

固体材料の基礎的考察 (一)

鈴木 史郎

まえがき

材料の対象として、最も身近な固体材料について考えよう。

われわれが、ある材料を使用する場合、あるいは、ある目的にしたがつて材料を選択する場合に、次のような科学的考察が必要となってくる。

(1) 原料は何か、(2) どのようにしてつくられたものか、(3) どのような性質をもつか、(4) なぜそのような性質があるのか、(5) どのような目的で使用されるか、(6) どのようにして使用するか。

これら諸問題のうち、(4)に重点を置いて考えたい。この理由は、固体材料の種類がきわめて多種であり、その性質も多様であるため、多くの材料についての大量の知識を学ぶこと、与えることがほとんど不可能であるということである。それよりも、材料の性質の基礎となる基本原理——物質の構造と性質の関連性——を理解した方が、より合理的ではなからうか。

このような観点から生まれた学問が材料科学 (materials science) である。材料科学は固体物性論を基礎としたものであるため、専門書は難解なものが多い。そこで、初学者にも理解し得るように留意し、内容も身近な材料、現象に触れるように

1. 物質の構造と性質, 2. 金属, 3. セラミックス, 4. 有機材料, 5. 巨視的考察 (複合材料その他), 6. 表面処理

の順でまとめてみた。

1. 物質の構造と性質

すべての物質は直径 $10^{-8} \sim 10^9$ cm の極微の粒子、すなわち原子またはイオンの空間的な集合によつて構成されている。これらの原子やイオンの種類、結合の仕方、あるいは集合状態などは、物質の如何に拘らず、物理的、化学的性質と密接な関係を有する。したがつて、物質の性質を理解するためには、その微細構造についての知識が必要である。

■ 1・1 物質の構成単位

物質の種類はきわめて数多いが、性質の異なつた 100 種程度の成分を仮想すれば、すべての物質はこの成分、すなわち元素 (element) の組合せによつてできている。各元素は、それぞれ一定の質量をもつた原子 (atom) という微粒子からできている。

原子は物質構成の最小単位であり、質量のほとんどが集中する原子核 (atomic nucleus) と電子 (electron) とによつてできている。

負電荷をもつた電子は、電子雲 (electron cloud) として正電荷をもつた原子核の周囲をとりまいている。電子の運動や存在は確率的なものであるため、存在確率の最も多い場所を電子かく (electron shell) と呼ぶ。電子かくは原子核のまわりをいくつもの層となつてとり囲んでいる (図 1・1)。一方、原子核は核の電荷を決定する陽子 (proton) と、電気的に中性な中性子 (neutron) などの核子によつて構

成されている。陽子の数は周期律表における元素の順番（原子番号）に等しい。

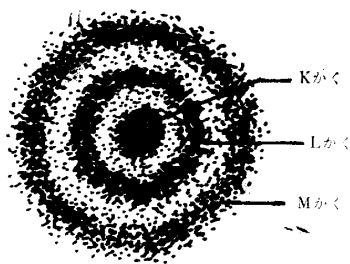


図1-1 原子の切断模型

中性原子においては、陽子の数と電子の数、すなわち原子核の陽電荷と核外電子の陰電荷とが等しい。イオン (ion) は、この中性原子より電子の一部が失われたり、電子が外部より与

えられたりしてできたものである。

原子がイオンになりやすいかどうかということとは、原子が電子を引きつける能力によつてさまる。この尺度として電気陰性度 (electronegativity) という値がある。陰イオンになりやすい原子は電気陰性度が大きく、陽イオンになりやすいものは小である。

分子 (molecule) は、同種または異種の原子がいくつか集つてできた一つのまとまつた原子団である。したがつて、物質の独立最小単位でもあるが、結晶性物質、高分子物質などは非常に多数の原子やイオンが結合したものであるから一つの塊自体が一つの分子となる。

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	
1									
2	3 Li 6.939	4 Be 9.012							
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.31							
4	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.96	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.91
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 ~ 71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 ~ ~	原子量は1965年の値を適当に四捨五入したもの () 内の数は最も安定な同位体の質量数					

ランタニド	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (147)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96
アクチニド	89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)

■ 1・2 元素の性質と電子配列

100 数種の元素は、みな同じ微粒子によつて構成されるが、その性質が異なるのは何故だろうか。

元素の性質をしらべると、性質のよく似た元素がいくつかある。これらの元素は、決して原子量または原子番号が接近しているというのではなく、原子番号順で、ある一定の間隔をもつて出現してくる。周期的に変化する性質として原子半径、原子容、密度、電気陰性度、融点、沸点、蒸発熱、融解熱、原子価、硬度、電気抵抗、熱伝導度、化合物の物性、などが挙げられる。図 1・2 は原子の大きさの周期性を示した

ものである。

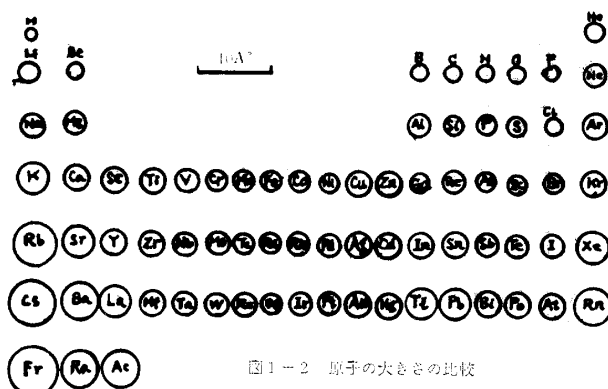


図 1-2 原子の大きさの比較

このように、ある一定の間隔で同じような性質がくり返えされることが周期律 (periodic law) であり、周期律表 (periodic table) により元素は系統的に分類され、その性質も推定

	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
								2 He 4.003
			5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 19.00	10 Ne 20.183
			13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
46 Pd 106.4	47 Ag 107.88	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

中性原子における電子の核外配置

原子番号	元素	K	L	M	N	O	原子番号	元素	K	L	M	N	O	P	Q.
		1 s	2 s 2 p	3 s 3 p 3 d	4 s 4 p 4 d	5 s 5 p 5 d			1 s	2 s 2 p	3 s 3 p 3 d	4 s 4 p 4 d 4 f	5 s 5 p 5 d 5 f	6 s 6 p 6 d	7 s
1	H	1					46	Pd					10		
2	He	2					47	Ag					10		
3	Li	2	1				48	Cd	36				10	2	
4	Be	2	2				49	In	クリプトン殻				10	2	1
5	B	2	2	1			50	Sn					10	2	2
6	C	2	2	2			51	Sb					10	2	3
7	N	2	2	3			52	Te					10	2	4
8	O	2	2	4			53	I					10	2	5
9	F	2	2	5			54	Xe					10	2	6
10	Ne	2	2	6			55	Cs							1
11	Na				1		56	Ba							2
12	Mg		10		2		57	La			4 f			1	2
13	Al			2	1		58	Ce			1			1	2
14	Si		ネオン殻	2	2		59	Pr			2			1	2
15	P			2	3		60	Nd			4				2
16	S			2	4		61	Pm			5				2
17	Cl			2	5		62	Sm			6				2
18	A			2	6		63	Eu			7				2
19	K					1	64	Gd			7		1	2	
20	Ca					2	65	Tb			8		1	2	
21	Sc				1	2	66	Dy	54		10				2
22	Ti				2	2	67	Ho			11				2
23	V				3	2	68	Er			12				2
24	Cr				4	1	69	Tm	キセノン殻		13				2
25	Mn				5	2	70	Yb			14				2
26	Fe				6	2	71	Lu			14		1	2	
27	Co				7	2	72	Hf			14		2	2	
28	Ni				8	2	73	Ta			14		3	2	
29	Cu				10	1	74	W			14		4	2	
30	Zn				10	2	75	Re			14		5	2	
31	Ga				10	2	76	Os			14		6	2	
32	Ge				10	2	77	Ir			14		9		
33	As				10	2	78	Pt			14		9	1	
34	Se				10	2	79	Au			14		10	1	
35	Br				10	2	80	Hg			14		10	2	
36	Kr				10	2	81	Tl			14		10	2	1
37	Rb					1	82	Pb			14		10	2	2
38	Sr					2	83	Bi			14		10	2	3
39	Y			36		1	84	Po			14		10	2	4
40	Zr					2	85	At			14		10	2	5
41	IVb					4	86	Rn			14		10	2	6
42	Mo					5	87	Fr							
43	Tc					5	88	Ra	86	ラドン殻					

される。p.6～7に元素の周期律表を示す。

周期的に元素の性質が変化するのは、原子番号が増すにつれて核外電子の配置が周期的に変わるためである。そして、最外かくの電子数によつて元素の化学的性質が決定される。

周期律表をみると，第3周期までは原子番号

が8増すごとに同じ性質の元素があり，周期律がよく適用される。しかし，第4周期以上になると一つの周期に性質のよく似た元素が入ってくる。これらの元素は遷移元素といわれ，複雑な原子価をもつものが多い。p.8に中性原子の核外電子配置を示すが，遷移元素では原子番号

の増加によつてあらたに付加する電子は、規則正しく充填されず、価電子数はほとんど変化していない。表中のK, L, M, ……は主かくと呼ばれ、電子のエネルギー状態を支配する。最も原子核に近い内側の電子かくがKかくで、次のものがLかく順次Mかく、Nかくとなる。また、s, p, d, fは副かくと呼ばれ電子の角運動量に関係する。副かくsには1個、pには3個、dには5個の電子軌道があり、各軌道には自転方向の異なる2個の電子しか入ることができない。

■ 1・3 原子間の結合

零族元素をのぞく原子は、通常の状態ではそのまま単独で存在しない。いくつかの原子またはイオンの集合として存在する。そして、原子同志の結合方法、あるいは原子を結びつける力の強さは原子自身の構造によつてきまり、これによつて物質のいろいろな性質が生じてくる。ここでは、基本となる5種の結合について概述する。

(1) ファンデルワールス結合 (van der waals bund)

ファンデルワールス結合は分子間結合力であり、他の分子内での結合（一次結合）と区別して二次結合ともいわれる。この結合の原因となる引力は、分子をつくっている原子の原子核と、他の分子または原子に属する雲子雲との間に作用する静電引力であるといわれる。

零族元素は、電子構造が安定で外かく電子の変化がないため、電子の再配置による結合は全く起こらない。しかし、極低温になると零族元素の気体でも凝縮する。すなわち、原子間に結合力がはたらくのであつて、この結合がファンデルワールス結合である。ファンデルワールス

結合は常温でもはたらくが、きわめて弱いために原子、分子などの熱運動に打ち消されたり、他の結合力にかくされてしまう。

(2) 水素結合 (hydrogen bond)

水分子間などにはたらく結合力である。一般には、酸素、弗素、窒素などのような電気陰性度の高い原子と結合している水素原子と電気陰性度の高い原子間に起こる結合をいう。水分子内では、水素原子は外かく電子の1個が酸素原子との共有結合に失われているため、外部に対して陽子としてはたらし、酸素の余っている電子との間に引力を生じるこれが水素結合の原因である（図1・3）。

氷は水分子が水素結合によつて網状に結ばれたものである。熱を加えると、水分子の運動によつて水素結合が切断されるので、網目構造が崩れて液体の水となる。

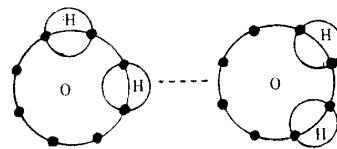


図1-3 水素結合模型

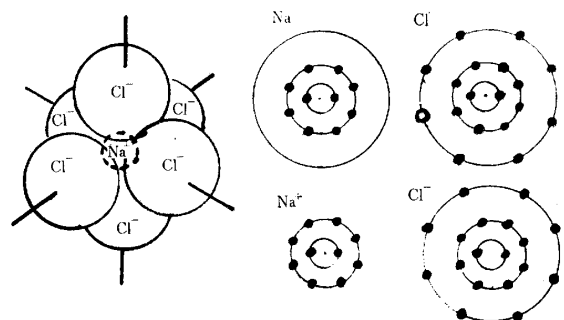


図1-5 食塩におけるイオンの結合状態

図1-4 イオン結合模型

(3) イオン結合 (ionic bond)

陽イオンと陰イオンの間にはたらく静電引力によつて生ずる結合である。たとえば、ナトリウムは外かく電子1個と失いナトリウムイオン

となり、塩素は外かくに電子1個をとり入れて塩素イオンとなり、この陽・陰両イオンが引き合つて食塩を生ずる（図1・4）。

食塩の結晶においては、1個のナトリウムイオンは6個の塩素イオンによつてとり囲まれ、これらに等しい引力を及ぼし、一方1個の塩素イオンは6個のナトリウムイオンでとり囲まれ、これらと等しい力で引き合っている（図1・5）。

イオン結合はファンデルワールス結合や水素結合より強いので、固体としては硬く、脆く、融点高く、熱膨張率も小さい。また、溶解したり溶融体となつて結合が切れると、イオンが自由に動き得るので電気が導かれる。

(4) 共有結合 (covalent bond)

電子の負電荷を中央にはさんで、正電荷を有する原子核が引きつけられて生じる結合、すなわち電子対の共有によつて起こる結合である。電子対を共有することによつて、原子の電子構造はたがいにな活性元素の安定な電子構造をとることができる。

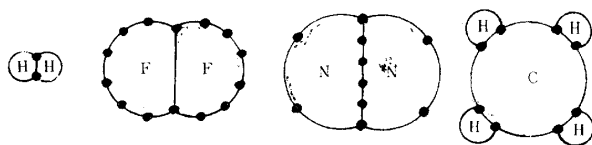


図1-6 共有結合模型

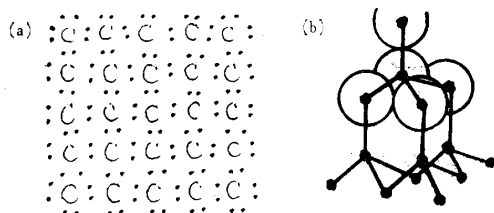


図-7 ダイヤモンドの構造

ダイヤモンドの結晶は、炭素原子が共有結合によつて結ばれて生じた三次元構造体であるが、最も硬度が大で、非常に高い温度でないと

熔融しない。強固な共有結合を多数処断しなければならないからである。図1・7はダイヤモンドの炭素原子の結合状態を示す。

このように、共有結合より成る物質（巨大分子）は融点、沸点が高く強度も大きい。しかし、メタン、水素、ベンゼンなどの分子内での共有結合の場合は、分子間の結合が弱いことやわらかく、融点も低く、揮発性である。

共有結合とイオン結合を比較してみると、共有結合はイオン結合の特別な場合と考えられる。すなわち、電子分布の変化が、一原子より他原子へ完全に移動してしまうのではなく、電子移動により作られた電子対を二つの原子で共有しているのが共有結合である。二つの原子の電気陰性度の差が大であるときにはイオン結合となり、差が0の場合には完全な共有結合、中間の場合には二つの結合性を同時に示す（図1・8）。

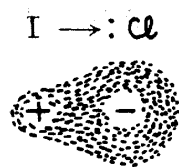


図1-8 ICl の構造

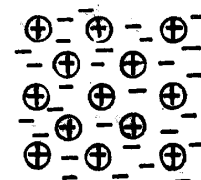


図1-9 金属結合

(5) 金属結合 (metallic bond)

金属はその特性から考えて、イオン結合や共有結合などで原子が結ばれているとは考えられない。そこで、金属特有の結合が考えられる。金属原子は電気陰性度が小さく、且つ、外かく電子軌道が重なり合うため、価電子は原子との結合をはなれ、自由電子として自由に動きまわることができる（図1・9）。

自由電子は金属イオンを結びつける役目をしているため、金属特有の展性、延性がおこる。また、この自由電子の移動によつて電気が導か

れ、熱振動の拡散によつて熱が伝わる。金属が不透明なのも自由電子が光のエネルギーを吸収するためである。

金属結合において、金属イオンを凝集させるものは価電子である。したがつて、例外もあるが、価電子の増加によつて凝集が強固となり、高融点の硬い金属となる。

以上の5種の結合は、いずれも電気的引力に帰着する。したがつて、中間的な結合や、構造内部で二種以上の結合が同時に起こる場合も少なくない(図1・10)。

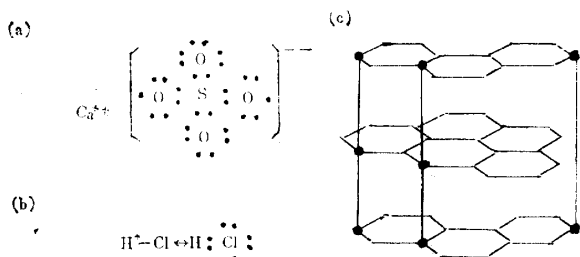


図1-10 結合の複合例 (c)は金属の結晶構造

■ 1・4 結合半径と結合角

原子やイオンは、勝手に結びついているものではない。結合による原子核間距離、および結合角には一定の規則性がみられる。

(1) 結合半径 (bond length)

X線回折や電子線回折などによつて実測される原子核間距離には加減性がみられる。すなわち、二つの原子が結合する場合、結合形式や原子の種類によつて一定の結合間隔が保たれる。共有結合間隔は、それにあずかる二原子の共有結合半径の和として、イオン結合間隔は陰陽両イオンのイオン結合半径の和として求められる。同様にして、ファンデルワールス結合半径、金属結合半径が考えられる。

これは、原子核、電子雲などにより生ずる引力と斥力が同時にはたらき、図1・11に示すよ

うに、引力と斥力が等しくなるところで最も安定な状態となるからである。したがつて、原子をこの平衡距離から移動させるにはエネルギーを要し、熱エネルギー、電気エネルギー、機械エネルギーなどをD以上与えなければならない。このD、すなわち分子より1個の結合を引きはなすに要する最低のエネルギーを結合エネルギー (bond energy) または解離エネルギー (dissociation energy) という。

原子やイオンの結合半径は周期律表の右へ行くに従つて減少し、同族中では下へ行くにつれて増加する傾向にある。これは、原子番号増大による収縮効果、充填かくの増加による半径の増加によつて説明される。

いくつかの結合例についての結合エネルギー結合間隔を下に示す。

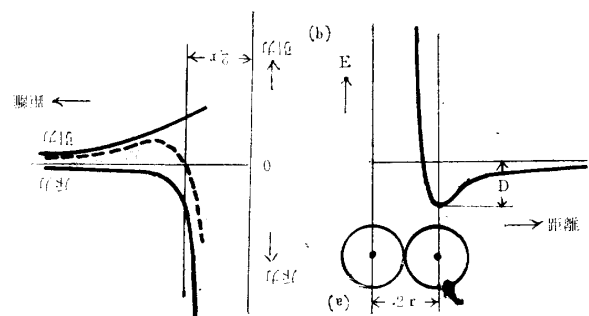


図1-11 原子の結合間隔の説明

結合の種類	例	結合エネルギー (Kcal/mol)	結間隔合 (Å)
ファンデルワールス結合	～	0.5～5	3～5
水素結合	O H ····· H	6	2.60
金属結合	K-K Fe-Fe	16.5 97	4.65 2.53
イオン結合	Na ⁺ - Cl ⁻ Li ⁺ - F ⁻	180 240	2.87 1.96
共有結合	C-C(脂肪族)	83	1.54
	C=C	146	1.34
	C-H	99	1.10
	C-O	86	1.46
	C-Cl	65	1.7
	O-Si	90	1.2

(2) 結合角 (bond angle)

結合角は分子内で2本の結合のなす角度で、各原子の結合にあずかる電子軌道の重なり合いによつてきまる。これは結合間隔と共に、分子などの立体構造をきめる重要な要素となる。この結合角にも一定の規則性がみられ、二つ以上の電子対は互いに反撥力が極小になるような配置がとられる (図1・12)。

水分子の場合は、この規則で考えると 109° の結合角となるが 実測値は 105° である。これは、酸素原子の非共有電子対が中心核に引きつけられる結果である。多重結合の場合にも、電子対の寄り合いの程度によつて結合角が変化してくる。

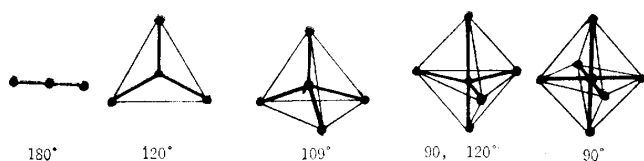


図1-12 結合角

■ 1・5 物質内部の原子配列

固体内部の原子配列については、結晶構造と無定形構造とに大別される。また、結晶をつくる物質は、その結合力によつて分子性結晶、イオン性結晶、共有性結晶、金属性結晶と区別される。

(1) 結晶構造 (Crystal structure)

原子、原子団、またはイオンが規則正しい周期的なくり返しで配列し、結晶格子 (crystal lattice) をつくっている場合である。このくり返しの最小単位を単位格子 (unit lattice) といい、単位格子の一辺の長さを格子定数、原子などが配列される場所を格子点という (図1・13)。

基本的な単位格子として体心立方格子 (body centered cubic lattice)、面心立方格子

(face centered cubic lattice)、最密六方格子 (close packed hexagonal lattice) がある。図1・14~16にそれぞれの構造を示した。面心、および最密六方構造は最も緻密な構造である。

なお、実在の結晶構造には複雑な場合が多く、図1・7のダイヤモンド結晶では二つの面心立方格子の組み合わせによつてできている。また、原子配列の完全な結晶物質は実際にはなく、その配列状態には何等かの欠陥がみられる。

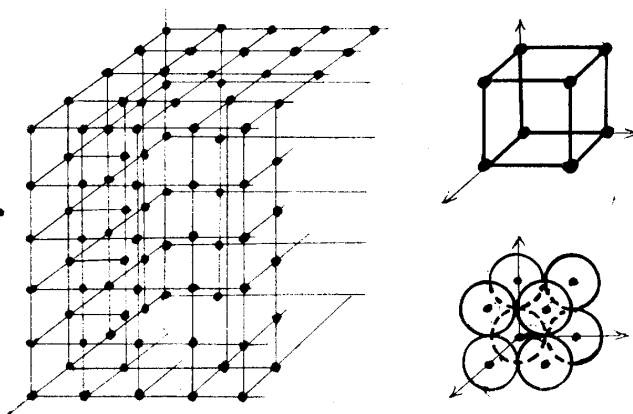


図1-13 結晶格子と単位格子

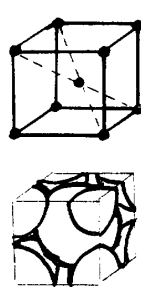


図1-14 BCC

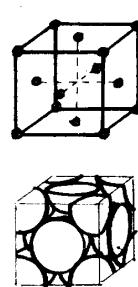


図1-15 FCC



図1-16 CPH

(2) 無定形構造 (amorphous structure)

原子の配列が不規則な場合で、液体と固体的中間にあるような状態をもつ。すなわち、機械的には固体に近く、光学的には液体であり、温度によつて粘度が連続的に変化する。したがって、これを過冷却液体 (super cooled liquid)

とも呼ぶ。

無定形構造を持つ物質としてガラスやゴム、プラスチックなどがある。図1・17に石英と、これを熔融してできる石英ガラスの構造を平面模型で示した。これをみると、原子配列が全くでたらめではなく、短範囲の規則性をもっている。ガラスを加熱すると、最も不安定な部分の結合から切断するので、だんだん軟化して一定の融点を示さないで熔融する。

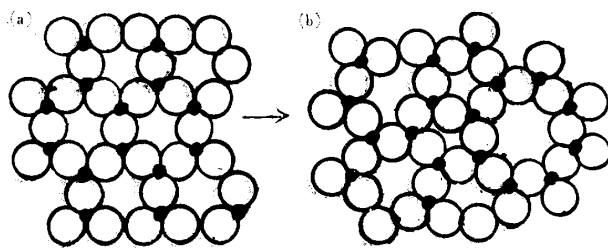


図1-17 石英と石英ガラスの構造

■ 1・6 固体材料の分類

われわれが取り扱う固体材料には無機物・有機物、金属・非金属を問わず種々雑多な無数のものが含まれる。その分類方法にはいろいろあるだろう。たとえば、物体の骨格として使用される構造材料 (structural materials) と著しい特性によつて特殊な用途に使用される機能材料 (functional materials) とに大別する方法がある。しかしここでは便宜上、材料を金属材料、セラミックス材料、有機材料に分類する。

金属 (metals) は金属元素より成り、有機材料 (organic materials) は炭素原子を主体とし酸素、窒素などの非金属元素とから成る。また、セラミックス (ceramics) は両者の中間と考えられ、金属元素と非金属元素との化合物である。

下表、および図1・18~23は金属、セラミックス、有機の各材料の特性を大まかに比較した

ものである。

性質	金属材料	セラミックス	有機材料
材料比重	大	中	小
機械的性質	鉛のように軟かいものもあるが、構造材料、機械材料となるものは機械的強度大	引張強さ、圧縮強さ、硬度は大きい、衝撃強度は低い	機械的強度は劣る
熱的性質	熱伝導度、熱膨張率大で、一般に耐熱性	耐熱性極めて大で、熱伝導度、熱膨張率小、熱衝撃に弱いものが多い	耐熱性、熱伝導率低く、熱膨張率、比熱が大、燃焼するものが多い
電気的性質	電導性	絶縁体～半導体	絶縁体、半導体～電導体もつくり得る
化学的性質	有機溶剤に強いが、酸・アルカリに弱いものもある	有機・無機の薬品に対し一般に強い	材料によつて性質はいろいろである
その他	金属光沢を有し、不透明、空气中で変化をうけやすい	劣化しにくい特殊な色を有し、ガラスのように透明なものもある	一般に劣化しやすく、透気・透湿性がある、透明～不透明

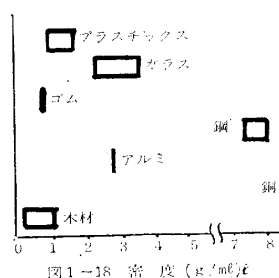


図1-18 密度 (g/cm³)

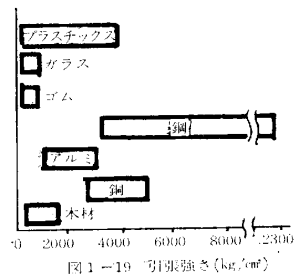


図1-19 引張強さ (kg/cm²)

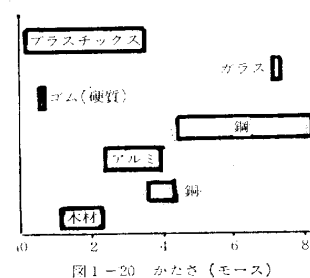


図1-20 かたさ (モース)

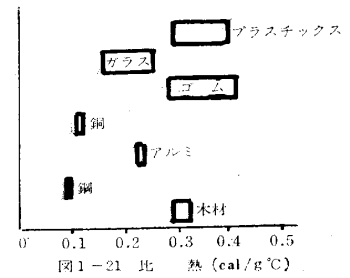


図1-21 比熱 (cal/g°C)

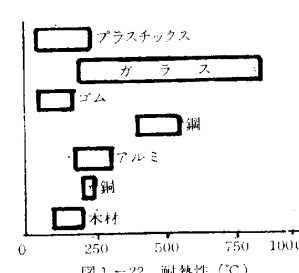


図1-22 耐熱性 (°C)

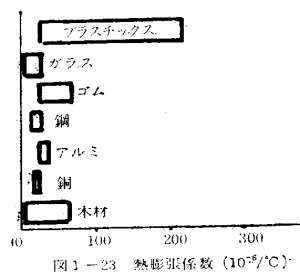


図1-23 熱膨張係数 (10⁻⁶/°C)

2 金 属

金属は、われわれの身近かな材料の一つである。金属の発見は人間の文明発達に大きな役割を果たしてきた。硬く、丈夫な耐熱性のある金属を用いて多くの器物、機械、装飾品がつくられてきた。しかし、一口に金属といっても、その性質は千差万別であり、同じ鉄でも硬度、弾性、強度の異なるいろいろのものがある。このような性質の相違はどのようにして起こるのであろうか。

■ 2・1 金属と非金属

物質は金属と非金属とに分けられる。金属は、金属的性質を有するものであり、そうでないものが非金属である。金属的性質とは、次のような性質をいう。①不透明で金属光沢をもつ。②展性、延性に富み、強度が大きい。③熱、電気の良い導体である。④常温で固体で融解しにくい。

しかし、このような金属、非金属の区別は厳密なものではない。たとえば、水銀は液体の金属であり、ビスマスは不導体に含まれ、ナトリウムなどはやわらかい金属である。また、ケイ素は非金属だが金属のような外観を示す。

単体として金属を形成する元素を金属元素というが、これは、周期律表の左下方に存在している（図2・1）。図の境界付近の元素は、金属と非金属の中間の性質をもつので半金属ともいわれる。

金属元素は電気陰性度が小さく、陰性元素と結合する場合には、イオン結合的要素のつよい化合物をつくり、イオン化するときには陽イオンとなることが多い。このような性質を陽性(electropositivity)という。陽性は族番号の小さなものほど、周期数の大なるものほど強い。

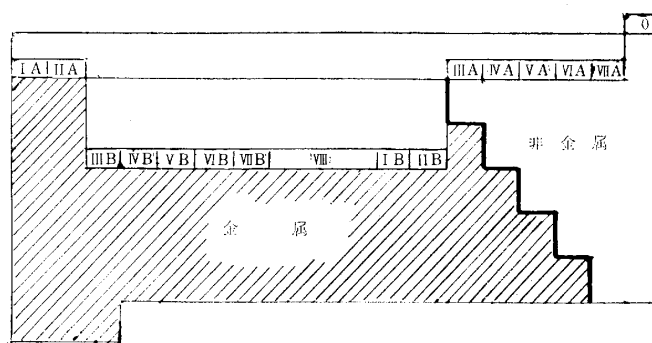


図2-1 金属元素

■ 2・2 金属組織

金属の各原子は金属結合によつて結ばれ、面心立方、体心立方、最密六方などの構造をもつた微細な結晶の集合によつて金属が形成される。

純金属の熔融液を冷却すると、始めに微細な固体が晶出する。これがだんだん成長し、遂には融液の部分がなくなり、図2・2のような結晶粒(grain)の集合となる。

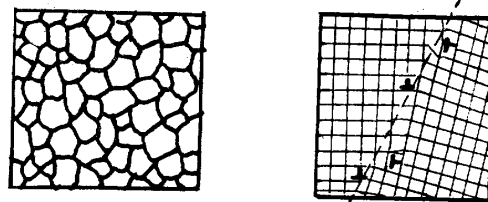


図2-2 結晶粒と結晶粒界

結晶粒の境界、(結晶粒界 grain boundary)では原子配列が乱れており、粒界原子は結晶内部より高エネルギーをもっているため反応性がつよく、この部分より腐食が起こりやすい。粒界は機械的性質にも大きな影響を与える。

金属は単一金属、すなわち純金属として存在しているものではなく、いかに純粋な金属であっても、いくらかの不純物が含まれている。そして、この不純物が金属の性質を大きく左右する場合が少なくない。そこで、ほとんどの実用金属材料は、性能向上を目的として他の金属や非金属元素を加えて性質を変換させ、合金(alloy)

として使用されている。

金属に加えられた元素が母体金属の構造内に入り込み、あたかも溶液における溶媒-溶質のように均一相をつくる合金を固溶体 (solid solution) という。加えられる他元素が微量のうちには固溶体をつくり単相をなすが、成分が多くなると一般に多相となり、観察される組織も複雑になってくる。しかし、金属組織を調べることによつて、材料の性質がほぼ推定される。

■ 2・3 合金の構造

合金の構造を解析すると、異種両子が母体金属中に不溶解性の場合、固溶体をつくる場合、および化合物をつくる場合がある。固溶体には置換型と侵入型とがある。

(1) 置換固溶体 (substitutional solid solution)

溶質原子が、母体原子と置換して格子点を占める場合である (図 2・3)。二成分の両子の大きさ、構造が類似する場合にはこのような固溶体がつくられる。たとえば、モネルでは広範囲 (0~100%) で固溶する。この二成分の原子半径を比較すると、銅 1.275\AA 、ニッケル 1.243\AA とよく似ている。一般に、二成分の原子半径の差が約 1.5% 以上になると固溶度はきわめて小さくなる。

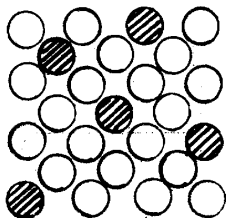


図 2-3 置換型固溶体

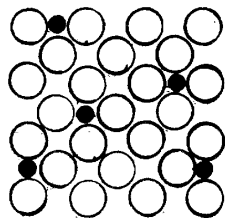


図 2-4 侵入型固溶体

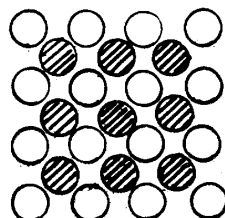


図 2-5 規則格子

(2) 侵入型固溶体 (interstitial solid solution)

母体金属の結晶格子の間隙に小さな原子が入

り込む場合である (図 2・4)。原子半径が 1.0\AA 以下の元素が格子間原子となりやすい。

侵入型固溶体は密度が大で、かたく、金属的である。

(3) 規則固溶体 (ordered solid solution)

置換型固溶体の特別な場合で、置換される原子が結晶格子中で規則正しい配列を示す場合をいう (図 2・5)。高温での置換型固溶体を $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 位に徐冷するとき生じやすい。この規則性は固溶体全域にわたることは一般になく、不規則部と入り乱れて生ずる。

(4) 金属間化合物 (intermetallic compound)

成分金属の原子数が簡単な整数比を保つ場合で、置換型と侵入型がある。一定の組成をもち、一定の融点を示すので化合物というが、普通の化学的な原子価の概念は適用されない。溶質原子は母体金属格子に規則正しく入り込んでいるので規則固溶体と似ているが、原子間の結合が強く、その性質に著るしい特徴が示される。

■ 2・4 合金の一般的性質

金属の性質は、結晶粒の大きさ、形、方向などによつて変化する。これらの変化によつて大きく変わる性質を構造に敏感な性質と呼び、そ

うでない性質を構造に敏感でない性質という。硬さ、伸び、衝撃強さ、熱・電気伝導度などは前者である。

一般に合金では不純物原子によつて結晶格子にひずみを生じている (図 2・6)。そのため硬く、変

形しにくく、熱・電気の伝導度も悪

くなる傾向にある。そこで、機械的強度を要求

する場合には、その金属に最も効果的な元素を

適量添加する。

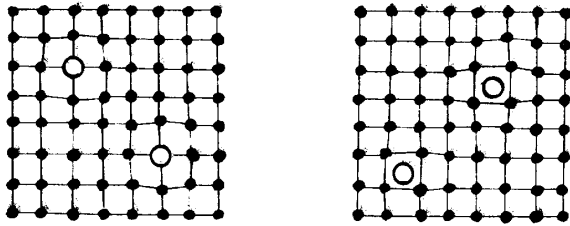


図2-6 異種原子による結晶格子のひずみ

合金には、固溶範囲が認められず二成分金属の微晶集合である共晶体 (eutectic mixture) をつくる場合がある。このような共晶合金は、大体、成分金属の性質をその組成割合で加算したような性質をもつ。

金属間化合物では金属的な性質がかなり失われている。一般に硬く、脆く、塑性がすくない。

金属の構造は加工度、熱処理などの条件によっても影響されるので、これらの条件によっても金属の性質が変化してくる。

以上のことを図2・7～12で示す。

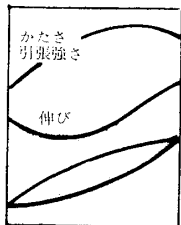


図2-7 固溶合金

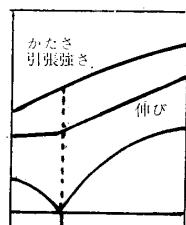


図2-8 共晶合金

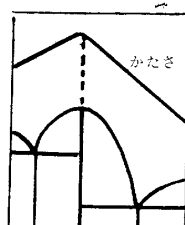


図2-9 金属間化合物

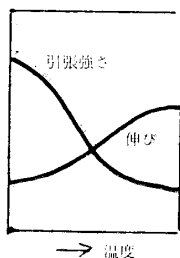


図2-10 温度の影響

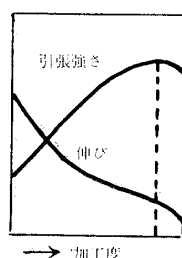


図2-11 加工の影響

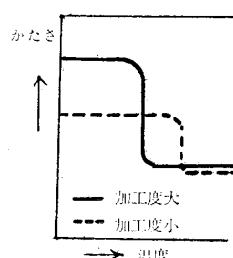


図2-12 温度と加工度との関係

■ 2・5 状態図

純金属や化合物、共晶合金は一定の融点、凝固点を示すが、固溶体合金では一定値を示さな

い。そこで、二成分をいろいろな割合に混合し融液をつくり、各組成の冷却曲線を求めると図2・13のような状態図 (phase diagram) を得る。このような方法を熱分析 (thermal analysis) という。

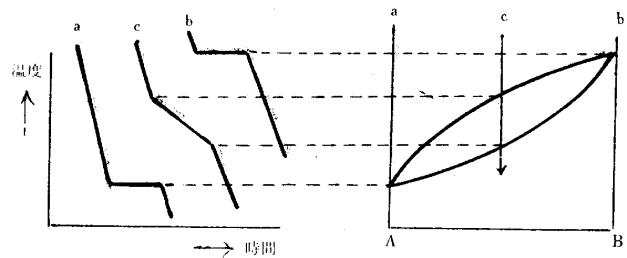


図2-13 熱分析

(1) 状態図の意味 (一)

状態図は、相間の平衡状態を表わしたものである。相平衡の問題は熱力学により説明され、自由エネルギー (free energy) の大小によつてその時の温度における状態がきまる。すなわち、固体、液体の自由エネルギーと濃度との関係をいろいろの温度で比較すると、状態図との関係が説明される (図2・14)。

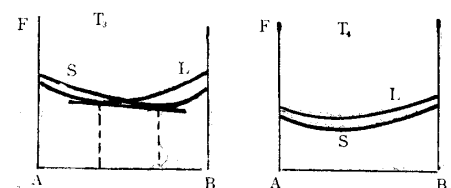
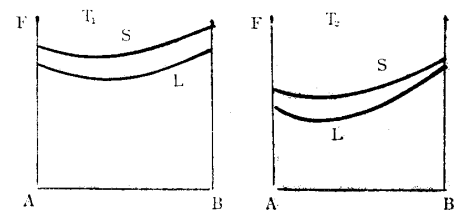
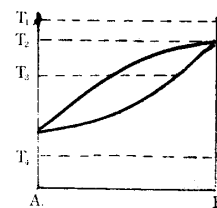


図2-14 固溶体の自由エネルギーと状態図

熱変化によつて結晶構造が変化する場合、すなわち変態が起こる場合にも、結晶格子の破壊に熱エネルギーを要するので、比熱に異状変化を示す。したがつて、融点の場合と同様に熱分析により変態温度が求められる。

(2) 状態図の意味 (二)

図2・15でPの状態の融液(BX%)を徐々に冷却していくと、その状態はP→gと変化する。Pgの線が液相線と交わる $t_1^{\circ}\text{C}$ で凝固が始まり、組成bの結晶Sが析出する。そのため、融液の組成は低融点成分Aが多くなり、融点が下がる。 $t_2^{\circ}\text{C}$ になると、固体の組成は原子の移動によりb'に変化し、融液の組成はaとなる。このときの固体S'と融液Lとの量比は $\overline{Lm}:\overline{mS'}$ である。さらに冷却が進み、 $t_3^{\circ}\text{C}$ になると融液はなくなり凝固が完了する。最後の融液L'の組成はa'であり、固体の組成は始めの融液と同じものとなる。

なお、冷却が急激に行われた場合には、固体内部での原子の移動が不十分となり、不均質な組織のものが得られる。

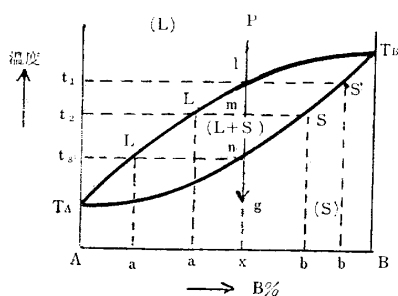


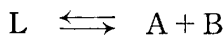
図2-15 固溶体型状態図

■ 2・6 二成分系の状態図

前節では、二成分系の固溶体型合金の状態図を示した。ここでは、他の基本的な二成分系合金の状態図について述べる。

合金には、二成分が全く固溶し合わない場合や、一部固溶するような場合がある。図7・16

は前者の場合である。aまたはcの状態の融液を徐々に冷却していくと、AまたはBの結晶を先ず晶出し $T_E^{\circ}\text{C}$ で残つた融液が全部、二成分の細かい結晶となつて析出する。このような結晶を共晶 (eutectic mixture) といい、このときの反応



を共晶反応という。

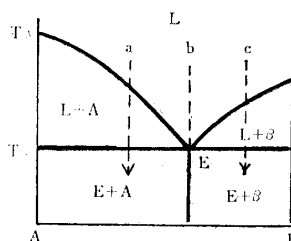


図2-16 共晶型状態図(一)

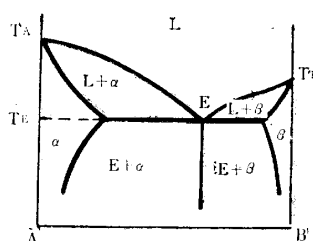
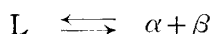


図2-17 共晶型状態図(二)

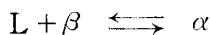
図2・17は二成分が一部固溶する場合で、 $T_E^{\circ}\text{C}$ における共晶反応は



であり、固溶体 α および β の共晶を生ずる。

図2・18は金属間化合物をつくる場合の状態図であり、融点の極大を示す化合物の組成は A_mB_n の簡単な整数比となる。

図2・19は包晶 (peritectic) ができる場合の状態図である。包晶反応は



で示され、内部が β 、外部が α で包まれた結晶が生成する。

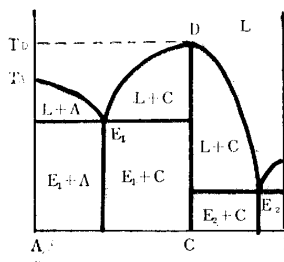


図2-18 化合物型状態図

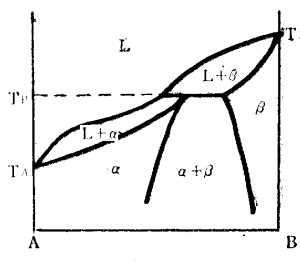
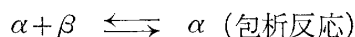
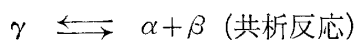


図2-19 包晶型状態図

なお、固体反応による共晶、包晶反応は共析、包析反応とも呼ぶ。



実際の場合には、以上のような基本型の複合した状態図が多い。2・8でFe-C系合金の場合につき、更に具体的に考えてみる。

■ 2・7 三成分系の状態図

物質の状態間の法則に相律 (phase rule) がある。W.Gibbs の相律によれば

$$F = C + 2 - P$$

である。Fは自由度 (degree of freedom) で、平衡を破らずに任意に変えることのできる状態量の数である。Cは独立成分 (component) で、平衡となつてゐるすべての相の組成を表わすのに必要最小限の成分数である。Pは相 (phase) の数であり、その系における均質部分を一つの相とする。

二成分系ではC=2であるから、 $F = 4 - P$ であり、 $P = 1$ のときは $F = 3$ 、 $P = 2$ のときは $F = 2$ 、 $P = 3$ では $F = 1$ となる。ここで圧力を一定とすると自由度は一つ減り、それぞれの場合につきFは2、1、0となる。したがつて、二成分金属混合液と析出する金属結晶間の平衡についてはC=2、 $P = 2$ で $F = 1$ となり、温度をきめると平衡となる組成がきまり、組成をきめれば平衡となる温度がきまる。共晶点のように三相が共存する場合は、 $F = 0$ となるから温度、組成のいずれも自由に選ぶことができず、状態図では点となつて示される。

さて三成分系ではどうであろうか。C=3であるから、 $F = 5 - P$ 、圧力を自由度から除くと $F = 4 - P$ となる。この場合の変数は温度と三成分のうちの二成分の組成で3であるから、三角図の平面に組成をとり、これに垂直に温度軸をとれば三成分系の状態図が得られる。

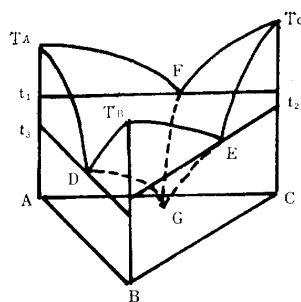


図2-20 共晶型三成分系状態図

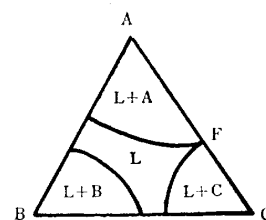


図2-21 t_1 °Cにおける状態図

図2・20は、ABC三成分が固相で融け合わない場合の状態図であり、G点は4相が平衡にある点で $F = 0$ となる。この立体図を温度 t_1 °Cで切断したのが図2・21である。

■ 2・8 鉄合金

鉄と炭素の合金である鋼 (steel) は代表的な実用金属材料である。炭素含量により、鋼には、軟鋼や硬鋼などの種類があり、それらの特性はFe—C系の状態図により説明される。

(1) Fe—C系状態図

Fe—C系状態図を図2・22に示す。

一般に、金属元素は温度によつて結晶構造が変わり、変態 (allotropy) をする場合が多い。純鉄では

$$\alpha \text{ 鉄 (BCC)} \xrightleftharpoons{910^\circ\text{C}} \gamma \text{ 鉄 (FCC)} \xrightleftharpoons{1400^\circ\text{C}} \delta \text{ 鉄 (BCC)}$$

の変態が起こるが、変態の起こる温度 (変態点) は固溶元素の存在によつて変化する。

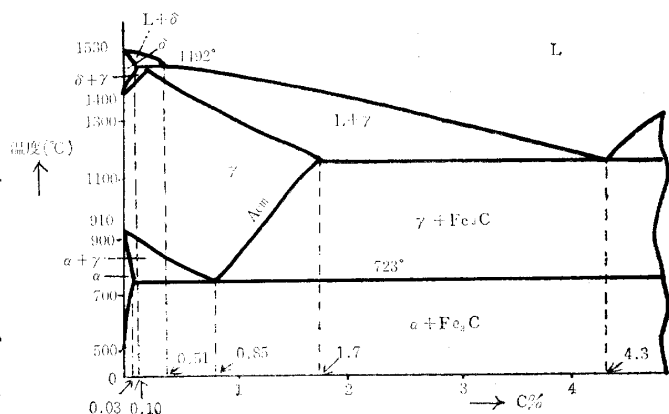


図2-22 Fe—C系状態図

α 鉄はフェライト (ferrite) といわれる。BCC構造をもち原子間隔が小さいので、炭素原子を格子間隙に収容しにくく、したがって炭素の溶解度はきわめて小さい。 γ 鉄はオーステナイト (austenite) といわれ FCC 構造をもつ。このため、フェライトより多くの炭素を固溶できるが、1.7%が固溶限度である。

(2) パーライト組織

炭素を固溶限度以上にふくむと、炭化鉄 (セメンタイト, cementite, Fe_3C) と二相をつくる。セメンタイト ($\text{C}=6.67\%$) は単位格子中に12個の鉄原子と4個の炭素原子をもつた硬く、脆い結晶である (図2・23)。このセメンタイトとフェライトの共析晶をパーライト (pearlite) という。パーライトの組織は図2・24のような層状構造をもち、顕微鏡によつて観察される。パーライトの層状構造の成因は、炭素原子の拡散によつて説明される (図2・25)

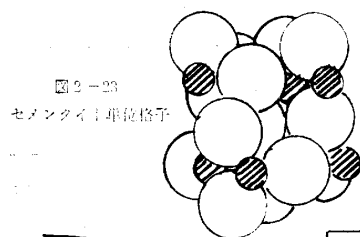


図2-23
セメンタイト単位格子

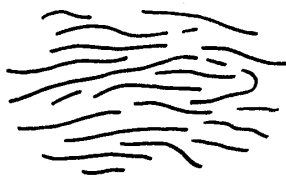


図2-24 パーライト組織

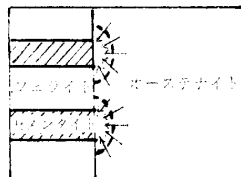


図2-25 パーライトの成長

(3) マルテンサイト組織

パーライトの生成反応は $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ の共析反応で、オーステナイトからフェライトへの原子配列変化と、溶解炭素のセメンタイトとしての析出変化をふくんでいる。前者の変化のみ起こり、後者の変化の起こらない状態をマルテ

ンサイト (martensite) という。したがって、オーステナイトを急冷し、セメンタイトが析出する時間的余裕を与えなければマルテンサイトが得られる。

マルテンサイトは、フェライト同様BCC構造であるが、非立方晶系で固溶体格子中に炭素原子が残っているため歪みを有する (図2・26)。

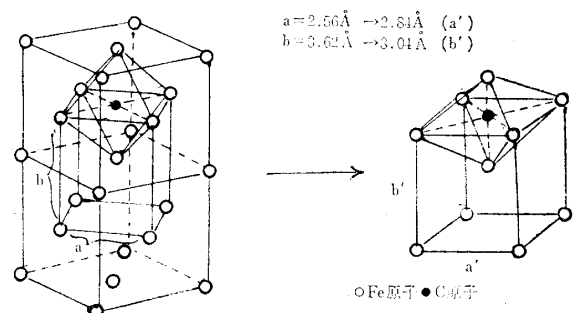


図2-26 マルテンサイト変態

マルテンサイトは、格子歪みのために硬く、強く、脆い。硬度 (ブルネル) で他と比較すると、0.9%炭素鋼でオーステナイト125, マルテンサイト680, パーライト225である。また、フェライト, セメンタイトではそれぞれ約60, 920である。

(4) 三成分系鉄合金

Fe-C系合金にCr, Mn, Ni, Co, W, Moなどの元素を加えると、その特性がいろいろと変化し、多くの特殊鋼 (special steel) が得られる。

たとえば

Niを加えると	じん性, 低温衝撃抵抗性増加
Cr	耐摩耗性, 耐食性増加
Mn	硬度, 高温時の引張強度増加
Mo	焼もどし脆性防止
Cu	耐酸化性増加
Si	耐熱性, 電磁気的特性が与え

られる。

三成分系合金の状態図は非常に複雑である。図2・27はFe-Cr-C系合金の状態図のCr 5%, 10%, 15%, 20%における垂直断面である。鋼中のCr %が多くなるにつれ、共析組成のC%を減じ、共析温度が高くなる。図2・28はFe-Cr-Ni合金の等温における状態図の一部を示す。

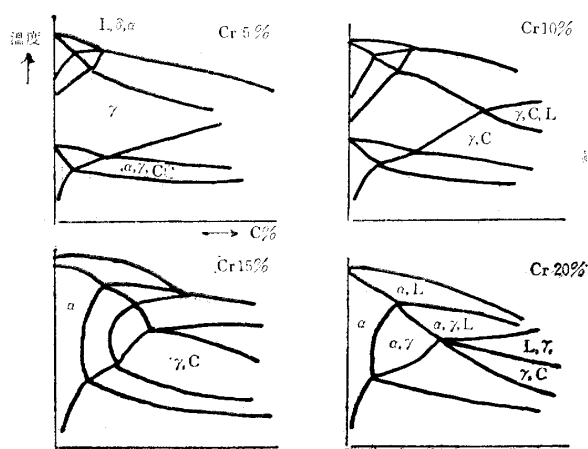


図2-27 Fe-Cr-C系状態図

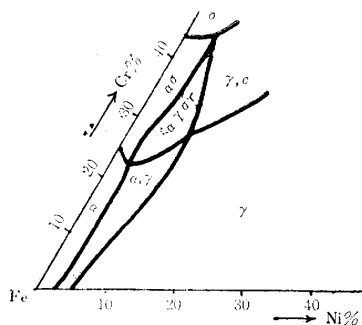


図2-28 Fe-Cr-Ni合金状態図

■ 2・9 熱処理 (一)

金属材料は、適当な熱処理 (heat treatment) によつて、その組織を変え、性質を変化させることができる。

(1) 焼なまし (annealing)

原子の移動が容易な高温に加熱してから、炉中で徐冷する操作である。この処理によつて、冷間加工などによる歪みが除かれ、均質な、粗

いパーライト組織が得られる。

鋼の場合の焼なまし温度はC0.85%以下では A_3 、C0.85%以上では A_1 より20~30°C高い温度である (2・29)。

(2) 焼ならし (normalizing)

鋼を A_3 、 A_{cm} より40~50°C 高い温度に適時加熱後、空气中に放冷する処理である (図2・29)。

C0.85%以下では、焼なましとほぼ同じであるが冷却速度が異なる。このため、微細なパーライト組織をつくり、強靱なものとなる。

(3) 焼入れ (quenching)

鋼をオーステナイト領域より水中、または油中に急冷し、マルテンサイト組織を得る処理である。

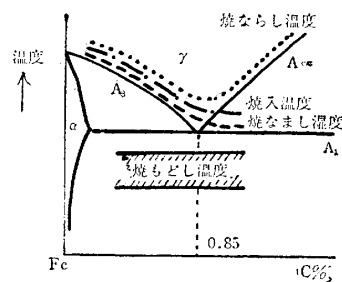


図2-29 鋼の熱処理温度

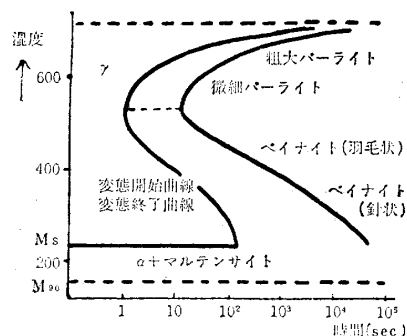


図2-30 共析鋼のTTT図

図2・30 TTT図 (transformation-time-temperature diagram) である。焼入れした温度で変態が開始する時間、終了する時間、およびその時の組織との関係を示している。図中のベーナイト (banite) はパーライ

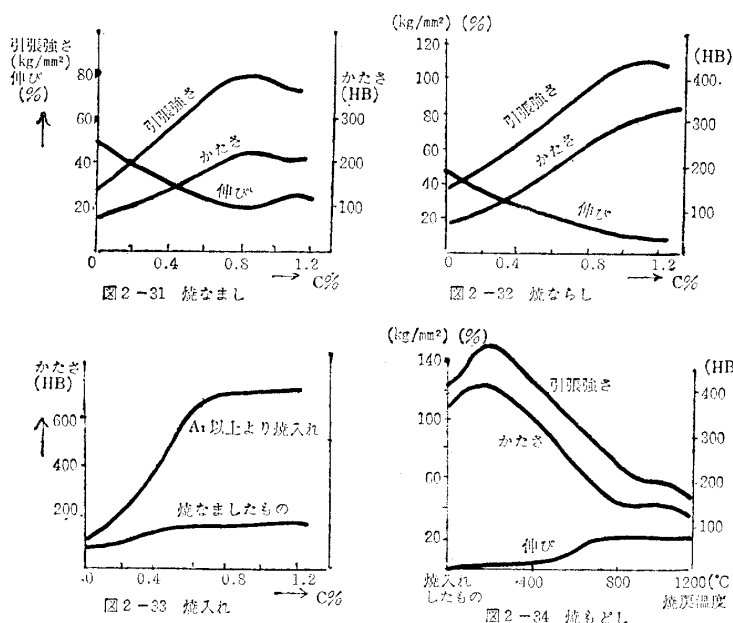
トとマルテンサイトの間状態を示す組織をいう。

焼入れの際の冷却速度は、内部と外部とで異なるため、内部ではマルテンサイトの量が少なく、硬化度は低い。

(4) 焼もどし (tempering)

焼入れにより得られたマルテンサイトを、変態点 A_1 以下の温度に加熱し、マルテンサイト中に微細なセメンタイトを析出させる処理である。この処理により組織は安定化し、焼入れにより生じたひずみが除かれ、じん性を増す。

図 2・31～34は(1)～(4)の熱処理による鋼の性質変化を示す。



■ 2・10 熱処理 (二)

(1) 時効硬化

加熱して均質な固溶体として後、急冷すると、固溶体中に過飽和に含まれた溶質原子は常に安定な平衡状態をとろうとする。平衡状態への到達は、焼入れとほとんど同時に起こる場合や、そうでない場合がある。過渡的な状態では、溶質原子は特定の結晶面に析出しようとする。

るため、ひずみを生じ、かたく、変形しにくくなる。

常温に放置して何日かの後に、この過渡的状态に達する場合を自然時効硬化 (natural age hardening) といい、低温に加熱して硬くなる場合を人工時効硬化 (artificial age hardening) という (図 2・35)。前者の例として Al—Mg 合金、後者の例として Al—Cu 合金がある。図 2・36は Al—Cu 系の状態図である。

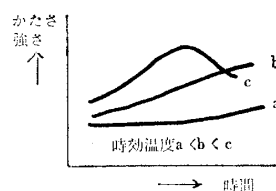


図 2-35 時効硬化

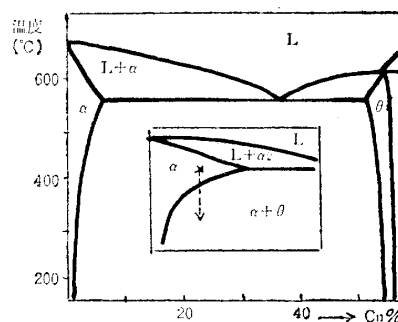
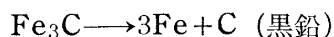


図 2-36 Al—Cu 系状態図

(2) 黒鉛化処理 (graphitization)

鉄鋼中の炭化物は、黒鉛として存在する方が安定である。しかし、炭素への解離は普通の状態では起こらない。

高温で、ケイ素などの触媒作用によつて解離する。



大ていの铸铁は 1.5% 以上のケイ素を含んでいるので、このような解離反応を起こす。この結果生成する黒鉛は薄片状であるため、応力集中により破壊しやすい。その破面は灰色を呈するので、これをねずみ铸铁という。

ねずみ鑄鉄の薄片状黒鉛は、鑄造の際に少量のMgを加えることによつて球状化するので、応力集中がなくなり延性がよくなる。

ケイ素の量が少ない場合 (Si 約 1%) の破断面は白いので白鑄鉄といわれる。白鑄鉄も次の解離反応によつて黒鉛化し、伸び、引張強さの大きい可鍛鑄鉄 (malleable cast iron) となる。

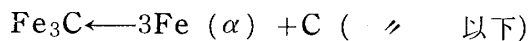
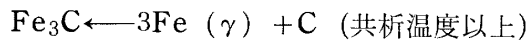


図 2・37 はねずみ鑄鉄、球状黒鉛鑄鉄、可鍛鑄鉄の黒鉛形状を示す。

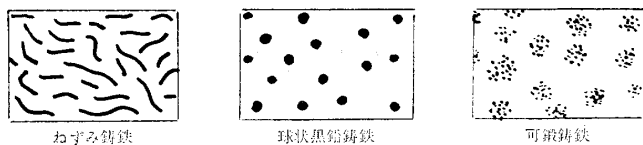


図 2-37 鑄鉄中の黒鉛の形状

(3) 表面硬化

炎焼入れ、高周波焼入れなどにより、急速に熱処理をすると、局部的に、たとえば表面のみを硬くし、耐摩耗性、耐衝撃性を与え、中心部のみをじん性に保つことができる。

窒化処理 (nitriding)、浸炭処理 (carburizing) も表面硬化法の例である。窒化は、鋼の表面より窒素を拡散させ、硬い窒化物の表面層をつくる方法で、アンモニアガス中で処理する。浸炭は、炭素の拡散により表面に高炭素の層をつくる操作で、木炭やコークス、CO ガスなどで処理する。そして、その後の焼入れにより、硬いマルテンサイトの表面層をつくることができる。

■ 2・11 非鉄金属

金属材料は、生産量からみると鉄鋼が大部分を占めている。そこで、便宜上金属を鉄と非金属 (non ferrous metal) とに分類すること

がある。構造材料として主要な非鉄金属は銅・アルミニウムである。

(1) 銅とその合金

銅は、特有の赤い色をもつ金属で展延性よく、熱・電気の良導体である。また、合金元素を加えることにより、強度や耐食性が増すので黄銅系、青銅系の合金としてもよく使用される。黄銅 (真ちゅう, brass) は亜鉛を、青銅 (bronze) はスズを加えたものであり、組成や熱処理などにより性質が異なる。図 2.38 は Cu—Zn 系状態図、図 2・39 は Zn の量と合金強度との関係を示す。Zn 30% までは伸びや引張強度が増すが、Zn 約 40% で極大となり、それ以上では硬さが急激に増加し、脆くなる。そこで、加工性を要求する場合には α 相合金を、強度を要求する場合には $\alpha + \beta$ 相合金が用いられる。

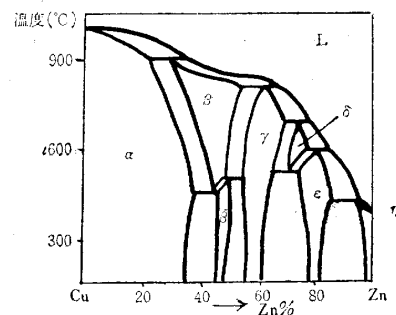


図 2-38 Cu—Zn 状態図

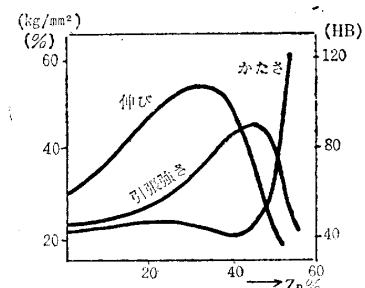


図 2-39 真ちゅうの強度

(2) アルミニウムとその合金

金属は、比重によつて重金属と軽金属とに分けられる。アルミニウムは代表的な軽金属であ

り比重2.69，銀白色の外観を有する。加工性，耐食性がよく，合金とすると強度や耐熱性が向上するので軽合金構造材料としての需用が多い。アルミニウム合金としてはCuを含むものが多く，合金元素の種類，量，熱処理法などによつて各種の材料ができる。

Al—Cu 系のように，一般に図2・40のような状態図では，A中のBの固溶限度はab線によつてきまる。固溶領域中では，B%の増加につれて，展延性をあまり失わずに強さ，硬さが増す。B%がb以上になると，共晶を生ずるので脆くなるが，低融点合金となる。したがつて，このような系の合金では，B%がb以下のものは展伸材，b以上（なるべくe付近）のものは（鑄造材として用いられる。図2・41はFe—C系状態図と比較したものである。

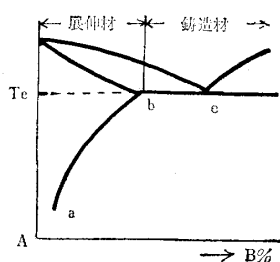


図2-40 Al—Cu系状態図

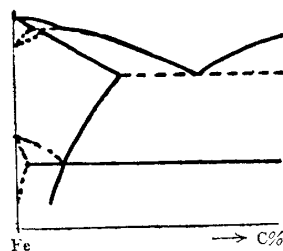


図2-41 Fe—C系状態図

(3) 貴金属とイオン化列

金，銀，白金などは産額希少で高価なため，貴金属 (noble metal) と呼ばれる。イオン化列 (ionization series) が小さいので，非常に安定で空気中で酸化されず，化学薬品にも侵されにくい。したがつて，貴重な価値，用途

をもっている。

イオン化列を示すと

(大) $K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > (H) > Cu > Ag > Au$ (小) で，順位の大きなものほど酸化されやすく，電子親和力が小さい。また，Hより大きなものは酸に溶けて水素ガスを発生する。

イオン化の傾向は，定量的には標準電極電位 (normal electrode potential) の値によつて知ることができる。これは，金属をその金属イオンをふくむ溶液中に浸したときの電位差を標準水素電極の値を0ボルトとして比較したものである。

■ 2・12 金属の変形 (一)

ここで，金属の機械的性質と最も関係深い変形について述べる。

金属が展延性に富み，塑性変形 (plastic deformation) を起こすということは金属の特性である。この性質があるために，図2・42のように金属は塑性加工が可能である。

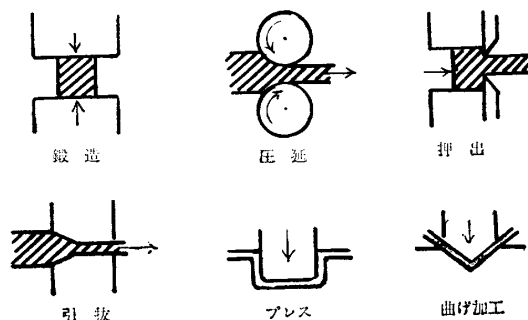


図2-42 金属の塑性加工

(1) 弾性変形と塑性変形

金属の変形は結晶質の変形であり，粘土や鉛などの変形と全く異なる。

金属結晶内部では，原子は規則正しく配列し，結晶格子がつくられている。これに引張，圧縮の荷重を加えると，その力が小さい間は図

2・43のように単位格子が荷重方向に変形するが、力をのぞくともとの形にもどり弾性変形 (elastic deformation) を示す。

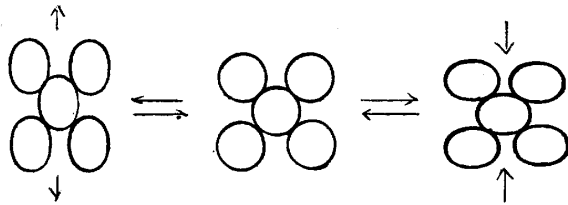


図2-43 金属結晶の弾性変形

この変形によるひずみ (strain) は、応力 (stress) にほぼ比例する。応力とひずみの比を弾性率 (modulus of elasticity), またはヤング率 (Young's modulus) という。原子間力の大きなものほど弾性率が大である。

$$E \text{ (弾性率)} = \frac{\text{引張 (圧縮) 応力}}{\text{引張 (圧縮) ひずみ}} \\ = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$$

(Fは力, Aは試料断面積, L_0 はもとの長さ, ΔL は変形量)

図2・44のようなひずみをせん断ひずみという。せん断ひずみも、ある限度までは応力に比例する。せん断応力とせん断ひずみとの比は、せん断弾性率 (modulus of shear), または剛性率 (modulus of rigidity) といわれる。

$$G \text{ (剛性率)} = \frac{\text{せん断応力}}{\text{せん断ひずみ}} = \frac{F/A}{S/D} \\ = \frac{F}{A \tan \theta}$$

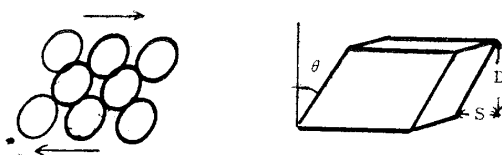


図2-44 せん断ひずみ

剛性率と弾性率との間には、次のような関係がある。

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

(ν はポアソン比で、縦、横、それぞれの方向に生ずるひずみの比である。材料固有の値をもち、一般に0.24~0.45となる。)

加えられる応力が、ある限度 (降伏点, yielding point) をこえると、力を除いてもひずみ残り、いわゆる永久変形 (permanent deformation slipping) によつて生じ、遂には破壊に至る。強さは、このときの応力を kg/cm^2 などの単位で表わしたものである。

(2) すべりの機構

すべりは、図2・45のように、原子密度の最も高い方向に起こる。したがつて、すべりの起こる面や、方向は金属に特有なものである。

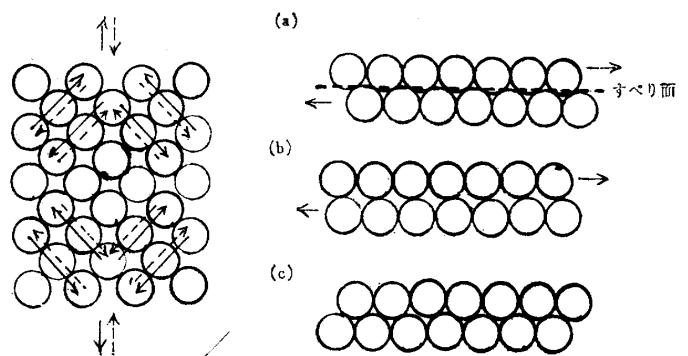


図2-45 すべりの機構

このようなすべりが、全面にわたつて同時に起こるものとして臨界せん断応力を計算すると、実測値と非常に異なつた結果が得られる。この理由は、転位 (dislocation) の理論によつて説明される。

臨界せん断応力とは、図2・46のような断面積Aの円柱状単結晶を引張つた場合、すべりが起こり始めたときの、すべり面上でのすべり方向へのせん断分力をいう。

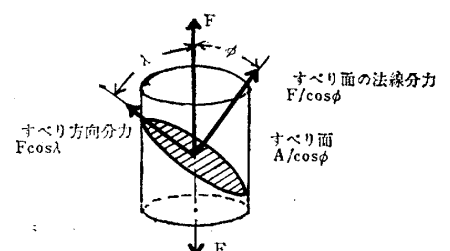


図2-46 臨界せん断応力

右図より
T (臨界せん断応力)
= $(F/A) \cos \phi \cos \lambda$

(3) 転位

転位は、結晶格子内での原子の不整配列によつて生ずる。刃状転位 (edge dislocation) と、らせん転位 (screw dislocation) とがあるが、実際の場合には、両者の混成による混合転位 (mixed dislocation) として存在する (図 2・47)。

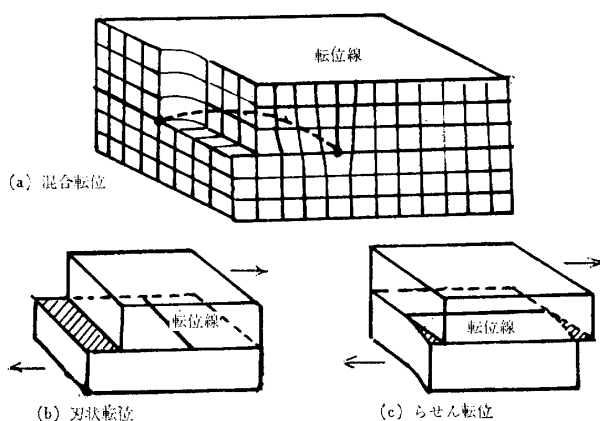


図 2-47 転位

さて、転位の移動について考えてみよう。図 2・48の (a) で、上下原子面が一度にすべり (c) の状態にするには、上下の全原子結合を一度に絶ち切る必要がある。したがって、この場合には極めて大きなエネルギーが必要である。しかし、(b) のように転位が存在していると、小さな応力でも転位が順次移動して (c) の状態に変化できる。したがって、結晶の強度は、転位を移動させる力の大小に帰着する。

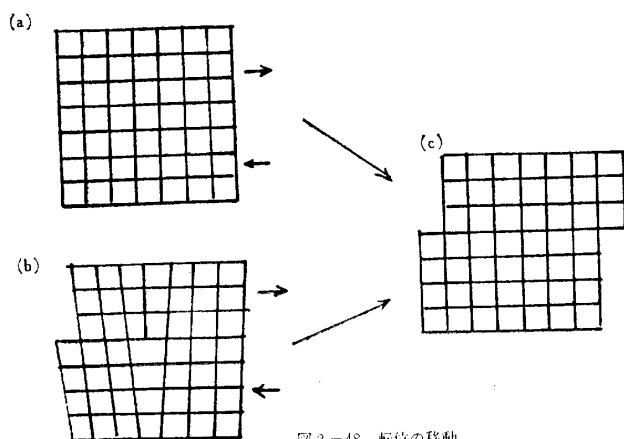


図 2-48 転位の移動

転位は、凝固の際に結晶粒界に形成されやすい。また、結晶内部でも、結晶の生長過程でいろいろな原因によつて生ずることがある。一般に、金属結晶中には最低 10^6cm^{-2} 程度の転位が存在するといわれる。

転位は、その周囲に圧縮または引張りの応力を与えている。そこで、固溶される溶質原子は、応力の場に引き寄せられて安定状態をとる。そのために転位の移動が妨げられ、合金の硬度の原因となる。

■ 2・13 金属の変形 (二)

前節で述べた変形機構は単結晶についてである。実用金属材料は多結晶体であり、変形機構は複雑となる。

多結晶体には多くの結晶粒界がある。これが機械的性質に影響を与えることを前に述べたが、単結晶体と比較すると多結晶体の方が弾性率で数%，降伏点で10倍位大きい。これは、結

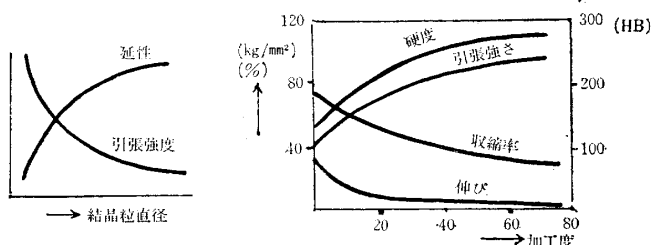


図 2-49 結晶粒度による性質変化 図 2-50 加工硬化(極軟鋼)

晶粒界がすべりの抵抗となるためで、そのため細かい結晶粒の方が粗い場合よりも大きな強度を示す訳である (図 2・49)。

多結晶体に変形加工を加えた場合には、結晶は複雑なすべり、わん曲などにより微細化する。この加工による結晶粒の微細化と結晶格子のひずみは、加工硬化 (work hardening) の原因である。図 2・50はその例である。

加工によつて微細化した組織は加熱によつて再結晶し、もとの結晶組織を回復する。これが

焼なましである。また、再結晶が1時間内で100%起こる最低温度を、その加工度での再結晶温度 (recrystallization temperature) という。再結晶温度以上での加工 (熱間加工) ではさまり硬化が起こらないが、再結晶温度以下での冷間加工では加工硬化を伴う。

図2・51は、加工度、温度、結晶粒度を3軸で表わした再結晶図である。

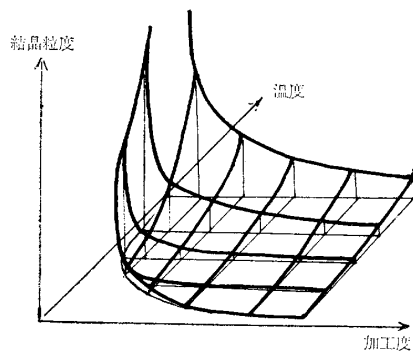


図2-51 再結晶図

■ 2・14 金属と電気

(1) 電気伝導性

金属が電気を導くのは自由電子による。金属中の自由電子は、すべの方向に等しく動いており、全体として電流は流れない。しかし、これに電場が加わると、負極方向への速度は減じ、全体として正極に加速される。このような電気の伝導機構を電子伝導 (electronic conduction) という。電子伝導では、温度が高くなると原子の運動が激しくなるから、自由電子の移動が妨げられて伝導率が悪くなる。

物質には、金属のように電気を導くものから、ほとんど電気を導かないものまである。金属の中でも、その種類によつて価電子の数、電子の状態が異なっているため、電気伝導性が違ってくる。図2・52は比抵抗によつて物質の電気伝導性を比較したものである。

純金属にくらべると、合金の伝導度は低下する。これは、構造の規則性が失われ、電子の移

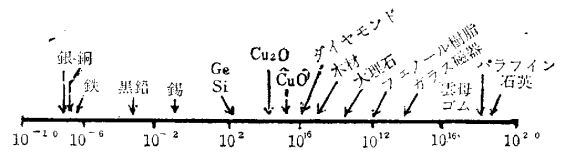


図2-52 物質の比抵抗

動が妨げられるからである。また、金属を機械的に変形させると、局部的なひずみを発生し、電子の移動が妨げられる。

(2) 半導体

物質は、比抵抗の大小により導体、半導体、不導体に分けられる。ケイ素やゲルマニウムは代表的な半導体である。

4個の価電子をもつ第IV A族の元素について考えてみよう。周期表上位の炭素 (ダイヤモンド) では、各原子が1個ずつの電子を出し合つて、4個の原子と共有結合により強く結合している。しかし、下位のスズ、鉛などではこの結合は弱く、室温でも価電子は自由電子として動くことができる。半導体である中間のケイ素、ゲルマニウムは熱、光、電圧などのある限界以上のエネルギーが与えられると、一部の価電子が原子の束縛をはなれて自由電子として移動できる。この移動した価電子の元の位置は、他の電子を引き込みやすい状態にあり、正孔として陽電気の運び手となる。

半導体には、物質内に含まれる不純物が、伝導電子や正孔を供給する場合もある。これが不純物半導体であり、前者の真性半導体と区別される。亜酸化銅や黄鉄鉱のような、イオン結合性の結晶でも、陽イオンの過不足によつて半導体の性質が与えられる。

(3) エネルギーバンドの理論

物質の電気伝導性は、エネルギーバンドの理論によつて合理的に説明される。

核外電子のエネルギー単位 (レベル) は一定

の線であらわされるが、これに他原子が近づくと、もとの状態よりエネルギーの低い状態のものと、高い状態のもとに分れる。さらに、結晶のようにN個の原子より成る系では、無限小のエネルギー間隔で分布したN個の準位に分裂する（図2・53）。これをエネルギーバンド

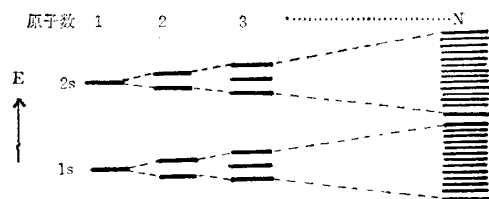


図2-53 エネルギー帯の形成

(energy band) といい、低エネルギーレベルより電子が一つずつ満たされていく。

実際の結晶のバンド構造を考えると、一番上のバンドが部分的に満たされる場合と、完全に満たしている場合ができる（図2・54）。

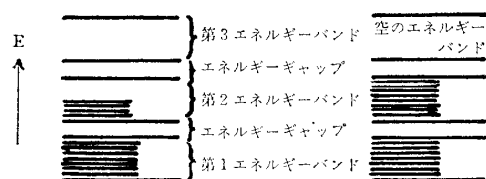


図2.54 エネルギーバンドの構造

前者の場合や、満たされたバンドと空のバンドが重なり合う場合には、電圧をかけると電子は陽極に向つて力を受けるので、より高いエネルギーレベルに励起される。その結果電流が流れる。このような伝導帯をつくる場合が導体となる。

後者のようにエネルギーバンドが完全に満たされている場合は、電場によつて励起されて入るべき空席がないので、電流が流れるためには、バンドの間隙（ギャップ, gap）を電子がとび起さなければならず、それには大きなエネルギーを外部から加えなければならない。そこで、ギャップの大小により導体、半導体、不導

体となる（図2・55）。

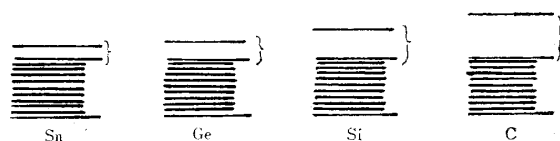
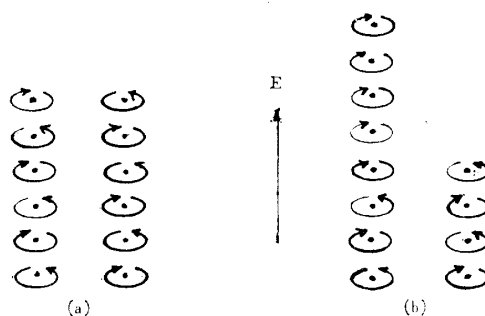


図2-55 第4族元素のエネルギーギャップの比較

■ 2・15 磁性

磁石に強く引きつけられる性質を強磁性 (ferromagnetism) という。鉄は代表的な強磁性体である。

強磁性の原因は原子の電子構造による。回転している電子は、コイルに電流が流れるとき磁場を生ずるのと同じ理由により磁界を生じ、一個の小さな磁石のようにはたらく。したがって、電子の回転運動（スピン, spin）が相殺し合うような場合には強磁性はおこらない。鉄、コバルト、ニッケルなどが強磁性を示すのは、一方向に向くスピンをもつた電子が逆方向のスピンをもつ電子より多いためである（図2・56）。



4図2-56 強磁性原子の電子状態

磁化されない強磁性物質の内部では、磁気的に揃つた小さな結晶領域（磁区）が不規則に並んでいる。このため磁性を示さないが、磁場におくと、磁区が一方向に並び磁性を呈する（図2・57）。

強磁性体が磁化されるとき、磁区の移動や回転が起こるが、このときの抵抗力によつて磁場

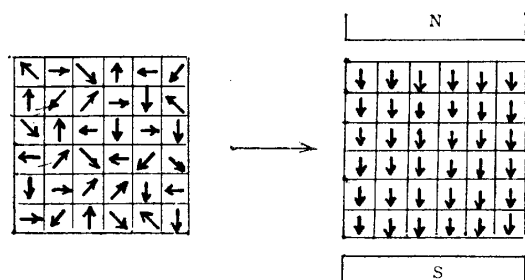


図2-57 磁区の配列

をとり去ると元に戻ろうとする。しかし、完全に元の状態に戻れず残留磁気 (residual magnetism) を残す。図2・58のヒステリシスループ (hysteresis loop) のOBが残留磁気である。

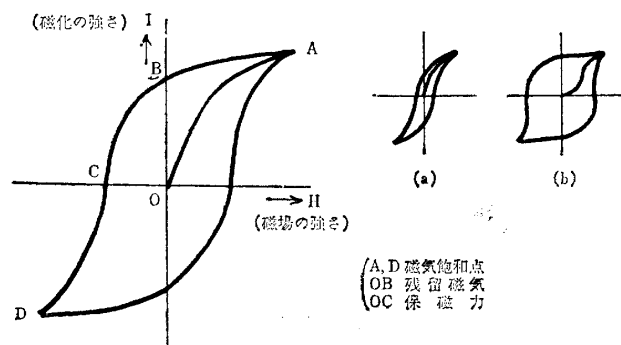


図2-58 ヒステリシスループ

磁化されやすく、残留磁気、保磁力の少ないもの (a) は結晶内の磁区が移動しやすいものである。電磁石に使用されるケイ素鋼はこの例で、ケイ素が転位を固定する炭素や酸素を除くはたらきをする。

残留磁気が強く安定なもの、すなわち磁区が元に戻りにくいもの (b) は永久磁石として使用される。マルテンサイト状態のものは強い残留磁気を示すが、熱や衝撃に不安定なのでKS鋼、MK鋼などの強磁性合金がつけられている。

(主な参考文献)

- L.H. Van Vlack (渡辺亮治, 相馬純吉訳) 「材料科学要論」 (アグネ)
- Maurice J. Sinnott (飯田修一訳) 「技術者のための固体物性」 (丸善)
- Scientific American 編 (黒田晴雄訳) 「材料の科学」 (共立出版)
- 石井勇五郎 「機械材料学—物性と評価」 (日刊工業)
- 小野木重治, 足立正雄 工化基 「材料工学」 (朝倉功刀雅長 礎講座 書店)
- 向坊隆編 岩波基礎 「材料科学の基礎」 (岩波書工学講座 店)
- 〃, 〃 「材料の構造と性質」 (〃)
- 浅原照三ほか 「工業材料便覧」 (東洋経済新報社)
- 津田栄 「化学通論」 (朝倉書店)
- 川口寅之輔 「材料科学入門」 (日刊工業)