インバー合金の溶接金属割れ発生機構に関する検討*

—インバー合金の溶接に関する検討 (第1報)—

平田 弘征**, 小川 和博**, 本郷 進***, 岩橋 拓***, 山川 武人****,
古賀 信次****, 西本 和俊*****

Mechanism of Hot Cracking in Multi-pass Weld Metal of Fe-36%Ni Invar Alloy*

—Welding of Fe-36%Ni Invar Alloy (I)—

by HIRATA Hiroyuki**, OGAWA Kazuhiro**, HONGOU Susumu***, IWAHASHI Hiroshi***,
YAMAKAWA Taketo****, KOGA Shinji**** and NISHIMOTO Kazutoshi*****

The weldability of Fe-36%Ni alloy (Invar alloy) was investigated to clarify the main factor influential for weld cracking in multi-pass weld metal. The tests were carried out using the Fe-36%Ni plates containing various contents of sulfur. The weld cracking susceptibility was evaluated by double bead longitudinal V-restraint test and restraint weld cracking test using gas tungsten arc welding (GTAW). The ductility of weld metal at an elevated temperature was evaluated by hot ductility test. The crack in multi-pass weld metal occurred in the grain boundary away from the fusion boundary of the subsequent weld pass. From the result of hot ductility test of weld metal, the reduction of area was lower at temperature range from 1073 to 1173K. This range was consistent within the temperature range where cracking portion in the multi-pass weld metal was heated by subsequent weld thermal cycles. Consequently, the crack in the multi-pass weld metal was specified as ductility dip cracking. The ductility dip cracking susceptibility was increased in the higher sulfur content weld metals and sulfur concentration was detected on that crack surface. Further, the oxides and sulfides, such as Mn_2SiO_4 and α -MnS, were very slightly observed on the grain boundary in weld metal. From these results, the ductility dip cracking in weld metal was concluded to be mainly caused by grain boundary embrittlement by segregation of sulfur.

Key Words: Welding, Fe-36%Ni, Invar alloy, Hot cracking, Ductility dip cracking, Sulfur, Segregation

1. 緒 言

近年、エネルギー問題および環境問題を背景とし、石油に比べて埋蔵量が多く、クリーンなエネルギー源である液化天然ガス (以下、LNG) の利用が注目されている。LNGは極低温であるため、従来、受け入れ基地の輸送配管系や貯蔵タンクのメムレン材などには、溶接性および低温靱性等の観点から、オーステナイト系ステンレス鋼が使用されている^{1,2)}。オーステナイト系ステンレス鋼を使用した実際の構造物では、LNG 充填の有無で、約 200K の温度差が生じ、それに起因した熱変形が発生するため、配管系ではループを、また、タンクではコルゲートを付与し、温度差による伸縮を吸収するという構造上の対策がとられている。

Fe-36%Ni からなるインバー合金は、熱膨張係数がオーステナイト系ステンレス鋼に比べると約 1/10 と小さく³⁾、オーステナイト組織を有し、低温靱性や延性にも優れるため、低温流体の貯蔵タンク^{1,2,4)}や輸送配管⁵⁻⁷⁾へのインバー合金の適用が古くから検討されている。しかし、インバー合金がこれまで大型構造物、特に厚板構造物へ広く適用されてこなかった原因の一つに、溶接金属割れが発生しやすいことが古くから知られている。

インバー合金における溶接金属割れ発生およびその機構についてはこれまでに数多くの報告がなされている。しかし、例えば、T. Gottlieb ら⁸⁾や K.A. Yushchenko⁹⁾らは、溶接金属割れが発生しやすいことを指摘しているものの、発生する割れ機構の特定が不十分であった。また、最近では、溶接金属割れが後続パスの溶接熱サイクルにより発生する再熱割れであることが指摘されているものの、その発生要因については、粒界に生成した低融点化合物相の液化⁸⁾、粒界上に存在する介在物による脆化⁹⁾、または、粒界すべり、粒界析出物および粒界波状化の相乗効果⁹⁻¹²⁾に起因する等、諸説が報告されており、割れの発生要因および発生機構については未だ十分に解明されていない。

本研究では、このような背景のもと、インバー合金の多層溶接時に発生する割れの種別および支配因子の特定を行

*原稿受付 平成 13 年 1 月 19 日 平成 12 年度春季全国大会で発表

**正 員 住友金属工業(株) Member, Sumitomo Metal Industries, Ltd

*** 大阪ガス(株) Osaka Gas Co., Ltd

****正 員 川崎重工業(株) Member, Kawasaki Heavy Industries, Ltd

*****正 員 大阪大学大学院 Member, Osaka University

Table 1 Chemical compositions of materials used (mass%).

Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	N	O	Remarks
1	0.008	0.12	0.50	0.0016	0.0009	35.80	0.005	0.0015	Laboratory heats
2	0.005	0.12	0.52	0.0015	0.0011	35.93	0.005	0.0019	
3	0.005	0.12	0.50	0.0011	0.0018	35.71	0.007	0.0018	
4	0.022	0.09	0.40	<0.001	0.001	35.23	0.0004	0.001	
5	0.020	0.09	0.40	<0.001	0.004	35.52	0.0006	0.002	
6	0.002	0.08	0.44	0.004	0.0011	35.87	—	—	Production heat

い、その発生機構について考察する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

Fe-36%Ni をベースに S 量の異なる鋼板を供試材料として用いた。供試鋼板は、実験室にて真空溶解し、熱間鍛造、熱間圧延により成形した後、1103K に 1.8ks、または 1473K に 1.8ks 加熱し、水冷する熱処理を行い、機械加工により、厚さ 10 mm または 12 mm、表面粗さ $100 \mu\text{m}R_{\text{max}}$ の供試鋼板とした。Table 1 に使用した供試鋼板の化学成分を示す。また、供試鋼板を $2' \times 2'' \times 400'$ mm に機械加工し、溶加材として用いた。

さらに、厚さ 9.5 mm の市販 Fe-36%Ni 鋼板も併せて供試鋼板として用いた。Table 1 に化学成分を併せて示す。

2.2 割れ部の組織観察および溶接金属の温度測定方法

9.5 mm 厚さの市販 Fe-36%Ni 鋼板の端部にルート高さ 1 mm、角度 30° の開先を機械加工により設け、溶加材を使用し、入熱約 1.2 kJ/mm にて 3 層の溶接を行った。得られた溶接ビードの裏面側から 10 mm 間隔に、深さを 0.5 mm ピッチで変化させた直径 2 mm の熱電対挿入用の孔を機械加工により設けた。その穴に白金-白金ロジウム熱電対を挿入し、溶接金属に接触させ、耐熱セメントで固定した後に、熱電対挿入用のスリットを設けた板厚 25 mm の SM400 鋼板上に被覆アーク溶接にて四周を拘束溶接した。開先内に前述の溶加材を用いて後続溶接を行い、溶接熱サイクルによる溶接金属内の温度履歴を測定した。試験体から、溶接金属の横断面を機械加工、鏡面研磨、腐食により現出し、光学顕微鏡により組織を観察するとともに、Fig. 1 に示す寸法の側曲げ試験片を採取し、観察面を鏡面研磨、腐食後、曲げ半径 15 mm にてスパン 80 mm の中央部に 5 mm のたわみを生じるまで試験片に曲げ変形を加えた後、光学顕微鏡にて開口した割れの有無を観察した。また、開口した割れ部を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。さらに、多層溶接時の割れ位置と発生温度の関係をより明確にするため、第 2 層まで溶接した継手の側曲げ試験を行った。試験は、前述の開先内に溶加材を用い

Fig. 1 Test specimen for side bend test and schematic illustration of side bend test method.

て初層溶接した後、板厚 25 mm の SM400 鋼板上に被覆アーク溶接にて四周を拘束溶接した試験体の開先内に後続の 1 層溶接を行った継手を作製した。得られた溶接継手から、Fig. 1 に示した側曲げ試験片を採取し、試験片に曲げ変形を加えた後、溶接金属中の割れの有無を観察した。

2.3 高温延性試験方法

12 mm 厚さの供試鋼板を 5 mm まで減厚した鋼板上に入熱約 11 kJ/mm にて TIG 溶接によりビードオンプレート溶接した裏面側から、再びビードオンプレート溶接し、完全溶け込みの溶接継手を作製した。溶接継手から溶接線に直交する方向に溶接金属が平行部となる、平行部長さ 6 mm、平行部径 5 mm の段付きの丸棒試験片を採取し、823~1673K にて高温延性試験を行った。試験は、高周波誘導加熱により、所定の温度まで約 100 K/s で昇温した後、変位速度 6 mm/s で引張破断させ溶接金属の破断絞りを測定した。

2.4 ダブルビードロンジバレストレイン試験による割れ感受性評価方法

多層溶接金属に認められた割れは、後述のように後続の溶接パスによる熱サイクルにより発生する割れであることが明らかとなったため、割れ感受性は、Fig. 2 に模式的に示すダブルビードロンジバレストレイン試験により評価

Fig. 2 Schematic illustration of double bead longitudinal V restraint test method.

した。試験は、供試鋼板から機械加工により作製した $12 \times 50 \times 300$ mm の試験片の長手方向に TIG 溶接により、長さ約 150 mm のビードオンプレート溶接金属を作製した後、その溶接ビードと平行に溶接ビードが約 3 mm 重なる位置にバレストレイン試験溶接を行った。溶接条件は、溶接電流 200 A、溶接電圧 16 V、溶接速度 2.5 mm/s とし、曲げ歪み量は 2% とした。評価は、ビード表面を鏡面研磨後、光学顕微鏡を用いて 50 倍の視野にて、Fig. 2 中に示すように 2 本目の溶接ビードにより、再加熱された溶接金属（即ち、1 本目の溶接ビード内）で生じた割れのみを測定し、その合計長さを割れ感受性とした。

2.5 拘束溶接割れ試験による割れ感受性評価方法

前述のバレストレイン試験は、外部から曲げ歪みを加えて、人為的に割れを発生させる試験であるが、実際の厚板構造材の溶接施工では、溶接による熱歪みが周囲に拘束されることにより生じる拘束応力が割れの要因である。そのため、拘束溶接割れ試験による割れ感受性の評価を行った。試験は、供試鋼板から厚さ 12 mm、幅 50 mm、長さ 100 mm の試験片を機械加工により作製し、その長手方向に、ルート高さ 3 mm、角度 30° の V 開先を機械加工により設けた後、突き合わせて板厚 25 mm の SM400 鋼板上に、被覆アーク溶接にて四周を拘束溶接した。開先内に、母材と同組成の溶加材を使用し、入熱約 1.2~1.35 kJ/mm にて手動 TIG 溶接により多層溶接した。割れの評価は、試験体から Fig. 1 に示した寸法の側曲げ試験片を 8 本ずつ採取し、先端半径 15 mm の棒を用いて、スパン 80 mm の中央部に 5 mm のたわみを生じるまで試験片に曲げ変形を加え、光学顕微鏡にて 50~200 倍の視野にて試験片表

Fig. 3 Optical microstructure of cross section of multi-pass weld metal containing 0.0018% S.

面における開口した割れの有無を検鏡し、1 本でも割れが認められたものは「割れ発生」と定義した。

2.6 割れ破面のオージェ分析試験方法

市販 Fe-36%Ni 鋼板に開先を設け、Table 1 に示す S 量が 0.0018% の溶加材を用いて TIG 多層溶接した溶接金属から深さ 1.2 mm、角度 90° の V ノッチを持つ、外径 3.2 mm、長さ 20.5 mm の試験片を機械加工により採取した。試験片を約 173K に冷却し、超高真空中 (1.3×10^{-3} Pa) で破断させ、破面のオージェ分光 (AES) 分析を実施した。測定条件は、加速電圧 5 kV、試料電流 100 mA とした。

2.7 溶接金属の粒界生成相の同定方法

厚さ 10 mm、幅 100 mm、長さ 150 mm の供試鋼板上に TIG 溶接により、入熱約 1.9 kJ/mm にてビードオンプレート溶接し、溶接金属を作製した。溶接金属から過塩素酸酢酸（過塩素酸 100 ml + 酢酸 900 ml）を電解液として用いた電解研磨法により薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

3. 実験結果

3.1 割れ部のミクロ組織的特徴

S 量が 0.0018% の溶加材を使用し、TIG 溶接により多層溶接した Fe-36%Ni 鋼溶接継手横断面のマクロ観察結果を Fig. 3 に示す。溶接金属中には、初層に近い側で微細な割れが多く認められ、最終層近傍では全く割れは認められなかった。Fig. 4 には溶接金属中に認められた割れ近傍のミクロ組織観察結果を示す。割れは、典型的な粒界割れであった。また、Fig. 5 に多層溶接金属の曲げ試験後のミクロ組織観察例を示すように、割れは、全て次層との溶融境界線から数百 μ m 以上離れた位置に発生していた。次層との溶融境界と割れ発生位置の関係をより明確にするため、2 層溶接した溶接継手の曲げ試験後のミクロ組織観察を行った結果を Fig. 6 に示す。割れは第 2 層溶接金属と

Fig. 4 Optical microstructure of crack observed in weld metal containing 0.0018%S.

Fig. 7 Scanning electron microscopic image of crack surface occurred in weld metal.

Fig. 5 Optical microstructure of crack observed in multi-pass weld metal with 0.001%S.

Fig. 6 Optical microstructure of crack occurred in two pass weld metal with 0.001%S.

の溶融境界から 1 mm 以上離れた初層溶接金属内にのみ認められた。第 2 層溶接金属中の粒界に認められる黒い部分は曲げ歪みを付与することによってできた影であり、第 2 層溶接金属中に割れの発生は認められなかった。

また、断面観察で認められた割れ部を一部強制的に開口させた破面を SEM により観察した結果を Fig. 7 に示す。割れが存在した観察面の表層部近傍は、強制的に破断したディンプルが認められる破面とは明らかに異なり、延性に

乏しい破面となっていた。

3.2 溶接金属の高温延性に及ぼす温度の影響

TIG 溶接により作製した S 量を 0.0018% 含む溶接金属の高温延性試験結果を Fig. 8 に示す。溶接金属の破断絞りは 1073K 近傍で最も低く、973K 以下および 1273K 以上の温度域では延性の回復が認められた。Fig. 9 には高温延性試験後の破断部近傍のマイクロ組織観察結果を示す。試験温度 1073~1173K では、多層溶接金属中に認められた割れと類似した粒界割れが明瞭に認められた。これに対し、試験温度 1273K 以上では、組織の再結晶が認められ、割れは再結晶組織の粒界とは無関係に生じていた。

3.3 割れ部の温度測定結果

TIG 溶接により多層溶接時の温度履歴を測定し、溶融境界からの距離と最高到達温度との関係を整理した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 6 に示した 2 層溶接継手の初層溶接

金属中に認められた 3ヶ所の割れは、それぞれ第 2 層との溶融境界から、1220 μm 、1280 μm および 1380 μm 離れており、Fig. 10 から割れ部の最高到達温度は、1200K 近傍であると推定された。

3.4 割れ感受性に及ぼす S 量の影響

ダブルビードロンジバレストレイン試験において、第 1 ビード内に発生した割れの合計長さとの供試鋼板中の S 量の関係を Fig. 11 に示す。第 1 ビード内に発生した割れは、曲げ歪を加えた瞬間における第 2 ビードの溶融池の溶融境界線から数百 μm 以上離れて発生していた。合計割れ長さは S 量の増加により、大きくなる傾向が認められた。Fig. 12 は、拘束溶接割れ試験による割れ感受性評価結果を示す。縦軸は、断面割れ率であり、側曲げ試験において全試験片数に占める割れの認められた試験片数の割合と定義している。ダブルビードロンジバレストレイン試験と同様に、断面割れ率は S 量の増加とともに増大した。また、

Fig. 8 Effect of test temperature of ductility of weld metal containing 0.0018% S in hot ductility test.

Fig. 10 Relationship between distance from fusion boundary and peak temperatures.

Fig. 9 Optical microstructures of cracks observed near fracture portions in hot ductility test.

Fig. 11 Effect of sulfur content on total crack length occurred in preceding bead in double bead longitudinal Varcstraint test.

Fig. 12 Effect of sulfur content on number of test specimens with weld metal cracking in restraint weld cracking test.

S量を9 ppmまで低減しても完全には割れを防止できないことが明らかとなった。

3.5 割れ破面のオージェ分光分析

S量を0.0018%含む溶接金属を超高真空中で冷却し、強制破断させた破面のSEM観察結果およびオージェ分光分析結果をFig. 13およびFig. 14にそれぞれ示す。破面には延性破面の中に平坦な粒界破面が認められた。前述のミクロ組織観察結果から、この粒界破面は溶接金属中に内在した割れであると考えられる。破面のオージェ分光分析の結果、延性破面部からは、Fe、Ni以外に元素の偏析を示す明瞭なピークは認められなかったが、割れ破面であると

SEM image

Sulfur distribution

20 μm

Fig. 13 Scanning electron microscopic image and sulfur distribution analyzed by Auger electron spectroscopy on intergranular surface of weld metal with 0.018% S.

a) Intergranular surface

b) Ductile surface

Fig. 14 Auger spectrum detected from fracture surface of weld metal with 0.018% S.

Fig. 15 Transmission microscopic images of thin film taken from weld metal.

考えられる粒界破面からは、Sの偏析を示すオージェピークが認められた。

3.6 溶接金属中の粒界生成相の同定

S量を0.001%および0.004%含む溶接金属から採取した薄膜試料の代表的なTEM観察結果をFig. 15にそれぞれ示す。溶接金属中には、粒内、粒界に関わらず、生成相が認められるものの、その生成量は極めて少なかった。特に、0.001%S溶接金属ではほとんど生成相は認められなかった。電子線回折の結果、0.004%S溶接金属で観察された生成相は、Fig. 16に示すように、高融点の α -MnS ($1883 \pm 10\text{K}^{13}$) および Mn_2SiO_4 であると同定された。

4. 溶接金属割れの特定制およびその発生要因に関する考察

本検討の結果、多層溶接金属において、割れは初層側に集中して発生し、最終層には発生しなかった。さらに、2層積層溶接金属における割れ発生に関する検討により、初層溶接金属にのみ割れが発生し、第2層溶接金属に割れは発生しなかったことから、インバー合金の多層溶接金属における割れは、後続の溶接パスによる熱サイクルに起因する、いわゆる再熱割れであると考えられる。ここでは、多層溶接金属に認められた再熱割れの発生機構について考察する。

インバー合金における再熱割れ機構は、液化割れ^{6,8)}との報告と延性低下割れ^{9-12,14)}との報告がある。

液化割れは、粒界または、粒界に存在する生成相が部分溶融する温度域で生じると言われているが、Fig. 5およびFig. 6に示したように、多層溶接金属中に認められた割れは、積層境界から離れた結晶粒界に発生しており、むしろ高温側では割れが生じなかった。また、高温延性試験の結果、溶接金属の破断絞りは1073~1173Kで最も低下し、2層溶接継手の初層溶接金属内に認められた割れ発生部が受けた熱サイクルの最高到達温度と概ね対応した。加えて、粒界上には、これまでに報告されているような $\text{NiO}^{6)}$ や Ni_3S_2 、 $\text{Ni}_3\text{P}^{8)}$ 等の低融点生成相の存在は認められなかった。これらの結果は、多層溶接金属における割れは、液化

(a) α -MnS (b) Mn_2SiO_4

Fig. 16 Particles observed in thin film taken from weld metal containing 0.004%S by using transmission electron microscope.

割れでなく、次層もしくは次々層の後続の溶接熱サイクルにより、再結晶温度以下の延性の低下する1073~1173Kの温度域に加熱されることにより発生する延性低下割れであることを示唆すると考えられる。

延性低下割れのような高温での粒界破壊には粒界すべりが重要な役割を果たすことが知られており^{15,16)}、粒界三重点^{17,18)}、粒界上の棚^{19,20)}、粒界の折れ曲がり²¹⁾や析出粒子²²⁾で粒界すべりが阻止され、応力集中が起こり、粒界破壊が生じることが示されている。インバー溶接金属における延性低下割れにおいても、粒界に存在する粒界すべりおよびそれとともなう粒界の波状化と酸化物や窒化物等の粒界生成相の重畳効果により応力集中が生じ、キャビティが形成されることが延性低下割れでの発生要因であるとの考察^{11,12)}が示されている。

しかし、本検討において、粒界上にボイドの存在はわずかに確認されたものの、粒界の波状化(凹凸)と割れ発生との間には、特に明瞭な関係は認められず、むしろ粒界三重点近傍に多くの割れが観察された。さらに、溶接金属の TEM 観察の結果、粒界上に生成相の存在は認められたものの、その生成量は極めて少なく、粒界すべり、粒界波状化および粒界生成相の重畳効果が延性低下割れ発生要因であるとの前述の報告^{11,12)}とは必ずしも一致しない結果となっていた。この理由は以下のように考えられる。前述の報告^{11,12)}では、薄板の高温引張試験における割れを詳細に観察している。これに対して、本研究の割れ観察に用いた厚板の多層溶接継手の割れは、溶接熱サイクルにより生じる多軸の固有応力によって生ずる。従って、高温引張試験に比べて、大きなすべり変形が生じないため、多層溶接継手では顕著な粒界波状化が生じなかったものと考えられる。

一方、本検討では、溶接金属中の S 量の増加により、延性低下割れ感受性が大きくなるとともに、割れ破面からは、S の明瞭な偏析が認められた。不純物が粒界偏析した場合、粒界結合力が低下することが知られており^{23,24)}、鋼や Ni 基合金において結晶粒界に S が偏析した場合、脆化することが知られている²⁵⁻³⁰⁾。実験結果およびこれらの報告は、インバー多層溶接金属における割れが、S が偏析し、結合力が低下した粒界に発生することを示唆しており、延性低下割れの発生要因は、粒界に存在する生成相や粒界波状化より、むしろ S の偏析による粒界脆化が主因であると考えられる。

以上よりインバー溶接金属の延性低下割れ発生機構は次のように考えられる。即ち、S は、液相/オーステナイト相間の平衡分配係数が 0.02~0.05 と極めて小さい³¹⁾ため、溶接金属の凝固境界、特に最終凝固部への濃化が顕著となる。最終凝固部は方位の異なるデンドライトの会合部であり、これが凝固後に粒界移動し、結晶粒界となる。溶接金属が後続の溶接パスにより、再結晶温度以下の 1073~1173K 近傍の熱サイクルを受けた場合、熱応力による粒界すべりが生じ、その結果、主として粒界三重点ですべりが阻止され、応力集中が生じる。S の偏析し、結合力の低下した粒界では、粒界の結合力を局部応力が上回るため、開口し、割れを生じるものと考えられる。

5. 結 言

- 1) インバー多層溶接金属に発生する割れは、後続の溶接パスによる熱サイクルにより、再結晶温度以下の延性が低下する温度域である 1073~1173K 近傍に加熱されることにより生じる延性低下割れである。
- 2) 延性低下割れ感受性は、溶接金属中の S の増加により増大する。
- 3) 割れ破面のオージェ分光分析の結果、割れ破面には S の顕著な濃化が認められた。
- 4) 以上の結果より、溶接金属に認められた延性低下割れは、凝固時に S が粒界偏析することにより結合力が低下した粒界に後続の溶接パスにより、再結晶温度以下の 1073~1173K 近傍に加熱された際の熱応力が作用して開口し、生じるものと考えられた。

6. 謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益なご助言を頂きました東京工業大学工学部教授 小林英男博士、さらに、多大なご協力を頂きました大阪ガス株式会社、川崎重工業株式会社ならびに住友金属工業株式会社の関係各位に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 賀川直彦: LNG 液化及び受け入れ基地の機器材料, 特殊鋼, 30-6 (1981) 39-45.
- 2) 相良長雄: LNG 陸上タンク, 特殊鋼, 30-6 (1981) 31-36.
- 3) 小川泰之輔, 坂本光弘, 豊増清明, 大山光男, 深川宗光, 雑賀善規: LNG タンクの構造とその材料および溶接, 鉄と鋼, Vol. 64 (1978), No.1, 135.
- 4) TIG Welding Invar Sheet Linings for LNG Carriers, Met. Const., 13-12 (1981) 757.
- 5) T. Gottlieb and C.S. Shira: Fabrication of Iron-Nickel Alloys for Cryogenic Piping Service, Weld. J., 44-3 (1965) 116s-123s.
- 6) K.A. Yushchenko, N.I. Kakhovskii and T.M. Starushchenko: The Weldability of Invar Alloys and the Properties of the Joints at Low Temperature, Avt. Svarka., 9 (1972) 33-42.
- 7) W.E. Clautice: Vacuum Jacket Piping at Kennedy Space Center, Weld. J., 54-7 (1975) 500-509.
- 8) T. Ogawa: Weldability of Invar and its Large-Diameter Pipe, Weld. J., 65-8 (1986) 213s-226s.
- 9) 松田福久, 中川博二, 張 月嬌, 峰久節治, 坂端伸治, 江島彬夫, 野原清彦: 高温割れ発生挙動とその化学組成との関係, 本会論文集, 3-3 (1985) 532-539.
- 10) 松田福久, 中川博二, 張 月嬌: 再現高温延性試験法による低延性特性の検討, 本会論文集, 3-3 (1985) 539-546.
- 11) 松田福久, 中川博二, 張 月嬌: インバー材溶接金属の延性低下割れに及ぼす金属学因子の検討, 本会論文集, 4-1 (1986) 125-130.

- 12) 張 月嬌：Fe-36%Ni インバーの溶接における延性低下割れに関する基礎的研究，大阪大学学位請求論文，(1986)。
- 13) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker: Binary Phase Diagrams Vol. 2, American Society of Metals (1986) 1585.
- 14) 小嶋敏文，村上善明：インバー鋼溶接金属再熱割れに関する研究，本会講概，64 (1999) 218-219.
- 15) 渡辺忠雄：クリープ破壊に対する粒界すべりの寄与，金属学会会報，12-13 (1973) 883-896.
- 16) 渡辺忠雄：結晶粒界すべりと高温粒界破壊，材料化学，12-2 (1980) 77-87.
- 17) H.C. Chan and Nicholas J. Grant: Mechanism of Grain Boundary Sliding, Trans. AIME, J. Met., Feb. (1956) 169-170.
- 18) H.C. Chan and Nicholas J. Grant: Mechanism of Inter Crystalline Fracture, Trans. AIME, J. Met., May (1956) 544-550.
- 19) D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford at the clarendon press (1956) 334.
- 20) R.C. Gifkins: A Mechanism for the Formation of Intergranular Cracks When Boundary Sliding Occurs, Acta. Met., 4 (1956) 98-99.
- 21) A.E.B. Presland, B.A., B. Sc. and R.I. Hutchinson, B.Sc., A. I.M.: The Effect of Substructure on the Nucleation of Grain Boundary Cavities in Magnesium, J.Inst.Met., 92 (1963-64) 264-269.
- 22) J.E. Harris: Nucleation of Creep Cavities in Magnesium, Trans. AIME, J. Met., 233-8 (1965) 1509-1516.
- 23) 木村 宏：粒界偏析，日本金属学会会報，22-2 (1983) 85-89.
- 24) 日本金属学会：材料強度の原子論，社団法人日本金属学会 (1985) 229.
- 25) P.V. Ramasubramanian and D.F. Stein: An Investigation of Grain-Boundary Embrittlement in Fe-P, Fe-P-S, and Fe-Sb-S Alloys, Metal. Trans. A, 4-7 (1973) 1735-1742.
- 26) 長崎千裕，木原醇二：鋼の高温脆化に及ぼす硫黄の影響，日本金属学会シンポ講演予稿 (1987・10) 192.
- 27) Chantal Loiser and Jean-Yves Boos: The Influence of Grain Boundary Sulfur Concentration in the Intergranular Brittleness of Nickel of Different Purities, Metal. Trans. A, 12A-7 (1981) 1223-1233.
- 28) R.Le. Gall and G. Saindrenan: Interfacial Segregation: Application to Industrial Materials, Rev. Metal, Feb. (1998) 169-176.
- 29) L. Ben Mostefa, G. Saindrenan, N. Barbouth, A.M. Brass and J. Chene: Intergranular Segregation of Sulfur in the Fe-Ni 36 Alloys, Scripta Metal. and Mater., 24-4 (1990) 773-777.
- 30) 阿部山尚三，磯部 晋，今村元昭，江川篤雄：Ni 基合金の S 粒界偏析による高温脆化，鉄と鋼，'82-S565.
- 31) 高橋忠義，工藤昌行：鉄基合金元素の平衡分配係数，鉄鋼の凝固，鉄鋼基礎共同研究会－凝固部会，(1978)，付-1.