

特別講演

□第175回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成30年3月20日)

極限環境材料評価法開発と標準化および 強度と脆性の電子軌道による説明

Development of Mechanical Testing Methods,
Standardization and Strengths and Orbital Electron



*脚注に略歴

緒形俊夫 国立研究開発法人物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
特命研究員
Toshio Ogata

1 はじめに

学術功績賞の栄誉にあずかり、これまでにお世話になりました大学・企業・研究機関の方々に御礼申し上げる。受賞の概要を以下に記す。

- 1) 極低温での引張試験や疲労試験における試験片の発熱を測定し、試験中の発熱を抑えるひずみ速度を見極め、ASTM E 1450, JIS Z 2277 及び Z 2283 の根拠となり ISO19819 液体ヘリウム中引張試験や ISO23718 機械試験用語を提案制定した。
 - 2) 内径を小さくした中空試験片内に高圧水素を充填することで、高温から極低温にかけて高圧水素環境特性を評価できる簡便な材料特性評価法を開発した。本法は、低温高圧水素用部材の -50℃ 以下での唯一の評価法であり、KHK の特認のデータにも採用され、本法で評価した結果を基に、SUH660 や XM-19 が室温から液化水素温度 -253℃ までの高圧水素中で使える材料として、一般高圧ガス保安規則例示基準に追加される見込みで、液化水素ステーションの普及に貢献した。
 - 3) 高圧水素環境における破壊に、電子軌道による結合の破壊と磁気スピンの関わることを見出し、転位に代わる「スピン構造材料研究」を第174回講演大会259で提案した。電子軌道とスピンの挙動を把握すれば、クリープ、疲労、腐食のメカニズムを解明し寿命予測精度の向上にも役立ち、新材料の開発も期待できることから、学術的のみならず経済的技術的効果は極めて大きい。
- 材料試験法の開発と標準化の業績に関し賞を頂けること

は、地味ではあるが重要な仕事と認識して頂けたことになり誠に有り難い。国際標準化活動は出荷検査・品質検査全般の国益を守る戦いなので、今後も多くの方の御理解と御協力をお願いする。国際標準化に関し訴えたい事は尽きないが、8年前のふえらむ¹⁾に掲載して頂く機会があったので参照して頂き、今回は簡単な補足にとどめ、「スピン構造材料研究」の軸となる強度と脆性の電子軌道による説明を主に紹介する。

2 研究のはじまりと経緯

子供の頃、少年忍者サスケに学び、家の近くの沼の水辺に落ちていた釣りの錘の鉛を拾い集めて空き缶で溶かし、地面に鉄のペーゴマを押し込んで作った型に流し込んで作った鉛のペーゴマで遊んだが、鉄のペーゴマに勝てなかった。鉄より重くて有利ではないかと考えたのだが、いびつで表面の摩擦が鉄より小さく、紐がかかり難く回転が弱かったため、回転力(スピン)の大事さを感じた。中学高校の頃は、脳卒中で口も身体も不随で寝たきりの祖母の排尿検知器を秋葉原に通い自作し小型化を繰り返し、半田の凝固を究めたが、おしめに入れるセンサーの腐食に悩んだ。大学3年の夏休みに新日本製鐵室蘭製鉄所で3週間研修させて頂いたが、分塊圧延時のフィッシュテールの軽減が課題で、毎日圧延前後の10t鋼塊のスケッチで汗だくだった。卒論は耐熱鋼で研究室の技官と温度制御用の真空管を秋葉原のジャンク屋を探し回り指導教官と温度制御のリレーの接点を紙やすりで磨いて回った。修論は鋼のマクロ偏析で、鉛ではなく鋼を高周波炉で2kg余りを溶かし一方向凝固炉に鋳込み、鋳型の壁に空け

* 昭和54年3月東大大学院修士課程修了後、金属材料技術研究所(平成13年物質・材料研究機構)に入所し、昭和61年東大より工学博士の学位を取得、材料信頼性センター長、材料情報ステーション長などを経て、平成26年に特命研究員に就任し現在に至る。

た穴からアルミ管に入れた熱電対を挿入し凝固速度を測った。金属材料技術研究所に入所し強力材料研究部に配属されたが、業務は強力材料の開発ではなく、市販の柔らかいオーステナイト系ステンレス鋼を低温脆性が無い典型材料として室温から液体ヘリウム温度-269℃（4K）までの引張試験をすることだったので落胆した。様々な試験片に穴をあけ温度を測定することで、液体ヘリウムを使った材料試験法の開発と簡便化に取り組むことになった。機械語を駆使し自作の温度監視システムによって辛うじて運転が可能になったヘリウム再凝縮器付きの極低温疲労試験機は、高圧ガス取締法が適用され、二交代制で長時間試験を続けた。

試験法を考案し測定したから標準化の提案ができ、その実績と得たデータの検証の中で未解明の様々な現象の新しい説明の提案に至った。疑問を持ち電子のスピンに辿りつき振り返れば、子供の頃から穴あけと鑄込みや測定を繰り返して来たと過ぎないと気づいたが、50年以上の研究で修得した金属材料に関する感性の集大成であり後世に贈る言葉として役立つ知見となれば幸いである。

3 極限環境材料評価法開発と標準化

3.1 極低温材料評価法開発と標準化

1970年代後半に、エネルギー対策研究として、核融合炉や磁気浮上列車等に電気抵抗0で強力な磁力を発生する超伝導磁石を使う超伝導利用機器の研究が始まった。そして4Kの液体ヘリウム中で強い磁場を出す超伝導磁石を支える極低温構造材料が必要になった。

極低温構造材料に求められた主な特性は、①低温脆性が無い、②高比強度、③非磁性で、オーステナイト系ステンレス鋼が候補材料であったが、何故か固溶強化が難しく強度と靱性をともに上げるのは難しかった。1981年にITER（国際熱核融合実証炉）の開発をしていた原子力研究所から4Kでの降伏応力が1200 MPa以上、破壊靱性値が200MPa√mが開発目標として示され、当初は無理と考えられたが、日本の鉄鋼4社が材料開発を始め、目標を達成するようになった。

しかし、資源が限られたヘリウムガスを液化し高価で極低温の液体ヘリウム中での引張試験は、冷却が大変だけでなく、断熱真空容器内で行うことや使える伸び計が無いなど容易ではなく、試験機関ごとの試験結果のバラツキも報告された。さらに、引張試験速度の影響による試験片の発熱が4Kで顕著で引張強さが変わることを示した筆者の報告²⁻⁴⁾が、米国国立標準局（NBS、現NIST）の研究者の目に留まり、試験法のASTM化やJIS化が行われた。

試験法の規格化・標準化に関しては、1986年にNBSに客員研究員として1年間滞在し、極低温構造材料の試験法の標

準化を始めて以来、VAMAS（1982年のベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究）においても液体ヘリウム中の試験法が注目され、共通試験材料を用いて6か国16機関が参加したラウンドロビンテスト（RRT）が材料の強度レベルを変えて繰返し行われ、図1に示すように、試験法を統一した第2回RRTで各機関で得られる引張強さのバラツキも少なくなった⁵⁾。国内外の材料試験法標準化活動のリーダーとなり、疲労試験や衝撃試験時の試験片内の温度測定結果^{6,7)}をもとに、数々の試験法を提案制定してきた。この実績により、2009年から9年間ISO TC164（金属材料の機械的試験）の国際議長を務めた。

3.2 簡便な高圧水素環境中特性評価法の開発と活用

従来の高圧水素中の材料試験は、高圧容器内に試験片及び負荷治具を入れて試験しているが、試験設備に約1億円かかるだけでなく、高圧容器内の試験片の温度を変え難く、荷重を負荷するプルロッドと高圧容器との間の摺動部のシールが低温／高温では難しい等々の課題がある。水素ステーションで、液化水素を貯蔵し急速に昇圧気化して高圧水素を作る方法を実現するために、低温高圧水素中の材料特性取得の要望があり、高圧設備を導入する予算がない中で考案したのが、試験片内に高圧水素環境を作る方法⁸⁻¹⁰⁾である。液体ヘリウム中での材料試験における温度上昇を測定するために熱電対を試験片内に入れた方法を転用し、図2に示すように試験片を固定する治具の裏からガスを入れた。穴の内径を平行部断面積の10%以下にすることで、中実試験片と同様に伸びと絞り性を評価できるため、高圧水素環境中の絞りの変化の相対絞りも算出でき、バルブと圧力計だけの極めて低コストで、従来法とほぼ同じ結果が得られた。中空試験片の中心軸の穴に圧縮した100 MPaの水素ガスを充填しても、常圧のガスの量はテニスボール1個分である。

本試験法により水素利用機器用構造材料の様々な候補材料について、低速度引張試験と疲労試験を行ってきた¹¹⁻¹⁷⁾。これまでに合金鋼に関し得られている知見に、室温より-40℃

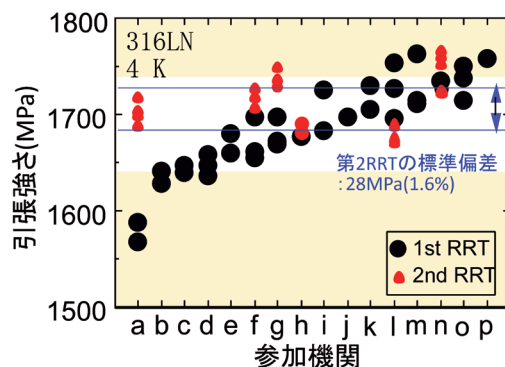


図1 VAMASにおける液体ヘリウム中引張試験ラウンドロビンテスト結果

付近の方が水素の影響が大きい、静的引張応力では500MPaまで、繰返し応力では疲労限或いは引張-引張の最大応力で300MPa付近までは、水素の影響が無い等がある。

本簡便法の利点は、低コスト、低温/高温試験が容易、使用する水素ガス量が微量で安全など多々あるが、最大の利点は中心軸に評価する環境を作ることで、的確な試験が出来ることである。即ち、引張試験において最高荷重到達後は単一引張応力が三軸応力（軸方向、周方向、径方向）に変わり、局所伸びの状態でくびれて試験片表面の応力が中心軸より数割低くなり^{18,19)}、従来法では水素に接する試験片表面の応力が上らず、評価する伸び絞りが無意味になり水素の影響を見逃す可能性があるが、本簡便法では三軸応力が変形とともに上がる中心軸に水素があるため、水素の影響を厳しく的確に評価できる。高圧水素の評価に限らず他の環境の評価試験も同様で、従来法より中空式試験法が適切である。

水素脆化に関する研究は19世紀から始まり²⁰⁾、高圧水素の影響の評価は、50年以上前のアポロ計画の頃から盛んに行われている²¹⁾が、水素が見えないこともあり、時々研究者の間でも「The fable of the blind men and the elephant」という言葉が使われる^{22,23)}ように、様々な水素の影響が報告され、格子劣化説^{24,25)}、水素助長局所塑性説^{26,27)}、水素助長ひずみ誘起空孔説^{28,29)}などの議論が続いている。しかし図3に示すように、本簡便法で得た高圧水素中で0.2%耐力の半分以下の比例限内で破断する結果が、従来の機械工学的な塑性変形を前提とする理論では説明できない。

3.3 試験法開発と標準化の効果と課題

極限環境を含め、様々な環境での材料特性データを得られるようになり、試験法も材料も認知され、安全に使われている。H2Aロケットも39号機まで打ち上げ成功が続いている。水素社会に向け、液体水素ステーションも普及しようとして

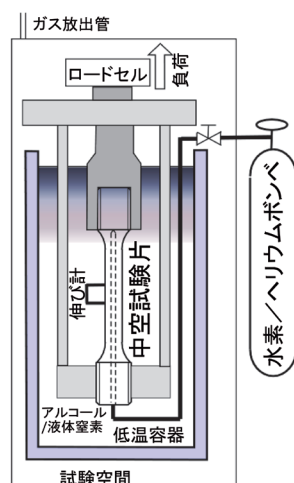


図2 中空試験片方式試験装置の概略図

おり、材料を使うためのデータ取得、信頼性試験法、出荷試験法は整備され、機械工学的には貢献している。

しかし材料の強度特性のメカニズムは100年前と変わらず、水素脆性だけでなく本質が未解明な現象が多い。

- 低温脆性（1912年のタイタニック以来）を始めとするbccの脆性機構は何か？
- なぜ加工硬化するのか？低温で強度と延性が上がるのか？
- 添加元素と強化機構、降伏点、疲労限の有無？は40年前も謎

本を読んでも、なぜかの本質は書いてなく自分で考えるしかなかったが、考え付いてから間違っていないことを確認しようと本を探したら既書いてある事もあった。分かった事は、原子については陽子の数が分かっているだけで殆どの現象の本質は未解明であり、人の名前が付いているが、何故かの説明が無いという事である。極低温や高圧水素で様々な振る舞いを示す結果を考察してきた中で、化学結合や第一原理計算で使われている電子軌道による結合を変形に当てはめてみることで、今まで説明されていない殆どの現象が説明できると考えたので紹介する。

4 強度と脆性の電子軌道による説明

4.1 原子について～電子軌道の結合を考える前に

- 電子は軌道上を回っているのではなく、electron orbital（軌道状の電子）であり、s(harp) 軌道（球状）、p(rincipal) 軌道（亜鈴状）、d(iffuse 軌道）（四葉状）ごとに所定の形状の雲のように核の周りに分布している。
- 原子の大きさは約 10^{-10}m 、核の大きさは約 10^{-15}m で、原子の殆どの空間は、核を取り巻く電子軌道のエネルギー場、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, …がひしめき合っていると考えられる。即ち物質は、構成する元素のエネルギー場が結合したエネルギーの塊である³⁰⁾。 $E = mc^2$

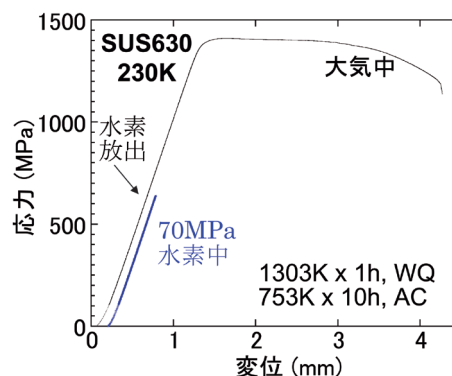


図3 SUS630の230 Kにおいて70 MPa水素中とヘリウム中の応力-変位曲線

- これまでは、原子の核を取り巻くエネルギー場を単純化するために、荷電子の数と電子密度以外の原子の営み(一個一個の電子の結合と機能)を無視して、球体の最外殻の荷電子と自由電子のみで結合していることにしてきた。結局、剛体球や泡モデルを発展させ、球体の位置がずれる挙動を塑性変形と考え、強度を機械工学的に数10年にわたって議論して来たが、様々な現象を説明できないでいる。

4.2 原子の営み：電子軌道による結合と破壊

4.2.1 結合：物質の成り立ち

原子は凝集し、エネルギー準位が近い電子軌道が持つエネルギー場を共有することで結合し、エネルギー状態を下げエネルギーを伝え合い分散し、安定を保とうとしている。おしくらまんじゅうをしている。電子軌道とエネルギー準位の同種の原子の核と電子の間のエネルギー場を共有することで結合力が強まる。原子にとって絶対零度以上は高温で、環境からの温度や歪みエネルギーを吸収・伝播・緩和し結合を維持するため、以下の①～⑥の営みを絶えず高速に活発にしている。格子振動はその結果である。

- ① 電子のスピンエネルギー、軌道の速度・半径・エネルギー準位を増減、 E_{electron}
- ② 核エネルギー、陽子のスピンエネルギーを増減(例：NMR、水素の核スピン)、 E_{nucleus}
- ③ エネルギー場内熱伝導・格子振動により過大なエネルギーを伝達し、周囲に分散、 E_{transfer}
- ④ (準) 高次軌道に励起、黒体輻射でエネルギー放出(格子振動、光、発熱)、 $E_{\text{radiation}}$
熱から光まで様々な波長のエネルギーを放出するということは様々な励起状態がある。
- ⑤ 高次軌道と結合、結合(混成)に関わる軌道の数、重なり度のエネルギー、 E_{bond}
歪みで軌道間の距離が変わり反発が高まりエネルギー分布が変化する。結合の組み換えが磁歪や電歪。結合の増強は、高次の軌道に上がるだけではなく、d軌道やp軌道の結合を増やしエネルギーを上げる。
- ⑥ 励起し隣接原子と結合の継続的な組み換えにより歪みを緩和(塑性変形)、 E_{slip}

高圧下ではFeの α は ϵ に変態し体積を減らし、マルテンサイト変態は体積膨張するように、歪みを受け電子軌道間の距離が変わり隣接原子との距離が変わると組み換える。隣接原子と結合の組み換えは、s軌道との昇位或いは高次軌道への励起による同レベルの軌道での組み換え(組み換え中に強度が上がらない下降伏点)、高次の軌道に励起し不対電子を作り強度を上げた組み換え(組み換え後、強度が上がる加工硬化)がある。強度を上げ延性が継続するので強靱化する。

4.2.2 破壊：結合の分離、結合できない状態が破壊に過ぎない

局所的に過大なエネルギー(歪み) E_{local} を、原子の営みの①～⑥で吸収・伝播により緩和できないと、結合を解くことでエネルギー状態を上げエネルギーを放出する。結合の分離がドミノ式に引き連結すると、き裂の初生となる。破壊条件ともいえ、文章に代わる概念的な式を(1)に示す。

$$\Delta E_{\text{atom}} = \Delta mc^2 = \Delta E_{\text{nucleus}} + \Delta E_{\text{electron}} + \Delta E_{\text{bond}} \quad (1)$$

$\Delta E_{\text{electron}} = \Delta E_{\text{local}} - E_{\text{bond}} - \Delta E_{\text{transfer}} - \Delta E_{\text{radiation}} - \Delta E_{\text{slip}} \dots$
局所歪み 結合力 伝達 輻射 塑性変形

(原子の比熱や結合力で吸収できるエネルギー) < (結合力をを超える局所的な歪みエネルギーの伝達や迂りによる緩和後の量)、隣り合う結合面のエネルギー準位が異なると、継続的に電子軌道が結合を分離し自己安定化し再結合せずき裂が発生し破壊する。

4.3 電子軌道のエネルギー準位と温度と結合

電子軌道のエネルギー準位は、 E_{electron} だけでなく E_{nucleus} にも関係する。

高温では、図4のように電子軌道のエネルギー準位は高く広がり、エネルギー差も大きくなり、エネルギー伝達のための軌道の組み換えが頻繁になり、隣接原子との組み換えも生じ易く迂り易くなり柔らかくなる。液体は凝集するが共有結合に至れるのはエネルギーが低い電子軌道であり溶融に至るエネルギー状態で、結合力が弱く定まらない。

低温では、電子軌道のエネルギー準位が下がり密集し、結合力が強い上位の電子軌道との結合が可能になり、固く結合する。温度により結合する軌道が入れ替り、結合方向と原子間距離が変わり、液相、固相、析出相の相変化となる。温度が下がると、さらにエネルギー準位が低くなり詰まる。

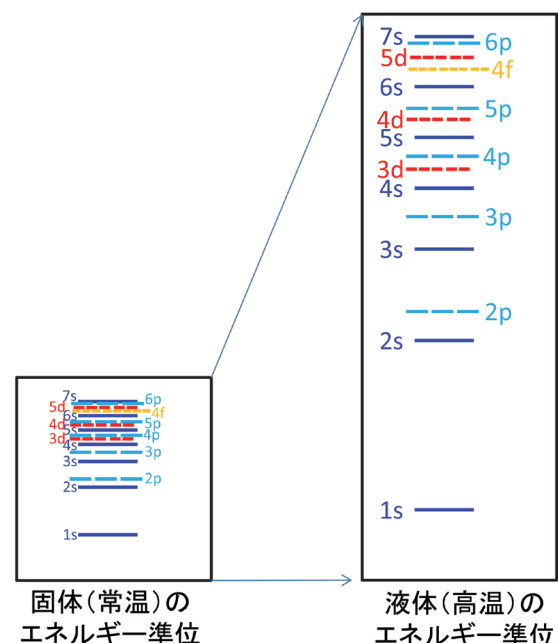


図4 電子軌道のエネルギー準位の温度による変化

4.4 結合と塑性と破壊

隣接原子との結合を継続的に組み換える塑性変形は、結合が規則的に整列していないと継続的に進まないで、非結晶のガラスにはない。結合の組み換えの始まりと進行には、既存の結合の電子が励起し不対電子となるような電子の移動が容易である必要があるが、非金属元素の共有結合には自由電子が無いので、ダイヤモンドは結晶であるが塑性変形しない。sp³混成軌道の結合力が強く、充填率が低く (0.34) 隣接原子が遠いので塑性変形しない、即ち硬い。

最も硬いダイヤモンドが、人がハンマーで叩くだけでへき開し割れるのは、従来は衝撃力でへき開する弱い面があるとししか説明されていないが、(1) 式において時間を要する強度の増強と伝達と放射が間に合わず塑性変形が無く、強固な結合の中の局所的な破壊の発生が、結合の釣り合いを壊しドミノ式に全体に伝播するからであり、結合の基底の強度は理想強度のように高くなく、高々人の力で破壊できる程度で、原子の営み⑤で、歪みを受けて結合力が増強される実例である。理想強度という概念は、この結合力の変化を考えずに、電子軌道間の反発力に由来する原子間のポテンシャルからの機械的な見積もりで結合力ではなく、実際の強度との大きな隔たりを転位で辻褄合わせをしている天動説に過ぎない。

金属も障害物 (介在物、析出物、粒界、硬化したp結合) により、局所的な歪みを緩和できないと結合を離しエネルギーを解放する。延性破壊も結合の破壊で、ディンプルは硬化しても組み換え易い方向の塑性変形が続いた結果である。

4.5 bccは何故脆性破壊するのか?に向けた結晶格子の違い

図5にs軌道、p軌道とd軌道及び混成軌道の概念図を示す。原子は温度や圧力等の受けたエネルギーにより、安定を求めるため電子の軌道を変え混成軌道により他の原子と結

合する。結晶構造と混成軌道と向き方向を表1にまとめる。肝要な事は、hcpとfccはp軌道が混成した結合であるがbccはp軌道が主結合に関与していない事である。さらに、hcp、fcc、bccの向き方向が違うのは結合に関わる電子軌道が違うからである。

d³sの混成軌道で結合しているbccに向き方向の異なるp軌道の結合が混ざると、p軌道の結合が鋭(かすがい)になる。これが固溶強化機構である。強度の差は鋭のでき易さと効き方の差である。さらに、受けたエネルギーを緩和するために、隣接原子間のd軌道の結合の組み換えが主結合方向の<111>で行なわれる際に、結合方向の異なる鋭のp軌道の結合の組み換えが出来ず、結合を解くことでエネルギー状態を高めるため、へき開面に位置する元素 (例えばC) とのp軌道の結合全体がドミノ式に一気に分離し粒界を超えると、へき開破壊となる。

4.6 遷移金属元素の結晶構造と電子構造

原子の営みを検証するため、各元素の結晶構造を周期律表で確認し表2と表3に整理し、表2にIaとIIa族を説明する。

表3の遷移金属元素は、d軌道の電子の数と昇位先の軌道と混成軌道で結晶構造が複雑に変わる。基本は、IIa族のアルカリ土類金属元素と同様にs軌道の電子2個の内1個がp軌道に昇位しsp混成軌道によりhcpになる。不対のd_{yz}-d_{xz}-d_{xy}軌道とs軌道のd³s混成軌道を作ると体対角方向<111>に強く結合するbccになる^{31,32)}。これでIIIaからVIaは説明できるが、VIIaのMn (常温でbccとする報告もある) とVIII族のFeがトリッキーである。d軌道にはx, y, z軸の中間 (対角) の方向に拡がりをもつd_{yz}, d_{xz}, d_{xy}軌道のd_εグループと軸方向に拡がりをもつd_{x²-y²}, d_{z²}のd_γグループがあり、d_εは対角の最隣接原子と結合し、d_γの方はbcc構造の中では第2隣接原子の方向に伸びているので、d軌道に全て一つずつ電子が入るとd_γグループの結合とd_εグループの結合でbccになり難く、5種類のd軌道のどの軌道が電子1個の不対電子になり、フントの法則で電子が2個入り不対電子ではなくなり結合に関与しなくなるかで、d³s混成軌道によるbccになるか、sp混成軌道またはd_γグループによるhcpになるかが決まる。Feは

表1 結晶構造と混成軌道と向き方向

結晶構造	主結合 混成軌道	方向性	向き方向	
hcp	d ² sp sp	平面正方形 or 直線2方向	<1120>	hcpとfccの主結合電子軌道には様々な説 ³³⁾ があるが、spとdspが考え易い。どの説にしても肝要な事は、hcpとfccはp軌道が混成した軌道による結合だがbccはp軌道が主結合に関与していない事である
fcc	dsp sp ²	平面三角形	<110>	
bcc	d ³ s	d _ε : 第1隣接 体対角	<111>	

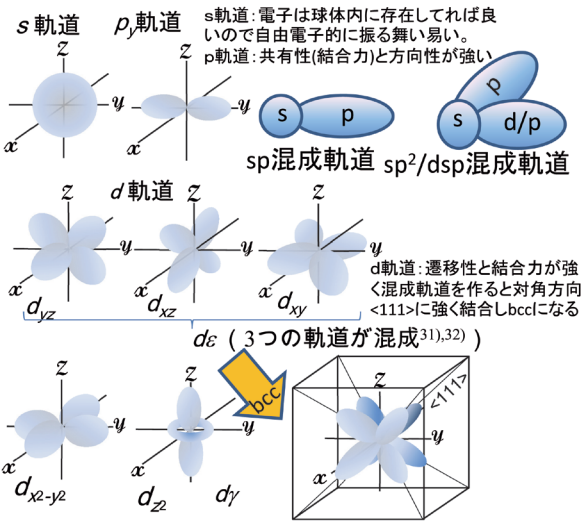


図5 s軌道、p軌道とd軌道及び混成軌道の概念図

温度によって結晶構造をbccからfccに変えるが高圧下ではbccがhcpに変わり、Feは多様で原子の営みを垣間見ることができる。d軌道の結合により融点も強度も高くなる。

4.7 融点と強度と結合力

図6に示す各元素の融点と強度から、以下の事が言える。

- 鉄にタングステンが固溶し耐熱性と強度が高くなるのは、融点が高く硬いタングステンの最外殻の5d軌道と鉄の最外殻の3d軌道との混成軌道で結合すると考えられている。混成軌道の重なり方が深まれば結合強度が上がる。鉄の3d軌道が熱と歪みにより、原子の並び⑤で昇位し、エネルギーの高い5d軌道同士が結合することも可能である

表2 アルカリ金属元素Ⅰaの結晶構造とアルカリ土類金属元素Ⅱaの結晶構造と主な結合軌道と融点³⁴⁾

族	I a	II a	アルカリ金属元素 I a で結合に関わるのは、クーロン力と s 軌道の電子 1 個のみのため結合力が弱く(原子間距離が大きく)稠密構造になれず融点も低く柔らかく、bcc となる。
元素	³ Li	⁴ Be	
結晶構造	bcc 454K E=12 GPa	hcp 1557K E=290 GPa	アルカリ土類金属元素 II a は s 軌道の電子 1 個がエネルギー準位が高い p 軌道に昇位(promotion)し不對電子となり、s 軌道と p 軌道との混成軌道を作り結合する。p 軌道や sp 混成軌道は直線的で二方向性の軸方向の結合となるので、六方最密充填構造となり強度と融点も上がる。Ca より高い周期は、d 軌道に移ることも可能になり、エネルギー状態により混成軌道が変わり結晶構造も変わる。hcp : s 軌道と p 軌道との混成、bcc : s 軌道と d 軌道との混成 fcc : 昇位した d 軌道と p 軌道との混成、稠密面 ABC3 層の稠密構造となる。
電子構造	2s ¹	2s ² ⇒2s ¹ 2p ¹	
元素	¹¹ Na	¹² Mg	
結晶構造	bcc 371K E=9 GPa	hcp 923K E=44 GPa	
電子構造	3s ¹	3s ² ⇒3s ¹ 3p ¹	
元素	¹⁹ K	²⁰ Ca	
結晶構造と融点	bcc 337K	bcc 1112K (ds) hcp 723K(sp) fcc 523K(dp)	
電子構造	3d ⁰ 4s ¹	3d ⁰ 4s ² ⇒3d ⁴ 4s ²	
元素	³⁷ Rb	³⁸ Sr	
結晶構造	bcc 312K	fcc 1045K	
電子構造	4d ⁰ 5s ¹	4d ⁰ 5s ² ⇒4d ¹ 5p ¹	
元素	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	
結晶構造	bcc 302K	bcc 998K	
電子構造	5d ⁰ 6s ¹	5d ⁰ 6s ² ⇒5d ¹ 6s ¹	

アルカリ金属元素Ⅰaで結合に関わるのは、クーロン力とs軌道の電子1個のみのため結合力が弱く原子間距離が大きく稠密構造になれず融点も低く柔らかく、bccとなる。

アルカリ土類金属元素Ⅱa はs軌道の電子1個がエネルギー準位が高いp軌道に昇位(promotion)し不対電子となり、s軌道とp軌道との混成軌道を作り結する。p軌道やsp 混成軌道は直線的で二方向性の軸方向の結合となるので、六方最密充填構造となり強度と融点も上がる。Caと高い周期は、d軌道に移ることも可能になり、エネルギー状態により混成軌道が変わり結晶構造も変わる。例: s軌道とp軌道との混成、bcc: s軌道とd軌道との混成 fcc: 昇位したd軌道とp軌道との混成、稠密面ABC3層の稠密構造となる。

ことになる。熱間鍛造は強靱化の有力な手段であり、細粒は高次の軌道に組み換えたサブグレインの境界である。

- 大胆な発想で、3d→4dが疲労限、4d→5dが降伏応力、5d→6dが引張強さに相当すると見える。
- 縦弾性係数は異方性が大きく、従来のデータで比較はできず、傾向として高次軌道で高くなる。

4.8 材料の強化機構と電子軌道のまとめ

- 加工強化は原子の歪み⑤により、加工歪みエネルギーで励起され 3d, 4d, 5d, 3p, 4p, 5p と高次の軌道との結合にも至ることで強度を上げる機構である。p 軌道は d 軌道より加工硬化率が小さい。また固溶強化元素との結合の回数も上がる。細粒化による強化も主にはこの機構である。
- 析出強化は、規則的に整列した結合を乱し、隣接原子との電子軌道の結合の組み換え（じり、塑性変形）を妨げ、硬さを増すことによる。
- 時効（強化）は、他元素との d 軌道や p 軌道の結合を増強する。s 軌道から出る自由電子や混成軌道の自由電子の割合が変わる。特に p 軌道の自由電子が減るとじり難くなり硬くなり割れ易くなる。
- 固溶強化は、結合する電子軌道の数とエネルギー準位の重なりを増加させ、電子状態密度即ち共有する電子軌道のエネルギー場を高めて、結合力を強化する機構である。従来は固溶強化を侵入型元素の歪みで説明されていたが、fcc の固溶強化が小さい理由を説明できない。

▷ V, Crは3d軌道の強化、Nb, MoやWは強度や融点の高い4dや5d軌道との結合による強化に参与する。

▷ C, N, Co, Ni, Cuは、hcpやfcc元素とのp軌道の増強による降伏強度向上に寄与する。這り方向の異

表3 遷移金属元素の結晶構造と電子構造と融点³⁴⁾

族	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	Ⅷ			Ⅰb	Ⅱb
元素	²¹ Sc	²² Ti●	²³ V●	²⁴ Cr●	²⁵ Mn●	²⁶ Fe	²⁷ Co●	²⁸ Ni●	²⁹ Cu◎	³⁰ Zn◎
結晶構造	hcp 1812K	bcc 1941K hcp 1135K	bcc 2925K	bcc 2148K	bcc 1517K fcc 1413K cube1352K	bcc 1808K fcc 1661K bcc 1182K	fcc 1765K hcp 690K	fcc 1726K	fcc 1356K	hcp 693K
電子構造	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
元素	³⁹ Y	⁴⁰ Zr●	⁴¹ Nb◎	⁴² Mo●	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁴ Rh	⁴⁶ Pd●	⁴⁷ Ag●	⁴⁸ Cd●
結晶構造	hcp 1775K	bcc 2123K hcp 1135K	bcc 2741K	bcc 2888K	hcp 2443K	hcp 2553K	fcc 2233K	fcc 1825K	fcc 1234K	hcp 594K
電子構造	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁵ 5s ²	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²
元素	⁵⁷⁻⁷¹ ランタン	⁷² Hf	⁷³ Ta◎	⁷⁴ W●	⁷⁵ Re◎	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt●	⁷⁹ Au◎	⁸⁰ Hg
結晶構造		bcc 2495K hcp 1933K	bcc 3271K	bcc 3653K	hcp 3435K	hcp 3300K	fcc 2716K	fcc 2042K	fcc 1336K	菱面体 234K
電子構造	4f ⁰⁻¹⁴ 5d ⁰⁻¹ 6s ²	5d ² 6s ²	5d ³ 6s ²	5d ⁴ 6s ²	5d ⁵ 6s ²	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹	5d ¹⁰ 6s ¹	5d ¹⁰ 6s ²

◎:γ収縮型、●:γループ型、Al, Si
 ●:γ開放型、◎:γ拡大型、C, N、はFe
 のfcc形成元素(p軌道の結合を助長)

Ⅵ族はd軌道の電子が増え、軸方向のdy軌道に2個目に入る電子またはs軌道からp軌道に昇位し、dsp混成軌道となりABC3層の稠密構造となる。p軌道を含むfccの元素がp軌道の結合を助長する。Ⅰb族やⅡb族ではd軌道は閉殻し結合に関わらないため、融点も強度も低くなる。

なるp軌道の結合により、鋸やつかい棒が入り硬くなることで高次軌道との結合を支援する。特に、C, Nは低温で強化が顕著で硬くなる。固溶しているから硬化し、高温環境で化合物として析出すると、つかい棒が外れ強度が下がる。

- ▷ d軌道結合を由来とするbcc合金はマトリックスをp軌道の結合をもたらし添加元素で硬くできるが、bcc以外の合金は、多量の合金元素を添加³⁷⁾し析出硬化や加工硬化を付す。オーステナイトは侵入型固溶元素を別として、bcc系の元素を添加し、結晶構造を変える結合には至らない副次的なd軌道の結合を増強することで強化するが、つかい棒の効きが悪く添加元素の量はフェライトに比べて数倍必要である。
- ▷ 電気陰性度が高く共有結合を求める非金属元素の固溶は、2pや3p軌道の結合が増えるきっかけを与えるために、微量でも強化が著しい。添加元素1個による結合軌道の変化が、エネルギーが下がる方にドミノ式に連鎖し、原子が整列して結合している粒内やサブグレイン全体に及ぶと考えられる。

4.9 非金属元素とFeの結合と脆化

電子軌道の結合で図7のように整理すると、遷移金属元素と非金属元素の役割は次のように全く異なる。

- 非金属元素は自由電子の無い共有結合を求め、グラファイトやクラスター、炭化物を目指す。
- p軌道の結合による固溶強化をもたらしCは炭化物に向かう。非金属原子の混成軌道による固溶は非平衡で共有結合(化合物)への過渡的状态で、高温で進行し易い。
- 3p軌道で結合するPやSは、CのFeとの2p3d3pによる混成結合を阻害する。加熱状態で励起し、Cの結合がPに置き換わると脆化が起き、溶接割れや焼き戻し脆性となる。

- p軌道の結合によって硬くなり過ぎると、d軌道の回り方向と異なるので回ることができず歪みエネルギーが増え割れる。
- Cr, VはCの高温での混成軌道による固溶を安定化する。
- CrやNiとの混成軌道で電子分布が遍在することで腐食電位を変える。

4.10 マルテンサイトは何故硬いのか

- d軌道の無いCとNはFeと2p軌道が結合し固溶強化³¹⁾する。Feのd軌道とCのp軌道が混成して結合し、Cは八面体位置に入ると計算されている³⁸⁾。
- p軌道の結合を持つオーステナイト (fcc) はp軌道の元素と結合し易いので、炭素が多く結合する。即ちFe-C状態図は結合できる量を示す。急冷によりFeのp軌道の結合電子がd軌道に移動しbccになるが、Cとのp軌道の結合が保持される。
- マルテンサイトは、結合強度がほぼ等しく回り方向の異なるd軌道とp軌道による結合が混ざり、結晶格子もbccではなくbctとなるため塑性変形し難く硬い。
- 加工誘起マルテンサイト変態は、歪みエネルギーによりp軌道の電子が高次の軌道との結合ではなくd軌道に移動し、d軌道の混成軌道の結合で体積膨張するbccになり、エネルギーの緩和を図っている。

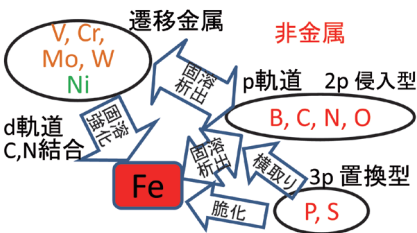


図7 Feと添加元素の相関図

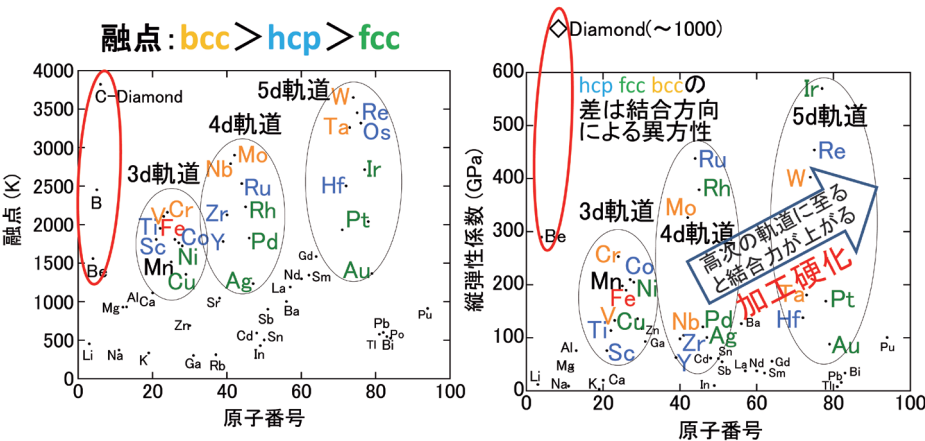


図6 各元素の融点と強度

4.11 bcc系合金鋼におけるp軌道による結合と脆性、低温脆性

bcc系合金鋼は主な結合のd軌道を隣接原子の軌道と組み換える(迂り)方向と強化を助長するp結合の迂り方向が異なる。

歪みを受けたp軌道の結合が、迂りによりエネルギーを緩和しようとしても軌道を組み換え難く、d軌道の迂りでさらに過大なエネルギー状態になると、ダイヤモンドが割れるように、結合が破壊し脆性破壊に至る。

- 強化元素のCは八面体空隙に位置し、p軌道の結合している $\{100\}$ がへき開面である。
- 低温では、①sp混成軌道が作れず、自由電子が減りp軌道の結合になり、CとNの固溶強化で強度が著しく上がり硬くなり、②熱伝導率が下がるように、エネルギー伝播が小さくなり、また迂りが遅くなる。よって、衝撃的な負荷で $-\Delta E_{\text{transfer}} - \Delta E_{\text{radiation}} - \Delta E_{\text{slip}}$ が効かず、局所エネルギーの緩和が間に合わず、破壊条件に達し割れる。
- Niが低温脆性を緩和するのは、p軌道の結合を持つfccで、Cのp軌道の結合の迂り易さや迂り方向を変えてエネルギーを緩和し、さらに高い次数のp軌道との結合を支援するためと説明できる。

4.12 水素の強度・延性への影響

水素の強度・延性への影響として、これまでに有る限りの材料や条件での様々な現象が報告されている。整理することは難しいが、主な明らかな事としては、①磁性の変化が大きいFeやNi⁽³⁹⁾ またNb⁽⁴⁰⁾等の元素を含む材料が水素の影響を受け易く、②無負荷状態では水素の影響は無く、水素と材料の歪みが増えると破断強度や延性が低下する。③多くは擬へき開破面で、へき開面の破壊が粒界を超えて進展する脆性破壊ではない。また、水素の影響を受けた破面は少し腐食されたようにくすんで見える。

よって、本稿の4.2.1で述べた原子の営みの内、歪みを受けて行う営みの ΔE_{bond} や ΔE_{slip} が水素の影響を受け機能が不能になり破壊に至る。即ち0.2%以上の歪みを受け、高次の軌道と結合する過程で生じる不対電子に水素が触媒のように関わり、エネルギーを緩和するための高次の軌道への結合が不能になり迂り面で割れると考えられる。腐食の一種ともいえ、破面の電子状態が異なるため、くすんで見えると説明できる。材料や条件により様々な場合があり、

- ☆ 歪み誘起マルテンサイト変態が起きる場合は、歪みによりp軌道の電子が高次のp軌道ではなくd軌道に昇位して、d³sの混成軌道でbccになる、例えば双晶界面、
- ☆ 変態はなく、d軌道(或いはp軌道)が結合を高次の軌道に組み換える場合は、塑性変形前は、隣接原子とではなく自分のd軌道間の組み換えにより受けたエネルギー

の緩和をしようとするが、p軌道の結合が強まると阻害され、よりエネルギー差の大きい組み換えを図るが水素に邪魔をされる。d軌道で結合しているbccをp軌道で強化すると硬くなり水素の影響を受け易くなり割れる。

- ☆ 遅れ破壊は、高次の軌道で結合している高強度材料あるいは溶接入熱で残留応力が大きいCがPに替り硬化した材料において、水素によって結合の電位が下がり、少ない歪みで高次の結合を維持できなくなり結合が分離し、ドミノ的に割れ破壊に至る可能性がある。
- ☆ 疲労限を高次の結合への変移点の一つとすると疲労限近くまで水素の影響はない、と言える。
- 水素の影響は歪み誘起マルテンサイト変態が無い材料では-40℃付近が最大で、さらに低温で水素の影響が減るのは、
 - ✓ 電子軌道全体のエネルギー準位が下がり高次の軌道の結合がし易くなる、
 - ✓ 軌道間のエネルギー差が小さくなり水素が関わるエネルギーではなくなる、
 - ✓ 高次軌道に組み換えに関わる水素のエネルギー準位の変化、水素のオルソパラ、核スピンの変化も考えられる。
- 水素の影響を受けた破面を一般に「擬へき開」と称するが曖昧なので、上述の現象を伴う「水素誘起迂り破面」と呼ぶ方が適切である。この破面は、サブグレイン内の高次の軌道への組み換えが時間を要することによる結合軌道の分布の変化の現れで、延性的な部分は結合力の弱い部分で、水素が関与する結合力の強い高次の軌道に揃ってくると平坦な面状の破面やさらに粒界になる。これにより、引張試験の歪み速度と水素の影響を絞りの変化を含めて説明できるだけでなく、繰返し応力により高次の軌道への組み換えが進行する疲労試験では水素の影響が引張試験の破断応力よりも低い応力で生じることも説明できる。

4.13 その他の現象の説明例

(1) 腐食と凝固

原子を結合する混成軌道は、電子の偏りであり、結合方向による電位分布を生じる。規則的な結合が連結すれば、微小な電位差は積算される。電位差の環境や歪みにより、安定な結合軌道が変わるし、電歪のように軌道が変われば電位差も変わり結合も変わる。“電子軌道”の視点からすれば、荷電子数も純Feの腐食の差も、不純物以外に、d軌道の組合せや混成軌道の差が考えられる。

(2) 降伏強度

降伏強度は、電子軌道の組み換え点で、上降伏点は3dの塑

性変形開始点、下降伏点は3pの塑性変形開始点。d軌道の高い強度まで塑性変形が出来なかったp軌道の結合が、d軌道の組み換えをきっかけに組み換えを進める。

比例限は同じエネルギー準位の電子軌道内での結合先の組み換え再結合する範囲と言え、

弾性限は異なるエネルギー準位の軌道間の結合先の組み換え再結合混成で傾きが変わる範囲を含んでいる。

(3) 疲労限：

結合する軌道のエネルギー準位が変わる応力。例えば3dから4d、d軌道の結合が無いと、2pから3p、3pから4pの低応力で高サイクル側が疲労限になる。応力（ひずみ）によりエネルギー準位を上げ結合を強化する（ E_{bond} ）が、繰返しの中で進行し揃って来て、別の軌道と結合或いは別の原子の軌道と結合するようになると同じような励起とエネルギーの解放が出来なくなり、結合が分離する。

(4) 凝固界面

同じエネルギー準位の類似の電子軌道の結合が進む面であ

り、成長方向は結合により決まる。通常の凝固速度では、整然とした電子軌道の結合に至らず、不純物の巻き込みのみならず、不整合等のエネルギー準位の帳尻合わせ的な不安定な結合が残る。

(5) 相変化

格子が歪み、結合に加わるエネルギーを減らそうと結合相手の原子や結合に関わる電子軌道を変える現象。相変化には、励起とサブグレイン全体を変化させる十分な駆動エネルギーが必要で、耐熱合金の場合、粒径や整合界面が大きい方が相変化に至り難く耐熱特性が良くなる。

5 まとめ

結晶構造と強度を決めているのは、原子の営みに基づく電子軌道による共有結合であることを示し、これまで未解明な現象について説明を試みた。以上、記述した要点を従来の説明（或いは昔の説明）と比較した表4に示す。

表4 従来の説明と電子軌道による説明の比較

項目	従来の説明	電子軌道による説明
電子軌道	電子は決められた軌道上を回っている、最外殻電子が結合に関与	陽子に対応する電子のエネルギー場が核の周囲に分布、環境に応じて昇位し混成軌道を作り共有結合
き裂発生	説明なし(破壊力学はき裂ありき)	原子の営みを超えるエネルギーによる結合の分離 $\Delta E_{atom} = \Delta E_{nucleus} + \Delta E_{electron} + \Delta E_{bond} < (\Delta E_{local} - E_{bond}) \cdot \Delta E_{transfer} \cdot \Delta E_{radiation} \cdot \Delta E_{slip}$
結晶構造	説明なし	bcc は d^3s 、hcp は sp 、fcc は dsp 混成軌道
固溶強化	大きさの異なる元素が侵入型で固溶すると格子が歪み変形し難くなる (fccの固溶強化が小さい訳は不明)	向き方向の異なる d 軌道と p 軌道の結合が混在すると軌道の組み換えの方向が複雑になり組み換え難くなる、d 軌道が結合する bcc で p 軌道の結合が鈍になり硬化
低温脆性	低温で向き系が変わり、へき開破壊が起き易くなる(何故かは不明)	p 軌道の結合が低温で硬化し d 軌道が混入の際に割れる、八面体空隙の C と N の結合が低温で硬化し、へき開面
金属結合	格子状に並ぶ原子核の周囲に自由電子がいる(強度や方向性は不明)	金属のエネルギー準位が同じ電子軌道による共有結合 s 軌道との混成や軌道間の昇位で自由電子ができる
転位	線状の格子欠陥	隣接原子との規則的な結合の変化が連なった所
空孔	格子欠陥、転位が交さしても生じる	不対電子、結合の変化、結合を組み換える時にも生じる
変形抵抗	転位が動く速度と抵抗	隣接原子との結合の組み換えが進む速度
強度	転位があるから理想強度が出ない	原子間を結合する電子軌道の次数と数と重なり強さ
加工	材料を変形させる、鍛錬で強化する	材料に軌道の結合組み換えエネルギーを加えること
加工強化	転位(格子欠陥)密度が上がると転位が動き難くなり強度が上がる	d 軌道または p 軌道の基底状態から結合エネルギーの高い高次の軌道への組み換え、整列度の変化、細粒化による強化も主に加工強化に過ぎない
析出強化	転位の移動の障害物の分散	析出相の変化と組み換えの乱れ・障壁生成
時効強化	時効と析出の区別があいまい	d 軌道／p 軌道の結合の増減による母相／析出相の変化と組み換え。混成軌道の自由電子の度合い
水素脆性	格子劣化説、水素助長局所塑性説、水素助長ひずみ誘起空孔説、	0.2%以上の歪みを受け、高次の軌道と結合を組み換える過程で生じる不対電子に水素が触媒のように関わり、結合が不能になり向き面で割れる。破面も変色することが多く、一種の腐食割れ。
降伏強度	降伏条件を機械的に計算	電子軌道の組み換え点で、上降伏点は 3d の塑性変形開始点、下降伏点は 3p の塑性変形開始点に相当
疲労限	転位や空孔が蓄積する応力	結合する軌道のエネルギー準位が変わる応力

$E=mc^2$ を示したアインシュタインは、「自然界は単純な法則で成り立ち、神は（自然は）サイコロを振らない」「科学において知識より大事なのは想像力」と、正しくないとされたことも含め、権威にひるまず自分の考えを主張した。今回ここに記述した事は盛り沢山で、考えが足りない事や至らない事、説明不足の事も多いと思う。しかしながら本件に興味を持たれた研究者の方々が、一つ一つの真偽を議論するのではなく、他の膨大な様々な現象についても、電子軌道の結合という観点で皆さんが提案して頂きたい。提案し議論し合う領域が本書の主テーマの「スピン構造材料研究」である。機械工学的な議論ではなく量子論や特殊相対性理論も踏まえた金属学は、関係者の大半が望んでおり、さらに多くの人が興味を持つマテリアル・サイエンスに発展することを期待している。

謝辞

本業績の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「水素利用技術研究開発事業」プロジェクトにおいて実施した。

水素への磁気スピンの関与を主張されつつ、電子軌道の挙動の議論に応じて頂いた、仙台高専の熊谷 進先生に深く感謝する。

参考文献

- 1) 緒形俊夫：ふえらむ, 15 (2010) 7, 436.
- 2) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井寿：鉄と鋼, 71 (1985), 1390.
- 3) 緒形俊夫, 石川圭介：低温工学, 21 (1986), 99.
- 4) 緒形俊夫, 石川圭介：低温工学, 23 (1988), 205.
- 5) 例えば, T.Ogata : Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 46 (2000), 427.
- 6) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井寿, 由利哲美：鉄と鋼, 73 (1987), 160.
- 7) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井寿, 由利哲美, 梅澤修：低温工学, 26 (1991), 190.
- 8) 緒形俊夫：日本金属学会講演概要, (2006 年春季) 160, 230.
- 9) 緒形俊夫：日本金属学会誌, 72 (2008), 125.
- 10) 緒形俊夫：圧力技術, 46 (2008), 200.
- 11) T.Ogata : Advances in Cryogenic Engineering Materials, 54 (2008) 124.
- 12) T.Ogata : Advances in Cryogenic Engineering Materials, 58 (2012), 39.
- 13) T.Ogata : IOP Conf. Series, Materials Science and Engineering, 102 (2015), 012005.
- 14) T.Ogata : ASME Pressure Vessels & Piping Conference 2018 Proceeding, ASME PVP2018-84187.
- 15) T.Ogata : ASME Pressure Vessels & Piping Conference 2018 Proceeding, ASME PVP2018-84462.
- 16) 緒形俊夫：JRCM NEWS, (2015) 346, 2.
- 17) 緒形俊夫：JRCM NEWS, (2017) 369, 2.
- 18) 山下尚義：日本機械学会論文集, 32 (1966) 235, 384.
- 19) 小野嘉則, 西川嗣彬, 緒形俊夫, 由利哲美, 熊谷進：CAMP-ISIJ, 31 (2018), 317.
- 20) W.H.Johnson : Nature, 11 (1875) 281, 393.
- 21) S.J.Klima, A.J.Nachtigall and C.A.Hoffman : NASA Report TN D-1458, (1962)
- 22) R.A.Oriani : Corrosion-NACE, 13 (1987), 390.
- 23) 寺崎富久長, 高野則之：まてりあ, 33 (1994) 7, 922.
- 24) R.P.Frohberg, W.J.Barnett and A.R.Troiano : Trans. ASM, 47 (1955), 894.
- 25) R.A.Oriani and P.H. Josephic : Acta Metall., 22 (1974), 1065.
- 26) C.D.Beachem : Metall. Trans., 3 (1972), 437.
- 27) H.K.Birnbaum : Hydrogen effects on material behavior, Eds. by N.R.Moody and A.W.Thompson, TMS, Warrendale, PA, (1990), 644.
- 28) M.Nagumo : Mater. Sci. Technol., 20 (2004), 940.
- 29) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai : Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001), 339.
- 30) S.Dürr, Z.Fodor, J.Frison, C.Hoelbling, R.Hoffmann, S.D.Katz, S.Krieg, T.Kurth, L.Lellouch, T.Lippert, K.K.Szabo and G.Vulvert : Science, 322 (2008), 1224.
- 31) 藤田英一：日本金属学会会報, 6 (1967) 9, 647.
- 32) D.G.Pettifor : J.Phys. C3, 376 (1970)
- 33) S.Trolier-McKinstry and R.E.Newnham : Materials Engineering : Bonding, Structure, and Structure-Property Relationships, Cambridge University Press, (2017)
- 34) 五弓勇雄編：金属工学実験, 丸善, 東京, (1972)
- 35) 小川桂一郎, 小島憲道編：新版現代物性科学の基礎, 講談社, 東京, (2010)
- 36) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1984)
- 37) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pickering : J. Iron Steel Inst., 199 (1961), 153.
- 38) 大塚秀幸, V.A.Dinh, 大野隆央, 津崎兼彰, 土谷浩一, 佐原亮二, 北澤英明, 中村照美：鉄と鋼, 100 (2014) 10, 1329.
- 39) G.R.Caskey, Jr. : Environmental degradation of engineering materials in hydrogen, (1981), 283.
- 40) 福山誠司, 孫東昇, 横川清志：日本金属学会誌, 66 (2002) 9, 913.

(2018年4月27日受付)