高 Mn オーステナイト鋼の ヤング率異常と水素注入効果

臼井 誠* 石川 清仁**† 浅野 滋**

*愛知製鋼株式会社

**名古屋工業大学材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 7 (1995), pp. 703-707

Magnetic Effect of Young's Modulus in High Manganese Austenitic Steels and Change with Hydrogen Charging

Makoto Usui*, Kiyohito Ishikawa** and Shigeru Asano**

*Aichi Steel Works, Ltd., Tokai

**Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya

Young's moduli of two kinds of high manganese austenitic steels, 18Mn-4Cr and 15Mn-17Cr steels, were measured by the resonance method of free-free transverse vibration. In both engineering steels, the temperature dependence of Young's modulus showed a remarkable anomaly, that is, an abrupt drop near the Néel temperature T_N and a successive lowering below T_N , as has been reported in some antiferromagnetic alloys. Such elastic softening may be considered to originate from the generation of magnetostriction in the antiferromagnetic range below T_N . In particular, the abrupt drop of Young's modulus of the 18Mn-4Cr steel was extremely large compared to those reported in the literature. Hydrogen charging did not affect the anomaly but caused a slight increase in Young's modulus over the entire temperature range examined.

(Received February 2, 1995)

Keywords: Young's modulus, paramagnetic-antiferromagnetic transition, Néel temperature, elastic softening, high manganese austenitic steel, hydrogen charging

I. 緒 言

通常の金属材料のヤング率は、温度上昇とともに単調に減少していく。ところが、低温で反強磁性を示す Fe-Mn 合金⁽¹⁾⁽²⁾や Mn-Ni 合金⁽³⁾のヤング率は、反強磁性から常磁性への磁気変態温度(Néel 点)付近で、階段状の変化(以下、ヤング率異常)を示す場合があることが報告されている。これは Néel 点以下の温度範囲において、反強磁性の発生に伴う磁歪による弾性軟化とみなされているが、詳細な機構は明らかにされていない。このようなヤング率異常と同様に、磁気変態に関連すると思われる現象として、Néel 点付近における電気抵抗、熱膨張係数などの異常変化⁽⁴⁾や内部摩擦ピークの出現⁽³⁾⁽⁵⁾も報告されている。

ヤング率異常の現象は、三元合金や四元合金においても観測されている。Ledbetter らは、Fe-Cr-Mn 合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Fe-Cr-Ni 合金⁽⁸⁾⁽⁹⁾、Fe-Cr-Ni-Mn 合金⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾において、Néel 点でのヤング率異常を確認している。Nishino と Asano⁽¹²⁾は、 $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ 擬二元合金を用いて、強磁性から常磁性へ

の磁気変態温度(Curie 点)および反強磁性から常磁性への磁気変態温度(Néel 点)におけるヤング率の変化を測定し、高 Mn 組成の反強磁性合金では、高 Ni 組成の強磁性合金に比べて異常変化が顕著であることを報告している。また、Zhang らは、Fe-Mn 系合金の磁気変態に伴うヤング率や電気抵抗の異常性を研究し、合金元素 Si⁽¹³⁾、Ge⁽¹⁴⁾などの影響を詳細に調べている。

このようなヤング率異常については、従来の研究はほとんどすべて、実験研究のため特別に作製した合金を用いたもので、通常の実用材料での研究はあまり行われていない。反強磁性金属の Mn や Cr を含む実用材料としては、高 Mn オーステナイト鋼があって、耐摩耗鋼、ステンレス鋼、非磁性鋼、低温用鋼として近年開発が進められている⁽¹⁵⁾。そこで本研究では、市販の2種類の高 Mn オーステナイト鋼を用いて、ヤング率の温度依存性を測定して異常変化を確認した。また、これらの鋼種は水素の侵入環境下での使用が想定されるため、水溶液に浸してカソード分極により水素を注入し、ヤング率異常に及ぼす水素の効果も詳細に調べた。

特に水素の効果については、従来からあまり研究されておらず、現象としても十分に明らかにされていない。Igata ら⁽¹⁶⁾は、18Cr-15Mn 鋼に電解水素チャージすると、ヤング率はその絶

† 名古屋工業大学大学院生

対値が全体的に低下すると報告している。一方、石川と浅野⁽¹⁷⁾は、Fe-10Cr-20Mn 合金に電解水素チャージすると、高温側の常磁性領域では変化しないが、低温側の反強磁性領域のヤング率はむしろ増大すると報告している。このように、ヤング率異常に及ぼす水素の効果は、今のところ実験結果が一致しておらず、現象がはっきりとしていない。また、これらの研究は自由端横振動の共振法によってヤング率を測定したもので、水素チャージ前後の比較は、試料を取り外した後、水素チャージを行って再び取り付けることによる測定誤差も含まれていると考えられる。そこで本研究では同様の共振法を用いるが、水素の効果をより正確に調べるために、試料を装置に取り付けたまま水素の放出過程を詳細に追跡し、水素そのものの効果について慎重に検討した。

II. 実験方法

実験に用いた材料は、非磁性鋼の 18Mn-4Cr 鋼 (ASTM A289 Class B) とステンレス鋼の 15Mn-17Cr 鋼 (ASTM A666 type 205) の 2 種類で、いずれも市販の高 Mn オーステナイト鋼である。これらの化学成分を Table 1 に示す。これらの材料を 80 mm×10 mm×0.8 mm の板状試料に成形した後、真空中 1323 K で 3.6 ks の溶体化処理後水中へ急冷し、その後、化学研磨を行い表面酸化物を除去した。

磁気変態点は電気抵抗の温度依存性から、従来の文献を参照しながらその温度を推定した。電気抵抗は直流四端子法によって昇温速度 0.017 K/s で温度範囲 80~350 K を測定した。ヤング率の測定は、約 600 Hz の自由端横振動の共振法により行い、同時に自由減衰法による内部摩擦測定を行った。ヤング率および内部摩擦の温度依存性は、昇温速度 0.017 K/s で温度範囲 150~350 K を測定した。

試料への水素チャージは陰極電解法によって行った。電解液には 1.3 mol/m³ の As₂O₃ を添加した 50 mol/m³ の硫酸水溶液を用い、白金をアノード、試料をカソードとして、電流密度 500 A/m²、電解時間 72 ks、液温約 290 K で定電流電解を行った。本研究の材料も含めて一般に FCC 鉄合金においては、陰極電解法で水素チャージを行った場合、水素は試料中に均一に固溶することなく表面層に高濃度状態で存在する。したがって、水素の効果としては定性的な変化をとらえているだけであるので、その意味で以下においては、この変化を水素注入効果と呼ぶことにする。水素注入した試料のヤング率変化は、装置に取り付けたまま昇温過程を繰り返すことによって、水素の放出過程における相対変化を精密に測定した。

Table 1 Chemical composition of two kinds of high manganese austenitic steels (mass%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
15Mn-17Cr Steel	0.143	0.39	14.55	0.025	0.001	1.20	17.18	0.359	bal.
18Mn-4Cr Steel	0.454	0.49	18.29	0.030	0.008	0.55	4.07	—	bal.

III. 実験結果

1. ヤング率異常

18Mn-4Cr 鋼と 15Mn-17Cr 鋼の電気抵抗の温度依存性を

Fig. 1 Temperature dependence of electrical resistivity of 18Mn-4Cr steel and 15Mn-17Cr steel.

Fig. 2 Temperature dependence of Young's modulus and internal friction in 18Mn-4Cr steel and 15Mn-17Cr steel.

Fig. 1 に示す。どちらの材料も高温側では直線的に変化しているが、18Mn-4Cr 鋼は 270 K 付近(図中の矢印)に、15Mn-17Cr 鋼は 220 K 付近に屈曲点が観測された。従来の文献から、この温度は Néel 点に相当すると考えることができる。

18Mn-4Cr 鋼と 15Mn-17Cr 鋼のヤング率と内部摩擦の温度依存性を Fig. 2 に示す。本研究で用いた 2 種類の実用材料において、ヤング率の温度依存性に階段状の異常変化が見出された。階段状の変化が開始する温度は 18Mn-4Cr 鋼が 270 K 付近、15Mn-17Cr 鋼が 220 K 付近である。これらはそれぞれ Néel 点に相当するので、従来の文献と同様に、ヤング率の異常変化が磁気変態に伴って起こることを意味している。しかし注目すべきことは、18Mn-4Cr 鋼のヤング率変化が落差 20% にも達している点で、これは従来の文献データと比べて極端に大きい。また、18Mn-4Cr 鋼の場合は、ヤング率の異常変化に対応した温度域で明瞭な内部摩擦ピークが出現した。このピークの機構は不明であるが、磁気変態に関連していることは確かであり、以前にも報告されている現象である⁽³⁾⁽⁵⁾⁽¹⁸⁾。一方、15Mn-17Cr 鋼の場合は、ヤング率の落差が 5% 程度で従来の文献データにはほぼ等しく、内部摩擦ピークはあまり顕著ではなかった。

2. 水素注入効果

Fig. 3 は、水素チャージした 18Mn-4Cr 鋼におけるヤング率と内部摩擦の温度依存性を測定した結果で、水素の放出過程

Fig. 3 Effect of hydrogen charging on Young's modulus and internal friction in 18Mn-4Cr steel.

をみるために昇温を 3 回繰り返したものである。なお、ここに見られる内部摩擦ピークは、Fig. 2 に示した磁気変態ピークと従来から知られている水素ピーク⁽¹⁸⁾⁻⁽²³⁾がたまたま同一の温度に現れたものと考えられる。水素チャージした試料中の水素は、室温以上の温度領域では時間経過に伴って、徐々に外部へ散逸していく。すなわち、昇温測定を繰り返すことによって試料中の水素量が減少し、3 回目の測定時には試料中の水素はほぼ放出し終わっていると考えられる。したがって、1 回目(図中の○印)と 3 回目(図中の◇印)の差を水素注入効果とみなすことができる。水素注入によって低温側の反強磁性領域のみでヤング率がわずかに増加し、繰り返し測定によって減少した。また、階段状に変化する温度に関しては、水素注入の影響は特に認められなかった。これは石川と浅野の結果⁽¹⁷⁾と定性的に一致するものであった。しかしながら、この材料のヤング率異常は 270 K 付近にあり、測定途中でも室温以上になると試料中の水素は外部へ散逸していく。このことは、内部摩擦の水素ピークが繰り返し測定によって低下している結果からも推測できる。したがって、高温側の常磁性領域のヤング率が変化しなかったことは、水素の散逸による可能性がある。

そこで、水素の散逸の影響を避けるため、ヤング率異常が室温より低温で発生する 15Mn-17Cr 鋼を用いて、水素注入効果をさらに詳細に検討した。Fig. 4 は水素チャージした 15Mn-17Cr 鋼において、試料を測定装置に取り付けたまま、ヤング率と内部摩擦の温度依存性を繰り返し測定した結果である。水素チャージ直後の 1 回目の測定は 273 K まで、2 回目と 3 回目は 300 K まで、4 回目から 6 回目は 350 K までと、段階的に水素放出をコントロールしながら昇温測定を行った。1 回目(図中の●印)と 2 回目(図中の○印)のヤング率の結果は完全に一致しており、270 K 以下の温度では試料中の水素は外部へ散逸しないので、ヤング率は同一の値を示すことがわかる。さらに昇温測定を繰り返すと、ヤング率の絶対値は全体的に徐々に減少し、5 回目以降は変化しなくなった。一方、内部摩擦は水素注入によって 320 K 付近に水素ピークが出現した。内部摩擦の水素ピークは固溶水素に起因しており⁽¹⁸⁾⁻⁽²³⁾、ピーク高さは水素量に対応している。したがって、昇温測定を繰り返すと試料中の水素が徐々に散逸していくことがわかる。なお、220 K 付近にわずかに見られる磁気変態ピークは、水素注入による影響を受けなかった。

ヤング率の繰り返し測定結果を試料中の水素量と対応させて考えると、室温より低温のみで測定して水素量に変化しない場合はヤング率が変化せず、室温以上まで測定して水素量が徐々に減っていく場合は、ヤング率が全体的に徐々に低下していく。つまり、水素チャージした試料を測定装置に取り付けたままの状態では、昇温による水素放出過程を注意深く制御した本実験の結果は、水素注入がヤング率を全体的に増大させ、異常変化そのものには特に影響を与えないことを示している。Fig. 3 に示した変化には水素散逸の効果が含まれており、このことを考慮していない以前の実験での結論⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾は必ずしも正しいとはいえないようである。

Fig. 4 Effect of hydrogen charging on Young's modulus and internal friction in 15Mn-17Cr steel.

IV. 考 察

1. 高 Mn オーステナイト鋼のヤング率異常

18Mn-4Cr 鋼と 15Mn-17Cr 鋼の 2 種類の実用材料において、ヤング率の温度依存性を測定したところ、これまで多くの反強磁性合金で報告されている階段状の異常変化が磁気変態温度付近で認められた。この異常変化は、反強磁性状態のヤング率から常磁性状態のヤング率への移行過程に対応すると考えられる。ヤング率異常の原因は、反強磁性における自発体積磁歪によると考えられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が詳細は明らかでない。

そこで現象論の立場から、本研究の結果を異なる合金系も含めて過去の結果と対比してみる。材料の平均外殻電子濃度 e/a と Néel 点 T_N およびヤング率変化 ΔE の関係を Fig. 5 に示す。ここで、本研究で用いた材料の Néel 点は電気抵抗曲線の屈曲点から推定したものであり、ヤング率変化は異常変化前後の反強磁性状態と常磁性状態のヤング率の差を読み取った値である。また、比較材として Fe-Mn 合金⁽¹⁾⁽²⁴⁾、Fe-Cr-Mn 合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Fe-Cr-Ni-Mn 合金⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾の結果を文献データから読み取って図示した。Néel 点と e/a の関係については、Zhang らによる Fe-Mn 系合金に関する報告⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾があるが、ヤング率変化に関してはこれまで報告されたことがない。従来結果では Néel 点と e/a の関係は合金系によって 3 種類に分類でき、 e/a が増加した場合、Fe-Cr-Mn 系では Néel 点が上昇する傾向があり、Fe-Mn 系と Fe-Cr-Ni-Mn 系では Néel 点が低下す

Fig. 5 Néel temperature and Young's modulus change as a function of mean concentration of outer-shell electrons (electron-to-atom ratio).

る傾向があることがわかる。本研究で用いた 18Mn-4Cr 鋼と 15Mn-17Cr 鋼の Néel 点は、Fe-Cr-Mn 系の測定結果に近いものであり、 e/a と Néel 点の関係が実用鋼を含めても現象的に整理できることがわかる。一方、ヤング率変化は e/a が増加した場合、Fe-Cr-Mn 系では増大する傾向があるが、合金系による差はあまり顕著ではなく、いずれも 15 GPa 以下であった。15Mn-17Cr 鋼の場合は約 10 GPa で過去と同程度であったが、特に注目すべきは 18Mn-4Cr 鋼の場合で、約 30 GPa ときわめて大きなヤング率変化であったが、この原因は現象論からは明らかでない。

2. ヤング率異常に及ぼす水素注入の効果

これまで、反強磁性合金のヤング率異常に及ぼす水素注入の効果は、Igata らによる 18Cr-15Mn 鋼の研究⁽¹⁶⁾と石川と浅野による Fe-10Cr-30Mn, Fe-10Cr-20Mn 合金の研究⁽¹⁷⁾がある。しかしながら、両者は全く異なる結果を報告しており、水素の効果は現象的に明らかにされていない。自由端横振動の共振法によるヤング率測定で水素注入前後の差を調べる場合には、試料の乗せ換えによる測定誤差を避けることは困難である。また、ヤング率異常が室温以上にある場合には測定中に水素の散逸も同時に起こるため、水素注入の効果を見誤ることがある。そこで本研究では、上記の点を考慮にいれて、ヤング率異常が約 220 K にある 15Mn-17Cr 鋼で水素散逸の効果を分離して調

べたところ、水素注入によってヤング率異常そのものは変化せず、ヤング率の絶対値が全体的に増大することが明らかになった。水素注入によってヤング率が全体的に増大することは、強磁性の Fe-Ni 合金でも報告されている⁽²⁶⁾。ヤング率の増大は、プロトン・モデルの見地から考えれば、固溶水素原子が伝導電子の状態を変化させて金属結合を強化したことを意味している。

水素注入を材料の電子濃度を変化させる手段とみなせば、Fig. 5 の横軸を変化させることに相当する。Antonov ら⁽²⁷⁾の $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ 合金の磁気変態に関する研究によれば、水素注入は Mn を Ni で置換した場合と同様に電子濃度を増加させ、高 Mn 組成の反強磁性合金では Néel 点が低下する。したがって、本研究の場合も水素注入によって電子濃度が増加したと考えられるが、Néel 点 T_N およびヤング率変化 ΔE には水素注入の効果はほとんど認められなかった。本研究の水素注入量をグリセリン置換法によって測定したところ、単位表面積当たりの水素吸収量は約 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$ であった。本研究で用いた材料では、この程度の水素量が表面層のみに注入されても磁気変態に影響を及ぼさないことを意味している。

文 献

- (1) 丹治雅典：日本金属学会誌，**35**(1971)，1.
- (2) O. A. Khomenko, I. F. Khil'kevich and G. Ye. Zvigintseva: Phys. Met. Metall., **46**(1978), No. 6, 55.
- (3) N. Honda, Y. Tanji and Y. Nakagawa: J. Phys. Soc. Japan, **41**(1976), 1931.
- (4) E. R. Fickett and R. B. Goldfarb: *Materials at Low Temperatures*, Ed. by R. P. Reed and A. F. Clark, Amer. Soc. Met., (1983), 203.
- (5) M. E. Fine: Phys. Rev., **87**(1952), 1143.
- (6) H. M. Ledbetter: Metall. Trans. A, **11**(1980), 543.
- (7) H. M. Ledbetter: Physica B, **119**(1983), 115.
- (8) H. M. Ledbetter, W. F. Weston and E. R. Naimon: J. Appl. Phys., **46**(1975), 3855.
- (9) H. M. Ledbetter: J. Appl. Phys., **52**(1981), 1587.
- (10) H. M. Ledbetter and E. W. Collings: *The Metal Science of Stainless Steel*, TMS-AIME, (1979), 22.
- (11) H. M. Ledbetter and M. W. Austin: Metal Sci., **18**(1984), 539.
- (12) Y. Nishino and S. Asano: Scripta Metall. Mater., **25**(1991), 1071.
- (13) Y. S. Zhang: J. Phys. F, Met. Phys., **18**(1988), L229.
- (14) Y. S. Zhang and H. B. Zeng: J. Phys., Condens. Matter, **2**(1990), 10033.
- (15) P. R. Rao and V. V. Kutumbarao: Int. Mater. Rev., **34**(1989), 69.
- (16) N. Igata, T. Osada, T. Nagato, H. Tsunakawa and T. Sekiguchi: ASTM STP 1047, ASTM, (1990), 103.
- (17) 石川 智, 浅野 滋：日本金属学会誌，**57**(1993)，870.
- (18) 臼井 誠, 浅野 滋：日本金属学会誌，**49**(1985)，945.
- (19) 浅野 滋, 後藤益弘, 大塚陸郎：日本金属学会誌，**39**(1975)，1318.
- (20) S. Asano, M. Shibata and R. Tsunoda: Scripta Metall., **14**(1980), 377.
- (21) 近藤政彰, 浅野 滋：日本金属学会誌，**53**(1989)，998.
- (22) A. Zielinski and E. Lunarska: Mater. Sci. Forum, **119-121**(1993), 467.
- (23) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, Yu. N. Jagodzinsky, A. V. Tarasenko, S. Tähtinen and K. Ullakko: Scripta Metall. Mater., **28**(1993), 901.
- (24) Y. S. Zhang and H. B. Zeng: J. Phys., Condens. Matter, **2**(1990), 2015.
- (25) X. Lu and Y. S. Zhang: J. Phys., Condens. Matter, **6**(1994), L739.
- (26) S. Harada: J. Phys. Soc. Japan, **52**(1983), 1306.
- (27) V. E. Antonov, I. T. Belash, B. K. Ponomarev, E. G. Ponyatovskii and V. G. Thiessen: Phys. Stat. Sol. (a), **52**(1979), 703.