純チタンの水素脆化における 水素化物および固溶水素の役割

鈴木啓史 福島寛登* 高井健一

上智大学理工学部機能創造理工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 3 (2015), pp. 82-88
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids II
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Role of Hydrides and Solute Hydrogen in Embrittlement of Pure Titanium

Hiroshi Suzuki, Hiroto Fukushima* and Kenichi Takai

Department of Engineering and Applied Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554

The role of solute hydrogen and hydrides in the degradation of the mechanical properties of pure titanium was examined in this study. Commercially pure (99.5%) titanium was electrolytically charged with hydrogen from 50 to 2500 mass ppm and then heated in Ar at 723 K for 3 h to obtain a homogeneous solution of hydrogen. Three types of cooling process after heating were employed to obtain hydrides with different morphologies and solute hydrogen: furnace cooling and water quenching, both to room temperature, and air cooling to 473 K. The microstructures obtained with each process were coarsely precipitated hydrides or finely dispersed hydrides with dissolved hydrogen, and solute hydrogen, respectively. The ratio of the fracture strain of the hydrogen-charged specimens to that of the as-received specimen was used as an index of hydrogen degradation susceptibility (DS). The specimens having coarse hydrides showed a steep increase in DS above 600 mass ppm of absorbed hydrogen due to hydride precipitation and fracture, while the specimens with solute hydrogen showed a milder increase in DS, suggesting that solute hydrogen had a different effect on degradation. The change in DS with the strain rate of the tensile test varied for each type of specimen. The specimens with coarse hydrides showed an increase in DS in the high strain rate region due to preferred fracture of hydrides. On the other hand, DS of the specimens with solute hydrogen increased with a lower strain rate, suggesting interaction between solute hydrogen and mobile dislocations, which is also found in other metallic materials.
[doi:10.2320/jinstmet.JC201402]

(Received August 28, 2014; Accepted October 20, 2014; Published March 1, 2015)

Keywords: titanium, hydrogen, hydride, electrolysis charge, tensile property

1. 緒 言

Ti とその合金は軽量・高強度・高耐食性の特性により、航空・宇宙産業、建築、医療分野などで構造材料として広く利用されている。Ti の使用範囲が広がるにつれて使用中の水素吸蔵に伴う特性の劣化が問題となってきた。水素の影響による Ti とその合金の力学特性の変化や脆化については多数の報告がある^{1,2)}。Beever は工業純度の Ti で水素添加に伴って破断伸びおよび破断時の応力が低下し、高速あるいは低温での変形により脆化が増すことを確認した。水素化物の割れに伴う母相へのき裂の導入により脆化が生じ、水素化物の析出形態と試験温度に依存することを見出している³⁾。Bourcier は低い水素量においても脆化が生じることを報告しており、平面ひずみあるいは等二軸引張状態では水素化物が割れることにより生じる空孔が結合し、延性が低下するとした⁴⁾。これら報告にあるように、Ti とその合金の脆化は、

延性に乏しい粗大に析出した水素化物が割れることや、母相と水素化物の界面が破壊の起点となることが強調されている。しかしながら Ti 水素化物の力学特性を測定した報告^{5,6)}では、水素化物はある程度の延性を持ち、かつ母相よりもかなり強度が高い。また Chen⁷⁾ は 350~900 ppm の水素を吸蔵させた純 Ti 試料に繰り返し変形を与えて変形と破壊を観測したが、水素化物は十分な塑性変形を示すことを報告している。さらに、Paton ら⁸⁾は固溶水素は Ti の特性に大きな影響を及ぼさないとしているが、Shih ら⁹⁾は薄膜の Ti-4 mass%Al 合金の水素雰囲気中における透過電子顕微鏡内のその場変形実験から、固溶した水素の作る雰囲気中で転位が活発に運動し、クラック付近で局所的に変形が進むことを見出しており、固溶水素による脆化の可能性が示唆される。

固溶水素と水素化物それぞれが Ti の特性に与える影響を区別して検討するためには、同一水素量で水素および水素化物の状態を変えた試料を用いて実験を行うことが必要である。水素添加のために試料表面から吸蔵させた水素は表面近傍で水素化物として析出して、内部への水素拡散と水素吸蔵量の増加は時間とともに低下し^{10,11)}、表面のみ水素濃度が高い不均一な状態となる。他方、室温での固溶限程度の低い水

* 上智大学大学院生、現在：(株)ティージー情報ネットワーク
(Graduate Student, Sophia University, Present address: TG Information Network Co., Ltd.)

素量で実験を行う場合には、水素化物を含む試料と水素量が大きく異なる。

本研究では、大気圧下では約 723 K 付近まで加熱しても水素を放出せず、この温度では固溶限が大きい Ti の特性を利用して、電解水素チャージにより吸蔵させた水素を加熱により中心部まで均一に拡散させ、そこからの冷却方法を変えることで同一の水素量で水素の存在状態および水素化物の状態を変化させた試料を作製し、これを用いることで純 Ti の水素脆性における固溶水素と水素化物の役割を明らかにする。

2. 実験方法

供試材として板厚 1 mm の純度 99.5 % の Ti (JIS H4650:2012 1 種)を用いた。Table 1 に使用した試料の化学成分値を示す。標点距離 20 mm × 4 mm の平板引張試験片に加工し、Ar 中で 973 K, 1 h 加熱後に炉冷して焼鈍した。熱処理後に表面をエメリー紙により研磨して酸化膜を除去した試験片に対し、ポテンショスタットを用いた陰極電解水素チャージにより水素を吸蔵させた。試験片の標点間以外を絶縁樹脂で被覆し、白金を対極、Ag/AgCl 電極を参照電極として、液温 323 K, pH 2.5 の H₂SO₄ 水溶液中で対標準電極電位 -1.0 V として 1~168 h 水素チャージを行った。

水素吸蔵後に大気圧の Ar 中で 723 K, 3 h 加熱して試料中の水素の均一化を図った後、水冷、約 100 K/h の冷却速度の炉冷、473 K まで空冷の 3 種類の異なる熱処理を行うことにより、水素および水素化物の状態の異なる試料を作製した。各試料を以後【水冷材】、【炉冷材】、および【空冷材 (723 K→473 K)】と呼ぶ。

水素添加材および未添加材の両方について、同一の熱処理を施した試験片に対し、0.1 mm/min を標準の引張速度とした引張試験を行い、延性や変形応力に水素および水素化物が与える影響を測定した。

高純度 Ar ガスフロー中で試料を室温から 1273 K まで 200 K/h の定速で昇温して加熱し、ガスクロマトグラフで水素量を測定する TDA 法 (Thermal Desorption Analysis) に

より水素放出曲線を求め、水素分析を行った。

3. 実験結果

3.1 試料中の水素および水素化物の状態の確認

Ti-H 系の状態図^{12,13)}において、 α Ti への水素の固溶限は室温で高温に比べて著しく低く、約 20 mass ppm と見積もられるため、室温まで急冷することで微細な水素化物、徐冷することで粗大な水素化物が析出する。それぞれ【水冷材】、【炉冷材】に相当する。高温での α Ti への水素の固溶限は、沼倉ら¹⁴⁾による式により 723 K で 3200 mass ppm, 473 K で 440 mass ppm と見積もられる。723 K での加熱後、炉から試料を取り出し、473 K に保持した恒温槽に移す。急激な温度の低下を防ぐために保温材で包みながら大気中で移動することで空冷処理とする。室温と比較して 473 K での水素の固溶限が高く、加えて水素化物が析出する時間を減らしていることから水素化物の析出が抑制され、固溶水素を多く含んだ組織が得られる。これが【空冷材 (723 K→473 K)】である。

【炉冷材】および【水冷材】の組織の SEM 画像を Fig. 1 (a), (b) にそれぞれ示す。水素量はいずれも約 1300 mass ppm である。【炉冷材】では粒界および結晶粒内の特定の方位に白い針状の粗大な水素化物が見られ、【水冷材】では微細な水素化物が析出した Widmanstätten 組織が見られる。【空冷材 (723 K→473 K)】においても、室温まで冷却して組織観察を行うと【水冷材】に類似の微細な水素化物が見られた。

3 種類の熱処理材の水素放出曲線を Fig. 2 に示す。図より、大気圧下において 773 K 近くまで加熱しても試料からの水素の放出はないことが示される。各熱処理材は固溶水素の存在や水素化物の形態・量に違いがあるが、いずれの水素放出開始温度も 773 K 近くで同じである。材料中の水素・水素化物の状態の差を反映して水素放出ピークに違いが現れるはずであるが、TDA 法では大気圧のアルゴンガス雰囲気中で試料から放出される水素を測定するため、水素化物の分解温度と固溶状態の水素の脱離の温度が接近しており、単一の放出ピークとなって試料ごとの差が現れない。

加熱後に室温まで徐冷する【炉冷材】では、吸蔵させた水素のうち室温での固溶限を超える水素は水素化物として析出したと考えられるが、急冷する【水冷材】でも吸蔵された水

Table 1 Chemical composition of pure Ti used in the study. (mass%)

H	O	N	Fe	Ti
0.004	0.04	0.01	0.03	Bal.

Fig. 1 SEM images of 1300 mass ppm hydrogen charged Ti, (a) furnace cooled and (b) water quenched specimens.

素のすべてが強制固溶されたとは限らない. 約 350 mass ppm の水素を吸蔵させ, 723 K 加熱後に水冷した【水冷材】, およびこれを 473 K にて 6 h 加熱した後の試料の公称応力-公称ひずみ曲線を Fig. 3 に示す. 水冷直後の試料では伸びが著しく低下しているが, この試料では微細な水素化物が析出すると同時に固溶水素が多く含まれると考えられる. 一方, 473 K での加熱により応力-ひずみ特性は水素添加前の試料とほとんど同一に戻る. Ti 中の水素化物は加熱により分解し, 水素添加に伴う特性変化は可逆であるが¹⁵⁾, 473 K では水素化物は分解しない. 組織観察では加熱後の水素化物の大きさと分布は加熱前と大きな差はなかったが, 急冷により強制固溶された水素は 473 K での加熱とその後の冷却により水素化物になったと考えられる. 以上より, 微細な水素化物は材料を脆化させないが, 固溶水素は伸びを低下させることがわかる.

【空冷材 (723 K→473 K)】では, 723 K で加熱した後に

473 K まで空冷し, その温度を保持したまま引張試験を行い, 固溶状態の水素が力学特性に与える影響をみた.

Fig. 4 に各試料の引張試験による公称応力-公称ひずみ曲線の例を示す. (a)は室温, (b)は 473 K において試験を行った結果であり, 水素量はそれぞれ約 1300 mass ppm と 1000 mass ppm である. 【炉冷材】, 【水冷材】, 【空冷材 (723 K→473 K)】のいずれも水素吸蔵に伴い, 未チャージ材に比べて延性の低下あるいは変形応力の変化を示し, 水素および水素化物の状態が異なる純 Ti で, 水素吸蔵に伴う力学特性の変化に違いがあることが確認できる. 室温において【炉冷材】は大きく延性が低下し, 【水冷材】は延性が低下すると同時に引張強さが増加している. 473 K における試験でも【水冷材】は同様の傾向を示すが, 水素量の増加に伴って【空冷材 (723 K→473 K)】の延性は低下し, 引張強さはあまり変化しないが降伏点付近の変形応力が高くなることが認められる.

Fig. 2 Hydrogen evolution curves of Ti specimens of different heat treatment after hydrogen charging.

Fig. 3 Nominal stress vs. nominal strain curves of not charged, water quenched, and aged after water quenched Ti specimens showing effect of aging at 473 K.

Fig. 4 Nominal stress vs. nominal strain curves of hydrogen charged Ti specimens after different heat treatment. Note that curves in (a) were measured at room temperature while in (b) were measured at 473 K.

3.2 水素量依存性

水素チャージ時間に対する水素吸蔵量の変化を Fig. 5 に示す. 各チャージ時間での水素量は TDA 法により測定した 3 本の試料の結果の平均である. チャージ時間に対して初期は一次, 長時間側で放物線則の時間依存性を示す¹⁰⁾.

水素チャージ時間ごとの, 【炉冷材】, 【水冷材】および【空冷材 (723 K→473 K)】それぞれの公称応力-公称ひずみ曲線の比較を Fig. 6(a)~(c) に示す. 引張速度は 0.1 mm/min である. いずれの熱処理を施した試料においても, チャージ時間の増加に伴う水素量の増加とともに延性が低下している. 引張強さは(a)の【炉冷材】では水素量の増加による変化は小さいが, (b)の【水冷材】では水素量の増加により大きく上昇している. 同様の結果はガス雰囲気中で Grade 2 の純 Ti に水素を吸蔵させた場合に報告されている¹⁶⁾. 一方, (c)の【空冷材 (723 K→473 K)】では水素量による応力-ひずみ曲線の変化は小さい.

Fig. 7 に SEM で観察した引張試験後の破面を示す. (a),

Fig. 5 Hydrogen absorption properties of Ti.

(b)には未チャージ材, (c), (d)には【炉冷材】(48 h チャージ, 水素量 1300 mass ppm), (e), (f)には【水冷材】(168 h チャージ, 水素量 2500 mass ppm), (g), (h)には【空冷材 (723 K→473 K)】(36 h チャージ, 水素量 900 mass ppm)

Fig. 7 Fracture surfaces of Ti specimens of (a) not charged, (c) furnace cooled (1300 mass ppm H), (e) water quenched (2500 mass ppm H), and (g) air cooled (900 mass ppm H). Photos (b), (d), (f) and (h) are enlarged view of (a), (c), (e), and (g), respectively.

Fig. 6 Nominal stress vs. nominal strain curves of hydrogen charged Ti specimens at different charging time, (a) furnace cooled, (b) water quenched, and (c) air cooled specimens. Note that (c) were measured at 473 K.

の破面をそれぞれ示している。未チャージ材は典型的な延性破面を示し、微細なディンプルが見られる。【炉冷材】では Fig. 1(a) の組織観察で見られる水素化物の大きさとほぼ対応する比較的平坦な破面が見られ、拡大した場合も水素化物の割れにより生じたと思われる平坦な面が見られる。【水冷材】は未チャージ材と【炉冷材】の混合のような破面を示すが、拡大した場合には【炉冷材】とは異なり、平坦な面は見られない。一方、【空冷材(723 K→473 K)】の破面は未チャージ材と似ているが、比較的平坦な割れも見られ、拡大した場合の破面の特徴は他の試料とは異なっている。

3.3 引張速度依存性

水素量約 1300 mass ppm の【炉冷材】、【水冷材】および【空冷材(723 K→473 K)】を用いて引張速度を 0.01 mm/min～10.0 mm/min の範囲で変えて引張試験を行い、未チャージ材と比較して、変形中の転位と水素および水素化物の相互作用を評価した。結果は考察を加えて Fig. 10 および Fig. 11 に示す。

4. 考 察

4.1 水素存在状態と水素量依存性

水素の存在状態と水素化物の状態が異なる試料の水素量に対する水素脆化感受性の関係を Fig. 8 に示す。水素脆化感受性 DS (Degradation Susceptibility) は以下のように定義する。

水素脆化感受性 $DS = \text{チャージ材の破断伸び} / \text{未チャージ材の破断伸び}$

【炉冷材】において、600～1300 mass ppm の間で DS 値が急激に低下している。JIS 2 種の純 Ti に対して、水素量が一定値に達するまでは伸びの低下は少ないが、500～1000 mass ppm で急激に伸びが低下し、水素量の増加に伴い水素化物が粗大化して割れ、これが破壊の起点となったことが報告されている²⁾。割れは水素化物厚さが増すと、へき開破壊

抵抗が低下することにより生じると考えられる¹⁷⁾。このことは、水素量が 1300 mass ppm で粗大な水素化物を含む【炉冷材】の Fig. 7(c), (d) に見られる破面の特徴からも推測される。

【水冷材】においても水素量の増加とともに DS 値が低下する同様の傾向が見られた。【水冷材】は固溶水素と微細な水素化物を含むことから、この低下は固溶水素もしくは微細な水素化物の影響によるものと考えられる。しかし、Fig. 1(b) に見られるように、1300 mass ppm 程度の水素量であっても【水冷材】の水素化物は微細であり、粗大な水素化物により DS 値が急激に減少した【炉冷材】と同じ機構によるものとは考えにくい。よって【水冷材】に見られる脆化は固溶水素が主な要因であると考えられる。また、DS 値の低下は室温での α Ti への固溶限を含むごく低い水素量の領域から始まっており、この点でも【炉冷材】とは異なる。

【空冷材(723 K→473 K)】においても水素量の増加に伴う DS 値の低下が見られた。【空冷材(723 K→473 K)】では水素は主に固溶状態にあると考えられるので、この DS 値の低下は固溶水素によるものと考えられる。Fig. 3 で示した結果では、微細な水素化物よりも固溶状態の水素の方が脆化しやすいことが示唆されたが、Fig. 8 の結果では同一の水素量の【空冷材(723 K→473 K)】よりも【水冷材】の方が DS が低く、脆化を示している。この理由については不明である。

Fig. 6 に示した各熱処理材の応力-ひずみ曲線に見られた水素量の増加に伴う引張強さの変化をまとめて、Fig. 9 に水素量に対する引張強さ比の変化として示す。ここで、引張強さ比は(チャージ材の引張強さ/未チャージ材の引張強さ)として定義した。【炉冷材】、【空冷材(723 K→473 K)】ともに水素量に対して引張強さ比はほぼ 1 のまま変化しないが、【水冷材】のみ水素量の増加に伴い引張強さ比が 1 以上の値となる。これを複合則と析出硬化により説明を試みる。

額額らは、Grade 1 の純 Ti 中に生成する Ti 水素化物の破壊強度を 566 MPa と推定している⁶⁾。未チャージ材の引張

Fig. 8 Change of degradation susceptibility (DS) with hydrogen content of different heat treated materials.

Fig. 9 Change of ratio of tensile strength with hydrogen content of different heat treated materials. The ratio is defined as tensile strength of hydrogen charged material normalized by that of not charged material.

強さは 320 MPa であるから、微細な水素化物を含む【水冷材】を水素化物と純 Ti の複合材料と仮定し、構成する相の体積分率による複合則で引張強さが決まるとするならば、水素量の増加とともに Ti 水素化物の体積分率が増し、試料の引張強さは上昇する。一方、析出した水素化物は微細であるため、析出硬化による効果も考えられる。析出硬化は析出間隔が狭いほど硬化の度合いが増すため、水素量の増加に伴って微細な水素化物が多く析出するほど析出間隔は狭くなり、試験片がより硬化する。いずれの機構が働いても【水冷材】の引張強さは水素量の増加とともに上昇するので、実験結果を説明できる。

粗大な水素化物を多く含む【炉冷材】では、微細な水素化物が析出した場合に想定される強化メカニズムは働かず、粗大な析出物中あるいは水素化物と母相の界面での割れが支配的となり、水素量の増加とともに延性のみが低下して DS 値が低下する。

同様に【空冷材 (723 K→473 K)】においても水素量の増加に伴う引張強さの向上は見られず、固溶水素に母材を硬化させる働きはないと考えられる。

4.2 水素存在状態と引張速度依存性

異なる水素存在状態を有する試験片の引張速度に対する水素脆化感受性 DS の関係を Fig. 10 に示す。Fig. 8 で DS 値の著しい低下を示した水素量 1300 mass ppm の【炉冷材】においては、引張速度の増加とともに DS 値が低下した。DS 値が比較的高い水素量 1000 mass ppm の【炉冷材】でも同様にひずみ速度の増加により DS 値は低下する傾向がみられる。変形速度が速いほど延性が低下する傾向は水素化物を含む Ti および Ti 合金で報告されており^{3,18)}、水素化物および母相と水素化物界面での割れが原因とされている。Fig. 10 においても【炉冷材】で水素量が高く、したがって水素化物量が多い場合に DS 値が低下していることから推測できる。

これに対して、【水冷材】、【空冷材 (723 K→473 K)】では

Fig. 10 Change of degradation susceptibility (DS) with tensile rate of different heat treated materials. Note that the result of air cooled material is measured at 473 K.

引張速度が遅いほど DS 値が低下する逆の傾向を示す。同様の傾向が鉄鋼材料において見出されており、その原因として固溶水素と運動転位の相互作用がより強く働く低ひずみ速度領域において、空孔型欠陥が形成・安定化しやすくなり、延性の低下を引き起こす機構が提案されている^{19,20)}。また、Fig. 7(h)に示す【空冷材 (723 K→473 K)】の破面は、寺崎ら²¹⁾が水素添加した高純度鉄の破面に見出した規則正しい縞模様の SHE (Striation-like Hydrogen Embrittled) 破面に類似している。このことから、固溶水素を含む純 Ti における固溶水素の影響は、鉄鋼材料等における水素脆性と同じように議論できる可能性がある。

【空冷材 (723 K→473 K)】において、引張速度の低下に対する DS 値の減少が【水冷材】に比較してゆるやかであるが、これは試験温度が 200°C であるため、転位の易動度および水素の拡散速度の両方が上昇し、ひずみ速度の効果が弱くなったためと考えられる。

Fig. 11 に引張速度に対する引張強さ比の変化を示す。水素量はいずれの試料も 1300 mass ppm である。【水冷材】、【空冷材 (723 K→473 K)】とも引張強さ比はひずみ速度に対して変化せず、固溶水素あるいは微細な水素化物の存在は引張強さに影響を与えないことがわかる。一方、【炉冷材】のみ引張速度によって引張強さ比が変化している。水素量 1300 mass ppm の【炉冷材】では著しく延性が低下しており、どのひずみ速度でもほとんど塑性変形を示さず約 290 MPa の応力で破断に至っていた。この材料では水素化物の割れが破壊を支配しており、その破壊応力はひずみ速度によりほとんど変化しないことが原因である。基準となる未チャージ材の引張強さはひずみ速度の増加とともに上昇するため、Fig. 11 のように引張速度の増加により引張強度比が低下したものである。

4.3 純 Ti における固溶水素の影響

前節において、純 Ti では固溶水素が転位との相互作用に

Fig. 11 Change of ratio of tensile strength with tensile rate of different heat treated materials. The ratio is defined as tensile strength of hydrogen charged material normalized by that of not charged material.

Fig. 12 Relation between degradation susceptibility (DS) vs. the ratio of yield strength and the ratio of tensile strength of air cooled material.

より、水素脆化に寄与することが示唆された。また、Fig. 4 (b)に示されるように、固溶水素の働きが強い【空冷材(723 K→473 K)】では、未チャージ材に比較して引張強さはあまり変化しないが、降伏点付近の応力-ひずみ関係に変化が見られる。【空冷材(723 K→473 K)】の降伏応力比を(チャージ材の降伏強さ/未チャージ材の降伏強さ)として求め、引張速度を変化させた時のDSに対する関係を、同じ試料の引張強さ比とあわせてFig. 12に示す。DSは延性からみた脆化の尺度であるから、この図により、延性・耐力・引張強さの関係に与える固溶水素の影響を見ることができる。延性の低下が著しいほど変形初期には硬化側への水素の影響が強く働くが、引張強さに与える影響は小さい。一方、延性の低下が小さいほど変形初期には水素の影響が小さく、引張強さには強く働いて変形応力が低下する。

5. 結 言

水素添加した試料への熱処理方法を変化させることで、水素および水素化物の存在状態を変えた純Tiを用いて、水素量や引張速度などの条件を変化させて引張試験を行い、水素脆化に与える固溶水素や水素化物の役割について検討した。未チャージ材に対する水素吸蔵材の破断伸びの比により脆化感受性を評価した。

(1) 水素チャージ後に723 K、3 hの加熱処理を行い、冷却方法を変えることで異なる水素および水素化物の存在状態を有する試料が得られる。炉冷処理によって粗大な水素化

物、水冷処理によって微細な水素化物と固溶水素、473 Kまでの空冷処理によって多くの固溶水素をそれぞれ含む試料を得た。

(2) 炉冷によって粗大な水素化物を析出させた試料では、600~1300 mass ppmの間で急激に脆化感受性が増した。一方、水冷によって微細な水素化物が析出し、加えて固溶水素を含む試料では、低い水素量から連続的に脆化感受性が増した。473 Kまで空冷し、そのまま引張試験した固溶水素の多い試料でも同様な傾向がみられる。

(3) 粗大な水素化物を含んだ試料では引張速度が速いほど水素化物および界面の割れにより脆化感受性が大きくなる。

(4) 固溶水素を含む試料では引張速度が遅いほど脆化感受性が大きくなる。固溶水素と転位の相互作用によるものと推察され、純Tiにおける固溶水素の影響は鉄鋼などの水素脆性と同様の議論が可能であることが示唆された。

文 献

- 1) A. S. Tetelman and A. J. McEvily, Jr.: *Fracture of Structural Materials*, (Baifukan, 1970) p. 115.
- 2) Corrosion Control Subcommittee of Japan Titanium Society's Technical Committee: *Titanium-Zirconium* **29**(1981) 175-189.
- 3) C. J. Beevers, M. R. Warren and D. V. Edmonds: *J. Less Common Metals* **14**(1968) 387-396.
- 4) R. J. Bourcier and D. Koss: *Acta Metall.* **32**(1984) 2091-2099.
- 5) J. J. Xu, G. Y. Cheung and S. Q. Shi: *J. Alloy. Compd.* **436**(2007) 82-85.
- 6) H. Koketsu, Y. Taniyama, A. Yonezu, H. Cho, T. Ogawa, M. Takemoto and G. Nakayama: *Zairyo-to-Kankyo* **55**(2006) 205-211.
- 7) C. Q. Chen, S. X. Li, H. Zheng, L. B. Wang and K. Lu: *Acta Mater.* **52**(2004) 3697-3706.
- 8) N. E. Paton and J. C. Williams: *Hydrogen in Metals*, ed. by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, (ASM, Metals Park, Ohio, 1974) p. 409.
- 9) D. S. Shih, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: *Acta Metall.* **36**(1988) 111-124.
- 10) T. Mizuno, T. Shindo and T. Morozumi: *Corrosion Engineering* **26**(1977) 185-193.
- 11) I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir: *Corros. Sci.* **12**(1972) 855-866.
- 12) F. D. Manchester and A. San-Martin: *Phase diagrams of binary hydrogen alloy*, ed. by F. D. Manchester, (Materials Park, OH, ASM International, 2000) p. 238.
- 13) S. Ukita, H. Ohtani and M. Hasebe: *J. Japan Inst. Metals* **71**(2007) 721-729.
- 14) H. Numakura: *Bullet. Japan Inst. Metals* **31**(1992) 525-534.
- 15) O. N. Senkov and F. H. Froes: *Int. J. Hydrogen Energy* **24**(1999) 565-576.
- 16) C. L. Briant, Z. F. Wang and N. Chollocoop: *Corros. Sci.* **44**(2002) 1875-1888.
- 17) C. J. Beevers: *Trans. AIME* **233**(1965) 780-786.
- 18) T. Enjo and T. Kuroda: *Zairyo* **34**(1985) 703-708.
- 19) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: *ISIJ Int.* **52**(2012) 198-207.
- 20) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: *Acta Mater.* **56**(2008) 5158-5167.
- 21) F. Terasaki, T. Kawakami, A. Yoshikawa and N. Takano: *Rev. Metall.* **95**(1998) 1519-1529.