

# 高純度圧延クロムの延性—脆性遷移挙動に及ぼす環境効果

松本 佳久\*・森永 正彦\*<sup>2</sup>・南部 智慧\*<sup>3</sup>・福森 淳三\*<sup>4</sup>・榊 孝\*<sup>5</sup>

Environmental Effect on the Ductile-Brittle Transition of High Purity As-rolled Chromium

Yoshihisa MATSUMOTO, Masahiko MORINAGA, Tomonori NAMBU, Junso FUKUMORI and Takashi SAKAKI

**Synopsis :** Effect of environment on ductile-brittle transition of high purity as-rolled chromium were experimentally investigated using a small punch (SP) test in ten different atmospheres. The ductile-brittle transition temperature (DBTT) of pure chromium is sensitive to the test environment. DBTT under the environment of water or air is lower than that in vacuum. Also the ductility of chromium at room temperature in air is higher than that in a dry hydrogen gas atmosphere.

The values of the SP energy are higher in a wet gas atmosphere than that in a dry gas atmosphere. This result is contrary to the observation in high-strength steels or intermetallic compounds in which the ductility becomes poorer when tested in a wet gas atmosphere.

**Key words :** chromium ; ductile-brittle transition ; environmental effect ; small punch test ; ductility.

## 1. 緒言

高温での耐酸化性とクリープ強度に優れるクロムおよびクロム基合金は、Ti-Al系等の金属間化合物とともに、Ni基超耐熱合金の代替材料として期待されている。しかし、室温における延性が乏しいため、その実用化には未だ大きな障壁が残されている<sup>1)</sup>。クロムに関するこれまでの研究は主に、モリブデンやタングステンと同様に、延性—脆性遷移温度に及ぼす不純物元素、表面欠陥や金属組織の影響、耐食性<sup>2)~7)</sup>、高温クリープ特性<sup>8)9)</sup>等に重点が置かれてきた。しかし、高強度鋼<sup>10)11)</sup>や金属間化合物<sup>12)~16)</sup>の環境脆化に関する研究が最近盛んに行われているにもかかわらず、クロムについては、そのような研究はこれまでに無い。

例えば、マルエージング鋼のような高強度鋼の多くは試験環境に大きく影響され、亜時効の場合、大気中よりも真空中で大きな延性を示す<sup>10)11)</sup>。この大気中での延性の低下は、大気中の湿度と鋼表面の相互作用によって鋼中に導入される水素ガスに起因することが<sup>3)</sup>、これまでに報告されている<sup>17)~19)</sup>。また、Ti-50at%AlやTi-48.5at%Al-1at%Mnのような、ほぼ化学量論組成をもつ金属間化合物は室温で環境脆化を示す。すなわち、真空中では延性は高いが<sup>3)</sup>、試験環境によっては延性が著しく低下することがある<sup>20)</sup>。また、 $\gamma$ -TiAl合金は大気中で低延性であるが<sup>3)</sup>、純酸素中では高延性であるという報告もある<sup>21)</sup>。これら材料の機械的性質が環

境によって大きく変化することを考えると、クロムにおいても環境効果を詳細に検討する必要があるように思われる。

そこで、本研究では高純度圧延クロムの真空中、大気中、乾燥空气中、ガス（酸素、水素、窒素）中および水中における延性挙動を調べるために、これら環境中で小型パンチ試験（以後、SP試験と略記）を行った。また、これら環境下における延性—脆性遷移について調べ、脆化を引き起こす環境因子について検討した。

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 試料

実験に使用した純クロムの化学組成をTable 1に示す。また、試料の作製方法の概略と試片上面の光学顕微鏡組織をFig. 1に示す。電解法により作製された高純度クロム粉末（純度99.93mass%）を1500±30Kの水素雰囲気中で圧力118MPa、時間7.2ksで焼結し、その後、873K~1173Kの温度範囲で圧延し、厚さ3±0.1mmの板を得た。試片中の酸素量および窒素量はそれぞれ0.077mass%および0.0037mass%であった。試片の焼結密度はバルク材のその96%以上であり、試片中のマイクロポイドの影響を極力抑えた。試片は平均結晶粒径約200 $\mu$ mの圧延組織を示した。これからSP試片を圧延上面が試片上面になるように採取し、実験に供した。また、試片に未固溶相はほとんど無く、クロム単相で

平成6年6月20日受付 平成6年12月2日受理 (Received on June 20, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994)

\* 大分工業高等専門学校 (Oita National College of Technology, 1666 Maki Oita 870-01)

\* 2 豊橋技術科学大学 (現:名古屋大学工学部) (Toyohashi University of Technology, now Faculty of Engineering, Nagoya University)

\* 3 豊橋技術科学大学大学院生 (現:鈴鹿工業高等専門学校) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Suzuka National College of Technology)

\* 4 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology)

\* 5 東ソー(株)化学研究所 (Chemical Laboratories, Tosoh Corporation Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the specimens used in this study.

(mass%)

| Material  | C     | H      | O     | N      | S      | P      | Si    | Al    | Pb     | Cu     | Fe    | Cr    |
|---|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| High purity Chromium<br>(used in this work ; powder)      | 0.026 | 0.004  | 0.028 | 0.004  | 0.0001 | 0.0001 | 0.006 | 0.001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.003 | 99.93 |
| High purity Chromium<br>(used in this work ; as sintered) | 0.004 | 0.0007 | 0.077 | 0.0037 | 0.0018 | 0.0034 | 0.002 | 0.002 | 0.0001 | 0.0022 | 0.024 | 99.88 |

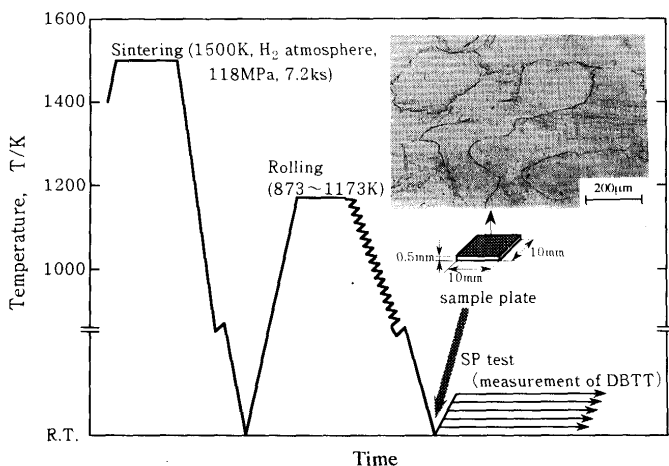


Fig. 1. Outline of the sintering, rolling and heat treatment processes employed for the specimen preparation.

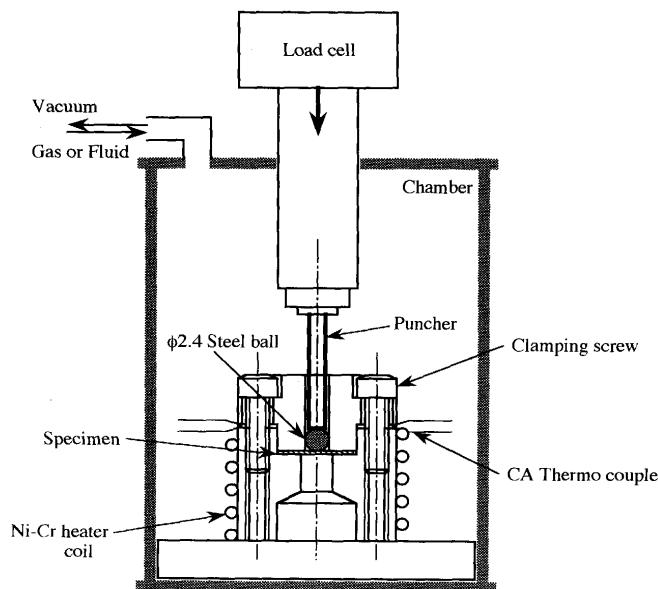


Fig. 2. Schematic diagram of a small punch test machine with a chamber which is evacuated or filled with water or various gasses.

ある。

2.2 小型パンチ試験 (SP試験)

SP試験では試片の厚さ方向の拘束は無く、2軸拘束状態での情報が得られるとともに標準シャルピー衝撃試験に比べ延性—脆性遷移が著しく狭い温度域に生じるため、延性—脆性遷移温度 (以下、DBTTと略記) を容易かつ精度よく求めることが可能である<sup>22)</sup>。本試験方法は脆性材料の延性評価のために近年開発され、主に原子炉材料のDBTTの測定に利用されている。

クロムの延性に及ぼす環境効果についての検討のために使用したSP試験機の模式図をFig. 2に示す。SP試験はインストロン型万能試験機に装備したチャンバー内に試験治具を装着し、パンチ先端にH<sub>R</sub>C62~67の硬さをもつ直径2.4mmの鋼球を介して試片に応力を負荷した。クロスヘッド移動速度を0.0083mm/sと一定にして、各雰囲気中で試験温度を289~333Kの間で変化させて試験を行った。これにより得られた破壊時までの荷重—変位曲線下の面積をSPエネルギーと定義した。また、SP試験で得られる延性—脆性遷移温度は、上部棚と下部棚SPエネルギーの1/2の値をもつ温度で定義した。温度の測定は上、下部ダイス間に熱電対を挿入して行い、これを試片温度とした。

試片は約3mm厚さの圧延クロム板材をワイヤーカット放電加工機により切断後、表面に研磨紙および0.5μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末水溶液による鏡面研磨を施し、10mm×10mm×0.5mmのサイズを得た。試片の表面粗さはR<sub>max</sub>=0.3μmであった。また、最終仕上げ状態での各試片の厚さの違いを±0.01mm

までに抑えた。

試験は、真空中 (5.0×10<sup>-3</sup>~1.5×10<sup>-3</sup>Pa) で86.4ks保持後および大気中 (相対湿度58~80%) または水中 (水道水 ; 溶存酸素量 8~10ppm) で行い、DBTTを測定するとともに環境効果の概要を掌握した。また、真真空度2.7×10<sup>-4</sup>Pa以上で10.8ks放置後に、Table 2に示す純度の乾燥空気、1気圧の酸素、水素または窒素のいずれかのガス中で43.2ks保持した後に試験し、前記のものと比較した。使用した乾燥空気と水素の露点はそれぞれ225~227Kおよび201Kである。さらに各ガスを、比抵抗が180kΩ・mを越えるイオン交換水中を通過させ、チャンバー内に充填させて作った湿潤ガス雰囲気 (相対湿度70% ; 大気中測定) での試験も行った。各試験は試片温度が平衡に達した後に実施し、遷移温度の付近では再現性を確認するために同じ温度で二度以上の試験を行った。試片の組織観察および破壊形態の観察は、それぞれ光学顕微鏡および実体顕微鏡を用いて行った。

Table 2. Concentration of the impurity in gases used in this study.

| Gas                       | Purity   | Concentration of impurity  |                         |   |
|---------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|---|
| Air                       | —        | O <sub>2</sub> (20~22vol%) | CO(20volppm)            | CO <sub>2</sub> (400volppm) H <sub>2</sub> O(667.8volppm) |
| Hydrogen(H <sub>2</sub> ) | 99.99%   | N <sub>2</sub> (10ppm)     | O <sub>2</sub> (0.7ppm) |   |
| Nitrogen(N <sub>2</sub> ) | 99.9995% | O <sub>2</sub> (0.5ppm)    | CO(1ppm)                | CO <sub>2</sub> (1ppm) CH <sub>4</sub> (1ppm)             |
| Oxygen(O <sub>2</sub> )   | 99.5%    | H <sub>2</sub> +Ar(0.5%)   |                         |   |

### 3. 実験結果

#### 3.1 真空、大気および水中における延性

5.0×10<sup>-3</sup>~1.5×10<sup>-3</sup>Paで86.4ks保持後の真空中、相対湿度58~80%の大気中または水中で得られた純クロム圧延板の代表的な荷重—圧子移動量曲線をFig. 3に示す。なお、クロスヘッド移動速度は0.0083mm/sであり、試験温度は303Kである。試片の厚さや表面状態などはほぼ均一であるにもかかわらず、環境による明確な変形能の差が認められた。水中で最も高い延性が得られ、このときの圧子移動量は1.6mmで最大破断荷重は1.25kNであった。大気中では同じ温度であるにもかかわらず延性は低下し、圧子移動量は0.75mmで最大破断荷重は0.52kNであった。真空中では圧子移動量は0.62mm、最大破断荷重は0.50kNと、さらに延性が低下した。これをSPエネルギーで比較すると、水中では0.91J、大気中では0.24J、真空中では0.22Jとなり、試験環境による明確な差が認められた。

次に、水中で0.0083mm/sのクロスヘッド移動速度で293Kから313Kまでの間の4種類の温度でSP試験を行った。そのときの荷重—圧子移動量曲線をFig. 4に示す。298Kでは圧子移動量は0.68mm、破断荷重は0.52kNであるのに対し

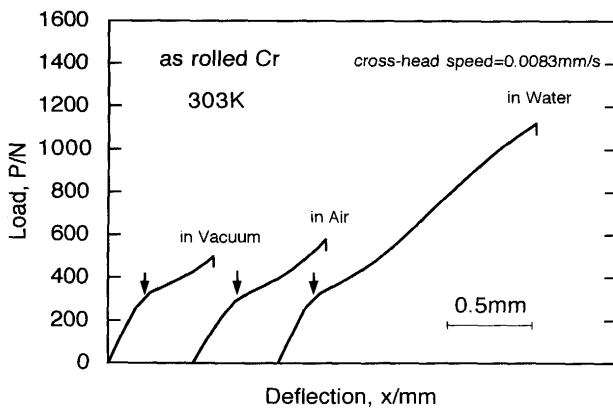


Fig. 3. Change in the load-deflection curves as a function of the test environments at 303K.

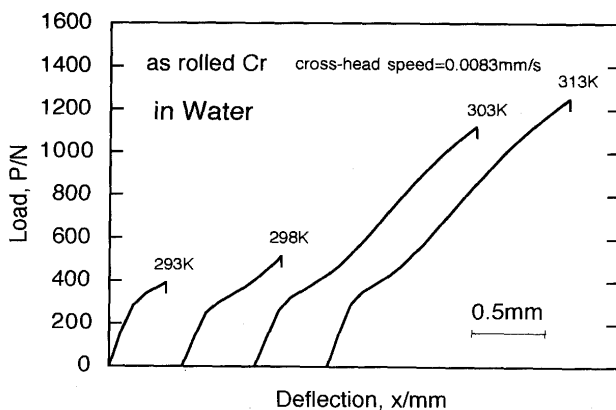


Fig. 4. Change in the load-deflection curves as a function of water temperatures.

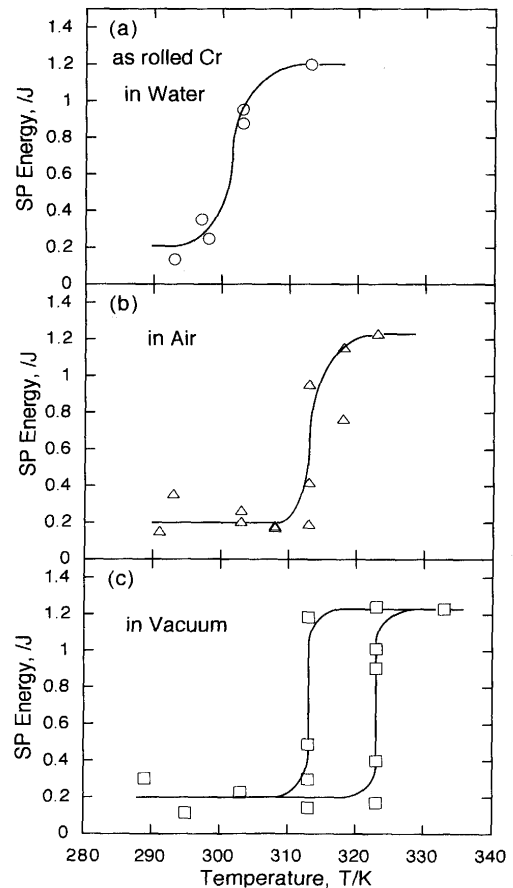


Fig. 5. Ductile-brittle transition of as-rolled chromium, tested (a) in water, (b) in air and (c) in vacuum.

て、303Kでは圧子移動量が1.46mm、破断荷重が1.11kNとなり、298~303Kの温度範囲内で延性が急激に変化している。また、吸収エネルギーも298Kで0.25Jであったものが303Kでは0.91Jとなり、5Kの温度差にもかかわらず、約3.6倍もその値が増加した。このことから、DBTTはこの5Kの温度範囲内にあることがわかる。

各温度で実施したときの荷重—圧子移動量曲線より得られたSPエネルギーの値から、それぞれの環境下におけるDBTTを求めた。その結果をFig. 5に示す。SP試験の特徴である上部および下部棚エネルギーレベルは、全ての環境下で差は認められず、それぞれ、1.2Jおよび0.2Jであった。大気中および水中におけるDBTTは、上部棚エネルギーと下部棚エネルギーの平均値にあたるエネルギーから、それぞれ313Kおよび303Kと求められた。一方、真空中におけるDBTTは遷移温度域におけるデータのばらつきから明確な値を求めることができなかったが、313K~323Kと大気中および水中のDBTTよりも高い温度を示した。

#### 3.2 遷移温度近傍での破壊形態

純クロム圧延板を水中でSP試験した結果のうち、典型的な試片の破壊形態をFig. 6に示す。上部棚、下部棚およびその間の遷移途中で破壊した試片の破壊形態は明らかに異なっている。下部棚エネルギーレベルで破壊した試片は塑性

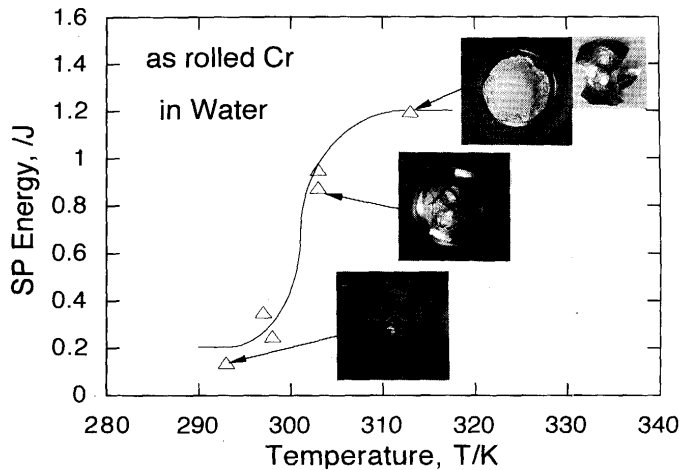


Fig. 6. Fracture mode changes of the specimen as a function of water temperatures.

変形量の極めて少ない劈開による典型的な脆性破壊を示した。遷移途中で破壊した試片は、塑性変形を伴う剪断による延性破壊の様相を示した。一方、上部棚エネルギーレベルで破壊した試片では、半球形に塑性流動し変形後、板厚の減肉の著しい部位において破壊する典型的な延性破壊の様相を示した。

## 4. 考察

### 4.1 延性に及ぼす環境効果

従来、クロムの室温における変形能は、クロム中の不純物元素の存在に因るもの大きいことが指摘されてきた<sup>1)~5)</sup>。例えば、クロム中の窒素量の低減により延性は著しく向上することが知られている<sup>7)</sup>。この他、酸素、硫黄、炭素等の不純物元素の存在も加工性に悪影響を及ぼすと考えられている。このような因子の他に、本研究によりクロムでは変形過程における環境効果が、極めて重要であることが初めて明らかになった。

先に述べたように、 $Ni_3Al$ <sup>12)</sup>、 $Co_3Ti$ <sup>13)</sup>、 $Ni_3Si$ <sup>14)</sup>、 $Fe_3Al$ <sup>16)</sup>、 $FeAl$ <sup>16)</sup>、 $TiAl$ <sup>23)</sup>などのような金属間化合物でも環境効果は認められている。例えば、多くの金属間化合物は、大気中あるいは水素ガス中では真空中に比べて、その引張伸びが減少することが知られている<sup>24)</sup>。また、常温での延性の不足がこれらの材料の実用化への大きな障害となっていることも金属クロムと同様である。最近、注目を集めているTiAl化合物でも、多結晶体を用いた実験では環境脆化現象が観察されている<sup>23)</sup>。TiAlの環境脆化は変形中の歪速度が遅いほど顕著に現れ、引張伸びが大気中および乾燥水素ガス中で減少することから、水素脆化が起きていると考えられている。このとき、降伏応力や加工硬化係数は試験雰囲気や歪速度にほとんど依存しないが、破断応力や引張伸びは試験雰囲気、歪速度依存性を示すと報告されている。これは本実験における金属クロムの場合と一致している。すなわ

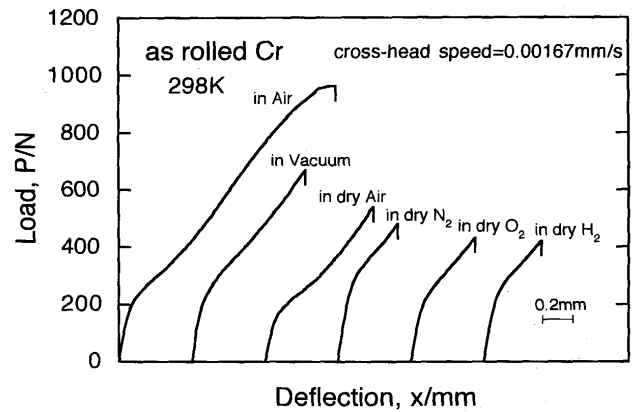


Fig. 7. Load-deflection curves of chromium obtained by a small punch test conducted in various atmospheres at 298K.

ち、Fig. 3に示すように、SP試験の荷重—圧子移動量曲線中における大きな変曲点(図中矢印部分)を示す荷重は、試験雰囲気によってほとんど変わっていない。また、Fig. 5に示す各試験雰囲気におけるSPエネルギーの温度依存性を見ても上部および下部棚エネルギーに差異が認められないことから、これらエネルギーの試験雰囲気依存性はほとんど無いものと思われる。

多くの金属間化合物が乾燥水素ガス中で低歪速度で水素脆化を示している。クロムについても同様の効果が予期されるため、種々の乾燥ガス(酸素、窒素、水素)中、大気中または真空中で、0.00167mm/sのクロスヘッド移動速度でSP試験をした。その結果得られた荷重—圧子移動量曲線をFig. 7に示す。図に示すようにクロムの延性は環境により大きく変化し、大気雰囲気で最も高い延性を示し、1.5mmの圧子移動量で0.96kNの破断荷重であった。一方、乾燥水素中で最も低い延性を示し、0.8mmの圧子移動量で0.67kNの破断荷重であった。従って、クロムで延性の良好な環境の順序は、大気>真空>乾燥窒素>乾燥酸素>乾燥水素となり、クロムは乾燥水素雰囲気中で延性低下を示すことが考えられる。また、この結果をFig. 3と比較すれば、大気中と真空中における延性の差が相対的に拡大していることから、これら環境効果は歪速度依存性を示し、他の金属間化合物のように歪速度が遅いほど水素による延性低下も促進されることが予想される。

### 4.2 水分の影響と酸化皮膜

マルエージング鋼のような高強度鋼の多くは試験環境により、その機械的性質が大きく変化することが知られている。例えば、河部ら<sup>11)</sup>は歪時効のマルエージング鋼は室温において真空中よりも大気中で低い延性を示すことを報告している。そして、この延性の低下を空気中の水と鋼表面の反応により発生した水素に起因したものと考えている。同様な効果が $Ni_3Al$ 、 $Ni_3Al-B$ 、 $Ni_3(Mn_{0.4}Al_{0.6})$ 、 $Co_3Ti$ 、 $Co_3Ti$ ベース合金、 $Ni_3Si$ 、 $Ni_3(Si, Ti)$ 、 $(Co, Fe)_3V$ 、 $FeAl$ 、 $FeAl-B$ 、 $FeAl-Cr$ 、 $Fe_3Al$ などで観察されている<sup>24)</sup>。

前項で述べたように、クロムが乾燥水素ガス中において延性の低下が見られたことから、クロムの延性に及ぼす水分の影響について検討した。水素、酸素、窒素および空気の乾燥ガス中および湿潤ガス(相対湿度70%;大気中測定)中におけるSPエネルギーの変化をFig. 8に示す。乾燥ガス中で試験した試片のSPエネルギーはFig. 7に示す荷重—圧子移動量曲線の積分値であり、その大きさは前に示した延性の高い順序と一致している。これに対し、湿潤ガス中では全てのガスで乾燥ガス中よりも吸収エネルギーの値は大きくなり、延性は著しく向上した。また、この場合の吸収エネルギーの大きさの順序も乾燥ガス中と同じであった。この結果はこれまでの多くの高強度鋼や金属間化合物で考えられている延性の環境効果、すなわち、水分と金属表面の反応により発生した水素の供給による延性の低下の結果とは相反している。言い換えれば、水分の存在により、クロムの延性は向上していることが明らかである。イオン結晶(例えば、NaCl)では、水分の存在によって延性が向上することは良く知られている<sup>25)26)</sup>が、金属クロムも同様な効果が見られた。

金属クロムの表面は非常に活性で、常温大気中では緻密な酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )で覆われていることは良く知られている<sup>27)</sup>。大気雰囲気中ですべり変形すれば新生面が生じるが、この新生面上に大気中の酸素や水分により、酸化皮膜が容易に形成できると思われる。一方、真空中では酸化皮膜の形成は困難になる。言うまでもなく、ガス原子による皮膜の形成は単原子層あたりの吸着サイトの数と付着確率による。確率論的には例えば、大気圧下では単位表面積について約 $10^{-6}\text{s}$ で全面に酸素などのガス原子が一度は衝突することになる<sup>28)</sup>が、本実験のように $2.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空中では数秒必要である。歪速度との関係にもよるが、新生面が連続的に形成されることを考えれば、高真空中では皮膜の形成は極めて困難になると思われる。

このように、真空中と大気中でのクロム表面の相違は、新生面における酸化皮膜の形成の難易によるのかもしれない

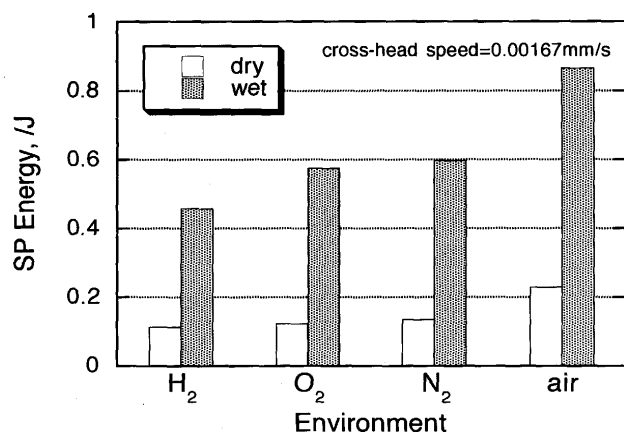


Fig. 8. Comparison of the SP energies of pure chromium between dry and wet gas atmospheres.

い。実験の結果、クロムの延性は水中>大気中>真空中となり、DBTTも水中<大気<真空中の順序となったのは、水分が存在するときに、クロム上に皮膜が容易に形成されたことによると思える。実際、水溶液中ではクロム面上に、不動態皮膜が容易に形成されることは良く知られている。また、乾燥酸素中と水分による延性の効果について比較すれば、乾燥酸素中では湿潤酸素中よりも低い延性を示し、また、大気中や真空中よりも延性が低下した。これは、室温付近ではガス状酸素によるクロム酸化皮膜の形成速度が遅いことを意味しているのかもしれない。

#### 4.3 変形中の表面皮膜効果と延性

金属の機械的性質における表面のコーティングと皮膜の効果を取り扱った研究は従来より数多く行われてきた。多くのbcc金属、例えば、アノード酸化や高温酸化による酸化物で覆われた単結晶のNbやTa、単結晶或多結晶のW、Mo、あるいは化合物の単結晶のB2-NiAlでは、酸化物表面皮膜による軟化が見いだされている<sup>29)</sup>。Fig. 9は、SethiとGibalaが提案した表面皮膜軟化モデル<sup>30)</sup>を下部組織に金属クロム、表面皮膜にクロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を置いて考察したものである。クロムの弾性率はクロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )と異なることが予想されるが、この弾性率の差により、クロム下部組織と酸化物皮膜の界面にある転位源が活性になることが考えられる。また、この界面においてはクロム下部組織上に、スクラッチ、すべりステップ、ピット、擦過傷などの表面不連続性が存在すると、その場所に応力集中が起きる。その結果、これらが酸化物で覆われたクロムの変形中における転位源となり、変形中に試片に与えられた歪が、刃状転位の動きによって緩和されることが考えられる。変形中、クロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )皮膜が連続的に残存する間は、界面は効果的な転位の発生源になると考えられる。一方、一度皮膜に亀裂が入り応力が解放されると、界面は効果的な転位源では無くなると思われる。

SP試験中に起きるこれら酸化皮膜の効果を図.10に模式的に示した。クロム下部組織上に形成される酸化皮膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )は環境により、その厚さや安定度が異なり、クロムの

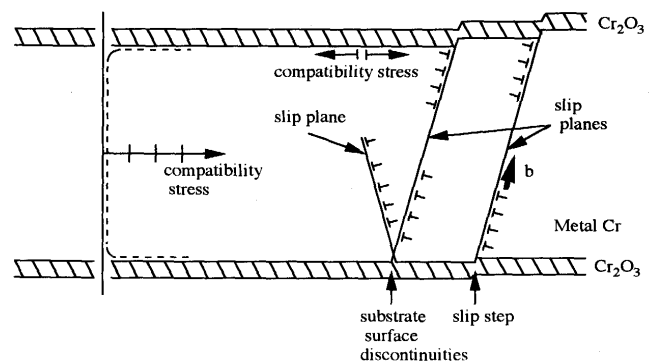


Fig. 9. Schematic model for surface oxide softening of chromium. This model was taken from Ref. 30 but modified for chromium.

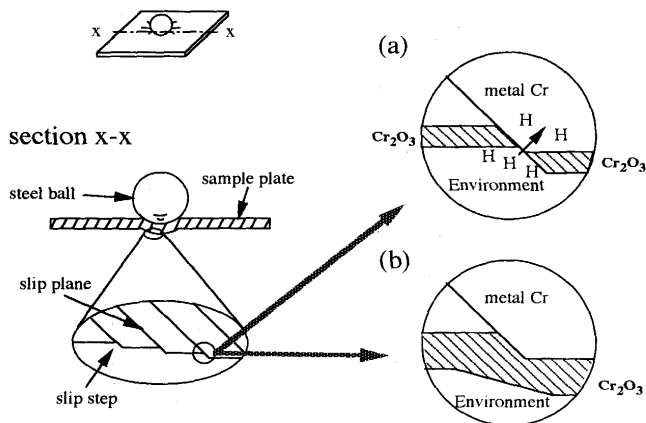


Fig. 10. Schematic illustration of showing the effect of oxide film formed on the chromium surface during deformation.

延性に影響することが推測できる。例えば、真空中や他の乾燥ガス中においては図の (a) に示すように、 $Cr_2O_3$ 皮膜が薄く、塑性変形が進むとすべり変形によりクロム新生面が環境にさらされるとともに、皮膜の破断が起き、変形に効果的な転位源は無くなることにより延性の低下が起こる。水素雰囲気中ではさらに、水素原子が新生面より容易に侵入し、クラック先端部へ拡散して延性低下が起き、一層脆くなると推察される。一方、(b) では水素による延性の低下は起きにくい。ただし、水中や湿潤ガス中で形成される皮膜は、高温の酸化で形成される $Cr_2O_3$ 皮膜とは違う可能性もあり、詳細は不明である。また、これらの効果は変形中の歪速度に依存することが考えられるが、いずれにしても、詳しいことは今後実験によってさらに明確にする必要がある。

## 5. 結言

純クロムの真空中、大気中、乾燥空気中、ガス（酸素、水素、窒素）中および水中における延性挙動を調べるために、小型パンチ試験を行い、環境中の延性—脆性遷移現象の変化と環境効果の要因について検討し、以下の結論を得た。

(1) 純クロムの延性—脆性遷移挙動は試験環境により異なった様相を示し、DBTTは真空中>大気中>水中の順に高くなり、それぞれ約10Kの差が認められた。

(2) 種々の雰囲気中の室温におけるクロムの延性は大気中で最も高い一方、乾燥水素中では最も低い延性を示し、SP試験による圧子移動量で見れば、大気中に比べて47%も減少した。

(3) 全てのガス雰囲気において、湿潤ガス中では乾燥ガス中よりも延性が向上した。この結果はこれまで多くの高強度鋼や金属間化合物で考えられている、水分と金属表面の反応により発生した水素の供給による延性の低下の結果とは相反していた。

最後に、本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金によるものであり、ここに厚くお礼申し上げます。また、本研究を遂行するにあたりご助言を頂きました、東ソー(株)化学研究所加藤雅敏博士に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 大庭幸夫：日本金属学会会報, **11** (1972), p.105
- 2) H.L.Wain, F.Henderson and S.T.M.Johnstone: J.Inst. Met., **83** (1954-55), p.133
- 3) H.L.Wain, F.Henderson, S.T.M.Johnstone and N.Louat: J. Inst. Met., **86** (1957-58), p.281
- 4) B.C.Allen, D.J.Maykuth and R.I.Jaffee: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), p.724
- 5) D.J.Maykuth, W.D.Klopp, R.I.Jaffee and H.B.Goodwin: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), p.317
- 6) C.W.Weaver: J.Inst. Met., **89** (1960-61), p.385
- 7) 榑 孝：新素材, **5** (1991), p.56
- 8) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榑 孝, 本田 昭：鉄と鋼, **78** (1992), p.947
- 9) 近藤義宏, 川末一弘, 行方二郎, 榑 孝：鉄と鋼, **79** (1993), p.1299
- 10) 中沢興三, 福富勝夫, 河部義邦：日本金属学会誌, **46** (1982), p.1163
- 11) 河部義邦, 深町正利, 宗木政一, 高橋順次：鉄と鋼, **70** (1984), p.896
- 12) C.T.Liu: Scripta Metall., **27** (1992), p.25
- 13) T.Takasugi and O.Izumi: Acta Metall., **37** (1989), p.507
- 14) C.T.Liu and W.C.Oliver: Scripta Metall., **25** (1991), p.1933
- 15) C.T.Liu, E.H.Lee and C.G.McKamey: Scripta Metall., **23** (1989), p.875
- 16) C.T.Liu, C.G.McKamey and E.H.Lee: Scripta Metall., **24** (1990), p.385
- 17) M.Nakamura and E.Furubayashi: Metall. Trans. A, **14A** (1983), p.717
- 18) M.Nakamura and E.Furubayashi: Mater. Sci. Technol., **5** (1989), p.584
- 19) M.Nakamura and E.Furubayashi: Mater. Sci. Technol., **6** (1990), p.604
- 20) M.Nakamura, K.Hashimoto and T.Tsujimoto: J.Mater. Res., **8** (1993), p.68
- 21) C.T.Liu and Y.-W. Kim: Scripta Metall., **27** (1992), p.599
- 22) 亀田 純：日本金属学会会報, **25** (1986), p.520
- 23) 乾 晴行：まてりあ, **33** (1994), p.236
- 24) M.Nakamura, N.Itoh, K.Hashimoto, T.Tsujimoto and T. Suzuki: Metall. and Mat. Trans. A, **25A** (1994), p.321
- 25) A.Joffe: The Physics of Crystals, (1928), [McGraw-Hill]
- 26) 橋口隆吉, 近角聡信：結晶の強度, (1968), p.249 [朝倉書店]
- 27) 大森正信, 榑 孝：まてりあ, **33** (1994), p.71
- 28) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術, (1991), p.16 [コロナ社]
- 29) R.D.Noebe and R.Gibara: Structure and Deformation of Boundaries, ed. by K.Bramanian *et al.*, (1986), p.89 [TMS AIME]
- 30) V.K.Sethi and R.Gibala: Acta Met., **25** (1977), p.321