Al-4%Mg 合金中の水素量に及ぼす熱処理条件の影響

梅田 秀俊****・伊藤 吾朗**・加藤 良則***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 4 (2006), pp. 203-209

Effect of heat treatment condition on the hydrogen content in Al-4%Mg alloys

Hidetoshi UMEDA****, Goroh ITOH** and Yoshinori KATO***

Effect of heat treatment conditions such as atmosphere, temperature and time on the hydrogen content in two Al-4%Mg alloys was investigated. The hydrogen content in the as-cast slab is dispersed uniformly, while the hydrogen content in the annealed slab tends to be increased in the area near the surface. Such a condensation of hydrogen near the surface can be seen when it is annealed in a wet atmosphere. When annealed in a dry atmosphere, the hydrogen content near the surface becomes lower than that of the center of the specimen. Although the hydrogen in Al-Mg alloy tends to be released to outside at temperatures higher than 400°C, the absorption of hydrogen existing in the atmosphere is also presumed to occur at the same time when annealed in the wet atmosphere.

(Received August 18, 2005 Accepted November 4, 2005)

Keywords: aluminum-magnesium alloy, hydrogen, heat treatment, blister, diffusion

1. 緒 言

アルミニウム合金圧延板の代表的な表面欠陥の一つであるふくれは、素材内部の不純物水素の内圧により発生する欠陥であり、これまでも多くの研究がなされている。アルミニウム合金中の水素は、溶解あるいは熱処理時の雰囲気中の水分との反応によって吸収されると言われている^{1,2)}。川島らは、高純度アルミニウム箔および板材に関して、溶解時の雰囲気中の水分のほか圧延後の加熱処理雰囲気中の水分によってもふくれの発生が促進されることを報告している^{3)~5)}。西らは、高純度アルミニウム圧延板で加熱時に発生するふくれについて、露点が高くなるに従い、また板厚が薄くなるに従い、ふくれは発生しやすくなることを報告している^{6,7)}。

このように、高純度アルミニウムについては、そのふくれの発生要因に関していくつかの報告があるが、Al-Mg 合金に関しては、西沢らによる介在物に起因するふくれに関する報告があるものの⁸⁾、熱処理条件について詳細に検討した結果はあまり見あたらない。Al-Mg 合金は比較的強度が高く、耐食性、加工性などに優れており工業的に重要であるが、一般にMgの合金化により水素量が増加するといわれている¹⁾。そこで本研究では、Al-Mg 合金中の水素量の変化に及ぼす雰囲気、温度、時間などの熱処理条件の影響について詳しく検討した。

2. 試験方法

供試材の化学組成を Table 1 に示す。試料 A は、幅

1300mm、厚さ 500mm の断面をもつ DC 鋳塊、試料 B は直径 $\phi 12$ mm の圧延棒材である。試料 B に関しては、全長にわたって水素量が 0.35 ± 0.03 ppm であることを確認している。Table 2 に熱処理条件を示す。試料 A については、各面を約 15mm 面削後、実機の均熱炉を使用して大気中で昇温速度 15°C/h で 540°C まで昇温し、 540°C で 24h 保持し、空冷後に各位置での水素量測定と表面の酸化皮膜の分析を行った。同様に昇温後保持せず空冷したものについても水素量を測定した。焼なまし雰囲気の露点の影響を調べるため、鋳造のまま (as-cast) の DC 鋳塊から $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の形状に切出し全表面を面削した試料 A' を用いて、露点を 35°C と -30°C に制御した 540°C の電気炉中に 50h 保持し、焼なまし前後の水素量の変化および焼なまし中に形成された酸化皮膜の分析を行った。試料 A' の切出しの際には、一面が Fig. 1 に示すように試料 A の面削後の L-LT 面に一致するようにし、その他の面が LT-ST 面、L-ST 面に平行になるように LT 方向の中央付近から切出した。試料 A、A' とも鋳塊の L 方向の端部からは十分離れた位置にある。

試料 B については、長さ 100mm に切出し、Table 2 の条件

Table 1 Chemical composition of the specimens in mass %

Specimen	Si	Fe	Cu	Mg	Cr	Zn	Al
A	0.01	0.02	0.05	4.0	0.06	0.2	Re.
B	0.05	0.10	0.01	4.2	0.06	0.0	Re.

* 茨城大学大学院理工学研究科 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)。Department of Science and Engineering, Ibaraki University (4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)。

** 茨城大学工学部機械工学科 (日立市)。Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki)。

*** (株)神戸製鋼所真岡製造所アルミ板研究部 (真岡市)。Aluminum Sheets & Coils Research Department, Moka Plant, KOBE STEEL Ltd. (Moka-shi, Tochigi)。

Table 2 Annealing condition

Specimen	Heating rate (°C/h)	Temperature (°C)	Time (h)	Atmosphere
A	15°	540	0 24	Air (in a furnace for commercial processing)
A' (100 mm×100 mm×100 mm, cut from the specimen A)	—	540	50	Air dry (dew point: -30°C) wet (dew point: 35°C)
B	—	100 200 300 400 500 540	1 4 24 50	Air dry (dew point: -30°C) wet (dew point: 35°C)

Fig. 1 Location of the investigated spots in a DC-cast slab (Specimen A).

で熱処理を行い、焼なまし中の水素量の変化に及ぼす温度と雰囲気の影響を調べた。また切出し後、焼なまし前に 15% H_2SO_4 水溶液を用いて電流密度 $1.5 A/dm^2$ で所定の時間、陽極酸化処理を行い、封孔処理せずに $540^\circ C$ 、24h 電気炉中に保持し、焼なまし前後の水素量の変化に及ぼす陽極酸化皮膜の影響についても調べた。

水素量は、材料を旋盤で $\phi 8 \times 40 mm$ の形状にアルコール潤滑下で加工し、メタノールおよびアセトン中で超音波洗浄、乾燥の後、不活性ガス気流融解熱伝導度法を利用した LECO 社の RH-402 型水素分析装置を使用して測定した。一方、FE-SEM, AES, X 線回折 (Cu-K α 線を使用) による酸化皮膜の評価および光学顕微鏡などによる組織観察も行った。

3. 実験結果

3.1 焼なまし前後の DC 鋳塊の水素量分布

Fig. 1 に示すように試料 A の L-LT 面から各距離の位置より水素分析用試料を切出した。以下では、面削後の L-LT 面を表面と記述する。Fig. 2 に焼なまし前後の鋳塊の各位置での水素量の測定結果を示す。ここで、鋳造のまま (as-cast) 材および 2 条件の焼なまし材は、いずれも別の鋳塊を使用した。焼なまし前の水素量は各部位で顕著な差はみられないが、焼なまし後は端部 (End) の表面近傍の水素量がもっとも高く、表面近傍 (L-LT 面) および端面近傍 (L-ST 面) で水素の濃化が生じ、この水素の濃化は保持時間とともに進行すること

Fig. 2 Hydrogen content in the specimen A before and after annealing as a function of the location.

が確認される。

Fig. 3 に $540^\circ C$ 、24h 焼なまし後の DC 鋳塊の表面に発生したふくれの断面について、エッチング後の光学顕微鏡像を示す。この写真以外の個所でも観察を行ったが、いずれのふくれも Fig. 3 と同様、表面から $200 \mu m$ 以内の微細粒と内部の粗大粒との粒界に発生していた。水素分析用の試料はいずれも表面から約 2mm 程度を切削しているため、ふくれの生じた粒界部分の水素は分析値には含まれない。

Fig. 4 に焼なまし後の DC 鋳塊の端部および中央部の表面から 5mm と 200mm の位置での研磨面の光学顕微鏡像を示す。各位置で水素量には差がみられたが (Fig. 2), Fig. 4 中に矢印で例示している光学顕微鏡で観察可能な大きさのボイドの分布に関しては、顕著な差は観察されない。その他の部分

Fig. 3 Optical micrograph of the cross-section of a blister of the specimen A annealed at 540°C for 24 h.

Fig. 4 Optical micrographs of the cross-section of each area after the annealing at 540°C for 24 h.

に関しても同様の観察を行ったが、水素量とボイドの数や大きさには相関はみられなかった。巨視的にボイド量を調べる目的で、アルキメデス法により各位置から切出した試料（寸法 10 mm×10 mm×100 mm）の密度を測定した結果を **Table 3** に示す。この結果でも水素量と密度すなわちボイドの量との間に相関はみられない。

Fig. 5 に、鋳塊の端部と中央部の表面の外観写真とマクロ組織を示す。鋳塊の端部は全面に黒色の外観を呈し、微細粒からなるのに対して、中央部は外観で黒くみえる微細粒と白くみえる粗大粒からなっている。**Fig. 3** で示したふくれは端部では全面に発生し、中央部では微細粒部のみで観察され、粗大粒部には発生していなかった。

Fig. 6 に、端部と中央部の微細粒および粗大粒の各表面について深さ方向の組成分布を AES により測定した結果を示す。ここでは AES のピークシフトから酸化物として存在する Al および Mg と金属結合している Al および Mg を別に定量した。図中の Al-O および Mg-O は酸化物として存在する Al

Table 3 Density of the specimen A annealed for 24 h as a function of the location corresponding to **Fig. 2**

Distance from the surface (mm)	Density (Mg/m ³)	
	End	Middle
5	2.64	2.65
25	2.64	2.65
50	2.64	2.65
100	2.64	2.65
200	2.64	2.65

Fig. 5 Surface appearance and macro-structure near the surface of each location.

および Mg を意味する。図より、いずれの部位においても焼なまし後の表面は主としてマグネシウム酸化物で構成されていることが確認される。酸化皮膜の厚さは中央の粗大粒部と微細粒部では微細粒部の方が厚く、端部の酸化皮膜は中央部に比べ、さらに厚い傾向がみられる。

3.2 焼なまし前後の水素量の変化に及ぼす温度と雰囲気の影響

Fig. 7 に、φ12×100 mm の形状の試料 B を大気中で各温度の電気炉中に 4 h および 24 h 保持した後の水素量を示す。水素量は、300°C 以下では保持時間にかかわらず変化しないが、400°C 以上では約 0.05 ppm まで減少する。水素量が減少する温度は、保持時間が長い 24 h の場合の方が低くなる。水素量は、約 0.05 ppm まで減少した後は、温度、時間によらずほぼ一定となる。

Fig. 8 に、湿潤および乾燥雰囲気中で各時間保持した後の試料 B の水素量を示す。540°C で 20 h 以上保持した場合には、湿潤雰囲気、乾燥雰囲気ともに約 0.05 ppm まで減少する。一方、540°C で 1 h 保持した場合には、乾燥雰囲気では、約 0.05 ppm まで減少するが、湿潤雰囲気では、約 0.2 ppm までしか減少しない。このように水素の放出挙動は焼なまし雰囲気中の露点の影響も受け、湿潤雰囲気で焼なましを行った場

Fig. 6 AES depth profile for the surface at different regions corresponding to Fig. 5. (a) : End, (b) and (c) : the fine- and coarse-grain regions of the Middle, respectively.

Fig. 7 Change in hydrogen content of the specimen B annealed at each temperature for 4h or 24h.

Fig. 8 Hydrogen content of the specimen B annealed isothermally at 540°C in wet and dry atmospheres.

合の方が水素量が減少しにくい傾向がある。しかし、その場合でも水素量は増加することはない、試料Aの場合と異なり (Fig. 2) ふくれが発生することはない。

次に表面の酸化皮膜の影響について述べる。Fig. 9 に焼なまし前に所定の厚さの陽極酸化皮膜を形成した試料Bの

Fig. 9 Change in hydrogen content of the anodized specimen B by the annealing at 540°C for 24h as a function of the oxide film thickness.

Fig. 10 Change in hydrogen content of the specimen A' annealed at 540°C for 50h in the two atmospheres.

540°C, 24h 焼なまし前後の水素量を示す。焼なまし前の試料についても水素量の測定を行った (図中の before annealing) が水素量は陽極酸化処理によってほとんど変化しないことが確認される。陽極酸化皮膜の厚みが 0.1 μm の場合には、焼なまし後、約 0.12 ppm まで水素量が減少するが、0.5 μm 以上の厚さの陽極酸化皮膜を形成させた試料では、焼なまし前後で水素量はほとんど変化しない。焼なまし中に形成される酸化皮膜と陽極酸化皮膜では、成分、構造が異なると思われる

Fig. 11 Macro-structure of the specimen A' before and after the annealing at 540°C for 50 h in wet and dry atmospheres.

が、表面の酸化皮膜は水素の外部への放出を抑制する効果をもつことが明らかになった。

次に、試料 A'を用いて雰囲気中の露点の影響について調べた結果を示す。Fig. 10 に湿潤および乾燥雰囲気中で 540°C, 50 h 保持した後の試料の表面近傍 (Surface) と中心部 (Center) の水素量の測定結果を示す。焼なましにより水素量は表面近傍, 中心部とも焼なまし前より減少し, いずれの雰囲気においてもふくれは発生しなかったが, 焼なまし後の水素量は湿潤雰囲気では中心部よりも表面近傍の方が高くなるのに対して, 乾燥雰囲気ではその逆の傾向が見られる。

4. 考 察

DC 鋳塊 (試料 A) では, 実機炉での焼なまし中に表面近傍で水素の濃化が生じ, これがふくれの原因と考えられた。実機炉で焼なましを行った鋳塊の端部と中央部では, 水素の変化量および焼なまし後の組織に差がみられ, 端部の方が焼なまし後の水素の濃化が顕著であった。実験炉を用いた試験では, 焼なましにより中心部, 表面近傍ともに焼なまし前よりも水素量が低下したが, 湿潤雰囲気中で焼なましを行った場合は, 表面近傍の水素量は中心部より高くなり, 乾燥雰囲気中で焼なましを行った場合には表面近傍の水素量は中心部より低くなることを確認された。試料 B も含めて, 湿潤雰囲気中で焼なましを行った場合には, 乾燥雰囲気中で焼なましを行った場合と比べ水素量が減少しにくいことも確認された。

ここで, 実機炉と実験炉での水素の濃化挙動の違いについて考察を行う。試料 A'を湿潤および乾燥雰囲気の実験炉で焼なましし, 焼なまし前後の表面近傍 (Surface) と中心部 (Center) について元の鋳塊の端面 (L-ST 面) に平行な断面の組織を観察した結果を Fig. 11 に示す。焼なまし前は表面近傍は柱状晶と羽毛状晶, 中心部は全面羽毛状晶であった組織が, 試料寸法が小さく昇温速度が速いこともあり焼なまし後は比較的粗大な結晶粒になっている^{*1}。実験炉で行った試験では, Fig. 10 に示したように水素濃度が焼なまし前よりも低下する傾向がみられたが, 粗大化の過程で水素の拡散が促進されたことも水素量の低下の一因と考えられる。実機炉で

Fig. 12 Hydrogen content of the specimen A' cut in the shape of $\phi 12 \times 100$ mm and then annealed at each temperature for 4 h.

の試験で端部の方が中央部に比べ水素の濃化が顕著な原因も結晶粒の粗大化の影響が考えられる。水素量変化に及ぼす結晶粒成長の影響については, 今後, 詳細に調査する計画である。

その他の要因としては, 試料寸法の影響も考えられる。 $\phi 12 \times 100$ mm の形状の試料 B では 400°C 以上で焼なましされた場合, 約 0.05 ppm 程度まで減少するのに対して, 540°C, 50 h 焼なまし後の試料 A'中心部の水素量は, 0.1 ppm 以上と試料 B に比べて高い。この差が合金成分に起因するものか試料寸法によるものかを確認するため, 試料 A'から試料 B の場合と同じ形状に加工した試料を用いて焼なましを行った。結

^{*1} これまでに試料 A の羽毛状晶部分は, 面削時の加工ひずみの有無にかかわらず均熱後は粗大な粒状晶に変わることが確認されている。これは合金中の晶, 析出物が比較的少なく, 粒界のピン止め効果が低いためと考えられる。

果は **Fig. 12** に示すように試料 A' の場合も試料 B と同様、500°C 以上では、約 0.05 ppm 前後まで減少した。このことから焼なまし時の水素の減少量は寸法の影響が大きく、実機炉で DC 鋳塊を焼なましする場合、減少にかなりの時間を要すると考えられる。そこで、市村ら⁹⁾ が真空溶解した高純度アルミニウムについて報告した式 (1) で示される拡散係数 D の式 (R は気体定数, T は温度) を用いて、焼なまし中の水素の拡散距離 $\sqrt{Dt}$ を求めてみると (t は時間), 540°C で 4, 24 および 50 h 保持した場合の $\sqrt{Dt}$ は、それぞれ約 16, 41, 59 mm となる。

$$D(\text{m}^2/\text{s}) = 4.58 \times 10^{-6} \exp(-37030/RT) \quad (1)$$

この値を参考にすると、直径 12 mm の試料を用いた場合には、540°C, 4 h の保持で内部の水素が外部に放出されるのに十分であるが、試料 A' を用いた場合には、50 h の焼なましで、中心部から表面までの距離が $\sqrt{Dt}$ と同程度になる。高純度アルミニウムに比べて、今回の試料では不溶性第二相など水素のトラップサイトが多いことを考慮すると、50 h でも水素が完全には放出されなかったのは妥当と考えられる。同文献では、大気溶解試料では、真空溶解試料に比べ、特に約 500°C 以下の低温部で著しくみかけの拡散速度が減少し、その原因として、不純物原子、転位、微小ポアなどによるトラップ効果を挙げている。

10^5 Pa (1 気圧) での純アルミニウムの水素の溶解度 S は式 (2) で求められる。

$$S(\text{ppm}) = 150 \exp(-7690/T) \quad (2)$$

式 (2) によれば、540°C での水素の溶解度は、約 0.012 ppm であり、焼なまし後の試料には、溶解度をはるかに超える水素が存在していることになる。今回の試験では、水素量は 0.05 ppm より低くならなかったが、これは、ポイドおよび微小ポア中に水素が存在しているためと考えられる。

微小ポアに関しては、戸田らの報告^{10), 11)} があり、高分解 X 線 CT 像でアルミニウム合金展伸材を分析し、合金中に多数の微小ポアが存在していることを示し、通常の断面観察では研磨時の摩耗粉や研磨剤がポアに入り込み微小ポアが観察されないと指摘している。よって、今回の試料においても、光学顕微鏡観察や密度測定では検出できなかったものの、内部に多数の微小ポアが存在し、表面近傍での水素量の増加は微小ポアの密度増加により説明できる可能性がある。

Fig. 9 にも示したように、焼なまし時の水素量の変化に関しては酸化皮膜による水素の外部への放出を抑制する効果も考えられる。**Fig. 13** に、湿潤および乾燥雰囲気中の実験炉で焼なまし後の表面について AES で分析を行った結果を示す。酸素や Mg の酸化物の曲線から、酸化皮膜の厚さは湿潤雰囲気中で焼なましを行った方がやや厚いが、成分的には乾燥雰囲気の場合と大差はないことがわかる。**Fig. 14** に X 線回折により焼なまし後の表面を測定した結果を示すが、湿潤、乾燥いずれの雰囲気中で焼なましを行った場合でも、結晶方位の違いによりピーク強度が異なっているものの MgO と Al のピークのみ観察され、X 線でも両者に差はみられない。ただし酸化皮膜の水和度の違いなどについての詳細はわかっておらず、水素の放出を抑制する酸化皮膜の構造や組成に関しては今後の検討が必要となる。

Fig. 13 AES depth profile for the surface of the specimen A' annealed at 540°C for 50 h in wet and dry atmospheres.

Fig. 14 Result of X ray diffraction for the surface layer of the specimen A' corresponding to Fig. 13.

表面近傍で水素量が増加する原因のその他の可能性として熱力学的な因子が考えられる。Young らは、式 (3) で示される金属アルミニウムと水蒸気との反応における水素のフガシティを熱力学的に 10^{67} Pa と計算している¹²⁾。

式 (4) のジーベルツの法則により、高フガシティ下 (水素圧 $p=10^{67}$ Pa) における 540°C での水素の固溶度 x を求めると約 10^{24} となる。ここで $p_0=10^5$ Pa とし、 K_s は式 (5) より求めた¹³⁾。

$$\sqrt{p/p_0} = K_s x \quad (4)$$

$$\ln K_s = 6 + 8059/T \quad (5)$$

式 (4) は、水素量が低い場合のみ成り立つ式であり、そのまま適用することはできないが (固溶度が 1 を超えている)、何らかの原因で雰囲気中の水蒸気とアルミニウムが反応する場合には、表面近傍の平衡溶解度が極端に上昇する可能性が高い。このようにして表面近傍の水素濃度が高くなれば、当然その水素は材料の内部へ拡散することになり、その過程で表面部の水素量が中心部よりも高くなることが一応理解できる。その後、表面に酸化皮膜が形成し、式 (3) の反応が抑制されると平衡溶解度は、再び低下するのでいったん

固溶した水素は過飽和となり、マトリクス拘束の弱い場所でふくれを生成する。これが湿潤雰囲気中で焼なましするとふくれが生じやすいことに対して、外部から水素が侵入するという考えに立脚した機構であるが、本研究の実験条件では、実機で鋳塊ごと焼なましした場合に水素量の増加とふくれの発生がみられたのみで、他の場合にはいずれも水素量が減少しふくれは生じなかった。このことは、湿潤雰囲気での焼なましでは、表面酸化膜の破壊・修復の頻度が微視的な水素量の増減に大きく影響することを示唆する。巨視的な水素量の増減には、それに加えて酸化膜の破壊が起こる領域の面積率も関係すると考えられる。すなわち微視的な場所の違いにより、水素量が増加するところと減少するところが混在する可能性がある。またふくれを生じた実機炉焼なましの試料 A の場合、ふくれにより酸化膜が破壊され、それがさらに水素量の増加をもたらしていると推測される。このように考えると、湿潤雰囲気や実機炉で焼なましした場合に表面部が中心部より水素量が多くなったことや試料 A の表面近傍で焼なまし前よりも水素が濃化したことが定性的に理解できる。

これまでに示したように表面近傍への水素濃化の原因については種々の可能性が考えられるが、詳細については、今後の検討が必要となる。

5. 結 言

Al-Mg 合金中の水素量変化に及ぼす雰囲気、温度、時間などの熱処理条件の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) DC 鋳塊を実機炉で焼なましすると表面近傍では、焼なまし前よりも、また中心部より水素量が多くなる水素の濃化が生じ、水素の濃化は焼なまし時間とともに進行する。

(2) 実験炉で小型鋳塊試片を用いた場合は、表面近傍の水

素量が高くなる現象は、湿潤雰囲気中で焼なましを行った場合にのみ観察され、乾燥雰囲気中で焼なましを行った場合には、表面近傍の水素量は中心部より減少する傾向がある。しかし湿潤雰囲気の場合でも焼なまし前よりも水素量は低くなる。

(3) 400°C 以上で焼なましする場合、水素は外部に放出される傾向があるが、湿潤雰囲気中で焼なましを行った場合には、外部への放出とともに、雰囲気中の水分との反応で外部の水素の吸収が生じる場合があると考えられる。

終わりに、本研究の一部は財団法人軽金属奨学会からの教育研究資金によって賄われたものであり感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大西忠一：軽金属, **39** (1989), 235-251.
- 2) 伊藤吾朗, 菅野幹宏：金属, **66** (1996), 599-610.
- 3) 川島浪夫, 山田 始, 佐藤 豊：軽金属, **13** (1963), 231-236.
- 4) 川島浪夫, 山田 始, 佐藤 豊：軽金属, **13** (1963), 307-314.
- 5) 川島浪夫, 山田 始, 横手隆昌, 上野 紘：軽金属, **14** (1964), 231-238.
- 6) 西 成基, 篠田武雄, 織田洋一：軽金属学会第 52 回春期大会講演概要, (1977), 84.
- 7) 西 成基, 品田与志栄：軽金属学会第 54 回春期大会講演概要, (1978), 27-28.
- 8) 西沢昭人, 今村 裕, 大竹富美雄：軽金属学会第 77 回秋期大会講演概要, (1989), 53-54.
- 9) 市村 稔, 今林 守, 早川政広：日本金属学会誌, **43** (1979), 876-883.
- 10) H. Toda, I. Sinclair, J. -Y. Buffiere, E. Maire, T. Connolly, M. Joyce, K. H. Khor and P. Gregson: *Philos. Mag.* **21** (2003), 2429-2448.
- 11) 戸田裕之, 小林俊郎, 大垣智巳：材料試験技術, **49** (2004), 5-10.
- 12) G. A. Young and J. R. Scully: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 101-115.
- 13) 深井 有, 田中一英, 内田裕久：水素と金属, 内田老鶴圃, (1998), 28.