

(討20)体心立方金属の内部摩擦に及ぼす水素の影響

東京大学工学部

阪本 甲子郎

I. 緒言 金属の内部摩擦に及ぼす水素(H)の影響と考えられている主なものを挙げると次のようである。 i) Hの stress induced orderingによる Snoek効果。 ii) 原子対または H₂分子の応力による再配列。 iii) 転位とH原子との相互作用(冷間加工ピーク以下CWP)。 iv) H原子の長範囲拡散(Gorsky効果)。 v) H化物の析出または変態。 vi) Hによる転位のピン止め。 vii) 強磁性体の Magneto-mechanical dampingの抑制または助長。 その他Hの添加あるいはH化物の析出によりマトリックスが変形し、CWPや back ground 内部摩擦が現われると考えられる場合もある。 Snoek効果を除けば bcc 以外の金属でも認められているものがあるが、CWPや Gorsky 効果についての実験は主に bcc 金属について行われている。ここでは主として鉄とVa族の V, Nb, Ta について実験結果とその解釈を展望し、問題点を取上げてみたい。

II. Fe-H系の内部摩擦 酸洗いしたり、電解的にHを添加した軟鋼で低温に SnoekピークやCWPと考えられる内部摩擦ピークが認められている。^(1,2) Heller⁽³⁾は挟り振子法で30Kと35Kの低温にそれぞれHと重水素(D)による Snoekピークを認めたが、Lord⁽⁴⁾は同じように電解的にHを添加しても Snoekピークは認められず、H₂ガス中加熱によりHを添加した試料でのみ10MHzで120Kに Snoekピークと考えられることを認めた。彼はまた緩和強度からHはFeのbcc格子中8面体中心にあると推定した。Gibala⁽⁵⁾は変形後Hを添加したFeで、80kHzで48Kと145~220Kのピークを認め、SnoekピークとCWPと考えたが、48Kのピークは比較的低い(図1)。HによるCWPの減少と試料からのH脱出量とが直線関係にあることがSturgesら⁽⁶⁾により示された(図2)。Gibala^(7,8)やMiodownikら⁽⁹⁾はCWPをSchoeck⁽¹⁰⁾の理論で説明できると考えている。この理論では外力による転位の運動が凝弾性歪に寄与し、転位の近傍の不純物原子が転位の運動を遅らす

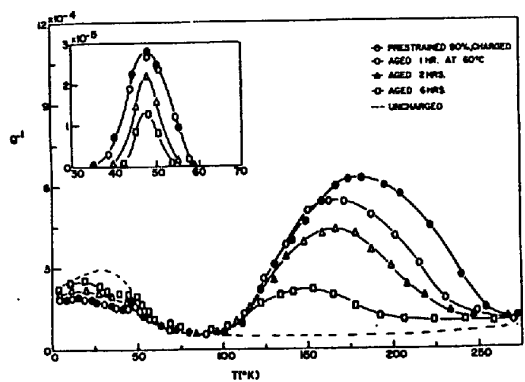


図1 前後、Hを添加したFeの内部摩擦。60°C時効後の曲線も示す。Snoekピークは拡大して示す(Gibalaによる)⁽⁵⁾

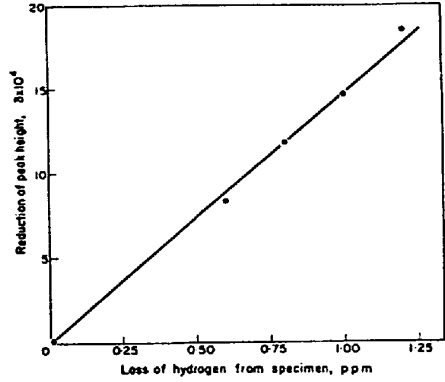


図2 CWP高さの減少とH脱出量との関係(Sturgesらによる)⁽⁶⁾

る。この理論では外力による転位の運動が凝弾性歪に寄与し、転位の近傍の不純物原子が転位の運動を遅らす

が直接関係することと示し、CWPの高さが転位近傍のH量に関係することと示唆している。

HによるCWPに関係する凝弾性歪が転位の運動による歪(例えばSchoeckモデル)か、転位近傍での格子間H原子の再配列(例えばBoone-Wertモデル⁽¹²⁾)による歪であるかは議論の余地がある。Fe-N系では井野と菅野により⁽¹³⁾ CWPの緩和強度が結晶方位に大きく依存しないことから、CWPは転位歪によることが示されている。しかし乍ら、変形した純鉄中の転位(らせん転位上のキンクまたは

は刃状成分のもの)の運動に基づくと考えられる内部摩擦ピークが100kHzで50K近くに認められ、それに対応して動弾性率の減少(即ち転位歪)が伴い、100K付近から室温までには顕著な転位歪が起らないという結果がある(図3)(14,15)。この結果から内部摩擦測定の小さい応力では、らせん成分は運動しないと考えられる。また、試料が数wt. ppmの固溶量系を含まるときは、変形後短時間の室温静置により50Kピークは完全に消失する。(16) HによるCWPが比較的純な実用鋼でも認められている(11)ことから、CWPに関係するのは転位歪でないかも知れない。地方、^(Hによる)CWPはfcc金属でも認められているので、これはBoone-Wertモデル(12)では説明できず、転位歪説を支持する。緩和程度の方位依存性、50Kピークの再検討(図1と図3のピーク位置が近い)、50KピークとHのCWPとの関係など問題点が残されている。電解的にHを添加すると、FeのH固溶度が小さいので、H₂圧により塑性変形を起して現象を一層複雑にするから注意しなければならない。

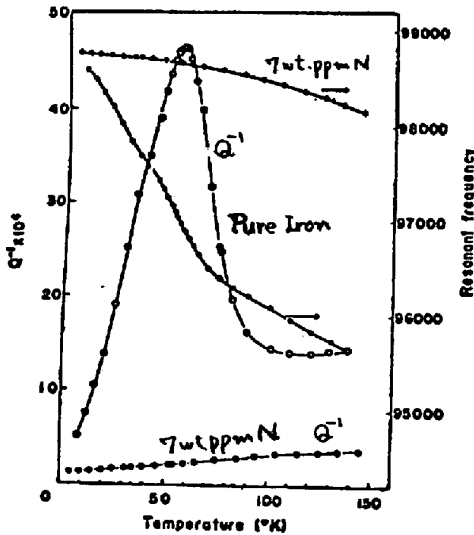


図3 変形したFeの低温内部摩擦 (滝田らによる)

III. Ta, Nb, Vの水素による内部摩擦 この系ではFeに比してHの固溶限が室温付近では、はるかに大きい。最近Gorsky効果によるHとDの拡散係数の測定が行われるようになった。Gorsky(21)により1935年に理論が発表されてから33年後に初めてNb-HとNb-Dについて実証され(22)ここ数年間にNb, Ta, V中のHとDによるGorsky効果による内部摩擦(23~26)と弾性余効(27~29)の実験及び詳しい理論(30,31)が発表されている。曲げ変形のように歪の勾配があると、不純物の長範囲拡散により凝弾性歪が生ずる(図4)。Snoek効果のように不純物による歪場が母格子より低い対称性を持つ必要はなく、fcc中の格子間不純物でもこの効果は見られる。しかし長範囲拡散を要するため緩和時間が長く、Snoek効果の場合の約(d/a)²倍(dは試片の厚さまたは直径、aは格子定数)になるから、Hのように拡散の早い不純物に於てのみ観測が可能である。Gorsky効果の測定から得られるものはi)不純物の拡散係数(Snoekピークの場合のようにjump至路を仮定する必要はない)。ii)不純物による歪場テンソルのトレス。iii)不純物間の相互作用エネルギー。iv)不純物の固溶曲線。v)脱気温度と脱気濃度をそれぞれある。表1に測定された結果の一部

表1 V, Nb, Ta中のHとDの拡散係数と歪場テンソルのトレスP

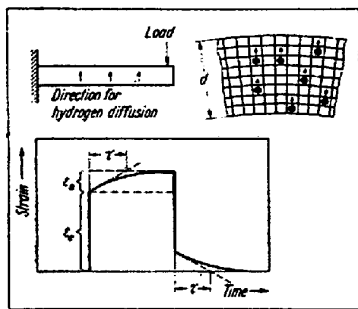


図4 Gorsky効果(Schematic) (Schaumannらによる)

表1に測定された結果の一部

	V-H	V-D	Nb-H		Nb-D	Ta-H	Ta-D	
P (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	弾性余効 (29) (Gorsky効果)
E (meV)	50±4	80±4	T>300K 106±6	T<300K 68±4	129±6	140±4	163±6	
10 ⁴ D ₀ (cm ² /sec)	3.5±0.5	3.7±0.5	5.0±1	0.9±0.2	5.4±1	4.4±0.4	4.9±0.5	
E (meV)	59±7	73±6	109±5			150±0.03	176±8	内部摩擦 (23~26) (Gorsky効果)
10 ⁴ D ₀ (cm ² /sec)	4.4±1.5	3.1±0.8	5.4			3± _{2.25} 9	3.3±1.5	
E (meV)				180±10 120 0.5T 0.00039	180	120±10	120±10	内部摩擦 (32~34) (Snoek効果)
10 ⁴ D ₀ (cm ² /sec)					0.0027	0.19	0.0024	

を示す。Nb-H系では低温では高温部の外挿値より拡散係数が高くなりD₀, E共に低くなる(図5)。

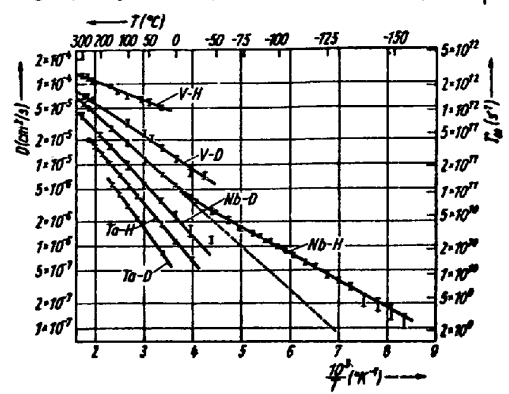


図5 V, Nb, Ta中のHとDの拡散係数(29)のArrheniusプロット (Schaumannらによる)

他方, Hによる Snoek ピークも測定されている(32~34)。第1表にはこれから求めた結果も示してあるが, 拡散係数の値も, 他の方法を求めた高温部のデータの外挿値よりはるかに低く, このピークは Snoek ピークでない指摘された(36)。他の不純物と水素との pair によるものではないかと推定され(37), V-D系で低温ピークは Snoek ピークでなく不純物が関係することが実証された。また緩和強度が小さく Schillerら(34)は H が bcc 格子中 4 面体中心に位置を占めると考えた。また Buchholz(35)は Ta中Hによる Snoek 効果が全くないか, あるとしても N などの 1/20 ~ 1/30 の大きさであることを見出している。

加工した Nb, Ta に見られるいわゆる α-ピーク(38)についてはそのメカニズムは未だ明かでない。Mazzolaiら(39)は H と転位との相互作用による CWP であるとしているが, 他方, H を添加した Ta では加工による α-ピークは, H 量と共に高くなるが, 純化した試料でも α-ピークが見られる(40)ので, そのメカニズムは簡単ではない。

Bucke らは(41) Nb-H で, 冷却により H 化合物を析出させると転位が導入されて, CWP が生ずることを見出している(図6)。彼らはこの析出物により punch-out された転位上にキックが熱的に生成され,

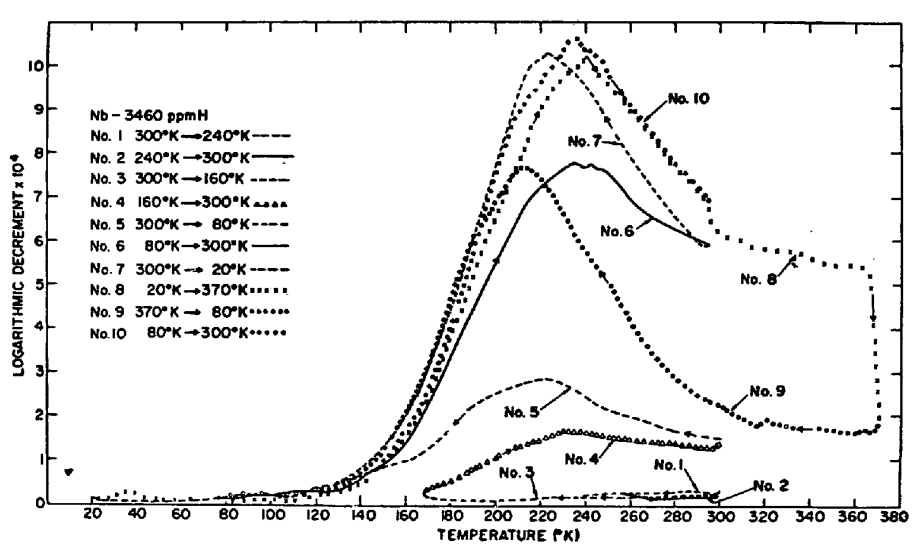


図6 Nb-3460 at. ppm H の内部摩擦 (Bucke ら(41)による)

それが緩和に寄与する(42)と考えている。転位ループ長さを, 実験から求めた f_0 ($f = f_0 \exp(-\Delta H_0/kT)$) の H 濃度依存性から求めている。それによると H 量が多い程, 転位ループが長くなることになる ($L \propto c^{1/2}$) が, この点は問題と考えられる。H 濃度が高く H 化合物の多い試料での実験結果の説明に, H 化合物中での H の stress induced ordering や析出物中での H の長範囲拡散を

考えている例もあるが,(43, 44, 45) 詳しいことは省略する。

IV. 結言 内部摩擦のメカニズム, 拡散のメカニズム等不明の点が多く残されているが, 実験結果を著実に積上げて解決することが望まれる。

参考文献

- (1) L. Chang and M. Gensamer, Acta Met. 1, 483 (1953).
- (2) L. C. Weiner and M. Gensamer, Acta Met. 5, 692 (1957).
- (3) W. R. Heller, Acta Met. 9, 600 (1961).

- (4) A. E. Lord, Jr., *Acta Met.* 15, 1241 (1967).
- (5) R. Gibala, *Trans. Met. Soc. AIME* 239, 1574 (1967).
- (6) C. M. Sturges and A. P. Miodownik, *Acta Met.* 17, 1197 (1969).
- (7) R. Gibala, *Acta Met.* 15, 428 (1967).
- (8) R. Gibala, *Scripta Met.* 2, 13 (1968).
- (9) A. P. Miodownik and B. S. Achar, *Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Paris, p.84 (1972).
- (10) G. Schoeck, *Acta Met.* 11, 617 (1963).
- (11) Y. Kikuta, K. Sugimoto, S. Ochiai and K. Iwata, *Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Paris, p. 144 (1972).
- (12) D. H. Boone and C. A. Wert, *J. Phys. Soc. Japan* 18, Suppl. 1, 141 (1963).
- (13) H. Ino and T. Sugeno, *Acta Met.* 15, 1197 (1967).
- (14) M. Kakegawa and K. Sakamoto, *Japan. J. Appl. Phys.* 2, 1057 (1970).
- (15) K. Takita and K. Sakamoto, *Scripta Met.* 4, 403 (1970).
- (16) K. Takita, M. Niikura and K. Sakamoto, to be published in *Scripta Met.*,
- (17) F. Fanti, *Nuov. Cim.* 38, 728 (1965).
- (18) R. R. Arons, J. Bouman, M. Wijzenbeek, P. T. A. Klaase, C. Leferink and G. De Vries, *Acta Met.* 15, 144 (1967).
- (19) R. R. Arons, C. Tuyn and G. De Vries, *Acta Met.* 15, 1673 (1967).
- (20) R. R. Arons, *Anelasticity of Palladium due to the Diffusion of Hydrogen and Deuterium* (1969).
- (21) W. S. Gorsky, *Z. Phys.* 8, 457 (1935).
- (22) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld, *Phys. Rev. Letters* 21, 891 (1968) and *Int. Conf. Vacancies and Interstitials in Metals*, Jülich, Vol. 2, 881 (1968).
- (23) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *phys. stat. sol.* 34, 597 (1969).
- (24) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 1811 (1970).
- (25) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *J. Physique* 32, C2-59 (1971).
- (26) R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Jülich, p. 770 (1972).
- (27) J. Völkl, G. Schaumann and G. Alefeld, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 1805 (1970).
- (28) G. Alefeld, J. Völkl and J. Tretkowski, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 1765 (1970).
- (29) G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld, *phys. stat. sol.* 42, 401 (1970).
- (30) G. Alefeld, J. Völkl and G. Schaumann, *phys. stat. sol.* 37, 337 (1970).
- (31) J. Völkl, *Ber. Bunsen-Gesell. phys. Chem.* 76, 797 (1972).
- (32) G. Cannelli and L. Verdini, *Ricerca Scient.* 36, 98 (1966).
- (33) G. Cannelli and L. Verdini, *Ricerca Scient.* 36, 246 (1966).
- (34) P. Schiller and A. Schneider, *Int. Conf. Vacancies and Interstitials in Metals*, Jülich, Vol. 2, 871 (1968).
- (35) J. Buchholz, *Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Jülich, p.544 (1972).
- (36) C. A. Wert, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1771 (1970).
- (37) G. Alefeld, *Vacancies and Interstitials in Metals*, North-Holland, Amsterdam, p.959 (1969).
- (38) R. H. Chambers, *Physical Acoustics*, ed. W. P. Mason, Academic Press, 3A, p.123 (1966).
- (39) F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *Solid State Commun.* 2, 103 (1969).
- (40) 阪本甲子郎, 滝田光太郎, 日本金属学会 1972年10月秋期大会発表.
- (41) O. Buck, D. O. Thompson and C. Wert, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2331 (1971).
- (42) O. Buck, D. O. Thompson and C. Wert, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 591 (1973).
- (43) P. Kofstad and R. A. Butera, *J. Appl. Phys.* 34, 1517 (1963).
- (44) R. A. Butera and P. Kofstad, *J. Appl. Phys.* 34, 2172 (1963).
- (45) G. Cannelli and F. M. Mazzolai, *Int. Conf. Hydrogen in Metals*, Jülich, p.782 (1972).