

解 説

UDC 539.37 : 620.192.4 : 539.4.016 : 669.788

鉄 の 塑 性 変 形 と 水 素*

南 雲 道 彦**

The Effects of Hydrogen on the Plastic Behavior of Iron

Michihiko NAGUMO

1. 序 言

塑性変形が鋼の水素脆性にたいして、低温脆性や延性破壊の場合とは異なる形で密接に関与していることが、最近破面や破壊の進行過程の解析から明らかにされつつある^{1)~5)}。水素と塑性変形との関係はこの観点でも基本的な問題である。脆化機構からみれば水素が鉄の変形応力をどう変えるかということはクラック先端の応力状態に直接関係する。また水素と転位との相互関係は単に鉄中での水素の存在状態に関連するだけでなく、クラックの形成過程の点からも明らかにされる必要がある。

一方、水素の鉄への固溶度が小さく、かつ拡散係数が大きいという水素に特有な事情があるために、水素の挙動を実験的に明らかにすることがむずかしい。そのためにも今までの報告にも混乱がみられることはよく知られているとおりである。現状では表記の問題について統一的な結論を得るにはいたっていないが、水素と変形応力との問題を中心にして今までの研究の整理をしてみたい。

2. 水素添加による変形応力の変化

2.1 引張変形の場合

水素添加で鉄の変形応力が増加する例と、逆に低下する例とがある。最近の研究を実験条件に注目して表1にまとめた。ふつうは水素の有無による変形応力の変化量は10%程度以下と小さい。そのために異なる試料間で比較する場合は、成分変動や試験片寸法精度、結晶粒径や方位の分布などによるばらつきと区別する十分な注意が必要である。その点では同一試験片で変形中に水素添加あるいは脱水素処理を行って、その時の応力変化をみる実験の意義がある。

まず単結晶を用いた実験では、松山の研究⁶⁾は方位依存性を詳しく調べたもので信頼性が高い。この結果では水素の効果がすべり系に依存する様子が見だされており、{110} <111>系すべりがおもに活動する場合には水素添加で変形応力が増加することが示されている。

松山の用いた試料がアームコ鉄を脱炭処理しただけであるのに対し、帯精製処理した高純度鉄を用いたGoumelon⁷⁾および木村らの実験⁸⁾は逆に水素添加で変形応力が低下することを見出している。木村らの200Kでの試験では、応力低下量は水素がない場合の変形応力の約1/2にも達し、また図1⁸⁾に示したように水素添加によつて三段階の加工硬化があらわれるようになる。Goumelonの場合をふくめて特徴的なことは、水素の効果が変形の段階で異なることである。変形応力の低下は単一のすべり系による変形が支配的な容易すべり領域でおこるが、変形が第Ⅲ加工硬化領域に入ると水素添加された試料の方が逆に加工硬化率が増え、変形応力も水素の入っていない試料の値をこす。

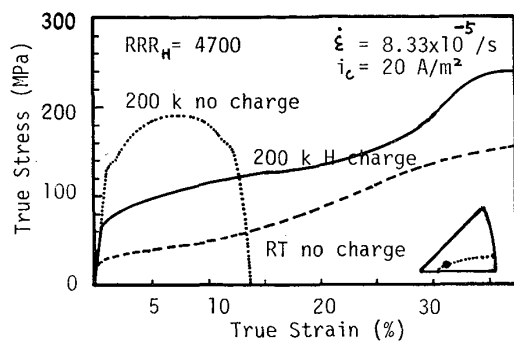
このように、水素が変形応力あるいは加工硬化率におよぼす効果が変形の初期と後期とで逆転することは注目すべきことである。軟化が容易すべり領域でおこることは、試料の結晶方位を単一すべり領域が大きくなるようにとると軟化がいちじるしいという観察からも裏づけられている。逆に水素添加で変形応力が増加する一つの要因は、すべりに乱れが生じ、転位セルや変形帯の形成がおこることといえよう。

変形の初期で水素添加によつて変形応力が低下する現象は、帯精製した高純度鉄の単結晶試料でも見だされている⁷⁾。一般に多結晶試料を常温で試験した結果では、水素添加で変形応力が上昇することを認めている例が多い^{9)~11)}。しかしこの場合も試料の結晶粒径や純度によつて様子が異なることに注意すべきであろう。変形応力の結晶粒度依存性を脱炭した純鉄(C~30 ppm)試料で調べた実験では、30 μm以上の粗粒試料では水素添加による軟化を、またそれ以下の細粒では硬化がおきることが報告されている¹²⁾。同様な粗粒での軟化、細粒での硬化は帯精製した高純度鉄でも認められている⁷⁾。

この事実は単結晶で加工硬化領域によつて水素の効果が異なることと関連があると思われる。変形にたいして

* 昭和 55 年 4 月 4 日受付 (Received Apr. 4, 1980) (依頼解説)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

図1 高純度単結晶の応力-歪み曲線⁸⁾

単一すべり系の活動が支配的な容易すべり領域の長さは、試料中の変形の拘束の状態と異なってくる。一般に試料中での転位の堆積の少ないほど、また多重すべりがおこりにくいような条件の場合ほど容易すべり領域が長くなる。結晶粒径が粗大化すると結晶粒界によつてすべりが阻止されることが少なくなる。したがって十分高純度の粗粒試料では単結晶に類似した状況になり、変形の初期で水素添加による軟化現象が見出されるものであろう。

これに関連すると思われるのが水素添加による変形応力の変化が試料寸法に依存する現象である。浅野らは軟鋼試料を用い、引張試験の途中で電解チャージによる水素添加を行うと、試験片の厚さが薄くなるにつれて変形応力が増加から逆に低下にかかわることを見出している¹¹⁾。松井らの高純度鉄試料の場合でも試験片の径を細くすると250Kではいずれの試験片でも水素添加で応力の低下がおこるものの、低下量は試験片の径が小さいほど大きい¹³⁾。

試験片が小さくなると軟化がおこることの理由として、浅野らは水素による損傷の発生を考えている。すなわち導入された水素が析出して試料の表面層に損傷が生じ、そこで可動転位の発生がおこれば外部応力は低下する。試験片が小さいと表面層の寄与が大きくなる。この立場では軟化現象は電解による水素添加という操作にともなう副次的な、みかけ上のものということになる。

水素添加の際に変形応力の変化が逆転する現象は、電解電流密度を増やした場合にも生ずる。変形応力が低下するような電流密度で水素添加された試料では、Feの(211)面のX線回折線の半値幅が増加するという観察がある¹⁰⁾。これは局所的な塑性変形がおきていることの傍証ともみなされ、変形応力の低下が水素ガスの析出による損傷の発生に起因するという考えの支持としてとられている。

これにたいして、小さな電流密度でも試験温度を下げると軟化するようになるという報告³¹⁾、電流密度がある値をこえると軟化量がほぼ一定あるいは逆にやや減少気味になるという結果¹³⁾、さらには後でのべるように応力

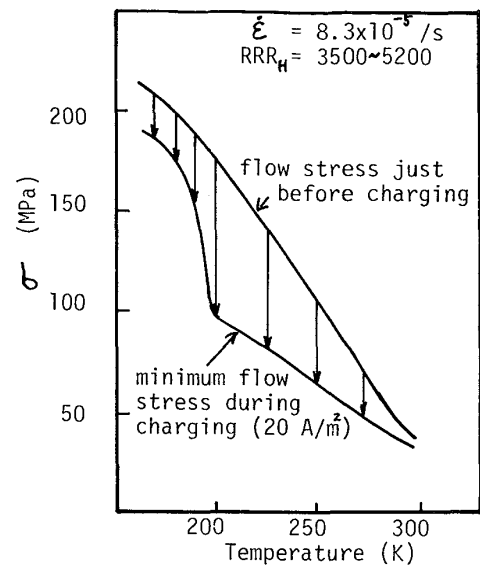
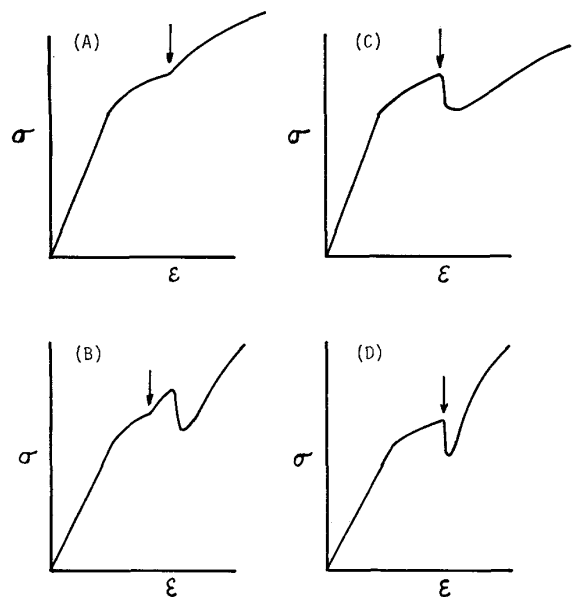
図2 高純度鉄への水素添加による変形応力の変化¹⁴⁾

図3 水素添加(↓)にともなう変形応力変化の模式図

緩和でも水素添加を中止すると応力が増加するなどの現象¹⁶⁾からは、軟化現象をすべて水素ガスの析出による損傷の発生に帰着させるには無理があるように思われる。

ある程度までの電流密度では、水素添加にともなう応力低下量は電流密度とともに増加する¹³⁾。電流密度は導入される水素量に対応するから、応力低下量は水素量とともに増加するとみなしてよいであろう。試験片の直径を変えた時に表面電流密度を一定に保つようにしても、試料の単位体積でみれば径が小さいほど導入される水素量は大きいことになる。したがって試験片を小さくする効果は水素濃度を増やす効果とみなすこともできる。し

表 1 鉄 の 引 張 り 変 形 応 力 に

	試 料		試 験 片 (厚×幅)
	種 類, 純 度	結 晶 粒 径	
1	アームコ鉄を脱炭処理 (C:30~50 ppm)	単 結 晶	2×2 mm
2	帯精製高純度鉄 (C:7, N:13, O:13 ppm)	単 結 晶	1.5 mm
3	Johnson-Matthey 鉄を高真空中で帯精製 (抵抗比 4700)	単 結 晶	0.4φ または 0.1×1.4 mm
4	帯精製高純度鉄 (C: 10 ppm) " 浸炭 (C: 90 ") " " (C:165 ")	単 結 晶	(TA//<001>)
5	電解鉄を真空溶解 (C:10, Si+Mn+P+S:80, Ni:65 ppm)	30 μm	2×5 mm
6	Ferrovec E を脱炭処理 (C:30, N:10, O:50 ppm)	10~500 μm	記述なし
7	Plastiron+0.15 wt%Ti (C:45, N:10, O:125 ppm)	10~150 μm	記述なし
8	帯精製高純度鉄 (C:7, N:13, O:13 ppm)	1~3 粒/直径 280 μm	3 mmφ 2.2 mmφ
9	軟鋼および電解鉄の真空溶解材	20 μm	0.06~0.8×6 mm
10	電解鉄を真空溶解 (C:155, N:22, P, S, Si:50 ppm)	973 k × 8 h 焼 な ま し	0.5×5 mm
11	Johnson-Matthey 鉄を高真空中で帯精製 (抵抗比 1 800~5 000)	0.1 mm (抵抗比 1 800) 0.3 mm (3 600) 1.0 mm (5 000)	0.4 mmφ
12	帯精製高純度鉄+0.5 wt%Ti 帯精製高純度鉄+0.4 wt%Mo	60~100 μm bamboo	0.5 mmφ 0.5 mmφ
13	帯精製高純度鉄 (抵抗比 3 600~5 200)		0.4, 1.0, 2.0 mmφ
14	Johnson-Matthey 鉄	50~150 μm	0.47, 1.70 mmφ

かし試験片の大きさと表面電流密度とを同時に変えて体積電流密度を一定にしてもやはり試料を小さくすると応力低下量が増加するという報告がある¹⁶⁾。

これらの事実は試験片の大きさそのものが意味を持っているように思われる。さきへのべた容易すべり領域の長さは試験片の形状にも依存する。試験片が薄くなることは容易すべり領域を長くすることに有利である。さらに軟化する場合の実験条件をみると試験片の厚さは結晶粒径にたいして十分に大きいとはいえず、試験片を薄くする効果は結晶粒径の変形にたいする寄与を小さくすることになっている。試験片の大きさと結晶粒径との関係はさらに詳細に検討されるべきであろう。

今までにもふれてきたが、水素添加による変形応力の

変化にたいしては、試料の純度、試験温度、歪み速度などが影響する。市販程度の純鉄に常温で水素添加した場合には変形応力の上昇を報告している例が多いが、たとえば C: 45, N: 10 ppm 程度の純鉄に Ti を 0.15% 添加した試料では 10~150 μm の結晶粒径にたいし室温で常に変形応力が低下していることが認められている¹²⁾。純度の影響は最近木村らによつて詳細に研究されている^{13) 14) 17)}。

すなわち、高真空中で帯精製をくりかえし、残留抵抗比 (電気抵抗の室温における値と 4.2K で磁場中で測定した値との比) が 3 600~5 000 に達する高純度鉄を作成した。このような高純度鉄では室温で水素添加をすると軟化するが、帯精製をほどこさず水素処理しただけの純

たいする水素添加の影響

水素添加条件	歪み速度	試験温度	水素添加の効果	文献
1 N HCl aq (ヒドラジン添加), 30 A/m ²	$3 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} / s$	RT	{110}<111>系すべりで硬化 {112}<111>系すべりは変化小	(6)
H ₂ SO ₄ +As ₂ O ₃ , 40 A/m ²	$4 \times 10^{-4} / s$	RT	軟化 (加工硬化第Ⅲ領域では硬化する)	(7)
0.1 N-CH ₃ OH-H ₂ O- H ₂ SO ₄ +NaAsO ₂ 20 A/m ²	$8.3 \times 10^{-5} / s$	200K	軟化 (加工硬化第Ⅲ領域では硬化する)	(8)
1 N H ₂ SO ₄ +As ₂ O ₃ (5mg/l)	—	RT	I~II 加工硬化領域:高純鉄では軟化, C増えると硬化. 変形が進むと C90 では軟化	(32)
1 atm H ₂ , 850°C×1 h →liq. N ₂ , (H~2 ppm)	$6 \times 10^{-4} / s$	-80~0°C	硬化 ($\epsilon < 8\%$ で顕著)	(9)
1 N H ₂ SO ₄ +As 10 A/m ²	$6.5 \times 10^{-3} / s$	RT	30 μ m 以下の粒径で硬化 粗粒で軟化	(12)
同上	$6.5 \times 10^{-3} / s$	RT	常に軟化	〃
H ₂ SO ₄ +As ₂ O ₃ 2.5~250 A/m ²	$3 \times 10^{-2} \sim 10^{-5} / s$	RT	$\epsilon < .01$ の容易すべり域で軟化, 多重すべりで硬化, 細粒で硬化大	(7)
1 N H ₂ SO ₄ +As ₂ O ₃ 10 A/m ²	$3.3 \times 10^{-5} / s$	RT	硬化, 試料厚 0.10 mm 以下で軟化	(11)
0.5 mol H ₂ SO ₄ + As ₂ O ₃ , 1~1000 A/m ²	$3.3 \times 10^{-4} / s$	RT	硬化, 電流が増えると一たん軟化した後に硬化	(10)
0.1 N-CH ₃ OH-H ₂ O- H ₂ SO ₄ +NaAsO ₂ 20 A/m ²	$8.5 \times 10^{-5} \sim$ $4.2 \times 10^{-4} / s^{-1}$	170~297K	高純度鉄では 190K 以上で軟化. 不純物が多いと RT で硬化. 電流が大きく, 歪み速度が大きいと 軟化傾向	(14)
上記と同じ	$3.3 \times 10^{-5} / s$	200K~RT	Fe-Ti では硬化. Fe-Mo では 0°C 以下で軟化, RT で硬化	(18)
上記に同じ	$8.3 \times 10^{-5} / s$	200K	i_c 一定では細粒の方が軟化大	(13)
50~180 A/m ²	記述なし	195K	試料寸法の減少で軟化大	(16)

鉄 (残留抵抗比~1800) では室温で逆に水素添加で硬化する¹⁴⁾. また高純度鉄に 0.5% の Ti あるいは 0.4% の Mo を添加した試料でも常温では硬化する¹⁸⁾. この実験では試料の純度が低いものは細粒化しており, 硬化の大きい Ti 添加鉄は Mo 添加鉄にくらべて細粒であるなど, 結晶粒径の影響も結果に影響している可能性がある. しかし単結晶でみられた純度の影響もあわせて考えると不純物を減少させることが水素添加した時に変形応力が低下することの一つの要因であることは確かなことであろう.

試験温度も一つの要因である. Johnson-Matthey 鉄でも 195K では水素添加で軟化している¹⁶⁾. 残留抵抗比 1800 の試料でも 225K 以下で軟化する¹⁴⁾. 高純度鉄で

は試験温度が下がると軟化する量が増える. 試験温度がさらに 190K 以下になると水素添加開始時に一たん応力が低下するが, 高純度鉄でもすぐに急速な硬化を示すようになる.

また歪み速度の影響としては, 歪み速度が小さくなると応力低下量が大きくなる傾向がある¹³⁾. この際に高純度鉄の 200K での試験で, 歪み速度が 4.17×10^{-4} , 2.50×10^{-4} , $1.67 \times 10^{-4} s^{-1}$ と低下するにつれて応力低下量が約 0, 20, 60 MPa と急増するのはおどろくべき敏感さとしてよいであろう. 図 2 に高純度鉄に水素添加した際の応力低下量の温度依存性を示した¹⁴⁾.

水素の存在で鉄の変形応力が增加するか低下するかという議論は, 水素添加した直後の応力変化に注目されず

ぎているように思われる。水素添加した時の変形応力の変化は、条件によつて模式的に図3に示したようないくつかのパターンがある。図1の単結晶の例にみられるように、水素の作用は加工硬化特性にたいしても重要である。水素添加後の加工硬化特性を十分に追う実験や、水素添加開始時の歪み量の影響に注目した実験が今後さらに必要であろう。

2.2 応力緩和の場合

水素と変形応力との関係は、引張変形を途中で停止し、定歪み状態で応力緩和を行わせながら水素添加をする時の変化から調べることもできる。応力緩和は微少な塑性変形の進行によつて生ずるものであるから、水素が塑性変形を助長するかどうかについて直接的な情報が得られる。引張試験の途中で水素添加する実験にくらべて最大の特徴は引張り場合には水素添加で変形応力が増加するような条件もふくめて、いかなる条件でも水素添加で応力緩和が増加することである。

引張試験で軟化がおこる条件、すなわち電解電流密度の増加、試験片厚さの減少などはいずれも応力緩和量を増加させる¹⁰⁾。真空溶解電解鉄を用いた実験では、応力緩和が増加するにはある限界値以上の電流密度が必要とされている¹⁰⁾。この電流密度(室温で約 10 A/m²)はX線回折で半値幅が増加する電流密度にほぼ一致している。

この場合の水素による応力緩和の増加の特徴は不可逆的な変化であることで、水素添加を中止してももとにもどらない。引張試験の場合には水素添加を中止すると一般に変形応力は増加に転ずる。なお応力緩和を行わせる変形段階が降伏点以下であつてもやはり水素添加で応力緩和の増加がおこる¹⁰⁾。

鉄の場合には降伏点以下でも結晶粒界や非金属介在物周辺では局所的な塑性変形がおこるから上記の現象は予想されることである。羽木らは透過電子顕微鏡観察で粒界近傍に塑性変形と思われる構造変化を認めている¹⁰⁾。またこの試料にはブリストの形成もおきているから、応力緩和の増加は水素の析出による損傷の発生に起因するとみなしている。ただこの実験条件は電流密度が 1000 A/m² と非常に大きいものであるから、水素添加の効果を一般的にとらえているかどうかは検討を要しよう。

応力緩和の実験を行つた LUNARSKA の研究では、応力緩和の途中で水素添加の電流密度を減少させたり、あるいは中止すると応力の増加がおこると報告されてい¹⁵⁾、上記の結果と異なっている。この実験の試料は帯精製した粗粒の高純度鉄で、試験片の大きさにたいして単結晶とみなすことができる。またあらかじめ水素添加しておいた試料でも同一歪み時点で応力緩和させた時の応力低下量が水素添加しない試料にくらべて大きく、水素の作用が変形の途中で過渡的にはたらくだけのものでは

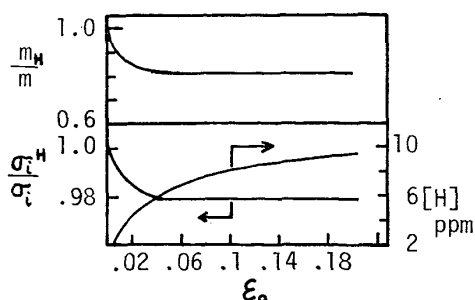


図4 粗粒純鉄への水素添加による全水素量 [H]、内部応力 (σ_i)、転位速度応力指数 (m) の初期歪み (ϵ_0) 依存性¹⁵⁾。 ($i=38$ A/m²)

ないことを示している。

応力緩和の様子は

$$\frac{d\sigma}{dt} = -K(\sigma - \sigma_i)^m$$

とあらわすことができる。パラメータ σ_i (内部応力), m (転位速度の応力指数) は水素のある場合とない場合とで図のように変化する¹⁵⁾。すなわち σ_i も m も水素の存在によつて低下するが初期歪み ϵ_0 が小さい時に変化が大きく、0.02 以上の歪みでは水素のない場合の値との比はほぼ一定になつている。ここで水素量は歪みの増加にともなつて増加しており、一定値になつていないことに注目される。

3. 水素の作用のメカニズム

水素による変形応力の変化は一般には鉄中の水素量に依存するけれども、鉄中の水素量を正確に求めることはかなり困難である。とくに微量の水素の場合は分析試料に付着した水分やバックグラウンドの寄与に十分注意せねばならない。それはともかく、鉄中の水素の固溶量は高温での測定値から外挿すると常温では 1 気圧の水素ガス雰囲気と平衡する値は 5×10^{-4} ppm 程度でしかない¹⁹⁾。電解で水素添加する場合は試料表面の実効的な水素圧力が高まることになる。水素透過性の解析から試料表面での水素の逃散能を求めた例を表2に示した²⁰⁾。電解液に毒物を加えると試料表面の逃散能がいちじるしく増加する。鉄中への水素の吸収が Sievert の法則にしたがうとすれば、通常用いられる電解条件で ppm の程度の水素

表2 定常透過電流から求めた水素の有効圧力²⁰⁾

試料	電解条件	逃散能 (Atm)
Armco 鉄	0.1 N H ₂ SO ₄ , 25°C, 4 A/m ²	5.4×10^2
Armco 鉄	0.1 N NaOH+0.1 N NaCN, 25°C, 81 A/m ²	2.5×10^3
99.9965%鉄	1 N H ₂ SO ₄ +5 g/m ³ As ₂ O ₃ , 24°C, 45 A/m ²	1.2×10^8

の固溶があつてもよいことになる。

しかし、鉄中の水素の拡散係数が約 200°C 以下でそれ以上の温度からの外挿値よりも低下し、かつ試料の純度や加工履歴によつてばらつきが大きいことはよく知られているとおりである。このことは常温付近では水素と鉄中の欠陥との相互作用が大きいことを意味している。したがつて、分析された水素量は単純に結晶に固溶しているとみなすことはできない。水素添加によつてブリストアなどの割れの発生があればそこに析出した水素のためにみかけ上の鉄中水素量はいちじるしく増加する。

鉄中での水素の部分モル容積は 2.0 ml/g·atm で²¹⁾、CやNの約 1/3 程度である。したがつて水素原子はその周辺に弾性歪場を持ち、転位の運動にたいして抵抗となり得る。水素の作用としてもつとも単純に考えられるのは固溶体硬化である。しかし鉄中の水素量は ppm の程度でかつ他の欠陥にトラップされている量が大部分であり、また硬化能がC、Nにくらべて大きくなる要因も考えられない。その意味で固溶体硬化が変形応力に寄与するかどうかは疑問である。

水素を添加した鉄で格子の膨張が実際におこることはいくつかの観察がある。純鉄試料 (C: 20 ppm) の片側を 5% H₂SO₄ + Urea の液につけ、表面をX線回折で調べた結果は (110) と (310) 面に 0.1% 程度の格子定数の増加が見出されている²²⁾。(211) 面には変化がない。また線状試料に水素添加すると 0.01% 程度の伸びが生ずることも見出されている²³⁾。ただこれらの変化は水素を除去してももとにもどらないようで、塑性変形がおきているものと考えられる。

しかし、もし水素原子による弾性的な格子間隔の拡張があれば、鉄原子間の結合力は弱まり変形応力も低下する方向に変化するであろう。LUNARSKA らは高純度鉄に水素添加した際に剛性率が低下することを内部摩擦の実験から見出している²⁴⁾。水素添加の方法は放電で励起した水素ガスふんいきからの導入で水素量は約 3 ppm とみなしている。100K で測定された剛性率の相対的な変化は $0.16 \pm 0.04\%$ で、脱ガスするとともにもどる。したがつて水素の作用として鉄原子の結合力の低下を考えたとしても量的にはそのまま変形応力の変化を説明するには不十分である。

水素と転位との弾性相互作用で変形応力を上昇させるメカニズムとして Cottrell 雰囲気効果がある²⁵⁾。溶質原子がうけている力を F 、拡散係数を D とすれば溶質原子の移動速度は

$$v = \left(\frac{D}{RT} \right) F$$

である。 F が溶質原子と刃状転位との弾性相互作用で生ずるものとし、転位がその周辺に形成された溶質原子をひきずりながら運動するとすれば、溶質原子と転位とが引き離されない限界速度 v_c は、溶質原子のふんいきの

半径を l として

$$v_c = 4D/l$$

とあらわせる。

水素の拡散係数は室温ではほぼ 10^{-6} cm/s と大きいので、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ /s の歪み速度では転位の速度 v は v_c にくらべて十分に小さく、水素原子のふんいきを転位がひきずることはあり得ることである。しかしこれによつて生ずる抵抗力の評価はむずかしい。変形応力 σ は限界速度の時の値を σ_c として

$$\sigma = (v/v_c) \sigma_c$$

となるからである。 σ_c は転位に集まる水素原子の数に依存する。最大値として転位線にバーガースペクトル b の間隔で水素原子がならぶ場合をとれば σ_c は 1500 MPa 程度になる⁹⁾。しかし可動転位密度が 10^8 /cm² 程度あれば v は 10^{-3} cm/s 程度にしかならないから σ は 0.1 MPa 程度にすぎない。実際に Cottrell 効果に起因する特徴は、C、Nでは引張曲線にセレーションとして観察されるが水素については見出されていない。

水素と転位との弾性相互作用では刃状転位にたいするものが大きく、水素とらせん転位との結合エネルギーは刃状転位との値の数分の一と予想されている²⁶⁾。一方、bcc 結晶である鉄の特徴は Peierls 応力が刃状転位にたいする値よりもらせん転位にたいする値が大きく、らせん転位の移動度が小さいことである²⁷⁾。そのためにとくに低温ではらせん転位の運動が変形を律速している。したがつて水素の作用のメカニズムとして、とくにらせん転位との相互作用を考えることは意味があることである。

溶質原子は転位周辺の応力場とだけではなく、転位芯においても相互作用を持ち得るし、これは刃状転位でもらせん転位でもおこる。鈴木は bcc 金属の置換型固溶原子による硬化の特徴を、らせん転位の芯に固溶原子がとらえられたり、放出されたりしながららせん転位が動くモデルから説明している²⁸⁾。

高純度鉄で見出された、水素による変形応力の低下現象を木村らは水素原子がらせん転位の芯にトラップされて、Peierls 応力を低下させるという仮定から統一的に説明している¹⁴⁾。らせん転位の前進はキンク対の形成と、その転位線に沿う伝播によつておこる。したがつてキンクの形成と伝播の二つの過程をとりあげなければならない。木村らの考えは水素がキンク対の発生を容易にするというものである。キンクの数が少なくともらせん転位の運動には有効で、少量の水素でもその効果が期待できる。

一方、キンクには刃状転位成分があらわれるから、その部分では水素との弾性相互作用が寄与する。木村らは 190K 以下での水素添加による硬化は、水素と刃状転位との相互作用でキンクの移動が阻止されるため、また室温で軟化が小さいことはらせん転位と刃状転位との速度

が同程度になつて刃状転位の寄与が入るためと説明している。

この考え方は単結晶試料で見出された容易すべり領域が水素添加で大きくなるという現象を説明するのに有利である。転位の性格によつて水素が転位の活動を変えるとするれば転位構造に水素の効果が認められてもよい。しかし電子顕微鏡観察で不可避な定量性の不安やばらつきがあつて、決定的なことはわからない。in situ 観察が期待される。

木村らはらせん転位の芯と水素との相互作用の内容には立ち入っていない。LUNARSKA らによつて見出された剛性率の低下²⁴⁾が局所的にもおこるとすれば、転位上の水素濃度が高ければ剛性率効果で軟化することもあると考えられよう。いずれにせよ水素の作用は温度依存性とともに、変形の各段階における加工硬化特性と関連させて議論する必要があると思われる。

鉄の変形にたいする水素の作用の特徴の一つは、鉄の純度の影響が大きいことである。これにたいしては水素と不純物原子との相互作用とともに、他の不純物原子の存在によつて転位の性格や配列が変わつていることの両者を考える必要があろう。木村らは Ti や Mo の添加で生ずる硬化を水素とこれらの原子との complex の生成によると考えている¹⁸⁾。complex の存在で周辺の弾性歪や結晶方位の歪みが生ずるものと予想される。しかし一方で塑性変形を加えた鉄の内部摩擦の実験で、水素による冷間加工ピークの活性化エネルギーが不純物が多いと減少することが見出されている²⁹⁾。これは C, N が転位のそばにあつて転位の応力場を減少させ、水素と転位との相互作用を弱めると解釈されており、むしろ水素が変形応力を低下させる要因としてはたらく。さきにふれたように、不純物の作用としては転位の形態をとおしての効果を検討すべきであろう。

4. お わ り に

水素と鉄の変形応力との関係は、この数年間に現象的にはいろいろな要因がよく整理されるようになったといえよう。木村らは不純物量、水素量を取り入れた変形抵抗にたいする水素効果のマップを提唱している¹⁸⁾。ただそのメカニズムについては決定的な実証を得るにはいたっていない。

水素による変形応力の変化が水素脆性とうどう結びつくかについては、BEACHEM³⁰⁾ など一、二の論文はあるがむしろ残されている課題である。この観点では水素と加工硬化段階との関係、あるいは転位構造との関係がさらに重視されるべきであろう。

最後に本稿の御高閲をいただいた東北大学木村宏教授にあつくお礼を申し上げます。

文 献

- 1) I. M. BERNSTEIN: Met. Trans., 1 (1970), p. 3143
- 2) 寺崎富久長, 中里福和: 鉄鋼基礎共同研究会遅れ破壊部会報告書 (1975), p. 165 日本鉄鋼協会
- 3) F. NAKASATO and I. M. BERNSTEIN: Met. Trans., 9A (1978), p. 1317
- 4) 高橋平七郎, 竹山太郎, 原 敬道: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 492
- 5) M. NAGUMO, H. MORIKAWA, and K. MIYAMOTO: Proc. Second JIM International Symposium on Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, 21 (1980), p. 405
- 6) 松山晋作: 鉄鋼基礎共同研究会遅れ破壊部会報告書 (1975), p. 113 日本鉄鋼協会
- 7) A. GOMELON: Mem. Sci. Rev. Mét., 72 (1975), p. 475
- 8) A. KIMURA, H. MATSUI, and H. KIMURA: Proc. Second JIM International Symposium on Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, 21 (1980), p. 541
- 9) Y. TOBE and W. R. TYSON: Script Met., 11 (1977), p. 849
- 10) 羽木秀樹, 林 安德, 大谷南海男: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 124
- 11) 浅野 滋, 西野洋一, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 243
- 12) I. M. BERNSTEIN: Script. Met., 8 (1974), p. 343
- 13) H. MATSUI, H. KIMURA, and A. KIMURA: Mat. Sci. Eng., 40 (1979), p. 227
- 14) H. MATSUI, H. KIMURA, and S. MORIYA: Mat. Sci. Eng., 40 (1979), p. 207
- 15) E. LUNARSKA: Script. Met., 11 (1977), p. 283
- 16) 阪本甲子郎, 和田浩明: 「金属と水素」 シンポジウム予稿集, (1978), 日本金属学会編 p. 11
- 17) S. MORIYA, H. MATSUI, and H. KIMURA: Mat. Sci. Eng., 40 (1979), p. 217
- 18) H. KIMURA, H. MATSUI: Proc. Second JIM International Symposium on Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, 21 (1980), p. 533
- 19) W. GELLER and T. SUN: Arch. Eisenhüttenw., 21 (1950), p. 437
- 20) A. J. KUMNICK and H. H. JOHNSON: Met. Trans., 6A (1975), p. 1087
- 21) R. A. ORIANI: Phase Stability in Metals and Alloys, ed. by P. S. RUDMAN, J. STRINGER, and R. I. JAFFEE (1967), p. 435 [McGraw-Hill].
- 22) J. P. WALLACE: Script. Met., 12 (1978), p. 571
- 23) M. SMIALOWSKI: Script. Met., 13 (1979), p. 393
- 24) E. LUNARSKA, A. ZIELINSKI, and M. SMIALOWSKI: Acta Met., 25 (1977), p. 305
- 25) A. H. COTTRELL: Dislocations and Plastic

-
- Flow in Crystals, (1958), p. 136 [Oxford].
- 26) Y. T. CHOU *Acta Met.*, **13** (1965), p. 251
- 27) 鈴木秀次: 「転位論入門」, (1967), p. 238 [アグネ]
- 28) H. SUZUKI: *Nachrichten der Akad. Vissensch. Göttingen II*, (1971) 6
- 29) A. ZIELINSKI, E. LUNARSKA, and M. SMIALOWSKI: *Acta Met.*, **25** (1977), p. 551
- 30) C. D. BEACHEM: *Met. Trans.*, **3** (1972), p. 437
- 31) 林 安德: 「金属と水素」シンポジウム予稿集, 日本金属学会, (1978), p. 8
- 32) M. CORNET and S. TALBOT-BESNARD: *Proc. Second JIM International Symposium on Hydrogen in Metals*, *Suppl Trans. JIM*, **21** (1980), p. 545
-