

# 脆性金属材料の理想的な表面清浄状態での真強度の測定 と環境脆化現象の解明

(研究課題番号 07455279)

平成7年度～平成8年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 森 永 正 彦  
(名古屋大学・工学部・教授)

## はしがき

耐熱BCC合金や金属間化合物をはじめとする先端金属材料は、将来の超高温材料として大変注目されている。しかしながら、その強度特性が試験環境のような外部的な要因により、大きく左右されることが最近わかってきている。このことは、これまでの材料強度の測定値は必ずしも材料固有の特質を表すものではなく、試験環境により影響を受けた、いわば見掛けの性質である場合が多いことを示唆している。本研究は、理想的な環境の下で真の材料強度を測定し、環境脆化の問題に対して新たな視点を与えることを目的としている。

このため、「試料表面清浄用イオン銃付き超高真空雰囲気引張り試験機」を新たに試作し、本実験に供した。本装置を使えば、超高真空雰囲気でアルゴンイオン・スパッタリングによって試料表面を清浄にした後、*in situ*で引張り試験ができる。同時にオージェ電子分光法による表面分析も可能である。これと同等な装置は国内はもとより世界にもない。この新しい装置を使って、純金属(Cr, Mo, Ti, Ni, Al)と合金(Ti-6mass%Al-4mass%V, Fe-3mass%Si)の強度特性を調べた。

この結果、幾つかの興味ある事実が判明した。例えば、試料表面の状態や試験環境が高温金属素材の強度特性に影響を及ぼすことがわかった。すなわち、超高真空下で引張り試験をした結果、いずれの材料においても、その0.2%耐力あるいは引張り応力は表面を清浄にしたとき増加した。その増加率は、Cr単結晶、Mo単結晶、Ni単結晶の順に変わり、これは金属酸化物の標準生成自由エネルギーの順と良く対応していた。BCC,FCC金属によらず、表面の酸化皮膜が材料強度に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。また、これら高温金属素材でこれまで報告されている測定値は、真の強度より低く見積もられていることがわかった。

材料強度に対する新しいアプローチとして、本研究の成果報告書に対して、数多くの研究者が興味を持っていただければ存外の幸せである。最後に、本研究は研究分担者の他に、鈴鹿工業高等専門学校の江崎尚和氏、南部智憲氏、名古屋大学大学院生の和田敏伸氏、太田伸氏、金翼水氏および学生の福田晋士氏の協力のもとで行われたことを記し、感謝の意を表する。

名古屋大学図書	
和B	89642

## 研究組織

研究代表者: 森永正彦 (名古屋大学、工学部、教授)

研究分担者: 村田純教 (名古屋大学、工学部、助教授)

研究分担者: 古井光明 (名古屋大学、工学部、助手)

## 研究経費

平成7年度 5,800 千円

平成8年度 1,900 千円

計 7,700 千円

## 研究発表

### (1)学会誌等

M. Morinaga, Y. Murata, M. Furui and T. Wada "Large Enhancement of Yield Stress of Metals by Surface Etching in Ultra-High Vacuum" Scripta Metallurgica et Materialia, 印刷中

### (2)口頭発表

村田純教、古井光明、森永正彦

「材料の表面状態と強度特性(Ⅰ) -イオン銃とオージェ電子分光器を備えた超高真空中引張り試験機の試作」

日本金属学会秋季大会、北海道大学、平成8年9月

古井光明、和田敏伸、村田純教、森永正彦

「材料の表面状態を強度特性(Ⅱ) -金属単結晶の強度変化」

日本金属学会秋季大会、北海道大学、平成8年9月

南部智憲、江崎尚和、太田伸、金翼水、

古井光明、村田純教、森永正彦

「材料の表面状態を強度特性(Ⅲ) -鉄基合金の強度変化」

日本金属学会秋季大会、北海道大学、平成8年9月

太田伸、古井光明、村田純教、森永正彦

「Ni単結晶の表面状態と引張特性」

日本金属学会春期大会、東京理科大、平成9年3月

## 研 究 成 果

## [研究成果]

### 1. 目的

合金、金属間化合物などの金属系材料の機械的特性は、試験環境や材料の表面状態に依存することがよく知られている。本研究では、申請者らが試作した「オージェ電子分光器を備えた試料表面清浄用イオン銃付き超高真空雰囲気引張り試験機」を用いて、超清浄表面をもつ金属材料の引張り試験を超高真空中で行い、材料固有の機械的特性を調べ、材料強度の本質を明らかにすることを主な目的とする。

平成7年度の研究については、すでに添付した論文にまとめられているので、詳しくはそれを参照していただきたい。ここでは主に平成8年度で得た成果について述べることにする。平成8年度は前年度に引き続き、(i)FCCとBCCの強度特性に対する表面状態の効果、(ii)表面酸化物と合金母相との原子容の違い(PB比:Pilling-Bedworth比)と強度特性との関連を調べるために実験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料

今年度の研究目的を達成するために、実験にはFCC材料として純Niと純Al、BCC材料としてFe-3%Si合金(%は質量%)を用いた。ここで、Feについては、純Feでは単結晶作製が難しかったため、あえて3%Siを添加した。それぞれの金属、合金の単結晶を一方向凝固炉を用いてブリッジマン法により、引き抜き速度 $27.8\mu\text{m/s}$ (10cm/h)で作製した。その結晶成長方位は[001]に近い。正確な結晶成長方位は背面反射ラウエ法により測定した。

##### (1) 引張り試験用試料

各単結晶材からゲージ部直径2mm、ゲージ部長さ4mmの試験片を削り出した。その試験片ゲージ部をエメリー紙(No.2000)を用いて機械的に研磨した後、粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いてバフ研磨を行った。その後、純Niについては25%硝酸－メタノール溶液を用いて20Vで、純Alについては20%過塩素酸－メタノール溶液を用いて15Vで、Fe-3%Si合金については10%過塩素酸－酢酸溶液を用いて20Vでそれぞれ電解研磨を行い、引張り試験用試料とした。

また、一部の試料については電解研磨後、管状炉を用いて高温大気中で試料表面に厚さ約100nmの酸化皮膜を生成させ、引張り試験に供した。その酸化条件は、純Niについては873Kで30s、純Alは673Kで300s、Fe-3%Si合金については673Kで

180sである。

## (2) 光電子分光用試料

単結晶から切り出した直径4mm、厚さ1mmの円板状試料の表面を、2 - 1 節に述べた方法で、機械的研磨、電解研磨および酸化処理を行い、X線光電子分光(XPS)用試料とした。

## 2 - 2 実験方法

### (1) 引張り試験

電解研磨したままの試料および酸化皮膜を生成させた試料について、「オージェ電子分光器を備えた試料表面清浄用イオン銃付き超高真空雰囲気引張り試験機」を用いて、引張り試験を行った。

引張り試験の試験手順、条件は以下の通りである。まず、 $5 \times 10^{-7}$  Paの超高真空中でオージェ電子分光器を用いて表面分析を行い、表面に存在する元素を検出した。次に、スパッタエッチングを行う試料については、加速電圧5kVで十数時間のArイオン・スパッタエッチングを行った。なお、本装置のイオン銃のエッチング速度は $\text{SiO}_2$ 換算で約0.083nm/s(約3000Å/hr)である。その後、再び表面分析を行い、酸化膜が除去されたことを確認した。続いて、上述の超高真空中、室温、歪み速度 $1.11 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で引張り試験を行った。

### (2) 酸化皮膜の同定

純Ni、純AlおよびFe-3%Si合金に上述の熱処理で生成させた酸化物を同定するために、X線源としてMgを用いたX線光電子分光(XPS)による測定を行った。同定に用いたスペクトルはO1s、Ni2p、Al2p、Si2pおよびFe2pである。

なお、O1sのピーク位置は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中では531eV\*、 $\text{SiO}_2$ 中では533eV、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中では530eVであることがわかっている。また、それぞれNi単体の $\text{Ni}2p_{3/2}$ は852.7eV、NiO中の $\text{Ni}2p_{3/2}$ は853.8eV、Al単体のAl2pは72.7eV、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のAl2pは74.4eV、Si単体のSi2pは99.2eV、 $\text{SiO}_2$ 中のSi2pは103.3eV、Fe単体の $\text{Fe}2p_{3/2}$ は707.0eV、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Fe}2p_{3/2}$ は710.9eVのスペクトル位置にあることも知られている。

---

\* eV ( $=0.1602 \times 10^{-19} \text{J}$ )はSI単位ではないが、便宜上ここでは用いる。

### 3. 実験結果

#### 3-1 引張り試験

図1に純Ni、図2に純Al、図3にFe-3%Si合金の超高真空中での引張り試験の結果を示す。いずれの図においても、破線は電解研磨のままの試料(以後ASEP材と略称)、実線は電解研磨後Arイオン・スパッタエッチングにより表面を清浄にした試料(以後EPSP材と略称)、点線は酸化処理のままの試料(以後ASOX材と略称)の結果を示す。また、それぞれのデータに示した三角の印はそれぞれのデータの応力最大値となる点、言い換えれば、最大一様伸びの点を示している。図1の純Niおよび図3のFe-3%Si合金については、図中右上のステレオ三角形上に引張り軸方向を示した。

純Niでは、引張り応力の最大値はASEP材では184.8MPa、EPSP材では173.8MPa、ASOX材では173.8MPaであった。その応力最大点における一様伸び限界は、弾性伸びも含めてASEP材では42%、EPSP材では55%、ASOX材では43%であった。同様に純Alでは、最大応力値は、ASEP材では38.1MPa、EPSP材では37.7MPa、ASOX材では35.8MPaであり、一様伸びはいずれの条件の試料でもほぼ20%であった。Fe-3%Si合金についてみると、最大応力値は、ASEP材では357.0MPa、EPSP材では356.9MPa、ASOX材では347.5MPaであり、一様伸びはASEP材とASOX材で約33%、EPSP材では約35%であった。ここで、純Alにおいて一様伸びが他の材料に比べて小さくなった理由については不明である。

以上の結果から、いずれの材料においても酸化処理をしたASOX材では、電解研磨のままのASEP材に比べ、最大応力値が低下していることがわかる。その低下量を比較すると、純Niでは11.0MPaと最も大きく、次いでFe-3%Si合金が9.5MPaであり、純Alは2.3MPaで最も小さかった。ただし、これらの値をそれぞれのASEP材の最大応力値の割合でみると、純Niでは5.95%、純Alでは6.04%、Fe-3%Si合金では2.66%となり、純Alの低下量の割合が最も大きかった。

一方、Arスパッタを行ったEPSP材の最大応力値は、純AlとFe-3%Si合金ではASEP材とほぼ同等であったが、純NiではASOX材のそれと同等となった。

図4～図6に、それぞれ純Ni、純Al、Fe-3%Si合金のArイオン・スパッタエッチングの前とスパッタエッチング後のオージェスペクトルを示す。いずれの材料においてもスパッタエッチング後には酸素のスペクトル強度がスパッタ前に比べ激減しており、試料表面が清浄になっていることがわかる。ただし、純Niについて



は、スパッタエッチング後にもやや大きなCのスペクトルが認められる。この理由については現在不明であるが、Niにもともと含まれているC不純物によるのかもしれない。

### 3-2 X線光電子分光測定

図7にFe-3%Si合金の酸化試料のXPS測定結果を示す。図7(a)のFeについての結果をみると、723eVと711eVにピークが認められる。上述したようにFe単体の $\text{Fe}2p_{3/2}$ は707.0eV、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Fe}2p_{3/2}$ は710.9eVであるので、この2つのピークは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の $\text{Fe}2p_{1/2}$ と $\text{Fe}2p_{3/2}$ であることがわかる。従って、この試料表面には $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が形成されていることが確認された。

次に図7(b)のSiについての結果をみると、スペクトルがかなり広がっているが、102eV、98eV、93eVに3つのピークが観察される。このうち93eVに見られる比較的強いピークは $\text{Fe}3s_{1/2}$ である。また、Si単体の $\text{Si}2p$ は99.2eV、 $\text{SiO}_2$ 中の $\text{Si}2p$ は103.3eVに現れる。従って、残り2つのピークはこれらに対応しているものと考えられる。そのピーク強度はいずれも弱いので、 $\text{SiO}_2$ とSiはFe-3%Si合金の酸化試料表面に存在するものの、その量はわずかであることが推定される。

このことは、図7(c)のOのスペクトルをみてもわかる。2-2節の(2)で述べたように、 $\text{SiO}_2$ 中の $\text{O}1s$ の位置は533eV、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の $\text{O}1s$ の位置は530eVである。図7(c)の $\text{O}1s$ スペクトルを見ると、530.5eV付近に大きなピークが、また、532.5eVに小さなピークが認められる。したがって、Fe-3%Si合金の酸化試料の表面では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が大部分を占め、 $\text{SiO}_2$ はわずかであることがこの結果からもわかった。

なお、ここでは示さないが、純Niと純Alについても同様にXPS測定を行って、それぞれの表面酸化物がNiOおよび $\text{Al}_2\text{O}_3$ であることを確認している。

## 4. 考察

純Ni、純Al、Fe-3%Si合金の表面状態を変化させた試料の超高真空中で引張り試験をした結果について、最大応力値を比較すると、3-1節で述べたように、いずれの材料でも明らかな差が認められた。これまで報告されているBCC金属のみならずFCC金属においても、酸化皮膜の存在が機械的性質に影響を及ぼすことは明らかである。このことより、機械的特性の評価には、試料表面状態の制御がいかに重要かが分かる。

ここでは、本実験で得られた引張り試験の結果を（１）PB比、（２）酸化物の弾性率と金属の剛性率、の観点から考察を行う。

#### （１）PB比

Ni、Al、FeおよびSiについて、純物質とその酸化物の原子容の比であるPB比を表１に示す。表中の値が１より大きい場合、酸化物中の金属原子１個あたりの容積が純物質中のそれより大きいことを示している。このような場合、酸化物/金属の界面近傍の酸化物側には圧縮応力が、金属側には引張り応力が働く。PB比は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系で最も小さく、次いで $\text{NiO}/\text{Ni}$ 系で小さい。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 系と $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 系は大きく、その値はほぼ同じである。

#### （２）酸化物の弾性率と金属の剛性率

酸化物の弾性率については詳細なデータが不明であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の $c_{11}$ の値はそれぞれ、 $46.5 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ 、 $24.2 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ 、 $8.76 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で最も大きく、その値は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の約２倍である。

一方、Ni、Al、Feの剛性率は、それぞれ $7.7 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ 、 $2.60 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ 、 $8.0 \times 10^{10} \text{N/m}^2$ である。NiとFeはほぼ同じ大きさであり、これら２つの金属に比べて、Alの剛性率はそれらの約1/3と小さい。

以上のことをまとめてみると、

最大引張り応力減少率：純Al~純Ni>Fe-3%Si合金

PB比：Fe>Ni>Al

酸化物弾性率：Al>Fe

金属剛性率：Fe~Ni>Al

となる。PB比が大きいほど、また酸化物と金属との間の弾性率(又は剛性率)の差が大きいほど、最大引張り応力の減少率は大きくなると予想される。

これらのことから次のように考えられる。すなわち、Alはその酸化物とのPB比が最も小さいが、酸化物自体の弾性率が大きいこと、および金属の剛性率が小さいことにより、酸化物の存在によって表面が変形しやすい状態になっているものと考えられる。一方、NiとFeにおける金属剛性率はほぼ同じで、またデータはないがそれらの酸化物の弾性率もそれほど違わないと考えられる。PB比はFe>Niであるのにもかかわらず、最大引張り応力減少率が純Ni>Fe-3%Si合金となった理由としては、まず第一に、両者の結晶構造の差を挙げることができるかもしれない。すなわち、BCCのFe-3%Si合金とFCCの純Niとではすべり系が異なるため、単結晶

の方位がたとえ近くても、転位の生成と運動に差が生じるのは当然のことかもしれない。この他、Si添加により合金の剛性率が変化したこと、 $\text{SiO}_2$ の存在により $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 系のPB比が見掛け上、小さくなったこと、Fe直上にFeOが極薄く存在して、FeO/Fe系となることによってPB比が低下していることなども考えられるかもしれない。

純Niにおいてのみ酸化処理をしたASOX材とスパッタエッチングをしたEPSP材の最大応力がほぼ等しかったが、その理由は現在では不明である。データの再現性を含め、今後検討してゆく必要がある。

## 5. まとめ

純金属のNiとAl、およびFe-3%Si合金(%は質量%)の単結晶材を用いて、電解研磨を施した試料、Arイオン・スパッタエッチングをした試料、および673~873Kの高温大気中で試料表面に約100nmの厚さの酸化物を生成させた試料の強度特性を調べた。また、各試料の表面酸化物の同定はX線光電子分光法を用いて行った。

その結果をまとめると次のようになる。

1、各試料表面の酸化物は、純NiではNiO、純Alでは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Fe-3%Si合金では大部分 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ で、 $\text{SiO}_2$ がわずかに存在した。このとき同一材料では、最大引張り応力は電解研磨を施した試料やArイオン・スパッタエッチングをした試料に比べて、表面を酸化させた試料で最も低かった。その変化率の順は、

純Al~純Ni>Fe-3%Si合金

であった。

2、各材料間において、表面状態による最大引張り応力の変化率とPB比との間には明確な相関は認められなかった。PB比の外に、酸化物や母金属の弾性率も考慮する必要があることが示唆された。

本年度の研究結果から、BCC、FCC金属および合金によらず、表面酸化物が材料強度に影響を及ぼすことが明らかになった。今後、Arスパッタの材料表面と材料特性への影響、試験温度の影響などを検討することにより、さらに材料強度特性の本質が明らかになるものと考えられる。

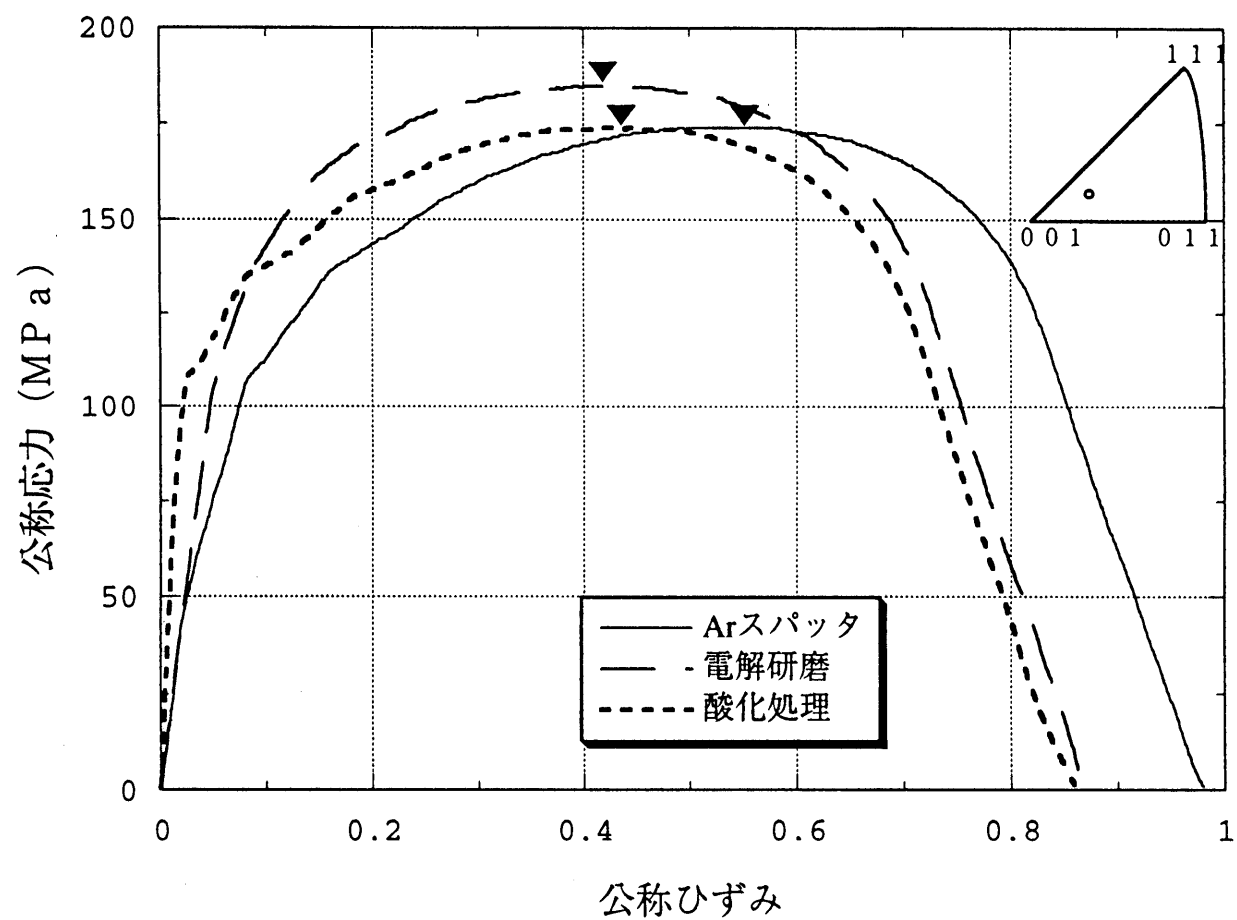


図1 純Niの公称応力－ひずみ曲線

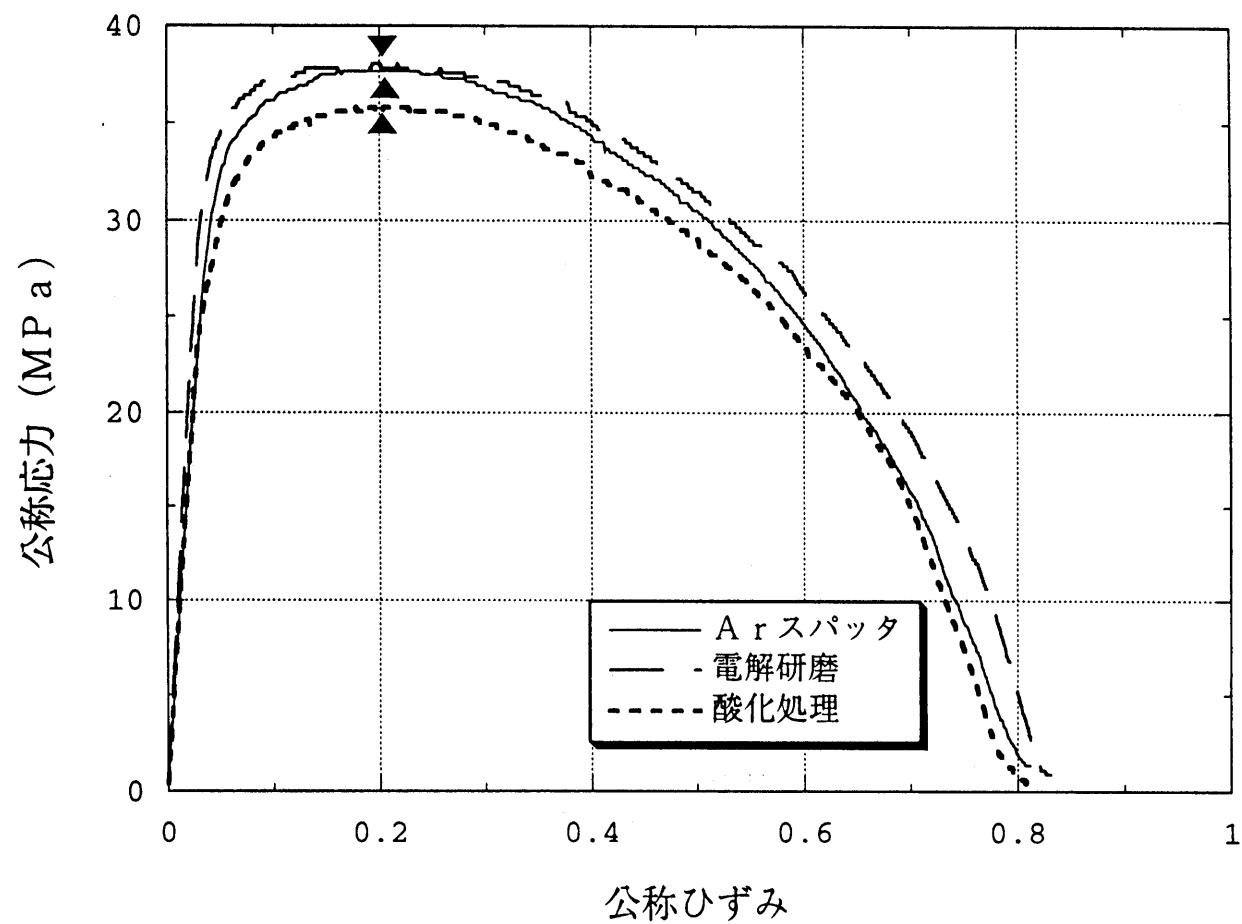


図2 純Alの公称応力－ひずみ曲線

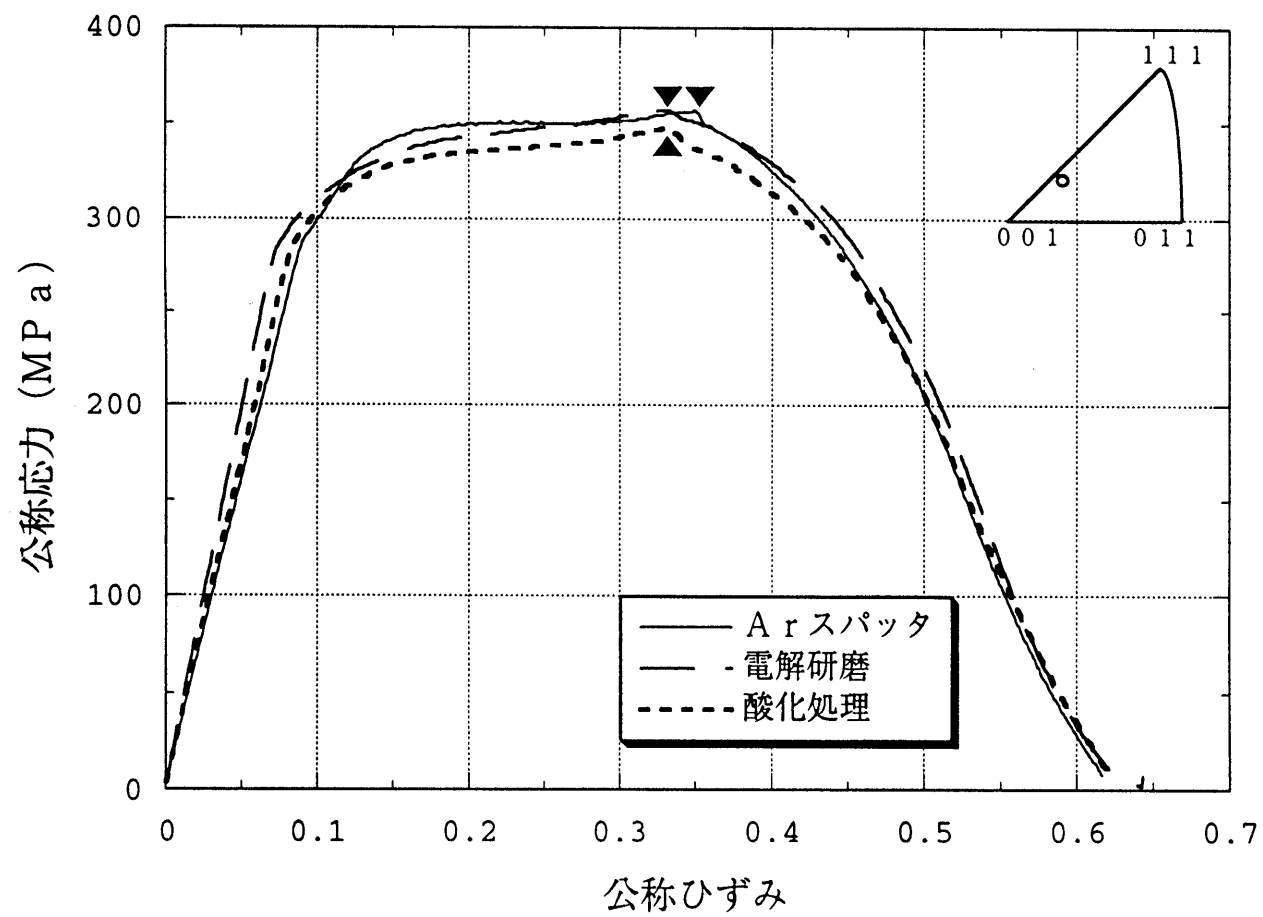
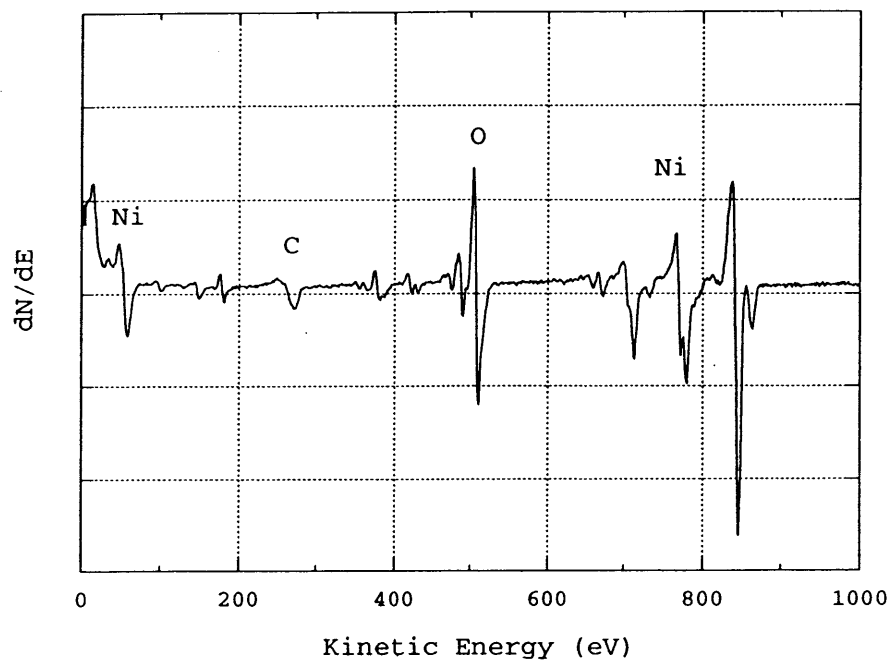


図3 Fe-3%Si合金の公称応力－ひずみ曲線

(a) スパッタ前



(b) スパッタ後

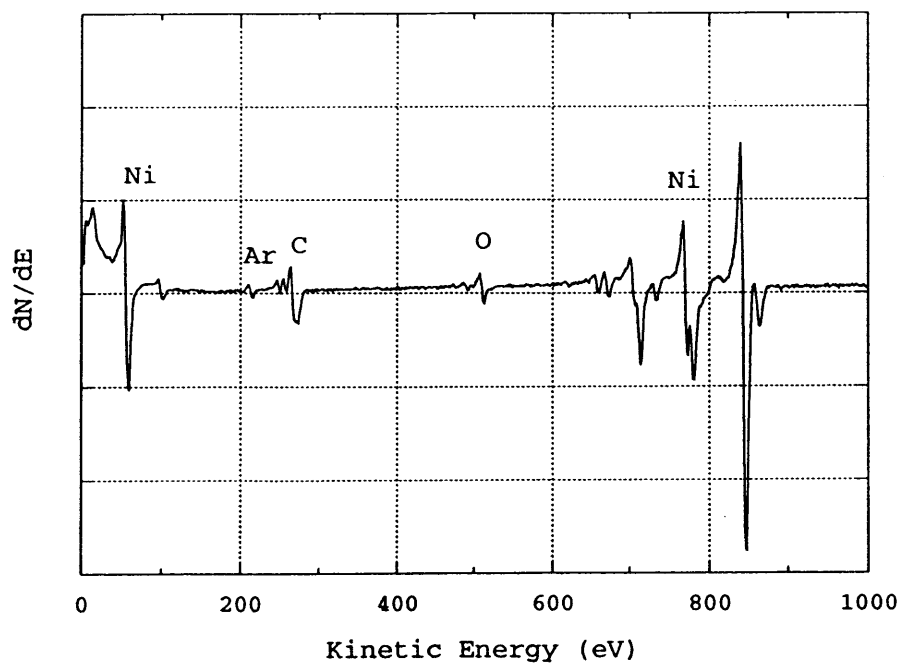
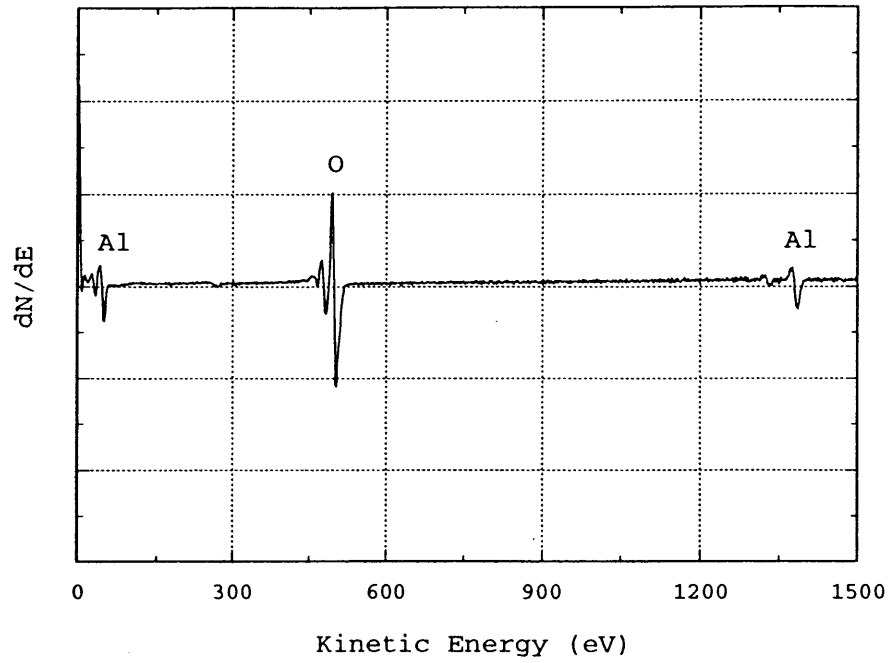


図4 純Niのスパッタ前後のオージェ電子スペクトル

(a) スパッタ前



(b) スパッタ後

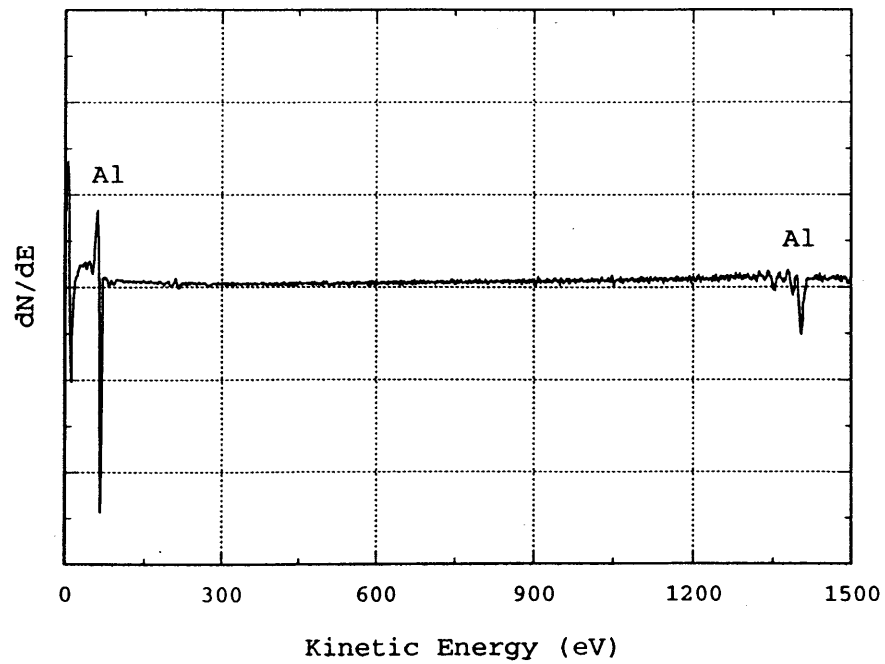
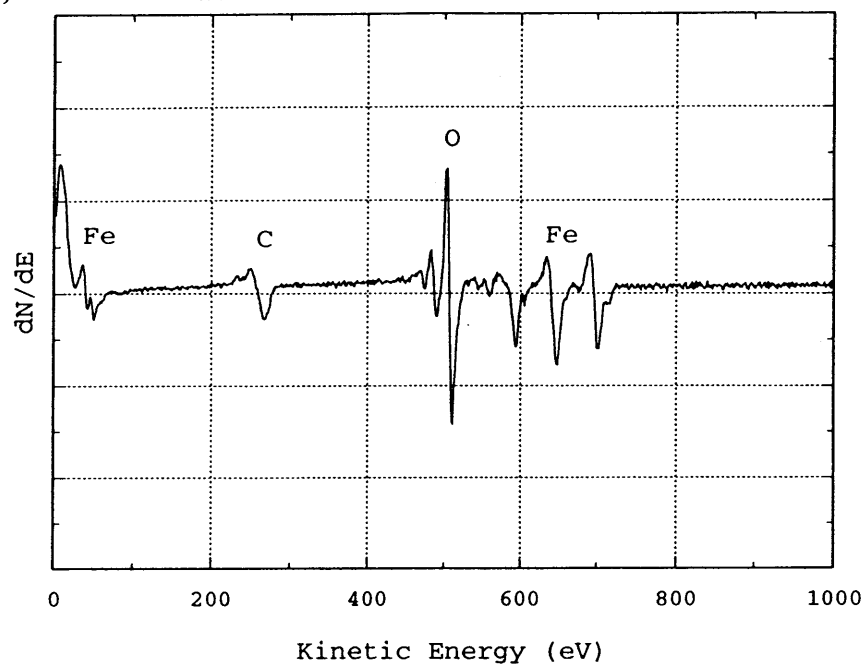


図5 純Alのスパッタ前後のオージェ電子スペクトル



(a) スパッタ前



(b) スパッタ後

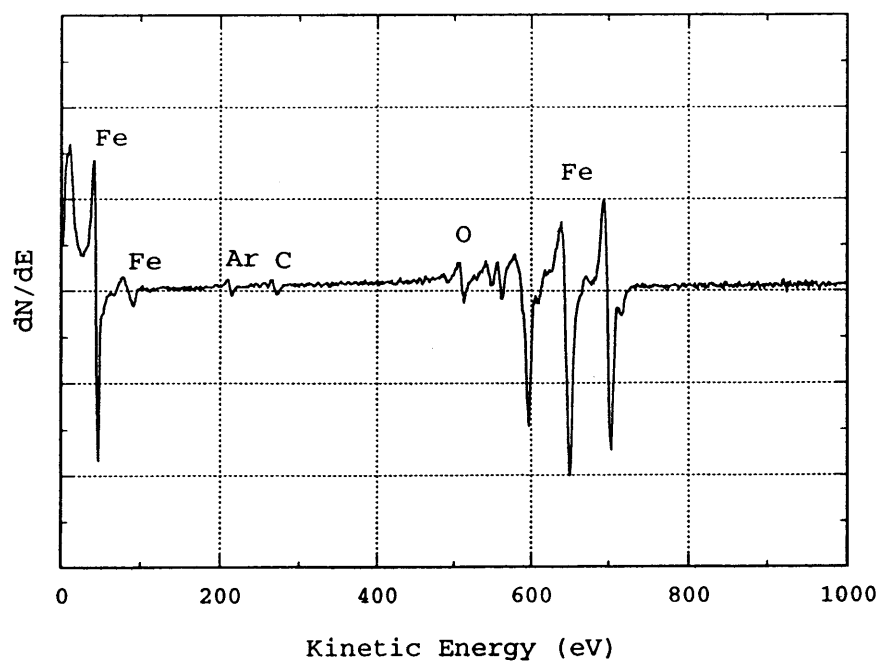
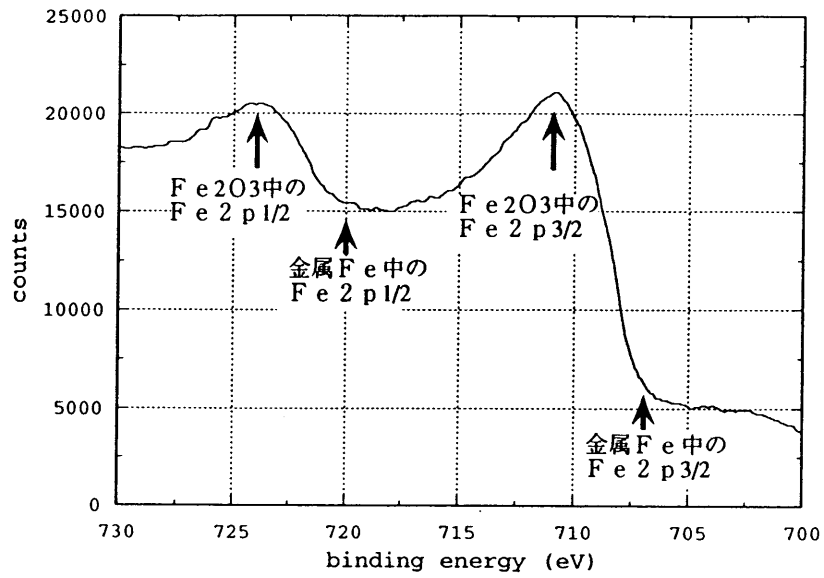
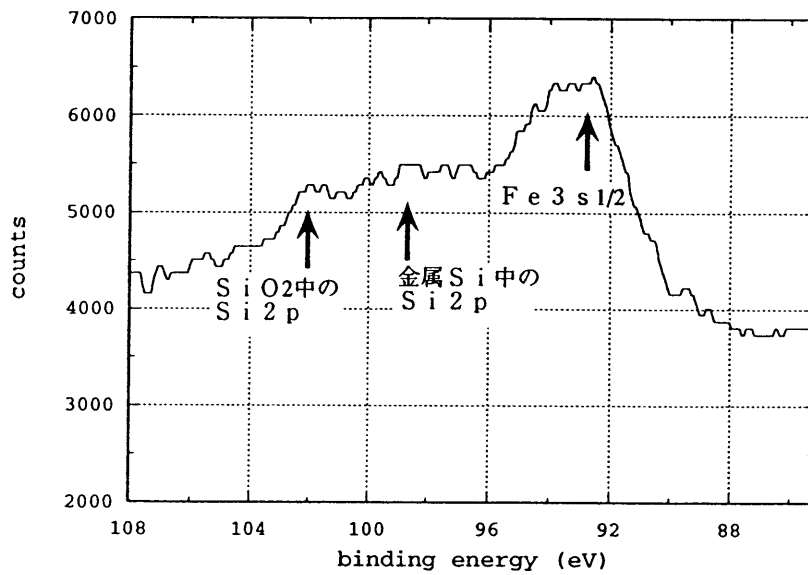


図6 Fe-3%Si合金のスパッタ前後のオージェ電子スペクトル

(a) Fe2p



(b) Si2p



(c) O1s

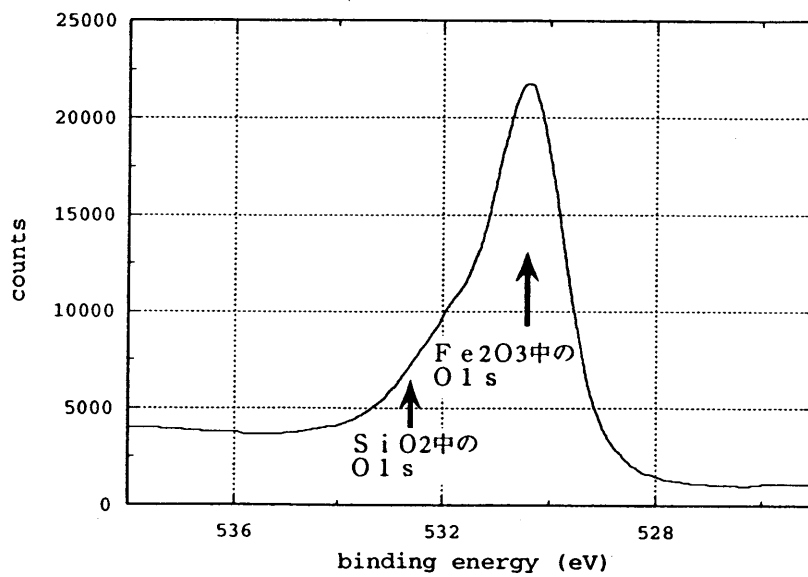


図 7 Fe-3%Si合金のXPSスペクトル

表 1 各種酸化物／金属系の P B 比

系	PB比
NiO／Ni	1.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ／Al	1.28
FeO／ $\alpha$ -Fe	1.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ／ $\alpha$ -Fe	2.14
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ／ $\alpha$ -Fe	2.10
SiO <sub>2</sub> ／Si	2.15

# Large Enhancement of Yield Stress of Metals by Surface Etching in Ultra-High Vacuum

M. Morinaga, Y. Murata, M. Furui and T. Wada

Department of Materials Science and Engineering,  
School of Engineering, Nagoya University  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01, JAPAN

## *Abstract*

The 0.2% yield stress was measured in an ultra-high vacuum condition with single crystal specimens of pure Cr, pure Mo and pure Ni, and also with polycrystalline specimens of pure Cr and Ti-6Al-4V. It was found that the removal of a thin surface oxide film by Ar ion etching increased the 0.2% yield stress in any specimen, in particular, in pure Cr and Ti-6Al-4V. An increasing rate of the yield stress depended largely on the type of oxides formed on the specimen surface. There was a general tendency that it became larger in those specimens which were coated with more stable oxide film.

## 1.Introduction

Recently, it has been revealed from a variety of experiments that mechanical properties of metallic materials are strongly dependent on the surface conditions of specimens and on the test environments as well. For example, it is known that bcc pure Nb becomes ductile when the surface is coated with the oxide film [1]. Such surface-oxide softening also takes place in other bcc metals such as pure Ta [2], pure Mo and pure W [3,4]. Furthermore, environmental embrittlement has been reported to occur in many intermetallic compounds [5]. For example, TiAl [6] and FeAl [7] are brittle in air, but ductile in vacuum. Similar results are also observed in Fe<sub>3</sub>Al [8], Co<sub>3</sub>Ti [9], Ni<sub>3</sub>Si [10] and Ni<sub>3</sub>(Si,Ti) [11]. Even for pure Cr, the ductility is higher in wet gas atmospheres than in dry gas atmospheres [12]. All these experimental results clearly indicate that external factors could affect significantly the mechanical properties of metallic materials. In other words, in order to get any intrinsic mechanical properties of them, it is necessary to control the specimen surface state and the testing atmosphere in an ideal manner as much as possible. For this purpose we have constructed a new apparatus suitable for measuring mechanical properties of metals and alloys.

## 2.New apparatus for tensile test

This is a tensile test machine equipped with an ultra-high vacuum chamber and with an Ar ion gun to clean the specimen surface by etching. The etching rate is about 0.08 nm/s for a SiO<sub>2</sub> plate when the gun is operated at the acceleration voltage of 2 kV. Also, surface compositions are monitored using an Auger electron spectroscopy. The external appearance of this apparatus is shown in Fig.1(a) and the internal view is illustrated in Fig.1(b). Also, in Fig.2 the size is shown of the test specimen used with this apparatus.

The specimen is first set in the etching position in a vacuum chamber, and the total system is evacuated as highly as about 10<sup>-7</sup> Pa, following a standard procedure for getting an ultra-high vacuum. Then the specimen surface is etched by an Ar ion gun. The uniform etching in the gauge part of the test specimen is well guaranteed by use of the

widely spread ion beams and also by the rotation of the specimen at a constant speed during etching. Then, the specimen is moved to the tensile part. If necessary, the specimen is heated-up at a certain test temperature up to 1273 K by conducting an electric current through the specimen and generating the Joule heat in it. Subsequently, it is mechanically tested employing a conventional method. The cross-head speed of the tensile machine is variable in the range of  $8.33 \times 10^{-6}$  to  $1.67 \times 10^{-1}$  mm/s. In this way a nominal stress-strain curve is obtained in an ultra-high vacuum condition for the specimen with a bare surface. It is noted here that both the surface layer effect and the environmental effect are able to be suppressed as low as possible in this tensile apparatus.

### 3. Experimental procedure

#### 3.1. Specimen preparation

Single crystals of pure Cr and pure Ni were grown by the zone-melting method and the Bridgman method, respectively. The growth rate was  $5.56 \times 10^{-3}$  mm/s for pure Cr and  $2.78 \times 10^{-2}$  mm/s for pure Ni. Also, a large single crystal of pure Mo was obtained in a giant polycrystalline specimen prepared by the stacking solidification method. The purities of raw materials were 99.96% for Cr and 99.9% for Ni and Mo.

In addition, two polycrystalline specimens were prepared. One was the sintered pure Cr. High purity chromium powders were sintered in a hydrogen atmosphere at about 1500 K, and then rolled into a plate of about 10 mm thickness in the temperature range of 873 to 1173 K. The density of the specimen after consolidation was about 96% of the bulk one. Grains of about  $100 \mu\text{m}$  were a little elongated along the rolling direction, but a marked preferred orientation was not normally developed in the structure [13]. The other was a Ti-6Al-4V alloy. This was prepared by the vacuum arc remelting method, followed by forging and rolling, and finally it was heat-treated at 978 K for 7.2 ks. The grains were equiaxial with the average size of about  $10 \mu\text{m}$ .

All these specimens were cut into shape for tensile tests as shown in Fig.2. The specimen surface was first polished with abrasive papers down to No.2000 and then a buff, dripping a solution of  $1\ \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders in water on it. Finally, electropolishing was further applied to every specimen using the conditions listed in Table 1 in order to remove a work-hardened layer on the abrasive surface.

### 3.2. Tensile test

With these specimens tensile tests were performed at room temperature. The vacuum in the chamber was controlled to be as low as  $5 \times 10^{-7}$  Pa, and the strain rate was set to be constant,  $1.11 \times 10^{-4}$  /s. A series of experiments was carried out using the specimens with and without surface etching. In case of the surface etching applied to the specimen, the acceleration voltage of the Ar ion gun was operated at 5 kV. The etching time varied depending on the specimens, namely, it was 10.8 ks for pure Cr and pure Mo, 7.2 ks for pure Ni and 21.6 ks for Ti-6Al-4V. The specimen surface will be etched at least by a few hundreds nm in thickness. The surface oxide film, which will form during the exposure of the specimen to air after electropolishing, may be as thin as the order of a few tens nm, even though the thickness was not measured in the present experiment. It was supposed that the surface oxide film could be probably removed completely by this etching treatment. In fact, the Auger electron signal which was taken from pure Ni in the course of etching, scarcely varied with the etching time after 600 s.

## 4. Results

### 4.1. Pure Cr

The nominal stress-strain curve for single crystal pure Cr is shown in Fig.3 together with the Auger electron data taken from etched and non-etched specimens. The crystal orientation was determined by the X-ray back-reflection Laue method and shown in a stereographic projection in the figure. Both the etched and non-etched specimens had the

same crystal orientation, since they were cut carefully from the same crystal bar by employing the same cutting procedure. Similar specimen-preparation was also done for the other single crystals, pure Ni and pure Mo.

From Fig.3(b) and (c), it was apparent that the etching reduced the O and C signals, but instead enhanced the Cr signals. This clearly indicates that a thin oxide film as well as the other contaminant layer existing on the surface was possibly removed by the Ar ion etching. However, a small Ar peak was observed due to the introduction of Ar ions into the specimen by etching.

From the nominal stress-strain curves shown in Fig.3(a), it was evident that the surface etching enhanced the 0.2% yield stress remarkably. The respective values of the 0.2% yield stress are listed in Table 2. As shown in Fig.4, this was also true in case of the sintered pure Cr, even though the nominal stress-strain curve was quite different from that of the single crystal pure Cr.

Single crystals fractured in a ductile manner, while showing a necking before breaking. In fact, as shown in Fig.5 (a) and (b), the fracture surface was elliptical and the area was larger in the etched specimen than in the non-etched specimen. On the other hand, the sintered Cr specimens fractured in a brittle manner, irrespective of the surface etching, as shown in Fig.5 (c) and (d).

#### 4.2. Pure Mo

The results for the single crystal pure Mo are shown in Fig.6. The surface etching caused the increase in the Mo signal, but still there were the O and the C signals remaining in the Auger electron data. However, these may be interpreted as due to the signals from the impurities existing intrinsically in the bulk specimen, but not from the surface.

As shown in Fig.6(a) and Table 2, the 0.2% yield stress of pure Mo increased slightly by the surface etching. Also, the nominal stress-strain curves exhibited a continuous stress drop due to the necking of the specimens.



#### 4.3. Pure Ni

The results are shown in Fig.7 for the single crystal pure Ni. The necking phenomenon was also observed in the nominal stress-strain curves. From the Auger electron data shown in Fig.7(b) it was apparent that the specimen surface became clean by etching. However, as shown in Fig.7(a) and Table 2, there was a very small change in the 0.2% yield stress with etching.

#### 4.4. Ti-6Al-4V

The results are shown in Fig.8 for the polycrystalline Ti-6Al-4V. The Ar signal was observed after etching, but there was the large increase in the Ti, Al and V signals with the attendant decrease in the O and C signals in the Auger electron data. Therefore, it was supposed that the surface was cleaned by etching. From the nominal stress-strain curve shown in Fig.8(a), it was found that the 0.2% yield stress increased considerably by etching.

### 5. Discussion

#### 5.1. Increase in the 0.2% yield stress by etching and its correlation with the free energy of formation of oxides

As summarized in Table 2, for every material the 0.2% yield stress increased by removing the surface film by etching. Here, the increasing rate,  $\Delta \sigma_y / \sigma_y$ , was defined as,

$$\Delta \sigma_y / \sigma_y = \frac{\sigma_y(\text{etched}) - \sigma_y(\text{non-etched})}{\sigma_y(\text{etched})},$$

where  $\sigma_y(\text{etched})$  and  $\sigma_y(\text{non-etched})$  are 0.2% yield stresses of etched and non-etched specimens, respectively. This value,  $\Delta \sigma_y / \sigma_y$ , was remarkably large in pure Cr and Ti-6Al-4V, but small in pure Ni. The change in pure Mo was intermediate between them.

This trend appeared irrespective of single crystals or polycrystals. Also, it seemed to be independent of the crystal structure, since pure Cr and pure Mo have a bcc structure, whereas pure Ni has a fcc structure and Ti-6Al-4V has a mixed structure of bcc Ti ( $\beta$ -Ti) and hcp Ti ( $\alpha$ -Ti). Also, as explained earlier, surface etching introduced Ar ions into every specimen. However, this effect on the yield stress will be small, as might be expected from the present result of pure Ni, showing a very small change in the yield stress even after the Ar ion etching.

In order to understand this phenomenon for the increase in the 0.2% yield stress by etching, we first referred to an Ellingham diagram, which shows the free energy of formation of metal oxides,  $\Delta G$ , as illustrated in Fig.9. When compared this  $\Delta G$  with the present results, it was seen that there was a general trend that the 0.2% yield stress changed more largely by etching in those metals and alloys (e.g., pure Cr, Ti-6Al-4V) which possessed the lower  $\Delta G$ . In fact, when compared the  $\Delta G$  value among the single crystal pure metals, it changes in the order,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MoO}_2 < \text{NiO}$ . This order was consistent with the order of the increasing rate of 0.2% yield stress,  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ni}$ . Thus, the increase in the yield stress depends strongly on the type of the oxide film formed on the surface. Also, it is now evident that a thin surface oxide layer (or oxide-like layer) formed even after electropolishing affects the 0.2% yield stress of metals and alloys.

## 5.2. Effect of surface oxide layer on the 0.2% yield stress

It is known that the existence of oxide layers on the surface of bcc pure Nb, Mo, Ta and W could lower the 0.2% yield stress [1-4]. This lowering of the yield stress (i.e., the so-called softening) may be interpreted as due to the generation of mobile dislocations near the metal interface with the oxide film. The elastic stress, originating from the mismatch of the lattice parameters between them, probably assists for dislocations to be generated in the metal interface [1], even though the detailed mechanism is still unknown.

It is stressed here that such a softening mechanism is operating more or less in any metal and alloy systems, as confirmed in the present experiment. In particular, it will work dominantly in the systems containing oxide-forming elements, where the oxide film is formed readily on the metal surface and induced a large elastic stress at the interface between the metal and the oxide. For such metal systems the yield stresses reported in previous investigations are probably underestimated, as far as tensile tests have been performed in a conventional way.

## 6. Conclusion

It is concluded that yield stresses of bulk metals and alloys are sensitive to the existence of thin oxide or oxide-like films on the surface. The intrinsic yield stresses of most metals and alloys are probably higher than the reported values which have been obtained by a conventional mechanical test in air using the specimens coated with some oxide films.

## Acknowledgments

The authors would like to express sincere thanks to Professor T. Mori of the Tokyo Institute of Technology for his helpful discussion on the present result. We also acknowledge Prof. H. Mori of Osaka University for the use of a zone-melting equipment for single-crystal growth of pure Cr, Dr. Fujine of Daido Steel Co. Ltd., for providing us a large single crystal ingot of pure Mo, Dr. K. Kuroda of Sumitomo Metal Co. Ltd., for providing us a Ti-6Al-4V alloy, and Dr. T. Sakaki of Tosoh Co. Ltd., for providing us sintered Cr with high purity. We are also indebted to Mr. Matsumoto of Sakae Seiki Co. Ltd., and Mr. K. Kubo of Mitsubishi Heavy Ind. Co. Ltd., for their help in cutting specimens for tensile tests. This research was supported by the Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture of Japan.

## References

1. V. K. Sethi and R. Gibala, *Acta Met.*, 25, 321 (1977).
2. V. K. Serhi and R. Gibala, *Scripta Metall.*, 9, 527 (1975).
3. J. E. Talia, L. Fernandez and R. Gibala, *Scripta Metall.*, 12, 737 (1978).
4. T. Tottori, J. E. Talia and R. Gibala, *Scripta Metall.*, 14, 1153 (1980).
5. N. S. Stoloff, *J. Metals*, 40(12), 23 (1988).
6. C. T. Liu and Y. W. Kim, *Scripta Metall. et Mater.*, 27, 599 (1992).
7. C. T. Liu, E. H. Lee and C. G. McKamey, *Scripta Metall.*, 23, 875 (1989).
8. C. T. Liu, C. G. McKamey and E. H. Lee, *Scripta Metall.*, 24, 385 (1990).
9. T. Takasugi and O. Izumi, *Scripta Metall.*, 19, 903 (1985).
10. C. T. Liu and W. C. Oliver, *Scripta Metall. et Mater.*, 33, 661 (1995).
11. C. L. Ma, T. Takasugi and S. Hanada, *Scripta Metall. et Mater.*, 32, 1025 (1995).
12. T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga, Y. Matsumoto and T. Sakaki, *Scripta Metall. et Mater.*, 32, 407 (1995).
13. M. Morinaga, T. Nambu, J. Fukumori, M. Kato, T. Sakaki, Y. Matsumoto, Y. Torisaka and M. Horihata, *J. Mater. Sci.*, 30, 1105 (1995).

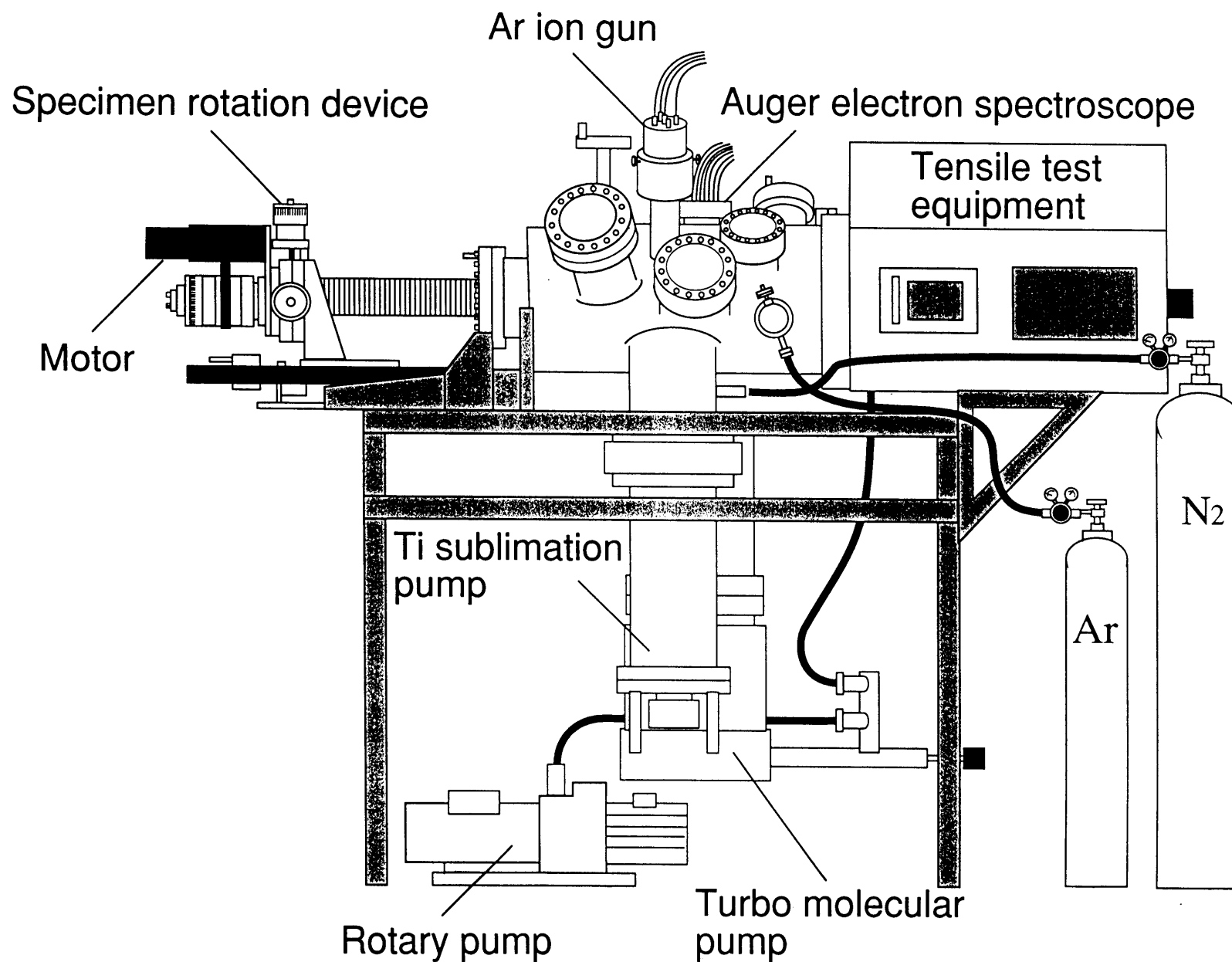


Fig.1 (a) Schematic illustration of ultra-high vacuum tensile test machine.

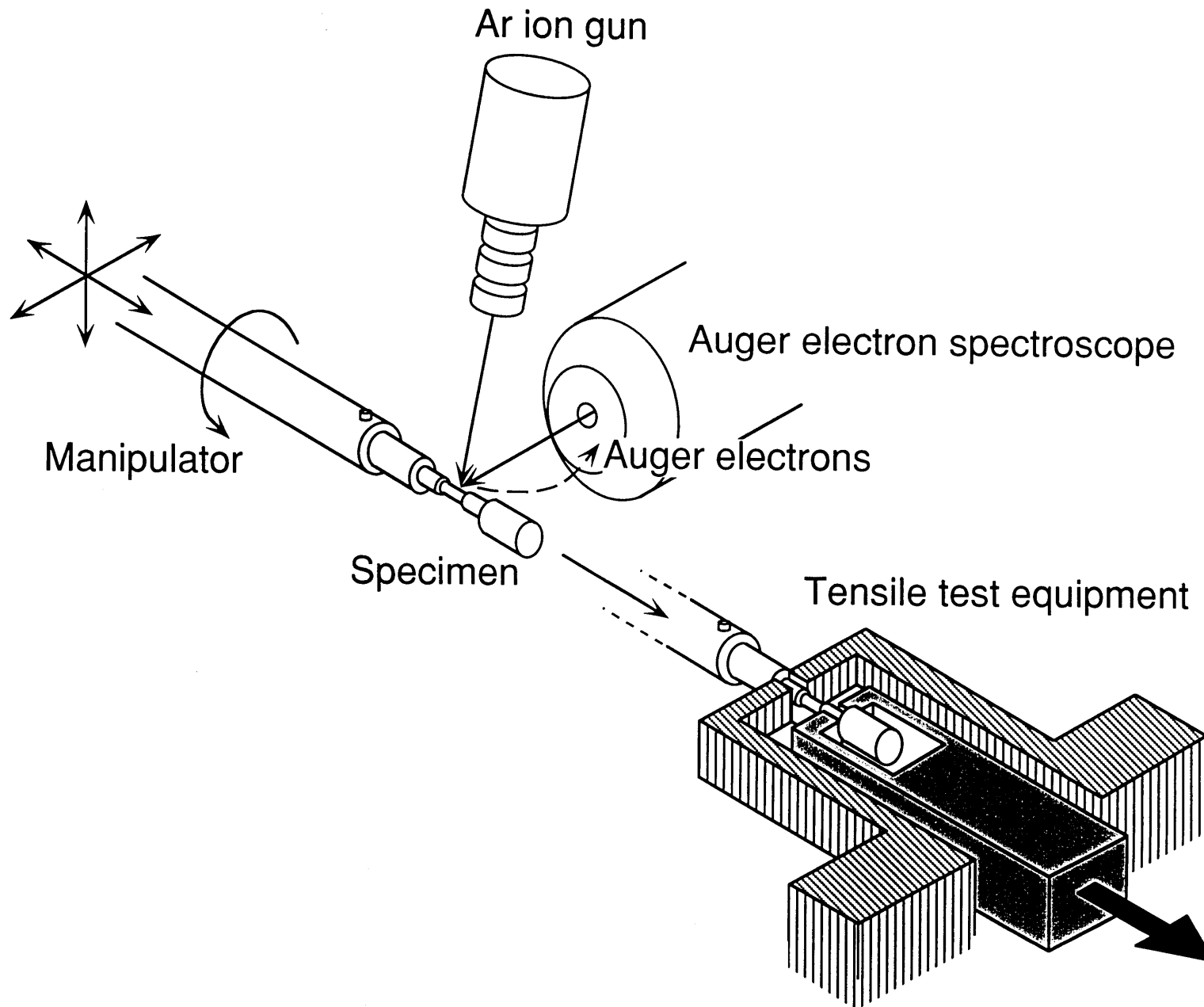


Fig.1 (b)internal view of test machine with an ultra-high vacuum chamber and a tensile test equipment.

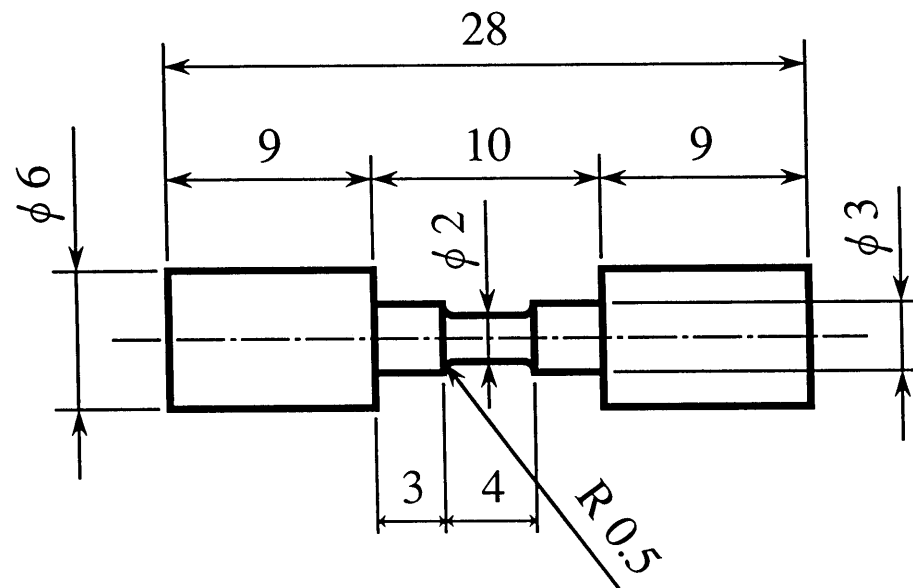


Fig.2 Size of specimen used for the ultra-high vacuum tensile test.

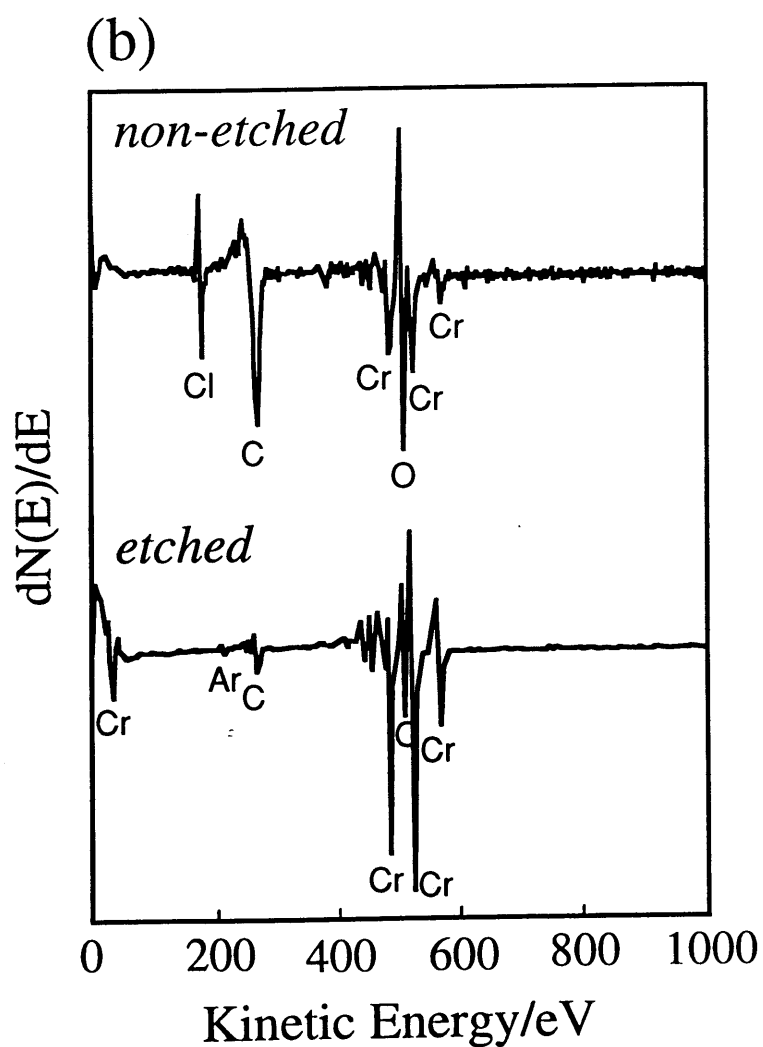
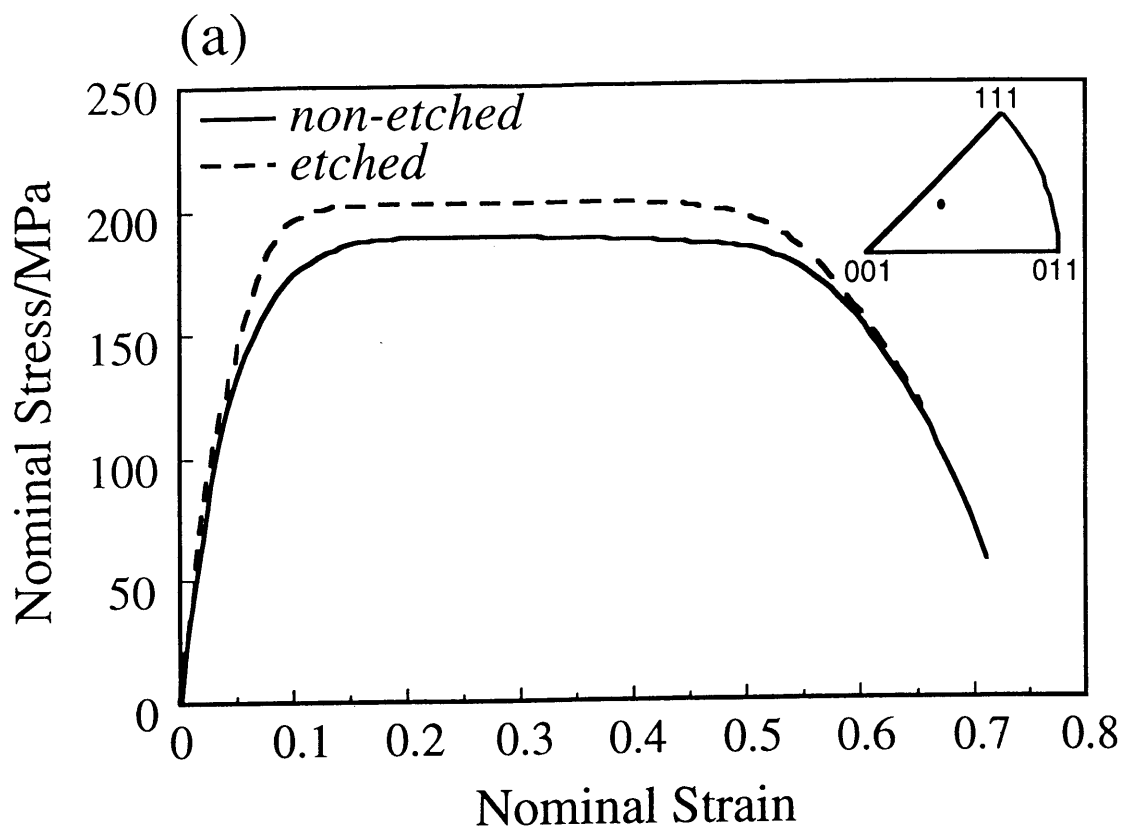


Fig.3 (a)Nominal stress-strain curves and (b)Auger electron spectra from etched and non- etched single crystal pure Cr.



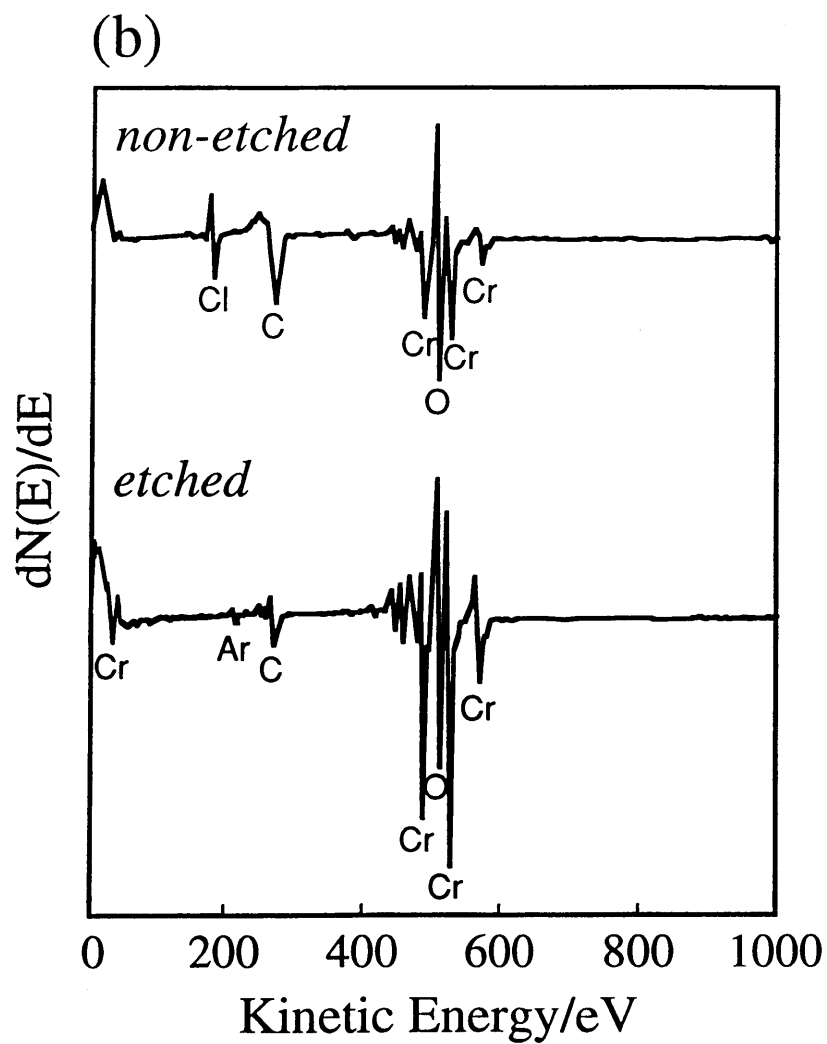
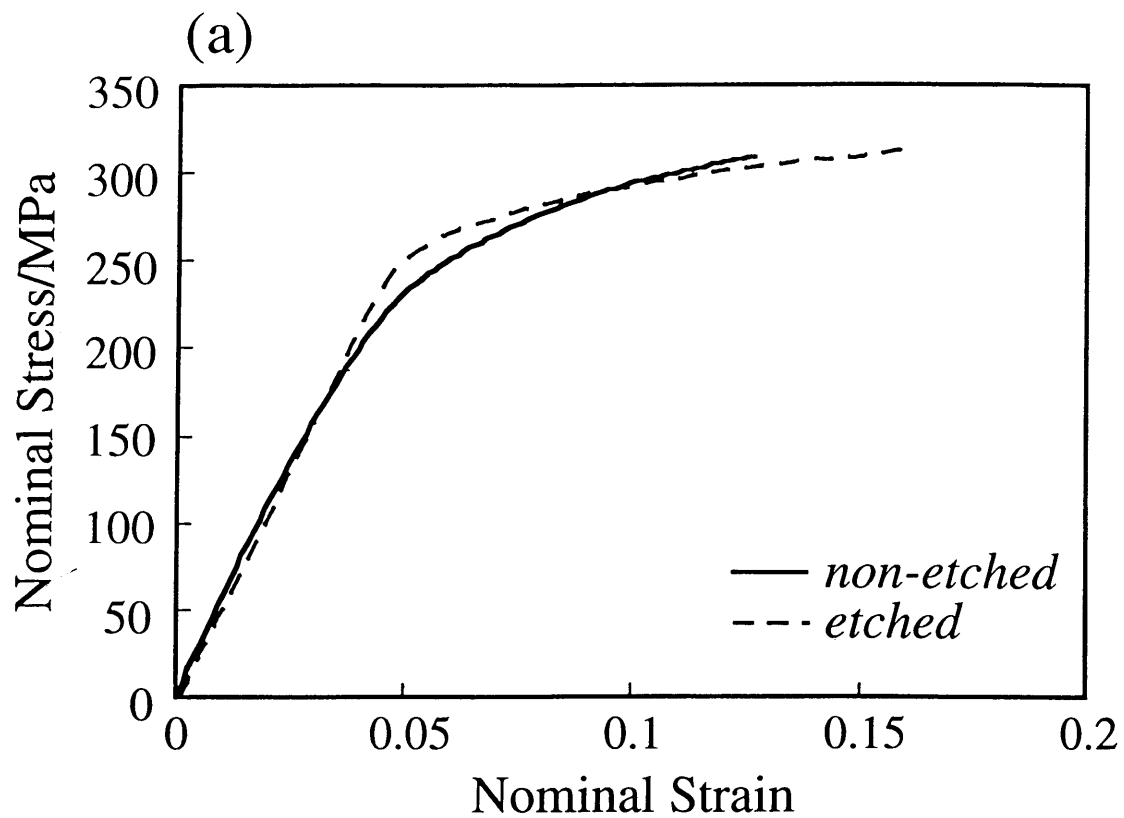
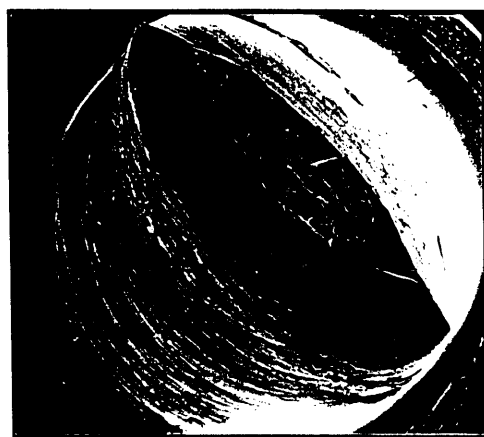
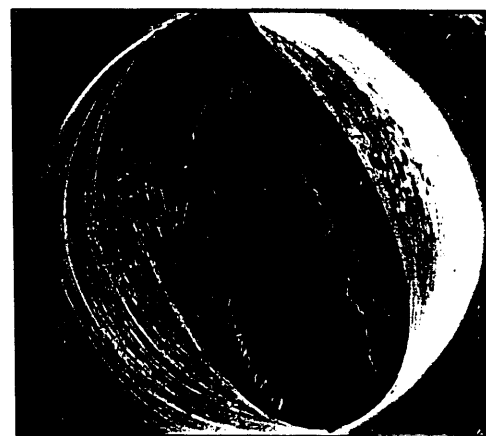


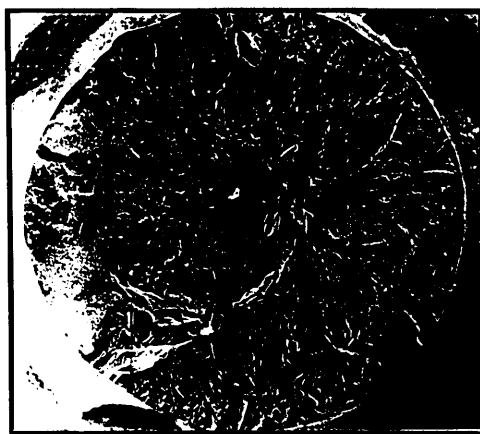
Fig.4 (a)Nominal stress-strain curves and (b)Auger electron spectra from etched and non-etched sintered pure Cr.



(a)



(b)



(c)



(d)

$600 \mu\text{m}$

Fig.5 Fracture surfaces of (a)non-etched and (b)etched single crystal Cr and of (c)non-etched and (d)etched sintered Cr specimens.

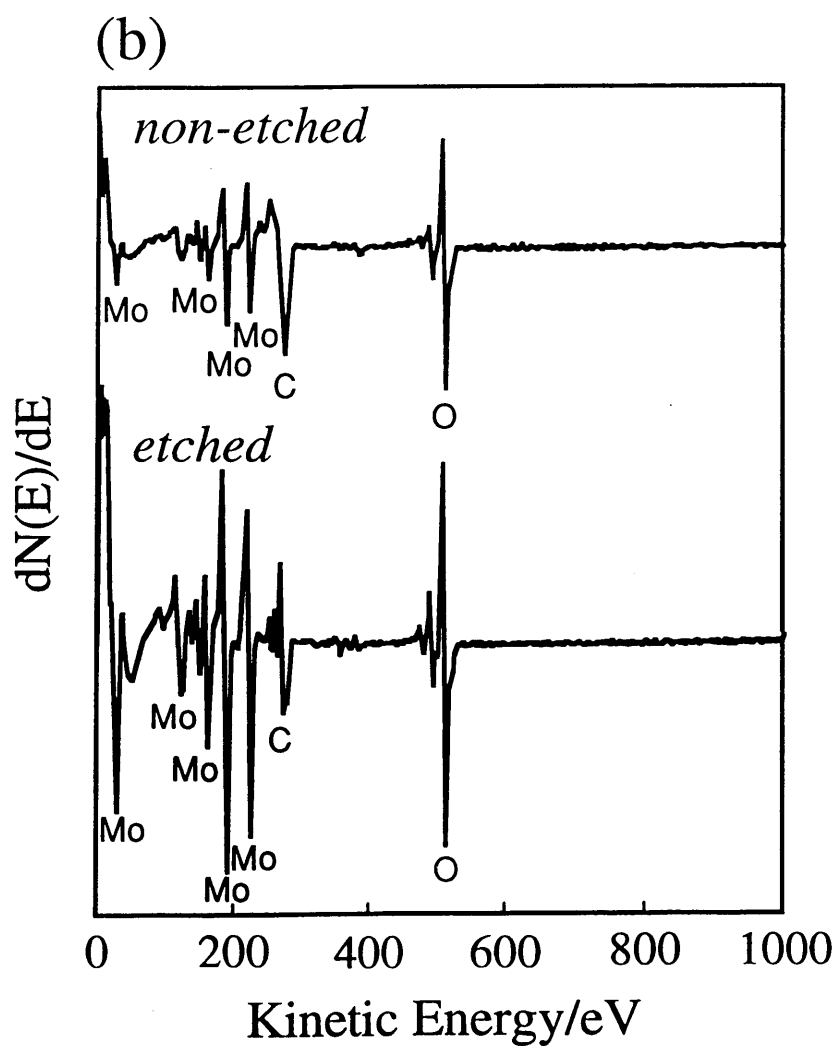
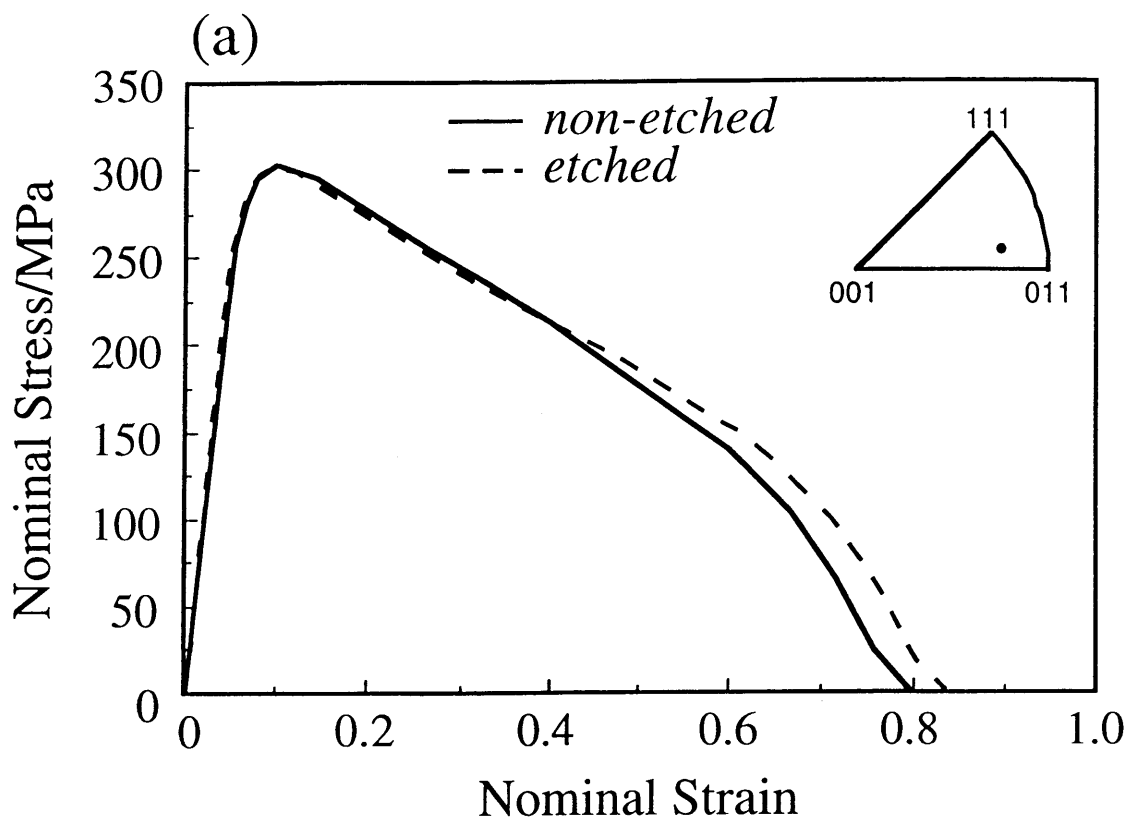


Fig.6 (a)Nominal stress-strain curves and (b)Auger electron spectra from etched and non-etched single crystal pure Mo.

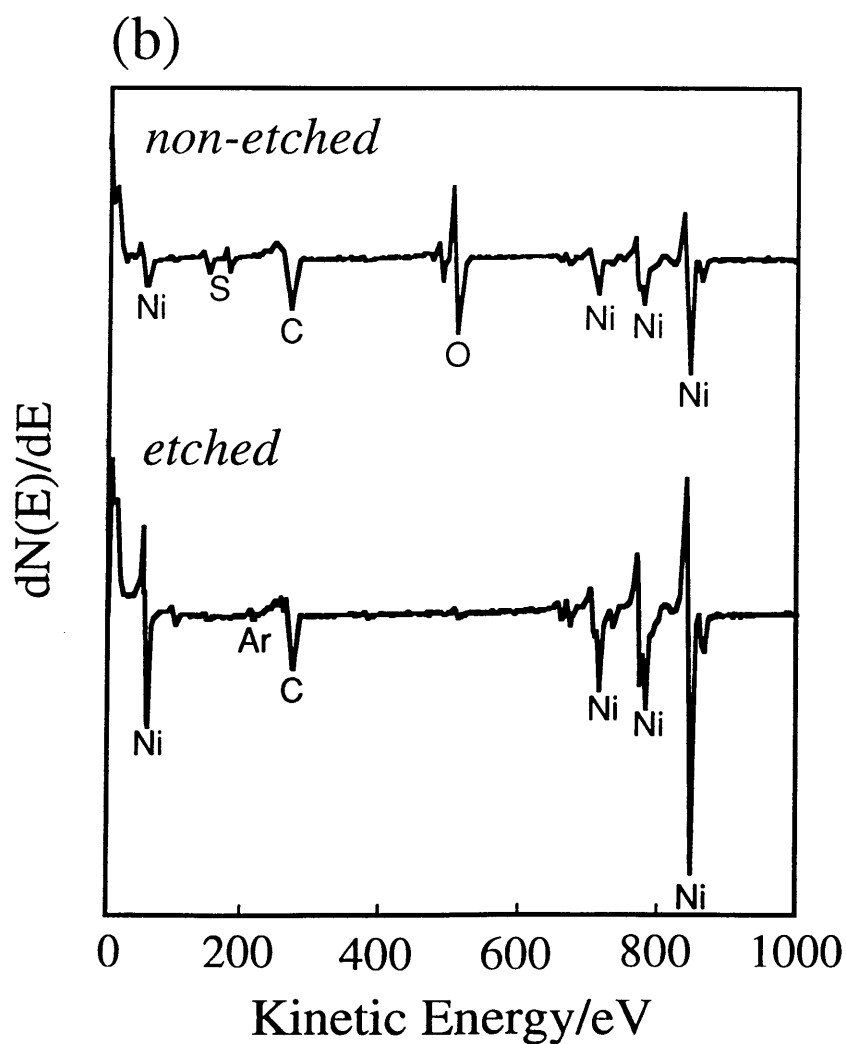
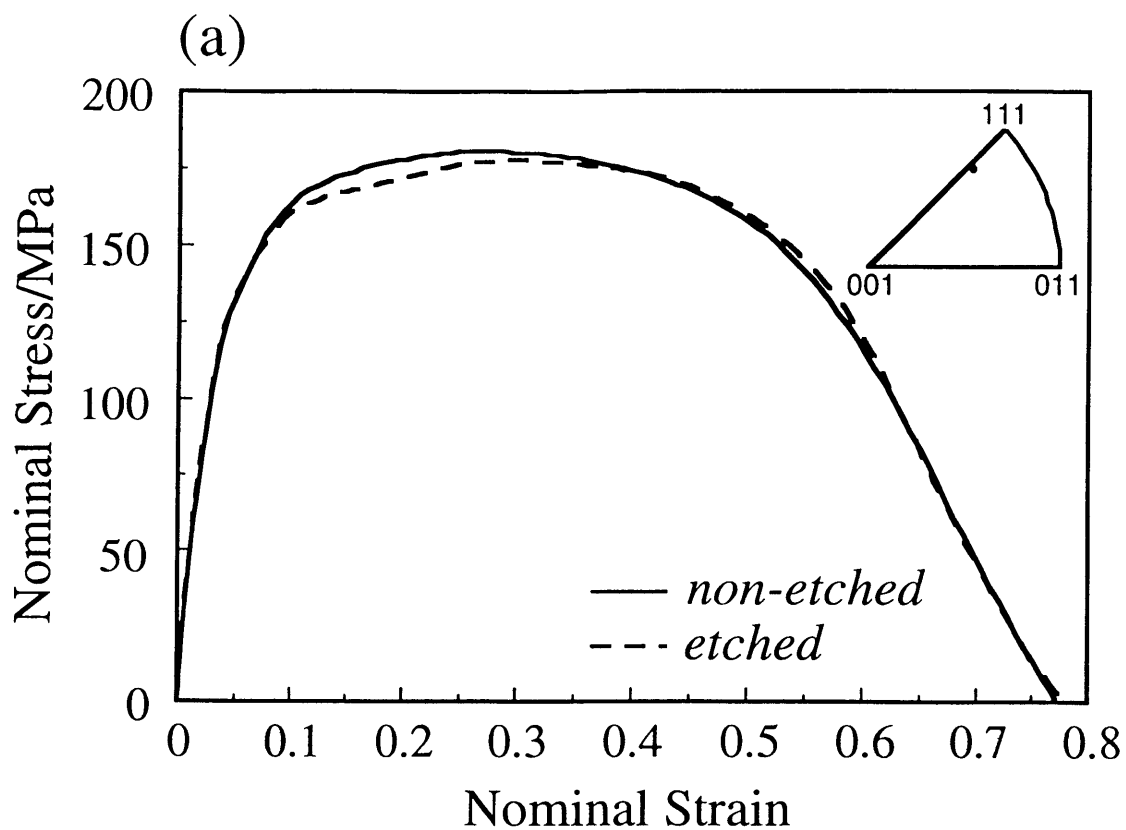


Fig.7 (a)Nominal stress-strain curves and (b)Auger electron spectra from etched and non-etched single crystal pure Ni.

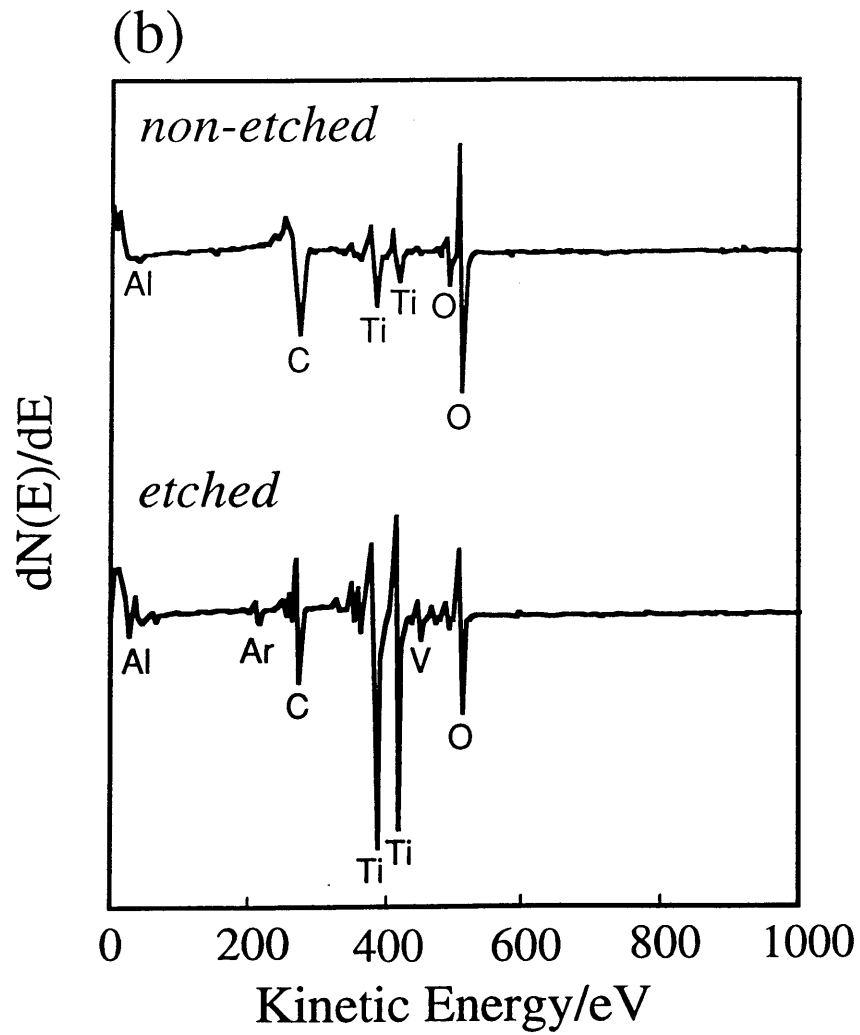
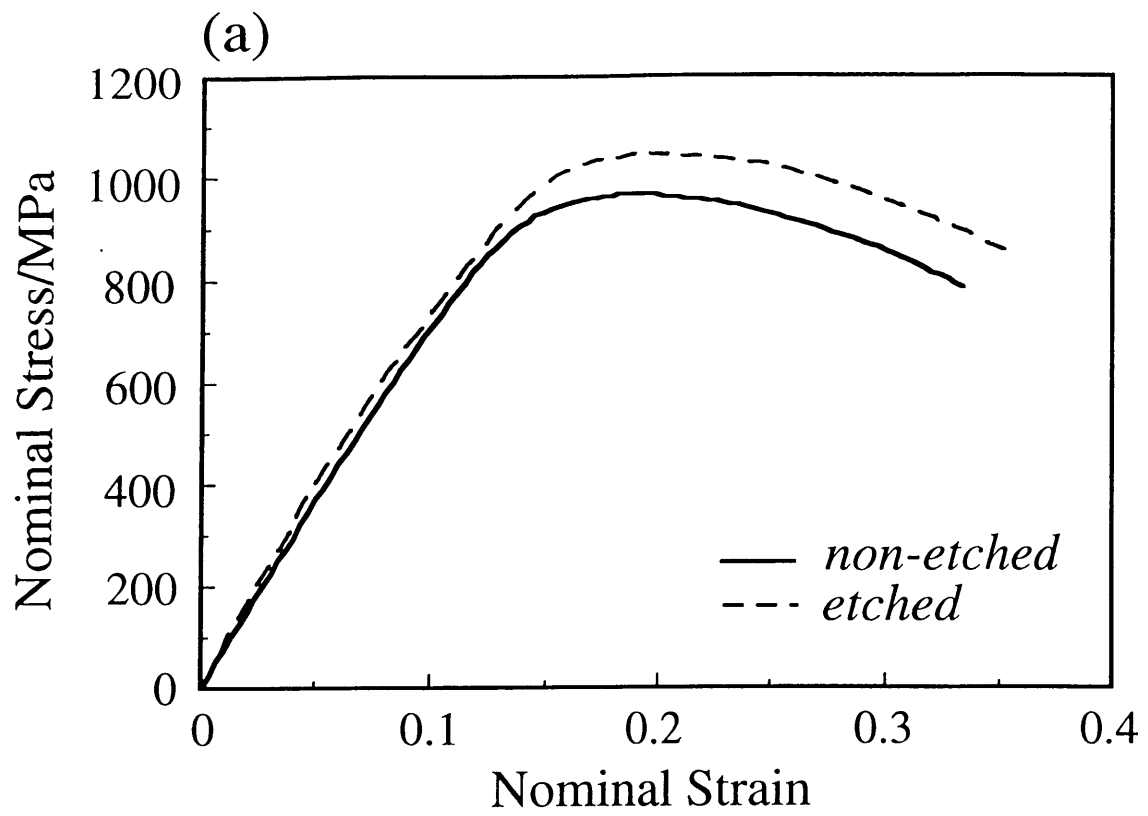


Fig.8 (a)Nominal stress-strain curves and (b)Auger electron spectra from etched and non-etched Ti-6Al-4V alloy.

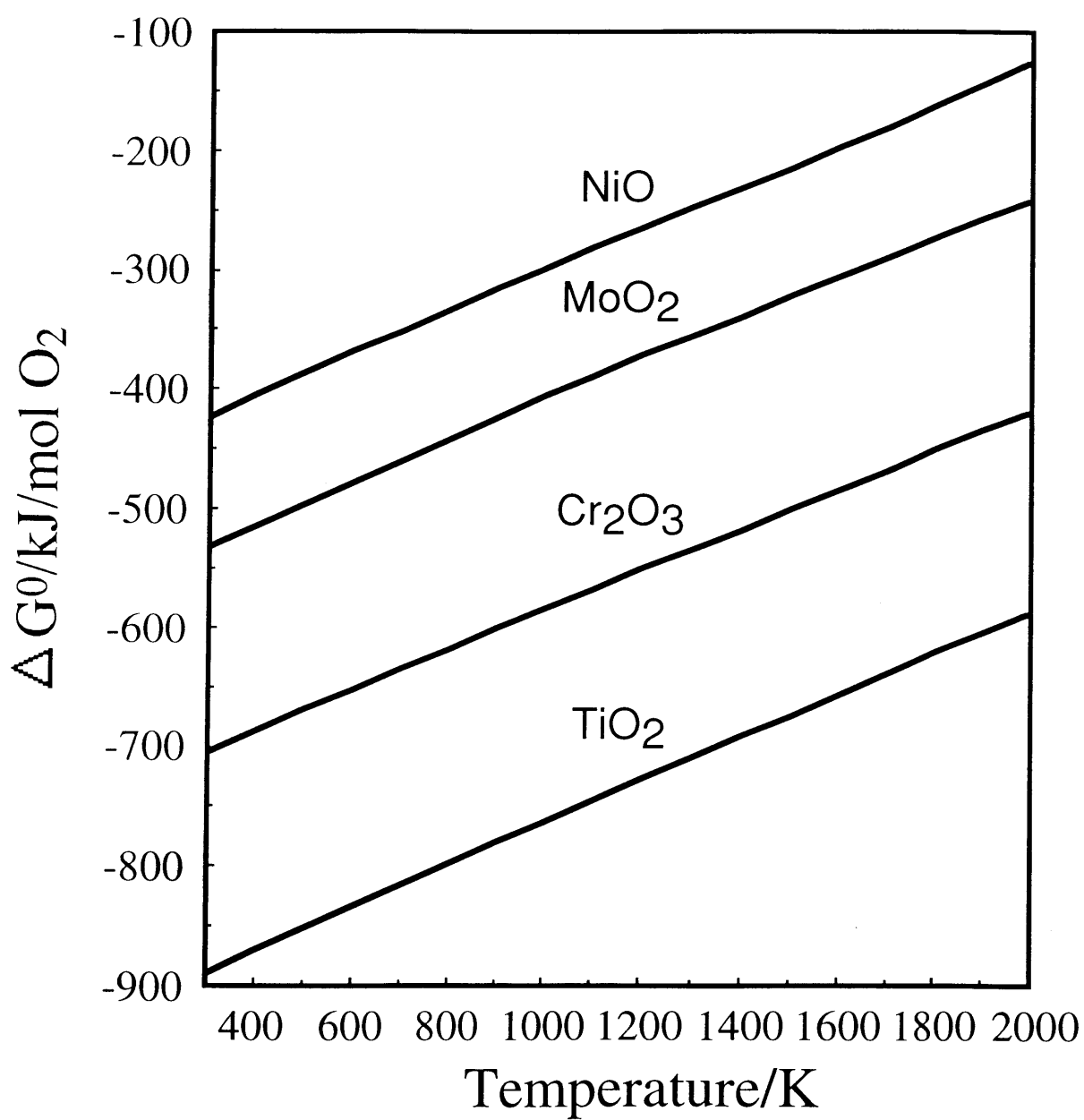


Fig.9 Ellingham diagram of metal oxides.

Table 1 Conditions for electropolishing of specimens.

Specimen	Electrolyte	Acceleration voltage(V)	Time(s)
Pure Cr	5% hydrochloric acid - 95% methanol	5	15
Pure Mo	12.5% sulfuric acid - 87.5% methanol	6	10
Pure Ni	60% sulfuric acid - 40% methanol	3	20
Ti-6Al-4V alloy	6% perchloric acid - 94% acetic acid	20	10

**Table 2** A list of the yield stresses obtained in the present experiment.

Specimen	Surface condition	0.2% yield stress (MPa)	Increasing rate in 0.2% yield stress(%)
Single crystal pure Cr	non-etched	147	13
	etched	169	
Sintered pure Cr	non-etched	222	11
	etched	250	
Ti-6Al-4V alloy	non-etched	810	8
	etched	880	
Single crystal pure Mo	non-etched	247	5
	etched	260	
Single crystal pure Ni	non-etched	141	2
	etched	144	