日本金属学会誌 第50巻 第4号 (1986) 391-394

Fe-36% Ni インバー合金中の水素による内部摩擦ピークとその同位体効果

風 岡 真 澄* 浅 野 滋**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 4 (1986), pp. 391-394

An Internal Friction Peak Caused by Hydrogen in Fe-36%Ni
Invar Alloy and Its Isotope Effect

Masumi Kazaoka* and Shigeru Asano**

Internal friction was measured from 150 K to 370 K in transverse vibration for Fe-36%Ni invar alloy charged with hydrogen and deuterium. A hydrogen peak of internal friction was found around 250 K at about 700 Hz and its activation energy was 43 kJ/mol, closely related to that for hydrogen diffusion. This internal friction peak seemed to be of the same origin as the hydrogen peak found previously in austenitic stainless steels. A deuterium peak of internal friction was also detected but located at a temperature 2-3 K higher than the hydrogen peak. Such an isotope shift of the peak temperature can be interpreted in terms of the isotope effect of hydrogen diffusion. This suggests that the hydrogen peak is attributed to a Snoek-type relaxation caused by hydrogen diffusion in Fe-36%Ni invar alloy, as has been proposed for austenitic stainless steels.

(Received February 17, 1985)

Keywords : internal friction, hydrogen, deuterium, iron-nickel alloy, Invar, isotope effect, Snoek peak, hydrogen diffusion, Young's modulus

I. ま え が き

鉄鋼中の水素による内部摩擦に関する研究は古くから行なわれており、おもに BCC 構造の高純度鉄や鉄基低合金において、水素加工ピークを検出することにより転位と水素の相互作用が研究されてきた。一方、FCC 構造の鉄基高合金における研究は比較的少ないが、やはり水素に起因する内部摩擦ピークがいくつか見出されている⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。そのうち、固溶水素の拡散挙動に関係する水素ピークは、実用材料としてのオーステナイト系ステンレス鋼においても確認されており⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、実験的にはその特性が詳細に検討されている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾。したがって、この水素ピークは基礎的にも応用的にも重要な意味を持つものと思われる。

オーステナイト系ステンレス鋼における水素ピークは、SUS 310S, SUS 316, SUS 304 など一般的によく用いられる Fe-Cr-Ni 合金材料において、陰極電解法によって水素チャージすると現れるもので、緩和型の内部摩擦ピークであることが確認されている。この水素ピークの活性化エネルギーは水素拡散の活性化エネルギーとはほぼ一致し⁽⁷⁾、また水素同位体によるピークの移動も検知されている⁽¹¹⁾。

このような観点から、上の水素ピークはスノーク型緩和として特徴づけられている。緩和機構についての詳細はまだ明らかではないが、われわれは水素原子対の応力誘起配向運動によるものではないかと考えている⁽⁷⁾⁽¹⁴⁾。同様の水素ピークは、パーマロイ合金⁽⁸⁾⁽⁹⁾や高 Mn ステンレス鋼⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾においても見出されている。

本研究ではやはり実用材料を取り上げ、Fe-36%Ni インバー合金における水素ピークの確認を行うとともに、重水素を用いて同位体効果の検出を試みることにする。なお、Fe-Ni 合金においては、陰極電解法によって水素チャージすると、試料表面層に水素化合物ができることが知られている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。この水素化合物は室温以上では不安定であるので、内部摩擦の測定条件に合わせて、その分解過程を X 線回折によって追跡し、内部摩擦ピークと水素化合物との相互関連を現象的に明らかにする。

II. 実 験 方 法

実験に用いた材料は市販の Fe-36%Ni インバー合金である。その化学組成を **Table 1** に示す。内部摩擦測定用の標準試料は 80 mm × 10 mm × 1 mm に、X 線回折用試料

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Table 1 Chemical composition of an invar alloy (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	N	Fe
0.01	0.19	0.37	0.06	36.06	0.04	0.003	bal.

は 40 mm×10 mm×0.4 mm に各々成形した。これらの試料は 1323 K で 1.8 ks の溶体化処理の後水中へ急冷し、さらに化学研磨により表面を鏡面化して実験に供した。試料への水素チャージは、水素吸収促進剤として 1.3 mol/m³ の As₂O₃ を添加した 500 mol/m³ の硫酸水溶液を電解液として、電流密度 500 A/m²、電解時間 72 ks の陰極電解法により室温で行った。また試料への重水素チャージは、前記の電解液成分のうち H₂O を D₂O に、H₂SO₄ を D₂SO₄ に置換し、その他の条件を水素チャージの場合と同一にして行った。

内部摩擦測定は、水素または重水素チャージした試料を 6 分以内に内部摩擦測定装置へ取り付け、真空排気してから液体窒素により約 150 K まで冷却した後、昇温速度を 0.017 K/s として 150 K~370 K の温度範囲で行った。内部摩擦は横振動の自由減衰法により測定し、ヤング率は共振振動数より算出した。さらに試料の寸法を変えることにより、共振振動数を 300 Hz~2000 Hz の範囲で変化させた。また X 線回折は Co ターゲット、Fe フィルタを用いて、電圧 30 kV、電流 10 mA、走査速度 2°/min の条件で行った。

III. 実験結果および考察

1. 水素化物の形成と分解

FCC 金属の場合には、本研究のような短時間の陰極電解法で水素チャージした場合、固溶水素は試料中に均一に分布するのではなく、きわめて薄い表面層のみに限定される⁽⁵⁾⁽⁶⁾。特に Fe-Ni 合金においては、水素チャージにより高水素濃度となった試料表面層に水素化物が形成されることが知られている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。さらに、水素チャージした試料を室温空气中に放置すると、試料内の水素は時間の経過に伴って試料の外へ散逸し、それとともに水素化物は次第に分解してやがて消滅してしまう。そこで内部摩擦測定の前に、Fe-36%Ni インバー合金における水素化物の時効変化を X 線回折により調べることにした。水素チャージ前の試料は、単相の FCC 構造であることが確認されている。水素チャージにより形成される水素化物は同じ FCC 構造であるが、母相より数%だけ格子が膨張したものである。つまり、水素化物からの回折線は、母相からの各々の回折線に随伴して低角度側に現れる。そこで、本研究の X 線回折は、(200) 面からの回折ピークのみ注目して、回折角 $2\theta=60^\circ$ 付近を測定した。

Fig.1(a) は、水素チャージ後室温空气中での時効挙動を調べたものである。水素チャージ直後には、母相(γ)の

Fig.1 X-ray diffraction patterns after hydrogen charging, showing the decomposition process of a hydride formed in Fe-36%Ni invar alloy.

(a) Aged at 298 K. (b) Aged at 363 K.

回折ピークは減衰して目立たなくなり、それより低角度側に水素化物相による新たな回折ピークが出現した。水素化物による回折ピークは $2\theta=57^\circ$ 付近に生じており、そのほかに $2\theta=58^\circ\sim59^\circ$ にもわずかなピークの形跡が見られる。図から明らかなように、水素化物による回折ピークは、室温時効によって強度を弱めながら高角度側に移行していき、それと同時に母相(γ)による回折ピークが復元してきた。以上に示した水素化物の形成とその室温時効の結果は、従来の報告⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾と基本的に一致している。

Fig.1(b) は、内部摩擦の時効条件に合わせて、363 K において水素化物の時効挙動を調べたものである。このような高温時効の場合には、水素化物の分解はきわめて速く水素化物は 15 分程度で分解をほぼ終了し、30 分以内に母相のみが残存する状態となった。なお、重水素チャージの場合は本研究では測定されていないが、Fe-54.0%Ni 合金および Fe-72.8%Ni 合金において重水素化物の形成が確認されており⁽¹⁷⁾、重水素化物は水素化物に比べ分解速度がわずかに遅いものの、形成・分解過程は同一のものと見なされている。したがって、本研究で用いたインバー合金においても、重水素チャージにより同様の重水素化物が形成され、ほぼ同様の時効挙動を示すものと考えられる。

2. 水素による内部摩擦ピーク

インバー合金試料に水素チャージする前後において、ヤング率および内部摩擦の温度依存性を測定した結果を Fig.2 に示す。図から明らかなように、水素チャージ前に

Fig.2 The effect of hydrogen charging on Young's modulus and internal friction in Fe-36%Ni invar alloy.

は内部摩擦ピークは現れていないが、水素チャージにより 250 K 付近に明瞭な内部摩擦ピークが現れている。この内部摩擦ピークは繰り返し測定による時効とともに徐々に減衰する。ピーク温度はほぼ一定であるが、時効後期には高温側へわずかに移動したように思われる。時効後期における同様のピーク移動は、Fe-54.0%Ni 合金や Fe-72.8%Ni 合金においてもみられており、その場合はサブピークの存在が原因と考えられている⁽⁹⁾。

また、この合金のヤング率は、水素チャージの前後とも本研究の測定温度範囲内では、温度の上昇に伴って次第に上昇していることがわかる。これはインバー合金に特有の性質であって、通常の金属の場合の温度依存性とは逆の傾向を示している。水素チャージ後には、内部摩擦ピークの温度付近でヤング率の上昇がやや緩やかになっている。これは緩和型内部摩擦ピークでみられる弾性率欠損に対応するものである。図から明らかなようにピークより低温側では、水素チャージによりヤング率が高くなっている。また図には示されていないが、水素チャージ後のヤング率は、繰り返し測定により徐々に低下し水素チャージ前の値に近づいていった。このようなヤング率の結果は、Harada⁽¹⁹⁾による報告と基本的に一致している。

上記の内部摩擦実験は、370 K までの昇温測定を 4 回繰り返したが、測定中には水素化物の分解と固溶水素の散逸が同時に起こっている。Fig.1(b) に示した高温時効の結果からわかるように、水素化物の分解は 2 回目の内部摩擦測定を開始する以前にはすでに終了していると考えられるが、Fig.2 を見るかぎりには 2 回目以後の内部摩擦測定においても水素ピークは明瞭に残存している。この事実は、水

素ピークの原因が固溶水素によるものであって、水素化物とは無関係であることを示唆している。バナジウムにおいては、水素化物の析出に起因する内部摩擦ピークの存在が報告されているが⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾、本研究のインバー合金の場合には、そのような内部摩擦ピークは認められなかった。Fig.2 に示した結果は、固溶水素の導入による水素ピークの形成と測定中の固溶水素の散逸による水素ピークの減衰を示すものと考えられる。

3. 重水素による内部摩擦ピーク

Fig.3 は、重水素チャージを行う前後において、試料の内部摩擦およびヤング率の温度依存性を示すもので、Fig.2 に示した水素チャージの場合と同様の条件で測定した結果である。重水素チャージにより 250 K 付近に明瞭な内部摩擦ピークが生じており、ピークの高さ、形状、時効挙動は水素チャージの場合とほぼ同一と考えられる。また、重水素チャージ後も低温側でヤング率が高い値になったが、やはり内部摩擦ピークの温度付近で弾性率欠損がみられた。しかし Fig.2 と Fig.3 を詳細に比較すると、振動数はほぼ同じであるのに、重水素ピークの温度は水素ピークに比べて 2 K~3 K 高温側にずれている。

そこで、両ピークの温度のずれを確認するために、試料寸法を変えて試料の共振振動数を変化させ、いろいろな振動数のもとで水素と重水素におけるピーク温度を比較した。Fig.4 は、振動数 f に対してピーク温度 T_p を示したアレニウスプロットである。なお、図中にはオーステナイト系ステンレス鋼における水素ピークの結果⁽⁷⁾も示されているが、インバー合金における水素ピークと重水素ピークはいずれもこれより 50 K 程度低温側に位置しているこ

Fig.3 The effect of deuterium charging on Young's modulus and internal friction in Fe-36%Ni invar alloy.

Fig.4 Arrhenius plot of the peak temperature against the vibrational frequency.

とがわかる。また、重水素ピークは水素ピークよりも例外なく高温側に現れており、水素同位体によるピークのずれが明確に検知された。この結果は、オーステナイト系ステンレス鋼における同位体効果⁽¹¹⁾に対応するものである。Fig.4の測定値を統計的に処理することによって(信頼度95%の回帰分析)、内部摩擦ピークの活性化エネルギーは水素に対して 43 ± 5 kJ/mol、重水素に対しては 46 ± 1 kJ/mol となった。活性化エネルギーに関しては水素より重水素の方がいくらか大きいようであるが、本研究の測定精度、振動数変化の範囲では、同位体による差異はあまり明確ではない。

インバー合金における水素拡散については、信頼できる最近のデータはないようであるが、Dus と Smialowski⁽²³⁾ が以前に Fe-38.8%Ni 合金における水素拡散の活性化エネルギーとして 33.9 kJ/mol を報告している。したがって、水素ピークに関するかぎりは、その活性化エネルギーが水素拡散の活性化エネルギーに比較的近いものと考えられる。この事実は、本研究で見出した内部摩擦ピークがオーステナイト系ステンレス鋼における水素ピークと同様の特性をもつものであり、固溶水素の拡散に起因するスネーク型緩和によるものであることを示している。したがって、水素ピークと重水素ピークの間の温度のずれは、水素拡散における同位体効果に対応するものと考えられる。また両ピークの形状はいずれも、上の活性化エネルギーから計算された単緩和とデバイ曲線に比べて、やや広がっていたが特にピークの低温側の広がりが顕著であった。なお、緩和時間の対数規格分布における広がりパラメータ β の値⁽²⁴⁾は、両ピークともおよそ2であった。

IV. ま と め

陰極電解法により水素チャージした Fe-36%Ni インバ

ー合金の内部摩擦を測定すると、約 700 Hz で 250 K 付近に明瞭な水素ピークが生じた。水素の代わりに重水素をチャージした場合にも、水素ピークと同様の高さ、形状および時効挙動をもつ重水素ピークが生じた。重水素ピークの位置は、水素ピークより 2 K~3 K 高温側にずれており、このずれは水素拡散の同位体効果に対応するものと考えられる。したがって、Fe-36%Ni インバー合金に水素チャージして得られる内部摩擦ピークは、オーステナイト系ステンレス鋼の場合と同様に、固溶水素の拡散に起因するスネーク型緩和によるものと考えられる。

文 献

- (1) C.P.K'ung and T.S.Kê: *Scientia Sinica*, **6** (1957), 223.
- (2) J.A.Peterson, R.Gibala and A.R.Troiano: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 1992.
- (3) A.R.Troiano, R.Gibala and J.A.Peterson: *L'Hydrogène dans les Métaux*, Colloque Valduc, (1967), 200.
- (4) J.A.Peterson, R.Gibala and A.R.Troiano: *J.Iron Steel Inst.*, **207** (1969), 86.
- (5) 浅野 滋, 後藤益弘, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **39** (1975) 1318.
- (6) 浅野 滋, 角田隆太郎, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **41** (1977), 338.
- (7) S.Asano, M.Shibata and R.Tsunoda: *Scripta Met.*, **14** (1980), 377.
- (8) S.Asano and H.Seki: *Scripta Met.*, **18** (1984), 117.
- (9) 関 博司, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **48** (1984), 694.
- (10) S.Asano and K.Oshima: *Trans. JIM*, **23** (1982), 530.
- (11) S.Asano and M.Kazaoka: *Scripta Met.*, **19** (1985), 47.
- (12) N.Igata, H.B.Chen and K.Miyahara: *Scripta Met.*, **16** (1982), 169.
- (13) A.Zielinski: *Scripta Met.*, **19** (1985), 173.
- (14) S.Asano: *Scripta Met.*, **19** (1985), 1081.
- (15) 臼井 誠, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **49** (1985), 945.
- (16) 佐賀二郎, 宮田節男: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1098.
- (17) 浅野 滋, 臼井 誠: 名古屋工業大学学報, **36** (1984), 295.
- (18) 蒲地一義, 峠 睦: 日本金属学会誌, **40** (1976), 821.
- (19) S.Harada: *J.Phys.Soc.Japan*, **52** (1983), 1306.
- (20) O.Yoshinari and M.Koiwa: *Acta Met.*, **30** (1982), 1979.
- (21) O.Yoshinari and M.Koiwa: *Acta Met.*, **30** (1982), 1987.
- (22) G.Cannelli, R.Cantelli and F.Cordero: *Scripta Met.*, **18** (1984), 71.
- (23) R.Dus and M.Smialowski: *Acta Met.*, **15** (1967), 1611.
- (24) A.S.Nowick and B.S.Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, (1972), 94.