$\alpha + \beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金の水素化物の析出挙動

圓 城 敏 男* 黒 田 敏 雄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 5 (1985), pp. 320-326

Hydride Precipitation Behavior in $\alpha + \beta$ Ti-6Al-4V Alloy

Toshio Enjo* and Toshio Kuroda*

The behavior of hydrogen absorption and hydride precipitation has been studied on a Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at various current densities using X-ray diffraction analysis, internal friction measurement and transmission electron microscopy.

The 200 spacing and considerable X-ray line broadening of β phase increased with increasing cathodic charging time. The α phase, however, was not significantly affected by the cathodic charging.

A relaxation peak relating to the hydrogen atoms in the β phase was observed in the internal friction versus temperature curve. The increase in the peak height corresponded to the increase in the 200 spacing of β phase in the X-ray line profile.

Hydrogen atoms in the β phase were detected by both the internal friction measurement and X-ray diffraction analysis. It was observed that the hydrides mainly precipitated at the α/β interface for cathodic charging of the low current density, but precipitated in both the α phase and the β phase for the high current density.

The precipitation amount of hydrides estimated from the X-ray line profile and the peak height at 190-220 K in the internal friction versus temperature curve increased with increasing charging time for the high current density. Consequently, the peak was considered to be related to the hydrides. The hydrides were detected by internal friction, though it was difficult to detect the hydrides by using X-ray diffraction analysis for the low current density.

(Received November 9, 1984)

Keywords: titanium base alloy, hydride, internal friction, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, hydrogen

I. 緒 言

$\alpha + \beta$ 型の Ti-6Al-4V 合金は、溶接欠陥あるいは機械加工きず等によって鋭い切欠を有する場合、大気中および水素雰囲気において残留応力等の引張応力が負荷されると、水素誘起割れによる遅れ破壊が生じる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この水素誘起割れは、水素化物(ハイドライド)が重要な役割を演じているとされている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかしながら Ti 合金の水素誘起割れ破面およびその近傍に存在していると考えられている水素化物は、未だ検出されていない。これは水素化物の析出量が少なく、しかも非常に薄いためと考えられている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

水素を添加した $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金の固溶水素の問題に関しては内部摩擦⁽⁸⁾⁽⁹⁾および X 線回折⁽¹⁰⁾によって検討され、水素化物の観察は、Boyd⁽¹¹⁾はじめ Hammond ら⁽¹²⁾によって行なわれている。しかしながら破面近傍のように表面近傍に水素濃度分布が生じている場合の水素の固溶および水素化物の析出挙動について、X 線回折および内部摩擦測

定の両面から、比較検討された報告はほとんどない。

本研究は、拡散係数および固溶量が異なる α 相および β 相の 2 相組織における水素誘起割れの機構を検討する上で重要な、外部からの水素の侵入、固溶および水素化物の析出状況を検出し把握する事を目的とした。すなわち陰極電解法を用いて、各種の電流密度で水素を添加し、X 線回折および内部摩擦測定によって水素の侵入、固溶および水素化物の析出状況を検出し、両手法の特徴を比較検討するとともに、水素化物の析出状況を薄膜による透過電子顕微鏡観察によって調べた。

II. 実 験 方 法

供試材料は 20 mm 厚の鍛造焼鈍した(Mill-annealed) Ti-6Al-4V 合金の受け入れ材である。その化学組成を Table 1 に示す。この材料から、長さおよび幅が 15 mm 厚さ 0.8 mm の寸法の X 線回折用試料および、長さ 115 mm、幅 4.8 mm、厚さ 0.8 mm の内部摩擦測定用試料を

* 大阪大学溶接工学研究所 (Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki, Osaka)

Table 1 Chemical compositions of Ti-6Al-4V alloy (mass%).

Al	V	C	Fe	N	O	H	Ti
6.26	4.15	0.011	0.204	0.0042	0.146	0.0045	Bal

採取した。試料の表面は 1500 番のエメリー紙で研磨した後、アセトンで脱脂、洗浄した。

水素添加は、5% 硫酸水溶液中での陰極電解法を用いた。電流密度は、試料の表面水素濃度を変えるために、 4200 A/m^2 , 500 A/m^2 , および 50 A/m^2 で行ない、各電流密度で種々の時間水素添加を行なった。X線回折は、Cu- $K\alpha$ を用い、35 kV, 15 mA で行ない、ディフラクトメーターを用いて常温 (293 K 以下) で測定した。

内部摩擦測定は約 1 Hz の低周波逆吊り子型ねじり振動法を用い、70 K から 300 K の温度範囲で、0.02 K/s の昇温速度で加熱しながら測定した。

透過電子顕微鏡観察用 (TEM) 試料は、1500 番のエメリー紙で約 $150 \mu\text{m}$ 厚に研磨後、過塩素酸 56 cm^3 , ブチルアルコール 230 cm^3 およびメチルアルコール 580 cm^3 の組成の電解液中、ジェット研磨法で研磨した。研磨温度は 233 K 以下で、14.5 V の電圧で行ない、研磨後、直ちに加速電圧 125 kV の透過電子顕微鏡によって観察した。

III. 実験結果および考察

1. 水素添加に伴う X線回折図形の変化

Fig.1 (a) は Mill-annealed 材の光学顕微鏡組織を示す。白く観察される α 相と黒く観察される β 相から成っている。Fig.1 (b) は水素添加前の透過電子顕微鏡組織を示す。 α 相はわずかに変形しているようである。

Fig.2 は工業用純チタン (C. P. Ti) および Ti-6Al-4V (Mill-annealed) に水素を添加した試料の X線回折図形を示す。C. P. Ti の場合、 α 相のピークのほか、 $2\theta=59^\circ$ (1.030 rad), 71° (1.239 rad), 74° (1.292 rad) 付近に水素化物 γ 相 (TiH_2 あるいは $\text{TiH}_{1.924}$) の析出ピークがみられる。この 2θ の値は ASTM カード (9-371, 25-982, 25-983) による値とほぼ一致している。

Ti-6Al-4V 合金の場合、 γ 相に相当する水素化物の析出を示す 2θ の値は、C. P. Ti に比べて高角度側にシフトしている。 2θ の値が 57° (0.995 rad) 付近に β 相による 200 ピークが生じている。そこで Ti-6Al-4V 合金について、各種電流密度で水素を添加したときの X線回折図形の変化を Fig.3 に示す。

水素添加前 (As-received) の試料では、水素化物によるピークはほとんど認められないが、電流密度が 4200 A/m^2 の場合で、3.6 ks 水素を添加すると、 $2\theta=60.9^\circ$ (1.063 rad) に γ 相による 220 ピークが生じ、7.2 ks, 14.4 ks, 28.8 ks

Fig.1 Microstructure of Ti-6Al-4V alloy.

(a) Optical micrograph.

(b) Transmission electron micrograph.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 4200 A/m^2 for 18.8 ks.

(a) Commercially pure Ti. (b) Ti-6Al-4V alloy.

と水素添加時間の増加とともに、その相対積分強度は大きくなっている。 500 A/m^2 の場合には、220 γ ピークは 28.8 ks 水素を添加した場合、初めて観察された。しかし、 50 A/m^2 の場合、水素化物によるピークは、50.4 ks 水素を添加しても、観察されなかった。このことから、電流密度

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at various current densities for various times.

は表面水素濃度を決定していると考えられる。

β 相の場合、何れの電流密度においても、 β 相の 200 からの回折線は水素添加によりわずかに低角度側にシフトしている。そして水素添加によりそのピークの広がりが生じている。なお、 α 相のピークは水素添加によってほとんどシフトしていない。またそのピークの広がりもほとんど観察されない。

このことから、 $\alpha + \beta$ 相組織に水素を添加した場合、水素は β 相中に優先的に侵入拡散していくと考えられる。

2. 水素添加に伴う内部摩擦曲線の変化

Fig.4 は Mill-annealed 材の水素添加に伴う内部摩擦曲線の変化を示す。50 A/m² および 4200 A/m² いずれの電流密度においても、水素添加時間の増加とともに約 80 K および 190-220 K のピーク高さが増加している。約 80 K におけるピークを見ると、電流密度が高い場合、そのピークは短時間の水素添加によって一定値に飽和する。その飽和値は、電流密度に無関係である。さらにこのピークは純チタン等、 β 相が存在しない場合には全く見られないことから⁽⁸⁾⁽¹³⁾ β 相中の固溶水素量と密接な関係があると考えられる。

190-220 K のピーク高さは、電流密度が高い場合には、水素添加時間の増加とともに急激に増加する。しかし電流密度が低い場合には、そのピーク高さは水素添加の時間が増加してもあまり増加しない。そして、190-220 K における内部摩擦のピークは Fig.3 の $2\theta = 60.9^\circ$ (1.063 rad) における水素化物のピークの増加傾向とよく一致していることから、このピークは水素化物に関係したピークと考えられる。

また 220-260 K にもわずかなピークが認められる。これは水素添加により増加している。

3. β 相中における水素の固溶について

$\alpha + \beta$ 相組織に水素添加を行なった場合、Fig.3 に示したように、 α 相のピークはほとんどシフトしなかったのに対して、 β 相のピークは低角度側にシフトしていた。

そこで水素添加に伴う β 相の 200 面間距離の変化について調べたものが Fig.5 である。なお、本実験の測定精度は ± 0.0005 nm であった。図中 L は材料の圧延方向と直角な面に、LT は圧延方向および板厚方向と直角な面に、そして ST は板厚方向と直角な面に X 線を入射している。

電流密度が 4200 A/m² の場合、板からの試験片の採取方向によってわずかに相違があるが、概ね 200 の面間距離は水素添加とともに増加し、 0.1645 ± 0.0005 nm で一定値になっている。このことは、水素が β 相中に固溶し、格子が膨張していき、そして固溶限 (6000 ppm)⁽¹⁰⁾ で飽和していることを示唆している。電流密度が低い場合には 50.4 ks の水素を添加した場合でも、まだ飽和していない。

Fig.6 は、Fig.4 の約 80 K でのピーク高さと水素添加

Fig.4 Internal friction versus temperature curves for Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 4200 A/m² (a) and 50 A/m² (b) for various times.

Fig.5 200 spacing of β phase versus charging time for Ti-6Al-4V alloy.

Fig.6 Internal friction at about 80 K versus charging time for Ti-6Al-4V alloy.

時間との関係を示したものである。何れの電流密度においても、水素添加時間の増加とともにそのピーク高さは増加し、一定値となっている。そして電流密度が低い場合には、その一定値になるのに長時間を要している。

Fig.5 および Fig.6 を比較した場合、概ねその傾向は一致している。本研究の場合、試験片内部には水素濃度分布が生じており、X線回折は水素を添加した試験片表面について測定しており、内部摩擦測定の場合には表面とともに、かなり試験片内部までの情報を含んでいるものと思われる。

そこで、内部摩擦におけるピークの活性化エネルギーを求めることにした。次式(1)によって、そのピークの活性化エネルギーを求めた。

$$H = R \cdot \ln(\omega_2/\omega_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (1)$$

H : 活性化エネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : 気体定数 ($\text{mol} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : ピーク温度 (K)

ω : 角振動数 ($=2\pi f$)

f : 振動数 (Hz)

τ : 周期 (s), ($=1/f$)

内部摩擦測定用試料の長さは 89 mm と 22 mm の 2 種類を用い、それぞれ 4200 A/m^2 で 3.6 ks 水素添加を行なった。そして、それぞれの試料は 3 回ずつ測定した。試料長さが 89 mm の場合、 $\tau = 0.8687 \text{ s}$, $T = 80.79 \text{ K}$, 試料長さが 22 mm の場合、 $\tau = 0.4625 \text{ s}$, $T = 83.18 \text{ K}$ となり、これをもとに活性化エネルギーを求めると、 $H = 15000 \text{ J/mol}$ となった。

Wasilewski と Kehl⁽¹⁴⁾ の 1273-923 K で求めた β 相中の水素拡散の活性化エネルギー 27800 J/mol, Guiles と Ono⁽⁹⁾ の内部摩擦によって求めた値 (27000 J/mol) および Ju⁽⁸⁾ の値 (23520 J/mol) に比べて低い。この理由として、彼らの低い水素濃度の試料を用いた場合の結果に比べて、本研究では陰極電解による水素濃度分布が生じており試料表面近傍では、かなり高い水素濃度となっているためか、あるいは本合金では酸素が 1460 ppm 含まれており、そのため Nb-H 合金で報告⁽¹⁵⁾されているものと同様不純物の酸素が存在する場合、H-O 対の応力による緩和すなわち酸素周辺での水素の運動効果が生じているためか、あるいは Tanaka と Koiwa⁽¹⁶⁾ が Ti-(V)-H 合金で報告している Ti-H 錯体によるピークと同様に Ti マトリックス中での V-H 錯体の一部生じ、それらの緩和ピークも含まれているかもしれない。そして、このピークの半値幅から求められる活性化エネルギーは Wasilewski⁽¹⁴⁾ が求めた値に比べてかなり低く、15000 J/mol 以下となり、このことから、このピークは複数の緩和ピークを含んでいるものと考えられる。

しかし Fig.5 の X 線回折結果と Fig.6 の結果を比較した場合、このピークは、Ju⁽⁸⁾ および Guiles⁽⁹⁾ が報告している β 相中の水素の Snoek 緩和によるものが、おもなものと考えられるが、その他の緩和ピークも含まれているものと考えられる。

このように表面からの水素濃度分布がある場合の、 $\alpha + \beta$ 2 相組織における β 相中の固溶水素は X 線回折のみでなく、内部摩擦によっても検出され、特に陰極電解法による低電流密度での水素添加の場合、すなわち水素量が少ない場合には、内部摩擦の方が敏感に固溶水素をとらえるようである。

4. $\alpha + \beta$ 2 相組織における水素化物の析出挙動

Fig.3(a) の X 線回折図形において、水素の添加とともに、水素化物 γ 相の相対積分強度が増加していた。そこで本項では陰極電解の電流密度によって水素化物の析出が α 相、 β 相いずれで生じるのかを検討すると共に、Fig.4 で示した内部摩擦の 190-220 K でのピークとの関係について検討した。

まず、X 線回折について、Fig.3 の α 相、 β 相および水素化物 γ 相のそれぞれの相の体積率と水素添加時間との関係を求めることにした。それぞれの体積率は次の式(2)から求めた⁽¹⁷⁾。

$$\left. \begin{aligned} C_{\beta} &= (I_{\beta}/R_{\beta})/S \\ C_{\gamma} &= (I_{\gamma}/R_{\gamma})/S \\ C_{\alpha} &= 1 - (C_{\beta} + C_{\gamma}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$S = I_{\alpha}/R_{\alpha} + I_{\beta}/R_{\beta} + I_{\gamma}/R_{\gamma}$$

$$R = (1/V^2) * \{ |F|^2 * P * (1 + \cos 2\theta) / (\sin \theta * \cos \theta) \} * \exp(-2M)$$

$C_{\alpha}, C_{\beta}, C_{\gamma}$: それぞれの相の体積率
 θ : Bragg 角
 V : 単位胞の体積, F : 構造因子, P : 多重度因子
 $\exp(-2M)$: 温度因子

Fig.7 はそれぞれの相の体積率と水素添加時間との関係を示したものである。なお、 α 相および β 相の温度因子は、Averbach らが求めているものを用い⁽¹⁸⁾、水素化物についてはそれらの相と同様と考え 0.375 として計算した。

電流密度が 4200 A/m² と高い場合には、 γ 相の析出とともに、 α 相の体積率および β 相の体積率が低下している。 α/β 界面の α 相側のみでなく β 相中に水素化物が析出することを意味している。しかし、500 A/m² の場合、 γ 相の析出によって α 相の体積率は低下するが、 β 相の体積率は一定である。このことは、 α/β 界面の α 相側にのみ、 γ 相は析出している事を意味している。さらに 50 A/m² の場合には、50.4 ks 水素を添加しても γ 相は検出されなかった。

そこで水素化物の析出場所を明らかにするため、透過電

Fig.7 Volume fractions of α phase, β phase and γ hydride phase versus charging time for Ti-6Al-4V alloy.

子顕微鏡観察を行なった。本研究で用いた材料の場合、X線回折の情報、すなわちX線有効浸透深さを計算すると、表面から約 8 μ m であった。そこで表面近傍の水素化物の析出形態を調べるため、233 K 以下の温度で、電解研磨によって試料厚さを約 10 μ m にした後、4200 A/m² で 14.4 ks 水素を添加し、そしてさらに電解研磨によって薄膜にした。その試料の透過電子顕微鏡組織を Fig.8 に示す。Boyd⁽¹¹⁾が観察した結果と同様の γ 水素化物が観察される。この水素化物が Fig.7 のX線回折における水素化物として検出されたものと考えられる。

次に $\alpha + \beta$ 2 相合金、特に本合金のように β 相が α 相を連続的に包囲している場合には、水素は主に β 相中に拡散し試料内部にまで侵入し、そして α/β 界面の α 相側に水素化物が析出すると予想される。試料の少し内部における水素化物の析出場所を調べるため、エメリー紙で 150 μ m の厚みに研磨した試料を用い、両面から水素を添加した。そしてその試料を電解研磨により薄膜にし、そして透過電子顕微鏡観察を行なった。

Fig.8 Transmission electron micrograph for Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 4200 A/m² for 14.4 ks.

Fig.9 は 500 A/m² で 3.6 ks 水素を添加した場合の透過電子顕微鏡組織を示す。Fig.9(a) に示すように、 α/β 界面の α 相側に水素化物 γ 相が析出しており水素化物は、 α/β 界面から α 相に向かって多数、針状に析出している。また、Fig.9(b) に示すように、水素化物は Pittinato と Hanna⁽¹⁰⁾ の報告と同様 α/β 界面の近傍に微細に析出しており、その領域の制限視野電子線回折から extra spot が見られ、その spot から得られる暗視野像では、Fig.9(c) に示すように γ 相が観察されている。

Fig.10 は 4200 A/m² で 14.4 ks 水素を添加した場合の透過電子顕微鏡組織を示す。水素化物は α/β 界面から α 相側に成長しており、さらに β 相中にも微細に水素化物が析出している。このような水素化物は Hammond ら⁽¹²⁾ により α 相中でも観察されている。電流密度が高い場合には、水素化物は α 相、 β 相両相に析出する。これは、Fig.7 のX線回折結果から得られた事実と一致している。そして内部摩擦測定試験片の場合には試料表面だけでなく

Fig.9 Transmission electron micrographs for Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 500 A/m² for 3.6 ks.

(a) and (b) : Bright field image. (c) : Dark field image.

Fig.10 Transmission electron micrograph for Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 4200 A/m² for 14.4 ks.

内部にも生じている水素化物をも検出しているものと思われる。

Fig.11 は Fig.4 の内部摩擦曲線における 190-220 K での水素化物に起因するピークの変化を示す。水素添加時間の増加とともにそのピーク高さは増加し、そして一定値に

Fig.11 Internal friction at 190 K-220 K versus charging time for Ti-6Al-4V alloy.

なる。この値は電流密度が高いほど、高くなっており、水素化物の析出が多いことを示唆している。

Ti 水素化物は内部摩擦測定では 1073 K からの冷却中 383 K において析出するとの報告があり⁽¹⁹⁾、この 190-220 K におけるピークは水素添加によってすでに析出した水素化物の体積率に関係していると考えられる。Ju⁽⁸⁾はこの場合の活性化エネルギー (46200 J/mol) を求め、このピークが α 相中の水素の緩和ピークと考えている。本研究の場合も振動数を変化させて測定したところ、46000 J/mol が得られた。この活性化エネルギーは α 相中の水素拡散の活性化エネルギー 52000 J/mol⁽¹⁴⁾、46000 J/mol⁽²⁰⁾、55000 J/mol⁽²¹⁾ に近くなっている。しかしながら、Ti 水素化物中の水素拡散の活性化エネルギーも 49000 J/mol⁽²²⁾ として報告されている。このピークが α 相中の水素の緩和ピークであるならば Fig.6 に示した β 相の場合と同様に内部摩擦値は電流密度に関係なく、一定値になると考えられる。しかし Fig.11 に示したように電流密度が高い程、その一定値は高くなっている。このピークは Fig.7 に示した X 線回折結果と同様各種体積率中における Ti 水素化物 (fcc の γ 相) 中の水素の応力誘起拡散にもつづくものと考えられる⁽²³⁾。

さらに、この試料を Ar 雰囲気において、623 K に加熱後、60 K まで冷却し内部摩擦を測定すると Fig.12 に示すように 190-220 K および 220-260 K のピークは著しく高くなっている。これは水素化物がこの加熱によってさらに析出したことを示唆しており、光学顕微鏡観察においても水素化物の析出が多いことを確認している。

このように、水素添加にともなう Fig.7 の X 線回折結果における水素化物の析出量の増加と Fig.11 の内部摩擦における 190-220 K でのピークの増加傾向とはよく対応している。

220-260 K のピークについては、水素化物は α 相に比べて 17.2% の体積増加⁽¹⁰⁾ があることから、水素化物の周囲の α 相にひずみを生じ、Tung と Sommer⁽²⁴⁾ のように α 相中の転位と水素の相互作用によるものかもしれない。

Fig.12 Internal friction versus temperature curves for Ti-6Al-4V alloy cathodically charged at 500 A/m².

水素添加の電流密度が 50 A/m² と低い場合には, Fig.3 に示した X 線回折結果では水素化物の析出がとらえられないのに対して, 内部摩擦の場合には, Fig.4 に示したように, 水素化物の析出を敏感にとらえている。

IV. 結 言

本研究は, $\alpha + \beta$ 2 相組織の Ti-6Al-4V 合金に陰極電解法を用いて水素を添加した場合の, 水素の侵入状況と水素化物の析出状況を, X 線回折, 内部摩擦測定および薄膜による透過電子顕微鏡観察によって調べたものである。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) $\alpha + \beta$ 2 相組織に水素を添加した場合, X 線回折図形における α 相のピークはいずれの電流密度においても, ほとんどシフトしないのに対して, β 相のピークは, 低角度側にシフトする。 β 相の 200 面間距離は水素添加時間の増加とともに大きくなり, そして一定値になる。

したがって, $\alpha + \beta$ 2 相組織の場合, 試料表面から水素添加された場合, 水素は主に β 相中に侵入する。この傾向は内部摩擦における約 80 K に生じるピークの増加と対応する。内部摩擦における約 80 K でのピークは β 相中の水素の緩和ピークであり, β 相中の固溶水素を表わしている。そして X 線回折法よりも内部摩擦の方が β 相中の固溶水素を敏感にとらえる。

(2) 水素を添加しない場合, α 相および β 相のみの X 線回折ピークが認められたが, 水素を添加すると, $2\theta = 60.9^\circ$ (1.063 rad), 72° (1.257 rad) 等に水素化物 γ 相の析出による新しいピークが生じ, このピークは水素添加時間が長い

ほど, また電流密度が高いほど高くなる。

この傾向は内部摩擦における 190-220 K でのピークの増加傾向とよく対応した。このピークは水素化物中の水素の応力誘起拡散によるものと考えられた。そして水素化物の検出においても内部摩擦測定の方が X 線回折法に比べて敏感である。

(3) 電流密度が低い場合, 水素化物は α/β 界面の α 相側および α 相中に析出する。電流密度が高い場合, 水素化物は α/β 界面の α 相側だけでなく, β 相中にも析出する。

終わりに本研究の遂行にあたり, ご協力を得た当時の本学学生の三井貴之君および今鷹利之君に感謝します。また本研究の一部は文部省科学研究費によった事を記し, 謝意を表します。

文 献

- (1) R.R. Boyer and W.F. Spurr : Metall. Trans. A, **9A** (1978), 23.
- (2) J.L. Waisman, R. Trooky and G. Sines : Metall. Trans. A, **8A** (1978), 1249.
- (3) D.A. Meyn : Metall. Trans., **5** (1974), 2405.
- (4) H. G. Nelson, D. P. Williams and J.C. Stein : Metall. Trans., **3** (1972), 469.
- (5) H.G. Nelson : Metall. Trans., **7A** (1976), 621.
- (6) D.A. Meyn : Metall. Trans., **8** (1972), 2302.
- (7) G.H. Koch, A. J. Bursle and E.N. Pugh : Hydrogen Met., Proc. Int. Congr., 2nd, 2, 3D4 (1978), 6.
- (8) D.J. Ju : J. Phys. Colloq., C5-Pt. 2 (1981), 775.
- (9) N.L. Guiles and K. Ono : Eff. Hydrogen Behav. Mater., Proc. Int. Conf., USA, (1975), 666.
- (10) G.F. Pittinato and W.D. Hanna : Metall. Trans., **3** (1972), 2905.
- (11) J. D. Boyd : ASM (Amer. Soc. Metals) Trans. Quart., **62** (1969), 977.
- (12) C. Hammond, R.A. Spurling and N.E. Paton : Metall. Trans. A, **15A** (1984), 813.
- (13) T. Enjo and T. Kuroda : Hydrogene Mater., Congr. Int., 3rd, **1** (1982), 161, Paris, Fr.
- (14) R.J. Wasilewski and G.L. Kehl : Metallurgia, **11** (1954), 225.
- (15) C. Baker and H.K. Birnbaum : Acta Metall., **21** (1973), 865.
- (16) S. Tanaka and M. Koiwa : J. Phys., Colloq., C5-Pt. 2 (1981), 781.
- (17) B. D. Cullity : Elements of X-ray diffraction, addison-wesley publishing, London, (1978), 411.
- (18) B. L. Averbach, M. F. Comerford and M. B. Bever : Trans. AIME, **215** (1959), 682.
- (19) I.G. Ritchie and K.W. Sprungram : Scr. Metall., **16** (1982), 1423.
- (20) H. Kitada and S. Koda : Scr. Metall., **8** (1969), 583.
- (21) Syschikov : Metalloued Term. Obrab Metal, **5** (1970), 66-8.
- (22) C. Korn and D. Zamir : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 489.
- (23) 染野 壇, 長崎久弥, 宮坂禎輝 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 957.
- (24) P.P. Tung and A.W. Sommer : Acta Metall., **22** (1974), 191.