

# α線トラック・エッチング法とトリチウムオートラジオグラフィによるMo中のBの可視化

斎藤 秀雄\*・森藤 文雄\*<sup>2</sup>

Visualization of Boron in Molybdenum by α-rays Track Etching Method and Tritium Autoradiography

Hideo SAITO and Fumio MORITO

**Synopsis :** Molybdenum alloys added with <0.02 ppm B to 160 ppm B were analyzed by α-rays track etching (ATE) method irradiated by thermal neutron for 12 hours using atomic reactor of Rikkyo University and Japan atomic reactor of JRR-4. It was found that boron was segregated along grain boundaries and in the matrix. We analyzed boron distribution in the vicinity of the triple junctions at grain boundaries and in the matrix by the statistical frequency of α-rays tracks. Also we studied tritium autoradiography by cathodic charging method. Visualization of boron distribution was confirmed along the grain boundary which seemed to be effective trapping sites of hydrogen.

**Key words :** boron doped in molybdenum; grain boundary segregation; statistical frequency distribution; tritium SEM autoradiography.

## 1. 緒言

ボロン(B)を添加した鉄鋼材料中においてBの分布やその役割を解明するためにα線トラック・エッチング(ATE)法を用いた研究がなされている。例えば、Cr-Mn鋼にBを添加した場合、クリープ強度とクリープ寿命の増加<sup>1-9)</sup>、12Cr炭素鋼の焼戻しマルテンサイト鋼の強度特性<sup>9-12)</sup>、Fe-Mn-C合金、フェライト合金<sup>13,14)</sup>および低炭素鋼の焼入れ性<sup>15,16)</sup>等についてもB添加効果があるということが報告されている。Bが結晶粒界に偏析すると結晶粒界のエネルギーが低下し、結晶粒界の結合力および粒界割れ制御効果が働くためと考えられている<sup>17-19)</sup>。

一方、耐熱性および耐食性に優れた材料として知られているモリブデン(Mo)はBの添加によって粒界破壊制御の効果があることが示されている<sup>20-24)</sup>。Bが結晶粒界に偏析すると結晶粒界エネルギーが低下し、結晶粒界の結合力が強くなって粒界割れが制御されると言われている<sup>25-32)</sup>。しかし、Mo合金中のB分布状況やその役割の詳細に関してはほとんど明らかになっていない。今回はMo中に<0.02~140 ppm Bをドープした試料を立教大学原子炉研究所(サーマルカラム)および日本原子力研究所(JRR-4(大学共同利用), 医療照射口)で照射し、ATE法によって解析した。照射した試料は鑄造材または圧延材の溶体化処理材で結晶粒界または粒内(母相)に偏析したB分布を統計的な頻度分布によって測定し、そのB量を定量的に解析した。また冷間圧延したMo-BのATE観察および結晶粒の方位解析を調べた。さらに、Mo中にB添加した試料の水素

トラップ効果を調べるためトリチウムオートラジオグラフィによって水素集積サイトの状況を観察し、添加したBの分布状況や役割について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 α線トラック・エッチング(ATE)法

実験に用いた試料はMo粉(99.9%)中に所定のB量を含む粉末素材を作製し、プラズマ電子ビーム溶解装置<sup>33)</sup>によって溶製した。試料の組成はTable 1に示すように<0.02~140 ppm Bとなり、他の不純物はCが20~80 ppm程度、酸素は6 ppm以下であった。Fig. 1は試料作製とトリチウムチャージ法について説明し組織観察までの過程を示した。図に示したようにバルク試料の大きさは通常5×7 mm、厚さ1 mmに調整した。<0.02~2.5 ppm Bを含む試料は1673Kで溶体化処理し、鑄造材はBを1.1 ppmおよび140 ppm添加したものを用いた。また、<0.02, 1.3および2.5 ppm Bを

Table 1. Composition contents of boron, carbon and oxygen in molybdenum.

Specimens	Processing	(mass ppm)		
		B	C	O
Mo-1.1B	Ingot	1.1	80	6
Mo-140B	Ingot	140	70	3
Mo-<0.02B	Sheet	<0.02	—	<1
Mo-1.3B	Sheet	1.3	20	<1
Mo-2.5B	Sheet	2.5	40	<1

平成15年1月28日受付 平成15年3月23日受理 (Received on Jan. 28, 2003; Accepted on Mar. 23, 2003)

\* 千葉工業大学材料解析センター (Analysis Institute of Materials, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-0016)

\* 2 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science)

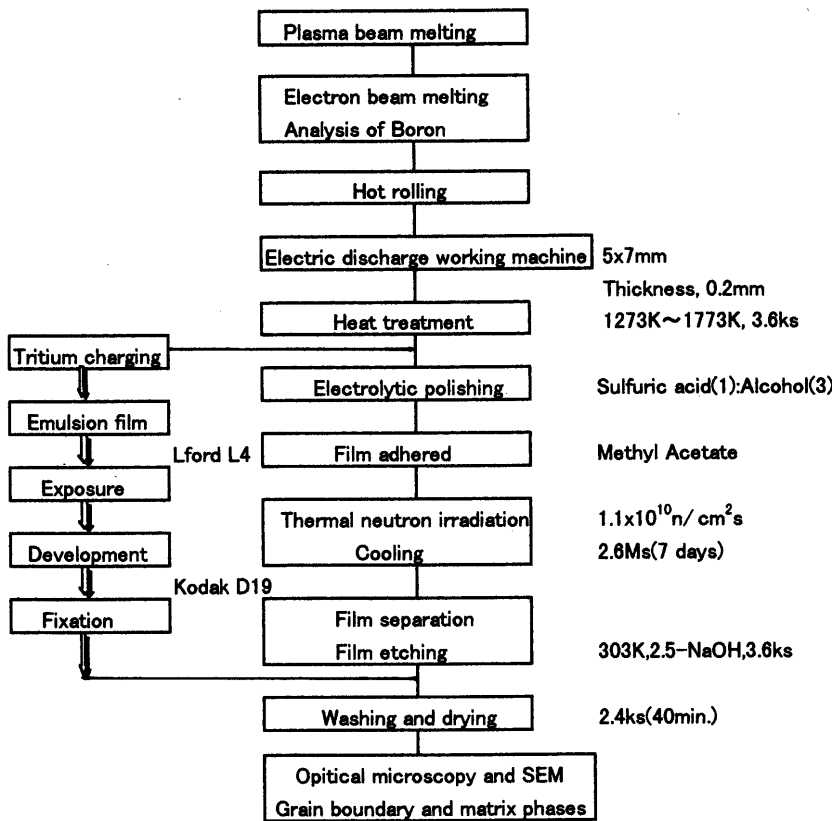


Fig. 1. Adhesion of nitric acid cellulose on molybdenum, etching methods of film and observation methods of film were shown as a part of experimental procedure.

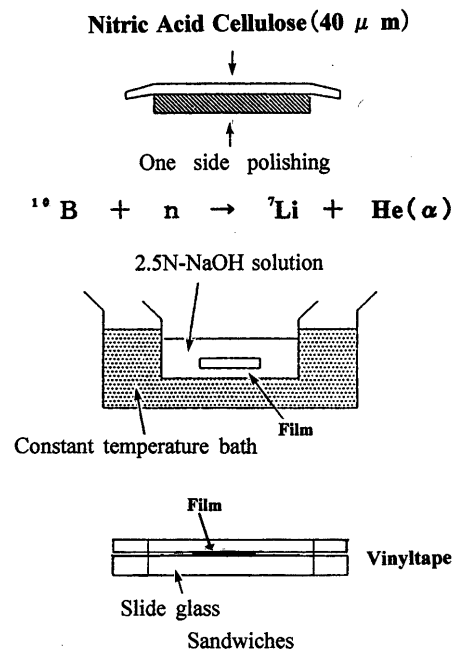


Fig. 2. Experimental method of α-rays track etching technique.

含む圧延材については溶体化温度を変化させて組織変化させ、以下のようなATE法によってBの分布状況を観察した。これらの試料の表面を硫酸(1)とアルコール(3)との混合液を用いて電解研磨後、試料表面に硝酸セルローズ(厚さ40 μm)を酢酸メチルによって密着させた。乾燥後はポリエチレン袋に密封した後、立教大学原子炉(熱中性子 $1.1 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ )および日本原子力研究所(JRR-4,  $1.5 \times 10^9 \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ )でいずれも43.2 ks(12時間)照射した。試料中のBは $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応によってα線を発生し、硝酸セルローズ膜上に痕跡を生成するため、この痕跡すなわちBの存在と対応することになる。照射後0.61 Ms(7日間)クーリング後、試料から硝酸セルローズを剥離し、2.5 N-NaOH(恒温槽の温度303K)で約2.7 ks(45分)エッチングした。その膜を水洗い(10.8 ks, (3時間))してから乾燥した後に金蒸着し光学顕微鏡(Fig. 2)で観察した<sup>34-36)</sup>。

### 2.2 Mo-B合金のトリチウムオートラジオグラフィ

圧延材のMo-B合金から試料(5×7 mm, 厚さ1.0 mm)を切り出し、試料のコーナーには0.5 mm穴をあけて電極の端子を取り付けた。その後、1673Kで3.6ks溶体化処理後、炉冷した。試料表面を電解研磨した後、陰極電解チャージ法によってトリチウムを導入した。このときのトリチウムの電解液濃度は1 kmol-NaOH液(5 cm<sup>3</sup>)にトリチウム比放射能は $5 \times 10^{11} \text{ Bq/cm}^3$ (0.1 Ci/cm<sup>3</sup>)添加した。試料

中の電流密度および電解時間はそれぞれ5 A/m<sup>2</sup>, 3.6 ksであった。トリチウムチャージ後、0.26 Ms(3日間)室温放置してから、拡散性水素が試料の外に放出された後に露光を開始した。すなわち、後述するように0.26 Ms後、一定になった非拡散性水素を目的にしたトリチウムオートラジオグラフィを試みた。試料の表面には厚さ10 nmのコロジオン膜を貼布後、原子核乳剤(IlfordL4)をループ法によって試料表面に貼布した。その後、253Kの温度で8.4 Ms(97日間)露光した。露光終了後、現像・定着・水洗いしてから乾燥後SEM(Fig. 1)で観察した<sup>37,38)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 鑄造材のB検出と結晶粒方位解析

140および1.1 ppm Bを含むMo-B鑄造材についてATE法によってBの分布状況を観察した一例をFig. 3(a), (b)に示す。Fig. 3(a)はMo-140ppmBのATE法によるBの検出結果で結晶粒界および粒内にBの存在を示す黒い線状または粒状のものが見られ、粒内には比較的均等に分布した様子が観察されている。また結晶粒界のB検出が一部途切れており、不連続的なBの偏析が観察された。この結晶粒径は約0.4~0.8 mm程度であり、粒内には黒い線状および点状のもの大きさは0.5~1.0 μm程度で硼化合物が生成したもの

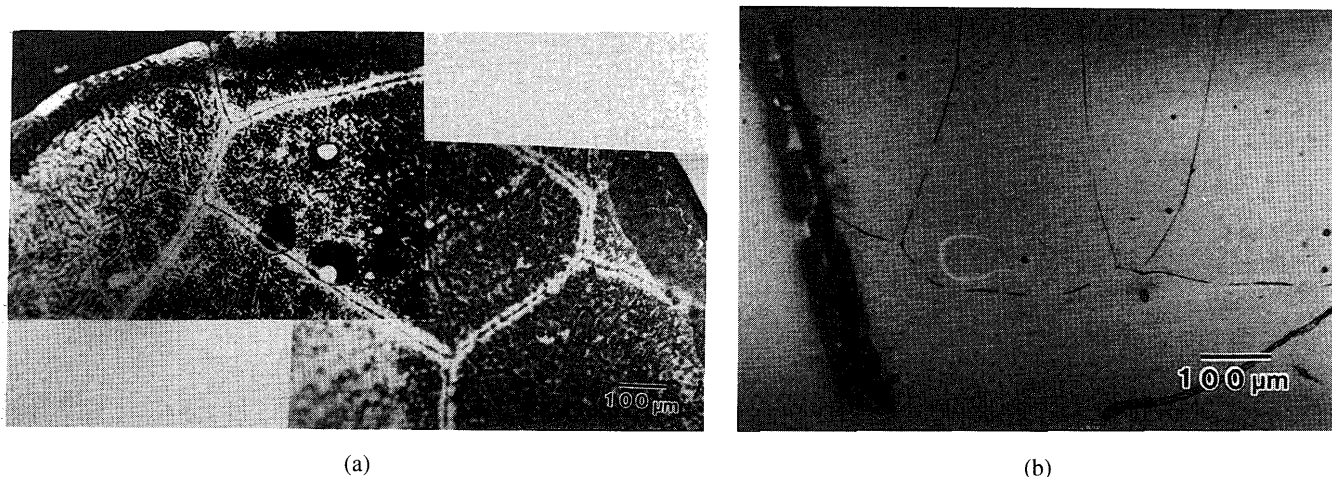


Fig. 3. Visualization of boron in 140 ppm B (a) and 1.1 ppm B (b) molybdenum.

と考えられる。Fig. 3(b)はB濃度が1.1 ppmの場合で光顕組織観察の結果、結晶粒界の一部が途切れている箇所も見られている。Bが粒界偏析し、粒内にも一部B偏析が観察(点状の黒いもの)されている。しかし、B添加量が少ないため硼化物の生成は見られなかった。右下のものは試料の乾燥時に硝酸セロローズが2重に重なったものと考えられる。このように casting後の平均粒径が約0.4~0.8 mm程度の粗大結晶粒組織から成る結晶粒界にBの偏析が明らかに観察された。ATE法によって調べた試料のうちの一つである Mo-140ppmB 合金 casting材中の結晶粒方位関係<sup>39)</sup>を FE-SEM装置によって解析した結果を Fig. 4に示す。この図からランダム粒界は全体の44%を示めており、対応粒界 $\Sigma 5$ は17%、 $\Sigma 11$ は28%、 $\Sigma 17a$ は5%および小角粒界は5%それぞれ占めていた。したがって、この結晶粒の方位は特別な集合組織<sup>40)</sup>を示さず、全体的に解析した場合は小角粒界と対応規則粒界からなり、ランダム分布との差がないことが分かった。また、ATE法による組織観察結果と結晶粒方位関係との直接的な対応関係の測定を試みたが、微細粒のため非常に困難であった。今後の検討課題である。

### 3.2 結晶粒界および母相中へのB量の定量的分布

圧延材(Mo-<0.02ppmB)を1673Kで3.6 ks溶体化処理後炉冷し、Bの分布状況をATE法で観察した結果を Fig. 5に示す。結晶粒界(黒い線状)または粒内(黒い点状)にBが偏析していた。この試料は溶体化処理(1673K×3.6 ks)後炉冷しているため、原子空孔と結合して結晶粒界に移動する途中で非平衡偏析機構が働いてBの偏析が生じたと考えられる<sup>41-44)</sup>。Fig. 5のように低倍率で観察すると、結晶粒界にほぼ均等にBが偏析しているように見える。しかし、Fig. 6のように粒界三重点近傍を大きく拡大すると、粒界三重点付近の結晶粒界にはBの不均衡分布が見られる。これは Fig. 4に示したようにミスオリエンテーションや粒界構造が異なるのでBの粒界偏析エネルギーの差異が生じ、偏析量が異なったためと考えられる。Fig. 6に示した左側

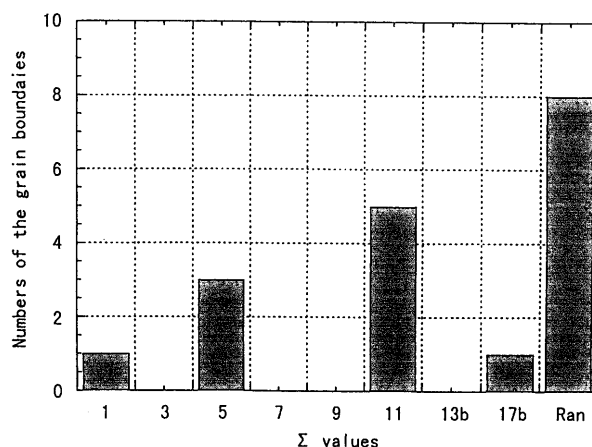


Fig. 4. The orientation relationships of the boundaries in molybdenum was analyzed by FE-SEM apparatus.

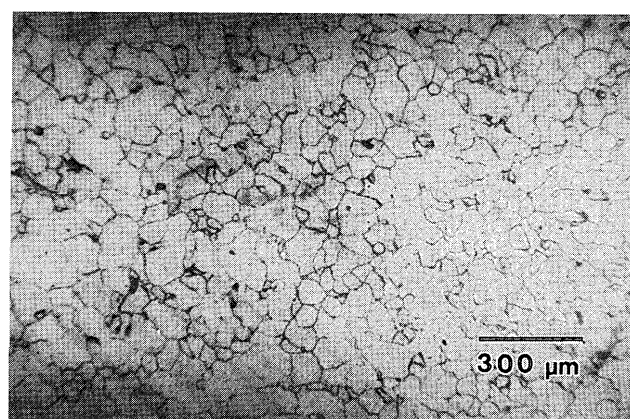


Fig. 5. Visualization of boron in <0.02 ppm B molybdenum by annealing treatment condition. (1673K×3.6 ks)

の結晶粒界三重点付近について調べてみると、三方の粒界のうち二方の粒界がほぼ均等にB分布を示しているのに対して、一方の界面が非常に少ないことに着目する必要がある。各粒界上におけるこのB濃度の相違から、結晶粒界によってB量が大きく異なっていることが明らかである。し

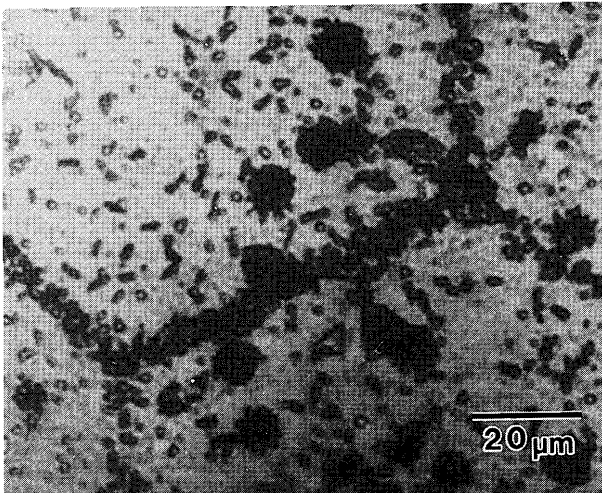


Fig. 6. Magnified visualization of boron in the vicinity of the grain boundaries shown in Fig. 3.

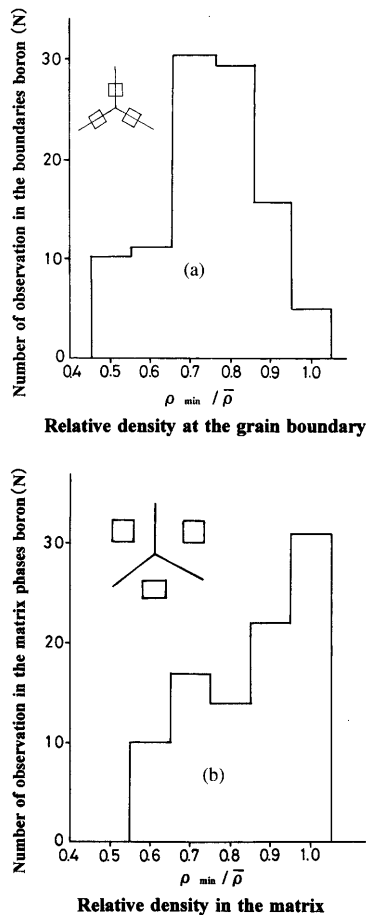


Fig. 7. Statistical frequency distribution of boron amounts in the grain boundary (a) and matrix phases (b) of Mo- $<0.02$ ppmB alloy.

たがって、Fig. 7(a)の図中に示すように粒界三重点から $10\mu\text{m}$ 離れた $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 正方形の単位面積あたりのB量の定量的な頻度分布について調べた。粒界三重点のうちで最も少ない値( $\rho_{\text{min}}$ )、粒界三重点上のB濃度のトータル量の

平均値( $\bar{\rho}$ )を最小値のB量で割った値を横軸に( $\rho_{\text{min}}/\bar{\rho}$ )、縦軸は結晶粒界の個数(100~160個以上)について調べた結果をFig. 7(a)に示す。この頻度分布から0.7~0.8に多いのは結晶粒界上のほぼ二方が同じで、一方の粒界上の方が僅かに少ないことを示している。また、横軸の1.0は三方の結晶粒界上ともB量がほぼ均等に分布を示しているのに対し、0.6以下は一方の粒界上の分布が二方の粒界上に比べて非常に少ないか、または、二方共少なく、一方の粒界上が多い状態を示している。したがって、Mo- $<0.02$ ppmBの場合、高倍率で観察すると、横軸の $\rho_{\text{min}}/\bar{\rho}=0.7\sim 0.8$ には全体の74%、結晶粒界三重線付近に均等(横軸、1.0)に分布しているのは全体の僅か5.5%である。

一方、粒内について調べた結果はFig. 7(b)に示す。この図より結晶粒界三重線(横軸、0.9~1.0)付近に均等に分布していることが明らかであるが、これは全体の約56%に当たる。また、この粒内に約 $5\sim 8\mu\text{m}$ 程度のB粒子の集合が見られるが、溶体化処理後の炉冷中に硼化物として生じ、さらに、Bが強く偏析したものと考えられる。Fig. 8(a)にそれぞれ1.3(b)および2.5(c)ppm B添加材についても併せてB量の定量的な頻度分布について示した。結晶粒界の場合は添加したB濃度の高い合金の方が、B濃度の低い合金に比べて粒界三重線上にほぼ均等に分布していることが明らかとなった。これらの結果からB濃度が高いと結晶粒界三重線に沿って均等に分布状態を示していることが明らかである。また、Fig. 8(b)の粒内の結果は添加したB濃度に関係なく、母相中ではいずれも横軸の0.9~1.0に多く存在し、粒内にほぼ均等に分布していることが示された。したがって、B濃度の低い合金の方が結晶粒界上に不均等な偏析を示しているのに対して、B濃度の高い合金の方が結晶粒界上にほぼ均等に偏析していることが分かった。

### 3.3 溶体化処理温度の異なるB量の定量的分布

1273~1773Kにおいて3.6ksそれぞれ溶体化加熱処理後炉冷したMo- $<0.02$ ppmBをATE法で観察した結果をFig. 9に示す。1273Kと1373Kでは再結晶は生じず圧延組織のままなので結晶粒界のB偏析は確認できなかった。しかし、再結晶組織となる1473~1773Kにおいては結晶粒界に偏析したBの分布状況がはっきりと示されている。いずれもほぼ均等にBが偏析した様子が見られるが、上述のように同一視野を拡大すると優先的な粒界偏析が認められた。Fig. 6と同様に結晶粒界三重点付近を拡大して統計的な頻度分布を示した結果をFig.10に示す。溶体化処理温度が1473Kと1573Kの条件では横軸の0.7~0.8に多く観察されているのは全体の45~60%であり、結晶粒界に比較的不均等な分布を示している。溶体化処理温度が1673Kおよび1773Kのとき横軸の0.9~1.0に全体の50~70%が集中しているが、これらは高温の溶体化処理温度ほど結晶粒界三重線に沿ってほぼ均等にBが分布している様子を示している。さらに、Fig. 9の写真から結晶粒の幅を調べてみると、高温度

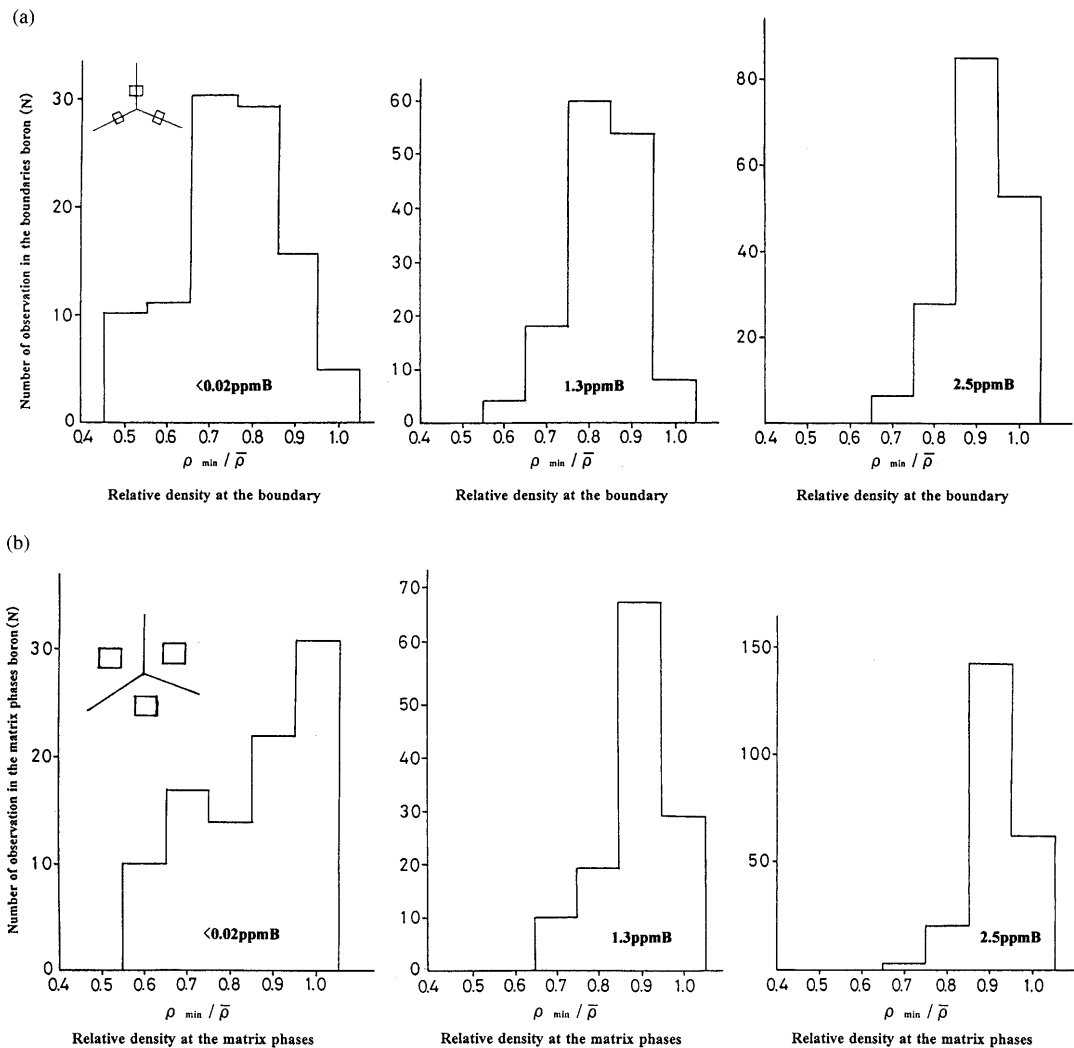


Fig. 8. Statistical frequency distribution of boron amounts in the grain boundary (a) and matrix (b) of <0.02, 1.3 and 2.5 ppm B.

(1773Kと1763K)では約17~23 $\mu\text{m}$ 程度であるが、1473Kと1573Kの温度では約11~18 $\mu\text{m}$ 程度であった。これらのBの分布幅の差異は粒界拡散によって生じたものと考えられる。X. L. He<sup>45,46)</sup>らはFe-C-B合金の結晶粒界に偏析したBは1230~1423Kまで温度範囲において13.0~19.9 $\mu\text{m}$ 拡散して分布していることを統計的なヒストグラムによって示している。このようにMo-<0.02ppmBにおいても溶体化処理温度によってそれぞれBの分布状況が異なり、結晶粒界三重線に偏析した結晶粒の拡散の広がり(幅)が昇温温度によって僅かに異なることを見出した。また、Mo-Bの溶体化処理温度が異なる場合、結晶粒界三重点付近を拡大すると、それぞれのB量の定量的な頻度分布を測定できることを明らかにした。

ボロン(B)が結晶粒界に偏析すると結晶粒界のエネルギーが低下し、結晶粒界を強化する効果が働くと考えられている。また、硼化物の利用はP, Sを添加すると、その効果はいつそう増加すると考えられている。さらに、硼化物は炭素や窒素を含む複合析出物および相変態の核生成サイトになり易く、再結晶を抑制する効果があると報告され

ている<sup>17-19,25-32)</sup>。Mo中のBは固溶強化によってマトリックスの強度を増加させる作用があり、MoB, MoB<sub>2</sub>, (MoB)BN等の析出物として粒内および粒界に微細分散すると、さらに析出強化作用の効果を発揮すると推測される。この実験で用いた試料は再結晶温度以上で加熱処理後炉冷しているため、非平衡偏析の速度論に従った現象を明らかにし、定量的なB量の頻度分布を解析した結果も非平衡偏析の状態を示すものと一致した。また、Bと原子空孔との相互作用も結晶粒界構造とB原子の非平衡偏析挙動の解明の手がかりになるものと考えられる。平衡偏析は通常の拡散機構と同様に拡散速度が速く、偏析速度も速いが、粒内と粒界におけるエネルギーの差が生じ、平衡偏析量は熱処理温度の低い程発生量が多いことが考えられる<sup>6,35,44)</sup>。したがって、Fig. 9に示されるように1473K以上の高温加熱処理から炉冷するとBの結晶粒界への偏析が大きくなり、1373K以下の低温加熱処理の場合は偏析量が少ないことが明らかになった。

### 3.4 Mo-Bの水素集積サイトの観察

Mo-B再結晶材を用いて水素集積状況を調べた。バルク

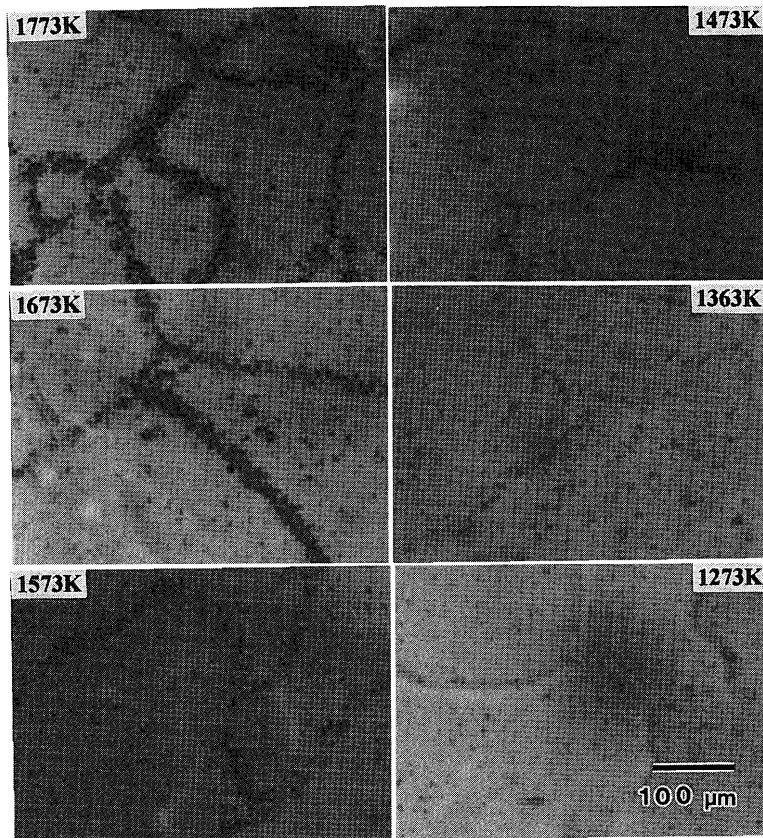


Fig. 9. Visualization of boron at segregating along the grain boundary. (annealed at 1273 to 1773K for 3.6 ks).

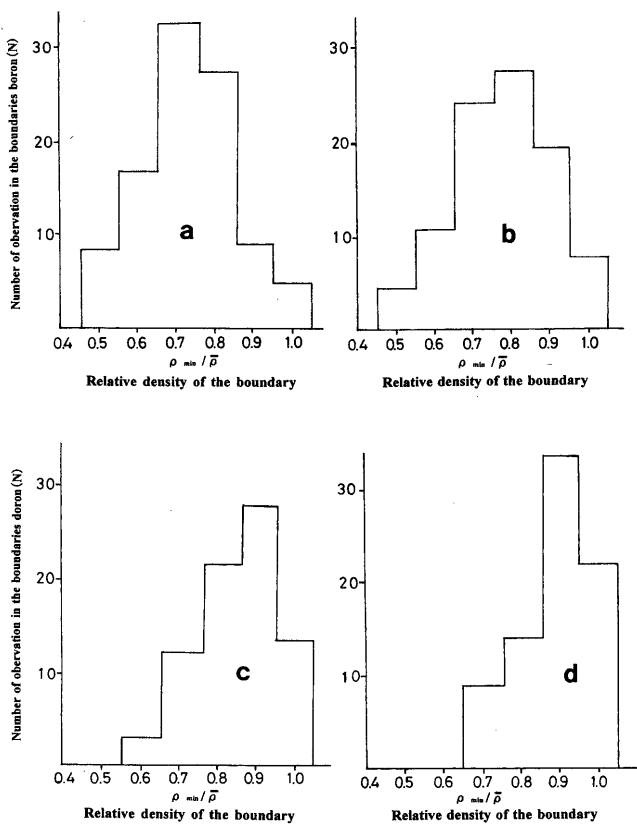


Fig. 10. Statistical frequency distribution of boron in the vicinity of the grain boundary of Mo- $<0.02$ ppmB alloy annealed at 1473K (a), 1573K (b), 1673K (c) and 1773K (d), respectively.

状の試料 (5×7mm, 厚さ1.0mm) にトリチウムを陰極電解チャージした後, トリチウム放出特性と水素トラップ状況について解析した。トリチウムチャージしてから約300s (5分) 後に液体シンチレーションカウンターによってトリチウム放出量を調べた結果をFig.11に示す。ここでは同一試料を0.26ks (3日間) 連続測定したもので試料中のトリチウム濃度には86.4ks~0.17Ms (1~2日) 間にわたって拡散性水素が認められるが, 約0.26Ms経過後にほぼ一定状態になり<sup>38)</sup>, 以後, 試料中に僅かに残った非拡散性水素<sup>47,48)</sup>を目的にしたトリチウムオートラジオグラフィを開始した。このときのトリチウム濃度は約0.09ppm (矢印)であった。Fig.12はトリチウムSEMオートラジオグラフィの結果であるが, 反射法で観察しているためトラップ状況は白くなって観察される。いずれもBの偏析によって水素が結晶粒界にトラップされた状況が示されているが, 粒内のB偏析によるトラップサイトは観察されなかった。(a)のMo-2.5ppmBでは結晶粒界がトラップサイトになっていることが明瞭に認められるが, 微細粒が途中で途切れてた状態が観察がされている。この現象はB分布のパラッキによって生じたものと考えられる。(b)のMo-1.3ppmBでは(a)よりも結晶粒が大きく途中で途切れて濃度の薄い状態も見られている。左上の結晶粒界が幅広く観察され, 粒界拡散の寄与によってトリチウム濃度の高い部分が生じたことを示している。(c)もMo- $<0.02$ ppmBにおいても同様に



結晶粒界の途中で途切れた状態が観察された。このようにトリチウムSEMオートラジオグラフはATE法と比べて分解能は非常に悪いが $<0.02\text{ppmB}$ 添加の場合でも結晶粒界が水素の集積サイトであることが確認できた。(d)はB無添加の純Moの状態を示しているが、粒内の加工転位組織に水素が集積している様子が見られた。したがって、B添加したMoのトリチウムオートラジオグラフによる水素の観察は可能であり、B濃度の高いほど結晶粒界に沿って水素集積していることが判明した。しかし、同様な手法によってB無添加試料のFe-P合金およびFe-Ti合金をトリチウムSEMオートラジオグラフで観察すると結晶粒界に沿って均等に水素集積した状況が観察されている<sup>49-52</sup>。ATE法で観察されるBの粒界偏析は連続的であり、トリチ

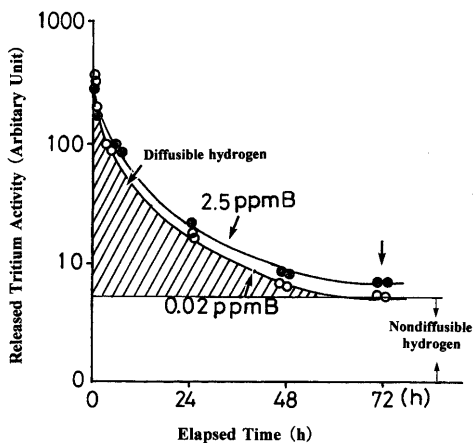


Fig. 11. Released characteristics of tritium doped Mo-2.5 and  $<0.02\text{ppmB}$ , molybdenum alloys measured by liquid Scintillation counter.

ウムSEMオートラジオグラフの場合に粒界が途切れて観察される原因は現在のところ不明であり、今後の検討課題である。しかし、B濃度の相違によって結晶粒界への集積状況が異なり、B濃度の高い合金では水素吸収が大きく、水素トラップサイトとしての役割が期待される。

#### 4. 結言

立教大学原子炉および日本原子力研究所(JRR-4)によって、約43.2ks (12時間) 熱中性子照射による $\alpha$ 線トラックエッチング(ATE)法を用いて、Mo-B中の微量添加Bの可視化を試みた。またトリチウムオートラジオグラフィによって水素の集積サイトとしてのBの効果を調べ、以下に示すような主な結果を得ることができた。

(1) Mo-B合金の鑄造材では、ATE法の解析によると結晶粒界と粒内にBに富む相、硼化物の生成が観察され、さらに結晶粒界三重線または母相中に偏析したBの分布を可視化することに成功した。

(2) Mo-B合金の溶体化処理材でも同様に結晶粒界三重線または母相中に偏析したBの分布を可視化できた。Bの分布状況を統計的な頻度分布に基づいて定量的に解析した結果、B濃度の低い合金の場合、結晶粒界三重線のBは不均等分布を示しているが、B濃度が高くなると結晶粒界三重線上にBは均等に分布していることを明らかにした。また、粒内のBの分布はB濃度に係わらず比較的均等に分布していることを確認した。

(3) 1273~1773Kと溶体化処理温度を変えた場合も同様にATE法による定量的な解析を行い、粒界三重線近傍

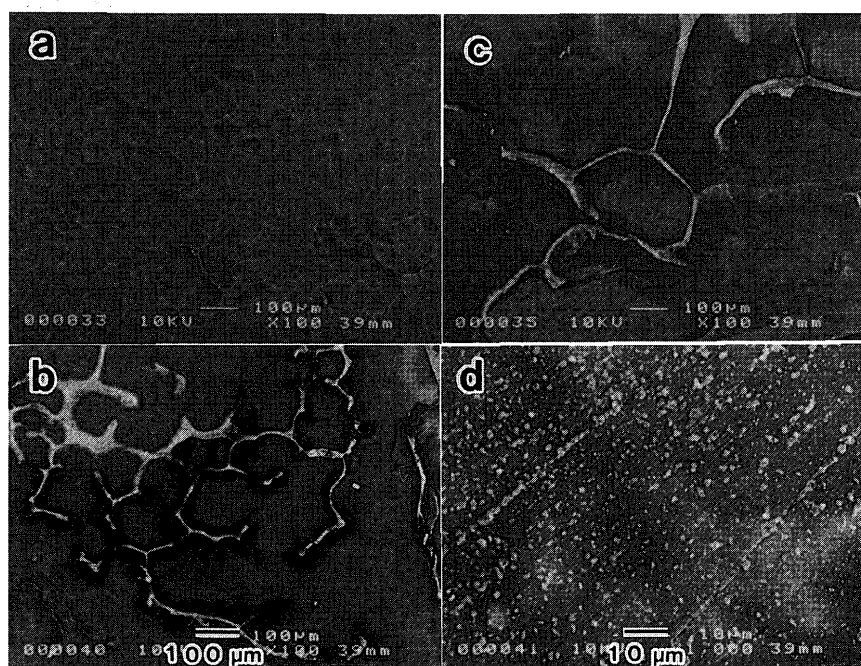


Fig. 12. Tritium SEM autoradiographs trapped at the grain boundaries in 2.5 (a), 1.3 (b),  $<0.02\text{ppm B}$  (c) and (d) without boron respectively.

のB量について統計的な頻度分布を測定した。1373K以下の溶体化温度では再結晶が起こらず、Bの粒界偏析は認められなかった。再結晶組織となるが、1473Kのように溶体化温度が比較的低い場合、Bの粒界偏析は不均等分布を示した。1773Kのように溶体化温度が高くなると結晶粒界三重線上に沿ってBの分布は均等であることを明らかにした。

(4) 溶体化処理温度の異なる結晶粒界の拡散状況(幅)を調べてみると、粒界幅は1473Kでは11~18 $\mu\text{m}$ 程度であったが、1773K温度は17~23 $\mu\text{m}$ と増加した。

(5) トリチウムオートラジオグラフィによるとMo-B合金中の水素は結晶粒界に沿って観察されたが、粒内では認められなかった。これはB濃度の相違によって水素のトラップ効果が異なるためであることを明らかにした。

(6) ATE法で観察した鋳造材と再結晶材についてFE-SEMによる結晶粒方位解析を行った結果、特別な集合組織は観察されず、小角粒界、対応規則粒界、ランダム粒界との差は余り認められず、比較的均一な混合粒界から成る組織であることを明らかにした。

最後に試料作製、硝酸セルローズおよび熱中性子照射等で御教授頂いた東京大学大学院工学部マテリアル工学科柴田浩司、朝倉健太郎両先生、千葉工業大学金属工学科為広博先生および元立教大学原子炉の原沢進先生、FE-SEM装置によって結晶粒方位解析に協力して下さったファインセラミックスセンターの瀧川順庸先生、東京大学大学院工学部マテリアル工学科(現在、物材研)宮沢薫一先生、専修大学工学科田口勇先生およびOxford Instrumentsの山口晋氏と日本電子の原口大輔氏に厚く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) X.L.He, Y.Y.Chu and J.J.Jonas: *Acta Metall.*, **37** (1989), 2905.
- 2) R.G.Faulkner: *Acta Metall.*, **35** (1987), 2905.
- 3) I.Taguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1986), 160.
- 4) I.Taguchi: *Nippon Steel Corp.*, **9** (1979), 119.
- 5) P.Doig and P.E.J.Flewitt: *Acta Metall.*, **29** (1981), 1831.
- 6) Y.Y.Chu, X.L.He, L.Tang, T.D.Xu and T.Ko: Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Proc. of 4th Japan Inst. Metals, Int. Symp., JIM, Sendai, (1985), 587.
- 7) D.T.Llewellyn: *Ironmaking Steelmaking*, **20** (1993), 228.
- 8) H.Tanaka, M.Murata, F.Abe and K.Yagi: *Mater. Sci. Eng.*, **A224** (1997), 1049.
- 9) T.Muraki, T.Hasegawa, H.Asahi, H.Tamehiro, M.Ohgami, N.Maruyama and M.Minakami: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1128.
- 10) P.G.Stone: *ISI Spec. Rep.*, **97** (1967), 505.
- 11) K.Shibata: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1116.
- 12) N.Takahashi, T.Fujita and T.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2263.
- 13) H.Tanaka, N.Kondo, K.Fujita and K.Shibata: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 646.
- 14) K.Shibata and K.Asakura: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 982.
- 15) M.Ueno and X.Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13** (1973), 210.
- 16) M.Ueno: Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, ISIJ, Tokyo, (1999), 65.
- 17) M.Hashimoto, Y.Ishida, S.Wakayama, R.Yamamoto, M.Doyama and T.Fujiwara: *Acta Metall.*, **32** (1984), 13.
- 18) S.Wakayama, M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto and M.Doyama: *Acta Metall.*, **32** (1984), 21.
- 19) M.Menyhard and C.J.Mcmahon Jr.: *Acta Metall.*, **37** (1989), 2287.
- 20) T.Noda, T.Kainuma, M.Okada and R.Watanabe: Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy (7th ICVM), ISIJ, Tokyo, (1982), 1290.
- 21) T.Noda and M.Okada: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1987), 517.
- 22) F.Morito: *Colloque de Physique*, **C1-51** (1990), 281.
- 23) F.Morito: *Surf. Interface Anal.*, **15** (1990), 427.
- 24) F.Morito, T.Noda and A.V.Krajnikov: Proc. Int. Conf. Science for Materials, Vol. 1, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, (2002), 140.
- 25) K.Shibata: *Radioisotopes*, **46** (1997), 413.
- 26) T.H.Williams, A.M.Sotoneham and D.R.Harries: *Met. Sci.*, **10** (1976), 10.
- 27) X.L.He, L.T.Mavropoulos and J.J.Jonas: Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (THERMEC '88), Vol. 1, ISIJ, Tokyo, (1988), 106.
- 28) T.L.Lin, Da.Chen and H.Lin: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 523.
- 29) K.Shibata: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **6** (2001), 589.
- 30) K.Shibata, K.Sakata, T.Kato and O.Hashimoto: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 99.
- 31) K.Asakura, K.Shibata, S.Harasawa, H.Sawahata and M.Kawate: *JAERI Review*, **8** (2002), 475.
- 32) S.Wakayama, M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto and M.Doyama: *Acta Metall.*, **32** (1984), 21.
- 33) J.Takahashi, M.Fujita and Y.Kawabe: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 278.
- 34) H.Saito, F.Morito, M.Mori and K.Asakura: *Collected Abstracts 1998 Autumn Meeting Jpn. Inst. Met.*, **9** (1998), 260.
- 35) F.Morito, A.V.Krajnikov and H.Saito: Proc. Int. Conf. Science for Materials, Vol. 2, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, (2002), 699.
- 36) H.Saito and M.Mori: Symp. of Atomic Power Research Center of Univ. of Tokyo (*Annual Report*), Univ. of Tokyo, Tokyo, (1997), 129.
- 37) M.Aoki, H.Saito, M.Mori, Y.Ishida and M.Nagumo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 1141.
- 38) H.Saito, N.Nogawa, T.Asaoka, N.Morikawa and Y.Ishida: *Radioisotopes*, **39** (1990), 249.
- 39) T.Watanabe: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **52** (2003), 507.
- 40) H.Inagaki and S.Suzuki: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **52** (2003), 494.
- 41) S.Zhang, X.He, Y.Chu and T.Ko: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 2633.
- 42) S.Zhang, X.He, Y.Chu and T.Ko: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 2655.
- 43) S.Zhang, X.He, Y.Chu and T.Ko: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 2663.
- 44) P.Doig and P.E.J.Flewitt: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 399.
- 45) X.L.He and Y.Y.Chu: *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **16** (1983), 1145.
- 46) X.L.He, Y.Y.Chu and J.J.Jonas: *Acta Metall.*, **37** (1989), 147.
- 47) H.Saito, N.Nogawa, T.Asaoka, N.Morikawa and Y.Ishida: *Radioisotopes*, **39** (1990), 95.
- 48) T.Tarui and S.Yamazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 612.
- 49) Y.Iijima, H.Saitoh and K.Hirano: *J. Jpn. Inst. Nucl. Power*, **27** (1985), 623.
- 50) H.Saito, T.Asaoka and Y.Ishida: *Seisan-Kenkyu*, **36** (1984), 483.
- 51) M.Nagumo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1982), 672.
- 52) H.Ohma, G.P.Tiwari, Y.Iijima and K.Hirano: Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen Metals, Supplement to *Trans. JIM*, **21** (1980), 229.