600 合金粗大柱状晶を用いた水素ぜい化の 粒界面方位依存性*

佐藤昭規**, 昆 謙 造**, 辻川茂男***, 久松敬弘****

** 一関工業高等専門学校

*** 東京大学工学部金属材料学科

**** 日新製鋼株式会社

Effect of Grain Boundary Inclination of Hydrogen Embrittlement of Alloy 600 with Coarse Columnar Crystals*

Akinori Sato**, Kenzo Kon**, Shigeo Tsujikawa** and Yoshihiro Hisamatsu****

** Ichinoseki National College of Technology

*** Department of Materials Science, Faculty of Engineering,

The University of Tokyo

**** Nisshin Steel Co., Ltd.

The effect of grain boundary inclination on hydrogen embrittlement was investigated on Alloy 600 with coarse columnar crystals. As the deviation of the growing direction from $\langle 100 \rangle$ orientation was within 10° , the grain boundaries were treated approximately as simple tilt boundaries with $\langle 100 \rangle$ rotation axis. Brittle cracking occurred at grain boundaries in tensile test after hydrogen charge. The mean crack depth ($\bar{h}$) increased with the increases in charging time (t) and temperature. There was a relation, $\bar{h} \propto t^{1/2}$, between $\bar{h}$ and t . The activation energy for the diffusion of hydrogen atoms obtained from the temperature dependence of $\bar{h} \cdot t^{-1/2}$ was estimated to be $13.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. On the other hand, that for grain boundaries with relative tilt angle (ω) of less than 10° was estimated to be $16.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. The crack depth (h) varied considerably even at the same ω and no clear relation was found between h and ω . It suggests that h depends on other factors such as grain boundary inclination as well as ω . At the symmetrical tilt boundaries, h decreased at coincidence boundaries such as $\Sigma 5$ and $\Sigma 13$ against the normal relation of h with ω . It was found that the grain boundaries which have the planes close to (110) of both component crystals have lower susceptibility to cracking.

Key words: alloy 600, columnar crystal, hydrogen embrittlement, grain boundary inclination, coincidence boundary, oriented pit

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼やニッケル基合金が水素を吸収すると、ぜい化することが知られており、その機構については、Ni 水素化物の形成¹⁾、析出炭化物への

水素のトラップ²⁾、粒界における酸素と水素の相互作用³⁾などに関連して多くの研究がなされている。著者らはニッケル基合金多結晶に水素を電解チャージしたときのぜい化層の深さを求め、また脱水素処理にともなうぜい化の回復過程を調べている^{4)~6)}。それによるとぜい化は主に結晶粒界で起こるが、粒内にも方向性のある割れが認められる。

一方、粒界腐食や粒界割れは粒界の方位差の影響を受けることが指摘されている^{7)~11)}。Qian ら⁸⁾は、粒界腐食が対応方位付近にある粒界で起こりにくいこと、さらにFroment⁹⁾は、同じ方位差の粒界でも、粒界の向きに

* 日本金属学会第 107 回大会 (仙台, 1990) で一部発表

** 〒021 一関市萩荘字高梨 (Hagisho Takanashi, Ichinoseki, 021 Japan)

*** 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

**** 〒100 東京都千代田区丸の内 3-4-1 (3-4-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100 Japan)

よって腐食深さが異なることを報告している。また、Watanabe¹¹⁾は、粒界破壊のしやすさと粒界の性格との関係を調べ、対応粒界で粒界破壊が起こり難いことを示している。著者らは、オーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の粒界腐食や粒界割れを粒界特性と関連づけて説明しようと試みている^{12)~15)}。このような粒界特性を調べるため、これまで $\langle 100 \rangle$ 成長方向をもつ粗大柱状晶試片を用いてきた。これは粒界の幾何学的特性に注目した解析が容易にできる点にあり、その利点については 304 鋼¹³⁾および 600 合金^{14), 15)}試片で実証した通りである。

本研究では、600 合金粗大柱状晶試片を用い、溶体化材について水素を電解チャージし、そのときの粒界ぜい化深さと方位差依存性について主に相対傾角、粒界面方位および対応粒界に注目して調べた。

2. 実験方法

2.1 試片

用いた試料は 600 合金一方向凝固材 (40 kg 合金塊) より切り出された粗大柱状晶部で、その化学成分を Table 1 に示した。試片は Fig. 1 に示すように、粗大粒を有する試料から柱状晶の成長方向と平行に厚さ 2 mm の板状にワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出した後、粒界が長手方向に対して直角となるよう幅 4 mm、長さ 60 mm に切り出したものである。このときの柱状晶の粒径は 1~2 mm であった。これらを真空焼鈍炉中で 1200°C-2 h の水焼入れの溶体化を行った。表面はエメリー研磨後、バフ研磨により鏡面とした。

2.2 水素ぜい化試験

水素ぜい化試験は 25~80°C の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ 溶液中、 $-10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の電流密度のカソードチャージにより 6~192 h で行った。試験後直ちに、試片に大気中で 5% の引張歪みを与え、ぜい化部に割れを生じさせた。粒界ぜい化深さは試片中心部を通る長さ方向断面を光学顕微鏡で観察し、接眼ミクロメ

Table 1 Chemical composition of Alloy 600 (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al
0.020	0.37	0.38	0.009	0.001	73.5	16.0	0.21	0.13

Fig. 1 Macrostructure of the specimen with columnar crystals.

ータで測定した。

2.3 結晶方位の測定

柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は、方位ピット法により行った。すなわち、硫酸-リン酸-クロム酸溶液中、10 V-5 s 電解研磨した後、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、+1.05 V (vs. SCE) に 30 min 保持して過不働態皮膜を作った後、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、-0.1 V で 30 min エッチングすることにより {100} facets で囲まれた数 $10 \mu\text{m}$ の方位ピットを作成し、面角を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

3. 粒界の結晶学的特性の表示法について

柱状晶の成長方向は前報¹⁴⁾で述べたように $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内にあった。このことは粒界の方位差には傾角成分のほか、ねじれ角成分も含むことを意味する。しかし、純鉄の水素割れの研究¹⁶⁾によると、ねじれ角が 10° 以下ではその影響が小さく、また純鉄の Sn の粒界偏析の研究¹⁷⁾において、ねじれ角の影響が明瞭に現れないことから、304 鋼¹³⁾および 600 合金^{14), 15)}の粗大柱状晶と同様、以下の解析ではねじれ角を考慮せずに、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱った。従って、このとき粒界面のとりうる方位はステレオ三角形上の {100} 面から {110} 面まで変化することになる。このことから粒界の結晶学的特性を表示する方法として、Fig. 2 に示すように、両側の結晶の {100} 面のなす角 (相対傾角) を ω 、また粒界面と {100} 面とのなす角 (傾角) を α とした。前報^{14), 15)}において、全粒界特性の表示法について述べたが、今回はさらにこれをわかりやすく改良した。すなわち、Fig. 3 は α による粒界面方位の変化を示したもので、縦軸は Fig. 2 の左側の結晶において粒界面から {100} 面に向かって反時計回りの角度を正と

Fig. 2 Misorientation of coarse columnar specimen.

Fig. 3 Grain boundary inclination by tilt angle, α , between $\{100\}$ and grain boundary plane.

したときの傾角 α_A を、横軸は右側の結晶において粒界面面から $\{100\}$ 面に向かって時計回りの角度を正としたときの傾角 α_B を示している。 α_B が負の場合には α_A および α_B の符号を共に変えることにより、図の三角形内に表示できるようにしたものである。図中の正方形の一边は $\{100\}$ 面を示し、両側の α がそれぞれ $0^\circ \sim 45^\circ$ まで変化する時、粒界面は $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面まで変化することに対応する。このとき、 ω は右上がりの斜辺の軸で表示されることになる。したがって、図中の右上がりの斜辺上では ω の増加とともに両側の結晶の粒界面が対称に同時に $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面まで変化する対称傾角粒界を示す。他は非対称傾角粒界であり、右下がりの斜辺上では ω が 0° のまま両側の結晶の粒界面が平行に同時に $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面まで変化する粒界を示す。さらに、中央、横軸上では α_A が 0° のまま α_B が $0^\circ \sim 45^\circ$ まで変化、すなわち一方の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面のまま、他方の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面に変化する。縦軸上では、一方の結晶の粒界面が $\{110\}$ 面のまま、他方の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面に変化する粒界を示す。また、 ω が特定の値で対応粒界となることから、その対応関係を Σ 値で図中に示した。こ

Fig. 4 Grain boundary inclination shown by oriented pits surrounded by $\{100\}$. Boundary orientation: (a) $\{100\}/\{100\}$ (b), $\{100\}/\{110\}$, (c) $\{110\}/\{110\}$.

こで ω のとりうる範囲は $0^\circ \sim 90^\circ$ であるが、粒界面を考慮しない場合には方位差として $0^\circ \sim 45^\circ$ で表示できる。この表示法により、 $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界のすべての粒界特性を表示できることになる。Fig. 4 は試片の断面に $\{100\}$ 方位ピットを作成したものである。方位ピットの一边の方角が $[100]$ 方向に相当し、両側の $[100]$ 方向と粒界 (G.B.) 面方向から ω および α が求められる。同図 (a), (b) および (c) はそれぞれほぼ粒界面が $\{100\}$ 面と $\{100\}$ 面, $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面および $\{110\}$ 面と $\{110\}$ 面からなる粒界の例である。

4. 実験結果および考察

4.1 水素ぜい化深さのチャージ時間および温度依存性

Fig. 5 は試験後の断面上の割れと、方位測定のために作成した $\{100\}$ 方位ピットを示している。Al の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界⁷⁾では粒界の回転軸の方向と粒界腐食の方向が平行か直角かによって腐食特性が異なることが指摘されているが、ここでのぜい化深さは $\langle 100 \rangle$ 回転軸に直角な方向のみを測定した。Fig. 6 に 25°C および 60°C での全粒界について割れ深さ (h) とチャージ時間 (t) との関係を示した。 h には $0 \sim$ 数 $100 \mu\text{m}$ の幅があるがチャージ時間と共に大きくなることを示している。Fig. 7 に 25°C および 60°C での h と粒界面を考慮しないときの相対傾角 (ω) との関係を各チャージ時間で示した。 h は同じ ω でもばらつきがあるがチャージ時間とともに、またチャージ温度が高い程 h が大きくなる傾向を示している。さらに Fig. 8 に各温度での平均割れ深さ ($\bar{h}$) とチャージ時間の平方根 ($t^{1/2}$) との関係を示した。いずれの温度においても両者の関係はほぼ直線で表されることがわかる。Lunarska ら¹⁸⁾も冷間加工および熱処理

Fig. 5 Cross section after test and oriented pits surrounded by $\{100\}$.

Fig. 6 Relation between the crack depth, h , and charging time, t .

Fig. 7 Relation between the crack depth, h , and relative tilt angle, ω at (a) 25°C and (b) 60°C .

Fig. 8 Effect of charging temperature on the relation between the mean crack depth and square root of charging time, t .

Fig. 9 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen in Alloy 600 with coarse columnar crystals.

を施した Ni およびハステロイ合金に水素をチャージしたとき、 $\bar{h} \propto t^{1/2}$ の関係があること、さらに同様の処理材について求められている水素原子の拡散係数 (D) から拡散深さ (x) を $x = 2(Dt)^{1/2}$ により計算した結果、多少のばらつきはあるが、 $\bar{h}$ が x に良く対応することを示した。前報の 600 合金多結晶⁴⁾と同様、本実験で得られた平均ぜい化深さも同様に水素原子の拡散距離に対応するとすれば、上式を用いて各温度における拡散係数を求めることができる。Fig. 9 はこのようにして求めた拡散係数とチャージ温度 (T) の逆数との関係を ω の範囲について示したものである。図中□印が全粒界の平均で、こ

の直線の傾きより、アレニウスの式を用いて拡散の活性化エネルギーを求めると、 $\Delta H = 13.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ なる値が得られた。この値はオーステナイト系ステンレス鋼や 600 合金多結晶について得られている $10 \sim 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲にある^{10)~21)}。一方、 ω が 10° 以下の低角度傾角粒界について見ると、ばらつきが大きい。○印で示されるように $16.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と、●印で示される他の粒界より大きな値が得られた。このことは水素の拡散挙動が粒界特性によって異なることを示している。

4.2 水素ぜい化深さの方位差および粒界面方位依存性

水素ぜい化深さは、温度が高い程またチャージ時間が長い程大きくなることを示した。しかし、個々の粒界で見ると深さにはばらつきがみられた。そこで以下に 40°C で 24 h のチャージ材について粒界の方位差および粒界面方位に注目して調べた。

4.2.1 相対傾角 (ω) の影響

40°C で 24 h のチャージ材について非対称・対称傾角粒界を区別せず調査したすべての粒界における割れ深さ (h) を相対傾角 (ω) に対してまとめた結果を Fig. 10 に示した。 h は同じ ω でも大きなばらつきを示した。また低エネルギー粒界と言われている対応粒界 ($\Sigma 13, 17$ および 5) において h の小さい粒界も認められるが、明瞭な相関関係は認められない。すなわち同じ ω でも、粒界が対称か非対称かにより粒界面方位が異なり、 ω のみでは h を記述しえないことがわかった。

4.2.2 粒界面方位の影響

粒界は同じ ω でも両側の粒界面がどのような方位をとるかによっても原子配列が異なる²²⁾。Suzuki らの研究²³⁾によると、Fe-P 合金の P の粒界偏析が両側の結晶の粒界面の結晶学的方位に依存することが報告されている。そこで、ここでは粒界面方位と割れ深さ (h) の範囲との関係を調べた。Fig. 11 は Fig. 3 の表示法によって

Fig. 10 Relation between the crack depth, h , and relative tilt angle, ω , of specimen charged at 40°C for 24 h.

Fig. 11 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α_A and α_B , on the crack depth, h .

Fig. 12 Relation between the crack depth, h , and relative tilt angle, ω of symmetrical tilt boundaries.

再整理した結果を示したものである。図中、 $(hk0)/(h'k'0)$ はその位置での両側結晶の粒界面指数を示している。 ω が 0° および 90° 付近に h の小さい粒界が多く、他の ω では h の大きい粒界も見られる。このような表示法を用いることは h と全粒界特性との関係が一望できるという点で興味深い。

さらに同図において、種々の粒界面方位からなる対称傾角粒界および非対称傾角粒界が存在することから、粒

Fig. 13 Relation between the crack depth, h , and tilt angle, α_B .

Fig. 14 Relation between the crack depth, h , and tilt angle, α_A .

界面に注目し h と ω あるいは α の関係について調べた。

(1) 対称傾角粒界の場合

Fig. 12 は対称傾角粒界付近、すなわち Fig. 11 の右上がりの斜边上付近の粒界における h と ω ($\omega = \alpha_B + \alpha_A$, $\alpha_B - \alpha_A \leq 10^\circ$) との関係を示した。図の上部には、両側の結晶の向きを一边が $\{100\}$ 面からなる正方形で示した。 h は ω が 10° 以上で大きく、 ω が 90° 付近、つまり粒界面が両成分結晶の $\{110\}$ 面に近いとき最も小さかった。また、粒内では $\{100\}$ 面でぜい化が生ずることから、図中 ω が 0° の所に粒内割れの平均深さを黒丸で示した。一方、対称傾角粒界では、 $\Sigma 13$ および $\Sigma 5$ の対応粒界に相当する ω で h の小さい粒界が認められた。

(2) 粒界面の一方が $\{100\}$ の場合

Fig. 13 は、 $|\alpha_A| \leq 5^\circ$ のとき、すなわち Fig. 11 の中央横軸上付近の粒界の h と α_B との関係を示した。 h は

Fig. 15 Relation between the crack depth, h , and tilt angle, α .

Fig. 16 Effect of the angle, θ , between $\langle 100 \rangle$ orientations of adjacent crystals and tilt angle, α_A and α_B , on susceptibility to cracking.

α_B の増加とともに大きくなり、 α_B が 45° 、すなわち一方の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面、他方の結晶の粒界面が $\{110\}$ 面の粒界で h が最も大きくなることを示している。

(3) 粒界面の一方が $\{110\}$ の場合

Fig. 14 は、 $\alpha_B = 40^\circ \sim 45^\circ$ のとき、すなわち Fig. 11 の右縦軸上付近の粒界の h と $|\alpha_A|$ との関係を示した。この場合、 $|\alpha_A|$ が 0° 付近、すなわち一方の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面、他方の結晶の粒界面が $\{110\}$ 面のとき h が大きく、 $|\alpha_A|$ が 45° 、すなわち両側の結晶の粒界面がともに $\{110\}$ 面になる粒界で最も小さくなることを示している。

(4) 低角度粒界の場合

Fig. 15 は、 $\omega \leq 10^\circ$ の粒界、すなわち Fig. 11 の右下

がりの斜边上付近の粒界について、 h と α ($\alpha = (\alpha_B - \alpha_A)/2$, $\alpha_A + \alpha_B \leq 10^\circ$) との関係を示した。全体的にはこの領域に h の小さい粒界があり、 α が 45° ではこれまで述べたように両側の結晶の粒界面がともに $\{110\}$ 面になる粒界で最も小さくなるが、他の α では h の大きい粒界や小さい粒界が存在する。このばらつきは ω が小さい場合には、それ以上にねじれ角の方が大きく影響していると考えられる。本研究での粒界特性としてこれまで単純傾角粒界として取り扱ってきたが、初めに述べたように柱状晶の成長方向には 10° 以内のばらつきがあった。そこで粒界をはさむ両側の結晶の $\langle 100 \rangle$ 成長方向の角度差をずれ角 θ^* として、その影響を試験したすべての粒界のうち ω が 10° 以下の粒界について割れた粒界と割れなかった粒界で調べた。その結果を Fig. 16 に示した。●印が割れた粒界、○印が割れなかった粒界で、線で結んだ長さが ω に相当する。 α が 10° 以上の粒界では θ の大きい粒界で割れやすいことを示しているが、 α の増加とともに割れない粒界の領域が大きくなり α が 45° すなわち粒界面が $\{110\}$ 面に近い程、 θ の影響を受けにくいことを示している。

このような割れ深さの方位差および粒界面方位依存性は、 25 および 60°C でも同様に認められ、温度による違いはなかった。

粒界構造と粒界ぜい化との関係については、いくつか検討されており、 $\langle 100 \rangle$ 対称対応傾角粒界では、 $\alpha\text{Cu-Al}$ 合金双結晶の応力腐食割れ²⁴⁾や Nb 双結晶の粒界腐食⁸⁾の感受性が小さいことが報告されている。また純鉄の水素ぜい化割れ¹⁰⁾においては、粒界をはさむ両側の結晶面がともに $\{110\}$ 面あるいは $\{111\}$ 面の時、ほかの粒界面に比べ割れ感受性の小さいことが示されている。

本研究の水素ぜい化においても、粒界特性と関連し、構造安定な低エネルギー粒界である $\langle 100 \rangle$ 対称対応傾角粒界では感受性が小さいこと、また両側の結晶面がともに $\{110\}$ 面の時感受性が小さく、粒界の方位差のみならず、粒界面方位もまた重要な因子の一つであると考えられる。

5. 結 論

$\langle 100 \rangle$ 回転軸をもつ 600 合金粗大柱状晶の溶体化材について水素ぜい化試験を行い、粒界割れ深さ (h) と粒界の方位差との関係を傾角、対応粒界および粒界面方位に注目して検討した。その結果次の結論を得た。

(1) h はチャージ温度が高い程、またチャージ時間

* 粒界の方位差の表示法として、相対回転軸方位と相対回転角を用いる方法もあり、ここでの θ は相対回転角に相当する。この θ の大小为回転軸方位によりねじれ角の大小にも対応する。

が長い程大きくなる傾向を示し、全粒界の平均割れ深さとチャージ時間の平方根の間には、いずれの温度でも直線関係が成り立つ。これより求められる水素原子の拡散係数の温度依存性から拡散の活性化エネルギーとして、 $\Delta H = 13.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。また、相対傾角 (ω) が 10° 以下の粒界では、 $16.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得た。このことは粒界特性により水素の拡散挙動が異なることを示す。

(2) h と ω との間に明瞭な相関関係が認められなかった。しかし粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角 (α) を導入すると次のように整理できる。

対称傾角粒界では、対応粒界に相当する ω で h の小さい粒界が認められる。粒界面の一方を $\{100\}$ 面または $\{110\}$ 面として、もう一方の結晶の粒界面の α を変化させたとき、 h は両側の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面のとき大きく、 $\{110\}$ 面と $\{110\}$ 面のとき小さい。 ω が 10° 以下の低角度粒界では、 h の小さい粒界が多く存在するが、 h にばらつきがみられる。このことは ω 以上にねじれ角成分の影響があると思われる。

(Received April 3, 1991)

文 献

- 1) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, **40**, 796 (1976).
- 2) 長谷川正義, 大沢基明, 名取 敦: 鉄と鋼, **65**, 1213 (1979).
- 3) 山崎 徹, 荻野喜清, 富永充治, 萬條光秀: 日本金属学会誌, **47**, 1123 (1983).
- 4) 昆 謙造, 佐藤昭規, 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **38**, 657 (1989).
- 5) 昆 謙造, 佐藤昭規, 辻川茂男, 久松敬弘: 材料と環境, **40**, 827 (1991).
- 6) 昆 謙造, 佐藤昭規, 辻川茂男, 久松敬弘: 未発

表.

- 7) J. Y. Boos & C. Goux: Localized Corrosion, NACE-3, 556 (1974).
- 8) X. R. Qian & Y. T. Chou: *Phil. Mag.*, **A 45**, 1075 (1982).
- 9) M. Froment: *J. Phys. (Paris)*, **36**, C4-371 (1975).
- 10) J. A. Kargol & D. L. Albright: *Metall. Trans.*, **8 A**, 27 (1977).
- 11) T. Watanabe: *Metall. Trans.*, **14 A**, 531 (1983).
- 12) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **43**, 664 (1979).
- 13) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 鉄と鋼, **68**, 843 (1982).
- 14) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘: 日本金属学会誌, **48**, 989 (1984).
- 15) A. Sato, K. Kon, S. Tsujikawa & Y. Hisamatsu: Proc. 4th JIM Inter. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, p. 773 (1985).
- 16) B. B. Rath & I. M. Bernstein: *Metall. Trans.*, **2**, 2845 (1971).
- 17) T. Watanabe, S. Kitamura & S. Karashima: *Acta Met.*, **28**, 445 (1980).
- 18) E. Lunarska & N. F. Fiore: *Metall. Trans.*, **12 A**, 101 (1981).
- 19) W. M. Robertson: *Metall. Trans.*, **8 A**, 1709 (1977).
- 20) 野村茂雄, 長谷川正義: 学振耐熱金属材料第 123 委報告, 17, p. 125 (1976).
- 21) M. L. Hill & E. W. Johnson: *Acta Meta.*, **3**, 566 (1955).
- 22) 市野瀬英喜, 石田洋一: 日本金属学会会報, **22**, 165 (1983).
- 23) S. Suzuki, K. Abiko & H. Kimura: *Scripta Met.*, **15**, 1139 (1981).
- 24) 御牧拓郎, 山下正人, 橋本 敏, 三浦 精: 日本金属学会会報, **28**, 881 (1989).