ガス平衡法により水素チャージした Fe-35%Ni 合金における内部摩擦ピーク

島田 宜治[†] 浅野 滋 白井 誠^{††}

名古屋工業大学材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 8 (1997), pp. 690-695

Internal Friction Peak in Fe-35%Ni Alloy Hydrogen-Charged by Gas-Equilibration Method

Yoshiharu Shimada[†], Shigeru Asano and Makoto Usui^{††}

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466

In austenitic stainless steels, an internal friction peak caused by dissolved hydrogen has been found and attributed to a Snoek-type relaxation of hydrogen atom complexes in the FCC lattice. However, much of the structure of the complexes remains unknown because no precise data are available on the dependence of relaxation strength on hydrogen concentration in austenitic stainless steels. On the other hand, Fe-35%Ni Invar alloy is known to form a similar internal friction peak with more sufficient relaxation strength even by the gas equilibration method of hydrogen charging. The hydrogen peak of internal friction is confirmed in the Fe-35%Ni alloy containing 30~320 at ppm hydrogen. The peak position is around 250 K at about 700 Hz. The peak height increases monotonously with increasing hydrogen concentration but shows a complicated tendency when plotted against hydrogen concentration. However, the peak height appears to increase parabolically with low hydrogen concentrations from 0 to 100 at ppm. This fact suggests that hydrogen atom pairs are most likely to contribute as the corresponding complexes to the hydrogen peak of internal friction in FCC iron alloys.

(Received March 10, 1997)

Keywords: iron-nickel alloy, hydrogen, internal friction, Snoek-type relaxation, gas-equilibration method

I. 緒 言

鉄鋼材料中の水素の挙動を調べるために、有効な実験手段として内部摩擦の測定がある。FCC 鉄合金では、オーステナイト系ステンレス鋼や Fe-Ni 合金、Fe-Cr-Ni 合金、Fe-Cr-Mn 合金などにおいて、水素チャージすることにより、230~300 K に内部摩擦ピークが生じる。従来の多くの研究では、ステンレス鋼の使用環境を模擬するために、水素チャージの手段として陰極電解法が用いられてきた。この方法によれば、多量の水素を導入することは容易であるが、試料表面層に高濃度の水素が集積し、水素誘起変態が起きる場合がある⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。これまでに水素ピークの原因として、水素誘起変態による試料表面層の損傷が起こるので、陰極電解法に伴う副次的効果ではないのかという議論が行われたことがある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。一方、水素誘起変態が起きないガス平衡法の場合

には、導入する水素量が少ないので緩和強度は大きくないが、オーステナイト系ステンレス鋼⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾や Fe-Ni 合金⁽¹³⁾で水素ピークの存在が確認されており、現在では水素ピークの原因が母相中の固溶水素にあることは証明されている。

オーステナイト系ステンレス鋼において、内部摩擦の水素ピークは、われわれによって初めて見出されたが⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、その後他の研究者によっても確認されている⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾。この場合、水素ピークの活性化エネルギーがピークシフト法によって求められ、今のところ最も正確な値として $E=53.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られている⁽¹⁰⁾。これは水素拡散の活性化エネルギーとほぼ等しく、水素ピークの原因は固溶水素によるスネーク型緩和と考えられている。Fe-Ni 合金においても活性化エネルギーからみれば、水素による内部摩擦ピークは、オーステナイト系ステンレス鋼と共通の特徴をもつ水素ピークと考えられる⁽¹³⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。

FCC 鉄合金では、水素原子が格子間に単独で存在しているかぎりは異方性の固溶歪がなく、スネーク型緩和は起きないはずである。そのため、水素ピークの原因として、水素原子の複合体が考えられてきた。これまでに複合体としては、水素原子同士のペア(またはクラスター)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾および

[†] 名古屋工業大学大学院生、現在：(株)不二越(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Present address: Fujikoshi Co., Ltd.)

^{††} 現在：愛知製鋼(株)(Present address: Aichi Steel Works, Ltd.)

水素原子と置換型合金原子のペア(またはコンプレックス)⁽¹²⁾⁽²⁰⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾が理論的に考えられている。熱平衡状態で低水素濃度領域においては、水素原子同士のパアの場合は、水素ピークの緩和強度と水素濃度の2乗との間に比例関係が成立し、水素原子と置換型合金原子のパアの場合は、緩和強度と水素濃度との間に比例関係が成立することが予想される⁽²⁰⁾。この種の実験研究は、おもにオーステナイト系ステンレス鋼で行われてきたが、これまでに陰極電解法では、緩和強度と水素濃度との間の関係が正確には決められていない。水素ピークの形成機構は、固溶水素が均一に分布する条件のもとで、低濃度領域において検討する必要があるが、今のところ、水素ピークの原因となる水素原子の複合体の特定には至っていない。

緩和強度と水素濃度の関係を検討するためには、均一な水素分布を実現する必要があるので、陰極電解法では困難である。そこで本研究では、水素チャージの手段としてガス平衡法を用いて、水素が試料内部に均一に分布する条件を実現した。しかし、陰極電解法に比べて吸収水素量が少なく、従来から研究されているオーステナイト系ステンレス鋼では、緩和強度が大きい水素ピークが期待できないので、これまでの研究から緩和強度が大きいことが知られている Fe-35%Ni 合金を実験材料として用いることにした。本研究では、Fe-35%Ni 合金にガス平衡法によって水素チャージし、均一固溶体の低水素濃度領域で、緩和強度に相当するピーク高さと水素濃度の関係を明らかにし、内部摩擦の水素ピークについてその形成機構を検討した。

II. 実験方法

実験材料はインバー組成の Fe-35 at%Ni 合金とし、純度 99.9%の電解鉄と純度 99.95%の電解ニッケルを用いて高周波真空溶解で作製した。内部摩擦測定用と水素濃度分析用の試料は、いずれも 80 mm×10 mm×1 mm に成形し、真空中 1323 K で 3.6 ks の溶体化処理を行ったあと油焼き入れした。エメリー研磨によって試料表面の酸化膜を除いたあと、化学研磨によって研磨加工層を除去した。

試料への水素チャージは、0.1 MPa の高温水素ガス雰囲気中に試料を保持して行い、ガス平衡法によって均一な水素固溶体を得た。このとき、水素ガスの温度を 573~1323 K と変化させ、水素濃度 50~320 at ppm の試料を作製した。水素チャージの際のガス温度に対して、水素濃度をアレニウスプロットした結果を Fig. 1 に示す。水素濃度と温度の間に直線関係があり、ほぼ熱平衡状態で水素チャージされたことがわかる。なお、さらに低水素濃度の試料を必要としたため、水素ガスを 330 Pa まで減圧して 30 at ppm という水素固溶体も作製した。ガス平衡法を用いた場合の水素ピークについて、従来の結果と比較するために陰極電解法も用いた。また、ガス平衡法で水素チャージした試料では、水素誘起変態相が形成されないことを X 線回折により確認した。なお、

試料の水素濃度は、1173 K の真空中に試料を保持し放出したガスの圧力変化から算出した。ガス圧の測定は、試料を水素チャージ後 300 s 以内に装置に取り付け、室温で 1.2 ks かけて約 1.3×10^{-4} Pa の真空度を得てから行った。

試料の内部摩擦は、ワイヤーで節の位置を吊った試料に対して、約 700 Hz の横振動法で共振させ、駆動を停止したのち、自由減衰過程で対数減衰率を測定して求めた。試料は水素チャージ後、300 s 以内に装置に取り付け、約 600 s かけて真空に引いたあと 140 K まで冷却し、その後、昇温速度 $0.017 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で 350 K までの範囲で内部摩擦の温度依存性を測定した。本研究では、試料間のばらつきをさけるため、測定には同一の試料を繰り返し使用した。そのため、内部摩擦の測定後は、試料を 1173 K の真空中に保持し、脱水素処理を行って測定前の状態に復元した。

III. 実験結果および考察

1. 陰極電解法による水素ピークの確認

ガス平衡法による結果を検討する前に、従来の結果と照合するために、陰極電解法で水素チャージして内部摩擦の温度依存性の測定を行った。Fig. 2 は、Fe-35%Ni 合金とオーステナイト系ステンレス鋼(SUS310S)に対して、 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks の同一条件で水素チャージして内部摩擦を測定した結果である。測定振動数は約 700 Hz で、Fe-35%Ni 合金では 250 K 付近に、SUS310S では 300 K 付近に明瞭な内部摩擦ピークが生じている。これらのピークは、観測されたピーク温度から考えて、従来の研究で報告されている水素ピークと同一のものであるが、ピーク高さを比較すると、Fe-35%Ni

Fig. 1 Relation between temperature and hydrogen concentration in Fe-35%Ni alloy.

合金では SUS310S の約 3 倍である。陰極電解法では、同一の電解条件で水素チャージした場合にピーク高さの異なる原因として、それぞれの合金中で固溶水素量や濃度分布の違いがあり、さらに各合金で水素ピークの形成能にも差異があって複雑な条件がある。水素ピークの形成機構を考える場合には、固溶水素濃度を確定しておくためにガス平衡法を用いる必要があるが、SUS310S ではピークの存在が確認されているだけで、ピーク高さを系統的に測定することには成功していない。そこで、Fig. 2 の結果から考えて、ピーク形成能が大きいと予想できる Fe-35%Ni 合金の方がピーク高さの測定材料としては有望と考えられる。

Fig. 3 は、Fe-35%Ni 合金に対して、陰極電解法により $5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks の電解条件で水素チャージし、内部摩擦の温度依存性を 140~350 K の範囲で繰り返し測定した結果である。なお、この電解条件は Fig. 2 に比べてきわめて弱い条件であるが、次に Fig. 4 で示すガス平衡法の場合と全水素量をほぼ等しくするために選定した。陰極電解法の場合、試料中での水素の分布状態は不均一であるが、均一であると仮定して平均水素濃度を求めると約 360 at ppm になった。1 回目の測定では高い水素ピークが生じたが、あと続けて測定を行うと、表面層の水素が散逸してピークは大きく減衰した。2 回目の測定後、約 1 d 真空中で室温に放置してから 3 回目の測定を行い、さらに 5 d 真空中で室温に放置したあとに 4 回目の測定を行ったところ、水素ピークは緩やかに減衰していった。陰極電解法で水素チャージした試料では、50 μm 以下の薄い表面層にのみ高濃度水素が存在するので⁽¹⁴⁾、FCC 鉄合金としては水素拡散が遅い温度領域であっても、見かけ上、水素の散逸のためにかなり急速なピークの減衰が起こる。このように陰極電解法では、内部摩擦の測定

中に水素ピークが減衰してしまうので、ピーク高さの確定値を測定することができない。

2. ガス平衡法による水素ピークの測定

本研究の条件下でガス平衡法を用いる場合には、陰極電解法に比べ導入する全水素量が少ないため、あまり高い水素ピークは望めない。しかし、Fe-35%Ni 合金では Fig. 3 に示したように、陰極電解法で少量の水素を導入した場合にも高い水素ピークが生じることから、ガス平衡法でも高い水素

Fig. 3 Repeated measurements of internal friction in Fe-35%Ni alloy charged with hydrogen by the electrolytic method.

Fig. 2 Temperature dependence of internal friction in Fe-35%Ni alloy and austenitic stainless steel charged with hydrogen by the electrolytic method.

Fig. 4 Repeated measurements of internal friction in Fe-35%Ni alloy charged with hydrogen by the gas-equilibration method.

ピークが期待できる。Fig. 4 は、Fe-35%Ni 合金を 1323 K の水素雰囲気中に保持して水素チャージした後、Fig. 3 と同様に繰り返し内部摩擦の温度依存性を測定した結果である。水素チャージ後の水素濃度を求めると 320 at ppm であり、導入した全水素量は Fig. 3 とほぼ同量である。陰極電解法による Fig. 3 との違いは、試料内部に固溶水素が均一に分布していることである。1 回目の測定で 250 K 付近に明瞭な内部摩擦ピークが生じ、ガス平衡法でも従来の水素ピークを確認した。さらに Fig. 3 と同一条件で、2, 3, 4 回と繰り返し測定を行ったが、水素ピークはあまり減衰していない。ガス平衡法を用いた場合にも、内部摩擦の測定中に表面層から水素は散逸するはずであるが、水素は試料内部に均一に分布しているため、表面層から散逸する水素は内部から補給され、内部摩擦ピークはほぼ一定に保持される。本研究の内部摩擦測定の温度領域では、FCC 鉄合金中の水素の拡散係数は十分に小さいので、ここに示した事実は、水素拡散の立場からみて妥当なものである。Fig. 4 の結果からガス平衡法では、内部摩擦測定中に起こる水素の散逸がピーク高さにほとんど影響なく、ピーク高さを検討するのに適していることがわかる。

Fig. 5 は、ガス平衡法で種々の水素濃度の試料を作成し、内部摩擦の温度依存性を測定した結果である。水素チャージ前、すなわち水素濃度が 0 の試料では内部摩擦ピークは認められないが、水素チャージ後には 250 K 付近に水素ピークが生じている。この内部摩擦ピークは、水素濃度が増加するにつれて高くなっており、ピーク高さが固溶水素量に依存していることを示している。ピークの形成される温度は水素濃度によらず一定であり、これらのピークは同一の機構によるものと考えられる。従来の研究においては、おもにオース

テナイト系ステンレス鋼に陰極電解法で水素チャージする方法が行われてきたため、水素濃度がほとんど実測されていない。したがって、Fig. 5 の結果は、従来にない新しい情報を提供するものである。

なお、Fig. 5 において、水素濃度が増加するにつれて 180 K 付近および 300 K 以上で、内部摩擦のバックグラウンドが連続的に低下するのがみられる。このような現象はこれまでも報告されたことがあるが⁽¹²⁾、その原因については明らかにされていない。しかし、ピーク高さを確定して緩和強度を検討するためには、このようなバックグラウンドの変化を十分に確認しておく必要がある。そこで、バックグラウンドの変化の再現性を調べるため、水素チャージ前と水素チャージ後および脱水素後において、内部摩擦の温度依存性を測定した結果を Fig. 6 に示す。水素チャージ前には、内部摩擦の値は 180 K 付近の低温部で大きな変化がなく、温度の上昇に伴い緩やかに低下しているが、水素チャージ後には、250 K 付近に水素ピークが生じ、低温部および高温部でバックグラウンドが水素チャージ前よりも低下している。しかし、脱水素後には、内部摩擦は水素チャージ前の状態に完全に還元しており、バックグラウンドの低下は、固溶水素の出入りによる可逆的な変化である。このようなバックグラウンドの変化は、ガス平衡法で水素チャージした場合に生じるものであるが、真空中で水素チャージと同様の熱処理を行った後には生じなかった。本研究でピーク高さを決定する場合には、バックグラウンドは水素チャージ前の状態ではなく、水素チャージ後のそれぞれのピークのすそ野を通る直線とした。

3. ピーク高さと固溶濃度の関係

本研究では、ガス平衡法を Fe-35%Ni 合金に適用するこ

Fig. 5 An internal friction peak in Fe-35%Ni alloy with variation in hydrogen concentration.

Fig. 6 Temperature dependence of internal friction in Fe-35%Ni alloy before and after hydrogen charging and after degassing.

とによって均一な水素分布を実現し、低水素濃度領域で緩和強度と水素濃度の関係を検討した。内部摩擦のピーク高さを水素濃度に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。低濃度領域でのピーク高さの水素濃度依存性を正確に調べるため、30 at ppm 付近では3回測定を行った。Fig. 7 では水素濃度が増加するにつれてピーク高さが増大しているが、ピーク高さの増大は複雑な曲線を示し、100 at ppm までは急速であるが、100 at ppm よりも高濃度では緩やかになっている。すなわち、この曲線の全体像は単なる比例関係でもなく、また水素濃度の2乗に比例する関係を示すものでもない。

水素ピークの形成機構を解明する上で、原因となる水素原子の複合体の特定は重要であり、実験的にピーク高さ(緩和強度)と水素濃度の関係を明確にする必要がある。従来のオーステナイト系ステンレス鋼の研究で、Gavriljuk ら⁽¹¹⁾⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾は、水素ピークの緩和強度と水素濃度の間に直線関係を実験的に得て、水素ピークの原因として水素原子と置換型合金原子のペア(またはコンプレックス)によるスネーク型緩和を主張している。しかし、彼らの実験結果をみるかぎり、かなり高水素濃度領域のみが注目されており、直線は原点を通過していないので、比例関係の証明にはなっていない。また、Li⁽¹²⁾は、やはりオーステナイト系ステンレス鋼にガス平衡法を用いて水素チャージし、高温時効による水素の放出過程でピークの変化を観測した結果、水素原子と置換型合金原子のペアを支持しているが、熱平衡状態で均一な水素分布において緩和強度を測定しているわけではないので、その結論は十分に正確なものとはいえない。

FCC 鉄合金中の水素による内部摩擦ピークは、現象的にはスネーク型緩和であることが確認されているが⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁶⁾、その原因となる水素原子複合体について

Fig. 7 Dependence of the peak height of internal friction on hydrogen concentration.

は、前記のように構造が確定されていない。しかし、最近の研究によれば⁽¹²⁾⁽²³⁾⁽²⁶⁾、可能性は2つだけに絞られており、第1は水素原子同士のペアで、第2は水素原子と置換型合金原子のペアである。前者の場合は、ピーク高さが低濃度領域で水素濃度の2乗に比例するはずであり、後者の場合は、ピーク高さが水素濃度の1乗に比例するはずである。この観点から Fig. 7 の0~100 at ppm の低濃度領域に注目すると、ピーク高さは水素濃度に対して、放物線的に増大しているように見える。これは水素ピークの緩和強度と水素濃度の2乗との間の比例関係を表しており、むしろ、ピークの原因として水素原子同士のペアを示唆している。これは以前から論じられてきた可能性⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾を支持するものである。

水素濃度が100 at ppm 以上ではピーク高さの増大が緩やかになっているが、これと同様の変化がFCC鉄合金中の炭素による内部摩擦ピークで報告されている⁽²⁷⁾。炭素の場合には原因として炭素を含んだ第2相の析出が考えられているが、水素の場合には本研究で測定した濃度領域において、そのような異相の析出は確認されておらず、水素原子同士のペアが飽和していると考えざるをえない。一つの可能性としては、水素濃度が増加することによって、ペアよりもさらに多数の水素原子からなるクラスターが形成されたと推測される。すなわち、水素原子同士のペアに比べて、固溶歪の異方性はクラスターの方が小さく、スネーク型緩和への寄与は小さいと考えられる。したがって、水素原子同士のペアの飽和は、クラスターの形成に起因するのではないかと予測できる。

IV. 結 言

Fe-35%Ni合金に水素チャージし、内部摩擦の温度依存性を測定したが、陰極電解法の場合には、試料表面層にしか水素が固溶しないため、繰り返し測定により内部摩擦ピークが大きく減衰した。一方、ガス平衡法の場合には水素が均一に固溶しており、繰り返し測定を行ってもピーク高さはほぼ一定であった。なお、ガス平衡法では、水素チャージによって内部摩擦ピークの低温部および高温部でバックグラウンドが可逆的に低下した。

ピーク高さ和水素濃度の関係を求めたところ、ピーク高さは水素濃度が増加するにつれて増大したが、単純な比例関係ではなく複雑な傾向を示した。したがって、水素原子と置換型合金原子とのペアが内部摩擦ピークの形成に関与するとは考えられない。しかし、とくに0~100 at ppm の低水素濃度領域では、ピーク高さの増大は放物線的であり、ピークの形成に水素原子同士のペアが関与している可能性が大きい。

文 献

- (1) 蒲地一義, 峠 睦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 821.
- (2) 佐賀二郎, 宮田節男: 日本金属学会誌, **40**(1976), 1098.
- (3) 浅野 滋, 臼井 誠: 名古屋工業大学学報, **36**(1984), 295.
- (4) N. Narita, C. J. Altstetter and H. K. Birnbaum: Metall. Trans.,

- 13A(1982), 1355.
- (5) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, A. S. Tereshchenko and K. Ullakko: Scripta Metall. Mater., **28**(1993), 247.
- (6) M. Usui and S. Asano: Scripta Metall. Mater., **31**(1993), 445.
- (7) A. Zielinski: Scripta Metall., **19**(1985), 173.
- (8) S. Asano: Scripta Metall., **19**(1985), 1081.
- (9) A. Zielinski: Scripta Metall., **20**(1986), 291.
- (10) 近藤政彰, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **53**(1989), 998.
- (11) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, Y. N. Jagodzinsky, A. V. Tarasenko, S. Tähtinen and K. Ullakko: Scripta Metall. Mater., **28**(1993), 901.
- (12) Li Guangyi: Proc. 10th Int. Conf. on *Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*(ICIFUAS-10), J. Alloys and Compounds, **211-212**(1994), 241.
- (13) Y. Nishino, T. Kato, S. Tamaoka and S. Asano: Scripta Metall., **21**(1987), 1235.
- (14) 浅野 滋, 後藤益弘, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1318.
- (15) 浅野 滋, 角田隆太郎, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **41**(1977), 338.
- (16) S. Asano, M. Shibata and R. Tsunoda: Scripta Metall., **14**(1980), 377.
- (17) N. Igata, H. B. Chen and K. Miyahara: Scripta Metall., **16**(1982), 169.
- (18) A. Zielinski and E. Lunarska: J. Physique, **46**(1985), C10-131.
- (19) LFCP de Lima and P. E. V. de Miranda: J. Physique, **46**(1985), C10-135.
- (20) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, A. V. Tarasenko, A. S. Tereshchenko and K. Ullakko: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 559.
- (21) 関 博司, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **48**(1984), 694.
- (22) 玉岡悟司, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **51**(1987), 383.
- (23) A. Zielinski and E. Lunarska: Proc. 6th Europe. Conf. on *Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*(ECIFUAS-6), Mater. Sci. Forum, **119-121**(1993), 467.
- (24) A. Zielinski: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 2573.
- (25) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, A. V. Tarasenko and K. Ullakko: Scripta Metall. Mater., **29**(1993), 177.
- (26) V. G. Gavriljuk, H. Hänninen, S. Y. Smouk, A. V. Tarasenko and K. Ullakko: Metall. Trans., **27A**(1996), 1815.
- (27) V. D. Verner: Soviet Phys. Solid State, **7**(1966), 1874.