日本金属学会誌 第 49 巻 第 10 号 (1985) 839-846

Ni-Fe および Ni-Co 系 fcc 合金の水素脆化*

松 本 卓 磨** 大 塚 陸 郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 10 (1985), pp. 839-846

Hydrogen Embrittlement of Ni-Fe and Ni-Co Binary Alloys

Takuma Matsumoto** and Rikuro Otsuka***

To clarify the correlation between the hydrogen embrittlement and the hydride formation, cathodically hydrogen charged Ni-Fe and Ni-Co binary alloys with fcc structure have been investigated by means of X-ray diffraction and tensile test. The results are summarized as follows: (1) The hydrogen embrittlement of these alloys occurred always only when the hydrides were formed. (2) The degree of the embrittlement was dependent on the magnitude of the miscibility gap of the alloy-hydrogen systems and the amount of the hydride formed. (3) The embrittlement was enhanced by the dislocation transport of hydrogen. The enhancement was remarkable, when the amount of the hydride formed was small. (4) Hydrogen charging produced dislocations of high density and grain boundary microcracks in Ni specimens, only when the hydride was formed.

From these results the embrittlement was ascribed to the lattice expansion which accompanied the precipitation of the hydride phase as in the case of Ni-Cu and Pd-Ag alloys.

(Received May 24, 1985)

Keywords: hydrogen embrittlement, hydride formation, nickel-iron alloys, nickel-cobalt alloys, electrolytic hydrogen charging, hydrogen diffusion, dislocation transport of hydrogen

I. 緒 言

遷移金属の中で、Ti, V, Ni, Pd などが水素吸収によって水素化物相を生成することはよく知られている。特に Ni と Pd は、生成する水素化物相が母相と同じ fcc 構造を持ち、水素化物相と水素脆化の関係を調べる上で好都合な金属である。

前報⁽¹⁾および前々報⁽²⁾では、このような Ni と Pd に、それ自体は水素脆化を示さない Cu と Ag をそれぞれ合金化した Ni-Cu および Pd-Ag 2 元系合金を試料として用い、室温での電解水素チャージによって水素化物相の生成と脆化との関係を調べた。その結果、水素脆化は水素化物相の生成と密接に関係しており、水素化物相が生成した場合にのみ脆化の傾向が認められた。そして水素侵食の場合のように、材質そのものの脆化ではなく、 α 固溶体からの水素化物 (β 相) の析出によって生ずる体積変化 (α - β 界面での格子の不整合) が直接の原因であることを示した。

本研究では、このような水素化物の生成と脆化の關係が他の fcc 合金にも適用できるか否かを知る目的で、試料に Ni-Fe および Ni-Co 合金を選択した[†]。Fe も Co も Ni と

同じⅧ属の元素で、いずれも室温で約 70 at% までの広い α -Ni (fcc) 固溶体領域を持つため、fcc 系 Ni 合金の水素脆化現象を調べる上で好都合な合金元素である。さらに興味ある点は、両元素が水素化物相を生成しない点では Cu や Ag と同様であるが、水素脆化を示す代表的な金属という点で明らかに異なることである。

II. 試料および実験方法

試料には、99.97%Ni, 99.9%Fe, 99.9%Co の原料を種々の組成で配合、高周波炉で真空溶解し、厚さ約 0.25 mm に圧延した板状試験片を用いた。使用した試料の組成を Table 1 に示す。引張試験片はゲージ長さ 25 mm, ゲージ幅 6 mm に成形後、1223 K で 3.6 ks 真空焼鈍を行ない、炉冷後 X 線回折によって fcc 単相であることを確認してから使用した。

試料への水素チャージは、定電流陰極電解法によって、室温 (293 K) で 72 ks 行なった。電解液には $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 に $0.26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の As_2O_3 を加えたものを、対極には Pt を用いた。

水素化物相の検出には X 線回折を用いた。Co 管球, 30 kV, 10 mA の条件で行ない、最も強い回折を与えた (200) 面からの回折線によって判断した。脆化の傾向は、引張試験 ($\dot{\epsilon} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) の破断時の伸びによって判断した。

† Ni-Fe 合金の水素脆化に関しては、すでに Wayman と Smith⁽³⁾⁽⁴⁾ や佐賀と宮田⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の結果がある。

** 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

*** 名古屋工業大学材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

* 1984 年 4 月日本金属学会習志野大会に発表

Table 1 Iron and cobalt content of the specimens used.

Ni-Fe alloys at%Fe	Ni 0	Ni-10Fe 11.8	Ni-20Fe 17.7	Ni-30Fe —	Ni-40Fe 42.1	Ni-50Fe 48.2	Ni-65Fe 66.8
Ni-Co alloys at%Co	Ni 0	Ni-10Co 11.3	Ni-30Co 30.9	Ni-50Co 50.4	Ni-70Co 66.0		

水素チャージした試料は、ゲージ部分のX線回折を行なったのちに大気中で引張った。試料中の水素の拡散係数の測定は、電気化学的水素透過法によって行ない、透過電流値の初期の経時変化を解析して拡散係数を求めた。

III. 結果および考察

1. 合金組成の影響

Fig.1 (a) は、 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks の水素チャージ直後、およびその後の室温時効によって水素が放出されていく過程で得られた Ni-Fe 合金の X 線回折結果である。図中 α (○) によって示される値は水素チャージ前の母相 α の、また $\alpha_{\max}$ (●) と β (●) および γ (●) によって示されるも

のは水素チャージ直後の母相と水素化物相の (200) 面間隔を表している。図に示した様に実験に供した試料はすべてこのチャージ条件で fcc 構造の β (水素化物) 相を生成したが、Ni-65Fe 合金には、さらに第 3 の γ (水素化物) 相⁽⁴⁾の生成が認められた。

これらの水素化物相は、室温で大気中に放置すると水素を放出して格子は収縮し、X 線の回折強度を弱めながら $\gamma_{\min}$ および $\beta_{\min}$ の点 (▽) で消滅した。したがって $\alpha_{\max}$ - $\beta_{\min}$ および $\beta_{\max}$ - $\gamma_{\min}$ 間が溶解度差 (miscibility gap) に対応する。Ni-65Fe 合金の $\alpha_{\max}$ - $\beta_{\min}$ 間の溶解度差はきわめて狭く、不明瞭であったため、図には点線で示した。

前報⁽¹⁾⁽²⁾の結果より α 固溶体からの水素化物相の析出に伴う体積膨張が脆化の直接の原因と考えられるので、代

Fig.1 Effect of the hydrogen charging on (a) (200) interplanar spacing and (b) the total elongation of Ni-Fe binary alloys ($\dot{\epsilon}=2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). ○; hydrogen free specimens, ●; hydrogen charged specimens (100 A/m^2 , 72 ks). ▽; the minimum (200) interplanar spacing for β phase obtained by aging of hydrogen charged specimens. △; hydrogen charged and removed specimens.

Fig.2 Effect of the hydrogen charging on (a) (200) interplanar spacing and (b) the total elongation of Ni-Co binary alloys ($\dot{\epsilon}=2.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). ○; hydrogen free specimens, ●; hydrogen charged specimens (100 A/m^2 , 72 ks). ▽; the minimum (200) interplanar spacing for β phase obtained by aging of hydrogen charged specimens. △; hydrogen charged and removed specimens.

表組成として純 Ni, $\alpha_{\max}$ - $\beta_{\min}$ の幅 (溶解度差) が最小の Ni-20Fe, 最大の Ni-40Fe, そして第 3 相を生成する Ni-65Fe を選び, Fig.1(a) と同じ条件で水素チャージした試料について引張試験を行なった. その結果を Fig.1(b) に示す.

この図には, 水素チャージ前の試料 (○), 100 A $\cdot$ m $^{-2}$, 72 ks の水素チャージ直後の試料 (●) のほかに, 同条件で水素チャージしたのち, 370 K のグリセリン中で 14.4~18 ks, 水素の泡が出なくなるまで脱水素処理を行なった固溶水素の存在しない試料 (Δ) についての引張試験結果も示されている. 100 A $\cdot$ m $^{-2}$, 72 ks の水素チャージによって伸びが大きく低下すること, 脱水素処理しても伸びが完全には回復しないことが明瞭である. 従って水素チャージが材料に永久損傷を与えたことが分かる.

Fig.2 は, Fig.1 と同一条件下で得られた Ni-Co 合金の実験結果である. 実験に用いた試料はすべて 100 A $\cdot$ m $^{-2}$, 72 ks の水素チャージによって fcc 構造の β (水素化物) 相を生成した. また, α , $\alpha_{\max}$, $\beta_{\min}$ および β の (200) 面間隔は, Fig.2(a) に示されるように, Co 濃度によってあまり大きく変化しないことが分かった. しかしながら Co 濃度の増加と共に, X線の回折強度から推定される β 相の

生成量は減少し, また β 相の分解速度は増大する傾向にあった.

Fig.2(b) に示したように, 水素チャージによって脆化が起こるが, 脆化の程度は Co 濃度と共に減少する傾向にあった. 370 K のグリセリン中で脱水素処理したものは, 伸びにある程度の回復が見られた. その回復量は Co 濃度と共に増加し, Ni-70Co ではほぼ元のレベル近くまで回復した.

2. 水素チャージ電流密度の影響

電解水素チャージにおいては, チャージ電流密度 (電位) はガスチャージにおける水素ガス圧に対応する. したがってチャージ電流密度を変化することによって, 試料表面の水素濃度や水素化物相の生成を制御することができる.

Fig.3 および Fig.4 は, Ni-Fe 合金の水素チャージ直後の (200) 面間隔と伸びに与えるチャージ電流密度の影響を示したものである.

Fig.3 では, いずれの試料も低電流密度領域では水素化物相は生成せず α 相単相で, その間伸びには何ら変化は認められない. しかし β 相が生成する電流密度に達すると伸びが減少し, 脆化の傾向を示した. β 相を生成し, 水素脆化の傾向を示した最低の限界電流密度は, Ni では 1

Fig.3 Effect of the cathodic current density of hydrogen charging on the total elongation and (200) interplanar spacing of Ni-Fe binary alloys at room temperature (charging time; 72 ks).

Fig.4 Effect of the cathodic current density of hydrogen charging on the total elongation and (200) interplanar spacing of Ni-65Fe binary alloy at room temperature (charging time; 72 ks).

Fig.5 Effect of the cathodic current density of hydrogen charging on the total elongation and (200) interplanar spacing of Ni-Co binary alloys at room temperature (charging time; 72 ks).

$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, Ni-20Fe と Ni-40Fe では $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ であった。水素化物相の生成が認められた場合にのみ脆化の傾向を示している。

Fig.4 の Ni-65Fe も同様の傾向を示している。 $0.5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の水素チャージ条件では α 相単相で脆化しなかったが、 $1\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で β 相が生成すると僅かに伸びが減少し、 $2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の電流密度で γ 相が生成すると大きく脆化した。この傾向は、脆化の原因と考えている溶解度差 (miscibility gap) が、 α - β 間では極めて小さく、 β - γ 間で比較的大きいこととよく合致している。

Fig.5 は Ni-Co 合金についての結果である。この合金系も Ni-Fe 合金と同様に、 α 相単相の間は伸びに変化はなく、 β 相が生成すると共に脆化の傾向を示した。 Fig.5 (a) は β 相が生成する最低限界電流密度と Co 濃度との関係を示したものである。 (b) のチャージ電流密度 - 伸びのグラフと比較して眺めると、脆化が水素化物相の生成とよく一致していることが分かる。

3. 組織に与える水素チャージ電流密度の影響

Fig.1 および 2 の脱水素処理の結果は、水素脆化の原因が水素チャージ時に導入された永久損傷に起因することを示した。そして Fig.3, 4 および 5 の結果は、このような

Fig.6 Transmission electron micrographs of pure Ni. (a) hydrogen free. (b) hydrogen charged (0.5 A/m^2 , 3.6 ks). (c) hydrogen charged (20 A/m^2 , 3.6 ks).

損傷が水素化物相の生成によって起こることを示唆している。そこで水素化物相生成に伴う損傷の発生を直接観察するために、薄膜化した純 Ni に種々の電流密度で水素チャージを施し、透過電顕により観察した。その結果を Fig.6 に示す。

水素化物相を生成しない条件 ($0.5\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 3.6 ks) で水素チャージした (b) は、水素チャージ前の (a) と比較して組織にほとんど変化は認められない。しかし水素化物相を生成する条件 ($20\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 3.6 ks) で水素チャージした (c) については、高密度の転位とそのタングルと共に、粒界クラックの発生が観察された。試料中の水素は、電顕観察前に逃散してしまうため、(c) は水素化物相が分解した後の像

である。以上の結果は、Fig.1~Fig.5 の結果とよく符合し、水素化物相の生成が脆化の原因となること、および脱水素後も永久損傷が残ることが明瞭に示されている。

4. 試料中の水素の拡散係数

電気化学的透過法により、Ni-Fe 合金中の水素の拡散係数の測定を行なった。得られた結果を Fig.7 に示す。これは Fig.1 および 2 と同じ $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の水素チャージ電流密度で測定したものであり、試料のチャージ側表面は水素化物相を生成する条件下にある。しかし単一相として解析し、みかけの拡散係数を求めた。

Fig.7 において、水素の拡散係数は Fe 濃度の増加に伴って大きく減少することが示されている。減少の程度は、Ni-20Fe で純 Ni の約 $1/5$ 、Ni-40Fe および Ni-65Fe で約 $1/10$ であった。以上の実験結果を、Fig.1 に示した引張試験結果と比較すると、水素拡散係数の大小は脆化の程度と直接の関連はないように思われる。

Fig.7 Diffusion coefficient D of hydrogen in Ni-Fe binary alloys at room temperature, measured by the electrochemical permeation method at the current density of 100 A/m^2 .

5. 水素化物相の生成量と脆化量の関係

以上の実験結果から、Ni-Fe および Ni-Co 系の fcc 合金は、Ni-Cu および Pd-Ag 合金同様、水素化物相の生成が認められた場合のみ脆化の傾向を示し、水素化物の生成と水素脆化が密接に関連していることが明らかとなった。したがって、これらの合金系の脆化機構も Ni-Cu および Pd-Ag 合金と同一と考えられる。その場合脆化の程度は、(1) α - β 変態の際の格子膨張量 ($\alpha_{\max} - \beta_{\min}$ の幅) と、(2) 水素化物相の生成量の 2 因子に依存するはずである。

Fig.8 および 9 は、Fig.3, 4 および 5 の実験結果から求めた水素化物相の生成量と脆化量の関係を示したものである。水素化物相の生成量は、 α , β , γ 相の X 線回折強度 I_{α} , I_{β} , I_{γ} を用い、 $I_H / (I_{\alpha} + I_H)$ (ただし $I_H = I_{\beta} + I_{\alpha}$) によって、

Fig.8 Relationship between the amount of $\beta(\gamma)$ phase and the degree of the hydrogen embrittlement in Ni-Fe binary alloys.

Fig.9 Relationship between the amount of β phase and the degree of the hydrogen embrittlement in Ni-Co binary alloys.

また脆化量は、水素チャージ前の伸び E_0 と水素チャージ直後の伸び E_H を用い $(E_0 - E_H) / E_0$ によって表わした。

いずれの試料も原点を通る曲線によって表わされており、生成量の増加と共に脆化の度合いが大きくなることが示されている。また Ni-Fe 合金 (Fig.8) では、 γ 相を生成した Ni-65Fe を除けば、各試料の曲線はおおむね変態に際しての格子膨張量 ($\alpha_{\max} - \beta_{\min}$) に対応した順序に並んだ結果が得られている。これに対して Ni-Co 合金 (Fig.9) では、いずれの試料も純 Ni (∇) の曲線近傍に並んでおり、脆化量は合金組成に関わりなく、水素化物相の生成量だけに依存している。この結果は Fig.2 に示したように、Ni-

Co 合金では変態に際しての格子膨張量が合金組成 (Co 含有量) によってほとんど変化しない事実から予想されることとよく一致しており、先に示した脆化機構を支持するものとなっている。

6. 転位による水素輸送の効果

Ni の水素割れが、多くの場合粒界破壊であることはよく知られた事実である。本実験で用いた合金系においても、脆化した場合にはすべて粒界破壊であった。前述したように脆化は水素化物相の生成した場合にのみ起こるが、試料表面に生成した水素化物相の厚みは、X線の侵入深さを考慮してX線回折結果から判断すれば高々数 μm ~数10 μm と見積もられる。しかし試料破断面の粒界割れの深さはそれよりはるかに深く、水素の拡散係数が純Niよりもさらに1桁小さいNi-40Fe (Fig. 7) やNi-50Co⁽⁷⁾でさえも、厚さ0.25 mmの試料のほぼ中心部まで粒界割れを呈した (Fig. 10)。

また、水素チャージにより水素化物相を生成した試料にチャージ後脱水素処理を施すと、チャージ直後に比べ脆化の程度がある程度軽減されることを示した。しかし脆化が水素チャージ中に起こる水素化物相の析出に伴う体積変化による考えだけでは、これも説明できない事柄である。以上2つの点は、引張変形中に起こる運動転位による水素輸送を考慮することによって説明可能と思われる。

Boniszewski, Smith らは、Ni の水素による Portevin-

Le Chatelier 効果[†]の研究を行ない、焼鈍したNi試料 (転位密度 10^{11} m^{-2} 程度) を歪速度 $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張ると、153 K ~ 228 K の温度範囲で P-L 効果が現れることを示した⁽⁸⁾。この実験事実は、153 K 以下の低温では水素は転位と共に運動することはできないが、室温では運動転位によって水素が十分運ばれうることを意味している。そこで Smith らの実験と同じ歪速度 $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ を用い、表面に水素化物相の生成した試料を転位による水素輸送の起こらない液体窒素温度 77 K で引張試験を行なって、室温での結果と比較した。

Fig. 11 および 12 は、それぞれ Ni-Fe および Ni-Co 合金についての実験結果^{††}である。図中○印と▲印はそれぞれ水素チャージ前の水素を含みぬ試料と室温で $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks 水素チャージした試料の 77 K における伸びを、また●印は同条件の水素チャージ直後の室温での伸びを示している。転位による輸送の起こらない低温では、表面に水素化物相が生成していても室温におけるほど大きな脆化を示さず、脱水素処理後の室温における実験結果にほぼ匹敵するような結果を示した。転位による水素輸送の脆化助長効果が明瞭である。またその効果は、 β 相生成量の少ない試料、すなわち Fe あるいは Co 含有量の多い合金ほど顕著に現れることが分かる。

しかしながら低温では材料の引張強度が上昇するので、

Fig. 10 Scanning electron micrographs showing the fracture surface of hydrogen charged specimens ($100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks). (a) pure Ni. (b) Ni-40Fe.

Fig. 11 Effect of the testing temperature on the total elongation of hydrogen charged Ni-Fe binary alloys (charging condition; $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). ○; hydrogen free specimens tested at 77 K. ●; hydrogen charged and tested at room temperature. ▲; hydrogen charged and tested at 77 K.

† P-L 効果は動歪時効によって転位の運動が溶質原子の拡散に律速される現象である⁽⁹⁾。

†† Ni-65Fe および Ni-70Co 合金は、水素を含まない試料についても低温で大きく延性を減じたため、Fig. 11 および 12 からは除いた。

Fig.12 Effect of the testing temperature on the total elongation of hydrogen charged Ni-Co binary alloys (charging condition; 100 A/m^2 , 72 ks, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). ○; hydrogen free specimens tested at 77 K. ●; hydrogen charged and tested at room temperature. ▲; hydrogen charged and tested at 77 K.

低温の伸びを直接室温のものと比較することはあまり適当ではない。そこで転位の水素輸送効果を、破断面の粒界割れ深さによって検討した。試料には、脆化の原因と考えている溶解度差 $\alpha_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$ の幅が組成によってあまり変化しない Ni-Co 合金を用いた。

Fig.13 は Ni-50Co 合金を $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks の水素チャージ直後に、室温と 77 K で引張ったときの破断面を比較して示したものである。室温で引張った (a) はほぼ中心部まで粒界割れであるが、77 K で引張った (b) では、粒界割れは表面近傍に限定されている。

Fig.14 は、 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 72 ks の水素チャージ直後に、77 K と室温で引張った試料破断面の粒界割れ率 (G.B.F.R) と水素化物相の生成量を、合金組成 (Co 濃度) の関数として示したものである。77 K の粒界割れ率 (Δ) と水素化物の生成量 (●) は共に Co 濃度に対して直線関係にあり、77 K における粒界割れがほぼチャージ中に生成した水素化物相に依存することが分かる。また室温 (○) と 77 K (Δ) の粒界割れ率の差額は、引張変形中の転位による水素輸送の脆化助長効果と考えられる。

本研究では転位の水素輸送により試料内部に水素化物相が生成するという直接の証拠は得られていない。しかし表面に水素化物相が存在しない場合にも、転位による水素輸送は可能であるが脆化の傾向は認められない。したがって表面に水素化物相が存在する場合には、転位の水素輸送によって試料内部の粒界に次々と水素化物相が生成するため、Fig.11~Fig.14 に示した脆化助長効果が現れるものと思われる。

Fig.13 Scanning electron micrographs showing the fracture surface of hydrogen charged Ni-50Co (100 A/m^2 , 72 ks, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). (a) tested at room temperature. (b) tested at 77 K.

Fig.14 The grain boundary fracture ratio (G.B.F.R) and the amount of β phase plotted against the cobalt content (charging condition; 100 A/m^2 , 72 ks, $\dot{\epsilon} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

IV. 結 論

電解水素チャージした Ni-Fe および Ni-Co 合金について、水素化物相の生成と脆化との関係を調べ、以下のような結論を得た。

(1) Ni-Fe および Ni-Co 系 fcc 合金においても、水素脆化は水素化物相が生成した場合にだけ認められ、水素化物の生成量と脆化量の間には相関性が存在した。

(2) 室温においては運動転位による水素輸送機構によって脆化が助長されていることが分かった。この助長効果は、水素化物相の生成量が少ない試料に特に顕著に現れた。

(3) Ni 試料について TEM 観察を行なった結果、水素化物相を生成した場合にのみ高密度の転位やマイクロクラックが観察され、水素化物相による脆化機構を強く支持する結果が得られた。

最後に、本研究を行なうに当って有意義な基礎データを提供された奥村 武君(現在：(株)大隅鉄工)，ならびに藤井 誠君(現在：津田工業(株))に深い謝意を表す。

文 献

- (1) 丸野哲司, 堀田隆司, 大塚陸郎：日本金属学会誌, **47** (1983), 582.
 - (2) 丸野哲司, 辻 齊, 大塚陸郎：日本金属学会誌, **47** (1983), 768.
 - (3) M.L.Wayman and G.C.Smith : Acta Met., **19** (1971), 227.
 - (4) M.L.Wayman and G.C.Smith : J.Phys. Chem. Solids, **32** (1971), 103.
 - (5) 佐賀二郎, 宮田節男：日本金属学会誌, **40** (1976), 1098.
 - (6) 佐賀二郎, 宮田節男：日本金属学会誌, **41** (1977), 345.
 - (7) 羽木秀樹：日本金属学会誌, **47** (1983), 1029.
 - (8) T.Boniszewski and G.C.Smith : Acta Met., **11** (1962), 165.
 - (9) A.H.Cottrell : Phil. Mag., **44** (1953), 829.
-