金属中の水素による内部摩擦

阪 本 甲 子 郎*

1. 緒 言

内部摩擦は、固体の内部構造に極めて敏感であって、内部摩擦測定は結晶中の転位、点欠陥、微量の不純物原子などの挙動を調べる有力な手段の一つである。このため、水素を含有する金属の内部摩擦測定による研究も数多く行なわれていて、水素の拡散、転位との相互作用、水素化物中の水素の挙動、同位元素効果などについての知見が得られている。

これまでの研究で水素に基因する内部摩擦または内部摩擦に及ぼす水素の影響と考えられるものを列挙すると次のようである。

- (1) 水素の Snoek 効果
- (2) 水素分子または水素と他の不純物原子との対の外力による再配列
- (3) 転位と水素との相互作用(いわゆる冷間加工ピークおよび水素による転位のピン止め)
- (4) 水素の長範囲拡散(Gorsky 効果)
- (5) 水素化物の析出または変態
- (6) 水素の添加または水素化物の析出による母格子の塑性変形に基因する冷間加工ピークや、background 内部摩擦の出現
- (7) 強磁性体の magneto-mechanical damping の抑制または増加

内部摩擦が内部構造に極めて敏感であるため、微量の不純物や格子欠陥の影響を受け易く、測定された内部摩擦がどういうメカニズムにより生ずるのかを明らかにするのが困難な場合も少なくない。

この集録では、金属の種類別に文献を紹介する。Gorsky 効果については内部摩擦と弾性余効の測定による研究が行われているので、ここでは、後者をも含めて述べる。

2. Fe-H 系

α 鉄の水素固溶度は、内部摩擦測定の実行される室温あ

るいはそれ以下の温度では極めて低い。このため電解的または化学的に水素をチャージするか、水素ガス中高温加熱後の急冷により水素を添加した過飽和状態で内部摩擦が測定されている。Bastien と Azou は電解的または化学的に水素を添加した軟鋼で、弾性定数の低下⁽¹⁾や、歪振幅と共に増加する内部摩擦⁽²⁾を認めた。Chang と Gensamer⁽³⁾は酸洗した電解鉄と 0.2% C 鋼で 120°K (2~6 Hz) に内部摩擦のピークを認め水素によるものと考えた。60 atm の H_2 ガス中 600°C 加熱によりこのピークが顕著になると報告している。Kê と Yung⁽⁴⁾は 0.3~0.4% C, 1.5% Cr, 1% Al, 0.2% Mo の鋼で、湿水素中加熱により水素を添加した後に認められる 140°C (1.7 Hz) のピークを水素と転位との相互作用によるものと考えた。Weiner と Gensamer⁽⁵⁾は水素を添加した 0.2% C 鋼で、50°K と 75~115°K (20 Hz) に認めた内部摩擦ピークをそれぞれ Snoek ピーク (以下では SP と書く) と冷間加工ピーク (以下では CWP) と考えた。

SP は固溶水素の挙動を、また CWP は転位と水素の相互作用を調べるのに重要であるので、その後多くの研究者により研究された。SP については、Hewitt⁽⁶⁾, Heller⁽⁷⁾, Lord⁽⁸⁾, Gibala⁽⁹⁾ 達の報告がある。Heller は 1 Hz で古典論から予期される 47°K よりずっと低い 30°K に水素(H)による SP を認めた。重水素(D)添加の場合は 35°K に SP が認められ、この温度差も古典論では説明できないことから、量子力学的トンネル効果を考慮す必要があることを示した⁽⁷⁾。Gibala は 0~95% の前加工をした鉄に水素を電解的にチャージし、Cd メッキ、60°C ページング後、48°K (80 k Hz) に SP を認め、約 2 kcal/mol (0.09 eV) の活性化エネルギーを得ている。この場合、SP は非常に安定していて、前加工度が大きく変わっても、SP の高さは $Q^{-1} = (2.6 \sim 5.0) \times 10^{-5}$ と大体一定で、60°C の時効によってもすぐには消滅しないことを報告している。Gibala はまた、C 含有量の多いほど、SP が高いことから、水素に対してトラップ位置として作用する転位や粒界の多くが、すでに C により満たされているので、格子中に水素が多く存在するものと推測している⁽⁹⁾。他方、Birnbbaum と Wert⁽¹⁰⁾は、これまで SP と考えられているものが、C-H 対の外力に

* 東京大学助教授；工学部物理工学科
Internal Friction due to Hydrogen in Metals; Kōshirō Sakamoto (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)
1975 年 3 月 13 日受理

よる再配列によるという可能性もあると考えている。Lord は 1 atm の H_2 ガス中 890°C 加熱後の急冷により水素を添加した鉄試料で 120°K (10 MHz) に単一緩和時間に近いピーク幅を持つ SP を認めた⁽⁸⁾ (図 1)。彼は、Hansen⁽¹¹⁾ の状態図から、鉄の水素固溶量を、900°C で約 1×10^{-3} at% とすると、SP の実測値 $Q_{\max}^{-1} = (4 \sim 12) \times 10^{-5}$ を与えるには、水素は鉄の BCC 格子の 8 面体中心の格子間位置にあることを、Beshers⁽¹²⁾ の理論から推定した[†]。

図 1 10 MHz で測られた水素 Snoek ピーク，Lord⁽⁸⁾。

SP は電解的に水素をチャージした場合には認められないという例⁽⁸⁾もあり、また Heller は安定した SP の出現には 0.5% の引張変形後、100°C 時効の前処理が必要であると報告している⁽⁷⁾。Moriya ら⁽¹³⁾ の電気抵抗測定によると、過飽和に鉄中に固溶する水素は、数 10 分間の 250°K までの加熱により、試料から脱出している。Gibala の場合 60°C 時効によっても長時間 SP が安定して測定されたのは、Cd メッキの影響であるのか、試料の純度、大きさ、水素チャージによる冷間加工の影響などをよく検討しなければ、今のところよくわからない。水素の SP の緩和時間から求めた鉄中の水素の拡散係数が、拡散や磁気緩和⁽¹⁴⁾ による結果と対比されているが、結果にかなりのちがひがあるようである⁽¹⁰⁾ (図 2)。

CWP については、Chang と Gensamer⁽³⁾ の後に、Weiner と Gensamer⁽⁵⁾、Heller⁽⁷⁾ により報告されている。Gibala は、80 kHz の実験で 145~220°K に水素による CWP を認め、加工度とチャージ時間の影響、SP と CWP の高さの関係などについて詳しく研究している⁽⁹⁾。CWP の活性化エネルギー 8.4 kcal/mol (0.36 eV)、転位と水素原子の結合エネルギー 6.4 kcal/mol (0.28 eV) を得ている。CWP は従来、水素以外の C, N, O などの格子間不純物によるものについての研究が数多

図 2 鉄中の水素の拡散係数。

く行なわれていて、そのメカニズムについても、いくつかのモデルが提案されている^{(15)~(20)}。Köster ら⁽¹⁵⁾、あるいは Boone と Wert⁽¹⁶⁾ は転位近傍での格子間不純物原子の外力による再配列に基因する擬弾性歪が CWP に寄与すると考えたが、Schoeck⁽¹⁷⁾ は不純物原子を伴っての転位の運動、すなわち転位歪による擬弾性歪を考えた。前者の場合、転位近傍での格子間不純物原子の濃度が、直接、緩和強度に関係するが、後者では、不純物濃度は緩和時間に関係するのみで、緩和強度は転位密度と転位の自由長さの分布により定められる。Gibala⁽⁹⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾ は水素による鉄の CWP は Schoeck のメカニズムによると考えた。Sturges と Miodownik⁽²³⁾ は化学的にチャージすることにより大体一定量 (1 wt ppm) の水素を添加した鉄の CWP を測定して、CWP の高さの減少と、脱出した水素量とが比例することを見出した。このことから、CWP のメカニズムを転位近傍での水素の Snoek 緩和と考えた。その後転位近傍での水素濃度と母格子中の濃度の関係、それに関係した緩和強度について論議がされている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。Miodownik と Achar⁽²⁶⁾ は、鉄と Fe-3% Ni について、CWP を研究し、Schoeck モデルに基づいて転位と水素の結合エネルギーを推定している。Kikuta ら⁽²⁷⁾ は水素による CWP の高さ、水素脆性が直接関係していることを示した。Takita と Sakamoto⁽²⁸⁾ は、変形した純鉄で 50°K 近傍 (100 kHz) に見られる転位 (刃状成分) の運動に基づく内部摩擦のピーク^{(29)~(31)} が、水素を添加することにより消滅し、その代りに水素

† Hansen⁽¹¹⁾ の Fe-H 系状態図 p.660, 横軸目盛の ATOMIC PER CENT HYDROGEN $\times 10^{-3}$ とあるのは誤りで、正しくは $\times 10^{-2}$ である。したがって、Lord の推定は根拠を失うことになる。

の CWP が現われることを示した。さらに、試料から水素が脱出して行くと、CWP は低下するが 50°K の転位ピークが再現し、動弾性率の変化もこれに対応して変化する。この結果は、5~120°K の温度域で、小さい外力により運動を開始する転位(主として刃状成分)が、水素の添加により、CWP の温度(200~270°K)になって初めて水素を伴って運動をすることを示している。また CWP に寄与する擬弾性歪が転位歪であることを実証している。

Conophagos ら⁽³²⁾⁽³³⁾は 0.19% C 鋼と Fe-Ni 合金で、C と H が共存する場合には、水素の CWP が 2 つに分かれることを報告している。また、77°K での長時間保持により、CWP が低温側に移ることから、77°K の低温でさえ水素が転位線に沿って移動すると推論している。原田と長谷川⁽³⁴⁾は、~1 kHz の実験で、鉄に電解的に水素をチャージすると、 P_1 (-60°C)、 P_2 (-45°C)、 P_3 (-110°C)と P_4 (+3°C)の 4 つのピークが現われることを認めた。 P_1 は転位をピン止めしている水素-空孔の運動、 P_2 は single 以外の固溶水素の応力による再配列、 P_3 と P_4 は炭素-空孔の複合体の周囲にある水素の、応力による再配列によるものと推論している。その他、水素をチャージした鉄鋼の内部摩擦に関する研究がいくつか発表されている^{(35)~(38)}。

オーステナイト鋼については、K'ung と Kê⁽³⁹⁾は水素を吸収させた高 Cr-Ni 合金鋼(15~25% Cr, 9~27% Ni)で 610~640°C(1.5 Hz)に内部摩擦のピークを認め、46~50 kcal/mol(2.0~2.2 eV)の活性化エネルギーを得た。彼らはこれを H_2 分子によるものと考えた。Peterson ら⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾は電解的に水素をチャージした高 Cr-Ni 合金鋼(24% Cr, 21% Ni)につき、80 kHz の実験で 205°K と 225°K にピークを認め、前者を原子対の緩和によるとし、後者を水素による CWP と考えた。

Frank と Ferman⁽⁴²⁾は 4% Si-Fe で magneto-mechanical damping が水素の吸収により著しく減少するが、室温で数日放置すると、回復することを報告している。

3. V-, Nb-, Ta-H 系

これらの系は、Fe-H 系に比べて、室温付近での水素固溶限が高く、固溶水素の挙動が検出し易い。それで Gorsky 効果の測定が主として、これらの系について行なわれている。Gorsky 効果は 1935 年に Gorsky⁽⁴³⁾が理論を発表して、33 年後になって初めて Schaumann ら⁽⁴⁴⁾により、Nb-H と Nb-D について実証された。その後、この数年間に、Nb, Ta, V 中の H と D (重水素)による Gorsky 効果に基因する弾性余効の実験が Alefeld, Völkl らを中心とする Jülich のグループにより行なわれた^{(45)~(50)}。Gorsky 効果に基因する内部摩擦は Cantelli

ら^{(51)~(54)}により測定された。また詳しい理論⁽⁵⁵⁾および綜説⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾が発表されている。

Snoek 効果は不純物による歪場に異方性がないと現われないが、Gorsky 効果では不純物が母格子を膨張または収縮さすならば、曲げ変形のように応力場に勾配があると、不純物が長範囲拡散をして擬弾性歪が観測される。したがって、Gorsky 効果は BCC 以外の金属でも認めることができる。しかし、試験片の大きさにわたっての長範囲拡散を要するため、緩和時間は Snoek 効果の場合の約 $((d/a)^2)$ 倍(d は試験片の厚さまたは直径、 a は格子定数)になるので、水素のように拡散の速い不純物においてのみ観測が可能である。Gorsky 効果による内部摩擦は、立方晶では次式により与えられる。

$$Q^{-1} = \Omega \frac{2cP^2(s_{11} + 2s_{12})^2}{a^3 k(T - T_s)} \cdot \frac{96}{\pi^2} \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^4} \cdot \frac{\omega \tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2} \quad (1)$$

ここで

$$\Omega = \frac{s_{11}}{s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})\Gamma} \quad (2)$$

$$\Gamma = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \quad (3)$$

c は不純物の原子濃度、 s_{ij} は弾性コンプライアンス、 a は格子常数、 k は Boltzmann 定数、 T_s は臨界温度(不純物間の相互作用が小さい場合は $T_s = 0$)、 ω は測定の角振動数、 α_i は試料軸と結晶軸の方向余弦である。 P は不純物による歪場テンソルを

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} \quad (4)$$

とすると、 $P = (A + 2B)/3$ で与えられる。 τ_n は緩和時間で、試料の厚さを d (断面は長方形)、不純物の拡散係数を D とすると、次式により表わされる。

$$\frac{1}{\tau_n} = \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 D \quad (5)$$

式(1)で $n=3$ 以下を省略すると誤差は約 5% である⁽⁵⁵⁾。直径 d の円形断面の試料では、緩和時間 τ は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{13.55}{d^2} D \quad (6)$$

で与えられる†。

Gorsky 効果による内部摩擦ピークを測定するのに、温度を変えて観測するが、この際式(1)からわかるように、 Q^{-1} は $1/(T - T_s)$ に比例するので、特に低温では $Q^{-1}(T - T_s)$ でピークを表わす必要がある。また、緩和時間を内部摩擦を測定できる値にまで短くするために、試料を 1/100 mm 程度の薄片にしなければならない。これら

† G. Schaumann: Thesis, Technische Hochschule Aachen, Jülich-Bericht 606-FN, Jülich, (1969).

表1 V, Nb, Ta および Pd 中の H と D の拡散の活性化エネルギー E , preexp. factor D_0 および歪場テンソルのトレース $P^{(57)}$.

弾 性 余 効 ⁽⁴⁶⁾⁽¹⁰⁷⁾									
	V-H	V-D	Nb-H		Nb-D	Ta-H	Ta-D	Pd-H	Pd-D
			$T>300^{\circ}\text{K}$	$T<300^{\circ}\text{K}$					
$E(\text{meV})$ $10^4 D_0(\text{m}^2/\text{sec})$	50 ± 5 3.5 ± 0.5	80 ± 4 3.7 ± 0.5	106 ± 6 5.0 ± 1	68 ± 4 0.9 ± 0.2	129 ± 6 5.4 ± 1	140 ± 4 4.4 ± 0.4	163 ± 6 4.9 ± 0.9	226 ± 6 25 ± 5	206 ± 7 17 ± 6
$P(\text{eV})$	2.4 ± 0.2	2.5 ± 0.2	3.8 ± 0.3		3.8 ± 0.3	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.5	
内 部 摩 擦 ^{(51)~(54)}									
$E(\text{meV})$	59 ± 7	73 ± 6	109 ± 5			150 ± 30 $+9$	176 ± 8		
$10^4 D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	4.4 ± 1.5	3.1 ± 0.8	5.4			3-2.25	3.3 ± 1.5		

を考慮すると、弾性余効測定の方が優れているように思われる。

Gorsky 効果の測定により得られた結果を表1に、また拡散係数の Arrhenius プロットを図3に示す⁽⁵⁷⁾。Snoek ピークから拡散係数を求める際は、ジャンプ経路を仮定しなければならないが、Gorsky 効果の場合にはその必要はない。また、ガスの金属膜透過や、金属中からの脱出速度の測定による拡散係数測定では、金属表面の酸化層などの影響を受けるが、Gorsky 効果測定では表面層の影響を受けずに拡散係数を求めることができる。長範囲拡散の測定であるから、他の不純物や格子欠陥への水素原子の trapping 効果も含めて測定されることになる。

図3で、Nb-H での拡散係数が、約 300°K 以下では、高温部の外挿値より高くなっている、活性化エネルギーが低くなっている。Schaumann らはこれを量子効果によるものと考えている。これに対して Westlake⁽⁵⁸⁾は低温での Nb の水素化物の析出によるものでないかと考

たが、Alefeld ら⁽⁵⁹⁾はこれに反論している。Matusiewicz ら⁽⁶⁰⁾は、Nb-H で内部摩擦と弾性余効の両方を測定して析出物のないときには、水素の拡散係数は Arrhenius の式に従うことを示した。また酸素原子による水素原子のトラップ効果を研究し⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾、酸素量の増加とともに、水素の拡散係数の有効活性化エネルギーが増加することを示した(0.2 at% O の添加により、0.080 eV から 0.095 eV になる)。Münzing ら⁽⁶⁰⁾は、Nb-H で窒素の影響を調べた。N の少ない場合 ($N < 0.01\%$) には、水素の拡散係数は

$$D = D_1 + D_2 \\ = 5.2 \times 10^{-4} \exp(-0.125 \text{ eV}/kT) + 0.5 \times 10^{-4} \exp(-0.062 \text{ eV}/kT) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

と、活性化エネルギーの高い高温部の D_1 と、活性化エネルギーの低い低温部の D_2 の2つからなっている。N を加えると(たとえば 0.28% 以上) D_2 部は全く抑えられて、 D は D_1 のみで表わされ、しかも D_1 は低下する。また、緩和強度も、N の添加により低下することが示された。 D_1 部は古典論に従うが、 D_2 部は Flynn と Stoneham⁽⁶²⁾により述べられているトンネル効果によるとすると、N がトンネル効果を抑制するものと考えている。Doremus⁽⁶³⁾は緩和時間の計算で、単一緩和時間との近似をせずに、式(1)で、第2項以下をも省略しないと、理論式が実験結果によく合うことを示し、活性化エネルギー、 D_0 の値を計算し直している。

V, Nb, Ta, Pd のような金属中の水素は格子ガス⁽⁶⁴⁾と考えることができる。たとえば、Nb-H 系では、状態図⁽⁶⁵⁾からわかるように、“格子ガス”相 α と“格子液体”相 α' の間に溶解度ギャップ(miscibility gap)がある。ギャップが零になる点が臨界点である。Nb-H では臨界温度約 170°C 、臨界濃度 $\text{H}/\text{Nb} = 0.34$ である。臨界濃度の合金を高温から臨界温度に近づけると、拡散の駆動力 $\text{grad } \mu$ (μ は化学ポテンシャル) が零に近づき、拡散は遅くなり(“critical slowing down”), 緩和強度 ΔE_∞

図3 Gorsky 効果測定により得られた V, Nb, Ta および Pd 中の H と D の拡散係数⁽⁵⁷⁾,

図4 臨界濃度の Nb-H ($H/Nb=0.34$) の緩和強度とその逆数, Tretkowski による⁽⁴⁹⁾.

$(\partial \mu / \partial \rho)^{-1}$ は異常に増加することが Gorsky 効果の測定から示されている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁹⁾(図4). 臨界点に近づくとき、弾性歪の30倍にも達する擬弾性歪が生ずることがわかる。これは強磁性に類似しているため「強弾性」(ferroelasticity)と呼ばれている。また臨界点以上では擬弾性歪が Curie-Weiss 則 $\Delta E \propto (T - T_G)^{-1}$ によく一致することから「常弾性」(paraelasticity)と呼ばれている。実験的に T_G を定めて、適当な近似のもとに、水素原子間の弾性的相互作用エネルギーを求めることができる。水素原子による歪場の弾性的相互作用と、 α - α' 転移に関して、理論的研究が発表されている^{(66)~(71)}。

長範囲拡散に基因するのが Gorsky 効果であるが、一方、短範囲拡散によるいわゆる Snoek 効果については、これらの系でいくつか報告されている^{(72)~(77)}。Schiller と Schneider⁽⁷⁵⁾ は kHz 域で Nb-H と Nb-D についての測定で認めた 120°K 付近のピークを SP と考えた。0.4~54 kHz の振動数でピークシフトから Nb-H で 0.15 eV, Nb-D で 0.18 eV の活性化エネルギーを得た。また、緩和強度が小さいことから、水素は4面体中心の格子間位置にあると推定した。Cannelli と Verdini⁽⁷³⁾ は Ta-H で 0.12 eV, Nb-H で 0.18 eV の活性化エネルギー

図5 Nb-H-O(N)系での格子間不純物クラスターの配列。■ - 水素; ▲ - 酸素(窒素); ○ - ニオブ, 矢印は可能なジャンプ方向を示す。(a)結合したままの H-H 対のジャンプ;(b)H-O 対の部分解離再配列;(c)H-O 対の非解離再配列, Baker と Birnbaum による⁽⁷⁸⁾。

ーを得、また Ta-H と Ta-D で、拡散係数の pre-exp 項 D_0 の比 $(D_0)_H / (D_0)_D \approx 80$ を得て、古典論による値 $\sqrt{2}$ に合わないことを示した⁽⁷⁴⁾。Baker と Birnbaum⁽⁷⁸⁾ は Nb-H で他の不純物(OまたはN)の影響を内部摩擦測定により研究し、低温で認められた2つの内部摩擦ピークが、それぞれ H-H 対と H-O(またはN)対の応力による緩和に基因することを実証した。彼らの考えたモデルを図5に示す。H-H 対で、1265 cal/mol (0.055 eV) の運動の活性化エネルギー、1490 cal/mol (0.065 eV) の結合エネルギーを、また H-O 対では 2000 cal/mol (0.087 eV) の結合エネルギーを得ている。O 原子の歪場での H の運動の活性化エネルギーとして 3900 cal/mol (0.17 eV) を得た。この緩和は高温域で古典的 Arrhenius 温度依存性を示すが、低温域(H-O で $<100^\circ K$, H-H で $<40^\circ K$)では、速くなり Flynn と Stoneham⁽⁶²⁾ の理論に合うことを示した。これまで水素の SP として報告されているデータ^{(73)(75)~(77)}は、Baker らの H-O のデータと大体一致している(図6)。これらは SP と考えるより、不純物周辺での水素の運動によると考える方が妥当であろう。Baker らは SP を観測するには 10^{10} Hz のオーダーの振動数が必要であると推測している。水素が低温で他の侵入型不純物と結合することは、Chang と Wert⁽⁷⁹⁾ の内部摩擦測定の研究により V-H 系で示されている。

Buchholz ら⁽⁸⁰⁾ は Ta-H 系で Snoek 効果が見られないことを示した。Ta 中の水素による歪場のテンソルの主値(式(4)で $A+2B$, 膨張を表す)が、C, O, N などの約 $1/3$ であるので、Ta 中の H の歪場の異方性 ($A-B$) も、C などのその $1/3$ と仮定して計算すると、 ΔM 効

図6 Nb 中 H の拡散係数. Gorsky 効果^{(46),(51)}と Snoek ピーク^{(74)~(77)}測定から得られた結果と Baker と Birnbaum⁽⁷⁸⁾の結果の比較。

果の $1/T$ 温度依存性が現われるはずであるが、実測値は $3(A-B)/(A+2B) \leq 0.08$ と非常に小さい。すなわち、Ta 中の H は、その格子間位置が正方対称であるにもかかわらず、立方対称の長範囲歪場を持つことを示している。

加工した Nb, Ta に見られる、いわゆる α -ピークについては、これまで多くの実験がなされていて、Chambers⁽⁸¹⁾により集録されている。この α -ピークが水素に関係するものか否かは今のところよくわからないが、水素に関係すると考える研究者も多い。Mazzolai と Nuovo⁽⁷⁶⁾はこれを水素による CWP であると考えた。Baker と Birnbaum⁽⁸²⁾は、H-H または O-H のクラスターと転位との相互作用による CWP を考えたが、実験結果は、Mazzolai らの CWP とは一致しない。V-H 系で、Chang と Wert⁽⁸³⁾は変形後の低温内部摩擦におよぼす他の侵入型不純物の影響を調べた。彼らは、 α -ピークを外力により転位が不純物のピン止めから外れることによると考えた。O, N などの不純物が増えると、ピン止めは外れない。水素が存在すると、転位は水素を伴って運動する。それで図 7 に示すように 4 つの型の内部摩擦が見られるとした。図で Snoek-Köster ピークというのは CWP のことである。

水素化物が析出する程度に水素を添加した試料についても多くの研究が発表されている。Wert ら⁽⁷⁷⁾は 13 kHz の実験で Nb-H につき、 δ -ピーク (40°K)⁽⁷⁶⁾⁽⁸⁴⁾, SP (100°K), α -ピーク (170°K), 析出ピーク (220~230°K) 鋭いピーク (230°K), β -ピーク (310°K), 共析変態ピーク (360°K) と多くの内部摩擦のピークを報告している。230°K の鋭いピークは加熱時に見られたもので、冷却時には 205°K に現われる。当初、BCC 固溶体での変態 (多分マルテンサイト的) によるものと考えられたが、最近、水素化物の構造の変化に関係するものであることが報告された⁽⁸⁵⁾。Buck らは Nb-H で冷却時の水素化物の析出により転位が導入されて、内部摩擦のピークが生じ、加熱、冷却のサイクルを繰返すとこれが大きくなることを見出した⁽⁸⁶⁾。彼らは、このピークを α -ピークと考え、析出物により punch-out されて生じた転位線に、キンクが熱的に生成されて、これが緩和に寄与する、いわゆる Bordoni ピークであると説明している⁽⁸⁷⁾。V-H 系では、Cannelli と Mazzolai⁽⁸⁸⁾は 0.2~100 kHz の実験で、 δ -ピーク、CWP そして水素化物の析出による内部摩擦を見出している。彼ら⁽⁸⁹⁾はまた、重水素 D を添加した V の内部摩擦を 65~350°K で調べた。D 濃度が低いとき (≤ 0.18 at%), 90°K (~3 kHz) 付近に緩和ピークが見られ、活性化エネルギーと極限緩和時間は 0.17 eV と 2×10^{-12} sec であった。これは他の不純物と結合した D の応力による再配列によると推論されている。D

図 7 α -ピーク, I 型水素 Snoek-Köster ピーク, 析出ピーク, II 型水素 Snoek-Köster ピークの緩和モデル⁽⁸³⁾.

量を増やすと、第 2 の内部摩擦ピークが現われ、D 濃度とともに高温側にその位置がシフトする。これは析出ピークと考えられ、D 濃度と第 2 ピークの位置の関係から、低温の V-D 系の相図が求められた。冷却時の水素化物の析出に基因する内部摩擦の振動数依存性が Owen と Scott⁽⁹⁰⁾により調べられ、内部摩擦は振動数の低いほど大きくなるが、内部摩擦の出現する温度は、振動数に依存しない。析出開始に伴う内部摩擦の急増は、Ta-H⁽⁹¹⁾でも認められていて、状態図の研究に利用されている。

Kofstad と Butera⁽⁹²⁾は水素を多く添加した Ta で見られた内部摩擦のピークを、それぞれ、Ta の水素化物 Ta₂H 中での H の応力に伴う再配列によるものと、Ta₂H 中の長範囲および短範囲の規則化によるものと考えた。V の水素化物でも同じようなピークが彼らにより見出された⁽⁹³⁾。天野と佐々木⁽⁹⁴⁾⁽⁹⁵⁾は、43~84 at% H-Nb について、 β - α' 変態、水素化物中の H の規則配列の変化を伴う相変態、水素化物中の H の外力による再配列に基因する内部摩擦を見出したが、新たに、-35°C (1.2 Hz) ピークを、水素化物中のドメイン境界に関係するものであると提案している。

4. Pd-H 系

Lewis ら⁽⁹⁶⁾は電解的に水素を Pd にチャージすると、background 内部摩擦が増加し、時間とともに小さくなる。また陽極処理により、水素を一部取除いた直後も内部摩擦が増加し、その後減少することを見出した。Sugeno と Kowaka⁽⁹⁷⁾は、この background 内部摩擦の増加は、多結晶で著しく、単結晶では殆ど見られず、また多結晶で急激な charging または discharging により、試料内部の水素濃度勾配が高いほど background 内部摩擦が高いことから、結晶粒界と拡散水素イオンとの

相互作用に基づくものと推論した。彼らはまた、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変態に基因する内部摩擦を見出している⁽⁹⁸⁾。これは後述する Ti-H での変態に伴う内部摩擦と類似のものであろう。Mazzolai と Lewis⁽⁹⁹⁾は水素を含む Pd-Ag 合金で $\beta \rightarrow \alpha$ 変態に伴うピークを見出した。

Fanti⁽¹⁰⁰⁾は冷間加工した Pd で見られる Bordoni ピークが水素のチャージにより消失し、その代りに 200°K (17 kHz) 付近にピークが現われ、このピークが、60 日室温保持によっても殆ど変化しないことを報告している。Arons ら⁽¹⁰¹⁾は Pd-H の β 相で 75°K (2.7 Hz) に見られるピークを、 β 相内での水素対の外力による再配列によると考えた。活性化エネルギーは、 $H/Pd=0.4$ で 2950 cal/mol (0.13 eV)、重水素のときは $D/Pd=0.4$ で 3810 cal/mol (0.17 eV) と高い。この差は零点エネルギーの差 200 cal/mol (0.009 eV) より大きい。彼らはまた、水素による Pd の CWP を 105°K (2.7 Hz) に見出している。この CWP は時効中に水素以外の不純物による転位のピン止めにより、低くなることが報告されている⁽¹⁰²⁾。Arons† は Pd の H による CWP を Schoeck の理論⁽¹⁷⁾で、転位の変位が 1 原子距離以下の場合の理論を用いて説明している。また β 相での Pd-H と Pd-D について、77°K 以下で弾性余効を測定し、50°K < T < 70°K で Pd-H では 0.15 eV、Pd-D では 0.125 eV を得ている。Jacobs ら⁽¹⁰³⁾は β 相の Pd-H ($H/Pd = 0.57$) で数 Hz の実験により、Arons ら⁽¹⁰¹⁾の見出した CWP と、 β 相での水素ピーク以外に、50°K にピークを見出した。彼らはこれを FCC の 8 面体中心の格子間位置から、4 面体中心位置に水素の格子間位置が変化する⁽¹⁰⁴⁾ためとしている。この 50°K での変化については、低温での析出⁽¹⁰⁵⁾、あるいは stoichiometric な成分のクラスターの生成⁽¹⁰⁶⁾によるとの異論もある。

Völkl ら⁽¹⁰⁷⁾は Pd-H と Pd-D の Gorsky 効果を測定して、重い D の方が軽い H よりも拡散係数が大きいという結果を得た (図 3)。

Nb-H 系で Alefeld ら⁽⁴⁵⁾により見出された臨界点付近でのふるまいは、当然 Pd-H 系でも見られるはずであって、最近 de Ribaupierre と Manchester⁽¹⁰⁸⁾により詳しく研究され、臨界点 ($T_c=566^\circ\text{K}$, $H/Pd=0.29$, $P_c=19.9\text{ atm}$) 付近で弾性余効の緩和強度と、緩和時間が大きくなることが実証された。そして Pd-H 系の臨界点付近でのふるまいが、臨界点直上の温度まで平均場近似的理論により記述でき、Buck と Alefeld⁽¹⁰⁹⁾の言うように、格子間位置にある水素原子の相互作用は長範囲の弾性的相互作用が優先することを示した。

† R.R.Arons : Thesis, Univ. of Amsterdam, (1969)。

5. Ti-, Zr-H 系

Köster ら⁽¹¹⁰⁾は Ti-H 系で水素化物の加熱、冷却に伴う溶解、析出によると考えられる内部摩擦を観測して、内部摩擦の値 Q^{-1} は次式で表わされることを示した。

$$Q^{-1} = \text{const} \cdot \cot \alpha \cdot v \cdot t \quad (7)$$

ここで $\cot \alpha$ は Ti-H 状態図の α 相の水素固溶曲線の傾斜の逆数、 v は加熱 (冷却) 速度、 t は振動周期である。つまり Q^{-1} は振動の 1 周期中に溶解または析出する量に比例することを示している。また彼らは α -Ti 中の水素について 0°C 付近 (1 Hz) に内部摩擦のピークを見出し、15 kcal/mol (0.65 eV) の活性化エネルギーを得た。これは HCP の α -Ti 格子の 4 面体中心位置 $\rightleftharpoons$ 8 面体中心位置の水素のジャンプに基因するものと説明している。染野⁽¹¹¹⁾は Ti-H と Ti-3% Al-H 系で -73°C と -19°C (1.7 Hz) に見られるピークを Ti 水素化物 (FCC の γ 相) 中の水素の応力誘起拡散に基づくものと考えた。-73°C ピークの活性化エネルギーは 11 kcal/mol (0.48 eV) で、 γ 相中の水素の拡散のそれと大体一致するので、4 面体中心位置間の拡散経路を、また -19°C ピークは 16 kcal/mol (0.69 eV) の活性化エネルギーを持つので 4 面体中心 $\rightleftharpoons$ 8 面体中心の拡散経路をとるものに対応すると考えた。染野と斎藤⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾は Ti-3% Mn と Ti-5% Mn に水素を添加した試料で -160 ~ -190°C (70 Hz) に、水素量とともに増加するピークを認めた。 β チタン合金 (BCC) 中の水素の応力誘起拡散に基づくものと推論している。彼らは⁽¹¹⁴⁾また Mn 量を増加した場合に、この低温ピークが低くなり、低温側に移動することを報告している。Bentini ら⁽¹¹⁵⁾は α -Ti-H で見出した 2 つのピークについて、1 つは Köster ら⁽¹¹⁰⁾の 8 面体中心位置 $\rightleftharpoons$ 4 面体中心位置の水素のジャンプと考えたが、もう 1 つは後述の Bungardt と Preisendanz ら⁽¹²¹⁾の考えた水素原子対の拡散でなく、4 面体中心位置にある水素原子によるものと考えた。

Tung と Sommer⁽¹¹⁶⁾は、 α -Ti 中の転位と水素の相互作用を調べるために、0.1 ~ 10 MHz の振動数で、2 ~ 3600 wt ppm H の Ti-H の内部摩擦を測定した。彼らは、転位と水素の相互作用と考えられる内部摩擦ピークの高さが、水素濃度の 2 乗に比例することを見出した。水素原子対によるピン止めから転位キンクが離脱するメカニズム (Hasiguti のモデル⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾) を考えて、転位と水素の相互作用エネルギーとして -0.13 eV (対で -0.26 eV) を得ている。水素含有量の増加とともに、別の内部摩擦が重畳して現われる。彼らは、これを Köster ら⁽¹¹⁰⁾の認めた相変態による内部摩擦と同じものと考えて、Köster らが 1 Hz の振動数で得た内部摩擦の値を、そのまま自分たちのデータから差し引いて、残りの値を、転

位と水素の相互作用による内部摩擦として解析している。Tung らは相変態による内部摩擦は振動数に依存しないとして MHz 域のデータの補正に、1 Hz のデータをそのまま差し引いたが、前述のように Köster らは、この内部摩擦は振動数に逆比例することを示している。加工した Ti-H でみられる転位と水素の相互作用によるピークは、水素量とともに高くなるが、水素がある一定の臨界値以上になると、水素を増やしても高くなりえず一定値に飽和する。Tung ら⁽¹¹⁹⁾は Al を添加 (1~3 at% Al) すると、水素の固溶量が増し、上述の臨界値も増加することを示した。

Zr-H 系については比較的多くの研究が発表されている^{(120)~(125)}。Bungardt と Preisendanz⁽¹²¹⁾は 42 at% H までの Zr-H で、水素量とともに増加する内部摩擦ピークを -45°C と 5°C ($\sim 1\text{ Hz}$) に見出した。 -45°C ピークの活性化エネルギーは 11.6 kcal/mol (0.50 eV) であって、彼らはこれを $\alpha\text{-Zr (HCP)}$ 中の水素の応力誘起拡散によるとしている。 5°C ピークの活性化エネルギーは 17 kcal/mol (0.74 eV) であって、 $\alpha\text{-Zr}$ 中の H-H 対の位置交換過程に関係するものと推論された。また 230°C に見られたピークは $\alpha\text{-Zr}$ 中の水素化物析出による応力場の影響によるものとされた。また彼らは、 560°C に $\alpha\text{-Zr} + \text{Zr 水素化物} \rightleftharpoons \alpha + \beta \rightleftharpoons \beta\text{-Zr}$ の相変態に基因するピークを見出している。Povolo と Bisogni⁽¹²⁴⁾は 56 at% H までの Zr-H についての、 1.7 Hz の実験で、 $-195\sim 120^{\circ}\text{C}$ に P_1 (-120°C , 4.6 kcal/mol (0.20 eV), $\tau_0 = 2 \times 10^{-8}\text{ sec}$), P_2 (-40°C , 12 kcal/mol (0.52 eV), $6 \times 10^{-13}\text{ sec}$) および P_3 (20°C , 16.6 kcal/mol (0.72 eV), $5 \times 10^{-14}\text{ sec}$) の 3 つのピークの存在を認めた。 P_1 は $\alpha\text{-Zr (HCP)}$ 中の転位と水素原子の相互作用、 P_2 は $\gamma\text{-水素化物 (準安定 FCT)}$ 中の水素の応力誘起拡散、 P_3 は $\gamma\text{-水素化物}$ 中に生ずる双晶の応力による運動に、それぞれ基因するものと考えられた。Chang⁽¹²⁰⁾は $\text{ZrH}_{1.96}$ で 100°C 付近 ($\sim 1\text{ kHz}$) にピークを見出し、その活性化エネルギーは 20 kcal/mol (0.87 eV) であった。 $\epsilon\text{-水素化物 (FCT)}$ の存在しない $\text{ZrH}_{1.6}$ では、このピークが見られないことから、彼はこのピークを $\epsilon\text{-水素化物}$ 中の双晶境界の応力による運動に基因すると考えた。

最近、Provenzano ら⁽¹²⁵⁾は H と D を添加した高純 Zr の内部摩擦を研究し、 $-200\sim 550^{\circ}\text{C}$ ($0.8\sim 11\text{ kHz}$) に 3 つのピークを認め、Povolo と Bisogni⁽¹²⁴⁾の P_1 , P_2 , P_3 にそれぞれ対応させている。低温ピーク P_1 (-80°C) は Hasiguti ら⁽¹²⁶⁾や Gruzin と Semenikhin⁽¹²⁷⁾による水素を含まない Zr を冷間加工した場合に見られるピークと、Arrhenius プロットで同じ直線上に乗ることから、Zr 水素化物析出相のまわりの応力により導入された転位による緩和と考えた。高温ピーク P_3 ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) は $\alpha\text{-Zr}$

母相中にある Zr 水素化物 ($\delta\text{-相}$) の溶解、析出に伴う体積変化が緩和の原因であると考えて、測定された緩和強度から $\alpha\text{-Zr}$ 中の水素固溶度を推定し、状態図の値と大体一致することを示した。

6. Ni-, Cu-, Mo-H 系

Ni-H と Cu-H は主にフランスのグループにより研究されている。Combette ら⁽¹²⁸⁾は水素化物の析出しない程度に水素を添加した Ni ($0.04\sim 0.06\text{ at\% H}$) で低温加工 (100°K) により増加した内部摩擦が、温度の上昇とともに減少するのを、水素または固溶水素に関係する欠陥による転位のピン止めによることを示した。このピン止めは $110\sim 170^{\circ}\text{K}$ で起るが、 200°K 以上では、内部摩擦は温度とともに増加する⁽¹²⁹⁾⁽¹³⁰⁾。これはピン止めている水素原子が転位とともに動くようになるためであると説明されている。彼らは低温での変形により増加した内部摩擦が、ageing 中に水素のピン止めにより減少する過程を調べて、水素の拡散の活性化エネルギーが $113\sim 143^{\circ}\text{K}$ の ageing では $0.18\sim 0.19\text{ eV}$ であって、高温 ($500\sim 950^{\circ}\text{K}$) での拡散測定による値 0.41 eV より低いことを示し、量子効果によるものと説明している⁽¹³⁰⁾。また、水素による Ni の CWP は単一緩和時間を持ち、活性化エネルギーは $0.22\sim 0.26\text{ eV}$ であることが示された。

Rothenstein ら⁽¹³¹⁾⁽¹³²⁾は Ni の magnetomechanical damping が、4% Si-Fe の場合⁽⁴²⁾とは反対に、水素を電解チャージすることにより増加することを認めた。応力場での Bloch 磁壁の易動度が水素のチャージにより増加すると考えられた。

Cu-H 系では Renard ら⁽¹³³⁾が、5 および 50 at ppm H を添加した Cu で、Ni-H の場合と同じように、転位の水素によるピン止めに基因する内部摩擦の減少と、 150°K ($\sim 0.5\text{ Hz}$) に水素による CWP を認めている。この場合は、 H_2 ガス中 770°K 加熱後の急冷 (5 at ppm H が添加) するだけで、この CWP が認められている。ピークシフトから $0.21\sim 0.29\text{ eV}$ の活性化エネルギーと、 $10^7\sim 10^{10}\text{ Hz}$ の frequency factor を得ている。またこのピークでの内部摩擦は、歪振幅 $10^{-5}\sim 10^{-4}$ で、歪振幅とともに減少するという逆の歪振幅依存性を示すことが認められた。不純物のピン止めから外れた後に、転位の掃く面積が外力によらないモデルを考える必要があることが述べられている。

Kodes ら⁽¹³⁴⁾は水素を電解的にチャージした Mo で、歪振幅 (8×10^{-5} まで) とともに増加する内部摩擦を認めた。

7. 結 言

金属の水素による内部摩擦に関する文献を紹介したが、内部摩擦に関しても未だ不明の点が多い、特に、他の不純物原子が水素のふるまいに大きく影響を与え、内部構造の僅かな変化も、内部摩擦に著しく影響するようである。今後の課題としては、高純度材料につき、コントロールされた不純物添加を行ない、着実に内部摩擦の生ずるメカニズムを追及して、水素のふるまいを調べることが必要である。また、内部摩擦測定のみでなく、電気抵抗、比熱、中性子散乱、NMR などの測定もあわせて研究することが望ましい。

文 献

- (1) P.Bastien et P. Azou : C. R. Acad. Sci., **231** (1950), 147.
- (2) P.Bastien et P. Azou : C. R. Acad. Sci., **232** (1951), 1845.
- (3) L.Chang and M.Gensamer : Acta Met., **1** (1953), 483.
- (4) T.S.Kê and P.T.Yung : Scientia Sinica, **3** (1954), 261.
- (5) L.C.Weiner and M.Gensamer : Acta Met., **5** (1957), 692.
- (6) J.Hewitt : Iron and Steel Inst. (London) Special Rept., No. **73** (1961), 83; (Chem. Abstr., **52**, 17029 g).
- (7) W.R.Heller : Acta Met., **9** (1961), 600.
- (8) A.E.Lord, Jr. : Acta Met., **15** (1957), 1241.
- (9) R.Gibala : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1574.
- (10) H.Birnbaum and C.A.Wert : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 806.
- (11) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, 2nd. Ed. (1958), 659.
- (12) D.N.Beshers : J. Appl. Phys., **36** (1965), 290.
- (13) S.Moriya, S. Takaki and H. Kimura : Scripta Met., **8** (1974), 937.
- (14) J.J. Au and H.K. Birnbaum : Scripta Met., **7** (1973), 595.
- (15) W.Köster, L.Bangert und R.Hahn : Arch. Eisenhüttenw., **25** (1954), 569.
- (16) D.H. Boone and C.A. Wert : J. Phys. Soc. Japan, **18**, Suppl. 1 (1963), 141.
- (17) G.Schoeck : Acta Met., **11** (1963), 617.
- (18) T. Mura, I. Tamura and J.O. Brittain : J. Appl. Phys., **32** (1961), 92.
- (19) H.G. Van Bueren : *Imperfections in Crystals*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, (1960), 390.
- (20) A.R. Rosenfield : Nature, **196** (1962), 1083; *ibid.*, **198** (1963), 279.
- (21) R. Gibala : Acta Met., **15** (1967), 428.
- (22) R. Gibala : Scripta Met., **2** (1968), 13.
- (23) C.M. Sturges and A.P. Miodownik : Acta Met., **17** (1969), 1197.
- (24) R. Gibala : Scripta Met., **4** (1970), 77.
- (25) A.P. Miodownik and C. Sturges : Scripta Met., **4** (1970), 143.
- (26) A.P. Miodownik and B.S. Achar : *Proc. Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Paris, (1972), 84.
- (27) Y. Kikuta, K. Sugimoto, S. Ochiai and K. Iwata : Trans. Iron Steel Inst. Japan, **15** (1975), 87.
- (28) K. Takita and K. Sakamoto : To be published.
- (29) M. Kakegawa and K. Sakamoto : Japan. J. Appl. Phys., **9** (1970), 1057.
- (30) K. Takita and K. Sakamoto : Scripta Met., **4** (1970), 403.
- (31) K. Takita, M. Niikura and K. Sakamoto : Scripta Met., **7** (1973), 989.
- (32) E. Conophagos, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien : C. R. Acad. Sci., Ser. C, **273** (1971), 1322.
- (33) E. Conophagos, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien : *Proc. Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Paris, (1972), 97.
- (34) 原田 豊, 長谷川正義 : 鉄と鋼, **61** (1975), 77.
- (35) M.A. Shumilov and Z.K. Vachev : Ukrain. Fiz. Zhur., **13** (1968), 200; (Met. Abstr., 68-31-0871).
- (36) M.A. Shumilov and Z.K. Vachev : Izvest. V. U. Z. Chernaya Met., (1970), 136; (Met. Abstr., 70-31-2047).
- (37) L.M. Syryky, E.S. Kodes, R.A. Ryabov and P. V. Gel'd : *Metody Opredeleniya Gazov v Metallakh i Splavakh*, Russian Collection, Moscow, (1971), 72; (Met. Abstr., 72-31-1192).
- (38) E. Lunarska : Fiziko-Khim. Mekhan. Mat., **9** (1973), 26; (Met. Abstr., 74-31-1266).
- (39) C.P. K'ung and T.S. Kê : Scientia Sinica, **6** (1957), 223.
- (40) J.A. Peterson, R. Gibala and A.R. Troiano : J. Appl. Phys., **38** (1967), 1992.
- (41) J.A. Peterson, R. Gibala and A.R. Troiano : J. Iron Steel Inst., **207** (1969), 86.
- (42) R.C. Frank and J.W. Ferman : J. Appl. Phys., **36** (1965), 2235.
- (43) W.S. Gorsky : Z. Phys. Sow., **8** (1935), 457.
- (44) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Rev. Letters, **21** (1968), 891.
- (45) G. Alefeld, G. Schaumann, J. Tretkowski and J. Völkl : Phys. Rev. Letters, **22** (1969), 697.
- (46) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Stat. Sol., **42** (1970), 401.
- (47) G. Alefeld, J. Völkl and J. Tretkowski : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1765.
- (48) J. Völkl, G. Schaumann and G. Alefeld : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1805.
- (49) J. Tretkowski, J. Völkl and G. Alefeld : Z. Naturforsch., **26 a** (1971), 588.
- (50) W. Münzing, J. Völkl, H. Wipf and G. Alefeld : Scripta Met., **8** (1974), 1327.
- (51) R. Cantelli, F.M. Mazzolai and M. Nuovo : Phys. Stat. Sol., **34** (1969), 597.
- (52) R. Cantelli, F.M. Mazzolai and M. Nuovo : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1811.
- (53) R. Cantelli, F.M. Mazzolai and M. Nuovo : J. Physique, **32** (1971), C 2-59.
- (54) R. Cantelli, F.M. Mazzolai and M. Nuovo : Appl. Phys., **1** (1973), 27.
- (55) G. Alefeld, J. Völkl and G. Schaumann : Phys. Stat. Sol., **37** (1970), 337.
- (56) G. Alefeld : *Vacancies and Interstitials in Metals*, The Jülich Conference, Ed. by A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, (1970), 959.
- (57) J. Völkl : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 797.

- (58) D.G. Westlake : Scripta Met., **6** (1972), 887.
- (59) G. Alefeld, J. Völkl and H. Wipf : Scripta Met., **7** (1973), 271.
- (60) G. Matusiewicz, R. Booker, J. Keiser and H.K. Birnbaum : Scripta Met., **8** (1974), 1419.
- (61) H.K. Birnbaum : Scripta Met., **7** (1973), 925.
- (62) C.P. Flynn and A.M. Stoneham : Phys. Rev. B, **1** (1970), 3966; *ibid.*, **3** (1971), 2819.
- (63) R.H. Doremus : J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 2211.
- (64) G. Alefeld : Phys. Stat. Sol., **32** (1969), 67.
- (65) R.J. Walter and W.T. Chandler : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 762.
- (66) H. Buck and G. Alefeld : Phys. Stat. Sol. (b), **47** (1971), 193.
- (67) G. Alefeld : *Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors*, Ed. by R.E. Mills et al., McGraw-Hill, New York, (1971), 339.
- (68) G. Alefeld : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 355.
- (69) G. Alefeld : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 746.
- (70) H. Horner and H. Wagner : J. Phys. C, **7** (1974), 3305.
- (71) H. Wagner and H. Horner : Adv. in Phys., **23** (1974), 587.
- (72) J.W. Marx, G.S. Baker and J.M. Sivertsen : Acta Met., **1** (1953), 193.
- (73) G. Cannelli and L. Verdini : Ricerca Scient., **36** (1966), 98.
- (74) G. Cannelli e L. Verdini : Ricerca Scient., **36** (1966), 246.
- (75) P. Schiller and A. Schneider : *Proc. Int. Conf. Vacancies and Interstitials in Metals*, Jülich Conf., Kernforschungslage Jülich, **2** (1968), 871.
- (76) F.M. Mazzolai and M. Nouvo : Solid State Commun., **7** (1969), 103.
- (77) C.A. Wert, D.O. Thompson and O. Buck : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1793.
- (78) C. Baker and H.K. Birnbaum : Acta Met., **21** (1973), 865.
- (79) H.Y. Chang and C.A. Wert : Acta Met., **21** (1973), 1233.
- (80) J. Buchholz, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Rev. Letters, **30** (1973), 318.
- (81) R.H. Chambers : *Physical Acoustics*, Ed. by W. P. Mason, Academic Press, New York and London, **3 A** (1966), 123.
- (82) C. Baker and H.K. Birnbaum : Scripta Met., **6** (1972), 851.
- (83) H.Y. Chang and C.A. Wert : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77** (1973), 42.
- (84) L. Verdini and L.A. Vienneau : Canad. J. Phys., **46** (1968), 2715.
- (85) O. Buck, D.O. Thompson and C. Wert : Scripta Met., **8** (1974), 1061.
- (86) O. Buck, D.O. Thompson and C.A. Wert : J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 2331.
- (87) O. Buck, D.O. Thompson and C.A. Wert : J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973), 591.
- (88) G. Cannelli and F.M. Mazzolai : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 1913.
- (89) G. Cannelli and F.M. Mazzolai : Appl. Phys., **1** (1973), 111.
- (90) C.V. Owen and T.E. Scott : Met. Trans., **3** (1973), 1715.
- (91) G. Cannelli and F.M. Mazzolai : Nuovo Cimento, **64 B** (1969), 171.
- (92) P. Kofstad and R.A. Butera : J. Appl. Phys., **34** (1963), 1517.
- (93) R.A. Butera and P. Kofstad : J. Appl. Phys., **34** (1963), 2172.
- (94) M. Amano, T. Matsumoto and Y. Sasaki : Scripta Met., **7** (1973), 371.
- (95) 天野宗幸, 佐々木靖男 : 金属学会誌, **38** (1974), 769.
- (96) F.A. Lewis, G.E. Roberts and A.R. Ubbelohde : Proc. Roy. Soc., **A 220** (1953), 279.
- (97) T. Sugeno and M. Kowaka : Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., **12** (1955), 41.
- (98) 菅野 猛 : 日本物理学会第 11 回年会講演予稿集, (1956), 71.
- (99) F.M. Mazzolai and F.A. Lewis : J. Phys. F, **3** (1973), L 258.
- (100) F. Fanti : Nuovo Cimento, **38** (1965), 728.
- (101) R.R. Arons, J. Bouman, M. Wijzenbeek, P.T.A. Klaase, C. Tuyn, G. Leferink and G. De Vries : Acta Met., **15** (1967), 144.
- (102) R.R. Arons, C. Tuyn and G. De Vries : Acta Met., **15** (1967), 1673.
- (103) J.K. Jacobs, C.R. Brown and F.D. Manchester : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **76** (1972), 827.
- (104) G.A. Ferguson, Jr., A.I. Schinder, T. Tanaka and T. Morita : Phys. Rev. A, **137** (1965), 483.
- (105) I.R. Éntin, V.A. Somenkov, Ya. S. Umanskii, A.A. Chertkov and S. Sh. Shil'shtein : Soviet Physics-Solid State, **15** (1974), 1840.
- (106) H. Brodowsky : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72** (1968), 1055; *ibid.*, **76** (1972), 740.
- (107) J. Völkl, G. Wollenweber, K.-H. Klatt and G. Alefeld : Z. Naturforsch., **26 a** (1971), 922.
- (108) Y. de Ribaupierre and F.D. Manchester : J. Phys. C, **7** (1974), 2126.
- (109) H. Buck and G. Alefeld : Phys. Stat. Sol. (b), **49** (1972), 317.
- (110) W. Köster, L. Bangert und M. Evers : Z. Metallk., **47** (1956), 564.
- (111) 染野 檀, 長崎久弥, 宮坂禎輝 : 金属学会誌, **31** (1967), 957.
- (112) M. Someno and H. Saito : *The Science, Technology and Application of Titanium*, Ed. by R.I. Jaffee and N.E. Promisel, Pergamon Press, (1970), 393.
- (113) 染野 檀, 斎藤 宏 : 金属学会誌, **34** (1970), 273.
- (114) 染野 檀, 斎藤 宏 : 金属学会誌, **35** (1971), 103.
- (115) G.G. Bentini, C. Donolato and P.M. Strocchi : Scripta Met., **2** (1968), 405.
- (116) P.P. Tung and A.W. Sommer : Acta Met., **22** (1974), 191.
- (117) R.R. Hasiguti : Phys. Stat. Sol., **9** (1965), 157.
- (118) R.R. Hasiguti : J. Phys. Soc. Japan, **18**, Suppl. 1 (1963), 114.
- (119) P.P. Tung, A.W. Sommer and K. Ono : *Titanium Science and Technology*, Ed. by R.I. Jaffee and H.M. Burte, Plenum Press, **4** (1973), 2693.
- (120) R. Chang : J. Nucl. Mater., **2** (1960), 335.
- (121) K. Bungardt und H. Preisendanz : Z. Metallk., **51** (1960), 280.
- (122) H.L. Brown, P.E. Armstrong and C.P. Kempter : J. Less-Common Metals, **13** (1967), 373.
- (123) A.I. Evatyukhin, A.I. Dashkovsky and N.V. Borkov : *Met. i Metallovedenie Christ. Metallov*, (1967), 52; (Met. Abstr. 68-31-1732).

- (124) F.Povolo and E.A.Bisogni : J.Nucl.Mater., **29** (1969), 82.
- (125) V.Provenzano, P.Schiller and A.Schneiders : J.Nucl.Mater., **52**(1974), 75.
- (126) R.R.Hasiguti, N.Igata and G.Kamoshita : Acta Met., **10**(1962), 442.
- (127) P.L.Gruzin and A.N.Semenikhin : Phys.Met. Metall., **15**(1963), 128.
- (128) P.Combette, J.Perez and P.Gobin : J.Phys.D, **1**(1968), 1075.
- (129) P.Combette and J.Grilhe : *Proc.2nd Int.Conf. Strength of Metals and Alloys*, Pacific Grove, ASM, **1**(1970), 346.
- (130) P.Combette, M.Renard and J.Grilhe : Phys. Stat. Sol. (a), **11**(1972), 677.
- (131) B.F.Rothenstein, C.Anghel and M.Lupulescu : Phys.Stat.Sol., **18**(1966), K 13.
- (132) B.F.Rothenstein and O.F.G.Aczel : J.Appl. Phys., **40**(1969), 4675.
- (133) M.Renard, P.Combette, J.Perez and P.F.Gobin : Phys.Stat.Sol. (a), **21**(1974), 597.
- (134) Ye.S.Kodes, L.M.Syrykh, R.A.Ryabov and P.V.Gel'd : Phys.Met. Metall., **34**(1972), 206.
下記のものにも文献の紹介がある。
- (135) 菅野 猛 : 金属物理, **4**(1958), 97.
- (136) F.A.Lewis : *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London and New York, (1967), 46.
- (137) A. S. Nowick and B. S. Berry : *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York and London, (1972), 241.
- (138) 大谷南海男 : 金属の塑性と腐食反応, 産業図書, (1972), 157.
- (139) D.N.Beshers : *Diffusion*, ASM, Metals Park, (1973), 229.

談 話 室

モスクワで ロシア語の本を買うこと

はじめにおことわりしておきたい。これからモスクワで専門書を買う場合、どうしたらいいかについて書くつもりであるが、ロシア語に堪能で店頭で本を開いてすぐにどの程度の本かわかってしまう方や、著者名と題名だけで内容の見当がつくほどの実力をおもちの方、またはソ連に長期滞在の方は、この駄文をお読み下さる必要は全くない。小生と同程度、すなわち辞書をひきひき専門の文献をなんとかねじふせることまではできるが、前述のようなことは到底及びもつかないし、また、会話も苦手である、という人のために少し書いてみたい。

とゆうのは、小生、会報の抄録委員などをやっていて科学技術情報センターの資料などをみせてもらっているうち、専門の金属加工、その中でも圧延関係にロシア語の論文の占める割合が非常に高い(常に $\frac{1}{2}$ 以上)こと、その内容が加工と数学=力学を結合したかなり難解なものが多いことに気がついた。興味をそそられる論文も少なくないが、手近かなところにその雑誌が入っていない。単行本もごく僅かしかみることができない。なるほど、洋書案内などの形で著者名と題名、価格などを知ることができ、どの程度のものかわからない。いつか機会

があったらモスクワの本屋をのぞいて連中がどんな本で勉強しているのかみてやろうと思っていた。ところがごく最近、偶然、金と暇ができて(これは冗談)、特別の仕事なしに、全く私的にソ連に行くことができ、モスクワで10日ばかり日中は本屋歩き、夜は歌舞音曲とカニヤクの毎日をすごすことができたのである。

モスクワ入りするとすぐホテルの売店でモスクワ市街図を買い、これをたよりに一日一日行動半径をひろげたわけだが、一寸した冒険旅行の感じで結構楽しかった。

本屋はすぐみつける。КНИГИ と大きな標示がでており、これが夜はネオンに輝く。あとでわかったことだが本屋はかなり多い。本屋を歩いて困ったことの第1は、いわゆるカッサ制度とゆうソビエト式の売買方式で、日本の本屋のように客が勝手に本棚から本を抜き出して見ることができないことだ。本棚の前に女店員がおり、その前に机または硝子戸棚があり、そこに見本が並んでいて、客はその机を介して女店員と交渉するわけである。見本または書棚の本の背文字を見て、女店員に「あれを見せてくれ」と言うと、本を取り出して見せてくれる。見て買いたくなければ返せばいいし、買いたいときにはその旨を女店員に言うと、カッサへ行って金を払ってきてくれという。そこでカッサで代金を払い、レシートを受け取って売り場に戻って、レシートと引きかえにすでに包装された本を受け取る。これで1サイクル完了というわけだが、はじめはこれが非常にめんどろな気がした。困ったことの第2は、予定していた本が殆どないこと