

木材のメカノソープティブクリープに及ぼす
脱リグニン処理の影響 (第2報)[†]
放射方向試験片のセットの回復^{*1}

張 文博^{*2}, 徳本守彦^{*3}, 武田孝志^{*3}, 安江 恒^{*3}

Effects of Delignifying Treatments on Mechano-sorptive Creep
of Wood II [†].
Set recovery of radial specimens^{*1}

Wenbo ZHANG^{*2}, Morihiko TOKUMOTO^{*3},
Takashi TAKEDA^{*3} and Koh YASUE^{*3}

As an additional step to explain the mechanism of mechano-sorptive (MS) creep, radial specimens of hinoki (*Chamaecyparis obtuse* Endl.) were subjected to different levels of delignification, and the effect of delignification on MS creep was investigated. In a previous paper, instantaneous and total creep compliance during five moisture cycles under three loading conditions was discussed. In this study, recovery of set of radial specimens described in the previous paper was investigated, and we also compared the results with recovery of set when subjected to a single adsorption or desorption process.

The levels of delignification were three: weak (W), moderate (M), and strong (S) as described in the previous paper. Untreated specimens (C) were also prepared as controls. The loading conditions during moisture cycling were three: "Ad" cycle, "Da" cycle, and "AD" cycle under continuous load. For specimens subjected to a single adsorption or desorption process under load, "A" -process specimens were under load during adsorption, and "D" -process specimens were under load during desorption. The range of adsorption or desorption was between 40% to 94%RH. The concentrated bending load was set at midspan of specimens, and deflections were measured at midspan. For the prepared specimens, recovery of set was obtained during adsorption.

The results were summarized as follows:

1. While the residual set compliance (J_s) after unloading increased by delignification, The ratio of J_s of treated specimens to controls was proportional to the ratio of instantaneous compliance. It should be noted that delignification brought to MS mechanism remarkable quantitative change, but the qualitative system was constant.
2. The recovery of set after adsorption for "Ad" or "A" was small compared to "Da" or "D" for all delignification levels. Recovery of "Ad" or "A" was slow within the moisture-change range for preparation, and became fast beyond the range. For "Da" or "D" the opposite was the case, and "AD" was constant. Recovery of "AD" was consistent with superposition of "Ad" and "Da".

[†] Report I: This journal 52(1), 19-28 (2006).

^{*1} Received April 19, 2005; accepted June 17, 2005. 本研究の一部は第54回日本木材学会大会 (2004年8月, 札幌) において発表した。

^{*2} 岐阜大学大学院連合農学研究科 The United Graduate School of Agricultural Science, Gifu University, Gifu 501-1193

^{*3} 信州大学農学部 Faculty of Agriculture, Shinshu University, Nagano 399-4598

3. The range of moisture content expanded by delignification, and the upper limit of the range was almost equal to the turning point of recovery curve. The differences of recovery rate before and after the turning point decreased by delignification for “Ad”/“A” set or “Da”/“D” set.

Keywords: bending creep, sodium chlorite method, superposition principle, creep-set memory.

メカノソープティブ (MS) クリープのメカニズム解明のための一つの試みとして、異なるレベルの脱リグニン処理をヒノキ放射方向試験片に行い、MS クリープに及ぼす脱リグニンの影響を検討した。前報では、瞬間コンプライアンス並びに3種類の荷重条件下における5回の水分サイクル後のトータルコンプライアンスの結果について紹介した。本報告では、水分サイクルで生じたセットの回復について、吸湿または脱湿の単一プロセスによって生じたセットの回復結果と比較検討した。

脱リグニン処理レベルは、前報で述べた、弱 (W)、中 (M)、強 (S) の3種類である。また無処理材をコントロール試験片 (C) として用意した。水分サイクル試験片では、荷重条件は、“Ad”、“Da”、“AD” の3種類である。単一プロセス試験片の“A”は吸湿時負荷、“D”は脱湿時負荷である。吸脱湿の範囲は相対湿度40%~94%とした。曲げ荷重は中央集中荷重、たわみはスパン中央で測定した。これらの試験片について、吸湿過程におけるセットの回復を求めた。

結果を要約すると、

1. 徐荷後の残留セット・コンプライアンス (J_s) は脱リグニンによって増加したが、コントロールに対する処理材の J_s の比でみると、瞬間コンプライアンスの比と比例した。このことから、脱リグニン処理はMSメカニズムに顕著な定量的な変化をもたらすが、定性的なシステムは変化しないと思われる。
2. “Ad”と“A”のセットの回復は、どの脱リグニン処理レベルにおいてもDaまたはDより小さい。試験片調整における水分変化範囲内では、“Ad”または“A”の回復は遅く、これを越えると速くなった。“Da”と“D”では逆で、“AD”では一定になった。“AD”の回復曲線は“Ad”と“Da”の回復曲線の重ね合せと一致した。
3. 脱リグニン処理によって含水率範囲は拡大し、この上限は回復曲線の変曲点とほぼ一致した。この変曲点前後の回復速度の差は、Ad・A及びDa・D試験片において、脱リグニン処理によって減少した。

1. 緒 言

応力と水分吸着の交叉現象であるMSクリープは、木材のみならず、吸湿性の他材料へとその現象が幅広く認められるようになった。しかし、木材のMSクリープ機構の解明は、まだ未解決であって、むしろ、応力と収縮・膨潤との間の交叉現象としてとらえるべきだともいわれてきた。しかし、一方で、MSクリープ現象に関係するデータは、着実に蓄積されている。

現象面から見ると、MSクリープはセットの累積及びセットの記憶効果と密接に関係する。MSクリープによって発生したセットは、吸湿過程の負荷と脱湿過程の負荷では、そのセットの回復経過が全く異なる¹⁻³⁾。また、負荷下で吸脱湿を繰り返した含水率範囲を超えて、新たな含水率域まで吸湿させると、クリープ変化率は急変する⁴⁾。木材は、負荷下の含水率範囲をあたかも記憶しているかのように見える。

前報¹⁾では、メカノソープティブ (MS) クリープのメカニズム解明のための一つの試みとして、木

材の疎水性の主要構成成分であるリグニンとMSクリープにおけるセットの累積性や記憶効果との関係に注目し、異なるレベルで脱リグニン処理したヒノキ放射方向試験片を用いて、MSクリープに及ぼす脱リグニンの影響を検討した。その結果、トータルコンプライアンスは、脱リグニン処理によって顕著に増加したが、コントロールに対する処理材のコンプライアンスの比でみると、瞬間コンプライアンスの比と比例した。このことから、脱リグニン処理はMSメカニズムに顕著な定量的な変化をもたらすが、定性的なシステムは変化しないと考えた。

本論文では、前報⁵⁾で3段階に脱リグニン処理し、3種の負荷条件のもとで含水率サイクル過程のクリープをうけた曲げセット試片を供試し、吸湿過程のセットの回復と履歴の関係を考察することを目的とした。また、同様に段階的に脱リグニン処理した試片を用いて、単一の吸湿あるいは脱湿過程のクリープによるセット試片を調製し、含水率サイクルによるものと比較した。

2. 実験方法

2.1 試験片

前報³⁾において含水率サイクルにおけるMSクリープ実験後に、RH40%において除荷した試験片（ヒノキ *Chamaecyparis obtusa* Endl. 放射方向）を用いた。また、比較のために、あらたに同様の3段階の脱リグニン処理を行った試験片を用意し、単一の吸湿あるいは脱湿過程のクリープによるセット試験片を調製した。

試験片は短冊型で、幅(L)×厚さ(T)×長さ(R)：10 mm×3 mm×120 mmである。脱リグニン処理は、亜塩素酸ソーダ法によって、処理液 (NaClO₂ 20 g + CH₃COOH 13 ml + 蒸留水967 ml) に試験片を浸漬し、5時間の減圧処理を行った後に、温度40℃で10時間処理、30時間処理、30時間処理の2回繰り返して行って、それぞれ軽度処理 (W)、中度処理 (M)、強度処理 (S) とした。比較のために無処理材 (C) を用いた。Table 1 に無処理 (C) 及び脱リグニン処理試験片 (W, M, S) のリグニン含有率と重量減少率を示した。リグニン含有率の減少とともに、RH 94%における平衡含水率が増加し、RH 40%～RH 94%における繰り返しの含水率区間は、無処理 (C) の10%から強度処理 (S) の17%へと広がった。

2.2 セット試験片の調製

2.2.1 吸脱湿サイクルセット試験片

セット試験片の調整の前段階として、前報³⁾で示したクリープ実験を行った。20℃一定の恒温恒湿器に設置したスパン10 cmの曲げ試験台を用いて、中央集中荷重を加え、スパン中央のたわみをガラス窓越しにデジタル式読み取り顕微鏡（精度1/100 mm）で測定した。なお、各曲げクリープ試験片のすぐ近くにそれぞれ含水率測定用の試験体において、たわみ測定後に天秤を用いて重量変化を測定した。

含水率サイクルにおける負荷条件は、ハーフサイクル毎に負荷と除荷を繰り返す Ad（吸湿過程に負

荷し、脱湿過程は無負荷する）と Da（脱湿過程に負荷し、吸湿過程は無負荷とする）過程、そして連続負荷 (AD) 過程の3種類とした。なお、吸湿過程と脱湿過程における負荷の有無を区別するために、それぞれの負荷過程を A と D で表し、無負荷の場合は a と d で表すものとした。

これら3つの負荷条件を模式的に表すと Fig. 1 のとおりである。吸湿に24時間、脱湿に24時間を設定し、1サイクルを48時間とし、Ad, Da, そしてADのそれぞれのサイクルについて、10日間に及ぶ5サイクルの実験を行った。曲げ負荷は、無処理試験片 (C)、脱リグニン処理試験片 (W, M, S) のそれぞれのRH 40%条件における比例限荷重の約1/3に設定した。各条件毎に3試験片を供試した。

このように3種類の負荷条件のもとで行った、吸脱湿サイクル過程のクリープ実験終了後にRH 40%で除荷し、引き続き吸湿過程の回復測定を行った。

2.2.2 単一過程のクリープによるセット試験片

含水率サイクルによるセット試験片と比較するために、含水率サイクルによるセット試験片の調整と同様の方法を用いて、RH 40%～RH 94%において、単一の吸湿過程あるいは脱湿過程のクリープ後に除荷したセット試験片を用いた。セット試験片の調製の前段階としてのクリープ経過を Fig. 2 に示す。吸湿過程のクリープによる場合は、高含水率側で除荷したのち、無負荷の脱湿によってRH 40%に調整したものをを用いた。脱湿によるものをD、吸湿による

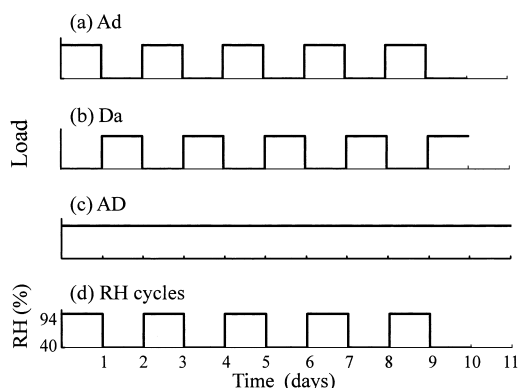


Fig. 1. Schematic diagram of loading conditions during humidity cycles.

- Notes: (a) Ad : adsorption under load and desorption under zero-load,
 (b) Da : desorption under load and adsorption under zero-load,
 (c) AD : continuous load during adsorption and desorption,
 (d) Relative humidity (RH) cycles.

Table 1. Lignin content and weight loss of delignified and control specimens.

Specimens	Lignin content (%)	Weight loss (%)
C	31.7	0.0
W	25.0	5.8
M	16.3	13.2
S	12.4	20.3

Notes : C : control, W : delignifying treatment for 10 hours,
 M : delignifying treatment for 30 hours,
 S : delignifying treatment for 30 hours two times.

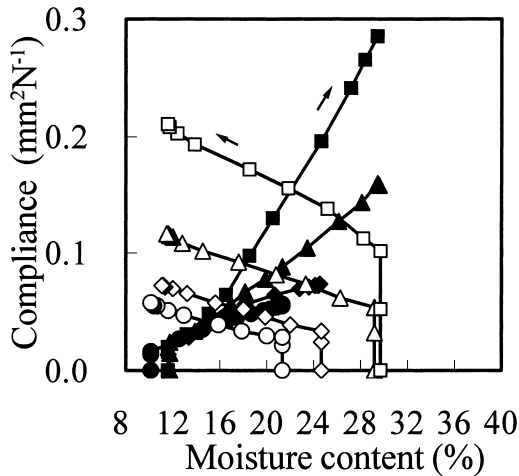


Fig. 2. Course of creep during single adsorption/desorption processes.

Legends: ●, ○: "C", ◆, ◇: "W", ▲, △: "M", ■, □: "S".
Notes: Filled symbols: adsorption, open symbols: desorption.

Table 2. Applied loads for bending creep during single processes.

Specimens	Applied Load (N)	
	Adsorption	Desorption
C	1.47	1.47
W	1.18	1.18
M	0.98	0.98
S	0.29	0.29

Notes: C, W, M, S: See Table 1.

ものをAとした。ここで用いた曲げ負荷をTable 2に示す。一回の吸湿/脱湿過程で比較的大きいセットを生じさせるため、それぞれの試験片に対して、RH 40%における瞬間変形が約2 mmとなる荷重を用いた。

2.3 セットの回復の測定

セット試験片の調整の前段階で行ったクリープ試験と同様に、恒温恒湿器で可能な最大RHのもとで、繊維飽和点に達するまで、吸湿過程におけるたわみの回復を経時的に測定した。測定にはデジタル式読み取り顕微鏡(精度1/100 mm)を用いた。また、含水率測定用試験片の重量変化から含水率変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸脱湿サイクルによって生じたセット

3.1.1 セットの発生

はじめに、前報⁵⁾において、異なる3つの負荷条

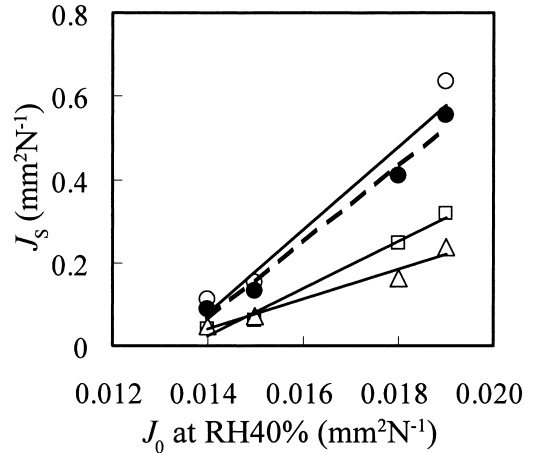


Fig. 3. Relationship between set compliance (J_s) and instantaneous compliance (J_0).

Legends: □: Ad, △: Da, ○: AD, ●: Ad+Da (calculated).

件のもとで含水率サイクル(RH 40%~RH 94%に対応する)を5回繰り返した後に除荷した試験片の残留コンプライアンス(セットコンプライアンス) J_s を検討した。Fig. 3は、含水率サイクルにおいてハーフサイクル負荷のAd(吸湿時負荷, 脱湿時無負荷)及びDa(脱湿時負荷, 吸湿時無負荷), そしてフルサイクル負荷AD(連続負荷)のそれぞれに対して、 J_s とRH 40%における瞬間コンプライアンス J_0 の関係を示している。いずれの場合も J_s と J_0 の間に明らかな直線関係が認められた。前報⁵⁾で検討したトータルコンプライアンスと同様に、脱リグニン処理レベルが進むほど J_s が顕著に増加すること、この J_s の増加は脱リグニン処理による瞬間コンプライアンスの増加に比例することを示している。負荷条件によって、 J_s の大きさは、AD>Ad>Daとなった。なお、それぞれの負荷条件に対して、無処理(C)に対する強度処理(S処理)の J_s の比を求めると、AD:5.7, Ad:8.1, Da:4.9となった。

また、前報⁵⁾にならって、AdとDaの J_s を重ね合わせるとADの J_s によく一致した。Fig. 1に示す荷重の模式図を参照すると、フルサイクル負荷による J_s は、負荷をAdとDaの2つに振り分けたハーフサイクル負荷のそれぞれの J_s の和にほぼ等しいことを意味する。このように重ね合わせが成り立つことから、ADによる J_s は、AdとDaによる2つのセット成分からなること、Adの寄与がDaよりも大きいことが確認できる。

3.1.2 セットの回復

Fig. 4は、含水率サイクルにおける異なるメカソープタイプ(MS)履歴を持つ3タイプのセット

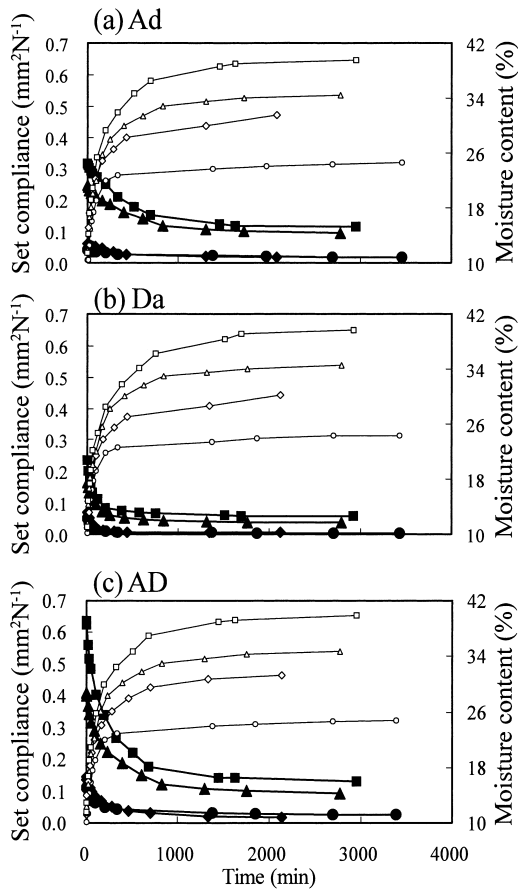


Fig. 4. Set recovery and MC versus time.
Legends: ●, ○: "C", ◆, ◇: "W", ▲, △: "M", ■, □: "S".
Notes: Filled symbols: Set compliance, open symbols: MC.

試験片, すなわち Ad, Da, そして AD 試験片の吸湿過程における回復の時間経過を示す。また, 同図には含水率曲線を示したが, 脱リグニン処理が進むほどより高い含水率まで吸湿していることを示す。

さて, Fig. 3 でみたように, 脱リグニン処理が進むほど吸湿開始時のセットコンプライアンスは大きい値を示すので, この図から直ちに3タイプのセットの回復経過を比較するのは難しい。そこで, ほぼ等しい初期値を持つ, Da の S 処理試片 (■) と Ad の M 処理試片 (▲) の回復経過に注目すると, 前者では吸湿初期の2時間以内にほぼ回復が終了しているのに対して, 後者では12時間後でもまだ回復が進行しており, Da と Ad の回復経過が明らかに異なり, 前者では回復が速やかであり, 後者では緩やかであることがわかる。

Fig. 5 はセットの回復の経過を含水率測定用試片から求めた含水率に対して示している。図から明らかかなように, MS 履歴の異なる3つのタイプのセット試片は, また明らかに異なり, 3者3様の回復経過を示す。そのなかで最も単純な回復曲線を示すのは, フルサイクル負荷の履歴を持つ AD で, 回復は含水率に比例して直線的に進行している。

これに対して, ハーフサイクル負荷の Ad と Da の回復曲線はともに2段階的に進行するが, その経過は対称的である。Ad の回復は, 初期に緩やかに, ある含水率を超えると急に速やかとなり, 上に凸の回復経過を示す。一方, Da の回復は初期に速やかで, ある含水率を超えると緩やかな回復に移行し, 上に凹の回復経過を示している。

このように, 回復経過は AD では直線的であり,

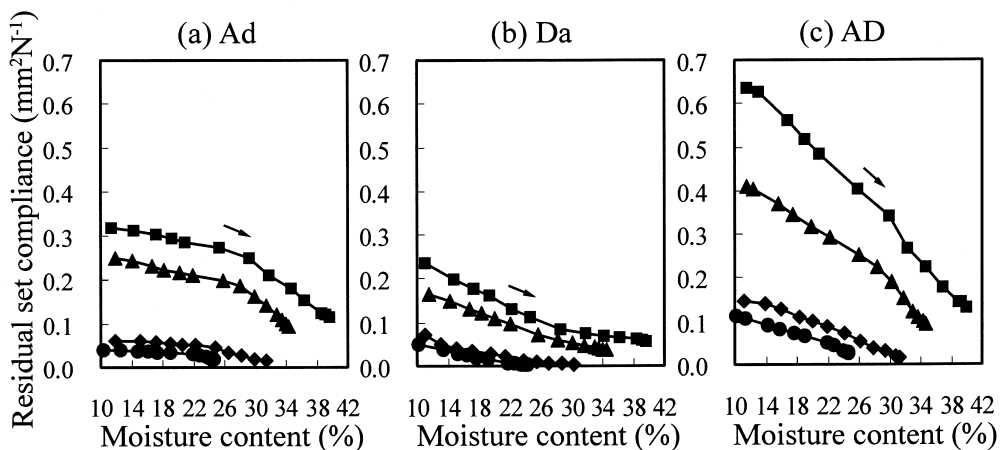


Fig. 5. Set recovery as a function of MC for moisture cycling.

Legends: ●: "C", ◆: "W", ▲: "M", ■: "S".

Notes: Ad, Da, AD: See Fig. 1.

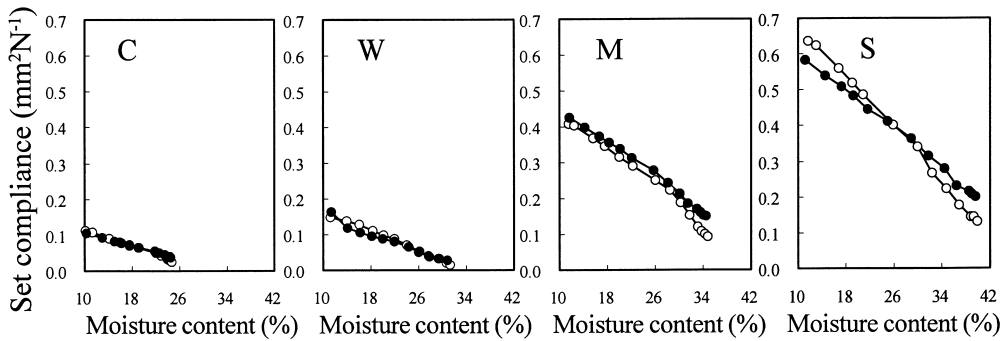


Fig. 6. Comparison of set recovery between measured (AD) and calculated (Ad+Da) curves.
 Legends: ○: AD (measured), ●: Ad+Da (calculated).
 Notes: C, W, M, S: See Table 1.

Ad と Da では、一方は上に凸、もう一方は上に凹と対称的であるが、ともに2段階で回復が進むことがわかる。回復速度から見ると、AD: ほぼ一定、Ad: 緩→急、Da: 急→緩であることになる。

次に2段階の経過を示す Ad と Da の回復曲線に注目すると、脱リグニン処理が進むほど大きくセットしているのが、同時に回復曲線の変曲点が右に、すなわちより高含水率側にシフトする傾向が認められる。この傾向は Ad の場合により明らかである。

3.1.3 回復曲線の重ね合わせ

Fig. 2 において J_s の重ね合わせが成り立つことを示したが、ここでは回復経過の重ね合わせを検討する。その結果を Fig. 6 に示した。図には、直線的な回復経過を示す AD の回復曲線 (○) と Fig. 5 で示した Ad と Da の2つの回復曲線を重ね合わせた合成曲線 “Ad+Da” (●) を比較して示している。図から明らかとなり、両曲線はよく一致した。

すでに確認したように、フルサイクル負荷による

J_s は、Ad と Da のハーフサイクルによる J_s の和に等しいことを示した。ここでの結果から、回復経過もまた重ね合わせによって説明できることがわかったが、この重ね合わせは、脱リグニン処理のレベルによらず成り立つ。

3.2 単一過程のクリーブによって生じたセット

Fig. 7 は単一の吸湿過程あるいは脱湿過程のクリーブによって発生したセットの回復経過を示す。単一の吸湿過程の負荷による A の回復経過は、含水率サイクルによる Ad と同様に上に凸の経過を示し、回復速度が緩から急へと2段階的に回復が進行した。一方、単一の脱湿過程の負荷による D の回復は、含水率サイクルによる Da に類似し、回復速度が急から緩へと2段階的に進行している。また、含水率サイクルによる場合と同様に、脱リグニン処理が進むほど、回復曲線はより上に位置し、その変曲点はより高い含水率にシフトしている。

Fig. 8 は相対化した回復経過を単一の吸湿/脱湿過程と含水率サイクルと比較して示す。両者において、前述の特徴がよく対応している。脱リグニン処理が

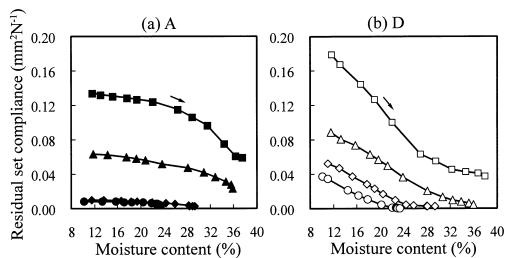


Fig. 7. Set recovery as a function of MC for single processes.
 Legends: ●, ○: “C”, ◆, ◇: “W”, ▲, △: “M”, ■, □: “S”.
 Notes: A: subjected to creep during adsorption, D: subjected to creep during desorption.

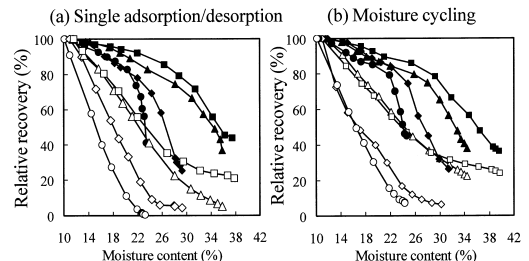


Fig. 8. Comparison of relative set recovery between single and moisture cycling specimens.
 Legends: ●, ○: “C”, ◆, ◇: “W”, ▲, △: “M”, ■, □: “S”.

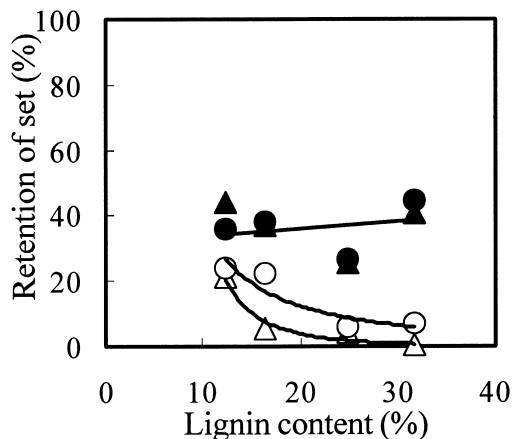


Fig. 9. Relationship between final retention of set and lignin content.

Legend: ▲: A, ●: Ad, △: D, ○: Da.

進むほど、2段階的に進行する回復曲線の変曲点がより高い含水率にシフトするが、次第に第1段と第2段の回復曲線の傾きの差が小さくなる傾向がある。

このようにして、AとAdが同じ回復経過を示し、また、DとDaが同じ回復経過を示すことが確認できる。いずれにおいても、前者では吸湿過程で負荷をうけたこと、後者では脱湿過程で負荷をうけたことが肝心であって、その回数が一回なのか繰り返しの場合は大きく影響しないことを意味する。

ただし、2段階の回復を示すAとAdの場合を、無処理(C)間で、さらに脱リグニンの同レベルで比較すると、その変曲点の現れ方が単一の吸着過程によるものよりも含水率サイクルによる場合の方が鋭いといえるであろう。

Fig. 8の回復曲線の終点、すなわち吸湿処理後の最終的なセットの残存率とリグニン含有率の関係はFig. 9に示す。セットの最終残存率はD, Daより、A, Adの方が大きく、吸湿過程の負荷によって発生したセットの方が回復しにくい性質を持つことを示す。また、脱湿過程の負荷による場合、リグニン含有量が減少するとともにセットの残存率がやや大きくなる傾向があった。

3.3 回復曲線の変曲点

Fig. 8に示すように、脱湿過程の負荷によるD, Da及び吸湿過程の負荷によるA, Adの回復曲線は、いずれも2段階的に進む。ただし、回復速度の変化の様子が対称的で、前者では緩から急へ変化し、後者では急から緩へ変化することはすでに述べた通りである。このような2段階的な回復曲線における変

曲点を考えたい。

そこで、第1段と第2段の回復曲線をそれぞれ直線近似し、これら回帰直線の交点としてそれぞれの回復曲線の変曲点を求めた。得られた結果をTable 3に示す。この表から明らかなように、すべてに共通して、脱リグニン処理が進むほど変曲点が高含水率側へシフトすることがわかる。ただし、S処理の変曲点はM処理と同程度であり、中度処理以上では変曲点の変化が認められない。

おおよその傾向を把握するために、4タイプのセット試験片について変曲点の平均値(Table 3参照)を求め、繰り返し含水率区間の上限含水率(RH 94%における平衡含水率)との関係を示すとFig. 10のとおりである。図の示すとおり、回復曲線の変曲点は、試験片がうけた含水率サイクルの含水率区間の上限含水率に対応する。

以上のことから、脱リグニン処理の進行に伴う含水率区間の拡大に対応して、変曲点が高い含水率にシフトしていることが示された。この結果は、脱リグニン処理試験片においても、負荷をうけた含水率区間の記憶が保たれていることを示す。

Table 3. Moisture content at the turning point during set recovery. (%)

Set	Specimens			
	C	W	M	S
A	22.1	24	25.5	24.6
Ad	18.9	24	31.5	28.9
D	22.3	23.6	28.5	27.4
Da	20.8	23.9	27.0	27.1
Average	21.0	23.9	28.1	27.0

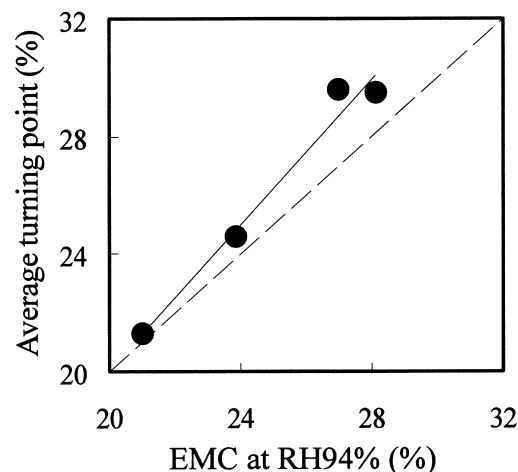


Fig. 10. Relationship between average MC at the turning point and EMC at RH 94%.

ただし, Fig. 8 からみてとれるように, 脱リグニン処理が進むほど, 第1段と第2段の回復速度の差が小さくなっていることから, その記憶の強さはリグニンが減少するに伴って弱まっていることが示唆された。

4. 結 論

メカノソープティブ (MS) クリープのメカニズム解明のための一つの試みとして, 3段階に脱リグニン処理し, 3種の負荷条件 (Ad: 負荷下の吸湿と無負荷の脱湿, Da: 負荷下の脱湿と無負荷の吸湿, AD: 連続負荷) のもとで含水率サイクル過程のクリープをうけた曲げセット試片を供試し, 吸湿過程のセットの回復と履歴の関係を検討した。また, 比較のために, 単一の吸湿過程 (A) あるいは脱湿過程 (D) のクリープによるセット試片を調製し, 含水率サイクルによるものと比較した。

結果を要約すると,

1. 除荷後の残留セット・コンプライアンス (J_s) は脱リグニンによって増加したが, コントロールに対する処理材の J_s の比でみると, 瞬間コンプライアンスの比と比例した。このことから, 脱リグニン処理は MS メカニズムに顕著な定量的な変化をもたらすが, 定性的なシステムは変化しないと思われる。

2. “Ad” あるいは “A” のセットの回復は, どの脱リグニン処理レベルにおいても “Da” または “D” より小さい。試験片調整における含水率範囲内では, “Ad” または “A” の回復は遅く, これを超えると速くなった。“Da” と “D” では逆で, “AD” では一定になった。“AD” の回復曲線は “Ad” と “Da” の回復曲線の重ねあわせと一致した。

3. 脱リグニン処理によって含水率範囲は拡大し, この上限は回復曲線の変曲点とほぼ一致した。この変曲点前後の回復速度の差は, Ad・A および Da・D 試験片において, 脱リグニン処理によって減少した。

続報において, 繊維方向試験片のメカノソープティブクリープに及ぼす脱リグニン処理の影響を, さらに検討する予定である。

文 献

- 1) 徳本守彦: 木材学会誌 **37**(6), 505-510 (1991).
- 2) 徳本守彦: 材料 **47**(4), 374-379 (1998).
- 3) 徳本守彦: 木材学会誌 **47**(3), 189-197 (2001).
- 4) Hunt, D. G.: *J. Materials Sci.* **19**(5), 1456-1467 (1984).
- 5) 張 文博, 徳本守彦, 武田孝志, 安江 恒: 木材学会誌 (投稿中).