Ti-6Al-4V 合金の水素チャージによる表面剝離挙動*

劉 建平** 中 佐 啓治郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 11 (1990), pp. 1261-1269

Surface Peeling of Ti-6Al-4V Alloy Specimens during Hydrogen Charging*

Jianping Liu** and Keiji Nakasa***

The behavior of hydride peeling during hydrogen charging in sulfuric acid solution was investigated on the Ti-6Al-4V alloy specimens with different metallographic structures. In addition, an X-ray diffraction analysis was carried out to clarify the hydride formation process near specimen surface.

The amount of hydride peeling increased monotonically with increasing hydrogen charging time. In the specimens with coarse acicular $\alpha+\beta$ structure, the hydride peeled more severely, while in the specimens with granular $\alpha+\beta$ the amount of peeling was small. When the hydride peeling occurred stably, the surface of the specimens with coarse acicular $\alpha+\beta$ structure was almost composed of hydride, and the amount of hydride decreased sharply with increasing depth, x , to almost zero at $x \approx 1$ mm. In the specimen with granular $\alpha+\beta$ structure, on the other hand, the surface consisted of a mixture of hydride and α phase, and the amount of hydride decreased gradually with increasing depth. The peeled powder was almost hydride independently of structures. The reason for the larger peeling amount of the specimen with coarse acicular $\alpha+\beta$ seemed to be that the β phase with a large diffusion coefficient of hydrogen was divided by long and narrow α phases, and the hydrogen diffusion from the surface to the inside of the specimen was obstructed, i.e. hydride was formed only near the specimen surface, and the sharp gradient of internal compressive stress in the thickness direction due to volumetric expansion of hydride resulted in the large amount of surface peeling.

(Received June 11, 1990)

Keywords: surface peeling, Ti-6Al-4V alloy, metallographic structure, hydrogen charging, hydride formation, X-ray analysis

I. 緒 言

チタン合金は比強度が高く、しかも耐熱性および耐食性にすぐれているが、水素との親和力が強いので、チタン合金を水素雰囲気中に置いた場合、表面に水素化物を形成する⁽¹⁾⁽²⁾。水素化物の膨張比すなわち Pilling-Bedworth 比は約1.2で⁽¹⁾、水素化物自体は圧縮の応力を受けるため、脆い水素化物が表面から剝離して、部材の表面損傷と寿命低下を生じることが考えられる。そこで本研究では、水素化物形成による剝離に対してどのような組織が抵抗を有するかを明らかにするため、Ti-6Al-4V 合金のミクロ組織を

熱処理によって種々に変化させ、電解水素チャージ法により所定の時間水素を添加し、表面剝離挙動を調べた。

II. 実 験 方 法

1. 試料および熱処理

供試材は $\alpha+\beta$ 型の Ti-6Al-4V 合金で、その化学組成を Table 1 に示す。受入れ状態は板厚 10 mm のミルアニーリング材で、この材料より Fig. 1 に示す方向に、長さ 40 mm、幅 10 mm、厚さ 5 mm の板状試料および長さ 40 mm、直径 9.5 mm の丸棒試料を切出したのち、Fig. 2(b) に示す熱処理を行った。A 材は Fig. 2(a) に模式的に示す平衡状態図において、 β 相温度域の 1323 K (A 点) で、B 材は β トランザス以下 M_s 点以上の 1223 K (B 点) で、また E 材は M_s 点以下の 1073 K (E 点) で、それぞれ 3.6 ks 保持後水冷し溶体化処理した。F 材は β トランザス以下 M_s 点以上の 1223 K (F₁ 点=B 点) で溶体化処理後、 β

Table 1 Chemical composition of specimen (mass%).

Mark	C	H	O	N	Fe	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V	0.01	0.005	0.09	0.01	0.15	5.96	4.09	Bal.

* 1990年4月日本金属学会春期大会に発表

** 広島大学工学部研究生 (Research Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

*** 広島大学工学部 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

Fig. 1 Plate and round-bar specimens and their cutting directions.

トランザス以下 M_s 点直上の 1173 K (F_2 点) で溶体化処理した、いわゆる二重溶体化処理材である。以上の 4 種の材料とも溶体化処理後、表面の酸化層を除去するため、板状試料の場合厚さ 3 mm に、また丸棒試料の場合直径 8.5 mm に切削加工し、823 K で 14.4 ks 時効処理後さらに表面をエメリーペーパーで #700 まで研磨し試験片とした。なお、各試料の引張り諸性質(標点間距離 30 mm、幅 6 mm、厚さ 2.5 mm の平滑試験片から求めた)とロックウェル硬さを Table 2 に示す。A 材の硬さが最も大きい、引張り試験においては脆性破壊するので、引張り強さはみかけ上他の材料より小さくなっている。

Fig. 3 に板状試験片 (Fig. 1 の斜線を引いた S-L 面) の光学顕微鏡組織写真を示す。A 材 (1323 K S.T.) の組織は、 β 相温度域から急冷することで得られる粗大な針状の準安定 α' マルテンサイト相が時効によって針状の $\alpha + \beta$ 相に分解したものである。B 材 (1223 K S.T.) の組織は、初析 α 相 (白色) と針状 $\alpha + \beta$ 相の混合組織である。E 材 (1073 K S.T.) の組織は、粒状初析 $\alpha + \beta$ 相からなっており、時効により β 相中に細かい α 相が析出している。F 材 (1223 K + 1173 K S.T., 二重溶体化処理材) の組織は、1 次溶体化処理によって生じた粒状の初析 α 相と針状 α' 相のうち、針状組織が 2 次溶体化処理によって粗大化するとともに粗大な針状組織の間に微細な針状組織が存在している。また、B 材および E 材中の初析 α 相は等軸ではなく、とくに E 材の組織には圧延組織が大きく残っている。

Fig. 2 (a) Schematic equilibrium phase diagram of titanium alloy. (b) Heat treatments of specimens.

2. 水素チャージ法および剥離量の測定

試験片の水素チャージは、Fig. 4 に示すような装置を用いて行った。すなわち 303 K に保持した 0.5 kmol/m³ (1 規定) の H₂SO₄ 水溶液中で、板状試験片の場合には試験片中央部の片面 15 mm × 10 mm を、丸棒試験片の場合には試験片中央部幅 10 mm の円周全面を陰極とし(その他の試験片表面はビニールテープで被覆して絶縁した)、白金線を陽極として電解水素チャージ法(チャージ電流密度 3000 A/m²)により水素を添加した。電解液は長時間使

Table 2 Tensile properties and hardness.

Mark	Solution treatment temperature	Yield stress σ_{ys} /MPa	UTS σ_B /MPa	Elongation ϕ /%	Hardness H_{RC}
A	1323 K S.T.	—	865	—	42.1
B	1223 K S.T.	1091	1159	2.4	38.8
E	1073 K S.T.	901	975	8.4	32.0
F	1223 K + 1173 K S.T.	961	1051	4.4	36.4

Fig. 3 Optical microstructures of specimens. (a) 1323 K solution treated (material A), (b) 1223 K S.T. (material B), (c) 1073 K S.T. (material E) and (d) 1223 K+1173 K S.T. (material F).

Fig. 4 Hydrogen charging apparatus.

用すると劣化するので約 173 ks (48 h) チャージするごとに新しい電解液と交換した。なお、電解液の状態の違いが各試料に同じ影響を与えるようにするため、Fig. 4 に示す

電解槽(ビーカー)を 4 個用意し、それぞれに A, B, E および F 材の試料を入れて、それらを直列につなぎ、同じ電解液を用いて同じ電流を流し、同時に実験を行った。試験片を所定の時間(ほぼ 173 ks (48 h)) ごとに取り出して水洗・乾燥し、精密天秤で試験片の重量を測定した。重量測定の際には、試験片のブラッシングなどの処理は行っていない。剝離量 w は、水素チャージ前の試験片の重量と各チャージ時間における試験片重量の差をチャージ全表面積で割って計算した、単位面積あたりの平均の重量減少で定義した。なお、チャージ時間が 86.4 ks (24 h) のチャージ初期においては、まだ剝離が生じないで水素化物の形成および水素の固溶による試験片の重量増加が生じている場合もあったが、その量は、その後の剝離量に比べて小さいので無視した。

3. X 線回折

板状試験片の剝離表面および剝離粉に形成された水素化物の種類と量を調べるため、微小領域 X 線回折装置(日本電子(株)製 JDX-MAP2)により X 線回折(ターゲット Cu, 電圧 40 kV, 電流 150 mA, ビーム直径 100 μm)を行った。また、剝離が生じる過程を明らかにするため、各試験

片中央部を3点曲げで破断して走査型電子顕微鏡により破面観察を行うとともに、破断面の凹凸をエメリーペーパーで研磨して平坦にし、試験片チャージ表面から板厚方向にX線回折を行った。

III. 実 験 結 果

電流密度 $i_c = 3000 \text{ A/m}^2$ で水素チャージした試料の重量を所定の時間ごとに測定し、これをチャージ全面積で割って計算した単位面積当りの平均剥離量 w とチャージ時間 t_c の関係を求めた。板状試験片について得られた代表的な結果を Fig. 5 に示す。どの試料でも、チャージ時間 t_c の増加とともに剥離量 w は単調に増加している。粗大な針状 $\alpha + \beta$ 組織を有する A 材および粒状初析 α 相と針状 $\alpha + \beta$ 組織を持つ B 材に比べ、粒状初析 $\alpha + \beta$ 相を有する E 材は剥離量がかなり少ない。また、二重溶体化処理した F 材は針状組織を有しているにもかかわらず E 材と同様に剥離量が少ない。

Fig. 6 に水素チャージ終了後(チャージ時間 $t_c = 3.2 \times 10^3 \text{ ks}$)の板状試験片の表面および側面の写真を示す。A 材の剥離面は凹凸が大きいが、チャージ面全体にわたってほぼ均等に剥離している。B 材は A 材と同様表面全体がほぼ均一に剥離しているが、表面の凹凸は A 材に比べてはるかに小さい。E 材および F 材では剥離面の凹凸は小さいが、チャージ面全体が均一に剥離するのではなく、側面をビニールテープでコーティングしてあるにもかかわらず角部での剥離が著しい。そこで次に、角度が無く、試験片形状の因子が剥離量に影響しないと思われる丸棒試験片を作製し、これについて実験を行った。

Fig. 7 は、丸棒試験片について得られた結果の例である。これによると、全体的には、板状試験片と同様に A 材と B 材、E 材と F 材がそれぞれ似たような剥離量を示し、粗い針状組織を多く含む A 材および B 材では剥離が

Fig. 5 Relations between amount of peeling and hydrogen charging time for plate specimens.

Fig. 6 Surface and side view of hydrogen charged specimens ($i_c = 3000 \text{ A/m}^2$, $t_c = 3.2 \times 10^3 \text{ ks}$).

Fig. 7 Relations between amount of peeling and hydrogen charging time for round-bar specimens.

生じやすい。Fig. 8 は、Fig. 7 の結果を求めたのちの丸棒試験片(チャージ総計時間 $t_c = 3.3 \times 10^3 \text{ ks}$)とピーカーの底に沈澱していた剥離粉(濾紙で集めた)の写真である。A 材の剥離面は板状試験片と同様凹凸は大きいが、剥離は全面にわたって均一に生じている。剥離粉も4つの材料の中で最も大きく、剥離面の様子に対応している。B 材も板状試験片の場合と同様表面全体が均一に剥離しているが、面の凹凸の程度も剥離粉の大きさも A 材に比べるとかなり小さい。E 材では、圧延面と平行な面(L-T 面)の方が圧延方向に垂直な面(S-T 面)よりもかなり剥離してい

Fig. 8 Hydrogen charged specimens and peeled powder ($i_c=3000 \text{ A/m}^2$, $t_c=3.3 \times 10^3 \text{ ks}$).

たが、剝離表面も剝離粉も A 材および B 材の場合に比べはるかに微細である。F 材の剝離表面および剝離粉は E 材よりやや粗いが、A 材および B 材よりかなり細かい。また E 材のようにある面だけが著しく剝離するようなことはなかった。

IV. 考 察

1. 剝離面の観察

Fig. 9 は、チャージ時間 $t_c=3.2 \times 10^3 \text{ ks}$ の板状試験片について、剝離表面を走査型電子顕微鏡で観察した写真である。Fig. 5 によると、チャージ時間 t_c と剝離量の関係を示す曲線の勾配は、 $t_c=1.5 \times 10^3 \text{ ks}$ 以後ではほぼ一定であり、 $t_c=3.2 \times 10^3 \text{ ks}$ の試料表面は、定常的に剝離が生じている表面の典型と考えてよい。Fig. 9 によると、肉眼で見ると凹凸の大きかった A 材の表面は、電子顕微鏡写真で見ると、針状組織に沿った比較的平坦な剝離が生じている (Fig. 9(a))。B 材 (Fig. 9(b)) の剝離表面の凹凸は、細かくて深い凹みが多く見られる E 材 (Fig. 9(c)) に比べると平坦である。F 材 (Fig. 9(d)) も E 材と同じような剝離形態であるが、E 材よりも凹みの径は大きい。Fig. 3 の光学顕微鏡組織、Figs. 6 および 8 の剝離のマクロ的形態と剝離粉の大きさなどを考慮すると、粗い針状組織を有する A 材では、針状組織に沿った大規模な剝離が生じているが、粒状組織を有する E 材では α 相粒子に相当する小さな単位で剝離が生じていることになる。

Fig. 9 Photographs of peeled surface obtained by scanning electron microscope (SEM). (a) material A, (b) material B, (c) material E, (d) material F.

2. 水素化物の板厚方向分布

水素化物の剝離量が組織によって異なる理由を考えるために、 $t_c = 3.2 \times 10^3$ ks 水素チャージした板状試験片を曲げ破断させ、破面を研磨して平坦にしたのち、試料表面から厚さ方向に一定の深さ x ごとに位置を決めて微小領域 X 線回折装置(ビーム直径 $100 \mu\text{m}$)により X 線回折を行い、水素化物の分布を調べた。Fig. 10 は、A 材について得られた回折パターンである。図中 α 相は稠密六方格子の母相、 γ 相は面心立方格子の水素化物($\text{TiH}_{1.5} \sim \text{TiH}_{1.99}$)、 δ 相は面心正方晶の水素化物(TiH_2)である。これによると、 γ 相のピークは表面からの深さ x の増加とともに低くなっているが、 δ 相のピークは $x = 250 \mu\text{m}$ で極大となっている。つぎに、それぞれ α 相、 γ 相および δ 相についてピーク強度の最も強いもの $I_\alpha(10\bar{1}0)$, $I_\gamma(111)$, $I_\delta(111)$ を選び(β 相のピーク強度は小さいので無視した)、3 つのピーク強度の総和 ΣI_i ($i = \alpha, \gamma, \delta$) に対する各相のピーク強度 I_i の比(相対強度) $I_i / \Sigma I_i$ を計算し、表面からの深さ x と相対強度の関係を 4 つの材料について求めた結果を Figs. 11 および 12 に示す。なお、角部の剝離が大きかった E 材について、角部から内部へ X 線分析をしても同様な結果が得られた。まず Fig. 11 の I_γ については、剝離量の大きかった A 材および B 材では表面の γ 相は多いが、 x の増加とともに急激に減少して、 $x = 1 \text{ mm}$ 付近では水素化物は検出されなくなる。このように、 γ 相の量の深さ方向

Fig. 10 X-ray diffraction patterns at various distance from peeled surface, x .

Fig. 11 Relations between relative X-ray intensity (γ phase) and distance from peeled surface.

Fig. 12 Relations between relative X-ray intensity (δ phase) and distance from peeled surface.

の勾配は大きい。一方、剥離量の少なかった E 材および F 材では、表面の γ 相の量は A 材および B 材の半分以下であり、しかも $x=2\text{ mm}$ でもなお水素化物が試料中に存在していることが分かる。次に Fig. 12 によると、A 材および B 材では I_δ は x の増加とともに最初増加し、 $x=0.2\text{ mm}$ 付近で極大値をとり、その後単調に減少して $x=1\text{ mm}$ 付近で検出されなくなる。これに対し E 材および F 材では、 I_δ は試験片表面にごく近い位置で極大値をとり、その後 x の増加とともに減少するが、 $x=2\text{ mm}$ でも I_δ は消失していない。このように δ 水素化物は、自由表面よりも静水圧圧縮応力の大きい材料内部で安定に形成されるようである⁽³⁾。以上のことから、E 材および F 材に比べて A 材および B 材では、表面での水素化物の量が多く、しかも表面から内部への水素化物の量の勾配も大きいことが分かる。

Fig. 13 Percentage of relative X-ray intensity of peeled surface and peeled powder.

3. 剥離粉の X 線分析

Fig. 13 に、剥離表面と剥離粉における α , γ , δ 各相のピーク強度の割合を示す (β 相の存在は無視してある)。これによると A 材および B 材の剥離表面には γ 相に混じって一部 δ 相が存在するのにに対し (α 相は存在しない) 剥離粉には δ 相がほとんど存在せず大部分が γ 相になっている。E 材および F 材では、剥離表面に α , γ , δ 各相が存在するが、剥離粉の大部分は γ 相である。このことより次のことが分かる。まず、A 材および B 材では、チャージ表面の α 相がすべて水素化物 (γ 相 + δ 相) になって初めて剥離が生じるが、その場合、2 つの水素化物のうち γ 相のみが脱落することとは考えにくいから、 γ + δ 水素化物が脱落すると同時に δ 相が γ 相に変化したものと思われる。前述のように δ 水素化物は圧縮応力が存在する場合に安定であり、剥離が生じて圧縮応力が殆ど消失すると、 δ 水素化物が γ 水素化物に変化するものと思われる。なお A 材の剥離粉は大きく、X 線回折では剥離粉の表面のみを分析している可能性が考えられたので、剥離粉を乳鉢ですりつぶして微粉化して分析したが、やはり γ 相のみしか検出されなかった。一方、E 材については、 α 相を含む水素化物が剥離し、 δ 相が γ 相に変化したものと思われる。 α + β 2 相合金では、水素化物は α 相と β 相の境界で生じるので⁽⁴⁾、 β 相が連続していて水素が材料内部へ拡散しやすい E 材では、 α 相すべてが γ または δ 相に変態しないままで剥離が生じたものと思われる。また、F 材では β 相を含む γ 相と δ 相が剥離し、 δ 相の大部分が γ 相に変態したものと思われる。

4. 破面観察

Fig. 14 は、 $t_c = 3.2 \times 10^3\text{ ks}$ チャージした A 材の板状試験片を曲げ破断し、破面を走査型電子顕微鏡で観察したも

Fig. 14 SEM fractographs of material A. (a) total view, (b) region I, (c) region II.

Fig. 15 SEM fractographs of material E. (a) total view, (b) near peeled surface, (c) center of specimen thickness.

のである。Fig. 14(a)の低倍率写真によると、表面近傍に3つの異なる破面領域Ⅰ、ⅡおよびⅢが存在する。領域ⅠおよびⅡの破面の拡大図をFig. 14(b)および(c)に示す。領域Ⅰ(チャージ面近傍)の破面はほぼ平らな脆性破面であり、Figs. 11および12のX線回折の結果から、水素化物相が割れの経路となったと考えられる。領域Ⅱの破面には、針状組織が現れたブロックがあり、これは水素の固溶の影響により旧 β 相粒界に沿って割れが生じた破面と思われる。領域Ⅲの破面はやや延性的であり、針状組織を横切って粒内破壊が生じていると思われる。

また、B材の破面は省略するが、表面近傍に2つの異なる破面が存在していた。すなわち、チャージ表面付近ではA材と同様、水素化物がき裂伝播経路となったと考えられる平らな部分があり、表面からの距離が遠い部分(X線回折によると水素化物はもはや検出できない領域)では、粗いディンプル破面であった。

Fig. 15(a)はE材のチャージ表面近傍の破面で、AおよびB材と異なり、明瞭な境界は存在せず、表面のごく近傍の破面(b)は、試験片板厚中央部近辺の破面(c)よりも、やや平坦な程度である。これはX線回折の結果(Figs. 11および12)、水素化物の板厚方向分布がゆるやかであることに対応している。なお、F材についてもE材と同様明瞭な破面形態の変化は存在せず、チャージ表面付近は板厚中央部近傍に比べてやや平坦な破面になっていた。

5. 剥離の機構と組織の関係

剥離量におよぼす組織の影響は複雑であるが、粒状 $\alpha+\beta$ 相を有する組織(E材)よりも針状 $\alpha+\beta$ 組織を有する組織(A材、B材)の方が、また細かい針状 $\alpha+\beta$ 組織を有する組織(F材)よりも粗い針状組織を有する組織(A材、B材)の方が剥離が生じやすい理由を考えてみる。まず、

Fig. 16 Schematic distribution of hydrogen atom and hydride in (a) material A with acicular $\alpha+\beta$ and (b) material E with granular $\alpha+\beta$.

β 相は α 相に比べ水素の固溶量が大きく⁽⁵⁾、しかも水素の拡散係数も大きい⁽⁶⁾。また β 相は常温では水素化物を形成しないので、もっぱら水素を試料内部へ輸送する通路としての役割をはたすのみと考えられる。Fig. 16に模式的に示すように、針状組織(a)では β 相が針状の α 相で分断されていて材料内部への水素の拡散が妨げられるため、Figs. 11および12のように表面付近で多くの水素化物が形成されるとともに、水素化物の分布の勾配が大きくなったものと思われる。水素化物の形成は約15%の体積膨張を生じるから、表面での圧縮応力および表面から深さ方向への圧縮応力の勾配も大きくなる。しかもTable 2に示すように、材料の強度はA、B、F、E材の順に大きくA材およびB材では発生した内部応力を塑性変形により緩和することが困難である。以上の2つの理由によりA材およびB材表面に形成された水素化物には大きな圧縮応力が加わって水素化物が自己破砕し、剥離量が多くなったものと考え

えられる。これに対し、 α 相が粒状で (Fig. 16(b)) 粒状 β 相を通して水素が試験片内部へ拡散しやすい E 材や、細かい針状組織のため β 相が連続しやすい F 材では、水素化物の分布勾配がゆるやかで圧縮応力の勾配も小さく、剝離が生じにくかったものと思われる。

V. 結 論

熱処理によってマイクロ組織を種々に変化させた Ti-6Al-4V 合金の板状および丸棒試験片に、 H_2SO_4 水溶液中で所定の時間電解水素チャージし (電流密度 $i_c = 3000 \text{ A/m}^2$)、表面剝離による重量減少を求めた。また、X 線回折によって水素化物の板厚方向分布および剝離粉の成分について調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) 板状試験片および丸棒試験片の場合とも、水素チャージ時間の増加とともに剝離量は単調に増加する。また、針状 $\alpha + \beta$ 組織を多く含む試料で剝離が生じやすく、粒状の $\alpha + \beta$ 組織をもつ試料では剝離量が少ない。粒状 $\alpha + \beta$ 組織を有する板状試験片では角部での剝離が、また丸棒試験片では圧延面と平行な面での剝離が著しい。

(2) 定常的な剝離が生じているとき、針状 $\alpha + \beta$ 組織を有する試料の表面は、 β 相以外はほとんどすべてが水素化物であるが、表面からの深さが増すにつれて水素化物の量は急激に減少し、約 1 mm の深さでは水素化物はほとんど存在しない。一方、粒状 $\alpha + \beta$ 組織をもつ試料では表面

において β 相以外に水素化物と α 相が存在し、表面からの深さが増すと水素化物の量はゆるやかに減少する。また、剝離粉は、どの材料でもほとんど水素化物である。

(3) 針状組織が多いものほど剝離しやすい理由は、水素の拡散係数の大きい β 相が細長い α 相によって分断されているので、材料内部への水素の拡散が妨げられて表面近傍に多くの水素化物が形成されること、水素化物形成にともなう体積膨張により内部圧縮応力の板厚方向の勾配が大きくなることなどのためと考えられる。

終わりに、試験片の作製でお世話になった広田秀徳技官および実験に熱心に取り組まれた酒井真二君 (当時学生、現在：日本電信電話㈱) に感謝いたします。

文 献

- (1) 諸住 高, 水野忠彦: 日本金属学会会報, **16** (1977), 119.
- (2) 圓城敏男, 黒田敏雄: 日本金属学会誌, **49** (1985), 320.
- (3) 中佐啓治郎, 清瀬啓輔, 劉 建平, 日本金属学会誌, **54** (1990), 532.
- (4) G. F. Pittinato and W. D. Hanna: *Matall. Trans.*, **3** (1972), 2905.
- (5) N. E. Paton and J. C. Williams: *Hydrogen in Metals*, Ed. by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, ASM, (1974), 409.
- (6) T. P. Papazoglou and M. T. Hepworth: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 682.