

## カソード分極に伴うSUS304ステンレス鋼への水素侵入と水素脆化

羽木 秀樹\*・柳川 聡寛\*\*

**Hydrogen Penetration into SUS304 Stainless Steel and Hydrogen Embrittlement Caused by Cathodic Polarization**

Hideki HAGI and Toshihiro YANAGAWA

In this work, the mechanism of the hydrogen penetration into SUS304 stainless steel and the effect of dissolved hydrogen on the mechanical properties were investigated. The SUS304 stainless steel specimens were annealed at 1273K and cathodically polarized in an  $H_2SO_4$  solution. Hydrogen analysis was done immediately after interruption of cathodic current. When the specimens were cathodically polarized, hydrogen atoms penetrated into the specimens. The hydrogen penetration was clarified to be rate-determined by hydrogen diffusion. So, from the polarization time dependence of the concentration of hydrogen, the diffusion coefficient of hydrogen  $D_H$  was determined to be  $1 \times 10^{-13} m^2/s$  at 298K. This value of  $D_H$  is 2 orders of magnitude larger in than that extrapolated from the values of  $D_H$  at high temperatures reported so far. The dissolved hydrogen caused a significant decrease of elongation in a stress-strain curve. On fractured surface of the hydrogen charged specimens, the regions of brittle fracture and ductile fracture were observed. The brittle region was near the specimen surface, and the depth of brittle region almost agreed with penetration depth of hydrogen calculated by using the value of  $D_H$  obtained in this work.

## 1. 緒言

現代社会は、石油などの化石エネルギー資源の大量消費より支えられているが、地球規模の環境汚染が引き起こされ、化石エネルギー資源依存体質からの早急な脱却が必要とされている。そのために、近年、水力、太陽光、太陽熱、風力、地熱などの自然エネルギー、さらには水素エネルギー、原子力・核融合エネルギーなどが注目されている。

水素は、(1)自然界に大量に存在する水の構成元素であること、(2)空気中の酸素と反応させることによって、燃料電池では電気エネルギーを、内燃機関では機械エネルギーを、燃焼で熱エネルギーをそれぞれ得られること、(3)酸素との反応によって生成される水は環境に対してクリーンであること、(4)水の電気分解によって容易に製造できることなどの特徴を有しており、自然の循環を妨げずに製造・消費できる次世代エネルギーとして特に有望視されている。

近年、自動車での水素エネルギーの利用が強力に推進されている。国内外の多くの自動車メーカーが開発を競い、やっと市販されるようになった燃料電池自動車では、燃料電池を用いて、自動車に搭載した水素と空気中の酸素を反応させて電気を取り出し、電動モーターを動かす。一方、自動車に搭載した内燃機関内で水素を爆発・燃焼させて動力を得る方式のもの開発されている。これら水素をエネルギー源とした自動車の広範囲な普及のために、現在のガソリンスタンドに代わる水素スタンドの建設が推進され、全国的に実証施設がいくつか設置されている。

---

\* 機械工学科 \*\* 応用理化学専攻大学院生

水素は容易に酸素と反応して爆発する可能性があるため、広範囲な利用のためには、水素スタンド設置の際の安全対策の確立が不可欠であり、その取り扱いや貯蔵には十分に注意する必要がある。そのため、水素スタンドの水素貯蔵容器や配管に用いられる金属材料には、安全対策の確立が不可欠であり、水素の漏洩が無いことと、水素脆性が起こらないことが要求される。そこで、耐食性に優れるとともに、加工性や溶接性に優れるステンレス鋼が水素スタンド用金属材料の候補として検討されている。そのため、水素侵入過程、水素の拡散速度、水素侵入に伴う脆化挙動を知ることが重要であるが、これまでの研究では不明な点が多い。

そこで本研究では、水素スタンド用水素貯蔵容器と配管材料における水素脆性破断事故防止のための基礎的研究として、最も工業的に多用されているステンレス鋼であるSUS304ステンレス鋼を試料とし、水素侵入過程と水素脆化現象を調べることにした。水素を高圧ガスとして貯蔵する容器や高圧水素ガス用の配管材料では水素ガス環境からの水素侵入を調べる必要があるが、高圧ガス環境を得るためには高強度材料で製造した高圧容器を必要とするとともに、十分な安全対策が必要であり、実験室的な研究では困難である。このために我々は、鋼材表面での吸着水素濃度を高圧水素ガス環境の場合と同等にまで高めることができるとともに、特別な装置を必要とせず、実験が安全・容易である水溶液中でのカソード分極<sup>(1)~(4)</sup>に注目して、カソード分極に伴うSUS304ステンレス鋼試料への水素侵入と、それに伴う応力-伸び曲線の変化を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料にはニラコ社から市販されているSUS304 (板厚0.2mm) ステンレス鋼を用いた。本実験で用いた試料の化学組成を表1に示す。水素濃度測定用の試料は5mm×20mm、引張試験用の試料は5mm×80mmの大きさにそれぞれ切断した後、1273Kで3.6ks真空焼鈍し、炉冷した。電気化学的方法で水素を試料中に導入するために、リード線をスポット溶接した。分極中のリード線部の腐食を防止するために、電極面を除く試料表面とリード線の溶接部をシリコン・シーラントで被覆した。

表1 SUS304 ステンレス鋼試料の化学組成 (mass%)

	Ni	Cr	Si	P	S
SUS304	8.09	18.53	0.36	0.04	0.07

### 2.2 水素導入法

水素濃度測定用試料、試料引張試験用試料ともに、水素導入にはカソード分極法<sup>(1)~(4)</sup>を用いた。カソード分極法では、試料の電極電位を一定にして分極する定電位分極法と、電流密度を一定にして分極する定電流法があるが、本研究では、定電流法を用いて100A/m<sup>2</sup>の電流密度で行った。電解液には、水素吸収促進剤としての亜硫酸<sup>(5)~(6)</sup>を微量(5g/m<sup>3</sup>)含む0.5kmol/m<sup>3</sup>硫酸水溶液を用い、対極は白金とした。試料を電解液に浸漬してカソード分極すると、水素イオンが試料表面で放電し、試料表面の吸着水素濃度、固溶水素濃度が増加して、濃度勾配によって水素が侵入する。また恒温水循環装置を用いて、電解液の温度は298Kとした。

### 2.3 水素分析法

金属中の水素の分析法には、高温溶解水素抽出法、水素ガス透過法、電気化学的透過法、昇温脱離法など多くの方法<sup>(7)~(8)</sup>があるが、本実験では水素濃度を高精度で検出できる図1に示す掘場製作所製水素分析装置

(EMGA-621W) を用いて高温溶解水素抽出法で水素分析した。この装置では、試料を黒鉛るつぼに入れ、るつぼを不活性ガス中で通電加熱することによって試料を融解し、試料から放出された水素を高感度形熱伝導度検出器で迅速に検出、測定する。水素分析の測定手順は次の通りである。黒煙るつぼを電極で挟み、通電する。この通電加熱によるジュール熱の発生によって黒鉛るつぼは高温になり、るつぼに含まれる水分や不純物を取り除かれる。このるつぼは一旦冷却され、再加熱される。適当な温度で再加熱された後、フラックスの粒状のスズ (Sn) をるつぼ内に投入し、熔融状態になった後に試料をそのるつぼ内に投入する。試料は熔融状態の Sn 中で急速加熱され、試料中の各種ガス成分が放出される。試料から放出された O、N、H の成分はそれぞれ一酸化炭素 (CO)、窒素 (N<sub>2</sub>)、水素 (H<sub>2</sub>) となり、キャリアガス (Ar) によってカラムに搬送され、H<sub>2</sub> が熱伝導度検出器で検出される。検出した H<sub>2</sub> は濃度に対応した信号に変換され、校正式よりブランク値補正、試料質量補正が行われ、水素濃度が算出・表示される。

## 2. 4 引張試験

水素導入のためのカソード分極電流を遮断した後、できるだけ手早く試料を引張試験機に取り付けて、引張変形を行った。引張試験機には、アイコーエンジニアリング製引張試験機(1310NW型)を用い、荷重と伸びのデータをコンピュータに取り込むことができるようにした。また、クロスヘッド速度を1mm/minとし、チャック間の距離は30mmとした。なお、引張試験用の試料は平板状であり、幅の狭いいわゆる平行部を設けていない。このために、チャック部への試料の取付けには特に注意を払い、チャック間の距離をできるだけ一定にするとともに、取付けの際に曲げ応力が試料に付加されないようにした。

## 2. 5 破面観察

引張破断した試料の破面観察には走査電子顕微鏡を用いた。カソード分極法による水素の導入では、試料内部に比べて試料表面近傍の水素濃度が大きくなり、水素濃度の深さ方向分布が一様にならない場合が多いので、試料表面からの深さを特に考慮して破面観察した。



図1 高温溶解水素抽出法に基づく堀場製作所製水素分析装置 (EMGA-621W)

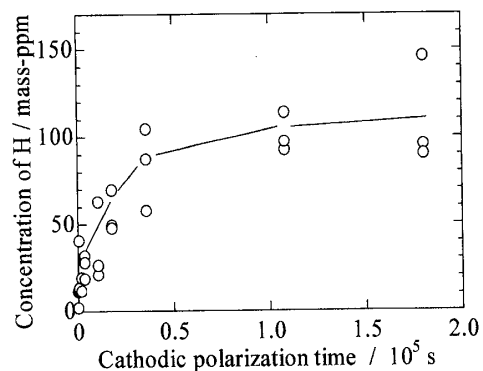


図2 亜硫酸を微量含む硫酸水溶液中において SUS304 ステンレス鋼試料を 100A/m<sup>2</sup> でカソード分極した場合の水素濃度とカソード分極時間の関係

## 3. 実験結果

### 3. 1 高温溶解水素抽出法による水素分析

カソード分極前の8個の試料において水素分析を行い、水素濃度値として1~15mass-ppmの値が得られた。

通常、市販のステンレス鋼中の水素濃度はほぼ0で極めて小さいはずであり、水素を含む物質による試料表面の汚染など、それらの測定値には何らかの原因によるバックグラウンドが含まれる。

このようなSUS304ステンレス鋼試料を100A/m<sup>2</sup>で0.6~180ksカソード分極し、試料からの水素放出の可能性を考慮して、カソード分極電流遮断後できるだけ手早く水素分析した。高温溶解水素抽出法により測定された水素濃度とカソード分極時間の関係を図2に示す。SUS304ステンレス鋼試料をカソード分極すると、試料中の水素濃度はカソード分極直後から増加して、約110mass・ppmで飽和に達するように見える。

### 3. 2 カソード分極による応力-伸び曲線の変化

カソード分極していない試料と3.6~180ksカソード分極後の試料の引張試験を行い、引張試験機で測定された荷重と変位から、変形前の試料断面積とチャック間の距離を考慮して、図3に示す応力-伸び曲線を求めた。カソード分極していないステンレス鋼試料の破断応力は約300MPa、破断伸びは約120%である。また、カソード分極したステンレス鋼試料の応力-伸び曲線は、破断応力および破断伸びの減少を除けば、分極していない試料のそれとほぼ同じである。

図3などの応力-伸び曲線から、破断応力および破断伸びとカソード分極時間の関係を調べて、図4を得た。カソード分極時間が長くなるとともに、破断応力、破断伸びとも単調に減少する。

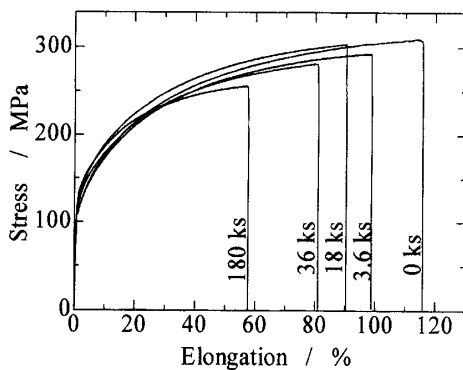


図3 カソード分極に伴う SUS304 ステンレス鋼試料の応力-伸び曲線の変化

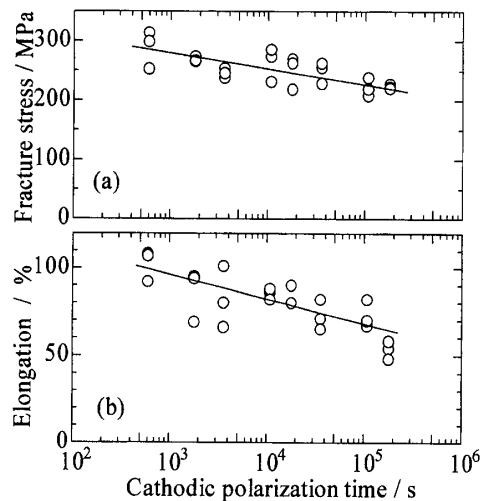


図4 カソード分極したSUS304ステンレス鋼試料の応力-伸び曲線から求められた破断応力(a)と破断伸び(b)

### 3. 3 走査電子顕微鏡による引張破面の観察

引張破断試料の破面を走査電子顕微鏡で観察した。カソード分極していない試料の破面を図5(a)に示す。破面は極めて延性的であり、破面中央部にはディンプルが認められる。一方、図5(b)に示す18ksカソード分極した試料の破面は、試料表面近傍と試料中央部では破面形態が異なり、試料表面近傍は破面が平滑な脆性破面を、試料中央部はディンプルが認められる延性破面をそれぞれ呈する。カソード分極に伴ってSUS304ステンレス鋼試料中に水素が侵入することを考慮すると、その試料表面近傍の脆性破面は水素脆性破面であることが分かる。また、多くの引張破断試料の破面を観察した結果、そのような水素脆化領域は分極時間が長くなるほど試料表面から深くなることが分かった。

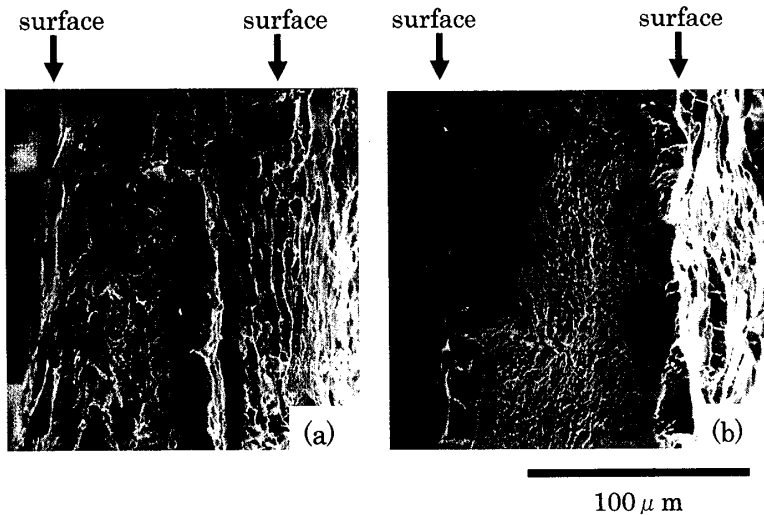


図5 カソード分極していない試料(a)と18ksカソード分極した試料(b)の破面の走査電子顕微鏡写真

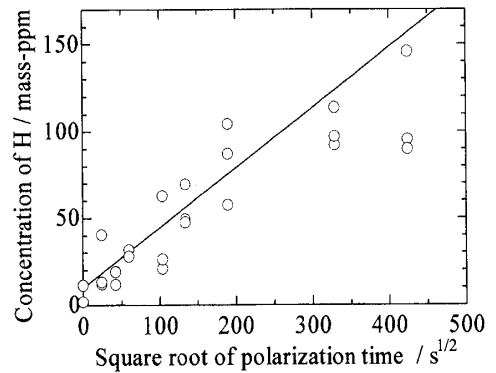


図6 水素濃度とカソード分極時間の 1/2 乗の関係

#### 4. 考 察

##### 4. 1 カソード分極に伴うSUS304ステンレス鋼への水素侵入と水素の拡散係数

図2に示したように、カソード分極に伴ってSUS304ステンレス鋼試料に水素が侵入することがわかった。カソード分極に伴う試料への水素侵入反応の律速過程として、試料中の水素拡散の場合と、試料表面での反応の場合とが考えられる。試料中の水素拡散が律速の場合には、水素濃度は分極時間の1/2乗に比例し、試料表面での反応が律速の場合には、水素濃度は分極時間に比例するはずであるので、図2に示した水素濃度の分極時間依存性を、水素濃度と分極時間の1/2乗の関係で整理した。図6に示すように、短い分極時間範囲において、水素濃度と分極時間の1/2乗の間には直線関係が成り立つ。つまり、水素侵入は試料中の水素拡散に律速されていることが分かる。このことを考慮して、図2に示した水素濃度のカソード分極時間依存性からSUS304ステンレス鋼中の水素の拡散係数 $D_H$ を求める。

水素濃度が小さく、水素の拡散速度は水素濃度に依存しないと仮定すると、式(1)のFickの拡散方程式が満足される。

$$\frac{\partial C_H(x,t)}{\partial t} = D_H (\frac{\partial^2 C_H(x,t)}{\partial x^2}) \quad (1)$$

ここで、 $C_H(x,t)$ は水素濃度、 $x$ は試料表面から深さ方向の距離、 $t$ はカソード分極後の時間である。また、カソード分極前の水素濃度は $C^*$ であり、カソード分極によって試料表面直下の水素濃度が一定値 $C_0$ になることを仮定する。さらに、試料の板厚を $L$ とし、試料中央部を $x=0$ 、試料両側表面を $x=L/2$ 、 $x=-L/2$ とする。つまり、式(2)の初期条件と式(3)の境界条件において、式(1)を解くと式(4)が得られる。

$$C_H(x,0) = C^* \quad \text{----- (2)}$$

$$C_H(L/2,t) = C_0 \quad (t > 0) \quad \text{----- (3)}$$

$$C_H(-L/2,t) = C_0 \quad (t > 0)$$

$$\frac{C_H(x,t) - C_0}{C_0 - C^*} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{D_H(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1) \pi x}{L}\right) \quad \text{----- (4)}$$

さらに、試料中の平均水素濃度を  $C_a(t)$  とすれば、次式が得られる。

$$\frac{C_a(t) - C^*}{C_0 - C^*} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_H(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad \text{----- (5)}$$

前述のように、カソード分極していない試料での水素濃度はほぼ10mass-ppmであり、長時間カソード分極すると水素濃度はほぼ110mass-ppmで飽和になる。これらを考慮して、 $C^*=10\text{mass-ppm}$ 、 $C_0=110\text{mass-ppm}$  とする。また、 $L=0.2\text{mm}$ である。これらの値と適当な  $D_H$  の値を式(5)に代入して、水素濃度  $C_a(t)$  の分極時間  $t$  依存性を算出し、図2に示した実測値と比較する。図7に示すように、水素濃度の実測値のカソード分極時間依存性は  $D_H=10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$  として式(5)から求められた計算値とよく一致しており、298KにおけるSUS304ステンレス鋼中の水素の拡散係数  $D_H$  として、 $D_H = 1 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$  が得られたことになる。

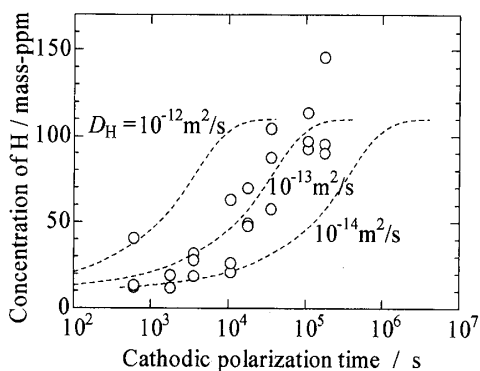


図7 式(5)を用いて計算した水素濃度  $C_a(t)$  と実測された水素濃度の分極時間  $t$  依存性

表2 これまでに報告されている SUS304 ステンレス鋼中の水素の拡散係数  $D_H$  の温度依存性<sup>(9)-(14)</sup> ( $D_0$ : 定数、 $Q$ : 水素拡散の活性化エネルギー、 $T_{\min}$ : 測定温度範囲の下限、 $T_{\max}$ : 測定温度範囲の上限) と、それらから外挿された 298K での  $D_H$

$D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$Q$ ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )	$T_{\min}$ (K)	$T_{\max}$ (K)	Source	$D_H$ at 298K ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$9.96 \times 10^{-7}$	52.1	812	1190	Katsuta(1981)	$6.84 \times 10^{-16}$
$3.20 \times 10^{-7}$	80.7	663	780	Namba(1984)	$2.05 \times 10^{-21}$
$8.25 \times 10^{-7}$	49.7	500	1200	Tanabe(1984)	$1.50 \times 10^{-15}$
$7.69 \times 10^{-7}$	53.3	473	623	Perng(1986)	$3.25 \times 10^{-16}$
$1.22 \times 10^{-6}$	54.9	600	1000	Grant(1987)	$2.70 \times 10^{-16}$
$1.03 \times 10^{-8}$	36.2	600	700	Johnson(1989)	$4.43 \times 10^{-15}$
$6.43 \times 10^{-7}$	53.4	473	703	Sun(1989)	$2.61 \times 10^{-16}$

これまでにSUS304ステンレス鋼中の水素の拡散係数  $D_H$  の温度依存性が、 $D_H = D_0 \exp(-Q/RT)$  (ここで、 $D_0$ : 定数、 $Q$ : 水素拡散の活性化エネルギー、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度) のアレニウス式としていくつか報告<sup>(9)-(14)</sup>されている。その温度依存性と、それらから外挿された298Kでの  $D_H$  を表2に示す。これら298Kでの  $D_H$  と、本研究で得られた  $D_H$  の値 ( $1 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ ) を比較すると、本研究での値はほぼ2桁大きいことが分かる。この相違の原因として、(1)本研究でのSUS304ステンレス鋼試料は1273Kから炉冷しており、ほぼオーステナイト相単相と見なすことができる通常のSUS304ステンレス鋼とは異なり、フェライト相とオーステナイト相の2相共存組織であるために、その影響で  $D_H$  が大きくなること、(2)従来の  $D_H$  の測定においては、転位などの格子欠陥によるトラップ効果や  $D_H$  測定の際の表面効果の影響<sup>(15)-(18)</sup> を無視しており、特に低温での測定値の信頼性に欠けるために、それらから外挿される  $D_H$  の値は真の値よりも小さくなること、(3)温度によって水素の拡散過程が異なり、室温付近での  $D_H$  の値は高温での測定値から外挿できないことなどが考えられるが、

詳細は明らかでない。

#### 4. 2 水素吸収に伴う SUS304 ステンレス鋼の応力-伸び曲線の変化

図 3 に示したように、カソード分極していない SUS304 ステンレス鋼試料の破断応力は約 300MPa、破断伸びは約 120% であった。JIS 規格 (JIS G 4305) によれば、SUS304 冷間圧延ステンレス鋼板の引張強さは 520MPa 以上、破断伸びは 40% 以上とされており、本実験で測定された破断応力は小さく、破断伸びは大きい。これらの相違は、(1) 本実験で用いた SUS304 ステンレス鋼試料は 1273K から炉冷しており、冷間圧延材とは組織が異なること、(2) 本実験での試料の板厚が 0.2mm と極めて小さく、試料表面の影響を強く受けるために、小さな変形応力と破断応力になること、(3) 本実験で用いた引張試験片には、いわゆる平行部を設けていないために、チャック取り付け部でも塑性変形が起こり、見かけ上大きな破断伸び値になったことに起因するであろう。

また、カソード分極したステンレス鋼試料の応力-伸び曲線は、破断応力および破断伸びの減少を除けば、カソード分極していない試料の場合と同じであり、変形初期の応力-伸び曲線の傾き(ヤング率)、降伏応力、塑性変形領域の応力-伸び曲線の形には水素吸収の影響が認められない。つまり、SUS304 ステンレス鋼のヤング率は水素が固溶してもほぼ同じことと、固溶水素による変形応力の変化は認められず、水素と転位はあまり相互作用しないことが分かる。

さらに、図 4 に示した破断応力および破断伸びのカソード分極時間依存性と、図 2、図 7 に示した水素濃度のカソード分極時間依存性を対応させると、分極時間が長くなるとともに、水素濃度が単調に増加し、破断応力と破断伸びが減少することが分かる。

図 5 (b) に示したように、18ks カソード分極した試料の引張破面は試料表面近傍と試料中央部で破面形態が大きく異なっており、表面近傍では比較的平滑な破面を呈しているが、中央部では大きな凹凸を有する延性破面を呈する。つまり、試料表面近傍は水素脆性破面となっており、水素吸収に伴う破断伸びの減少が認められたことと対応する。水素脆性破面を呈する領域の試料表面からの深さを破面写真から求めると約 25 $\mu\text{m}$  となる。前述のように、このような水素脆化領域は分極時間が長くなるほど試料表面から深くなった。

そこで、カソード分極に伴う平均的な水素の侵入深さ  $d$  は  $d = (D_H t)^{1/2}$  で求められる<sup>(19)</sup> ことを利用し、本研究で得られた  $D_H$  の値 ( $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ ) を代入して、 $t = 18 \text{ks}$  における  $d$  を算出すると、 $d = 42 \mu\text{m}$  となる。この値は、前述の水素脆化領域の深さ (25 $\mu\text{m}$ ) とほぼ一致する。つまり、カソード分極に伴って試料表面近傍に水素が侵入して、その領域で水素脆化が起こるとともに、分極時間が長くなるほど試料表面から深くにまで水素が侵入して、水素脆性破面の領域が増えて、破断応力と破断伸びが減少することになる。また、本研究で得られた  $D_H$  の値 ( $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ ) が妥当な値であることも再確認できる。

#### 5. 結 論

SUS304 ステンレス鋼を水素貯蔵容器や水素用配管材料として利用した際の安全取り扱い技術の確立を目的として、SUS304 ステンレス鋼への水素侵入機構、水素の拡散係数、機械的性質に対する水素の影響を明らかにするために、カソード分極に伴う水素濃度の増加と応力-伸び曲線の変化を調べて、次の結果を得た：

(1) カソード分極に伴って、SUS304 ステンレス鋼に多量の水素が侵入し、分極時間が長くなるとともに水素濃度が単調に増加することが分かった。この水素侵入は、SUS304 ステンレス鋼中の水素拡散に律速される。

(2) 298Kにおける SUS304 ステンレス鋼中の水素の拡散係数  $D_H$  として  $D_H = 1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$  の値を得た。この値は、これまでに報告されている高温での測定値から外挿される値よりも約 2 桁大きい。

(3) 弾性域の応力-ひずみ曲線、降伏応力、塑性変形領域の応力-伸び曲線の形には、水素導入の影響が認められなかった。

(4) 水素濃度が増加するとともに、破断応力と破断伸びが単調に増加し、SUS304 ステンレス鋼も水素脆化を起こすことが確かめられた。

(5) 水素濃度が増加するとともに、延性破面から水素脆性破面に変化した。この水素脆性破面は試料表面近傍に特に認められ、それが認められる試料表面からの深さは、水素の拡散係数から算出した水素の侵入深さとほぼ一致した。

なお、本研究は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業による研究費補助を受けて行われたものであり、謝意を表す。

#### 参 考 文 献

- (1) H. Hagi, Y. Hayashi, N. Ohtani : *Hydrogen in Metals*, Proc. JIMIS-2, Suppl. to Trans. JIM, 21(1980), 561.
- (2) 羽木秀樹, 林 安徳 : 材料, 37(1988), 1442.
- (3) 羽木秀樹 : 日本機械学会論文集(A編), 60(1994), 1729.
- (4) H. Hagi : JSME Int. Journal Series A, 39(1996), 246.
- (5) 羽木秀樹, 大谷南海男 : 日本金属学会誌, 48(1984), 397.
- (6) H. Hagi, N. Ohtani : Trans. JIM, 27(1986), 270.
- (7) 羽木秀樹 : 日本金属学会誌, 61(1997), 274.
- (8) 羽木秀樹 : 溶融塩および高温化学, 49(2006), 121.
- (9) M. Katsuta and K. Furukawa : J. Nucl. Sci. Tech., 18(1981), 143.
- (10) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno : J. Nucl. Mater., 128&129(1984), 646.
- (11) T. Tanabe : J. Nucl. Mater., 122&123(1984), 1568.
- (12) T.-P. Perng : Acta Metall., 34(1986), 1771.
- (13) D. M. Grant, D. Cummings and D. Blackburn : J. Nucl. Mater., 149(1987), 180
- (14) D. L. Johnson : Scr. Metall., 23(1989), 321.
- (15) 羽木秀樹, 林 安徳 : 日本金属学会誌, 51(1987), 24.
- (16) 羽木秀樹 : 日本金属学会誌, 57(1993), 742.
- (17) 羽木秀樹 : 日本金属学会誌, 55(1991), 1283.
- (18) 羽木秀樹 : まてりあ (日本金属学会会報), 33(1994), 1407.
- (19) 羽木秀樹, 柳川聡寛 : 福井工業大学研究紀要, 37(2007), 109.

(平成 20 年 4 月 3 日受理)