却では切刃全域にわたって大きな構成刃先の発生が認められるので、その生成脱落によって乾式穴あけの場合と同様に円錐面、円筒面ともに表面状況はよくない。ケロシン・ラード混合液を使用した穴あけでは切刃全域にわたって構成刃先の発生が認められず、円錐面、円筒面ともに仕上面状況は良好である。この場合、円錐面は穴あけの進行とともに取除かれるので穴の仕上面に直接関係しないが、円筒面の方は送りマークを残したまま仕上面あらさと直接関係するので、構成刃先の発生を制御することは良好な穴仕上面を得る重要な因子であるといえる。

VI. 結 言

以上、アルミニウム合金展伸材 5052-F 材を被削材として穴あけ加工を実施し、穴あけにおける切削を急停止してドリル切刃全域にわたる構成刃先の挙動を検討した。得られた結果を要約すれば、

- (1) 乾式穴あけなど構成刃先の生成が認められる場合、構成刃先の大きさは切刃の位置、すなわち、マージン部からチゼル部までの切刃部位によって異なり、ほぼ中間の切刃位置で構成刃先の大きさが最大となるようである。
- (2) ドリル切刃のすくい角は切刃部位によって大きく変化するが、すくい面上に生成付着した構成刃先が切削に関

与する場合、その実質的なすくい角はほぼ一定の値(本報では約 35°)をとり、その際の構成刃先の先端丸味半径もほぼ一定の値(本報では約 60μ)であった。

(3) 切削剤(本報ではケロシン・ラード混合液)を滴下使用した穴あけでは同一切削条件の乾式穴あけの場合に存在した構成刃先は切刃全般にわたって消滅し、このとき仕上面あらさは良好である。

(4) 構成刃先が切刃外端マージン部まで発達する場合、構成刃先の大きさは加工面、すなわち円錐面とくに加工穴面として重要な円筒面に大きい影響を与えるので、良好な仕上面を期待するには構成刃先の生成を押えることが大切である。

本報の実施に当り、その費用の一部は(財)軽金属奨学会の研究資金により、試料入手には日本軽金属(株)技術サービス課の各位に負う処が大きかった。付記して深甚なる謝意を表する。

文 献

- (1) C.J.Oxford: Trans. ASME, **72**(1955), 103.
- (2) 例えば、星 光一: 機械学会論文集, **5**(1939), 137.
- (3) 財満鎮雄, 岡崎忠雄: 機械学会論文集, **33**(1967), 641.
- (4) 結城明泰, 財満鎮雄: 軽金属, **22**(1972), 453.

軟鋼中の水素拡散における転位のトラップ効果

浅 野 滋* 原 和 久**
中 井 揚 一*** 大 谷 南海男****

Shigeru Asano, Kazuhisa Hara, Yoichi Nakai and Namio Ohtani: The Trapping Effect of Dislocations on Hydrogen Diffusion in Mild Steel. Diffusion coefficients of hydrogen in a mild steel were measured by the method of electrochemical permeation at room temperature and above. In order to evaluate the trapping effect of dislocations, the influence of cold work and quenching treatments on hydrogen diffusion was examined in detail, together with the observation of recovery processes in annealing. The results obtained are summarized as follows: (1) The diffusivity of hydrogen was significantly decreased by cold work. Its variation ranged over three orders of magnitude at 20°C . (2) It was shown from recovery that the trapping effect due to cold work was attributed to dislocations, but not to void-type defects as often suggested. (3) The dislocations produced by martensitic transformation gave rise to just the same trapping effect as the dislocations produced by cold work. (4) It was shown from temperature dependence of hydrogen diffusion that the binding energy of hydrogen with dislocations was 6300 cal/mol , which agreed well

* 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学大学院, 現在: 揖斐川電気工業株式会社 (Graduate School, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Ibigawa Electric Industry Co., Ltd., Oogaki)

*** 川崎製鉄株式会社技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba)

**** 名古屋工業大学, 現在: 九州大学工学部 (Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

with the estimate from internal friction. (5) The method of estimation of dislocation density from the apparent diffusivity of hydrogen was established, which was confirmed to provide reasonable values of dislocation density.

(Received January 21, 1974)

I. 緒 言

鉄鋼中の水素の挙動については、構造用材料の遅れ破壊現象との関連から数多くの研究が行なわれ、とくに拡散の異常性に対して大きな関心が寄せられてきた。今日までに知られている水素拡散の実験結果によれば、高温の拡散係数はほぼ一致した値が得られているが、低温(主として室温付近)の拡散係数は測定者により著しく異なっており、また高温領域からの外挿にくらべてきわめて小さい値が報告されている。このような低温異常性は、表面効果によるみかけの現象にすぎない場合もあるが、一般には水素と格子欠陥との相互作用に起因するものとされ、トラップ効果として取りあつかわれている。しかし、このトラップ効果には今のところ不明な点が多く、とくにどの種類の格子欠陥がどのような役割をはたすのか明確にされてはいない。

格子欠陥によるトラップ効果の研究としては、鉄中の水素拡散におよぼす塑性変形の影響^{(1)~(5)}が古くから詳細に調べられてきた。また最近では、固溶合金元素⁽⁶⁾⁽⁷⁾や析出物⁽⁸⁾⁽⁹⁾、粒界⁽¹⁰⁾の効果も調べられ、さらに、空洞型欠陥の役割⁽¹¹⁾や固溶水素の自己トラップの可能性⁽¹²⁾についての検討も行なわれている。このように、トラップ効果の要因は数多く知られているが、とくに低合金鋼におけるトラップ効果では、塑性変形によって生じる種々の欠陥が最も重要な役割をはたすものと考えられている。しかしこの場合でも、現象を支配する欠陥の素性は必ずしも明らかにされていない。塑性変形の影響に関する従来の研究では、転位の有効性についてはやや懐疑的な見解が多くみられ、むしろボイドやクラックなど空洞型欠陥の有効性を強調する傾向があった⁽⁴⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。しかしながら一方では、内部摩擦実験で水素の冷間加工ピークが観測されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、転位が水素の挙動に少なからぬ影響力をもつこともまちがいない。以上の事実から考えれば、転位のトラップ効果に関する知識はまだ確立されていないのが現状であろう。

本研究の目的は、電気化学的透過法により軟鋼中の水素の拡散係数を測定して、転位のトラップ効果を実証しようとするものである。前報⁽¹⁷⁾において著者らは、水素透過の測定値にトランジェント解析法を適用してトラップ効果や表面効果を分析し、拡散係数の真の値を $D(20^{\circ}\text{C}) = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と推定した。本報ではこの値を基準として、転位の導入による拡散係数の変化について検討する。さらに、転位の消滅過程における水素拡散の観測から、転位そのものの効果と他の欠陥の寄与とを分離する。また、水素拡散の温度依存性から水素と転位との相互作用を解析し、結合エネルギーや転位密度の評価を試みることにする。

II. 実験方法

試料の組成および測定法の詳細は前報⁽¹⁷⁾に示した。軟鋼(SS 41, 0.17% C)の焼鈍試料に対して、室温における圧延変形またはオーステナイト領域からの急冷却によって転位を導入した。このようにして発生した転位の状態は、試料のビッカース硬度やX線回折の{211}ピークの半値幅の測定によりつねに監視するとともに、主要な試料については透過電子顕微鏡観察も行なった。なお、材料として炭素量のやや多い軟鋼を用いた理由は、塑性変形によるばかりではなく、変態をとまらぬ急冷却によっても、同一試料に多数の転位を導入しようとするためである。試料中の炭素量の影響は、ここで用いた試料の程度ならば、以下に示す転位の効果にくらべてほとんど無視できるものであり⁽¹⁸⁾、これは脱炭試料や電解鉄試料との比較からも確認される⁽¹⁷⁾。

水素拡散の測定は、厚さが0.03 cm から0.1 cm までの板状試料を用いて、電気化学的透過法により主として20°Cで行なった。すなわち、試料の片面(カソード側)において、 $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mg/l As}_2\text{O}_3$ 水溶液中で電流密度 $i_a = 2.8 \text{ mA/cm}^2$ で陰極電解により水素を吸収させ、試料の裏面(アノード側)において、 0.2 N NaOH 水溶液中でイオン化電流密度 i_a として透過水素を検出した。水素の拡散係数 D は、 i_a の時間変化(トランジェント)を $\log \sqrt{t} i_a(t)$ vs t^{-1} にプロットしなおし、その傾きを測定してつぎの関係から決定した⁽¹⁷⁾。

$$\log \sqrt{t} i_a(t) = -\frac{0.1086 L^2}{Dt} + 5.88 + \log C \sqrt{D} \quad (1)$$

ここで、 L は試料の板厚、 C はカソード側表面における水素の固溶量である。なお式(1)において、 i_a と C の単位はそれぞれ $\mu\text{A/cm}^2$, $\text{cm}^3 \text{ H}_2(\text{NTP})/100 \text{ g Fe}$ とし、他のパラメーターはすべて cgs 単位系で表わされたものとする。

ここに示したトランジェント解析は、試料に吸収されたすべての水素の状態を反映するものではなく、測定時間内に運動している水素(拡散性水素)の挙動のみを検知する方法である。したがって前報⁽¹⁷⁾で示したように、欠陥密度が十分に低い焼鈍状態では、トラップ効果にほとんど左右されない D の真の値を得ることも可能であり、また一方、欠陥密度が著しく増加した場合には、トラップ効果の変化をきわめて敏感に追跡することが可能である。さらに、このようにして得られた D の値が試料内部の拡散過程のみを反映したものであることを保証するために、以下の測定ではつねに試料寸法依存性を点検して、水素の吸収・放出過程における表面効果を除去した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。すなわち、寸法によらず一定の結果を与えるよう、十分な板厚の試料による測定値のみを採用することにした。

III. 実験結果

1. 冷間圧延の効果

まず、塑性変形の影響を調べるために、焼鈍材に対して冷間圧延を行なった。Fig.1は、板厚 $L=0.03$ cm の焼鈍および圧延試料における水素透過曲線 $i_a(t)$ の測定例である。この結果によれば、圧延率の増加とともに水素透過の応答は著しく遅延するが、定常値 $i_a(\infty)$ はあまり大きく変化しないことがわかる。すなわち、冷間圧延によって発生した種々の格子欠陥は、水素の拡散係数 D を著しく減少させるとともに、それに見合うだけ固溶量 C を増大させたことを示している。なお、このような試料における転位密度の相対的变化をみるために、圧延率とX線回折ピークの半値幅 B との関係を Fig.2 に示し、またそれに対応する転位の分布状態を Photo.1 に示しておく。

Fig.1 Effect of cold work on the transient curve of hydrogen permeation measured at $T=20^\circ\text{C}$ and $i_c=2.8$ mA/cm².

Fig.2 Relation between percentage cold reduction and X-ray broadening of {211} diffraction line.

Fig.3は、圧延率に対して、透過曲線からきめられた D (20°C) の値をプロットしたものである。焼鈍状態 ($D=7 \times 10^{-5}$ cm²/sec) を基準にすれば、圧延による D の減少は約3桁にもおよぶ大幅な変化であり、またこれは Fig.2 に示した B の変化とはほぼ対応している。この事実、水素拡散と転位密度とが密接な関係をもつことを示唆するものである。Fig.4は、 D の温度依存性をアレニウス・プロットで示したものである。この結果から、焼鈍試料の拡散定数としては $D_0=1.05 \times 10^{-3}$ cm²/sec, $Q=1800$ cal/mol を得る。拡散の活性化エネルギー Q は、圧延によってみかけ上大

Photo.1 Distributions of dislocations in an annealed specimen (a) and a 40% rolled specimen (b).

Fig.3 Relation between percentage cold reduction and hydrogen diffusivity at 20°C .

Fig.4 Effect of cold work on the Arrhenius plots of hydrogen diffusivity.

きく増加し、たとえば40%圧延試料では $D_0=2.4 \times 10^{-1}$ cm^2/sec , $Q=8100$ cal/mol となる。このように、水素拡散は冷間圧延によって著しい影響を受け、 $D(20^\circ\text{C})$, D_0 , Q のいずれの値も大きな変化を示した。以下では、主として $D(20^\circ\text{C})$ の値に注目しながら、種々の格子欠陥の有効性を分析する。

2. 圧延試料の回復

塑性変形によって発生した種々の欠陥、たとえば転位や空格子点、ボイド、クラックなどの寄与を分離するため、欠陥の消滅過程におけるトラップ効果の回復現象を調べた。40%圧延試料に対して、いろいろな温度で1 hrの真空焼鈍を行なった後炉冷し、 20°C における水素拡散係数を測定した。Fig.5は、 $D(20^\circ\text{C})$ と焼鈍温度との関係を示すものである。トラップ効果の回復ステージは、 350°C から 700°C までに限定されており、また約 500°C を境にして2段階の変化がみられる。さらに、Fig.5からわかるように、試料のビッカース硬度 H_v やX線回折ピークの半値幅 B の変化もほぼ同様の回復挙動を示している。したがって、 D の主要な変化は、加工硬化組織の回復・再結晶に対応するものであり、いいかえれば、転位が再配列を行ないながら消滅していく過程に相当するものと考えられる。

Fig.5 Variation of hydrogen diffusivity at 20°C , Vickers hardness and X-ray broadening with annealing temperature for the specimens rolled by 40% reduction.

焼鈍温度が 350°C 以下または 700°C 以上においては、焼鈍時間を20 hrに延長しても、 D は大きく変化していない(Fig.5)。すなわち、低温で消滅してしまう欠陥や高温でも残存する欠陥は、トラップ効果の原因とは考えられない(後述)。したがって、塑性変形の場合には、トラップ効果に最も密接な関係をもつ格子欠陥として転位を想定することが自然であろう。そこで、この現象が塑性変形の場合

のみにかぎらず転位の一般的性質にもとづくことを確かめるために、つぎに、変態を利用して転位を導入した場合についても調べることにする。

3. 変態をともなう急冷却の効果

焼鈍試料を各種温度に1時間保持した後、 0°C の水中に急冷却した。Fig.6は、保持温度に対して $D(20^\circ\text{C})$, H_v , B の測定値をプロットしたものである。軟鋼試料(0.17% C)を 800°C 以上から急冷却した場合にみられる D の著しい減少は、マルテンサイト変態の効果を示すものにはほかならない。このことは脱炭試料(0.005% C)においてその効果が抑制されることからわかる。またこの場合も、 D の減少は H_v , B の増加と同時に起こることが注目される。Fig.7は、 950°C からの水冷試料に対して、Fig.5と同一条件で測定された焼鈍回復特性を示すものである。この結果から、水冷試料におけるトラップ効果の回復は、 D , H_v , B のいずれの変化をみても圧延試料の場合と本質的に同じものと考えることができる。したがって、変態によるトラップ効果の出現・回復は、やはり転位の発生・消滅過程とよく対応するものと考えられる。

高温からの急冷処理によっては、転位のほかに、空格子点や固溶炭素原子などの点欠陥も増加し、また巨視的なひずみが生じる場合もある。そこでFig.6を注意深くみると、保持温度が変態点以下であっても、 D の値はもとの焼鈍状態にくらべてやや小さいことがわかる。またFig.7の

Fig.6 Variation of hydrogen diffusivity at 20°C , Vickers hardness and X-ray broadening with quenching temperature for the specimens pre-annealed and decarburized.

Fig.7 Variation of hydrogen diffusivity at 20°C, Vickers hardness and X-ray broadening with annealing temperature for the specimens quenched from 950°C.

結果を水冷直後の Fig.6 とくらべると、 D の値は 350°C 以下においてもいくらか回復している。このわずかな変化は、転位以外の欠陥の寄与を示すものかもしれないが、350°C 以上でおこる主要な変化にくらべれば問題にならない程度である。

IV. 考 察

水素拡散の遅延現象すなわち格子欠陥のトラップ効果に関する従来の研究では、転位の役割をやや軽視する傾向があり、その理由が必ずしも明確ではなかった。本研究は、まず表面効果やトラップ効果に左右されない真の拡散係数の値⁽¹⁷⁾を基準にとり、これに対して転位の発生・消滅過程における D の絶対値の変化を測定したものである。その結果によれば、塑性変形とマルテンサイト変態の影響をみるかぎりでは、水素の拡散挙動を支配するのはむしろ転位であって、その他の欠陥の役割は副次的なものではないかと考えられる。そこで以下においては、主として塑性変形の効果に問題をしぼり、転位の寄与に対して従来から論じられてきた空洞型欠陥や点欠陥の有効性を比較し、さらに、水素拡散と転位密度との関係を検討することにする。

空洞型欠陥の有効性が論じられた研究の一つとして、ここでは Evans と Rollason による実験⁽⁴⁾⁽⁹⁾をとりあげる。彼らは、水素拡散におよぼす塑性変形の効果を詳細に調べ、とくに拡散係数の減少が試料の比重の減少と同時に起こることに注目した。このような比重の変化は、塑性変形によって析出物の周辺などに生じたクラックやボイドの空

洞体積に起因するものと考えられる。そこで彼らは、試料の組成、熱処理や変形様式にかかわらず、 D の変化が比重変化のみによって記述できることを確かめて、トラップ効果の主要原因を空洞型欠陥と断定した。しかしながら、彼らのように欠陥の発生過程(塑性変形)のみをみているかぎりでは、種々の欠陥の効果が分離されず、空洞と同時に発生した転位や空格子点などの寄与も否定されないことになる。

そこで、本研究の Fig.5 に示す欠陥の消滅過程を調べてみると、トラップ効果の回復は 700°C 以下の焼鈍で完了することがわかる。一方 Evans と Rollason の測定結果をみると⁽⁴⁾、空洞の消滅による比重の変化は、700°C 以上においてもなお継続することが確認される。このような事実は、トラップ効果がむしろ空洞以外の欠陥に起因することを示すものである。変態にともなっておこる同様の現象も、空洞型欠陥の寄与として説明することは困難であろう。

また、塑性変形された鉄(軟鋼)については、室温以上における回復挙動が電子顕微鏡⁽¹⁹⁾、電気抵抗⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、X線回折⁽²¹⁾などによって調べられている。その結果によれば、空格子点の消滅や侵入型固溶原子の析出は、400°C までの比較的低温で終了してしまい、それより高温では、転位の消滅が再配列および再結晶の2段階によっておこるものとされている。この観点から Fig.5 あるいは Fig.7 をみると、空格子点や侵入型固溶原子などの点欠陥は、トラップ効果にほとんど寄与しないことがわかる。さらに、500°C 付近でみられる2段階の回復(Fig.5)は、電気抵抗⁽²⁰⁾やX線回折⁽²¹⁾の観測結果と同様に、転位の消滅過程に特有の変化と考えてよい。したがってこの場合、鉄中の水素の拡散挙動は、トラップ効果の原因をすべて転位に帰することによってのみ合理的に理解されるものであろう。

一方 Oriani⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は、多くの研究者の実験結果を解析して、トラップ効果から予想される転位密度と実際の転位密度との間に数桁のくいちがいがあることを指摘し、転位よりもむしろ析出物や空洞に付随する内部界面(internal surface)をトラップ効果の主要原因と考えた。しかしながら、上に示したようにトラップ効果の出現・回復過程をみるかぎりでは、そのような内部界面の役割もやはり副次的なものとしか考えられない。そこで転位のトラップ効果を考えるときに検討すべきもう一つの問題点として、トラップ効果と転位密度との量的関係を明らかにする必要があり、そのために Fig.4 の温度依存性から転位と水素の相互作用を解析することにする。

一般に、格子欠陥の影響下で測定されるみかけの拡散係数 D_{app} はつぎのように表わされる⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾。

$$D_{app}(T) = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 + K \exp(E_B/RT)} \quad (2)$$

ここで、 D_0 と Q は格子欠陥の影響をうけない状態で測定される拡散定数であり、 E_B は水素と格子欠陥との結合エ

エネルギー, K は欠陥密度に比例するパラメーターである。この式(2)の近似表現を求めれば, 欠陥密度の大小(または温度の高低)に応じてつぎようになる。

$$D_{app}(T) \approx D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \text{ for } K \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \ll 1 \quad (3)$$

$$D_{app}(T) \approx \frac{D_0}{K} \exp\left(-\frac{Q+E_B}{RT}\right), \text{ for } K \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \gg 1 \quad (4)$$

これはいずれもアレニウス型の温度依存性を示している。Fig.4の実験結果において, 焼鈍試料はほぼ式(3)の状態とみなすことができるので⁽¹⁷⁾, その測定値から

$$D_0 = 1.05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}, Q = 1800 \text{ cal/mol} \quad (5)$$

が得られる。一方40%圧延試料は, アレニウス・プロットの直線性と傾きの変化から, 式(4)の状態に相当するものとみなされる。すなわち, 拡散定数のみかけの測定値から

$$K = 4.4 \times 10^{-3}, E_B = 6300 \text{ cal/mol} \quad (6)$$

が得られる。なお, 近似式によらず式(2)を適用した場合はFig.4のなかの破線で示されている。このとき10%圧延試料では

$$K = 0.3 \times 10^{-3} \quad (7)$$

となる。式(6)の E_B の値は, 格子欠陥の種類を仮定せずに得られたものであるが, 内部まざつ実験から推定されている転位との結合エネルギーの値⁽¹⁵⁾ $6400 \pm 1600 \text{ cal/mol}$ とよい一致を示す。この結果もまた, トラップ効果における転位の有効性をうらづけるものといえる。

最後に, 式(6), (7)に得られた K の値から転位密度 ρ を評価し, Oriani⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が指摘した前述の矛盾点について検討してみる。式(2)で表現されたトラップ効果が転位に起因するものとすれば, K と ρ はつぎのように関係づけられる⁽¹⁸⁾。

$$K \approx \pi r_e^2 \rho \quad (8)$$

ただし, r_e は転位の有効半径とする。ここでいう有効半径とは, 1本の転位の近傍でトラップ・サイトとして働く領域を意味するものであり, core radius などとはちがって, 転位と水素との相互作用の性質からきまるパラメーターである。これに関してHam⁽²²⁾は, 不純物の析出現象として転位近傍の応力拡散を解析し, 転位の effective capture radius を定式化した。Hamの計算によれば, 刃状転位の effective capture radius は鉄中の炭素や窒素に対して $14 \text{ \AA}$ となる。この結果は, 式(8)の r_e と等価なものとはいえないが, 鉄中の水素に対しても r_e の目安を与えるものと考えてよい。そこで, 転位密度の大きさの程度をみるために, Hamの結果を考慮して $r_e \approx 10^{-7} \text{ cm}$ と仮定すれば, 式(8)からつぎの関係が得られる。

$$\rho \approx 3 \times 10^{13} K (\text{cm}^{-2}) \quad (9)$$

すなわち, 水素拡散の測定からきめられた K の値を用いて転位密度を計算すれば, 40%圧延の場合は $\rho \approx 1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 10%圧延の場合は $\rho \approx 0.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となる。本研

究で転位密度の値は実測されていないが, 上のようにトラップ効果から見積られた ρ の値は, Photo.1の加工状態に対応する値として妥当なものと考えられる⁽¹⁹⁾。したがって, 少なくともFig.4の実験結果に式(2), (9)を適用するかぎりでは, 転位密度とトラップ効果との間にOrianiの指摘した矛盾はありえない。本研究とOriani論文⁽¹⁴⁾との間には, トラップ効果のモデルや計算の仮定に本質的な差異はないと考えられるので, おそらくOrianiの採用した測定データに問題があるのではないかと思われる⁽¹⁸⁾。

軟鋼中の水素の拡散挙動について本研究で得られたすべての結果は, 転位のトラップ効果として無矛盾に説明されるものであって, 転位以外の欠陥の効果はほとんど検出されていない。従来から過少評価されがちであった転位の有効性は, このように明らかなものとなったが, さらに今後は, 複雑な組織をもつ高張力鋼においても転位の役割を明確にし, とくに遅れ破壊との関連を調べるのが重要な問題となろう。

V. 結 論

本研究は, 電気化学的透過法によって軟鋼中の水素の拡散係数を測定し, 塑性変形と相変態の影響を調べたものである。得られた結果はつぎのようにまとめられる。(1)水素の拡散係数は冷間圧延によって著しく減少し, その変化は 20°C において約3桁におよぶものであった。(2)欠陥の消滅過程における拡散係数の変化から, 塑性変形の影響はすべて転位のトラップ効果に起因することがわかり, 空洞型欠陥や空格子点の寄与はほとんど検出されなかった。(3)マルテンサイト変態によって導入された転位も, 塑性変形の場合と全く同様のトラップ効果を示した。(4)水素拡散の温度依存性の解析から, 水素と転位との結合エネルギーとして 6300 cal/mol なる値を得た。(5)水素拡散の測定値をもとにして転位密度の概算法を定式化し, 妥当な結果が得られることを確認した。

最後に, 本研究における水素透過の測定は, 名古屋工業大学の藤嶋芳雄氏, 伊藤哲夫氏らの協力のもとに行なわれたことを記し, ここに謝意を表す。

文 献

- (1) L.S.Darken and R.P.Smith: Corrosion, **5**(1949), 1.
- (2) H.Schumann and F.Erdmann-Jesnitzer: Arch. Eisenhüttenw., **24**(1953), 353.
- (3) M.L.Hill and E.W.Johnson: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 717.
- (4) G.M.Evans and E.C.Rollason: J.Iron Steel Inst. (London), **207**(1969), 1591.
- (5) J.Y.Choi: Met.Trans., **1**(1970), 911.
- (6) J.O'M.Bockris, M.A.Genshaw and M.Fullenwider: Electrochim. Acta, **15**(1970), 47.
- (7) W.Dresler and M.G.Frohberg: J.Iron Steel Inst. (London), **211**(1973), 298.

- (8) J.F.Newman and L.L.Shreir: J.Iron Steel Inst. (London), **207** (1969), 1369.
- (9) G.M.Evans and E.C.Rollason: J.Iron Steel Inst. (London), **207** (1969), 1484.
- (10) B.Chew and F.T.Fabling: Met.Sci.J., **6** (1972), 140.
- (11) H.G.Ellerbrock, G.Vibrans and H.P.Stüwe: Acta Met., **20** (1972), 53.
- (12) K.Ono and L.A.Rosales: Trans.Met.Soc.AIME, **242** (1968), 244.
- (13) R.A.Oriani: *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ed. by R.W.Staehle, NACE, (1969), 32.
- (14) R.A.Oriani: Acta Met., **18** (1970), 147.
- (15) R.Gibala: Trans.Met.Soc.AIME, **239** (1967), 1574.
- (16) C.M.Sturges and A.P.Miodownik: Acta Met., **17** (1969), 1197.
- (17) 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 大谷南海男: 金属学会誌, **37** (1973), 301.
- (18) 浅野 滋, 中井揚一: 鋼における水素の挙動(II), 鉄鋼基礎共同研究会シンポジウム資料, (1973), 35.
- (19) A.S.Keh: *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Ed. by J.B.Newkirk and J.H.Wernick, Interscience Pub., (1962), 213.
- (20) J.Takamura, I.Takahashi and M.Amano: Trans. ISIJ, **9** (1969), 216.
- (21) K.Tanaka and T.Watanabe: Japan.J.Appl.Phys., **11** (1972), 1429.
- (22) F.S.Ham: J.Appl.Phys., **30** (1959), 915.

示差熱分析法による変態線図の測定*

新井 透** 伊藤卓雄** 小松 登**

Tohru Arai, Takuo Ito and Noboru Komatsu: Determination of Transformation Diagram by Differential Thermal Analysis. A simple measuring apparatus was contrived to determine isothermal and continuous cooling transformations of steels with simple procedures by the method of differential thermal analysis. Specimens and references 1mm in diameter were prepared, respectively, and a thermocouple was welded to each of them. This apparatus comprises an austenitizing and cooling furnace and an isothermal salt bath.

The TTT diagram and the Ms temperature of SUJ2 bearing steel were determined by this method, and the results were in good agreement with those obtained by the metallographic or Greninger-Troiano method. The CCT diagram of S45C structural carbon steel was also found to have satisfactory accuracy for practical purposes. In this method, it was permissible for the specimens to be subjected to plastic deformation during the measurement, so that the CCT diagram for the steel being thermomechanically treated could be obtained. The method can also be used for obtaining the CCT diagram for cast iron cooled from the molten state. The DTA method for measuring transformations seems to be of great practical value in obtaining transformation diagrams which are required not only for heat treatment but also for thermomechanical treatment, welding and casting.

(Received January 21, 1974)

I. 緒 言

鋼の変態線図を測定する方法として、これまで、(1)熱膨張測定法、(2)磁気分析法、(3)電気抵抗測定法、(4)組織観察法などが、一般的に使われている。しかし、いずれの方法にも、大きな労力や時間を要するとか、特殊で複雑な装置を要する、などの難点がある。そこで我々は熱分析法ならば、比較的小さい労力と簡単な設備で、CCT図やTTT図を作成することができると考えて、変態線図の作成に適した熱分析装置を作製しようとした。

従来、変態線図の測定に熱分析が用いられた例は数少なく、木原らによる溶接用連続冷却変態線図の測定⁽¹⁾ぐらいである。また、これまで数多く作られた、熱膨張によるCCT図に付記されている、試片の冷却曲線には、パーライ

ト、ベイナイト、マルテンサイトの変態開始線付近に、発熱による変曲点が見られることが多いが、これらの変曲点は必ずしも変態開始線と一致していない。おそらく、膨張によって決定される変態開始よりも、低温に変曲点が見われる⁽²⁾のが一般的であろう。また、試片の冷却曲線に、変曲点が見われていないことも多い。したがって、一般には熱分析法は変態線図の測定には不向きであると考えられているようである。

しかしながら、熱分析法には以下のような利点がある。(i)試片に熱電対さえ連結されていれば、測定可能であるので、(1)(2)(3)に比べて装置が簡単である。(ii)1個の試片で、一冷却速度あるいは一恒温保持の間の、変態の開始・終了の測定が可能であるので、(4)に比べて時間と

** 株式会社豊田中央研究所(Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya)

* 1969年4月金属学会東京大会に発表