

## 技 術 資 料

### 高純度クロムの性質と製造法

吉 田 進\*・大 庭 幸 夫\*

#### PRODUCTION AND PROPERTIES OF THE HIGH PURITY CHROMIUM

*Susumu Yoshida and Yukio Oba*

##### Synopsis:

High purity chromium and chromium base alloys have excellent oxidation resistance and strength at high temperature. But they have never been used as heat resistant materials, as they are extremely brittle at room temperature. A recent research by Wain and Greenaway, however, gives a great promise to this problem. They have succeeded in the preparation of chromium and its alloy which show a room-temperature ductility by very careful purification and mechanical working. This paper summarizes many researches, including Wain's, on the production and properties of high-purity chromium.

#### I. ま え が き

Cr は我国においても比較的資源に恵まれ、メッキ或いは合金鋼元素として広く利用されてきた。また近年ではジェットエンジン、ガスタービンの進歩につれて、高性能の耐熱材料が要望されるようになってきたので、英国、米国では高温で秀れた性質を有する金属 Cr および Cr 基合金が着目され、数年前からこれに関する研究が進められてきた。

しかし Cr は室温で極端に脆く、加工が困難なので耐熱材料として実用化する可能性については、疑念がもたれていた。然るに最近この脆性の原因が Cr に含まれる微量の不純物の影響であつて、それを除去すれば、Cr はかなりの靱性をもつという研究が発表され、改めて耐熱材料としての応用に希望を与えている。

さて数年前 Kroll は高純度 Cr を製造して、板に圧延することに成功した。そして Cr の靱性が他の体心立方金属、例えば Fe, Mo と同様に不純物特に O によつて失なわれると主張した。その後 Fine, Pursey 等は 37°C 附近に電気抵抗、ヤング率等の物理的性質に異常点が存在することを見出した。更に Sully, Brandes は純 Cr が室温よりやや高い温度において、急激に強靱な性質から脆い性質に挙動を変化させる転移温度 (brittle/ductile transition temperature) を有することを発見した。彼等は Cr の室温での脆さが、Cr の本質か或いは不純物の影響による性質かという基本的な問題を提起した。一方 Greenaway, Wain が昨年発表した論文は

この問題に一つの示唆を与える様に思われる。即ち彼等は室温である程度靱性を有する Cr および Cr 基合金の試作に成功し、Cr は本質的には脆くなく、靱性は微量の不純物、それも O でなく N によつて損われると述べて、Cr とその合金の将来に望みを託している。

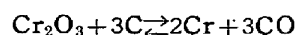
以上純 Cr 研究の今迄の荒筋に解れた訳であるが、なお今後の研究にまつべき多くの問題が残っている。

#### II. 純 Cr の製法

金属 Cr の工業的製法には、一般に酸化 Cr を Al によつて還元する方法 (aluminothermic法) が用いられる。しかしこの方法で製造された Cr は Al, Fe, Si, C 等を相当多量に含有する (Table 1)。従つてここでは一応高純度の Cr が得られるその他の主な製法を 2, 3 挙げてみよう。

##### (1) 酸化 Cr の C による還元法

酸化 Cr と C を適量混合し、高真空、高温の下で反応させる。反応式は



Kroll によると上記の反応は  $8 \times 10^{-3}$  mmHg の真空中では 700°C で始まり、1460°C で終了する。その際金属中には 0.38% 程度の C が残留するが、更に He ガス中で再溶解すれば 0.009% C 迄低下することも可能である。この方法は真空中で高温に加熱するため、揮発による損失が大きく、純度もあまり良好とはいえない。しか

\* 工業技術院機械試験所

Table 1. Chemical composition of various types of chromium.

Material	Analysis (%)												
	O	H	N	C	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Pb	Ca	Al	S
Iodide Cr, as deposited	0.014	0.0009	0.013	0.009	<0.001	<0.001	0.001	N.D.	0.001	N.D.	0.001	N.D.	
Special high-purity electrolytic Cr	0.034	0.032	0.022		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001 to 0.01	0.001 to 0.01	0.001 to 0.01	0.001 to 0.01	
Commercial electrolytic Cr	0.1 to 0.3	0.07	0.01 to 0.02	0.01	<0.001	<0.001 to 0.05	<0.001 to 0.01	<0.001	0.001 to 0.01	<0.001	0.001 to 0.01	<0.001	0.03
Aluminothermic Cr			0.04	0.02	0.14	0.32						0.09	0.02
Cr by reduction with Mg of Cr chloride	0.1				<0.01	0.01		<0.05			<0.01	<0.1	

しこの原理に基いて Cr 基合金を溶融状態で C と反応させ合金中に含有される微量の O を除去することができる。

#### (2) 塩化物の Mg による還元法

この方法は 1950 年 U.S. Bureau of Mines において研究された。製造工程は二段階に分かれる。最初の工程は Cr 塩化物を製造する過程であつて、Na と K の Cr 酸塩を塩酸と共にエチルアルコールと反応させて得られる。この塩化物は  $\text{CrCl}_3$  と  $\text{CrCl}_2$  の混合物で、多少酸化物を含有している。酸化物の存在はそのまま Cr を汚染する原因となる。従つてこれを除去するためルッポに Cr 塩化物とフラックス ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) を装入して、 $800^\circ\text{C}$  に加熱し酸化物の還元除去を行う。第 2 の工程は上記のようにして得られた Cr 塩化物を、Mg によつて還元して金属 Cr を得る操作である。還元反応は He ガスを満たした鉄製レトルト中で約  $800^\circ\text{C}$  で行われる。このようにして得られた Cr は不純物を硝酸で処理して除去すれば、純度 99.4% 以上に達し熱間加工も可能である。しかし酸化物を含有しない Cr 塩化物の製造が困難な点と、工程の途中で爆発をおこす危険がある点がこの製法の欠点である。

#### (3) 沃化物の解離法

Cr 沃化物を気密な石英容器中で加熱分解させて、W フィラメント上に析出させる方法である。この方法では非常に高純度の金属が得られる (Table 1)。しかし工業的な製法でなく、研究の目的で少量の純 Cr を必要とする場合にのみ用いられる。

#### (4) 電解 Cr の $\text{H}_2$ ガスによる還元法

電解採取した Cr を  $\text{H}_2$  ガスによつて還元する方法は前記の諸方法に比較すると、得られる Cr の純度および経済的見地から考えて最も有利である。従つてこの方

法の問題点について、章を改めて述べる。

### III. Cr の電解採取とその還元

Cr の電解採取の研究は Brenner, Hume-Rothery 最近では Greenaway 等によつて詳細になされている。本稿では彼等の論文から必要な部分だけ抜粋して記載する。

#### (1) Cr の電解採取法

電解採取は Cr メッキに準じて行われる。電解浴は  $\text{CrO}_3$  溶液に少量の硫酸或いは弗酸を添加したもので、標準組成浴はメッキ浴と同様に  $250\text{g/l CrO}_3$ ,  $2.5\text{g/l SO}_4$  である。陽極には純鉛製電極を使用する (Pb—Sb 合金電極の使用は、電着 Cr に Sb の汚染をもたらすといわれる)。陰極は色々工夫されているが、例えば一端をベークライトで密閉した銅または真鍮製の円筒状電極の使用が好適である。即ちこのようなタイプの電極は板状電極にみられる不均一な析出や樹枝状晶電着物を防いで比較的均一な電着物を得ると同時に、極板を内部から硝酸で溶解することによつて、容易に電着物を極板から分離できる。

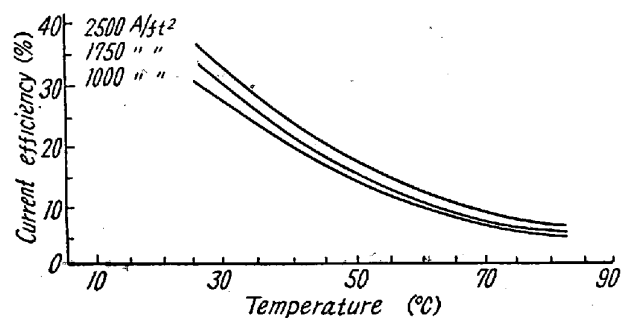


Fig. 1. Variation of current efficiency with temperature. (Hume-Rothery and Wyllie)

Fig. 1 は標準組成の電解浴を使用して電解した場合の、電流密度および電解浴温度の変化に対応して変る電流効率を現わした Hume-Rothery の実験結果である。これによると電流効率は浴温度が低く、電流密度が大きい程良効になる。しかし電流効率はこれ等の因子の外に電解時間の影響をも受けることを考慮せねばならぬ。つまり電着層の厚さが増大する程電流効率は減少するのである。

また電着 Cr には若干の H, O, N および微量の金属、非金属不純物を含有する。直ぐ後に述べるように、ある種のガス不純物の量は電解条件によつて著しく左右され、金属不純物の量は電解浴の純度により支配される。夫故に高純度の電解 Cr を採取するためには、電着物の純度、電着速度、電流効率等を考慮に入れて電解条件を決定すべきである。次に Greenaway が採用した電解条件を参考のため記しておく。

電解浴温度： 83°C

電流密度： 880amp/ft<sup>2</sup>

電解浴組成： 300g/l CrO<sub>3</sub>, 4g/l SO<sub>4</sub>

電解時間： 80~40h

標準組成の電解浴と比較して、浴温度、Cr 酸濃度が高く、とりわけ硫酸添加量の多いことが注目を引く。

### (2) 電着 Cr に含有される O および N

Table 2 に示された如く、電解 Cr に含まれる H および O 含量は浴温度によつて相違し、特に O 含量は浴温度による影響が大きく、浴温度の上昇と共に指数函数的に減少する。一例を示すと浴温 30°C では 0.87% O であるが、100°C では 0.024% O に減少している。また Greenaway によると O 含量は浴温の上昇につれて減少するが、83°C 以上では変化が大して認められず、電流密度の影響も殆んどない。しかし電解浴中の硫酸量の増加は O 含量を減少させると述べている。他方 O 含量に比

較すると H 含量は電解条件による影響は甚だ少ないが、O 含量と同様に浴温度の増加にともなつて、幾分含量を減ずる傾向がある。

さて O と H が電着物に如何なる形の化合物として含有されるかという点については未だ定説がない。Brenner は O, H が微細な含水酸化物 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O) の形に結合して存在するとの説を支持し、また Martine によると固体 Cr に対する H の平衡溶解度が非常に小さい所から (約 0.00001%), Fe や Ni に含有される H のように、金属格子中に侵入型として存在するのではなく、水素化物 (CrH, CrH<sub>2</sub>) として吸蔵されるとしている。いずれにせよ Cr に吸蔵された H は室温では安定であるが加熱すると H<sub>2</sub> ガスとして容易に放出される。Fig. 2 はその状態を示す。

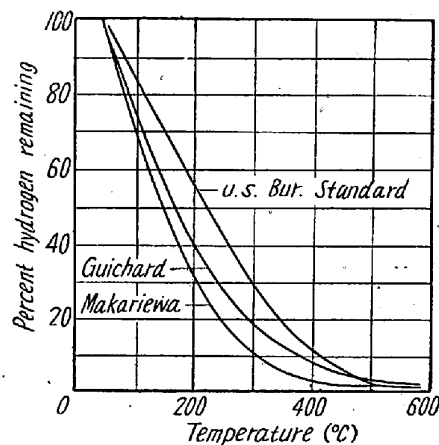


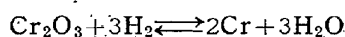
Fig. 2: Percentage of initial amount of hydrogen remaining in electrolytic chromium after annealing at various temperatures. (Brenner et al.)

### (3) 電解 Cr に含有される酸化物の還元 電解 Cr に含まれる酸化物は、H の場合と異つて簡単

Table 2. Oxygen and hydrogen content of electrodeposited chromium. (Brenner)

Bath	Temperature (°C)	Current density (amp/dm <sup>2</sup> )	Current efficiency (%)	Oxygen (wt%)	Hydrogen (wt%)
Standard	30	5	9	0.87	0.029
//	40	15	17	0.57	0.065
//	45	25	17	0.14	
//	50	80	22	0.35	0.056
//	65	40	14	0.22	0.033
//	75	60	13	0.117	0.020
//	85	80	11	0.052	0.014
//	100	300	< 4	0.024	0.013
High SO <sub>4</sub>	85	80	10	0.050	0.014
Dilute	85	80	18	0.113	0.017
Concentrate	50	20		0.49	0.042
Fluoride	85	80	27	0.24	0.034

に除去できない。しかもこの元素の微量の存在は、Crの性質に決定的な影響を与えとみなされている。従つて古くから Rich, Rohn 等により酸化物を除去する手段が研究されたが、現在では固体の状態、即ち粉末或いは薄片状の Cr を溶融点以下の温度において、 $H_2$  気流中で還元する方法が行われている。還元反応は次の式で進行する。



(低級酸化物の存在については、ここでは言及しない)

しかしこの反応は平衡定数が非常に小さいため、反応を右方へ進めるには、ガス中の水蒸気分圧が小さいことが必要である。

例えば、反応温度  $^{\circ}C$  : 1022, 1210, 1300, 1500

水蒸気分圧 mm : 0.29, 1.33, 2.02, 6.0

夫故に最初は高圧下や溶融状態で還元する試みがなされたが、必然的に種々の困難をとともなう。その後 Adcock, Kroll 等は完全に浄化された  $H_2$  ガスを大量に供給することによつて、常圧かつ溶融点以下の温度で還元を遂行した。Fig. 3 は Kroll が使用した還元装置の略図で、この装置の特徴はガスを循環させて大量供給に便ならしめ、かつ純粋な  $H_2$  ガスを得る方法として Zr

して、以後の反応を妨げる。これに反して Zr は水蒸気と反応した結果生成する酸化物を金属内部に拡散させて反応を阻止しないし、同時に N をも窒化物として除去できる。また Zr は凡そ  $800^{\circ}C$  で水素化物を生じ、 $1050^{\circ}C$  で H を放出する。Kroll はこの性質に基いて Fig. 3 の如く 2 ヶの Zr 炉を交互に操作して、ガスを連続的に供給した。なお 200g の Zr の水素化物で約 40l/h の純  $H_2$  を発生できるという。

次に還元温度の制約について考察しよう。前述した如く  $H_2$  ガス中の水蒸気の許容分圧を高め、かつ反応速度を早めるためには、なるべく高温で還元するのが有利である。しかし還元温度が高過ぎる場合生ずる障害は、Cr 粉末の焼結を招いて、ガスと金属の間の接触が妨害されかえつて還元を遅らす結果となることである。Cambell は  $1500^{\circ}C$  で 5 時間  $H_2$  ガスで処理した後 Cr 粒子内部に進行した還元層の厚さを測定した。この実験において還元層は直径 0.06in 以上の Cr 粒子では中心部までおよばなかつた。従つて粉末 Cr の粒子の直径または薄片 Cr の厚さは、焼結の防止と還元を粒内まで完全に達成することを考えあわせて、0.025~0.006in が望ましい。

更に還元温度に関連して注意せねばならぬ問題は、還元炉耐火物の選択である。シリカ若しくは含シリカ耐火物は、 $1000^{\circ}C$  以上では純  $H_2$  によつて侵され揮発性の SiO を生成する。

温度  $^{\circ}C$  : 900, 1200, 1300, 1500

SiO 蒸気圧  $10^{-3}$  mmHg : 0.5, 100, 700, 7000

SiO と Cr は次の如く反応する。



上記の反応は  $1200^{\circ}C$  以上では反応が激化する。従つて  $1200^{\circ}C$  以上の還元温度を採用する場合は、シリカを含まない耐火物を使用する必要がある。通常この目的には純  $Al_2O_3$  製耐火物を使用される。

なお Greenaway は  $1500^{\circ}C$ , 4 時間の還元によつて次に示す結果を得た。

O N

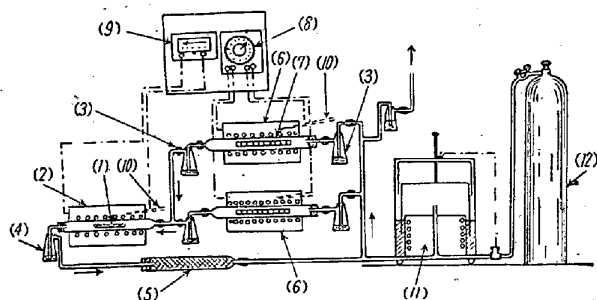
還元前の電解 Cr : 0.11%, 0.002%

還元後の " : 0.005%, 0.001%

(5) Cr に含有される O の定量

Cr に含まれる O は一般には真空溶融法 (vacuum fusion method) によつて定量される。この方法は精密な分析装置を必要とするが、Adcock により提唱された簡単な O 定量法があるので紹介しておく。

電解 Cr は希塩酸に完全に溶解する。しかし電解 Cr



1. Chromium powder
2. Hydrogen reduction furnace
3. Mercury-seal check valve
4. Sulfuric acid bubbler and dryer
5. Phosphorus pentoxide dryer
6. Zirconium hydride furnace
7. Zirconium hydride briguets
8. Time clock
9. Pyrometer controller
10. Thermocouples
11. Gas holder
12. Hydrogen supply

Fig. 3. Diagram showing hydride and reduction furnace layout.. (Kroll)

の水素化物の解離を利用した点である。理論的には  $H_2$  発生に利用できる水素化物には Zr の外に Ti, Ta, Nb, V, U, Ce の水素化物が考えられる。しかし費用の点で実用に供し得るのは Ti と Zr である。Ti は Zr と同様に自身の重量の約 2 倍の H を吸着する。しかし Ti はガス中の水蒸気と反応する際、表面に酸化被膜を生成

を真空中で 800°C 以上の温度で加熱したものを溶解すると、少量の不溶性沈澱を生成するに至る。これは最初電解 Cr に含有されていた極めて微細な酸化物（塩酸に可溶）が、真空加熱によつて成長し凝集して、不溶性酸化物（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）を生成した結果で、酸化物の凝集過程は顕微鏡観察によつて確認されている。以上の原理に基いてなされた分析結果と真空溶融法による分析結果の比較が研究者によつて行われているので Table 3 に掲げた。

Table 3. Comparison of vacuum-fusion and insoluble oxide methods of oxygen determination.

Sample	Oxygen content (%)	
	Sully's results From insoluble oxide method after annealing 1 1/2 h in vacuum at 850°C	By vacuum-fusion
A	0.23	0.18
B	0.025	0.02

#### IV. 溶解、粉末冶金及び熱間加工

##### (1) 溶解

Cr または Cr 基合金の溶解は高周波炉或いはアーク炉で行われる。Cr の溶融点は約 1860°C といわれ、溶融状態では甚だ活性でガス（不活性ガスを除く）は勿論耐火物とも反応するので、純度の高い状態を維持しつつ溶解することは容易でない。

高周波炉溶解ではルッポと雰囲気汚染の源となるがとりわけルッポからの汚染は致命的欠陥となつている。しかも Sully, Brand の実験によると、Cr より溶融点の低い Cr 基合金を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルッポで溶解した結果、0.2~0.3% Al の汚染を生じ、特に Ti, Zr を含有する合金は一層顯著に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を侵すという。現在このような汚染を避ける耐火物として、 $\text{ThO}_2$  被覆のルッポか或いは含 Ti 合金に対しては Zr とアルカリ土類金属または Mg との複酸化物のルッポが有効であるといわれているが、完全なる汚染の防止は難しいようである。次に溶解に際して問題となるのは、雰囲気中の O および N の汚染である。Cr の場合 N の汚染を避けることは比較的容易で、高真空または浄化された不活性ガス中で溶解すれば N 含量はむしろ減少する。これに反して O の汚染の防止は甚だ困難である。例えば水素還元処理を行つた電解 Cr を  $5 \times 10^{-4}$  mm-Hg の真空中で溶解しても、O

含量の増加は免れないという。U. S. Bur, Mines ではルッポからの汚染を防ぐ溶解法として高周波点滴溶解法 (drip melting) を考案した。原理は Cr 棒を高周波コイル内に徐々に降下させつつ溶融し、溶滴を水冷式銅ルッポで受ける方法である。溶解を  $\text{H}_2$  ガス中で行えば残留酸化物の還元をもなし得る。

最近では Cr の溶解にも Ti 等の高溶融点を有する金属の溶解に用いられているアーク溶解がもつぱら適用される。この方法に関しては多くの文献に詳述されているので省略するが、要するに水冷式銅ルッポが溶融金属にぬれないために、ルッポより生ずる汚染は殆んどない。ただ通常使用される非消耗性 W 電極はときおり 0.01% 以下の W が溶融 Cr に含まれる原因となるのでこれを避けるためには消耗性焼結 Cr 電極の使用が推奨されている。

##### (2) 粉末冶金

溶解→鑄塊法の欠点は既に指摘した通りであるが、粉末冶金法は溶解、加工の工程を省ず、成型金属を得るので、汚染を招く機会が極めて少い。電解 Cr は脆くボールミルによつて容易に粉碎される。その際他金属の混入を避けることが必要である。このためには鉄鋼製ミルおよびボールを Cr メッキして使用するか、或いは鉄鋼製ミルおよびボールをそのまま用いて、得られた Cr 粉末を硝酸で処理して混在する鉄分を除去する方法を取らねばならない。次の段階は粉末の成型である。成型体に強度を与えるために結合剤(ワックス)を使用し、ダイス中で 20~30t/in<sup>2</sup> の圧力を加えて所要の型に圧縮する。最後に  $\text{H}_2$  ガス気流中において 1450~1500°C, 3~4h の焼結を行つて全工程を終る。この焼結体は数%~15% 以上の気孔度を有するが、熱間加工で減少せしめ得る。また Cr の水素化物の粉末を用いて焼結する方法もある。この方法によると成型の際結合剤を要しない。なお焼結 Cr の性質については後で述べる。

##### (3) 熱間加工

Cr は純度が向上するにつれて、高温で幾分靱性を有するに至ることは、1930年以前から Marden, Rich 等によつて発表されていたが、当時は実際の加工は容易に行われなかつた。数年前 Gilbert, Johansen は水素還元処理を施した電解 Cr を、アーク炉で溶解して、その鑄塊を 500°C において板に圧延し、更にスエーディングによつて針金に加工した。

彼等は最初鑄塊を 1200°C で歪取り焼鈍を行つた後表皮を削り取り、軟鋼のシースで被覆して、謂ゆるシース鍛造を行つた。この予備鍛造で鑄造組織を破壊された



Fig. 4. As cast, worked and annealed structure of chromium.  
Left to right:— as cast; forged 25% reduction; forged 25% reduction and annealed for 1h at 1200°C in hydrogen. (Gilbert et al.)

鑄塊は、 $H_2$  ガス中で 1200°C, 1h の結晶微細化焼鈍をしてから 500°C で圧延することができた。Fig. 4 は熱間加工の各段階における結晶組織を示す。Gilbert はこの実験でO含量の少い鑄塊は加工中亀裂の発生が少く、加工中に生ずる外気からの酸化がCrの靱性を害する最大の要因であるとしている。

最近 Wain はこれと全く対照的な見解を発表した。即ち彼によればCrの靱性の劣化は加工の際外気からの汚染によつてもたらされるが、OよりもむしろNの影響が著しく、外気から充分保護された状態では注意深い鍛造、圧延技術によつて加工が可能であるのみならず、加工された試験片は、室温においてさえ靱性を示す。Fig. 5 は圧延された試験片の室温における曲げ試験の結果を現わす写真である。

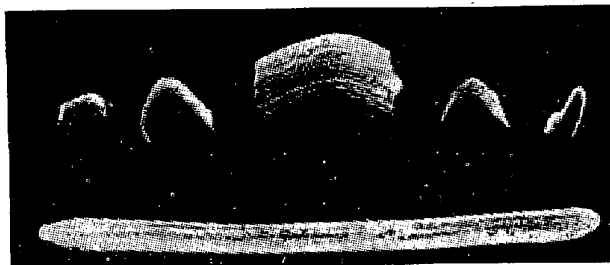


Fig. 5. Some examples of chromium strips bent at room temperature. (Wain)

Crの靱性におよぼすN、Oの影響については後述することとし、ここではWainの加工法の概略を記載しておく。彼は前記のGibbertの加工法に比較して更に完全に外気よりの汚染を防止するため、シーソ加工を行つたことは勿論であるが、各工程前に鑄塊表面の除去をなし特に圧延に際しては、鑄塊とシーソの間に存在する空気より生ずる汚染をも避けるために、アルゴンガス中でシーソする方法や予め鑄塊にFeまたはCuメッキを行つて、その上にシーソを被覆して加工する等の複雑な処理によつて好結果を得た。またFig. 6は最初の鍛造の際発生し易い鑄塊の亀裂を避けるため研究された鑄塊の結晶構造(柱状晶)と鍛造方向の関連を図解したものである。

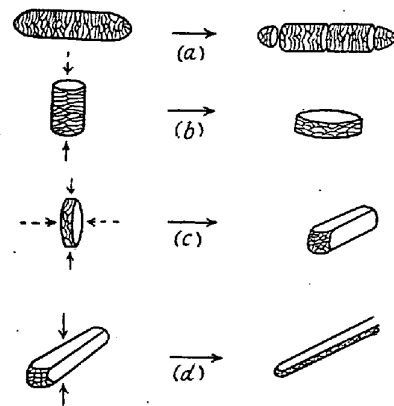


Fig. 6. Schematic representation of the stage-in forging an as-cast ingot. The direction of forging in relation to the grain structure is indicated at each stage.

彼の論文で興味あるもう一つの資料は、以上のような加工法の採用によつて、各々5%W, 1%Tiを含有するCr基合金の熱間加工に成功したことで、この実験結果は従来加工の点で実用が困難視されていたCr基合金の発達に一つのエポックをなすものと思われる。

## V. 純Crの性質

純Crが他の遷移元素に類似した性質を有することは当然推察されるが、一方それ等の金属に見られない特有の性質も持っている。類似した性質としては室温附近に靱性から脆性に挙動を変える転移温度(Transition temperature)を有することであり、また独特の性質としては約37°Cにおいて物理的性質の不連続点を示すことである。

### (1) 衝撃試験と曲げ試験

SullyはCrの転移温度を見出すため、Feの転移温度の研究において慣用されている衝撃試験を行つた。しかも小型の衝撃試験機を使用したにも拘らず試験片の靱性が極めて乏しいために、試験機の感度が充分でなく、実験値の再現性は良好でなかつた。衝撃値も室温で凡そ0.5ft-lb, 600~700°Cにおいてさえ僅かに8ft-lb程度に過ぎなかつた。しかしながら曲げ試験では純Feの衝撃試験の際示されるような鋭い転移温度を見出すことができた。

Fig. 7は曲げ試験機の略図で、炉の中に2本の $Al_2O_3$ の丸棒を支点として試験片を載せ、挺子によつて拡大された加重を同じく $Al_2O_3$ 棒を通して試験片の中央に加えて、生ずる撓みを挺子に取り付けたダイヤルゲージによつて読み取る。また加重は電動機→減速歯車→ウェィバーを径で伝達され、ストレインゲージで測定される。

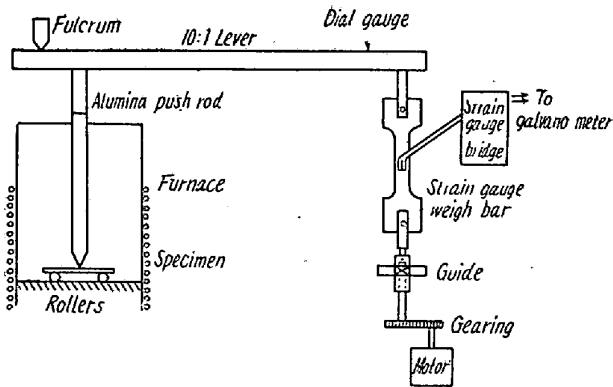


Fig. 7. Apparatus for bend tests on chromium at elevated temperature at controlled rates of strain. (Sully)

試験片は衝撃試験と同様に焼結 Cr を使用した。大きさは  $2\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 0.15$  in, 支点両端の距離は 1.75 in, 試験片の最大撓みは 0.2 in である。

試験には 2 つの様式がある。第 1 のタイプは加重を徐々に増加させて試験片を撓ませ、試験片に亀裂が生ずるか、或いはフルスケールに至るまで曲げる方法である。このような試験を高温より低温へ順次各温度で繰返して試験片が弾性範囲内で割れる温度(転移温度)を見出す。第 2 のタイプは試験片の歪速度を一定にして試験する方法で、この試験では歪速度が転移温度におよぼす影響を知ることができる。

さて試験片が靱性領域にあるか、脆性領域にあるかの判定は、試験片が弾性範囲内で割れるか或いは塑性的変形を示すかによつて決定される。実際の試験においてもこの区別は狭い温度範囲で明瞭に現われる。Fig. 8 は応力-歪曲線の代表的な一例である。図から判るように、190°C では試験片に亀裂を生じ、195°C ではフルスケールまで撓んでいる。この結果は転移温度が 190~195°C の間に存在することを示すものである。

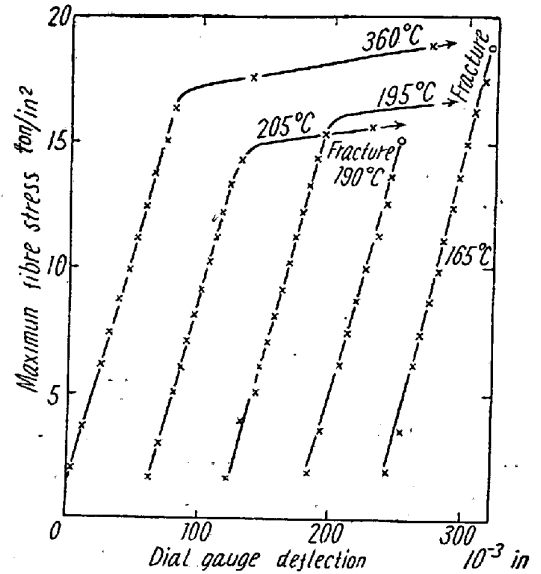


Fig. 8. Stress/strain curves at various temperatures in bend test. (Sully)

また歪速度が転移温度に与える影響に関しては、かなり以前 Goodwin 等の沃化 Cr の圧縮試験によつて認められていたが、Sully は曲げ試験で両者の関係を数量的に示した。

歪速度 in/mn: 0.00297 0.0696 0.77

転移温度 °C: 60~70 70~80 110~120

なお Table 4 は夫々電解 Cr と Cr の水素化物から製造された各焼結試験片の化学分析値と転移温度を現わした表で、この表によると試料の化学組成による転移温度の変化が認められる。この場合転移温度の最低値は 50°C であり、前述した Wain の行つた曲げ試験の結果室温で靱性を示したとの報告(転移温度が室温、若しくはそれ以下であることを意味する)と著しい相違がある。これについては後章において述べる。

(2) 引張り試験

各研究者によつてなされた引張り試験の結果は、甚だ

Table 4. Transition temperature in bend test. (Sully)

Sample	Ductility		Analysis (%)				Hardness V. P. N (1kg)
	Brittle at and below (°C)	Ductile at and above (°C)	O	Si	Fe	N	
Electrolytic chromium							
S42	80	90	0.019	0.05	tr.	0.04	71
S44	25	50	0.012	0.05	0.05		48.5
S56	50	55	0.87	0.02	0.02		72
Hydride chromium							
S15	350	400				0.04	
S16		240	0.041	0.34	0.61	0.02	133.4
S26	390	400					144

Table 5. Results of tensile test at various conditions.

Investigator	Testing temperature (°C)	Surface condition of test piece	Max. stress (lb/in <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Sully	Room temperature 900	Probably no treatment "	135200	0
			103600	5
Gillbert	Room temperature 700	Unknown "	127000	0
			41000	30
Wain	Room temperature " "	Ground and filed. Acid etch. Electropolish.	89000	0
			78500	11
			74500	15

しく異つている (Table-5). この原因は試験片の純度, 製法, 加工, 熱処理, 大きさおよび形状等の相違に基づくものである. 表の結果の内 Wain の電解研磨された試験片が室温で 15% の伸びを示しながら, ヤスリ, 金剛砂で機械的に研磨された試験片の伸びが 0% であることは注目される. この現象は Cr の脆性が冶金的因子は勿論であるが機械的因子 (特に切欠脆性) の影響に対しても一層敏感である故と思われる.

### (3) 物理的性質

純 Cr の物理的性質は数年前 Fine, Greiner 等によつて, 各温度におけるヤング率, 内部摩擦, 熱膨脹係数電気抵抗が求められている.

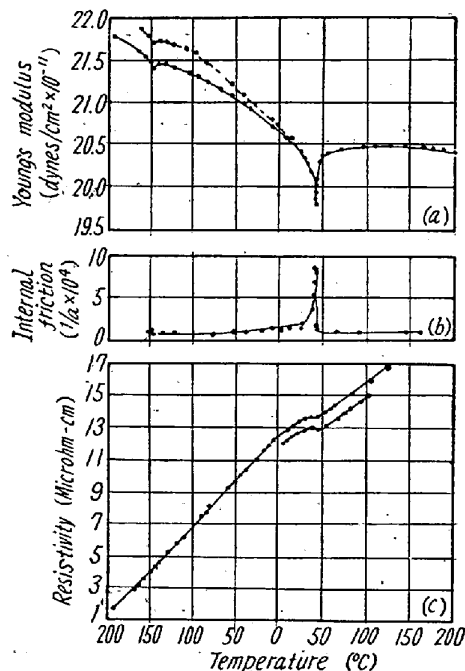


Fig. 9. Variation of the physical properties of chromium with temperature. (Fine, Greiner and Ellis)

Fig. 9 に示された如く, これ等の性質は全て約 37°C 附近に不連続点を有し, ヤング率には -150°C にも不連

続点が存在する. また Pursey によるヤング率, 剛性率の研究では 36.5°C と 42.5°C に屈折点を認め, この屈折点は試料に含有される特定の不純物によつて変化するといわれるが, 詳細は不明である.

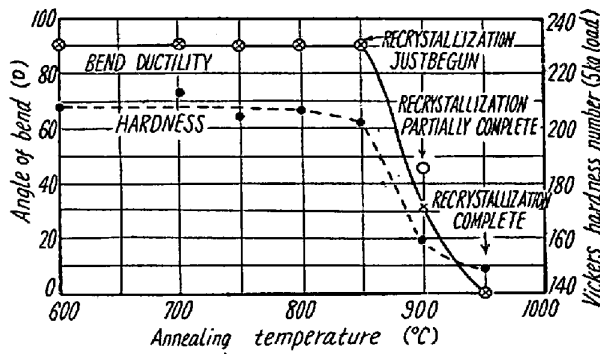
Sully はこの物理的性質の異常を, Cr の結晶格子が理想的な体心立方格子からずれた結果であると説明している. しかし現在まで X 線回折によつては格子常数の変化は認められていない.

## VI. 転移温度に及ぼす不純物の影響と転移の機構

Fe, Mo において脆性-靱性転移温度が存在することは既に述べたが, これ等金属の転移温度は, 現在得られる水素還元処理電解 Cr の O 含有量より, はるかに微量の O の増加によつて著しく上昇する. しかし Cr の場合 Table 4 によると, 試験片 S<sub>42</sub> と S<sub>44</sub> は O 含有量差が僅かに 0.007% 程度でありながら転移温度差は凡そ 40°C もある. 他方 S<sub>56</sub> は S<sub>42</sub> および S<sub>44</sub> に比較して O 含有量は 0.5% 以上の差があるにも拘らず, 転移温度は S<sub>42</sub>, S<sub>44</sub> より低い. 従つてこれから考えると, O 含有量は転移温度に関係がないように思われる. Sully は特別に製造された O 含有量の少い試料 (0.002%) も室温ではやはり脆性を示すことを認めた. 彼はその結果 O 含有量は転移温度には関係なく, 若しあるとしても, 0.002% 以下にしなければ O を減らせたための影響は明瞭に現われないとの見解をとり N の影響についても同様な推察を下している.

また Wain は O と N の影響を研究するため熱間圧延で製造された試験片を純粋な O および N ガス中で一定時間 700°C に加熱した後, 室温で曲げ試験を行つた. 実験の結果 O ガス中で加熱された試験片は全て靱性を示し N ガス中で加熱された試験片は亀裂を生じて脆性を示した. 彼は更に Cr の再結晶が靱性におよぼす影響についても述べている. 即ち Fig. 10 は焼鈍による再結晶の





- Bend test on electropolished specimen
- × Bend test on etched specimen
- Vickers diamond pyramid hardness

Fig. 10. Effect of recrystallization on room temperature ductility. (Wain)

進行度と室温における試験片の靱性との関係を現わしたものである。再結晶の進行度は硬度の測定とX線回折によつて確められた。図から明らかなように再結晶の開始温度である850°C、2hの焼鈍を行つた試験片は、室温において充分曲げることができた。また950°C、2hの焼鈍処理では、試験片は完全に再結晶し、室温では全く脆性を示した。しかしながら鉄メッキ、シース被覆の二重処理を行つて後熱間加工した試験片は、再結晶後といえども電解研磨によつて表面の汚染層を除去すれば、室温における靱性を回復する。これに反して普通の熱間加工によつて製造された試験片は、再結晶後に電解研磨を行つても靱性を回復しない。

Wain は以上の結果を Sully の実験結果と比較して次の如く述べている。

(a) Cr の脆性をもたらす元素はOでなくNであること。

(b) 再結晶したCrは本質的には靱性を有するが、不純物の影響を受けて靱性を失い易い。Sullyの用いた試料は焼結Crであつたため、再結晶された状態にあつたのである。

(c) 焼結Crは残留気孔による応力集中を生ずること。

以上の点を指摘して、Sullyの実験におけるCrの室温での脆性について説明している。

### (2) 転移温度におよぼす他元素の影響

前節で述べた電解CrとCrの水素化物の焼結によつて製造された試験片の転移温度には相当の差違が認められる点について考察してみよう。Sullyは添加金属元素が転移温度におよぼす影響を確め、更に進んでCrの転移温度を低下させるに効果ある元素を発見するために、(純鉄ではMnの添加によつて、転移温度を低下せき

得る) Fe, Al, Si, Co, Ni, Mn, Cu, Crを少量添加して転移温度を測定した。Fig. 11によると、これ等の元素はいずれも程度に差はあるが、転移温度を急激に上昇させている。またこれから水素化物を原料としたCrが電解Crに比較して転移温度が高い現象は、水素化物に多量に固溶されているFe, Si, Al等の不純物の影響が集積した結果と考えられる。

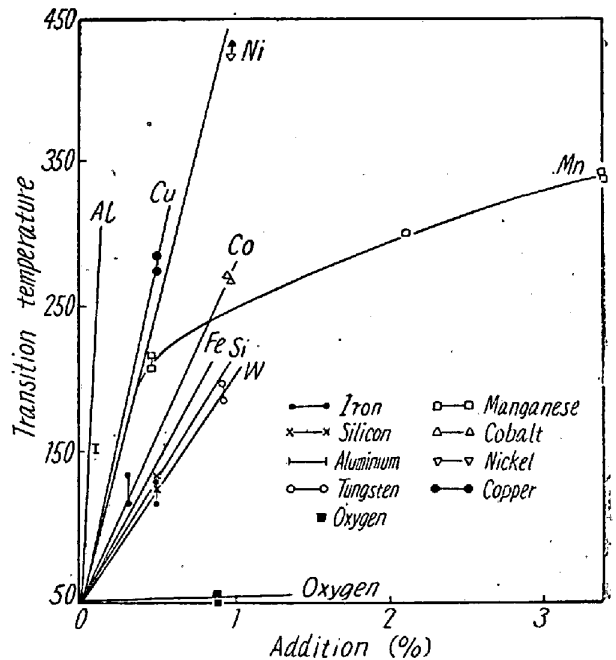


Fig. 11. Effect of added element on the brittle ductile transition of chromium in bend test. (Sully, Brandes and Mitchell)

### (3) 割れと転移温度の機構

Crの脆性領域における割れと転移温度の機構の理論的解明は未だ余り進んでいないが、ここでは従来の研究を取りまとめて報告する。

Crの室温における割れは劈開による。劈開面は決定されていないが、一般に体心立方金属は(100)面に沿つて劈開する所から、Crも恐らく同様な劈開面を有すると思われる。Rees, Hopkinsによると転移温度以下における純鉄の割れは、O含有量が極めて少ない場合は結晶粒内破断であるが、O含有量が増加して転移温度が上昇すると、部分的に粒界破断を生ずるに至る。この現象はOが粒界に欠陥を生成する結果である。従つて最初の破壊核は粒界に生じ、粒内破断または粒界破断として拡大される。しかしCrの場合割れはすべて完全に粒内破断であつて、微視的酸化物、窒化物による粒界欠陥を見出せない。Cottrellは液体空気の温度におけるFeの単結晶の割れは転位(dislocation)がN, C原子によつて“anchor”された状態で生じ、若しもこれ等の原子

によつて“anchor”されなければ単結晶は亀裂を生ずる前にじりによつてかなり変形すると述べている。Wain はこの説を引用して Cr の脆性が、低温における純 Fe の割れの現象に類似している点を指摘して、同様に Cr は固溶された N 原子の影響によつて脆性を示すと主張している。

Cr の変形に関して興味ある事実は、曲げ試験では全く脆性を示す温度においても、圧縮試験では靱性を現わす、つまり圧縮力に対しては転移温度が低下することである。非常に脆い物質でも単一方向の応力に静水圧が重畳して加えられると、幾分塑性的挙動を示すことは既に知られている事実である。Bridgeman はイオン結晶や大理石について、このような実験を行つている。一般に塑性変形は結晶のじり面方向の剪断応力が、ある臨界値を越えた時に生じ、割れは劈開面に垂直な応力がこの面の凝集力を越えた時に生ずると考えられる。換言すると脆性はじり面方向の剪断応力が最大じり抵抗に達する前に、劈開面に垂直な応力が劈開力を越える時に現われ、靱性は逆の場合にあらわれる。ところで一方向の引張りまたは曲げの応力に、二軸若しくは三軸方向の圧縮応力を重畳させると、劈開面に垂直な応力成分が減少して、それが劈開力を越える前にじり応力が最大じり抵抗に達する可能性が生ずる。これで一応、脆性に対する圧縮応力の影響が説明できる。同様な考え方で転移温度の存在も説明される。即ち Fig. 12 にみられるように劈開力および最大じり抵抗は温度の上昇にともなつて減少する。しかし減少の勾配が異なるので、ある温度では両者は等しくなる。図で T はこの温度を示す。従つて T より高温側

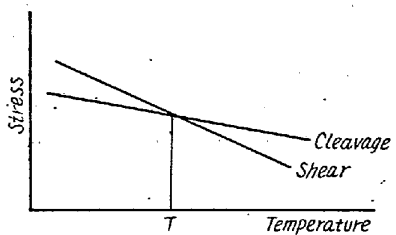


Fig. 12. Idealized diagram showing dependence of cleavage stress and shear stress on temperature for a metal having a brittle temperature range.

では物質は靱性を現わし、T より低温側では逆の現象を呈することになる。

また Kramer; Maddin は体心立方金属の脆性が歪速度の影響を受ける事実を、応力とじりの開始の間に生ずる遅れ時間 (delay time) によつて説明している。このような遅れ時間は温度と共に変化するもので、Cu, Al の如く容易にじる単一のじり面をもつ面心立方金属では非常に短い。これに比較して体心立方金属のじり機構は複雑であるため、遅れ時間は長くなる。従つて遅れ時間を考慮せねばならぬ温度においては、急激な応力を与えられるとじりで変形する前に割れ、温度が上昇して遅れ時間が短縮されるとじり変形を示すようになる。この説は前で述べた Cr の転移温度と歪速度の関係をよく説明している。しかし Cr の転移におよぼす不純物の影響についての説明にはならない。

## VII. むすび

以上高純度 Cr の製法、加工並びに性質について、現在までの研究の概略を紹介した。繰返して述べたように研究の焦点は Cr の脆性が本質的なものか或いは不純物によるものか、また例え不純物の影響によるにしろ果して純度を上げることによつて、金属材料として応用可能な程度の靱性を与えることができるかという点にある。これについての解答は今後の研究によつて解決せられるべき問題である。特に Co, Ni 等重要耐熱金属資源に乏しい我国にとつても等閑視できない問題であろう。

なお Sully の著書“Chromium” (1954) は以上の問題に関する現在のところ最も詳細な参考書であつて、1953年の初めまでの研究論文は参考文献として網羅されている。この論述もこれによるところが多かつた。更に最近の重要な文献としては Greenaway, Wain: J. Inst. Met. 83 (1954) 121~142 がある。(昭和 30 年 5 月寄稿)

後記: なお最近 (1955年10月) 米国の Philadelphia 市で行われた National Metal Congress において、“Conference on ductile chromium metal and its high alloys” が開催され、この問題についての最近の研究状況が講演、討論されたようである。ここに附記しておく。