

論 文

UDC 620.192.49 : 669.788

陰極水素チャージした鉄の内部摩擦*

原 田 豊**・長谷川 正義***

Internal Friction of Iron Cathodically Charged with Hydrogen

Yutaka HARADA and Masayoshi HASEGAWA

Synopsis:

The internal friction of iron cathodically charged with hydrogen was measured as a function of temperature in the range between -150°C and room temperature by the transverse vibrational mode.

Five relaxation peaks including hydrogen cold-work peak were found in this temperature region and studies were made of the characteristics of four new peaks, P_1 , P_2 , P_3 and P_4 , which appeared at around -60°C , -45°C , -10°C and $+3^{\circ}\text{C}$ at 1KHz, respectively.

Possible mechanisms for the process responsible for these peaks are proposed as follows;

P_1 Peak: Motion of hydrogen-vacancy complex pinning down dislocations.

P_2 Peak: Reorientation of hydrogen cluster by an applied stress.

P_3 and P_4 Peak: Redistribution of hydrogen in the stress field of carbon-vacancy complex by an applied stress.

(Received April 10, 1974)

1. 緒 言

鉄鋼における水素脆性の特徴は、わずか数 ppm 以下の水素が鋼材の破壊の原因となることであり、このことは水素が鉄鋼中のある部分 (trap) に拡散、集積する事実を示唆している。これらは、水素の拡散、吸収などの基礎的研究から、点欠陥では空格子点、固溶不純物、線欠陥としての転位、面欠陥としての積層欠陥や内部界面、また体積をもつ空洞 (ボイド、クラック) や介在物が考えられている。水素脆性に trap が重要な関与をしていると考えられている現在、trap について研究することは重要な意義があり、このような観点から鉄鋼中の水素に対しても内部摩擦が用いられるようになった。鉄鋼の水素脆性に重要な関与をしていると考えられる転位では、水素の加工ピーク (H-cwp) と呼ばれるものが水素と転位の相互作用によつて生じ^{1)~7)}、H-cwp を解析することから興味深い情報が得られている²⁾⁷⁾。現在までに知られている水素に基づく内部摩擦のピークは、H-cwp と水素の応力誘起拡散に関係した Snoek ピークがあるのみで、転位以外の格子欠陥に関係したピークは報告されていない。しかし H-cwp と Snoek ピークに寄与する水素量は全水素量の一部と考えられ、それ以外の場所

に在存する水素についても内部摩擦のピークとして検出できる可能性がある。実際、鉄に水素チャージを行ない内部摩擦を測定したところ、H-cwp より高温側に4つの新たなピークが存在することがわかった。著者らは、これらのピークについて種々検討を試みたので、その結果を報告する。

2. 実験試料および実験方法

2.1 試料の作製

内部摩擦の測定に使用した試料は C を 30 ppm および 20 ppm 含む 2 種類の鉄であり、C 量は内部摩擦の Snoek ピークから決定した。また不純物として N を 5 ppm 以下、Si を約 300 ppm、Mn を約 200 ppm 含む。これらは真空溶解によるものであり、以下の手順で作製した。

電解鉄を原料とし、3 kg、24 kVA 高周波真空溶解装置にて、 10^{-4}mmHg の真空度で溶解し、Ar 雰囲気中で C 脱酸後、再び 10^{-4}mmHg の真空度に保持しつつ、鋳型に鋳造した。鋳塊は 1100°C で熱間鍛造して $10 \times 10\text{mm}$ の角棒状とし、 1000°C で圧延して厚さ約 2 mm の板状とした。一部は引張試験片に加工し、 800°C で 1~2 hr、 10^{-3}mmHg の真空度で歪取り焼なましを行なった。一

* 昭和 49 年 4 月 10 日受付

** 早稲田大学理工学部 (Waseda University, 4-170, Nishi-okubo, Shinjuku 160)

*** 早稲田大学理工学部 工博 (Waseda University)

部の試料はその後、脱炭、脱窒のため、750°C で湿水素および乾水素処理をし、脱水素処理を施した。

2.2 予歪みおよび水素添加

予歪みは室温において、引張試験機または圧延機で与えた。引張試験機はインストロン型であり、クロスヘッドスピード 1 mm/min で 27% まで、圧延は圧下率 41% まで変化させた。引張試験片のチャック部は切断し、エメリーペーパー 1200 番まで研磨して試料の表面状態を一定とした。水素は 5% H_2SO_4 に促進剤として少量の $NaAsO_2$ を加えた電解液を用いて、5 mA/cm² の低電流密度で陰極チャージした。水素は試料表面に偏在し、試料外に逃げやすいので電解後すぐ Cd メッキを施した。メッキ処理は相当量の水素を試料内に残留させるために必要であり、内部摩擦に大きく影響した。Cd メッキ後、50~100°C で 10 min 均一化処理して内部摩擦を測定した。

2.3 内部摩擦測定装置

内部摩擦測定装置は横振動電磁駆動方式によるものである。測定周波数は試料の長さを変える（とくにピークの活性化エネルギーを測定する場合）ことにより、300~1800 Hz まで変化させた。歪振幅は 10^{-5} のオーダーである。磁壁の挙動に基づく内部摩擦を除くための飽和磁場はかけていないが、測定温度範囲においては一定と仮定した。またこの装置では試料の取付けを終えた後、0°C まで冷却するのに約 15 min、-150°C 付近までは約 45 min を必要とする。温度は試料の両端に取付けた Cu-コンスタンタン熱電対により、-150°C 付近から室温まで測定した。昇温速度は約 1°C/min である。

3. 実験結果

3.1 5つのピークの存在

5つの内部摩擦のピークが水素チャージした鉄に見出された。Fig. 1 は前歪みで 27% の伸びを与えた場合の、水素チャージ前後の内部摩擦を示している。冷間加工だけで水素チャージしない場合は、-160°C から室温までピークは認められないが、16 hr 水素チャージを行なうと複数のピークの存在が認められる。図の下部に、background を差し引いた部分が4つのピークに分けられることを示してある。すなわち約 320 Hz の測定周波数で -80°C、-55°C、-20°C および 0°C 付近にこれらのピークが認められ、これらを低温側からそれぞれ P_1 , P_2 , P_3 および P_4 ピークと呼ぶことにする。一方圧延で前歪みを与えた場合には、-130°C (≈920 Hz) に新たな幅の広いピークが認められた。これは下記の特徴をもっている。

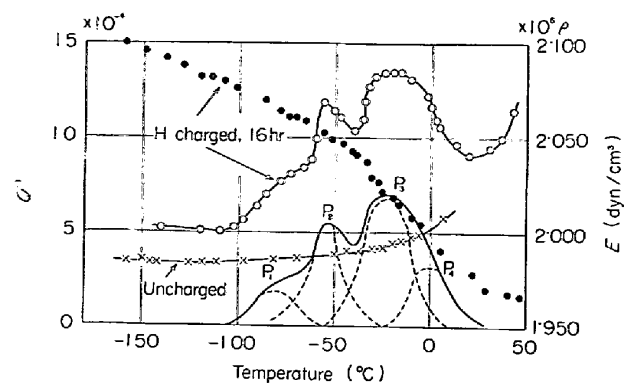


Fig. 1. Internal friction (O, X) and elastic modulus (●) in a prestrained 27% in elongation and charged iron. Lower part shows derived internal friction curve composing of four peaks. $f \approx 320$ Hz.

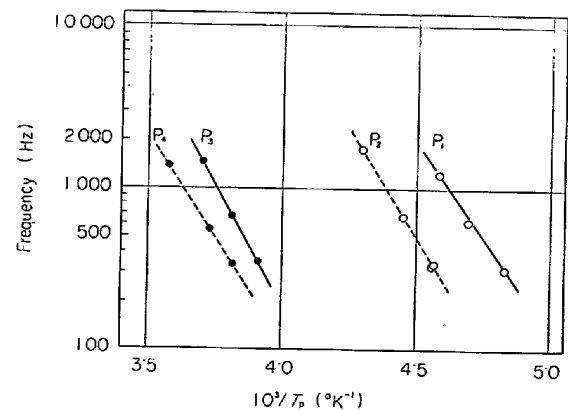


Fig. 2. Frequency versus the reciprocal of the peak P_1 , P_2 , P_3 and P_4 temperature.

(1) このピークの出現には、水素の存在と加工が必要である。

(2) ピーク幅が広く、かつ加工度が増すにつれて一層広がる。

(3) ピーク温度は、加工度が増すにつれて低温側に移動する。また 16°C での時効によると、ピークの大きさの減少に伴ないピーク温度が低温側に移動する。

これらの特徴は GIBARA²⁾³⁾のいう H-冷間加工ピーク (以下 H-cwp と略す) の特徴と一致している。また α 鉄における H-cwp の活性化エネルギーは、従来のデータによると 6~9 kcal/mol の間にあり、ピーク温度としても適当であることがわかる。それゆえ、このピークは H-cwp と考えられる。Fig. 1 において、黒丸は水素チャージ材の弾性率 (ρ は密度) を示すが、ピーク近傍で ΔE 効果が起きており緩和現象によるものと推測できる。そこで測定周波数を変化させて、ピークの活性化エネルギーおよび振動数因子 ν_0 を求めた。これを Fig. 2 に示す。なお周波数変動域が狭いため、すべて同一試験片で

Table 1. Characteristics of P_1 , P_2 , P_3 and P_4 peaks.

	P_1	P_2	P_3	P_4
Activation energy obtained from the peak shift (kcal/mol)	11.1 ± 1.5	13.0 ± 0.5	13.80 ± 0.2	11.2 ± 0.1
Frequency factor (sec^{-1})	$6 \times 10^{13.5 \pm 1.5}$	$(7 \pm 3) \times 10^{16}$	$(2 \pm 1) \times 10^{14}$	$(8 \pm 2) \times 10^{11}$
Appropriate peak temperature at 1 kHz ($^{\circ}\text{C}$)	-60	-45	-11	+3
Width ratio*	1.5	1	1	1.3~1.4

* Observed width at half maximum divided by theoretical width of a single relaxation

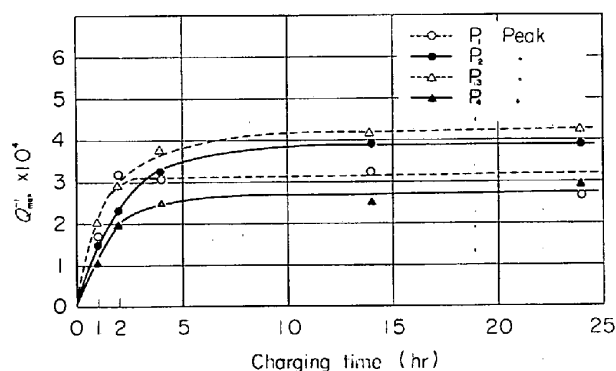


Fig. 3. Effect of hydrogen charging time on peak height. (Prestrain: 7% in elongation)

連続的に長さを変えて周波数を変化させた。Table 1 に得られた各ピークの特徴を示す。活性化エネルギーは 11~14 kcal/mol の間にある。 P_4 ピーク以外の振動数因子はかなり大きい、とくに P_2 ピークが大きい。またピークの広がりをも単一緩和の理論式 (デバイ・カーブ) の半値幅と比較してみると、 P_2 および P_3 ピークはデバイ・カーブによく一致するが、 P_1 および P_4 ピークはそれよりも幅が広いことがわかる。

3.2 水素量の影響

Fig. 3 に前歪みを伸び 7% と一定にし、水素チャージ時間を変化させた時の P_1 , P_2 , P_3 および P_4 ピークの大きさの変化を示す。短時間の水素チャージにより、すべてのピークの大きさは急激に増加するが、約 5 hr 以後はほとんど一定となる。900 $^{\circ}\text{C}$ での真空抽出によると、全水素量はチャージ時間の増加に伴って増してゆくが、15 hr 程度で一定量 2 ppm となり 24 hr まで変化しない。それゆえ以下の実験では 16 hr 以上水素チャージを行なった。

3.3 冷間加工の影響

3.3.1 前歪みの影響

Fig. 4 に水素チャージ前の冷間加工が各ピークに及ぼす影響を示した。ここで白ぬきの印は圧延歪み、黒塗り

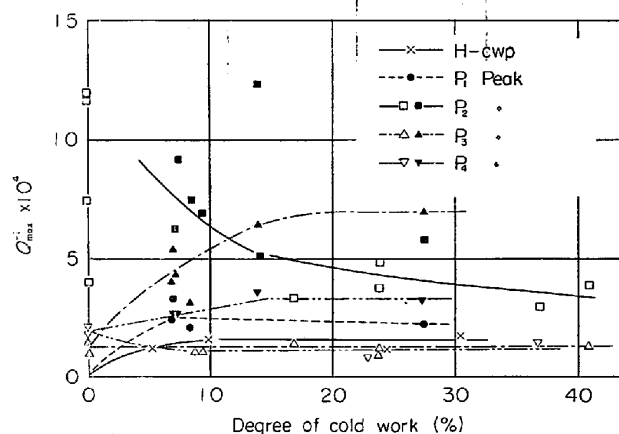


Fig. 4. Effect of prestrain on peak height. Filled symbols represent prestrain by tensile elongation and open symbols reduction in area by rolling.

の印は引張歪みである。また焼なまし材では白ぬきの印とした。Fig. 4 の加工度依存性をみると、 P_2 ピークはそれ以外のピークと異なった挙動を示す。すなわち P_2 ピークだけ負の加工度依存性を示し、このことから格子欠陥と無関係な水素に関係したものと推察できるが、他のピークの大きさは前加工によつて増加するので格子欠陥が関係したものと考えられる。しかし加工法によつて傾向が異なり、 P_3 および P_4 ピークの大きさは引張り歪みの場合だけ増加している。また P_1 ピークも圧延歪みでは現われない。

3.3.2 後歪みの影響

焼なまし材に水素チャージを行なうと Fig. 4 から予想されるようにほとんど P_2 ピークのみが現われる。これに圧延または引張り歪みを与えると、H-cwp, P_2 , P_3 および P_4 ピークの顕著な成長が見られる。 P_1 ピークは本質的に他のピークに比較すると小さいものであり ($Q^{-1}_{\text{max}} = 2 \times 10^{-4}$, Fig. 4), 後歪みでは H-cwp, P_2 ピークの成長が大きくその影に隠れて判然としないが、成長する傾向はないようである。 P_2 , P_3 および P_4 ピークの後歪みによる成長を Fig. 5 に示した。 P_3 , P_4

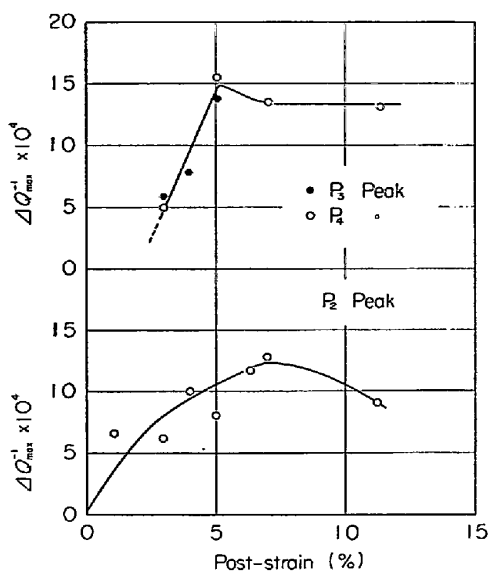


Fig. 5. Increase of the peak height versus post-strain.

ピークを同じ図にした理由は、試料により P_3 , P_4 ピークの一方だけが、あるいは両ピークとも成長する場合があり、後述する焼入れ実験の傾向から判断しても類似した機構によるものと考えられるからである。 P_2 ピークの成長は直線的でなく、7% 以上では逆に増加量は減少してくる。しかし P_3 , P_4 ピークの成長は加工量とともに 1 次関数的に増加し、約 5% 以上では変化しなくなる。 P_2 ピークが後歪みにより成長することは Fig. 4 の結果と矛盾するようであるが、H-cwp が時効により減衰してゆく途中で歪みを与えてやると、全水素量が減少したにもかかわらず成長することを考えると、他の場所にあつた水素が転位の運動によりそこから逃がれ、 P_2 ピークに寄与したという考え方もできる。それゆえこの結果から P_2 ピークに格子欠陥が関与しているとはいえないと思われる。

3.4 前時効および焼入れの影響

前歪みで 7% の伸びを与えた場合、水素チャージ前の 100°C 時効により P_1 ピークが現われなくなることを Fig. 6 に示す。室温においても長時間時効するとやはり P_1 ピークは現われなくなる。100°C 以下では転位の回復は起こらないと考えられる⁸⁾ から、点欠陥が消滅することにより P_1 ピークが現われなくなつたものと解釈される。Fig. 7 は 750°C で湿水素、乾水素処理をして C を 3 ppm とし、900°C で 1 hr, Ar 雰囲気保持した後冷水中に焼入れ、水素チャージした場合の内部摩擦を示しているが、 P_3 ピークが顕著に現われている。同一処理をしたにもかかわらず P_3 ピークの大きさにかんがりの差がある。また一方では P_4 ピークが認められるが、

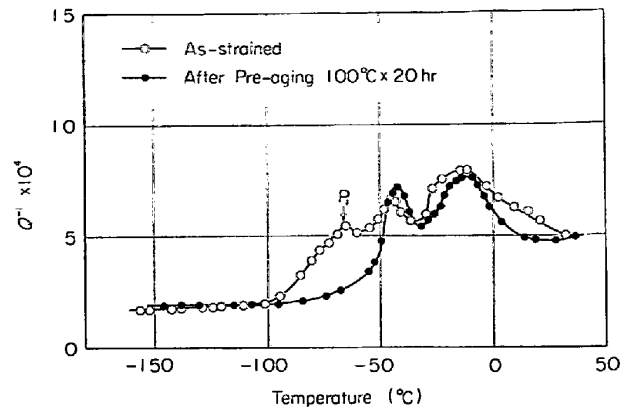


Fig. 6. Effect of pre-aging on P_1 peak.

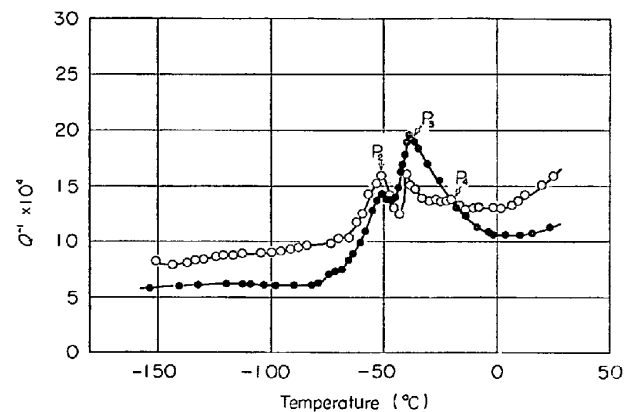


Fig. 7. Effect of quenching from 900°C on internal friction spectra of 3 ppm C specimens.

他方ではほとんど認められない。800°C からの焼入れでは P_3 ピークはずつと小さくなり、むしろ P_4 ピークの方が大きかつた。

3.5 ピーク減衰の様相

各ピークについて油浴中で等温焼なましを行なつたが、バラツキが大きく、現在までのところピーク減衰の活性化エネルギーは得られていない。 P_2 ピークの挙動は特異であり、等温焼なまし過程で複数の減衰、成長を示す。 P_1 ピークは他のピークに比べ不安定であり、室温の時効でも徐々に減衰し、130°C, 2 min の時効でほぼ完全に消滅した。焼きなまし材に現われた P_2 ピークは 290°C, 50 min の時効ではまったく安定であるが、350°C, 13 min の時効で完全に消滅した。同様に P_3 および P_4 ピークも安定であり、13 min の等時焼なましにより消滅する温度は、それぞれ 350°C, 400°C であつた。Fig. 8 は Fig. 1 の試料を 100°C で等温焼なましをおこない、各ピークの減衰過程を速度論的に解析したものである。縦軸の意味は次式からわかる。

$$1 \text{ 次反応: } dh/dt = -\lambda \cdot h \dots\dots\dots (1)$$

$$2 \text{ 次反応: } dh/dt = -\lambda \cdot h^2 \dots\dots\dots (2)$$

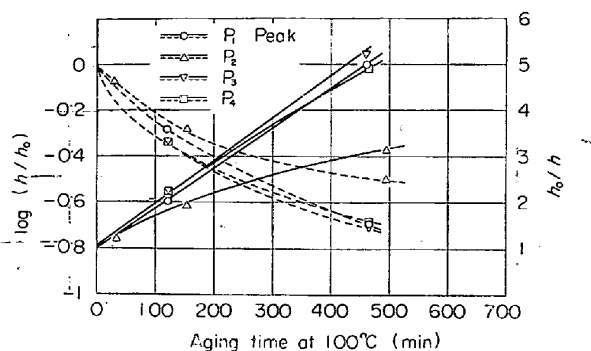


Fig. 8. Test for pure first order (---) and second order kinetics (—) in the isothermal decay at 100°C.

ここで h はピークの高さ, λ は消滅速度を表わす係数で $\lambda = \lambda_0 \exp(-E_D/kT)$ の関係がある. なお λ_0 は定数, E_D は消滅過程の活性化エネルギーを表わす.

(1), (2) 式を積分し, $t=0$ の時 $h=h_0$ (もとのピークの高さ) とすると

$$\log(h/h_0) = -\lambda \cdot t / 2.303 \quad (3)$$

$$h_0/h = h_0 \cdot \lambda \cdot t + 1 \quad (4)$$

となり, 1 次反応に従う時は $\log(h/h_0)$ と t が, 2 次反応に従う時は h_0/h と t がそれぞれ直線関係になる. Fig. 8 をみると, P_1, P_3 および P_4 ピークの減衰過程は 2 次反応によく従っていることがわかる. しかし P_2 ピークの減衰過程は 1 次, 2 次の両反応に従っていない.

4. 各ピークの機構について

電解で水素チャージした場合の困難な問題は, 水素侵入の過程で材料が塑性変形をうけることであり, α 鉄では表面に転位やマイクロクラックが生成される⁹⁾. 焼きなまし材に水素チャージを行なった場合に, 時として 1×10^{-4} 程度の H-cwp が, また小さな P_3, P_4 ピークが現われた (Fig. 4) のは, 水素侵入時の塑性変形の影響を示すものであろう. 従来, 格子欠陥だけに起因したと考えられるピークが P_1, P_2 ピーク付近に存在するとする報告がある¹⁰⁾¹¹⁾. しかし鉄単結晶について発散 X 線により, 電解に伴う塑性変形の性質を調べた蒲地ら¹²⁾の結果では, 電流密度が 110 mA/cm² の時, 塑性変形を受ける範囲は表面下 400 μ としている. 電解液が同じ場合, 塑性変形の度合は主に電流密度に関係すると考えられるから, 本実験のような 5 mA/cm² の低電流密度では塑性変形域は表面下数 10 μ の範囲と考えられる. これは試片の厚さ 1 mm に比較して小さい. すでに Fig. 1 において, 加工だけではピークが現われないことを示したが, なお一抹の懸念が残るため加工度を 22% まで

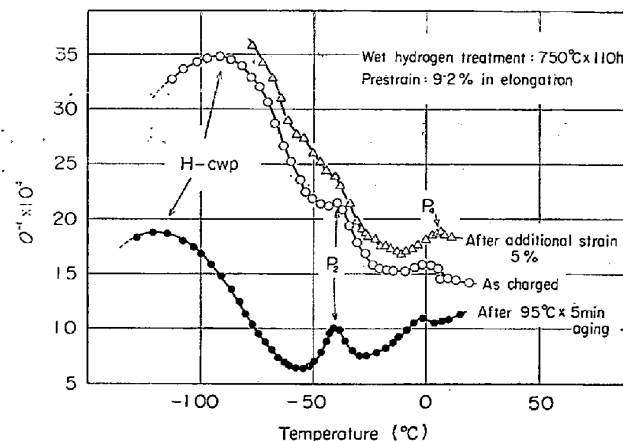


Fig. 9. Internal friction in wet hydrogen treated pure iron: Variation with aging and poststrain. $f \approx 810$ Hz

変化させたものについて, 時効による変化も考え再び内部摩擦を測定してみた. その結果, 全般的傾向としてピークは見られなかったが, 時として P_2 ピーク付近に 10^{-6} 程度の小さなピークが認められた. しかし水素チャージ時の P_2 ピークの大きさと比較すると 2 桁も違い, P_2 ピークが加工によって生成された格子欠陥だけによるものとは考えられない. それゆえ H-cwp を含め, 本実験で見出された 5 つの内部摩擦ピークは, すべて水素に起因したものと考えてよいであろう.

4.1 P_1 ピーク P_3 および P_4 ピーク

P_1, P_3 および P_4 ピークにみられた加工法による差は (Fig. 4) は, 点欠陥が関与しているピークに往々にしてみられることである¹³⁾. 格子間原子は電気抵抗の回復ステージ I (I_E) で消滅することは, 内部摩擦¹⁴⁾あるいは JOHNSON¹⁵⁾によるコンピューターの計算結果から判断してほぼまちがいないので, ここでは空孔だけを考えればよい. しかし P_1 ピークと P_3, P_4 ピークでは以下の性質において著しく異なっている.

- (a) 100°C 以下の前時効により P_1 ピークは現われなくなるが, P_3, P_4 ピークには変化がない. (Fig. 6)
- (b) 高温からの焼入れにより P_3, P_4 ピークは大きく現われるが, P_1 ピークへの影響はない. (Fig. 7)
- (c) P_1 ピークは不安定であるが, P_3, P_4 ピークは安定である. (3.4)

まず H-vacancy の複合体でピークの大きさが説明できるかを考えてみよう. C-vacancy の複合体の母格子に対する非対称歪みの大きさは, 八面体位置に固溶している C の 1% 程度であることが JOHNSON により指摘されている¹⁶⁾. ここでは H-vacancy の複合体がやはり同程度の非対称性をもつと仮定する. α 鉄中の C, N について, 使用した横振動型内部摩擦測定機で同じ熱処理を

行なうと

$$N \text{ or } C(\text{wt } \%) = 1.94 \cdot Q^{-1}_{\max} = 0.00516$$

$$\cdot T_p \cdot Q^{-1}_{\max} \dots\dots\dots (5)$$

と表わされることが津田¹⁷⁾により示されている。ここで T_p はピーク温度 (°K), $Q^{-1}_{\max}$ は Snoek ピークの大きさである。P₁, P₃ ピークの T_p をそれぞれ -70°C (Fig. 6), -40°C (Fig. 7) とし、実測されたピークの大きさにどのくらいの水素が必要かを (5) 式から計算すると、P₁, P₃ ピークに対しそれぞれ約 1×10^{-3} , 7×10^{-1} at % H となる。しかし本実験では、全水素量としても約 1×10^{-2} at % H しか入っていない。それゆえ P₃ ピークは水素量の点で不適当となる。また水素と空孔が 1 対 1 で結合しているとすると、P₁ ピークの大きさを説明するためには 7% の加工で 1×10^{-5} の空孔が生成される必要があるが、こんな多くの空孔は見込めない。それゆえ H-vacancy だけではピークの大きさを説明できない。

WUTTING ら¹⁸⁾は中性子照射あるいは高温焼入れした純鉄での侵入型溶質原子の trapping について研究した。880°C からの焼入れで Fe-20 atppm C では C の trapping がおき、一方 Fe-15 atppm N では N の trapping がおこらなかつたことから、焼入れ歪みによつてできた転位上への偏析では実験結果を説明できず、C は空孔に trap されると考えた。焼入れ実験に用いた試料の C 量は WUTTING らのとはほぼ同じであり、900°C からの焼入れにより C-vacancy の複合体ができ、その後の水素チャージにより水素が複合体近傍のある場所を占め、P₃ ピークが現われたと解釈できよう。P₄ ピークの特徴は P₃ ピークと似ており、本質的に同じものと考えられる。P₃, P₄ ピークに C が関与していることの実証として Fig. 9 を示す。試料は 750°C で 110 hr 湿水素処理して C を極微量 (50 hr ほどの湿水素処理で C の Snoek ピークはまったく現われなくなる) とし、伸びで 9.2% の前歪みを与え、水素を 19 hr チャージした直後の内部摩擦と、時効および後歪みの影響を示したものである。小さな P₄ ピークが現われているが、P₃ ピークは認められない。また後歪みによる成長 (Fig. 5) が P₃ および P₄ ピークに見られないことがわかる。このことは C の影響以外にはないと考えられる。C-vacancy の再配列のための活性化エネルギーは WAGENBLAST ら¹⁶⁾によれば 18 kcal/mol と大きく、P₃, P₄ ピークの活性化エネルギーがそれぞれ約 14, 11 kcal/mol と小さいことから判断して、P₃ および P₄ ピークは C-vacancy の応力場の中での、水素の再配列に基因したものである。900°C からの焼入れによる歪みは 150°C 以下で消滅するという報告

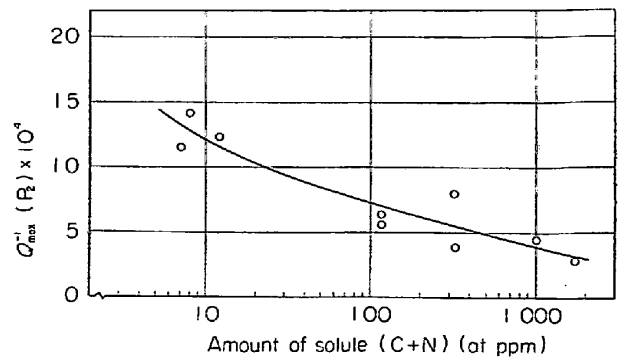


Fig. 10. Effect of solute (C+N) on P₂ peak height.

¹⁸⁾から、P₃ および P₄ ピークに転位は関与していないと考えられ、P₃ ピークと P₄ ピークの違いは、空孔または C の形態の差によるものと推察される。

次に P₁ ピークについて考えるため 900°C での平衡空孔量を考えよう。空孔濃度は次式で表わされるとする。

$$n = \exp(S/k) \cdot \exp(-E_F/kT) \dots\dots\dots (6)$$

ここで S は空孔形成のエントロピー

E_F は空孔形成のエントルピー

であり、 k , T は通常の意味をもつ。MEHL ら¹⁹⁾によると、 S の値はすべての金属についてほぼ一定で 3 となるから (6) 式は

$$n \approx 5 \exp(-E_F/kT) \dots\dots\dots (7)$$

E_F の値として GLAESER ら²⁰⁾の 1.5 eV をとると、900°C での平衡空孔濃度は 2×10^{-6} となる。本実験に用いた焼入れ試料の C 量はこれより大きいので、焼入れによりすべての空孔は C に trap されたと考えられる。C-vacancy の複合体はひじょうに安定であつて^{18) 21)}, 100°C 以下の時効により解離することはない。それゆえ、C に trap されていない空孔が P₁ ピークに関与していると考えれば、(a) および (b) の現象を説明できることがわかる。しかし前述したように H-vacancy だけでは P₁ ピークの大きさは説明できない。それゆえ転位も P₁ ピークに関係していると考えられる。OKUDA ら¹³⁾の緩和型ピークのモデルが P₁ ピークに適用できるとすると、転位をピン止めしている点欠陥として H-vacancy の複合体を考えればよい。しかし P₁ ピークの振動数因子 ν_0 が $10^{13} \sim 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ と大きいので、P₁ ピークの機構として H-vacancy による固着からはずれた転位の運動と考えるより、転位をピン止めしている H-vacancy の運動と考えた方が適当であろう。

4.2 P₂ ピーク

前歪み依存性 (Fig. 4) やピークの振動数因子 ν_0 が大

きいこと、また単一緩和型ピークであること (Table 1) から判断して、 P_2 ピークは固溶水素に関係したものと考えられる。前歪み量の増加は水素に対する trap site を増加させ、固溶水素の減少をもたらす²⁾。また転位をはじめとする格子欠陥が少ない場合においても、固溶 C および N 量が多くなると、エネルギー的に水素の固溶量の減少をもたらす、また同時に水素の応力誘起拡散を阻害することも考えられるので、固溶不純物が多くなるに従い、 P_2 ピークは小さくなるはずである。Fig. 10 は固溶している C および N が P_2 ピークに及ぼす影響をみた長谷川ら²²⁾の結果であり、上述の傾向を示している。八面体に固溶している水素による Snoek ピークは極低温ですで見出されている^{2) 4) 5) 23)}。四面体位置に固溶した水素による内部摩擦のピークの大きさについて LORD, JR²³⁾は次式を示した。

$$Q^{-1}_{\max} = 0.00065 \cdot [\text{at \% H}] \cdots \cdots (8)$$

2 wtppm の水素が全部四面体位置に入っていると仮定しても (8) 式からは 10^{-5} 程度の大きさしか得られない。実測された P_2 ピークの大きさはこれより 2 桁大きい。また活性化エネルギーの大きさについても説明できない。α鉄中の C あるいは N の固溶形態として、single 以外に diinterstitial あるいはそれ以上の cluster が存在することが知られている^{24) 25)}。水素についても ONO ら²⁶⁾が低温域における水素の異常拡散、異常吸収の現象を説明するため、di-interstitial の存在を仮定している。その形態はともかくとして、 P_2 ピークは single 以外の固溶水素が応力により再配列することによるものと考えられる。 P_2 ピークの活性化エネルギーが大きいのは、水素原子間の電気的相互作用のためと思われる。

5. 結 言

水素チャージした鉄で、H-cwp より高温側に現われた 4 つの緩和型ピークはいずれも水素に基因するものであり、各ピークに及ぼす加工、焼入れおよび時効などの影響から総合的に判断して、以下のように推論した。

(1) P_1 ピークは転位をピン止めしている H-vacancy の運動による。

(2) P_2 ピークは single 以外の固溶水素が、応力により再配列することによる。

(3) P_3 および P_4 ピークは、C-vacancy の複合体の周囲の水素が、応力により再配列することによる。

最後に本実験の初期の部分を担当した、当時の大学院生飯川徹郎氏の労を多とするとともに、本研究に対し終

始ご指導、ご助言を賜った早稲田大学客員教授幸田成康先生および東京大学教授橋口隆吉先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. E. HERMANT: Ph. D. Thesis, Amsterdam (1966)
- 2) R. GIBARA: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1574
- 3) R. GIBARA: Acta Met., 15 (1967), p. 428
- 4) W. R. HELLER: Acta Met., 9 (1961), p. 600
- 5) L. C. WEINER and M. GENSAMER: Acta Met., 5 (1957), p. 692
- 6) L. C. CHANG and M. GENSAMER: Acta Met., 1 (1953), p. 483
- 7) C. M. STURGES and A. P. Miodownik: Acta Met., 17 (1969), p. 1197
- 8) T. OI and K. SATO: Trans. JIM, 7 (1966), p. 32
- 9) K. KAMACHI and R. YAMAMOTO: J. Soc. Mat. Sci. Japan, 18 (1969), No 190, p. 599
- 10) 橋口, 鴨下, 井形: 金属物理, 2 (1956), p. 163
Acta Met., 10 (1962), p. 442
- 11) 田中: 金属学会秋期予稿集 (1971), p. 177
- 12) 蒲池, 浜本, 牟田: 金属学会誌, 36 (1972), p. 705
- 13) S. OKUDA and R. R. HASIGUTI: Acta Met., 11 (1963), p. 257
- 14) V. HIVERT, R. RICHON, H. BILGER, P. BICHON, J. VERDONE, D. DAUTREPPE, and P. MOSER: J. Phys. Chem. Solids, 31 (1970), p. 1843
- 15) R. A. JOHNSON: Phys. Rev., 134 (1964), P. A1329
- 16) H. WAGENBLAST and J. C. SWARTZ: Acta Met., 13 (1965), p. 42
- 17) 津田: 早稲田大学修士論文 (1973)
- 18) M. WUTTING, J. T. STANLEY and H. K. BIRNBAUM: Phys. Stat. Sol., 27 (1968), p. 701
- 19) R. F. MEHL, M. SWANSON and G. M. POUND: Acta Met., 9 (1961), p. 256
- 20) W. GLAESER and H. WEVER: Phys. Stat. Sol., 35 (1969), p. 367
- 21) F. E. FUJITA and A. C. DAMASK: Acta Met., 12 (1964), p. 331
- 22) 長谷川, 原田: 未発表
- 23) A. E. LORD, JR: Acta Met., 15 (1967), p. 1241
- 24) R. A. JOHNSON, G. J. DIENES and A. C. DAMASK: Acta Met., 12 (1964), p. 1215
- 25) D. KEEFER and C. WERT: Acta Met., (1963), p. 489
- 26) K. ONO and L. A. ROSALES: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 244