和田-阪本の“高純度鉄単結晶の機械的性質に及ぼす水素の影響”論文でよせられた批判への回答

木村 宏* 木村 晃彦* 松井 秀樹*

Reply to the Comment by Wada and Sakamoto in their paper, “Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron Single Crystals”

Hiroshi Kimura*, Akihiko Kimura* and Hideki Matsui*

和田と阪本は最近の論文⁽¹⁾で、電解法により鉄単結晶に水素チャージを行いチャージを止めてから引張試験を行う実験(われわれはこの種の実験を after-charging 法とよんでいる⁽²⁾)を行って、高純度鉄は水素によって硬化するのが本来で、軟化は水素チャージによって表面および粒界から刃状転位が発生し変形しやすくなるためだとの見解を発表した。さらに、軟化はらせん転位の易動度の増加によるというわれわれの説およびそのひとつの根拠となっている実験を批判している。以下次の順序で彼らの批判に答え、われわれの説の正しいことを示す：(1)単結晶でも after-charging 法で軟化するという実験結果を示し、(2)和田らが軟化を見出せなかったのは試料ならびに実験条件に原因のあることを述べ、(3)われわれの実験条件が妥当である理由を説明する。(4)さらに個別的な彼らの批判に答え、(5)和田らの考え方では説明できない事実の多いことを指摘して結論を述べる。

(1) 和田らが水素硬化説を主張する唯一の根拠は、単結晶を用いての after-charging の実験では常に硬化が見られたということである。そして、われわれが軟化を見出した⁽²⁾のは粗大粒多結晶を用いたためだとしている。そこで、多結晶の場合と同じ条件で単結晶について実験を行った。Fig. 1 がその結果である。多結晶試料での実験および単結晶でチャージしながら引張った実験の結果に比べると、軟化量がやや小さいが、これは RRR_H (純度のひとつの目安)がやや低いことや試料の結晶方位によるものである。軟化をおこしていることは確実であり、これで和田らの批判は全く当たらないことがはっきりした。そもそも、われわれは、after-charging 法においては、チャージ後室温におく時間が 120 s 以内でないと軟化が見られぬこと、この時間をこえるとといったん硬化し、さらに 600 s で水素チャージの効果が全くなくなることをすでに示している⁽²⁾。和田らの説でこの事実を説明しようとする、水素チャージで発生した刃状転位が、室温で 120 s の間に消滅または不動化すると考えなければならない。これはとうていありそうもないことで、水素が軟化の原因となっており、その水素がこの時間で試料から放出されると考えるのがもっとも自然である⁽²⁾。

(2) われわれが明らかにした after-charging 法で軟化の見えるための条件⁽²⁾によると、和田らが after-charging 法で硬化のみ見出したのは、彼らの試料および実験条件に原因がある。after-charging 法では予歪を加えることが必要であるが、その後のチャージを連続的に 1 回だけ行ったのではいけないのであって、くり返しチャージしなければならない。和田らは、195 K および 243 K で予歪ならびにチャージを行った実験では、このくり返しチャージを

行っていない。次にチャージの温度が重要である。約 290 K 以下でチャージしたのでは十分の水素が試料中に入らないようである。297 K でチャージすると軟化するのに、全く同じ実験でチャージ温度を 273 K にしただけで軟化は見られずかえって硬化する⁽³⁾。したがって、195 K, 243 K での after-charging の実験で軟化が見られなかったのは当然である。さらに和田らは、われわれが軟化を見出した時と同様に、予歪ならびにチャージを室温で行い低温で引張る実験を行っているが、ここではチャージ後引張試験までに 350 s 以上をついやしている(軟化が見られるためにはチャージ後室温におく時間は 120 s 以内でなければ、この間に水素が放出してしまう。われわれは 60 s で低温に冷却開始している⁽²⁾)。次に試料純度または水素チャージの方法に問題がある。和田らの Fig. 1 に示された引張試験中のチャージによる軟化の結果を、われわれの単結晶での同様の

Fig. 1 Stress-strain curves for iron single crystals at 230 K. The specimens were prestrained at room temperature, and (○) charged with hydrogen at 297 K in the interrupted manner and (●) tested without charging. Orientations of the tensile axes are not exactly the same to each other for the charged and uncharged specimens, but the stress-strain curve of the uncharged specimen is almost orientation independent within this variation in the orientation.

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

実験の結果⁽⁴⁾と比べると、240 K 付近での軟化率がわれわれの場合に比べて小さい。また、300 K では硬化している。われわれの経験によれば⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾、これらはいずれも試料純度が低いか水素量の少ないときに見られることである。和田らの試料は抵抗比はたしかにわれわれの試料と同程度であるが、水素の効果を調べるという目的に対しては、われわれの試料に比べて純度の劣る可能性がある。この程度のわずかな純度のちがいが after-charging 法では結果に致命的な影響をもつことはすでに述べてある⁽²⁾。試料純度に問題がないとすると水素量が足りないことになる。和田らのとわれわれのと電解液が若干異なるので、この可能性も考えられるが、添加される水素量が低いということはそのこと自体 after-charging 法では重大な欠陥である。なお和田らは、われわれが粗大粒試料を用いていることについて、応力-歪曲線がばらつくはずだと批判しているが、われわれの得た応力-歪曲線はこうした軟化硬化の議論を行うには十分の再現性をもっている。このことはわれわれの従来の報告⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾を見れば明らかである。

(3) after-charging 法では、チャージしながら試験する方法に比べて、軟化を生ずる条件が非常にせまい。このことは、水素による軟化はらせん転位と水素の相互作用によること、および不純な試料では(または水素量が不純物量に比べて少ないときは)硬化するという2つを考えればほとんど説明できるが⁽²⁾、何故くり返しチャージが必要か、何故チャージ温度が重要かについては説明できない。おそらく表面での電気化学的反応の詳細、格子欠陥と水素の相互作用などが複雑に関与しているのであろう。しかし、われわれが、予歪を加えた後はくり返しチャージをしてはじめて鉄と水素の相互作用の正しい姿が把握できると考えているのは次の理由による⁽²⁾。焼なました試料に水素チャージして急冷し、その後等時焼鈍を行って電気抵抗回復を測定すると、固溶水素の状態変化ならびに放出に対応する回復が 100 K と 170 K を中心としておこる。しかし室温で予歪を加えてチャージし急冷すると、回復はひとつのステージになってしまう。この時は、くり返しチャージをしてはじめて2ステージ回復となる⁽⁷⁾。焼なました試料でみられる2ステージ回復をおこすような条件が、鉄と水素の相互作用の正しい姿を与えるものと判断したのである。

以上は、和田らの批判の主な部分に対する回答であるが、以下紙数の許す範囲で、われわれの軟化の機構に対する彼らの批判ののこのり部分について答えよう。

(4) われわれは高純度鉄は水素により軟化するのが本来で(ただし約 190 K 以上)、それはらせん転位の易動度が水素によって増加するためと考えている。そして、その易動度の増加は水素によるらせん転位のパイエルス・ポテンシャルの変化によるものと考えている。和田らは、炭素による鉄の固溶軟化に弾性に弾性相互作用によるパイエルス力の低下という考え方は水素の場合には適用できないとして、われわれを批判しているが、これは全くの誤解である。われわれは、炭素も水素もらせん転位の易動度を増すが、その機構はたがいに異なることをはっきり述べ、その理由として、炭素原子は分散しており転位と一緒に動けないが、水素は転位とともに動けることをあげている⁽⁵⁾。だからこそ水素は転位芯での鉄の結合様式に影響をあたえパイエルス・ポテンシャルを変えうる可能性をもつのである。塑性異方性の実験からも、水素による軟化と炭素による軟化は機構的に異なることが示されている⁽⁴⁾⁽⁸⁾。また、水素が雰囲気を作って転位とともに動けるときは硬化を生ずるはずだというのも早計である。このことは、刃状転位のようにパイエルス力のもとと小さい場合にはあ

てはまるが、パイエルス力の大きいらせん転位では、水素の drag 効果よりもパイエルス・ポテンシャルを変えてパイエルス力を下げる効果の方が卓越して結果的には易動度が増すという可能性が十分にある。

(5) さて、和田らは、軟化は表面から刃状転位が発生することによると考え、これにもとづいてわれわれの説を批判しているが、この考えには直接的な実験的裏づけが何もない。和田らは“すべり線はみられなかった”と述べているが、このことは逆に軟化は刃状転位によるものではないことを示している。刃状転位の運動が変形を支配しているのであれば、はっきりしたすべり線が見られるはずである。われわれは、単結晶を用いてチャージしつつ試験する方法で、すべり線観察や電顕による転位の直接観察を含む広範な実験を行い⁽⁴⁾⁽⁹⁾、水素により軟化した場合の変形はらせん転位の運動によって支配されていることを示している(何故か和田らは、われわれのこの単結晶での実験については全く言及していない)。また、和田らは水素チャージによる表面での刃状転位の発生について具体的なモデルを提案していない。表面近くでの水素の濃度勾配による応力については先にわれわれも否定したところであるが⁽²⁾、和田らも否定している。表面酸化膜の作用もこの場合考えられない⁽²⁾。和田らの論文全体から判断すると、おそらく水素チャージによって表面に作られることのあるブリストーなどの損傷を刃状転位の発生源と考えているのであろう。この種の軟化は純度の悪い鉄や鋼でチャージ電流の大きいときにはおこるが⁽¹⁰⁾、高純度鉄での軟化は損傷説では説明できない。この点については、すでに多くの実験事実を示し、これらはらせん転位の易動度が増すと考えてはじめて満足に説明できることを示している⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。以上、今回の和田・阪本論文は水素軟化説を否定することにはならないと結論される。

文 献

- (1) 和田浩明, 阪本甲子郎: 日本金属学会誌, **46**(1982), 343.
- (2) S.Moriya, H.Matsui and H.Kimura: Mat. Sci. Eng., **40**(1979), 217.
- (3) 木村晃彦, 木村 宏: 未発表. ref(2) にはチャージ温度は明記されていないが、297 K 以上である。
- (4) H.Matsui, A.Kimura and H.Kimura: Proc. 5th Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Pergamon Press, (1977), p.977.
- (5) H.Matsui, H.Kimura and S.Moriya: Mat.Sci.Eng., **40**(1979), 207.
- (6) H.Matsui, H.Kimura and A.Kimura: ibid., **40**(1979), 227.
- (7) S.Moriya, S.Takaki and H.Kimura: ibid., **32**(1978), 71.
- (8) H.Kimura, H.Matsui, S.Takaki, A.Kimura and K.Oguri: Proc. Japan-U.S.Seminar on Characteristics of Mechanical Properties of BCC Metals (held in August 1980), 印刷中(AIME). 木村 宏: 日本金属学会会報, **21**(1982), 26.
- (9) A.Kimura, H.Matsui and H.Kimura: Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Suppl. to Trans. JIM, **21**(1980), 533.
- (10) たとえば, 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **42**(1978), 124; 浅野 滋, 西野洋一, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 241.
- (11) ref.(2), (4), (5), (6), (8), (9) 以外にも、いくつかの論文および寄書があるが、たとえば, 木村 宏, 松井秀樹: 金属物理セミナー, **4**(1980), 239 にまとめてある。