

# パラジウム単結晶の高温におけるヤング率\*

増本 量\*\* 齋藤英夫\*\*\* 門脇静穂\*\*

Hakaru Masumoto, Hideo Saitō and Shizuo Kadowaki : Young's Modulus of Single Crystals of Palladium at High Temperatures. Single crystals of palladium having a long length were prepared and their thermal expansions and Young's moduli were measured over the temperature range 0° to 600°C by a dilatometer and by means of a vibrator-controlled oscillator system. From the measured values, the Young's moduli in three principal orientations of the single crystals were calculated. The results show that the Young's moduli at 20°C are 7.35, 13.77 and 19.44 × 10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup> in the orientations of <100>, <110> and <111> of the single crystal, respectively. The Young's moduli in the <100> and <110> orientations of the single crystals decrease with increasing temperature, while the modulus in the <111> orientation increases to a maximum at about 250°C and then gradually decreases. The calculated value of the Young's modulus for a polycrystal agrees fairly well with the measured value in the polycrystal specimen prepared by melting.

(Received December 15, 1967)

## I. 緒 言

Pd 単結晶の弾性常数については 1960 年に Rayne<sup>(1)</sup> が超音波パルスエコー法によつて -268.8°~27°C の温度範囲で直接、弾性常数  $C_{ij}$  を求め、その異常性を見出してゐる。その測定値を用いて行なつた著者らの計算によると 3 主要方向のヤング率  $E_{\langle 100 \rangle}$ ,  $E_{\langle 110 \rangle}$  および  $E_{\langle 111 \rangle}$  のうち、 $E_{\langle 100 \rangle}$  と  $E_{\langle 110 \rangle}$  は温度の上昇とともに次第に減少するが、 $E_{\langle 111 \rangle}$  は -150°C 付近に極小を示し室温付近では正の温度係数を示してゐる。しかし室温以上での測定はまだ全くなされてないで、著者らは Pd 単結晶を造り、焼鈍状態におけるヤング率の温度変化を測定した。さらにこれに基づいて理論式から多結晶に対するヤング率を計算して実測値と比較した。

## II. 単結晶試料および測定方法

素材としては市販の Pd (99.91% 純度) を内径 10 mm のアルミナルツボに入れ、真空中で溶解してそのまま凝固させ、ついで熱間鍛造、冷間スエーシングならびに冷間線引を施して直径 2 mm の線とした。つぎにこれから適当な長さのものを切り取つて、内径 3 mm のアルミナルツボ中に入れ、真空中で溶かしてタンマン-ブリッジマン法<sup>(2)</sup>によつて単結晶を製造した。Pd の場合でも通常の立方晶金属と同様に <100> 方向が最も得やすい方位で<sup>(3)</sup>、単結晶成長の最適降下速度は約 0.6~1.5 mm/min であつた。この方法で

造つた単結晶はときに内部に気泡などを含むことがあるので、密度を測定してその固有の値からはずれるものは測定から除外した。かくして得られた直径約 3 mm の単結晶から長さ 10~11 cm のものを切り取り、その切断面は 0/5 程度の研磨紙で静かに擦つて平滑にして試料とした。結晶方位は沸騰した塩化第二鉄飽和溶液に約 5 分間浸漬腐食した後、光像法<sup>(4)</sup>によつて決定した。つぎに準等方多結晶試料

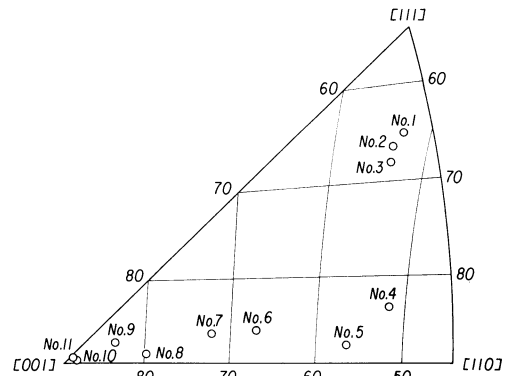


Fig.1 Stereographic projection of the orientation of single crystals of palladium.

Table 1 Crystal orientations of single crystals of palladium used.

Specimen No.	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$
1	65.4	52.8	47.3
2	66.5	53.5	45.7
3	68.2	53.5	44.5
4	83.2	52.0	38.8
5	87.7	56.6	33.5
6	86.0	67.0	23.4
7	86.4	72.2	18.2
8	89.0	79.8	10.3
9	87.6	83.5	6.9
10	89.8	88.6	1.4
11	89.4	89.2	1.1

\*\* 財団法人電気磁気材料研究所 (The Foundation; The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai)

\*\*\* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

\* 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所論文, No. 21.

(1) J. A. Rayne: Phys. Rev., **118** (1960), 1545.

(2) 山本: 東北帝大理科報告, **29** (1940), 113; 本誌, **4** (1940), 368.

(3) 山本: 本誌, **6** (1942), 331.

(4) 山本: 本誌, **5** (1941), 214; 応用物理, **10** (1940), 199.

は溶融金属を結晶が異方的に成長しない程度の速さで凝固させて造つた。これらの試料はすべて歪を除くために真空中において 1000°C で 1 時間加熱し炉中で冷却した。製造した単結晶試料のステレオ投影<sup>(5)</sup>による方位分布は Fig. 1 に示すとおりで、その方位は Table 1 にまとめてある。

熱膨張の測定は Super-Invar 製縦型全膨張計<sup>(6)</sup>および横型全膨張計により、試料の固有振動数 (500~900 c/s) の測定は静電駆動方式<sup>(7)</sup>の装置によつて行ない、両特性とも各測定温度に約 10 分間保持したのち測定を行なつた。密度は水中秤量法によつて求めた。

### III. 研究結果ならびに考察

#### 1. 熱膨張

$\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  および  $\langle 111 \rangle$  方向に最も近い方位をもつ 3 種の試料について 0°C から 600°C までの範囲で行なつた熱膨張の測定結果は Fig. 2 に示してある。図に見る

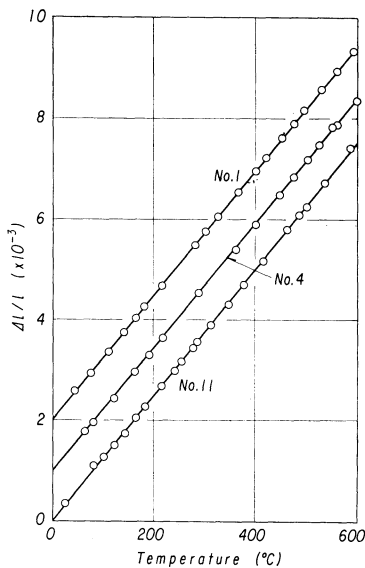


Fig. 2 Thermal expansion  $\Delta l/l$  of single crystals of palladium.

ように熱膨張曲線はほとんど直線で、全く等方的であり、その線膨張係数は  $12.53 \times 10^{-6}$  となる。この値は多結晶試料についても同様である。

#### 2. ヤング率

ヤング率は試料の固有振動数 (500~900 c/s)、熱膨張係数および密度  $12.05 \text{ g/cm}^3$  の測定値を用いて算出し、ヤング率  $E$  と温度との関係を Fig. 3 に示しておいた。

図で見ると  $E$  は明白に強い異方性を示しておる。しかしこれらの実測値だけでは任意の方向の値を知ることが

(5) 山本: 金属物理, 6(1960), 118; C. S. Barrett: *Structure of Metals*, McGraw-Hill, (1952), 26.

(6) 増本, 小林: Sci. Rep. RITU, A 2(1950), 856; 本誌, 12(1948), 1.

(7) 白川, 小熊: 本誌, 24(1960), 63.

できないので、普通用いておる等軸晶系結晶に関するつぎの計算式<sup>(8)</sup>によつてこれを求めることにした。

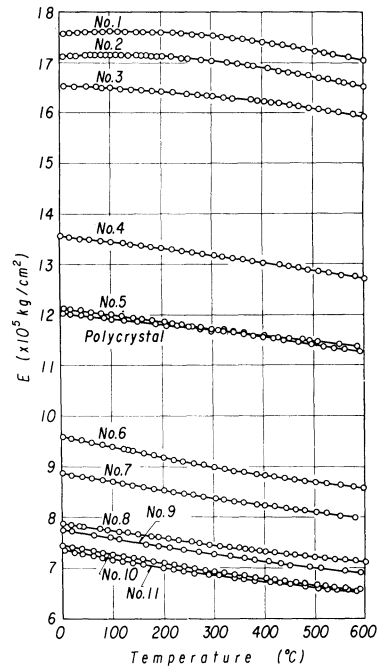


Fig. 3 Temperature change of Young's moduli  $E$  of single crystals and a polycrystal of palladium.

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2}) \times (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (1)$$

ここに  $S_{ij}$  は弾性パラメーター,  $\alpha_1, \alpha_2$  および  $\alpha_3$  は結晶軸

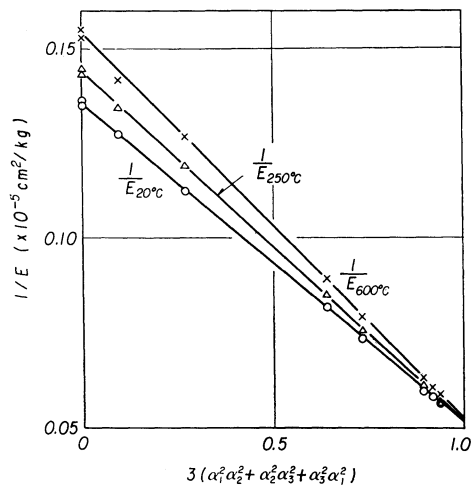


Fig. 4 Relations between reciprocals of Young's modulus  $E$  and the orientation function  $3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)$  of single crystals of palladium.

(8) W. Voigt: *Lehrbuch der Kristallphysik*, B. G. Teubner, (1928), 739.

に対する試料の棒軸の方向余弦である。また  $\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2$  は方向函数で、その値は  $\langle 100 \rangle$  方向、 $\langle 110 \rangle$  方向および  $\langle 111 \rangle$  方向においてそれぞれ 0, 1/4, 1/3 となる。

Fig. 4 は  $1/E$  と  $3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)$  の関係を表わしたもので、測定点はほぼ一直線上に乗る。したがって式(1)が正しいものとして  $E$  の実測値を用い最小二乗法によつて  $S_{11}$  および  $S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44}$  を求めることができる。

さらに 3 主要方向を含む (110) 面内での  $E$  の値を計算する。この面内では

$$\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 = \frac{1}{4} (1 + 2 \cos^2 \theta - 3 \cos^4 \theta) \quad (2)$$

である。ここに  $\theta$  は  $[001]$  方向と試料の棒軸との角度である。式(1)にこれを適用すれば任意の方向の  $E$  を計算することができる。いま計算によつて求めた  $S_{11}$  および  $S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44}$  と温度との関係、3 主要方向に対する  $E$  と温度との関係および (110) 面上における  $0^\circ, 250^\circ\text{C}$  および

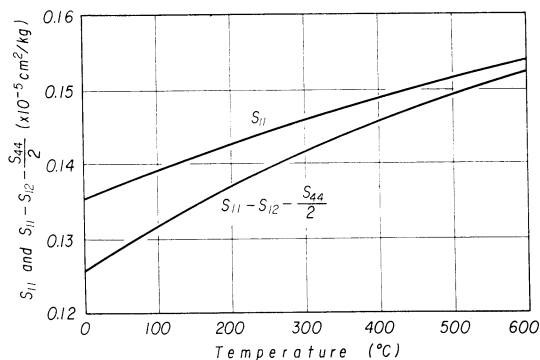


Fig. 5 Temperature change of calculated values of elastic parameters  $S_{11}$  and  $S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44}$  of single crystals of palladium.

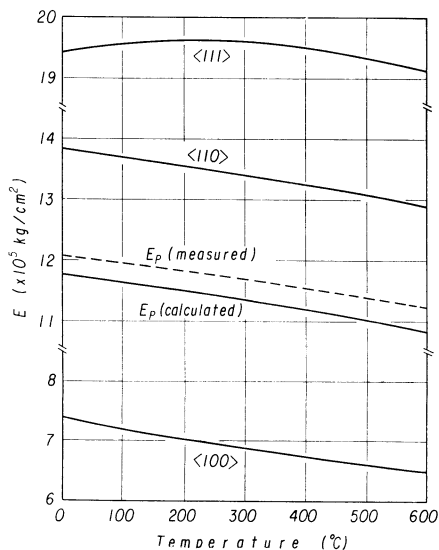


Fig. 6 Temperature change of calculated values of Young's modulus  $E$  in three principal orientations of single crystals and a polycrystal of palladium.

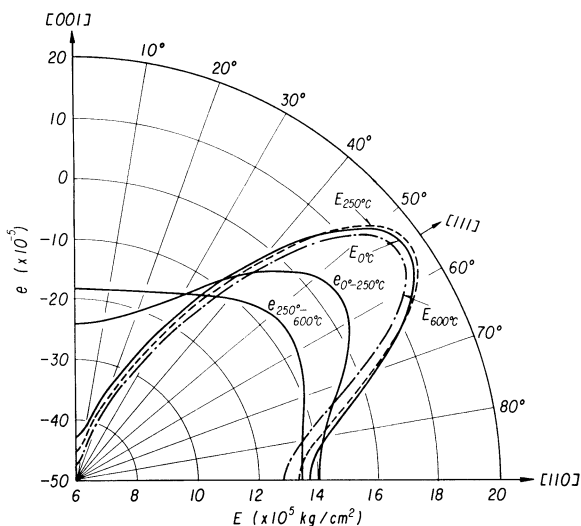


Fig. 7 Calculated values of Young's modulus  $E$  and its temperature coefficient  $e$  of various orientations in (110) plane of single crystals of palladium.

$600^\circ\text{C}$  の温度の  $E$  と方位との関係を示すと、それぞれ Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 のようになる。 $S_{11}$  および  $S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44}$  はとも温度が上昇するにつれて単調に増大する。つぎに Fig. 6 に見るようにヤング率  $E$  はいずれの温度においても  $\langle 111 \rangle$  方向で最大値をとり、 $\langle 100 \rangle$  方向で最小値を示す。すなわち面心立方晶金属における各主要方向のヤング率間の一般的な関係

$$E_{\langle 111 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 100 \rangle} \quad (3)$$

が成り立っている。温度を上昇させると  $E_{\langle 100 \rangle}$  ははじめやや急に減少し  $250^\circ\text{C}$  付近からはほぼ直線的になる。 $E_{\langle 110 \rangle}$  はほとんど直線的に減少する。しかしながら  $E_{\langle 111 \rangle}$  は  $250^\circ\text{C}$  付近までわずかながら増大し、ついでゆるやかに減少する。すなわち  $0^\circ \sim 250^\circ\text{C}$  の範囲では  $E_{\langle 111 \rangle}$  の温度係数は正となる。いま 3 主要方向の  $20^\circ\text{C}$  における  $E$  の値と  $0^\circ \sim 250^\circ\text{C}$  および  $250^\circ \sim 600^\circ\text{C}$  での  $E$  の平均温度係数  $e$  の値を求めると Table 2 のようになる。

Table 2 Calculated values of Young's modulus  $E$  and its temperature coefficient  $e$  in three principal orientations of single crystals of palladium.

Orientations of single crystal	$E (\times 10^5 \text{ kg/cm}^2)$ 20°C	$e (\times 10^{-5})$	
		$0^\circ \sim 250^\circ\text{C}$	$250^\circ \sim 600^\circ\text{C}$
$\langle 100 \rangle$	7.35	-24.10	-18.16
$\langle 110 \rangle$	13.77	-9.82	-12.54
$\langle 111 \rangle$	19.44	3.63	-7.03
Polycrystal (calculated)	11.73	-14.45	-14.42

(110) 面上における  $E$  と方位の関係は Fig. 7 に見るよう、 $250^\circ\text{C}$  での  $E$  の曲線は  $[001]$  方向からの角度が約  $47^\circ$  付近から  $0^\circ\text{C}$  での  $E$  の値より大きくなり、 $[111]$  方向でその差はもつとも大きくなる。その後は角度が開くにつれて

その差は小さくなり約  $64^\circ$  付近より再び  $0^\circ\text{C}$  での値より小さくなる。なお Fig.7 には (110) 面上における各方向の  $E$  の平均温度係数  $e_{0\sim 250^\circ\text{C}}$  および  $e_{250\sim 600^\circ\text{C}}$  も示しておいた。Fig.8 は弾性異方性  $E_{\langle 111 \rangle} / E_{\langle 100 \rangle}$  と温度との関係を示している。

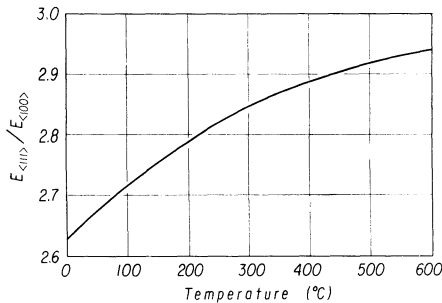


Fig.8 Temperature change of calculated values of elastic anisotropy  $E_{\langle 111 \rangle} / E_{\langle 100 \rangle}$  of single crystal of palladium.

示しており、その異方性は温度の上昇とともに単調に増加する。 $E_{\langle 111 \rangle} / E_{\langle 100 \rangle}$  の  $20^\circ\text{C}$  における値は 2.64 であつて他の面心立方晶純金属の値<sup>(9)</sup>と同程度である。

つぎに準多結晶体に対するヤング率を計算するための理論式は種々提出されているが<sup>(10)</sup>、ここではすべての結晶における歪力状態が等しいと仮定して、歪成分、したがつて  $S_{ij}$  の平均を用いる Reuß<sup>(11)</sup> の式

$$E_p = \frac{5}{3S_{11} + 2S_{12} + S_{44}} \quad (4)$$

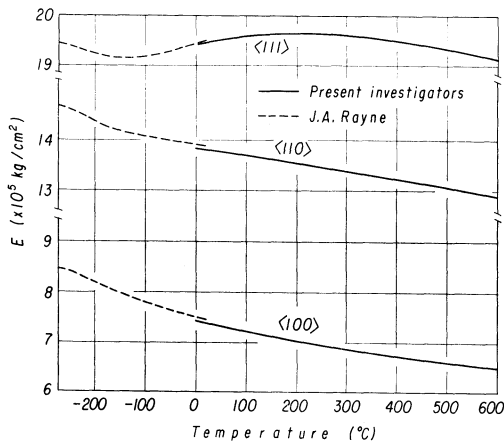


Fig.9 Temperature change of calculated values of Young's modulus  $E_{\langle 100 \rangle}$ ,  $E_{\langle 110 \rangle}$  and  $E_{\langle 111 \rangle}$  of single crystals of palladium.

を用いた。この式によつて計算した  $E_p$  (calculated) の値 ( $20^\circ\text{C}$  での値は Table 2 参照) と準多結晶試料について実測した  $E_p$  (measured) の値とを比較すると、Fig.6 に見るよう計算値は実測値より幾分か小さい値を示しているが、両者はほぼ一致しておるとみてよい。

Fig.9 は 3 主要方向のヤング率の  $-268.8^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  までの温度による変化を示す。図中実線は著者らの結果で、点線は Rayne<sup>(2)</sup> による弾性常数の測定から計算した結果である。両曲線は各主要方向とも多少のくいちがいをみせているが、大体において一致しておるものとみてよい。図に見るように、 $\langle 100 \rangle$  および  $\langle 110 \rangle$  の方向における  $E$  は温度の上昇とともにはじめは割合に急に減少するが、後には漸次減少の割合がゆるやかになる。しかし  $\langle 111 \rangle$  の方向における  $E$  は温度の上昇とともにはじめから急激に減少して  $-150^\circ\text{C}$  付近の極小に達し、その後は次第に増加して  $250^\circ\text{C}$  付近の極大を経た後再び減少する。

#### IV. 総 括

タンマン-ブリッジマン法によつて造つた Pd の棒状単結晶について、 $1000^\circ\text{C}$  で焼鈍した後  $0^\circ\sim 600^\circ\text{C}$  の熱膨張およびヤング率  $E$  を測定してつぎの結果を得た。

(1) 単結晶について  $0^\circ\sim 600^\circ\text{C}$  間で求めた熱膨張曲線はほとんど直線で、全く等方的であり、その平均線膨張係数は  $12.53 \times 10^{-6}$  である。

(2) 計算による 3 主要方向の単結晶および多結晶のヤング率は  $20^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $E_{\langle 100 \rangle} = 7.35 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ ,  $E_{\langle 110 \rangle} = 13.77 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ ,  $E_{\langle 111 \rangle} = 19.44 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$  および  $E_p$  (calc) =  $11.73 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$  で、 $E_p$  (calc) の値は実測値とほぼ一致する。また弾性異方性  $E_{\langle 111 \rangle} / E_{\langle 100 \rangle}$  は  $20^\circ\text{C}$  で 2.64 を示し、温度の上昇とともに増加する。

(3)  $E_{\langle 100 \rangle}$  および  $E_{\langle 110 \rangle}$  は温度の上昇とともに減少するが、 $E_{\langle 111 \rangle}$  は次第に増大して約  $250^\circ\text{C}$  付近に極大を示す。3 主要方向の単結晶および準多結晶の  $E$  の  $0^\circ\sim 250^\circ\text{C}$  での平均温度係数はそれぞれ  $e_{\langle 100 \rangle} = -24.10 \times 10^{-5}$ ,  $e_{\langle 110 \rangle} = -9.82 \times 10^{-5}$ ,  $e_{\langle 111 \rangle} = +3.63 \times 10^{-5}$  および  $e_p$  (calc) =  $-14.45 \times 10^{-5}$  である。

(4) 室温付近における 3 主要方向の単結晶のヤング率は Rayne の測定した弾性常数から計算した値とほぼ一致する。

終りに本研究遂行中装置の使用に多大の便宜をはかられた東北大学金属材料研究所斎藤研究室の各位、ならびに測定に協力された電気磁気材料研究所 沢谷昭八氏ならびに菊地紀雄氏に厚く感謝する。

- (9) Y. A. Chang and L. Himmel : J. Appl. Phys., **37** (1966), 3567, たとえば Cu, Ag, Au について参照されたい。  
 (10) F. Bollenrath, V. Hauk and E. H. Müller : Z. Metallk., **58** (1967), 76.  
 (11) A. Reuß : Z. angew. Math. u. Mechn., **9** (1929), 49.