



高純度鉄の機械的性質と それにおよぼす溶質原子の影響

木村 宏*

Mechanical Properties of High Purity Iron and Effects of Solutes on Them

Hiroshi KIMURA

Key words : high purity iron ; low temperature fracture ; intergranular fracture ; oxygen ; carbon ; hydrogen ; solid solution hardening ; solid solution softening.

1. 緒言

近年の製鋼技術の進歩はめざましく、鋼の高純度化、微量元素の制御などが的確に行われ、高性能の鋼が生産されるようになった。このような方法で生産される鋼を開発する場合には、個々の添加元素の単独の効果もしくは他の元素との複合効果を正確に把握しておかなければならない。ところが、添加元素の影響を調べる場合には十分高純度の鉄を用いないと、添加元素そのものの影響ではなく、添加元素と不純物との相互作用の効果を観測してしまうおそれがある。そのため、同種類の鋼における同じ元素の効果を調べても、不純物の違いによって異なる結果が得られてしまうこともある。高純度の鉄から出発した研究が必要になるゆえんである。

一方、鉄の諸性質特に機械的性質が不純物の影響を強く受けることはよく知られており、できるだけ純度のよい鉄を用いて鉄本来の性質を明らかにしようとする試みはかなり古くから行われていた。しかし、機械的性質のうちでも特に注目されていた低温脆性や降伏応力の温度依存性などについて、不純物の影響を受けていないと思われる結果を与えるほどの高純度の鉄が得られたのは近々15年ほど前のことである¹⁾。その後、この程度の純度の鉄に種々の元素を添加してその影響を調べる研究が、主として東北大金研における筆者の研究室および九大の蔵元研究室において行われてきた。この解説では、それらの研究のうち、粒界破壊による低温脆性、降伏応力の温度依存性に対する微量添加元素の影響など、高純度鋼やIF鋼に関係の深いと思われる問題について、東北大での筆者の研究室で得られた主な実

験結果ならびにその解釈について述べる。なお本解説と同様の内容の解説²⁾がすでに筆者によって著されているので、ここではその後の研究成果を加え、また前解説とは若干視点を変えて解説する。

2. 高純度鉄の精製と純度

高純度鉄試料は、99.99%程度の純度の市販の高純度鉄を超高真空中で電子ビーム浮遊帯溶融して作った。製法の詳しいことは、原論文¹⁾もしくは最近の発表³⁾を参照されたい。浮遊帯溶融したものは直径約4mmの丸棒である。これを、汚染の起こらないよう細心の注意を払って冷間加工し、直径約0.5mmの線にした。さらに乾水素ならびに湿水素処理を施して、炭素、窒素、酸素などの侵入型不純物を除き、最終的に表面を軽く化学研磨して、直径約0.4mmとした。これが引張試験および電気抵抗測定用の試料となる。

この鉄は99.999%程度あるいはそれ以上の純度をもっていると考えてよい。しかし全元素をこの純度に見合った精度で分析することは現在では不可能である。そこで、水素処理では除くことのできない置換型の不純物については、残留抵抗比からその総量を推定した。残留抵抗比とは、室温付近の一定温度(われわれの場合は273K)での比抵抗を4.2Kでの比抵抗で割った値である。室温付近での比抵抗は原子の熱振動の大きさに決められ、微量の不純物にはほとんど影響されない。一方、低温での比抵抗には原子の熱振動からの寄与はほとんどなく、比抵抗は固溶している溶質原子濃度にほぼ比例する。したがって、残留抵抗比の大きいほど高純度ということになる。なお鉄の場合には強磁性

平成4年8月27日受付 平成4年11月6日受理 (Received on Aug. 27, 1992 ; Accepted on Nov. 6, 1992) (依頼解説)

* 東北大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tohoku University) ; 神奈川大学理学部教授 (Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya Hiratsuka 259-12) ; 日新製鋼(株)顧問 (Adviser Technology, Nisshin Steel Co., Ltd.)

に起因する抵抗があるので、これを最小限に抑えるために4.2Kでの抵抗は磁場中で測定する。鉄の比抵抗に対する置換型溶質元素の単位濃度当たりの寄与がいくつかの元素について求められているので、これらの値が他の元素についてもあてはまるものとして計算すると、残留抵抗比5000以上の鉄の純度は99.999%以上であるとしてよいことがわかる。本解説に述べる結果は、とくに断らないかぎり、残留抵抗比5000以上の鉄についてのものである。

炭素の分析は次のようにして行った。すなわち、約1143 Kから急冷して後、室温から約623Kまで等時焼鈍を行い、炭素の析出に相当する電気抵抗の減少を測定する。鉄の比抵抗への単位濃度の炭素の寄与はすでに知られているので、これで電気比抵抗の変化を割ってやれば炭素濃度が求められる。こうして炭素濃度は約0.5mass ppm以下と推定された。窒素の析出に対応する電気抵抗変化は検出されなかった。酸素の定量については次節でやや詳しく述べるが、化学分析下限の3 mass ppm以下であった。

3. 低温脆性

3・1 粒界破壊の粒界性格および純度依存性

一般に鉄や鋼は低温になると脆くなる。ここで注意しなければならないのは脆性破壊の様式である。鋼の低温脆性は劈開破壊によって起こるが、ある程度の高純度でありしかも炭素を十分に減らした、いわゆる純鉄（純度99.9%程度）は劈開破壊ではなく粒界破壊する。では、いわゆる純鉄以上に純度をあげていったらどうなるだろうか。直径約0.4mmの平滑線状試験片を、歪み速度 $8 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で引張試験したところ、99.99%程度の純度（残留抵抗比2000程度）の市販高純度鉄は粒界破壊し、その遷移温度は77K以上であったが、われわれの精製した高純度鉄（残留抵抗比3800以上）は4.2Kでも粒界破壊はしなかった⁴⁾。この研究を発表した後、この粒界破壊に対する遷移温度は粒界の性格に強く依存することがわかったので⁵⁾、ここで紹介しよう。

文献4)の研究に用いた試験片は、脱炭のための水素処理の間にいったん γ 相の温度に加熱されてから徐冷されている。これと同じ処理をうけた試験片について組織を調べたところ、 γ - α 変態によって生じた結晶粒界はやや不規則な形状をしており、試料軸に斜めにはいていた。試料軸に対する各結晶粒の方位は不規則で、粒界の性格としては小角粒界や $\Sigma 3$ 対応粒界が多く、ランダム粒界は20%ほどであった。このような試験片が粒界破壊しにくいことは容易に想像できる。この試験片は残留抵抗比が約5000で、以前に報告した同程度の純度のものと同じく、4.2Kでは劈開破壊して粒界破壊はしなかった。そこで水素処理を変態点以下の温度でおこなったところ、いわゆるバンブー組織となり、大部分の結晶粒で $\langle 100 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ 方向が試料軸にほぼ平行になっていた。そして粒界の性格としては $\langle 100 \rangle$ もしく

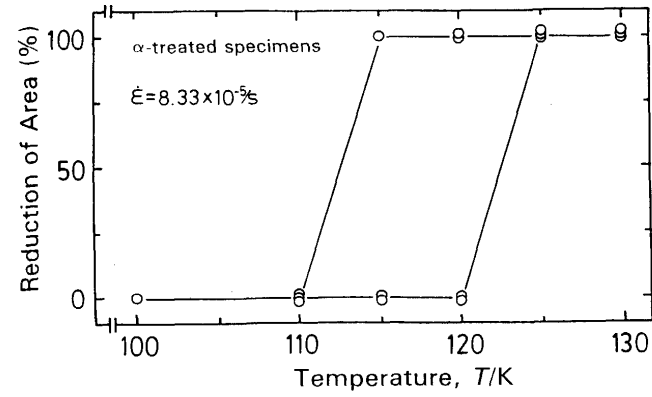


Fig.1. Ductile to brittle transition of high purity iron polycrystalline specimens recrystallized at a temperature in the α -phase region⁵⁾.

は $\langle 110 \rangle$ 方向を軸とする振れ大角粒界が大部分であり、試料軸にほぼ直角であった。このような組織であれば粒界破壊しやすいであろう。たしかにFig.1に示すように、粒界破壊の遷移温度は120Kと高くなった。 γ 相から冷却した試料での結果とあわせると、鉄の粒界破壊の遷移温度は粒界の性格に依存して4.2K以下から115Kまでの広い範囲にわたって変わる、ということになる。

次に粒界破壊の純度依存性について述べよう。 γ 相から冷却して粒界破壊しにくい組織としても、99.99%程度の純度の市販高純度鉄は77Kでも粒界破壊する⁴⁾。粒界破壊の原因といえばイオウや燐の粒界偏析を考えるのが普通であるが、粒界偏析と粒界破壊についての研究結果から考えれば⁶⁾、この程度以上の純度の鉄ではこれらの不純物の影響は無視できる。そこで破面を詳細に観察すると、市販高純度鉄ではどの破面にもかならず微細な粒子と思われる像が見られた⁴⁾。一方、99.999%の高純度鉄は、通常は4.2Kでも粒界破壊しないのであるが、たまたま4.2Kで粒界破壊した試験片について破面観察をしたところ、微細粒子に相当するような像はまったく見られなかった⁴⁾。したがって市販高純度鉄における粒界破壊は粒界の微細粒子が原因であるといつてよいであろう。この粒子が何であるかまでは調べてないが、おそらく酸化物粒子であろう。酸化物にかぎらず粒界析出物は、その形状にもよるが、一般に粒界破壊の原因となる。チタンなどで侵入型不純物を固定した極低炭素鋼においても、これらの化合物粒子が粒界に析出すれば、炭素がほとんど粒界に偏析していないこととあいまって、粒界破壊を促進することとなる（炭素が粒界に偏析すると粒界破壊が抑制されることについては後で述べる）。

ここでひとつ断っておきたいことがある。われわれは文献4)において、 γ 相から冷却して粒界破壊しにくくした試験片について4.2Kで引張試験を行うと、残留抵抗比2000程度の市販高純度鉄は粒界破壊し、残留抵抗比3800の高純度鉄は100%断面収縮して延性破断し、さらに高純度の抵抗比5000以上のものは劈開破壊することを述べた。その後金研のわれわれの研究室で精製した鉄はすべて残留抵抗比が⁵⁾5000

以上であり、4.2Kでも100%断面収縮するという抵抗比3800の鉄での結果を再現することができない。すなわち、残留抵抗比が5000以上の場合には低温での破壊はすべて劈開破壊であった。しかしこの劈開破壊の遷移温度は約50Kであり⁹⁾、通常の軟鋼などで見られる劈開にくらべればずっと低温である。われわれの研究もふくめて従来の研究を総合すれば、鉄の粒界破壊は高純度になるほど起こりにくくなるということは立証されているが、劈開破壊については純度の影響はまだ明らかにされたとはいえない。炭化物粒子などの影響のない高純度鉄に少量の炭素を固溶させた試料についての予備的実験によれば⁹⁾、固溶炭素は劈開を促進する傾向をもっているようである。そこで逆に抵抗比3800の鉄が劈開破壊しなかったのは、なにか特殊な不純物が劈開を抑制していたとも考えられる。この辺の問題は未解決で残されている。

3・2 酸素の影響

酸素は、酸化物として粒界に析出すればたしかに粒界破壊の原因になると思われるが、析出ではなく単に粒界に偏析するだけでも粒界破壊を起こすと考えている向きも少なくないようである。この点を確かめるために、上述のような粒界破壊をおこさない組織と純度をもった高純度鉄試験片に固溶限以下の濃度の酸素を固溶させて、粒界破壊の程度を調べた⁹⁾。ところで、その結果を紹介する前に、われわれの高純度鉄はかなりの量の酸素を含んでいるのではないかと指摘がなされたことがあるので、その点について述べておこう。

われわれは市販の高純度鉄(99.99%程度)を超高真空中で電子ビーム浮遊帯溶融し、線引加工後十分に水素処理して侵入型不純物を除去して高純度鉄を得ている。これに対して、 10^{-7} Pa程度(10^{-6} torr程度)の超高真空中での溶解では数10ppmの酸素が残留し、これは固相で水素処理しても低減することはできず、酸素を減らすためには水素中で溶解しなければならないという意見が寄せられた⁹⁾。ただしこれは実験結果に基づいた意見ではなく、若干の仮定をおいての計算と、純度の低い鉄を水素処理したときの経験に基づくものである。そこでわれわれは、酸素分析の方法を改良して検出感度を3 mass ppmにまで向上させ、水素中での溶解も含めて、種々の溶解法と水素処理を試みて、残留する酸素濃度を調べた。その結果、超高真空中の溶解だけでも酸素濃度は3 mass ppm以下にまで減少し、また固相鉄の水素処理でも鉄の純度がよければ酸素をこのレベル以下にまで低減できることがわかった¹⁰⁾。われわれの鉄には酸素が多いのではないかという上述の批判は誤りであったことになる。なぜこのような批判にいたったのかというと、まず第一に、超高真空中の残留ガスは水素が大部分でいわば還元性の雰囲気であるのに、これを空気と同じ組成であるとして議論していたこと、第二は、固相鉄の水素処理では酸素を除けないというのは99.9%程度の低純度の鉄での経験

であるのに、これが高純度鉄の場合にもあてはまるとした点である。従来の鉄では酸素が不純物と安定な化合物を作っている可能性が大きい。高純度鉄では酸化物を作るような不純物が少ないので、水素処理が有効に行われたのであろう。従来の低純度の鉄での経験をそのまま高純度鉄の場合にあてはめるのは危険であることを示した一例である。

このような分析の結果および超高真空中で溶解後さらに水素中で溶解され残留抵抗比が5000以上の高純度鉄の機械的性質との比較から、とくに水素溶解をしなくても、超高真空中で溶解し水素処理した高純度鉄中の酸素濃度は3 mass ppm以下、おそらく1 mass ppm以下であろうと推定される。そこでこの鉄に微量の酸素を固溶させ、それと平衡する酸素の粒界偏析を起こさせて、粒界破壊の様子を調べた⁸⁾。

すなわち、水蒸気で飽和した水素気流中で試験片を数十時間加熱して、表面にごく薄い酸化膜を作り、この酸化鉄と平衡する濃度の酸素を固溶させた。実験式¹¹⁾から、加熱温度873, 973, 1073Kに対し固溶酸素量はそれぞれ1 ppm, 数ppm, 数十ppmと推定される。粒界にはこれと平衡する濃度の酸素が偏析しているはずである。鉄の粒界への酸素の偏析熱がわかっていないので、偏析濃度は計算できないが、粒内の固溶濃度にはほぼ比例しているはずである。

このように粒界に偏析している酸素濃度の異なる試験片について、4.2Kで引張試験を行った結果をFig. 2に示す⁸⁾。もとの高純度鉄は前述の4.2Kで延性を示す鉄と同じものであったので、やはり4.2Kである程度の延性を示している。酸素量の多い試験片ほど伸びの小さいことがわかる。粒界破壊の遷移温度を求めるために、1073Kで酸素添加した試験片を20Kまでの温度で試験したところ、Fig. 3に示すように20Kではすべての試験片が延性を示した⁸⁾。すなわち次のように結論できる。鉄中の酸素は単に粒界に偏析しただけではほとんど粒界破壊の原因とはならない。酸化物粒子として粒界に析出すると、その形状にもよるが、粒界破壊を促進する。

ここで鉄の酸化と純度の関係について述べておこう。

一般に、水素処理は、試験片を石英管の中に入れ外側か

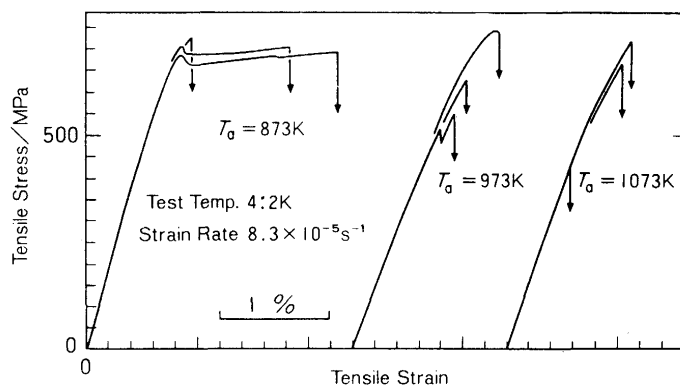


Fig.2. Stress-strain curves at 4.2K of high purity iron doped with oxygen⁸⁾.

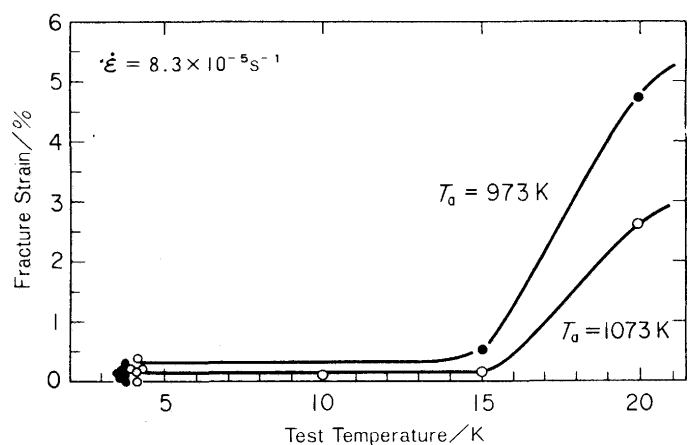


Fig.3. Test-temperature dependence of the elongation of high purity iron doped with oxygen⁸⁾.

ら電気炉で加熱して行う。しかし、こうすると乾水素処理のときに石英管が水素によって還元され、生じたケイ素によって鉄の表面が数十 μm の深さまで汚染される。この汚染層におけるケイ素の濃度は数十ppmであるが、われわれの試験片の太さと純度ではこれを無視することはできない。そこで通常の実験では水素処理後に表面を軽く化学研磨して、この表面汚染層を取り除く¹²⁾。しかし、上述の酸化処理の場合、表面汚染層を取り除いてしまうとまったくと言ってよいくらい酸化がおこらない（少なくとも肉眼では酸化は認められない）。そこで、このケイ素で汚染された層を残しておいて酸化させるのである。酸化膜ができたといっても、表面がごくわずかに黄色味を帯びた程度である。酸化処理後に表面汚染層を酸化膜と一緒に化学研磨で取り除く。

高純度になれば鉄は酸化しにくくなるであろうことは、想像されていたことであるが、この結果はそのことを実証したものといえよう（ただし、さびにくい鉄がすべて高純度であるとは言えない）。この高純度鉄に種々の元素を添加して、耐酸化性など化学的性質に対する純度の影響を調べることも興味ある課題であるが、自分としては手をつけないうちになっている。

3・3 炭素の粒界偏析による粒界破壊の抑制

金研における筆者の研究室においては、99.99%程度の純度の高純度電解鉄をベースとした種々の鉄合金について、溶質元素の粒界偏析とそれによる粒界破壊の促進ならびに抑制効果について一連の研究が行われた⁶⁾。その研究で、炭素およびボロンが粒界に偏析すると、燐やイオウの偏析によって誘起された粒界破壊が抑制されることを示した。ここで述べている高純度鉄についても、炭素偏析の効果の実験があるので紹介しよう¹³⁾。

次節に述べるが、高純度鉄に水素を添加しながら引張試験をすると、室温から約180Kの温度範囲では変形応力が低下し、170Kでは逆に硬化してほとんど変形せずに粒界破壊する（水素添加しなければ延性破断する）。これに80at.ppmの炭素を固溶させてやると、Fig. 4に示すように水素添加し

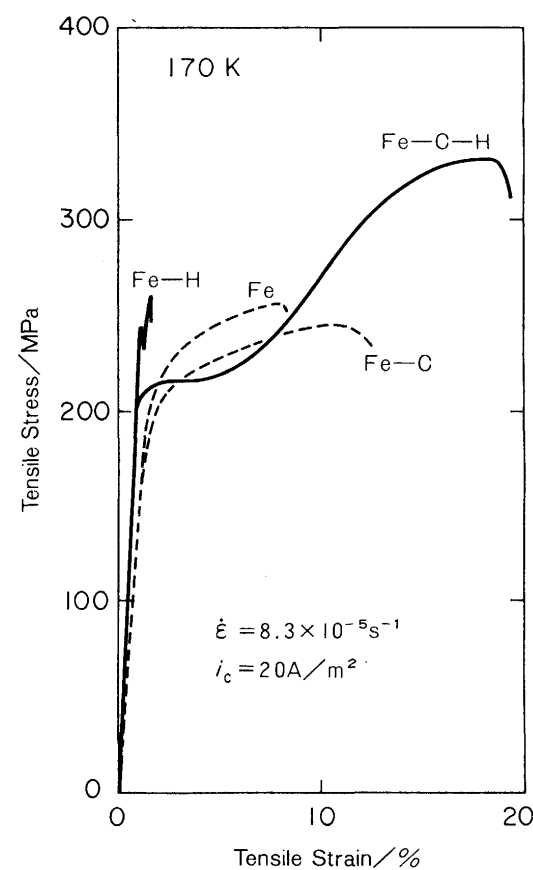


Fig.4. Stress-strain curves of high purity iron and that doped with 80at.ppm carbon tested with and without hydrogen charging¹³⁾.

ながら引張っても粒界破壊しない。
別の研究によれば、炭素の偏析は粒界破壊を促進している元素の種類によらず粒界破壊を抑制する⁶⁾。また、水素で粒界破壊させる場合には、粒界での水素濃度は炭素濃度よりも遙かに大きいことが期待される。したがって、炭素の効果は粒界破壊促進元素と粒界で相互作用してそれらの元素の作用を抑制するのではなく、炭素原子そのものが鉄の粒界結合力を増していると結論できる。このような炭素の効果はモリブデンの粒界破壊についても知られている¹⁴⁾。

4. 降伏応力の温度依存性に対する微量添加元素の影響（固溶軟化と固溶硬化）

4・1 鉄の変形機構

本節および次節では鉄の塑性変形に関する問題を取り上げるので、ここでまず鉄の変形機構について簡単に説明しておく。

鉄にかぎらず体心立方金属においては、刃状転位を動かすに要する応力はきわめて小さく、またその温度依存性も小さいが、同じ程度の速度でらせん転位を動かすに要する応力ははるかに大きく、低温になるほどますます大きくなる。したがって試験片に引張応力がかかると、まず分解剪断応力のもっとも大きい一次すべり系において刃状転位が

運動する。刃状転位が動けばその両端でらせん転位が形成されるから、刃状転位が動いたあとにはたがいに平行な多数のらせん転位が一次すべり面上に残される。この段階では刃状転位は増殖しないので、試験片の塑性変形への寄与は 10^{-4} 以下であり、いわゆる“降伏前微小歪み”を与える。

引張応力が増加すると、次に動くのは一次すべり系のらせん転位か二次すべり系の刃状転位かである。どちらが先に動くかは温度と試料の結晶軸方位による。一次系のらせん転位が先に動けば、らせん転位は二重交差すべりで増殖するので巨視的な変形を起こす。多量に存在するのは一次系のらせん転位だけであるから、運動する一次系らせん転位と切り合うことはなく単に弾性的相互作用が働いただけなので、初期の加工硬化は小さい。低温では一次系のらせん転位がいつそう動きにくくなっているの、それより先に二次系の刃状転位が動く。すると一次系のすべり面と交差する二次系のらせん転位が多数形成される。このあとで一次系のらせん転位が動いて降伏するのであるが、一次系のらせん転位ははじめから二次系のらせん転位を切って進むことになり、変形初期から加工硬化が大きくなる。以上のように降伏応力は一次系のらせん転位が動きはじめる応力である。

体心立方結晶中のらせん転位を動かすに要する応力が強く温度に依存することは理論的にも示されており、降伏応力の強い温度依存性は、不純物によるものではなく、らせん転位の特性によるものである。

4・2 降伏応力の温度依存性

上述のように、鉄その他の体心立方金属の降伏応力の強い温度依存性はこれら金属の本来の性質であるが、なお不純物の寄与がまったくないとも言えない。そこで純度の異なる高純度鉄二種類と他の研究者によるやや純度の劣る鉄についての降伏応力の温度依存性を比較したのがFig. 5⁴⁾で

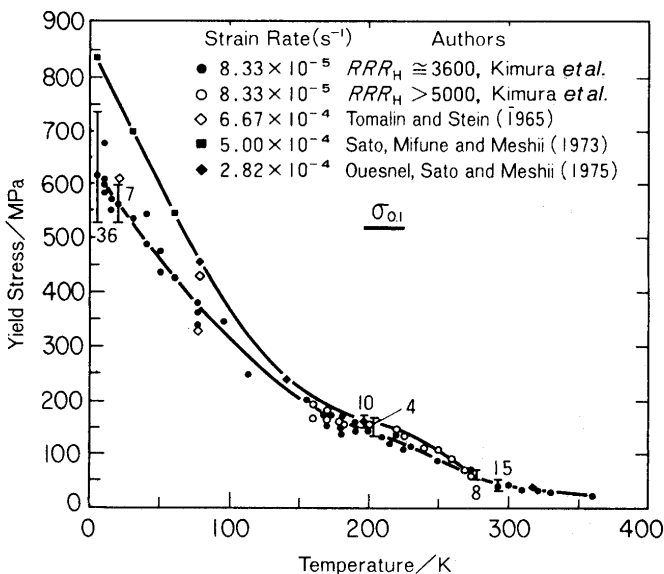


Fig.5. Temperature dependence of the yield stress of high purity iron with various degrees of purity⁴⁾.

ある。他の鉄での実験とは歪み速度が少し異なるなどの理由から厳密には比較できないが、降伏応力に若干の相違が見られる。とくに低温においてその相違が大きい。しかし純度の異なるわれわれの鉄の結果を見れば、この程度の純度ではもう降伏応力は純度に依存しなくなると結論できる。

ここで注意していただきたいのは、170K付近から常温付近の温度範囲で見られる曲線が上に凸の部分である。これをハンプと言う。これを拡大したのがFig. 6である。明らかに、純度の高い鉄ほど降伏応力が高い。普通、金属は純度がよくなれば軟らかくなると思われているから、これは常識に反する結果である。しかし、この逆転現象は、その温度範囲は金属の種類によるが、他の体心立方金属にも見られる一般的現象であり、固溶軟化とよばれる現象の一種である。なお、高純度鉄の場合のハンプは不純物として残留した酸素によるものではないかとの疑いをもたれたこともあったが⁹⁾、それは実験により明確に否定された¹⁰⁾。

このハンプの原因については二つの理論が提案されている。一つは、らせん転位がポテンシャル・エネルギーの山を越える過程について二つの独立の過程を考える理論であり、もう一つはそのポテンシャル・エネルギーの形に特殊なものを考える理論である。どちらが正しいかはまだ完全に決着したとは言えないようである。

4・3 炭素による固溶軟化と固溶硬化

Fig. 7は、高純度鉄に炭素を固溶させたときの降伏応力の変化を示したものである¹⁵⁾。炭素を添加するには、水素処理の最後の段階で水素にメタンを加える。ガスの温度とメタンの分圧を適当に選んでやれば、所望の濃度の炭素を添加

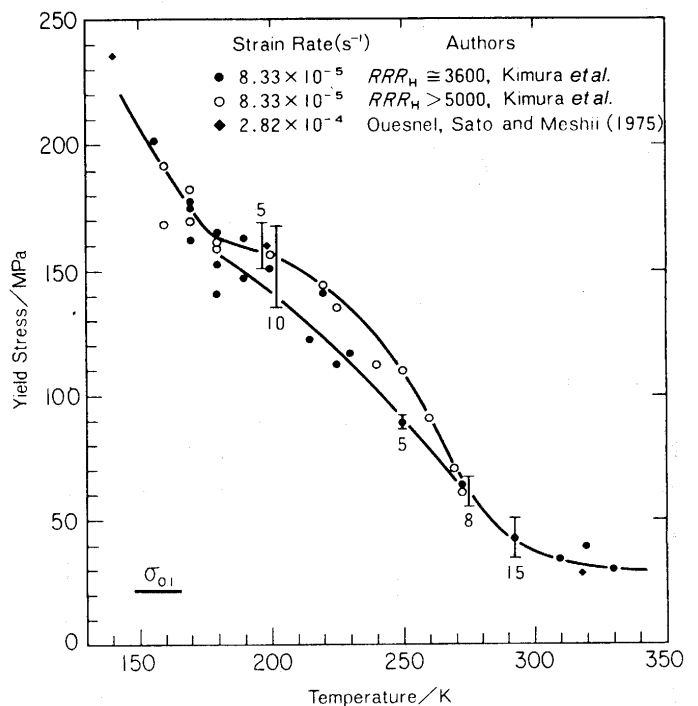


Fig.6. Enlarged figure of a part of Fig. 5, showing the "hump" between 170 and 330K. The numbers in the figure give the number of specimens tested at given temperatures⁴⁾.

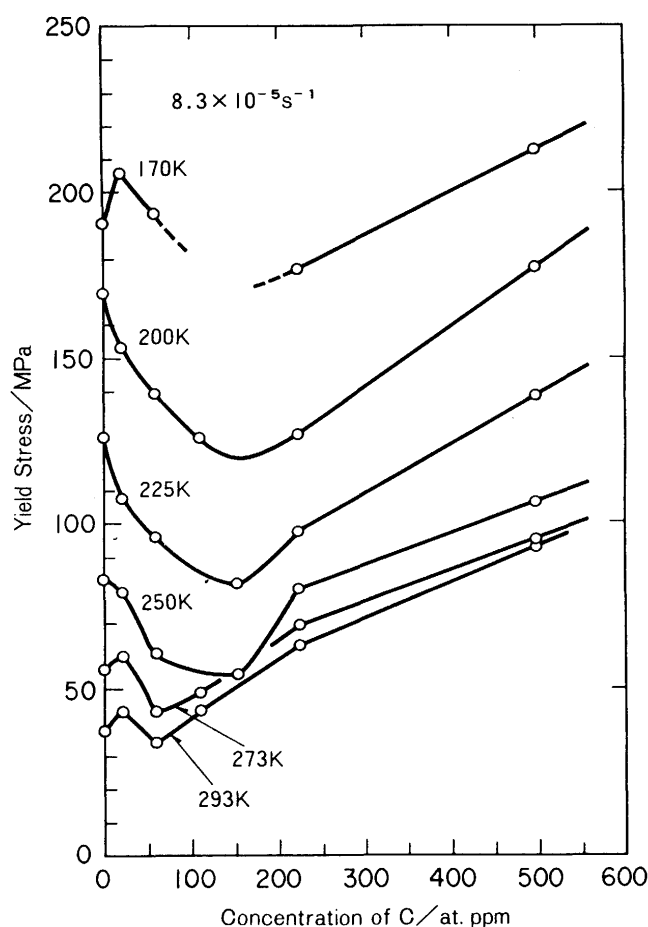


Fig.7. Change in the yield stress of high purity iron with the addition of carbon¹⁵⁾.

できる。炭素の分析は、2 節に述べたように、急冷して炭素を固溶させた場合と十分に析出させた場合との電気抵抗の差から計算した。1 mass ppmまでは十分信頼できる数値が得られる。

ハンプの温度範囲では炭素添加により軟化が起こる。ただし炭素量が増せば次第に硬化に転ずる。この実験ではハンプの温度範囲より外でどうなるかについては調べてないが、従来の結果を考えれば、硬化が期待される。

この軟化と硬化は、固溶炭素とらせん転位の弾性相互作用の結果として解釈するのが自然であるが、それだけでは軟化から硬化に転ずるところが完全には説明できないように思われる。Fig. 6 に示したように、十分脱炭された試料においても、多分置換型不純物によると思われる軟化が見られる。置換型不純物の転位との相互作用は炭素の場合より遙かに小さいであろうから、単に弾性相互作用のみならず、ハンプ発現の機構とも密接に関連した原因を考える必要がありそうである。

4・4 水素による軟化と硬化

鉄鋼の水素脆性の基礎研究の一環として、鉄の降伏応力もしくは変形応力に対する水素の影響はかなり以前から研究されていた。しかし、その真相が明らかになったのは、われわれの高純度鉄を用いての研究が行われてからである。

高純度鉄を用いての研究結果は従来の見解とまったく逆であり、純度が実験結果に大きく影響することの好例である。紙面の都合でここではごく簡単に結論だけを述べる。興味ある読者は文献を参照されたい¹⁶⁾。

通常の条件下では水素は鉄にはほとんど固溶しない。そこで、試験片を電解液に浸し電流を通じて電気分解によって試料表面に水素を発生させ、水素イオンとして試験片内に拡散させる。試験片の表面での水素の有効圧力は数万気圧にも相当するので、これと平衡して鉄に固溶する水素濃度は、正確には測定できないが、数十から100at.ppm程度になる。鉄中の水素の拡散は非常に速いので、電流を印加すると数十秒で試験片の内部にまで入るし、電流を絶てばやはり同じ程度の時間でぬける。

従来の研究では、試験片としては軟鋼もしくは99.9%程度の純度の電解鉄が用いられ、試験温度は常温であった。結果は実験条件によってかなり異なっているが、一般に受け入れられていた見解は、要約すれば次の通りである。すなわち、「上のような方法で鉄に水素を添加すると変形応力の数%にあたる硬化がおこる。ときには若干軟化するが、これは水素添加にともなう生ずる損傷のためである」。

高純度鉄での実験では、電解液をアルコール溶媒とし測定温度範囲を常温から170Kにまで上げた。結果は次のように要約できる。190Kから常温の間では鉄は水素添加によって軟化する (Fig. 8)。軟化量は変形応力の40%にもなることがある。軟化の程度は純度が低下するほど小さくなり、99.99%以下の純度になると常温ではむしろ硬化の傾向を示す。不純な鉄ではますます硬化が著しくなる。水素添加にともなう損傷は、同じ電解条件では純度が低いほど著しい。高純度鉄では軟化がおこっても損傷は認められない。変形はらせん転位の運動によっておこり、損傷による軟化に対して期待されるような刃状転位の運動によるものではない。

これらの結果は、水素によってらせん転位が動きやすくなったと考えればすべて説明できる。なぜ水素がそのような作用をもつのかは、推測すれば次のようである。水素は転位のまわりに偏析し、転位の芯の部分には水素濃度の高い領域ができる。これが鉄の原子間結合力に影響して、らせん転位のパイエルス力を低下させ転位を動きやすくする。水素は拡散速度が大きいので、この水素雰囲気は転位とともに移動するので、偏析した水素が転位の運動に対して抵抗となることはない。しかし180K以下の低温では偏析した水素はクラスターなど動きにくい形になり、転位の運動を妨げるので硬化する。

4・5 炭素と水素の複合添加の効果¹⁷⁾と、置換型溶質元素を含む鉄での水素の効果¹⁸⁾

前節の結果から判断すれば、従来軟鋼もしくは純度の低い鉄で水素による効果が見られていたのは、鉄—水素系本来の性質ではなく、鉄中の不純物と水素との相互作用の結果だということになる。この点を確認し、どのような条件

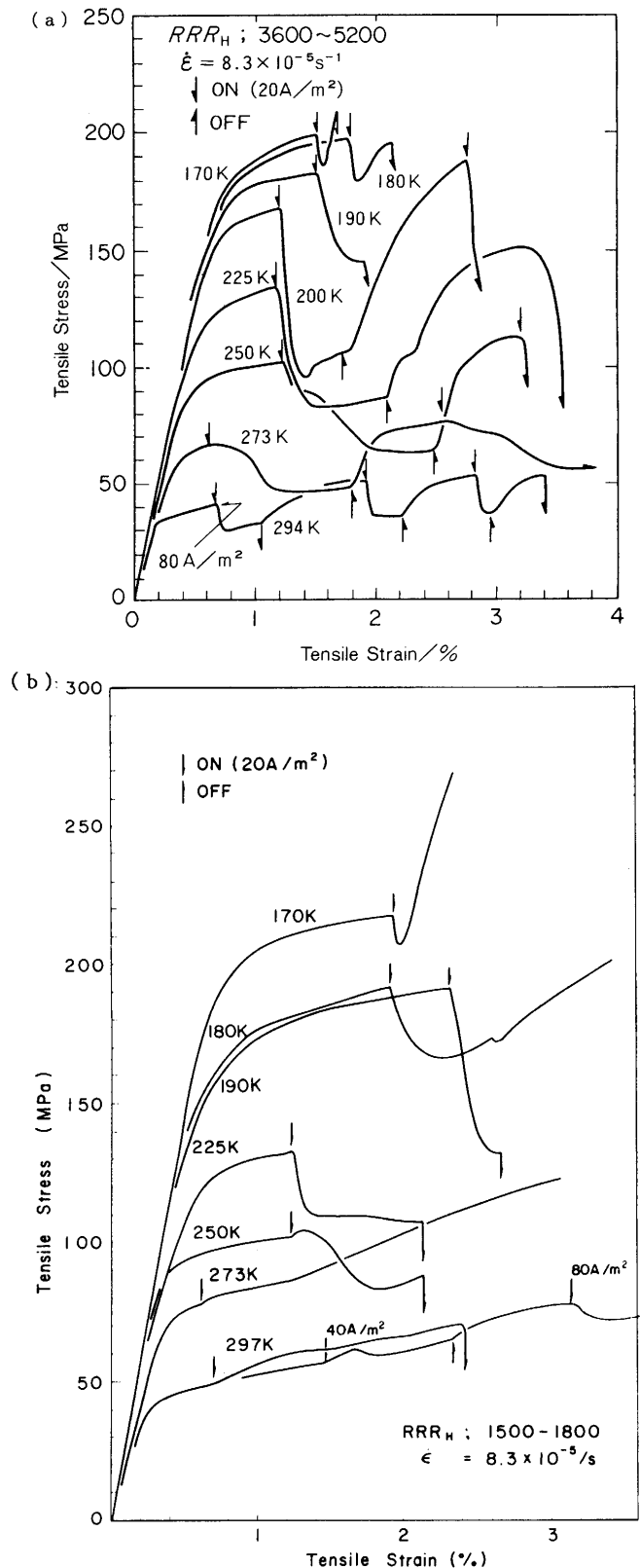


Fig.8. Effect of hydrogen charging on the flow stress of well-decarburized iron. (a) our high purity iron, (b) commercial high purity iron.

のときに水素による硬化が見られるのかを明らかにするために一連の研究を行った。

まず、炭素によって固溶軟化した状態と固溶硬化した状態の高純度鉄について水素の効果を調べた結果の一つをFig.

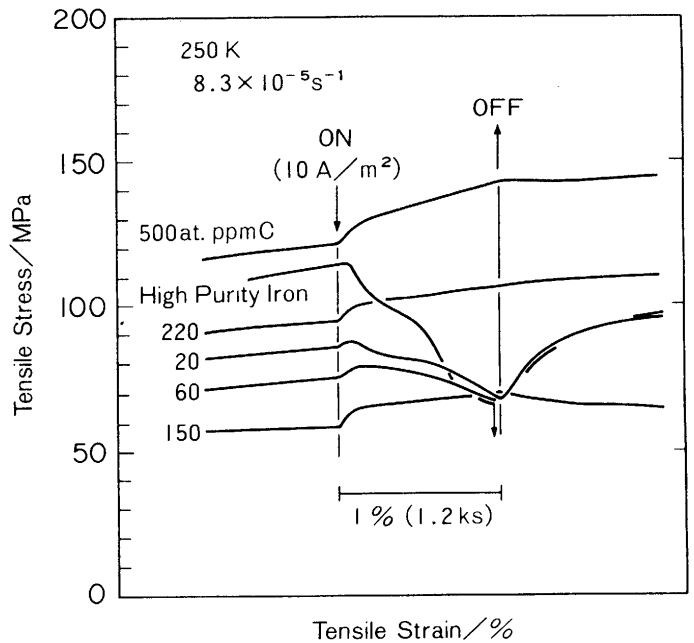


Fig.9. Effect of hydrogen charging on the flow stress of high purity iron doped with various amounts of carbon¹⁷⁾.

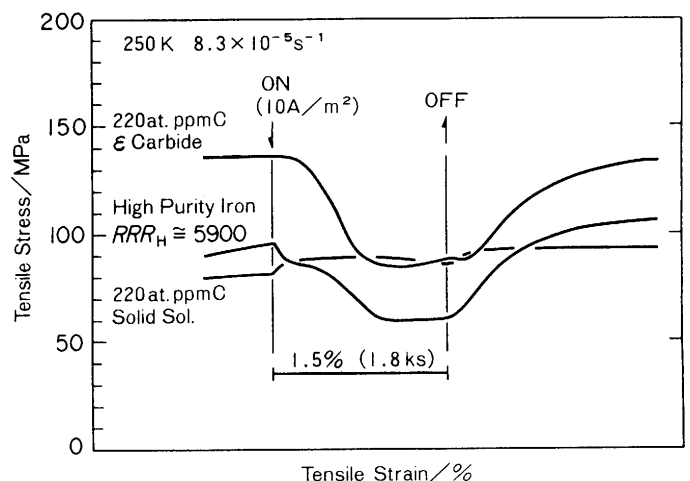


Fig.10. Different effects of hydrogen on the flow stress of high purity iron containing 220at. ppm carbon subjected to different heat-treatments¹⁷⁾.

9¹⁷⁾に示す。250Kでこし変形させてから、onとしてあるところで電解電流を流し水素を添加する。それまでの変形応力のレベルから、炭素濃度150ppmまでは固溶軟化しており、この濃度で軟化が最大となり、それ以上の炭素を加えると硬化に転ずることがわかる。そして150ppm炭素までは水素添加によって軟化し、炭素がそれ以上では水素によって硬化する。すなわち炭素による固溶軟化と水素による軟化とは加算性がある。固溶軟化は置換型の溶質元素を加えても起こり、やはり水素による軟化と加算性がある¹⁸⁾。いいかえれば、固溶元素による固溶軟化が限界にいたるまでは水素は軟化を生じ、固溶軟化が限界を越えて固溶硬化に転じてくると水素は硬化をおこす。この固溶硬化というのは、純鉄の変形応力よりも大きくなるということではなく、変

形応力そのものは純鉄より低くても、もっとも軟化した状態よりも変形応力が大きいということである。なお、以上のことは添加元素が固溶している場合のことである。Fig.10に固溶状態と析出状態での効果を示す。220ppmの炭素が固溶しているときは水素硬化を生じ、炭素が析出して析出硬化しているときは水素軟化することが明瞭に示されている。水素による硬化は水素単独の効果ではなく、溶質原子と水素原子の複合体が形成され、これが転位の運動に対する抵抗になって生ずるものと思われる。その証拠にはチタンなど水素との結合の大きな溶質が固溶すると水素硬化は大きくなる。

以上、高純度鉄に対するわれわれの研究の一端を紹介した。各節ごとにひととおりの結論を述べておいたので、あらためてまとめて結論とすることはない。この他にも、鉄鋼の基礎研究としては現在ではやや基礎的すぎるかも知れないが、高純度鉄の加工硬化とそれにおよぼす炭素の影響⁷⁾、点欠陥と炭素の析出などの研究がある。いずれは鉄鋼の基礎研究として皆様に関心をもっていただける時がくるものと思っている。

文 献

この記事は解説であるので、参考文献は探しやすいものを中心にし、数はなるべく少なくした。また総合報告は“たとえば”として引用した。

- 1) S. Takaki and H. Kimura : Scripta Metall., **10**(1976), p.1095
- 2) 木村 宏 : 日本金属学会会報, **24**(1985), p.376
- 3) 名越敏郎, 村木花也子, 佐々木 康, 坂倉 昭 : 日新製鋼技報, **63**(1990), p.1
- 4) H. Matsui, S. Moriya, S. Takaki and H. Kimura : Trans. Jpn. Inst. Metals, **19**(1978), p. 163
- 5) T. Ohfuji, S. Suzuki, S. Takaki and H. Kimura : Mater. Trans. JIM., **33**(1992), p. 138
- 6) たとえば, H. Kimura : Trans. Jpn. Inst. Metals, **29**(1988), p. 521
- 7) 熊谷淳一 : 東北大学大学院工学研究科博士論文 (平成元年 3 月)
- 8) 松井秀樹, 木村 宏 : 日本金属学会誌, **47**(1983), p. 294
- 9) K. Maruyama, M. Meshii and H. Oikawa : Acta Metall., **34**(1986), p. 107
- 10) R. Onodera, S. Takaki, K. Abiko and H. Kimura : Mater. Sci. Eng., **A141**(1991), p. 261
- 11) W. Frank, H. J. Engell and A. Seeger : Z. Metallkunde, **58**(1967), p. 452
- 12) S. Takaki and H. Kimura : Scripta Metall., **10**(1976), p. 701
- 13) 木村晃彦, 木村 宏 : 日本金属学会誌, **47**(1983), p. 807
- 14) H. Suzuki, H. Matsui and H. Kimura : Mater. Sci. Eng., **47**(1981), p. 209
- 15) H. Kimura, H. Matsui, S. Takaki and K. Oguri : Mechanical Properties of BCC Metals, ed. by M. Meshii, (1982), p. 125 [Met. Soc. AIME]
- 16) たとえば, 木村 宏 : 日本金属学会会報, **21**(1982), p. 26, また, H. Kimura : Scripta Metall., **21**(1987), p.319には, この問題に関するわれわれのグループの論文が下記18)を除きすべて挙げられている。
- 17) K. Oguri, S. Takaki and H. Kimura : Mater. Sci. Eng., **53**(1982), p. 223
- 18) T. Kimura, H. Matsui and H. Kimura : Proc. 8th Inter. Conf. Strength of Metals and Alloys, ed. by P. O. Kettunen, T. N. Lepistö and M. E. Lehtonen, (1988), p. 541 [Pergamon Press]