粒界に偏析し⁽³³⁾⁻⁽³⁶⁾、Mg-Zn-Ca 系においては Zn と Ca が粒界に共偏析する⁽³⁶⁾ことが確認されている。溶質元素の粒界偏析は底面集合組織の形成を抑制すると考えられており、実際に Mg-X 系および Mg-Zn-Ca 系において粒界偏析と底面集合組織形成の間の相関関係が見出されている⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。

Bian らは良好な室温成形性を示した合金系について構成元素の原子半径、混合エンタルピーに共通則を見出し、室温成形性の改善が期待できる新しい合金系として Mg-Cu-Ca 系を提案した⁽³⁹⁾。圧延後熱処理温度 573 K において計算した Cu と Ca の粒界濃度の合金組成依存性をそれぞれ図 7(a) と (b) に示す⁽³⁹⁾。なお、計算には熱力学データベース TCMG6⁽²⁵⁾を用い、 α -Mg、 Mg_2Cu 、および Mg_2Ca の相平衡を考慮した。図 7(a)、(b)から、わずか 0.1 mass% 以下の Cu および Ca の共添加によりこれらの元素が粒界に共偏析することがわかる。種々の組成 (Fig. 7(a)、(b)の三角記号) の合金の集合組織強度および結晶粒径 (実験値) と粒界組成 (計算値) の関係を整理した結果を図 7(c)、(d) に示す⁽³⁹⁾。Cu や Ca の添加量を増やすとそれらの元素の粒界濃度が増加し、集合組織強度の低下および結晶粒径の減少につながる。また、Cu や Ca を過剰に添加すると Mg_2Cu や Mg_2Ca が析出するため (図 7(a)、(b)に溶解度線を黒線で示してある)、Cu や Ca の粒界濃度や集合組織強度に変化が見られなくなる。この研究で開発された Mg-0.03Cu-0.05Ca (mass%) 合金は優れた室温成形性・放熱性・耐食性を示しており⁽³⁹⁾、粒界偏析制御によって新合金の開発に成功した事例である。

5. おわりに

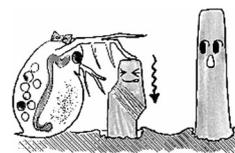
本稿では Hillert の粒界相モデルと CALPHAD データベースを組み合わせた粒界偏析計算手法を紹介した。CALPHAD データベースを用いて計算される平衡偏析は「粒界偏析の地図」であり、今後、粒界偏析・粒界析出制御を念頭に置いた合金組成設計を強く後押しすると思われる。また、本手法はランダム粒界の偏析を計算対象とし、粒界相に液相の Gibbs エネルギーを割り当てている。一方、第一原理計算や分子動力学計算を用いる場合、計算コストの観点から対

応粒界の偏析を計算対象にすることが多い。それぞれの計算手法の長所を生かしつつ、用途や目的に応じてこれらの計算手法をうまく使い分けて、粒界偏析の理解・予測・制御につなげていくことが重要である。

本稿で紹介した研究は、JSPS 科研費 JP21K04687、MEXT 科研費 JP18H05454、JP23H05419、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122684766 の助成を受けて実施した。研究の遂行にあたり、名古屋大学大学院生 (現在: トヨタ自動車株式会社) の舟本将崇氏、名古屋大学大学院生の榎田春菜氏にご協力いただいた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) D. H. Ping, Y. F. Gu, C. Y. Cui and H. Harada: Mater. Sci. Eng. A, **456**(2007), 99-102.
- (2) D. Tytko, P. P. Choi, J. Klöwer, A. Kostka, G. Inden and D. Raabe: Acta Mater., **60**(2012), 1731-1740.
- (3) S. Antonov, J. Huo, Q. Feng, D. Isheim, D. N. Seidman, R. C. Helmink, E. Sun and S. Tin: Scr. Mater., **138**(2017), 35-38.
- (4) P. A. J. Bagot, O. B. W. Silk, J. O. Douglas, S. Pedrazzini, D. J. Crudden, T. L. Martin, M. C. Hardy, M. P. Moody and R. C. Reed: Acta Mater., **125**(2017), 156-165.
- (5) A. Després, S. Antonov, C. Mayer, C. Tassin, M. Veron, J. J. Blandin, P. Kontis and G. Martin: Materialia, **19**(2021), 101193.
- (6) A. S. Ebner, S. Jakob, H. Clemens, R. Pippan, V. M. Kiener, S. He, W. Ecker, D. Scheiber and V. I. Razumovskiy: Acta Mater., **221**(2021), 117354.
- (7) A. Etienne, B. Radiguet, N. J. Cunningham, G. R. Odette, R. Valiev and P. Pareige: Ultramicroscopy, **111**(2011), 659-663.
- (8) Z. Jiao and G. S. Was: Acta Mater., **59**(2011), 1220-1238.
- (9) T. Toyama, Y. Nozawa, W. V. Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. A. Mazouzi and S. V. Dyck: J. Nucl. Mater., **425**(2012), 71-75.
- (10) M. Tomozawa, Y. Miyahara and K. Kako: Mater. Sci. Eng. A, **578**(2013), 167-173.
- (11) S. V. Fedotova, E. A. Kuleshova, D. A. Maltsev and M. A. Saltykov: J. Nucl. Mater., **528**(2020), 151865.
- (12) M. Heczko, V. Mazánová, R. Gröger, T. Zálezák, M. S. Hooshmand, E. P. George, M. J. Mills and A. Dlouhý: Acta Mater., **208**(2021), 116719.
- (13) D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge and P. P. Choi: Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **18**(2014), 253-261.
- (14) P. Lejček, M. Šob and V. Paidar: Prog. Mater. Sci., **87**(2017), 83-139.
- (15) J. W. Gibbs: The Scientific Papers of J. W. Gibbs, Vol. 1, thermodynamics, Dover, New York, (1961).
- (16) G. H. Meier: Thermodynamics of Surfaces and Interfaces, Concepts in Inorganic Materials, Cambridge University Press, Cambridge, (2014).
- (17) D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London, (1957).
- (18) M. Hillert: Applications of Gibbs Energy-Composition Diagrams, Lectures on the theory of phase transformations, 2nd edition, ed. by H. Aaronson, TMS, Warrendale, (1999).
- (19) N. Saunders and A. P. Miodownik: Calphad, A Comprehensive Guide, Pergamon, Oxford, (1998).
- (20) H. L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman: Computational Thermodynamics, The Calphad Method, Cambridge University Press, Cambridge, (2007).



2. 特性の計測評価

2-1 力学特性

2-1-4 圧縮試験

(マイクロピラー圧縮試験)

岸田 恭輔*

2-1-4-1 はじめに

材料の降伏強度や延性といった力学特性を評価する際には、一般的には引張試験が用いられます⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾が、同様に広く用いられている他の比較的簡便な評価法の一つに圧縮試験(Compression Test)があります⁽¹⁾⁻⁽³⁾。本稿ではまず一般的な圧縮試験の特徴とその単結晶試料への適用例を概説し、さらに近年広く用いられるようになってきた特殊な圧縮試験法であるマイクロピラー圧縮試験について紹介します。

2-1-4-2 圧縮試験

(1) 圧縮試験に用いる装置

圧縮試験はその名前の示す通り、圧縮荷重が加えられた際の材料の変形挙動を調べるためのものです。圧縮荷重は単純に引張荷重と逆向きの荷重ですので、試験自体は引張試験に一般的に用いられる万能試験機(試験装置の設定次第で引張試験、圧縮試験、曲げ試験等様々な機械試験ができる装置)を用いて行うことができます。万能試験機には大別してねじ駆動式(変位を制御するタイプ、インストロン型)と油圧式(荷重を制御するタイプ、アムスラー型)の二種類がありますが、定ひずみ速度条件で試験を行うことが多い通常の引張・圧縮試験では一般的に前者が用いられています。ねじ駆動式の万能試験機の詳細については、本実学講座の2-1-1引張試験に詳しい記述がありますのでそちらを参照してください⁽⁴⁾。ねじ駆動式の万能試験機では、筐体(フレーム)とクロスヘッドの間に試験片を固定し、クロスヘッドを一定のひずみ速度(変位速度)で移動させることで、試験片に力を加えます。このとき試料の筐体側が固定端、クロスヘッド側が移動端となりますが、移動端の固定端に対する相対的移動方向を変えることで引張あるいは圧縮試験を行うことができます。

ただし引張試験と圧縮試験では荷重の方向以外に試験片を保持する部分が大きく異なります。引張試験では材料に力を伝えるために、試験片の形状に合わせた専用のつかみ具が必要となりますので、多くの場合つかみ具に合わせた材料の加工が不可欠となります。これに対して、圧縮試験では特殊なつかみ具等は必要なく、最も単純には筐体側とクロスヘッド側の両方に荷重軸方向に垂直な平面端(加圧板)を持つ押し具が準備されていれば良いことになります。加圧板の素材としては、試験をする材料よりも硬い(すなわち、強度が十分に高く、弾性率も高いもの)ものを用いなければなりませんので、工具鋼、軸受鋼、超硬合金、緻密質アルミナ、炭化ケイ素、C/C コンポジット等から試料の強度特性や試験条件に適合するものを選んで用いましょう。試験する材料や条件によっては、加圧板が破損・劣化する場合がありますので、加圧板の部分が交換可能な仕様となっている方が便利です。

ねじ駆動式の万能試験機では、荷重はロードセルを用いて読み取ります。ひずみの評価に必要な変位の読み取りについては、試験片サイズが十分に大きい場合は引張試験と同様にクリップ型や貼付け型のひずみゲージといった接触式変位計やレーザー型やビデオカメラ型の非接触式変位計を用いることが可能ですが、試験片のサイズが比較的小さい場合はこれらの使用が困難となります。また後述のように圧縮試験では試験片と加圧板の間の摩擦に起因した不均一な形状変化も精密な形状変化の測定を困難なものにしています。このような精密測定の困難さと多かれ少なかれ生じる変形の不均一性のため、簡便にはクロスヘッドの移動距離を変位の代用として用いられます。ただし、クロスヘッドの移動距離を変位として用いる場合には、その変位の値に押し具や加圧板といった試料以外の部分の変位も不可避で含まれることに注意が必要です(たとえば応力-ひずみ曲線の弾性領域の傾きからヤング率を評価する際等)。しかしながら圧縮試験の主目的が降伏

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Experimental Guides for Metallic Materials 2. Measurement and Evaluation of Material Properties 2-1 Mechanical Properties 2-1-4 Compression Test (incl. Micropillar Compression); Kyosuke Kishida(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *compression test, single crystals, micropillar compression, size-dependent mechanical properties, hard materials*

2023年8月9日受理[doi:10.2320/materia.62.680]

強度の評価や活動変形モードの同定等、塑性ひずみ量が比較的小さい段階の力学特性評価に限定されるのであれば、クロスヘッドの移動距離を変位として用いてもそれほど大きな問題にはならないでしょう。変位の原点は試験片の形状(特に試験片の上下の面の平行度)や押し具が理想的な状態であれば、荷重がかかり始めたときのクロスヘッドの位置ということになりますが、実際の試験では変形の最初段階において弾性域(変位と荷重が線形関係)があらわれる前に荷重-変位曲線の傾きが緩やかに増加する領域があらわれることがあります。この部分は主として試験片の加工精度(上下端の完全な平行状態からのわずかなずれや、加工後に残存する表面粗さのために、変形の最初期において荷重が試験片断面全体に均等にかかっていないことが反映されている段階と考えられます。このような場合には荷重の増加に伴い最初に荷重がかかった領域から順に局所的な変形が生じ、最終的に試験片断面全体に荷重がかかるようになりますので、それ以降がその圧縮試験片本来の弾性域であり、荷重-変位曲線では傾きが最も大きい線形の部分となります。したがってこのような荷重-変位曲線が得られた場合には、試料全体としての本来の弾性域を基準として変位の原点をとる、すなわち弾性域を荷重がゼロとなるところまで外挿したときのクロスヘッド位置を変位の原点とすればよいでしょう。

さて、一般的なねじ駆動式の万能試験機の基本構成は上述の通りですが、試験温度、雰囲気等を様々に変化させる必要がある場合には様々なオプション(外部装置)を組み合わせて試験を行うことができます。通常、筐体とクロスヘッドのうち上側に位置するほうにロードセルが取り付けられ、ロードセルに圧縮用の押し具が取り付けられますが、温度や雰囲気を制御した圧縮試験が必要な場合は図1(a)に示すようにクロスヘッドにロードセルを取り付けた配置を用い、クロスヘッドと下側の押し具を筐体下部のテーブルの間の空間に加熱炉や、温度調整機能、雰囲気制御機能を備えた特殊チャンバー等を取り付けて試験を行うことができます。また液体窒素等の液体中での試験が必要な場合は、筐体の上部にクロスヘッドを取り付けた、クロスヘッド下部に吊り下げる形状の下

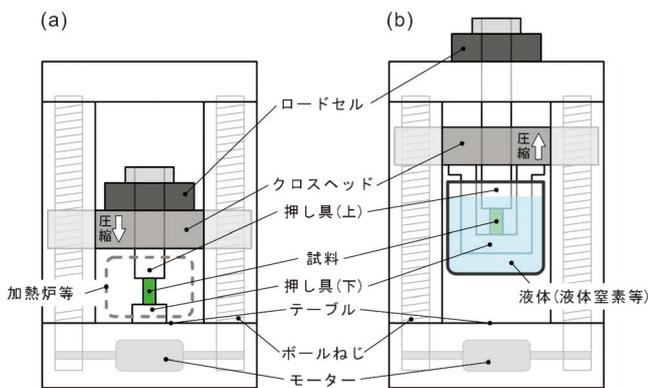


図1 ねじ駆動式万能試験機による圧縮試験の模式図。(a)筐体下部の空間を用いる配置、(b)クロスヘッド下部に取り付けた吊り下げ型の押し具を用いる配置。

部押し具を用いることで実現できます(図1(b))。これらのチャンバーや特殊治具は万能試験機のメーカーのオプションとして用意されているものを利用することもできますし、用途に応じてユーザー独自に設計・作製して用いることも可能です。

(2) 試験片

前項で説明したような万能試験機を用いた一軸圧縮試験では、一様な太さを持つ柱形状(円柱形状あるいは四角柱形状)にさえ試料が加工されていれば良く、引張試験用の試験片の場合に必要な複雑な成形加工は不要です。このことは圧縮試験の大きな利点の一つであるため、焼き入れ鋼やセラミックス、金属間化合物材料等、複雑加工が困難な比較的脆い材料や、大きな試料の作製が困難な材料の力学特性(主として降伏強度や降伏点近傍の変形組織)の調査には一般に圧縮試験が用いられています。もちろんどのような材料の場合でも、精確な一軸圧縮試験の実施のためには、柱状試料の上下面(加圧板に触れる部分)の平行性と、上下面と側面の直交性がきちんと保たれていることが必要であることは言うまでもありません。

さて、試験片の形状は単純なものでよいのですが、そのことは必ずしも引張試験と同様のデータが簡単に取得できる、ということではありません。引張試験ではゲージ部(つかみ具の外側の平行部)の変形は比較的均質に生じますが、圧縮試験では加圧板と試料との間の摩擦力による拘束のため変形が不均一となり、変形量の増加に伴って、図2(a)に示すような試料の上下端に比べて中央部が膨らんだ樽形状の形状変化(バレルリング: Barreling)が顕著に生じることになります。このような形状変化をすると、真応力を求めるのが困難となりますし、試料の上下端に未変形領域が形成されることも問題となります。このようなバレルリングの問題を避ける(抑制する)ためには加圧板と試料間の摩擦を軽減するような工夫(潤滑剤の塗布等)を施すことや、試料断面のサイズ(円柱試料では直径: d 、四角柱試料では正方形断面の一片の長

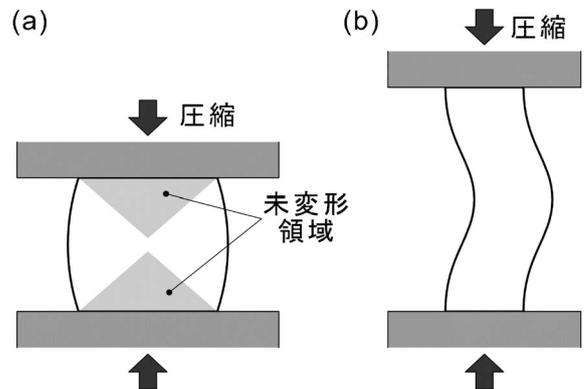


図2 圧縮試験時に生じる試料の形状変化の模式図。(a)樽形状の形状変化(バレルリング: Barreling)、(b)座屈(バッキング: Buckling)。

さ： L)に対して，試料高さ h を十分に高くして，均質変形領域を増やす等の対策が有効となります．特に圧縮降伏応力の測定や降伏点近傍での変形組織の観察が主たる目的の場合は背の高い試料(h/d あるいは h/L がおよそ2~2.5)を用いれば良いでしょう．ただし，あまり試料高さを高くしすぎると，材料によっては座屈(バックリング：Buckling)という別の問題が生じてしまうことにも注意が必要です(図2(b))．

もちろん，何らかの方法で加圧板と試料間の摩擦による拘束がなく，バレルングや座屈が生じずに試料の断面積が一樣に増加するような理想的な状態が実現できた場合には，引張試験の場合と同様の方法で簡単に真応力-真ひずみ曲線を得ることができます．このような理想的な圧縮試験では，引張試験の際に問題となる塑性不安定やくびれの発生がありませんので，原理的には引張試験よりも広い塑性範囲でのデータの取得が見込めるはずですが．ただし圧縮変形の進行に伴い加工硬化するだけではなく，試料断面積が増加し続けるため，塑性変形に必要な荷重は増加し続けることとなりますので，通常は試験機の許容荷重との兼ね合いで最大の変形量が制限されてしまうことにも注意が必要です．

なお，圧縮試験に用いる試験片の形状と推奨サイズ等に関しては米国規格(ASTM E9⁽⁵⁾およびE209⁽⁶⁾)に記載がありますので必要に応じて参照すると良いでしょう．

(3) 単結晶圧縮試験によるすべり系の同定

結晶性材料において活動可能な塑性変形モード(すべり系

や変形双晶系)の同定やそれらの活動条件(荷重軸方位，活動温度範囲，臨界分解せん断応力等)の詳細を調べるためには，単結晶を用いた機械試験が有効です．活動すべり系を実験的に決めるには，変形後の試料の表面に現れるすべり線のトレース解析を行うこととなりますが，このとき四角柱形状の試験片とステレオ投影図を用いるのが便利です⁽⁷⁾．結晶内の面や方向を立体的に表す方法にはいくつかありますが，複数の面や方向を同時に表す際には結晶儀という球体の表面に表す方法が有用です．その結晶儀表面に表した情報を2次元的に投影する方法の一つがステレオ投影法です．結晶儀とステレオ投影図との関係は，地球儀と地図の関係をイメージすればわかりやすいと思います．ステレオ投影法の詳細については結晶学や回折学の教科書を参照してください⁽⁷⁾⁽⁸⁾．

いま，荷重軸方位 $[uvw]$ にそって単結晶の圧縮変形した際に，2つの直交する側面1,2(ミラー指数： $(h_1 k_1 l_1)$ ， $(h_2 k_2 l_2)$)上に荷重軸からそれぞれ ϕ_1 ， ϕ_2 だけ傾いた直線状のすべり線が観察されたとします(図3(a))．図3(b)および(c)は側面1,2に垂直な方向からのステレオ投影図で，上下方向が荷重軸に平行な方向としてあります．試料側面に現れるすべり線は観察している試料側面とすべり面の交線に対応しますので，図3(b)ではステレオ投影図の中心を通り，荷重軸と ϕ_1 ， ϕ_2 の角度をなす直線としてあらわすことができます．(試料側面は結晶儀の中心を通る断面に，すべり線はその断面上の線にそれぞれ相当しますので，図3(b)では結晶儀断面上のトレースに対応するものを破線で，結晶儀表面

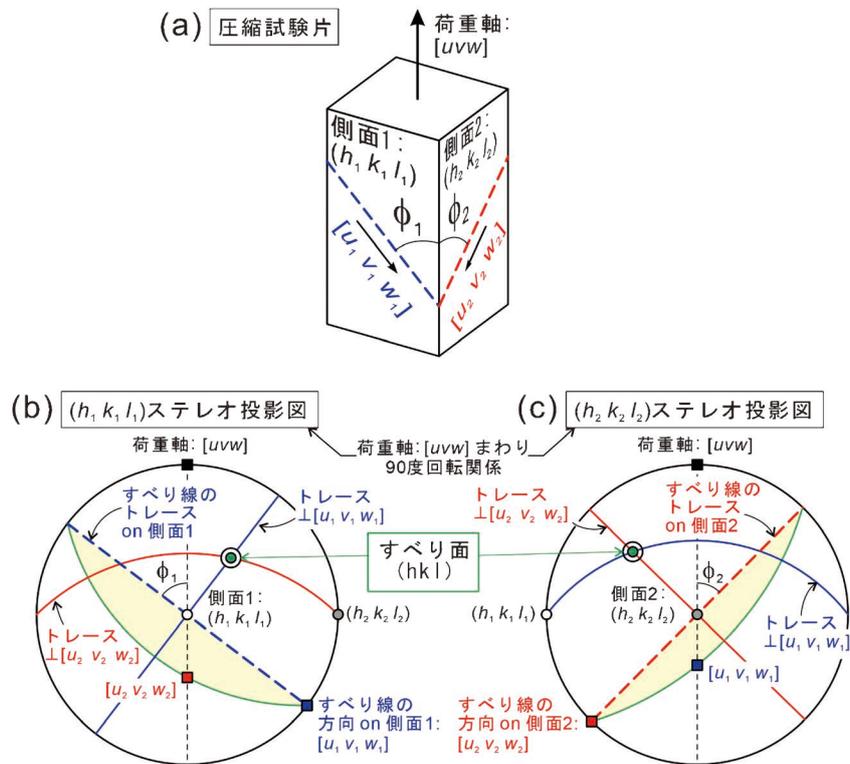


図3 トレース解析によるすべり面の同定．(a)圧縮試験片の側面に現れるすべり面のトレースと(b,c)2つの直交する側面1,2の法線方向からのステレオ投影図．ステレオ投影図中では試料側面に現れるトレース(結晶儀断面上のトレースに対応)を破線で，結晶儀表面に表示されるトレースに対応するものを実線で表して区別している．

に表示されるトレースに対応するものを実線で表して区別してあります。)このとき、破線として示したすべり線のトレースと観察している側面のトレースに対応するステレオ投影図外枠の大円との交点はその側面上でのすべり線方向となります。ここで側面1, 2上のすべり線方向をそれぞれ $[u_1 v_1 w_1]$, $[u_2 v_2 w_2]$ とします。側面1を例に考えてみると、側面1上で観察されたすべり線を含む面すべてがすべり面の候補となりますので、その候補は $[u_1 v_1 w_1]$ を晶帯軸とする晶帯に対応し、図3(b)の $(h_1 k_1 l_1)$ ステレオ投影図ではすべり線に対応する直線(破線)に垂直でステレオ投影図の中心を通る直線(実線)として表示されます。(必要なものはすべり面の候補となる晶帯だけです。晶帯をステレオ投影図上に図示するだけであれば、各側面上のすべり方向の指数を正確に求めることは必須ではありません。)同様の作図を図3(b)の $(h_2 k_2 l_2)$ ステレオ投影図に対しても行うことができます。これら二つの側面での観察結果、すなわち $[u_1 v_1 w_1]$, $[u_2 v_2 w_2]$ の晶帯を一つのステレオ投影図上に表示すれば、二つの晶帯の交点として、すべり面の法線を決定することができます。この方法は結晶系にかかわらず用いることができますが、立方晶の場合を除き、一般に結晶面を表すステレオ投影図と結晶方向を表すステレオ投影図は同一ではないことに注意が必要です。もちろん、側面1, 2上でのすべり方向の指数が十分正確に求められている場合には、これらの二つの方向の外積をとればすべり面の指数が直接求まることとなりますが、実際にはすべり方向の指数付けの精度に依存して交点となるすべり面の指数に誤差が含まれることも考慮に入れてすべり面の指数付けをすると良いでしょう。

さて、すべり面については上述のトレース解析により決定

することができますが、すべり方向は単純には決めることができません。圧縮試験のみですべり方向を決定するには、候補となるすべり方向が一つの側面と平行となるように作製した圧縮試験片を用いるのが有効です。この場合、すべり方向を含まない側面では明瞭なすべり線が観察されるのに対し、すべり方向を含む側面上ではほとんどすべり線が観察されないはずですから、このようなすべり線の見え方の違いを利用できるようにあらかじめ試験片を作製しておけば、すべり方向の同定も可能となります。

通常、すべり線トレースの観察は光学顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡(SEM)を用いて行いますが、そのためには圧縮試験前に試料の表面を材料に応じて電解研磨、バフ研磨、化学機械研磨等により鏡面に仕上げることが重要⁽⁹⁾です。一方、高温圧縮試験や腐食環境下での試験では、試験中あるいは試験後に表面に酸化膜や劣化層が形成され表面観察が困難な場合がありますが、このような場合には試料表面を再研磨したのちSEM内で電子チャネリングコントラストイメージング法を用いた転位列の観察を行うことにより、すべり線に相当するトレースを決定できる場合がありますので、表面性状に問題があり通常のすべり線観察が困難な場合には試してみるといいでしょう⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。

(4) 単結晶の圧縮変形時の結晶回転⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾

転位論や結晶塑性論の教科書には、単結晶の引張試験では変形の進行に伴い荷重軸がすべり方向に平行となるように変化し、圧縮試験では荷重軸がすべり面に垂直となるように回転が生じると書かれています。ここでは単結晶の圧縮変形時に単一のすべり系のみ活動により生じる結晶回転、ならび

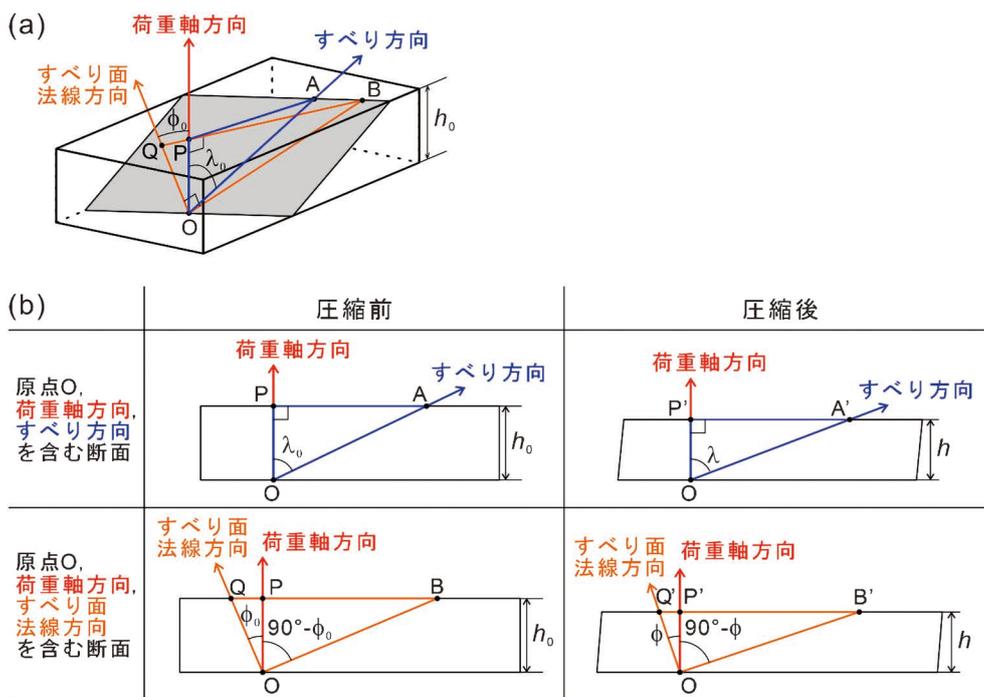


図4 単結晶試料の圧縮試験に伴う方位回転。(a)荷重軸方向、すべり方向、すべり面法線方向の幾何学的配置。(b)圧縮に伴う2種類の断面の変化。

にせん断応力とせん断ひずみについて詳しく見ていきましょう。

上述の単結晶試料の圧縮試験時の結晶回転は、Taylorの実験⁽¹⁶⁾をもとに幾何学的に導かれたものです。ここでは高さの低い板状の単結晶の圧縮変形時の方位回転を考え、また加圧板と試料間の摩擦がない理想的な変形が生じると仮定します。この場合、圧縮試験中は荷重軸が常に加圧板の表面に垂直となるということと、すべり面の形状は変わらない、ということが満たされるべき条件となります。変形前の試料の厚さ h_0 、荷重軸とすべり方向およびすべり面法線方向とのなす角度をそれぞれ λ_0 および φ_0 とし、これらの値が変形後にそれぞれ h 、 λ 、 φ へと変化したとします(図4)。すべり面の形状が不変ですので、すべり面上のすべり方向の長さは変形前後で当然変化しません(図4において $OA' = OA$)。このことから、

$$\frac{h}{\cos \lambda} = \frac{h_0}{\cos \lambda_0} \quad (1)$$

の関係が得られます。同様に試料厚さとすべり面法線方向と荷重軸のなす角度の間には以下の関係が成り立ちます。

$$\frac{h}{\cos(90^\circ - \varphi)} = \frac{h_0}{\cos(90^\circ - \varphi_0)} \quad (2)$$

一方で厚さ方向の垂直ひずみ ε は

$$\varepsilon = \frac{h - h_0}{h_0} \quad (3)$$

と表すことができますので、式(1)~(3)から以下の関係が得られます。

$$\frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_0} = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi_0} = \frac{h}{h_0} = 1 + \varepsilon \quad (4)$$

厚さ方向の垂直ひずみ ε の変化に伴う角度 λ 、 φ の変化率は

$$\frac{d\lambda}{(-d\varepsilon)} = \cot \lambda \quad \text{および} \quad \frac{d\varphi}{(-d\varepsilon)} = -\tan \varphi \quad (5)$$

と表すことができます。ここで $(\lambda + \varphi) \geq 90^\circ$ であり、 $\cot \lambda \leq \cot(90^\circ - \varphi) = \tan \varphi$ ですから、

$$\left| \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right| \geq \left| \frac{d\lambda}{d\varepsilon} \right| \quad (6)$$

となります。式(6)からすべり面法線方向が荷重軸方向に回転するほうが早いことがわかります。また試料高さが h となった時のせん断ひずみ γ とせん断応力 τ は、その時の荷重 F 、圧縮面の初期面積 A_0 、とするとそれぞれ以下の式で与えられます。

$$\gamma = \frac{\sqrt{(h_0/h)^2 - \sin^2 \varphi_0} - \cos \varphi_0}{\cos \lambda_0} \quad (7)$$

$$\tau = \frac{F}{A_0} \left(\frac{h}{h_0} \right)^2 \cos \lambda_0 \sqrt{1 - \left(\frac{h}{h_0} \right)^2 \sin^2 \varphi_0} \quad (8)$$

もちろん、式(7)、(8)は単一すべり変形のみで変形する場合のもので、複数のすべり系が活動する場合には成り立たないことに注意してください。

(5) 特殊な圧縮試験—平面ひずみ圧縮試験⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

通常の圧縮試験は一軸圧縮試験であり、その結果、等方弾性体の場合には荷重軸方向に収縮するのに対して、荷重軸方

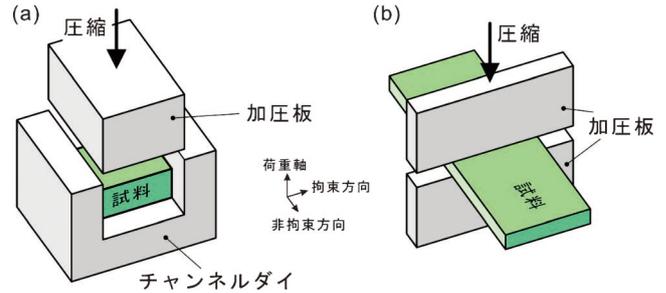


図5 2種類の平面ひずみ圧縮試験法。(a)チャンネルダイを用いる方法⁽¹⁷⁾、(b)板状試料を幅の狭い加圧板で圧縮する方法⁽¹⁸⁾。

向に垂直な方向に等方的に膨張するという形状変化をすることになります。このとき荷重軸に垂直な方向の一方向の変形を何らかの方法で拘束すれば、比較的簡単に平面ひずみ圧縮変形を行うことができます。平面ひずみ状態は圧延変形時のひずみ状態に相当しますので、平面ひずみ圧縮試験を圧延変形の模擬実験とみなすことができます。荷重軸に垂直な方向の一方向の変形を拘束する方法としては、①一方向の変形(膨張)を抑制するような壁を備えた治具(チャンネルダイ)を用いる方法⁽¹⁷⁾(図5(a))と②幅の広い板状試料に幅の狭い加圧板を用いて圧縮する方法⁽¹⁸⁾(図5(b))があります。平面ひずみ圧縮変形では外形拘束の影響が顕著に表れるひずみ量の大きい領域が重要となりますので、適切な潤滑剤(潤滑油やテフロンシート等)を用いて加圧板やチャンネルダイとの間の摩擦を十分に抑制することが必須となります。図6はNi₃Al単結晶を平面ひずみ圧縮した例⁽¹⁹⁾ですが、冷間圧延時にみられるものと同様の外形ならびに変形組織変化⁽²⁰⁾が観察されており、この手法が冷間圧延の模擬試験として有効であることがわかります。

2-1-4-3 マイクロピラー圧縮試験

(1) 概要

マイクロピラー圧縮試験法はその名の示す通り数 μm 程度のサイズの微小柱状試験片(マイクロピラー)を圧縮する試験方法であり、2000年代初頭に面心立方(FCC)金属や体心立方(BCC)金属を中心とした各種金属材料の数 μm 程度のサイズ領域での力学特性を調査する目的で新たに導入された機械試験法です⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾。基本的には前項で説明した圧縮試験法をダウンサイジングしたものなのですが、その実現のためにはバルクサイズの圧縮試験時に利用しているものとは異なる様々な実験装置や実験手法を組み合わせる必要があります(表1)。

(2) 試験装置

マイクロピラー圧縮試験にはほとんどの場合、市販のナノインデンテーション装置が用いられます。通常のナノインデンテーション試験では角錐あるいは円錐形状の先端の尖った

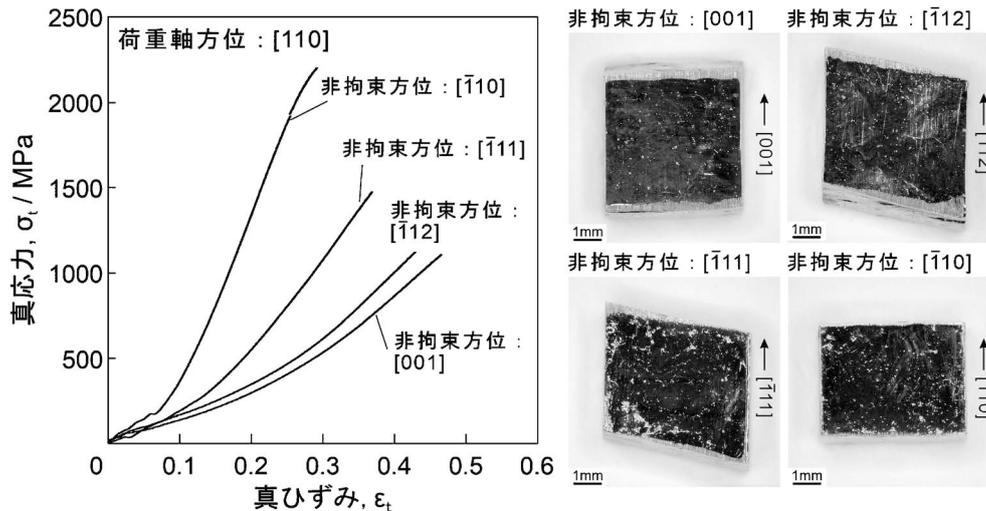


図6 単結晶試料の平面ひずみ圧縮(チャンネルダイ圧縮)試験の例⁽¹⁹⁾. 拘束方向を変化させることにより加工硬化挙動に大きな変化がみられる.

表1 バルク圧縮試験とマイクロピラー圧縮試験の比較.

	バルク	マイクロピラー
試料	大型単結晶が必要	多結晶からでも作製可
結晶方位解析	X線ラウエ法, EBSD法	EBSD法
試験片作製	各種切断機, 放電加工機で切り出し. 表面研磨・仕上げ	FIB加工による切り出しと側面仕上げ
圧縮試験	インストロン型試験機	ナノインデンテーション装置
組織観察	光学顕微鏡, SEM, TEM	SEM, TEM
TEM試料作製	電解研磨, イオンミリング	ナノマニピュレータ装備SEM-FIB装置を用いたin-situ lift out

圧子を用いて主として試料の硬さや弾性率の評価を行います。圧子の先端を平坦に加工したフラットパンチ型の特殊圧子を用いることでマイクロピラー圧縮試験を行うことができます(図7)。多くの市販のナノインデンテーション装置では、電磁コイル型の荷重発生機構が備えられており、電磁コイルに流す電流量の制御により荷重を制御する荷重制御型の機械試験機となっています。この点が変位制御型万能試験機を用いる一般的なバルクサイズの機械試験とは異なっています。他にも静電気力を利用した荷重発生機構を備えたナノインデンテーション装置もありますが、こちらも同じく荷重制御型機械試験機です。これらのナノインデンテーション装置では荷重発生機構と圧子をつなぐ圧子軸に移動距離計測用の静電容量型変位センサーが取り付けられており、これにより荷重をかけた際の位置の変化(圧子の押し込み深さ)を十分に高い精度で計測できるようになっています。また最近のナノインデンテーション装置では、比較的単純な定荷重印加速度試験だけではなく、荷重と変位を高いサンプリングレートで

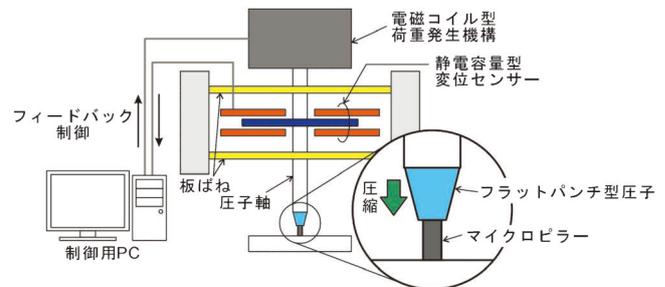


図7 マイクロピラー圧縮試験の模式図.

取得し、得られたデータをもとに精密に荷重印加速度を制御(フィードバック制御)することでバルク試験時と同様のひずみ速度一定(変位速度一定)の機械試験もできるようになっています。このような高精度制御が可能なナノインデンテーション装置が開発されたことが、マイクロピラー圧縮試験法の実現に最も重要な役割を果たしています。

また最近ではSEM内や透過電子顕微鏡内で使用可能なナノインデンテーション装置も市販されており、それらを用いることで圧縮変形挙動のその場観察実験も行えるようになっています。

(3) マイクロピラー試験片

次に重要なことは試料の作製方法です。現在のところ、数 μm 程度の大きさのマイクロピラー試験片の作製には主として集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)加工装置が用いられています。FIB加工はGa液体金属等をイオン源とする集束イオンビームを試料に照射して照射領域をスパッタリングすることで試料を加工する方法で、主に透過電子顕微鏡観察用の薄片試料の作製等に用いられています⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。たいていの装置の場合、加工する領域をソフトウェアで指定して、自動的に試料表面に任意形状の加工を施すことができま

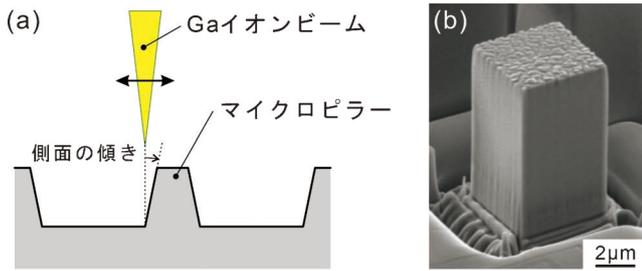


図8 FIB加工により作製したマイクロピラー。(a)ビームの拡がりにより生じる側面の傾き、(b)傾きの補正を行った四角柱形状のマイクロピラーの外観。

す。例えば円形の領域を残すように指定して加工した場合には、ほぼ円柱形状の試料を作製することができます。ただし通常のFIB装置ではビーム電流が増えるほどビーム径が大きくなり、ビームの裾の影響により側面の傾きが大きくなる傾向を示しますので、上記のような単純な設定で加工した場合には実際には完全な円柱形状は得られず側面がイオンビームの入射方向から数度程度傾いた円錐台形状になってしまいます(図8(a))。このような円錐台形状の試料でも圧縮試験を行うことは可能ですが、応力、ひずみ分布が均一ではありませんので、活動変形モードの臨界分解せん断応力を求めたりする際に問題が生じてしまいます。このため側面が荷重軸方向と平行となるように、仕上げ加工の際にビーム電流を下げたり、試料をわざわざに傾斜させたりすることで形状の補正を行う等することが必要となります⁽²⁶⁾(図8(b))。またFIB加工ではイオンビームの加速電圧が高いほど加工速度が速くなりますが、試料表面に不可避に形成される変質層厚さが厚くなりますので、粗加工の際は高い加工電圧(装置の最高加速電圧)を用い、仕上げ加工時には可能な限り加工電圧も下げるのが良いでしょう。また理想的な円柱形状のマイクロピラー試料の作製が必要な場合にはさらに工夫が必要で、精密なステージ自動制御機能を備えたFIB装置を用いる方法とその実施例がUchicら⁽²⁸⁾により報告されていますので、そちらを参考にしてみてください。

さて基本的にはマイクロピラー試験片は適当なサイズのバルク試料の表面から切り出します。バルク試料は単結晶の場合も多結晶の場合もありますが、試験するマイクロピラーは数 μm 程度の大きさであるため、たいていの場合単結晶となります。このため、マイクロピラー試験片をFIB加工により切り出す前に、試験片を切り出す結晶粒の結晶方位をX線ラウエ法あるいは後方散乱電子回折法(Electron Back-Scatter Diffraction, EBSD)により特定しておくことが重要となります。また、2-1-4(3)項にて説明したものと同様に四角柱形状の単結晶マイクロピラー試験片を用いてトレース解析によるすべり系の解析を行う際には、EBSDの解析結果をもとに荷重軸だけでなく側面の結晶方位も考慮に入れて試料を加工すれば良いでしょう。

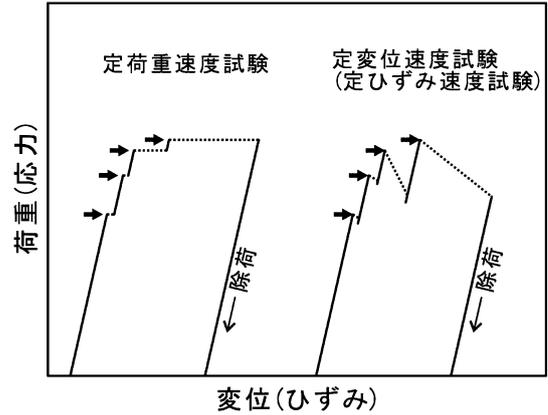


図9 マイクロピラー圧縮試験で得られる荷重-変位(応力-ひずみ)曲線の模式図。荷重-変位曲線の点線部分はストレインバースト現象に対応。

(4) 単結晶マイクロピラー圧縮試験でみられる特異な力学特性

ストレインバースト現象：単結晶マイクロピラー圧縮試験では、バルクサイズの単結晶の圧縮試験時には見られないような様々な現象が観察されます。一つ目は荷重-変位曲線(応力-ひずみ曲線)に現れるストレインバースト現象です⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾。先端が尖った圧子や球径の圧子を試料表面に押し込む一般的なナノインデンテーション試験においてみられるpop-inと呼ばれる現象に相当します⁽³⁾。通常の金属材料に外力をかけると、もともと材料中に内包されていた転位源から転位がなだれのように大量に放出されることにより塑性変形が開始します⁽²⁹⁾。このような転位の急激な増殖に伴って局所的に塑性ひずみが急激に増大することになります。転位のなだれ現象はバルクサイズの試料ではとらえることが困難ですが、試料サイズがマイクロメートルサイズまで小さくなると、全体のひずみに対する個々の転位なだれ現象により生じるひずみの割合が十分に高くなるため、荷重-変位曲線上でストレインバースト現象として実験的にとらえることができるようになります。荷重-変位曲線上でのストレインバーストの見え方は、試験の際に用いる試験条件により異なります。定荷重速度条件で試験を行った場合には、図9中の左図の点線で示す水平線のように、一定の荷重で急激にひずみが増えたように記録されます。転位の増殖速度が十分に速い場合には実際には応力の低下を伴うと考えられますが、荷重制御型の装置で行う定荷重速度試験では応力の低下を捉えることはできないため、図のような荷重-変位曲線が得られることとなります⁽²⁴⁾⁽³⁰⁾。十分に小さいサイズの単結晶マイクロピラーの圧縮試験では、一つのストレインバーストが一つの転位源の活性化に対応し、バーストひずみ量はその転位源から放出された転位の量と対応します。単一すべりが生じる荷重軸方位の単結晶マイクロピラー試験の変形初期段階において活性化した転位源が何らかの理由で活動を停止すると、荷重-変位曲線上に再び弾性変形領域が現れます。さらに荷

重を増加させ、次の転位源を活動させるのに必要な応力レベルに到達すれば次のストレインバーストが生じます。以降、このような過程が繰り返して生じることにより塑性変形が進行し、図9中の左のような階段形状の荷重-変位曲線が得られることとなります。一方、十分に高速なフィードバック制御により定変位速度条件で試験を行った場合には、ストレインバースト発生時に変位速度が一定となるように荷重の除荷-再負荷が行われますので、荷重-変位曲線には鋸刃状の荷重変動として記録されることとなります(図9右)。ただしフィードバック制御用のデータサンプリング速度よりも速い速度でストレインバーストが生じる場合には、定変位速度となるような制御ができず、その部分では定荷重速度条件と同じ状態(変位速度が局所的に速くなる)になってしまいますので、図9中の左のものと同様の形態の荷重-変位曲線が得られることとなります。このような特徴のため、ストレインバースト現象が生じる荷重(応力)とバースト変位(ひずみ)量の相関の統計的な調査を行う場合には、定荷重速度条件で圧縮試験を行うほうがより適していると考えられます。またいずれの条件での圧縮試験の場合にもストレインバースト現象は塑性変形の開始点に対応しますので、降伏応力としては最初の明確なストレインバーストが発生した際の応力をとれば良いでしょう。

強度のサイズ依存性：次に単結晶マイクロピラー圧縮試験で見られる特徴的な現象は降伏応力(あるいは臨界分解せん断応力(Critical resolved shear stress, CRSS))の試験片サイズ依存性です。通常、単結晶マイクロピラー圧縮試験で得られるCRSSの値は同じ荷重軸方位を有するバルク単結晶の圧縮試験で得られる値よりもはるかに高く、マイクロピラー試験片のサイズが減少するに伴いCRSSが増加する傾向が観察されます⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾。試験片サイズ(円柱形状のマイクロピラーでは断面の直径、四角柱形状のマイクロピラーでは断面の一片の長さ、 L)とCRSS(τ_{CRSS})の関係は、大まかにはべき乗則、 $\tau_{CRSS} \propto L^{-n}$ で近似され、べき乗指数 n は材料に

依存して0~1の範囲の値をとることが明らかにされています。べき乗指数はFCC金属では0.6~1、BCC金属では0.3~0.5、半導体やセラミックス、金属間化合物材料等では0~0.2程度の値となり、一般的にはCRSS値が高い材料ほどべき乗指数が小さくなる傾向を示します⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾⁽³¹⁾⁻⁽³⁷⁾(図10)。マイクロピラー圧縮試験で見られるCRSSのサイズ依存性を説明するモデルとしてこれまでに様々なものが提案されています。一般的なFCC金属材料等のバルク単結晶や、十分に大きい結晶粒からなる多結晶試料では、試料中に内包されるフランクリッド転位源の活動により塑性変形が開始しますが、マイクロピラー試験片ではフランクリッド転位源が試料表面で切断されることによりシングルアーム転位源となると考えられます⁽³⁸⁾⁻⁽⁴⁰⁾。シングルアーム転位源を活動させるのに必要なせん断応力は、その転位源の長さに反比例しますので、マイクロピラー試験片のサイズの減少に伴いシングルアーム転位源の長さが減少することになりますから、これによりCRSSが増加すると考えられます。このようなシングルアーム転位源(Single-Arm Source, SAS)モデルが単結晶マイクロピラーで見られるCRSSのサイズ依存性の発現機構として広く受け入れられています。このSASモデルはマイクロピラー試験片の内部に一つ以上の転位源が存在している場合、かつマイクロピラー試験片のサイズがフランクリッド転位源のサイズより十分に小さい場合に適用可能であると考えられます。円柱形状のNi単結晶を使った研究では、円柱の直径がおよそ20~30 μm 付近までサイズ依存性が観察され、そのサイズ領域付近でバルク単結晶でのCRSSの値とはほぼ等しくなることが報告されています⁽²³⁾。

一方、マイクロピラー試験片内部に転位源が含まれない場合には、すべり変形を開始させるためには新しい転位を作り出す必要があります。理想的な単結晶試料では、新しい転位ループを試料内部で作成するのに必要な応力よりも試料表面から半転位ループを作り出すのに必要な応力のほうが一般的に低くなると見積もられますので、試料表面において新しい転位が生み出されると考えるのが妥当でしょう。したがって

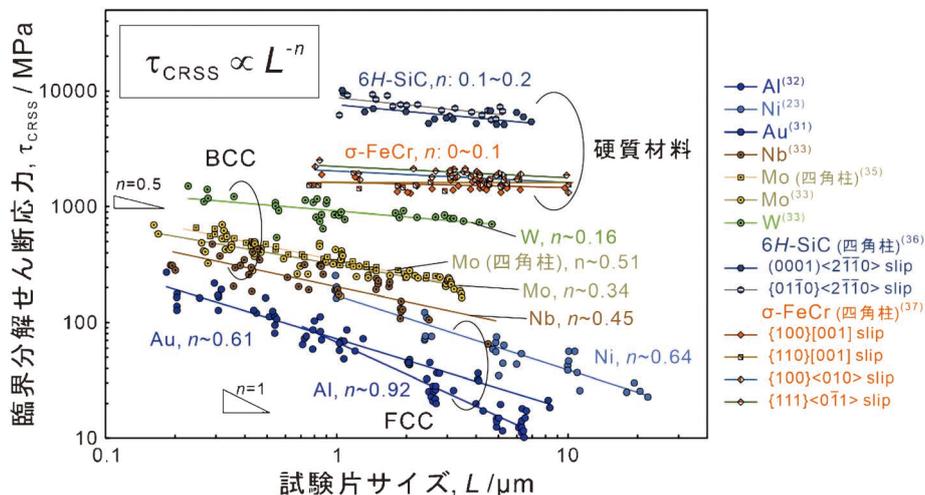


図10 単結晶マイクロピラー圧縮試験で見られる臨界分解せん断応力のサイズ依存性。

転位源が含まれない単結晶マイクロピラーに対しては、試料表面で新しい転位を作り出すのに必要な応力が CRSS に相当し、その応力が試験片サイズに依存する、という表面転位核生成モデルが提案されています⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾。上記の SAS モデルが適用できる材料に関しても、試験片サイズが十分に小さいサイズ領域では、試料内部に転位源が1つも含まれない状態になりますので、その場合には表面転位核生成モデルへと遷移すると考えられています⁽⁴³⁾。ただしこれら以外にもマイクロピラー試験片の作製時に用いる FIB 加工により形成される表面変質層の影響の重要性が指摘される⁽⁴⁵⁾等、詳細なサイズ依存性の発現メカニズムについては実験および計算の両面から現在もお議論が進められている段階です。

サイズ減少に伴う硬質・脆性材料の早期破壊抑制効果：マイクロピラー圧縮試験法は FCC 金属や BCC 金属以外の材料にも幅広く適用され、通常バルクサイズの試料では室温で脆性的な性質を示す材料についても試験片サイズの減少に伴い塑性変形が観察されることが多数報告されています⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁵³⁾。硬質・脆性材料は一般にバルクサイズの試料の一軸圧縮試験では拡散が十分な速度で起きるような高温域でしか塑性変形を示さず、室温では非常に脆性的な性質を示します。低温で脆性的な性質を示す原因の一つとして、破壊靱性値そのものが低いため、試料表面の微小な傷あるいは試料内部の微小欠陥を起点とした早期破壊が生じやすいことが考えられています⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁶⁾。脆性材料の圧縮試験において、荷重軸に平行な長さ l の微小欠陥からのクラック伝播に必要な臨界圧縮応力 σ_c は $CK_{IC}/(\pi l)^{1/2}$ で近似されます。ここで C は一桁のオーダーの定数、 K_{IC} は破壊靱性値です。あるすべり系を活動させるためには降伏応力 σ_y が臨界圧縮応力 σ_c よりも小さくなければなりません。言い換えると微小欠陥からのクラック伝播を起こさずに降伏応力 σ_y に到達させるためには、微小欠陥が $(CK_{IC}/\sigma_y)^2/\pi$ で近似される臨界サイズ l_c よりも小さい必要があります。図11に $6H$ -SiC 単結晶の a 軸圧縮の例 ($C=1$ と仮定) を示します。 $6H$ -SiC 単結晶マイクロピラーを a 軸圧縮した場合には 13 GPa 以上の降伏応力 σ_y で柱面すべりが活動しますので、この場合には微小欠陥のサイズは数 nm 以下である必要があることがわかります⁽²⁸⁾。このような微小欠陥をバルク試料で完全に除去することは不可能ですが、マイクロピラー試験片では微小欠陥が試料内部に含まれる確率が小さくなりますし、また FIB 加工による表面仕上げにより表面微小欠陥の残留を避けることができます。早期破壊は高静水圧下での圧縮試験やナノインデンテーション試験でも抑制できますが、前者における実験方法の複雑さや後者での応力状態の複雑さを考えると、硬質・脆性材料の塑性変形挙動の調査にはマイクロピラー圧縮試験法がより適した方法であるといえるでしょう。筆者の研究グループでは、上述の $6H$ -SiC や、超高融点の遷移金属シリサイドをはじめとする複雑結晶構造を有する金属間化合物材料、各種遷移金属炭化物に関して系統的な研究を行い、これまでに十分に明らかにされていなかった様々な新し

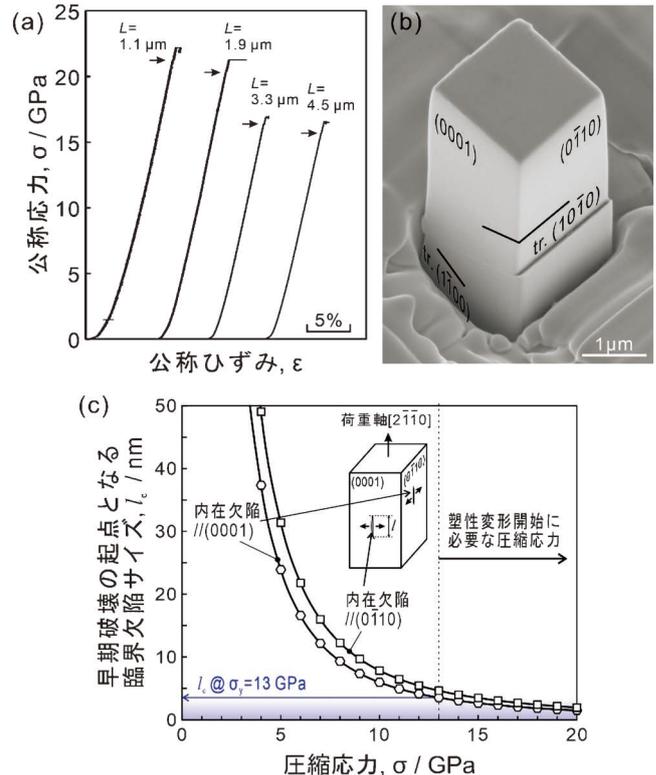


図11 単結晶マイクロピラー圧縮試験の一例 ($6H$ -SiC)。(a) 応力-ひずみ曲線、(b) すべり線観察、(c) 早期破壊の起点となる内在欠陥の臨界サイズの圧縮応力依存性。

い知見を得ることに成功しています⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵³⁾。

2-1-4-4 おわりに

本稿では、金属系材料の力学特性評価法の一つである圧縮試験と、その発展形の一つであるマイクロピラー圧縮試験について紹介させていただきました。筆者は研究を始めたころから現在に至るまではほぼ一貫して、比較的延性に乏しい結晶性材料の単結晶試料を用いた力学特性に関する実験研究を中心に行ってきましたので、記載内容は単結晶試料の圧縮試験かつ変形の初期段階に関するものに偏ってしまいましたが、ご容赦いただければ幸いです。またマイクロピラー圧縮試験に関しては、バルク単結晶を用いた機械試験では得られないような様々な貴重な知見を得ることができる実験手法であり、今後ますます活用される場面が増えてくるのではないかと思います。こちらに関しては精度よく実験を行うためにはバルクサイズの試料の試験の際よりもさらに様々な点に注意を払う必要があるのですが、各工程における注意点は研究対象の材料だけでなく使用する装置群の特性にも大きく依存しますので、本稿ではあえて詳細の記述は行いませんでした。各装置の使用法や結晶学等、身につけておくべき基礎は多岐にわたりますが、それらをうまく組み合わせることができれば、これまで誰も明らかにしてこなかった様々な新しい知見を得ることができますので、ぜひチャレンジしてみてください。

科学館めぐり

秋田大学大学院国際資源学研究科 附属鉱業博物館(秋田市)

文責：秋田大学 高橋弘樹
(2023年7月訪問)

秋田大学手形キャンパスの北門から東に進み、長い坂を登ると秋田大学大学院国際資源学研究科附属「鉱業博物館」が見えてきます(図1)。1910年に設立された秋田鉱山専門学校の列品室が始まりであり、1961年に現在の建物が建設されて鉱業博物館となりました。60年以上の長い歴史を持ち、鉱物や鉱石から始まり資源開発や鉱山技術を系統的に学ぶことができる施設です。

博物館の外には、炭層の掘削現場における岩盤の崩落を防ぐ油圧式機械「自走支保」や石油の汲み上げ用ポンプと石油井戸の圧力調整弁(図2)が展示されています。入口から進むと、アンモナイトを模した大きな館内案内があり、博物館の概観を知ることができます。中央ホールに進むと、中心に一

等重力点が設置されています。その周囲に、秋田大学関係者の名前が付けられた鉱物が紹介されていました。4名もの岩石・鉱物学者の名前が新鉱物の名称に使われており、2014年には秋田大学鉱山学部OBの豊^{ぶんの}遙^{みちあき}秋^{あき}先生の名前に由来する豊^{ぶんの}石(Bunnoite)が登録されました(図3)。1階の常設展示は、鉱物と鉱石で構成されています。鉱物とは、天然に産する一定の化学組成を有した無機結晶質物質のことを言い、資源として有用な鉱物や岩石を鉱石と呼びます。筆者はこのことを正確に理解しておらず、勉強になりました。最初に目にしたのは、自然銀や自然銅など、金属として採掘される元素鉱物でした(図4)。続いて、様々な金属の原料である、硫化物が並んでいました。中でも、世界中にコレクターがいるという「三角黄銅鉱」(図5)が展示されており、秋田県ならではの



図3 豊石(ぶんのいし, Bunnoite).



図1 秋田大学鉱業博物館.



図4 元素鉱物.



図2 石油の汲み上げ用ポンプ(左)と石油井戸の圧力調整弁(右).



図5 三角黄銅鉱.

鉱物を見ることができました。その他にも、多数の酸化物、水酸化物、ケイ酸塩が展示されており、様々な形状や色の鉱物や鉱石を目で楽しむことができました。また、かつては一大石油産出地であった秋田県らしく、様々な原油も展示されていました(図6)。なお、興味深かったものとして、1968年に秋田大学に導入されたEPMAが展示されていました(図7)。33年間で73,000時間稼働したという、歴史を感じる装置でした。

2階は、太陽系の話から岩石、化石に関する展示があります。日本列島周辺のプレート配置や震源分布などの地球ダイナミクスを把握できるシステムや、微化石や岩石をX線CTスキャンして得られた3D画像を自由に拡大・回転・切断できるシステムを体験できました。また、岩石や火山噴出物、地層が展示されており、秋田の地質を学ぶことができます。

3階は鉱山をテーマとしており、採鉱から製錬まで幅広く紹介されています。階段を上ってまず目に留まるのが大きな地球儀「世界鉱産地球儀」です。鉱床学の専門家の助力を得て、歴史的な価値や種別を考慮し約650箇所の鉱山をピックアップしており、鉱床タイプや鉱種とともに地球儀上にランプで表示されます。1961年の鉱業博物館建設当初に作製された日本地質鉱産図も壁に大きく展示されています。秋田県地質鉱産模型もあり、秋田の地下資源の分布が一目でわかります。また、ドイツのフライベルグ鉱山学校で100年以上前に製作された鉱山模型(図8)が展示されており、当時の鉱

山技術を垣間見ることができました。写真を示すことはできませんが、ユネスコ記憶遺産に登録された記録画を描いた山本作兵衛氏の絵画(複製)も展示されており、貴重な炭鉱記録を見ることができます。

博物館で見つけた金属材料!“銅!”

秋田県の小坂製錬株式会社では、自溶炉法による精鉱の溶錬から、粗銅のアノード板製造を一貫して行っていました。実際に稼働していた製銅工場の図面を基に、精緻に作製された模型(図9)が展示されています。我々の生活に欠かせない、そして金属研究においても重要な銅が、このような場所で作られているということを感じることができました。ここで得られたアノード板は、電解精錬によってさらに純度を高めます。古いものですが、電解槽平面図とともにアノード板と電気銅(小名浜製錬所寄贈)が展示されていました(図10)。一辺が1mほどのサイズであり、大きなスケールで操業されていることを実感しました。

以上、簡単ではありますが、秋田大学鉱業博物館を紹介させていただきました。本博物館は、色とりどりの鉱物や鉱石だけでなく、化石などから過去の地球に目を向けることができ、採鉱・製錬の機器に関する展示から近代の技術に触れる



図6 原油.



図8 フライベルグの鉱山模型.

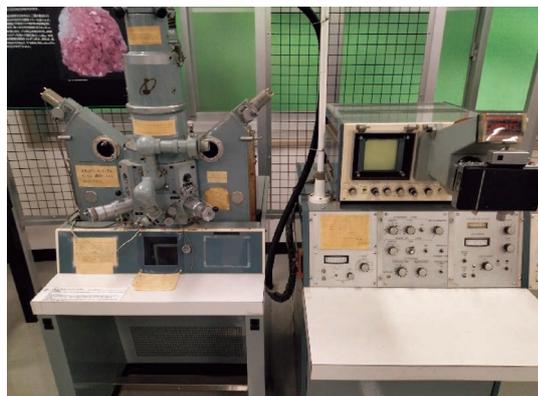


図7 EPMA(JEOL-5).

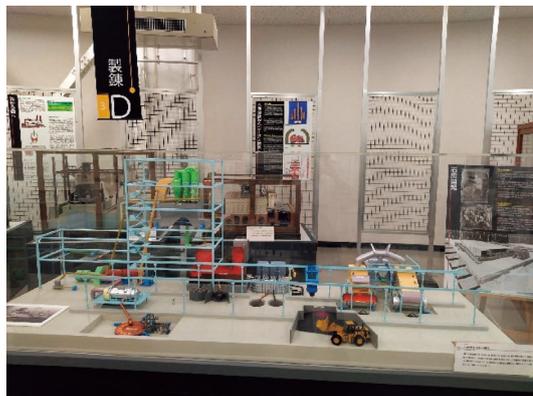


図9 小坂製錬所製銅工場模型.



図10 電気銅.

ことができます。各所には、QRコードが設置されており、タブレット端末(貸出)を用いて詳細な説明を聞くことができ

ます。また、サイエンスボランティアによる展示案内を受け付けており、詳しく話を聞くことができます。秋田大学を訪れた際には、気軽に立ち寄っていただければ幸いです。

最後に、本稿を書くにあたりご協力いただいた秋田大学の西川治准教授(博物館副館長)に謝意を表します。

(2023年8月2日受理)[doi:10.2320/materia.62.690]

鉱業博物館へのアクセス

(〒010-8502 秋田県秋田市手形字大沢 28-2)

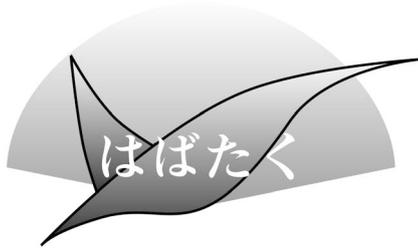
• 秋田駅西口バス乗場12番 大学病院行

乗車約10分～鉱業博物館入口 下車～徒歩5分

URL:

<https://www.mus.akita-u.ac.jp/index.html>





異なる立場で研究を行って

名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻；
博士後期課程3年

松岡 佑亮

1. はじめに

名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻にて博士課程の三年目をさせていただいている松岡と申します。現在は、所属研究室である小山・塚田研究室に加え、名古屋大学-産業技術総合研究所(産総研)の連携大学院制度を利用して産総研中部センターのマルチマテリアル研究部門軽量金属設計グループにリサーチ・アシスタント(RA)として所属し、双方で材料の組織、特性に関する研究を行っております。この度、非常にありがたいことに本稿の執筆の機会をいただきましたので、これまでの研究活動の紹介に加え、計算と実験、大学と研究所という、異なるアプローチ/立場からの研究を並行して行うことによって得られた利点を紹介させていただきます。

2. 大学と研究所

私の所属している名古屋大学の小山・塚田研究室では、材料組織を主な対象として、計算機シミュレーションによる研究を行っています。具体的には、フェーズフィールド法による材料組織の時間発展シミュレーションを中心に、鉄鋼材料やニッケル基超合金などの構造材料からネオジム磁石などの機能材料に至るまで、幅広い材料に対して材料組織の形成過程や組織と特性との関係を研究しています。もう一方の所属先である産総研の軽量金属設計グループでは、主にマグネシウム(Mg)合金の組織、集合組織や力学特性の関係などについて、実験を主軸に研究を行っています。一方は大学、もう一方は研究所といった組織自体の違いもさることながら、大学では計算専門、産総研では実験を主とするということで、研究のアプローチの違いも大きく、これら2つに同時に属することで得られたものは大きかったと感じております。

3. これまでの研究活動

私は、材料組織や特性を対象に、「データ同化」と呼ばれる手法を軸に研究を行っています。データ同化とは、実験デ

ータを計算機シミュレーションに取り込み、より高精度なシミュレーションを行う手法を指します。簡単な例では、実験データをもとにシミュレーションに必要なパラメータを求めるのもデータ同化の一種になります。データ同化の研究を行う上では、計算と実験両方に関する深い理解が必要です。例えば、計算に関して言えば、各パラメータが結果に与える影響や、物理的に妥当なパラメータ範囲などを詳細に理解していなければ、パラメータの推定に有用な実験の選定や、得られたパラメータの妥当性を評価することができません。一方で、実験に関しても、ある実験データについて予想される誤差の程度や、その実験を行う労力を把握していなければ、正確なパラメータを得るのに必要な実験データの量と、それが現実的な量であるかの判断を下すのは難しいと言えます。そういった意味で、計算専門の研究室に属しつつ、産総研で自らの手を動かして実験データを得るといった現在の環境は、データ同化を用いた研究を行う上で大きな助けとなりました。

研究室での計算の経験と産総研での実験を組み合わせた研究の例の一つを紹介させていただきます。この研究⁽¹⁾は、Mg合金圧延板材の室温成形性に関するもので、Mg-0.1 mass% Ca合金に一定量(0.3 mass%)以上のZnを添加すると圧延板材の室温成形性が向上するという現象について調査したものです。元々、Mg合金圧延板材の成形性は母相のHCP構造中で活動できるすべり系に依存することが知られています。そこで、この研究ではシミュレーションを活用して塑性変形に伴うすべり系の活動を調査しました。用いた計算手法は結晶塑性セルフコンシステント法と呼ばれるもので、複数のすべり系の活動や集合組織を考慮して塑性変形を計算する手法です。この手法ですべり系解析を行う場合、最初に実験データ(引張ひずみ曲線など)を元に計算に必要なパラメータを推定し、得られたパラメータを用いて計算を行う、といった流れをとります。このパラメータ推定ですが、従来は10以上のパラメータを人力による試行錯誤で決定する必要があることから正確な値を得るのが難しく、この手法の大きな問題となっていました。そこで、この研究では大学でのデータ同化の経験を活かしてパラメータを自動的に決定する新手法を開発し、解析に利用しました。結果的にこの試みは成功し、効率的に精度の良いすべり系解析ができるようになりました。

上の例は自身の研究についてですが、他にも、他の方の実験結果に対して迅速に計算結果を照らし合わせることができ⁽²⁾など、異なる組織/立場に属することには、本人だけでなく周りの方々にも多くの利点があると思います。最後になりますが、こうした稀有な機会を与えてくださるとともに、多くのご指導を頂きました小山教授、塚田准教授、ならびに産総研の皆様方に加え、本稿の執筆の機会を与えてくださった日本金属学会に厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) Y. Matsuoka, M. Bian, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama and Y. Chino: *J. Alloys Compd.*, **906** (2022), 164285.
- (2) M. Bian, I. Nakatsugawa, Y. Matsuoka, X. Huang, Y. Tsukada, T. Koyama and Y. Chino: *Acta Mater.*, **241** (2022), 118393.

(2023年8月23日受理) [doi:10.2320/materia.62.693]
(連絡先: 〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

第1回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(2)

日本金属学会フロンティア研究助成は、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2020年度に設立されました。第1回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまてりあ9号および10号で報告します。

「固溶体強化合金を題材とした金属材料強度の電子論構築」

1. 研究期間：2021年3月～2023年2月(2年間)
2. 研究の概要

本研究では、固溶体強化合金を題材とした金属材料強度の電子論の構築を目的とする。電子論を固溶体強化合金の設計に利用する試みは1980、90年代に行われ、強度との相関を示した論文が発表されているが、強度を理論的に記述することが出来ていない。これは、転位運動と溶質元素の直接的な関係性を示すことが困難であることに起因する。従来、固溶体強化は溶質、溶媒元素のサイズ差と濃度の関係性はあるが、サイズ差が大きくても強度が十分に向上しない例も存在する。例えばTiにおいては、サイズ効果の小さいAlは、それが大きいZrよりも強化能が高い。これはTiの持つHCP構造の場合、等方的なすべりが生じないため、溶質元素がどのすべり面に作用するか見極める必要があることを示す。そこで本研究では、Tiの2元系モデル合金を作製し、変形中に活動するすべり系の溶質元素依存性を機械試験、電子顕微鏡観察から示すとともに、第一原理計算により格子内での溶質元素の最適な位置とすべり面上での電子状態変化を明らかにすることで、転位運動と溶質元素の直接的な関係性を示す。

3. 研究実施の概要

始めに、Tiに対して固溶元素であるAlの影響が電子状態に表れると想定し、超高速パルスレーザー分光法により、電子状態のAl添加量依存性を調査した。本手法では、レーザー電場を試料に印加することで生じる高次高調波の結晶方位依存性を取得することで電子状態を評価した。用いた試料は、CP-Ti(JIS2種)およびAlを2.5 at.%, 5 at.%, 10 at.%添加した2元系モデル合金とした。これら試料は、帯溶融炉を用いて、単結晶化または粒径が数mmの粗大粒化を実施することで、電子状態を計測する際、レーザー光を1つの結晶粒にのみ照射し、結晶方位と高次高調波強度の方位依存性を照合した。

上記試験から得られた結果、CP-TiとTi-Al合金には明確に異なる高次高調波強度の方位依存性を観察した。前者では、c軸方向に縦長に伸びた方位依存性を示すのに対して、後者では、底面と並行(a軸)方向にも強い高次高調波強度の方位依存性を観察した。これはAlの添加によって、Tiの電子状態に変調が生じたことを示唆している。特にa軸方向での変化が顕著であったことは、Alがc軸の格子定数よりもa軸の格子定数を変化させるという従来結果[1]との相関も伺える。さらに、CP-Tiの結果は、Tiのフェルミ面形状に酷似していることから、今後第一原理計算を実施し、得られ

た高次高調波強度の方位依存性が電子状態に起因することを確認する。また、合金化に伴い高次高調波の強度が低下することも明らかとなっており、同現象の起源も計算結果と比較する。

またAl添加に対する力学的特性の変化においては、CP-Tiでは底面すべりに対する臨界分解せん断応力(CRSS)が柱面のそれよりも3.5倍ほど高いのに対して、Al添加量が増大することで、これらのCRSSに差がなくなり、強度の異方性が消失する[2]。これは底面すべりが相対的にすべり易くなったためであるが、上記電子状態変化と照らし合わせると、Al添加によって底面と並行(a軸)方向に電子状態が新たに形成されたこととの相関が伺えた。さらにCRSSの上昇と高次高調波の強度低下にも相関が伺えた。したがって、電子状態と転位運動の易動度には関連性があることが示唆され、フェルミ面の異方性と力学的特性の異方性、電子状態密度の濃淡とCRSSの大小関係性に着目することで、金属材料強度の電子論が構築できる可能性を示した。

[参考文献]

- [1] M. I. Jacobson: The Ohio State University, 1958, Doctor thesis.
- [2] J. C. Williams, R. G. Baggerly and N. E. Paton: Metall. Mater. Trans. A, **33**(2002), 837-850.

4. 成果の発表

- ① チタン-アルミニウム合金の力学特性と電子状態との関連性、日本金属学会2021年秋期大会, 2021.9.166.
- ② 純チタンにおけるCRSS異方性と電子状態異方性、日本金属学会2022年春期大会, 2022.3.17.
- ③ チタン-アルミニウム2元系合金の電子状態計測とその応用、第2回日本チタン学会講演大会, 2022.12.16.

5. 本研究終了後の計画等

Alの結果に対する計算の実施とともに、添加元素としてスズ(Sn)を使用した研究を実施する。SnはAlと同様にTi内に固溶されることでその軸比を増大させることが知られているが、a軸、c軸の変化挙動はAlの逆である[1]。そこで、Ti-Sn合金を用いた試験を実施し、電子状態変化およびCRSS変化を観察することで、Tiにおける固溶強化の方位依存性が、固溶元素毎に異なること、同固溶体の力学的特性の変化が電子状態変化に起因することを明らかにするとともに、電子状態変化を定量評価することで、CRSSの変化および方位依存性を定式化することを今後の目的とする。

今後の助成申請に関しては、科学研究費助成金等への応募を検討している。

6. 研究代表者：松永哲也(物質・材料研究機構、現：宇宙航空研究開発機構)

7. 共同研究者(研究実施者)

御手洗容子(物質・材料研究機構, 現: 東京大学大学院)

佐原亮二(物質・材料研究機構)

「サンゴ再生足場におけるチタンの利用と その表面修飾」

1. 研究期間: 2020年9月~2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

近年, 急激な気候変動などにより, サンゴ礁は破滅的な状況に曝されている. これまで岩盤へのサンゴの断片移植などによる再生が試みられてきたが, 画期的な成果は得られていない. 本研究では, これまでに実施された金属系バイオマテリアルの研究によって得られた知見, 特にチタン表面における骨形成促進・再生手法を参考にして, サンゴ骨格の新規な形成促進手法を確立することを目的とする. 脊椎動物の骨とサンゴの骨格は, 物質こそ異なるが形成機構は同じである. そこで, チタン表面におけるサンゴ軟組織(受精卵, プラスラ幼生, ポリプ)の接着挙動に及ぼす粗さや表面酸化層, その結晶性などの影響を調査する. チタンは海洋関連分野で不可欠な素材であるが, その耐食性に着目した利用がほとんどである. チタンを利用したサンゴ骨格の早期誘導が可能となれば, チタンの用途拡大に繋がる. また, 本研究はサンゴを対象とした研究であるが, 貝など海洋生物の人工材料への付着制御にも転用できると考えている. さらに, サンゴ軟組織と再生基盤の界面解析には, 水晶共振子マイクロバランス測定法(QCM)を利用する. これて得られた技術や知見は, 骨関連分野の材料開発にフィードバックできる.

3. 研究実施の概要

§1 再生足場となる純チタンの表面修飾と軟組織(ポリプ)の拡張

CP-Ti (JIS 2種相当), TiO_2 をコーティングした CP-Ti にアザミサンゴの corallite 固定し, 水槽中で飼育した. 図1は120日後の外観である. いずれもポリプ(サンゴ軟組織)が旺盛に拡張し, その面積は CP-Ti の方が若干大きい傾向が認められた. また, 無性生殖により増殖したポリプ(触手の蛍光によりポリプを識別)の数は, CP-Ti の方が明らかに多かった. この TiO_2 膜はクエン酸水溶液中での陽極酸化により合成したものである. 表面水酸基密度は CP-Ti に比べ増加していることが予想され, ポリプの基盤密着が強固になった可能性がある. CP-Ti では表面におけるポリプ密着の強さが適切であったため, 基盤密着を促進しながら, ポリプの増殖も促進できたと考えている. また, このポリプと基盤の界面には新たな骨格が形成されていることも CT で確認できている.

ポリプの基盤密着挙動に及ぼす表面粗さの影響についても調査した. #24, #36, #46の研削剤でサンドブラスト処理した CP-Ti 表面の算術平均粗さは, それぞれ $Ra = 6.4 \mu\text{m}$, $3.3 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$ となった. なお, 未処理材のそれは $Ra = 0.6 \mu\text{m}$ であった. §2 で述べる方法で採取したポリプをそれら基盤に播種した. 所定の時間経過後, タッピングしても動かないポリプの割合を求めた(図2). 粗い方が早期に基盤密着する傾向が認められた. さらに陽極酸化で TiO_2 を成膜す

ると CP-Ti に比べその密着開始は 1 h 程度早期化した.

§2 骨格からのポリプの分離

サンゴ断片を浸漬した海水の塩分濃度を強制的に濃化させることで, ポリプのストレス忌避反応を誘発した. 図3はハ

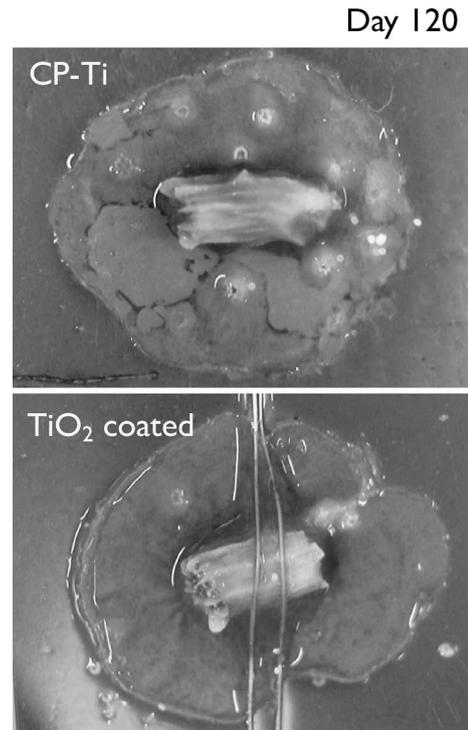


図1 CP-Ti, TiO_2 コーティングした CP-Ti に固定したアザミサンゴ corallite.

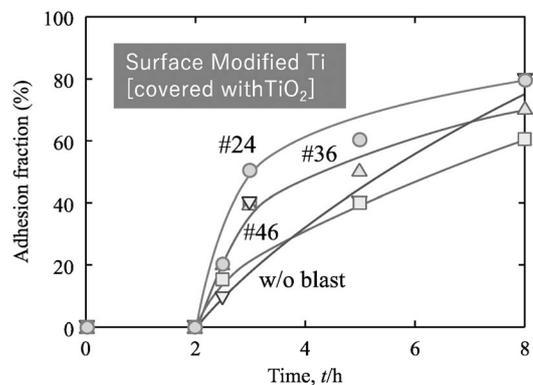


図2 粗さを変化させた CP-Ti 基盤におけるポリプ密着率の経時変化.

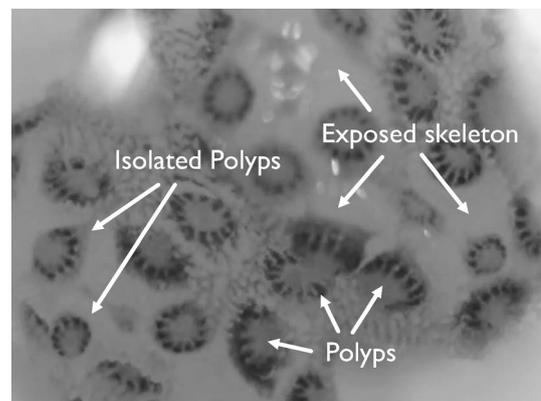


図3 ハナヤサイサンゴにおけるポリプペイルアウト反応.

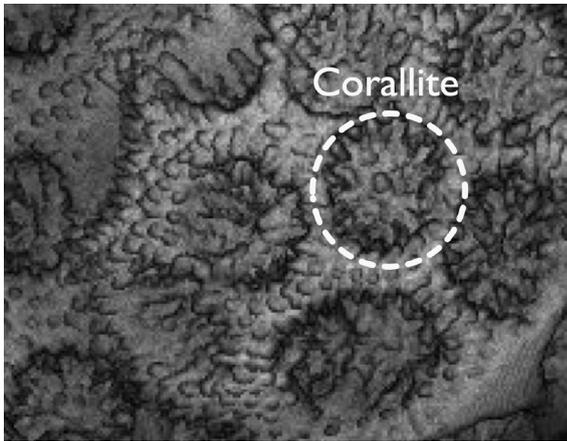


図4 ハナヤサイサンゴ骨格のCT像とCorallite.

ナヤサイサンゴのポリプがそのストレスによりベイルアウトする過程の写真である。共肉部が薄くなって骨格が露出し、ポリプが単離していく様子が観察される。塩分濃度の上昇が速過ぎるとポリプがその変化に追従できず、遅過ぎると剥離に時間を要し、総負荷ストレスが増加する。塩分濃度3.5%の人工海水に8.0%の高塩分濃度海水を滴下し、5hで約5.5%まで濃化すると活発なポリプを骨格から剥離できた。

ストレス忌避反応を利用したポリプベイルアウトに要する時間は骨格の構造にも強く依存した。図4はハナヤサイサンゴ骨格のCT像である。Corallite(ポリプの住処)間の距離が短く、開口径が大きくなるほどベイルアウトに要する時間が短くなる傾向が認められた。

§3 サンゴ/人工材料の界面解析

CP-TiをターゲットとしたRFスパッタリングでITO電極の水晶振動子表面にTiO₂をコーティングした。その表面に水槽から採取した人工海水、ショウガサンゴのプラヌラ幼生を分散した人工海水をそれぞれ接触させ、共振周波数(F)と共振抵抗(R)の経時変化を測定した。その F - R プロットを図5に示す。 F の減少は表面付着物の質量増加、 R の増加は表面近傍の粘性増加に対応する。海水のみにおける質量変化は海水中のタンパク質など浮遊物の吸着であり、それ以上の質量増加はプラヌラの密着を反映している。軟組織の基盤密着を F と R の変化としてその場測定できた。§2の方法で単離したポリプにおいても、 F と R の経時変化を測定できている。

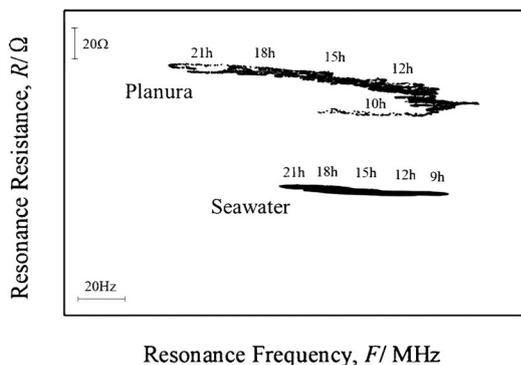


図5 プラヌラをTiO₂上に播種した際の F - R プロット。

§4 サンゴ再生足場の提案と海洋試験

正方形(40 mm角)のCPチタン板、陽極酸化処理を施したCP-Ti板にサンゴ(ミドリイシ)断片をSUS304製ワイヤーで固定した(図6)。そのサンプルを鹿児島県与論島沿岸の水深約2.5 mの海底に設置した(図7)。この海洋試験においてもCP-Ti表面、陽極酸化したCP-Ti表面で旺盛なポリプの拡張と骨格の成長を観察できた。一般的なサンゴ増殖基盤はモルタルであるが、それらに比べて明らかにサンゴの成長が早い。これはTiやTiO₂において、サンゴの基盤密着(活着)が早く、早期に安定化することに起因していると考えている。

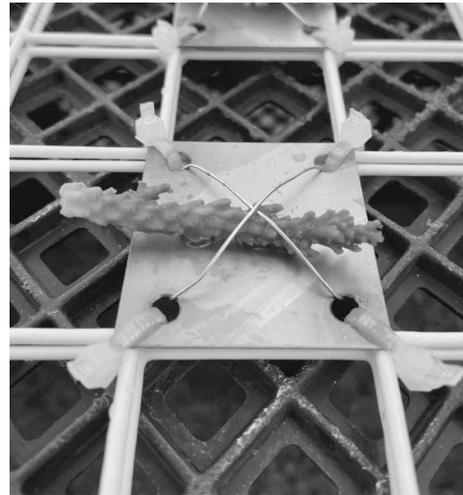


図6 サンゴ断片を固定したCP-Ti板(陽極酸化処理あり)。



図7 海洋(鹿児島県与論島)に設置したサンゴ増殖基盤。

4. 成果の発表

[学会発表]

- (1) 上坂菜々子, 上田正人, 池田勝彦, 石橋菜々, 内山七海, 猿渡ちひろ: チタン基足場におけるポリプの接着特性, 日本金属学会2021年春期(第168回)講演大会, 2021/3/16.
- (2) 上坂菜々子, 吉本瑞輝, 上田正人: ポリプを包持したCoralliteとチタン界面の骨格形成, 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会, 東京大学, 2023/3/10.
- (3) M. Ueda, N. Kosaka and T. Takahashi: Highly Efficient Coral Propagation using Regenerative Medicine Techniques, ACRS2022, Brisbane, Australia, 2022/11/26.

他 国内学会 3 件, 国際学会 3 件

[特許]

- (1) 上田正人, 上坂菜々子, 猿渡ちひろ, サンゴのポリプ

の単離方法, 回収方法, 培養方法およびこれらを実施する装置, 特願2022-71613, 出願日: 2022/4/25.

5. 本研究終了後の計画等

現在, 挑戦的研究(萌芽)で本研究を継続している. この課題終了後も科研費等を獲得し, さらなる研究継続をめざす. サング骨格は炭酸カルシウムであり, サング増殖が CO₂ 固定やカーボンニュートラルに繋がることを, 2025年を目処に実験的に示す. 得られた成果は, Mater. Trans. や海洋系の学術誌に投稿する.

6. 研究代表者: 上田正人(関西大学 化学生命工学部)

7. 共同研究者(研究実施者): なし

「Al₄Ba 型金属間化合物相を利用した耐熱性高強度 Al 合金の創製」

1. 研究期間: 2020年9月~2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

Al 合金はその高比強度から車体の軽量化を目的に自動車, 鉄道, 船舶および航空機の各種部品に用いられている. 更なる燃費効率上昇のためには, 過給機タービンの高速回転化が必要だが, 圧縮空気を作り出す吸気側のインペラでは高温・高負荷圧力下にさらされることになる. これはエンジンにおけるピストンでも同様である. しかしながら, Al 合金の強度は結晶粒径微細化, 時効析出強化により担保されるために, 150°C付近で急激に強度低下することが知られている. そこで, 本申請では, 高融点で安定な Al₄Ba 型の金属間化合物相に注目し, ナノラメラ状の金属間化合物を含む共晶組成の合金で150°C以上の環境でも高強度の維持を目指す.

3. 研究実施の概要

ごく近年, アメリカで Al-Ce 系の高温強度に優れた共晶合金が開発され, エンジン用ピストン材料として注目されている. この合金には金属間化合物 Al₁₁Ce₃ (T_m = 1253°C) が体積分率で14%含まれる. 一方で, Al₁₁Ce₃ と同じ結晶構造の Al₄Ca は, Al-Al₄Ca 共晶組成で体積分率31%を占め, 同様に熱的安定性 (T_m = 701°C) が高いので, 高温強度に優れる可能性がある. 更に, Al-Ce 系よりも Al-Ca 系の方が低比重なので, ピストン自体が軽くなる動的軽量化効果も見込める. ここで, 過去の Al-Al₄Ca 共晶合金の研究は, 低温での超塑性化に終始し, 強度が出ない集合組織制御がなされていた. そこで, 本研究では Al₁₁Ce₃ と同じ結晶構造の Al₄Ba 構造の共晶組織となる Al-Sr, Ca, Ce, La に注目して, 鋳造まま材の耐熱性と共晶体積分率の関係を調査した. その結果, 金属間化合物相の体積分率が多くなるほど高強度となり, 耐熱性も向上することが明らかになった. しかしながら, Al-Ca 系共晶合金鋳造材の延性は Al-Ce 系には及ばなかった. そこで, Ca の一部を Ce で置換するような Al-Ca-Ce 合金を設計したところ, 耐熱性を維持したまま延性が改善されることがわかった.

これら Al-Al₄Ca 共晶組織において, Al 相は純 Al であることから, 高強度化, 耐熱性のボトルネックになっている. そこで, Sc や Zr を添加して Al 相の高強度化, 耐熱性化を共晶組織ではないアプローチで実施することにした. その結

果, 室温でも強度が上昇し, 温度を上げて強度が落ちる割合が従来の耐熱 Al 合金に比べて小さいことが分かり, 当初の目的であった150°C以上の環境でも高強度を維持できる材料が創製できた. 実際には300°C下環境で強度 275 MPa, 伸び20%を達成した.

また, これらの研究を行う過程において, Al₄Ca 相が変形前後で結晶構造変態していることに気が付いた. 過去にも DSC や XRD の分析で高温の Tetragonal 相と低温の Monoclinic 相とを熱的に構造変態している可能性が示唆されていたが, 本研究では繰り返し応力不可除荷下での in-situ XRD を行うことで応力誘起変態していることも確認し, これはマルテンサイト変態であると結論付けた. このマルテンサイト変態は, 変態開始温度 M_s ≈ 115°C, 終了温度 M_f ≈ 105°C, 逆変態開始温度 A_s ≈ 120°C, 終了温度 A_f ≈ 125°C と推定された. そこで, A_f 点よりも高温の150°Cで応力不可除荷試験を行い, このマルテンサイト変態に由来する超弾性効果を調査した. しかしながら, ヒステリシスループは描くものの, その回復ひずみ量はわずか0.1%ほどであった. これは, Tetragonal 相と Monoclinic 相の変態ひずみを結晶方位ごとに見積ると, 111_T で最大0.793%であり, ランダム配向として平均値を見積ると0.21%であること, Al-Al₄Ca 共晶合金における Al₄Ca の体積分率は36.6%であることから妥当な値であることがわかり, 超弾性・形状記憶用途には適していないことが明らかになった. 一方で, 制振特性を評価すると, この相変態に由来した温度域で tan δ = 0.025 と従来のアルミニウム合金と比較して大きな値をとることがわかった. さらに, Al-Al₄(Ca, Ce) 合金の研究においては, 300°Cまでの加熱冷却ではこのマルテンサイト変態は生じなかった. この結果は, Al₄Ca への Ce 添加によって変態温度が上昇したことが示唆され, マルテンサイト変態温度を制御できることを意味しており, より高温での制振性の発現が, Sr 添加により相変態温度を室温以下にすれば常温での制振性の発現が期待できる.

加えて, 母相 Al 合金相の高温強度発現に向けて, 機械学習によって最適組成を調査する試みも行っている.

4. 成果の発表

1. Feasibility Study on Development of Heat-resistant Al-based Alloys by Machine Learning, 2022年秋期金属学会講演大会.
2. Al₄Ba 型金属間化合物を利用した耐熱 Al 合金の開発 2021年秋期金属学会講演大会.

今後, すべての成果を Materials Transactions に投稿予定.

5. 本研究終了後の計画等

これらの成果を踏まえて, 共晶組織を利用した耐熱 Al 合金の開発, その純 Al 相への最適な元素添加を機械学習で行うこと, Al 基金属間化合物のマルテンサイト変態を利用した機能化を軸に, 軽金属奨学会より課題研究助成(2022-2023)を, 日本学術振興会より基盤研究(B)(2023-2026)の採択を受け, 研究を続けていくことになった. 新分野に取り組むための助成として本フロンティア研究助成は大いに励みになりました. ここに深く感謝申し上げます.

6. 研究代表者: 安藤大輔(東北大学・工学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者): 富田航平(既卒; 現本田技研

「溶融池に注目した金属 AM による結晶集合組織形成機構解明と単結晶骨インプラントの創製」

1. 研究期間：2020年9月～2022年9月(2年間)
2. 研究の概要

金属 Additive Manufacturing(AM)による, 結晶集合組織に代表される材質の制御は, 我々が近年独自に見出した金属 AM の新たなポテンシャルの1つである. これまでに, β 型 Ti 基合金をはじめとする種々の金属において, 単結晶様集合組織や多結晶組織といった結晶集合組織制御を実現してきた[1-3]. 結晶集合組織は, ヤング率, 降伏応力や耐摩耗特性といった力学特性の異方性を生む. 例えば骨インプラントとしての適用を考えた場合, 1原子当りの平均価電子数 e/a (e : 価電子の総数, a : 総原子数)が小さく4に近いような β 型 Ti 合金では, 単結晶化によりヤング率異方性が発現した結果, $\langle 100 \rangle$ にてヤング率が 40 GPa 程度にまで低下し[4], 骨への応力遮蔽の抑制が期待される. 単結晶を得るためには, 固液界面での温度勾配 G を大きくし, 固液界面移動速度 R を小さく保つことで組成的過冷却の発生を抑制する, つまり, 柱状-等軸遷移 (Columnar-Equiaxed Transition: CET) 線の上側に位置する凝固条件を実現することが一般的には求められる. しかしながら, レーザ出力, レーザ走査速度といった, 人為的に設定可能な造形パラメータによって G, R が如何に制御されるかは不明であるため, 集合組織制御は試行錯誤的なアプローチを必要としている. したがって本研究では, 金属 AM 中での溶融・凝固挙動を数値シミュレーションにより解析し, 結晶集合組織が形成される機序について明らかにすることを目的とした.

3. 研究実施の概要

本研究では, AM の代表的な手法である粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion: PBF) 法における熱源照射にともなう溶融・凝固(温度変化)挙動解析のため, 熱源による入熱を式(1)で示すガウシアン関数に基づく数式としてモデリングし, 造形体への熱伝導(式(2)), 外部への熱伝達(式(3))を解くことで, 溶融池形成と溶融池内での凝固挙動を解析した(図1).

$$Q_0 = \frac{4\alpha P}{\pi r_0^2 z_0} \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right) \times \left(1 - \frac{z}{z_0}\right) \quad (z < z_0) \quad (1)$$

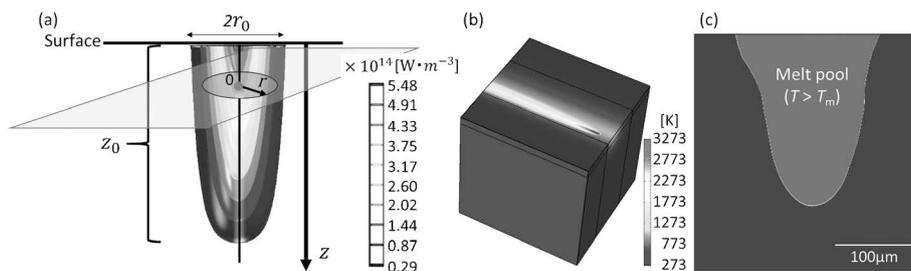


図1 (a) ガウシアン関数により記述された熱源形状, (b) 熱源を走査した場合の温度分布, (c) レーザ走査方向に垂直な断面での温度分布(溶融池形状).

$$\rho C_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (2)$$

$$q_0 = h(T_{ext} - T) \quad (3)$$

ここで, Q は単位体積当たりの発熱量, r_0 はレーザーのスポット半径(50 μm), r は深さに依存したレーザー半径, z_0 はレーザーの熱が影響する深さ, z は表面からの深さ, P は実際に造形した際のレーザーの出力, α はレーザーの吸収率, C_{eq} は比熱容量, ρ は合金の密度, h は熱伝導率, T は温度, t は時刻, \mathbf{q} は熱流束, h は熱伝達率を表す. $t=0$ s における初期温度 T_0 は 80°C とし, 環境温度 T_{ext} と同じで, $T_{ext} = T_0$ であるものとした.

実際の造形において, 造形条件を変化させることで種々の結晶集合組織が得られる. その中で, レーザ PBF(L-PBF) 法にて X スキャンストラテジーを用いて得られた β 型チタン合金の特徴的な結晶集合組織を図2(a, b)に示す. 高エネルギー密度条件では, 造形方向に $\langle 110 \rangle$, レーザ走査方向に $\langle 001 \rangle$ が高配向化した単結晶様組織が, 低エネルギー密度条件ではランダム配向を示す多結晶組織が得られた. この結晶集合組織形成挙動の違いは, 溶融池固液界面での温度勾配 G と凝固速度 R によって説明が可能であった. 図2(c)に

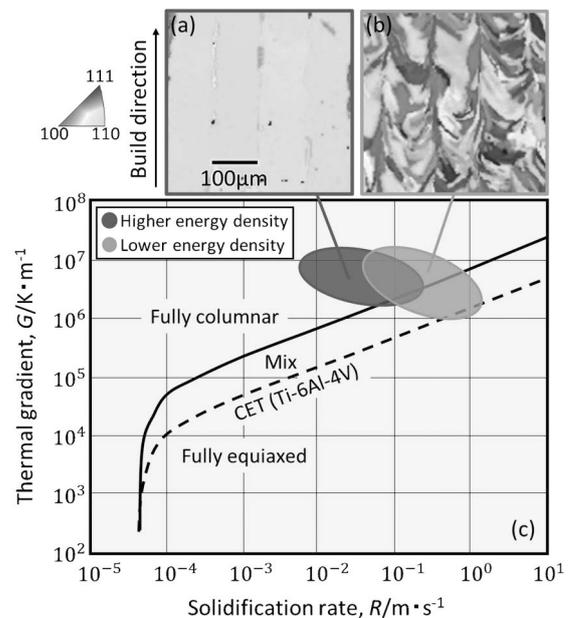


図2 (a, b) L-PBF での異なる造形条件下で形成された β 型チタン合金の2種の結晶集合組織を示す IPF マップ(造形方向に投影), (c) 造形条件に対する固液界面での温度勾配と凝固速度の分布. (Materials Letters, 349(2023), 134835.)

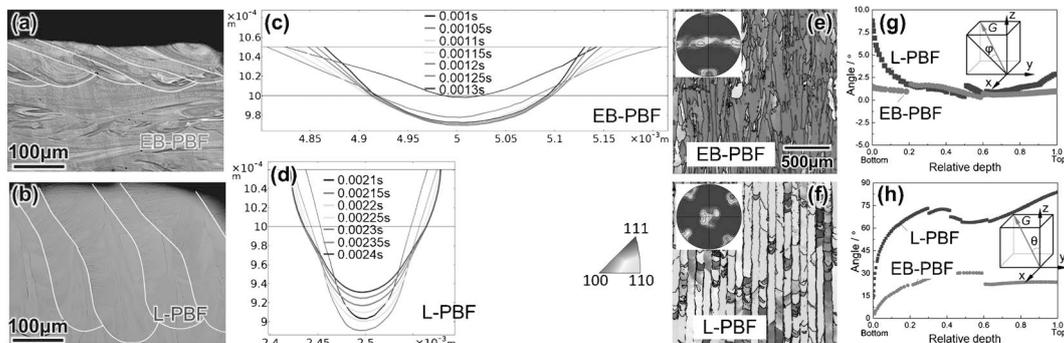


図3 (a, b) EB-PBF, L-PBF で造形した試料の溶融池形状, (c, d) 温度シミュレーションによる溶融池形状の時間変化, (e, f) 結晶集合組織(X スキャンストラテジー), (g, h) 熱流方向の分布。(Additive Manufacturing, 47(2021), 102329.)

は、各造形条件にて温度シミュレーションに基づいて解析した G と R の分布を示す。高 G ・低 R の条件は組成的過冷が生じにくく平滑界面が安定であり単結晶様組織の形成に適しており、一方、低 G ・高 R の条件では組成的過冷が大きくなり核生成頻度が上昇し等軸組織が得られやすい。低エネルギー密度条件での G , R の分布は、高エネルギー密度条件でのそれより相対的に右側(高 R 側)に位置し、形成された結晶集合組織と良く対応した。このように、温度シミュレーションにより、造形パラメータと、実測が極めて困難な凝固挙動の関連性を構築することができた。

加えて、溶融池の形状がもう1つの重要な結晶集合組織制御因子として明らかになった。図3には、電子線PBF(EB-PBF)とL-PBFで作製した造形体における溶融池形状と結晶集合組織を比較して示す。同様のXスキャンストラテジーで作製したにもかかわらず、結晶配向は顕著に異なり、EB-PBFでは造形方向に $\langle 100 \rangle$ が、L-PBFでは $\langle 110 \rangle$ が優先配向化した。図3(g, h)には、熱源走査方向への熱流の傾斜と、溶融池横断面内での熱流方向を示すが、熱流は熱源方向にはほとんど傾斜せず、溶融池横断面内にて生じ、さらには溶融池の形状(EB-PBFでは広く浅い、L-PBFでは深く狭い)に依存した二次元面内での熱流分布に依存することが明らかになった。すなわち、EB-PBFでは造形方向への熱量が支配的であり造形方向に $\langle 100 \rangle$ が優先成長する一方で、L-PBFでは傾斜した熱流に沿って $\langle 100 \rangle$ が成長し、左右の固液界面が会合する溶融池中央部にて結晶方位を一致させる(misorientationを低減する)よう、成長方向が造形方向に対して $\pm 45^\circ$ 方向に安定化する結果、造形方向に $\langle 110 \rangle$ が優先配向化する。

以上のように、シミュレーションを活用し、骨インプラントに不可欠な単結晶様組織を含む結晶集合組織の制御が金属AMにて可能となった。今後は、単結晶様組織を有するインプラントの応力遮蔽抑制機能を明らかにする必要がある。

<引用文献>

[1] T. Ishimoto, T. Nakano *et al.*: *Scr. Mater.*, **132**(2017), 34–38.
 [2] S. H. Sun, T. Nakano *et al.*: *Mater. Des.*, **140**(2017), 307–316.
 [3] O. Gokcekaya, T. Nakano *et al.*: *Addit. Manuf.*, **36**(2020), 101624.
 [4] M. Tane *et al.*: *Acta Mater.*, **56**(2008), 2856–2863.

4. 成果の発表

本研究による研究成果は、これまでに2度、金属学会講演大会で発表するとともに、国際誌(Additive Manufacturing, Materials Letters)ならびにMaterials Transactionsに2報掲載されている。

5. 本研究終了後の計画等

単結晶様の結晶集合組織の形成が制御可能になったことから、当該単結晶様インプラントの応力遮蔽抑制機能を明らかにする。単結晶での結晶方位選択や多結晶化によって、合金成分を変化させることなくヤング率が変更可能であることから、ヤング率の影響のみを単離して低ヤング率の効果を検討することが可能となる。こうした取り組みを、科学研究費等の助成を獲得しながら進めていきたい。

6. 研究代表者：石本卓也(富山大学先進アルミニウム国際研究センター；教授)(採択時：大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；准教授)

7. 共同研究者：中野貴由(大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；教授)

「銅単結晶を用いた放射光白色X線マイクロビーム透過ラウエパターンによる局所塑性変形解析法の開発」

1. 研究期間：2020年9月～2022年9月(2年間)
2. 研究の概要

本研究では塑性変形させた銅単結晶を用いて、放射光白色X線マイクロビームによる透過ラウエパターンから局所的な結晶方位回転や転位密度の変化を解析し、定量化することで材料内局所領域での塑性変形を解析する新規手法の開発に取り組む。金属材料において局所的な不均一変形の機構解明は重要な課題であるが、その解析法は限られており未解明な点が多いため、新たな解析法が必要となる。そこで本研究では、マイクロビーム化した放射光白色X線をプローブとして、材料内局所から取得できる透過ラウエパターンには材料内部の結晶方位回転や転位密度の変化がラウエスポットの伸長として現出することに着目した。このスポットの伸長に着目したラウエパターン解析法は過去に例がなく、新規かつ独自性の高い手法となる。解析法の開発には、引張試験によって種々の変形量で塑性変形した銅単結晶を用いる。塑性変形後の試験片の透過ラウエパターンを取得し、負荷したひずみ

量とラウエスポットの伸長の関係を整理することで、結晶方位回転と転位密度の変化を定量化する解析法を確立する。

3. 研究実施の概要

銅(99.99%)を供試材とし、ブリッジマン法にて単結晶を育成した。育成した単結晶より応力軸を $[2\ 26\ 63]$ 、板面法線方向を $[18\ 35\ 15]$ とするドッグボーン型の引張試験片を切り出した。引張試験片のゲージ部の体積は長さ5 mm、幅3 mm、厚さ2 mmとし、回折X線が透過するよう湿式研磨および電解研磨にて厚さを0.7 mmまで薄くした後、測定に供した。白色X線マイクロビームによる透過ラウエパターン測定はSPring-8のBL28B2にて実施した。エネルギー分散型X線回折顕微法(EXDM)[1]と同様の測定系を構築し、試験片は小型引張試験機に取り付けた状態でBL28B2の回折計に設置した。SPring-8の蓄積リングより放出される白色X線を $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ のマイクロビームに絞り、入射プローブとし、試験片の板面に垂直に入射するように回折計を含む測定系の調整を行った。透過ラウエパターンは、試験片ゲージ部中心から長手方向に $500\ \mu\text{m}$ ずつ離れた2点で測定を行った。小型引張試験機により試験片には無負荷、6 MPa、12 MPa、70 MPaと4水準で外部応力を負荷し、外部応力負荷下で2つの測定点の透過ラウエパターンをそれぞれ取得した。同一方位の銅単結晶の応力-ひずみ曲線より、6 MPaおよび12 MPaは弾性変形を、70 MPaは塑性変形を想定して応力水準を設定した。

各応力水準で取得した透過ラウエパターンを比較すると、無負荷から12 MPaまでのラウエパターンにおいては、パターンを構成する回折スポットの形状に変化はほとんど無かった。試験片表面の光学顕微鏡観察像においても、すべり線は捉えられておらず、12 MPa負荷までは、試験片は弾性変形をしていたといえる。このことから、弾性変形においては、透過ラウエパターンを構成する回折スポットに変化は生じな

いことがわかった。他方、70 MPaを負荷した試験片では、表面にすべり線が観察され、十分に塑性変形が進行していた。透過ラウエパターンを弾性域のものと比較すると、パターンを構成する回折スポットは放射状に伸長しており、塑性変形により生じた格子ひずみに起因するスポット形状の変化を捉えたといえる[2]。回折スポットの伸長度合いはスポットごとに異なっており、塑性変形に伴う転位密度の増加によって格子ひずみが増加した格子面と転位密度の増加の影響が小さい格子面の違いが表れていると考えられる。現在、活動したすべり系と負荷したひずみ量、伸長した回折スポットの回折面の解析を進め、スポットの形状変化から格子ひずみを定量的に見積もる解析を進めている。

文献

- [1] K. Kajiwara, M. Sato, T. Hashimoto, T. Yamada, T. Terachi, T. Fukumura and K. Arioka: ISIJ International, **53**(2013), 165-169.
- [2] 北川 茂, 中峠哲朗, 遠山俊一: 材料, **24**(1975), 41-46.

4. 成果の発表

日本金属学会2024年春期講演大会 発表。

日本金属学会誌 投稿。

5. 本研究終了後の計画等

研究の進捗として、まだ転位密度の定量化には至っていないため、手法開発は継続していく。開発した解析手法は銅だけでなくFCC構造のアルミニウム材料やBCC構造の鉄鋼材料へと対象を広げ、その適用範囲を拡大し、局所変形解析を展開していきたい。開発の継続に当たっては、今後も研究内容と合致する各学会の助成や科研費に申請を行う予定である。

6. 研究代表者：宮澤知孝(東京工業大学)

7. 共同研究者(研究実施者)：なし



本 会 記 事

会 告	第4回フロンティア研究助成の採択について	701
	日本金属学会フェロー推薦募集	702
	2024年春季講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	703
	第32回日本鉄鋼協会・日本金属学会奨学賞の推薦校募集	703
	第47回技術開発賞募集	704
	第74回金属組織写真賞作品募集	704
支部行事	次号予告	707
掲示板	新入会員	707
会誌・欧文誌	10号目次	706
	行事カレンダー	708

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

- ・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)

調査研究会委員会からのお知らせ

第4回フロンティア研究助成の採択について

フロンティア研究助成は, 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設立されました。

この度, 第4回フロンティア研究助成募集の結果, 41件の応募があり, 厳正な審査の結果, 下記10件の研究の採択が決定いたしましたのでご報告いたします。

採択数10件

申請受理順

番号	テ ー マ	開始年	開始月	終了年	終了月	申請金額 (万円)	申請者	所属・役職
1	中空シリカに内包した高耐久合金ナノ粒子触媒の開発とCO ₂ 再資源化反応への応用	2023	4	2025	3	150	桑原 泰隆	大阪大学大学院工学研究科准教授
2	磁気冷却のための磁気駆動可能なNi-Mn-Ga単結晶粒子で構成される複合材料の開発	2023	10	2025	10	150	CHIU Wan-Ting	東京工業大学・科学技術創成研究院助教
3	高温磁気特性に優れた新規ヘテロ構造希土類磁石の調製および高磁力発現機構の解析	2023	4	2024	3	150	久野 智子	立命館大学 理工学部 機械工学科助教
4	金属積層造形を利用した原子力用酸化物分散型ハイエントロピー合金の創製	2023	10	2025	10	150	岡 弘	北海道大学大学院工学研究院材料科学部門助教
5	六方晶TCP相金属間化合物の塑性変形挙動の解明	2023	4	2025	3	150	陳 正昊	京都大学・工学研究科助教
6	Mgナノ粒子を用いた触媒添加Mg水素吸蔵材料の簡易合成プロセスの開発	2023	9	2025	3	150	花田 信子	早稲田大学・先進理工学部 応用化学科専任講師
7	3D積層造形(Additive Manufacturing)によるチタンへの抗菌性と炎症緩和の同時付与	2023	10	2025	10	150	陳 鵬	東北大学大学院歯科研究科助教
8	組織制御性と熱間加工性を両立させた新規TiAl基鍛造合金の開発	2024	4	2026	3	150	山形 遼介	千葉大学大学院工学研究院 機械工学コース助教
9	ニューラルネットワークポテンシャル法に基づく合金理論状態図の構成	2023	4	2025	3	150	榎木 勝徳	島根大学・材料エネルギー学部准教授
10	TiAl基合金における表面変質層形成抑制元素の状態図に基づく探索	2023	9	2025	3	150	中島 広豊	東京工業大学助教

公益社団法人日本金属学会フェロー推薦募集

推薦締切：2023年11月21日(火)

本会では、本会の代表的会員として、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であって、自らが積極的に本会の事業に参画・活動することが期待される者に対して日本金属学会フェローを授与いたします。下記の募集要項をご確認いただき、積極的にご推薦下さい。

推薦要項

【推薦方法】

- (1) 推薦は、理事、代議員、フェロー、支部長、各分科委員長、維持員(正員資格付与者)、3名の正員による推薦および本人による自薦による。
- (2) 所定の推薦書に、必要事項を記入の上、提出する。
- (3) 必要事項は以下の通り。
 - 候補者(氏名・連絡先等)
 - フェローの責務を果たすことの承諾および活動
注：候補者本人の承諾を得た上、責務を果たすことの確認と果たすことができる責務・活動を記入する。果たすべき責務は下記【責務】に示すとおり。
 - 候補者の略歴
 - 推薦タイトルとカテゴリ
 - 業績や貢献の内容と推薦理由
 - 推薦者(氏名・推薦者区分・連絡先等)

【責務】

フェローを得た会員は、金属およびその関連材料分野を先導し、若手研究者・技術者の目標となることを自覚し、当該分野の発展に一層寄与するとともに、本会の代表的会員として本会事業へ積極的に参画し、本会の目的の達成に率先して努力する責務を負うものとする。

フェローは次のいずれかの活動を行うものとする。

- (1) 若手研究者および若手技術者の啓発・人材育成
 - まてりあへの入門講座・講義ノート・実学講座等の啓発記事の執筆。
 - まてりあへの若手研究者・技術者を対象とした論文執筆のコツ・テクニック・注意事項等の啓発記事の執筆。
 - 学校・企業等への出前講義等。
- (2) 知識・技術の伝承
 - 本会機関誌へのレビュー・オーバービュー・解説の執筆。
 - 教科書等の書籍の執筆。
 - 講演会・講座・セミナー・シンポジウム・チュートリアル講演等の講師。
 - フェローは必要に応じて、技術相談、論文執筆相談、機関誌の特集記事の企画提案、研究費申請相談の活動を行うものとする。
 - フェローは、当該年度の活動報告および次年度の活動計画を作成するものとする。
 - フェローは、本会正員として会費を支払うものとする。

注：フェローとして活動するに際しては、本会の謝金規程および旅費支給規程に従って謝礼や旅費の支払を受けることができるものとする。

【フェローの要件】

フェローの対象となる者は、フェローの責務を積極的に負える者であって、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であること。

【フェローの数】

フェローの人数は本会正員の1%を上限とする。

【審査・認定】

- フェローの選考は、フェロー選考委員会あたり、理事会で授与候補者を決定する。
- 授与を決定した者に、春期講演大会時に開催される表彰式でフェローを授与する。
- 授与者にはフェローの認定証書を贈呈する。
- 適切な候補者がいない場合は、その年度は授与しない。

【任期】

- フェローの任期は5年とする。ただし、再任することができる。
- フェローが本会会員でなくなったとき、あるいは名誉員や永年会員となった場合はフェローを返上するものとする。
- フェローの責務を果たすことが困難等の理由で、本人から返上の申し出があったときは、フェローの称号の返上を認めるものとする。

申請先 申請書 (<https://data.jim.or.jp/jim/shou/fellow/form.docx> にてダウンロードして下さい) を下記 E-mail アドレスに送付して下さい。2, 3日過ぎても受理返信通知の無い場合はご連絡下さい。

問合せ (公社)日本金属学会フェロー係
E-mail: award@jim.or.jp ☎ 022-223-3685

◇ ◇ ◇

2024年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

推薦書提出期日：2023年11月17日(金)

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2024年春期講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。

特別講演

- ・講演者：著名な外国人研究者とする。
- ・講演時間：30分(討論10分)
- ・採択件数：3~4件
- ・滞在費補助：10,000円×5日(上限日数)(現地開催の場合)
- ・その他：大会参加費免除、懇親会招待

招待講演

- ・講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者とする。
- ・講演時間：15分(討論5分)
- ・採択件数：5件程度
- ・滞在費補助：なし
- ・その他：大会参加費免除

推薦用紙

所定様式(ホームページからダウンロード下さい)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

推薦書提出期日 2023年11月17日(金)

照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312
E-mail: stevent@jimm.jp

第32回日本鉄鋼協会・日本金属学会奨学賞の推薦校募集

応募締切：2023年11月2日(木)

奨学賞はこれまで全国大学材料関係教室協議会参加大学の学部学生を対象にしておりましたが、材料分野の発展の貢献が期待できる多くの優秀な学生を幅広く奨励するため、全国大学材料関係教室協議会参加大学以外の教育機関からも広く募集いたします。

下記要項によりご応募下さい。

奨学賞募集要項

教育機関の募集

- ・国内の材料系の学科又はコース等を有する大学および高等専門学校
- ・同一の教育機関(1校)の応募数は、関係する材料系の学科又はコース等に拘らず1件とします。

教育機関における候補者の対象

- ・大学は学士課程4年に在学する学生。
- ・高等専門学校は専攻科2年に在学する学生。

推薦校の推薦者資格

- ・教育機関の代表専攻長(代表学科主任)
同一教育機関の応募窓口は事前にご調整願います。
- ・下記の全国大学材料関係教室協議会の参加大学には、推薦校の資格が与えられます。

手続き 所定の応募フォームをダウンロードし、必要事項を記入の上ご応募下さい。(https://isij.or.jp/about/data/commendation-s1.docx)

応募締切 2023年11月2日(木)

申込問合先 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町3-2-10 鉄鋼会館5階
(一社)日本鉄鋼協会 奨学賞係
☎ 03-3669-5932 FAX 03-3669-5934
E-mail: inoue@isij.or.jp

2023年全国大学材料関係教室協議会の参加大学(33校)

大 学 名					
1	北海道大学	12	名古屋大学	23	兵庫県立大学
2	岩手大学	13	名古屋工業大学	24	千葉工業大学
3	秋田大学	14	京都大学	25	東京理科大学
4	東北大学	15	大阪大学	26	芝浦工業大学
5	茨城大学	16	島根大学	27	東海大学
6	東京大学	17	香川大学	28	金沢工業大学
7	東京工業大学	18	愛媛大学	29	関西大学
8	横浜国立大学	19	九州大学	30	近畿大学
9	長岡技術科学大学	20	九州工業大学	31	早稲田大学
10	富山大学	21	熊本大学	32	群馬大学
11	豊橋技術科学大学	22	大阪公立大学	33	産業技術短期大学

第47回技術開発賞
「新技術・新製品」記事募集

応募締切：2023年11月1日(水)

賞の対象 までりあ「新技術・新製品」記事に掲載された記事(第63巻1号から)

表彰 2024年9月の秋期講演大会

申込URL <https://data.jim.or.jp/jim/shou/gikai/sui/>

詳細 までりあ9号625頁 or ホームページ→本会賞の募集

原稿問合せ E-mail: materia@jim.jp

技術開発賞問合せ先 E-mail: award@jim.jp

第74回金属組織写真賞作品募集

応募締切：2023年11月1日(水)

募集部門

「写真賞部門」

1. 光学顕微鏡部門
2. 走査電子顕微鏡部門(分析, EBSD等を含む)
3. 透過電子顕微鏡部門(STEM, 分析等を含む)
4. 顕微鏡関連部門(FIM, APFIM, AFM, X線CT等)

注：光学顕微鏡と透過電子顕微鏡写真，走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡写真等の組写真を応募する場合，応募者が最も適切と判断する部門を選択すること。

申込要領 応募は，下記URLの申込フォームにより説明文を入力し，写真作品データを提出する。

<https://data.jim.or.jp/jim/shs/sui/>

詳細 までりあ9号626頁 or ホームページ→本会賞の募集

問合せ先 E-mail: award@jim.jp

ご応募お待ちしております。

支部行事



2023年度九州支部秋季講演会

[共催] 日本鉄鋼協会九州支部

日時 2023年10月20日(金) 13:00~17:20

場所 鹿児島大学学習交流プラザ 2階学習交流ホール

プログラム

13:00-14:00 本多光太郎記念講演会

時間分解X線イメージングを用いた金属材料の凝固・結晶成長の解明

京大教授 安田秀幸

14:10-15:10 湯川記念講演会

第一原理計算によるFe-Cマルテンサイトに関する重要課題の解決

物質・材料研究機構 名誉研究員 大塚秀幸

15:20-17:20 講演討論会

テーマ：2030年代の材料開発発展に向けた要素学術研究の現状

強磁場中固液反応による2元・3元化合物の反応制御

鹿児島大准教授 三井好古

磁性と弾性の相互作用を利用した応用技術と材料の開発

大阪大准教授 藤枝 俊

TEM/EELS法を用いた粒界磁気モーメント評価

熊本大教授 連川貞弘

参加費 無料

問合せ先 鹿児島大学理工学研究科 小山佳一

☎ 099-285-8000

E-mail: koyama@sci.kagoshima-u.ac.jp



2023年度 材料セミナーのご案内

[共催] 日本鉄鋼協会関西支部・テーマ3：東海支部

テーマ1「放射光による組織観察・分析の基礎と応用」

2023年10月19日(木) 13:00~17:30 (SPRING-8)

テーマ2「技術者のための鉄鋼材料入門」

2023年11月14日(火) 10:30~17:00 (大阪)

テーマ3「材料科学におけるマテリアルズ・インフォマティクスの最近の発展」

2023年11月29日(水) 13:30~17:00 (大阪)

*詳細は，ホームページ：イベント/支部行事/関西支部をご覧ください。

公 募

◇国立研究開発法人物質・材料研究機構
定年制職員(正職員)公募◇

公募人数
研究職：物質・材料一般(分野不問，女性枠あり) 数名
分野指定公募(2分野) 各1名

- 専門分野
(1) 研究職
- ①物質・材料一般 (材料工学，固体物理，材料化学，材料データ科学，他，物質・材料に関する研究であれば分野を問わない。以下を専門とする応募者を歓迎；量子マテリアル，水素関連材料，蓄電池材料，人工知能材料，データ科学，金属・無機材料，有機材料，バイオ関連材料，高分子材料，計算材料科学，先端材料解析技術)
 - ②物質・材料一般 (女性のみ応募可)
 - ③熱放射吸収などの光学現象を用いた材料分析法やエネルギー変換材料の開発
 - ④計算科学データとデータ駆動科学を用いた新材料設計

公募締切 **2023年10月18日(水)**
業務(研究)内容，応募資格，応募方法などの詳細は当機構のホームページを参照。

<https://www.nims.go.jp/employment/index.html>
問合せ先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
国立研究開発法人物質・材料研究機構
人材部門 人材開発室
☎ 029-859-2555
E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

助 成

◇一般財団法人熱・電気エネルギー技術財団
「2023年度第31回研究助成テーマ募集」

- I 通常募集(100万円×15名程度)
- 対象分野：
 - ①新水素エネルギー技術(常温核融合，凝集系核科学及びそれらから派生した技術)
 - ②熱電変換素子技術
 - ③熱エネルギー貯蔵技術
 - ④熱・電気エネルギーに関するシステム技術
- II 特別募集(300万円×2~3名程度)
- 対象分野：一般募集に同じ
 - 募集期間：2023年8月21日~2023年10月24日
 - 決定時期：2023年12月11日(助成対象者目録贈呈式あり)
 - 問合せ先：一般財団法人熱・電気エネルギー技術財団
事務局 五十嵐
☎ 03-3503-7722 FAX 03-3503-7799
E-mail: igarashi@teet.or.jp
<http://www.teet.or.jp/>

集 会

◇レアメタル研究会◇

- 主 催 レアメタル研究会
- 主 宰 者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹
- 協 力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
- 共 催 東京大学マテリアル工学セミナー
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
東京大学生産技術研究所 持続型エネルギー・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 (公社)日本金属学会 他
- 開催会場 東京大学生産技術研究所 An棟2階
コンベンションホール 〒153-8505 目黒区駒場4-6-1
(最寄り駅：駒場東大前，東北沢，代々木上原)
<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/access/>
- 参加登録・問い合わせ：岡部研 レアメタル研究会
担当 宮崎智子(okabelab@iis.u-tokyo.ac.jp)

- 第108回 2023年11月24日(金) (2023年度 第3回)
★チタンシンポジウム(第7回)★(合同開催)
- 第109回 2024年1月12日(金) (2023年度 第4回)
★貴金属シンポジウム(第11回)+新年会★(合同開催)
- 第110回 2024年3月1日(金) (2023年度 第5回)
または 2024年3月15日(金)

■第108回 2023年11月24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：チタンの未来
午後2:00~
講演【敬称略】

- ・私とチタンとの関わり ~新用途に向けたチタン多孔質体を中心に~(仮)(60分)
東邦チタニウム株式会社
取締役，副社長執行役員 結城典夫
- ・脱炭素化の動きとチタン製造の実態(仮)(45分)
脱炭素産学協創コンサルティング 代表 高橋和彦
- ・チタンに関する最近の話題(仮)(45分)
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹
- ・大阪チタニウムテクノロジーズ電解槽発展の歴史(仮)(60分)
株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ 執行役員 中村宣雄

午後6:00~ 研究交流会・意見交換会

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

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 87, No. 10 (2023)

—論文—

Nb 添加 SCH13A 耐熱鋳鋼の鋳込温度の違いによる浸炭組織とクリープ特性の変化

奥山哲也 ゴフィンキンルアン 工藤昌輝
水野邦明 小泉維昭

Ir-10 mass%Rh 合金の酸化消耗に及ぼす Rh 添加の影響

上田光敏 寺井健太 横田俊介 竹谷俊亮
安原颯人 今井庸介

Ni 基単結晶超合金 TMS-238 のデンドライト偏析とクリープ強度におよぼす溶体化熱処理の影響

横川忠晴 長田俊郎 田畑千尋 小幡卓真 高田裕治
湯山道也 川岸京子

高温プレスを利用した加工熱処理による Mg-9Al-1Zn-2Ca 合金板の機械的特性向上

和田浩太郎 北蘭幸一

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 64, No. 10 (2023)

—Overview—

Creep of a Die-Cast Mg-5Al-2Ca Alloy: An Overview

Yoshihiro Terada

Heterostructured Materials by Severe Plastic Deformation: Overview and Perspectives

Liliana Romero-Resendiz, Muhammad Naem
and Yuntian Theodore Zhu

—Review—

Review — Microstructure Control and Function Expression Using Metal 3D Additive Manufacturing in the Digital Age

Takayoshi Nakano, Takuya Ishimoto, Ryosuke Ozasa
and Aira Matsugaki

—Special Issue on Metallurgy for Advanced Catalytic Materials—

PREFACE

Satoshi Kameoka and Ya Xu

Nanometric Metal Overlayer Catalysts: Fundamental Aspects and Applications (Review)

Masato Machida and Hiroshi Yoshida

Stainless Steel Anode for Alkaline Water Electrolysis: Recent Progress in Active and Durable Surface Catalyst Layer Generation (Review)

Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama

High-Entropy Alloy Catalysts toward Multi-Functionality: Synthesis, Application, and Material Discovery (Review)

Takeshi Fujita

Noble-Metal Free Zinc-Air Battery Catalysts (Review)

Wei Jian Sim, Mai Thanh Nguyen and Tetsu Yonezawa

Syntheses of Novel Hydrides Containing Light Elements under High Pressure and High Temperature (Review)

Hiroyuki Saitoh

Metallic Honeycomb Catalysts for Methane Steam Reforming: Effect of the Bimetallic Surface Coating on Catalytic Properties

Tsukasa Nakasone, Ya Xu and Ryuji Tamura

Photodegradation under Ultraviolet Light Irradiation of RhB by ZnO-ZnCr₂O₄/g-C₃N₄ Nanocomposites Fabricated by Urea Combustion Method

Chung-Lun Yu, Subramanian Sakthianathan,
Chia-Cheng Lin, Yi-Hsuan Lee and Te-Wei Chiu

Catalytic Properties and Their Relation with Adsorption Energies Calculated by Density Functional Theory in Pd-Containing 1/1 Approximant Crystals

Haruka Yoshikawa, Farid Labib, Ya Xu and Ryuji Tamura

Suppressed Hydrogen Peroxide Generation and Enhanced Electrochemical Hydrogen Oxidation Activity for Tungsten-Oxide-Modified Platinum Surface Model Catalyst System

Kenta Hayashi, Hikaru Kamikawa, Naoto Todoroki
and Toshimasa Wadayama

Thermal Stability and CO Oxidation Property of Non-Equilibrium Pd-Ru Alloy Catalyst

Takeru Fukushima, Ryota Tsukuda, Satoshi Ohhashi,
Nobuhisa Fujita and Satoshi Kameoka

Metal-Support Interaction at Palladium-Composite Manganese Oxide Interface and CO Oxidation Activity

Toyokazu Tanabe, Kazuma Aso,
Shugoro Tsutsumi, Seiya Shimono and Saburo Hosokawa

—Regular Article—

Materials Physics

Synthesis and Microwave Absorption Properties of Novel Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}TiO₃/Fe₃O₄ Composite

Nguyen Dang Co, Bui Dai Phat, Phan Van Khai,
Tran Quang Dat, Ho Thi Anh, Nguyen Tran Ha,
Le Viet Cuong, Nguyen Huy Tiep, Nguyen Thi Minh Hong,
Dang Duc Dung, Ngo Duc Quan, Tran Mau Danh,
Phan The Long, Pham Duc Thang and Bui Dinh Tu

Microstructure of Materials

Development of Ni-Ti-Zr-Hf-(Nb, Ta) Multi-Principal Element High-Temperature Shape Memory Alloys with High Cold Workability

Wataru Tasaki, Yuya Arai, Shuichi Miyazaki
and Hee Young Kim

Mechanics of Materials

Analysis of Existing States of Co-Deposited Hydrogen in Electrodeposited Pd Films

Tomoya Hashimoto, Tomoya Nakamura, Naoki Fukumuro
and Shinji Yae

The Compression Angle Dependence of the Strength of Porous Metals with Regularly Aligned Directional Pores

Daiki Ichikawa, Mahiro Sawada and Shinsuke Suzuki

Implementation of Atomic Stress Calculations with Artificial Neural Network Potentials

Ivan Lobzenko, Tomohito Tsuru, Hideki Mori, Daisuke Matsunaka and Yoshinori Shiihara

Effect of Combined Use of Brazing or Soldering around the Nugget on Tensile Shear Strength of Resistance Spot Welded Lap Joint

Takanori Kitamura, Tetsuya Akiyama, Atsuro Uemura and Chinatsu Mihara

Materials Chemistry

The Research of Corrosion Mechanism of Galvanized Steel in Concrete

Yukino Mori, Yoshikatsu Nishida and Hiromasa Shoji

Electrodeposition of Bi-Te Thermoelectric Material in Ethylene Glycol-BiCl₃-TeCl₄ Non-Aqueous Solution

Hiroaki Yamamoto, Masamori Akiguchi, Hiroki Kominato, Ai Nozaki and Masao Morishita

Materials Processing

Suppression of Solidification Defects in Partial Non-Magnetization Improvement for Silicon Steel

Norihiko Hamada, Takashi Horikawa, Hironari Mitarai, Katsunari Oikawa and Satoshi Sugimoto

Suggestion of a New Repair Technique for Steel Structures by Low-Pressure Cold Spray and Laser Cleaning

Tomonori Hatori, Hiroki Saito, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa, Yuichi Kato, Kosaku Motomura, Michito Nakano and Norimichi Yamashita

Engineering Materials and Their Applications

Effect of Hf Concentration on the Microstructure and Room Temperature Mechanical Properties of Light-Weight TiVZrNbHf_x (x=0-1.0) Refractory High Entropy Alloys

Doan Dinh Phuong, Nguyen Van Toan, Phung Thi Hong Van, Dang Quoc Khanh, Karel Saksl and Tran Bao Trung

Development of Pure Copper with Superior Electrical Conductivity at Cryogenic Temperatures

Kosei Fukuoka, Yuki Ito, Kenichiro Suehiro and Kazunari Maki

Thermoelectric Conversion Efficiency of 4% in Environmental-Friendly Kesterite Single Crystal

Akira Nagaoka, Katsuma Nagatomo, Koki Nakashima, Yuichi Hirai, Yasuyuki Ota, Kenji Yoshino and Kensuke Nishioka

—Current Trends in Research—

Review of “Integrated Computer-Aided Process Engineering Session in the International Symposium on Innovation in Materials Processing (ISIMP, 26-29 October 2021)”

Hyunjoo Choi, Jungjoon Kim, Pil-Ryung Cha and Hyoung Seop Kim



まてりあ第62巻11号 予告

〔受賞者紹介〕

〔最近の研究〕 Sm-Fe 系ボンド磁石用磁性粉末の開発

……………東北大 松浦昌志 杉本 諭 一他—

〔新 進 気 鋭〕 一方向性凝固Mg/LPSO二相合金の微細組織と力学特性の相関 ……………名工大 徳永透子

—編集の都合により変更になる場合もございます—



(2023年7月21日～2023年8月21日)

正 員

岡本和也 日本工業大学
HSU YUNGGJUNG 東京工業大学

柴山由樹 日本原子力研究開発機構
陳君怡 東京工業大学

梶田顕章 福岡工業大学
横川さおり 田中貴金属工業株式会社

学 生 員

内芝旭祥 大阪大学
菊川泰地 大阪大学
清水佑太 大阪大学

千田遼介 茨城大学
千葉多香美 仙台高等専門学校
船奥和真 大阪大学

宮澤啓太郎 大阪大学
山野大陸 大阪大学

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2023年10月				
2～3	第45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/	9.19
3	2023年度溶接工学専門講座「ものづくり力伝承講座」～最新レーザー溶接を知る～(大阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp https://www.jweld.jp/	9.26
3	第352回塑性加工シンポジウム「トライボロジー技術と型表面微細テクスチャリング技術の最新動向」(名工大+web)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
4	第51回日本ガスタービン学会定期講演会(福井)	日本ガスタービン学会	https://www.gtsj.or.jp/	
10～11	第9回フラクトグラフィ講習会(京都+オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
10～13	第9回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
11～12	第42回初心者のための疲労設計講習会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
11～13	ADMETA Plus 2023 (Advanced Metallization Conference 2023 32nd Asian Session)(東大+オンライン開催)	ADMETA委員会	TEL 03-5821-7120 jimukyoku@admeta.org https://www.admeta.org/	
11～13	第42回電子材料シンポジウム(EMS-42)(榎原)	電子材料シンポジウム運営委員会	ems42-query@ems.jpn.org https://ems.jpn.org/	
12～13	第181回塑性加工工学講座「板材成形の基礎と応用～基礎編～」(オンライン開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
13～17	2024年粉末冶金国際会議(略称: WORLD PM 2024)(横浜)	日本粉末冶金工業会, (一社)粉体粉末冶金協会	worldpm2024@jtbcom.co.jp http://www.worldpm2024.com/	
16～18	International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, Kyoto(JSPMIC2023)(同志社大)	粉体粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 jspmic2022@jspm.or.jp	
17	第74回白石記念講座 新たなものづくり: 3D 積層造形(Additive Manufacturing)の技術開発動向(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
19	2023年度材料セミナー テーマ1「放射光による組織観察・分析の基礎と応用」(SPring-8)	関西支部	TEL 06-6443-5326 n-kansai@ostec.or.jp	10.1 20名
20	2023年度九州支部秋季講演会(鹿児島大)(本号704頁)	九州支部	TEL 099-285-8000 koyama@sci.kagoshima-u.ac.jp	
20	ASMA 設立30周年記念行事(熱海)	形状記憶合金協会(ASMA)	http://www.asma-jp.com/	
20～21	(第93回塑性加工技術フォーラム)「せん断加工技術(基礎, 応用, 解析, 可視化, AI)」(長野)	日本塑性加工学会他	http://www.jstp.or.jp	定員 40名
21～22	第59回 X線分析討論会(東京都市大)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 070-7667-9223 xbun59@tcu.ac.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no59.html	
24～26	第59回熱測定討論会(日大)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com https://www.netsu.org/59touron/	
24, 11.1	大学院生・ポスドクのための産総研所内紹介と在職女性研究者との懇談会(オンライン)	産業技術総合研究所 イノベーション人材部ダイバーシティ推進室	divwesity-event-office-ml@aist.go.jp https://www.aist.go.jp/aist_j/information/diversity/ivent_new/index.html	
25～27	第36回計算力学講演会(豊橋)	日本機械学会	TEL 03-4335-7610 https://www.jsme.or.jp/conference/cmdconf23/index.html	
25～27	第10回構造物の安全性・信頼性に関する国内シンポジウム(東京)	日本学術会議	jcossar2023@ml-jsce.jp https://www.jcossar2023.jp/	
26	第63回「現場の硬さ試験」講習会—基礎とその活用—(東京)	日本材料試験技術協会	TEL 047-431-7451 gyomu2@ystl.jp http://www.mtraj.jp	10.19
26～27	オンライン教育講座「工業材料の応力・歪測定」(オンライン)(9号627頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimj.jp	10.18
27	第258回塑性加工技術セミナー「伸線(引抜き)加工の基礎技術」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 140名
30～31	2023年度溶接入門講座(ハイブリッド開催)～溶接に関する技術開発・設計技術者のための基礎講座～(広島)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp https://www.jweld.jp/	10.13
30～11.1	第70回材料と環境討論会(姫路)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/	
31～11.2	2023年日本表面真空学会学術講演会(名古屋)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 https://confit.atlas.jp/guide/event/jvss2023/top?lang=en kaiin@jvss.jp/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2023年11月				
1～3	第64回高圧討論会(柏)	日本高圧力学会	TEL 070-5545-3188 tounonkai64@highpressure.jp https://www.highpressure.jp/	参加事前 9.15
1～16, 17	金属学会シンポジウム「カーボンニュートラル・水素社会実現に向けた触媒材料の研究・開発の最新動向オンデマンド配信+(オンライン質疑応答)(9号628頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	10.31
2	第249回西山記念技術講座「環境劣化の腐食科学と防食技術の新展開」(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/	
2～4	日本銅学会第63回講演大会(名古屋)	日本銅学会	TEL 03-6803-0587 dou-gakkai@copper-brass.gr.jp https://copper-brass.gr.jp/society/6095	
6	DX・AIの現状と溶接・接合技術への展開(東京+オンライン)	日本溶接協会	TEL 03-5823-6324 http://www.jwes.or.jp/	10.31
7～8	第45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/	
7～9	第44回日本熱物性シンポジウム(日大)	日本熱物性学会	TEL 03-5452-6218 jstp@iis.u-tokyo.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2023/	
8	第20回ヤングメタラジスト研究交流会(つくば)(9号630頁)	関東支部	okuyama@d.kisarazu.ac.jp	参加 10.11
9	2023年度溶接工学企画講座～「二相ステンレス鋼の溶接部性能確保のポイントと組織制御」～(大阪大+オンライン開催)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	11.2
10	日本希土類学会第41回講演会(東大)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	参加 10.20
10	第25回ミレニアム・サイエンス・フォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム運営委員会	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com https://www.msforum.jp	
10	第259回塑性加工技術セミナー「技術力を飛躍的に向上させるためのCAE教育」(オンライン開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
10～12	軽金属学会第145回秋期大会(東京都立大)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	
12～16	2023 Joint Symposium on Molten Salts(京都)	電気化学会溶融塩委員会	TEL 0774-38-3500 ms12@msc.electrochem.jp	
13	ビジュアルになりつつある鉄鋼のグリーントランスフォーメーション戦略と新たな方策の探索(東工大)	日本鉄鋼協会 高温プロセス部会「資源・エネルギーフォーラム」	TEL 06-6879-7479 https://forms.gle/LTxLfBxEcm5Kky7T8	
13～14	第182回塑性加工工学講座「板材成形の基礎と応用～応用編～」(オンライン開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
13～15	第44回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(富山)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp	
13～16	28th IFHTSE Congress in Yokohama(横浜)	第28回熱処理国際会議組織委員会	TEL 03-6661-7167 ifhtse2023office@jsht.or.jp https://jsht.or.jp/ifhtse2023/index.html	
13～17	HYPERFINE2023(奈良)	HYPERFINE 2023実行委員会	https://confit.atlas.jp/guide/event/hfi2023/top?lang=en	
14	2023年度材料セミナー テーマ2「技術者のための鉄鋼材料入門」(大阪)	関西支部	TEL 06-6443-5326 n-kansai@ostec.or.jp	定員 50名
15～17	The 1st international conference on Creation of Materials by Super-Thermal Field 2023(略称:CMSTF2023)(豊中)	超温度場 3DP	TEL 06-6879-7477 http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/super3dp/index.php/cmstf2023_jp/	
15～17	第49回固体イオニクス討論会(北大)	日本固体イオニクス学会	TEL 022-217-5341 ssij@ssi-j.org https://www.ssi-j.org/symp/ssij49/	
16	第353回塑性加工シンポジウム「金属材料のリサイクル技術の最前線」(富山市+Web:ハイブリッド開催)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
16～17	軽金属基礎技術講座「アルミニウムの製造技術」(掛川)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 http://www.jilm.or.jp/	定員 40名
16～18	第61回高温強度・第21回破壊力学シンポジウム(新潟)	日本材料学会	TEL 075-761-5325 jimu@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 9.1
17	第433回講習会「次世代パワー半導体材料の精密加工技術～最前線の業界動向から最先端加工技術まで～」(中央大+ハイブリッド開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
17～18	第74回塑性加工連合講演会(富山)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.jp/	
18～19	2023年度計算力学技術者(CAE技術者)1・2級認定試験	日本機械学会	TEL 03-4335-7616 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/cee/	
19～23	PRICM-11 (The 11 th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing)	KIM	TEL +82-2-573-6207 info@pricm11.org	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
20～22	第25回日本感性工学会大会(東京)	日本感性工学会	TEL 03-3666-8000 jske@jske.org https://www.jske.org/taikai/jske25	
21	第五回 状態図・計算熱力学研究会(オンライン開催)(9号630頁)	研究会 No. 85(物材機構)	abe.taichi@nims.go.jp https://comptd-jim.org/	講演 10.16
21～22	第49回腐食防食入門講習会(東京+オンライン)	腐食防食学会	TEL 03-3815-1161 naito-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/copy_49.html	参加 11.14
22	実用表面分析セミナー2023(神戸大)	日本表面真空学会 関西支部	https://www.jvss.jp/chapter/kansai/kansai_jitsuyou24/	
24	第108回レアメタル研究会(東大生産技研+オンライン開催)(本号705頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
26～12.1	International Gas Turbine Congress 2023 Kyoto (IGTC2023 Kyoto)(京都)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.or.jp https://igtc2023.org/	
28～29	溶接構造シンポジウム2023—「カーボンニュートラル社会を担う溶接構造化技術」—(阪大)	溶接学会溶接構造研究委員会	TEL 03-5822-4073 s_kogure@tt.rim.or.jp https://jweld.jp/seminars/wdsympo2023/	
29	(第94回塑性加工技術フォーラム)「CAE・計測の同化技術と機械学習を介した新たな展開」(鳥取大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
29	2023年度材料セミナー「材料科学におけるマテリアルズ・インフォマティクスの最近の発展」(大阪)	関西支部・東海支部	TEL 06-6443-5326 n-kansai@ostec.or.jp	定員 50名
29～12.1	第50回炭素材料学会年会(仙台)	炭素材料学会	FAX 03-5227-8632 http://www.tanso.org/contents/event/conf2023/index.html	
30	海水資源・環境セミナー2023(千葉工大)	日本海水学会 海水資源・環境研究会	TEL 0465-47-3161 shigen@swsj.org https://www.swsj.org/	11.20
30	第250回西山記念技術講座「環境劣化の腐食科学と防食技術の新展開」(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/	
30～12.1	第56回安全工学研究発表会(PSS)(姫路)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
30～12.1	第38回分析電子顕微鏡討論会(オンライン開催)	日本顕微鏡学会	TEL 096-342-2281 sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp https://sites.google.com/view/bunseki-denken38	参加 11.22
2023年12月				
1	第54回エンジニアリングセラミックスセミナー(東大)	日本セラミックス協会	encera@cersj.org https://www.ceramic.or.jp/	定員 100名
4～6	第52回結晶成長国内会議(JCCG-52)(名古屋)	日本結晶成長学会	TEL 070-5047-3339 jacg-52@jacg.jp https://www.jacg.jp/jp/event/2023/jccg-52/	
7～8	第21回キャビテーションに関するシンポジウム(大阪大)	日本学術会議 第三部(予定)第21回キャビテーションに関するシンポジウム実行委員会	https://cav21-mech.eng.osaka-u.ac.jp/	
7～8	オンライン教育講座「構造材料(1)鉄鋼材料編」(オンライン)(4号264頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	11.27
11～16	The 3rd Materials Research Meeting (MRM2023) The 24th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA2023)(京都)	日本 MRS	TEL 03-6667-0922 info_mrm@jmru.org https://mrm2023.jmru.org/	
13	第197回腐食防食シンポジウム「設備管理(防食管理)のためのデータ取得・解析と活用」(東京)	腐食防食協会	TEL 03-3815-1161 ysm.hng-113-0033@jcorr.or.jp https://www.jcorr.or.jp/yotei/197.html	定員 140名
14	第354回塑性加工シンポジウム「極限材料創製・加工技術の現状と展望」—衝撃・超高速・超高圧力を用いる加工の世界—(熊大+ハイブリッド)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 60名
15	(第95回塑性加工技術フォーラム)「カーボンニュートラルに向けた製造業の最前線」(東京)	日本塑性加工学会 他	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
2024年1月				
12	第109回レアメタル研究会(東大生産技研+オンライン開催)(本号705頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
18	表面科学技術研究会2024 カーボンニュートラルを目指して—太陽光発電と風力発電の現状と将来展望—(大阪+オンライン開催)	表面技術協会関西支部・日本表面真空学会関西支部	表面技術協会関西支部 TEL 075-781-1107 kansai-office@sfj.or.jp https://www.jvss.jp/chapter/kansai/hyou-mengijutsu2024/	1.10
23～24	第30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(Mate2024)(横浜)	スマートプロセス学会	TEL 0725-90-6512 mate@awesomenet.co.jp https://sps-mste.jp/mate/	
25～26	第45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/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2024年3月				
1 or 15	第110回レアメタル研究会(東大生産技研+オンライン開催)(本号705頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
12~15	日本金属学会春期講演大会(東京理科大学葛飾キャンパス)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	
2024年9月				
17~20	日本金属学会秋期講演大会(大阪大学豊中キャンパス)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 annualm@jimm.jp	



～お知らせ～

◆シニア会員制度について

65歳以上の正員の会費を半額とする「シニア会員」制度を設けています。シニア会員には「まてりあ」の冊子は送付せず、電子ジャーナルの閲覧のみが可能ですが、冊子希望者は実費相当額の3,000円をお支払いいただければ冊子を購読することができます。シニア会員を希望される方は申し出が必要ですので、**11月30日までに**、本会ホームページの[会員マイページ](#)で生年月日を登録していることを確認してから、「シニア層会員種別変更」から申請して下さい。

◆終身会員制度について

入会歴が40年に満たないために永年会員となっていない方に、満60歳以上満65歳以下の会員が70歳までの会費を前納していただくと終身会員の称号を贈り、以降の会費を免除いたします。前納会費の額は70歳までの会費の総額に比べて割安となっておりますので、ぜひご利用下さい。(詳細は、まてりあ9号会告:629ページを参照下さい。)

希望される方は、お手元に届いた会費の請求書は使用せず、**11月30日までに**、本会ホームページの[会員マイページ](#)で生年月日を登録していることを確認してから、「シニア層会員種別変更」から申請して下さい。前納会費の請求書をお送りします。



2023, 2024年度会報編集委員会 (五十音順, 敬称略)

編集委員長	田中秀明					
編集副委員長	鈴木真由美					
委員	李誠鎬	池尾直子	石川浩一	石川史太郎	井田駿太郎	岩岡秀明
	植木洸輔	上田恭介	宇部卓司	海瀬晃	大塚誠	岡弘
	小笹良輔	川崎由康	川西咲子	河野義樹	木口賢紀	北原弘基
	北村一浩	國枝知徳	小嶋隆幸	小島淳平	小山元道	齊藤雄太
	佐々木秀頭	佐藤豊人	篠原百合	新里恵多	鈴木賢紀	高橋弘樹
	高山直樹	竹田修	田辺栄司	Chang Tso - Fu Mark	塚田祐貴	圓谷貴夫
	寺西亮	土井康太郎	豊木研太郎	永井崇	永瀬丈嗣	袴田昌高
	長谷川誠	藤井進	細川明秀	本間智之	松浦昌志	松垣あいら
	松本洋明	三井好古	宮崎秀俊	宮部さやか	森谷智一	諸岡聡
	山崎由勝	山田亮	山中謙太	山本知一	横井達矢	吉年規治
	米田鈴枝					

まてりあ 第62巻 第10号 (2023) 発行日 2023年10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

ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
純金属			高純度金属			中間合金		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	磷	銅	P>14.5%
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	銅	Si 15%
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	銅	Mn 25%
アルミニウム粉	99.7%	粉末	ビスマス	99.999%	粒状100g入	マグネシウム	銅	Mg 50%
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	銅	Cr 10%
ポロнокリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	銅	Te 50%
ポロノアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	コバルト	銅	Co 10%
電解鉄(アトミロン)	99.99%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	ニッケル	銅	Ni 30%
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	鉄	銅	Fe 10%
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	銅	Ti 50%
金属クロム	99%	塊状	インジウム	99.999%	粒状100g入	ジルコニウム	銅	Zr 50%
電解クロム	99%	薄片状	インジウム	〃	約100g塊	ボロン	銅	B 2%
クロム粉	99%	粉末500g入	マンガン	99.999%	薄片状	アルミニウム	銅	Cu 40%
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	99.999%	粒状100g入	アルミマグネシウム	Mg 20%	約5~7kgインゴット
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	錫	〃	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミクロム	Ti 5%	約4~5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	テール	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	99.999%	粒状100g入	アルミコバルト	Co 5%	〃
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミタングステン	W 2.5%	〃
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
電解マンガン	99.9%	薄片状	チタン	99.8%	5φ×150mm	アルミ鉄	Fe 50%	塊状
モリブデン粉	99.9%	粉末	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブグラニール	99.9%	3~10mm小塊	レアアースメタル			アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	ランタニウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
ニッケルベレット	99.97%	6~12mm球状	プラセオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
レニウム粉	99.99%	粉末	ネオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
ルテニウム粉	99.9%	〃	サマリウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
アンチモン	99.9%	塊状	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	テルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	ジスプロシウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	ホルミウム	〃	〃	Uアロイ(低融点合金)		
錫粒	〃	粒状	エルビウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	ガドリニウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
タンタル粉	〃	粉末	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 70	70±2°C	〃
テルル	99.99%	小球状	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	セリウム	〃	〃	Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
チタン板	JIS 1種	250×250×1mm	ユーロピウム	〃	〃	Uアロイ 95	95±2°C	〃
バナジウム粉	99.7%	3~10mm小塊	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm200g入	Uアロイ 100	100±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃	フェロアロイ			Uアロイ 124	124±2°C	〃
タングステンスクラップ	99%	板状	フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状	Uアロイ 150A	150±2°C	〃
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット	フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm			
亜鉛粒	〃	粒状	フェロバナジウム(太陽鋳工製品)	V75~85%	10~30mm			
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊	フェロボロン	B 20%	1~30mm			
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

「社名」または「大学名」、および「所属と名前」、個人の方は「名前」
 「郵便番号・住所・電話・FAX」・「商品名・純度・形状・希望数量」
 見積・注文でお急ぎの場合は「至急」と明記して下さい。

FAX (03)
3294-9336

株式会社 **平野清左衛門商店**
 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03)3292-0811

商品の詳細はホームページでご覧になれます。
<http://1921seizaemon.jp/>

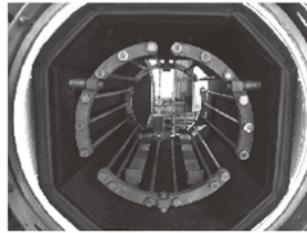
●土曜・日曜・祭日休業 ●手形取引はいたしません
 ●輸出は必ず国内取引のみ

高断熱+省エネ

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

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

高温真空炉



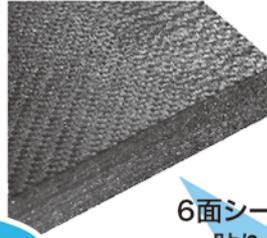
カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト



CO₂削減



メカニカルカーボン工業株式会社

本社:247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680

工場:新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所:郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡

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



暮らしになる。

思い出になる。

未来になる。

日々になる、特殊な鋼。

大同特殊鋼。

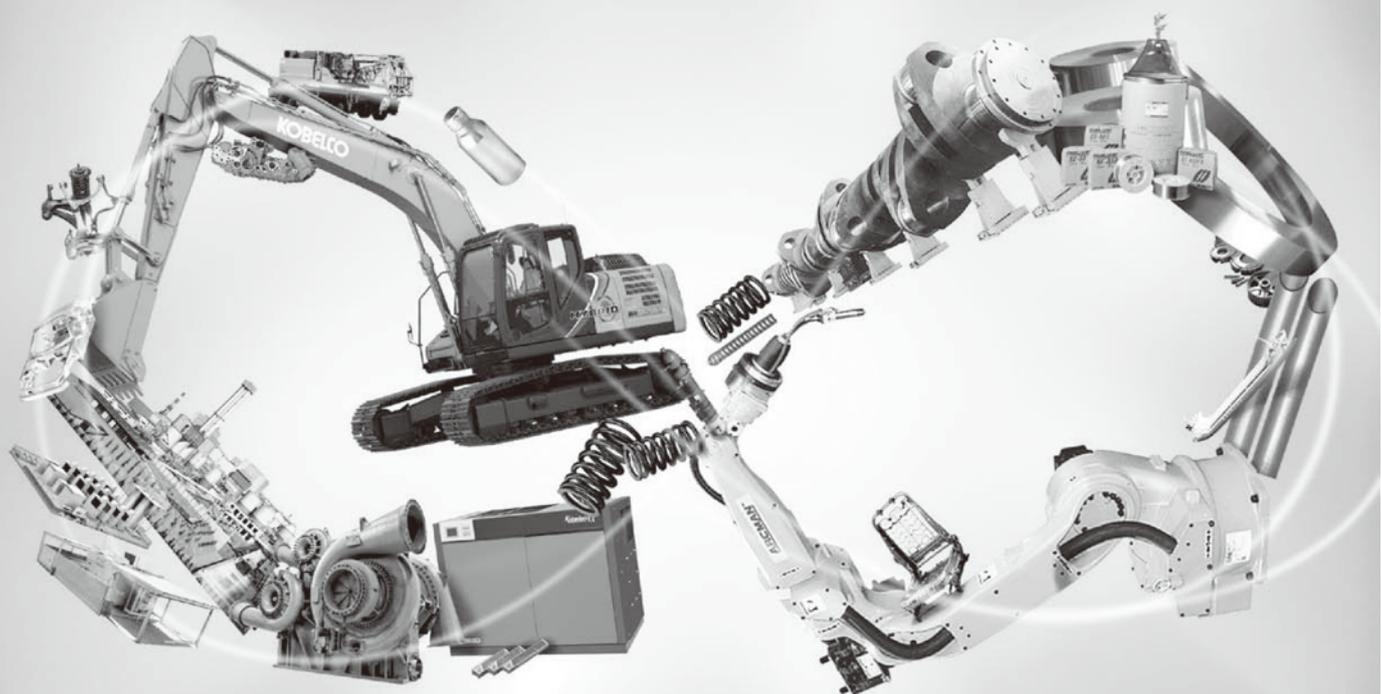
同

 大同特殊鋼



CMはコチラ!

領域を超えると、
可能性は無限大。



乗り物の軽量化。工場の省エネ化。水素ビジネスの推進。電力の安定供給。
人々の暮らしを支え、社会の課題に挑んできた私たちの独自の「技術力」は、
幅広い事業分野それぞれが持つ、知見を掛け合わせることで磨かれてきました。
これからも、複合経営ならではの領域を超えた開発力を活かし、
「技術」の無限の可能性に挑んでいきます。

「素材」「機械」「電力」で、未来を切りひらく。

KOBELCO
神戸製鋼グループ