

報告番号 乙第 5589 号

# クロムの変形と破壊および固溶元素の 電子状態に関する研究

松本佳久



①

クロムの変形と破壊および固溶元素の  
電子状態に関する研究

Study on Deformation and Fracture Behavior and  
Electronic State of Solute Atoms in Chromium

1999 年

松 本 佳 久

Yoshihisa MATSUMOTO

## 目次

第1章 序 論.....	1
1. 1 純クロムおよびクロム基合金の概説.....	1
1. 2 研究の背景と従来の国内外における純クロムおよびクロム基合金の研究.....	6
1. 3 本研究の目的と本論文の概説.....	10
【第1章の参考文献】.....	13
第2章 純クロムの延性に及ぼす表面欠陥の影響.....	16
2. 1 緒言.....	16
2. 2 実験方法.....	16
2. 2. 1 試片.....	16
2. 2. 2 三点曲げ試験.....	17
2. 3 結果.....	17
2. 3. 1 荷重-変位曲線.....	19
2. 3. 2 曲げ試験後の試片の形態.....	19
2. 3. 3 負荷速度に伴う曲げ角度の変化.....	21
2. 4 考察.....	21
2. 4. 1 表面欠陥.....	21
2. 4. 2 結晶粒界効果.....	23
2. 4. 3 表面エネルギーと剛性率.....	23
2. 4. 4 延性-脆性遷移における表面研磨の影響.....	26
2. 5 小括.....	27
【第2章の参考文献】.....	27
第3章 圧延クロムの延性-脆性遷移現象に及ぼす環境効果.....	29
3. 1 緒言.....	29
3. 2 試料および実験方法.....	29
3. 2. 1 試料.....	29
3. 2. 2 小型パンチ試験 (SP試験).....	30
3. 3 実験結果.....	33
3. 3. 1 真空、大気および水中における延性.....	33
3. 3. 2 遷移温度近傍での破壊形態.....	35
3. 4 考察.....	35
3. 4. 1 延性に及ぼす環境効果.....	35
3. 4. 2 水分の影響と酸化皮膜.....	39

3. 4. 3	延性の負荷速度依存性	41
3. 4. 4	変形中の表面皮膜効果と延性	44
3. 4. 5	延性の環境効果における表面研磨の影響	46
3. 5	小括	50
【第3章の参考文献】		50
第4章	クロムの延性に及ぼす3d遷移添加元素の影響	53
4. 1	緒言	53
4. 2	実験方法	53
4. 3	結果および考察	54
4. 3. 1	延性における合金効果	54
4. 3. 2	試片表面上に存在する酸化皮膜の厚さ	56
4. 3. 3	Cr-0.5 mol%V合金の延性における環境効果	58
4. 4	小括	60
【第4章の参考文献】		60
第5章	クロムの延性に及ぼす繰返し変形の影響	62
5. 1	緒言	62
5. 2	実験方法	62
5. 3	結果および考察	64
5. 3. 1	変形モードの影響	64
5. 3. 2	変形モードと環境の相互作用	67
5. 3. 3	モリブデンとタングステンの延性に及ぼす変形モードの影響	69
5. 4	小括	71
【第5章の参考文献】		71
第6章	焼結クロムの微視的破壊機構	72
6. 1	緒言	72
6. 2	実験方法	72
6. 2. 1	試片作製	72
6. 2. 2	引張試験	74
6. 3	実験結果	76
6. 3. 1	温度に伴う破断歪の変化	76
6. 3. 2	破断歪における試験環境、繰返し変形モードおよび歪速度の影響	78
6. 3. 3	破面の特徴	81
6. 3. 4	ボイドの核形成と成長	84
6. 3. 5	破壊発生起点の試験温度依存性	86
6. 3. 6	マイクロボイド成長の試験環境依存性	86

6. 3. 7	マイクロボイド成長に及ぼす繰返し変形モードの影響	89
6. 3. 8	マイクロボイド成長の歪速度依存性	89
6. 4	考察	89
6. 4. 1	破断歪とボイド面積比	89
6. 4. 2	マイクロボイドにより引き起こされた脆化	92
6. 4. 3	破壊における環境の影響	94
6. 4. 4	破壊における繰返し変形の影響	96
6. 5	小括	97
【第6章の参考文献】		97
第7章	DV-X $\alpha$ 分子軌道計算	99
7. 1	緒言	99
7. 2	Hartree-Fock-Slater近似とX $\alpha$ ポテンシャル	99
7. 3	DV-X $\alpha$ クラスター法	101
7. 4	電子構造解析パラメータ	103
7. 4. 1	エネルギーレベル、状態密度	103
7. 4. 2	Overlap populationと結合次数	104
7. 4. 3	Orbital populationとイオン性(原子の有効電荷)	104
7. 4. 4	電子密度の空間分布と差電子密度分布	105
7. 5	小括	105
【第7章の参考文献】		106
第8章	クロムの電子構造に及ぼす合金元素の影響	107
8. 1	緒言	107
8. 2	クラスターモデル	108
8. 3	結果	108
8. 3. 1	純Crと合金化したCrのエネルギーレベル構造	110
8. 3. 2	d軌道エネルギーレベル、Md	110
8. 3. 3	電子の状態密度	113
8. 3. 4	結合次数、Bo	116
8. 3. 5	イオン性	116
8. 3. 6	Overlap populationのエネルギー分布	119
8. 3. 7	差電子密度分布	119
8. 4	考察	121
8. 4. 1	電荷移行と電気陰性度	121
8. 4. 2	Cr-M二元系平衡状態図	123
8. 4. 2. 1	固相線温度の評価	123
8. 4. 2. 2	第二相析出(金属間化合物)の評価	123

8. 4. 2. 3 固溶限の評価 .....	125
8. 5 小括 .....	127
【第8章の参考文献】 .....	127
第9章 侵入型原子 B, C, Nの周りのクロム原子の局所変位と電子状態 .....	129
9. 1 緒言 .....	129
9. 2 クラスタモデル .....	130
9. 3 結果 .....	130
9. 3. 1 状態密度 .....	130
9. 3. 2 侵入型原子による結合次数の変化 .....	133
9. 3. 3 X-Cr 結合次数の成分 .....	135
9. 3. 4 差電子密度分布 .....	137
9. 3. 5 Orbital population と原子の有効電荷 .....	140
9. 4 考察 .....	142
9. 4. 1 クロム化合物中の原子間距離 .....	142
9. 4. 2 3d 遷移金属棚化物中の原子間距離 .....	144
9. 5 小括 .....	146
【第9章の参考文献】 .....	146
第10章 総 括 .....	148
本研究に関係した論文のリストおよび関連する章 .....	151
I. 学会誌等 .....	151
II. 国際会議等 .....	152
III. その他 .....	152
謝 辞 .....	153

## 第1章 序 論

## 1. 1 純クロムおよびクロム基合金の概説

クロムはフランスの Vauquelin により、1797年に鉍物クロコイト ( $\text{PbCrO}_4$ ) を炭素還元することによって初めて得られた<sup>1)</sup>。また、その時、新しい元素の一つとして発見されたものである。クロムの名は、この元素がその酸化状態によっていろいろな色を示すので、色を意味するギリシャ語 *Khrōma*( $\chi\rho\acute{o}\mu\alpha$ ) にちなんでつけられたものである<sup>2)</sup>。1844年に Berzelius が塩化クロムをカリウムによって還元して金属クロムを得て以来<sup>3)</sup>、その優れた耐食性、耐熱性および耐摩耗性のため、メッキ用金属としてあるいは Fe, Ni, Co 合金などの合金元素として広く使われてきた<sup>4)</sup>。

純クロムやクロム合金は、耐食性のほか、電気特性、セラミックスとの接合密着性などにも優れているため、薄膜材料としても極めて重要な材料である。このため、この分野において高純度化に対する要請が高まってきている<sup>5)</sup>。例えば S の含有量は、現在 10 ppm 以下が要求されているが、近い将来 1 ppm 以下の要求も出てくると考えられている。また、クロムは 3d 遷移金属の中で最も融点が高く、W, Ta, Mo などに次ぐ高融点金属として知られている<sup>6)</sup>。Fig. 1-1 にこれまでに多数作成された状態図から金属クロムの融点データを年代順に追跡した結果を示す<sup>6(1))</sup>。純クロムの融点は、20世紀の前半は 1823 K から 2206 K までの上昇曲線上にある。しかしそのピークを過ぎると、むしろ下降する傾向にある。初期の低い融点は数% オーダーで残留する Fe, Si, C などの不純物元素によるものであるが、上昇曲線のピーク付近の変化は金属系不純物を除去する過程で、逆に O, N などのガス成分元素が混入したためと考えられている。近年はこれらガス成分元素の精製除去が可能となり融点が僅かに低下している。このような金属クロムの高純度化にともなって、クロムを用いた磁性薄膜や超格子の研究などが盛んに行われている。

金属クロムの表面は緻密な酸化皮膜で覆われており、酸、アルカリおよび高温酸化性雰囲気において、他の bcc の高融点金属、Mo, W, Nb, Ta などに比べて、耐食性なら

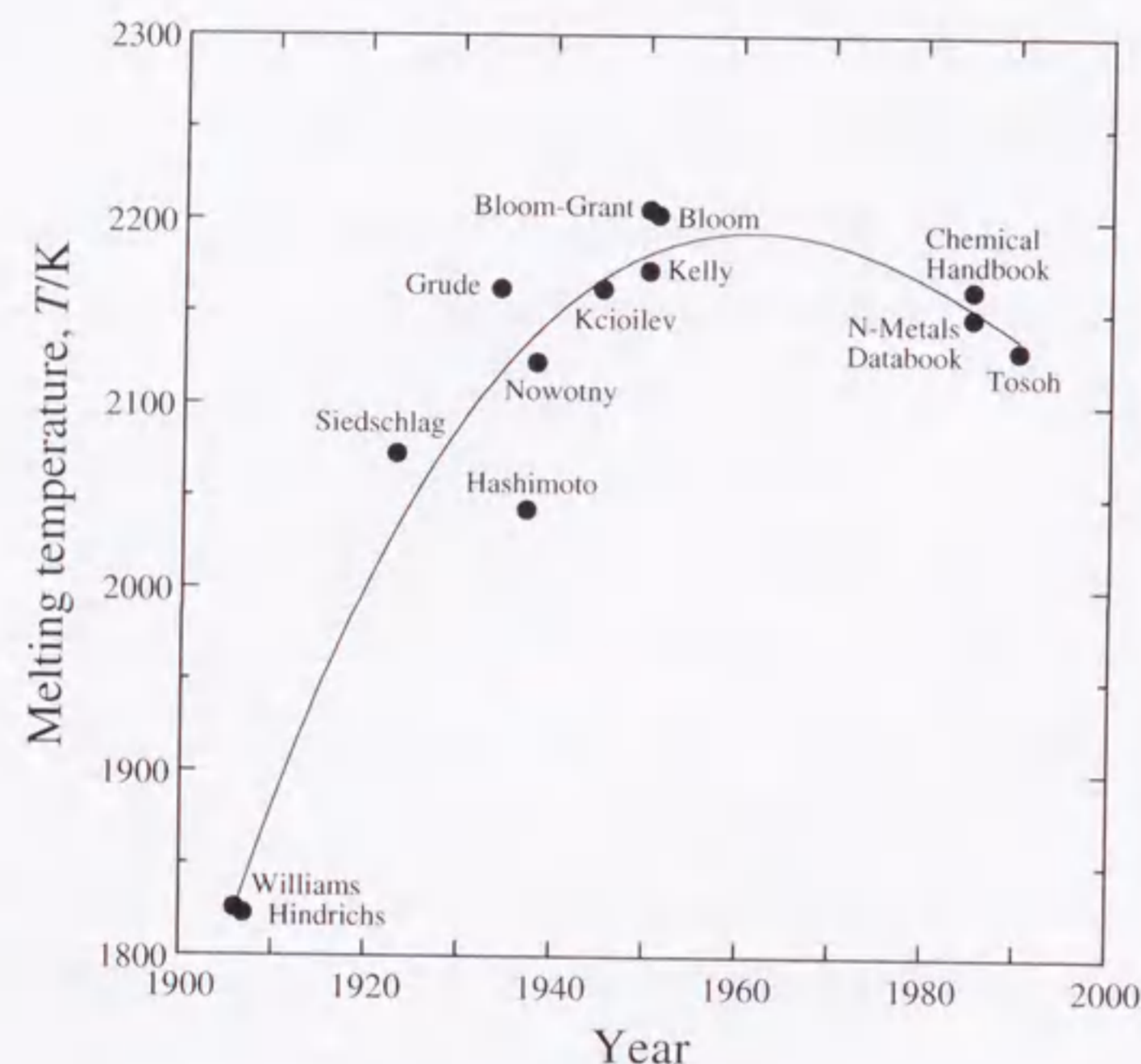


Fig. 1-1. Transition of melting temperature data for chromium.

びに耐酸化性に優れている<sup>12)</sup>。さらに、金属クロムおよびクロム合金は高温特性に優れている。クロムを含めた高融点bcc金属の高温強度をFig. 1-2に示す<sup>13)</sup>。一定の定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}=10^{-6} \text{ s}^{-1}$ でのクリープ応力値は、6A族金属>5A族金属であり、6A族金属の中でもクロムのクリープ強度は最も高い。また、合金においてもベース金属と同様な傾向があり、Fig. 1-3に示すタービン動翼用材料のクリープ強度と温度の関係<sup>14)</sup>において、クロム基合金（例えば、Cr-Mo-Fe系合金）の高温クリープ特性は、コバルト基およびニッケル基耐熱合金のそれよりも優れている<sup>15,16)</sup>。Table 1-1に純クロムの主な物理的性質をまとめて示した。高融点でありながら低密度 ( $7.194 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ) であり、熱伝導率が高く、高温特性および耐食性に優れた金属は他に類が無く、高温の厳しい腐食環境で使用するための耐熱構造材料としても大変有望な金属である<sup>17)</sup>。

しかしながら、従来の低純度クロムでは、圧延などの塑性加工による成形が極めて困難であるという製造上の問題があった。このため、これまでは鑄造のまま使用するか、または電着（メッキ）や各種の表面被覆法（蒸着、スパッター等）などによってクロムの薄膜を作って機能材料として使用するのが主体であった。構造材としてのクロムバルク材の適用範囲はごく限られていた。しかし近年、前述のようにクロム原料粉末の超高純度化が進み、従来から懸念されてきた不純物ガス元素が低減したことなどにもとない、延性改善への期待が高まってきている。さらに、熱間静水圧加圧法（HIP）あるいは粉末加熱圧延法に代表される粉末成形技術の向上によって、高純度クロム粉末を真密度に近い状態に焼結することが可能となり、それを圧延や深絞りなどにより板あるいは管などへ加工することも出来るようになってきた<sup>18)</sup>。このため、昨今では電子関連工業におけるターゲット材、電極、各種燃焼炉中の熱電対保護管など機能材料としての用途が開かれてきている<sup>12)</sup>。さらにクロムの優れた特性を広く活用するために、構造用材料として単体またはクラッド材などの形態で工業的に利用することも考えられている。

しかしながら、純度の向上にもかかわらず脆性は僅かに改善されただけであり、延性-脆性遷移温度（DBTT）は依然室温以上にある<sup>19)</sup>。したがって、金属クロム成形品の加工は、コストの高い熱間加工、あるいは切削加工に頼らざるを得ないのが現状で

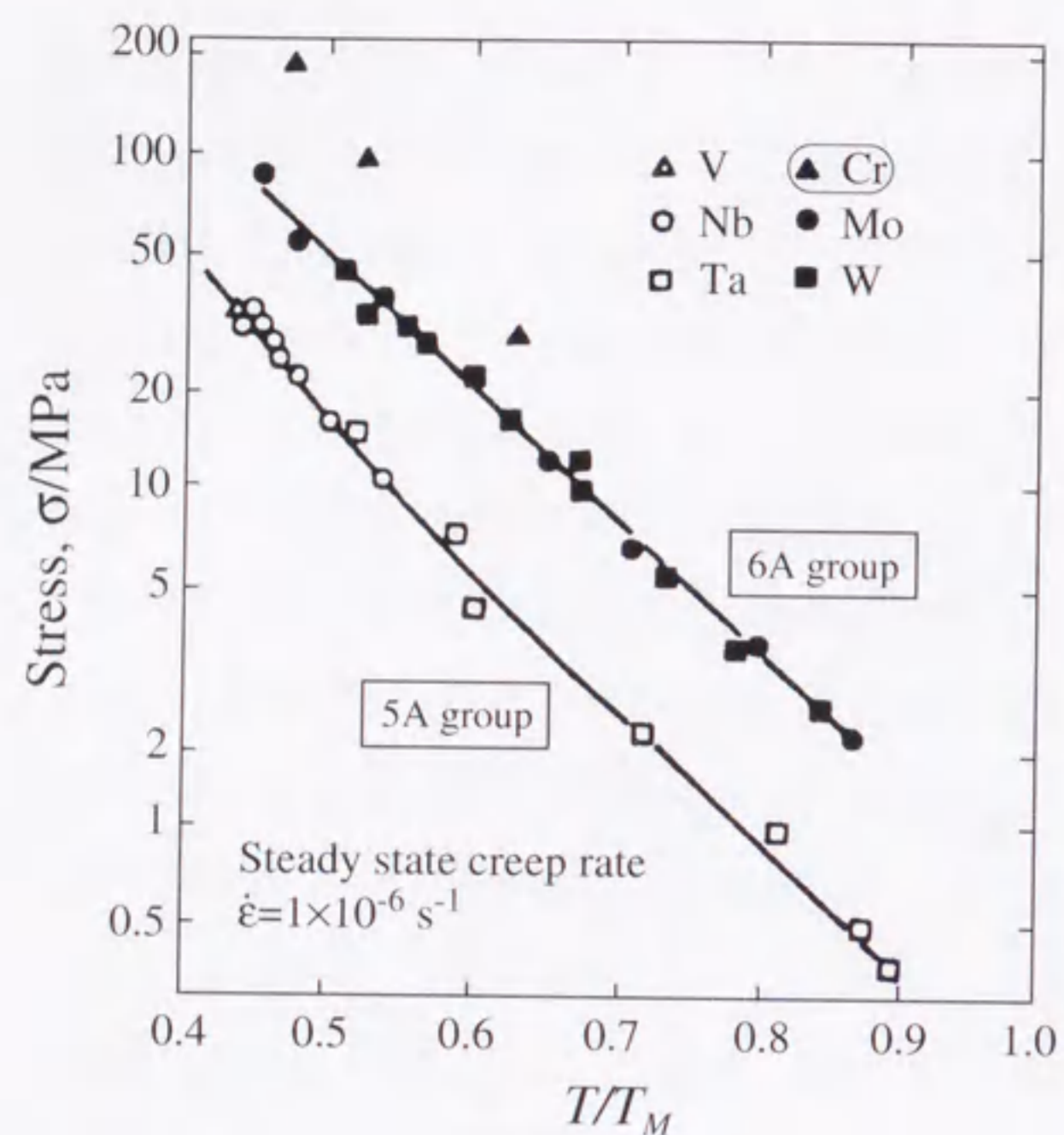


Fig. 1-2. Temperature dependence of creep strength at a constant steady state creep rate of  $\dot{\epsilon}=10^{-6} \text{ s}^{-1}$  for various refractory metals.

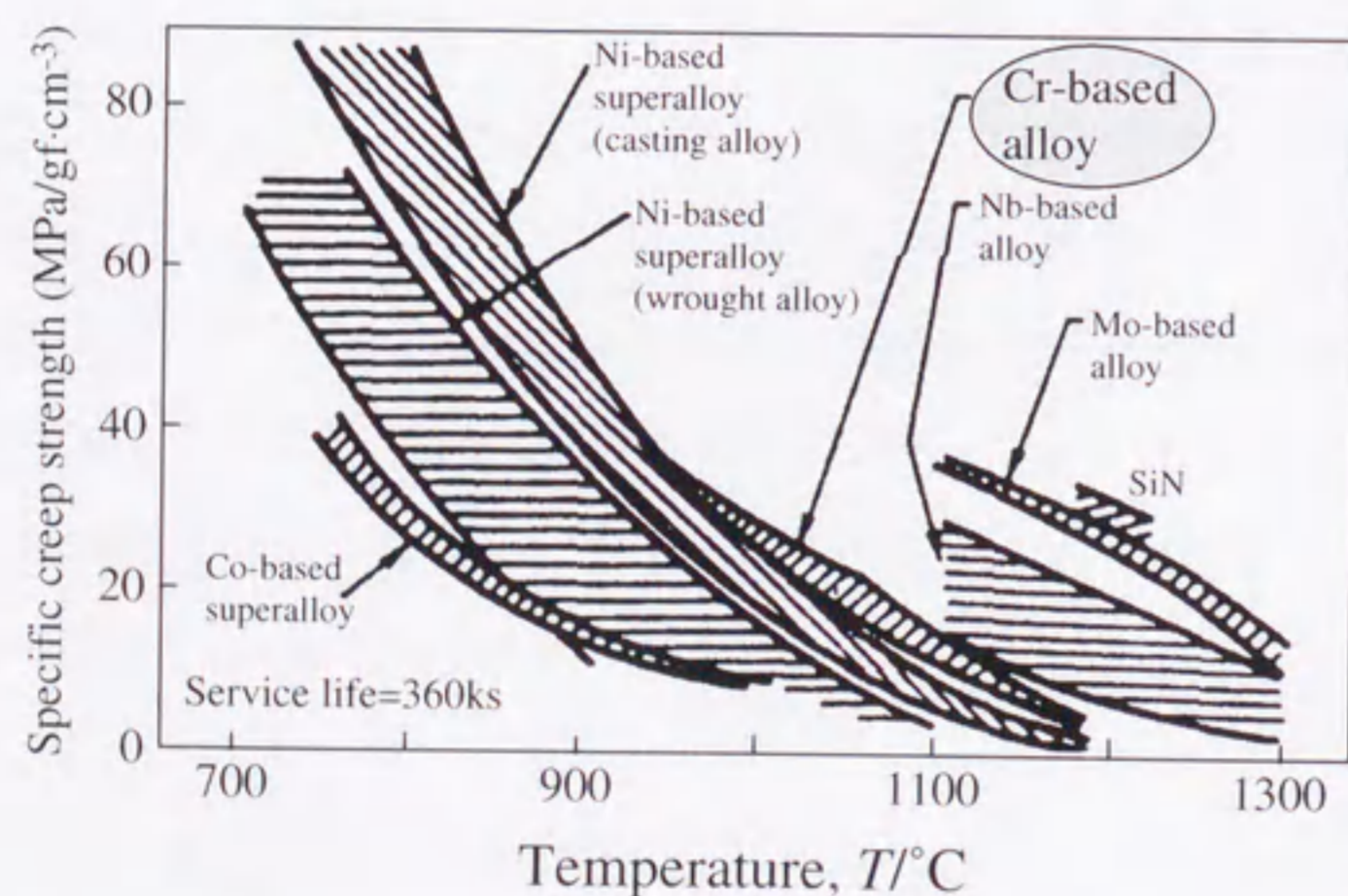


Fig. 1-3. Relation between specific creep strength and temperature of materials for turbine rotor blades.

Table 1-1. Physical properties of pure chromium.

Atomic number	24
Atomic weight	51.9961
Isotope	<sup>50</sup> Cr 4.35%
	<sup>51</sup> Cr 0%, EC, 27.7d
	<sup>52</sup> Cr 83.79%
	<sup>53</sup> Cr 9.50%
	<sup>54</sup> Cr 2.36%
	<sup>55</sup> Cr 0%, β, 3.52m
Clarke number (abundance)	0.02 (100 g t <sup>-1</sup> (ppm))
Ground state electron configuration	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Term symbol	<sup>7</sup> S <sub>3</sub>
Electron affinity (M→M <sup>-</sup> )	64.3 kJ mol <sup>-1</sup>
Crystal structure	A2 (bcc, <i>Im3m</i> ; <i>cI2</i> )
Lattice constant	0.28846 nm
Melting temperature	2130±20 K
Latent heat of fusion	21 kJ mol <sup>-1</sup>
Density	7194 kg m <sup>-3</sup>
Thermal expansion coefficient	6.5×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (273~373 K)
Elastic modulus	253 GPa (298 K)
Electrical resistivity	13.2×10 <sup>-8</sup> Ω m (293 K)
Specific heat	23.09 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Debye temperature	630 K
Thermal conductivity	91.3 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (293 K)
Ionization energy	6.764 eV
Electronegativity	1.66 (Pauling)
Work function	4.51 eV
Magnetic susceptibility	165 emu mol <sup>-1</sup>
Antiferromagnetism, Néel temperature	311 K

ある。また、不純物以外の物理的因子が金属クロムの機械的性質に大きな影響を及ぼしている可能性もあり、実用化のためにはそれら諸因子を詳細に検討する必要がある。

## 1.2 研究の背景と従来の国内外における純クロムおよびクロム基合金の研究

クロム鉱石が18世紀後半に発見されてから、その精錬技術も飛躍的に進歩し、19世紀末には一定量のクロムが得られるようになった。20世紀になってクロムに関する研究が盛んに行われるようになり、1913年には鋼の添加元素として、また1920年代後半にはクロムメッキ用原料として注目を集め、工業的利用に対する関心が急激に高まった。

クロム単体あるいはクロム基合金の研究は第二次大戦の頃から盛んに行われた。この時期においては高温強度の優れた合金の開発が注目され、米国においてコバルト基耐熱合金にまさる強力な合金を見出すための研究が行われた。また、ニッケルやコバルトなどの耐熱材料資源の欠乏を補うために、それらを節約して安価な元素で置き換えた合金の開発が進められた。そしてクロムが高温で優れた耐酸化特性と強度を有していることに注目して、Parkeら<sup>20)</sup>によって系統的な研究が行われ、60Cr-25Mo-15Feを基本成分とする超々耐熱合金(例えば、CM-469合金<sup>21)</sup>)が提案された。しかし、この合金は高いクリープ強度をもつ反面、室温で極めて脆く、到底、実用材料にはなり得なかった。このような状況下で、米国や豪州では主に溶製クロム塊の熱間圧延材を中心に、また欧州ではこれに加えて高純度化のために焼結法により作製したクロム試料を用いて、精力的に研究が進められた。そして、室温あるいは高温における難加工性を改善するために、高温強度を多少犠牲にしても韌性を高めようとする方向に研究が変わっていった。その後、クロム基合金の脆性の主な原因がクロム自体にあることが明らかになったため、純クロムに関する研究が、熱間加工性や室温脆性の改善、脆性破壊機構の解明などを目的として進められた。このような純クロムの研究が、クロム基合金の研究と並行して1970年代前半まで世界各国で盛んに行われた。

日本でも、米国で研究開発された高温で優れた力学的、化学的性質を示すクロム基合金の影響を受け、1950年代から研究が始まった。そして上述のParkeら<sup>20)</sup>のクロム基合金の組成を基にして、Cr-Fe-Mo三元系合金の研究が系統的に進められた<sup>22-28)</sup>。一方、純クロムの力学的性質についての系統的な研究は、クロム基合金の研究時期よりも遅く1950年代後半になってから始まり、その後の約10年間で、クロムの溶製についてはもちろんのこと、衝撃圧縮試験による高温加工性、予歪の付与温度と予歪量の室温脆性に及ぼす影響、予歪の付与によって延性化された試片の破面観察、再結晶挙動などについて調べられている<sup>29-32)</sup>。

しかし、この純クロムおよびクロム基合金の研究の第一期においては、実験上の多数の不都合な点からそのアウトラインが論じられただけであり本質的な議論にまでは及ばず、また、実用化に向けた研究の展開も見いだせないままその時期が過ぎ去って行った。このようなことから、それ以降は国内のみならず諸外国においても、つい最近までこの分野に関する研究は皆無の状態であった<sup>33)</sup>。

ところで、この十数年前より、電解・精製技術に一層の進歩がみられ、過去には得られなかった99.99 mass%に近い純度のクロム粉末が工業的に製造出来るようになった。それに加えてHIP技術の開発により高純度クロム粉末を真密度に近い焼結インゴットにすることが可能になった<sup>19)</sup>。このように大型クロム塊から均質の試料が多数用意できるようになったことに端を発して、クロムの基本的性質を系統的に調べる事が可能になり、1980年代後半から、主に日本や欧州で純クロムおよびクロム合金の研究が再び活発に進められるようになり、第二期の研究の幕開けとなった。

前述の第一期の純クロムおよびクロム合金に関する国内外の研究については、幾つかの詳細な解説<sup>17)</sup>や論文<sup>33)</sup>で既にまとめられているのでここでは省略し、以下に第二期すなわち最近進められた研究の中で、主に力学的性質および加工性に関する内容について概観する。

### (1) 延性-脆性遷移現象の研究

クロムの延性-脆性遷移温度(DBTT)は室温よりかなり高いところにあることが第一期の研究の当初より指摘されていた。大森ら<sup>34)</sup>はこの遷移温度が歪速度の増加にと



もなって上昇することを報告し、また、Itohら<sup>35)</sup>は静水圧力下で変形を与えることで低下することを示した。その他、温間での予歪付与<sup>34)</sup>、室温で高静水圧に曝す液圧処理、あるいは爆薬による室温衝撃圧処理などによっても遷移温度の低下が認められている<sup>36)</sup>。一方、単結晶純クロムでは195 Kでも脆化せず大きな延性を示す<sup>37)</sup>ため遷移温度が結晶粒径に依存することが考えられたが、今のところ必ずしも明確な結論は得られていない。

純度の影響については、大森ら<sup>19)</sup>は窒素含有量の異なる3水準の純度の焼結クロム(1473 K, 3.6 ksにてHIP処理したもの)を用いて遷移温度の測定を行い、純度が高くても必ずしも遷移温度が低下するとは限らないことを示した。また、窒素量のみが遷移温度に強く影響を及ぼしているとは考えにくいことを示唆した。従って、純度と遷移温度の関係についても未だ統一的な見解は得られていない。

## (2) 動的歪時効および加工性の研究

クロムは、他のbcc金属と同じように、ある温度域で変形させると温度上昇にともなって変形抵抗が極大となり、応力-歪曲線上にセレーションが現れる動的歪時効を示すことが知られている<sup>38)</sup>。

大森ら<sup>39)</sup>は焼結クロムおよび溶製クロムの引張性質を1273 Kまでの温度域で調べ、動的歪時効の発生と圧延加工性との関連を論じた。そして、クロムの動的歪時効が鋼で見られる動的歪時効の出現形態と良く似ており、溶質原子の拡散が関与する現象であることを示唆した。そして、動的歪時効の活性化エネルギーとクロム中での窒素の拡散の活性化エネルギーが等しいことから、固溶窒素と転位の相互作用によるものであるとした。また、この動的歪時効の発生温度は歪速度の上昇とともに高温側に移行し、変形応力が極大になる温度と歪速度の間にはArrheniusの関係が成立することを示している。さらに、この引張強さが極大になる温度が研究者により大幅に異なる理由が歪速度の差に起因することや、1173 K以上での加工性の劣化に動的歪時効が関与している可能性のあることを指摘している。

また、原田ら<sup>40,41)</sup>は焼結クロムや溶製クロムに関する幾つかの塑性加工特性について調べている。例えば、恒温すえ込み加工では、遷移温度以上の温度であれば通常の

延性材料と同じように極めて大きな加工を施すことができることを示した。しかし、圧延加工では少し様相が異なり、1173 K以上でも板幅方向の割れ(延性破壊形態による)が発生する。これはクロム表面の温度低下に起因する動的歪時効による加工性の低下が原因であると考えられている。さらに、クロム板を薄い軟鋼板で挟んで加熱、圧延することで温度勾配が緩和され加工性が維持されることも示した。また、大森ら<sup>19)</sup>は遷移温度が568 Kの焼結クロムを980 MPaで液圧処理したところ、押出し加工可能な下限温度が低下したことも示している。

第二元素を微量添加した金属クロムの加工性についても僅かながら報告されている。樋高ら<sup>42)</sup>はRe, YおよびLa, Ce等のレアアース元素の添加は延性向上に効果があり、またAl, Ti, Zr, Nb, CoもDBTTを低下させることを示している。しかしながら、合金元素の影響を系統的に調べた研究はこれまでにはない。

## (3) 高温強度の研究

近藤ら<sup>43)</sup>は純度99.95 mass%の高純度クロムを用い、1173 K~1323 Kで一定応力クリープ特性に関する研究を行い、 $\gamma$ 単相のNi-20Cr合金と比較した。その結果、同一温度でNi-20Cr合金に比べて純クロムのクリープ抵抗が大きいのは、その融点が高く、純クロムの拡散係数がNi-20Cr合金のそれに比べて低いためであるとした。そして、高温で高い破断延性を示す理由として、高応力側では微細な動的再結晶粒およびサブグレインが形成し、これが割れの発生と伝播を抑制するためであり、また、低応力側ではサブグレインの形成と割れの周囲に発生する窒化相が割れの伝播を抑制するためであると考えている。さらに、アルゴン雰囲気中における純クロムのクリープ特性を調べ、大気中の結果と比較して、クリープ抵抗に及ぼす窒素の効果について検討を行った。その結果、大気中1323 Kで、最長3600 ksの時効処理を施したクロム材のクリープ抵抗の増加の原因は、固溶窒素によるものであるとした<sup>44)</sup>。しかし、窒素による固溶強化の機構についての理論的な解釈は未だなされていない。

## (4) 低温での変形および破壊特性の研究

低温での変形および破壊特性については、Sameljukら<sup>45)</sup>が、最近、198 K~323 Kの温度範囲で単軸引張試験により[100]および[110]クロム単結晶の破壊機構を、走査型電

子顕微鏡 (SEM) を用いて調べている。そして、[100]単結晶が延性-脆性遷移温度近傍の高温側で、へき開によって副臨界き裂が成長して破壊するのに対し、[110]結晶では数%の塑性変形後、へき開き裂が枝分かれして破壊に至っていることを見つけている。この場合、{100}面に沿ったへき開き裂の進展方向は[110]であると報告している。また、この温度範囲では、{112}面[111]方向のすべりによる変形が起こっているとしている。さらに、228 Kで塑性的に破壊したクロムの破断面に典型的な楕円形状の小さなポア (孔) が僅かに見られることも示した。この結果は、第二相粒子が無くても変形中にポアが核生成する可能性があることを示唆している。しかし、この場合も単結晶クロムの低温での脆化機構を言及するまでには至っていない。また、高純度多結晶クロムの低温における破壊機構の解明もなされていない。

### 1. 3 本研究の目的と本論文の概説

前述のように、近年超高純度クロム粉末が得られるようになり、さらに粉末冶金法の製造技術も発達したため、不純物元素を究極まで低減させたバルク材が得られるようになった。このような状況の変化に対応して、これまで不純物の影響で性能が出ず実用化が放棄されてきたクロムにおいて、もう一度耐熱構造材料としての利用の可能性を検討し直す必要があると考えられる。少なくとも機械的性質は不純物の影響を排除した状態で評価されるべきであり、また、それに及ぼす様々な内外的要因についても系統的かつ詳細に調べる必要がある。

耐熱bcc金属や金属間化合物をはじめとする先端金属材料では、その強度特性がその材料の表面状態や試験環境といった要因によって大きく変化することが最近分かっている。試験環境は水素脆化や応力腐食割れなど多くの材料の強度特性と密接な関係を持ち、その影響の仕方は様々であるため、重要な外的因子である。しかしながら、これまでのクロムに関する研究は、主に延性-脆性遷移温度に及ぼす不純物元素、表面欠陥および金属組織の影響、あるいは耐食性や高温クリープ特性等に重点が置かれていて、環境効果の研究は行われていない。また、同じbcc金属であるNbやMo等で

は表面に酸化皮膜を成膜させることにより、変形抵抗が低下し延性が改善することが分かっている。これは表面酸化皮膜軟化現象として知られているが、表面酸化皮膜を形成し易いクロムにおいてこの効果を調べることは大変興味深い。

また、室温延性の乏しい金属間化合物では、第三元素の添加 (合金化) によってその改善が試みられている。クロムにおいても合金化による延性の改善が考えられるが、これまで延性化機構を視野に入れて高純度のクロムの延性に及ぼす合金効果が系統的に検討された例は無い。加えて試験環境と合金元素の相互作用を考慮に入れた検討もなされていない。

言うまでもなく、高純度多結晶クロムの破壊機構の解明は、クロムの延性化ひいては実用化の鍵となるため、特に重要である。

ところで、コンピュータの急速な発達とともに材料をミクロな立場から理解するために、計算材料科学の有用性が随所で立証されている。21世紀の材料開発には、これを用いた理論的な立場と従来の実験的な立場の両面からのアプローチが必要であることが指摘されている。物質の性質はそれを構成する原子核と電子、とりわけ価電子の振舞いによって決まることから、電子論を材料科学に応用し、電子構造の計算を基にした材料設計が追求されている<sup>46)</sup>。森永ら<sup>47)</sup>は、合金中の電子構造の計算において遷移金属原子のd電子に着目したd電子合金設計理論を提唱している。そして、ニッケル基超耐熱合金、チタン合金、高クロム・フェライト鋼、水素吸蔵合金などに適用し、その有効性を示している<sup>48)</sup>。クロムやクロム基合金においても、その物性や相安定性は電子構造にかなり強く依存しており、それを理解することは大変重要であると考えられる。

そこで本研究の目的は、先ずマクロ的な立場から純クロムおよびクロム基合金の機械的性質に及ぼす種々の要因を理解するとともに、高純度クロムの延性に及ぼす添加元素や変形モードの影響を系統的に調べることである。また、超高純度多結晶クロムの微視的破壊機構を実験的に調べることにより、脆化の本質を探るとともに、延性化に向けた基礎的な知見を得ることを目標にした。さらに、ミクロ的な立場からは、合金元素や不純物元素がクロムの物性や結晶構造等にどのような影響を及ぼしているかを

明らかにするために、電子状態と化学結合論に関する基礎的な検討を行うことにした。以上のことを総合して、今後の構造・機能材料としてのクロムの実用化およびクロム合金の設計・開発に有用な情報を得ることを最終目標とした。

以上のような背景と目的のもとに、本論文は10章から構成されている。以下に各章の内容の概略を述べる。

第1章では、上述したように純クロムおよびクロム基合金の概要と研究の背景、従来の研究および本研究の目的と意義を述べている。

第2章～第6章では、金属クロムの機械的性質に及ぼす要因と破壊機構についてまとめている。実験はすべて高純度クロムを使って行っている。

第2章では、クロムの破壊特性と表面欠陥の関係を曲げ試験によって検討した結果について述べる。

第3章では、各試験環境中での延性について小型パンチ試験で調べ、クロムの延性に及ぼす環境効果および水素脆化現象に関する結果について述べる。また、これら環境下における延性-脆性遷移現象および脆化を引き起こす環境因子について検討を行った結果について述べる。

第4章では、クロムの延性に及ぼす合金元素の効果について、種々の試験環境下で系統的な実験で得られた知見について述べる。

第5章では、クロムの延性における変形モードの影響と試験環境の間の関係を調べ、同じ6A族に属するモリブデンやタングステンと比較した結果について述べる。

第6章では、超高純度焼結クロムの破壊の機構について、破面の様相を電子顕微鏡により微視的観察した結果を基に検討し、クロムの脆化要因と延性改善の可能性について考察する。

第7章～第9章では、クロム中の固溶原子の電子状態と化学結合性についてまとめている。

第7章では、本研究で電子構造の計算に使用した分子軌道法の一つであるDV-X $\alpha$ クラスター法について概説し、その計算により求められる電子パラメータのうち本研究

に関係するものについて述べる。

第8章では、種々の遷移金属元素を含むクロムの電子構造を計算し、合金特性と電子状態の関係について考察した結果について述べる。

第9章では、クロム中に侵入型メタロイド元素(B, C, N)があるときの電子構造を計算し、メタロイド元素の周りのクロム原子の局所変位と電子状態の関係について述べる。

第10章は総括であり、本研究で得られた結果をまとめ、本論文の要約とする。

### 【第1章の参考文献】

- 1) L. N. Vauquelin: *J. Mines*, **6** (1797), 737.
- 2) L. N. Vauquelin: *Phil. Mag.*, **1** (1798), 279, 361.
- 3) L. N. Vauquelin: *Phil. Mag.*, **2** (1798), 74.
- 4) W. M. Mitchell: *Blast Furn.*, **12** (1924), 372, 452, 504.
- 5) A. H. Sully and E. A. Brandes: *METALLURGY OF THE RARER METALS - CHROMIUM*, 2nd Edn, Butterworth, London, (1967).
- 6) 鈴木邦輝: までりあ, **33** (1994), 66.
- 7) 日本金属学会編: 金属データブック, 改訂2版, 丸善, 東京, (1990), p. 10.
- 8) 岩瀬慶三, 岡本正三: 二元合金の標準状態図, 日刊工業新聞社, 東京, (1953), p. 227.
- 9) M. Hansen: *Constitutions of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).
- 10) 近角聰信, 木越邦彦, 田沼静一: 最新元素知識, 東京書籍, 東京, (1980), p. 56.
- 11) 桜井 弘編: 元素111の新知识, 講談社, 東京, (1997), p. 134.
- 12) 榊 孝: 新素材, **5** (1991), 56.
- 13) 川末一弘, 近藤義宏, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 日本鉄鋼協会秋期大会講演予稿集, (1990).
- 14) 田中良平: 防食技術, **25** (1976), 239.
- 15) 湯川夏夫, 武田修三: 日本金属学会誌, **27** (1963), 105.
- 16) 武田修三, 湯川夏夫: 日本金属学会会報, **6** (1967), 783.

- 17) 大庭幸夫: 日本金属学会会報, **11** (1972), 105.
- 18) R. Eck, H. P. Martinz, T. Sakaki and M. Kato: *Mat. Sci. and Eng. A*, **120** (1989), 307.
- 19) 大森正信, 榊 孝: まてりあ, **33** (1994), 69.
- 20) R. M. Parke and F. P. Bens: *Symp. Mater. Gas Turbines*, ASTM, (1946), 80.
- 21) J. P. Hammond, A. B. Westerman and H. C. Cross: *Trans. AIME*, **194** (1952), 1329.
- 22) 末永勝郎: 日本金属学会誌, **17** (1953), 491.
- 23) 末永勝郎: 日本金属学会誌, **19** (1955), 629.
- 24) 三橋鉄太郎, 依田連平, 薬師寺正雄: 日本金属学会誌, **24** (1960), 36, 615.
- 25) 武田修三, 湯川夏夫: 日本金属学会誌, **21** (1957), 275.
- 26) 依田連平, 吉田平太郎, 向谷 清: 日本金属学会誌, **25** (1961), 108.
- 27) 依田連平, 吉田平太郎: 日本金属学会誌, **31** (1967), 501.
- 28) 依田連平, 吉田平太郎: 日本金属学会誌, **34** (1970), 52.
- 29) 吉田 進, 大庭幸夫: 日本金属学会誌, **22** (1958), 443.
- 30) 吉田 進, 大庭幸夫, 永田徳雄: 日本金属学会誌, **24** (1960), 16, 760.
- 31) 吉田 進, 大庭幸夫, 永田徳雄: 日本金属学会誌, **25** (1961), 93.
- 32) 吉田 進, 大庭幸夫, 永田徳雄: 日本金属学会誌, **26** (1962), 590.
- 33) 原田泰典: 焼結クロムの塑性加工性に関する基礎的研究, 博士学位論文, 広島大学, (1990).
- 34) 大森正信, 賀屋 章, 原田泰典, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **52** (1988), 223.
- 35) M. Ito, F. Yoshida, M. Ohmori, T. Honda and Y. Z. Tai: *Mechanical Behavior of Materials-VI*, Vol. 3, Pergamon Press, New York, (1991), p. 569.
- 36) 福田 泉, 大森正信, 藤田昌大: 日本機械学会論文集 (A編), **58** (1992), 1313.
- 37) C. N. Reid, A. Gilbert and G. T. Hahn: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 467.
- 38) E. M. Savitsky: *The Influence of Temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys*, Univ. Press, (1961), p. 92.
- 39) 大森正信, 原田泰典, 伊藤 操, 吉田総仁: 日本金属学会誌, **54** (1990), 270.

- 40) 原田泰典, 大森正信, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **53** (1989), 201, 921.
- 41) 原田泰典, 大森正信, 大西新一: 日本金属学会誌, **54** (1990), 473.
- 42) 樋高宏昭, 國谷 勉, 花輪浩一, 堀井正明: 日本金属学会秋期大会講演概要 (307), (1988).
- 43) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 鉄と鋼, **78** (1992), 947.
- 44) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝: 鉄と鋼, **79** (1993), 1299.
- 45) A. V. Sameljuk, A. D. Vasilev and S. A. Firstov: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, **14** (1996), 249.
- 46) M. Doyama: *Proc. of Int. Conf. on Computer-Assisted Materials Design and Process Simulation*, ISIJ, (1993), 11.
- 47) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, **71** (1985), 1441.
- 48) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎: 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版, 東京, (1997).

## 第2章 純クロムの延性に及ぼす表面欠陥の影響

### 2.1 緒言

クロムの延性は、不純物、表面欠陥、金属組織などによって変わることは良く知られている<sup>1,3)</sup>。言い換えると、延性-脆性遷移温度はこれらの因子によって大きく変化する。例えば、窒素含有量が0.026から1 mass%に増加すると遷移温度は213 Kから533 Kに上昇する<sup>2)</sup>。また、この遷移温度は結晶粒径にも依存し、粒径が大きくなると低下する。そして単結晶では、遷移温度は200 K以下にまで低下することが報告されている<sup>4)</sup>。一方、冷間圧延した試料を再結晶させると約400 Kにまで遷移温度が上昇する<sup>2)</sup>。しかし、もし試片を再結晶後、冷却中にわずかに変形させると、遷移温度は冷間圧延試料と同程度にまで引き下げられることも報告されている<sup>2,5)</sup>。これらの結果は可動転位の存在により、延性がかなり改善されることを示唆している<sup>6)</sup>。

また、表面のやすりがけによって表面粗度に差が生じて脆化に余り関係しないことも報告されているが<sup>2)</sup>、この観察についての詳細な説明はなされていない。そして例えば、ノッチ（切欠き）あるいは加工硬化層がクロムの破壊の主な原因であるかどうかについても未だ明確でない<sup>2,3)</sup>。

そこで本章では、クロムの破壊モードを理解するために、純クロムの三点曲げ試験を行い、表面欠陥の重要性について検証することを目的としている。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試片

電解法によって準備した高純度クロム粉末を本研究における試片の出発材料として用いた。クロム粉末を約1500 Kの水素雰囲気中で焼結し、その後、873～1173 Kの温度範囲で約3 mm厚の板材に圧延加工した。尚、固結後の試片の密度は、バルクのその約96%であった。また、試片の化学組成をTable 2-1に示す。窒素および酸素の

含有量はそれぞれ0.005および0.011 mass%であった。結晶粒径は約100 μmで、圧延方向に沿ってわずかに引き伸ばされていたが、これまでの報告<sup>3)</sup>と同様、顕著な集合組織は形成していなかった。この板状試片に研削加工を施すことにより厚さを1 mm減少させ、その後、曲げ試片に成形した後、種々の表面処理を施した。

また比較のため、焼結試片の板を純アルゴンガス雰囲気中でトリアーク炉を用いて再溶解し、溶解試片を得た。ボタン形状の試片はその後、曲げ試片の形状に切断し、1273 Kで3.6 ksの均質化熱処理を施した。そして、試片作製法の延性に及ぼす影響を、このアーク溶解試片と焼結試片を用いて調べた。

#### 2.2.2 三点曲げ試験

曲げ試験は、Fig. 2-1に示す三点式荷重装置を用いて室温で実施した。試片サイズは概ね20×6×2 mm<sup>3</sup>である。負荷速度（クロスヘッド移動速度） $v$ は、0.002から0.100 mm s<sup>-1</sup>の範囲で変化させた。試片の表面を種々の粗さのエメリー紙（No. 200, 400, 1500）で研磨するか、または0.06 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>パウダー水溶液でバフ研磨して、粗研磨材、中間研磨材あるいは鏡面仕上げ研磨材を作った。また、研磨表面における加工硬化層を除去するために、一部の仕上げ研磨試片に電解研磨を施した。

表面粗さは通常の触針法で測定した。その結果をFig. 2-2(a)～(d)に示す。表面の最大粗さ $R_{max}$ は粗研磨材ではFig. 2-2(a)に示すように2.5 μm、中間研磨材ではFig. 2-2(b)に示すように0.5 μm、鏡面仕上げ研磨材ではFig. 2-2(c)に示すように0.2 μm、そして電解研磨材ではFig. 2-2(d)に示すように0.3 μmであった。このように、電解研磨材の表面は鏡面仕上げ研磨材の表面よりも若干粗かった。しかし、中間研磨材の表面と比較して、粗度信号はより滑らかで、振動も少ないことが分かった。

さらに、鏡面仕上げ研磨材の表面に数μm厚の薄い酸化皮膜を作って、延性に及ぼす表面酸化皮膜の影響を調べた。

### 2.3 結果

Table 2-1. Chemical composition of chromium (mass %).

C	H	O	N	S	P	Si	Al	Pb	Cu	Fe	Cr
0.008	0.0003	0.011	0.005	0.001	0.0008	0.018	0.02	0.0001	0.0004	0.006	Balance

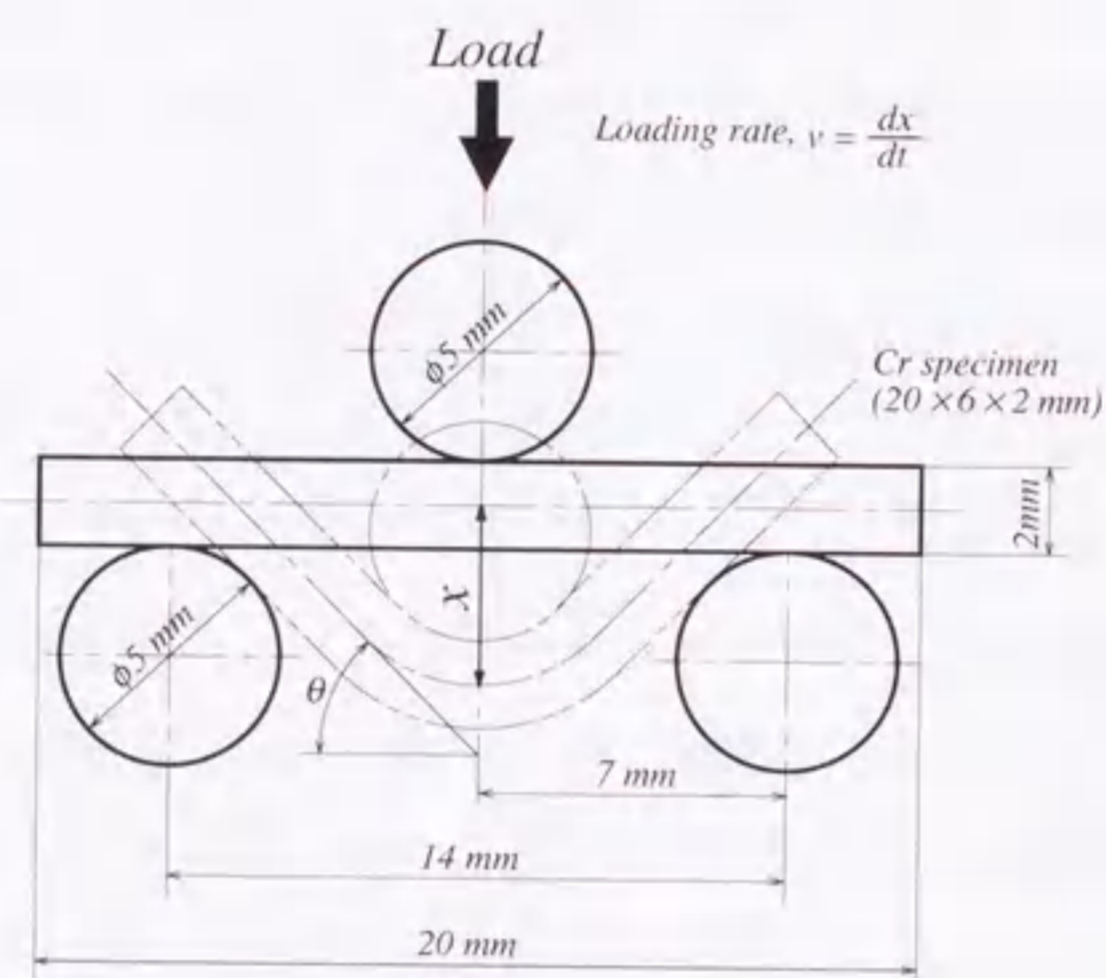


Fig. 2-1. Schematic drawing of a three point bend test.

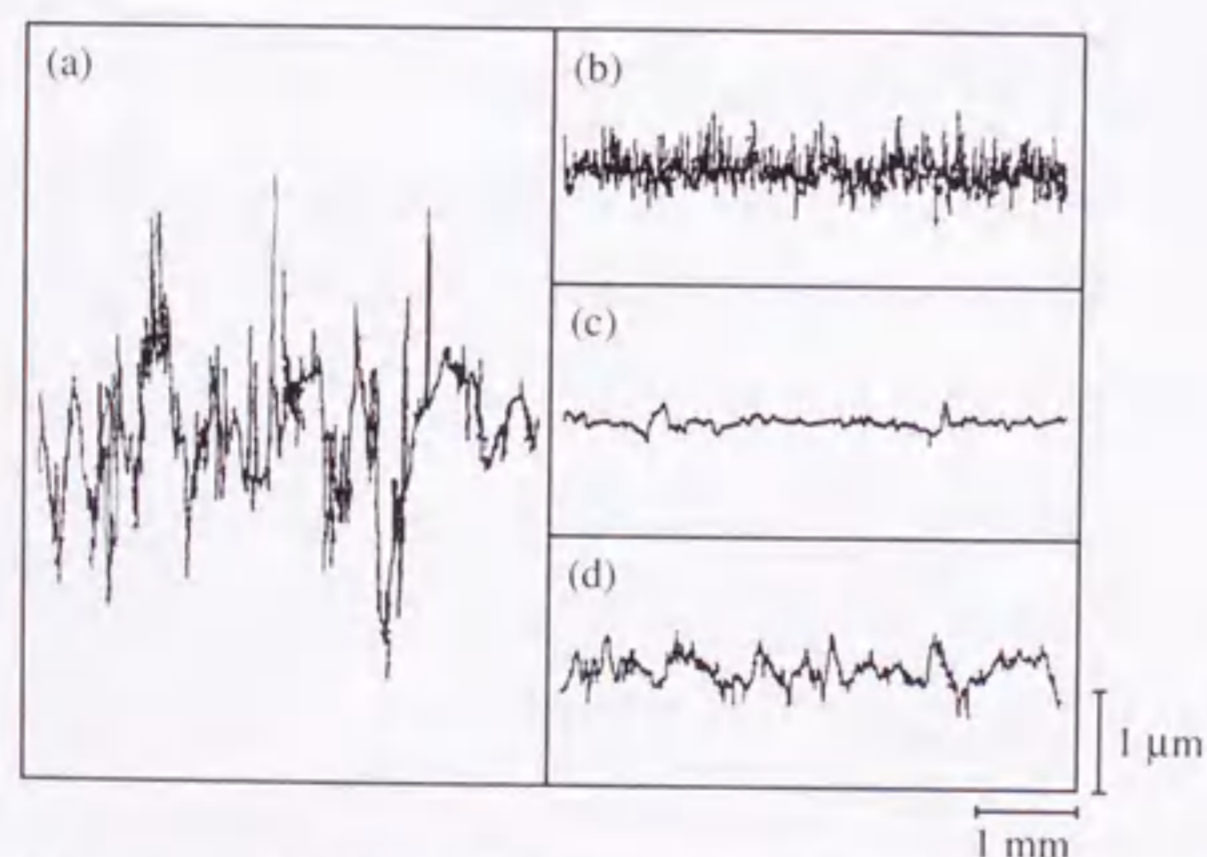


Fig. 2-2. Surface roughness of the specimens prepared by (a) coarse polishing, (b) intermediate polishing, (c) fine polishing, and (d) electropolishing.

## 2. 3. 1 荷重-変位曲線

3種類の研磨処理を施した試片を用いて、一定負荷速度 $0.005 \text{ mm s}^{-1}$ で試験をしたときの荷重-圧子移動量曲線の結果を Fig. 2-3 に示す。Fig. 2-3(a)に示すように、粗研磨材は全く塑性変形を示さずに破壊した。一方、Fig. 2-3(c)に示す鏡面仕上げ研磨材では、試験機のプランジャーの最大行程距離 $6.5 \text{ mm}$ の圧子移動量のときでさえ破壊しなかった。これは $90^\circ$ 以上の試片曲がり角度 $2\theta$ に相当している (Fig. 2-1 参照)。また、この曲線には明確な上あるいは下降伏点は見られなかった。降伏強度の値として三点曲げ試験の標準的な式<sup>2)</sup>を使って、約 $600 \text{ MPa}$ と概算した。焼結試片についてのこの値は、これまでの報告値の $300 \sim 450 \text{ MPa}$ <sup>3,7,8)</sup>よりもかなり大きい。また、降伏後に加工硬化が生じている。

さらに、中間研磨材は Fig. 2-3(b)に示すように、予想した通り破壊前に若干、塑性変形した。これまでの研究<sup>2,3)</sup>では面粗度効果は、表面粗さが $24 \sim 35 \mu\text{m}$ の試片<sup>2)</sup>を用いて調べられているが、本結果は、それらの傾向と一致している。本実験結果はクロムの破壊にサブミクロンの表面欠陥が影響を及ぼすことを明確に示している。

## 2. 3. 2 曲げ試験後の試片の形態

さらに試片の表面状態と負荷速度の両方を変化させて曲げ試験を行った。

曲げ試験後の8つの試片の形状を Fig. 2-4 に示す。Fig. 2-4(a), (b)に示すように、粗研磨材は負荷速度に関わらず脆性破壊した。また、前節で説明したように中間研磨材では Fig. 2-4(c)に示すように若干の塑性変形をした。しかし、まだその変形量は僅かである。それにひきかえ、Fig. 2-4(d)に示すように、 $0.005 \text{ mm s}^{-1}$ の非常に遅い負荷速度での曲げにもかかわらず、表面に酸化皮膜をつけた試片は大変脆かった。この結果は、酸化物はクロム自体よりもより表面欠陥に対する感受性が高いことを示している。

一方、鏡面仕上げ研磨材は試験機の測定限界に到達しても破壊せず、試験後 Fig. 2-4(e), (f)に示すようにU字形状になるまで変形した。これは $0.005$ 及び $0.080 \text{ mm s}^{-1}$ の両方の負荷速度で見られる。Fig. 2-4(g)に示すように、このような大きな変形はまた $0.040 \text{ mm s}^{-1}$ の負荷速度で試験した電解研磨材でも観察された。さらにこれは焼結試片だけでなく、

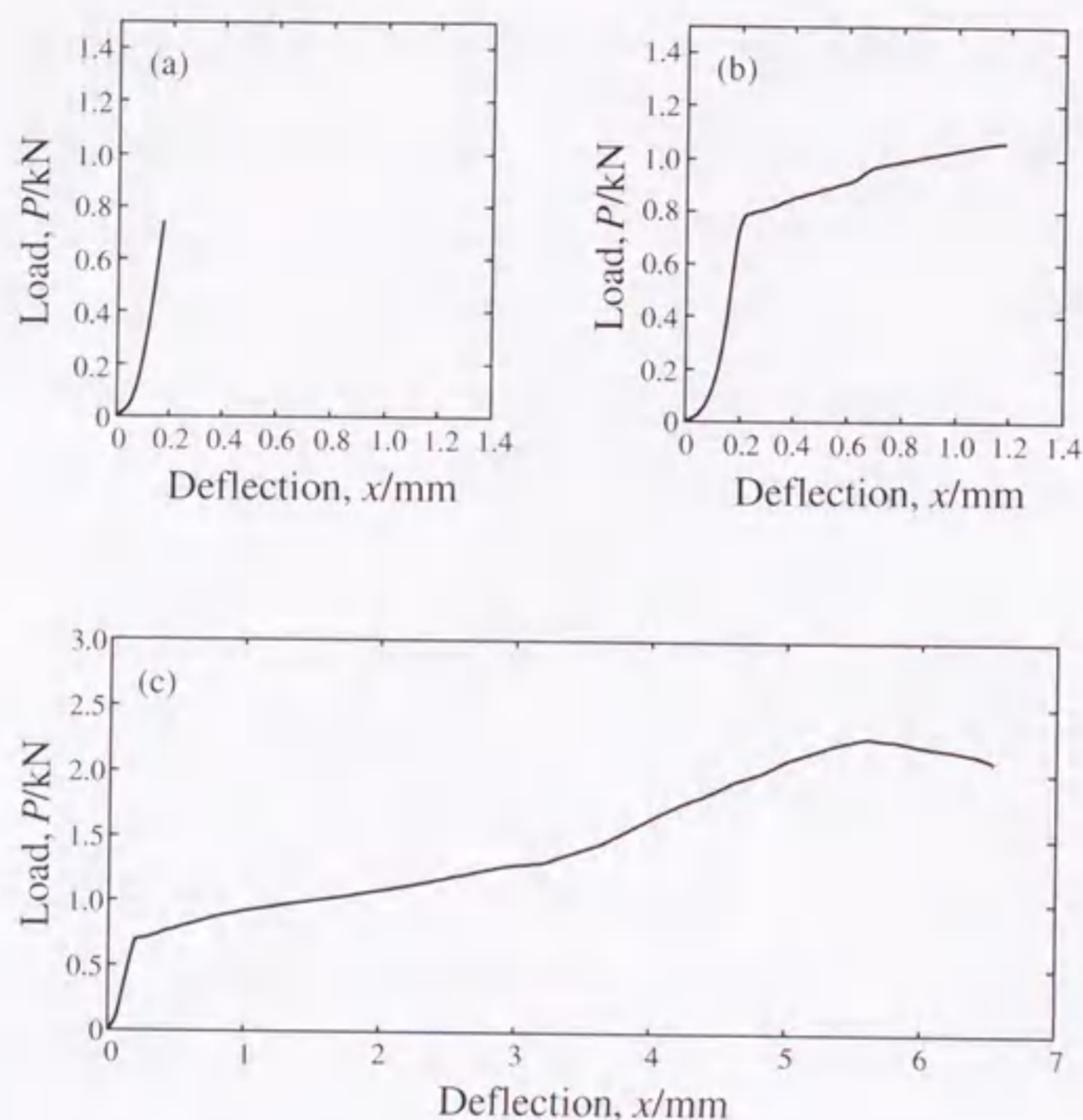


Fig. 2-3. Load-deflection curves for the specimens prepared by (a) coarse polishing, (b) intermediate polishing, and (c) fine polishing; the loading rate was  $0.005 \text{ mm s}^{-1}$ .

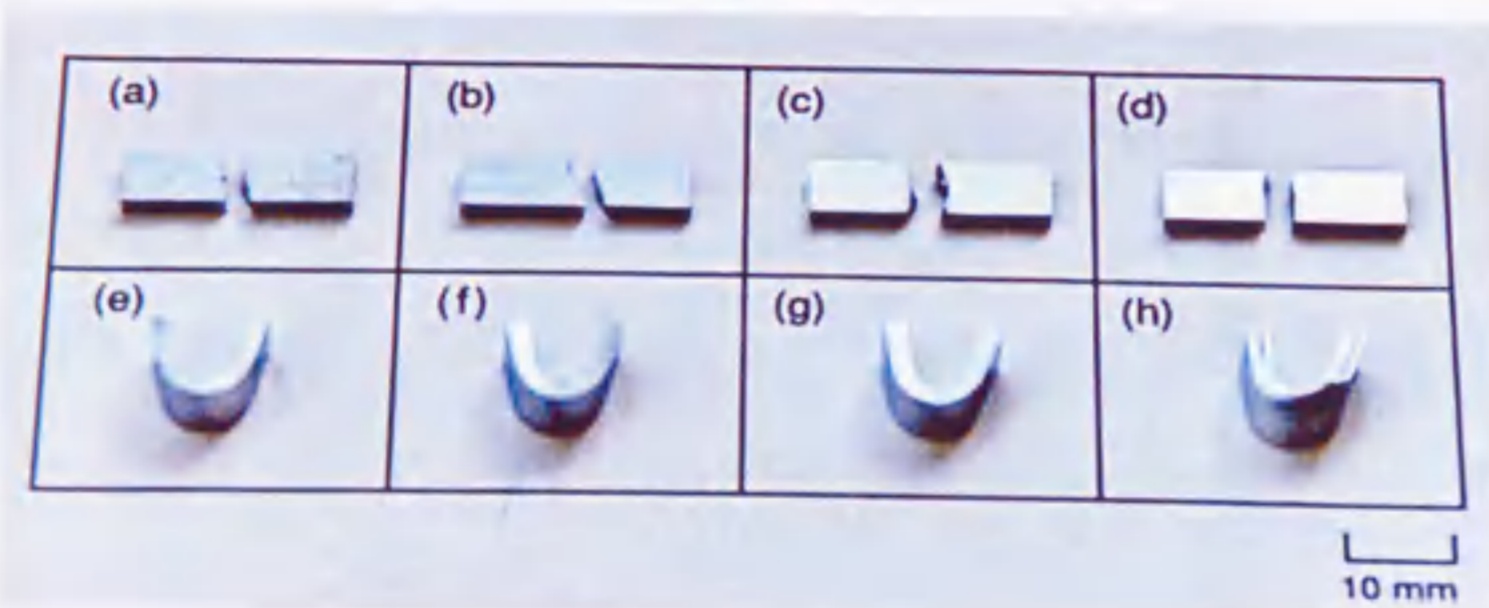


Fig. 2-4. Appearance of the specimens after bend tests: (a) coarse polishing, loading rate,  $v=0.100 \text{ mm s}^{-1}$ ; (b) coarse polishing,  $v=0.005 \text{ mm s}^{-1}$ ; (c) intermediate polishing,  $v=0.005 \text{ mm s}^{-1}$ ; (d) surface oxidation,  $v=0.005 \text{ mm s}^{-1}$ ; (e) fine polishing,  $v=0.080 \text{ mm s}^{-1}$ ; (f) fine polishing,  $v=0.005 \text{ mm s}^{-1}$ ; (g) electropolishing,  $v=0.040 \text{ mm s}^{-1}$ ; and (h) arc-melting and then fine polishing,  $v=0.005 \text{ mm s}^{-1}$ .

Fig. 2-4(h)に示すようにアーク溶解した試片でも見られ、クロムの延性に及ぼす表面欠陥の影響が作製方法に依存しないことを示している。アーク溶解した試片の降伏応力は約  $350 \text{ MPa}$  で、焼結試片についての  $600 \text{ MPa}$  の値よりも低かった。アーク溶解した試片の結晶粒径 ( $2 \sim 3 \text{ mm}$ ) が焼結試片のそれ (約  $100 \mu\text{m}$ ) と比較して、大変大きいことがこの原因の一つとして考えられるかもしれない。

### 2. 3. 3 負荷速度に伴う曲げ角度の変化

試片の曲がり角度の負荷速度依存性を Fig. 2-5 に示す。図中、上向き矢印は曲がり角度が  $90^\circ$  以上であり、試片が Fig. 2-4 (e)~(h) に示したような U 字形状にまで曲がったことを表している。

電解研磨材では曲がり角度が負荷速度の増加に伴って減少している。そして、 $0.4 \text{ mm s}^{-1}$  以上の負荷速度で曲げ試験をすると脆性破壊が起きることが予想される。これら電解研磨材についての荷重-圧子移動量曲線を Fig. 2-6 に示す。負荷速度の上昇に伴い、降伏応力は明らかに増加している。これは歪速度が大きくなるほど、結晶中を転位が運動するのに必要なせん断応力の大きさが増加することによって説明できる<sup>9)</sup>。通常、このようなせん断応力は体心立方金属で高く、転位速度の上昇に伴ってさらに増大することが知られている<sup>10)</sup>。言うまでもなく、もし早い速度で転位が動くために必要なせん断応力が、へき開破壊応力を越えるときには、試片は脆性的に破壊する。

中間研磨材においても、Fig. 2-5 に示すように負荷速度の増加とともに曲がり角度が減少する傾向が見られた。このように、クロムが室温において塑性変形を起こさない負荷速度のしきい値があることが分かった。負荷速度の増加によって延性が僅かに低下することは他の研究者も報告している<sup>5, 11)</sup>。

## 2. 4 考察

### 2. 4. 1 表面欠陥

本実験により純クロムの破壊は負荷速度の大小にかかわらず表面欠陥の影響を受け

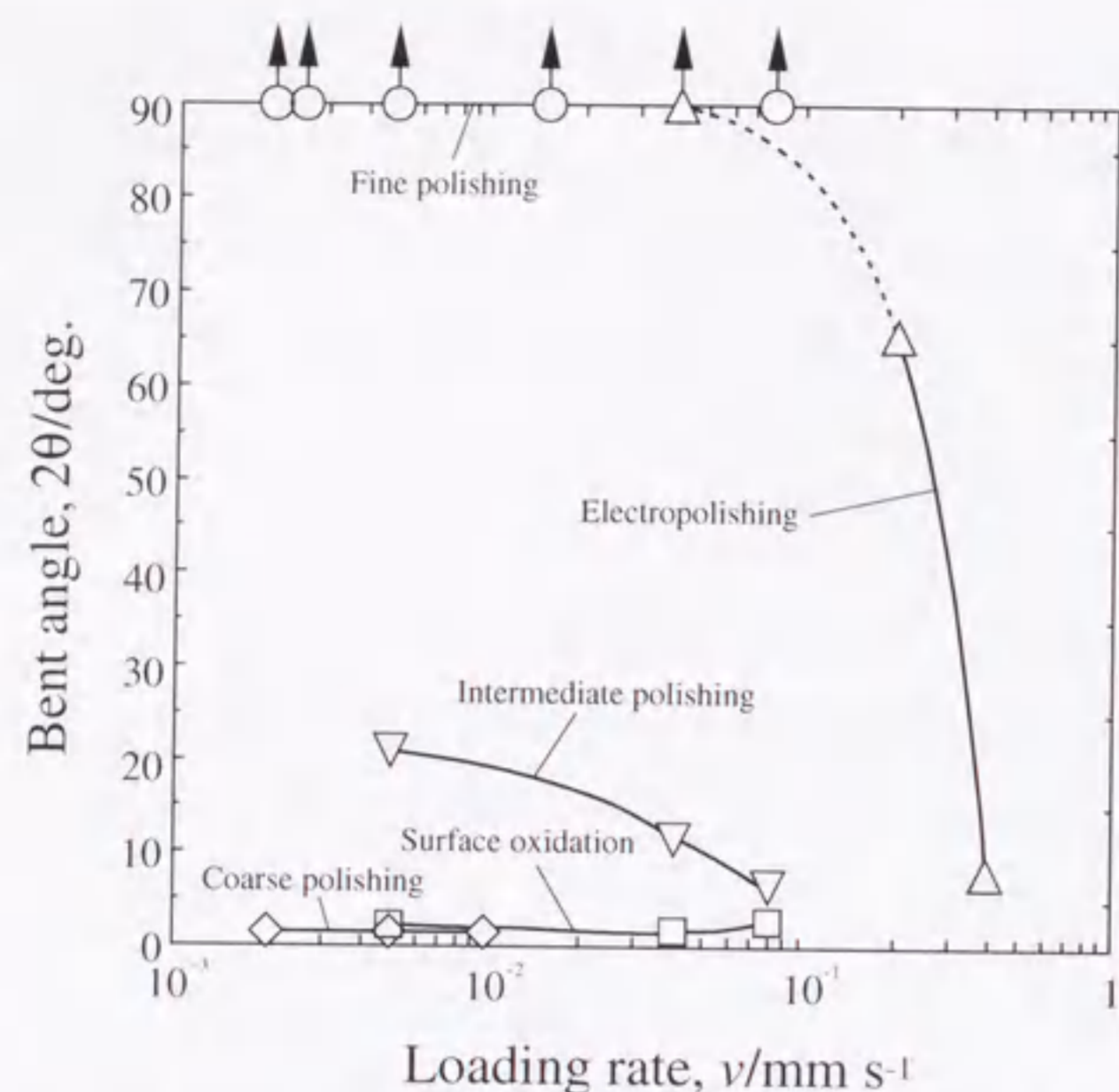


Fig. 2-5. Changes in the bent angles of specimens with loading rates.

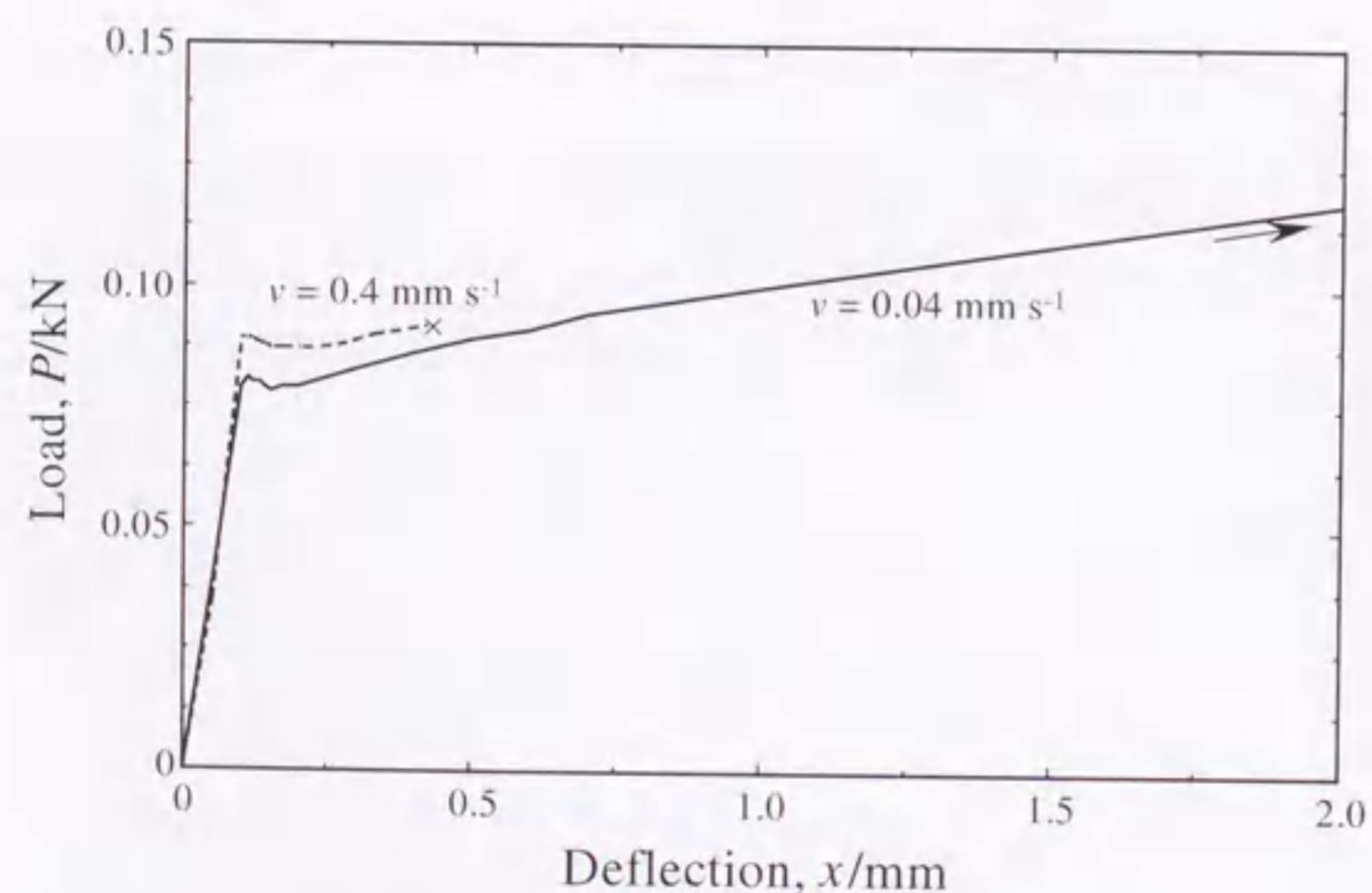


Fig. 2-6. Load-deflection curves for the electropolished specimens tested under two different loading rates ( $v$ ).

ることが分かった。これは、ガラス材料、アルカリハロゲン化物および多くのセラミック結晶で観察される破壊と同様である<sup>12)</sup>。例えばNaCl結晶において、表面のきず(欠陥)から破壊が生じることは良く知られている。これらの材料で、一度微小き裂が形成されると、固体の強度を超えるまでそれらのき裂の先端で応力が集中して、ついには脆性破壊が起きる<sup>12)</sup>。言い換えると、その応力場は結晶内で塑性変形によって解放することが出来ない。反対に延性材料においては、き裂先端近傍で塑性変形が起こり、結果として応力集中を解放するため、材料中のき裂の成長が抑制される。

#### 2.4.2 結晶粒界効果

単結晶クロムは室温で延性がある。しかし、多結晶クロムは結晶粒径の減少とともに脆くなることが知られている<sup>4)</sup>。結晶粒界がき裂発生起点に関与していることは明らかである。Fig. 2-6に示すように、本実験では $0.4 \text{ mm s}^{-1}$ の高い負荷速度における変形でさえも破壊は降伏後に起きた。これはGilbertら<sup>4)</sup>によって提案された、すべり誘起結晶粒界破壊のモデルを支持する結果であると考えられる。すべり機構によって結晶粒界上に形成したき裂が、いわば表面欠陥のように作用して、脆性破壊が急速に進むことが考えられる。高い欠陥感受性は、結晶粒界破壊に対しても重要な意味を持っているものと思われる。

#### 2.4.3 表面エネルギーと剛性率

破壊に対する表面欠陥の高い感受性は、クロム中に一度き裂が形成されるとそれが容易に進展することを示唆している<sup>4)</sup>。一般に、NaCl型アルカリハライド(例えば、NaClやLiF<sup>12)</sup>)で見られるように、へき開面{100}の表面エネルギー $\gamma$ が低いときほど、へき開き裂の進展は早くなると思われる。低い表面エネルギーのために、試片表面の初期き裂が内部にまで急速に広がり、自由表面が増大するわけである。固体クロムの表面エネルギーの実験データは無いが、液体クロムの表面エネルギーの測定値は融点が高い金属であるにもかかわらず、他の3d遷移金属のそれよりも僅かに小さいかあるいはほぼ同等程度である。例えば、Crの測定値は約 $1.70 \text{ J m}^{-2}$ であり、これはFeの $1.88 \text{ J m}^{-2}$ 、



Vの $1.95 \text{ J m}^{-2}$ 、Coの $1.88 \text{ J m}^{-2}$ 、Niの $1.82 \text{ J m}^{-2}$ よりも低く、Tiの $1.65 \text{ J m}^{-2}$ とほぼ同程度の値である<sup>13)</sup>。

さらに、転位エネルギーも他の延性金属よりもクロムの方が高いということも興味深い。転位の弾性歪エネルギーは金属の剛性率に比例して増加することはよく知られているが<sup>14)</sup>、この剛性率 $G$ はVoigt平均あるいはReuss平均を使えば、単結晶のelastic stiffness  $C_{ij}$ 又はelastic compliance  $S_{ij}$ から計算できる。その結果をFig. 2-7に示す<sup>15)</sup>。クロムは3d遷移金属の中では最も高い $G$ 値を持っている。また、Mo、Ru (4d遷移金属)やW、Re、Ir (5d遷移金属)も高い剛性率を持っている。これら金属の中で、MoとWはCrと同じように低温で脆いことが知られている<sup>16)</sup>。また、Ru、Reはクロムのように立方晶ベースの金属ではない。現時点では、これら金属についての有効なデータは限られているので正確なことは言えないが、低温でこれらの金属は脆い可能性がある。転位エネルギーが高いと結晶中の転位の形成の障壁になるため、クロムの脆性破壊がさらに加速されるかもしれない。実際、可動転位を含んだ冷間圧延試片が幾分延性を示すのに対して、完全再結晶によって試片から可動転位を除去するとクロムは脆化し、延性-脆性遷移温度が大変上昇する。この実験結果は、このような考え方で理解できるかもしれない。

このように、低表面エネルギーと高転位エネルギーの両方がクロムの表面欠陥に対する高い感受性を持つ原因になっている可能性がある。言い換えれば、剛性率と表面エネルギーの比 $G/\gamma$ の増加にともない、感受性が増加すると考えられる。このことは、RiceとThomson<sup>17)</sup>も指摘している。Table 2-2に示すように、この比を種々の材料について計算した。ここで、表面エネルギーの実験データは文献値<sup>12, 13)</sup>から得られたものであり、また、使用した剛性率はVoigt平均したものである<sup>13, 15)</sup>。この表より、計算した $G/\gamma$ が脆性材料あるいは高い切欠き感受性を示す材料で高くなっていることは明らかである。このように、 $G/\gamma$ は確かに材料の脆性を示す良い指標であると言える。この比は材料中に不純物あるいは他の合金元素があれば変化すると思われる。従って、クロムの延性向上は合金化によってこの比を引き下げることによって達成出来る可能性があると考えられる。

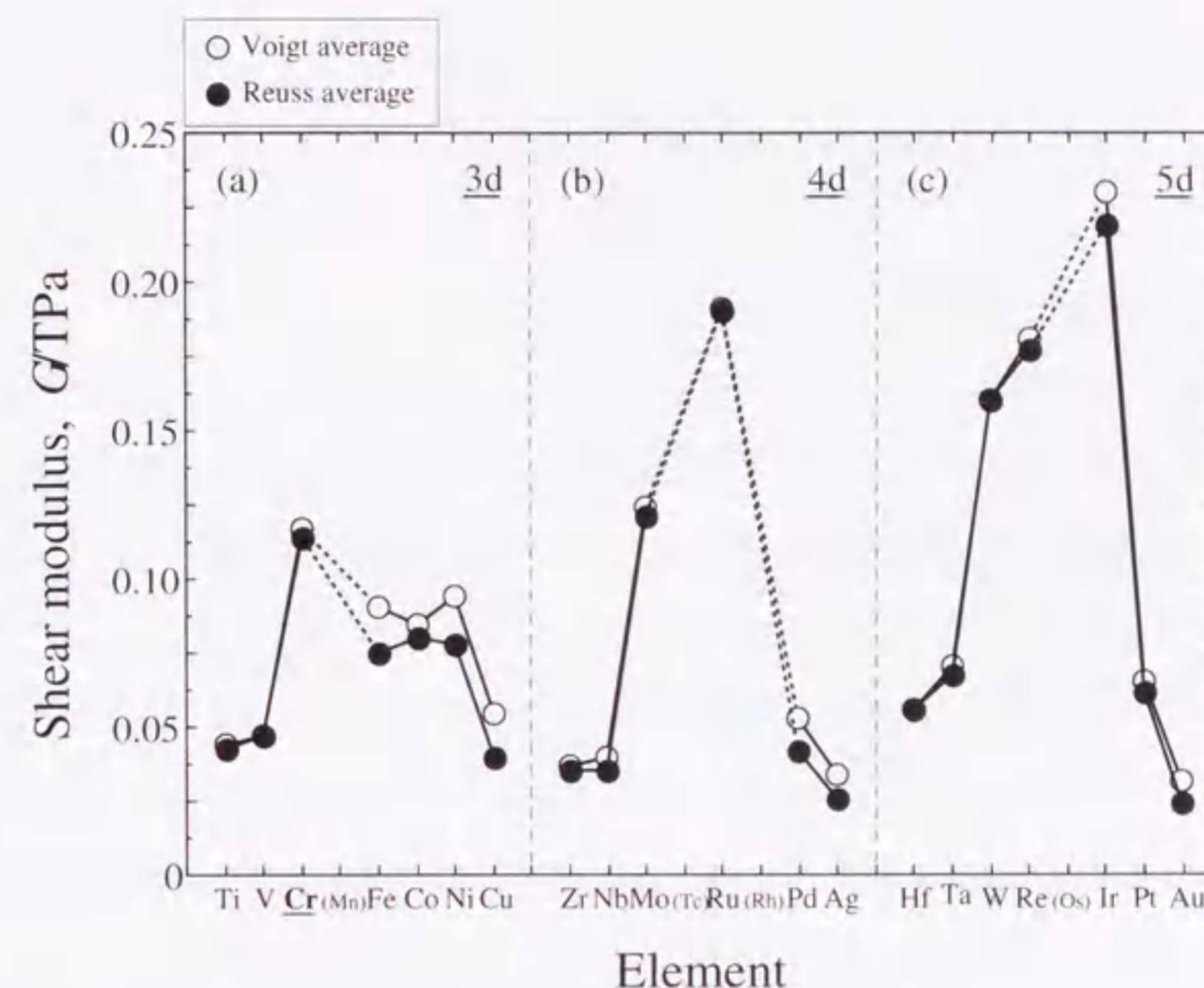


Fig. 2-7. Calculated shear moduli for (a) 3d, (b) 4d and (c) 5d transition metals<sup>15)</sup>.

Table 2-2. Comparison of the ratio of shear modulus to surface energy among various materials.

Material	Test temperature (K)	Surface energy, $\gamma$ ( $\text{J m}^{-2}$ )	Shear modulus, $G$ ( $\times 10^{-1}$ TPa)	$G/\gamma$ ( $\times 10^{10}$ $\text{m}^{-1}$ )
Ag	1198	1.130	0.196	1.73
Cu	1273	1.730	0.354	2.05
Sn	488	0.685	0.143	2.09
Ni	1273	2.000	0.649	3.25
W	2000	2.900	1.259	4.34
NaCl	298	0.300	0.149	4.97
CaF <sub>2</sub>	298	0.450	0.441	9.80
MgO	298	1.000	1.332	13.32
LiF	298	0.340	0.516	15.18
Zn	77	0.105	0.508	48.38

## 2.4.4 延性-脆性遷移における表面研磨の影響

延性-脆性遷移はこれまで、き裂先端近傍の転位の形成と運動によって議論されてきている<sup>17-20)</sup>。例えば、遷移温度  $T_c$  はき裂先端での転位の形成の容易さに大きく依存することが報告されている<sup>18,19)</sup>。例えば、急激な延性-脆性遷移は、き裂を遮蔽するに十分な高密度の転位をき裂先端に形成させる必要があるため現れると考えられている<sup>19)</sup>。また、予き裂Si結晶を用いた Warren の実験によれば<sup>20)</sup>、表面の予き裂の周りの塑性領域を取り除くことによって可動転位を除去すると、 $T_c$  は上昇した。しかし、6 $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストを使ってそれを研磨し、試片中に可動転位を導入すると、 $T_c$  は逆に低下した。また、 $T_c$  の歪速度依存性は、転位の運動のための活性化エネルギーに影響を受け変化することが知られている<sup>18)</sup>。さらに、転位運動に対して抵抗がある体心立方金属では、 $T_c$  は転位密度の増加とともに低下することが報告されている<sup>21)</sup>。言い換えると、体心立方金属では、転位密度が高い場合、転位はき裂先端近傍に多く存在し、き裂先端の高い応力場によって、転位の形成や運動が助長され、その結果としてき裂先端が鈍化することが考えられる。

これらの転位論のアプローチにより、本結果は次のように説明できると考えられる。Fig. 2-2に示すように粗研磨材は深いき裂を生じる。一方、鏡面仕上げ研磨材では浅いき裂が発生する。このとき、どちらの研磨でも予き裂を入れたSiの場合<sup>20)</sup>と同様に、表面に転位源が導入されると思われる。しかし、そのような転位源は浅いき裂の場合、き裂先端を遮蔽し、き裂先端を鈍化するが、深いき裂の場合、このような遮蔽効果が期待出来ない。その結果、負荷速度にかかわらず、粗研磨した試片では脆性破壊が観察されたものと考えられる。一方、鏡面仕上げ研磨材（あるいは電解研磨材）において、Fig. 2-6に示す負荷速度依存性は、へき開破壊を起こす臨界応力拡大係数に到達する前にき裂先端を遮蔽するに必要な転位密度の違いから生じているものと思われる。

しかしながら、この説明だけでは不十分である。純クロムの延性において環境効果が見られ、後述するように同様の研磨により準備した試片を用いた場合においても、クロムは試験環境に依存して脆性あるいは延性を示すことが分かった。この純クロム

の延性-脆性遷移と環境効果に関する詳細については次の章で述べることにする。

## 2.5 小括

高純度多結晶クロムの破壊特性を室温、大気中で三点曲げ試験方法を用いて調べた。その結果、塑性変形のし易さは表面欠陥に大きく依存していることが分かった。例えば、脆性破壊は表面において微小き裂を沢山含む粗研磨した試片で起こった。しかしながら、ひとたび試片が鏡面仕上げあるいは電解研磨されると脆性破壊を示すことなしに90°以上曲がることが出来るようになった。このような破壊モードにおける表面の影響はガラスやアルカリハロゲン化物結晶（例えば、NaClやLiF）での観察結果と大変よく似ている。すなわち、表面欠陥の有無が大気中、室温における純クロムの脆性あるいは延性に強く影響を及ぼしていることが分かった。

## 【第2章の参考文献】

- 1) 大庭幸夫: 日本金属学会会報, **11** (1972), 105.
- 2) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Metals*, **86** (1957-58), 281.
- 3) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Metals*, **83** (1954-55), 133.
- 4) A. Gilbert, C. N. Reid and G. T. Hahn: *J. Inst. Metals*, **92** (1963-64), 351.
- 5) H. L. Wain, S. T. M. Johnstone and F. Henderson: *J. Inst. Metals*, **91** (1962-63), 41.
- 6) H. L. Limb and J. F. Mcneil: *J. Inst. Metals*, **93** (1964), 297.
- 7) B. C. Allen, D. J. Maykuth and R. I. Jaffee: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 724.
- 8) R. E. Hook and A. M. Adair: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 151.
- 9) W. G. Johnston and J. J. Gilman: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 192.
- 10) P. Haasen: *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, Cambridge, (1978), p. 262.
- 11) A. H. Sully, E. A. Brandes and K. W. Mitchell: *J. Inst. Metals*, **81** (1952-53), 585.
- 12) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, 2nd Edn, Wiley, New York, (1976), p. 182.

- 13) D. R. Lide (ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn, CRC Press, West Palm Beach, FL, (1990).
- 14) J. P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York, (1968), p. 62.
- 15) G. Simmons and H. Wang: *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, A Handbook*, 2nd Edn, The M. I. T. Press, Cambridge, MA, (1971).
- 16) C. W. Weaver: *J. Inst. Metals*, **89** (1960-61), 385.
- 17) J. R. Rice and R. Thomson: *Phil. Mag.*, **29** (1974), 73.
- 18) P. B. Hirsch: *Mater. Trans. JIM*, **30** (1989), 841.
- 19) P. B. Hirsch and S. G. Roberts: *Phil. Mag. A*, **64** (1991), 55.
- 20) P. D. Warren: *Scripta Metall.*, **23** (1989), 637.
- 21) M. F. Ashby and J. D. Embury: *Scripta Metall.*, **19** (1985), 557.

## 第3章 圧延クロムの延性-脆性遷移現象に及ぼす環境効果

### 3.1 緒言

クロムに関するこれまでの研究は、モリブデンやタンゲステンと同様に主に延性-脆性遷移温度に及ぼす不純物元素、表面欠陥や金属組織の影響、耐食性<sup>1-6)</sup>、高温クリープ特性<sup>7,8)</sup>等に重点が置かれてきた。最近、高強度鋼<sup>9,10)</sup>や金属間化合物<sup>11-15)</sup>の環境脆化に関する研究が盛んに行われているが、クロムにおいては、そのような研究はこれまでに無い。

例えば、マルエージング鋼のような高強度鋼の多くは試験環境に大きく影響され、亜時効の場合、大気中よりも真空中で大きな延性を示す<sup>9,10)</sup>。この大気中での延性の低下は、大気中の水蒸気と鋼表面の相互作用によって鋼中に導入される水素に起因することがこれまでに報告されている<sup>16-18)</sup>。また、Ti-50 at%AlやTi-48.5 at%Al-1 at%Mnのような、ほぼ化学量論組成をもつ金属間化合物は室温で環境脆化を示す。すなわち、真空中では延性は高いが、試験環境によっては延性が著しく低下することがある<sup>19)</sup>。また、 $\gamma$ -TiAl合金は大気中で低延性であるが、純酸素中では高延性であるという報告もある<sup>20)</sup>。これら材料の機械的性質が環境によって大きく変化することを考えると、クロムにおいても環境効果を詳細に検討する必要があるように思われる。

そこで、この章では高純度圧延クロムの真空中、大気中、乾燥空気中、ガス(酸素、水素、窒素)中および水中における機械的性質を調べるために、これら環境中で小型パンチ試験(以後、SP試験と略記)を行い、多結晶クロムの延性に及ぼす環境効果に関する基礎的知見を得ることとした。また、これら環境下における延性-脆性遷移現象を調べ、脆化を引き起こす環境因子について検討を加えた。

### 3.2 試料および実験方法

#### 3.2.1 試料

実験に使用した純クロムの化学組成を Table 3-1 に示す。また、試料の作製方法の概略と試片上面の光学顕微鏡組織を Fig. 3-1 に示す。電解法により作製された高純度クロム粉末（純度 99.93 mass%）を 1500 ± 30 K の水素雰囲気中で 118 MPa、7.2 ks の条件で焼結し、その後、873 K ~ 1173 K の温度範囲で圧延し、厚さ 3 ± 0.1 mm の板を得た。試片中の酸素量および窒素量はそれぞれ 0.077 mass% および 0.0037 mass% であった。試片の焼結密度はバルク材のその 96 % 以上であり、試片中のマイクロボイドの影響を極力抑えた。試片は平均結晶粒径約 200 μm の圧延組織を示した。これから SP 試片を圧延上面が試片上面になるように採取し、実験に供した。また、試片には未固溶相はほとんど無く、クロム単相である。

3. 2. 2 小型パンチ試験 (SP 試験)

SP 試験では試片の厚さ方向の拘束はなく、2 軸拘束状態での情報が得られるとともに標準シャルピー衝撃試験に比べ延性-脆性遷移が著しく狭い温度域に生じるため、延性-脆性遷移温度（以下、DBTT と略記）を容易かつ精度よく求めることが可能である<sup>21)</sup>。本試験方法は脆性材料の延性評価のために近年開発され、主に原子炉材料の DBTT の測定に利用されている。

クロムの延性に及ぼす環境効果についての検討のために使用した SP 試験機の模式図を Fig. 3-2 に示す。SP 試験はインストロン型万能試験機に装備したチャンバー内に試験治具を装着し、パンチ先端に H<sub>r</sub>C 62 ~ 67 の硬さをもつ直径 2.4 mm の鋼球を介して試片に応力を負荷した。そしてクロスヘッド移動速度を 8.33 × 10<sup>-3</sup> mm s<sup>-1</sup> と一定にして、各雰囲気中で試験温度を 289 ~ 333 K の間で変化させて試験を行った。これから得られた破壊時までの荷重-圧子移動量曲線下の面積を SP エネルギーと定義した。SP エネルギーは変形中に試片によって吸収されたエネルギーであり、試片の延性を示す尺度になる。また、SP 試験で得られる延性-脆性遷移温度 (DBTT) は、上部棚と下部棚の SP エネルギーの 1/2 の値を持つ温度で定義した。試片温度の測定は上、下部ダイス間に熱電対を挿入して行った。

試片は約 3 mm 厚さの圧延クロム板材をワイヤーカット放電加工機により切断後、そ

Table 3-1. Chemical composition of the specimens used in this study.

Material	C	H	O	N	S	P	Si	Al	Pb	Cu	Fe	Cr
High purity Chromium (used in this work; powder)	0.026	0.004	0.028	0.004	0.0001	0.0001	0.006	0.001	0.0001	0.0001	0.003	99.93
High purity Chromium (used in this work; as sintered)	0.004	0.0007	0.077	0.0037	0.0018	0.0034	0.002	0.002	0.0001	0.0022	0.024	99.88

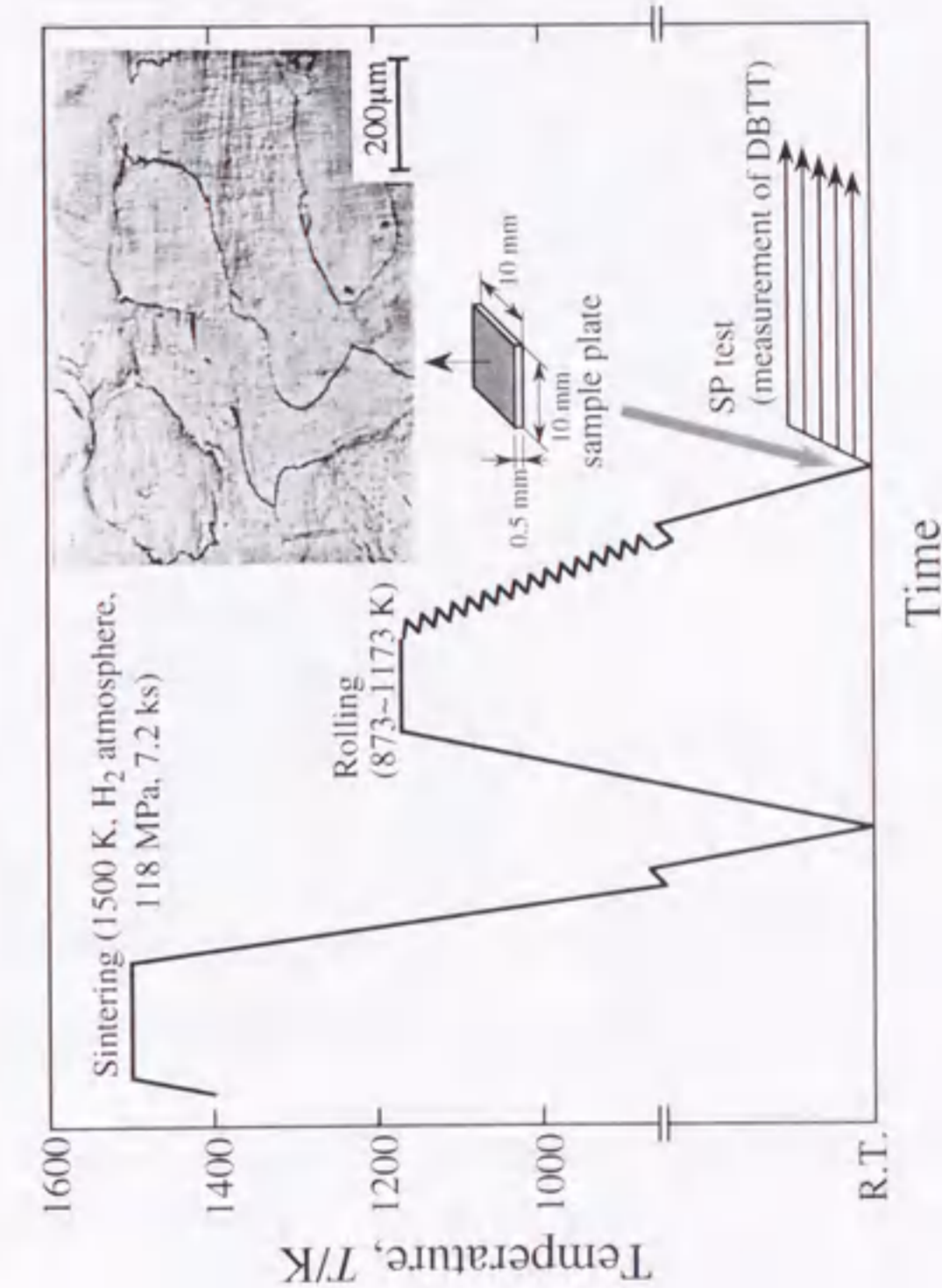


Fig. 3-1. Outline of the sintering, rolling and heat treatment processes employed for the specimen preparation.

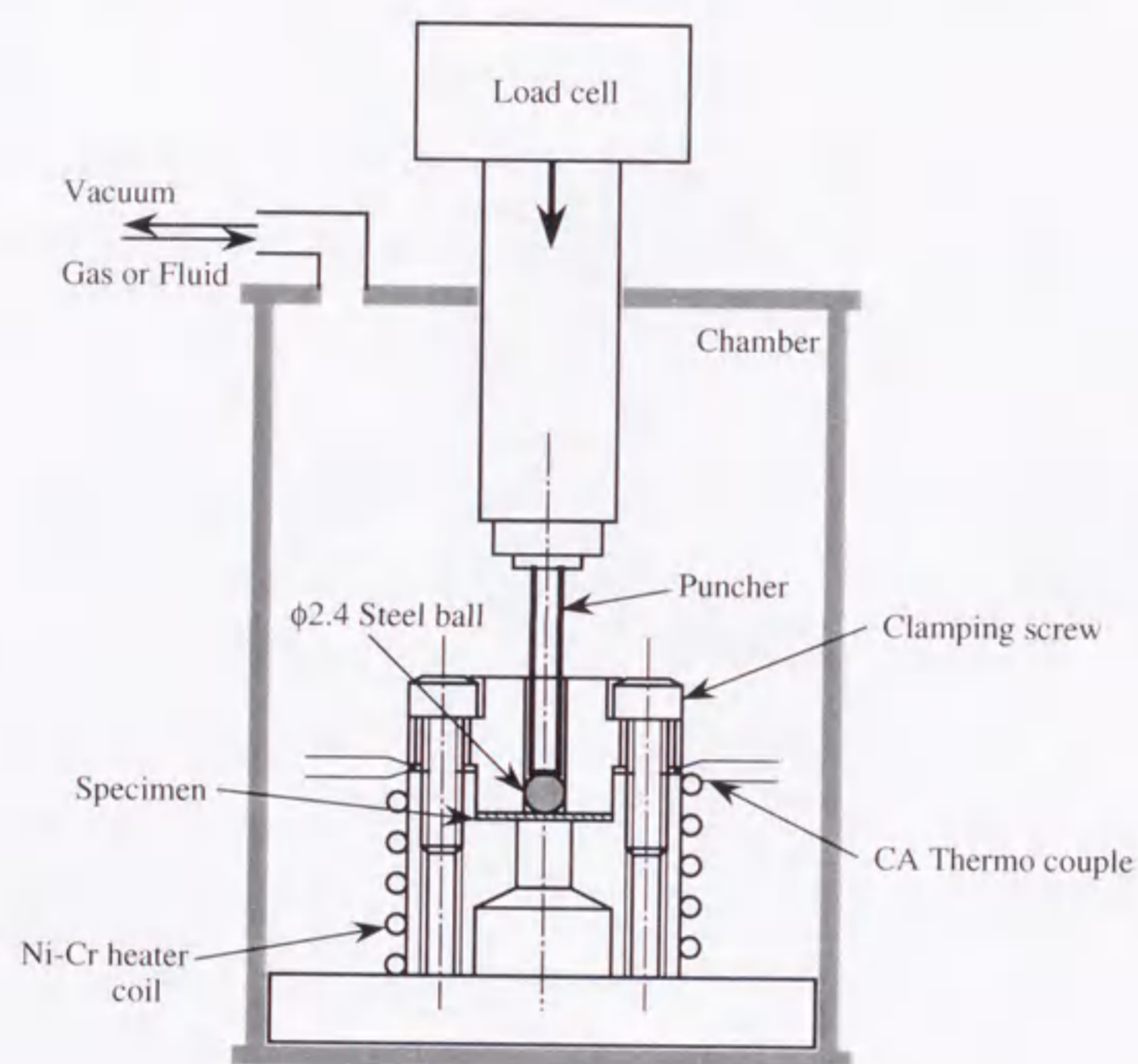


Fig. 3-2. Schematic diagram of a small punch test machine with a chamber which is evacuated or filled with water or various gasses.

の表面をエメリー紙および $1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末水溶液を使って鏡面に研磨した。試片の大きさは $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 0.5\ \text{mm}$ であり、試片の表面粗さは $R_{\text{max}}=0.3\ \mu\text{m}$ であった。また、最終仕上げ状態での各試片の厚さの違いを $\pm 0.01\ \text{mm}$ 以下に抑えた。

試験は、真空中 ( $5.0\times 10^{-3}\sim 1.5\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ , 86.4 ks 保持)、大気中 (相対湿度 58 ~ 80 %) および水中 (水道水; 溶存酸素量 8 ~ 10 ppm) で行い、DBTT を測定するとともに環境効果を調べた。さらに、真空度  $2.7\times 10^{-4}\ \text{Pa}$  以上で 10.8 ks 放置後に、Table 3-2 に示す純度の乾燥空気、1 気圧の酸素、水素または窒素のいずれかのガスを導入し、43.2 ks 保持した後に試験した。使用した乾燥空気と水素の露点は、それぞれ 225 ~ 227 K と 201 K であった。また各ガスを比抵抗が  $180\ \text{k}\Omega\cdot\text{m}$  を越えるイオン交換水中を通過させて湿潤ガス (相対湿度 70 %; 大気中測定) を作り、この中での試験も行った。各試験は試片温度が平衡に達した後に実施し、遷移温度の付近では再現性を確認するために同じ温度で二度以上の試験を行った。試片の組織観察と破壊形態の観察は、光学顕微鏡および実体顕微鏡を用いて行った。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 真空、大気および水中における延性

$5.0\times 10^{-3}\sim 1.5\times 10^{-3}\ \text{Pa}$  で 86.4 ks 保持後の真空中、相対湿度 58 ~ 80 % の大気中または水中で測定した純クロム圧延板の代表的な荷重-圧子移動量曲線を Fig. 3-3 に示す。なお、このときのクロスヘッド移動速度は  $8.33\times 10^{-3}\ \text{mm}\ \text{s}^{-1}$  であり、試験温度は 303 K である。試片の厚さや表面状態などはほぼ均一であるにもかかわらず、環境による明確な変形能の差が認められた。水中で最も高い延性が得られ、このときの圧子移動量は 1.6 mm で最大破断荷重は 1.25 kN であった。大気中では同じ温度であるにもかかわらず延性は低下し、圧子移動量は 0.75 mm で最大破断荷重は 0.52 kN であった。真空中では圧子移動量は 0.62 mm、最大破断荷重は 0.50 kN と、さらに延性が低下した。これを SP エネルギーで比較すると、水中では 0.91 J、大気中では 0.24 J、真空中では 0.22 J となり、試験環境による明確な差が認められた。

Table 3-2. Concentration of impurities in gasses used in this study.

Gas	Purity	Concentration of impurity			
Air	-	O <sub>2</sub> (20~22 vol%)	CO (20 volppm)	CO <sub>2</sub> (400 volppm)	H <sub>2</sub> O (667.8 volppm)
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	99.99%	N <sub>2</sub> (10 ppm)	O <sub>2</sub> (0.7 ppm)		
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	99.9995%	O <sub>2</sub> (0.5 ppm)	CO (1 ppm)	CO <sub>2</sub> (1 ppm)	CH <sub>4</sub> (1 ppm)
Oxygen (O <sub>2</sub> )	99.5%	H <sub>2</sub> + Ar (0.5 %)			

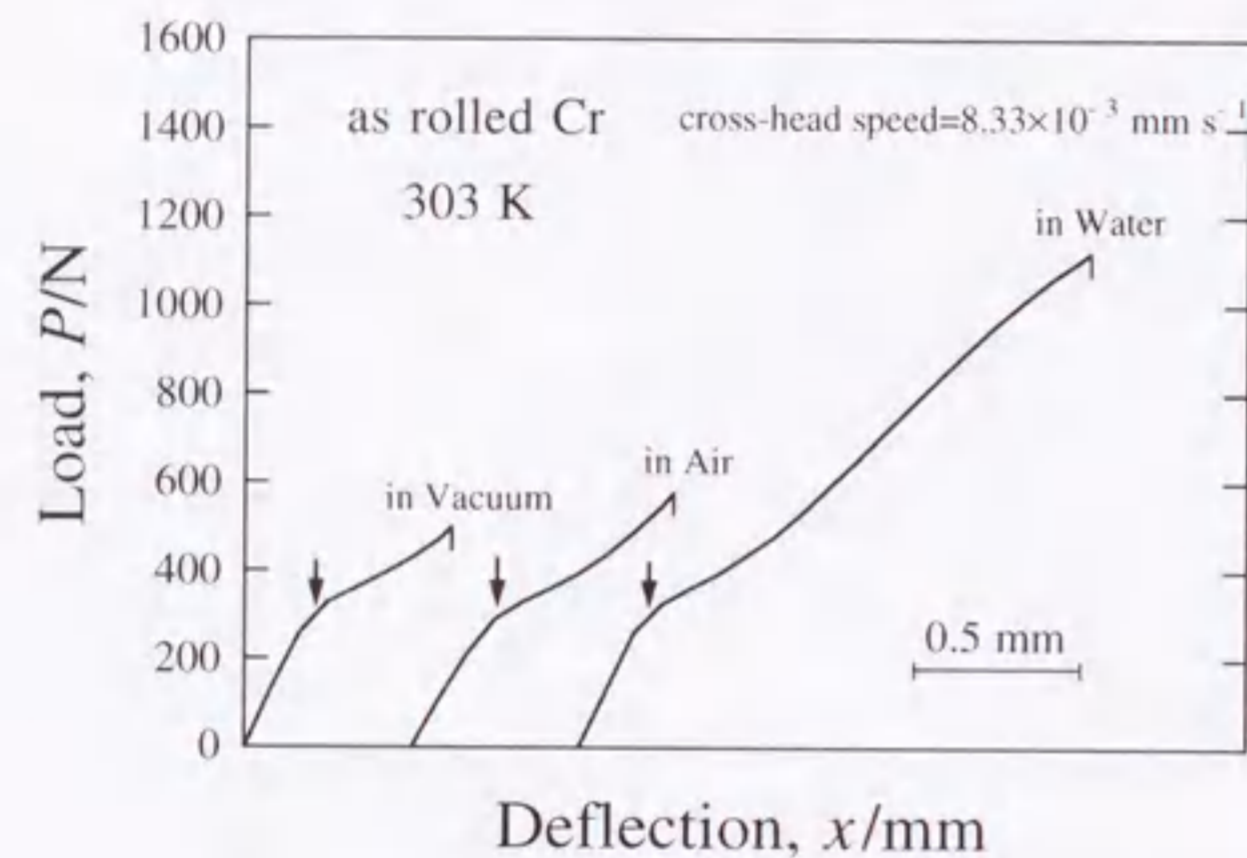


Fig. 3-3. Change in the load-deflection curves as a function of the test environments at 303 K.

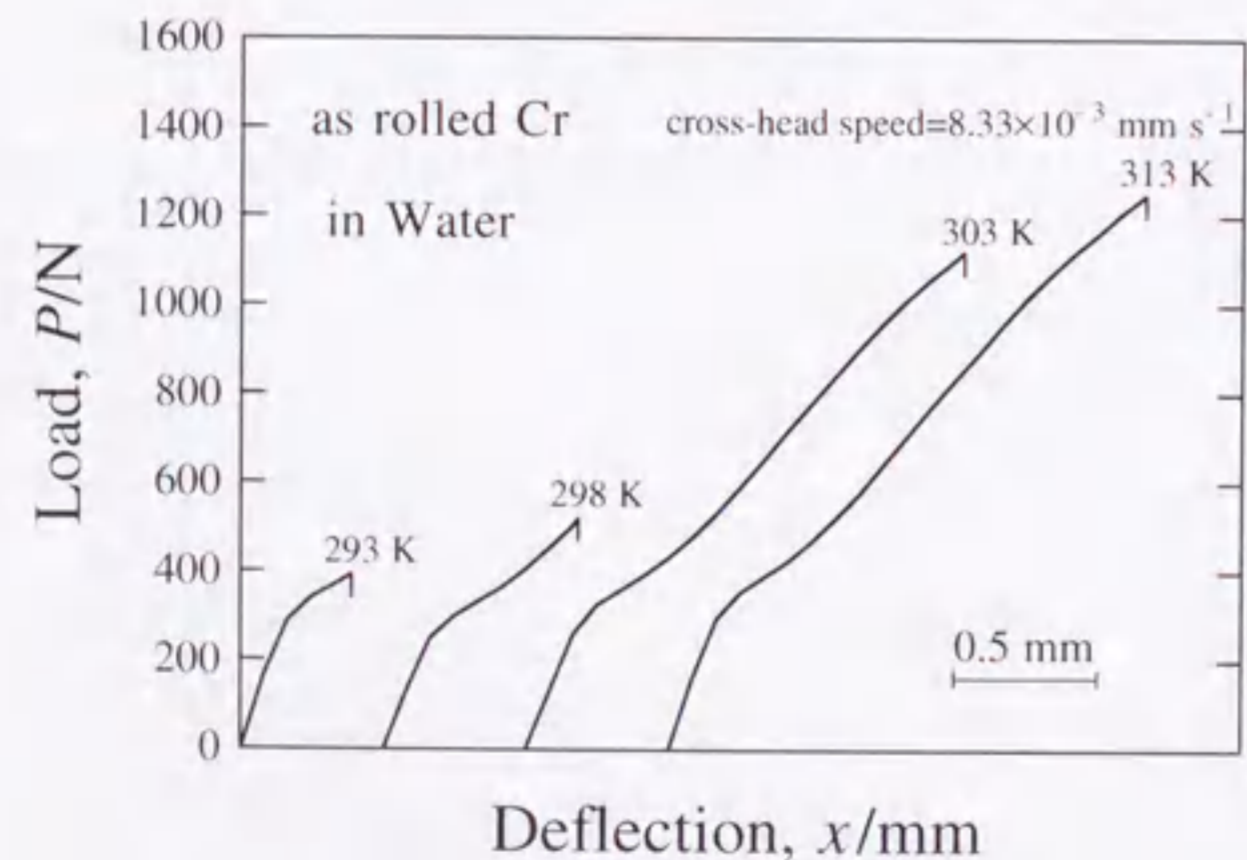


Fig. 3-4. Change in the load-deflection curves as a function of water temperatures.

次に、水中で  $8.33 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  のクロスヘッド移動速度で 293 K から 313 K までの間の4種類の温度でSP試験を行った。そのときの荷重-圧子移動量曲線を Fig. 3-4 に示す。298 K では圧子移動量は 0.68 mm、破断荷重は 0.52 kN であるのに対して、303 K では圧子移動量が 1.46 mm、破断荷重が 1.11 kN となり、298 ~ 303 K の温度範囲内で延性が急激に変化している。また、吸収エネルギーも 298 K で 0.25 J であったものが 303 K では 0.91 J となり、5 K の温度差にもかかわらず、約 3.6 倍もその値が増加した。このことから、DBTT はこの 5 K の温度範囲内にあることがわかる。

各温度で測定したSPエネルギーの値から、それぞれの環境下におけるDBTTを求めた。その結果を Fig. 3-5 に示す。SP試験の特徴である上部および下部棚エネルギーレベルは、すべての環境下で差は認められず、それぞれ、1.2 J および 0.2 J であった。大気中および水中におけるDBTTは、それぞれ 313 K、303 K と求められた。一方、真空中におけるDBTTは遷移温度域におけるデータのばらつきから明確な値を求めることができなかったが、それは 313 K ~ 323 K の間にあり、大気中や水中のDBTTよりも高かった。

### 3. 3. 2 遷移温度近傍での破壊形態

純クロム圧延板を水中でSP試験した試片の典型的な破壊形態を Fig. 3-6 に示す。上部棚、下部棚およびその間の遷移途中で破壊した試片の破壊形態は明らかに異なっていた。下部棚エネルギーレベルで破壊した試片は塑性変形量の極めて少ない劈開による典型的な脆性破壊を示した。遷移途中で破壊した試片は、塑性変形を伴う剪断による延性破壊の様相を示した。一方、上部棚エネルギーレベルで破壊した試片では、半球形に塑性流動し、板厚の減肉の著しい部位において破壊する典型的な延性破壊の様相を示した。

## 3. 4 考察

### 3. 4. 1 延性に及ぼす環境効果

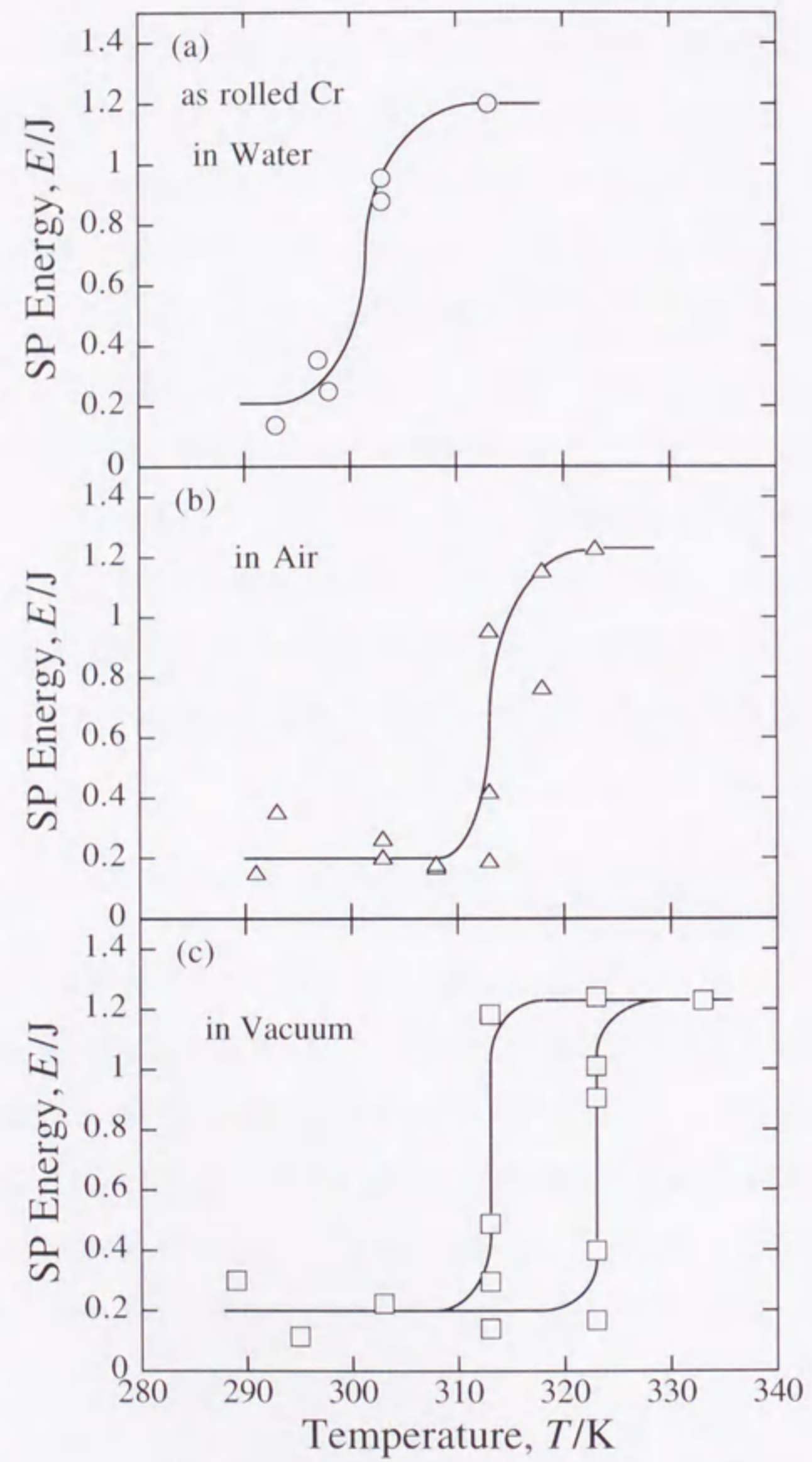


Fig. 3-5. Ductile-brittle transition of as-rolled chromium, tested (a) in water, (b) in air and (c) in vacuum.

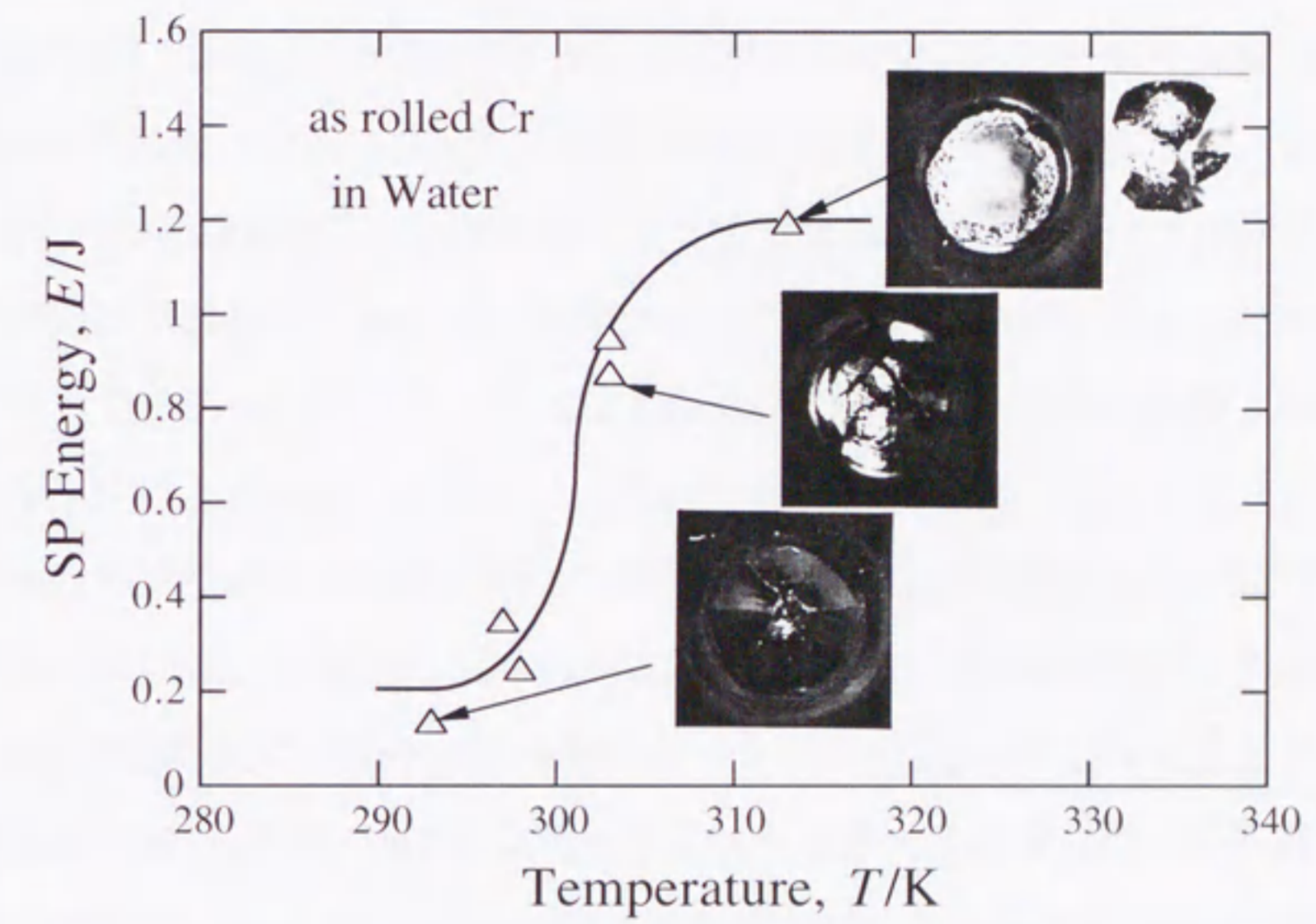


Fig. 3-6. Fracture mode changes of the specimen with water temperature.

クロムの室温における低変形能は、クロム中の不純物元素に因るものと考えられている<sup>14)</sup>。例えば、クロム中の窒素量が低下すると延性は著しく向上することが知られている<sup>9)</sup>。この他、酸素、硫黄、炭素等の不純物元素も加工性に悪影響を及ぼす。このような因子の他に、クロムでは変形過程における環境因子が、極めて重要であることが本研究により初めて明らかになった。

先に述べたように、Ni<sub>3</sub>Al<sup>11)</sup>、Co<sub>3</sub>Ti<sup>12)</sup>、Ni<sub>3</sub>Si<sup>13)</sup>、Fe<sub>3</sub>Al<sup>15)</sup>、FeAl<sup>15)</sup>、TiAl<sup>22)</sup>などのような金属間化合物でも環境効果は認められている。例えば、多くの金属間化合物は、大気中あるいは水素ガス中では真空中に比べて、その引張伸びが減少することが知られている<sup>23)</sup>。また、常温での延性の不足がこれらの材料の実用化への大きな障害となっていることも金属クロムと同様である。最近、注目を集めているTiAl化合物でも、多結晶を用いた実験では環境脆化現象が観察されている<sup>23)</sup>。TiAlの環境脆化は変形中の歪速度が遅いほど顕著に現れ、引張伸びが乾燥水素ガス中で減少することなどから判断して、水素脆化が起きていると考えられている。このとき、降伏応力や加工硬化係数は試験雰囲気ほとんど依存しないが、破断応力や引張伸びは試験雰囲気、歪速度依存性を示すことが報告されている。これは本実験における金属クロムの場合と一致している。すなわち、Fig. 3-3に示すように、SP試験の荷重-圧子移動量曲線中における大きな変曲点(図中矢印部分)を示す荷重は、試験雰囲気によってほとんど変わっていない。また、Fig. 3-5に示す各試験雰囲気におけるSPエネルギーの温度依存性を見ても、上部および下部棚エネルギーに差異が認められないことから、これらエネルギーの試験雰囲気依存性はほとんど無いものと思われる。

多くの金属間化合物は水素脆化を起こす。クロムにおいても同じことが予想されるため、種々の乾燥ガス(酸素、窒素、水素)中、大気中または真空中で、 $1.67 \times 10^3 \text{ mm s}^{-1}$ のクロスヘッド移動速度でSP試験をした。荷重-圧子移動量曲線の測定結果をFig. 3-7に示す。図に示すようにクロムの延性は環境により大きく変化し、大気雰囲気中で最も延性が高く、1.5 mmの圧子移動量で0.96 kNの破断荷重を示した。一方、乾燥水素中で最も延性が低く、0.8 mmの圧子移動量で0.67 kNの破断荷重であった。このように延性にとり良好な試験環境の順序は、大気>真空>乾燥空気>乾燥窒素>乾燥酸素>

乾燥水素となり、クロムは乾燥水素雰囲気中で最も延性が低下した。また、この結果をクロスヘッド移動速度が $8.33 \times 10^3 \text{ mm s}^{-1}$ のFig. 3-3のそれと比較すれば、大気中と真空中における延性の差が相対的に拡大しているため、環境効果は歪速度依存性を示すことがわかる。

#### 3. 4. 2 水分の影響と酸化皮膜

マルエージング鋼のような高強度鋼の多くは試験環境により、その機械的性質が大きく変化することが知られている。例えば、河部ら<sup>10)</sup>は亜時効のマルエージング鋼は室温において、真空中よりも大気中の方が延性が低いことを報告している。先に述べたように、この延性の低下は空気中の水と鋼表面の反応により発生した水素に起因したものであると考えられている。同様な効果がNi<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub>Al-B、Ni<sub>3</sub>(Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>)、Co<sub>3</sub>Ti、Co<sub>3</sub>Tiベース合金、Ni<sub>3</sub>Si、Ni<sub>3</sub>(Si、Ti)、(Co、Fe)<sub>3</sub>V、FeAl、FeAl-B、FeAl-Cr、Fe<sub>3</sub>Alなどでも観察されている<sup>23)</sup>。

前項で述べたように、乾燥水素ガス中においてクロムの延性の低下が著しかったので、延性に及ぼす水分の影響について検討した。水素、酸素、窒素および空気の乾燥ガス中および湿潤ガス(相対湿度70%)中におけるSPエネルギーの変化をFig. 3-8に示す。乾燥ガス中で試験した試片のSPエネルギーはFig. 3-7に示す荷重-圧子移動量曲線の積分値であり、その大きさは前に示した延性の高い順序と一致している。これに対し、湿潤ガス中では全てのガスで乾燥ガス中よりも吸収エネルギーの値は大きくなり、延性は著しく向上した。また、この場合の吸収エネルギーの大きさの順序も乾燥ガス中と同じであった。この結果はこれまでの多くの高強度鋼や金属間化合物で考えられている延性の環境効果、すなわち、水分と金属表面の反応により発生した水素による延性の低下とは反対の結果である。クロムの場合、水分の存在により、延性が向上していることは明らかである。イオン結晶(例えば、NaCl)では、水分の存在によって延性が向上することは良く知られている<sup>24,25)</sup>が、金属クロムでも同様な傾向が見られた。

金属クロムの表面は非常に活性で、常温大気中では緻密な酸化物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で覆われて



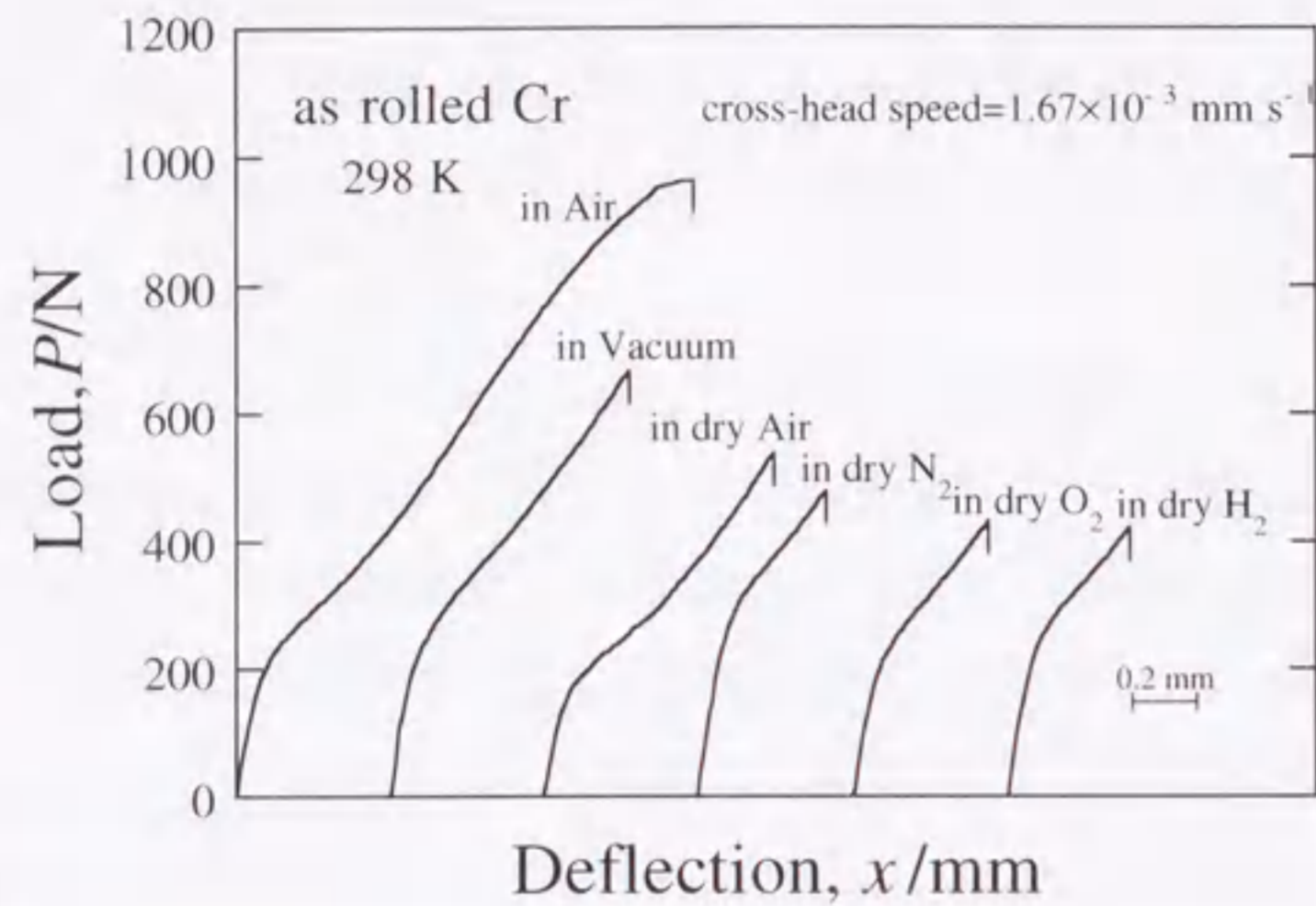


Fig. 3-7. Load-deflection curves of chromium obtained by a small punch test conducted in various atmospheres at 298 K.

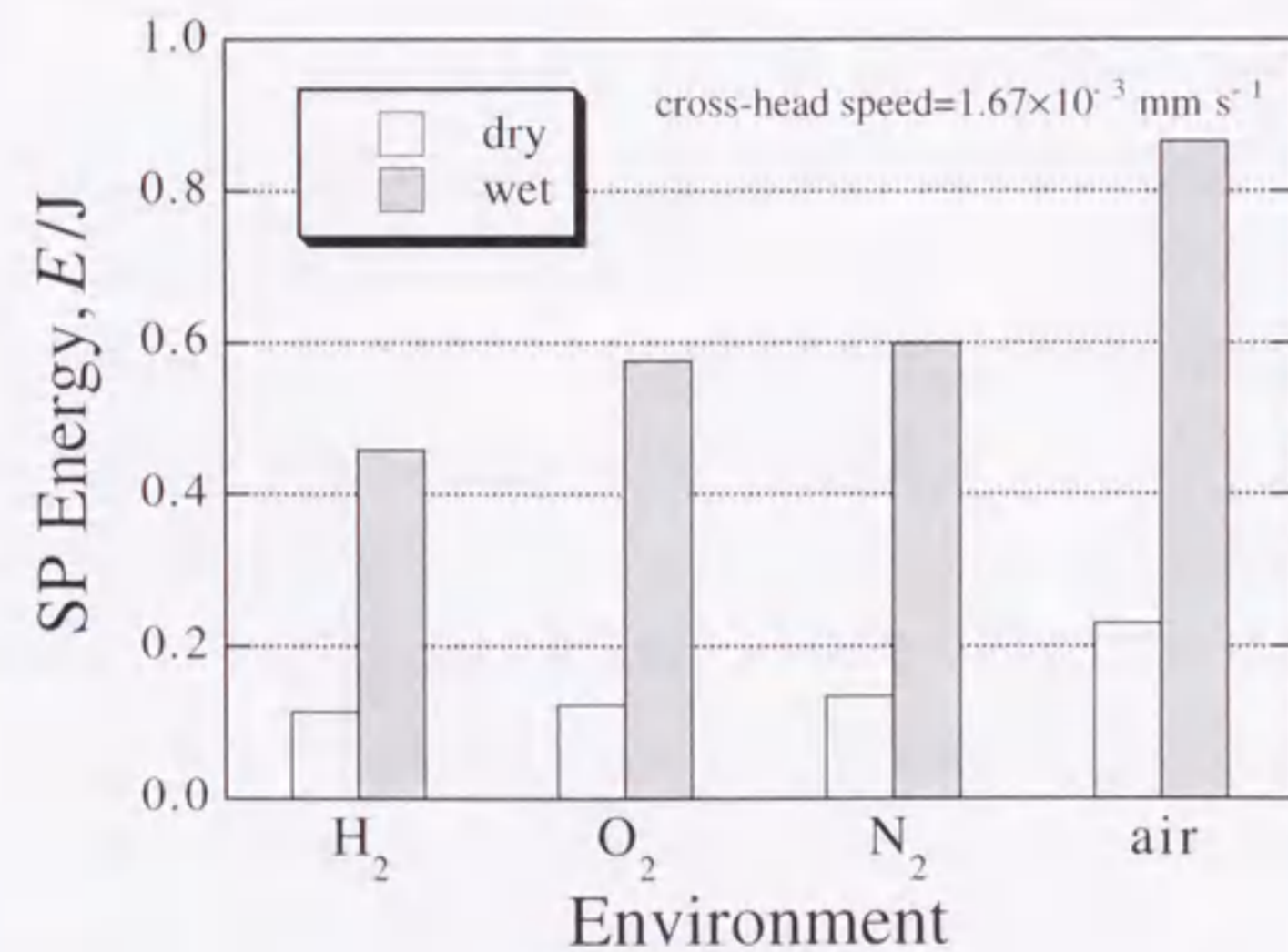


Fig. 3-8. Comparison of the SP energies of pure chromium between dry and wet gas atmospheres.

いることは良く知られている<sup>26)</sup>。大気雰囲気中ですべり変形すれば新生面が生じるが、この新生面上に大気中の酸素や水分により、酸化皮膜が容易に形成出来ると思われる。一方、真空中では酸化皮膜の形成は困難になる。言うまでもなく、ガス原子による皮膜の形成は単原子層あたりの吸着サイトの数と付着確率による。確率論的には例えば、大気圧下では単位表面積について約 $10^6$  sで全面に酸素などのガス原子が一度は衝突することになる<sup>27)</sup>が、本実験のように $2.7 \times 10^{-4}$  Paの真空中では数秒必要である。歪速度との関係にもよるが、新生面が連続的に形成されることを考えれば、高真空中では皮膜の形成は極めて困難になると思われる。

このように、真空中と大気中でのクロム表面の相違は、新生面における酸化皮膜の形成の難易によるのかもしれない。後述するように、酸化皮膜軟化が起こり、酸化皮膜の形成の難易が延性に関係している可能性がある。すなわち、クロムの延性が水中 > 大気中 > 真空中の順となり、DBTTも水中 < 大気中 < 真空中の順序となったのは、水分が存在するときに、クロム試料表面に皮膜が容易に形成されたことによると考えられる。実際、水溶液中ではクロム面上に、不動態皮膜が容易に形成されることは良く知られている。また乾燥酸素中では、湿潤酸素中よりも延性が低いのみならず、Fig. 3-7に示すように、大気中や真空中よりもさらに延性が低下している。これは、室温付近ではガス状酸素によるクロム酸化皮膜の形成速度が遅いことを意味しているのかもしれない。

### 3.4.3 延性の負荷速度依存性

乾燥空気中および乾燥水素ガス中で得られた荷重-圧子移動量曲線を Fig. 3-9に示す。乾燥空気中での試片の延性はクロスヘッド移動速度の低下とともに増加した。一方、乾燥水素ガス中では逆であり、クロスヘッド移動速度の低下とともに延性は減少した。例えば、 $1.67 \times 10^{-4}$  mm s<sup>-1</sup>のクロスヘッド移動速度の場合、乾燥水素ガス中で試片はほとんど塑性変形を示すことなしに降伏直後に破断した。

また、Fig. 3-10に示すように、クロスヘッド移動速度の低下に伴うSPエネルギーの増加は、乾燥水素ガス雰囲気以外の全ての雰囲気で見られた。乾燥水素ガス雰囲気中

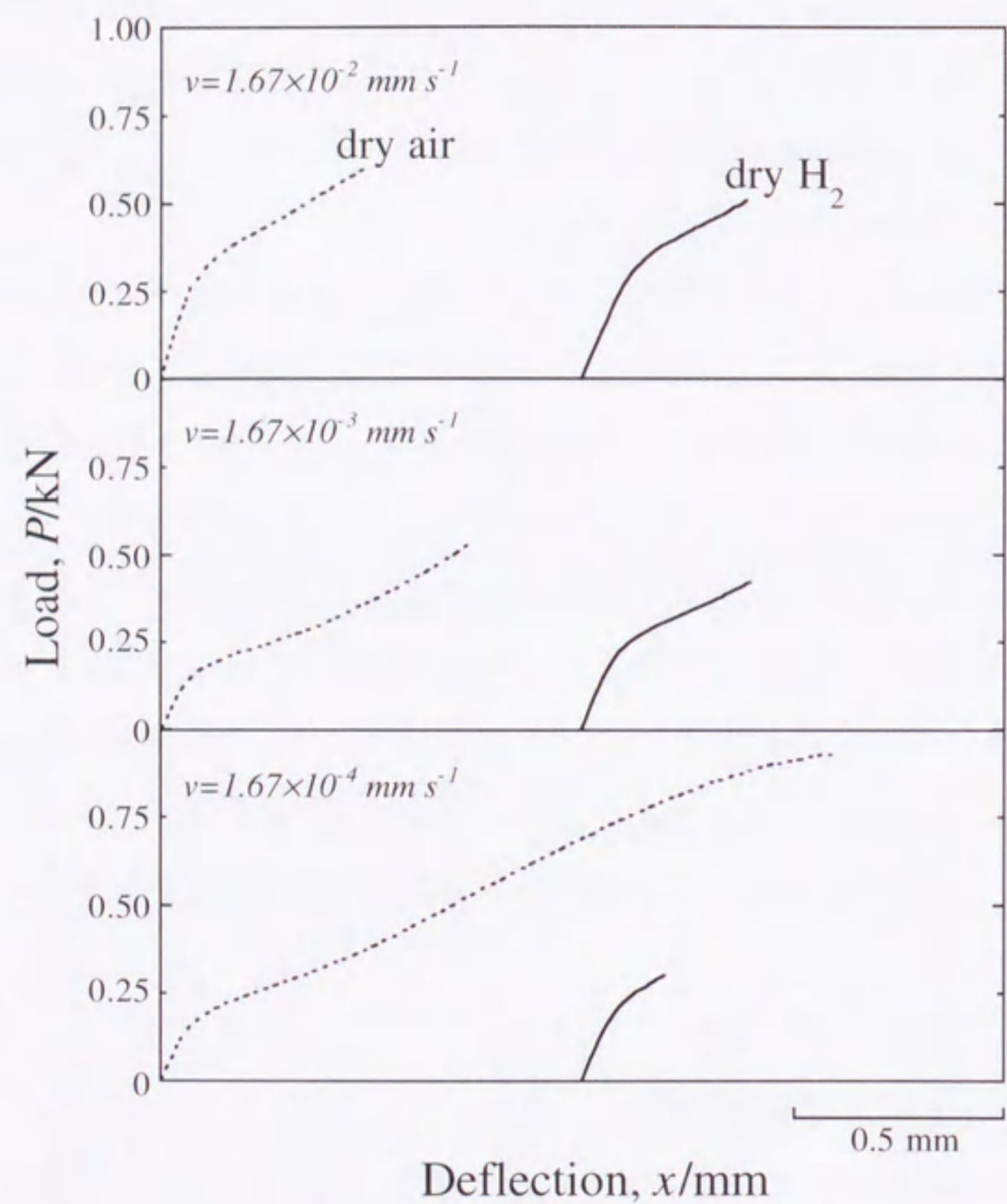


Fig. 3-9. Loading rate dependence on the load-deflection curves of pure chromium tested in dry air and dry hydrogen gas atmospheres.

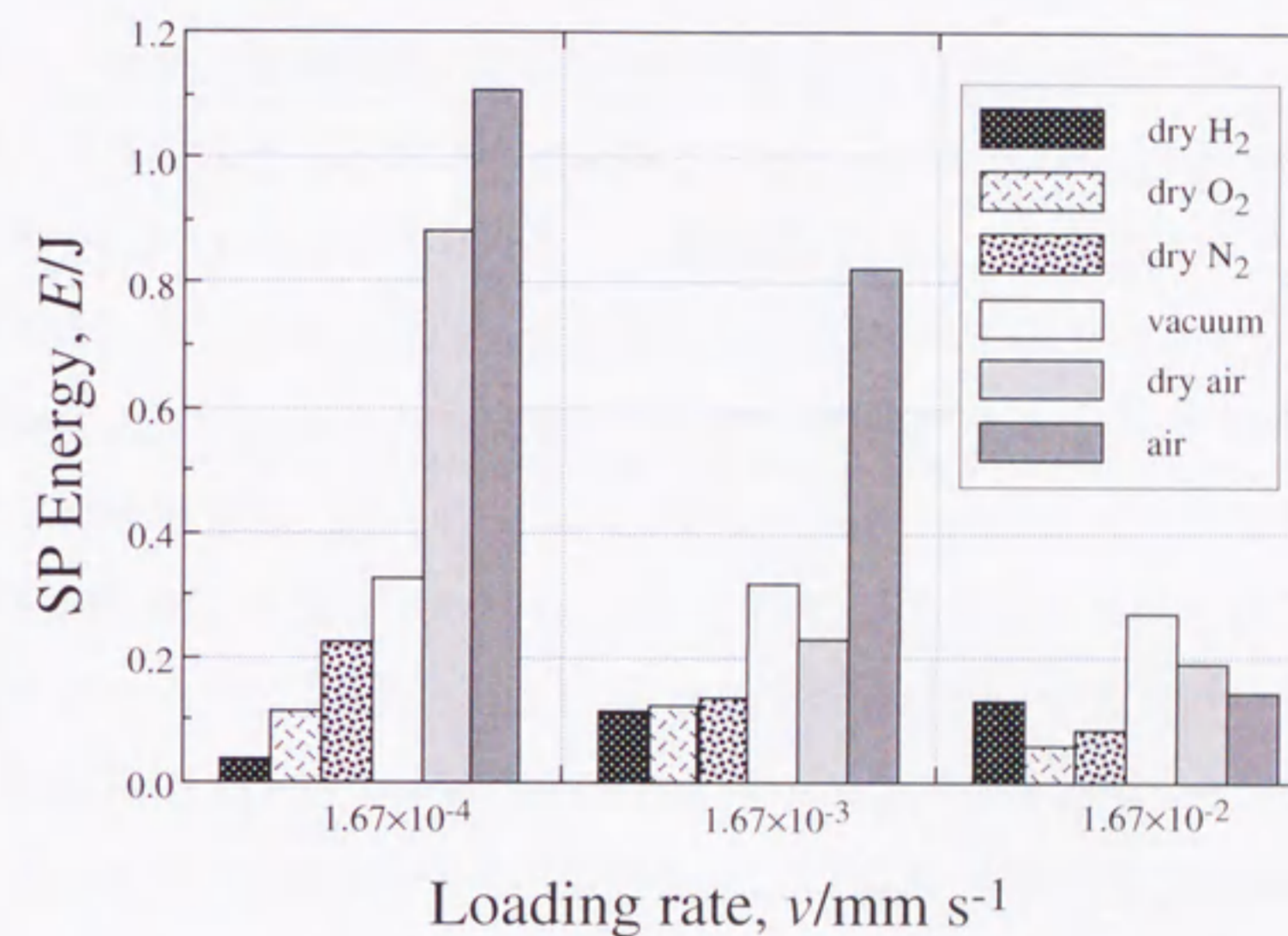


Fig. 3-10. Loading rate dependence on the SP energies of pure chromium tested in various atmospheres.

で観察された延性の歪速度依存性は水素脆化の特徴である<sup>28)</sup>。この水素脆化は純クロムにおいて初めて得られた実験結果である。

### 3.4.4 変形中の表面皮膜効果と延性

金属の機械的性質に及ぼす表面皮膜の効果を取り扱った研究は、従来より数多く行われてきた。多くのbcc金属、例えば、アノード酸化や高温酸化による酸化物で覆われたNb、Ta、W、Mo、あるいは化合物のNiAlでは、酸化物表面皮膜による軟化が見いだされている<sup>29)</sup>。Fig. 3-11は、SethiとGibalaが提案した表面皮膜軟化モデル<sup>30)</sup>を、下部組織として金属クロムを、表面皮膜としてクロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を想定して説明したものである。クロムの弾性率はクロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )と異なることが予想されるが、この弾性率の差によって、変形中はそれらの界面での歪の適合条件を満たすような付加的な応力 (compatibility stress) が発生する。さらに、物質間の異なるポアソン比によって横方向の応力が生じ、結果として、クロム下部組織と酸化物皮膜の界面にある転位源が活性化することが考えられる。また、この界面においてはクロム下部組織上に、スクラッチ、すべりステップ、ピット、擦過傷などの表面不連続性が存在すると、その場所に応力集中が起きる。その結果、これらが酸化物で覆われたクロムの変形中における転位源となり、変形中に試片に与えられた歪が、上で述べたbcc金属と同様に $T/T_m \leq 0.15$ となる室温では、主に刃状転位の動きによって緩和されることが考えられる<sup>29)</sup>。変形中、クロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )皮膜が連続的に存在する間は、界面は効果的な転位の発生源になると考えられる。一方、一度皮膜にき裂が入り応力が解放されると、界面はもはや効果的な転位源では無くなると思われる。

SP試験中に起きるこれら酸化皮膜の効果をFig. 3-12に模式的に示した。クロム下部組織上に形成される酸化皮膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )は環境により、その厚さや安定度が異なり、クロムの延性に影響することが推測される。例えば、真空中や他の乾燥ガス中においては図の(a)に示すように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜が薄く、塑性変形が進むとすべり変形によりクロム新生面が環境にさらされるとともに、皮膜の破断が起き、変形に効果的な転位源は無くなることにより延性の低下が起こる。水素雰囲気中ではさらに、水素原子が新生面よ

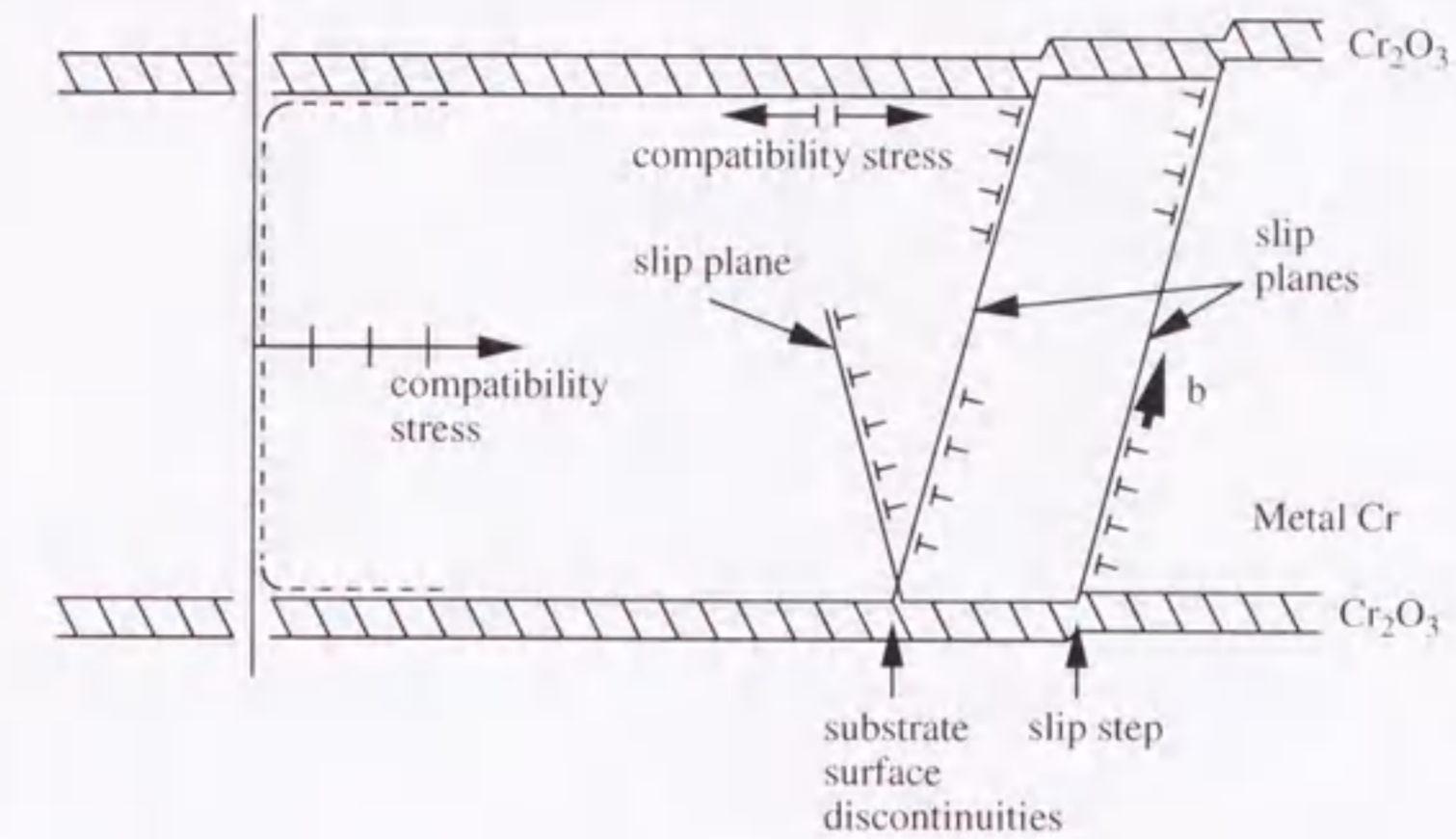


Fig. 3-11. Schematic model for surface oxide softening of chromium. This model was taken from Ref. 30 but modified for chromium.

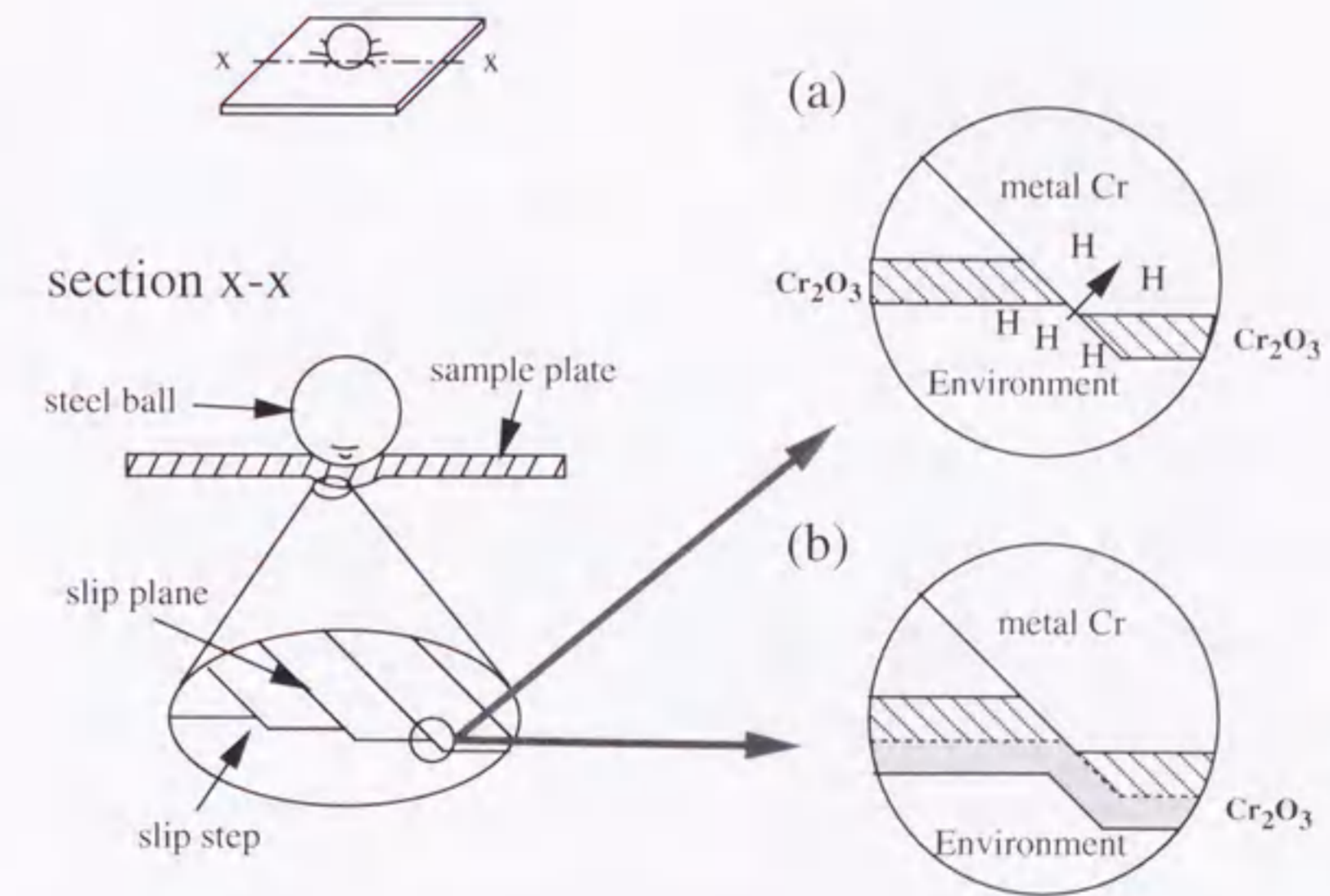


Fig. 3-12. Schematic illustration of showing the effect of oxide film formed on the chromium surface during deformation.

り容易に侵入し、クラック先端部へ拡散して一層の延性の低下が起こり、大変脆くなると推察される。一方、(b)では水素による延性の低下は起きにくい。ただし、水中や湿潤ガス中で形成される皮膜は、高温の酸化で形成される $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜とは違う可能性もあり、詳細は不明である。また、これらの皮膜効果は変形中の歪速度に依存することも考えられる。

### 3.4.5 延性の環境効果における表面研磨の影響

前章の2.4.4項で、粗研磨および鏡面仕上げ研磨（精密研磨）にかかわらず、機械的研磨を行ったクロムの表面に転位源が導入されることを示唆した。そして、表面欠陥の差異によるクロムの延性の変化がき裂先端での転位形成の容易さに依存することも示した。このことから、機械的研磨によって生じた表面近傍に先在する転位源と試験環境間の相互作用がクロムの機械的特性に影響を与えていることが考えられる。従ってここでは、機械的な表面研磨によって生じた表面欠陥の周りの塑性領域を、電解研磨によって取り除くことによって、表面近傍の可動転位の影響を極力排除した場合のクロムの延性に及ぼす環境効果の変化について検討した。

Fig. 3-13(d)~(f)に5%過塩素酸-酢酸溶液を用いて室温で電解研磨を施したクロム試片のSP試験の結果を示す。(d), (e), (f)は、それぞれ298 K ~ 303 Kの真空中、大気中および真空中の荷重-圧子移動量曲線である。また、比較のために、303 Kの同じ試験環境で機械的に鏡面仕上げ研磨を行った試片で得られた同曲線を(a)~(c)に示す。さらに、これらの試験によって求められたSPエネルギーの結果も併せて示す。ここで、電解研磨を施した試片については $8.33 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$ および $1.67 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$ のクロスヘッド移動速度でSP試験を行い、延性の歪速度依存性についても検討した。前述のように、機械的に鏡面仕上げ研磨を行ったクロム材では、試験環境による明確な変形能の差が認められ、水中で最も高い延性 ( $x=1.6 \text{ mm}$ ,  $E=0.91 \text{ J}$ ) が得られている。しかしながら、このような延性における環境効果の顕著な傾向は、電解研磨を施したクロムについては現れていない。また、全ての試験環境で電解研磨により延性が低下する傾向があることも分かる。

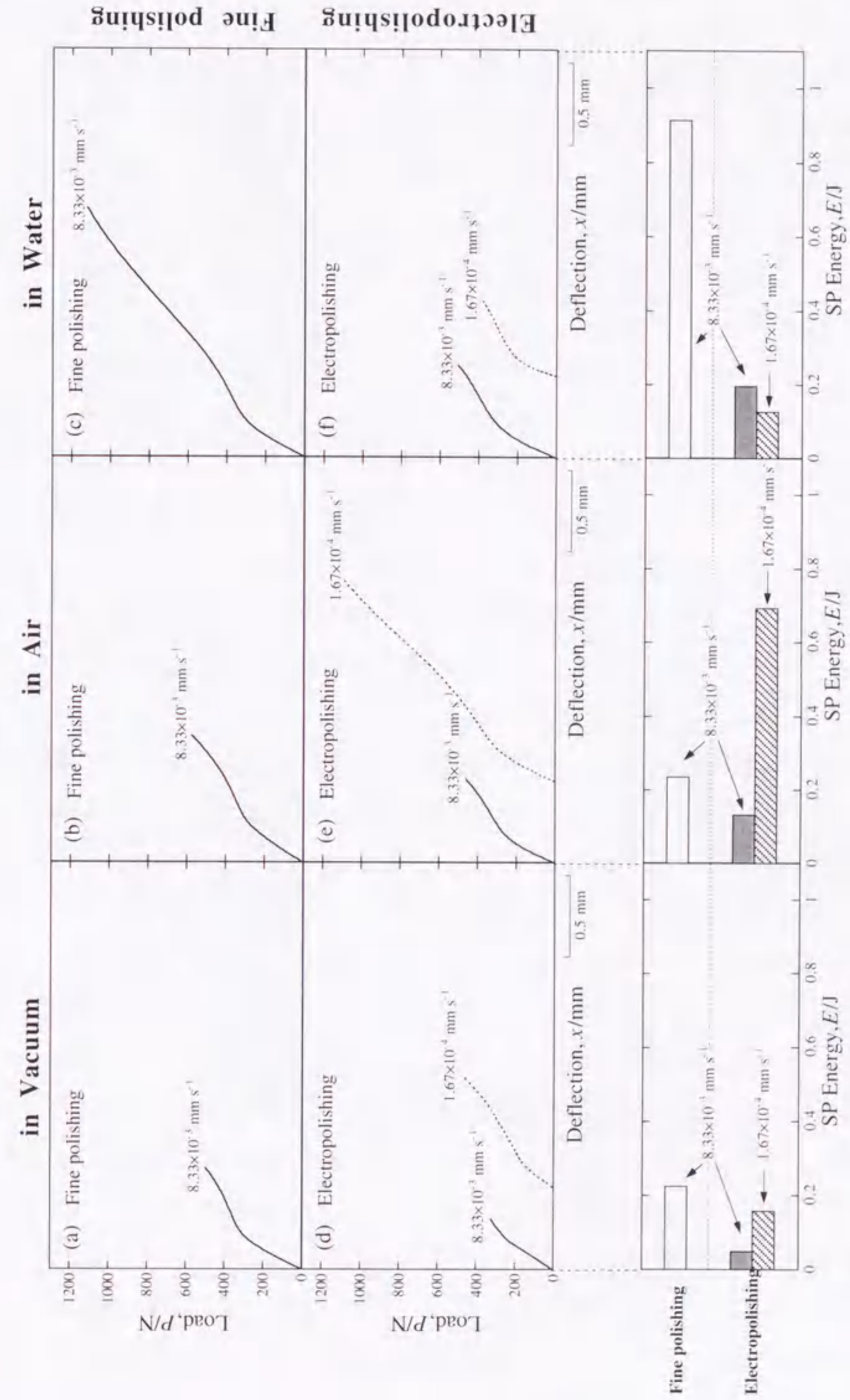


Fig. 3-13. Comparison of load-deflection curves and SP energies among pure chromium specimens tested in various test conditions: (a) fine polishing, in vacuum; (b) fine polishing, in air; (c) fine polishing, in water; (d) electropolishing, in vacuum; (e) electropolishing, in air; and (f) electropolishing, in water.

Fig. 3-13(d)および(e)に示す真空中および大気中においては、負荷速度の低下に伴って延性が増加する傾向を示した。一方、水中で得られた(f)の結果は負荷速度の低下に伴って延性が明らかに低下しており、上記の結果と逆である。さらにこれは、Fig. 3-9に示した乾燥水素ガス中で得られた結果と同じ傾向であり、電解研磨したクロムにおいては水分は必ずしも延性向上に寄与するとは言えず、むしろ脆化要因と成り得ることを示唆している。

以上の実験結果を総合して、表面研磨によって異なるクロムの延性における環境効果のメカニズムを次のように提案する。Fig. 3-14(a)および(b)に、機械的に鏡面仕上げ研磨を施した試片と電解研磨を施した試片の各々について、水中における変形前後の表面近傍の状態の変化を模式的に示す。例えば、(a)図に示すようにクロムを機械的に粗研磨および精密研磨（鏡面仕上げ研磨）すると、表面近傍に加工層が出来る<sup>31)</sup>。さらにその下部組織においても変形した層が続き、その変形度は表面から内部に向かって連続的に小さくなっている<sup>31)</sup>。そして、これら変形層が転位源として作用することでクロムの変形に有効な、いわゆる予歪効果を与えているのかもしれない。また、それに加えて前述のようにクロム表面にはクロム酸化物や水酸化物が容易に形成され、特に水中ではこれらが比較的安定して変形中も連続的に形成される。一方、水分による逆の作用として、金属間化合物や高強度鋼で見られるような水素脆化によると思われる延性の低下が起きることが考えられるが、機械的研磨を施したクロムの場合、この作用と比較して表面近傍の転位源の増加に関する予歪および表面皮膜軟化の効果が相対的に大きいため、結果として水中でより高い延性が得られたことが考えられる。

しかしながら、機械的研磨によって生じたクロム表面の変形層をひとたび電解研磨により除去することにより表面近傍の可動転位の影響を排除した場合、クロムの変形および破壊のメカニズムはかなり変化する。電解研磨後のクロム表面はFig. 3-14(b)に示すように、変形に有効な機械的研磨により生じた転位源は激減するとともに、化学的な浸食作用により粒界において谷が生じ<sup>32)</sup>、これが新たな表面欠陥として作用することが考えられる。従ってこの場合においては、表面皮膜効果に比べて、金属間化合物や高強度鋼で観察されているような水分による延性の低下に加えて、表面にお

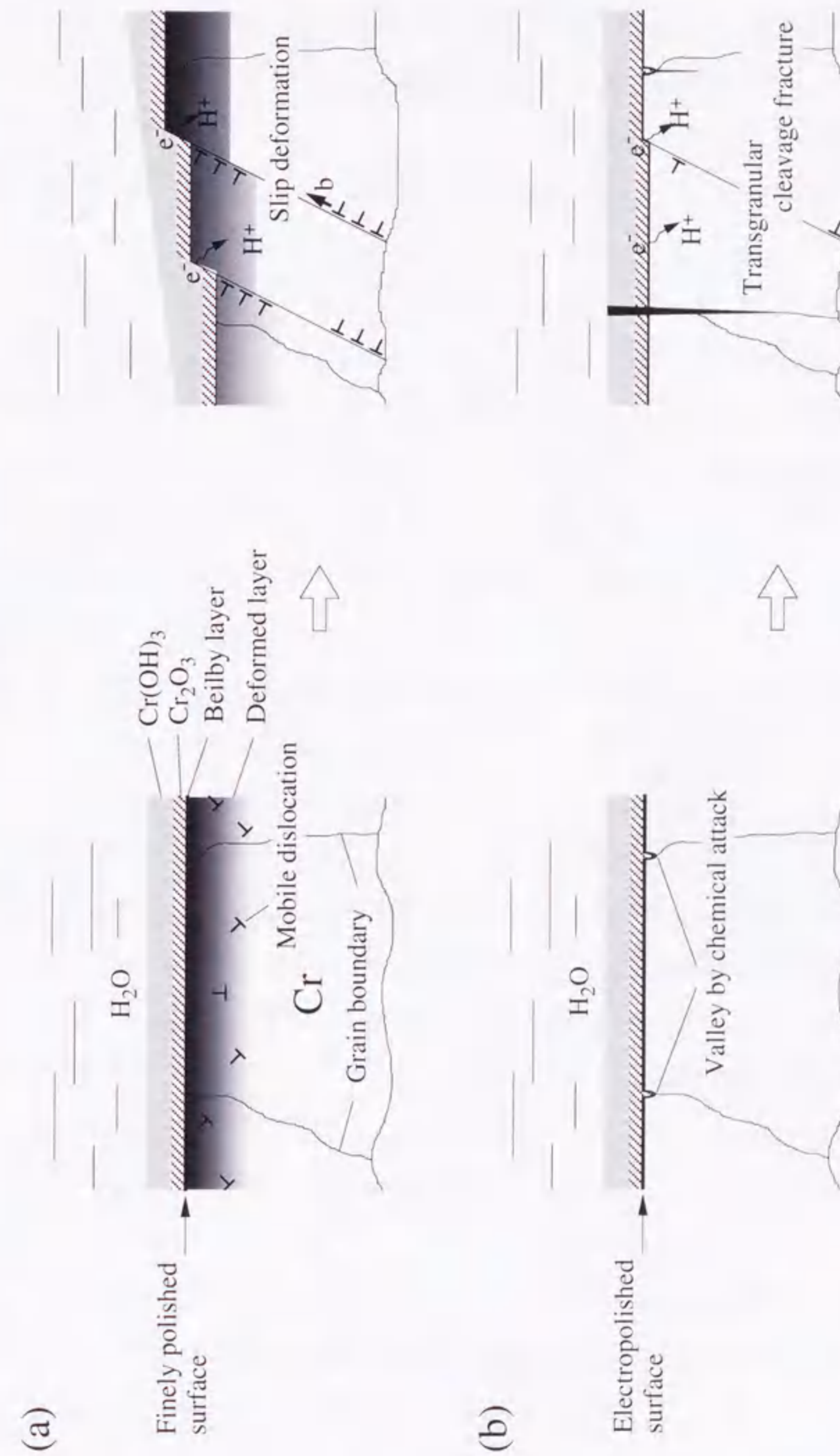


Fig. 3-14. Schematic models for deformation and fracture mechanisms in different surface conditions; (a) finely polished Cr and (b) electropolished Cr.

ける粒界を起点とした粒内へき開破壊が起き易い状態になっていることが考えられる。以上のように、クロムの表面近傍の転位源と試験環境との相互作用がクロムの変形能に大きな影響を及ぼしていると思われる。

### 3.5 小括

純クロムの真空中、大気中、乾燥空気中、ガス（酸素、水素、窒素）中および水中における延性挙動を調べるために、小型パンチ試験を行い、環境中の延性-脆性遷移現象の変化と環境効果の要因について検討し、以下の結論を得た。

(1) 純クロムの延性において環境効果が見られた。また、延性-脆性遷移現象は試験環境により異なり、DBTTは真空中>大気中>水中の順に変化し、それぞれ約10Kの差が認められた。

(2) 種々の雰囲気中の室温におけるクロムの延性は大気中で最も高かった。一方、乾燥水素中では最も低くなり、SP試験による圧子移動量は、大気中のそれに比べて47%も減少した。

(3) 全てのガス雰囲気において、湿潤ガス中では乾燥ガス中よりも延性が向上した。多くの高強度鋼や金属間化合物において、水分と金属表面の反応により発生した水素による延性の低下が報告されているが、本結果はこれとは逆の結果である。

(4) クロムの変形に及ぼす環境の影響は、表面研磨方法により大きく異なる。(2)で説明したように、機械的な鏡面仕上げ研磨材では水中で著しく延性が向上した。しかし、電解研磨により機械的研磨で生じた表面近傍の変形層を除去した場合、水中ではむしろ延性の歪速度逆依存性が現れ、クロムは脆化する傾向が認められた。

#### 【第3章の参考文献】

- 1) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Met.*, **83** (1954-55), 133.
- 2) H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone and N. Louat: *J. Inst. Met.*, **86** (1957-58), 281.

- 3) B. C. Allen, D. J. Maykuth and R. I. Jaffee: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 724.
- 4) D. J. Maykuth, W. D. Klopp, R. I. Jaffee and H. B. Goodwin: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 317.
- 5) C. W. Weaver: *J. Inst. Met.*, **89** (1960-61), 385.
- 6) 榊 孝: 新素材, **5** (1991), 56.
- 7) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝, 本田 昭: 鉄と鋼, **78** (1992), 947.
- 8) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榊 孝: 鉄と鋼, **79** (1993), 1299.
- 9) 中沢興三, 福富勝夫, 河部義邦: 日本金属学会誌, **46** (1982), 1163.
- 10) 河部義邦, 深町正利, 宗木政一, 高橋順次: 鉄と鋼, **70** (1984), 896.
- 11) C. T. Liu: *Scripta Metall.*, **27** (1992), 25.
- 12) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Metall.*, **37** (1989), 507.
- 13) C. T. Liu and W. C. Oliver: *Scripta Metall.*, **25** (1991), 1933.
- 14) C. T. Liu, E. H. Lee and C. G. McKamey: *Scripta Metall.*, **23** (1989), 875.
- 15) C. T. Liu, C. G. McKamey and E. H. Lee: *Scripta Metall.*, **24** (1990), 385.
- 16) M. Nakamura and E. Furubayashi: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 717.
- 17) M. Nakamura and E. Furubayashi: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 584.
- 18) M. Nakamura and E. Furubayashi: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 604.
- 19) M. Nakamura, K. Hashimoto and T. Tsujimoto: *J. Mater. Res.*, **8** (1993), 68.
- 20) C. T. Liu and Y. -W. Kim: *Scripta Metall.*, **27** (1992), 599.
- 21) 亀田 純: 日本金属学会会報, **25** (1986), 520.
- 22) 乾 晴行: までりあ, **33** (1994), 236.
- 23) M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki: *Metall. and Mat. Trans. A*, **25A** (1994), 321.
- 24) A. Joffe: *The Physics of Crystals*, McGraw-Hill, New York, (1928).
- 25) 橋口隆吉, 近角聡信: 結晶の強度, 朝倉書店, 東京, (1968), p. 249.
- 26) 大森正信, 榊 孝: までりあ, **33** (1994), 71.
- 27) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, コロナ社, 東京, (1991), p. 16.

- 28) G. B. Dudder and W. E. Gurwell: *US DOE Rep.*, PNL-SA-19072, (1991), 8.
- 29) R. D. Noebe and R. Gibara: *Structure and Deformation of Boundaries*, ed. by K. Bramanian et al., TMS, AIME, Warrendale, PA, (1986), p. 89.
- 30) V. K. Sethi and R. Gibala: *Acta Met.*, **25** (1977), 321.
- 31) G. Petzow: *Materialkundlich-Technische Reihe 1: Metallographisches Ätzen*, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, (1976).
- 32) S. H. Avner: *Introduction to physical metallurgy*, McGraw-Hill, (1974).

## 第4章 クロムの延性に及ぼす3d遷移添加元素の影響

### 4.1 緒言

前章では、高純度多結晶クロムの延性に及ぼす試験環境の影響について述べた。そして機械研磨で仕上げた純クロムにおいて、乾燥ガス雰囲気よりも湿潤ガス中で延性が高いことや、水素脆化が起きること<sup>2)</sup>を示した。さらに、このような環境効果が、マルエージング鋼<sup>3)</sup>や金属間化合物<sup>4,5)</sup>のような金属材料と同様、クロムの延性化を考える際に注意すべき問題であることを指摘した。

ところで、室温延性向上のための一方策として合金化が考えられる。例えば、クロムと同様に室温で脆い金属間化合物TiAlの場合、第三元素としてMnを添加することにより双晶変形が起き易くなり、延性が向上するという報告がある<sup>9-11)</sup>。従って、金属クロムにおいても合金化により延性が改善出来る可能性があると考えられる。しかしながら、高純度クロムの延性に及ぼす添加元素の影響について、これまで系統的に検討されたことは殆どない。さらに、添加元素と環境との相互作用も生じるため、クロム合金の延性に及ぼす環境効果についても検討する必要がある。

この章では、室温におけるクロムの延性改善に有効な方法を模索するために、延性に及ぼす合金元素の影響を種々の試験環境下で実験的に調べることを目的としている。

### 4.2 実験方法

クロムの延性に及ぼす合金効果を系統的に調べるために、3d遷移金属元素のTi, V, Mn, Fe, CoおよびNiを、高純度(99.93 mass%)クロム金属中に0.5 mol%添加した。さらにVの場合、後述するようにバナジウム添加が延性の改善においてかなり明確な効果を示したので、その添加量を0.1 mol%~5 mol%の範囲で変化させて詳しく調べた。本実験で用いた合金は、非消耗タングステン電極を装備したトリアーク炉を使用して、高純度アルゴンガス雰囲気中で溶製した。そして、約35 gfのボタン形状インゴットを

得た。その後、このインゴットを  $10^{-4}$  Pa の真空中で 1273 K、3.6 ks の条件で焼鈍した。焼鈍の後、これら試片を精密レジノイドカッターで切断し、その後平面研削盤を用いて表面を研削した。研削後の試片の最終形状は  $20\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  である。試片はその後さらに、エメリー紙および  $1\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  水溶液を滴下したバフ布により鏡面研磨を施した。また、研磨によって形成する表面の加工硬化層を除去するため 5% 過塩素酸-酢酸溶液を用いて、15V、30s の条件で電解研磨した。

三点曲げ試験法を用いて、荷重-圧子移動量曲線を  $v=1.67 \times 10^{-3}\text{ mm s}^{-1}$  ( $0.1\text{ mm min}^{-1}$ ) の一定負荷速度（すなわち、クロスヘッド移動速度）で求めた。

本試験環境は、大気および真空である。さらに、Cr-0.5 mol%V 合金では水素、窒素および酸素ガス雰囲気中でも試験を行った。この場合、試験チャンバー内にガスを導入する前に、試片を先ず  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa 以上の真空中に 10.8 ks 保持した。そして、各々の乾燥ガスをガスボンベから試験チャンバー内に直接導入することにより乾燥ガス雰囲気を作った。また、各ガスを最初にイオン交換水容器中を通過させて、その後、試験チャンバー内に導入することにより湿潤ガス雰囲気を作った。全てのガス雰囲気の圧力は、乾燥あるいは湿潤ガスにかかわらず 1 気圧 (1013 hPa) に設定した。実験は各々の雰囲気において、試片を 43.2 ks 保持した後に実施した。

### 4. 3 結果および考察

#### 4. 3. 1 延性における合金効果

Fig. 4-1 に真空および大気雰囲気三点曲げ試験によって測定した種々の合金の曲がり角度を示す。また、マイクロビッカース硬さの結果も併せて示した。バナジウムとマンガンを追加した試片の延性は純クロムの延性よりも高くなっている。それらの硬さもまた、他の合金や純クロムに比べて低くなっている。特にバナジウムを追加したときで大気中で測定した場合、 $118^\circ$  もの曲がり角度を示した。対照的に、チタン、鉄、コバルト、ニッケルのような他の 3d 遷移金属を含む試片の延性は純クロムのものよりも低下している。また、Fig. 4-1 から全試片で大気中よりも真空中で延性が低いことは

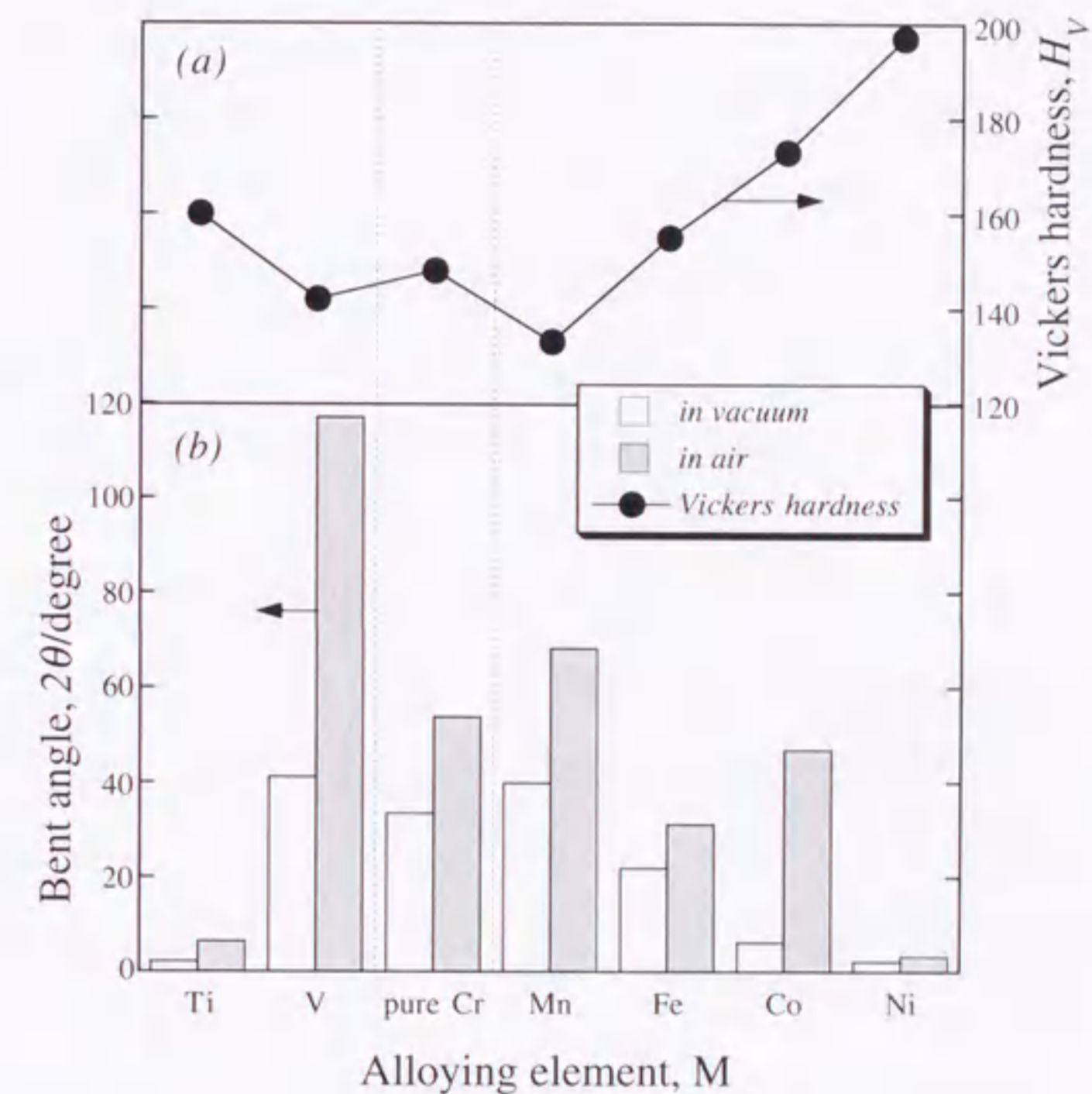


Fig. 4-1. Changes in (a) the hardness and (b) the bent angle with alloying 3d transition elements in chromium. A three-point bend test was carried out in vacuum and in air at room temperature, and the loading rate employed was  $1.67 \times 10^{-3}\text{ mm s}^{-1}$  ( $0.1\text{ mm min}^{-1}$ ).



明らかであり、これは純クロムで観察されたこれまでの結果<sup>1,2)</sup>(前章)と一致している。このように、クロムの延性は合金元素および試験雰囲気にかなり依存している。クロムはC, NおよびOのような侵入型不純物元素が存在すると脆化することが知られている<sup>12-17)</sup>が、これとは対照的に、幾つかの置換元素を添加するとクロムの延性が向上することが本実験により分かった。

3d遷移金属の中で、バナジウム、マンガン、鉄、コバルトは室温でクロム中に固溶する<sup>18)</sup>。これらの元素の中で、全率固溶するバナジウムの添加による延性の向上は、おそらくスキヤベンジング効果によるものであると考えられる。すなわち、OやNのような不純物原子は、バナジウム原子と親和力が高いため、バナジウム原子にトラップされていると思われる。一方、チタンあるいはニッケルはクロム中に固溶せず、析出相を形成するため、かえって合金を強化し、結果として延性の低下を招いたものと考えられる。

バナジウムの効果について、さらに詳しく検討を行った。Fig. 4-2(a)および(b)はバナジウム添加量に伴う硬さと曲がり角度の変化を示している。曲がり角度は0.5 mol%Vの付近で最大値を示した。一方、硬さはこの組成の近くで最小値を示している。バナジウムをさらに添加していくと、硬さは単調に増加しているが、これは多分、固溶硬化による増加であると思われる。

#### 4. 3. 2 試片表面上に存在する酸化皮膜の厚さ

純クロム、Cr-0.5 mol%Ti および Cr-0.5 mol%V 合金の表面における酸素濃度をオージェ電子分光装置を用いて測定した。Fig. 4-3は表面層から酸素のピークが除去されるまでのAr<sup>+</sup>イオンビームのスパッタ時間を示している。この時間は試片の表面を覆う酸化皮膜の厚さの目安となる。時間が長いほど、皮膜が厚いと考えられる。Cr-0.5 mol%V合金については、純CrやCr-0.5 mol%Tiよりもスパッタ時間が長くなっている。この結果は、厚い酸化皮膜がバナジウム添加合金の表面を覆っている可能性があることを示唆している。

近年、ニオブ、モリブデンおよびタングステンにおいて、表面酸化皮膜が機械的

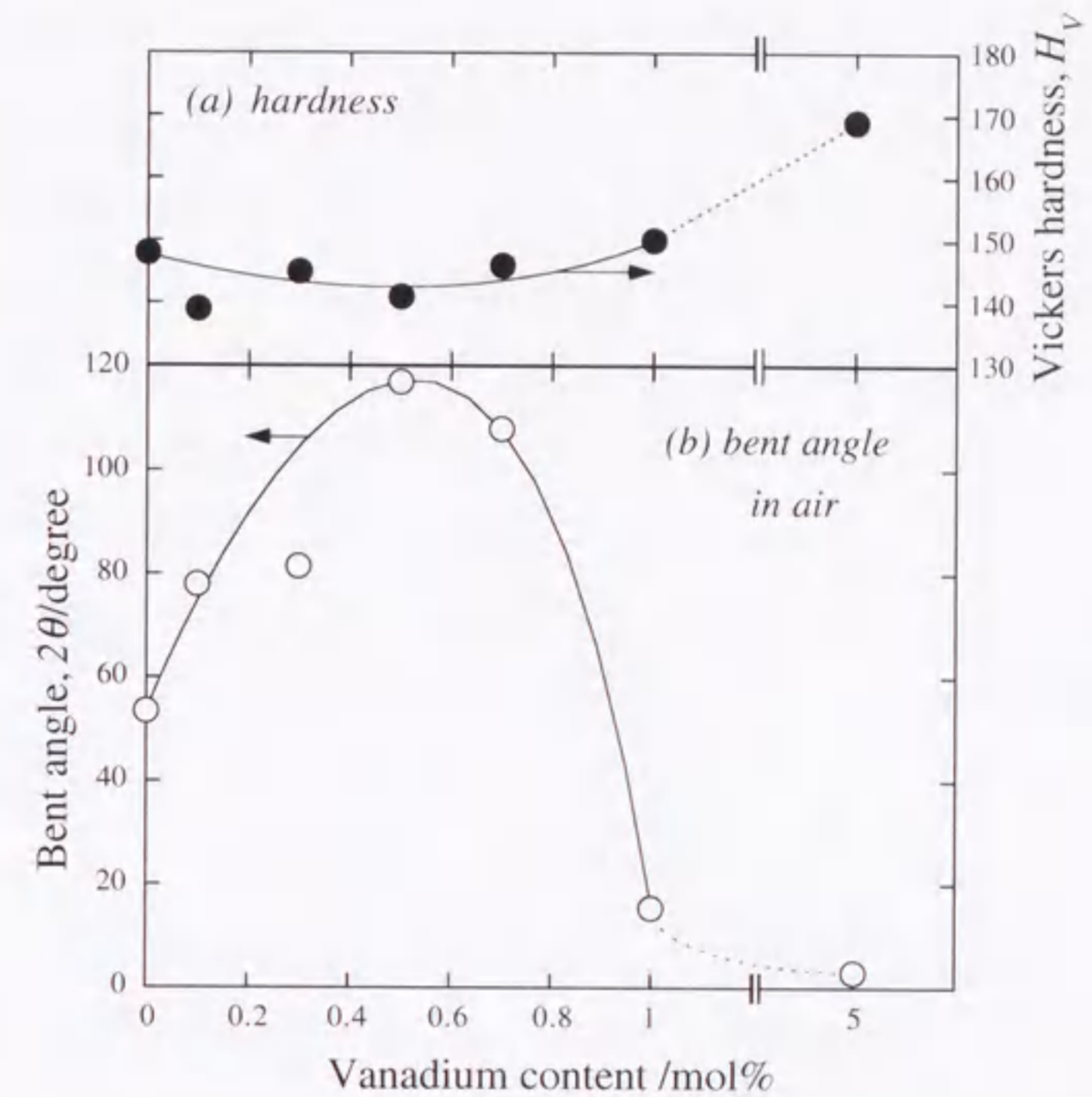


Fig. 4-2. Changes in (a) the hardness and (b) the bent angle with the vanadium content in chromium.

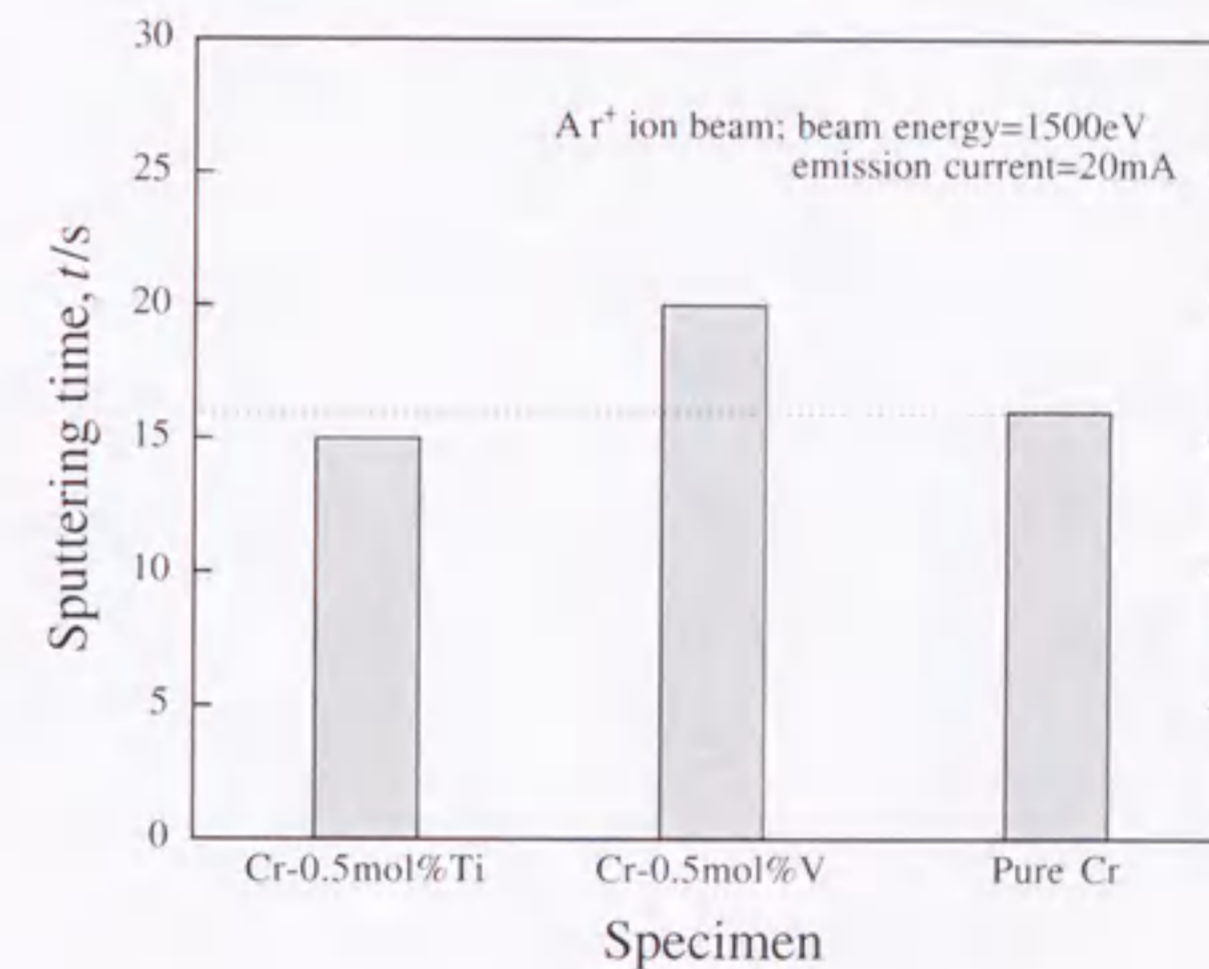


Fig. 4-3. Ar<sup>+</sup> ion sputtering time to remove oxygen layer on the surface for pure chromium, Cr-0.5 mol%Ti and Cr-0.5 mol%V.

性に影響を及ぼすことが報告されている<sup>19-23)</sup>。そして、これらbcc結晶における表面酸化皮膜軟化のメカニズムがTottoriら<sup>24)</sup>によって提案されている。表面近傍の氧化物-金属複合層において、変形中の歪を適合させるような応力が界面領域で生じ、これが可動転位の生成を助長するため軟化すると説明されている。Fig. 4-3に示したように、クロムの場合も氧化物形成元素であるVの添加によって、酸化皮膜が形成し易くなっている可能性がある。結晶内部のスキヤベンジグ効果に加えて、この効果が延性を一層向上させる要因になっているのかもしれない。しかしながら、そのメカニズムを理解するためには、酸化皮膜の厚さだけでなく酸化皮膜の組成や構造、マトリックスと酸化皮膜間の界面構造などについて詳細に検討する必要がある。

#### 4. 3. 3 Cr-0.5 mol%V 合金の延性における環境効果

Fig. 4-4はCr-0.5 mol%V合金についての荷重-変位曲線を示している。これらは大気中、真空中、種々の乾燥ガス雰囲気中で $1.67 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mm min}^{-1}$ )のクロスヘッド移動速度で行った三点曲げ試験の結果である。試片の延性は大気中よりも真空中で低くなっている。また、種々の乾燥ガス雰囲気でも乾燥空気>乾燥酸素>乾燥窒素>乾燥水素の順序で延性が低下している。この合金においても純クロムで観察された<sup>2)</sup>ような水素脆化の傾向を示している。このように、試験環境はクロムやその合金の延性にかなり影響を及ぼしていることが分かる。

Fig. 4-5に種々の乾燥あるいは湿潤ガス雰囲気中で $1.67 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mm min}^{-1}$ )のクロスヘッド移動速度で試験したときのCr-0.5 mol%V試片の曲がり角度を示している。曲がり角度は、湿潤ガス雰囲気中で試験したときの方が乾燥ガス雰囲気中に比べて大きかった。従って、Fig. 4-4に示す大気中で得られた高い延性は、大気中に含まれる水分に起因するものと考えられるが、この結果は第3章で述べた焼結クロム電解研磨材の水分による脆化の傾向とは違っている。マイクロボイド等の欠陥を含む焼結材に比べて欠陥濃度が低い本溶製材では、水分と表面の反応により発生した水素が試片中へ侵入しにくいいため、水素による延性の低下があまり顕著に現れなかったのかもしれない。また、主に等軸晶から成る溶製材の結晶粒サイズは約5mmであり、焼結材

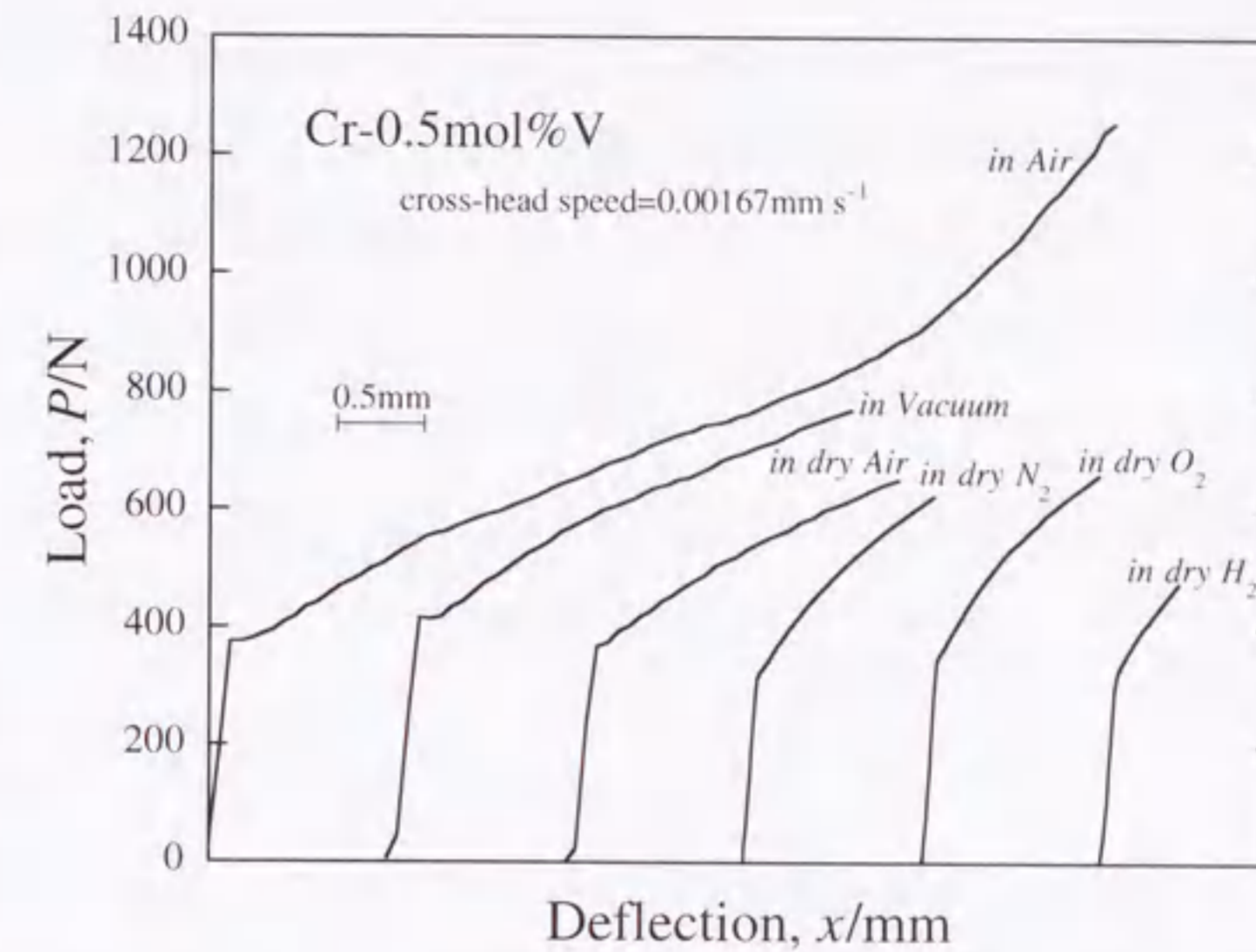


Fig. 4-4. Load vs. deflection curves for Cr-0.5 mol%V alloy, obtained from the three-point bend test performed in various atmospheres at room temperature.

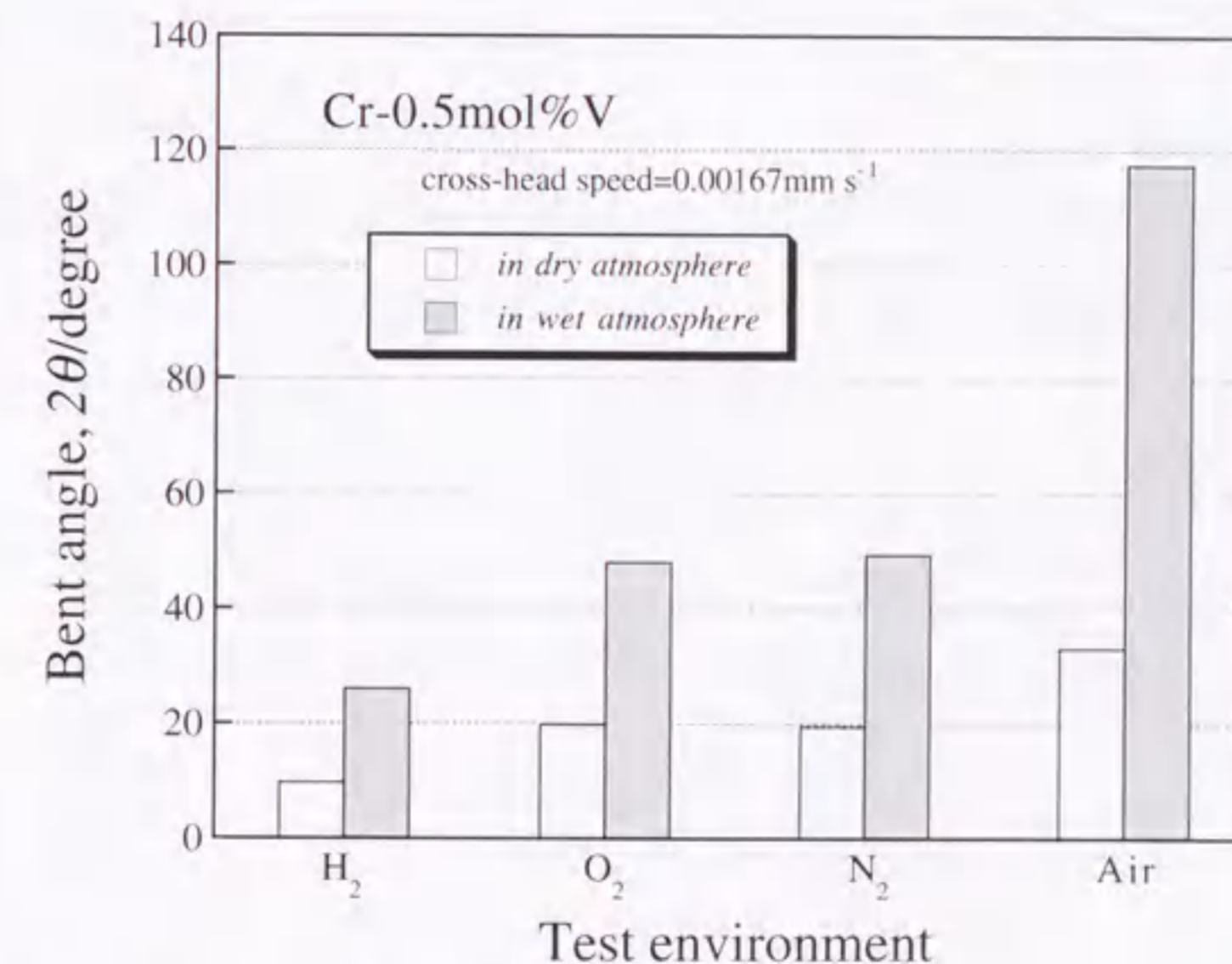


Fig. 4-5. Bent angles of Cr-0.5 mol%V alloy measured in various dry and wet gas atmospheres at room temperature.

のそれ(約200 $\mu\text{m}$ )と比べてかなり大きい。そのため、表面欠陥として作用する粒界が減少し、マトリックス/酸化皮膜界面の連続性も相対的に高い。従って、電解研磨により変形に有効な転位源が減っても、水分による表面酸化皮膜層による軟化が一層促進され、延性が向上した結果になったと考えられる。しかしながら、詳細なメカニズムは未だ不明であり、バナジウムやマンガンのような合金元素を含むクロム溶製材の延性に及ぼす水分の影響を明らかにするためには、今後の研究が必要である。

#### 4. 4 小括

多結晶クロム合金の延性に及ぼす合金元素の影響について調べた。クロムにバナジウムやマンガンを添加することにより延性が向上することが分かった。特に、電解研磨したCr-0.5 mol%V合金溶製材は、純クロム焼結材とは対照的に全ての湿潤雰囲気環境で延性が著しく向上した。また、このクロム合金でも純クロムで観察された水素脆化も起こっていることを確認した。

#### 【第4章の参考文献】

- 1) 松本佳久, 森永正彦, 南部智憲, 福森淳三, 榎 孝: 鉄と鋼, **81** (1995), 237.
- 2) T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga, Y. Matsumoto and T. Sakaki: *Scripta Met.*, **32** (1995), 407.
- 3) 河部義邦, 深町正利, 宗木政一, 高橋順次: 鉄と鋼, **70** (1984), 896.
- 4) 乾 晴行: までりあ, **33** (1994), 231.
- 5) C. T. Liu, C. G. McKamey and E. H. Lee: *Scripta Met.*, **24** (1990), 385.
- 6) C. T. Liu: *Scripta Met.*, **27** (1992), 25.
- 7) C. T. Liu and W. C. Oliver: *Scripta Met.*, **25** (1991), 1933.
- 8) T. Takasugi and O. Izumi: *Acta Met.*, **37** (1989), 507.
- 9) T. Hanamura, R. Uemori and M. Tanino: *J. Mater. Res.*, **3** (1988), 656.
- 10) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **54** (1990),

539.

- 11) B. Dogan, R. Wagner and P. A. Beaven: *Scripta Metall.*, **25** (1991), 773.
- 12) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Met.*, **83** (1954-55), 133.
- 13) H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone and N. Louat: *J. Inst. Met.*, **86** (1957-58), 281.
- 14) B. C. Allen, D. J. Maykuth and R. I. Jaffee: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 724.
- 15) D. J. Maykuth, W. D. Klopp, R. I. Jaffee and H. B. Goodwin: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 317.
- 16) C. W. Weaver: *J. Inst. Met.*, **89** (1960-61), 385.
- 17) R. E. Cairns and N. J. Grant: *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964), 1150.
- 18) T. B. Massalski (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edn 1-3, ASM International, Materials Park, OH, (1990).
- 19) R. D. Noebe and R. Gibala: *Structure and Deformation of Boundaries*, ed. by K. Bramanian et al., TMS, AIME, Warrendale, PA, (1986), p. 89.
- 20) V. K. Sethi and R. Gibala: *Acta Met.*, **25** (1977), 321.
- 21) V. K. Sethi and R. Gibala: *Scripta Met.*, **11** (1977), 635.
- 22) V. K. Sethi and R. Gibala: *Scripta Met.*, **9** (1975), 527.
- 23) J. E. Talia, L. Fernandez and R. Gibala: *Scripta Met.*, **12** (1978), 737.
- 24) T. Tottori, J. E. Talia and R. Gibala: *Scripta Met.*, **14** (1980), 1153.

## 第5章 クロムの延性に及ぼす繰り返し変形の影響

### 5.1 緒言

第2章では、高い切欠き感受性を持つクロムが表面における微小き裂の存在で脆性破壊することを述べた。また、ガラスやアルカリハロゲン化物結晶で報告されたような表面の影響が、クロムの破壊モードにも現れることを示した。クロムの変形能については、予歪<sup>16)</sup>および静水圧処理<sup>7,9)</sup>の効果に関するこれまでの研究から幾つかのモデルが提案されているが、繰り返し変形による延性への効果についての検討は未だ行われていない。

さらに第3章では、クロムの延性が試験環境の影響を大変受けやすいことを示した<sup>10,12)</sup>。そしてこの現象が表面皮膜(例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )と金属クロムの間の弾性率の大きな差のために、変形中に発生した可動転位の増加によるものとして説明出来ることを示唆した。すべり変形によって試片表面に新生面が現れても、クロムと酸素と間に高い親和力があるため、新生面上に酸化皮膜が容易に形成することが考えられる。このような性質をもつクロムにおいて、その機械的性質は変形方法に敏感であることが予想される。例えば、繰り返し変形によって通常の単純連続変形とは異なる表面状態が得られる可能性がある。

この章では、小型パンチ(SP)試験<sup>10,11,13,14)</sup>を用いて延性-脆性遷移温度(DBTT)直下の温度で、大気中でのクロムの延性に及ぼす変形方法の影響について検討することを目的とする。実験はクロムだけでなく、比較のため周期律表でクロムと同じ6A族に属するbcc金属のモリブデンやタングステンでも実施する。さらに、クロムについては変形方法と試験環境の間の関係も調べる。

### 5.2 実験方法

小型パンチ(SP)試片は、焼結高純度クロム板から作製した。電解法<sup>15)</sup>によって作製し

た高純度(99.93 mass%)クロム粉末を約1500 Kの水素ガス雰囲気中で焼結し、その後、873 K ~ 1173 Kの温度範囲で厚さ約3 mmの板に圧延加工した。結晶粒径は約100  $\mu\text{m}$ であり、試片の密度はバルク材のその96%以上であった。小型パンチ試片はワイヤーカット放電加工機を用いて上記の板から切断し、その後、試片の表面を0.5  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末水溶液を滴下したバフ布によって鏡面研磨した。試片のサイズは10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.5 $\pm$ 0.01 mmであり、表面粗さ $R_{\text{max}}$ は0.2  $\mu\text{m}$ であった。

試片の延性は小型パンチ試験法<sup>13,14)</sup>を用いて評価した。この試験方法の詳細<sup>10,11)</sup>については、第3章に要約している。そして、荷重-圧子移動量曲線を荷重速度(すなわち、クロスヘッド速度)  $v=8.33\times 10^{-3}$  mm  $\text{s}^{-1}$  (0.5 mm  $\text{min}^{-1}$ )で測定した。尚、SPエネルギーは試片が破壊するまでの荷重-圧子移動量曲線下の全面積から求めた。先にも述べたように、これは変形中に試片によって吸収されたエネルギーであり、試片の延性を示す一つの尺度である。

本研究では特に、次に示す三つの点に着目した。

- (1) クロムの延性における繰り返し変形の影響
- (2) 繰り返し変形効果の試験環境による変化
- (3) クロム、モリブデン、タングステン間でのこれら結果の比較

ここで、繰り返し変形は次の方法により実施した。まず、最初は、試片の降伏開始直後に変形を停止させた。今回使った実験装置では、この初期クロスヘッドストローク $x_p$ を0.25 mmと設定した。その後一度除荷した後、変形を再び開始し、クロスヘッドストローク $x_i$ が各々のサイクルでの設定値に到達した時点で再び変形を停止させた。このような負荷-除荷サイクルを試片が破壊するまで繰り返し行った。この変形プロセスにおいて、 $i$ 番目のサイクルのときのクロスヘッドストローク $x_i$ は、

$$x_i = x_p + \Delta x_i \cdot (i-1) \quad (5-1)$$

によって与えられる。ここで、 $\Delta x_i$ は各々のサイクルでのクロスヘッドストロークの増分量である。 $\Delta x_i$ 値は本実験の場合、0.025 mmから0.1 mmまでの範囲で0.025 mm刻みで変化させた。

また、環境効果について検討するために、試験は大気中、水中および真空中で実施した。この場合の試験温度は298 Kであり、 $\Delta x_i$ は0.1 mmに設定した。水浸漬試験は、8~10 ppmの溶存酸素を含んだ180 k $\Omega$ ·m以上の比抵抗を示すイオン交換水中に試片を保持することにより実施した。真空中での試験は、試片を約 $5 \times 10^{-3}$  Paの真空度で86.4 ks保持後、この圧力下で実施した。また比較のため、モリブデン（純度：99.95mass%）およびタングステン（純度：99.95mass%）を焼結後圧延した板材についてもクロムと同様、各々の延性-脆性遷移温度(DBTT)の15 K下の温度で、繰り返し変形試験を実施した。

### 5. 3 結果および考察

#### 5. 3. 1 変形モードの影響

Fig. 5-1に、 $8.33 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  ( $0.5 \text{ mm min}^{-1}$ )のクロスヘッド移動速度で大気中で測定したSPエネルギーの温度変化を示す。SPエネルギー値は、308 Kから318 Kの温度範囲において0.2 Jから1.2 Jと変化した。このときの純クロムのDBTTは、この範囲の平均温度の約313 Kであった。本実験では、このDBTTよりも15 K低い室温(298 K)を試験温度とした。Fig. 5-2 (a)と(b)はそれぞれ、通常の連続変形モードと繰り返し変形モードに対応する純クロムの荷重-圧子移動量曲線である。Fig. 5-2 (a)から明らかなように、純クロムは室温で脆く、降伏点より少し後の変形の初期段階で破壊している。一方、Fig. 5-2 (b)に示すように、クロスヘッドストロークの増分量、 $\Delta x_i$ が0.05 mmの繰り返し変形モードでは、クロムの延性は著しく増加している。実際、SPエネルギーは通常の変形モードに比べて約6倍も大きくなっている。また、Fig. 5-3にクロスヘッドストロークの増分量 $\Delta x_i$ を変えたときのSPエネルギーの変化を示す。実験データは若干ばらついてはいるが、 $\Delta x_i$ の減少に伴い延性が緩やかに増加する傾向が見られる。しかし、SPエネルギーは0.05 mmの $\Delta x_i$ 値の近傍ではほぼ飽和しており、さらに $\Delta x_i$ 値が減少してもクロムの延性を著しく向上させることは無い。

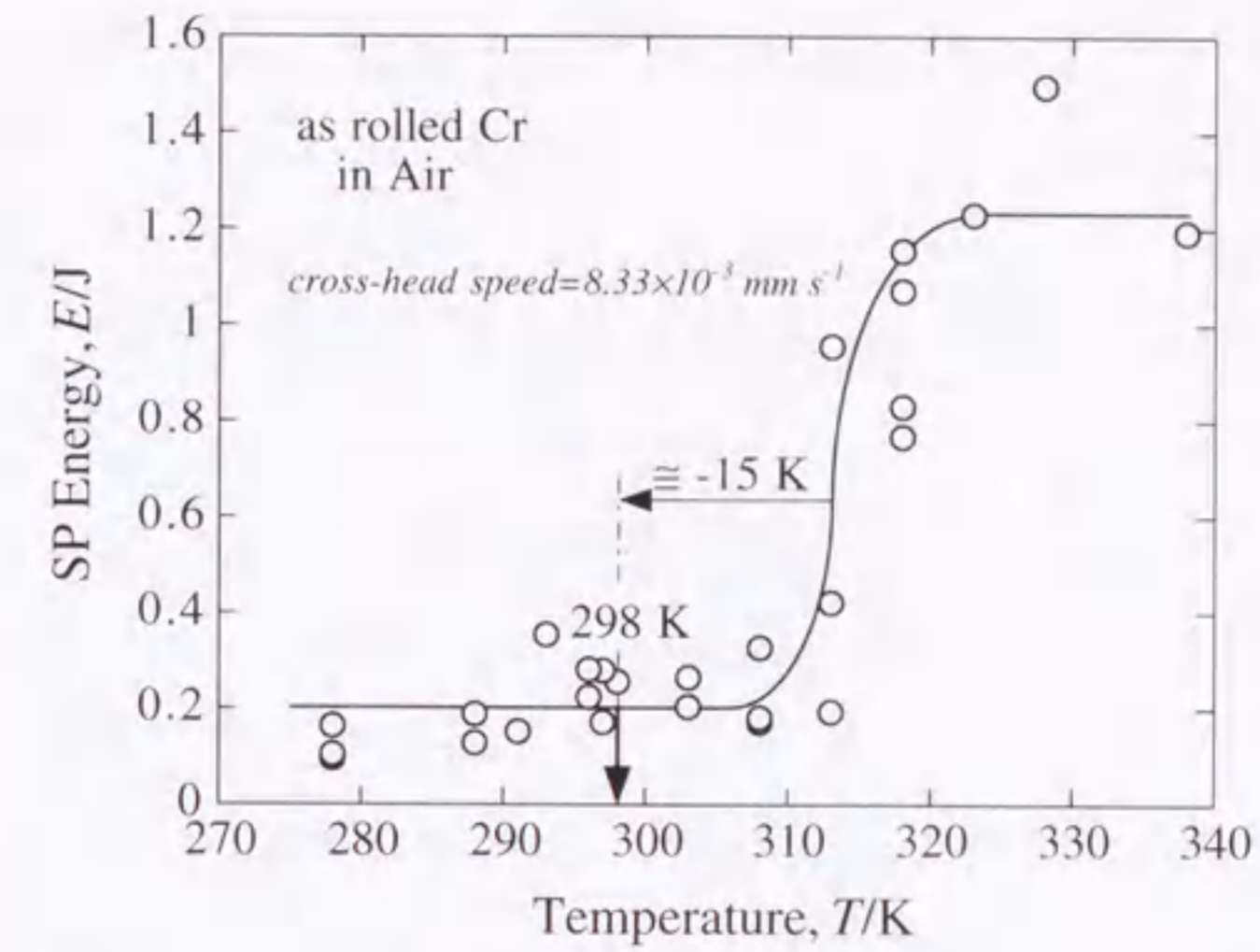


Fig. 5-1. Ductile-brittle transition of as-rolled pure chromium obtained by a small punch test in air at the loading rate of  $8.33 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  ( $0.5 \text{ mm min}^{-1}$ ).

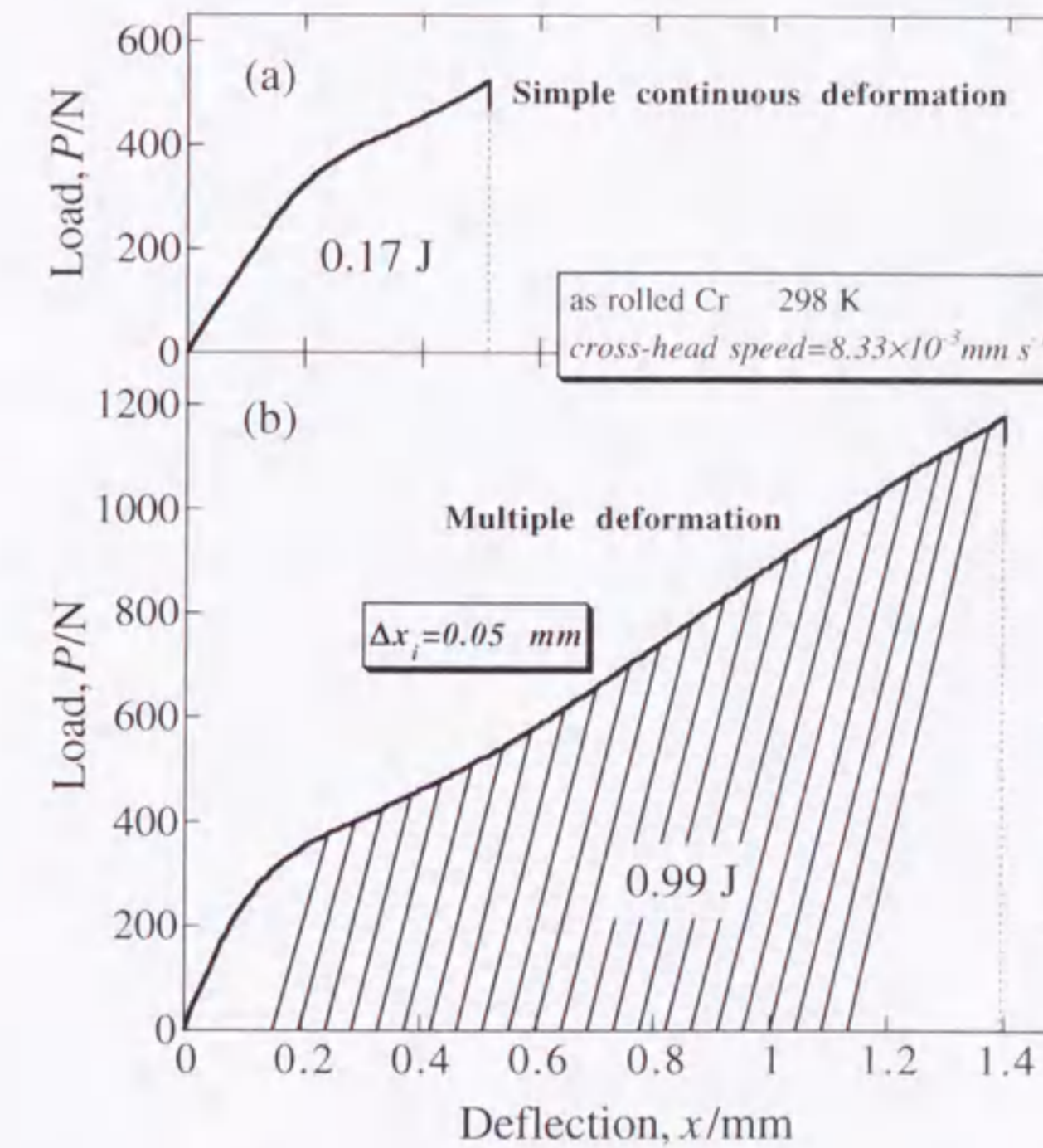


Fig. 5-2. Load vs. deflection curves of chromium deformed in air by (a) simple continuous deformation mode and (b) multiple deformation mode.

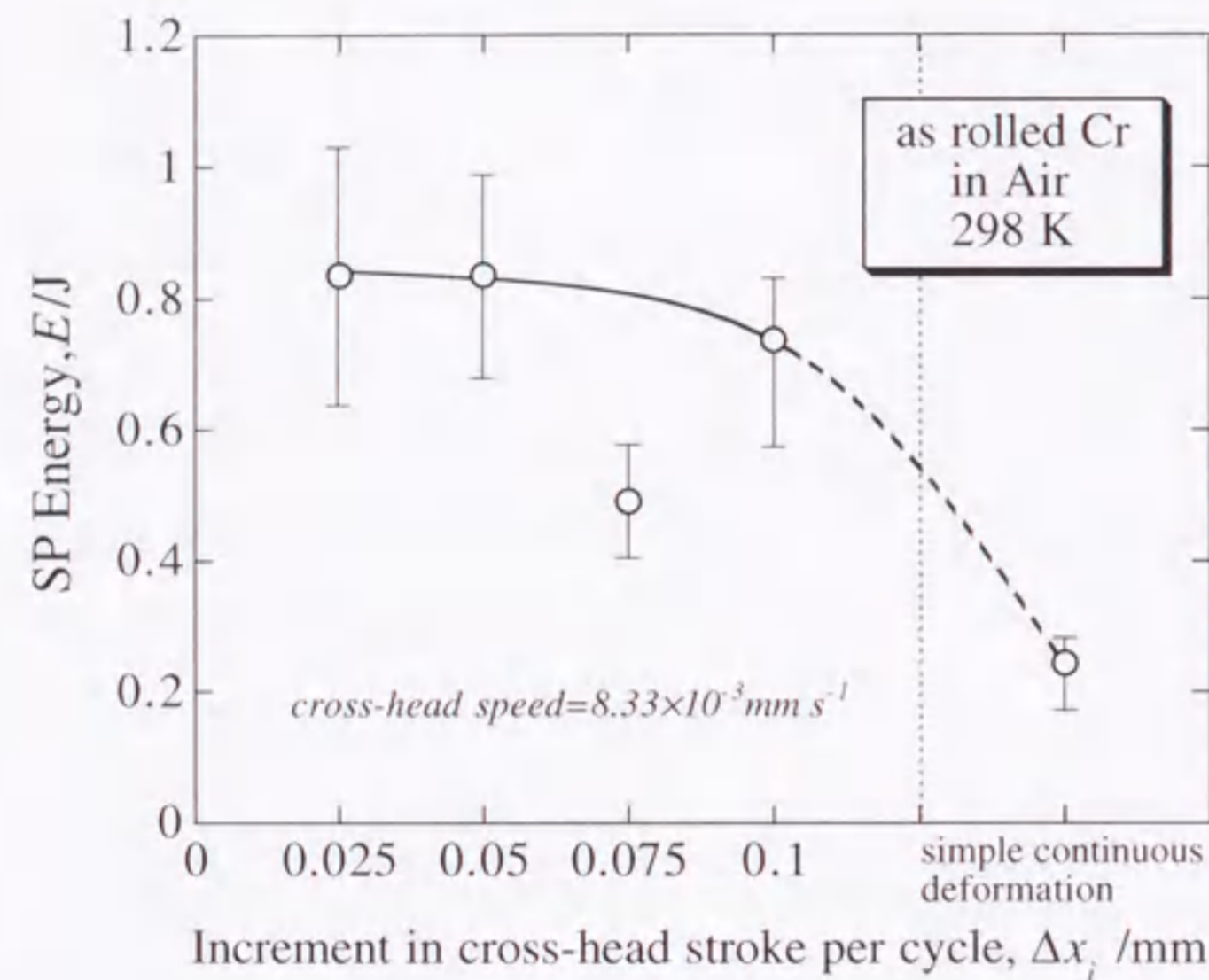


Fig. 5-3. Changes in the SP energy of chromium specimens with the increment in the cross-head stroke per cycle.

### 5. 3. 2 変形モードと環境の相互作用

通常の変形方法によるこれまでの実験<sup>10-12)</sup>では、機械的な研磨を施した焼結クロムは乾燥雰囲気中よりも湿潤雰囲気中でより高い延性を示すことが分かっている(第3章参照)。これは先にも述べたように、湿潤雰囲気中で試験した試片表面に薄い酸化皮膜あるいは水酸化皮膜が形成したことによるものとして理解出来るかもしれない。すなわち、表面皮膜の存在により皮膜と金属の間の界面の近傍で可動転位が生じることで、酸化皮膜軟化が起こっている可能性がある。次に述べるように、繰り返し変形はこのような環境効果にも影響を及ぼしている。

Fig. 5-4 (a)~(f)に種々の試験環境で得られたクロムの荷重-圧子移動量曲線を示す。これらの図において、単純連続変形によって得られたデータを左列に示す。ここで、(a)、(b)および(c)はそれぞれ、大気中、水中および真空中で測定した結果である。また、同じ図上の右列に繰り返し変形(すなわち、 $x_i = 0.25 + 0.1 \cdot (i-1)$ )によって得られた結果を示した。連続変形の場合、SPエネルギーは大気中での0.17 Jから水中での1.0 Jへと、その値は増加した。しかしながら、真空中での値は大気中での値とほぼ同じ大きさであり、Fig. 5-1に示したDBTT曲線の下部棚エネルギー値にほぼ対応している。これらの結果は前章までの結果<sup>10-12)</sup>と一致している。一方、繰り返し変形の場合、SPエネルギーは大気中で顕著に増加した。しかしながら、水中での結果は大気中での結果と似ており、また、連続変形モードによる水中での試験結果(Fig. 5-4 (b)参照)とも似ている。これらの実験結果は、大気中での繰り返し変形は、水中で実施した連続変形と同様な効果をもたらすことを意味している。言い換えれば、繰り返し変形は、変形によって生じた新生面において、酸化皮膜(あるいは水酸化皮膜)の形成を助長していると考えられる。僅かな量の変形を行った後の試験の中断の繰り返しは、新生面上の皮膜の形成に十分な時間的余裕を与えるため、酸化皮膜軟化が起こり、その結果、高い延性が得られたと考えられる。また、Fig. 5-4 (c)と(f)に示すように、変形モードにかかわらず真空中での延性にほとんど変化が見られない。これは真空中では、表面皮膜が試片上に急速に形成できないことに因るためであると思われる。

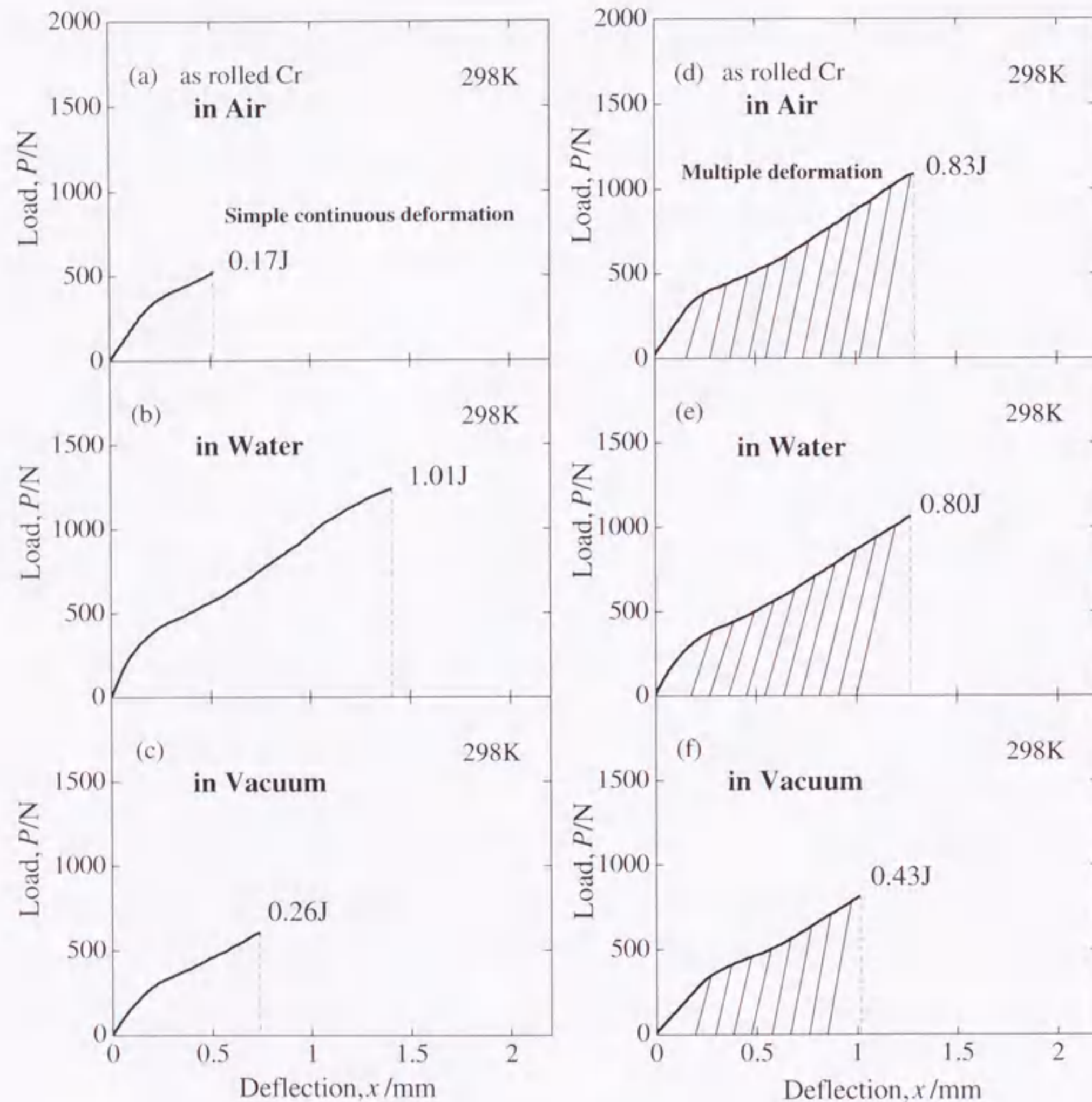


Fig. 5-4. Comparison of the load versus deflection curves of chromium between simple continuous deformation mode (a-c) and multiple deformation mode (d-f).

### 5. 3. 3 モリブデンとタングステンの延性に及ぼす変形モードの影響

クロムは周期律表で6A族に属する元素である。モリブデンやタングステンなど、他の6A族の金属においても延性が変形モードの影響を受けて変化するかどうか調べるため、同様の実験を純度99.95%の焼結モリブデンおよび焼結タングステンを使って実施した。

純モリブデンは室温(298 K)で高延性を示したため、SP試験治具を液体窒素により冷却してSPエネルギーを求めた。その結果、DBTTは193 Kであることが分かった。従って、DBTTよりも15 K低い温度である178 Kで大気中にて繰り返し変形試験を行った。一方、純タングステンは室温で大変脆いため、治具をNi-Crヒーターによって加熱して試験を行った。そして、そのDBTTが438 Kであると決定した。従って、繰り返し変形の実験はDBTTよりも15 K低い温度である423 Kで大気中にて実施した。

Fig. 5-5は、SPエネルギーの比 $E_{multi}/E_{cont.}$ をクロム、モリブデンおよびタングステンで比較した結果である。ここで、 $E_{multi}$ 、 $E_{cont.}$ はそれぞれ、繰り返し変形と連続変形ときのSPエネルギーの測定値である。従って、この比は繰り返し変形によって延性がどの程度向上したかを示すパラメータである。クロムの延性は全試験データを平均すると少なくとも3倍以上向上している。しかしながら、モリブデンとタングステンにおいては、 $\Delta x$ 値にかかわらず、そのような繰り返し変形の効果は見られなかった。この結果は、これら金属間で表面皮膜軟化の効果に差があることに因るものと考えられる。実際、表面皮膜/金属の界面において生じる転位の易動度、あるいは金属の表面エネルギーがこれら金属間でかなり異なっている。それに加えて、各々の金属に形成される表面皮膜の構造が異なることもその理由として考えられる。

これまでの章で、雰囲気中の水分がクロム表面における酸化皮膜層の形成を助長している可能性があることを示唆してきた。クロムの場合この反応が顕著であり、それ故、繰り返し変形過程において表面皮膜軟化の効果が有効に作用しているのかもしれない。しかしながら、この繰り返し変形によって現れた延性の増加についての詳細なメカニズムについては未だ不明である。

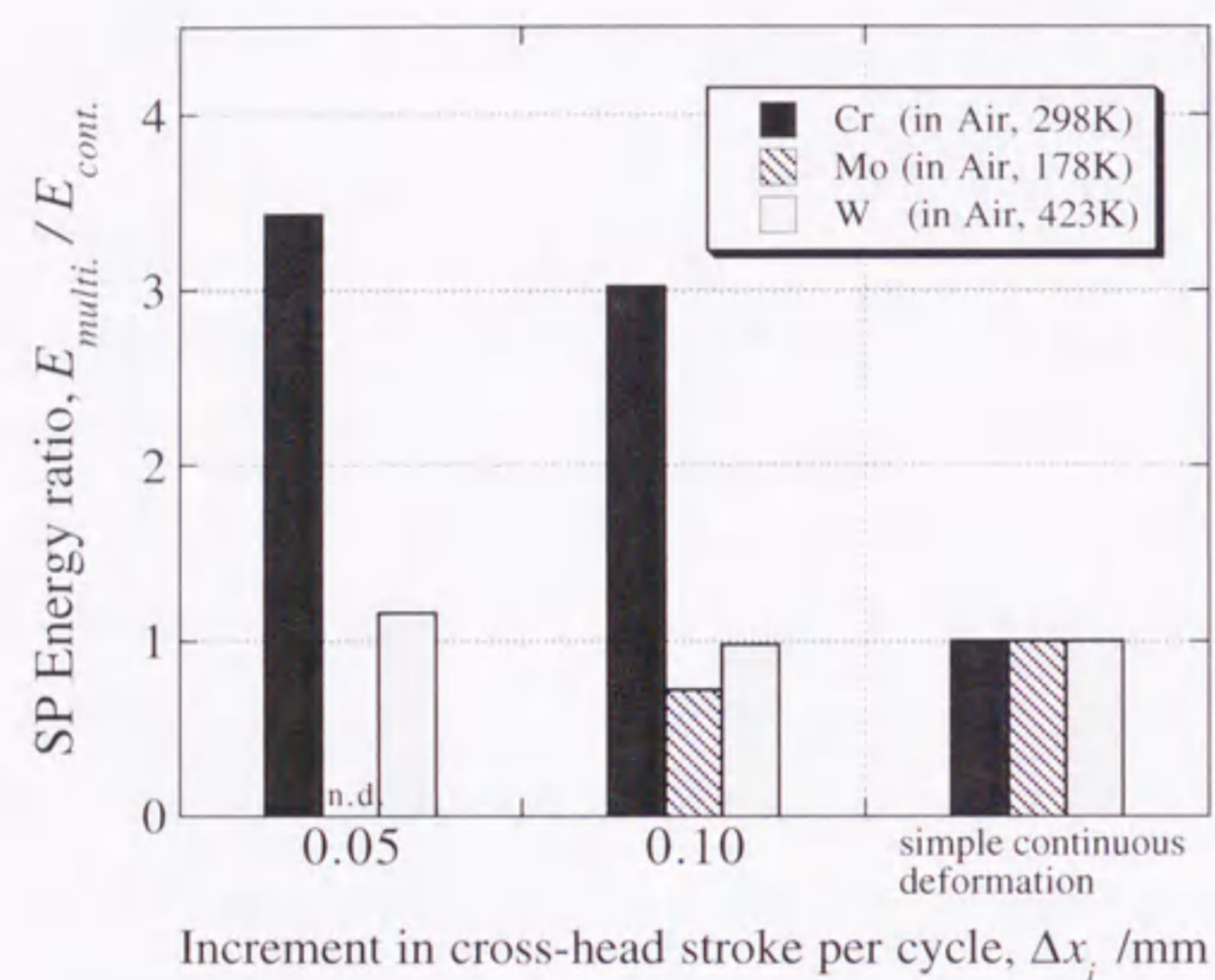


Fig. 5-5. Comparison of the SP energy ratio,  $E_{multi}/E_{cont.}$ , among the 6A group metals, chromium, molybdenum and tungsten.

#### 5. 4 小括

高純度多結晶クロムの延性に及ぼす繰り返し変形の影響を明らかにした。大気中の試験では、クロムの延性は繰り返し変形によってかなり向上した。しかしながら、そのような効果はモリブデンやタンゲステンでは見られなかった。

#### 【第5章の参考文献】

- 1) 大森正信, 賀屋 章, 原田泰典, 吉田総仁, 伊藤 操: 日本金属学会誌, **52** (1988), 223.
- 2) C. W. Weaver: *Nature*, **180** (1957), 806.
- 3) S. T. M. Johnstone, F. Henderson and H. L. Wain: *Nature*, **180** (1957), 806.
- 4) S. A. Spachner and W. Rostker: *Trans. ASM*, **50** (1958), 839.
- 5) H. L. Wain, S. T. M. Johnstone and F. Henderson: *J. Inst. Met.*, **91** (1962-63), 41.
- 6) S. Yoshida, Y. Ohba and N. Nagata: *Trans. JIM*, **1** (1960), 49.
- 7) F. P. Bullen, F. Henderson and H. L. Wain: *Phil. Mag.*, **9** (1964), 803.
- 8) H. G. Mellor and A. S. Wronski: *Acta Met.*, **18** (1970), 765.
- 9) A. Ball and F. P. Bullen: *Phil. Mag.*, **21** (1970), 301.
- 10) 松本佳久, 森永正彦, 南部智憲, 福森淳三, 榊 孝: 鉄と鋼, **81** (1995), 237.
- 11) T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga, Y. Matsumoto and T. Sakaki: *Scripta Met.*, **32** (1995), 407.
- 12) Y. Matsumoto, J. Fukumori, M. Morinaga, M. Furui, T. Nambu and T. Sakaki: *Scripta Mat.*, **34** (1996), 1685.
- 13) J. M. Baik, J. Kameda and O. Buck: *Scripta Met.*, **19** (1983), 1443.
- 14) J. M. Baik, J. Kameda and O. Buck: *The Use of Small-Scale Specimens for Testing Irradiated Materials*, ed. by W. R. Corwin and G. E. Lucos, ASTM STP888, ASTM, Philadelphia, Penn., (1986), p. 92.
- 15) R. Eck, H. P. Martinz, T. Sakaki and M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A*, **120** (1989), 307.



## 第6章 焼結クロムの微視的破壊機構

## 6.1 緒言

多結晶クロムの機械的特性は、合金元素<sup>1-5)</sup>、不純物元素<sup>1-3, 6-11)</sup>、熱処理<sup>9-14)</sup>などに大きく依存する。例えば、窒素や酸素のような不純物元素があると、クロムは脆くなる<sup>1-3, 6-11)</sup>。実際、延性-脆性遷移温度 (DBTT) は、このような不純物元素の含有量が増加するとともに上昇する。また結晶粒内へき開破壊は、結晶粒界あるいは結晶粒界上に析出した酸化物や窒化物のような介在物が主にその起点となって起こることが知られている<sup>6, 7, 13, 14)</sup>。

先に説明したように、クロムの機械的特性は、試片の表面状態や試験環境によっても変わる。例えば機械研磨材では、クロムは大気中よりも水中で延性がある<sup>15-17)</sup>。さらに、変形途中で負荷および除荷を何回も繰り返すことによって、大気中で延性が向上する (以後、この変形モードを繰り返し変形モードと称する)<sup>17)</sup>。このように、クロムは変化に富む機械的特性を持つ。

本章では、高純度クロムの微視的な破壊機構を引張試験により詳細に検討することを目的とする。焼結した多結晶クロムを用いて、引張試験を試験雰囲気、試験温度、変形モードおよび歪速度を変えて種々の条件下で実施した。また、破面解析を走査型電子顕微鏡を使って行った。

## 6.2 実験方法

## 6.2.1 試片作製

99.93 mass% 以上の高純度クロム粉末を水素雰囲気中で 118 MPa の圧力下で温度 1500 K、時間 7.2 ks で円柱形状に焼結した。その化学組成を Table 6-1 に示す。焼結したクロムをその後、873 ~ 1173 K の温度範囲で直径 10mm の丸棒形状にスエージ加工した。試片の密度はバルク材のその 96 % 以上である。この丸棒をさらに Fig. 6-1

Table 6-1. Chemical composition of the specimen used in the present study.

Material	C	H	O	N	S	P	Si	Al	Pb	Cu	Fe	Cr
High purity Chromium (powder)	0.026	0.004	0.028	0.004	0.0001	0.0001	0.006	0.001	0.0001	0.0001	0.003	99.93
High purity Chromium (as sintered)	0.004	0.0007	0.077	0.0037	0.0018	0.0034	0.002	0.002	0.0001	0.0022	0.024	99.88

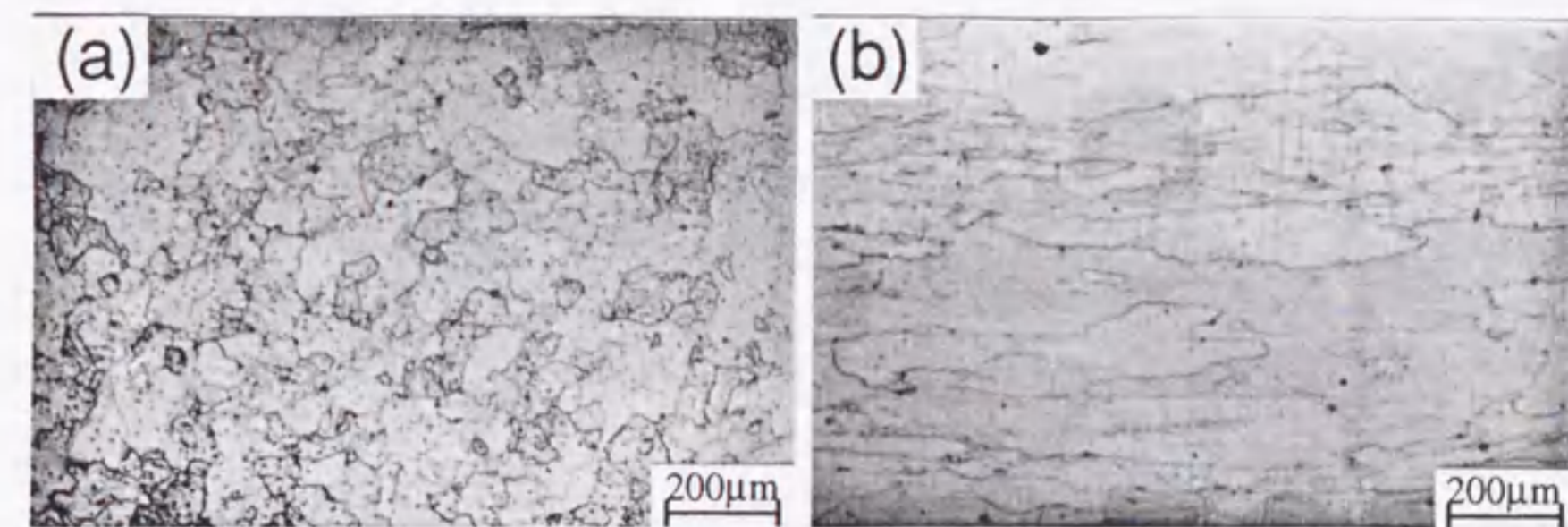
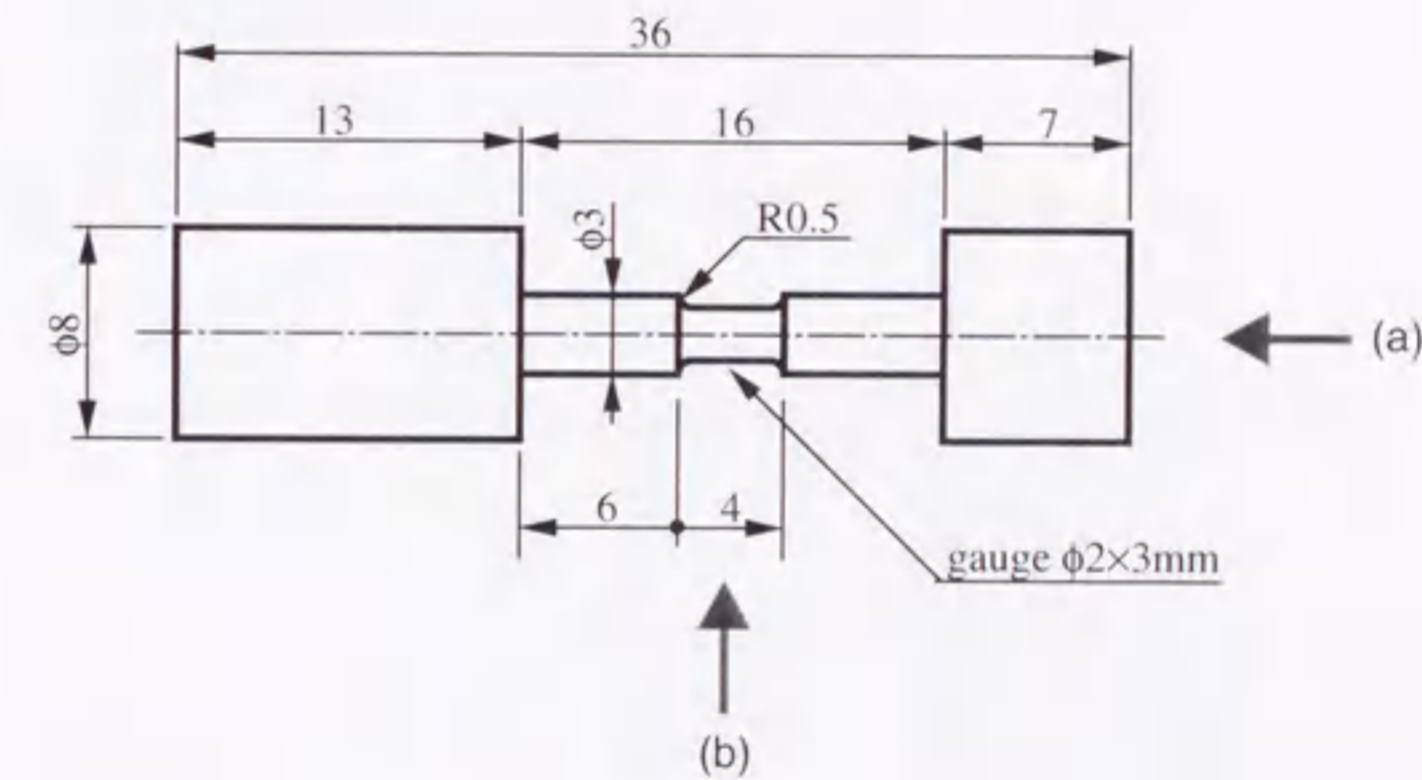


Fig. 6-1. Specimen for tensile test, and grain structures in the section: (a) normal to the direction of tensile axis and (b) parallel to the direction of tensile axis. Small black spots in these micrographs are etch pits.

に示すような引張試片形状に機械加工（旋削）した。ここで、平行部直径は2 mmで、平行部長さ（標点距離）は3 mmである。試片は細長い結晶粒を持ち、その粒サイズは、長さ方向（すなわち、スエージング方向）で約1.5 mm、それに直角な方向で約100  $\mu\text{m}$ であった。そして平行部をエメリーペーパーで粗研磨した後、さらに0.3  $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末水溶液を含ませたバフ布を用いて機械研磨した。続いて、研磨表面における加工硬化層を除去するために、5% 過塩素酸-酢酸溶液を用いて室温で電解研磨した。

### 6. 2. 2 引張試験

実験に使用した引張試験機を Fig. 6-2 に示す。これは、室温で約  $10^{-7}$  Pa まで減圧可能な超高真空チャンバーを装備している。また、この引張試験機のクロスヘッド速度は  $8.33 \times 10^{-6} \sim 1.67 \times 10^{-1}$  mm  $\text{s}^{-1}$  の範囲で変えることができる。試片の歪は、画像処理歪解析装置を装備した光学測定システムを用いて、変形中の平行部の長さを時々刻々測定することにより求めた<sup>18)</sup>。

一連の引張試験は、次に示す(a)~(d)の条件の下で実施した。

#### (a) 試験温度

試験温度は 300 K ~ 623 K の範囲で変化させた。特に、300 K と 523 K の両温度をクロムの環境効果及び繰り返し変形効果を検討するために用いた。

#### (b) 歪速度

殆どの場合、歪速度を  $1.11 \times 10^{-4}$   $\text{s}^{-1}$  に設定した。この外、高い歪速度  $1.11 \times 10^{-2}$   $\text{s}^{-1}$  および低い歪速度  $2.78 \times 10^{-6}$   $\text{s}^{-1}$  を、引張特性の歪速度依存性を検討するために用いた。

#### (c) 試験環境

設定した試験環境は大気、超高真空（UHV）および水のいずれかである。大気の試験環境は、先ず蒸留水で満たした容器内に大気を通過させて標準参照雰囲気を作製し、それを試験チャンバー内に充填することによって得た。この大気の湿度は室温で40~50%であった。また、UHVでの試験では、チャンバー内の真空度を室温で  $10^{-7}$  Pa 程度、また623 Kで  $10^{-6}$  Pa 程度に制御した。水中での試験は、試片の平行部を湿布で覆って実施した。

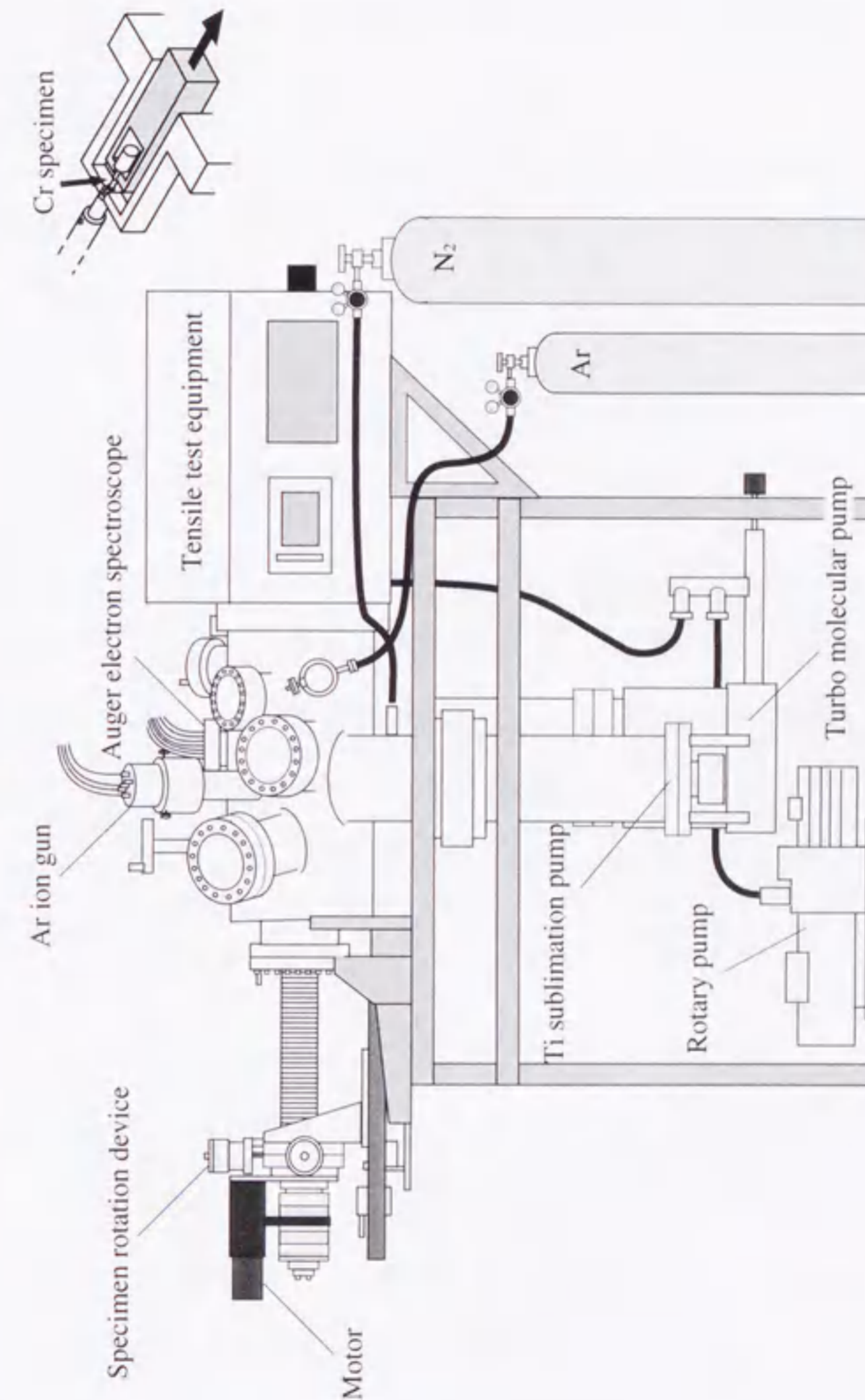


Fig. 6-2. Schematic illustration of ultra-high vacuum tensile test machine, and internal view of tensile test equipment.

## (d) 変形モード

連続変形モードに加えて、繰り返し変形モードも用いた。ここで言う連続変形モードとは、試片が破壊するまで試験途中で中断しない通常の変形モードを意味する。一方、繰り返し変形モードとは、試験の途中で中断を繰り返す変形モードを意味する。すなわち、最初のサイクルでは試片の降伏開始直後に除荷した後、再び負荷して、変形量が各サイクルで設定値に到達した時点で再び除荷する。このような負荷-除荷サイクルを試片が破断するまで繰り返す。この場合、全歪量は  $x_f = x_c \cdot n$  によって与えられる。ここで、 $x_c$  は各々のサイクルにおける歪の増分量であり、 $n$  はサイクル数である。 $x_c$  の値は本実験の場合、経験的に 1.5% あるいは 0.75% のいずれかとした。

## 6.3 実験結果

## 6.3.1 温度に伴う破断歪の変化

高純度焼結クロムについての公称応力-歪曲線の測定結果を Fig. 6-3 に示す。これらの試験は  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  Pa の UHV で 300 K ~ 623 K の温度範囲で実施した。連続変形モードを用い、歪速度は  $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  であった。通常通り、クロムの延性は温度の上昇とともに向上した。例えば、破断歪は 300 K において 1.5% であったものが、623 K においては 33.8% になった。さらに、473 K 以上の試験において、試片の平行部にくびれが観察された。

破断歪の測定値は Fig. 6-4 に示すように、300 K から 623 K の間で徐々に変化しており、この曲線からは延性-脆性遷移温度 (DBTT) を明確に定義することは出来なかった。実際、この曲線には温度変化にともなう急激な破断歪の変化が無く、500 K 付近には小さなショルダー部さえ存在している。前章までに説明した小型パンチ試験<sup>17)</sup>では、試験温度が DBTT 直下のときに、クロムの延性が試験環境と繰り返し変形モードによって変化した。しかしながら、この引張試験では DBTT そのものが明確に定義出来なかったため、本実験では試験温度を 300 K ~ 523 K の広い範囲で変化させた。

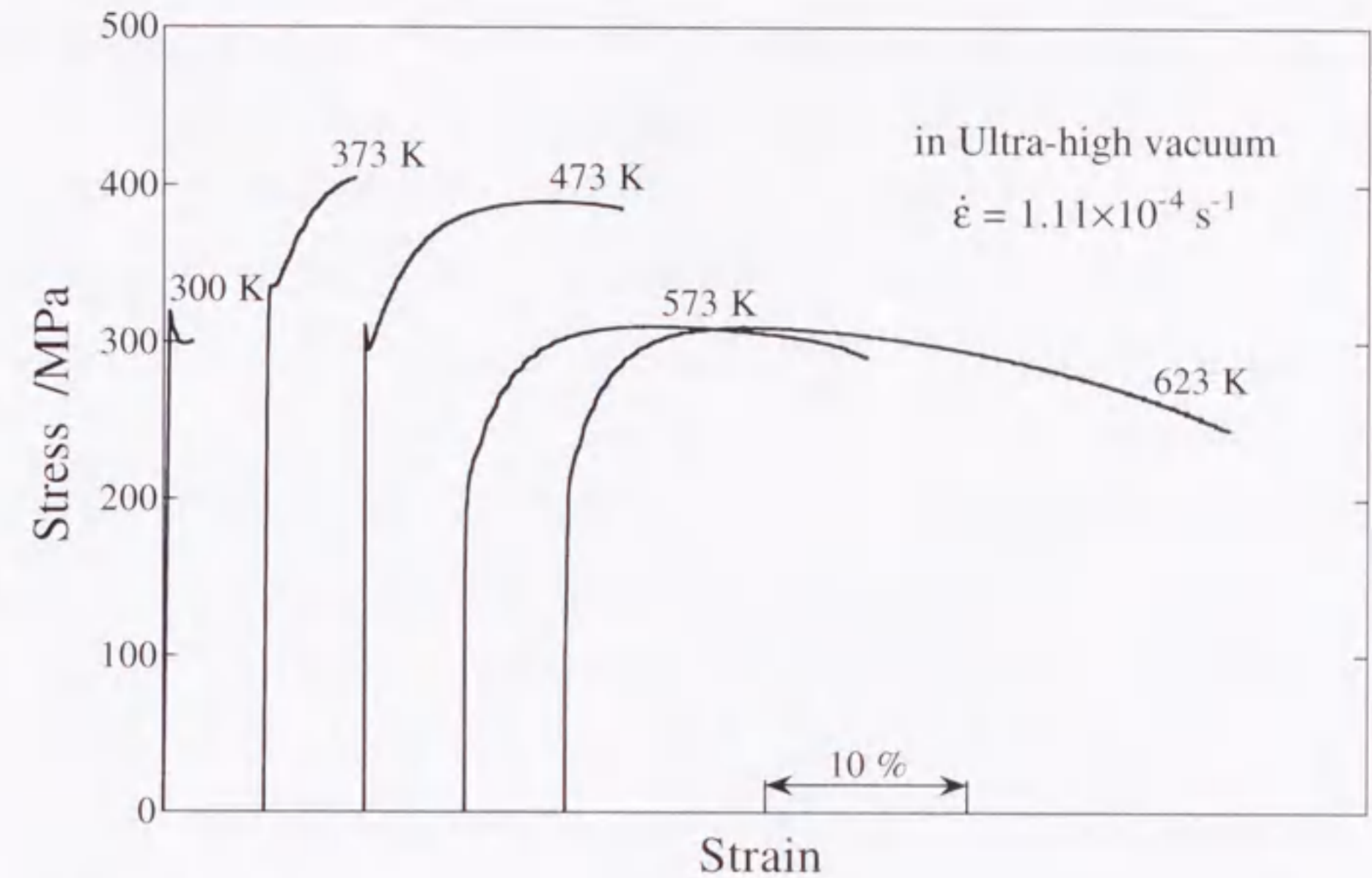


Fig. 6-3. Stress-strain curves for sintered chromium tested at 300~623 K in ultra-high vacuum.

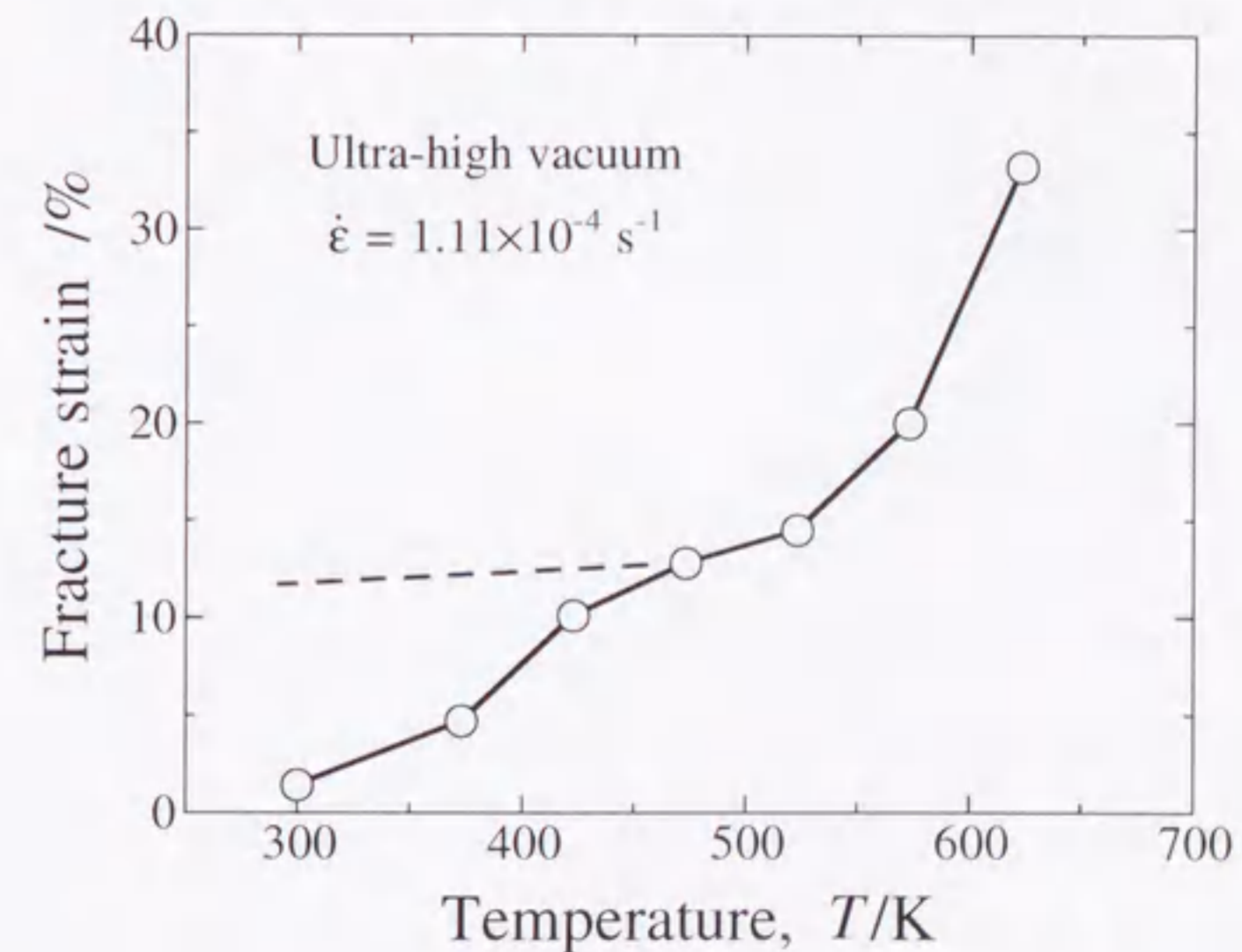


Fig. 6-4. Temperature dependence of fracture strain measured in ultra-high vacuum.

## 6. 3. 2 破断歪における試験環境、繰り返し変形モードおよび歪速度の影響

300 Kにおける応力-歪曲線の測定結果を Fig. 6-5 に示す。大気中あるいは UHV 中で連続変形モードと繰り返し変形モードの両方を用いて引張試験を実施した。繰り返し変形モードの歪の増分量  $x_c$  は 1.5 % あるいは 0.75 % のいずれかに設定した。また、水中における試験は、連続変形モードによってのみ実施した。これらの試験で選んだ歪速度はいずれも  $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  であった。

破断歪の測定値は、図(a)の大気中で 3.1 %、図(d)の UHV 中で 1.5 %、図(g)の水中で 0.2 % であった。水中での結果は、機械研磨材の小型パンチ試験によって得られた結果と大変異なっていた。しかし、本実験と同じ電解研磨材では、Fig. 3-13 に示したように、小型パンチ試験の破断歪は大気中よりも水中で低く、本結果とよく対応している。また、Fig. 6-5(d), (e) および (f) に示すように、UHV 中で試験した試片の応力-歪線図において上降伏点および下降伏点が明瞭に観察された。しかし、Fig. 6-5(a), (b) および (c) に示すように大気中では観察されない。この外、降伏応力は大気中よりも UHV 中で高くなっていることがわかる。

Fig. 6-5(b), (c) あるいは Fig. 6-5(e), (f) に示す繰り返し変形モードにおいては、大気中および UHV 中の実験にかかわらず、小さな歪増分量、 $x_c$  のとき大きな破断歪を生じている。特に、 $x_c = 0.75 \%$  のときに、破断歪は大気中で連続変形モードにより得られた値よりも約 3.1 倍高くなっている。UHV では、連続変形モードで試験した試片の破断歪が大変低いため、約 5.8 倍も高くなっている。一方、水中での繰り返し変形の影響は、Fig. 6-5(g) に示すように試片が降伏直後に破断したため調べることができなかった。

523 K で測定した応力-歪曲線を Fig. 6-6 に示す。連続変形モードの場合、大気中での破断歪は、UHV 中でのそれとはほぼ同じであった。UHV 中での試験では、降伏点が 523 K においても明瞭に見られた。そして、降伏応力も大気中より UHV 中で高くなっていた。さらに、523 K では、Fig. 6-5 に示す 300 K における結果とは対照的に、連続変形モードと繰り返し変形モードの間で破断歪に大きな差異が見られなかった。

さらに、破断歪の歪速度依存性を検討するために、連続変形モード試験を  $1.11 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  および  $2.78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  の 3 種の歪速度で、300 K の大気中で実施した。その結

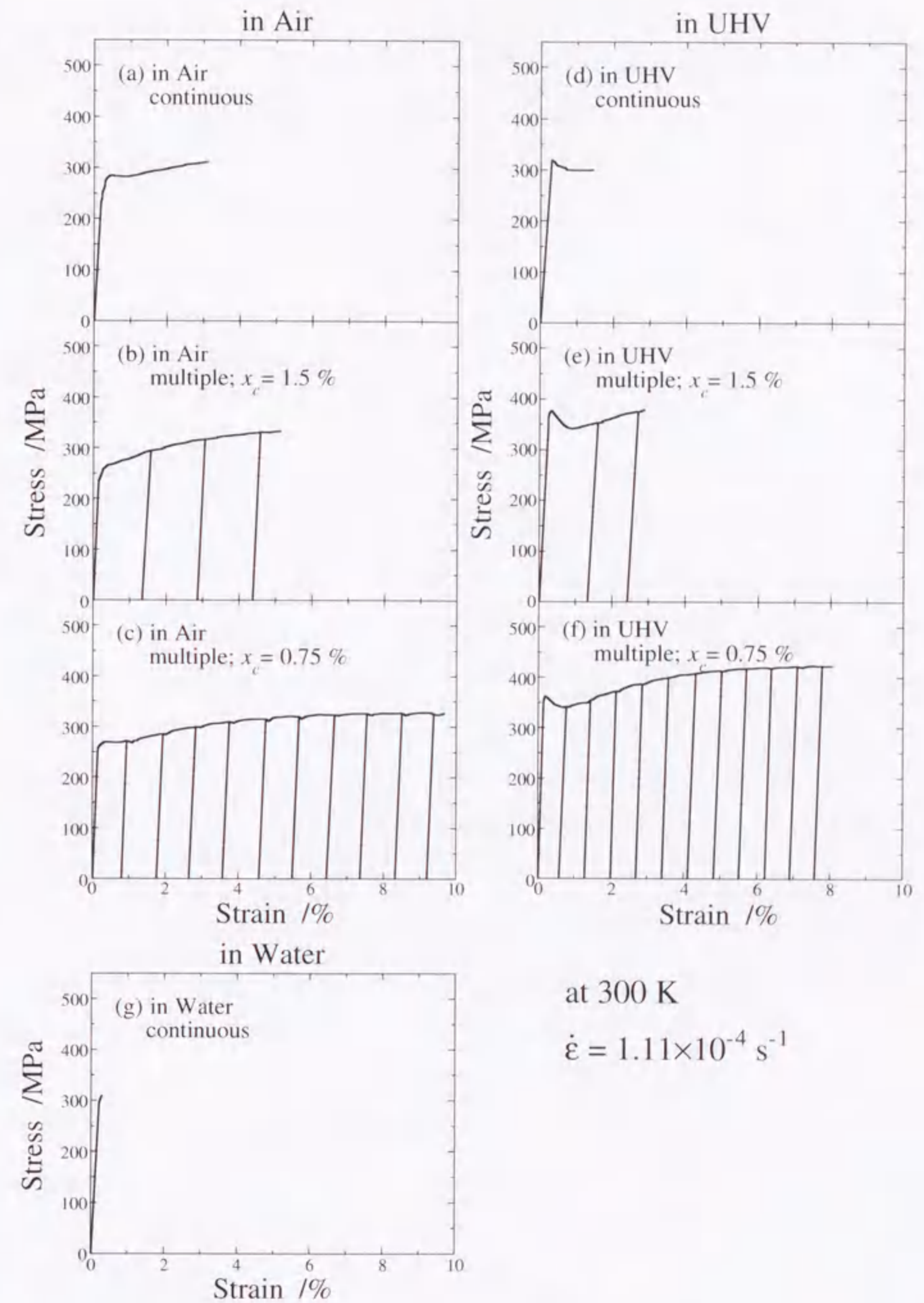


Fig. 6-5. Stress-strain curves for sintered chromium at 300 K, tested (a-c) in air, (d-f) in ultra-high vacuum and (g) in water.

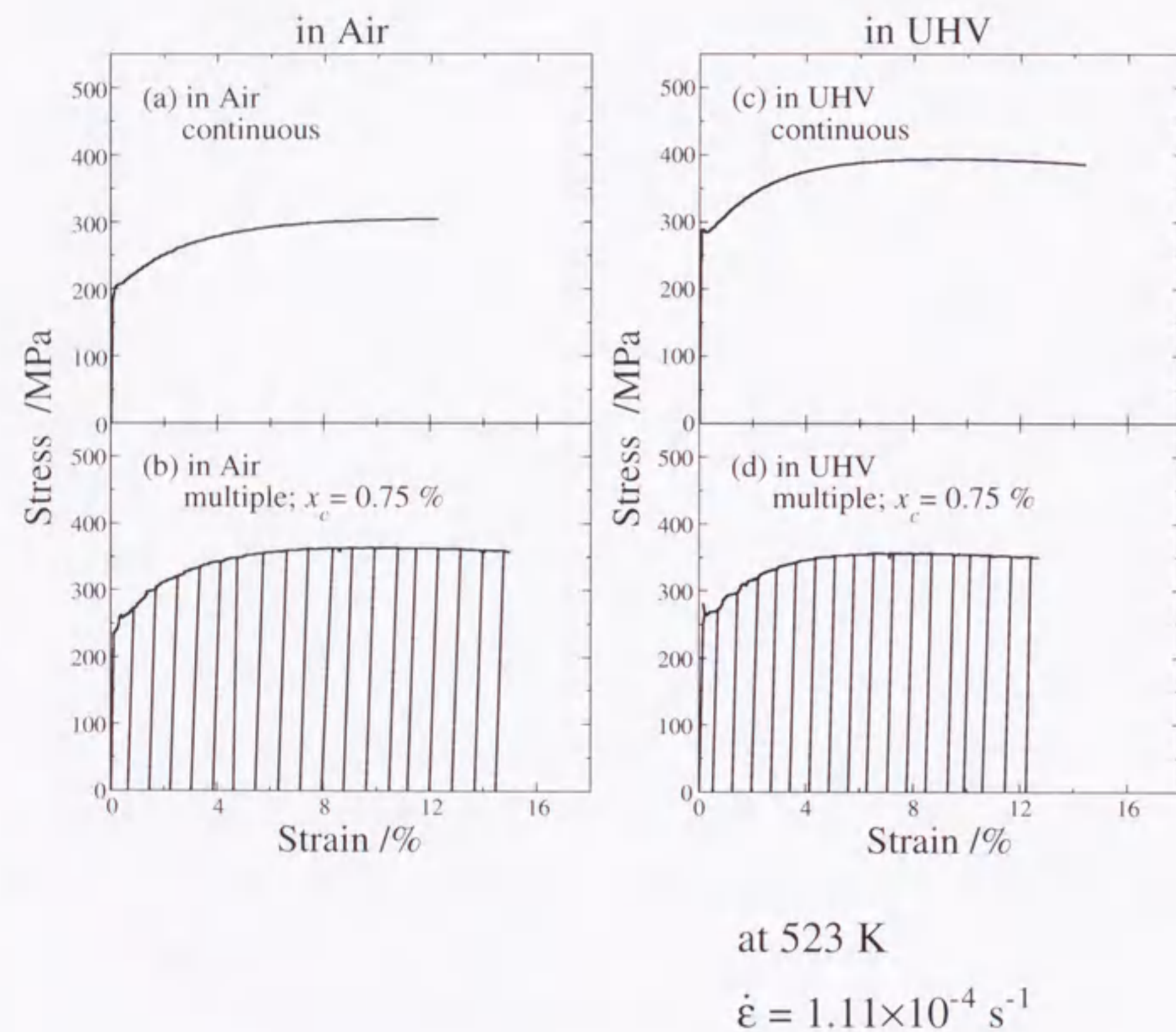


Fig. 6-6. Stress-strain curves for sintered chromium at 523 K, tested (a, b) in air and (c, d) in ultra-high vacuum.

果を Fig. 6-7 に示す。塑性変形は  $1.11 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  での試験ではわずかに起こっているのみである。しかしながら、歪速度が  $1.11 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  から  $2.78 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  に低下すると、破断歪は 3.1 % から 8.0 % に増加している。また、降伏応力は歪速度の低下にともなって緩やかに低下しており、 $1.11 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  では 350 MPa、 $1.11 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  では 270 MPa、 $2.78 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  では 220 MPa であった。

### 6.3.3 破面の特徴

連続変形モードによって UHV 中で 300 K と 623 K において試験した二つの試片の典型的な破面を Fig. 6-8 に示す。Fig. 6-8(a) に示すように、300 K において試験した試片では結晶粒内でへき開破壊が起きている。き裂は図中矢印で示す破壊源から放射状に進展しており、表面にリバーパターンが現れている。一方、Fig. 6-8(b) に示す 623 K で試験した試片において、試片がくびれ、33.2 % の大きな破断歪をもたらしているにもかかわらず、へき開破壊の傾向は依然として残っている。Fig. 6-8(b) に矢印で示す領域が破壊源になっていると思われる。多結晶クロムの破面は DBTT あるいはそれ以上の温度でさえ、ディンプルパターンを示さないことが知られている<sup>14,19)</sup>が、本観察結果もそれと一致している。この外、試験した全ての試片の破面の様相に、大きな差異が認められなかった。

しかしながら、試験条件に強く依存した特徴的な様相が破壊源近傍の小さな領域で見られた。Fig. 6-8(c) および (d) に、Fig. 6-8(a) に示した破壊源の近傍の小さな領域を大きな倍率で再度拡大して示した。Fig. 6-8(d) に示すように、多数のマイクロボイド（微小空洞）が結晶粒界上の破壊源の領域に集中して存在していた。マイクロボイドの成長と連結が原因である破壊が高純度焼結クロムで起こっているようである。しかしこの場合でもマイクロボイドはディンプルにまでに成長せず、Fig. 6-8(d) に示すように試片の破断後でさえも丸形状に留まったままの状態である。従って、これらボイド自体が粒界破壊の発生の起点になったものと予想される。

ところで、多結晶クロムの破壊についてのこれまでの一連の研究<sup>6,7,13,14)</sup>によれば、粒内へき開破壊は結晶粒界において粒界破壊が局所的に起こった後に発生すると考えら

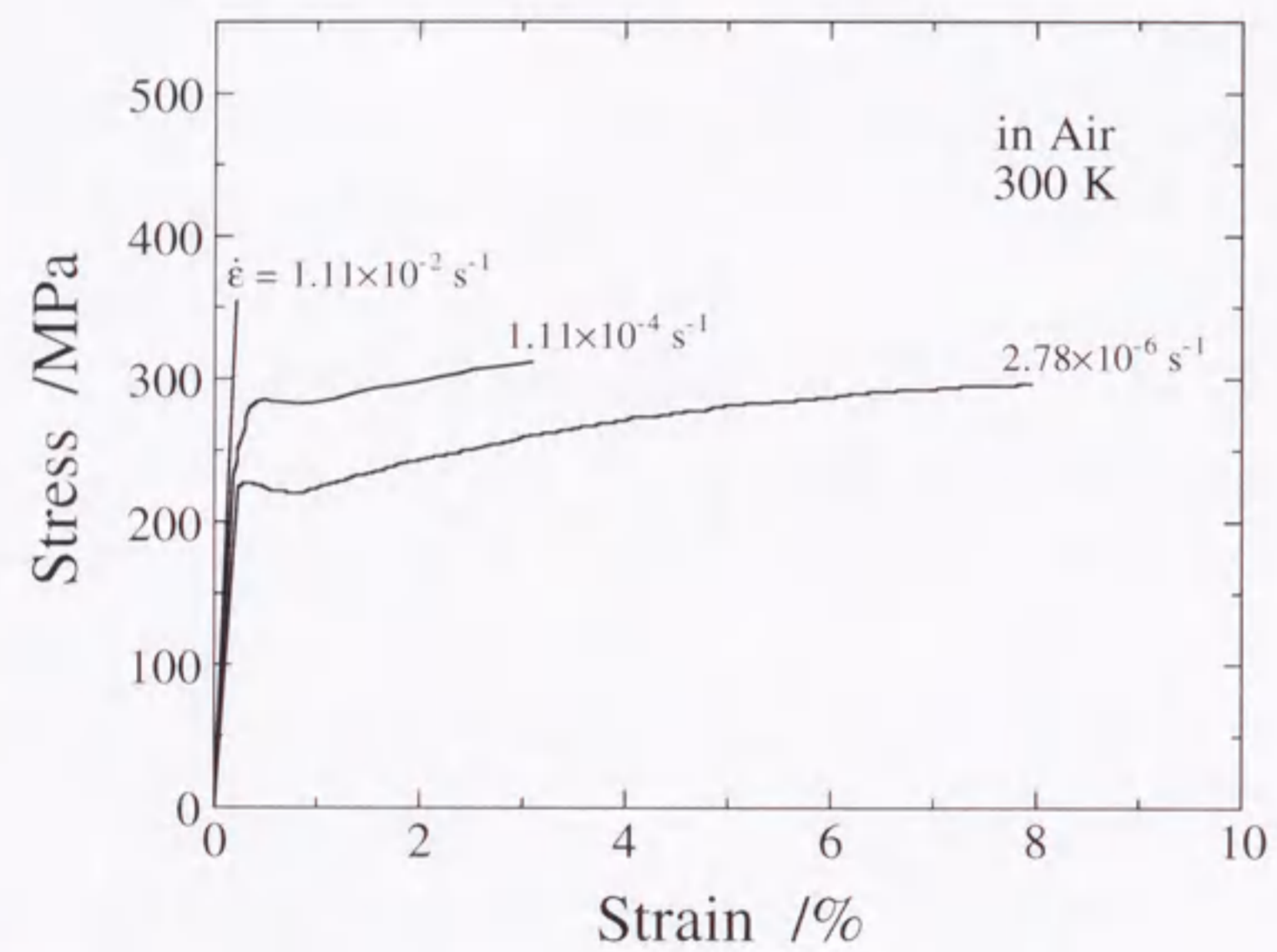


Fig. 6-7. Strain rate dependence of stress-strain curves for sintered chromium at 300 K in air.

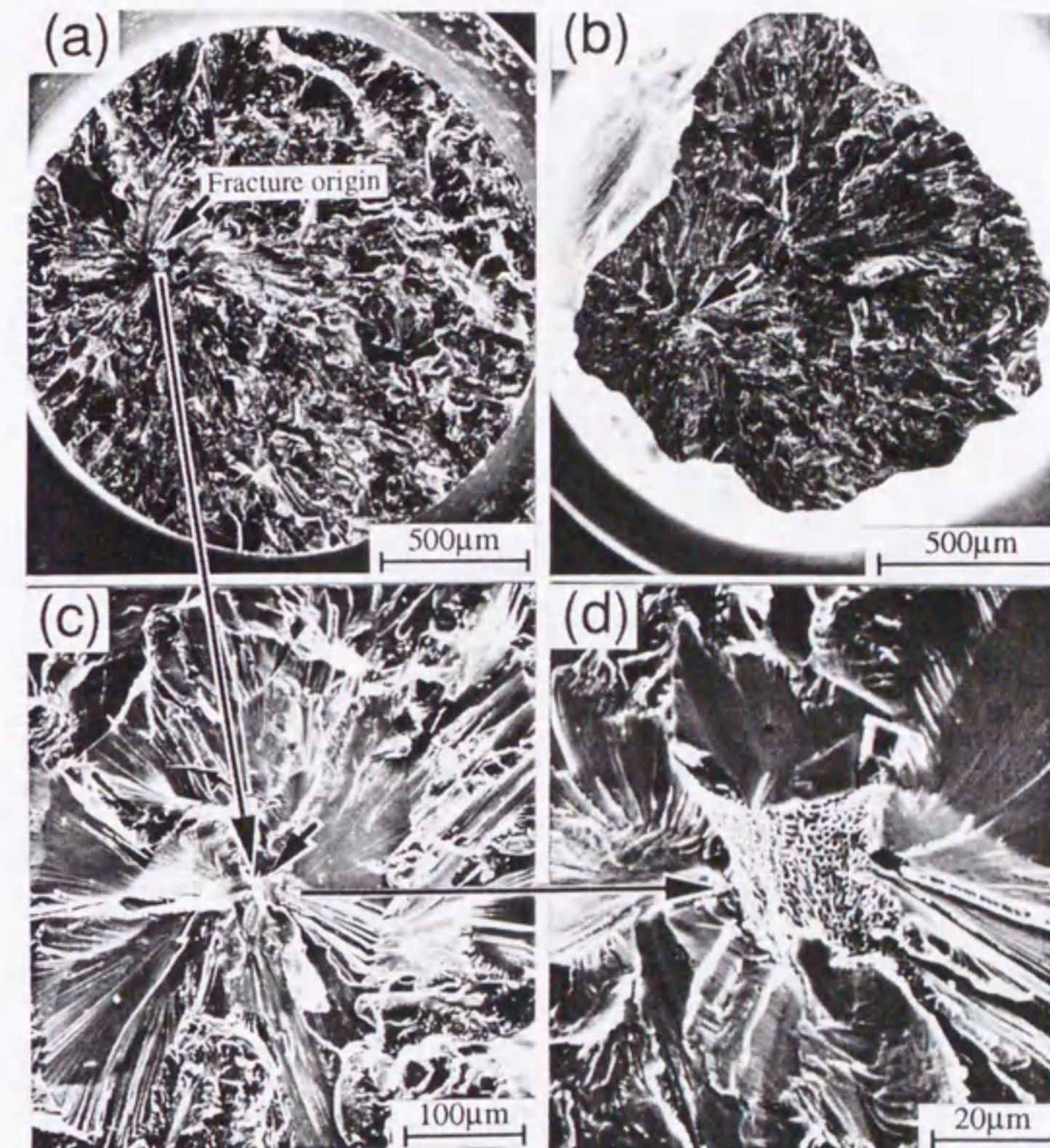


Fig. 6-8. Cleavage fracture surfaces of sintered chromium tested at (a) 300 K and (b) 623 K in ultra-high vacuum at the strain rate of  $\dot{\epsilon}=1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , and (c, d) microscopic voids in the intergranular rupture region shown in different magnifications. The fracture origin is indicated by an arrow in each figure, (a)~(c).

れている。Fig. 6-8(d)に示すように、粒内へき開破壊はマイクロボイド領域の端から発生しているため、この場合でもこれにあてはまる。しかしながら、本研究では結晶粒界上に成長する小さなマイクロボイド領域が破壊源になっているのに対して、これまでの研究では、破壊源は結晶粒界上に析出する酸化物や窒化物あるいは他の介在物であると考えられている<sup>1,3,6-11,13,14</sup>)。この違いが現れた原因として、試片の純度が挙げられるかもしれない。本実験で用いた試片の純度が高いため、酸化物、窒化物および他の介在物のような析出物の量が結晶粒界において少なかったことが予想される。他の原因として、試片の作製方法が挙げられるかもしれない。すなわち、本試片は焼結およびスエージングによって作製されているため、ボイド形成頻度は溶解により作製された試片に比べて多少高いと考えられる。

#### 6. 3. 4 ボイドの核形成と成長

外から加えた引張応力が大きく、粒子/マトリクス界面を剥離させるような場合には、介在物あるいは第二相粒子がボイドの核形成サイトになる<sup>20</sup>)ことはよく知られている。前述のように、本実験で使用したクロムの純度は高いが、それでもなお例えばFig. 6-9(a)に示すようにボイドの内部に直径約0.1  $\mu\text{m}$ の幾つかの粒子が観察された。しかし、これら小さな粒子は必ずしも引張試験中のマイクロボイドの核形成サイトとして働いていないのかもしれない。直径約0.2  $\mu\text{m}$ のマイクロボイドが引張試験前の試片に既に存在していたので、観察されたボイドの殆どは高温における焼結あるいはスエージングの過程で生じた可能性が最も高い。第二相粒子が無い場合でも、変形中にボイドが形成することは、単結晶クロムにおいて報告されている<sup>21,22</sup>)。しかし、変形中に形成したそれらボイドの形態は、本実験の観察結果とは大変異なっている。

これら先在するマイクロボイドは引張試験の間に成長していると思われる。このようなボイドが非常に集中した微小領域は、大きな剛性率をもつ周りの結晶領域よりも、容易に変形出来ると予想されるからである。また、マイクロボイドの成長割合は、試験条件に大きく左右され、ボイドサイズは0.2  $\mu\text{m}$ から3.0  $\mu\text{m}$ の間で様々に変化した。さらに、マイクロボイドは結晶方位に依存して成長の仕方が異なっていた。例えば、

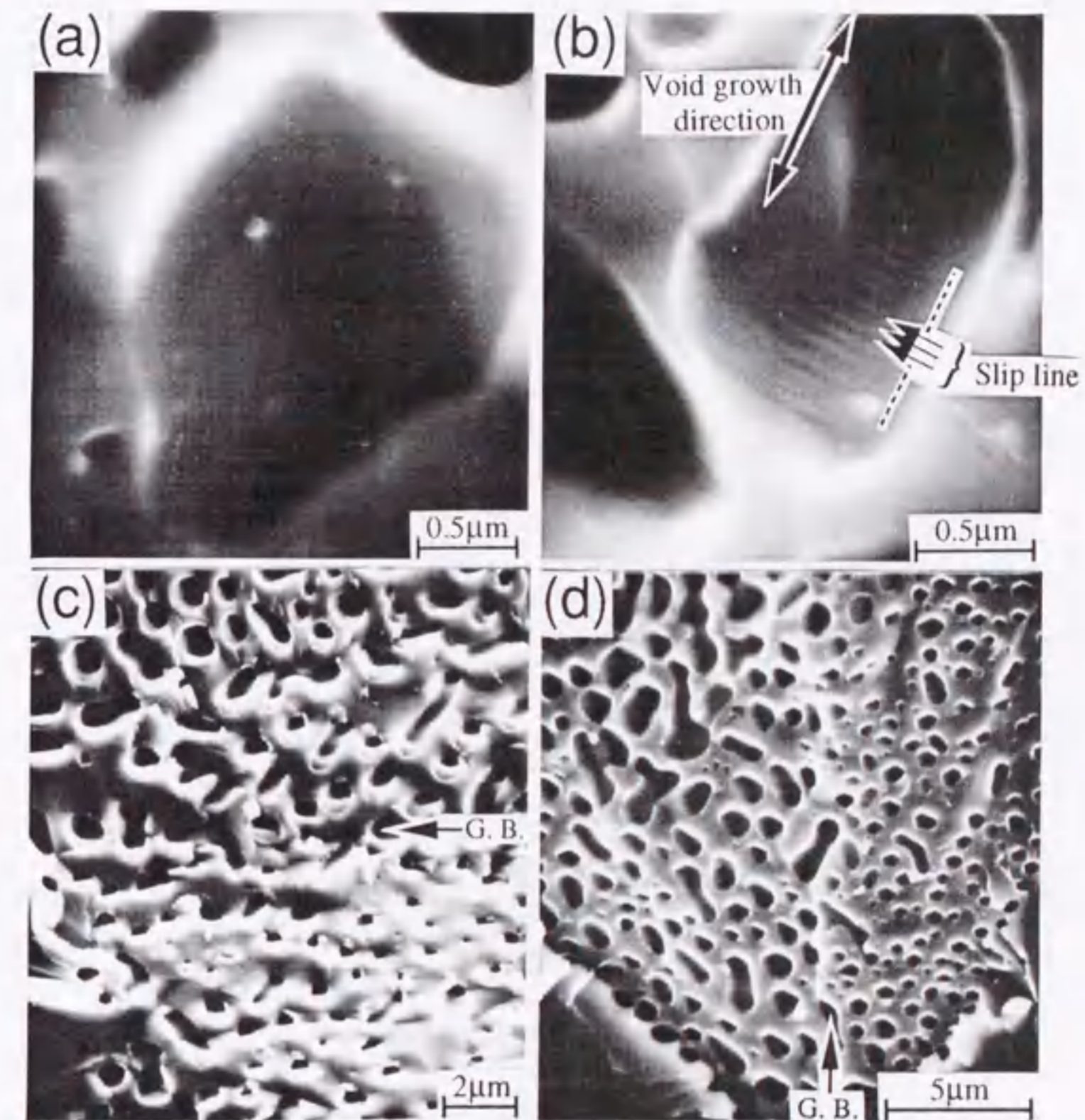


Fig. 6-9. Appearance of voids in sintered chromium: (a) small particles in a void; (b) slip lines in a void and (c, d) difference in the void growth between the neighboring grains.

Fig. 6-9(c)に示すように、ポイド成長の方向は上側と下側の結晶粒の間で異なっている。ここで、G. B. は結晶粒界を意味している。また、Fig. 6-9(d)に示すように、ポイドのサイズもまた右側と左側の結晶粒間では異なっている。加えてFig. 6-9(b)に矢印で示すように、明確なすべり線が大きく成長したポイドの内壁に観察された。これは、ポイド成長がすべり過程で起きたことを意味している。

### 6. 3. 5 破壊発生起点の試験温度依存性

UHV中で実施した連続引張試験の場合、破壊発生の起点は試験温度によって変化するようである。300～423 Kの温度では、Fig. 6-10(a)に示すように、直径約1.5  $\mu\text{m}$ のマイクロポイドが多数集中しているところで粒界破壊していた。破面は引張応力の方向に対してほぼ垂直であった。一方、Fig. 6-10(b)に示すように、473～623 Kの温度で試験を行ったときには、マイクロポイドは破壊起点には全く見られず、粒内へき開破壊が結晶粒界のある一部の局所領域から始まっていた。この場合は、破面は引張応力の方向に対して垂直ではなかった。くさび形き裂がすべり機構によって結晶粒界において最初に生成し、それが隣接する結晶粒の方に向かって伝播したことが考えられる。また、473 K以上の温度でさえもへき開表面にマイクロポイドが存在していたが、これらは破壊発生起点として作用することはなかった。

### 6. 3. 6 マイクロポイド成長の試験環境依存性

Fig. 6-11は300 Kで3つの試験環境中で連続変形モードにより試験したときの破面に観察されたマイクロポイドを示している。マイクロポイドは変形中にかなり成長していた。マイクロポイドの面積率を定量的に評価するために、全粒界破断部面積に対するポイド面積の比を定義した。例えば、全粒界破断面積はFig. 6-10(a)において点線で囲まれた中央部分であり、この領域には多数のマイクロポイドがある。このポイド面積比を、画像解析技術を利用してSEM写真から測定した。Fig. 6-11に示すように、ポイド面積比は試験環境に依存して、0.45～0.6の範囲で変化した。この面積比が減少するにつれて破断歪が増加していることがわかる。

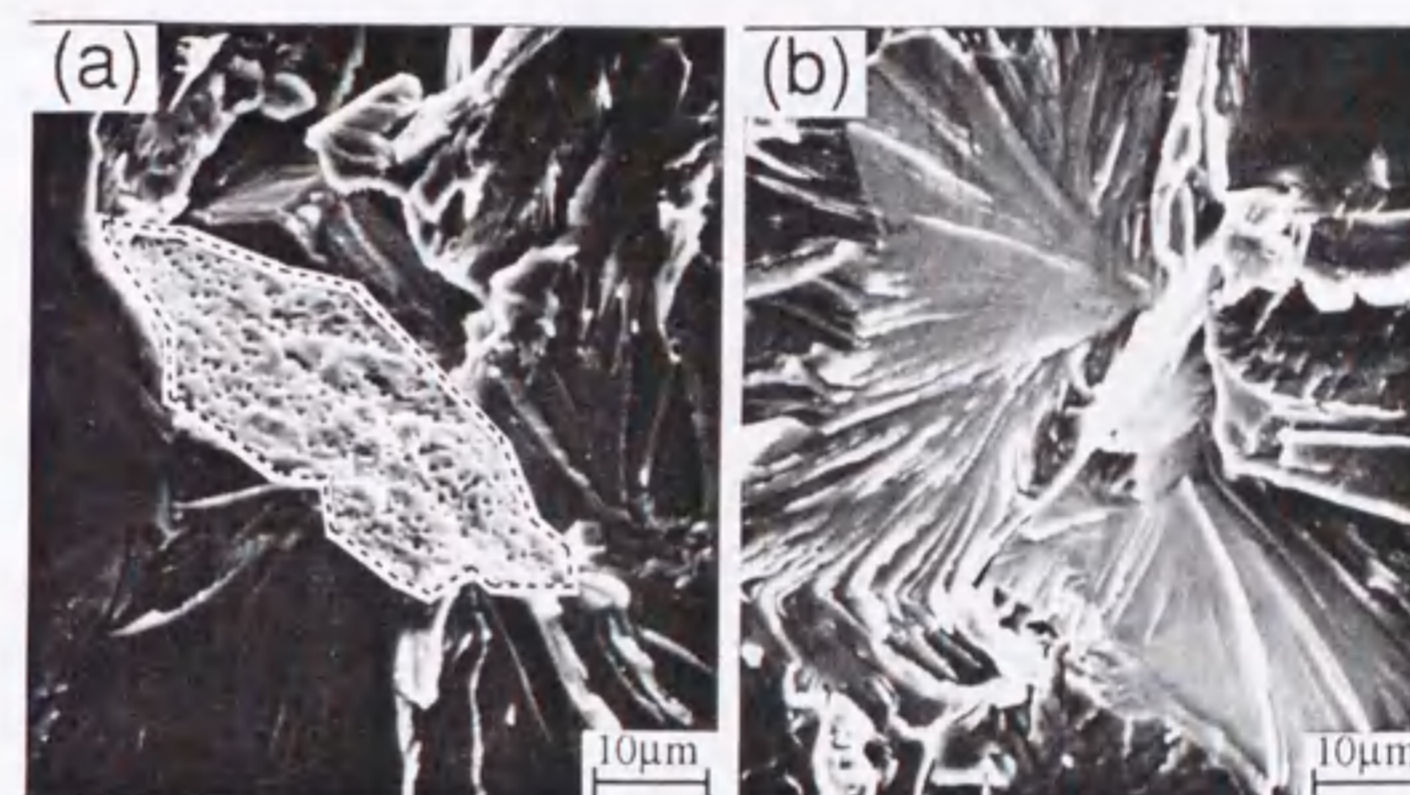


Fig. 6-10. Fracture origins of sintered chromium tested at (a) 300 K and (b) 523 K. The intergranular fracture region is indicated by a dotted line in (a).



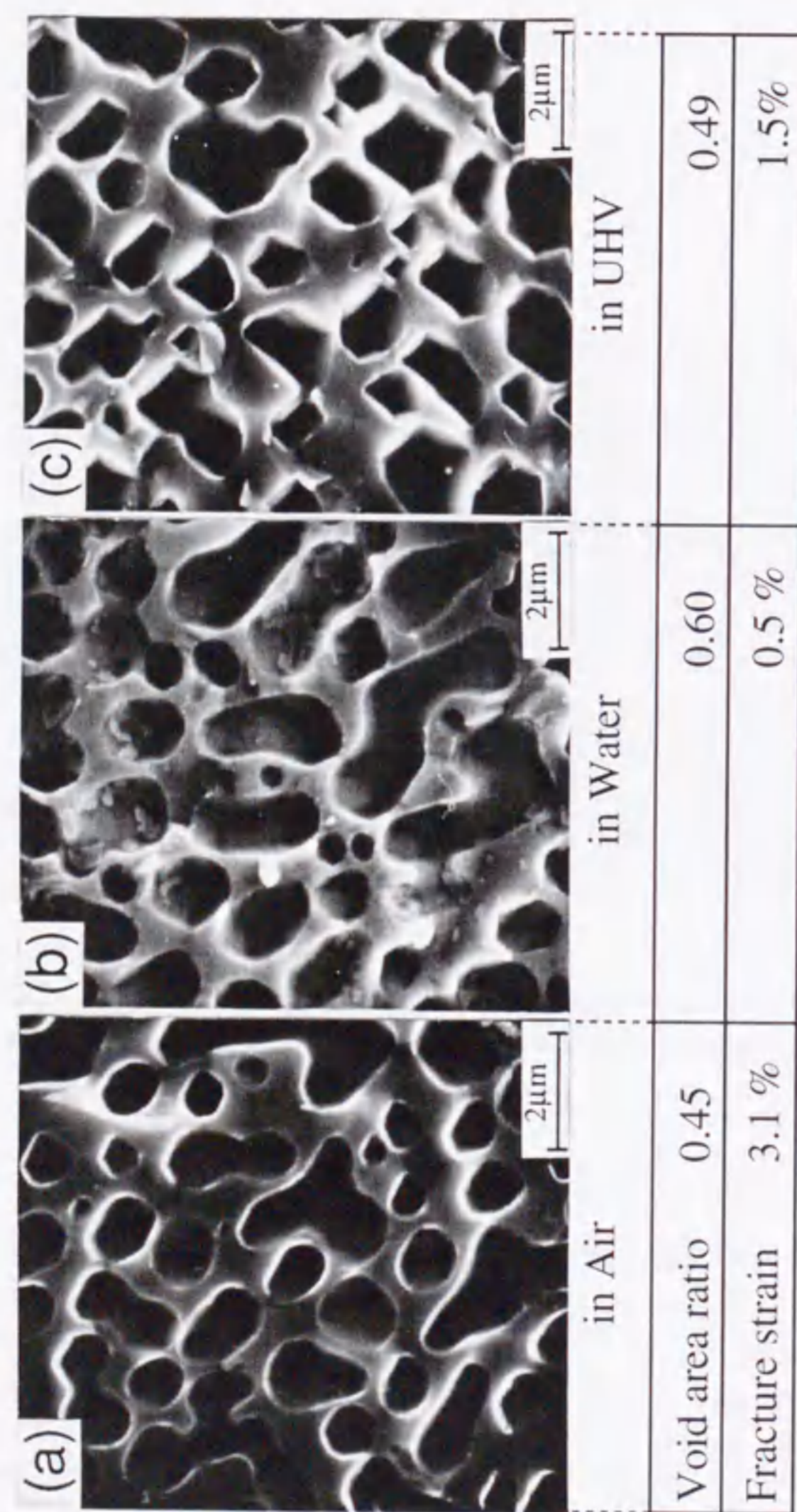


Fig. 6-11. Micro-voids on the intergranular rupture region of the specimens tested (a) in air, (b) in water and (c) in ultra-high vacuum.

### 6. 3. 7 マイクロボイド成長に及ぼす繰り返し変形モードの影響

Fig. 6-12は300 Kで大気中で繰り返し変形モードで試験した試片 (Fig. 6-5(b)および(c)参照) に見られるマイクロボイドの形態を示している。ボイド面積比は $x_c=1.5\%$ では0.34であり、 $x_c=0.75\%$ では0.11であった。どちらの値も Fig. 6-11(a)に示した大気中での連続変形モードのときの値、0.45に比べて小さかった。この傾向は大気中だけでなくUHV中でも見られた。

### 6. 3. 8 マイクロボイド成長の歪速度依存性

Fig. 6-13に示すように、ボイド面積比は歪速度にも依存した。この場合、試験は全て300 K、大気中で連続変形モードを使って実施した。破断歪は、歪速度が低下すると増加し、またボイド面積比が減少すると増加した。

## 6. 4 考察

### 6. 4. 1 破断歪とボイド面積比

Fig. 6-14に、300 K ~ 423 Kで試験した試片全てについて、ボイド面積比 (すなわち、全粒界破断部面積に対するボイド面積の比)の測定値を破断歪に対してプロットした。ここでは、歪速度と試験温度依存性の結果を Fig. 6-14(a)に示し、また、試験環境と変形モード依存性の結果を Fig. 6-14(b)に示している。前述したように、破断歪はいずれの試験条件においても、ボイド面積比が減少するとともに増加している。このように、全粒界破断部領域におけるマイクロボイドの面積割合は、試験条件にかかわらず高純度焼結クロムの破壊を支配する重要な因子であると言える。言い換えると、測定した機械的特性は変形中のマイクロボイドの成長の観点から取り扱うことが出来そうである。マイクロボイドの成長を効果的に抑制することにより破断歪が大きくなり、焼結クロムが高い延性を示すことになると思われる。

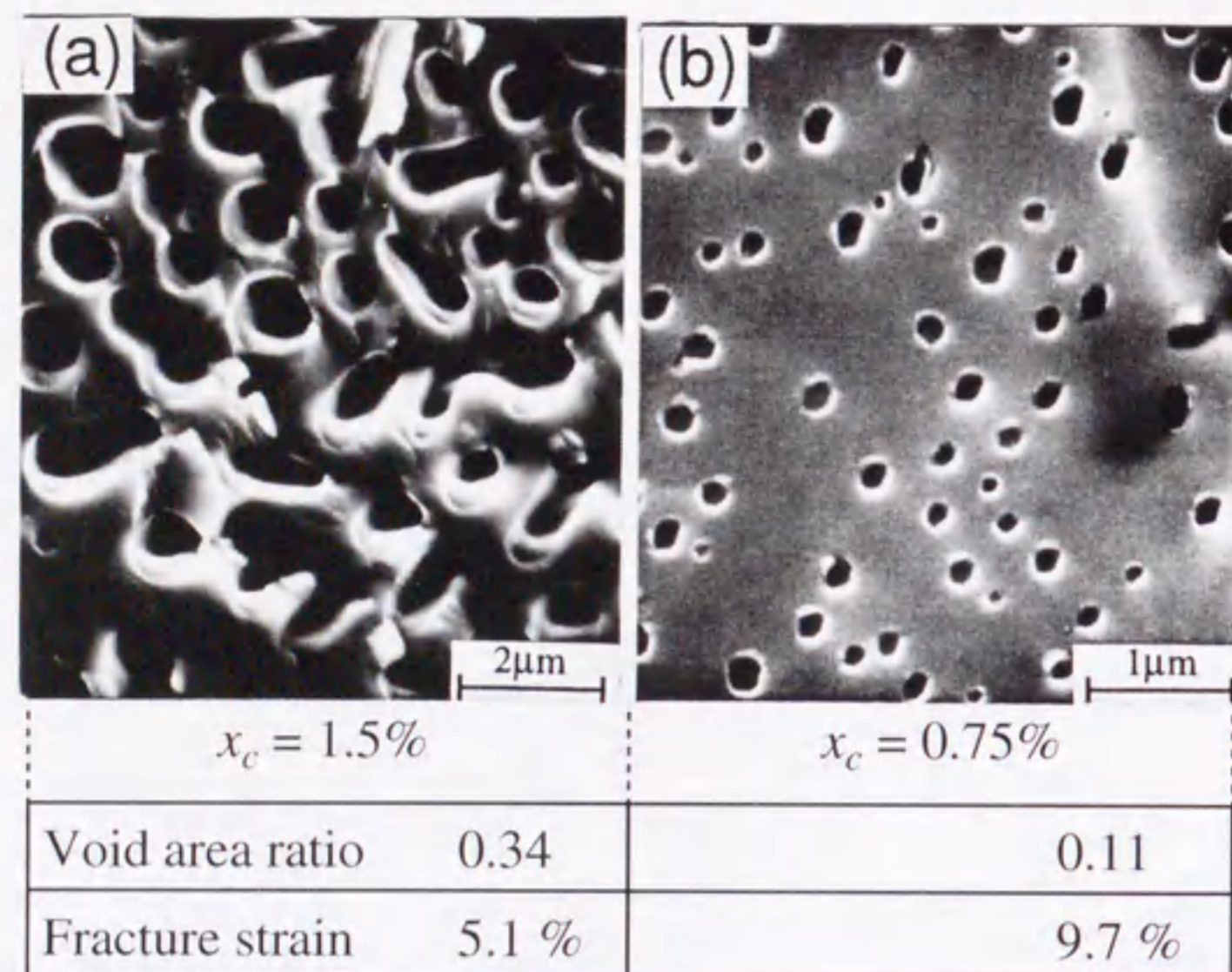


Fig. 6-12. Micro-voids on the intergranular rupture region of the specimens tested by the multiple deformation mode with strain increments of (a)  $x_c = 1.5\%$  and (b)  $x_c = 0.75\%$ .

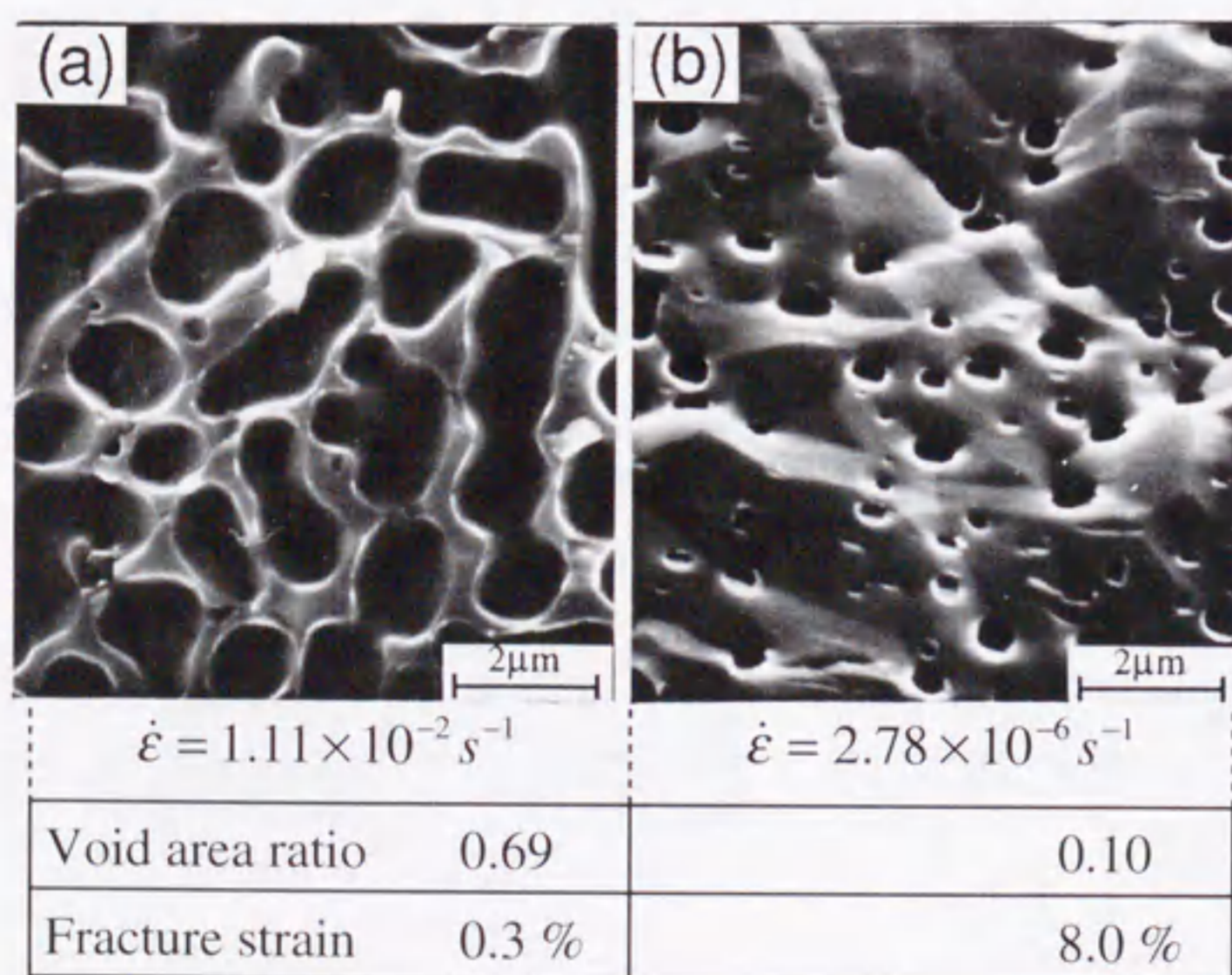


Fig. 6-13. Micro-voids on the intergranular rupture region of the specimens tested at the strain rates of (a)  $\dot{\epsilon} = 1.11 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $\dot{\epsilon} = 2.78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

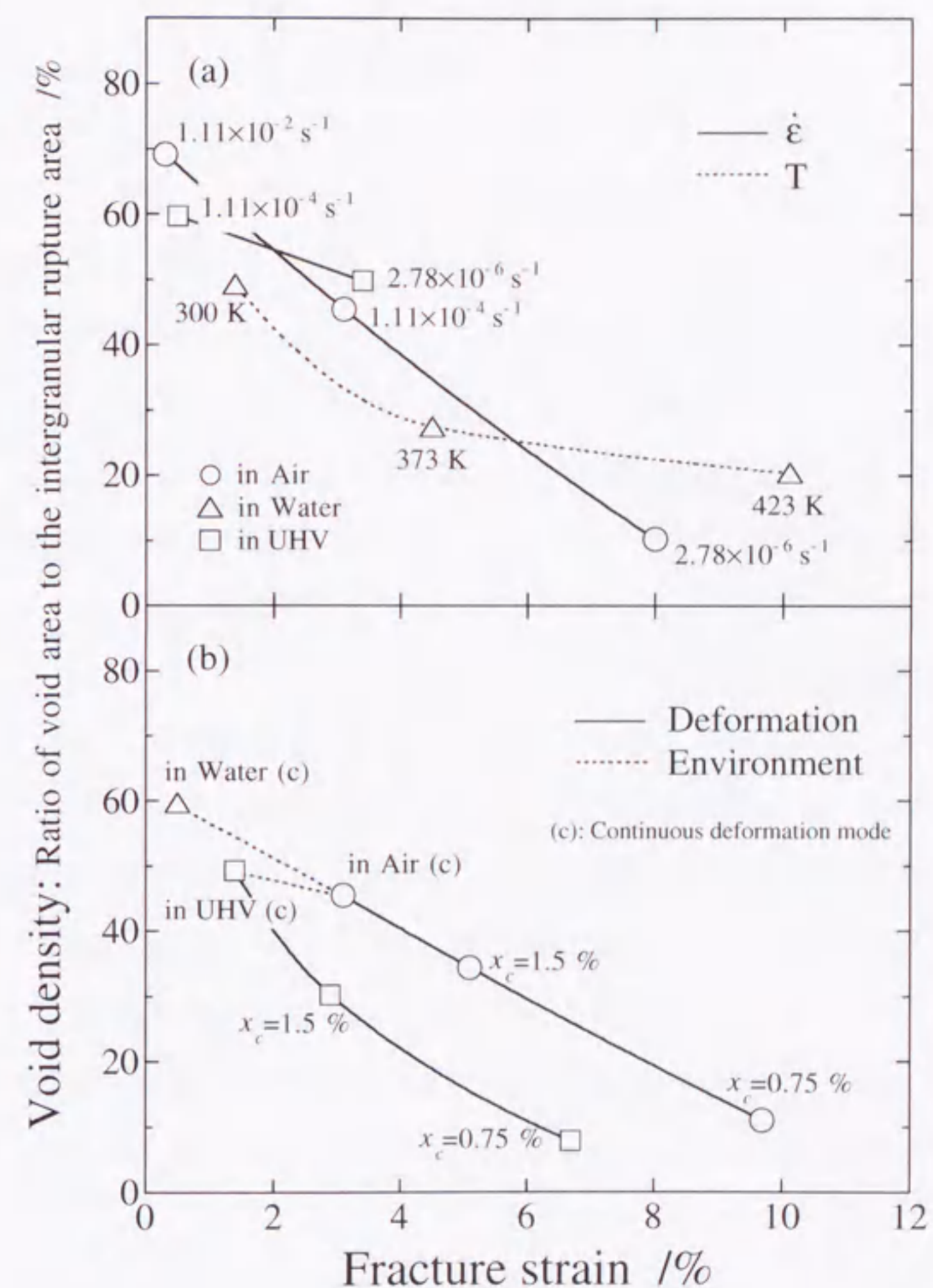


Fig. 6-14. A relationship between the void density and the fracture strain. Experimental data are shown in (a) for the strain rates and the test temperatures and in (b) for the test environments and the deformation modes.

6. 4. 2 マイクロボイドにより引き起こされた脆化

前述のように、先在するマイクロボイドは焼結クロムの結晶粒界の狭い領域に集中している。473 K以下の温度で引張負荷を与えると、このマイクロボイド領域は近接のクロム結晶領域よりも、容易に変形出来ると思われる。個々のボイドの存在によってそれらの近傍で歪が集中して作用して<sup>23)</sup>、多孔質材料（例えば、粉末冶金で作製されたTiやTi-6Al-4V）で観察<sup>23)</sup>されるような歪誘起ボイド成長がそのような領域で優先して起こると考えられる。その結果、ボイド割合が増加し、狭い領域の変形抵抗を一層下げ<sup>23)</sup>、ボイド成長がさらに進むものと思われる。そして、すべり変形が局在化し、また高いボイド密度をもつ大変狭い領域ができ、ついにはそれが粒界破壊の起点発生をもたらす結果になっていると考えられる。Fig. 6-9(b)に示すように、大きく成長したボイドの内壁の細かいすべり線が現れるのは、このためであると思われる。ところで、クロムの破壊に関する以前の研究<sup>13)</sup>によれば、粒界破断が粒内へき開破壊を引き起こすことがある。本実験でも、Fig. 6-15(a)に示すように結晶粒界におけるマイクロボイドの成長が全体の破壊の律速段階であるかもしれない。

しかしながら、試験温度が上昇すると転位の形成が容易になり、転位の運動も熱的に活性化するので、ボイド領域に隣接するクロム結晶領域が変形可能となり、反対にボイド領域の変形は変形可能な領域によって囲まれているため、ある程度抑制されると思われる。そのような意味で473 K以上の温度ではボイド領域は変形に対して重要な役割を果たさなくなる。この場合、転位運動において隣接する結晶粒間での方位のミスマッチのために、Fig. 6-15(b)に示すように転位の一部が、ある結晶粒界上に集積し、その結果としてFig. 6-10(b)に示すような、くさび形き裂を形成することが予想される。

また、この低温と高温の間のメカニズムの差が、Fig. 6-4に示した破断歪-温度曲線においてDBTTが明確に観察されなかった理由であるかもしれない。もし、温度とともにメカニズムの変化がなければ、破断歪は温度とともにFig. 6-4に示す点線に従って変化すると考えられる。しかし実測した破断歪の曲線は、温度が473 K以下のとき、点線より下に位置している。この一層の脆化は、温度が300 ~ 423 Kの範囲ではマイ

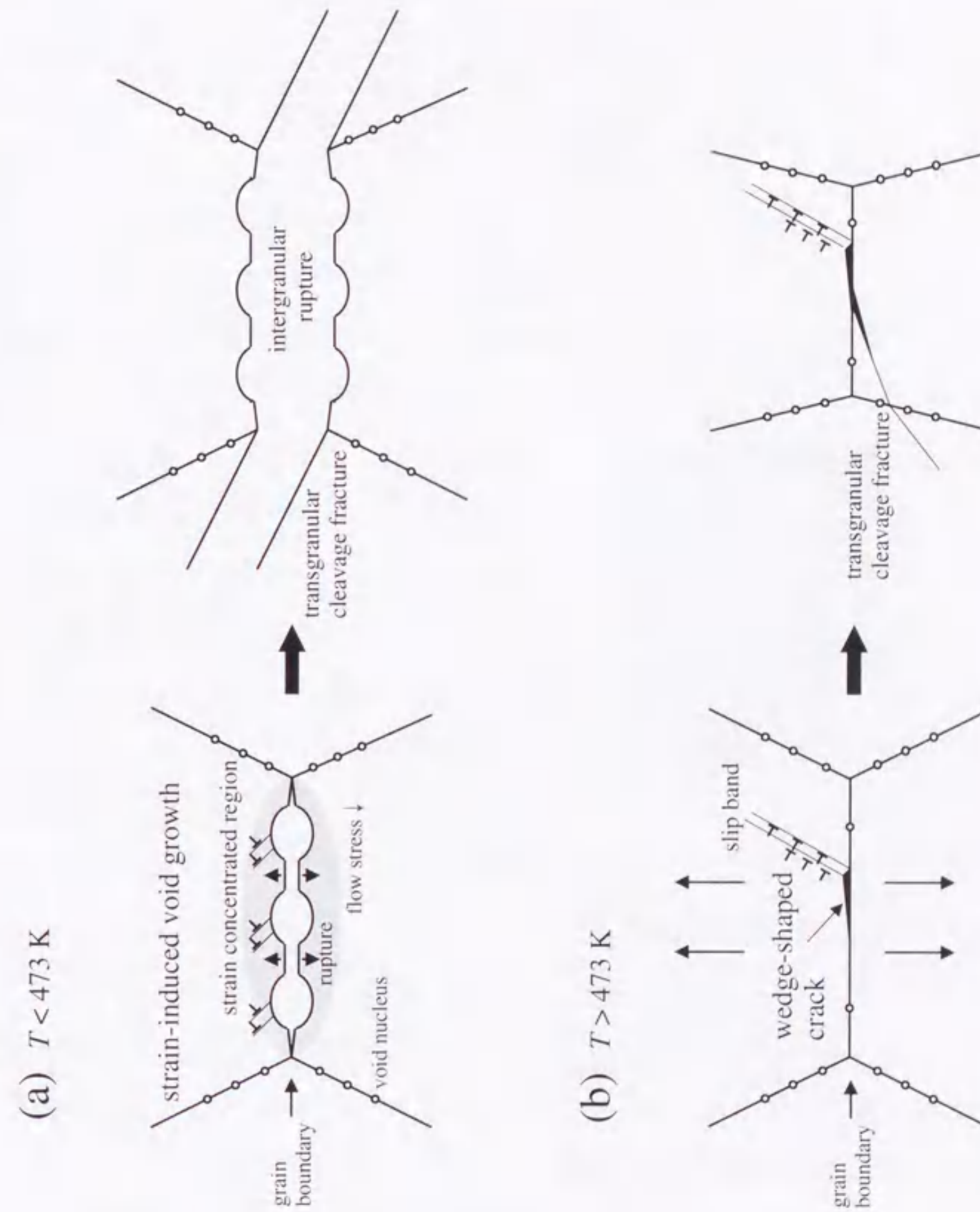


Fig. 6-15. Schematic models for the crack initiation sites.

クロボイドが破壊の発生起点となるためであると思われる。そして、この付加的なボイドの影響がDBTTを不明瞭にしている。従って、もし、クロムにボイドが存在しなければ、300～423 Kにおける破断歪は点線に従い、そしてDBTTはこれまでの実験結果<sup>24)</sup>と一致して523から623 Kの間にあると考えられる。

#### 6.4.3 破壊における環境の影響

Fig. 6-5に示したように、クロムは大気中へ比べ水中で脆くなっている。この引張試験で観察された水中でのクロムの脆化は水素脆化と関係している可能性がある。一般に、水素に対するクロムの親和性は大変低いためクロム中へ水素が拡散することは難しいと考えられている。しかしながら、第3章で示した小型パンチ試験結果によれば、水素は確かに乾燥水素ガス雰囲気中でクロムを脆くしている<sup>15)</sup>。そして実際に、破断歪は歪速度が上昇するに従って増加している。これは、低歪速度での変形においては表面から試片内部に水素が拡散するために十分な時間を与えるため、水素脆化が歪速度の低下にともなって促進されたことに因ると解釈出来る。そこで、本実験においても破断歪の歪速度依存性を得るために、引張試験を $2.78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低歪速度で水中で実施した。この実験で得られた結果を歪速度 $1.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の結果とともに、Fig. 6-16に示している。

水中でのこれらの結果と、Fig. 6-7に示したそれぞれの歪速度に対応する大気中での結果を比較すれば、 $2.78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の歪速度の場合においても水中で脆化が起こっていることは明らかである。それにもかかわらず、Fig. 6-16に示す結果では破断歪は歪速度の低下にともなって単純に増加しており、水素脆化から予想されるものとは異なっている。しかしながら、クロムはたとえ変形によって新しい金属表面（新生面）が露出しても、水中においては表面上に瞬時に酸化皮膜あるいは水酸化皮膜が形成される。表面に形成したそのような皮膜は、クロム中へ水素が入るのを抑制する可能性がある。このため、変形中にクロム中に吸収される全水素量はあまり高くなく、その結果、水素脆化が十分には起きず、破断歪が歪速度の低下とともに増加したのと考えられる。

また、水中でのクロムの破壊源はFig. 6-16に矢印で示すように、試片の外側の近傍

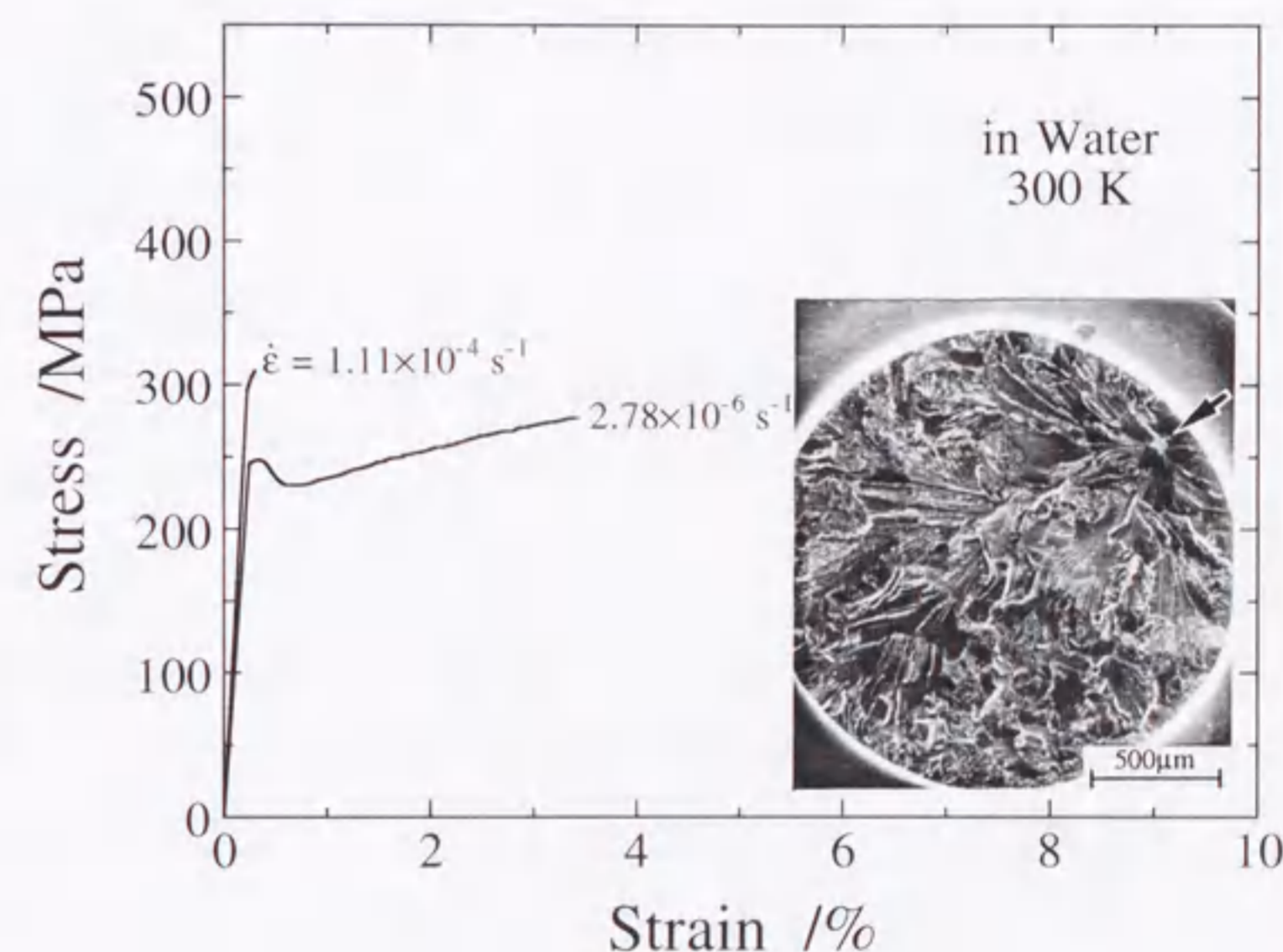


Fig. 6-16. Changes in the stress-strain curves with the strain rates for the specimens tested in water. Inserted photograph shows the fracture origin in sintered chromium.

に存在することが多かった。このようにクロムは表面からの水素の侵入によって、ある程度脆化すると思われる。さらに、水素は優先的にボイドに入るため、高圧水素ガスがボイド内部に発生し、結果としてボイド成長を加速するかもしれない。実際、Fig. 6-11およびFig. 6-14(b)に示したように、ボイドサイズおよびボイド面積比は、大気中よりも水中でより大きくなっている。

さらにFig. 6-5に示したように、クロムは大気中よりもUHV中でより脆くなっている。この理由については未だ不明であるが、先に述べたように大気中よりもUHV中で降伏点が顕著に現れ、そして降伏応力が高くなっていた。UHV中に比べて大気中では、ある一定の厚さの酸化皮膜が試片表面に存在するため、酸化皮膜軟化(oxide softening)が現れ、降伏応力が低下したと思われる。

#### 6. 4. 4 破壊における繰り返し変形の影響

引張試験を大気中で繰り返し変形モードによって実施したとき、クロムの延性は向上した。しかし、Fig. 6-5およびFig. 6-6に示したように、応力-歪曲線は負荷-除荷サイクルで、いかなる応力ギャップも示すことなしに連続的に変化した。この結果は、繰り返し変形により転位源が増殖したり、障害物に固着されている不動転位が解放されないことを示唆している。言い換えると、繰り返し変形により結晶中の可動転位の量が増加することはないと考えられる。それにもかかわらず、Fig. 6-14(b)に示したように、繰り返し変形では低いボイド密度を示すと同時に破断歪が著しく増加している。繰り返し変形によるボイド成長の遅延の理由は未だ不明であるが、繰り返し変形過程における負荷および除荷の繰り返しは結晶中の応力集中領域を分散させる可能性がある。すなわち、変形を中断することによって、ある一つのボイドが破壊源として作用するのに十分な大きさになるまで優先的に成長することが少ないと思われる。その代わりに、繰り返し変形過程でボイド成長サイトが増加し、中程度に成長したボイドが結晶内で分散している傾向があると言える。このため、繰り返し変形モードは破壊を遅延させる効果がある。もしこのメカニズムが働いているならば、ボイドは高温において、もはや破壊源としては作用しないため、繰り返し変形の効果が523 Kにおいて

観察されないのは当然の結果であると考えられる。

#### 6. 5 小括

焼結した高純度クロムの微視的破壊機構を詳細に検討するために、一連の引張試験を種々の試験条件下で実施した。その結果、通常の連続変形と比較して、繰り返し変形が大気中および超高真空中でのクロムの延性を著しく向上させることが分かった。しかし、クロムは水中で大変脆く、水素脆化が起こっていると思われる。また、300~423 Kの温度域でマイクロボイドは結晶粒界上に成長し破壊源として作用していた。さらに、破面におけるボイドの成長割合が試験条件の影響を受けることが分かった。しかし破断歪は、試験条件にかかわらずボイド密度の減少とともに増加した。このように、ボイド成長あるいはボイド密度が焼結クロムの破壊と密接に関係していることが明らかになった。

#### 【第6章の参考文献】

- 1) A. H. Sully: *Chromium*, Metallurgy of the Rarer Metals-1, ed. by H. M. Finnieston, Butterworths Scientific Publications, London, (1954).
- 2) D. J. Maykuth, W. D. Klopp, R. I. Jaffee and H. B. Goodwin: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 316.
- 3) E. P. Abrahamson II and N. J. Grant: *Trans. ASM*, **50** (1958), 705.
- 4) J. R. Stephens and W. D. Klopp: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1837.
- 5) A. M. Filippi: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1727.
- 6) C. W. Weaver: *J. Inst. Met.*, **89** (1960-61), 385.
- 7) C. W. Weaver and K. A. Gross: *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 626.
- 8) B. C. Allen and R. I. Jaffee: *Trans. ASM*, **56** (1963), 387.
- 9) H. L. Wain, F. Henderson and S. T. M. Johnstone: *J. Inst. Met.*, **83** (1954-55), 133.
- 10) H. L. Wain, F. Henderson, S. T. M. Johnstone and N. Louat: *J. Inst. Met.*, **86** (1957-58),

- 281.
- 11) B. C. Allen, D. J. Maykuth and R. I. Jaffee: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 724.
  - 12) M. J. Marcinkowski and H. A. Lipsitt: *Acta Metall.*, **10** (1962), 95.
  - 13) R. E. Hook and A. M. Adair: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 151.
  - 14) A. Gilbert, C. N. Reid and G. T. Hahn: *J. Inst. Met.*, **92** (1963-64), 351.
  - 15) T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga, Y. Matsumoto and T. Sakaki: *Scripta Metall. et Mat.*, **32** (1995), 407.
  - 16) Y. Matsumoto, J. Fukumori, M. Morinaga, M. Furui, T. Nambu and T. Sakaki: *Scripta Mat.*, **35** (1996), 1685.
  - 17) Y. Matsumoto, M. Morinaga and M. Furui: *Scripta Mat.*, **38** (1998), 321.
  - 18) M. Morinaga, Y. Murata, M. Furui and T. Wada: *Scripta Mat.*, **37** (1997), 699.
  - 19) F. P. Bullen, F. Henderson and H. L. Wain: *Phil. Mag.*, **9** (1964), 803.
  - 20) H. Mughrabi: *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, Materials Science and Technology, ed. by R. W. Cahn et al., VCH, Weinheim, (1993).
  - 21) A. V. Sameljuk, A. D. Vasilev and S. A. Firstov: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, **14** (1996), 249.
  - 22) A. D. Vasilev, *Scanning Electron Microscopy: III*, SEM, (1986), 917.
  - 23) R. J. Bourcier, D. A. Koss, R. E. Smelser and O. Richmond: *Acta Metall.*, **34** (1986), 2443.
  - 24) M. Ohmori, A. Kaya, Y. Harada, F. Yoshida and M. Itoh: *J. Japan Inst. Met.*, **52** (1988), 223.
  - 25) R. D. Noebe and R. Gibara: *Phase Boundary Effects on Deformation of BCC Metals at Low Temperatures*, Structure and Deformation of Boundaries, ed. by K. Bramanian et al., TMS, AIME, (1986), p. 89.
  - 26) V. K. Sethi and R. Gibala: *Acta Met.*, **25** (1977), 321.

## 第7章 DV-X $\alpha$ 分子軌道計算

### 7.1 緒言

物質の多くの物理的・化学的性質は、その中に存在する電子の振る舞いに関係している。金属の電子構造の計算としては、無限に広がった周期的な場における電子の動きを見るバンド計算法が現在までのところ主流である。しかし、もう一つの計算方法として、主に化学の分野で用いられている分子軌道法がある。分子軌道法にはいろいろな方法があるが、経験的なパラメータや調整パラメータを含まない、第一原理的な計算に近い方法がよい。その一つがDV (discrete variational)-X $\alpha$ クラスター法<sup>5)</sup>である。本研究では、この分子軌道計算法をクロムおよびクロム合金の電子構造計算に適用した。本章では、このDV-X $\alpha$ クラスター法とその計算で得られる電子パラメータについて説明する。

### 7.2 Hartree-Fock-Slater 近似と X $\alpha$ ポテンシャル

シュレディンガー方程式を解き、物質の電子状態からその性質を理解する試みは量子力学の創生期に始まった。しかし、物質は多数の電子と原子核で構成されており、この解は解析的には求められず、また、厳密な意味で正確な解は得られない。分子軌道法では、通常self-consistentな場を運動する一電子のエネルギー固有値と波動関数を計算する。この計算を行うため、いろいろな近似法が用いられている。

分子軌道法には大別して二つの近似方法がある。一つはパウリの原理に矛盾しない近似で電子状態の計算が可能なHartree-Fock (HF)法である。この方法では交換ポテンシャルを含めることにより、同じ向きのスピンをもつ電子が近づかないという交換相互作用が取り入れられているが、違う向きのスピンをもつ電子同士も静電反発力で互いに近づかないという相関相互作用の方は考慮されていない。また、交換相互作用の計算は大型計算機を使っても時間がかかり、大きな系の計算には膨大な時間と労力が

必要である。そこでもう一つの方法として Hartree-Fock-Slater (HFS)法がある。この方法は Slater<sup>6)</sup>により提案されたもので、交換相関 (exchange-correlation) の相互作用を表すポテンシャルを電子密度の1/3乗に比例した形で近似したものである。この簡単な近似で、HF法に比べて2~3桁計算時間が短縮され、大きな系の計算も比較的容易に行うことが出来る。

分子中の電子状態は、分子に対するシュレディンガー方程式を解けば求められる。HF法では、一電子波動方程式は以下のように表される。

$$h(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (7-1)$$

ここで、

$$h(\mathbf{r}_1) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{1i}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2)\phi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \right\} \quad (7-2)$$

ここで、 $\varepsilon_k$ はk番目の軌道のエネルギー、 $h$ は一電子に関するハミルトニアンである。 $\phi_k$ はk番目の分子軌道の波動関数である。(7-2)式の第一項は運動エネルギーの演算子、第二項は原子核による引力ポテンシャル、第三項は電子雲(全電子)による反発のポテンシャル、第四項は交換ポテンシャルを表す。HF法では交換ポテンシャルの項を次のように表す。

$$V_{xc}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\sum_l \int \phi_l^*(\mathbf{r}_1)\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1)\phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{\phi_k^*(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_1)} \quad (7-3)$$

HF法では、(7-3)式の交換ポテンシャルは、原子の場合は比較的簡単に計算できるが、分子や固体の場合には計算が非常に面倒になってくる。この交換ポテンシャルは電荷が抜けたフェルミ孔によるものなので、Slater<sup>6)</sup>はこの計算を簡単にするためにX $\alpha$ 法を提案している。すなわち、この方法では、電子の交換ポテンシャル  $V_{xc}$  を、次式に示すように電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の1/3乗に比例するという簡単な形で近似する。

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \quad (7-4)$$

ここで、 $\alpha$ はスケールパラメータであるが、自由原子ガスでは $\alpha=2/3$ になる。そして、この $\alpha$ 値はX $\alpha$ 法の全エネルギー値がHF法のそれと等しくなるようにして決めることが出来るが、通常分子軌道計算では、すべての原子について $\alpha=0.7$ としても大きな誤差にはならないので、本研究においてもこの値に固定して計算を行った。

### 7.3 DV-X $\alpha$ クラスタ法

SlaterのX $\alpha$ ポテンシャルを用いて分子軌道を計算する幾つかの方法が開発され、種々の分子やクラスタの計算に用いられている<sup>7)</sup>。本研究では、Hartree-Fock-Slater近似に基づいたDV-X $\alpha$ クラスタ法を用いて、第一原理からモデルクラスタの電子状態を計算した。DV-X $\alpha$ クラスタ法は、数個から数十個の原子からなる原子の集合体(クラスタ)の電子状態を計算する方法で、結晶中の格子欠陥や結晶粒界などの局所的な電子状態<sup>8)</sup>を計算するのに適している。このDV-X $\alpha$ クラスタ法の詳細な説明については、幾つもの解説や論文<sup>9)</sup>があるのでここでは省略し、以下にその特徴を簡単にまとめる。

分子軌道法では、先ず動きの遅い原子核の位置を固定し、電子の運動のみを扱う。これは、ボルン-オッペンハイマーの近似あるいは断熱近似と呼ばれている。次に波動関数は、分子全体に拡がりをもつような軌道を電子が運動することを仮定するので、複数の散乱中心をもつ波動を表すものになる。このような関数を表すのに、分子軌道論では通常、原子集合体の波動関数を各原子軌道の波動関数の重ね合わせで記述する。すなわち、分子軌道は構成原子の原子軌道(atomic orbital)の関数と考え、その1次結合で分子軌道を近似するので、この方法はLCAO(linear combination of atomic orbitals)法と呼ばれ、次式のように記述される。

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_l (i) C_{il} \chi_l(\mathbf{r}_1) \quad (7-5)$$

ここで、 $\chi_l$ は原子軌道を表す波動関数でこれが基底関数となる。また、これにかかる係数 $c_{il}$ は原子軌道 $\chi_l$ の振幅の大きさを決めるもので、分子軌道が異なると違う値をと

る。分子軌道計算は、次の永年方程式と呼ばれる連立方程式を解くことによって実行される。

$$(H - \epsilon S)C = 0 \quad (7-6)$$

ここで、 $H$ 、 $S$ および $C$ はそれぞれ $H_{ij}$ 、 $S_{ij}$ および $C_{ij}$ を要素とする行列を表す。ただし、 $H_{ij}$ および $S_{ij}$ はそれぞれ共鳴積分および重なり積分の行列要素であり、次式で与えられる。

$$H_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (7-7)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (7-8)$$

DV-X $\alpha$ 法では変分原理が空間の任意の点で成り立つことに基づいている。そして、通常の積分の代わりに三次元空間に $N$ 個のサンプル点を選び、各点での被積分関数の値を計算して原子軌道やポテンシャルの値を求め、その点の重み $\omega$ をかけて全サンプル点について和をとる<sup>8)</sup>。すなわち、 $H_{ij}$ および $S_{ij}$ は、

$$H_{ij} = \sum (k) \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) h(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (7-9)$$

$$S_{ij} = \sum (k) \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (7-10)$$

として計算する。サンプル点 $\mathbf{r}_k$ とその点の重み $\omega(\mathbf{r}_k)$ を適当に選べば、効率よく積分値に近づけることが可能である。この方法では積分の精度はサンプル点の数 $N$ に依存する。通常、比較的原子番号の小さい原子では1原子あたり200～300のサンプル点をとれば、価電子領域では0.1 eV以内の誤差で軌道エネルギーを求めることが出来る<sup>9)</sup>。尚、本計算では、1原子あたりのサンプル点を300とした。

DV-X $\alpha$ 法では、積分に関する数学的な制約が無い。解析関数を用いる方法<sup>9)</sup>や、原子に関する動径方程式を数値的に解いて得られる原子軌道関数を用いる方法<sup>8)</sup>に比べて、少数の基底関数で比較的正確な計算が出来る。すなわち、通常のLCAO法では、積分を解析的に行うために基底関数にSTO (Slater type orbital)やGTO (Gaussian type orbital)を用いるが、DV-X $\alpha$ 法では、MT (muffin-tin)ポテンシャルから完全なSCF (self-consistent field)ポテンシャルまで自由に選択出来る。もちろん、正確なポテンシャルを用いた計

算が望ましいが、系が大きくなると計算時間の関係から簡単に計算できる近似的なポテンシャルを用いる必要が生じる。SCFポテンシャルでは、分子軌道計算の結果、多かれ少なかれ電子密度分布に変化が起こるので、それを考慮して次のポテンシャルを求めるという方法で、最終的に入力と出力のポテンシャルの差がなくなるまで計算を繰り返すことにより得られる。本計算ではこのSCFポテンシャルを用いた。

以上のように、DV-X $\alpha$ クラスター法は(1)Slaterの提案したX $\alpha$ ポテンシャルを用いる、(2)分子軌道の波動関数を原子軌道の1次結合で表す、(3)永年方程式を解くとき、空間にランダムに選んだサンプル点でハミルトニアンと重なり積分の行列要素を求める、という特徴をもつ。

次節では、DV-X $\alpha$ クラスター計算から得られるパラメータについて説明する。

## 7.4 電子構造解析パラメータ

### 7.4.1 エネルギーレベル、状態密度

各分子軌道のエネルギー固有値 $\epsilon$ から、エネルギーレベル構造<sup>10)</sup>が求められる。また、このエネルギーレベル構造と同時に各レベルに存在する電子の占有数も計算される。このようなエネルギーレベル構造は電子状態を理解する上で最も基礎的かつ重要な情報であると考えられる。化学の分野においても、このエネルギーレベル構造から物質の特性を予測している例が多々見られる。例えば、福井謙一博士のフロンティア理論においても、このエネルギーレベル構造のLUMOとHOMOから物質の特性予測が行われている<sup>10)</sup>。また、母金属およびそれに合金元素を添加した場合のエネルギーレベル構造を比較することにより、合金元素の特徴を抽出することが出来る。したがって、本研究においても合金元素の $d$ 軌道エネルギーレベル ( $Md$ ) の算出のため本計算を利用している。

また、金属クラスターの場合、クラスターサイズが大きくなり軌道レベルが密になる場合は、バンド構造と比較できる状態密度 (DOS; density of states)で表す方が便利である。これは各分子軌道のエネルギーレベルを、



$$n_i(\epsilon) = \frac{f_i}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon - \epsilon_i}{\sigma}\right)^2\right\} \quad (7-11)$$

のガウス関数で置き換え、その重ね合わせにより得られる<sup>11)</sup>。(7-11)式で、 $f_i$ はレベル*i*の縮退度、 $\sigma$ は半値幅、 $\epsilon_i$ はレベルのエネルギーである。さらに、Mullikenのpopulation analysis<sup>12)</sup>により各*s, p, d*電子軌道の部分状態密度(PDOS; partial density of states)も計算可能である。これら状態密度の計算には、 $\sigma=0.2$  eVを用いた。

#### 7. 4. 2 Overlap population と結合次数

Overlap population<sup>4)</sup>は原子軌道を表す波動関数の重なり領域にある電子の密度で、結合性とりわけ原子間の共有結合の尺度となる。このoverlap populationはMullikenのpopulation analysis<sup>12)</sup>により求められる。すなわち、 $C_i$ と $C_j$ 間の*l*番目の分子軌道のoverlap population,  $q_{ij}(l)$ は次式で定義される。

$$q_{ij}(l) = C_i^* C_j \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7-12)$$

ここで、各軌道について適当な半値幅をもつガウス関数を用いることにより、overlap populationのエネルギー分布を求めることが可能である。本計算でも先に述べたように、半値幅として $\sigma=0.2$  eVを用いた。

また、被占有軌道について $q_{ij}(l)$ の和をとり、 $n_{ij}$ を定義する。

$$n_{ij} = \sum^{OCC} (l) C_i^* C_j \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7-13)$$

ここで、 $n_{ij}$ について原子間の和をとれば結合次数(Bo; bond order)となり、共有結合の大きさを表すパラメータとなる。

#### 7. 4. 3 Orbital population とイオン性 (原子の有効電荷)

異なる二つの原子が結合する場合、両原子間の電気陰性度の差異により、電気陰性度の大きい方の原子に電子の偏りが起きる。今、Mullikenのpopulation analysis<sup>12)</sup>により全電子電荷を各原子軌道に振り分ければ、軌道*i*に分配された電子数 $n_i$ は次式で定義さ

れる。

$$n_i = \sum (j) n_{ij} \quad (7-14)$$

これをorbital population<sup>4)</sup>と呼ぶ。また、 $n_i$ を同じ原子に属する軌道についての和をとれば、その原子に属する有効電子数になるので、これらの値からイオン性(原子の有効電荷)を求めることが出来る<sup>3)</sup>。イオン性は原子間の電荷移行と関係があるので、イオン結合の程度を定性的に表すパラメータとなる。

共有結合とイオン結合が混在した結合において、共有結合の大きさを結合次数で評価出来るとすれば、イオン結合はこのイオン性で評価される。一般に、遷移金属および遷移金属基合金の凝集エネルギーは、イオン結合よりも共有結合の寄与の方が大きいと考えられている。

#### 7. 4. 4 電子密度の空間分布と差電子密度分布

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、以下に示すように波動関数 $\phi_l$ の2乗として求めることが出来る。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum^{OCC} (l) |\phi_l(\mathbf{r})|^2 \quad (7-15)$$

ここで、 $\sum^{OCC} (l)$ は被占有軌道についての和を表す。この計算を行うことにより、クラスター内の電子密度の空間分布が求まる<sup>4)</sup>。また、クラスター内のある原子を他の原子と置換したり、あるいは新たに原子を配置したときの電子密度分布の変化( $\Delta\rho$ )を求めることも出来る。この差電子密度分布 $\Delta\rho$ を求めることにより、空間的な電子の流れや原子間の相互作用の変化がわかる。

#### 7. 5 小括

本章では、本研究の電子構造の計算に用いた分子軌道計算法の一つであるDV-X $\alpha$ クラスター法の簡単な説明を行い、その特徴についてまとめた。また、本計算から得られるパラメータあるいは情報として、エネルギーレベル、状態密度、overlap population

と結合次数、orbital populationとイオン性および電子密度の空間分布について説明した。以下、これらの計算結果を次の各章で具体的に示し、クロムの電子状態について詳細な検討を行う。

### 【第7章の参考文献】

- 1) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **45** (1978), 875.
- 2) 足立裕彦, 田辺哲朗: 表面, **45** (1975), 595.
- 3) 足立裕彦, 井本正介: 日本金属学会会報, **17** (1978), 490.
- 4) 足立裕彦: 量子材料化学入門—DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ, 三共出版, 東京, (1993).
- 5) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎: 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版, 東京, (1997).
- 6) J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, (1974).
- 7) 日本化学会編: 第4版 実験化学講座3 基本操作III —コンピュータ利用—, 丸善, 東京, (1991).
- 8) F. W. Averill and D. E. Ellis: *J. Chem. Phys.*, **59** (1973), 6412.
- 9) E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros: *Chem. Phys.*, **2** (1973), 41.
- 10) 福井謙一: 化学反応と電子の軌道, 丸善, 東京, (1981).
- 11) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi: *J. Phys. Soc. Japan*, **45** (1978), 1333.
- 12) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 1833, 1841, 2339, 2343.

## 第8章 クロムの電子構造に及ぼす合金元素の影響

### 8.1 緒言

クロムおよびクロム合金の物性は、その電子構造と密接に関係している。すなわち、力学的・化学的・電気的・磁気的特性は、その電子状態に大きく依存していると考えられる。これまでクロムおよびその合金の電子構造はバンド計算法による解析が試みられている。そして例えば、SigliとSanchez<sup>1)</sup>は電子構造の計算からCr二元系合金中における原子のオーダリングあるいはクラスタリングのエネルギーを概算している。また、スピン密度分布に関係したcommensurate-to-incommensurate遷移についてもCr-MnおよびCr-Fe合金で考察されている<sup>2)</sup>。各々のバンド計算によって得られた純クロムの電子構造<sup>3-8)</sup>の間には比較的良い一致が見られている。しかし、種々の合金元素を含む電子状態の系統的な計算は行われておらず、Crにおける合金特性の理解には依然として多くの困難が残されている<sup>9,10)</sup>。

近年、種々のbcc金属（例えば、Ti, V, Fe, Zr, NbおよびMo）の電子構造における合金効果がdiscrete variational(DV)-X $\alpha$ 法を用いて評価されている<sup>11-15)</sup>。これらbcc合金の特徴は電子状態の計算から決定された合金パラメータによってよく表されることがわかっている<sup>16-18)</sup>。例えば、Ti基, Nb基およびMo基合金についての二元系状態図は、そのようなパラメータを使うことによって幾つかのタイプに正確に分類することが可能である<sup>11,15)</sup>。従って、合金設計についての有益な情報を得るために、このアプローチ法をbcc Cr基合金に適用することは有用であると思われる。

そこで本章では、前章で述べたDV-X $\alpha$ クラスター法<sup>19-22)</sup>を用いて3d, 4dおよび5d遷移金属元素を含むbcc Crの電子構造を計算し、各種添加元素の合金効果を明らかにすることを目的としている。すなわち、d軌道エネルギーレベルや溶質および溶媒原子間の結合次数のような合金パラメータをCr中の各種合金元素について求める。そして、二元系Cr合金の固相線温度および固溶限がこれら計算によって求めた合金パラメータを使って予測可能であるかどうかを検討する。さらに、Cr合金中における $\sigma$ 相やLaves

相のような幾つかの金属間化合物の生成傾向についても、これら合金パラメータを使って考察する。

## 8.2 クラスタモデル

この計算で用いたクラスタモデルを Fig. 8-1 に示す。この  $M\text{Cr}_{14}$  クラスタは、中心の合金元素 M および 8 個の第一近接クロム原子 ( $\text{Cr}^{(1)}$ ) と 6 個の第二近接クロム原子 ( $\text{Cr}^{(2)}$ ) から成っている。これは  $O_h$  対称を有するクラスタであり、格子定数はバルクの値の 0.28846 nm を用いた。

この計算では、実験データが無いため合金元素に隣接する  $\text{Cr}^{(1)}$  および  $\text{Cr}^{(2)}$  の原子位置の変位 (いわゆる格子緩和) は考慮していない。この問題については全エネルギー計算が有用であると思われるが、弾性相互作用は長範囲な相互作用であるため、弾性エネルギーの厳密な評価は大変大きなサイズのクラスタモデルを使っても多分困難であると考えられる。従って本計算では、Cr 中での合金元素の振る舞いについての一般的な傾向を調べることを主目的として実施した。この目的のためには、格子緩和についての曖昧な点を含んだ計算を行うことはむしろ不適當であると思われる。この外、Fig. 8-1 で示したクラスタそのものが小さすぎるかもしれないが、第二近接原子間の相互作用は他の bcc 金属と比較して Cr ではさほど大きくないので、これも特に問題にはならないと考えられる<sup>12)</sup>。実際、経験的にもこのクラスタは現実的な大きさ<sup>15-18)</sup>であり、電子構造に及ぼす合金効果を調べるのに適したものである。

計算に用いた原子軌道は、Cr については  $1s-4p$  とした。また、合金元素 M については、 $1s-np$  (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの  $3d$  遷移金属では  $n=4$ 、Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag などの  $4d$  遷移金属では  $n=5$ 、Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au などの  $5d$  遷移金属では  $n=6$ ) とした。そして、各々の合金クラスタの計算からエネルギーレベル構造、状態密度、結合次数、イオン性、overlap population および差電子密度分布を求めた。

## 8.3 結果

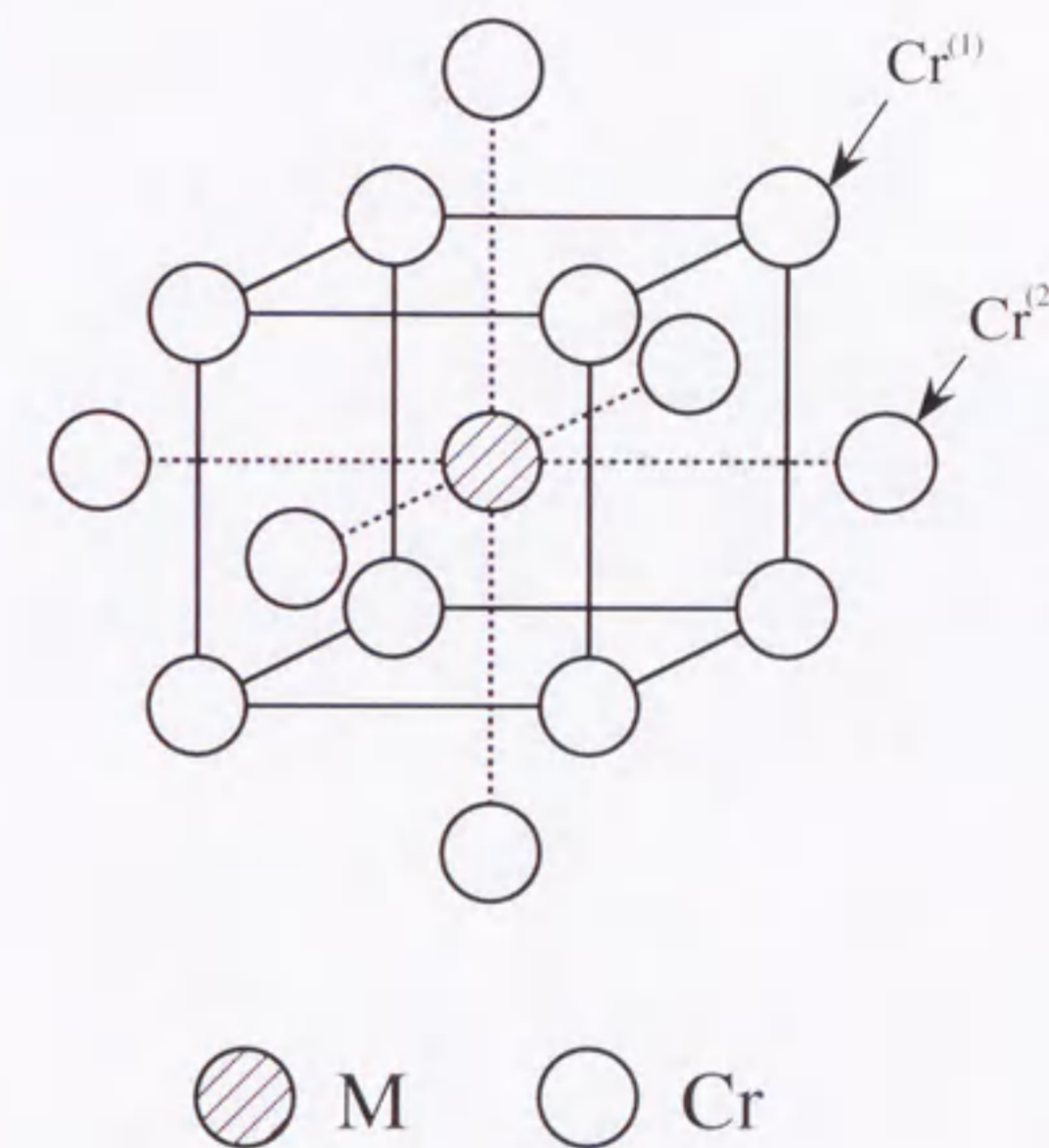


Fig. 8-1. Cluster model of  $M\text{Cr}_{14}$  ( $M=3d, 4d$  and  $5d$  transition elements) employed in the calculation.  $\text{Cr}^{(1)}$  and  $\text{Cr}^{(2)}$  are the first- and the second-nearest-neighbor atoms, respectively, from M.

8. 3. 1 純Crと合金化したCrのエネルギーレベル構造

純Crおよび3d遷移金属を合金化したCrのエネルギーレベル構造の計算結果をFig. 8-2に示す。この図において、純Crのフェルミエネルギーレベルを0 eVとして、これを基準としてエネルギーを表した。また、各々の合金クラスターのフェルミエネルギーレベル  $E_F$  を図中に矢印で示す。純Crでは-4 eV付近の  $8e_g$  レベルから2 eV付近の  $16t_{2g}$  レベルまでは主にCrの3d成分からできており、これらはCrの3dバンドを形成している。また、Fig. 8-2において  $t_{2g}$  および  $e_g$  とラベル付けしたレベルは、 $O_h$  対称のクラスターにおいては主にクラスターの中心にある合金遷移元素の3d軌道から成っている。中心元素の3d成分が最も大きな割合を持つレベルを各々のレベル構造において、破線で示している。例えば、Tiを含むクラスターについては、3 eV近傍にある  $16t_{2g}$  および  $13e_g$  レベルはそれぞれ46%および55%のTiの3d成分から成っている。また、これらレベルの高さは周期表の元素の位置とともに系統的に変化している。さらに、4dおよび5d合金遷移元素についてもこのようなレベルが現れ、3d遷移元素と同様な傾向で変化する。

8. 3. 2 d軌道エネルギーレベル、Md

Table 8-1は、Fig. 8-2に破線で示したレベルの近傍にある  $t_{2g}$  あるいは  $e_g$  の3d, 4dあるいは5d成分の割合を表にしたものである。Tiを含むクラスターにおいて、上述のように、 $16t_{2g}$  および  $13e_g$  レベルにおいてのみTiの3d成分の割合が大きい。しかしながら場合により、d成分の割合が幾つかのエネルギーレベルに渡って分布している。例えば、Co添加の場合では、 $16t_{2g}$ 、 $15t_{2g}$  および  $14t_{2g}$  レベルにおけるCoの3d成分の割合は、それぞれ10.0%、5.6%および8.6%となっている。従って、3d元素については平均の  $t_{2g}$  レベルエネルギーを、(14-16) $t_{2g}$  レベルのエネルギーのd成分の重み付き平均をとることによって計算した。同様に、4d元素については(15-17) $t_{2g}$  レベル、5d元素については(16-18) $t_{2g}$  レベルを用いて平均値を計算した。尚、これらレベルの全てはフェルミエネルギーレベル  $E_F$  より上に位置している。同様な方法で、平均の  $e_g$  レベルエネルギーを

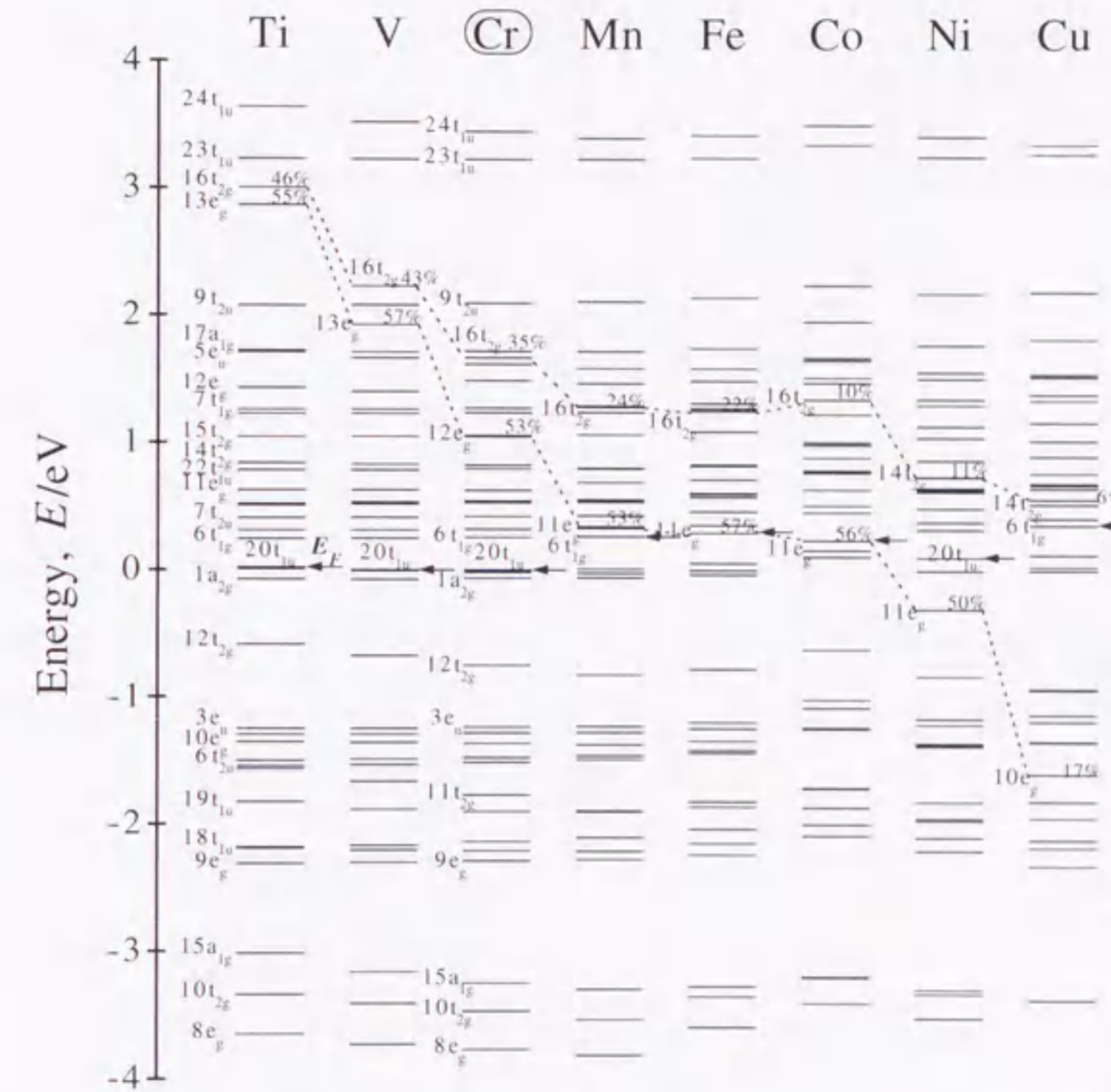


Fig. 8-2. Energy level structures for pure Cr and alloyed Cr with 3d transition elements. The Fermi energy level of pure Cr is set to be 0 eV, and the Fermi energy level of alloyed Cr is indicated by an arrow.

**Table 8-1.** Fractions of the 3d, 4d and 5d components of alloying elements in the  $t_{2g}$  and the  $e_g$  orbitals.

M	$t_{2g}$ levels					$e_g$ levels							
	14 $t_{2g}$	15 $t_{2g}$	16 $t_{2g}$	17 $t_{2g}$	18 $t_{2g}$	10 $e_g$	11 $e_g$	12 $e_g$	13 $e_g$	14 $e_g$	15 $e_g$	16 $e_g$	
3d	Ti	0.7	0	<u>46.1</u>			1.0	0.3	0.7	<u>55.1</u>			
	V	1.1	0	<u>43.0</u>			1.5	0.7	5.0	<u>57.4</u>			
	Cr	2.1	0	<u>34.8</u>			2.2	4.0	<u>53.1</u>	5.5			
	Mn	4.4	0	<u>23.8</u>			3.3	<u>52.8</u>	4.6	0.7			
	Fe	5.6	0.3	<u>21.8</u>			3.7	<u>56.6</u>	2.6	0.6			
	Co	8.6	5.6	<u>10.0</u>			5.0	<u>56.4</u>	0.8	0.3			
	Ni	<u>11.0</u>	5.4	1.3			7.1	<u>49.8</u>	0.3	0.2			
	Cu	<u>5.6</u>	0.8	0.1			<u>17.4</u>	13.5	0	0			
4d	Zr		0.4	0.1	<u>33.5</u>			0.7	0.3	0.5	<u>36.2</u>		
	Nb		0.5	0	<u>33.5</u>			1.0	0.4	1.1	<u>43.8</u>		
	Mo		0.7	0	<u>29.8</u>			1.3	0.8	6.4	<u>41.0</u>		
	Tc		1.1	0	<u>23.9</u>			1.8	4.9	<u>36.5</u>	4.4		
	Ru		1.9	0	<u>16.9</u>			2.7	<u>35.5</u>	3.2	0.7		
	Rh		2.5	0.1	<u>15.7</u>			3.1	<u>37.8</u>	1.5	0.5		
	Pd		4.3	1.3	<u>7.0</u>			4.7	<u>28.8</u>	0.3	0.2		
	Ag		<u>4.0</u>	1.2	0.1			<u>8.3</u>	7.5	0	0		
5d	Hf			0.4	0	<u>32.0</u>				0.2	0.4	34.0	<u>34.9</u>
	Ta			0.5	0	<u>31.8</u>				0.3	0.9	<u>40.6</u>	23.9
	W			0.6	0	<u>28.5</u>				0.6	3.3	<u>40.8</u>	15.2
	Re			0.8	0	<u>23.3</u>				2.1	<u>29.6</u>	11.2	9.6
	Os			1.2	0	<u>17.3</u>				<u>25.0</u>	11.2	1.1	6.1
	Ir			1.5	0	<u>14.9</u>				<u>31.9</u>	2.4	0.5	5.2
	Pt			2.6	0.1	<u>9.7</u>				<u>26.8</u>	0.4	0.2	3.6
	Au			<u>3.7</u>	2.3	0.2				<u>10.1</u>	0.1	0.1	1.8

3d元素については(10-13) $e_g$  レベル、4d元素については(11-14) $e_g$  レベル、また、5d元素については(13-16) $e_g$  レベルを用いて求めた。そして、 $d$ 軌道エネルギーレベル  $Md$  を  $t_{2g}$  および  $e_g$  レベルエネルギーのこれら計算値の平均を再びとることにより求めた。この方法で求めた bcc Cr の  $Md$  値を bcc Mo および bcc Nb の結果<sup>15)</sup>とともに Fig. 8-3 (b) に黒丸印で示した。 $Md$  曲線は周期表の元素の位置に従って系統的に変化している。また、bcc Cr 中の合金元素の  $Md$  パラメータの変化の仕方は、bcc Mo 中や bcc Nb 中の結果<sup>15)</sup>と似ている。

さらに、 $Md$  パラメータは Fig. 8-3 (a) に示すように、Cu, Pd, Ag, Pt および Au を除けば、合金元素 M の原子半径<sup>23)</sup>と関係がある。すなわち、原子が大きくなるにつれて平均の  $d$  軌道半径も大きくなるため、 $d$  電子が中心に存在する核から受けるクーロン引力が小さくなるので、その  $Md$  値が大きくなるわけである。しかしこのことは、 $d$  軌道がほぼ完全に占有されている Cu, Ag, Au 等の合金元素では必ずしも言えない。さらに、Fig. 8-3 (a) および (b) に示すように、Cu, Ag および Au を除けば  $Md$  パラメータは合金元素 M の電気陰性度<sup>24)</sup>とも相関がある。すなわち  $Md$  パラメータは、電気陰性度が小さいほど大きくなる。

### 8. 3. 3 電子の状態密度

純 Cr についての電子の状態密度の計算結果を Fig. 8-4 に示す。比較のため Fu と Freeman<sup>3)</sup>によって報告された7層の Cr (001) 薄膜の中心層の電子の状態密度を Fig. 8-4 (b) に示す。尚、この結果は full-potential linearized augmented-plane-wave (FLAPW) 法を用いた計算により求められたものである。Fig. 8-4 (a) と 8-4 (b) を比較すると、細部は若干異なるものの高いピークと谷の位置が類似していることが分かる。また、Fig. 8-4 (a) に示す  $d$  電子の部分状態密度において、 $E_F$  近傍に二つの大きなピークが現れている。言い換えると、フェルミレベル  $E_F$  は  $d$  電子の結合と反結合エネルギー領域が分離する大きな谷の近傍に位置している。そして  $d$  電子は主に結合軌道を占有しており、反結合軌道を殆ど占有していない。従って、Mo や W のような他の bcc 金属でも報告されている<sup>22, 25)</sup>ように、bcc Cr でも構造安定性が増加しているものと思われる。さらに、Cr の

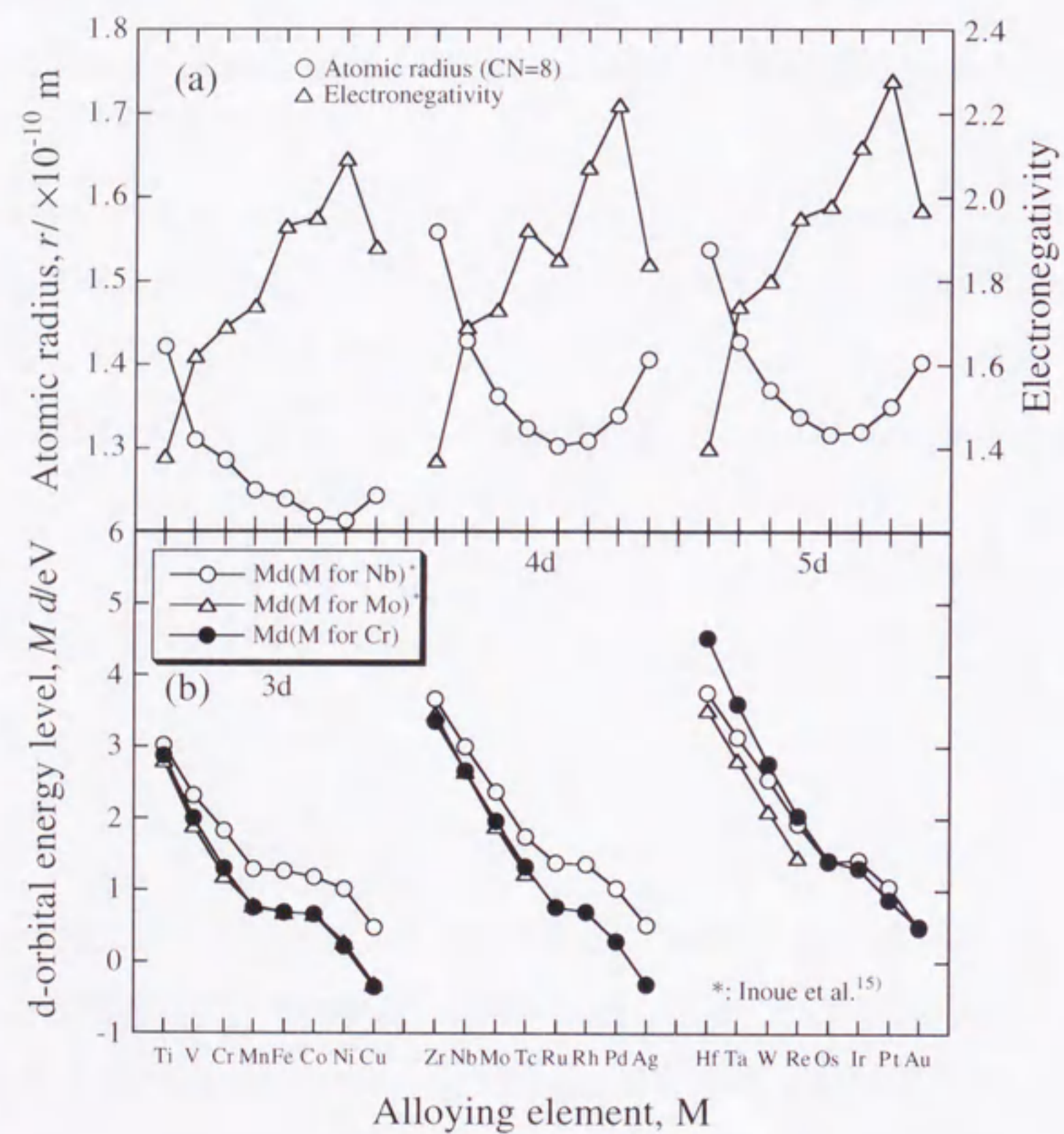


Fig. 8-3. (a) Atomic radius (coordination number 8) and electronegativity of alloying elements, and (b) changes in the *d*-orbital energy level *Md* with alloying elements in Cr.

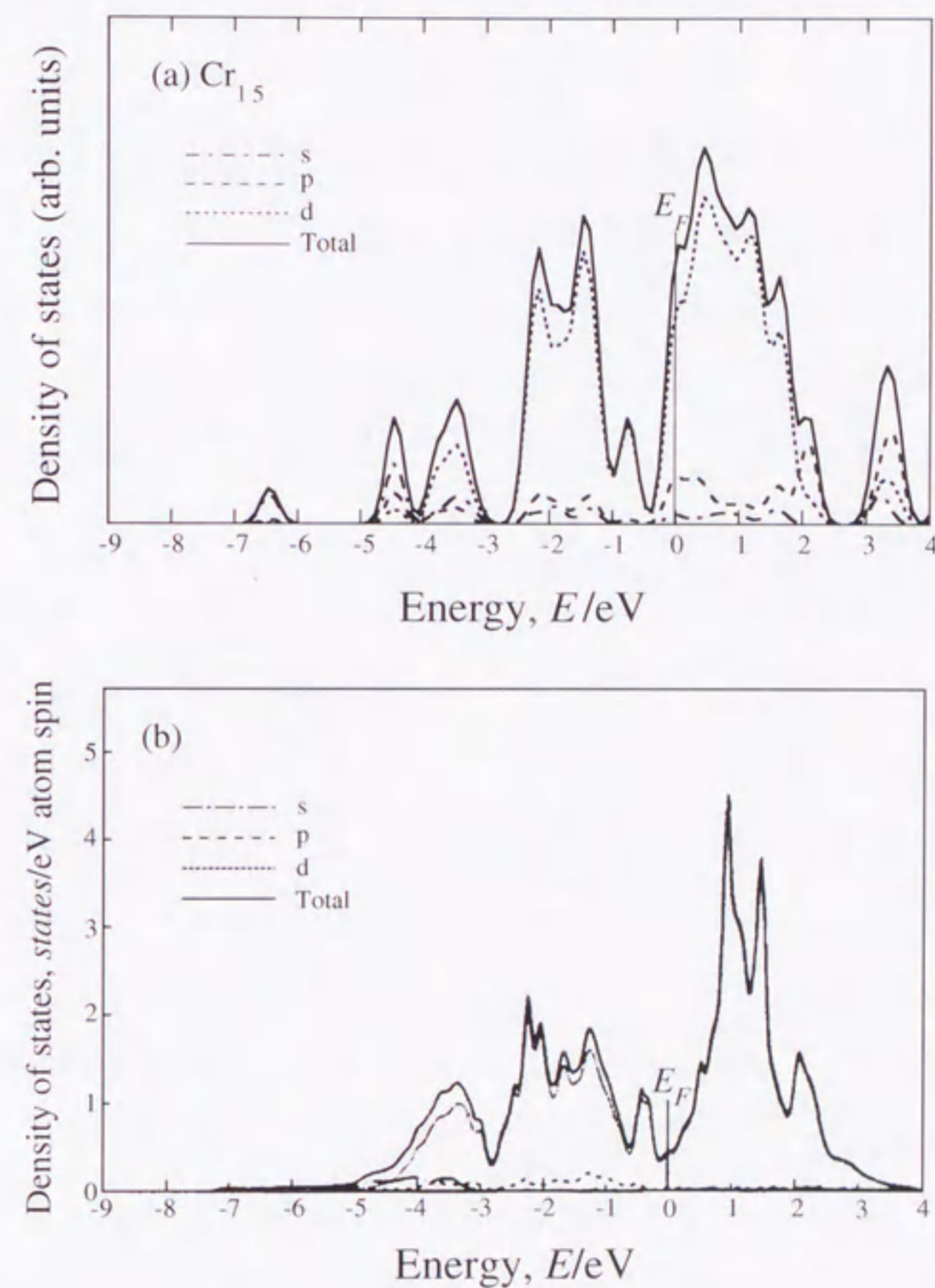


Fig. 8-4. Electron density of states for (a) a  $\text{Cr}_{15}$  cluster and (b) a Cr (001) thin film<sup>3)</sup>.

4sおよび4p電子の成分が広いエネルギー範囲にわたって分布していることも Fig. 8-4 (a) より明らかである。

### 8. 3. 4 結合次数、 $Bo$

遷移金属やその合金では、 $d$ - $d$ 共有結合の強さが凝集エネルギーの大部分を占めていることはよく知られている。従って、ここでは結合次数 $Bo$ をクラスター中の原子間の $d$ 電子の overlap population から計算した。その結果を Fig. 8-5 に示すとともに、その値も  $d$ 軌道エネルギーレベル  $Md$  の値とともに Table 8-2 にまとめた。Fig. 8-5 において、例えば、 $M-Cr^{(1)}$  は合金元素  $M$  と第一近接  $Cr^{(1)}$  原子間の結合次数を表している。同様に、 $M-Cr^{(2)}$  は合金元素  $M$  と第二近接  $Cr^{(2)}$  原子間の結合次数を表している。また、 $Cr^{(1)}-Cr^{(2)}$  は合金元素  $M$  の第一近接  $Cr$  原子と第二近接  $Cr$  原子の間の結合次数を示している。図中には、これら三つの結合次数の和を "Total" として表した。 $Cr^{(1)}-Cr^{(2)}$  および  $M-Cr^{(2)}$  の両結合次数は合金元素にともなって僅かに変化する程度であるが、 $M-Cr^{(1)}$  結合次数は合金元素とともに大きく変化している。例えば、 $Cr$  へ  $Ti$  を添加したときには  $Cu$  を添加したときよりも、強い化学結合を形成している。また、"Total" の結合次数は  $3d$  遷移金属に比べ  $4d$  や  $5d$  遷移金属で高い値を示した。

### 8. 3. 5 イオン性

Fig. 8-6 に示すように、クラスター中の各々の原子のイオン性を Mulliken の population analysis<sup>26)</sup> により評価した。この図において、 $Cr^{(1)}$  原子と  $Cr^{(2)}$  原子のイオン性をそれぞれ、白三角印および白丸印で示す。比較のため、純  $Cr$  ( $M=Cr$ ) の結果も示した。イオン性は  $Cr$  中の合金元素の種類にかかわらず、第二近接  $Cr^{(2)}$  原子においては常に正であるが、第一近接  $Cr^{(1)}$  原子においては負になっている。 $Cr^{(1)}$  と  $Cr^{(2)}$  原子間のこのイオン性の差は、本計算で用いたクラスターモデルの大きさに起因している。 $Cr^{(2)}$  のイオン性は合金元素  $M$  により僅かに変化するのみであるが、図中に黒丸印で示した合金元素  $M$  のイオン性は、元素の原子番号とともに大きく変化している。またこの変化は、 $M$  の電気陰性度に従っている。例えば、 $Ti$  は  $3d$  遷移金属の中で電気陰性度の小さな金属であ

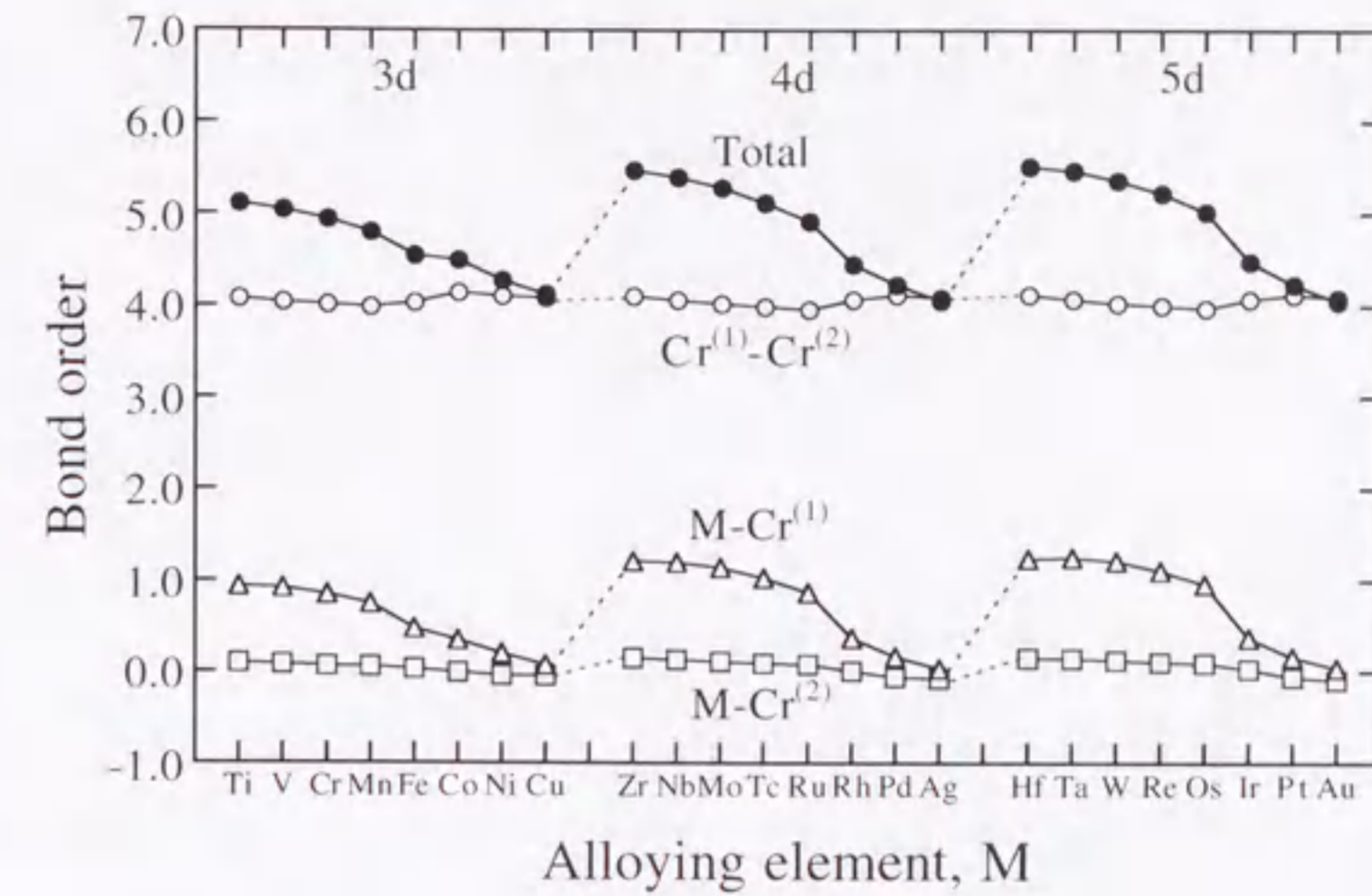


Fig. 8-5. Changes in the bond order with alloying elements  $M$  in  $Cr$ .

Table 8-2. List of the bond order  $Bo$  and the  $d$ -orbital energy level  $Md$  for alloying elements in  $Cr$ .

Alloying element	Parameter			
	$M$	$Bo$	$Md$ (eV)	
3d	Ti	5.109	2.870	
	V	5.041	1.998	
	Cr	4.938	1.301	
	Mn	4.801	0.752	
	Fe	4.548	0.694	
	Co	4.496	0.658	
	Ni	4.276	0.213	
4d	Cu	4.123	-0.346	
	Zr	5.475	3.359	
	Nb	5.403	2.662	
	Mo	5.286	1.968	
	Tc	5.125	1.324	
	Ru	4.920	0.764	
	Rh	4.457	0.697	
5d	Pd	4.237	0.284	
	Ag	4.059	-0.310	
	Hf	5.517	4.518	
	Ta	5.471	3.605	
	W	5.368	2.768	
	Re	5.221	2.037	
	Os	5.022	1.422	
	Ir	4.482	1.309	
	Pt	4.233	0.875	
	Au		4.050	0.496

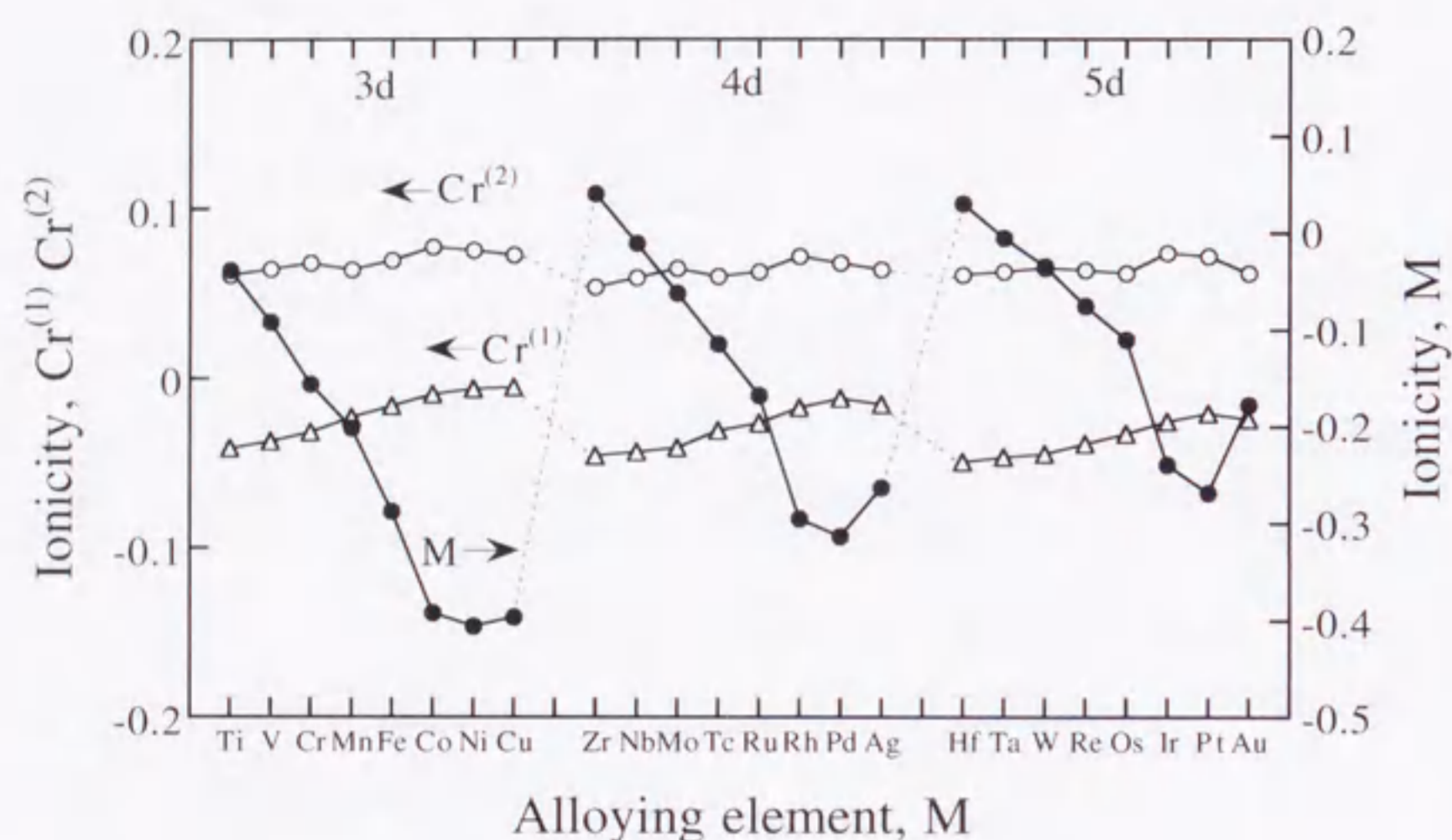


Fig. 8-6. Ionicities of Cr and alloying elements, M, in Cr.

り、そのイオン性は-0.038である。一方、Niは最も電気陰性度の大きな金属であり、そのイオン性は-0.406でありTiよりも大きな負の値となっている。

### 8.3.6 Overlap populationのエネルギー分布

*d*電子間のoverlap populationのエネルギー分布を、Cr<sub>15</sub>クラスターについてはFig. 8-7 (a)に、FeCr<sub>14</sub>クラスターについてはFig. 8-7 (b)に、またNiCr<sub>14</sub>クラスターについてはFig. 8-7 (c)にそれぞれ示す。これら各々のエネルギー分布曲線はフェルミエネルギーレベルE<sub>F</sub>を零に設定して描いたものである。ここでもしoverlap populationが正(+)の場合、原子間には結合的な相互作用が働いており、一方、もしそれが負(-)ならば、反結合的な相互作用が働いていることを意味する。Cr<sub>15</sub>クラスターのフェルミエネルギーレベルはoverlap populationの符号が丁度変わる所に位置している。言い換えれば、丁度E<sub>F</sub>で結合的から反結合的な相互作用へと変化している。このように、*d-d*共有結合の相互作用は前述のように、純Crで最適化されていることが分かった。一方、FeCr<sub>14</sub>およびNiCr<sub>14</sub>のフェルミエネルギーレベルは反結合的な相互作用が働くエネルギー域に位置している。従って、*d-d*の結合次数はFig. 8-5に示したように、Cr<sub>15</sub>よりもFeCr<sub>14</sub>およびNiCr<sub>14</sub>でいずれも低くなっている。

### 8.3.7 差電子密度分布

クラスター内の電子密度の空間分布を差電子密度をΔρを用いて検討した。ここで、Δρを次のように定義した。

$$\Delta\rho = \rho(\text{MCr}_{14}) - \rho(\text{CrCr}_{14}) \quad (8-1)$$

ρ(MCr<sub>14</sub>)およびρ(CrCr<sub>14</sub>)は括弧内に示したクラスターの電子密度である。従って、Δρは合金化によるクラスター内の電子密度の空間分布の変化を意味している。(110)原子面の差電子密度分布の計算結果をM=VについてはFig. 8-8 (a)に、M=MnについてはFig. 8-8 (b)に、M=NiについてはFig. 8-8 (c)にそれぞれ示す。各々の図において、Δρ>0の領域は実線で示し、またΔρ≤0の領域は破線で示している。Δρ>0の領域では置



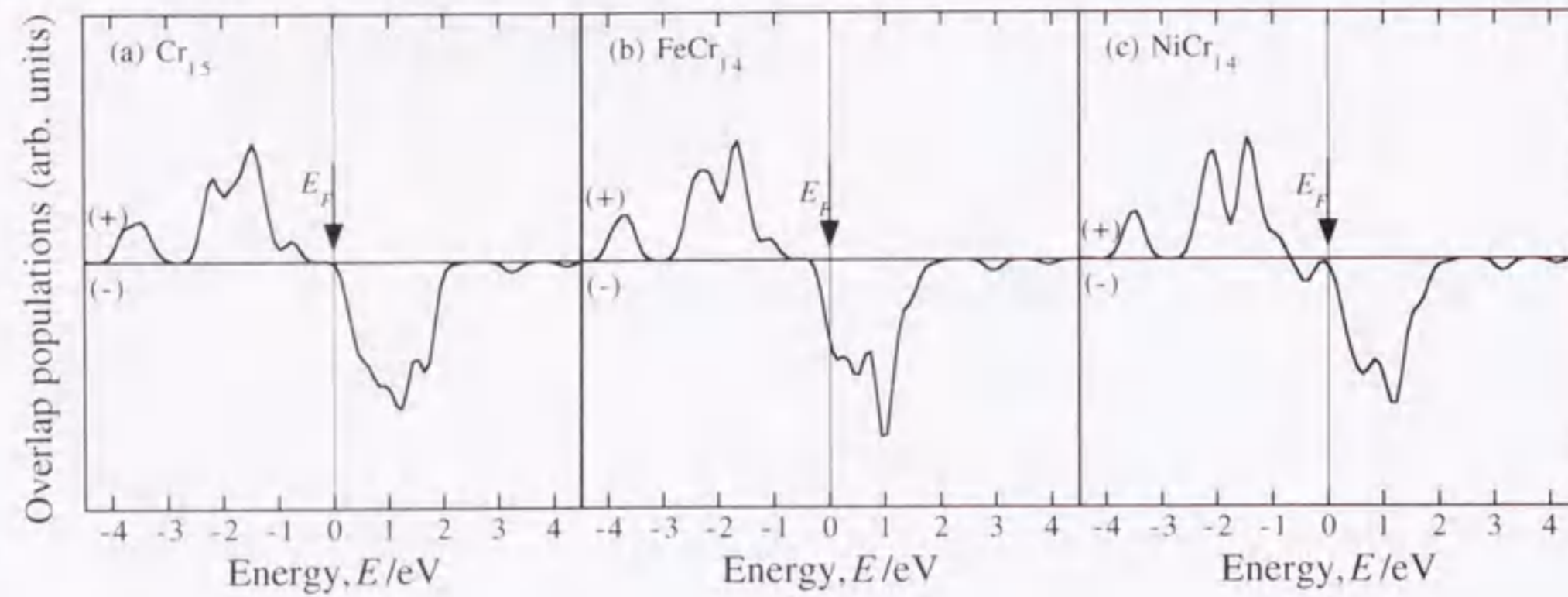


Fig. 8-7. Changes in the overlap populations between *d* electrons for (a) Cr<sub>15</sub>, (b) FeCr<sub>14</sub> and (c) NiCr<sub>14</sub>.

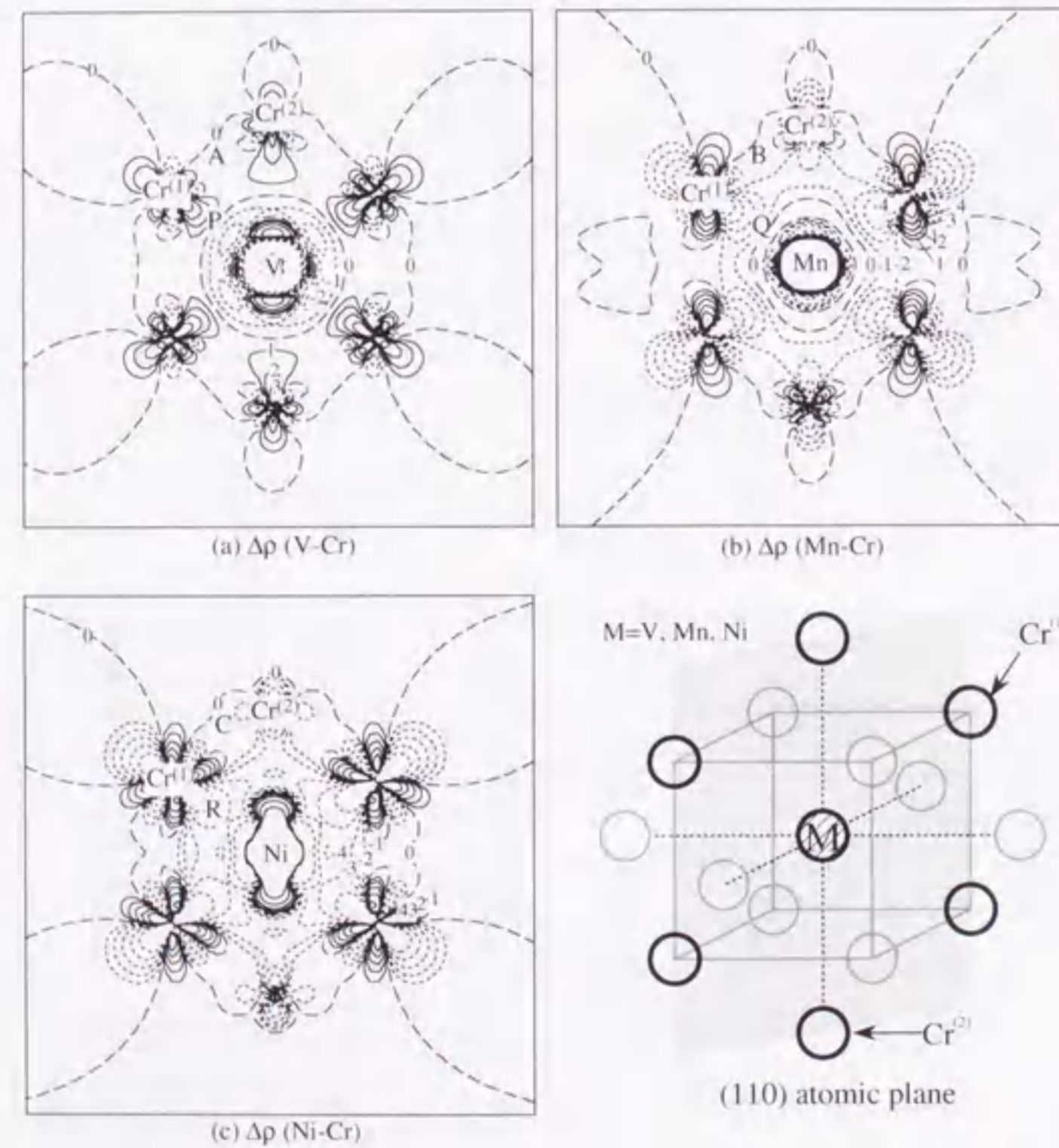


Fig. 8-8. Electron density difference map on the (110) atomic plane for (a) VCr<sub>14</sub>, (b) MnCr<sub>14</sub> and (c) NiCr<sub>14</sub>, where 0, ±1, ±2, ±3 and ±4 correspond to the electron density values 0, ±0.002, ±0.004, ±0.008 and ±0.016, respectively, in electrons per atomic unit cubed.

換により電子密度が増加しており、 $\Delta\rho \leq 0$ 領域では逆に置換により減少している。ただし、置換サイトにおける大きな正または負のピークは、単にM原子とCr原子の全電子数の違いによって現れたものである。

Fig. 8-5に示した合金元素による結合次数の変化は、これら差電子密度分布から理解できる。例えば、Cr<sup>(1)</sup>とCr<sup>(2)</sup>原子間の電子密度の差は、Fig. 8-8 (a)-(c)にそれぞれA、BおよびCで示すように、合金元素にかかわらずほぼ零になっている。このことは、Fig. 8-5に示したように、合金元素によってCr<sup>(1)</sup>-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の変化が小さいことと一致している。また、Fig. 8-8 (a)中にPで示すように、中心のV原子と周りのCr<sup>(1)</sup>原子の間の電子密度差に僅かな増加が見られる。これとは対照的に、Mn置換の場合、Fig. 8-8 (b)中にQで示すように負の電子密度差の領域が広がっている。Ni置換の場合では、Fig. 8-8(c)中にRで示すように、さらに負の電子密度差の領域が広がっている。そしてこれらの結果は、Fig. 8-5に示したV-Cr、Mn-CrおよびNi-Cr結合次数の大きさと良く対応している。

## 8.4 考察

### 8.4.1 電荷移行と電気陰性度

合金化したCrの電荷移行の傾向を理解するために、合金元素Mと周りのCr<sup>(1)</sup>原子の間のイオン性の差  $I_M - I_{Cr^{(1)}}$  を求めた。その結果を電気陰性度<sup>24)</sup>の差  $\chi_M - \chi_{Cr}$  とともに Fig. 8-9に示す。ここで、横軸上にあるCrの結果は、純Crクラスターの中心にあるCr原子と周りのCr<sup>(1)</sup>原子との間のイオン性の差に対応している。

言うまでもなく、電気陰性度は原子間の電荷移行の大きさを表す尺度であるので、イオン性の差はFig. 8-9に示すように電気陰性度の差に密接に関係している。特に顕著な電荷移行は、CrからCo、NiあるいはCu原子の方へ起こっており、その移行電荷量は電気陰性度の差から予想されるものよりも大きい。従って、共有結合的な相互作用に加えて、イオン結合的な相互作用もこれら元素を含むCr合金で大きいと考えられる。

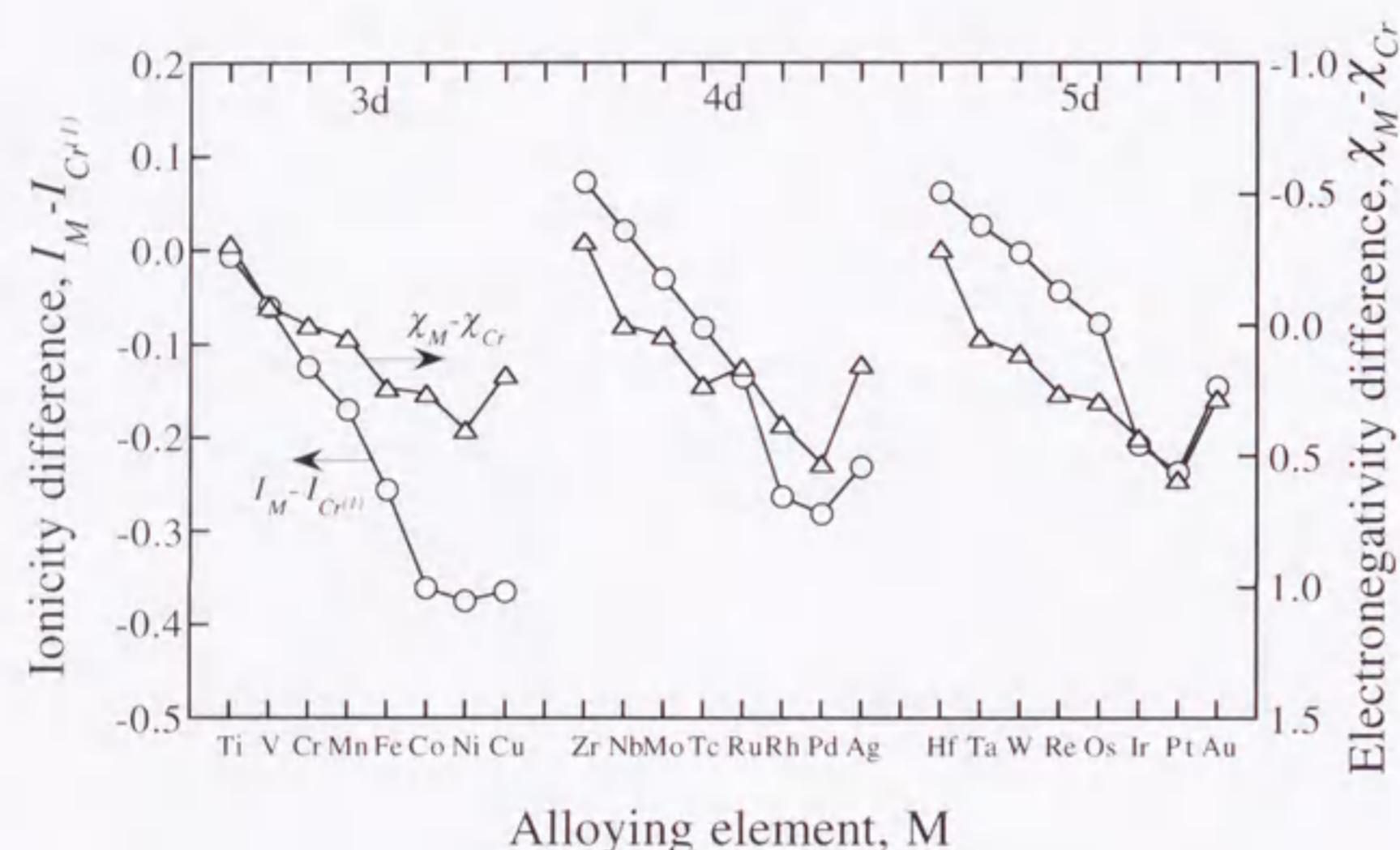


Fig. 8-9. Ionicity difference between M and its first-nearest-neighbor chromium Cr<sup>(II)</sup> and electronegativity difference between M and Cr.

### 8. 4. 2 Cr-M二元系平衡状態図

#### 8. 4. 2. 1 固相線温度の評価

これまでの研究では、例えば、純 bcc 金属（例えば、Nb や Mo）の結合次数が融解熱と関係している<sup>15)</sup>ことや、純金属の融点が原子間の結合次数の増加とともに直線的に上昇することが報告されている。

ここでは、Fig. 8-10 に示すように Cr-M 二元系合金の固相線温度<sup>27)</sup>を、結合次数  $B_o$  を用いて整理してみた。ただし、固相線温度とは固相が溶解を開始する温度を意味している。この図から明らかなように、Cr-6.7 mol%M および Cr-11.1 mol%M 合金の固相線温度は、M=Ti の場合を除き、計算で求めた結合次数が高くなるにつれて単調に上昇している。

ところで、クリープ抵抗は Cr 合金のような耐熱材料を設計する場合、最も重要な特性の一つである。クリープ現象は多くの場合、原子拡散によって起こることが知られている。固体中の原子の拡散の活性化エネルギーは融点に比例するので、結合次数も Cr 合金のクリープ抵抗を示す良い指標になると考えられる。高  $B_o$  元素の添加により合金のクリープ抵抗が向上すると思われる。

#### 8. 4. 2. 2 第二相析出（金属間化合物）の評価

$d$  軌道エネルギーレベル  $Md$  と結合次数  $B_o$  は、ともに固相中の原子間の化学結合性と関係しているため、合金中に出現する第二相を整理するのに便利なパラメータである<sup>28)</sup>。ここでは bcc Cr 中での M-Cr 原子間の化学結合の特徴が、Cr 濃度の高い金属間化合物においても保たれていると仮定して、これら二つのパラメータを使って Cr 合金中の金属間化合物の結晶構造を整理した。Fig. 8-11 がその結果である。この  $B_o$ - $Md$  図上に各々の合金元素の位置を示した。この図中には、二元系平衡状態図の高 Cr 濃度側に存在する金属間化合物<sup>27, 29)</sup>を、結晶構造ごとに異なる記号を用いて表している。二元系 Cr 合金中には 6 種類の結晶構造の金属間化合物があり、それらは、Laves 相 (C15)、 $\sigma$  相 (D8b)、 $AB_3$  (A15)、 $AB$  ( $L1_0$ )、 $AB_2$  および  $AB_4$  ( $D1_4$ ) である。Fig. 8-11 の  $B_o$ - $Md$  図上から同じ構造の化合物がある特定の小さな領域に固まっていることがわかる。

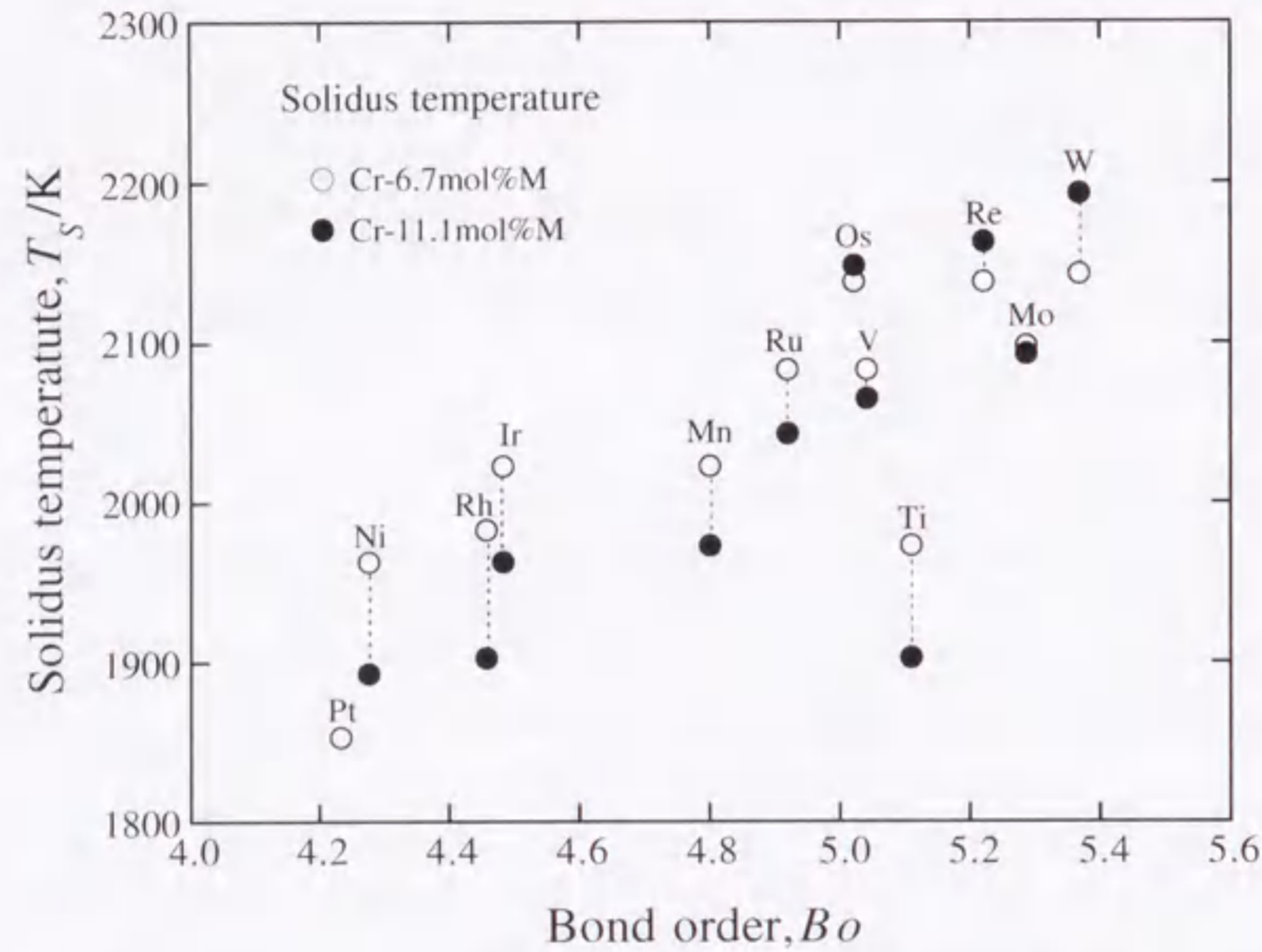


Fig. 8-10. Correlation of the solidus temperatures of Cr-6.7 mol%M and Cr-11.1 mol%M alloys with the bond order  $Bo$  for M.

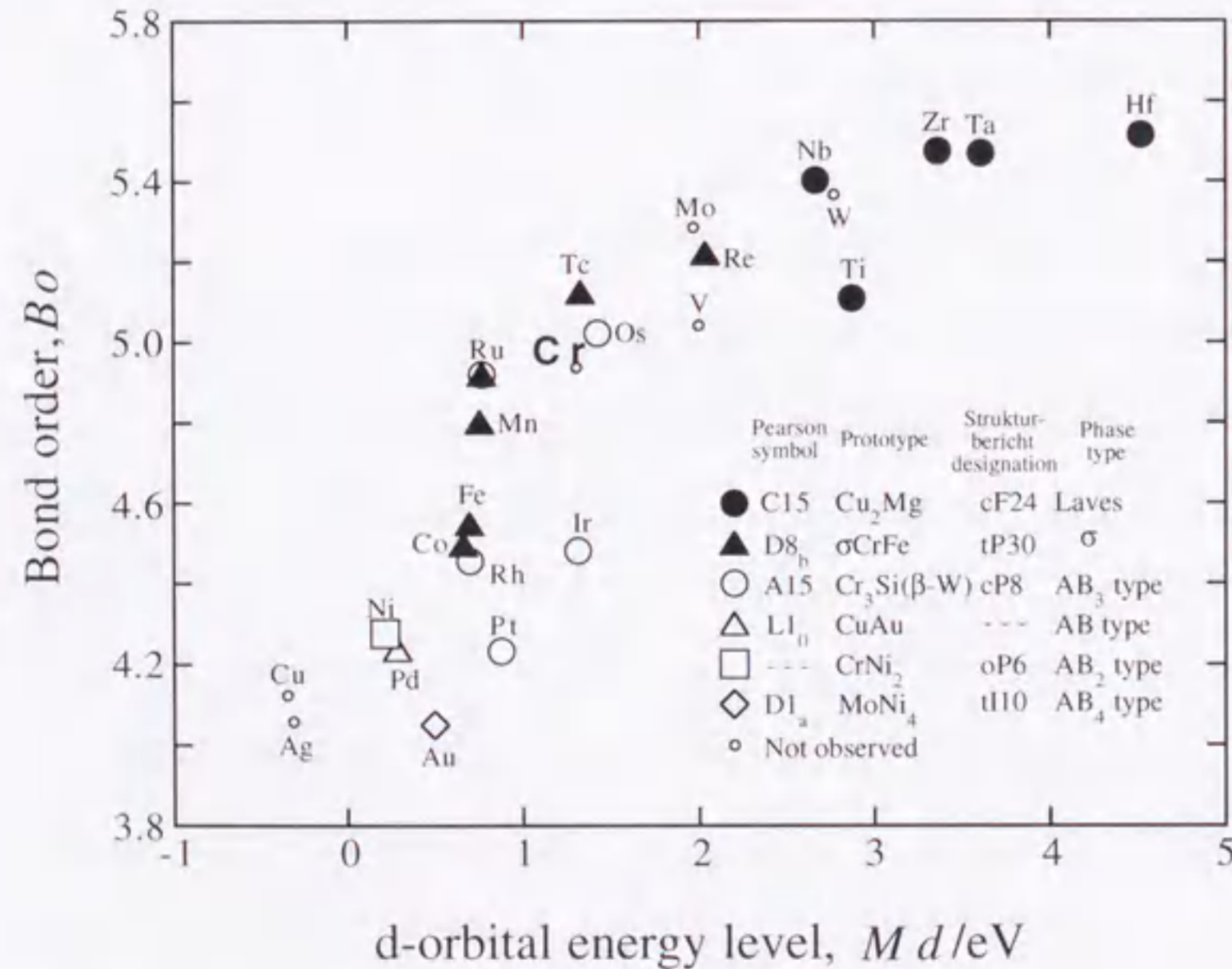


Fig. 8-11. Location of alloying elements on the  $Bo$ - $Md$  map and types of intermetallic compound in binary Cr alloys.

例えば、Hf, Ta, Zr, NbおよびTiは高  $Bo$  値および高  $Md$  値をもち、 $Cu_2Mg$  型の Laves 相を作る。二番目のグループの元素、Re, Tc, Ru, Mn, Fe および Co は高  $Bo$  値および中程度の  $Md$  値をもち、複雑な結晶構造の  $\sigma$  相を作る。また、三番目のグループの元素、Ru, Os, Rh, Ir および Pt はいずれも図中では純 Cr の近傍に位置しており、 $AB_3$  型の金属間化合物を作る。さらに、 $AB$  ( $L1_0$ ),  $AB_2$  および  $AB_4$  ( $D1_3$ ) タイプの規則相が、低  $Bo$  値、低  $Md$  値の元素で現れている。これらの結果から、高 Cr 濃度側に現れる金属間化合物の結晶構造が  $Bo$  および  $Md$  パラメータを用いることにより予測できることが分かる。

#### 8.4.2.3 固溶限の評価

金属学において、固溶体中への合金元素の固溶限を予測することは、古くからの重要な問題である。従って、これまでに例えば、電気陰性度や原子半径をはじめとするいろいろなパラメータを用いてそれが評価されてきた<sup>30,31)</sup>。近年、Morinaga ら<sup>17,18)</sup>は遷移金属基 fcc 合金の固溶限が  $d$  軌道エネルギーレベル  $Md$  により表すことが出来ることを報告している。また bcc 合金の場合では、固溶限は  $Md$  パラメータのみでなく  $Bo$  パラメータにも依存していることを示している。従って、ここでは bcc Cr 合金の固溶限を  $Md$  および  $Bo$  の両パラメータを用いて評価した。その結果を Fig. 8-12 に示す。

M の固溶限は、図上の M の位置と Cr の位置の間の距離が増加するにともなって明らかに減少している。そこで、各々の M についての合金ベクトルを  $Bo$ - $Md$  図上の M 位置と Cr 位置を結ぶ直線によって定義した。一例として、 $M=Mo$  とした場合についてのベクトルを図中に示している。尚、合金ベクトルの長さ  $L$  は次のように定義した。

$$L = \left[ (Md_M - Md_{Cr})^2 + (Bo_M - Bo_{Cr})^2 \right]^{1/2} \quad (8-2)$$

ここで、 $Md_M$  および  $Bo_M$  はそれぞれ、合金元素 M の  $Md$  および  $Bo$  パラメータであり、また、 $Md_{Cr}$  および  $Bo_{Cr}$  は Cr の  $Md$  および  $Bo$  パラメータである。Cr 固溶体中の 873 K における固溶限は Fig. 8-12 の挿入図に示すように、この合金ベクトルの長さ  $L$  により明確に表すことが出来る。すなわち、873 K における固溶限  $c_M$  は、 $L$  が 0.8 を越えると小さくなり ( $0 \text{ mol}\% < c_M < 10 \text{ mol}\%$ )、さらに 1.8 を越えると零になっている。固溶限

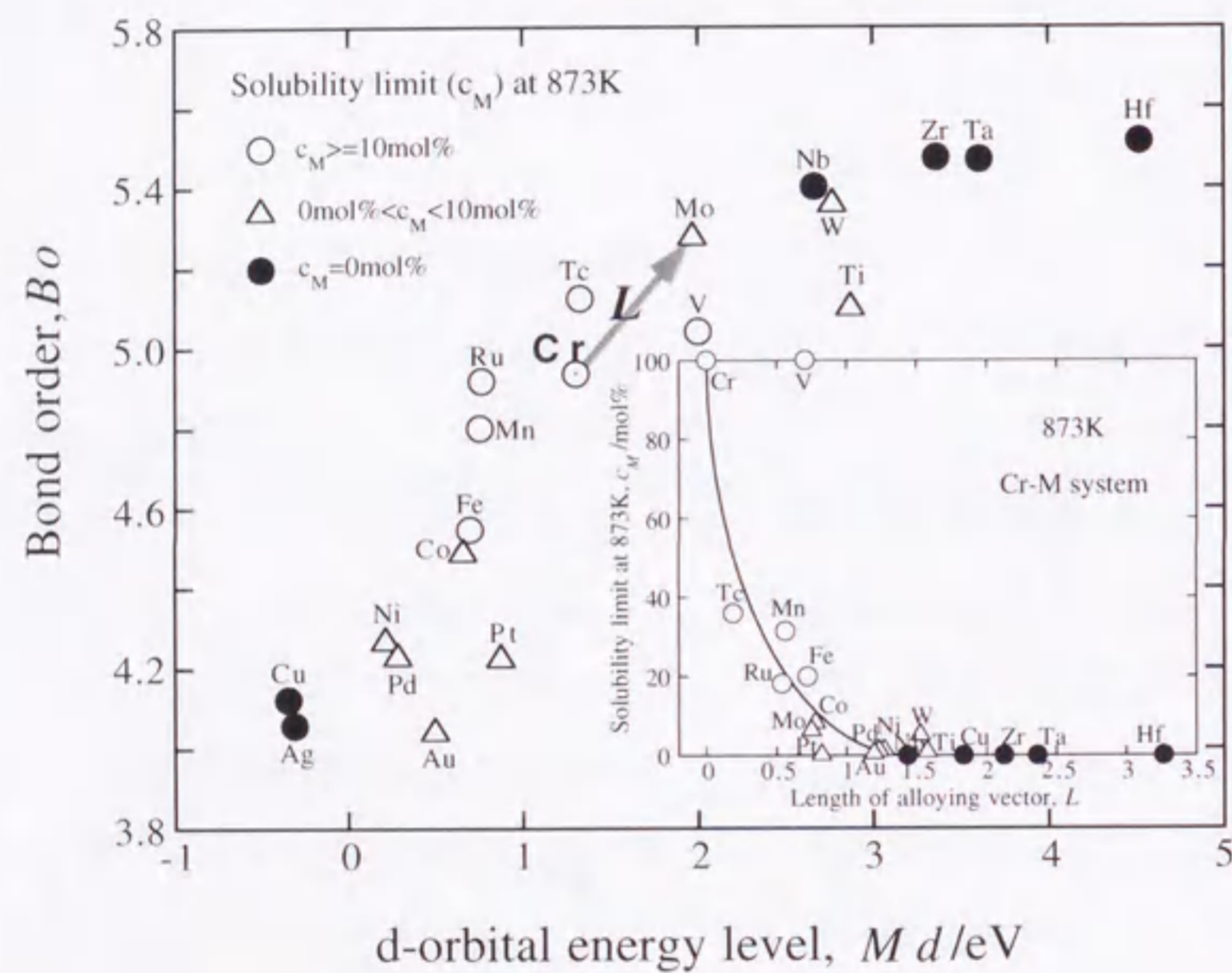


Fig. 8-12. Solubility limit presented on the  $Bo-Md$  map and its correlation with the length  $L$  of the alloying vector for various Cr-M systems.

は、 $L$ の増加とともに単調に減少している。以上のことから、このアプローチはCr合金の相安定性を評価する上で有用であると考えられる。

### 8.5 小括

遷移金属元素を含むCr合金の電子構造をDV-X $\alpha$ クラスター法を用いて計算した。電子構造の一連の解析から合金元素とCr原子間の化学結合の特徴を明らかにした。また、 $d$ 軌道エネルギーレベルおよび結合次数の二つの合金パラメータをCr中の種々の元素について決定した。そして、これらのパラメータが二元系Cr合金の固相線温度や固溶限と相関があることを示した。さらに、二元系合金中の金属間化合物の結晶構造がこれら二つのパラメータを用いることにより分類できることを示した。このように、分子軌道法を用いたアプローチがbcc Crの合金特性を議論する場合に大変有効であることが分かった。

### 【第8章の参考文献】

- 1) C. Sigli and J. M. Sanchez: *Acta. Met.*, **36** (1988), 367.
- 2) A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36** (1974), 103.
- 3) C. L. Fu and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 1755.
- 4) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann: *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 823.
- 5) A. Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982), 441.
- 6) D. G. Laurent, J. Callaway, J. L. Fry and N. E. Brener: *Phys. Rev. B*, **23** (1981), 4977.
- 7) J. L. Fry, N. E. Brener, D. G. Laurent and J. Callaway: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 2101.
- 8) J. L. Fry, N. E. Brener, J. L. Thompson and P. H. Dickinson: *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 384.
- 9) M. Kosugi, N. C. Tso and J. M. Sanchez: *Solid State Ion. Diffus. React.*, **32-33** (1989), 714.
- 10) V. L. Bakenev, A. A. Lisenko and E. A. Zhurakovskii: *Izv. VUZ Fiz.*, **28** (1985), 72.
- 11) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, **72** (1986), 555.

- 12) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15** (1985), 1071.
- 13) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **27** (1988), 165.
- 14) M. Morinaga, Y. Murata and H. Ezaki: *Proc. Int. Symp. on Materials Chemistry in Nuclear Environment*, Tsukuba, Japan, (1992), 241.
- 15) S. Inoue, J. Saito, M. Morinaga and S. Kano: *J. Phys. : Condens. Matter*, **6** (1994), 5081.
- 16) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, **71** (1985), 1441.
- 17) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: *Phil. Mag. A*, **51** (1985), 223.
- 18) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Ezaki and H. Adachi: *Phil. Mag. A*, **51** (1985), 247.
- 19) J. C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, Wiley, New York, (1979).
- 20) F. W. Averill and D. E. Ellis: *J. Chem. Phys.*, **59** (1973), 6413.
- 21) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45** (1978), 875.
- 22) 足立裕彦, 井本正介: 日本金属学会会報, **17** (1978), 490, 495.
- 23) E. T. Teatum, K. A. Gshneidner Jr. and J. T. Waber: *Department of Commerce, Washington, DC, USA, Report, LA-2345*, (1968).
- 24) R. E. Watson and L. H. Bennett: *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 6439.
- 25) 石井 靖: 表面科学の基礎と応用, 宮崎栄三編, NTS, 東京, (1991), p. 462.
- 26) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 1833, 1841, 2339, 2343.
- 27) T. B. Massalski (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams* Vol. 1-3, 2nd Edn, ASM International, Materials Park, OH, (1990).
- 28) M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone and H. Adachi: *Proc. 6th World Conf. on Titanium*, Paris: Société Française de Métallurgie, (1988), p. 1601.
- 29) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, 東京, (1990), p. 55.
- 30) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor: *Structures of Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, (1954).
- 31) L. Darken and R. W. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, (1953).

## 第9章 侵入型原子B, C, Nの周りのクロム原子の局所変位と電子状態

### 9.1 緒言

第8章では、クロム固溶体中の置換型合金元素の振る舞いを電子構造の計算によって明らかにした。また、計算から得られたパラメータがその物性を理解する上で有用であることを示した。この結果は、侵入型元素を含むクロム固溶体中で起きる様々な問題に対しても同様な手法が適用可能であることを示唆している。

bccクロム格子中で八面体侵入サイトをB, CおよびNのようなメタロイド元素が占有すると、その電子構造がそれら元素の近傍で変化する。それに加えて、それに近接するCr原子の局所変位が結晶格子中で起きることが予想される。そのような原子変位の問題はこれまで、bcc Feにおいて取り扱われてきた<sup>1-4)</sup>。特に、Fe-C (あるいはN) 系におけるマルテンサイト相の問題は、金属学において重要な問題であるため、多くの研究が行われてきた。それら一連の実験<sup>1,3,5,6)</sup>および計算<sup>4)</sup>によれば、中心のC (またはN) 原子から第一近接位置にあるFe原子が大きく変位し、結果としてC (またはN) 原子の周りには6個のFe原子が、ほぼ正八面体を形成することが見つけられている。しかしながら、bcc Crについては、Cr中でのB, CおよびNのようなメタロイド元素の固溶限が室温において約100 appmと低いため、同様な研究は無い。この外、Cr-X二元系平衡状態図によれば、様々なCr<sub>m</sub>X<sub>n</sub> (X=B, C, N)化合物が現れることが知られている<sup>7)</sup>。

本章では、bcc Cr中でのメタロイド元素の周りの局所原子変位を調べるために、B, CおよびNを含むクロムの電子構造をDV-X $\alpha$ クラスター法を用いて計算する。そして、XとCr原子間の最適距離をそれらの原子間の化学結合の強さから評価し、それをbcc Feの結果<sup>4)</sup>と比較する。さらに、概算したbcc Cr中のX-Cr距離をこれまでに測定されている種々のCr<sub>m</sub>X<sub>n</sub>化合物中の原子間距離と比較する。

## 9.2 クラスタモデル

この計算で用いたクラスタモデルをFig. 9-1に示す。これは $D_{4h}$ 対称を有する $\text{Cr}_{30}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{C}, \text{N}$ )クラスタである。前述のように、Cr中でX原子の固溶限が低いためこのクラスタではX原子1個をbcc Cr中の八面体侵入サイトに配置している。この図において、 $\text{Cr}^{(i)}$ はクラスタ内の中心X原子からの*i*番目の近接Cr原子を意味している。前述のように、第一近接 $\text{Cr}^{(1)}$ 原子はX原子から離れる方向に大きく変位する可能性がある。しかし、第二近接 $\text{Cr}^{(2)}$ 原子は $\text{X}-\text{Cr}^{(2)}$ 距離が $\text{X}-\text{Cr}^{(1)}$ 距離よりも約41%も長いので、僅かしか変位しないと考えられる。従って、本計算では $\text{Cr}^{(1)}-\text{Cr}^{(1)}$ 距離、すなわち*i*のみ $1.0\ell_0$ から $1.6\ell_0$ まで $0.1\ell_0$ 刻みで変化させた。ここで、 $\ell_0$ は純bcc Cr中の $\text{Cr}^{(1)}-\text{Cr}^{(1)}$ 距離で $0.28846\text{ nm}$ である。言うまでもなく、この $\ell_0$ は純Crの格子定数に等しい。さらに、比較のため純Crクラスタ $\text{Cr}_{30}$ を用いた計算も行った。この場合、クラスタは $\text{Cr}_{30}\text{X}$ クラスタから中心のX原子を除去した構造となっている。

本計算で用いた原子軌道は、Crにおいては $1s-4p$ 、また、侵入型原子B, CおよびNにおいては $1s-2p$ である。そして、それぞれのクラスタ計算から、結合次数、状態密度を求めた。また、侵入型原子近傍の電子密度の変化を直接観察するために、差電子密度分布を求めた。

## 9.3 結果

## 9.3.1 状態密度

純Crクラスタ ( $\text{Cr}_{30}$ ) および合金Crクラスタ ( $\text{Cr}_{30}\text{B}$ ,  $\text{Cr}_{30}\text{C}$  および  $\text{Cr}_{30}\text{N}$ ) の電子の状態密度 (DOS) の計算結果を Fig. 9-2 に示す。 $\text{Cr}_{30}\text{B}$  についてのみ変位なしの場合 ( $d\ell_0=1.0$ ) と変位した場合 ( $d\ell_0=1.4$ ) の計算結果を、それぞれ(b)および(c)に示した。変位量については、後述するように結合次数の解析により、 $d\ell_0=1.4$  のときが最も妥当であると考えられるため、この値に設定した。(a)に示す純クロムについてのDOSはバンド計算の結果<sup>8)</sup>と良く一致している。フェルミエネルギーレベル $E_F$ はCrの3dバンド

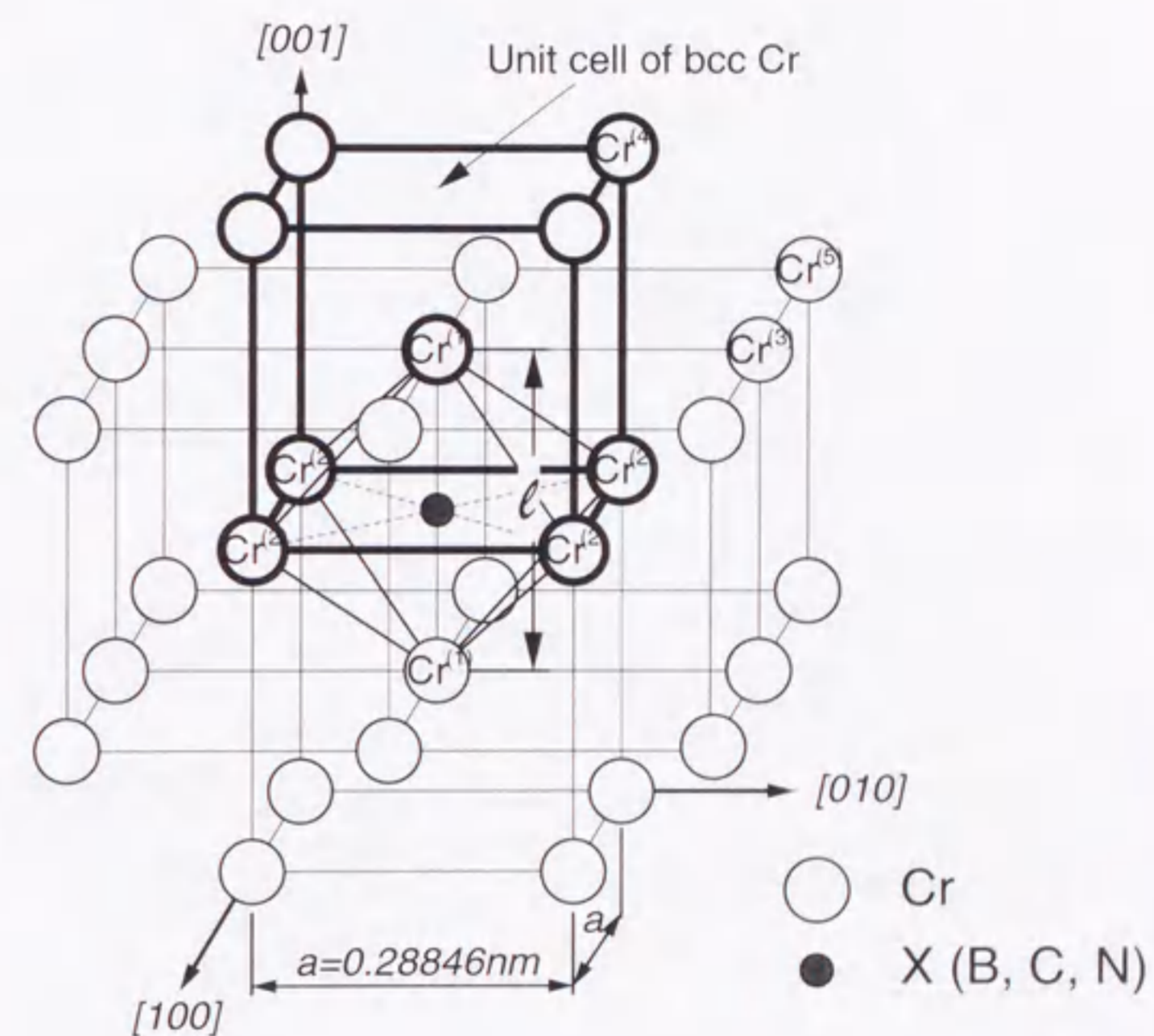


Fig. 9-1. Cluster model,  $\text{Cr}_{30}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{C}, \text{N}$ ) employed in the calculation.  $\text{Cr}^{(1)}$ ,  $\text{Cr}^{(2)}$ ,  $\text{Cr}^{(3)}$ ,  $\text{Cr}^{(4)}$  and  $\text{Cr}^{(5)}$  denote the first-, second-, third-, fourth- and fifth-nearest-neighbor chromium atoms from an X atom at the octahedral interstitial site.

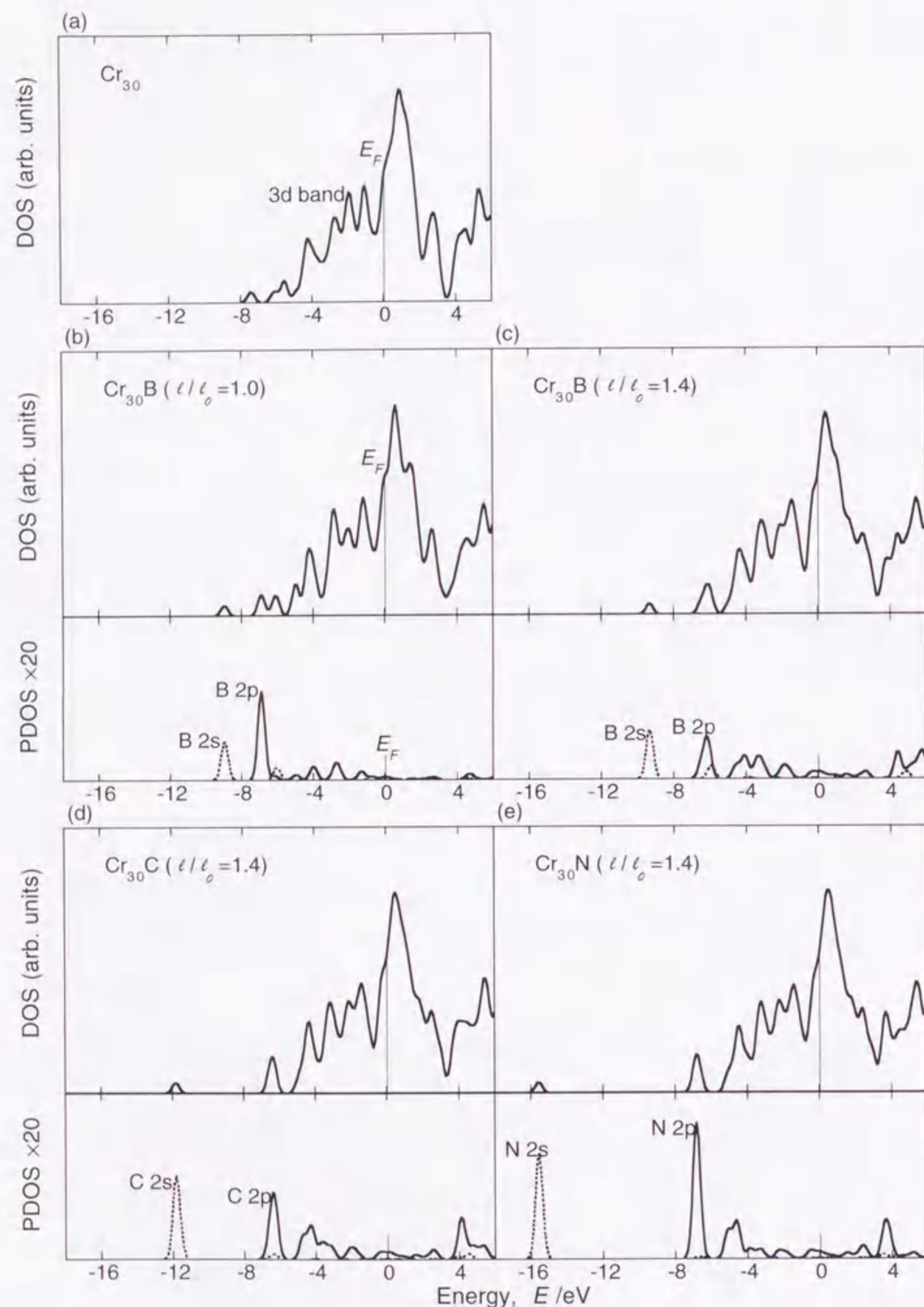


Fig. 9-2. Total and partial electron densities of states for (a)  $\text{Cr}_{30}$ , (b)  $\text{Cr}_{30}\text{B}$ ,  $d/d_0=1.0$ , (c)  $\text{Cr}_{30}\text{B}$ ,  $d/d_0=1.4$ , (d)  $\text{Cr}_{30}\text{C}$ ,  $d/d_0=1.4$  and (e)  $\text{Cr}_{30}\text{N}$ ,  $d/d_0=1.4$ .

の中にある。また、DOSはCr中へX原子を添加すると変化した。これは主にX 2s成分および2p成分に起因している。そこで(b)~(e)の中に、“Total”のDOSの他に、X 2s成分および2p成分の部分状態密度(PDOS)を拡大( $\times 20$ )して示した。

Fig. 9-2(b)と(c)を比較すれば、 $d/d_0$ が1.0から1.4に変化すると、それに付随して2sおよび2pの大きなピークの位置が変化するだけでなく、広いエネルギー範囲にわたって存在する小さなピークの分布にも変化が起こっている。 $d/d_0$ にともなうこれらPDOSの変化は後述するように、B s, pとCr d電子間の相互作用に影響を及ぼしていると考えられる。これはCおよびNの場合についてもまた同様である。また、Crの3dバンドがX 2s成分のエネルギー域よりもX 2p成分のエネルギー域に接近しているため、これら合金Crにおいてはs-d相互作用よりもp-d相互作用が強いことが考えられる。さらに、大きなX 2sおよび2pピークの位置はメタロイド元素Xの原子番号の順序にしたがって系統的に変化している。すなわち、これらのピークの位置は $\text{Cr}_{30}\text{B}$ よりも $\text{Cr}_{30}\text{C}$ 、またそれよりも $\text{Cr}_{30}\text{N}$ において深くなっており、これはCrとX原子間の共有結合の大きさが $\text{Cr-B} > \text{Cr-C} > \text{Cr-N}$ の順序で変化することを示唆している。

### 9.3.2 侵入型原子による結合次数の変化

$d/d_0$ の値を1.0から1.6の範囲で変化させて、Cr-CrおよびX-Cr結合次数を計算した。その計算結果をCr s, p, dおよびCr s, p, d電子間のCr-Cr結合次数についてはFig. 9-3(a)に、また、X s, pおよびCr s, p, d電子間のX-Cr結合次数については(b)に示す。Cr-Cr結合次数はXにかかわらず $d/d_0$ の値が1.3~1.4に到達するまで徐々に増加し、そしてそれ以上ではほぼ飽和した。この飽和値は $\text{Cr}_{30}$ クラスターを用いて計算した純クロムのCr-Cr結合次数と一致している。このようにCr-Cr結合次数は、原子変位を考えなければCr中へX原子を導入すると減少する。しかし、 $\text{Cr}^{II}$ 原子が変位すると純クロム本来の値にまで回復する。一方、(b)に示すX-Cr結合次数は $d/d_0$ にともない急速に増加し、そしてX原子にかかわらず $d/d_0$ 値が1.4付近ではほぼ一定になった。ただし、Bについては、 $d/d_0$ 値が1.4以上でも若干、B-Cr結合次数が増加している傾向が認められる。また、X-Cr結合次数の大きさは $\text{B} > \text{C} > \text{N}$ の順序で変化した。これは、前述のようにX-Cr原子

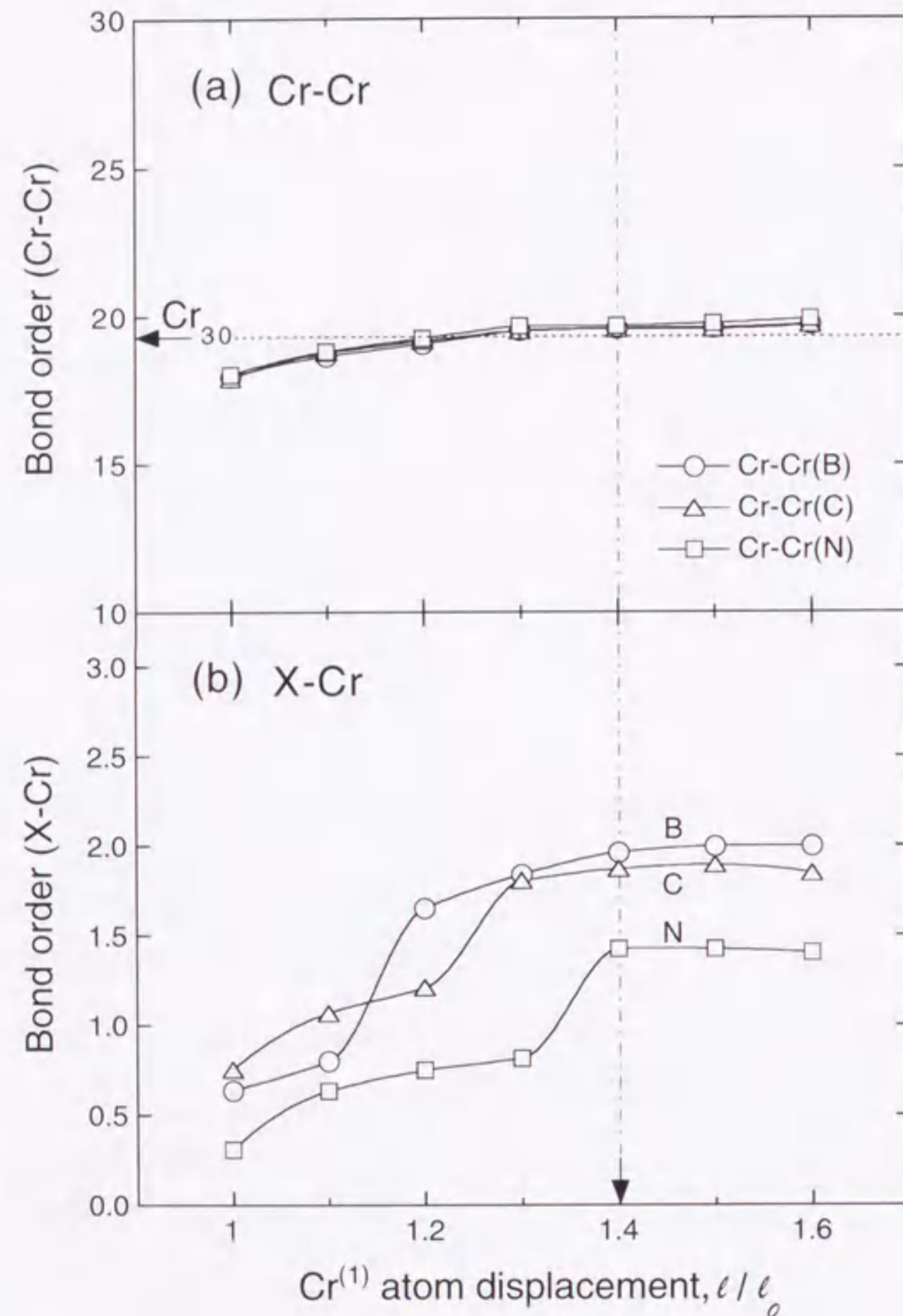


Fig. 9-3. Changes of (a) Cr-Cr bond order and (b) X-Cr bond order with the Cr<sup>(1)</sup> atomic displacement,  $dl/l_0$ .

間の共有結合の大きさがこの順序に従って変化していることを表している。

### 9. 3. 3 X-Cr 結合次数の成分

X-Cr 結合次数の成分について、さらに詳細に検討した。Fig. 9-4(a), (b)および(c)はそれぞれ、B-Cr, C-CrおよびN-Cr 結合次数の結果を示している。但し、この図に示す結合次数は一つの原子間結合当たりの値である。

X-Cr<sup>(3)</sup>, X-Cr<sup>(4)</sup>およびX-Cr<sup>(5)</sup>結合次数はいずれも、その原子間距離が長いから、X原子にかかわらずほぼ零であった。一方、X-Cr<sup>(1)</sup>およびX-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の値は大きく、 $dl_0$ とともにかなり変化した。例えば、各々の図中で白丸印で示すX-Cr<sup>(2)</sup>結合次数は、 $dl_0$ の増加とともに単調に増加した。一方、黒丸印で示すX-Cr<sup>(1)</sup>結合次数は $dl_0=1.0$ のときは大変低いが、それは $dl_0$ とともに増加し、1.3付近でブロードなピークを示した後、緩やかに減少した。

比較のため、bcc Fe 中におけるC侵入原子の結果<sup>4)</sup>をFig. 9-4(d)に示す。ただし、この計算で用いられたクラスターモデルはFe<sub>14</sub>Cであり、本計算のCr<sub>30</sub>Cよりも小さい。(d)に示すC-Fe結合次数と(b)に示すC-Cr結合次数を比較すると、C-Fe<sup>(2)</sup>結合次数曲線はC-Cr<sup>(2)</sup>結合次数と似ているが、C-Fe<sup>(1)</sup>結合次数曲線はC-Cr<sup>(1)</sup>結合次数曲線とは明らかに異なっている。これとほぼ同じC-Cr<sup>(1)</sup>結合次数曲線がFe<sub>14</sub>Cと同じサイズのクラスターである小さなCr<sub>14</sub>Cクラスターを用いた計算からも得られたため、この差はクラスターモデルの差に起因するものではない。変位なしの場合(すなわち、 $dl_0=1.0$ )のC-Cr<sup>(1)</sup>結合次数の値が大変低いことは、C-Cr<sup>(1)</sup>原子間距離(0.1442 nm)が安定な化学結合を作るにはあまりにも短すぎることを示唆している。実際、C-Cr<sup>(1)</sup>結合次数は、原子間距離が長くなると増加している。しかし、この考え方はbcc Feについてはあてはまらない。その理由として、Feの原子サイズはCrのそれより小さく、C-Fe<sup>(1)</sup>原子間距離(0.1435 nm)はこれら原子間で安定な化学結合を作るのに十分な距離になっていることが考えられる。このため、(d)に示したようにC-Fe<sup>(1)</sup>距離が増加すると、これら原子間の化学結合がかえって弱まるわけである。

Table 9-1はX-Cr<sup>(1)</sup>およびX-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の成分の値を示している。これより、X 2p-



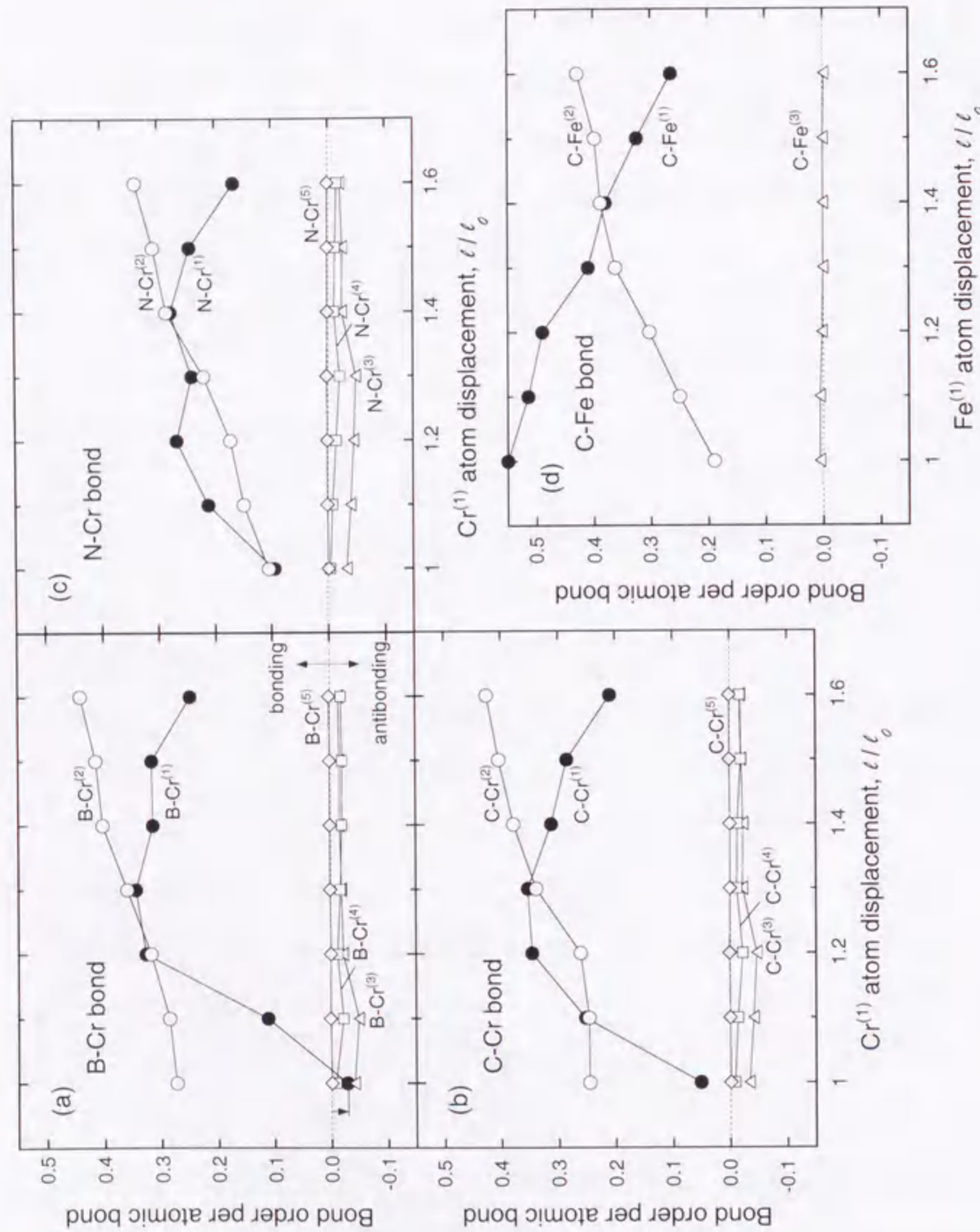


Fig. 9-4. Changes of the components in the X-Cr bond order with the Cr<sup>(1)</sup> atomic displacement,  $dl_e$ , for (a) B-Cr bond, (b) C-Cr bond and (c) N-Cr bond. Also, in (d) the components in the C-Fe bond order was reproduced from ref. 4).

Cr 3d成分がX-Cr<sup>(1)</sup>およびX-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の成分の中で最も高くなっていることは明らかである。しかしながら、この2p-3d成分はX-Cr<sup>(1)</sup>結合次数の場合 $dl_e$ の増加にともなって減少しているが、X-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の場合には逆に増加している。同様の変化はX 2s-Cr 3d成分においてもまた見られる。結果として、これら成分の大きさは $dl_e=1.4$ のときにX-Cr<sup>(1)</sup>とX-Cr<sup>(2)</sup>間でほぼ同じ値になっている。また、ほとんどのX-Cr<sup>(2)</sup>結合次数の成分値は $dl_e$ の増加とともに、X-Cr<sup>(1)</sup>結合次数のそれぞれの成分値に近づくように変化している。

### 9.3.4 差電子密度分布

クラスター中の空間電荷分布を変位なしの場合と変位した場合について、差電子密度 $\Delta\rho$ を用いて検討した。(110)原子面における差電子密度分布の計算結果をFig. 9-5に示す。ここで、(a)および(b)に示す差電子密度はそれぞれ、

$$\Delta\rho_1 = \rho[Cr_{30}X(dl_e = 1.0)] - \rho[Cr_{30}(dl_e = 1.0)] \quad (9-1)$$

および

$$\Delta\rho_{1.4} = \rho[Cr_{30}X(dl_e = 1.4)] - \rho[Cr_{30}(dl_e = 1.4)] \quad (9-2)$$

で定義される。 $\rho[Cr_{30}X(dl_e=1.0 \text{ or } 1.4)]$ および $\rho[Cr_{30}(dl_e=1.0 \text{ or } 1.4)]$ は[ ]内のクラスターモデルで計算したときの電子密度である。従って、 $\Delta\rho_1$ および $\Delta\rho_{1.4}$ はそれぞれ、変位なしおよび変位したクラスター中へ炭素原子を導入したときの電荷密度の変化を表している。図中、 $\Delta\rho > 0$ の領域を実線で示し、 $\Delta\rho \leq 0$ の領域を破線で示している。 $\Delta\rho > 0$ の領域では電子が増加しており、 $\Delta\rho \leq 0$ の領域では電子が減少している。

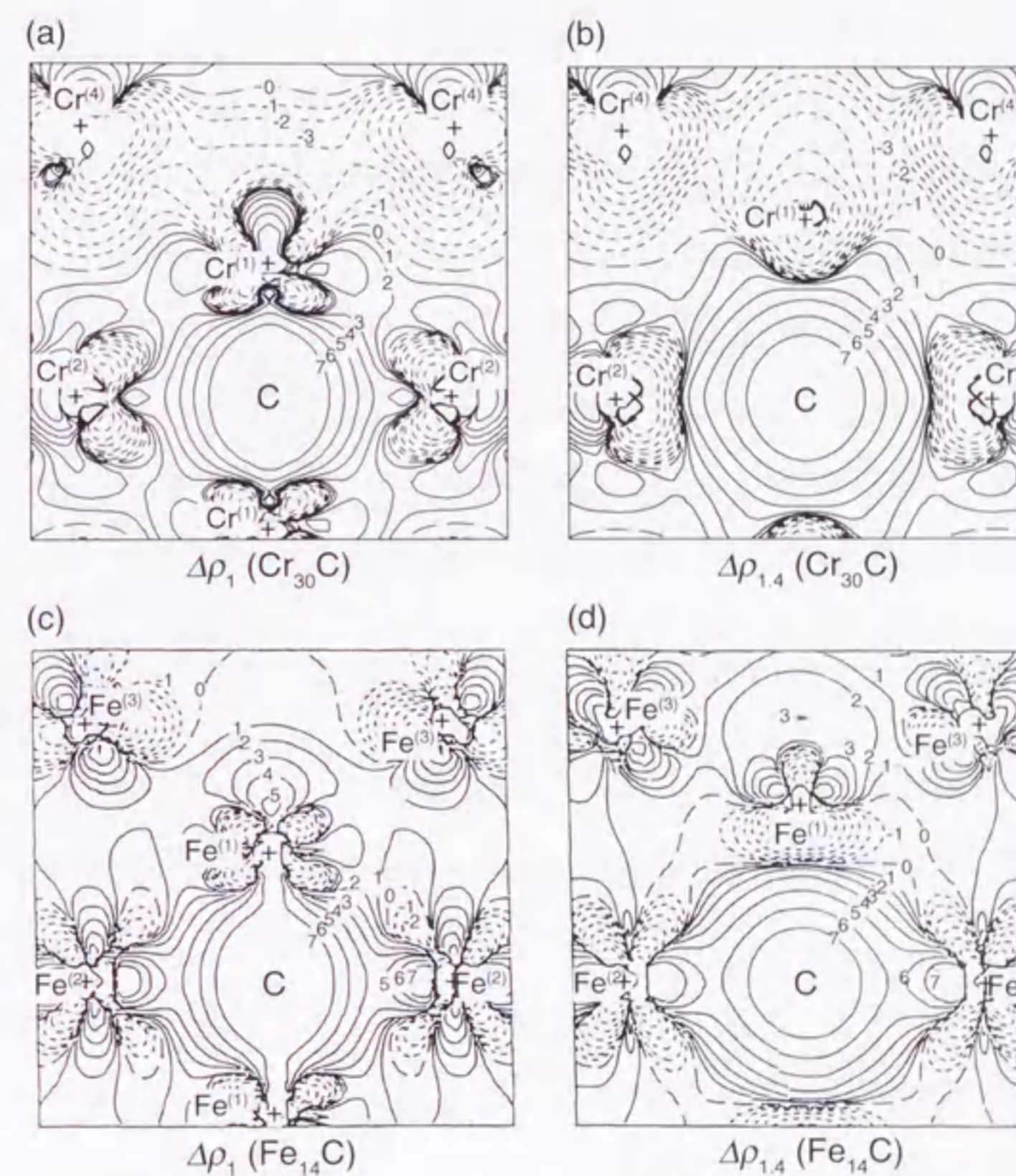
(a)において、Cサイトの周りの大きな正の等高線はC-Cr<sup>(1)</sup>方向に長軸をもつ楕円形状をしている。また、正の等高線はCr<sup>(2)</sup>原子の方にも広がっている。しかしながら、(b)に示すように、一度局所変位が結晶中に導入されると(すなわち、 $dl_e=1.4$ )、電子密度分布はほぼ球形に変化する。これは、 $dl_e=1.4$ のとき炭素の侵入サイトを囲む6個のCr原子がつくる八面体が、ほぼ正八面体となることから予想されることである。(a)と(b)

**Table 9-1.** Components of the X-Cr bond order in Cr<sub>30</sub>X cluster, (X=B, C, N); (a) X-Cr<sup>(1)</sup> and (b) X-Cr<sup>(2)</sup>.

(a) X-Cr <sup>(1)</sup>							
	$d\ell_0$	X 2s - Cr <sup>(1)</sup>			X 2p - Cr <sup>(1)</sup>		
		2s-3d	2s-4s	2s-4p	2p-3d	2p-4s	2p-4p
Cr <sub>30</sub> B	1.0	0.152	-0.065	-0.016	0.451	-0.146	0.044
	1.4	0.062	0.012	0.042	0.146	0.031	0.088
Cr <sub>30</sub> C	1.0	0.180	-0.070	-0.027	0.466	-0.088	0.058
	1.4	0.051	0.004	0.041	0.151	0.045	0.085
Cr <sub>30</sub> N	1.0	0.174	-0.056	0.021	0.432	-0.064	0.061
	1.4	0.036	-0.004	0.036	0.125	0.050	0.093

(b) X-Cr <sup>(2)</sup>							
	$d\ell_0$	X 2s - Cr <sup>(2)</sup>			X 2p - Cr <sup>(2)</sup>		
		2s-3d	2s-4s	2s-4p	2p-3d	2p-4s	2p-4p
Cr <sub>30</sub> B	1.0	0.047	0.033	0.051	0.105	0.045	0.065
	1.4	0.056	0.035	0.056	0.184	0.069	0.073
Cr <sub>30</sub> C	1.0	0.037	0.026	0.051	0.101	0.032	0.060
	1.4	0.051	0.020	0.050	0.168	0.062	0.084
Cr <sub>30</sub> N	1.0	0.015	0.002	0.014	0.086	0.010	0.040
	1.4	0.037	0.003	0.029	0.143	0.052	0.075



**Fig. 9-5.** The difference electron density maps on the (110) atomic plane for (a)  $\Delta\rho_1(\text{Cr}_{30}\text{C})$  and (b)  $\Delta\rho_{1,4}(\text{Cr}_{30}\text{C})$ . Also, in (c) and (d) the  $\Delta\rho_1$  and  $\Delta\rho_{1,4}$  for  $\text{Fe}_{14}\text{C}$  were reproduced from ref. 4). The curve labels, 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ ,  $\pm 4$ ,  $\pm 5$ ,  $\pm 6$ ,  $\pm 7$ , correspond to the values of electron density, 0,  $\pm 0.002$ ,  $\pm 0.004$ ,  $\pm 0.008$ ,  $\pm 0.016$ ,  $\pm 0.032$ ,  $\pm 0.064$ ,  $\pm 0.128$ , respectively, in electrons per atomic unit cubed.

を比較すれば、CとCr<sup>(1)</sup>間およびCとCr<sup>(2)</sup>間の共有結合の大きさはこの変位によって増加していることは明らかであり、Fig. 9-4(b)の結合次数計算の結果と一致している。

比較のため、bcc Fe中のC侵入原子の結果<sup>4)</sup>を(c)および(d)に示す。先に述べたように、この計算に用いたクラスターモデルはFe<sub>14</sub>Cであり、本計算でのモデル、Cr<sub>30</sub>Cよりも小さい。しかし、(c)に示す $\Delta\rho_1(\text{Fe}_{14}\text{C})$ と(a)に示す $\Delta\rho_1(\text{Cr}_{30}\text{C})$ を比較すると、C-Fe<sup>(2)</sup>方向の特徴はC-Cr<sup>(2)</sup>方向の特徴と似ていることは明らかである。しかし、C-Fe<sup>(1)</sup>方向に沿ったCサイトの周りの大きな正の等高線はC-Cr<sup>(1)</sup>方向のものとは異なっている。従って、Cr<sub>30</sub>Cの結果とは対照的に、Fe<sub>14</sub>CではC-Fe<sup>(1)</sup>原子間の共有結合はC-Fe<sup>(2)</sup>原子間のそれに比べて強くなっている。一方、(d)に示すように、C-Fe<sup>(1)</sup>方向に沿って変位したときの $\Delta\rho_{1,4}(\text{Fe}_{14}\text{C})$ の球形の電子密度分布は、 $\Delta\rho_{1,4}(\text{Cr}_{30}\text{C})$ のそれと似ている。以上の結果から明らかなように、C-Cr<sup>(1)</sup>原子間距離が増加するとCr<sup>(1)</sup>とC原子間の共有結合は強まるが、C-Fe<sup>(1)</sup>原子間距離の場合には、Fe<sup>(1)</sup>とC原子間の共有結合をかえって弱めることになっている。

### 9. 3. 5 Orbital population と原子の有効電荷

各々の軌道を占有する価電子のorbital populationをMullikenのpopulation analysis<sup>9)</sup>によって評価した。その結果をTable 9-2に示す。orbital populationはCr<sup>(1)</sup>原子の変位により変化している。例えば、Cr<sub>30</sub>Bクラスターについていえば、変位なしの場合(すなわち、 $d\ell_0=1.0$ )、Cr<sup>(1)</sup> 3d電子の数は純Cr(すなわち、Cr<sub>30</sub>)のそれよりも多く、その代わりにCr<sup>(1)</sup> 4sおよび4p電子の数は少なくなっている。しかしながら、一度局所変位が結晶中に導入される(すなわち、 $d\ell_0=1.4$ )と、Cr<sup>(1)</sup> 3d電子の数が減少するが、4sおよび4p電子の数は増加している。結果として、Cr<sup>(1)</sup>原子の各々の軌道の電子数は純CrにおけるCr<sup>(1)</sup>原子の値に近づいている。言い換えると、Cr<sup>(1)</sup>原子の電子状態が、原子が変位することによりある程度回復している。このことはCおよびNについてもまた、同様である。弱いながらも同様な傾向が、Cr<sup>(2)</sup>原子でも見られる。

これらの結果は前で説明したように、 $d\ell_0$ にともなうX s, p-Cr<sup>(1)</sup> d結合次数の低下とX s, p-Cr<sup>(1)</sup> s, p結合次数の上昇に関連していると思われる。例えばBの場合、Cr<sup>(1)</sup> 3d

Table 9-2. Orbital populations of valence electrons in Cr<sup>(1)</sup> and X atoms and net charges of X atoms in Cr<sub>30</sub> and Cr<sub>30</sub>X (X=B, C, N) clusters.

$\ell/l_0$	Cr <sub>30</sub>			Cr <sub>30</sub> B			Cr <sub>30</sub> C			Cr <sub>30</sub> N		
	1.0	1.0	1.4	1.0	1.0	1.4	1.0	1.0	1.4	1.0	1.0	1.4
Cr <sup>(1)</sup>	3d	4.506	4.767	4.575	4.747	4.557	4.747	4.557	4.539	4.697	4.539	4.539
	4s	0.586	0.494	0.513	0.464	0.521	0.464	0.521	0.484	0.484	0.536	0.536
	4p	1.041	0.916	1.018	0.880	1.003	0.880	1.003	0.898	0.898	0.995	0.995
Cr <sup>(2)</sup>	3d	4.377	4.403	4.389	4.405	4.386	4.405	4.386	4.389	4.423	4.389	4.389
	4s	0.629	0.550	0.575	0.536	0.562	0.536	0.562	0.528	0.528	0.556	0.556
	4p	0.925	0.982	0.989	0.963	0.976	0.963	0.976	0.948	0.933	0.948	0.948
Cr <sup>(3)</sup>	3d	4.548	4.517	4.505	4.512	4.507	4.512	4.507	4.512	4.519	4.512	4.512
	4s	0.642	0.643	0.645	0.643	0.646	0.643	0.646	0.647	0.646	0.647	0.647
	4p	0.577	0.629	0.645	0.642	0.648	0.642	0.648	0.645	0.636	0.645	0.645
Cr <sup>(4)</sup>	3d	4.488	4.485	4.539	4.488	4.533	4.488	4.533	4.534	4.484	4.534	4.534
	4s	0.663	0.661	0.648	0.660	0.647	0.660	0.647	0.645	0.662	0.645	0.645
	4p	0.659	0.637	0.595	0.643	0.602	0.643	0.602	0.605	0.648	0.605	0.605
Cr <sup>(5)</sup>	3d	5.095	5.089	5.090	5.090	5.091	5.090	5.091	5.091	5.089	5.091	5.091
	4s	0.950	0.918	0.876	0.912	0.872	0.912	0.872	0.872	0.907	0.872	0.872
	4p	0.495	0.528	0.576	0.533	0.582	0.533	0.582	0.584	0.537	0.584	0.584
X (B, C or N)	2s		0.822	0.990	1.346	1.371	1.346	1.371	1.606	1.606	1.659	1.659
	2p		2.347	2.199	3.015	2.938	3.015	2.938	3.776	3.776	3.742	3.742
Net charge of X			-0.173	-0.190	-0.363	-0.311	-0.363	-0.311	-0.383	-0.383	-0.402	-0.402

電子の数の減少はB s, p-Cr<sup>(1)</sup> d結合を弱める原因となるが、Cr<sup>(1)</sup> 4sおよび4p電子の数の増加はB s, p-Cr<sup>(1)</sup> s, p結合を強めることにつながっている。また、Table 9-2に示すように、B 2s電子の数は $d\epsilon_0$ ともなって増加するが、B 2p電子の数は減少している。このことはB-Cr原子間の結合が $d\epsilon_0=1.4$ の時にほぼ等方的になるため、方向性のあるpタイプ軌道よりも球形のsタイプ軌道の方が望ましいことを示唆している。他の侵入型原子、CおよびNについてもまた、同様である。

X原子の有効電荷は、Table 9-2に示すように負であり、これらの系ではCrからX原子の方に向かって電荷移行が起こっている。B, CおよびNの間で比較すれば、有効電荷はB>C>Nの順序で変化している。従って、原子間の電荷移行によるイオニックな相互作用はB<C<Nの逆の順序で変化していると言える。そしてこの結果は、これらメタロイド元素B, C, Nの電気陰性度の順序とも良く一致している。

## 9. 4 考察

### 9. 4. 1 クロム化合物中の原子間距離

前節で計算したbcc Cr中のX-Cr原子間距離は、様々なCr<sub>m</sub>X<sub>n</sub>化合物における原子間距離<sup>10, 11)</sup>にも反映されているかもしれない。そこでFig. 9-6(a)~(c)に示すように、bcc Cr中のXとCr<sup>(1)</sup>原子間の結合次数を、それらの原子間の動径方向の距離に対してプロットしてみた。例えば、図中、横軸上のCr<sup>(1)</sup>の矢印はCr<sup>(1)</sup>原子の位置を示し、これは中心にあるX原子からの距離に相当している。また、Cr<sup>(1)</sup>およびCr<sup>(1)'</sup>はそれぞれ、変位なしクラスター（すなわち、 $d\epsilon_0=1.0$ ）および変位したクラスター（すなわち、 $d\epsilon_0=1.4$ ）におけるCr<sup>(1)</sup>原子の位置を示している。言うまでもなく、 $d\epsilon_0=1.4$ のときにX-Cr<sup>(1)</sup>の距離がX-Cr<sup>(2)</sup>の距離とほぼ等しくなるため、Cr<sup>(1)'</sup>の位置はCr<sup>(2)</sup>の位置に接近している。また、変位なしおよび変位したクラスターの結合次数の曲線を図中では、点線および実線で区別している。さらに、Fig. 9-6(a')~(c')には、種々のCr<sub>m</sub>X<sub>n</sub>化合物の最短X-CrおよびX-X原子間距離の実験値<sup>10)</sup>を示している。

明らかに、最短X-Cr原子間距離はX原子にかかわらずX-Cr<sup>(1)</sup>（あるいはCr<sup>(2)</sup>）原子

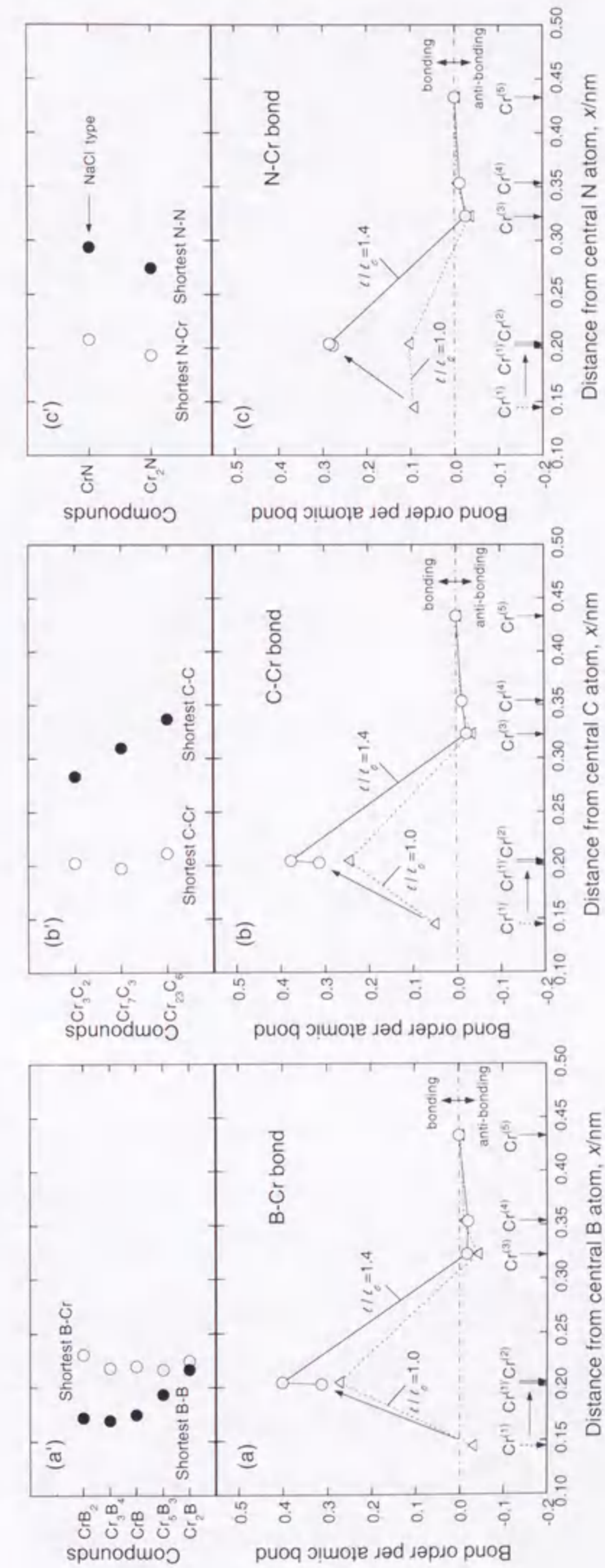


Fig. 9-6. X-Cr bond order vs. distance curves for (a) X=B, (b) X=C and (c) X=N, and the shortest X-Cr and X-X interatomic distances in various Cr<sub>m</sub>X<sub>n</sub> compounds, (a') X=B, (b') X=C and (c') X=N.

間距離に近いことが分かる。このように、bcc Crについての本計算から得られた原子間距離は、確かにそれら化合物中の原子間距離にも反映されている。ただしBにおいては、最短B-Cr原子間距離は、B-Cr<sup>(1)</sup> (あるいはCr<sup>(2)</sup>) 原子間距離に比べて若干、長い。これはFig. 9-3で説明したように、B-Cr<sup>(1)</sup> 原子間距離が $d_{Cr} = 1.4$ よりも少し長いことを示唆しているのかもしれない。一方、最短X-X原子間距離はX=Bを除けば、横軸上のCr<sup>(3)</sup>位置に概ね落ち着いている。X-Cr結合次数がこのCr<sup>(3)</sup>位置で零になっていることを考えると、C (またはN) 原子は、C (またはN) -Cr相互作用が近くにある他のC (またはN) 原子によって妨げられることがないように、化合物中に位置していると言える。言い換えると、C (またはN) -Cr原子間の相互作用が最も重要であり、C-C (またはN-N) 原子間の相互作用はクロム炭化物 (あるいはクロム窒化物) ではあまり重要ではないと思われる。しかし、この考え方はB-Cr距離に比べB-B距離が短いクロム硼化物では有効ではない。このことは、これまでのバンド計算<sup>12-14)</sup>で示されているように、クロム硼化物中ではB-Cr原子間相互作用に加えて、B-B原子間相互作用が重要であることを明確に示している。

#### 9. 4. 2 3d遷移金属硼化物中の原子間距離

硼化物の原子間距離についてはさらに、3d遷移金属セミボライド ( $M_2B$ )、モノボライド (MB) およびダイボライド ( $MB_2$ )<sup>10)</sup>で検討を行った。Fig. 9-7にこれら硼化物中の最短B-MおよびB-B原子間距離を示している。ここで、Mは3d遷移金属である。全ての場合で、B-B原子間距離はMにかかわらずB-M原子間距離よりも短くなっている。いずれの硼化物においてもB-M原子間距離はMの原子番号の増加にともなって単調に減少している。これはMの原子半径がこの順序で変化しているため、妥当な結果であると言える。一方、B-B原子間距離は、どの硼化物 (例えば、 $M_2B$ ) においてもMにほとんど依存していない。そして、その距離は $M_2B > MB > MB_2$ の順に変化している。これらのことから予想されるように、化合物中のB濃度が低いほどB-B原子間距離は長くなっている。B-B原子間距離のこれら特徴は、B-B原子間相互作用がこれらの硼化物中で相当大きく、硼化物中のM金属の存在によってほとんど影響を受けないことに

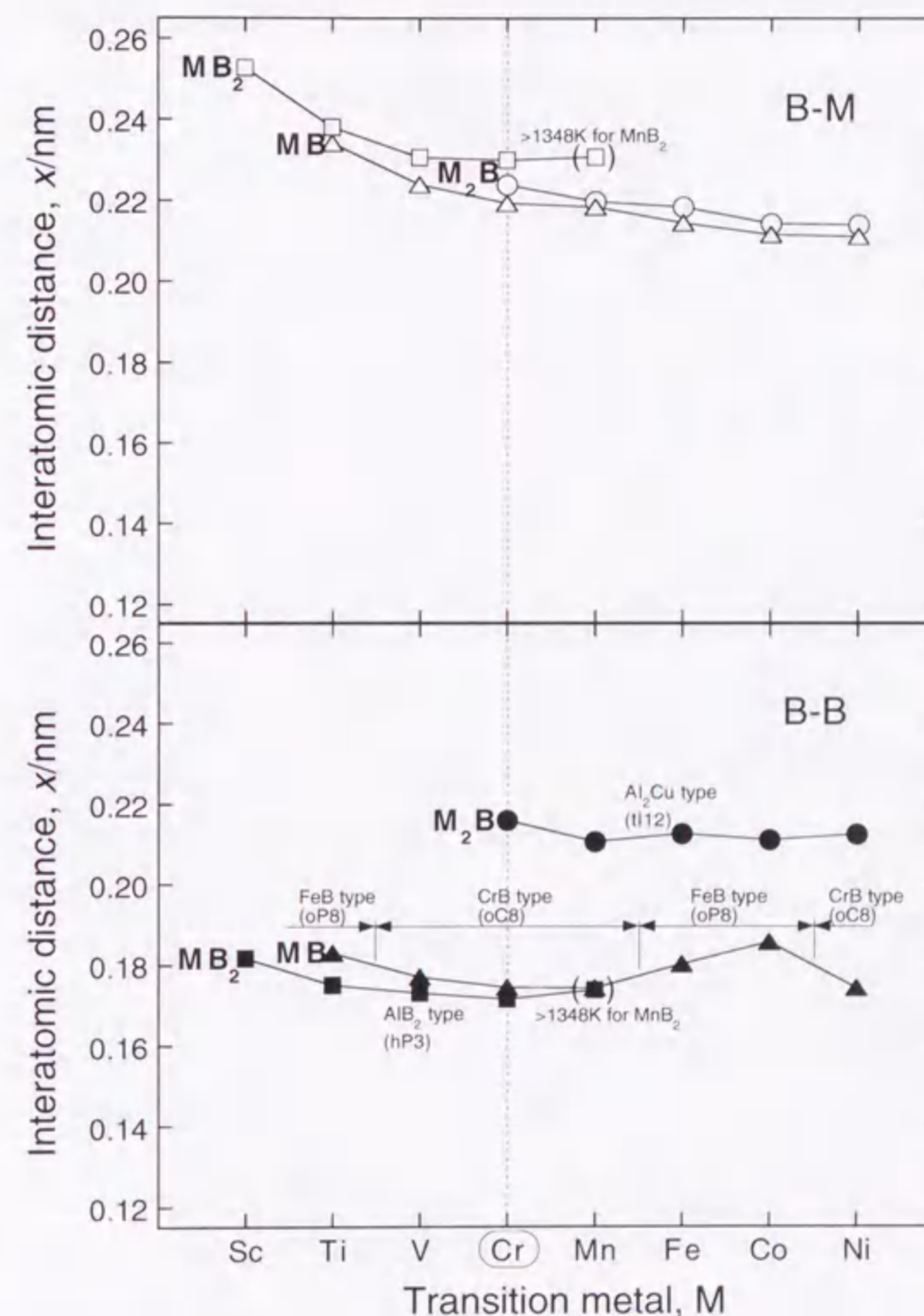


Fig. 9-7. Comparison of the B-M and B-B interatomic distances among a variety of the 3d transition metal borides,  $M_2B$ , MB and  $MB_2$ .

よるとして理解される。これはCrのみならず、いずれのM金属についても言えることである。反対に、前述のように、クロム炭化物およびクロム窒化物については、C-C (あるいはN-N) 原子間相互作用はC-Cr (あるいはN-Cr) 原子間相互作用に比べるとあまり重要ではない。このような意味で、棚化物の原子間の化学結合の性質は、炭化物や窒化物のそれとは大変異なっていると言える。

### 9.5 小括

侵入型原子X (X=B, C, N) を含むbcc Crの電子構造をDV-X $\alpha$  クラスタ法によって計算した。XとCr原子間の共有結合の大きさはB>C>Nの順序で変化し、また、電荷移行によるイオン結合の大きさはこれと逆の順序で変化した。また、X原子の第一近接位置にあるCr原子はX原子から遠ざかる方向に変位し、Xと第一近接Cr原子間の距離は、X原子にかかわらず元のbcc格子における距離に比べて約1.4倍長い。その結果、bcc Cr格子中の侵入型原子の周りにCr原子のほぼ正八面体が形成されることが分かった。このbcc Crで評価したX-Cr原子間距離は、様々なCr<sub>m</sub>X<sub>n</sub>化合物でもまた見られる。それ故、bcc Cr中と同様な原子間の相互作用が、化合物中においてもCrとX原子間で働いているものと考えられる。

#### 【第9章の参考文献】

- 1) A. W. Cochardt, G. Schoek and H. Wiedersich: *Acta Met.*, **3** (1955), 533.
- 2) S. C. Moss: *Acta Met.*, **15** (1967), 1815.
- 3) L. Cheng, A. Böttger, T. H. Keijser and E. J. Mittemeijer: *Scripta Metall.*, **24** (1990), 509.
- 4) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and T. Mura: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **17** (1987), 2147.
- 5) G. K. Williamson and R. E. Smallmann: *Acta Cryst.*, **6** (1953), 361.
- 6) B. He, S. Rao and C. R. Houska: *J. Mat. Sci.*, **25** (1990), 2667.
- 7) T. B. Massalski (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams* Vol. 1-3, 2nd Edn, ASM International, Materials Park, OH, (1990).

- 8) C. L. Fu and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **33** (1986), 1755.
- 9) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 1833, 1841, 2338, 2343.
- 10) P. Villars and L. D. Calvert (Ed.): *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 1-3, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
- 11) R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, Vol. 1-2, 2nd Edn, Wiley, New York, (1963).
- 12) P. Mohn and D. G. Pettifor: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21** (1988), 2829.
- 13) P. Mohn: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21** (1988), 2841.
- 14) A. F. Guillermet and G. Grimvall: *J. Less-Common Met.*, **169** (1991), 257.

## 第10章 総括

クロムは、高融点でありながら低密度であり、熱伝導率が高く、高温特性および耐食性に優れているため、耐熱構造材料として大変有望な金属である。従って、高純度多結晶クロムの機械的性質に及ぼす種々の要因や破壊機構を解明することは、今後のクロムの実用化への鍵になると考えられる。しかしながら、近年、製錬技術や粉末冶金法等の製造技術の発達により高純度のクロムバルク材が得られるようになってきているが、これらについての検討はほとんどなされていない。そこで本研究では、高純度クロムの延性に及ぼす表面欠陥、環境効果、添加元素や変形モードの影響を系統的に調べた。さらに、高純度焼結クロムの微視的破壊機構を調べることで脆化要因を探るとともに、延性化のための基礎的な知見を得ることを目標にした。また、置換型や侵入型の合金元素や不純物元素がクロムの基礎的な物性や相安定性、結晶構造にどのように影響を与えているかについて、電子構造の計算から検討した。そして、クロムの実用化およびクロム合金の設計・開発に有用な情報を得ることを目的として研究を展開した。

第1章では、純クロムおよびクロム基合金の概要と研究の背景、従来の研究および本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、高純度多結晶クロムの破壊特性を室温、大気中で三点曲げ試験法により調べ、塑性変形量が表面欠陥に大きく依存することを明らかにした。そして、脆性破壊が表面粗さとともに顕著になる一方、鏡面仕上げや電解研磨による表面平滑化により大きな曲げ延性が得られることが分かった。これら破壊モードに及ぼす表面の影響はガラスやNaClやLiFのようなアルカリハロゲン化物の結晶で見られる結果と似ており、表面欠陥が大気中、室温における純クロムの脆性や延性に大きな影響を与えることが分かった。

第3章では、高純度多結晶クロムの延性に及ぼす環境効果について検討した。純クロムの真空中、大気中、乾燥空気中、ガス（酸素、水素、窒素）中および水中における延性の変化を調べるために、小型パンチ試験を行い、試験環境による延性-脆性遷

移現象の変化と環境効果の要因について検討した。その結果、延性-脆性遷移温度(DBTT)は試験環境により異なり、真空中>大気中>水中の順に高くなり、それぞれ約10Kの差が認められた。また、種々の雰囲気中の室温における延性は大気中で最も高く、乾燥水素ガス雰囲気中では最も低くなり、水素脆化することが分かった。さらに、表面を機械的に研磨した試片では、全てのガス雰囲気において、湿潤ガス中では乾燥ガス中よりも延性が向上した。しかし、表面を電解研磨した試片では、そのような効果は認められなかった。

第4章では、多結晶クロム合金の延性に及ぼす合金元素の影響と試験環境の影響について検討した。その結果、バナジウムやマンガンの添加によりクロムの室温延性が向上することを明らかにした。また、純クロム焼結材とは対照的に、電解研磨したCr-0.5 mol%V合金溶製材では全ての湿潤雰囲気的环境下で延性が向上した。しかし、このクロム合金でも純クロム焼結材で観察されたような水素脆化を起こした。

第5章では、延性-脆性遷移温度(DBTT)直下の温度で、クロムの変形方法と試験環境との間の関係を調べた。そして、クロムの延性が大気中での繰り返し変形によりかなり向上することを示した。しかし、周期律表で同じ6A族に属するモリブデンやタングステンではそのような効果が見られなかった。

第6章では、高純度焼結クロムの微視的破壊機構を、引張試験の試験環境、温度、変形方法等を変えて調べた。この時の試片はすべて電解研磨で表面を仕上げた。その結果、大気中や真空中では繰り返し変形により、クロムの延性は著しく向上することが分かった。一方、小型パンチ試験と同様に水中では脆く、この水中での脆化は水素脆化によるものであることを示唆した。また、300 K~423 Kでは結晶粒界上にマイクロボイドが成長し、それらが破壊源として作用していることを示した。さらに、ボイドの成長割合は試験条件によって異なったが、破断歪はいろいろな試験条件にかかわらず、ボイド密度の減少とともに増加しており、ボイド成長あるいはボイド密度が焼結クロムの破壊機構と関連していることが分かった。

第7章では、電子構造の計算に用いたDV-X $\alpha$ クラスター法の簡単な説明を行い、その特徴について述べた。また、本分子軌道法から得られるエネルギーレベル構造、状

態密度、overlap population と結合次数、orbital population とイオン性および電子密度の空間分布について説明した。

第8章では、遷移金属元素を含むCr合金の電子構造を計算し、一連の解析から合金元素とCr原子間の化学結合について明らかにした。この計算から、*d*軌道エネルギーレベル *Md* および結合次数 *Bo* の二つの合金パラメータをCr中の種々の元素について決定した。そして、これらのパラメータを使って二元系Cr合金の固相線温度や固溶限を整理した。また、二元系合金中の金属間化合物の結晶構造がこれら二つのパラメータを用いて分類できることも分かった。

第9章では、侵入型のメタロイド元素 (X; X=B, C, N) を含むCrの電子構造を計算した。その結果、XとCr原子間の共有結合の強さは  $B > C > N$  の順序で変化し、一方、イオン結合の強さはこれと逆の順序で変化していることが分かった。また、X原子の第一近接位置にあるCr原子はX原子から遠ざかる方向に約40%変位し、その結果、侵入型原子の周りの6個のCr原子は、ほぼ正八面体を形成することが分かった。さらにこのX-Cr原子間距離は様々な  $Cr_mX_n$  化合物中でも観察されることから、bcc Cr中と同様な原子間相互作用が化合物中でも作用しているものと考えられる。

以上のように、クロムの機械的性質に及ぼす種々の要因、破壊機構およびクロム中の固溶原子の電子状態と化学結合に関する新しい知見が得られた。今後、クロムおよびクロム基合金についての基礎研究や特性改善のための材料開発に、これらの知見が有効に利用できるものと期待される。

## 本研究に関係した論文のリストおよび関連する章

### 1. 学会誌等

1. "Effect of surface imperfections on the ductility of pure chromium" 第2章  
M. Morinaga, T. Nambu, J. Fukumori, M. Kato, T. Sakaki, Y. Matsumoto,  
Y. Torisaka and M. Horihata  
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, **30** (1995) 1105-1110.
2. "ENVIRONMENTAL EFFECTS ON THE DUCTILITY OF PURE CHROMIUM" 第3章  
T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga, Y. Matsumoto and T. Sakaki  
Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, No. 3, pp. 407-410, 1995.
3. 「高純度圧延クロムの延性-脆性遷移挙動に及ぼす環境効果」 第3章  
松本佳久, 森永正彦, 南部智憲, 福森淳三, 榊 孝  
鉄と鋼, Vol. 81 (1995) No. 3, pp. 237-242.
4. "Alloying effects on the electronic structure of chromium" 第7, 8章  
Y. Matsumoto, M. Morinaga, T. Nambu and T. Sakaki  
J. Phys.: Condens. Matter, **8** (1996) 3619-3634.
5. "ALLOYING EFFECT OF 3D TRANSITION ELEMENTS ON THE DUCTILITY OF CHROMIUM" 第4章  
Y. Matsumoto, J. Fukumori, M. Morinaga, M. Furui, T. Nambu and T. Sakaki  
Scripta Materialia, Vol. 35, No. 11, pp. 1685-1689, 1996.
6. "MULTIPLE DEFORMATION EFFECT ON THE DUCTILITY OF CHROMIUM" 第5章  
Y. Matsumoto, M. Morinaga and M. Furui  
Scripta Materialia, Vol. 38, No. 2, pp. 321-327, 1998.
7. "Modification of electronic states of bcc Cr due to local atomic displacements around interstitial atoms B, C and N" 第9章



Y. Matsumoto, M. Morinaga and M. Furui

J. Phys.: Condens. Matter, **11** (1999) 767-778.

8. "Microscopic Fracture Mechanism of Sintered Chromium with Ultra High Purity" 第6章

Y. Matsumoto, S. Ohta, N. Aoki and M. Morinaga

Materials Science and Engineering: A, to be published.

9. "Effect of surface polishing on the ductility of chromium exposed to various environments" 第3章

Y. Matsumoto, S. Ohta, N. Aoki and M. Morinaga

投稿準備中.

## II. 国際会議

1. "Electronic Structure of Alloying Elements in Chromium"

Y. Matsumoto, T. Nambu, M. Morinaga, M. Furui and T. Sakaki

International Symposia on Advanced Materials and Technology for the 21st Century, Abstracts of The 117th Meeting of JIM (1995) 24.

2. "Alloying effect and environmental effect on the ductility of chromium"

M. Furui, Y. Matsumoto, T. Nambu, J. Fukumori, M. Morinaga and T. Sakaki,

International Symposia on Advanced Materials and Technology for the 21st Century, Abstracts of The 117th Meeting of JIM (1995) 130.

## III. その他

1. 「クロムの加工法に新たな展開が期待できるか」

松本佳久

まてりあ, 第35巻, 第12号(1996), p.1356.

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 森永 正彦博士に心から感謝の意を表します。また、本研究に対して御助言と御討論を頂き、折に触れて御激励下さった同助教授 村田 純教博士に深く感謝いたします。さらに本論文をまとめるにあたって有益な御助言と御討論を頂きました名古屋大学教授 宮田 隆司博士ならびに同教授 石川 孝司博士に深謝いたします。

本研究に用いた貴重な高純度クロムの提供および実験装置の設計試作にあたって多大な御協力を頂きました東ソー(株)化学研究所 榊 孝博士、および実験に関して御助言いただきました同(現:ナルコ・ジャパン(株))加藤 雅敏博士に厚く御礼申し上げます。計算全般については、名古屋大学助手 湯川 宏博士、実験については名古屋大学技官 佐々木 康俊氏、富山大学工学部物質生命システム工学科助手 古井 光明博士、鈴鹿工業高等専門学校材料工学科助手 南部 智恵氏、三菱重工業(株)広島製作所 福森 淳三氏、機械技術研究所 鳥阪 泰憲博士、同 堀端 眞彦博士に御協力を頂きました。ここに深く感謝致します。

また、電子構造の計算には岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所電子計算機センターのNEC SX-3 model 34Rスーパーコンピュータも使用したことを記し、同センターに感謝の意を表します。

本研究における実験・計算の遂行に当たっては、名古屋大学大学院工学研究科 材料機能工学専攻 材料設計工学講座、豊橋技術科学大学 生産システム工学系 機械材料研究室の学部および大学院の学生、大分工業高等専門学校 制御情報工学科、機械工学科の学生に多くの協力を頂きました。

本研究は上に挙げた方々の御指導と御協力のもとに成し得たものであり、ここに記して心より感謝の意を表します。

最後に、本研究の遂行を常に暖かく支えてくれた両親・家族に感謝いたします。

1999年1月

松本 佳久

