浅野らの“電解水素チャージによる鉄鋼の固溶硬化と 異常軟化現象”論文でよせられた高純度鉄の 水素チャージによる軟化についての批判への回答

(Reply to the Comment made by Asano et al. on the Hydrogen Induced Softening in High Purity Iron in their Paper, “Lattice Hardening and Anomalous Softening of Iron and Steel Caused by Electrolytic Hydrogen Charging”.)

木村 宏* 松井秀樹* 森谷信義** 木村晃彦***
(Hiroshi Kimura, Hideki Matsui, Shingi Moriya and Akihiko Kimura)

浅野ら⁽¹⁾は表題の論文において、鉄鋼の変形応力に対する電解水素チャージの効果を慎重に検討し、鉄鋼においては水素チャージにより硬化するのが本質的效果であり、軟化は電解水素チャージ中におこる表面層での水素析出に伴う転位発生が原因である副次的効果であると結論した。電解鉄程度以下の純度の鉄および鋼において見られる常温での水素チャージによる軟化は、主として水素析出に伴う試料の損傷が原因であることは、羽木ら⁽²⁾によっても実証されており、この種の研究においては、試料の損傷による副次的効果を分離しなければならないという浅野らの指摘は誠に当を得たものと言えよう。

一方、われわれは、高純度鉄に水素チャージするといちじらしい軟化のおこることを見出し⁽³⁾、これは水素チャージに伴う損傷によるものではなく本質的效果であることを繰返し述べて来た^{(4)~(6)}。しかし浅野らはこの高純度鉄における軟化も損傷が原因であるとして説明できると論じているので、改めてわれわれの実験結果を要約し、この軟化が本質的效果であることを述べ、浅野らの批判に答えたい。

われわれは引張試験中に水素チャージを行う方法と並行して、常温で水素チャージを行ってから低温(77~260 K)の非電解質溶液中に試料を急冷し(もちろん電圧も印加しない)、引張試験を行った。その結果、190 K 以下では硬化、200 K 以上では軟化のおこることを見出した。この硬化ならびに軟化の温度範囲は、水素チャージを行いつつ引張試験を行った場合に見られる硬化ならびに軟化の温度範囲と一致し、軟化量もほぼ同程度であった。このようなチャージ後の実験では、チャージにより試料中に導入された固溶水素はほとんどすべて表面から放出されていることが

確認されているので⁽⁷⁾、浅野らの言うような水素析出ならびに転位の供給は全くおこっていないはずである。この軟化(および190 K 以下での硬化)は、転位芯に捕獲されて残っている水素が原因であると考えざるを得ない。また、チャージ中およびチャージ後のいずれの実験においても、低純度の鉄は軟化の程度が小さく、さらに条件によっては硬化を示した。たとえば、浅野らとはほぼ同じ電解液を用い20 A/m²の電流密度で水素チャージしつつ常温で試験すると、残留抵抗比3500以上の高純度鉄は軟化するが、それより純度の低いジョンソンマッセー鉄(JM鉄、残留抵抗比1500)は硬化した。しかも、高純度鉄では表面にブリストーはほとんど認められなかったが、JM鉄ではかなりの数が認められた。すなわち、水素チャージによる損傷の認められなかったものは軟化し、損傷の認められたものは硬化した。これは浅野らの説から期待されることとは逆の結果である。

もちろん、浅野らの指摘しているように、13Cr鋼などのように合金濃度が高くて固溶硬化をおこしているものでは、表面のクラックが微細で観察が難しいから、単なる表面観察から損傷の有無は論じられないかも知れない。しかしここで比較しているのは、JM鉄とそれよりさらに高純度の鉄であり、常温での降伏応力はほとんど変りない軟らかい材料である。したがって、表面ブリストーの有無は損傷の有無と解してよらしいであろう。われわれはさらに、電気抵抗測定、透過電顕法によっても調べたが、JM鉄の方が常に損傷を生じやすかった。ただしJM鉄の場合でもその損傷の程度はそれによって軟化が生ずるほど大きいものではないので、ブリストーを生じて硬化するのである

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

** 東北大学大学院、現在：日本金属工業株式会社衣浦製造所(Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Kinu-ura Works, Nippon Metal Industry Co., Hekinan)

*** 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

う、この JM 鉄における硬化は、浅野らの見出している電解鉄や軟鋼における硬化と同じものであろう。なお浅野らは応力緩和法によって水素チャージによる損傷を検出できるとしている。水素チャージにより損傷がおこり可動転位が供給されれば、いったん停止した応力緩和が再びおこることはたしかである。しかし、新しく転位が供給されなくても、水素チャージによってらせん転位が動きやすくなれば、それでも現象的には同じことがおこるはずである。したがって、応力緩和の促進があればそれは損傷のためであると一義的に結論することはできない。

第3に、高純度鉄の軟化量の電流密度依存性を調べたところ、ある電流密度(たとえば 0.4 mm 径の試料で 20 A/m²)を越えると、軟化量はほぼ一定、もしくはやや減少するようになった。もしも水素チャージによる損傷が原因であるならば、電流密度の大きいほど軟化量も大きくなるであろうから、この結果は損傷が軟化の原因であるとする考えには不都合である。これに対しては損傷説の立場から、20 A/m² では電流密度が大きすぎ転位が多く発生しその相互作用によって硬化の傾向があらわれたのであろうという反論があるかも知れない。しかし、浅野らは 0.03 mm 厚の試料で 50 A/m² まで軟化を見出しているのであるから、このような反論は成立しない。第4点として、浅野らは軟鋼試料については 0.2 mm 以上の厚さでは硬化を見出し、これが表面損傷効果による軟化を無視できる厚さであるとしているが、われわれが一般に用いている高純度試料は直径 0.4 mm であり、さらに 1 mm, 2 mm 径のものでも軟化を見出している⁽⁵⁾。これは浅野らの言う十分にバルクの効果を検出できる太さだと考えてよいであろう。第5に透過電顕観察によると、水素チャージしたものの方がいくらか転位密度が大きい、観測される大きな軟化量を説明できるほどの転位密度の増加ではなかった。転位の供給で軟化を説明するとすれば、刃状転位が供給されなければならないが、転位組織の観察からこのことを積極的に支持する結果は得られなかった。

以上の5点は、約 200 K 以上常温附近までに見られる高純度鉄の水素チャージによる軟化は、水素析出に伴う損傷による副次的効果ではなく、本質的效果であることを示している。低純度の鉄および鋼で見出された軟化とは、チャージ電流の ON, OFF に対して可逆的であるという点では現象的に似てはいるが、実は全く異質なものである。低純

度の鉄および鋼における軟化を異常と呼ぶことはそれなりに理由のあることであるが、高純度鉄における軟化は決して異常ではなく、本質的效果である。この点は明確に区別されるべきである。さらに、われわれの高純度鉄中の固溶不純物量は残留抵抗比⁽⁸⁾、質量分析⁽⁹⁾の結果から約 10 at.ppm と推定され、電解チャージによる固溶水素量はこれを上まわっていると考えられるから⁽¹⁾⁽⁷⁾、高純度鉄での軟化は鉄本来のものであり、転位と水素との直接的相互作用によっていると解釈されるべきものであろう。これに対し、電解鉄や鋼においては不純物量が固溶水素量を上まわっており、これらの材料において見られる硬化が本質的效果であることは疑いないとしても、この硬化は転位と水素のみの相互作用としてではなく、転位と水素と不純物の3者の相互作用によるとして解釈されるべきであろう。なお高純度鉄において約 190 K 以下で見られる硬化は、やはり本質的なものであり、転位の刃状成分と水素との相互作用の結果として解釈できる。この硬化についてはほとんど説明しなかったが、不純な鉄および鋼における硬化とは一応区別しておくべきであろう。

文 献

- (1) 浅野 滋, 西野洋一, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 241.
- (2) 羽木秀樹, 林 安德, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **42**(1978), 124.
- (3) H.Matsui, S.Moriya and H.Kimura: *The Strength of Metals and Alloys*, Proc. 4th Int. Conf. Nancy-France, Vol.1(1976), 291.
- (4) H.Kimura, H.Matsui and S.Moriya: *Scripta Met.*, **11**(1977), 473.
- (5) H.Kimura and H.Matsui: *Scripta Met.*, **13**(1979), 221.
- (6) 松井秀樹, 森谷信義, 木村晃彦, 木村 宏: 日本金属学会講演概要集, (1976・10月), 281; (1977・4月), 186; (1977・10月), 222(2篇); (1978・10月), 146. 金属学会シンポジウム“金属と水素”(1978・11月), 5, 9.
- (7) S.Moriya, S.Takaki and H.Kimura: *Mat.Sci. Eng.*, **32**(1978), 71.
- (8) S.Takaki and H.Kimura: *Scripta Met.*, (1976), 1095.
- (9) S.Takaki, S.Suzuki and H.Kimura: to be published.

(1979年4月2日受理)