

Ni基合金の水素誘起転位挙動

Hydrogen-affected Dislocation Behavior in Ni-base Alloys

河野佳織*
Kaori KAWANO

抄 録

Ni基合金の水素脆化においては塑性変形挙動の役割が重要であると考えられている。Ni基合金の塑性変形挙動と転位挙動に及ぼす水素の影響を明らかにする目的で、Ni基モデル合金多結晶および単結晶を用い、水素チャージ下での転位挙動を透過電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、積層欠陥エネルギーの低い高Ni合金では、特定のすべり面上で刃状転位がプラナーに配列する性質があるのに対し、水素チャージの影響下ではらせん転位に転じ、cross-slipが促進されることが明らかとなった。この水素誘起転位の発生により、局所的に転位密度の増加が認められた。さらに、水素誘起転位に及ぼす規則化の影響を明らかにする目的で、550℃以下で長時間時効を行い、Ni₂Cr型規則相を得た。規則相では、水素の影響が無い場合には刃状転位からなる規則格子転位が変形を支配するのに対し、水素の影響下ではらせん成分を持った通常転位に変化し、水素誘起転位間の反応が双晶変形誘発に寄与すると示唆された。一連の検討により、Ni基合金の転位と水素との相互作用は、転位性質と合金組成に敏感であり、水素誘起転位の挙動が水素脆化に影響することが明らかとなった。

Abstract

The effects of hydrogen charging on the dislocation behavior in Ni-base alloys have investigated by means of transmission electron microscope (TEM) observations using poly- and single-crystalline specimens. The deformation mode of high Ni alloys is characterized by planar edge dislocations in the absence of hydrogen. However, hydrogen charging has induced curved dislocations with screw components, resulting in high dislocation density near the surface and grain boundary. The effect of hydrogen charging on superdislocations in Ni₂Cr superstructure has also been investigated after aging Ni-Cr alloy. The superdislocations, which consist of edge dislocations, have changed to ordinary dislocations with screw components by hydrogen charging. The hydrogen affected dislocations seems to enhance dislocation pile-ups enough to trigger deformation twinning inside grains. These results suggest that the dislocation-hydrogen interaction, which is susceptible to dislocation character and chemistry, affects the hydrogen affected dislocations so that govern the mechanical properties under hydrogen charging.

1. 緒 言

Ni基合金は高耐食材料として知られており、苛酷な腐食環境や化学工業用プラントの各種配管や構造部材として使用されている^{1,3)}。しかしながら、高級なNi基合金においても経年劣化に伴う応力腐食割れや脆化が生ずる場合があり、いずれも、材料中の水素が関係すると考えられてきた。Ni基合金の水素脆化の特徴は、鉄や銅の場合より塑性変形の影響が大きいことにあり、Ni基合金の積層欠陥エネルギーが銅に比べて低いことから、積層欠陥エネルギーと水素脆化を関連づけて議論する研究も多い^{4,7)}。

侵入水素による水素脆化割れ発生機構については諸説提案されており、例えば、水素による decohesion モデルや、水素による dislocation plasticity モデルが知られている。水素による decohesion モデルは、クラック先端などの応力集中部に水素が局在化することにより結晶格子の結合力を弱める、という説である⁸⁻¹⁰⁾。この場合、水素脆化による破壊形態は劈開破壊を示し、特に、表面エネルギーの低い、低指数の結晶学的面で劈開破壊が生ずる場合が多い。例えば、fcc相の場合には、{111}_c面や{100}_cが劈開破壊面になり、粒界近傍では、これらの劈開面に沿ったファセットを形成することになる。

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部長 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

一方、水素による dislocation plasticity モデルは、水素が金属中に固溶することにより低応力でも転位が発生し、局部的に塑性流動応力が低下する、という説である¹¹⁻¹⁴⁾。H. K. Burnbaum のグループは高圧電子顕微鏡中に特殊なセルを取り付け、水素ガス雰囲気中での転位挙動をその場観察しているが、Fe や Ni 中では水素により転位の mobility が増大し、局部的に転位の tangle が形成すると報告している^{15, 16)}。dislocation plasticity モデルに従えば、水素の影響下では亀裂先端で shear band が発生したり、破面上に塑性変形の痕跡が認められる、等の decohesion モデルだけでは説明できなかった諸現象の解釈が可能である。

一方、南雲らは、水素脆化も破壊現象と捉えれば、まず破壊に導く格子欠陥の生成に注目すべきとの観点から、水素助長歪み誘起空孔理論を提唱している¹⁷⁾。これは、水素が塑性変形に伴う原子空孔性欠陥の生成を助長し、それが水素脆化特性と密接に関連するとの理論である。面心立方合金では、高井らが Inconel625 について塑性誘起空孔が水素脆化に関連していることを報告している¹⁸⁾。すなわち、水素予添加有無の条件下で塑性歪みを与え、あらためて陰極電解で水素を添加したときの吸収水素量を測定すると、歪みにより水素吸収量が増加すること、特に水素予添加材で顕著であることから、水素により空孔の発生が促進され、一旦生成した空孔が水素により安定化することを示唆している。また、陰極チャージ引張を中断し、水素除去のための熱処理を加えた後、再負荷を施した場合にも脆化が生ずることから、水素脆化に対しては水素自体の影響が本質ではなく、水素により導入された空孔の存在が重要であると結論付けている。

実用 Ni 基合金の中には規則相や金属間化合物相を含む

ものがある。例えば、高グレードの油井管として知られている Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Mo-W 合金等は、高温 (150~300℃) の腐食環境下で使用される場合が多い⁷⁾。一方、この合金は 550℃ 以下での長時間時効により準安定の規則相が生成することから、種々の材料問題が規則化現象と関連づけて議論されてきた。例えば、水素脆化による破壊形態は、規則化に伴い粒界破壊から双晶界面破壊に変化することが確認されており、規則化に伴う巨視的な塑性変形挙動の変化とよい一致を示している¹⁹⁻²²⁾。

本報告では、Ni 基合金の水素脆化の支配要因を塑性変形挙動の観点から概説する。具体的には、水素脆化感受性と積層欠陥エネルギーとの関係、転位挙動に及ぼす水素の影響、規則合金の転位挙動に及ぼす水素の影響について述べ、実用 Ni 基合金の材料設計指針の一助としたい。

2. Ni 基合金の積層欠陥エネルギーと水素脆化感受性の関係¹⁹⁾

図1は Ni-Cr-Fe 3 元合金の水素チャージ引張性質 (TS, YS) を示す。炭素, P, S の含有量は 0.001% 以下である。サンプルは、真空溶解により得られた各インゴットを熱間鍛造、熱間圧延により成形後、所定の温度で溶体化処理により平均粒径 80 μm に調整し、陰極電解による水素チャージをしながら引張試験を行い、伸びと最大引張強さ (UTS) から評価した。陰極電解液は、1N-H₂SO₄ 溶液に 1.4kg/m³ のチオ尿素を添加した溶液を用い、定電位：900mV/S.C.E, 電流密度：10~300A/m² の条件で水素チャージを行った。歪速度は 3 $\times 10^{-4}$ /s である。

水素の影響が無い場合、Cr 量一定のもとでは高 Ni 化により加工硬化係数、引張強度は単調に増加する。破壊形態

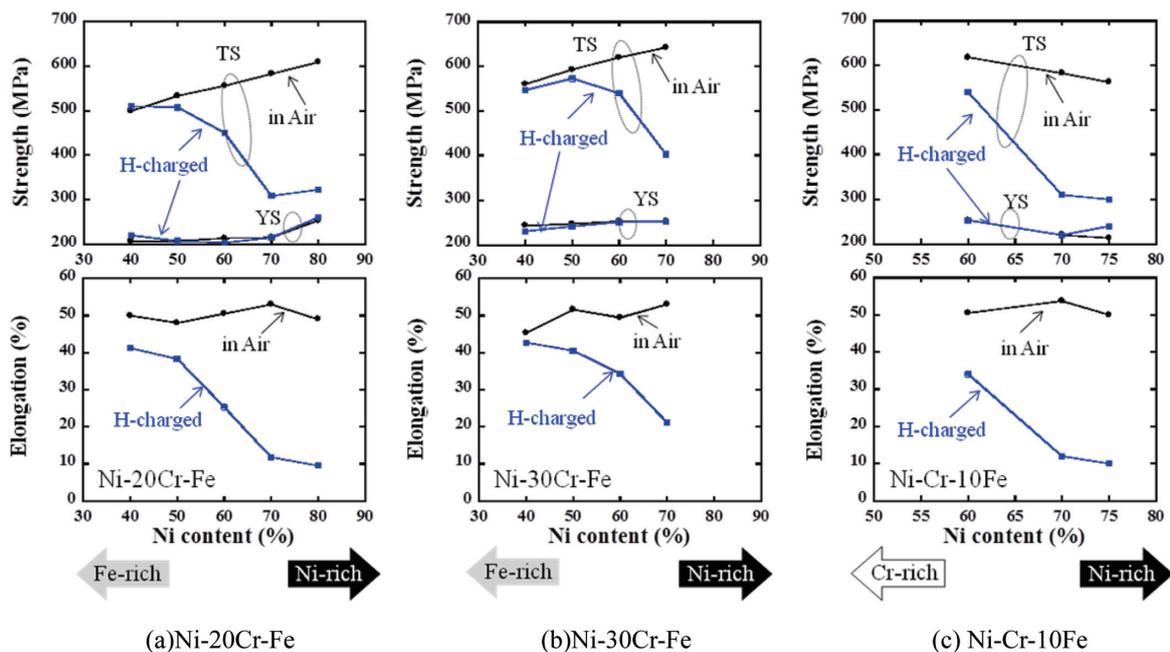


図1 引張特性に及ぼす水素チャージおよび合金組成の影響
Effect of compositions on tensile properties with hydrogen charging in Ni-Cr-Fe alloys

はいずれも延性破壊である。水素チャージの影響下では粒界破壊が生じ、伸びと引張強度が低下する。水素による強度および伸びの減少はNi量が50%を超えると顕在化し、高Ni側で著しい劣化を示す。一方、Crを増加すると加工硬化率および強度が上昇するが、水素チャージの影響は緩和される。

水素脆化感受性と積層欠陥エネルギーとの関係を明らかにするため、Ni-Cr-Fe 3元合金について積層欠陥エネルギーを実測した。各合金の積層欠陥エネルギーの測定方法は下記の通りである。水素チャージ引張性質の評価に用いたサンプルに2%の引張変形を加えたのち、すべり転位のバーガスベクトル決定の後、weak-beam法により拡張転位の幅を測定した。

積層欠陥エネルギー(γ)は以下のように拡張転位の幅(w)の逆数で与えられる。

$$\gamma = \frac{\mu_{111} b^2}{8\pi w} \left(\frac{2-\nu_{111}}{1-\nu_{111}} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\{111\}_c$ 上の $b=1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle_c$ すべりに対する剛性率(μ_{111})とポワソン比(ν_{111})は下式のように非等方弾性論に従い導出し、パルスエコー法により得た弾性コンプライアンス(C_{11}, C_{12}, C_{44})の測定値を用いた。

$$\mu_{111} = (C_{44}' C_{55}')^{1/2} \quad (2)$$

$$\frac{\mu_{111}}{1-\nu_{111}} = \frac{1}{3} \left(2 + \frac{C_{22}'}{C_{11}'} \right) \cdot (\bar{C}_{11}' + C_{12}') \cdot \left[\frac{C_{55}' (\bar{C}_{11}' - C_{12}')}{C_{22}' (\bar{C}_{11}' + C_{12}' + 2C_{55}')} \right] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} C_{11}' &= C_{11} & C_{22}' &= \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) + C_{44} \\ C_{12}' &= C_{12} & C_{23}' &= \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12}) - C_{44} \\ C_{55}' &= C_{44} & C_{44}' &= \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \\ \bar{C}_{11}' &= (C_{11}' C_{22}')^{1/2} = \left[\frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) C_{11} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

図2に転位組織の一例を示す。高Ni化により特定のすべり面状の転位がプラナー化し、粒界面近傍で転位密度が高くなる傾向を示す。

図3に積層欠陥エネルギーの測定結果を示す。Cr量が一定のもとではNi量が50%付近で極大値を示し、高Ni側では高Ni化により積層欠陥エネルギーが減少する。この傾向は、図2の転位組織を支持する結果である。一方、Fe量一定のもとでは、高Cr化により積層欠陥エネルギーが減少する。

水素チャージ引張性質と積層欠陥エネルギーを比較すると、Ni量が50%近傍で特性が大きく変化する挙動が、両者ともよく一致する点に着目したい。積層欠陥エネルギーの組成依存性に変曲を示す組成域は磁気変態と重なる。このことは、Ni-Cr-Fe合金の塑性変形挙動および水素脆化挙

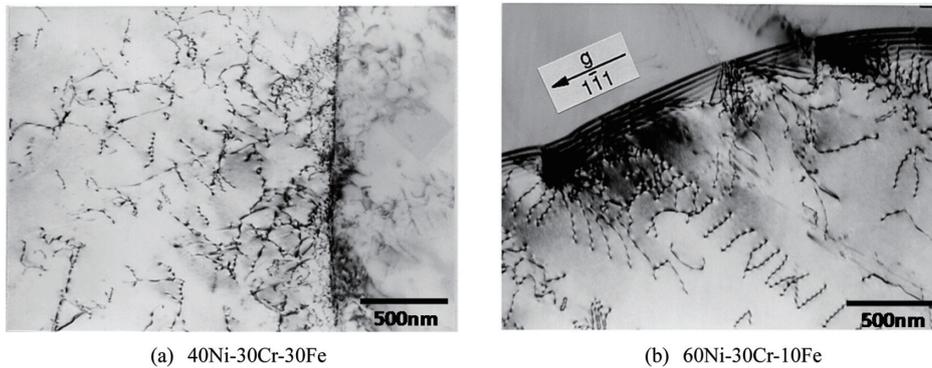


図2 Ni-Cr-Fe合金多結晶の転位組織

Bright-field images of dislocation configurations in Ni-Cr-Fe polycrystalline specimens after 2% deformation

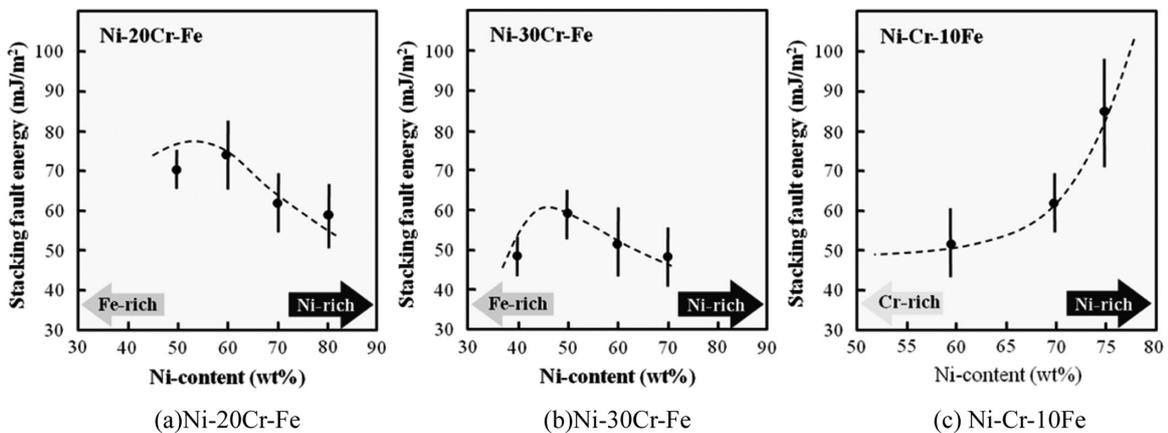


図3 積層欠陥エネルギーに及ぼす合金組成の影響

Effect of compositions on stacking fault energy in Ni-Cr-Fe alloys

動が磁性の影響を少なからず受けていることを示唆している。塑性変形と水素が関連する理論として、転位間の相互作用によって生成する原子空孔に着目した水素助長歪み誘起空孔理論が提唱されている^{23,24)}。また Ni 合金の水素と空孔に関わる研究では、Ni-Fe めっきに過飽和に取り込まれた水素と空孔と磁性特性に関する報告がある。例えば深井らは、Fe-Ni 中に水素が強制的に固溶することによって結晶構造の変化や原子空孔の超多量生成が起こり、格子間水素が空孔でトラップされることによってその格子間水素のエネルギーが低下し磁気特性が変化すると考察している^{25,26)}。本研究の結果とも考え合わせると、水素脆化のメカニズムを論ずる上で、塑性変形挙動と合わせ、磁性も考慮すべきであると考察される。

一方、水素脆化感受性と積層欠陥エネルギーは一義的には対応しないことが初めて明らかになった。すなわち、Ni 量（または Fe 量）の影響に着目すると、高 Ni 側では積層欠陥エネルギーが低下し、水素脆化感受性は増加するが、一方、Cr 量の影響を見ると、積層欠陥エネルギーと水素脆化感受性は負の相関を示す。したがって、Ni 合金では、低積層欠陥エネルギー化が水素脆化を助長するとの従来のモデルは必ずしも適用できないと結論される。

3. Ni-Cr合金単結晶の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響^{19, 22)}

Ni 合金の塑性変形挙動と水素脆化に及ぼす塑性変形の素過程から明らかにする目的で、Ni-Cr 合金の単結晶を作成し検討した。図4は80%Ni-20%Cr, 70%Ni-30%Cr, 60%Ni-40%Cr (wt%) の単結晶試料の、応力-歪曲線である。引張方向はいずれも $\langle 001 \rangle_c$ である。いずれの合金も水素チャージにより変形応力は増加するものの、高 Cr 化により水素の影響は軽減する。尚、水素チャージ引張後の水素濃度はいずれも約 3 ppm であり、材料間の差異は認められていない。

図5は、大気中で10%変形を加えたサンプルの転位組織の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。いずれの合金も定性的に同様の転位組織を示し、等価なバーガースベクトルを有する転位が特定のすべり面上で発生、増殖する、いわゆるプラナー化した転位が塑性変形を担っている。これらの転位成分は、pure edge に近いことを確認している。しかしながら、水素チャージをしながら同量の歪みまで引張変形を与えると (図6)、曲線状の転位 (以後、水素誘起転位と呼ぶ) が多く認められるようになり、転位密度が増す。この水素誘起転位ではらせん成分の比率が高く、転位ループや転位双極子の形成、他のすべり面への cross-slip も散見される。水素誘起転位の発生は高 Ni 化により促進され、高 Cr 化により抑制される傾向を示す。Cr により吸蔵水素量はほとんど変化しないことから、転位と水素との相互作用が Cr により軽減し、結果として水素脆化の抑制に寄与

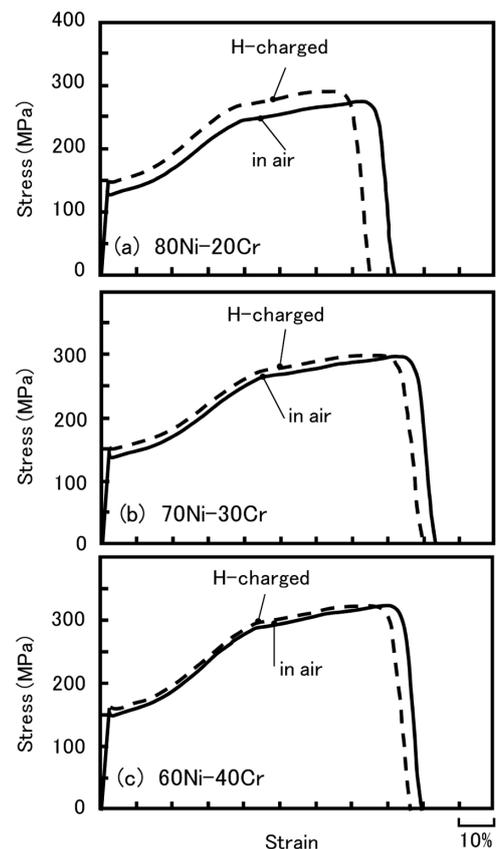


図4 Ni-Cr 単結晶の大気中および水素チャージ引張試験による応力-ひずみ曲線 (ひずみ速度: 3×10^{-4} /s)^{19, 22)}
Stress-strain curves with tensile tests with hydrogen charging in Ni-Cr crystalline specimens (strain rate: 3×10^{-4} /s)

していると理解される。

水素による転位の形状変化の原因については、①エネルギーの高い刃状転位に水素が局在化することで、低エネルギーのらせん成分に変化、②水素による転位芯構造の変化、等が考えられるが、現時点では明らかではない。今後、より直接的な観察と計算科学などにより、より本質的な解明に期待したい。

前述の通り、多くの Ni 合金は規則-不規則変態を示す。Ni-Cr-Fe 系においても、 Ni_2Cr 化学量論組成近傍の組成域では、低温での長時間時効により Ni_2Cr 型規則相が発現することが知られており、水素脆化挙動に及ぼす長範囲規則または短範囲規則の影響が議論されてきた。そこで、次章では、水素誘起転位に及ぼす規則化の影響について述べる。

4. Ni_2Cr 規則合金の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響^{19, 22)}

70Ni-30Cr 合金では、 500°C で 1000h の時効処理を行うことにより、 Ni_2Cr 型規則相に変態し、数 10nm の規則相ドメインが形成される (図7)。図8は単結晶に時効処理を施したサンプル時効材の大気中および水素チャージ引張による応力-歪曲線である。引張方向は fcc 相から見た $\langle 001 \rangle_c$ である。規則相の形成により降伏強度および加工硬化率が

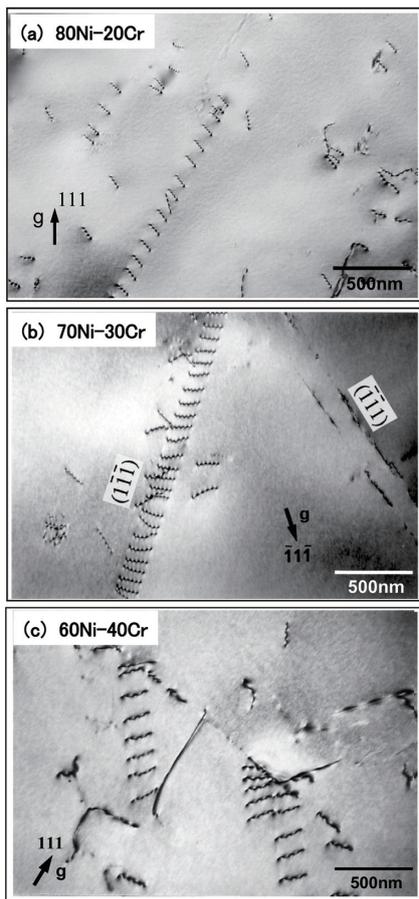


図5 Ni-Cr 単結晶 10%変形後の転位組織を示す TEM 明視野像 (大気中引張)^{19, 22)}

Bright-field images of dislocation configurations after tensile deformation to 10% without hydrogen charging

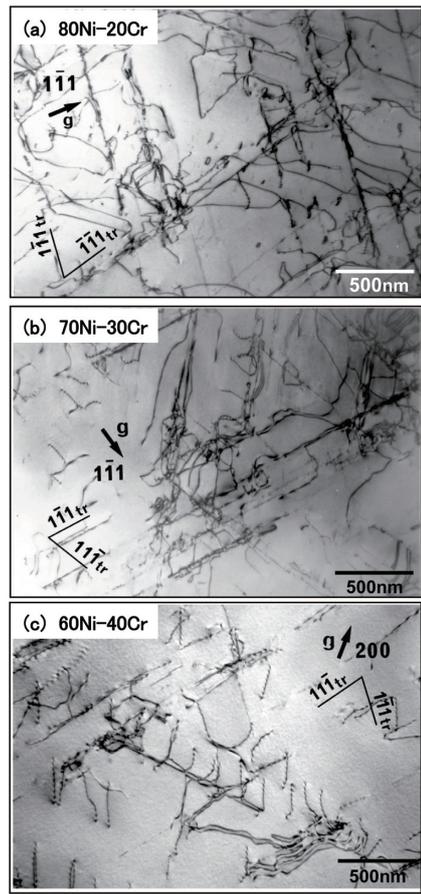


図6 Ni-Cr 単結晶 10%変形後の転位組織を示す TEM 明視野像 (水素チャージ引張)^{19, 22)}

Bright-field images of dislocation configurations after tensile deformation to 10% without hydrogen charging

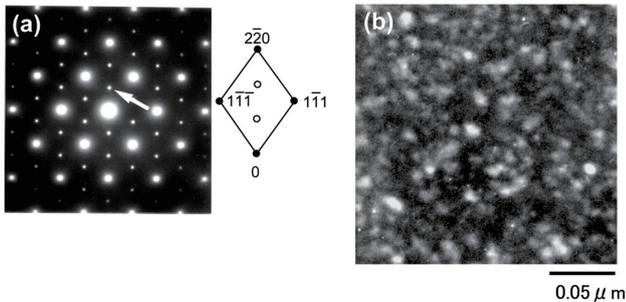


図7 70Ni-30Cr 合金の 500°C, 1000h 時効後の (a) 電子線回折像, (b) 暗視野像^{19, 22)}

Electron diffraction pattern from 70Ni-30Cr aged for 1000h at 500°C

(a) Electron diffraction pattern and (b) Dark-field image from $2/3\langle 110 \rangle_{fcc}$ superlattice reflection

増加するが、水素チャージ下では降伏応力が大きく低下し、塑性変形域では硬化と軟化を繰り返す。

図9は大気中で、 $\{001\}_c$ 方向に 10%の引張変形を加えた後の転位組織である。水素フリーの場合、規則格子転位 triplet が Ni_2Cr 規則合金の塑性変形を担っており、その規則格子転位の成分は pure edge に近い。一方、水素チャージをしながら $\{001\}_c$ 方向に 10%の歪を与えると、試料表面上にはすべりによるトレースが発現するものの、変形組

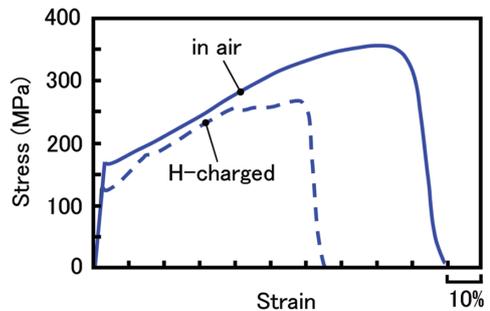


図8 70Ni-30Cr 単結晶規則合金の大気中および水素チャージ引張試験による応力-ひずみ曲線 (ひずみ速度: $3 \times 10^{-4}/s$)^{19, 22)}

Stress-strain curves with tensile tests with hydrogen charging in Ni-Cr ordered crystalline specimens (strain rate: $3 \times 10^{-4}/s$)

織において、規則格子転位 triplet は殆ど認められず、通常転位が優先することが明らかになった (図 10)。バーガースベクトルは $b = 1/2 [110]_c$ (立方晶表記) であり、相当量のらせん成分を含む。cross-slip による転位双極子や、プラナーな転位群の形成も認められた。

水素チャージ引張により 15%まで変形を加えると、図 11 のように試料表面に亀裂とともに、 $\{111\}_c$ に沿ってすべり線のような痕跡が認められた。対応する変形組織を解析し

た結果、転位双極子から派生した転位対により、特定のすべり面上の転位密度が高くなることが確認された。またバーガースベクトル解析の結果、 $b=1/6[21\bar{1}]_c$ なるバーガースベクトルを有する双晶転位が発生していることが確認された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像のトレース解析結果と

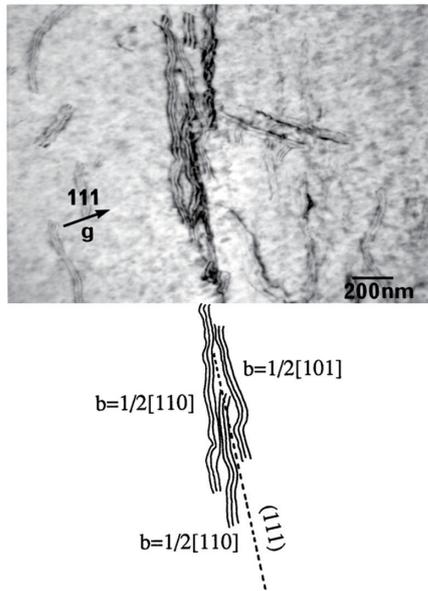


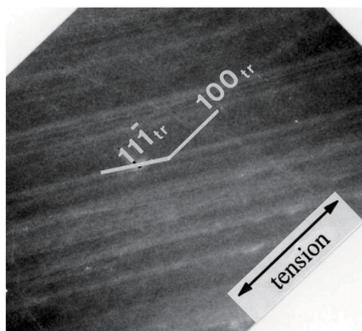
図9 70Ni-30Cr 単結晶規則合金 10%変形後の転位組織を示す TEM 明視野像 (大気中引張)^{19, 22)}
Bright-field image of the superdislocation triplet in Ni-Cr ordered crystalline specimens after tensile deformation to 10% without hydrogen charging (in air)

双晶転位発生方向を照合し、試料表面の $\{111\}_c$ に沿ったトレースは変形双晶に対応することと結論された。

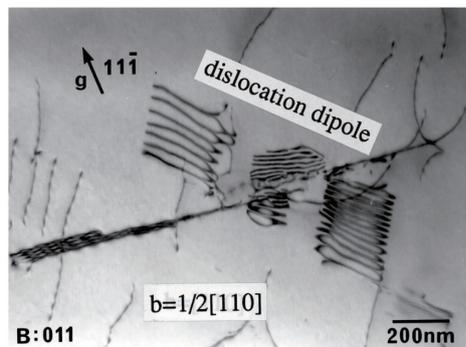
規則相における水素誘起転位の発生機構は以下のように理解される。Ni₂Cr 型規則相の対称性を維持するためには、規則格子転位 triplet は刃状成分から構成される必要がある。しかし、刃状成分からなる巨大転位であるため、侵入水素は系のエネルギーを下げるために規則格子転位に局在化し、結果として低エネルギーのらせん転位に変化することにより通常転位に転じたと考えられる。この解釈は、水素チャージ引張により降伏応力が低下する現象からも支持される。さらに、水素が無い場合には 50%以上のひずみを負荷しなければ双晶変形は生じなかったのに対し、水素の影響下では、低ひずみ域から双晶変形が生ずることが明らかになった。これは、プラナー転位と水素誘起転位により、粒内に双晶核となりうる障壁が生成したためと推察される。

規則度と水素脆化感受性の関係を、Ni-Cr 合金および Cr の一部を Mo で、Ni の一部を Fe で置換した Ni-Cr-Mo-Fe 合金の多結晶について例示する。いずれも、炭素、P、S の含有量は 0.001% 以下である。また、平均結晶粒径は約 80 μm に調整し、時効は 500°C で最長 10000 h まで実施した。規則度は X 線回折により得た結果である。

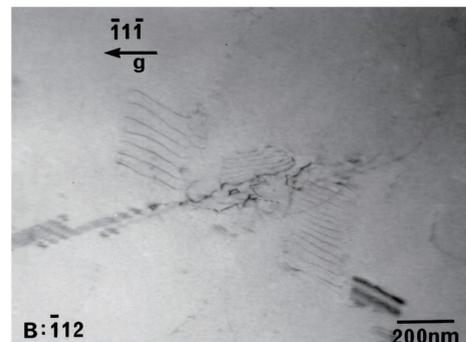
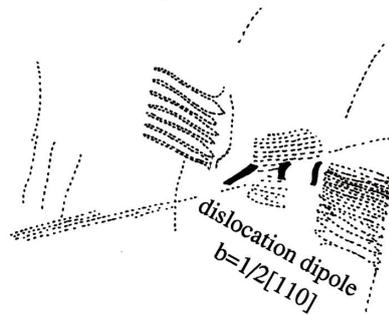
図 12 に Ni-Cr 合金および Ni-Cr-Mo-Fe 合金の 500°C での時効に伴う規則化進行速度を示す。70Ni-30Cr 合金は時効時間が 1000 h 以上で、規則度がほぼ 1 に到達する。一方、Ni-Cr-Mo-Fe 合金は化学量論組成から外れるため規則化進



(a) SEM image of the surface



(b) Bright-field image with $g = 11\bar{1}$



(c) Bright-field image $g = \bar{1}1\bar{1}$

図 10 70Ni-30Cr 規則合金単結晶の水素チャージ引張 10%変形後の転位組織を示す明視野像^{19, 22)}
SEM image of the surface and corresponding TEM images of the hydrogen-affected deformation structure in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 500°C and tensile deformed to 10% with hydrogen charging

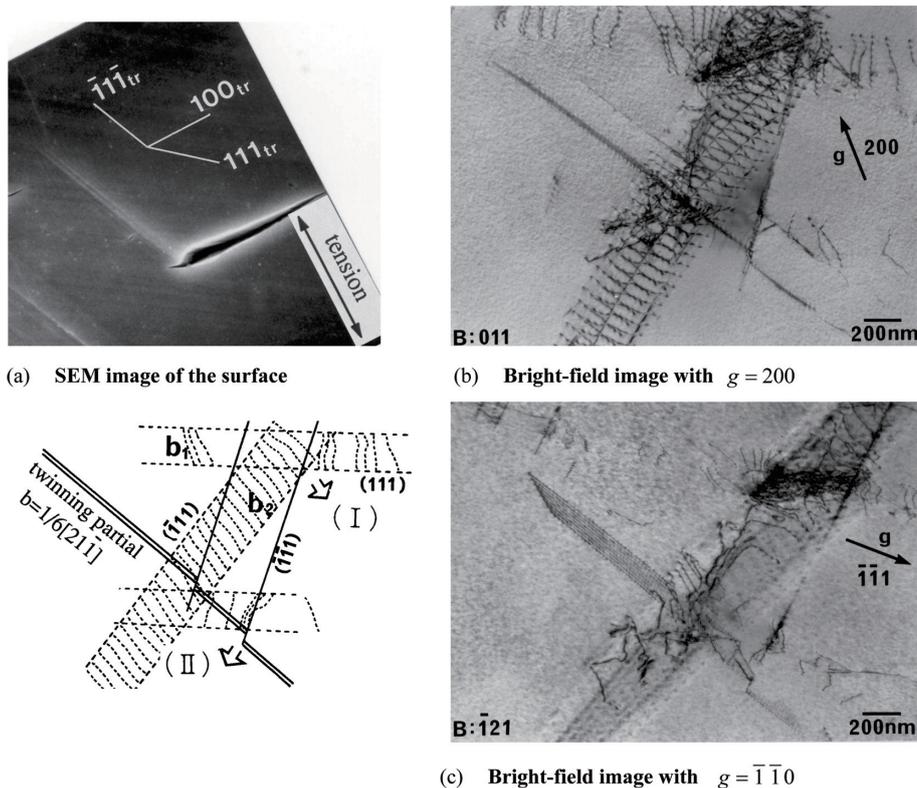


図 11 70Ni-30Cr 規則合金単結晶の水素チャージ引張 15%変形後の転位組織を示す明視野像^{19, 22)}

SEM image of the surface and corresponding TEM images of the hydrogen-affected deformation structure in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 500°C and tensile deformed to 15% with hydrogen charging

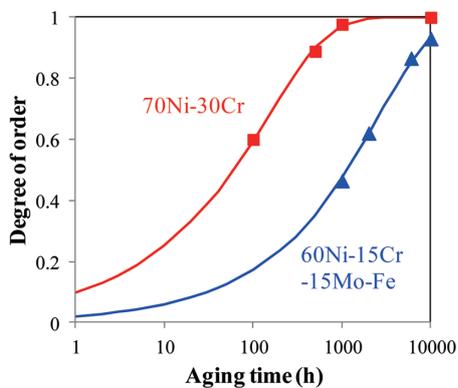


図 12 Ni-Cr 合金および Ni-Cr-Mo 合金の規則化進行速度 Degree of order of Ni-Cr alloy and Ni-Cr-Mo alloy as a function of aging time

行速度が遅延している。図 13 は水素チャージ引張を行い、水素チャージによる最大引張強度の低下量を水素脆化感受性の評価指標として、時効時間に対してプロットしたものである。いずれの合金においても短時間の時効で水素脆化が一旦回復し、その後、時効時間の増加とともに水素脆化感受性が増大する。この結果は、短範囲規則化は水素脆化を抑制するのに対し、長範囲規則化は水素脆化を促進することを示す。すなわち、Ni 基合金の水素脆化は規則化に対する感受性が高い一方で、第 3 元素の添加等により規則化を制御することにより、環境温度と耐用年数に応じた合金設計が可能であることを示唆している。

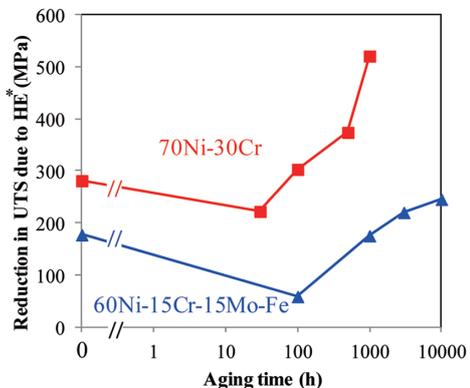


図 13 Ni-Cr 合金および Ni-Cr-Mo 合金の水素チャージ引張性質 Effect of aging time on tensile degradation by hydrogen charging in Ni-Cr alloy and Ni-Cr-Mo alloy

5. 結 言

Ni 基合金の塑性変形挙動と転位挙動に及ぼす水素の影響を明らかにする目的で、Ni-Cr-Fe および Ni-Cr モデル合金多結晶および単結晶を用い、水素チャージ下での転位挙動を観察した。その結果、積層欠陥エネルギーの低い高 Ni 合金では、特定のすべり面上で刃状転位がプラナーに配列する性質があるのに対し、水素チャージの影響下ではらせん転位に転じることが明らかとなった。この水素誘起

転位は高 Ni 化により増加し、高 Cr 化により抑制されることが明らかとなり、水素脆化感受性の傾向とよく一致することが明らかとなった。

一方、合金の積層欠陥エネルギーと水素脆化感受性は必ずしも一致しなかった。

水素誘起転位に及ぼす規則化の影響を明らかにする目的で、500°C で長時間時効を行い、Ni₂Cr 型規則相を得た。規則相では、水素の影響が無い場合には刃状転位からなる規則格子転位が変形を支配するのに対し、水素の影響下ではらせん成分を持った通常転位に変化し、水素誘起転位間の反応により双晶変形が誘発されることが確認された。以上の検討により、結晶塑性は侵入水素の影響で大きく変化すること、結晶塑性に及ぼす水素の影響は合金組成に依存して大きく変わり得ることが明らかとなった。また、規則化が発現する材料については規則度と規則化進行速度の制御が必要であり、これは第3元素の添加で可能であることが示唆された。

今後検討すべき問題として次のような点が考えられる。種々の破壊機構については、塑性変形挙動とともに、粒界や界面の3次元解析が不可欠であり、近年、比較的簡便な手法での転位や界面の3次元解析が可能になりつつある。一方、水素脆化や腐食現象の解明においては、環境因子と材料因子を如何に切り分けるかが課題である。今後、適切に制御した環境下での諸現象の再現実験と理論的検証を通じて、損傷現象の理論的および定量的な予測と制御技術の構築が望まれる。

参考文献

- 1) Ikeda, A., Igarashi, M., Ueda, M., Okada, Y., Tsuge, H.: Corrosion. 45, 838 (1989)
- 2) Ikeda, A., Ueda, M., Tsuge, H.: Corrosion/89 NACE. Paper 7, 1989
- 3) Chaung, H.E., Watkins, M., Vaughn, G.A.: Corrosion/85 NACE. Paper 227, 1985
- 4) Kane, R.D., Watkins, M., Jacobs, D.F., Hancock, G.L.: Corrosion. 33, 309 (1977)
- 5) 工藤赳夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報. 26, 247 (1987)
- 6) Stoltz, R.E., West, A.J.: Hydrogen Effects in Metals. Ed. Bernstein, I.M., Thompson, I.M., Warrendale, Pa, AIME, 1981, p.541
- 7) Miyata, K., Igarashi, M.: Metallurgical Transaction A. 23A (March), 953 (1992)
- 8) Steigerwald, E.A., Schaller, F.W., Troiano, A.R.: Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 218, 832 (1960)
- 9) Oriani, R.A., Josephic, P.H.: Acta Metall. 22, 1065 (1979)
- 10) McMahon Jr, C.J., Vitek, V.: Acta Metall. 27, 507 (1979)
- 11) Beachem, C.: Metall. Trns. 3, 437 (1972)
- 12) Eastman, J., Matsumoto, T., Narita, N., Heubaum, F., Birnbaum, H.K.: Hydrogen Effects in Metals. Edited Bernstein, I.M., Thompson, A.W., New York, A.I.M.E., 1980, p.397
- 13) Matsumoto, T., Birnbaum, H.K.: Hydrogen in Metals. Proc. 2nd Japan Inst. Metals Int. Symo. Suppl. 21. Trans. Japan Inst. Metals, 1981, p.493
- 14) Lynch, S.P.: Scripta Metall. 13, 1051 (1979)
- 15) Matsumoto, T., Eastman, J., Birnbaum, H.K.: Scripta Metallurgica. 15, 1033 (1981)
- 16) Tabata, T., Burnbaum, H.K.: Scripta Metall. 17, 947 (1983)
- 17) 南雲道彦: 水素脆性の基礎. 第13-15章. 内田老鶴圃, 2008
- 18) Takai, K., Shoda, H., Suzuki, H., Nagumo, M.: Acta Materialia. 56, 5158 (2008)
- 19) 宮田佳織: 学位論文“耐環境性実用 Fe 基及び Ni 合金の第二相制御に関する研究”. 2005
- 20) Miyata, K., Igarashi, M.: Strength of Materials. Oikawa et al. Eds, The Japan Institute of Metals, 1994, p.933
- 21) Miyata, K., Igarashi, M.: Materials Transactions, JIM. 37 (4), 703 (1996)
- 22) Miyata, K.: Metallurgical Transaction A. 34A (March), 1249 (2003)
- 23) Nagumo, M.: Mater. Sci. Tech. 20, 940 (2004)
- 24) Nagumo, M., Nakamura, M., Takai, K.: Metall. Mater. Trans. A. 32A, 339 (2001)
- 25) Fukai, Y.: J. Alloys Comp. 404-406, 7-15 (2005)
- 26) Fukai, Y.: The Metal-Hydrogen System. Chap. 5.6.3. 2nd Edition. Springer-Verlag, 2005



河野佳織 Kaori KAWANO
先端技術研究所
基盤メタラジー研究部長 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891