水素マイクロプリント法による Al-Mg 系合金中の水素の挙動解析

伊原 智章*・伊藤 吾朗**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 53, No. 12 (2003), pp. 575-581

Behavior of Hydrogen in Al-Mg Alloys Investigated by Means of Hydrogen Microprint Technique

Tomoaki IHARA* and Goroh ITOH**

In recent years, hydrogen has been attracting attention as a clean energy. For its transport, a tank for liquid hydrogen is necessary, and 5083 aluminum alloy has been chosen as a candidate of the tank material. On the other hand, hydrogen is thought to permeate most metallic materials from a corrosive environment, resulting in hydrogen embrittlement. In the actual liquid hydrogen tank, only one side of the inner sheet material is exposed to hydrogen gas. Although serious environmental embrittlement of aluminum alloys by molecular hydrogen has not been reported so far, the behavior of hydrogen has not been investigated in detail in this condition.

In the present study, analysis on the permeation and migration behavior of hydrogen atoms in the above condition has been made by means of hydrogen microprint technique on a sheet of 5083 aluminum alloy, together with Al-4.5mass%Mg binary alloy which is a base material of the 5083 alloy. It was revealed that hydrogen atoms can invade and permeate aluminum alloys from the gaseous hydrogen atmosphere. The entrance site was thought to be the second phase particle and the fresh surface produced by the plastic deformation. Once hydrogen atoms entered the alloys, they were deduced to act in the same manner as impurity hydrogen atoms: migrate with gliding dislocations or by a short-circuit diffusion along dislocation lines, be transferred to grain boundaries or interphase boundaries and finally be evolved at slip lines, grain boundaries, and second phase particles on the surface.

(Received June 2, 2003)

Keywords: hydrogen microprint technique, Al-Mg alloy, lattice defect, second phase particle, diffusion

1. 緒 言

近年、地球環境問題が深刻化しており、特に二酸化炭素の増加による地球温暖化や化石燃料の枯渇などエネルギーに関係するものが、緊急課題となっている。そこで、これらの問題を考慮し、次世代のクリーンエネルギーとして水素を利用しようとする計画 (WE-NET 計画) が実行されている¹⁾。この計画では、液体水素の海上輸送が不可欠であるが、輸送時にタンクの材料内に水素が侵入し、脆化をもたらすおそれがある。一般に材料中の水素は、原料からまたは材料の製造過程で混入する内在水素 (あるいは不純物水素) と、材料使用時に使用環境から侵入する環境水素の2種類に大別できる^{2), 3)}。金属間化合物以外の金属材料では、一般に水素ガスまたは分子状水素による環境脆化はほとんど報告されていない。しかし一方で、金属材料中の水素は運動転位により運ばれると古くから考えられており⁴⁾、最近になり純アルミニウムやチタン合金などにおいてこれが実証されている^{5)~8)}。

ここで、実際の水素タンクを想定すると、その内壁材では板材の片側のみに水素ガス圧がかかることになるが、このよ

うな状態でタンク用材料が脆化しないかどうか、水素が透過しないかどうかは詳しく検討されていない。そこで、本研究では液体水素海上輸送用タンクの候補材料である 5083 アルミニウム合金板材について、予備的な結果を示した既報^{9), 10)}に引続いて、板の両側に水素分圧差がある場合における合金中の水素の挙動を水素マイクロプリント法 (HMPT)^{3), 6), 8)~12)}により解析した。また、5083 合金に含まれる第二相粒子の影響を調べるため、5083 合金と同量の Mg を含む Al-4.5mass%Mg 合金を作製し、同様に解析した。

2. 試料および実験方法

2.1 HMPT の原理

水素の挙動解析は、HMPT^{3), 6), 8)~12)}により行った。HMPTとは、試料表面に被覆した写真用乳剤により材料から放出される水素を捉える手法である。写真用乳剤に含まれるハロゲン化銀は光や放射線による感光現象の他に化学的な還元反応によっても擬似的な感光 (偽写真効果) を示す。金属材料から放出される水素は化学的に活性であるため強い還元性を示す。よって、試料内部から何らかの理由により水素が放出さ

* 長岡技術科学大学大学院生 [現: トヨタ自動車(株)] (〒471-8573 愛知県豊田市元町1番地)。Graduate Student, Nagaoka University of Technology [At present: Toyota Motor Corporation] (1 Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi 471-8571). E-mail: ihara@exsvr.ch.toyota.co.jp

** 長岡技術科学大学機械系 [現: 茨城大学工学部機械工学科] (日立市)。Nagaoka University of Technology, School of Mechanical Engineering [At present: Ibaraki University, Department of Mechanical Engineering] (Hitachi-shi, Ibaraki). E-mail: gitoh@mx.ibaraki.ac.jp

れた場合、ハロゲン化銀は (1) 式のような反応をおこすこととなる。

ここで生じた銀原子は、擬写真効果として現像中心を形成するため、その後の現像処理により連続的な還元反応を誘起し、走査型電子顕微鏡で観察可能な銀粒子を形成する。未反応のハロゲン化銀は定着液中に溶解するため、最終的に試料表面の水素が放出された点を銀粒子として検出できる。初期の HMPT⁽¹²⁾ では、現像処理を行わず反応後の試料をそのまま定着液に漬けて、観察を行っていたが、本研究においては放出される水素量が少ないと予想されたので、検出感度の向上のため、既報^{(9), (10)} と同様の上記手法を用いた。

2.2 試料

本研究に使用した試料は、現在液化天然ガスタンクに使用されており液体水素海上輸送用タンク候補材料でもある 5083 合金とした。なお、5083 合金には、不純物の Fe や Si に起因する晶出相や成分元素の Mn に起因する分散相が存在し、水素の挙動に影響を及ぼすと考えられたので、比較材料として Al-4.5mass%Mg 二元合金も試料とした。

市販の 5083 合金の 10 mm 厚の熱間圧延板を、再び 400°C で熱間圧延することにより 2 mm 厚の板材とした後、400°C で 1 h 焼鈍し炉冷した。そして 1 mm 厚まで冷間圧延した後、機械加工により平行部長さ 16 mm、幅 12.5 mm の引張試験片を作製した。Al-Mg 二元合金は純度 99.99% 以上のアルミニウム、マグネシウム地金を大気中で溶解し、金型鑄造、430°C で 18 h の均質化処理を行った。そして 10 mm 厚の試片を切出し、200°C で厚さ 2 mm となるまで温間圧延した。その後、5083 合金と同様に引張試験片に加工した。これらの試験片は 400°C で 1 h の焼鈍、炉冷の後、平行部を #1500 まで耐水研磨紙により研磨した後、最終的に電解研磨により鏡面に仕上げた。得られた試料の組成分析結果を Table 1 に、機械的特性値および結晶粒径（平均切片長）の測定結果を Table 2 に示す。

2.3 実験方法

片側に水素ガス圧が負荷される場合の水素の挙動を調べる前段階として大気中にて内在水素の挙動を解析した。このとき引張変形による転位の移動が水素の挙動に影響を及ぼすと考えられたので、変形量を変化させることによりその影響を解析した。引張変形はインストロン社製万能試験機 (No. 1185) にて初期ひずみ速度 $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で与えた。

既述のようにタンクの内壁材は、内側では大気圧以上の水素ガス、外側は断熱のための真空という環境にさらされることになる。このような環境下での板材中の水素の挙動を HMPT によって解析する目的で、Fig. 1 に示す実験装置を試作した。本装置では、板材の片側を真空ポンプにより一旦排気した後一定圧の水素ガス雰囲気とし、この状態のまま引張変形を与えることができる。板材の反対側の面は、原子核研究用の写真乳剤（コニカ NR-H2）が被覆され、その感光を防ぐ目的で、遮光構造となっている。Fig. 1 に示した上部と下部のボルトは、試験片の手前と奥側に一対、合計 4 本あり、これらボルトを締めることにより、O リングに圧縮荷重を与え、試験片の両側の閉空間の気密性を保っている。本報では、第一段階として、簡便をはかる目的で水素側を 0.2

Table 1 Composition of the alloy specimens in mass%

Specimen	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
5083	0.08	0.19	0.02	0.59	4.56	0.05	0.02	Bal.
Al-Mg	0.007	0.004	0.002	—	4.37	—	—	Bal.

Table 2 Properties of the specimens. *YS*: yield strength, *UTS*: ultimate tensile strength, *El*: elongation, *GS*: grain size

Specimen	<i>YS</i> /MPa	<i>UTS</i> /MPa	<i>El</i> (%)	<i>GS</i> /μm
5083	133	302	22	18
Al-Mg	80	227	28	120

Fig. 1 Experimental device to detect penetrating hydrogen atoms by hydrogen microprint (HMP) technique.

Fig. 2 Experimental processes to detect the environmental hydrogen atoms by HMP technique.

MPa の水素ガス、乳剤側を大気に開放した状態で解析した。そして、変形およびガス負荷のタイミングを、おもに Fig. 2 に示すように 3 通りとし、両者の影響を詳しく調査した。すなわち、Fig. 2(a) は、試験片表面を電解研磨後、片面を乳剤被覆、反対面に水素ガス負荷、現像・定着を行う処理であり、Fig. 2(b) は水素ガス負荷途中に前記の初期ひずみ速度 $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で 10% の塑性変形を与えるものである。一方、Fig. 2(c) は、乳剤被覆前に同じひずみ速度で 10% の塑性変形を与

Fig. 3 HMP images taken with a scanning microscope of undeformed 5083 aluminum and Al-Mg binary alloy specimens.

Fig. 4 HMP images of the 5083 alloy specimens stretched by 10% and up to fracture.

え、その後は(a)と同様に処理するものである。HMPTの観察方法は既報^{9),10)}と同様であり、観察面はすべて圧延面(L-LT面)である。

3. 実験結果

Fig. 3(a), (b) は引張変形も与えず、また水素ガスも負荷しない場合の 5083 合金および Al-Mg 合金の SEM による HMP 像 (以下では HMP/SEM 像と略記する) である。試料は乳剤被覆後、大気中で 24h 保持した後、現像・定着処理に供した。5083 合金では圧延方向に沿った白色の粗大粒子が多数観察されるが、EDXS 分析の結果これらの粒子からは Al, Mg, Si が主に検出され、Ag は検出されなかった。したがって、これらの粒子は不純物としての Si に起因する Mg_2Si 粒子が固溶しきれずに残ったものと考えられる。Fig. 3 の結果から両合金とも、純アルミニウム^{6),8)}と同様に試料に乳剤を被覆しただけではハロゲン化銀の還元は起こらないこと、またその後の室温放置中、少なくとも 24h の時間内では、内在水素が放出されないことがわかる。なお、以下の HMP/SEM 像では写真の縦横と L・LT の各方向の位置関係をすべて Fig. 3 と同じとした。

水素ガスを負荷せずに大気中で引張変形を 10% および破断まで与えた 5083 合金試験片表面の HMP/SEM 像の一例をそれぞれ Fig. 4(a), (b) に示す。粗大粒子に微細な白色粒子が付随して観察される。Fig. 4(a) において矢印で示した微細白色粒子を EDXS 分析した結果の例を Fig. 5 に示したが、Ag, Al, Mg, Si, のピークが認められる。これより、粗大粒子が

Fig. 5 EDXS spectrum taken from a white particle shown in Fig. 4(a).

晶出相粒子である Mg_2Si 、それに付随している微細な粒子が銀粒子であると考えられる。同様に、アルミナなどの介在物や、Mn 系の分散相と思われる粒子の周囲においても、銀粒子が観察された。これらの銀粒子は合金中に不純物として存在していた内在水素が塑性変形により表面に到達し、放出されたために生じたと推察される。以上をまとめると、5083 合金においては、水素はおもに第二相粒子、または介在物粒子の周囲 (粒子/母相界面) で放出されると推論される。また、変形の進行に伴う粒子数の変化を見ると、破断まで変形した (b) では、微細粒子が矢印で示したように塊状あるいは列状の集団をなしており、10% 変形の場合に比べ、粒子数が多くなっていることがわかる。

同様に引張変形を与えた Al-Mg 二元合金試験片表面の

Fig. 6 HMP images of the binary alloy specimens stretched by 10% and up to fracture.

Fig. 7 EDXS spectrum taken from a white particle shown in Fig. 6(a).

HMP/SEM 像の一例を Fig. 6 に示す。再結晶粒の成長を抑制する Mn が含まれていないため Table 2 にも示されている通り、5083 合金に比べ結晶粒径が著しく大きくなっている。他方不純物 Si 量が少ないため、未固溶の Mg_2Si 粒子はほとんど見られない。そして多数の微細白色粒子が粒界上に認められ、また粒内のすべり線上にもいくつかの微細白色粒子が観察される。Fig. 6(a) において見られるこれら微細白色粒子を EDXS 分析した結果が Fig. 7 であるが、母相の Al, Mg 以外に Ag のピークが認められる。写真上のほぼすべての粒子から同様なスペクトルが得られたので、これらはすべて銀粒子であると考えられる。また、破断まで変形した Fig. 6(b) では、銀粒子のほとんどが粒界上に見られ、個々の粒子を識別できないくらい多数存在する。すなわち粒子数は、5083 合金の場合と同様に 10% 変形のものに比べ増加している。

Fig. 8(a), (b) は、Fig. 2(a) に示すように引張変形を与えずに水素ガスを 30 min 負荷した 5083 合金の HMP/SEM 像である。水素ガス負荷により、変形しなくても粗大 Mg_2Si 粒子の周囲に付随して、微細白色粒子が観察されることが注目される。Fig. 2(b) に示すようにガス負荷中に引張変形を 10% 与えた 5083 合金試験片表面の HMP/SEM 像の例を Fig. 9(a), (b) に示す。Fig. 8 に示した無変形材と同様に高倍率 Fig. 9(b) で見ると粗大粒子に微細白色粒子が付随することがわかる。低倍率 Fig. 9(a) で見ると、白色粒子の面積率が無変形の場合に比べて増加している。これは粗大 Mg_2Si 粒子周辺の銀粒子数が増加したため、低倍率では粒子が大きくなったかのように見えるためである。

次に、Fig. 2(c) に示したように 10% の変形を与え乳剤被

覆後に水素ガスを 30 min 負荷した 5083 合金試験片表面の HMP/SEM 像の例を Fig. 10 に示す。晶出相粒子の周囲に銀粒子が認められるが、その粒子数は水素ガス負荷の無変形材 (Fig. 2(a) の処理) および 10% 変形材 (Fig. 2(b) の処理) に比べ、明らかに減少 (低倍率において白色粒子の面積率が減少) している。

Al-Mg 二元合金についても、Fig. 8 の場合と同様に変形を与えずに 30 min のガス負荷を加えたり (Fig. 2(a) の処理)、Fig. 10 の場合と同様に乳剤被覆前に変形を与えてみた (Fig. 2(c) の処理) が、水素原子の放出はほとんど確認されなかった。しかし、Fig. 9 の場合と同様に (Fig. 2(b) の処理) ガス負荷中に引張変形を 10% 与えた場合を Fig. 11 に示したが、この場合はすべり線および粒界に沿って多数の微細な銀粒子が観察された。

最後に、5083 合金のガス負荷のみを行った場合 (Fig. 2(a) の処理、Fig. 8 参照) およびガス負荷中に 10% 変形した場合 (Fig. 2(b) の処理、Fig. 9 参照) について、ガス除去から現像までの時間をこれまでの 24 h よりも短い 30 min および長い 48 h と変化させた。得られた HMP/SEM 像の例をそれぞれ Fig. 12, Fig. 13 に示す。ここでは低倍率の写真のみを示したが、粒子の見かけの面積率から判断して、いずれの条件においてもガス除去後速やかに (30 min) 現像処理を施した試料では放出量が極めてわずかであるが、時間が進むにつれて銀粒子が増加していく様子がわかる。

4. 考 察

まず、水素ガスを負荷しない場合の結果について検討するが、便宜上二元合金において、塑性変形量の増加とともにすべり線および粒界上に多数の銀粒子が観察されるようになったことについて先に考察する。これは変形に伴い、もともと不純物として存在していた内在水素が放出されたことを裏付けるものであり、純アルミニウムで報告されている結果^{3)~5)} とほぼ一致する。すなわちすべり線上の銀粒子は、水素が Al-Mg 二元合金においても、運動転位とともに内部から表面に移動したことを示す。なお、ここで観察される銀粒子が、乳剤側の大気中の水蒸気と、酸化皮膜が破壊して露出するアルミニウムとの反応により生じるであろう原子状水素の還元作用によるものでないことは、純アルミニウムにおいて示されている⁸⁾。粒界上の銀粒子については、これまでも考察

Fig. 8 HMP images of the 5083 alloy specimen exposed to hydrogen gas without loading. (a) low magnification, (b) high magnification.

Fig. 9 HMP images of the 5083 alloy specimen stretched by 10% during exposure to hydrogen gas. (a) low magnification, (b) high magnification.

Fig. 10 HMP image of the 5083 alloy specimen stretched by 10% prior to the exposure.

されているように⁸⁾、ここでは転位とともに粒界に到達した水素が粒界拡散によって表面に到達したと考えられる。

一方、5083 合金においては、水素がおもに第二相粒子の周囲で放出されたが、二元合金と同様に無変形材ではこのような水素放出が検出されなかったことから、母相内の不純物水素は、やはりまず転位とともに移動し、次に転位が第二相粒子に到達したときに、Tien¹³⁾ らが予測したように粒子/母相の界面に移り、そして最終的に、界面拡散により表面に到達したものと考えられる。

次に水素ガス雰囲気下での実験結果について考察する。水素ガス雰囲気下においては、5083 合金では無変形材料であっても (Fig. 2(a) の処理)、第二相粒子周囲から水素の放出が

確認された。しかし、上述の水素ガスを負荷しない場合の実験においては変形を与えないかぎり水素の放出が確認されなかったことから、水素は雰囲気から材料内に侵入したと考えられる。これまで水素ガス雰囲気からの水素原子の侵入は腐食環境からのそれに比べてあまり考慮されてこなかったが、ここで得られた結果は、ガス雰囲気からの水素の侵入が条件によっては起こり得ることを示す。さらに、ガス負荷中に 10% の変形を与えた (Fig. 2(b) の処理) ところ水素の放出量の増加が確認された。この条件では、乳剤被覆後に変形を与えているため、これらの銀粒子の中には内在水素に起因する粒子も存在する。しかし、この増加量は内在水素分だけでは説明ができないので、環境から侵入した水素も変形により運動転位とともに移動したことが大きく関与していると考えられる。また予ひずみ材に水素ガスを負荷した (Fig. 2(c) の処理) ところ、無変形材に比べて水素の放出量は明らかに少なくなった。予ひずみ材では材料内に多数の転位が存在するものの、それらは運動しないので、それらの転位が水素原子のトラップサイト^{14)~16)} として働き、水素原子の透過を抑制したものと考えることができる。

一方、二元合金では、ガス負荷中に変形を与えた場合 (Fig. 2(b) の処理) にのみ大量の水素放出が確認された。水素ガスを負荷しない場合の実験においても変形材でおもに粒界からの放出が確認されたが、その放出量はガス負荷により明らかに増加しているので、この増加分は雰囲気から侵入した水素原子が放出されたものとみなされる。ガス負荷のみを行い変形しなかった試料 (Fig. 2(a) の処理) ではこのような

Fig. 11 HMP images of the binary alloy specimen stretched by 10% during exposure to hydrogen gas.

Fig. 12 HMP images of the 5083 alloy specimens exposed to hydrogen gas, as a function of the time from the termination of the exposure to the photographic development.

Fig. 13 HMP images of the 5083 alloy specimens stretched by 10% during the exposure to hydrogen gas, as a function of the time from the exposure to the photographic development.

水素放出は確認されなかった。このことは、水素の侵入が、変形により表面酸化膜が破れ、露出した新生面において生じると考えることにより無理なく理解できる。他方 5083 合金における雰囲気からの水素の侵入場所を考えると、新生面以外に二元合金にはない第二相粒子からも侵入すると考えることができる。この推察は、5083 合金では無変形でも (Fig. 2(a) の処理) 水素の侵入が認められたこと、第二相表面 (雰囲気との界面) や第二相と母相の界面と表面との境界は酸化膜の性状が母相表面と異なるために水素の侵入や放出が起りやすいと考えられることなどから妥当と思われる。

さて、5083 合金でガス除去後の時間の経過に伴い水素放出量が明らかに増加したことについて考察する。このことから、

放出された水素の大部分はガス除去後の拡散により放出されたと考えられる。ところで、ガス負荷中に変形した二元合金では、銀粒子がすべり線上や粒界上にのみ観察されたので、転位にトラップされた水素は、粒界に移ることはあっても、転位の応力場を離れた粒内を拡散していくとは考えにくい。したがって、ここでガス除去後に表面に到達した水素は、おもに転位線に沿った短回路拡散つまりパイプ拡散により移動したものと考えられた。

次に水素の侵入・移動に及ぼす予ひずみの影響について考察する。途中変形材 (Fig. 2(c) の処理) において変形終了後転位にトラップされた水素がパイプ拡散により移動可能であるならば、予ひずみ材中の水素原子も同様に移動できるはず

である。しかし実際には予ひずみ材において水素の放出量はきわめて少なかった。この放出量の差は侵入量の差によるものであると考えられる。すなわち予ひずみ材においてはガス負荷前にすでに自然酸化膜が形成されているため、母相表面からの侵入が起これないと考えられる。そうすると水素の侵入起点は第二相粒子のみとなり、侵入量が著しく少なくなることが理解できる。

最後に、Al-Mg 二元合金途中変形材において一部の粒界上にのみ水素の放出が確認されたことについて検討する。これについては、当然隣接する2つの結晶の方位関係や粒界面の配置など、いわゆる粒界性格をまず考慮すべきと思われる。しかし、いま表面酸化膜によって水素侵入が妨げられていると推察されたことから、放出においても同様の効果がある（酸化膜が放出を妨げる）と考えるのは自然であろう。そこで、Al-Mg 二元合金において内在、環境水素ともに水素放出が確認された粒界を見ると、粒界に大きな段差がついていることがわかる。これは、①粒界のごく近傍で粒内が大きく変形した、②粒界面内にすべり面をもつ粒界転位がすべり運動した、などの原因が考えられる。本研究ではこれを追求しなかったが、いずれにしても粒界近傍に生じた段差により表面酸化膜が破壊し水素が放出されたと推察される。

5. 結 言

液体水素海上輸送用タンク候補材である 5083 アルミニウム合金および比較材料として 5083 合金と同等の Mg を含む Al-4.5mass%Mg 二元合金について、水素ガス環境下における材料中の水素の挙動を水素マイクロプリント法により解析した。その結果、アルミニウム合金において水素ガス雰囲気から原子状水素が材料内に侵入することが明らかになった。またその侵入起点は、第二相粒子および塑性変形によって生じた新生金属面であると考えられた。そして侵入した水素は、運動転位とともに、または転位線に沿った短回路拡散により移動し、粒界や第二相粒子に受け渡され、その後異相界面や

粒界面内で拡散すると思われる。そして最終的に第二相粒子周囲、すべり線、および粒界から放出されることが考えられた。

おわりに、本研究の費用の一部は岩谷直治記念財団および財団法人軽金属奨学会の助成金によって賄われたことを記し、深く感謝致します。また、5083 合金の提供および試料の分析をしていただいた古河電気工業(株)技術研究所の関係者各位に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 例えば、林 稔, 大山耕史, 江口晴樹, 石毛健吾: 軽金属学会第 102 回春期大会講演概要, (2002), 219.
- 2) 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 金属, **66** (1996), 599.
- 3) 長尾彰英, 倉本 繁, 菅野幹宏: 軽金属, **49** (1999), 89.
- 4) P. Bastien and P. Azou: C. R. Acad. Sci. Paris, **232** (1951), 1845.
- 5) G. Itoh, K. Koyama, M. Kanno: Scripta Mater., **35** (1996), 695.
- 6) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **61** (1997), 366.
- 7) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **62** (1998), 742.
- 8) 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **62** (1998), 790.
- 9) T. Ihara and G. Itoh: Aluminum Alloys—Their Physical and Mechanical Properties (Proceedings of ICAA-6, ed. by T. Sato, S. Kumai, T. Kobayashi and Y. Murakami), The Japan Institute of Light Metals, (1998), 879.
- 10) T. Ihara and G. Itoh: The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (ed. by M. A. Imam, R. DeNale, S. Hanada, Z. Zhong and D. N. Lee), The Minerals, Metals and Materials Society, (1998), 853.
- 11) G. Itoh, N. Haramura and T. Ihara: Intermetallics, **8** (2000), 1599.
- 12) T. E. Perez and J. Ovejero: Scripta Metall., **16** (1982), 161.
- 13) J. K. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein and R. J. Richards: Metall. Trans. A, **7A** (1976), 821.
- 14) 大西忠一, 東 健司, 中谷義三: 日本金属学会誌, **45** (1981), 373.
- 15) 斎藤英之, 飯島嘉明, 平野賢一: 軽金属, **36** (1986), 286.
- 16) H. Saito and Y. Ishida: Grain Boundary Structure and Related Phenomena (Proceedings of JIMIS-4, Supplement to Trans. JIM), The Japan Institute of Metals, (1986), 595.