

# マイクロプリント法による鋼中水素の可視化技術に 及ぼすゼラチン硬膜処理の影響

倉本 繁\*・一谷 幸司\*<sup>2</sup>・長尾 彰英\*<sup>2</sup>・菅野 幹宏\*

Effect of Gelatin Hardening on Hydrogen Visualization in Steels by Hydrogen Microprint Technique

Shigeru KURAMOTO, Koji ICHITANI, Akihide NAGAO and Motohiro KANNO

**Synopsis :** Hydrogen microprint technique is a simple and powerful method to visualize hydrogen behavior in metallic materials by using redox reaction between hydrogen and silver bromide. Polished surface of specimens is covered with nuclear emulsion, and silver particles left on the surface after fixing represent sites of hydrogen emission. If silver particles are unstable during fixing and leave original sites of the reaction with hydrogen, hydrogen behavior can not be accurately analyzed. For the purpose of optimizing the experimental procedure to study hydrogen behavior in steels properly, effects of gelatin hardening on the stability of silver particles were examined in the present study by changing type of photographic fixer and pre-fixing treatment. Fixing specimens with hardening fixer was effective to prevent silver particles from moving to other locations during fixing. Applying hardening fixer, however, made it difficult to observe silver particles that existed in a thick gelatin layer. The optimum procedure was fixing specimens with non-hardening fixer after gelatin hardening by formalin. With this procedure, silver particles were stable during fixing and there was no difficulty in observing silver particles that represented points of hydrogen emission.

**Key words :** hydrogen embrittlement; hydrogen diffusion; hydrogen permeation; hydrogen visualization; photographic fixer; emulsion; gelatin.

## 1. 緒言

鉄鋼材料の遅れ破壊に関してはこれまでに多くの研究者らにより多方面からの研究がなされ、環境から材料中に侵入して集積した水素がどのように脆化現象に関係しているかについての検討が以前から行われている<sup>1-4)</sup>。そして、現象論的にはかなりの部分が明らかにされ、それを応用した耐遅れ破壊特性の高い材料の開発も行われてきた。しかし、鉄鋼材料中の水素の挙動の詳細は未解明な部分が多い。

遅れ破壊の原因と考えられている水素は、粒界や第二相界面にトラップされて拡散することのできない非拡散性水素と、母相内を自由に拡散し脆化の機構に関与するとされる拡散性水素との2種類に大きく分類され、その挙動に関しては昇温式ガス分析法などによる多くの報告がある<sup>4)</sup>。また、拡散性水素の量を変化させて、遅れ破壊挙動との対応を調べることにより、遅れ破壊を生じさせる限界水素量を求める試みも行われている<sup>5)</sup>。しかし、この場合の限界水素量は試験片全体の拡散性水素量であり、実際に発生したクラックの近傍で脆化機構と関係する水素量を評価しているわけではない。一方、水素は応力誘起拡散によってクラック近傍等の応力集中部の弾塑性境界部に集積すると考えられており、計算により集積する水素濃度を求め、これからクラック発生に必要な水素濃度を求める試みもなされ

ている<sup>6,7)</sup>。しかし、局所的な水素濃度の評価方法は確立されておらず、実験的に計算の妥当性を示すことは未だ不可能な状態にある。これは、拡散性水素が他の元素に比べ分析が困難であることに起因する。

水素の局所的分布を可視化する手法としては、AP-FIM (アトムプローブ型電界イオン顕微鏡法)、SIMS (二次イオン質量分析)、トリチウムオートラジオグラフィ、銀デコレーション法、水素マイクロプリント法などを挙げることができる<sup>8)</sup>。この内、トリチウムオートラジオグラフィは水素の放射性同位元素であるトリチウムの崩壊時に放出される $\beta$ 線を写真感光乳剤で捕らえる手法であり、“水素の可視化”にしばしば用いられて水素の捕捉場所(トラップサイト)の観察に大きな威力を発揮している。また、最近このトリチウムオートラジオグラフィの手法を発展させて、写真感光乳剤の代わりにイメージングプレートを利用してトリチウムの存在位置を調べるルミノグラフ法も開発されている<sup>9)</sup>。これらのトリチウムを使用した手法の欠点としては、放射性物質を取扱う設備が必要であるために実験上の制約が大きいこと、またトラップされた非拡散性の水素の存在位置を調べることは可能であるが、脆化と深く関わる拡散性水素を調べるのが困難であることなどが挙げられる。また、ごく最近に走査型光電子化学顕微鏡が開発され<sup>10)</sup>、応力集中部への水素の拡散挙動や曲げ試験中の水素の拡散挙動を連続的に可視化する試みも行わ

平成11年7月29日受付 平成11年10月25日受理 (Received on July 29, 1999; Accepted on Oct. 25, 1999)

\* 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

\*2 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

れている<sup>11)</sup>。まだ十分な分解能は得られていないため金属組織との対応は調べることは不可能であるものの、今後の手法の発展が望まれる。

これに対して1980年代にアルゼンチンで開発された水素マイクロプリント法<sup>12,13)</sup>は簡便に各種金属材料中の拡散性水素を高分解能で可視化することができ、さらに安全であるために、水素を可視化する手法としてさらに応用が広がることが期待されている。これまでに、水素チャージした鉄鋼材料に適用して、拡散により内部から徐々に放出される水素を可視化した例<sup>12-15)</sup>や、水素チャージしない通常水素量のアルミニウムの変形中に適用して、試料内部より転位によって運搬されて試料表面に放出される水素を可視化した例<sup>16)</sup>などが報告されている。この水素マイクロプリント法を応用して今後応力集中部あるいはクラック先端において、遅れ破壊挙動と対応させて精密な水素濃度の解析を進めることが可能となれば、遅れ破壊の機構解明に寄与するものと考えられる。ただし、この水素マイクロプリント法自体はまだ発展途上の実験手法であり、その再現性や定量性は十分に信頼に足るレベルには達していない。そこで、水素マイクロプリント法を今後広く応用していく上で実験手法の確立が不可欠であると考え、本研究では特にゼラチンの硬膜処理条件の最適化に関する検討を実施した。

## 2. 水素マイクロプリント法の手法と現時点における問題点

はじめに、Fig. 1に水素マイクロプリント法の原理を模式的に示す。まず写真乳剤である臭化銀の膜を試料表面に密着させる。金属材料から放出される水素は、化学的に活性な原子状態となっているので、乳剤膜中の臭化銀粒子に捉えられて下記に示す反応によって、臭化銀粒子中の銀イオンを金属銀に変化させる<sup>12,13)</sup>。



所定時間経過後、試料を写真用の定着液に浸漬して未反応の臭化銀を溶解除去する。水洗・乾燥後に、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて試料表面を観察すると水素の放出位置である銀粒子を金属組織と対応させて観察することができる。

写真乳剤は一般的には、光やβ線によって形成された潜像を現像・定着処理により銀粒子として観察するという目的で使用される。しかし水素マイクロプリント法は、光や放射線による感光現象ではなく水素による銀イオンの還元反応という化学的反応を利用しているため、現像処理を行わずに定着処理だけで水素の放出箇所を調べることができる。従って、たとえ光によって臭化銀粒子の表面に潜像が形成されたとしても、そのような臭化銀粒子は定着処理時に除去される。すなわち水素マイクロプリント法は通常の

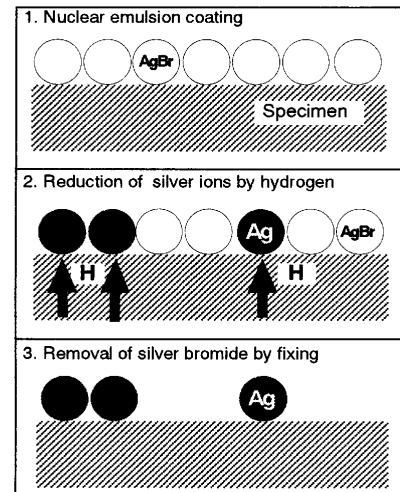


Fig. 1. Principle of hydrogen microprint technique.

Table 1. Fixing procedures in past studies.

Authors	Fixing solution	Type of fixer
T. E. Perez and J. Ovejero-Garcia (1982) <sup>12)</sup> , J. Ovejero-Garcia (1985) <sup>13)</sup>	sodium hyposulphite 250g sodium sulphite 10g sodium bisulphate 50cm <sup>3</sup> distilled water to make 1 liter	non-hardening
H. K. Yalcı and D. V. Edmonds (1995) <sup>14)</sup>	Ilford Hypam Fixer	non-hardening
W. C. Luu and J. K. Wu (1996) <sup>15)</sup>	not referred	—
K. Koyama, et al. (1998) <sup>16)</sup>	Konicafix	hardening
G. Itoh, et al. (1999) <sup>17)</sup>	Konicafix	hardening

照明下で作業ができるという利便性を有しており、広い応用を試みるのに有利であると考えられる。また、オートラジオグラフィの場合には通常の写真処理と同様に現像処理によって露光時に生じた潜像を数億倍にも増幅するため定量的な検討は不可能であるが、水素マイクロプリント法は放出水素量と還元される銀の量が原理的には対応するので、定量的な評価も可能であるという点において将来的な発展が期待される。

ただし、そのためには本法の手法の確立が必要であるが、これまでは水素の放出位置を定性的に示すに留まっている。また、原理上重要な位置を占める定着処理に関しても詳しい検討がなされたことがなく、研究者によって使用する定着液の処方異なり、また報文中には記載がないことが多いが、定着条件も異なるものと考えられる。参考までに、水素マイクロプリント法の従来の実施例を Table 1<sup>12-17)</sup>にまとめた。定着液の主機能は還元されなかった臭化銀粒子を溶解除去することであるが、付加的機能として、乳剤中のゼラチンを硬膜すること<sup>18)</sup>も挙げることができる。ゼラチンは写真乳剤調製の最初から写真画像保存まで銀塩写真のすべてに関与している重要な材料である。現像液・定着液を用いた処理を行う際には、ゼラチンが水を吸収して膨潤し、膨潤したゼラチン層中を処理剤が浸透拡散して臭化銀結晶粒子表面に到達して反応し、反応生成物はゼラチ

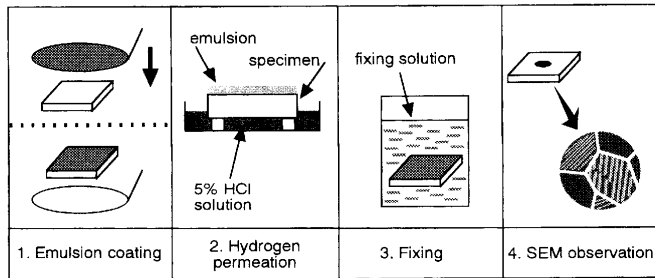


Fig. 2. Experimental procedure.

ン層中を拡散して処理溶液中に拡散する<sup>19)</sup>。このとき還元された銀などはゼラチン膜中に保持され、その後の化学的および物理的損傷から守られる。硬膜作用とは定着液中の硫酸アルミニウムカリウム（カリミョウバン）がゼラチンを架橋することであり、これにより乳剤塗布面が物理的な損傷を受けにくくなり、定着処理時等の膨潤性を適度に抑制して各種試薬の浸透性が付与されたり、また乾燥時の水分蒸発による負荷が低減される等の効果があると考えられている。一般の感光材料では、硬膜剤は定着処理液中だけでなく乳剤調製時にも添加されており、これにより上記以外に感光材料製造時の物理的強度を高めたりすることも実現している。そのため、目的に応じて硬膜剤を含まない定着処理液を使用する場合もある。ちなみに、国内で一般に流通している市販定着処理液はほとんどが硬膜剤を含むものである。

水素マイクロプリント法においては、通常の市販感光材料とは異なる生乳剤を使用しており、これには一般に硬膜剤は添加されていない。Table 1中で、硬膜剤を含有しない定着処理液を使用している例が見受けられるが、このような場合金属試料表面に塗布された乳剤膜の物理的強度は必ずしも十分でなく、また定着処理中に適切に膨潤が抑制されることも期待ができない。実際に過去の報文中の写真の中には、乳剤の粒子径よりはるかに大きい銀粒子が観察されて本来の分解能が得られなかったりする例<sup>12,13)</sup>も見受けられ、水素の放出によって還元された銀粒子が再配置して凝集した可能性を示唆している。しかし、水素マイクロプリント法を用いて局所的に濃化した水素を定量的に評価するためには、銀粒子の再配置が生じない条件で再現性の高い実験を行う必要がある。そこで、本研究では定着液の種類およびその前処理方法を変化させることによりゼラチン硬膜の方法を変化させて、その影響について詳細に検討した。

### 3. 実験方法

試料としては、熱間圧延後に焼きならし処理（880°C、30分、空冷）を施して、フェライトとパーライトの混合組織とした0.3% C鋼を用いた。ガスクロマトグラフによ

Table 2. Fixing procedures adopted in the present study.

Procedure	Pre-fixing treatment	Fixing solution	Type of fixer
1	none	15% sodium hyposulphite solution	non-hardening
2	none	Konicafix	hardening
3	hardening by formalin	15% sodium hyposulphite solution	non-hardening

る昇温式水素分析（昇温速度：200°C/h、キャリアガス：アルゴン）の結果、拡散性水素は<0.01 ppm、非拡散性水素は0.39 ppmであった。この焼きならした厚さ4.5 mmの熱延板から両面研削により厚さ1.8 mmの薄板を削り出し、10 mm×15 mmの試験片を用意した。このような試験片にFig. 2に示すような手順で常温において水素マイクロプリント法を実施した。試料表面に湿式研磨、ならびに電解研磨を施し、感光乳剤（イルフォードL-4、3倍希釈）をワイヤループ法<sup>20)</sup>で塗布し、乾燥後、試料裏面（乳剤の塗布していない面）に5%塩酸を5分間接触させることにより水素を導入する。そして、乳剤塗布面まで透過した水素と乳剤中の臭化銀を反応させた後、試料裏面を水洗し、Table 2に示すような以下の各処理を実施した。

#### (1) 無硬膜定着処理

無硬膜定着処理液（15%チオ硫酸ナトリウム水溶液）に試料全体を浸漬し、還元されなかった臭化銀粒子を除去した。

#### (2) 硬膜定着処理

硬膜剤を含有する市販定着液（コニカフィックス）に試料全体を浸漬し、還元されなかった臭化銀粒子を除去した。

#### (3) 予備硬膜処理 + 無硬膜定着処理

定着処理前に、その高い反応性と経済性から乳剤に添加する硬膜剤として古くから広く研究され利用されてきたホルマリン<sup>19)</sup>を用いて予備的にゼラチン硬膜処理を施した。具体的には、乳剤塗布面を40%ホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）に1秒間浸漬し、5秒後に無硬膜定着処理液（15%チオ硫酸ナトリウム水溶液）に試料全体を浸漬し、還元されなかった臭化銀粒子を除去した。

なお、一般的に定着処理においては、迅速かつ均一な反応を進行させることを目的として、各メーカーごとに所定の条件での攪拌を行うことが推奨されていることを考慮して、攪拌なしで1分間定着液中で静置してから2分間の攪拌（約1.2 s<sup>-1</sup>）をマグネティックスターラーを用いて行った。また、比較のため一部の試料に対しては、攪拌を実施せずに3分間静置する方法によっても定着処理を行った。定着処理後、試験片を水洗、乾燥し、ナチュラル走査型電子顕微鏡により加速電圧20 kVにて試料表面の観察を行った。なお、本実験においては、試料表面の防食<sup>13)</sup>のため、水の代わりに10%亜硝酸ナトリウム水溶液を用いて乳剤の希釈および定着液の作製を行った。

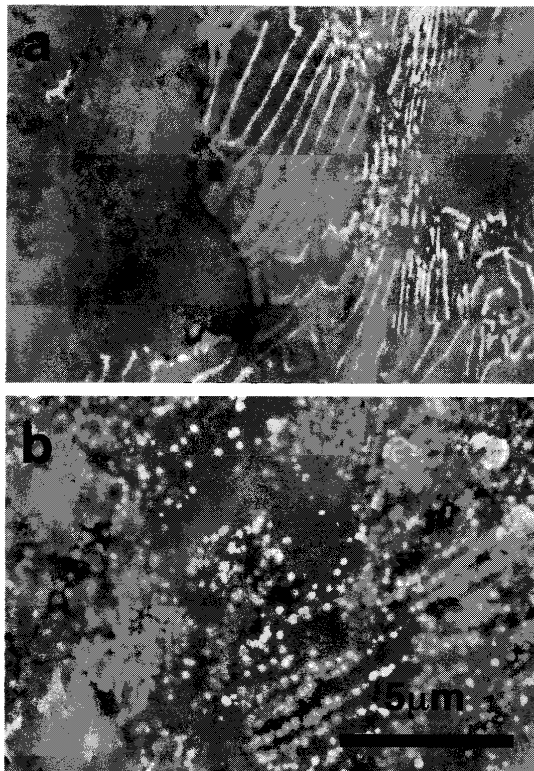


Fig. 3. Hydrogen emission from the specimen fixed with hardening fixer, procedure 2.  
(a): without hydrogen permeation, (b): immersed in HCl solution for 5min to introduce hydrogen.

#### 4. 実験結果および考察

まず始めに本研究で対象とする亜共析(0.3%C)鋼に硬膜定着処理(上記(2)の処理)により水素マイクロプリント法を施して、従来の報告例と比較してみた。乳剤塗布後に水素を導入せずに定着処理した場合、水素を導入してから定着処理を実施した場合の観察結果を、それぞれFig. 3(a)および(b)に示す。試料はフェライトとパーライトからなるが、その表面は電解研磨を施した際の凹凸を反映してセメント相が白くフェライト相が黒く観察される(Fig. 3(a))。水素を導入した試料表面を観察すると、銀粒子は粒界あるいはパーライト組織中のフェライトとセメント相の界面近傍に観察された(Fig. 3(b))。フェライトとセメント相の界面には水素がトラップされやすく<sup>21,22)</sup>、また同時に可逆的に水素を放出する<sup>22,23)</sup>という報告があることを考慮すると、本研究でもそのような水素が表面に放出されて結果的に金属組織と対応して観察されたものと考えられる。この観察結果は既にLuuとWuが報告した結果<sup>15)</sup>と一致しており、水素マイクロプリント法を用いることにより、水素の放出位置を精密にかつ再現性良く可視化することが可能であることを示している。Fig. 3(b)に示したとおり、硬膜定着処理により水素マイクロプリント法を実施した場合、過去の報文<sup>12,13)</sup>に見られた銀粒子の凝集は認められなかった。

Fig. 4に上述の3種類の処理方法で定着処理を施した後のSEMによる観察結果を示す。無硬膜定着処理した試料表面に観察される銀粒子の大きさは、硬膜定着処理した場合、および予備硬膜処理+無硬膜定着処理した場合に比べて粗大化している。本実験で使用した原子核乳剤(イルフォードL-4)の臭化銀の粒子径は製品の添付データシートによれば約 $0.11\ \mu\text{m}$ であるが、無硬膜定着処理した試料の表面上にはその10倍程度の径まで粗大化した銀粒子も観察される。これと比較すると、硬膜定着処理した場合、および予備硬膜処理+無硬膜定着処理した場合には、多少粗大化した銀粒子が観察されるものの、大多数の銀粒子は初期の臭化銀粒子径とほぼ等しいサイズとなっている。ただし、Fig. 4(c), (d)に見られるように、硬膜定着処理した試料においては表面に存在するゼラチン層の厚さにより、銀粒子の観察が困難である領域が多いことが特徴的である。

なお高倍率で観察した結果をFig. 5に示すが、硬膜定着処理した場合、および予備硬膜処理+無硬膜定着処理した場合には、Fig. 3(b)と同様に銀粒子は粒界あるいはパーライト組織中のフェライトとセメント相の界面近傍に観察された(Fig. 5(b))。これに対し、無硬膜定着液を用いると銀粒子が脱離して、必ずしも放出位置と金属組織が対応しなかったり、また複数の銀粒子が凝集して粗大化しているのが観察された(Fig. 5(a))。無硬膜定着処理した場合には、定着処理中にゼラチンの膨潤が過度に生じてゼラチンごと銀粒子が試料表面から剥離したり、表面近傍で銀粒子が移動しやすくなったものと考えられる。

比較実験として定着処理中の攪拌を実施しない実験も行ったので、その結果をFig. 6, 7に示すが、攪拌を行わない場合には無硬膜定着した試料の表面にも比較的径の小さい銀粒子が多く観察される場合がある(Fig. 6(b))ことがわかる。しかし、攪拌した場合と同様に観察視野によっては $1\ \mu\text{m}$ 程度まで粗大化した銀粒子も存在する(Fig. 6(a))。一方、Fig. 7に示すように、硬膜定着処理した場合(Fig. 7(a))、および予備硬膜処理+無硬膜定着処理した場合(Fig. 7(b))には、攪拌の影響はほとんどなかった。写真は特に示さないが、無硬膜定着処理した試料においては、銀粒子が粗大化するだけでなく、観察される銀粒子の数が他の方法で処理した試料と比べて少ないように見受けられる領域もしばしば観察された。これは攪拌を行わない場合でも、ゼラチンの膨潤が適度に抑制されなかったために銀粒子が試料表面から脱離して観察されなくなったものと考えられた。

以上の結果より、水素マイクロプリント法の実施に際しては、硬膜定着処理する、あるいは予備硬膜処理+無硬膜定着処理を行うことが必要であると判断された。またその場合に、処理を迅速かつ均一に進めるために攪拌を行っても結果に影響のないことが判明した。しかし、Fig. 4(c), (d)で見られるように、硬膜定着液を使用すると、試料表

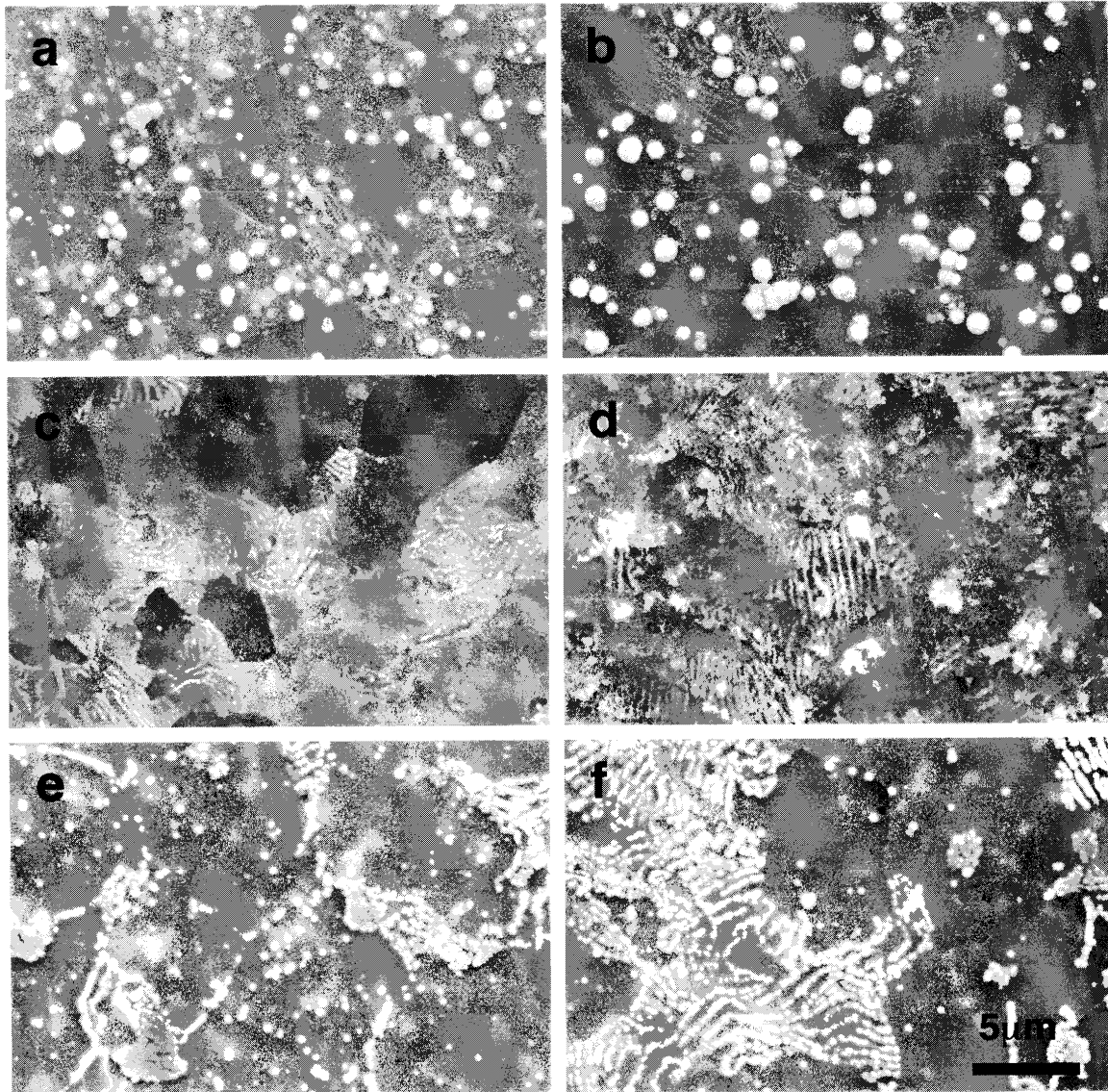


Fig. 4. Effect of fixing procedure on hydrogen microprint technique. (a), (b): fixed with non-hardening fixer, procedure 1, (c), (d): fixed with hardening fixer, procedure 2, (e), (f): fixed with non-hardening fixer after gelatin hardening by formalin, procedure 3.

面のゼラチン膜が銀粒子および金属組織の観察を困難にする場合が多いこともわかった。本研究においては、SEMを用いて試料表面の観察をする際、二次電子像観察を行っているが、このような試料に関しては、より構成物質の原子量の差によるコントラストを得やすい反射電子像による観察も有効であるとされる。そこで、反射電子像による観察も試みたが、ゼラチン層が薄いところに関しては二次電子像より明瞭に観察することが可能であったが、ゼラチン層の厚さが大きいところではやはり銀粒子の観察は困難であった。

このような観察上の支障は感光乳剤の臭化銀粒子径やゼラチン含有量にも依存すると考えられるが、本研究において硬膜定着液を使用した場合にのみそのような観察上の支障が発生し、同じように試料表面に最終的にゼラチン層が残留していると考えられる予備硬膜処理+無硬膜定着処理

した試料においてはそれが発生しなかった。この現象は、硬膜定着液中のカリミョウバンがカルボニル基を架橋する<sup>18)</sup>のに対して、予備硬膜に使用したホルマリンはアミノ基を架橋する<sup>24)</sup>こと、また両処理における硬膜時のpHや処理時間の違いが原因となっている可能性も考えられたが、本研究の範囲では明らかにすることはできなかった。

しかし、ゼラチン層の存在が観察に支障を来す場合に、オートラジオグラフィでは、ゼラチンの除去処理が行われた例がある<sup>20)</sup>ので、本研究でもゼラチン除去処理についても若干の検討を行った。これまでの水素マイクロプリント法に関する報告では、ゼラチン除去が行われた例は南雲<sup>25)</sup>の報告例があるが、本研究ではオートラジオグラフィの例に倣って、0.4規定水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸漬することによりゼラチン除去を施した。その結果、除去処理前からゼラチン層が薄い場合にはゼラチン除去により比

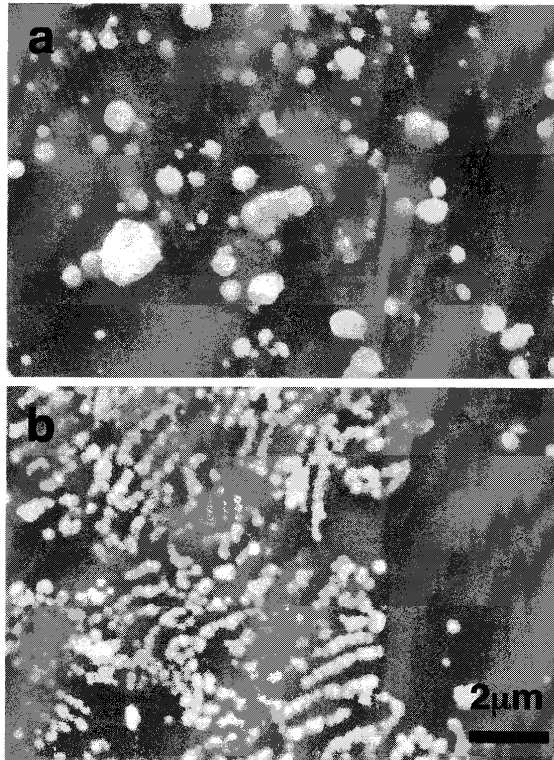


Fig. 5. Enlargements of Fig. 4. (a): procedure 1, (b): procedure 3.

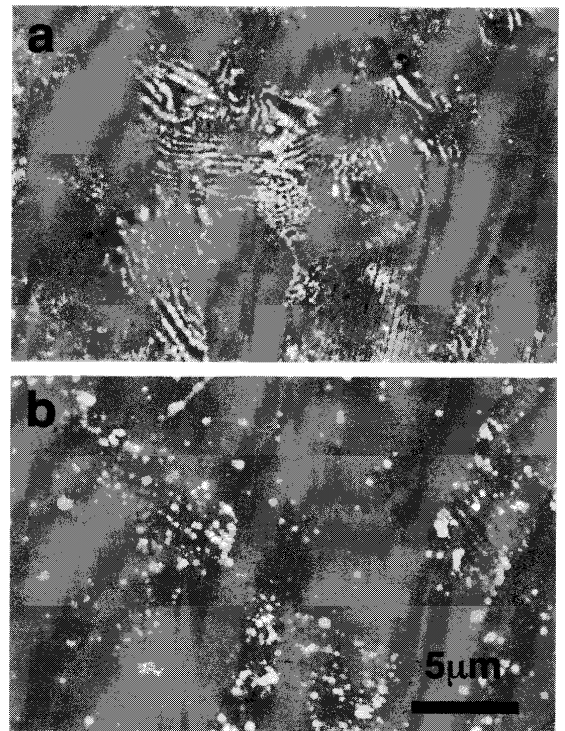


Fig. 7. Specimens fixed without stirring in procedure 2 (a) and procedure 3 (b).

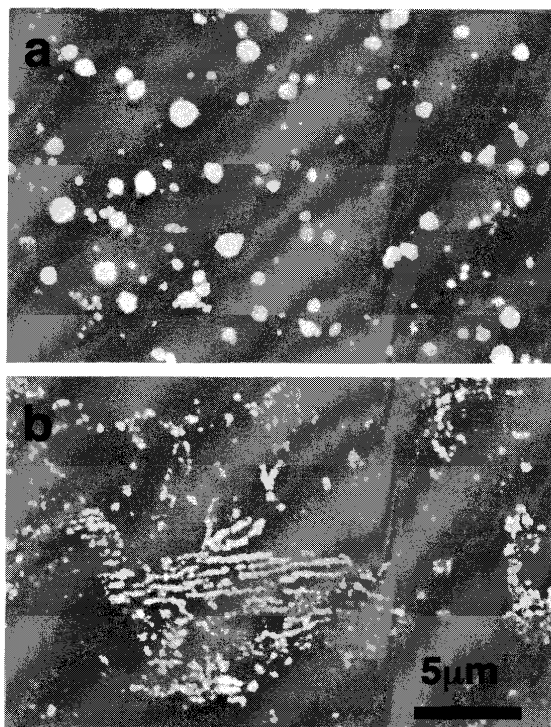


Fig. 6. Specimens fixed without stirring in procedure 1.

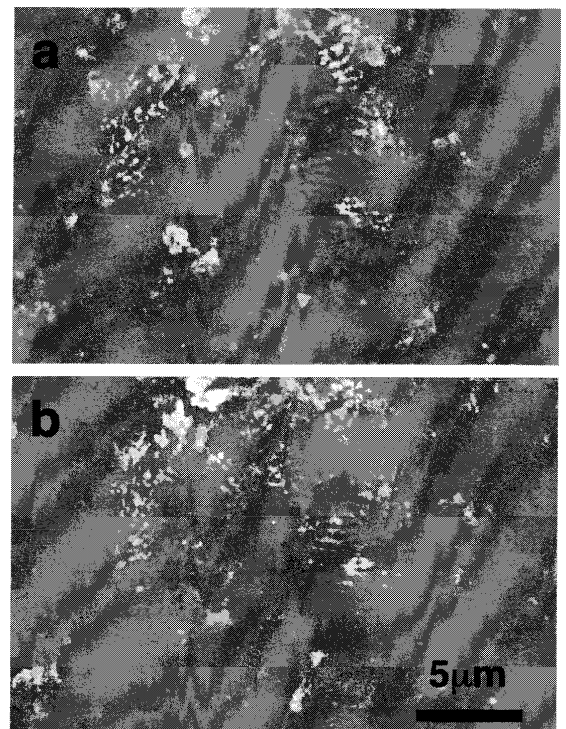


Fig. 8. Effect of gelatin removal in procedure 2. (a): as fixed, (b): immersed in NaOH solution for 1 h after fixing.

較的銀粒子の観察が容易になる場合もあるが、ゼラチン層が厚い場合には十分にゼラチンを除去することは不可能であった。その一例を Fig. 8 に示す。ゼラチン除去処理は元来定着後に残留する薄いゼラチン層を除去するための処理

であり、また乳剤の塗布方法によってはゼラチン除去処理の際に銀粒子も一緒に試料表面から脱離する危険性も有しており、オートラジオグラフィにおいてもあまり推奨されてはいない<sup>20)</sup>。

本研究の検討結果からは、予備硬膜処理した試料を無硬膜定着するという手法が試料内部から放出される水素を評価する上で良好な手段であるとの知見を得たが、予備硬膜処理剤として用いたホルマリンは銀鏡反応などで知られるように、条件によっては還元剤として作用する。そこで念のため塩酸による水素チャージを行わずにホルマリンによる予備硬膜処理を施して、無硬膜定着処理を行ってみたが、定着処理後の試料表面には銀粒子は観察されることがなかった。

最後に、硬膜定着液には本来の目的である臭化銀粒子の溶解除去のために必要なチオ硫酸ナトリウム以外に、製品によって多少異なるが、カリミョウバン、亜硫酸ナトリウム、酢酸、ホウ酸等の薬品が含まれている。これら定着液中の成分のうちチオ硫酸ナトリウム以外はすべて定着液に硬膜作用を付与するために添加しており、定着処理時における複雑な反応を制御している<sup>18)</sup>。本研究で行った予備硬膜処理+無硬膜定着処理という手法の場合には、定着処理時には水素と反応しなかった臭化銀が溶出するだけなので硬膜定着液使用時のような複雑な反応の影響を考慮する必要がない。

## 5. 結言

鋼中の水素の挙動を定量的に可視化するための基礎的検討として、本研究では水素マイクロプリント法におけるゼラチン硬膜処理の影響を調べたが、予備硬膜処理した試料を無硬膜定着するという手法が試料内部から放出される水素を評価する上で有効な手段であるとの知見を得た。この方法によれば水素との反応により生じた銀粒子が、定着処理中に脱離や凝集等の再配置を起こす心配もなく、また観察に際してゼラチン除去処理も不要であることがわかった。

本研究により水素との反応により生じた銀粒子を再配置させることなく金属組織と対応させて観察する技術を確立することができたが、まだその反応の素過程や反応効率に関しては不明な点が多く残されている。また、水素マイクロプリント法を実際に遅れ破壊の解明のために応用する場

合には、乳剤膜の多層化などを図り、放出水素量を定量的に評価する工夫も必要である。従って、今後はこの手法の原理解明および応用技術に関する検討をさらに進めていく必要があると考えている。

最後に、試料を提供して下さったNKKに深く感謝いたします。なお、研究費用の一部は(社)日本鉄鋼協会の鉄鋼研究振興助成および(財)マツダ財団助成金によって賄われたことを記し、関係各位に感謝いたします。また、本研究は平成10年度科学技術振興調整費による研究成果の一部である。

## 文 献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989)。
- 2) J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 861.
- 3) F.Terasaki and N.Takano: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 922.
- 4) 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究，材料の組織と特性部会環境脆化プロジェクトチーム編，日本鉄鋼協会，東京，(1998)。
- 5) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 6) T.Yokobori, T.Nemoto, K.Sato and T.Yamada: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **59** (1993), 104.
- 7) J.Lufrano and P.Sofronis: *Acta Mater.*, **46** (1998), 1519.
- 8) A.Nagao, S.Kuramoto and M.Kanno: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **49** (1999), 89.
- 9) 齊藤英之：最新の水素の検出法と水素脆化防止法，日本金属学会編，仙台，(1999), 33.
- 10) G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli: *Corros. Sci.*, **37** (1995), 1131.
- 11) G.Razzini, M.Cabrini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli: *Corros. Sci.*, **41** (1999), 203.
- 12) T.E.Perez and J.Ovejero Garcia: *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
- 13) J.Ovejero Garcia: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 2623.
- 14) H.K.Yalci and D.V.Edmonds: *Mater. Charact.*, **34** (1995), 97.
- 15) W.C.Luu and J.K.Wu: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 239.
- 16) K.Koyama, G.Itoh and M.Kanno: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 790.
- 17) G.Itoh, N.Haramura and T.Ihara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 593.
- 18) 改訂写真工学の基礎—銀塩写真編一，日本写真学会編，コロナ社，東京，(1998), 321.
- 19) 改訂写真工学の基礎—銀塩写真編一，日本写真学会編，コロナ社，東京，(1998), 129.
- 20) V.Mizuhira: *Radioisotope*, **14** (1965), 240.
- 21) H.Hagi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 864.
- 22) W.M.Robertson and A.W.Thompson: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 553.
- 23) D.L.Johnson, G.Krauss, J.K.Wu and K.P.Tang: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 717.
- 24) M.Kubota and I.Kitada: *Hikaku Kagaku*, **27** (1981), 137.
- 25) 南雲道彦：私信。