

# 水素脆性と金属材料の安全性

横川 清志, 福山 誠司

通商産業省工業技術院中国工業技術研究所  
〒737-01 広島県呉市広末広 2-2-2

## Hydrogen Embrittlement of Metallic Materials

Kiyoshi YOKOGAWA and Seiji FUKUYAMA  
Chugoku National Industrial Research Institute, AIST, MFTI  
2-2-2 Hiro-suehiro, Kure, Hiroshima, 737-01

### 1. 水素の今日的意義

水素エネルギーは地球にとってなぜ重要であろうか。細かい個々の理由は省略するが、太陽は水素から構成され、その核融合から熱を発生させ地球にエネルギーを供給している。地球は太陽系第3惑星として存在し、内核には鉄がコアを造り、地殻には珪酸塩が広く分布し、地表には水が大部分を占めている。生命は水の中から誕生すると共に生体の大部分は水で占められており、生体自身も炭素と水素から構成される有機化合物が中心である。水は蒸発と凝縮により地表と大気を循環し、また炭酸ガスと水は植物の光合成により酸素と有機化合物の循環を造っている。かように人類はもともと水素と関係が深いのである。

石油に代わって自然エネルギーを中心にした新エネルギー技術の研究開発が進められるようになったのは、オイルショックを契機とした1974年であった。このプロジェクトは通商産業省工業技術院のサンシャイン計画として発足した。太陽、石炭、地熱、水素、その他の自然エネルギーを中心としたエネルギーの研究開発は、その後太陽電池や水素電池のように広く民生用に実用化されたものも少なくない。サンシャイン計画は現在ニューサンシャイン計画として、水素エネルギーは水素利用国際クリーンエネルギーシステム開発 (WE-NET) として推進されている。

最近炭酸ガスによる温暖化等の地球環境を巡る問題がクローズアップされ、再び水素エネルギーが注

目されてきた。水素は2次エネルギーであるため、1次エネルギーは太陽や水力等に依存しなければならないが、エネルギー貯蔵や輸送から考えて2次エネルギーとして良い性質を持っている。そのため、直接燃料として自動車や水素燃焼タービンによる発電に利用することや、電池としての貯蔵、燃料電池としてのエネルギー転換等として期待されている。この他、我が国が独自に開発したH-IIロケットも液化水素を燃料とし、巨大な衛星を打ち上げ、新たな宇宙開発を推進している。このように、水素エネルギー技術は現在重要な技術として開発が進められているのである。

### 2. 水素脆性は材料技術の大魔神

水素は非常に期待されながらも、「恐ろしい」というイメージが付いてまわっている。この原因は、私見ではあるが1937年のヒンデンブルグ号の爆発事故が人類の過去の記憶として影響が大きいのではないか。ナチスドイツの威信を懸けたこの飛行船はアメリカによるヘリウム輸出禁止のため水素を充填することになり、そして皮肉にもアメリカ本土で爆発炎上した。その約50年後の1986年のスペースシャトルチャレンジャー号の爆発事故も水素の爆発のシンボルとして後世に伝えられることであろう。公式発表[1]によると、固体ブースターのシール部分より漏洩した高温高圧の燃焼ガスが液化水素と液化酸素の充填された燃料タンクに吹き出し、タンク容器を破損させた後引火爆発した。現在の水素を利用する

工業でも、水素は高温高压で用いられることが多いので、反応容器や配管等の構造材料が破壊すると、内部の水素は爆発炎上する。このような事故[2,3]は今までに多く経験してきたことである。

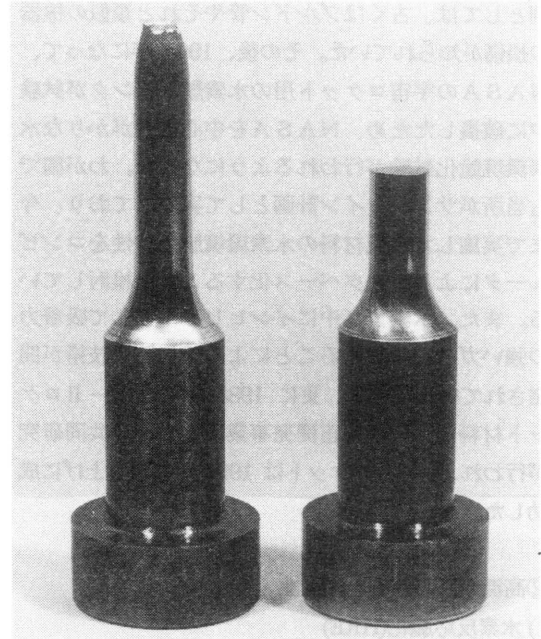
水素を扱う工業における材料の破壊の主要原因である水素脆性について既成概念を述べてみよう。水素は1個の陽子と電子から構成される最も小さい元素であって、大きさは Bohr の半径( $5.291 \times 10^{-11} \text{m}$ )と考えられており、金属結晶の大きさ、例えば鉄の格子定数( $2.86 \times 10^{-10} \text{m}$ )に較べて非常に小さい。しかも、水素分子は金属と接触すると原子状あるいはイオン状になって、大きさは極めて小さくなり、容易に金属内部に侵入し、金属の物理的、化学的性質に影響を与える。水素脆性とは、このように金属内部へ侵入した水素によって起こされるもので、金属中に水素が存在すると、強度や延性が著しく低下する現象である。図1に2相ステンレス鋼の水素ガスによる脆性(後で述べる水素環境脆化)を示す。丸棒試験片を水素ガス中で破断させたもの(水素脆化材)と、比較のために不活性ガス中で破断させたもの(健全材)を並べてある。ここには破断した試験片の片方を示してある。破断はいずれも試験片中央部の平行部で生じ、健全材では伸びてくびれて破断し、大きな延性を示している。水素中では伸びずくびれず破断し、延性は全く見られない。このように、水素の侵入によって、金属材料が本来予想される強度より小さな応力で破断したり、あるいは、わずかな変形によって破断を生ずるようになる。

水素脆性は今日、内部可逆水素脆化、水素環境脆化、水素反応脆化の3種類に分類されている[4]。詳しくは教科書や解説[5-10]に譲ることにして、ここでは概要を示すにとどめる。

### ①低温および室温における水素脆性

#### 1)内部可逆水素脆化(IRE)

吸収された水素による脆化で、可逆性があり、 $-200^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲で生じ室温付近で著しい。古くは白点という欠陥で第1次世界大戦中兵器の破壊事例により知られるようになり、次いで遅れ破壊として第2次世界大戦中の破壊事例によって経験されるようになった。その後、遅れ破壊は1955年に至って水素脆性として認められ、最後に Troiano



健全材 水素脆化材

図1 2相ステンレス鋼の水素環境脆化

によって体系化された。この脆化は、製鉄、 casting、鍛造、溶接、電析、腐食等において、大気或は環境中の水素を材料中に吸収し、それが白点として析出したり、或は析出しなくても材料の変形過程で脆化現象を示すものである。およそすべての金属材料は強制的に水素を固溶させると内部可逆水素脆化を生じ、特に新素材の一つである金属間化合物は金属材料よりも著しい脆化を示す。また速度依存性という特徴があり、低速度域ほど脆性が大きい。そのため、遅れ破壊については強度の上限を規制して使用している。この他、水素の拡散を抑える金属で表面を被覆することによる脆化防止技術が開発されている[9]。

#### 2)水素環境脆化(HEE)

水素ガス環境下で応力を受けると起こる特有の現象で、変形によりガス相から吸収された水素による脆化であり、内部可逆水素脆化と共通する部分があるものの、水素ガス中応力を受けると生じる特徴ある脆化である。特定の金属材料は現実的に水素環境脆化が小さいことが分かっているが、この材料で水素関連機器を製作することは現実的でない。破壊事

例としては、古くはブルドン管やそれと類似の機器の損傷が知られていた。その後、1964年になって、NASAの宇宙ロケット用の水素燃料タンクが試験中に破損したため、NASAを中心に大がかりな水素環境脆化試験が行われるようになった。わが国でも当所がサンシャイン計画として実施しており、今まで実施した金属材料の水素環境脆化特性をコンピュータによるデータベース化することを検討している。また、水素ガス中にインヒビターとして吸着力の強いガスを添加することによる脆化防止技術が開発されている[11-13]。更に1985年にはH-IIロケット材料について宇宙開発事業団と当所で共同研究が行われ、H-IIロケットは1994年に打ち上げに成功した。

## ②高温域における水素脆性

### 1) 水素反応脆化(HRE)

従来、高温における水素脆性は水素反応脆化が問題とされていた。この脆化は古くは、銅中の酸素が水素によって脱酸される“Steam Reaction”として知られていたが、鉄鋼材料では表面のみならず材料内部の炭化物が水素によって脱炭される水素侵食のみが重要視されていた。しかし、高温水素による脆化は、単に水素反応脆化のみならず、水素吸放出に伴う水素吸蔵合金の粉化や、次の現象も重要である。それは高温において吸収された水素が室温にもち来たされることによって起こる現象(内部可逆水素脆化やオーステナイト系ステンレス鋼オーバーレイ溶接金属とフェライト系鋼母材との境界におけるはくり割れ)である。

水素侵食は、高温の水素ガスによって鉄鋼中の主に炭素が化学反応を起こし、メタンガスを生成して脱炭され、鋼表面にはプリスター、鋼内部の金属組織には気泡、フィッシュ、ポイド等の不可逆的な損傷を与える現象である。このため、機械的性質は大きく低下するので、水素侵食は高温水素を利用する装置材料の安全の上で重要な問題である。水素侵食は、1908年ドイツでハーバー法によるアンモニア合成である空中窒素の固定化という人類の夢を実現したその華やかな舞台裏でひっそりと登場し、Bosch、Naumann 或は大倉の古典的というべき研究以来多くの研究が行われてきた。この問題は、炭素の安定

化としてとらえられ、Cr等の添加元素によって克服されることになるが、依然として世界的な課題である。多くの研究や、実機の破壊事例により得られた、温度および水素分圧で決定される脱炭限界を集大成したものがアメリカ石油協会(API)によるNelson線図であり、逐次改訂されているが、高温水素中での材料の技術基準になっている。その中で、高温高圧水素ではオーステナイト系ステンレス鋼は水素侵食は起こらないとされている。水素侵食や水素脆性については日本の圧力容器研究会議材料部会水素脆化専門委員会も我が国独自に研究を進め、提言を行っている。

このように、水素脆性は水素を扱う技術の基盤的問題であり、この問題が構造材料で生じると壊滅的被害を出すので、水素エネルギーの「大魔神」として、お社にお鎮まりいただくのが最も良い。この魔神はピンチの時に助けに現れるそれとは異なって、暴れ回って人類の過ちをひたすら咎めるだけである。

## 3. 水素脆性研究の最近の進展

最近の水素脆性の研究の中で、機械的性質に及ぼす水素の影響を中心に紹介しよう。水素脆性は実験的手法の難しさもあって、室温付近の研究が圧倒的に多く、高温や低温域の研究は少なかった。しかし、水素技術の発展と共に、水素脆性の温度域は広がり、材料によっては高温域まで脆性を示し、また水素脆性を示すすべての材料では低温域の方が脆性が高いことが分かってきた。

### ①低温域の水素脆性

液化水素の大量の利用を想定して、構造材料としての水素脆性と低温脆性の再検討がWE-NETサブタスク6で行われている。ここでは水素脆性のうち水素環境脆化を取りあげてみよう。水素環境脆化の温度依存性はかねて指摘されていたが、低温域の鉄鋼材料の水素環境脆化では $-50^{\circ}\text{C}$ 付近に脆性が最も大きくなる。当所では低温水素環境材料試験装置を試作して[14]、水素貯槽用材料として期待されているオーステナイト系ステンレス鋼について検討した。オーステナイト系ステンレス鋼が水素脆性を示すことはTroianoらによって初めて指摘され[15]、

その後多くの研究が行われたが、低温域での水素環境脆化は十分明らかでなかった。オーステナイト系ステンレス鋼の低温における水素環境脆化を図2に示す。水素脆性の尺度は水素中の絞り((試験片断面積-破断断面積)/試験片断面積)を不活性ガス中の絞りで除した(水素/不活性ガス)相対絞りで示した。相対絞りは水素脆性の尺度として広く用いられているが、相対絞り1は水素の影響がないことを示し、小さくなるに従って水素の影響が大きくなる。溶体化材では SUS304 の方が SUS316 より水素環境脆化が大きく、安定オーステナイト系ステンレス鋼である SUS310S や JJ1 は殆ど脆性を示さない。この脆化は歪み誘起マルテンサイトによるものであると定説化されている[16]。溶体化材を熱処理により更に鋭敏化させると一層脆性が大きくなり、粒界破断をするようになる。図中では鋭敏化材は (S) という記号で示している。鋭敏化材の水素環境脆化に対して、原因として従来粒界炭化物説[17,18]と粒界歪み誘起マルテンサイト説[19]が提唱されていた。しかし、鋭敏化させると炭化物が粒界に生成し、しかも歪み誘起マルテンサイトも歪みを受けて粒界に生成する。このマルテンサイトが小さくて透過電子顕微鏡でとらえるのが困難であったが、透過電子顕微鏡の発展と共に明らかになってきた。図3に鋭敏化材の歪み誘起マルテンサイトを示す。粒界に炭化物も見られ

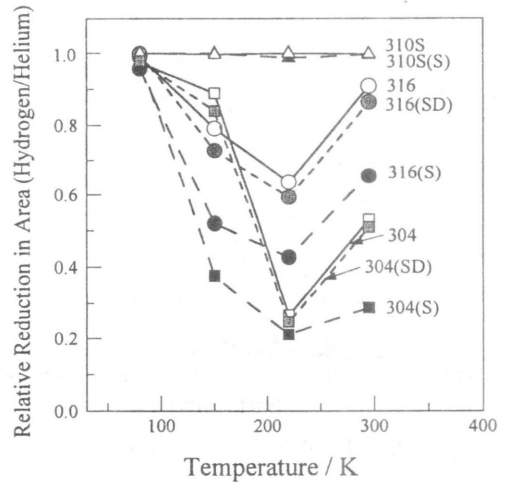


図2 低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の水素環境脆化

るが、それより大きなマルテンサイトが粒界に沿って優先的に生成しているのが認められる。ところで、鋭敏化材についてそのまま試験を行うと両者の効果を分離して測定できないため、上記の2つの説が議論されていたのであるが、当所ではこれを実験的に分離して行った。図2で (SD) という記号が、粒界に炭化物があるが、粒界にマルテンサイトが変態しないもので、これらの組織は透過電子顕微鏡で確認してある。SD 材の相対絞りが溶体化材のレベルに回復すると共に、破断も溶体化材と同じ粒内破断に変わることが観察された。これによって、鋭敏化材の水素環境脆化は粒界の歪み誘起マルテンサイトによることであるのが確定した[20-24]。

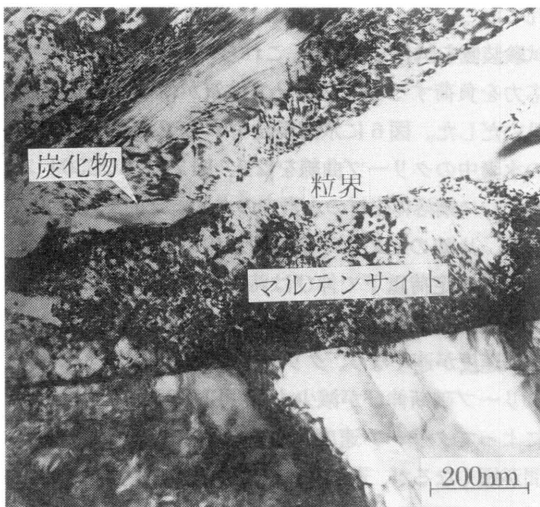


図3 鋭敏化した SUS304 の粒界における歪み誘起マルテンサイト

## ② 高温域の水素脆性

### 1) 水素環境脆化の上限温度

高温域では従来水素侵食が生じると言われていたが、水素侵食のみならず、低温・室温で生じる水素環境脆化も生じることが、宇宙開発において明らかになった。宇宙開発ではロケットエンジンの構造材として耐熱性の Ni 基合金を用いるが、従来水素脆性が十分明らかではなかった。しかし、エンジンが液化水素を燃料としているため、水素環境脆化の研究がアメリカや日本で進められた。その結果、Ni 基合金は鉄鋼材料の既成概念である上限温度の 100℃を越えて高い温度でも水素環境脆化を示すことが明ら

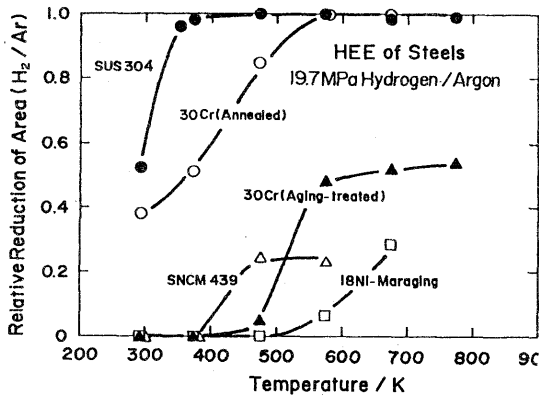


図4 高温における鉄鋼材料の水素環境脆化

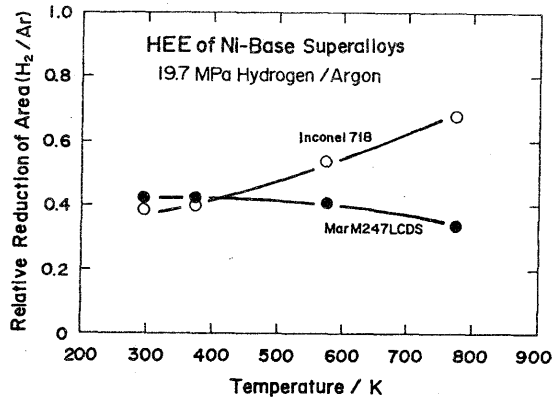


図5 高温におけるNi 基合金の水素環境脆化

かになった[10]。これをふまえて鉄鋼材料について再検討すると、鋼種によっては 100℃を越えて水素環境脆化を示すことが分かった[25]。図4に高温域における鉄鋼材料の、図5にNi 基合金の500℃までの水素環境脆化を相対絞りで示す。鉄鋼材料では温度の上昇と共に水素環境脆化は小さくなるが、Ni 基合金ではこの温度範囲では水素環境脆化は依然として大きい。

このことから、水素環境脆化が既成概念を越えて高温でも生じることになり、材料の引張性質が温度の上昇と共に軟化するまで水素環境脆化は生じるのではないかと考えられる。そうすると耐熱材料はかなりの高温域まで水素環境脆化を配慮することが必要になりそうだ。

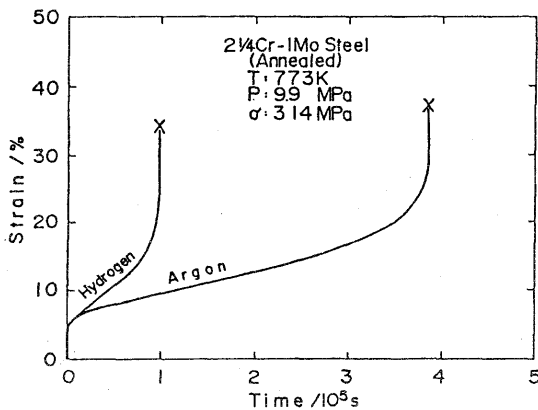


図6 2.25Cr-1Mo 鋼の水素およびアルゴン中におけるクリープ曲線

2)水素誘起析出脆性

高温における水素の挙動がいろんな問題を含んでいることは言うまでもない。水素の場合、下限温度は液化温度である 20K まで、それ以下というのは水素技術としては余り現実的な意味がないからである。それに較べて上限温度は水素と酸素の燃焼温度まであり、ロケットエンジンでは一応 3500K まで考慮している。余り高温では、構造材料としては限度があるが、反応器の燃焼壁とか水素の分子状態とかが問題になるのみである。

水素反応脆化では、ネルソン線図が技術基準になっているわけだが、そこではオーステナイト系ステンレス鋼は水素によって損傷を受けないことが示されている。しかし、当所では高温水素環境クリープ試験装置を試作して[26]、これらの鋼に対して水素中応力を負荷すると、クリープ性質が低下することを見いだした。図6に水素侵食をする 2.25Cr-1Mo 鋼の水素中のクリープ曲線を[27]、図7に SUS304 ステンレス鋼溶体化材の水素中のクリープ曲線を示す。なお、比較のために不活性ガス中の曲線も併せて示した。一定荷重下で伸びは時間の経過と共に大きくなり破断に至る。水素侵食では、水素によってクリープ速度が速くなり、クリープ破断時間が短くなり、クリープ破断伸びが減少する。SUS304 では、水素によってクリープ速度が速くなり、クリープ破断時間が短くなるが、逆にクリープ破断伸びが増加する。図8に SUS304 の水素および不活性ガス中のクリープ破断曲線を示す[28]。溶体化材では水素によって、クリープ強度が破断時間の増加と共に低下している

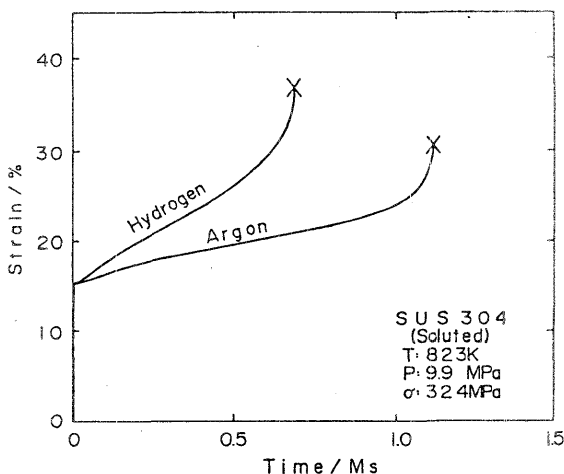


図7 SUS304 ステンレス鋼溶体化材の水素およびアルゴン中におけるクリープ曲線

が、鋭敏化材では水素の影響が小さくなっている。ここには示していないが、低炭素材である SUS304L では水素の影響は認められなかった。この挙動を電子顕微鏡で調べると、水素侵食では炭化物が水素によって脱炭され、気泡が生成・成長する。一方、SUS304では溶体化材の粒界に炭化物が析出するが、水素中では粒界に膜状に析出して、クリープによる粒界すべりを拘束し、粒内変形を生じて粒内破断に至る。不活性ガス中では炭化物は粒界に不連続に球状に析出し、クリープの粒界すべりを妨げず、粒界破断に至る。水素は析出する炭化物の形状に作用するわけであるが、核生成・成長の理論から言えば、水素は界面エネルギーを低下させることによるからである。このように水素は炭化物の析出に作用し、クリープ性質を低下させる[28]。水素誘起析出脆性と称してみよう。

#### 4. 水素脆性に対する新しいアプローチ

最近の科学技術の進歩はめざましく、特に計算機を使った分野と原子・分子の分野はエレクトロニクスの発展と相まって長足の進歩を遂げつつある。この分野で得られた技術他を、水素脆性の分野に持ち込んで水素脆性を解明しようとする試みを紹介する。将来的には、これらの方向に基づいて更に多くの方法がありうる。

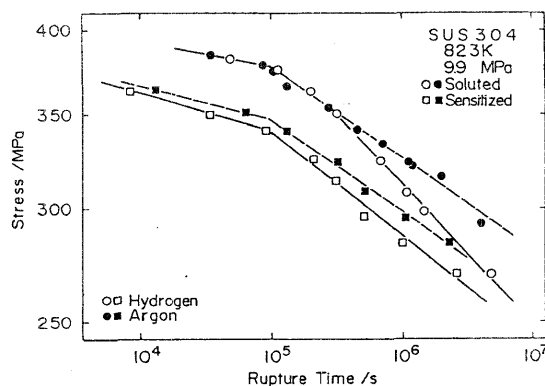


図8 SUS304 ステンレス鋼の 550°Cの水素およびアルゴン中におけるクリープ破断曲線

#### ① 計算機科学による水素脆性のシミュレーション

計算機のハードウェアの進歩はパソコンの分野で著しく、CPU の高速化、よろずダウンサイジング化により、手軽に専用計算機として広く普及されてきた。そして、従来では大型計算機でのみしかできなかった計算がパソコンで可能になり、材料工学分野の研究が広く行われるようになった。計算手法は分子動力学を用いるもので、経験的手法をベースにした古典的分子動力学と言うべきものである。第一原理を用いる手法はまだ大型計算機を必要とする。水素脆性の分野への応用は Mullins[29]に始まり、Tomanek ら[30]や村田ら[31]が推進している。この計算では実験が不可欠であるが、水素脆性の分野は実験の長い歴史的蓄積があるので、経験的手法から逆にいろんなことが分かるのではないかと期待している。

当所で実施している例を示してみよう。図9にノッチ付き鉄の水素脆性を分子動力学で計算したものを示す[32]。(a)は3次元モデルであり、中央の部分がノッチのある部分で、図の左右方向に引張を行うもので、黒い大きな点は鉄原子、小さい点は水素原子である。(a)に較べて(b)・(c)では変形に伴う原子の位置が分かりやすいように原子の直径を小さく表示しているが、原子数には変わりはない。鉄の全原子数は 2618 個で、水素の全原子数は 260 個でノッチ部に3層含まれている。(b)・(c)は 17%程度引っ張ったもので、(b)が水素を含有していないモデルで、(c)は水素を含有しているモデルである。水素を含有し

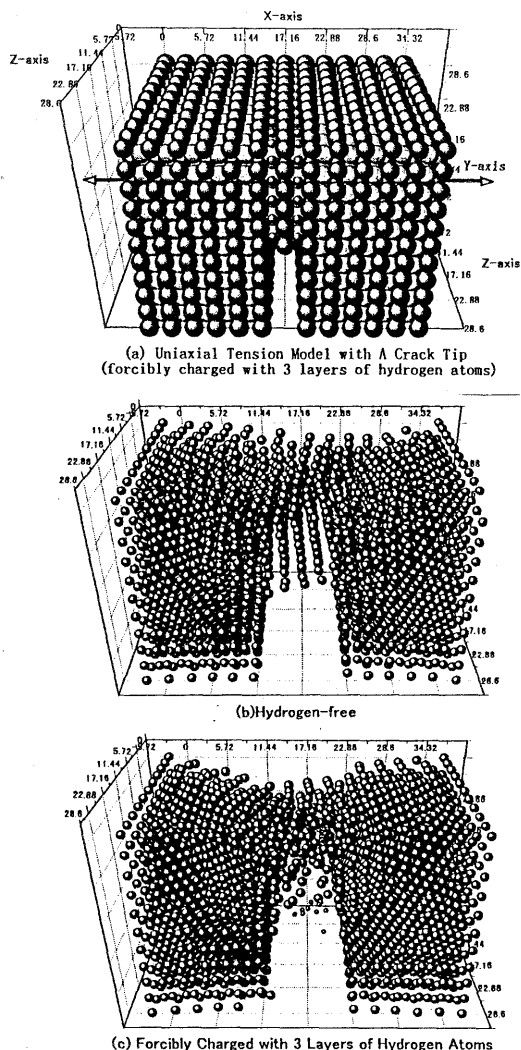


図9 ノッチ付き鉄の水素脆性の分子動力学によるシミュレーション

ているモデルでは亀裂の生成・成長が進んでいるが、水素を含有していないモデルでは迂りによる変形が進行している。水素濃度としてはいささか高い場合の計算になってはいるが、ポテンシャルの厳密化、第一原理計算、水素の挙動の実験データとの検討等を通じて、今後更に発展が期待できる。

② 水素の可視化

水素の位置決めという課題は水素脆性の一つの究

極の課題である。特に動的な位置決めが水素脆性の分野で研究されてきたメカニズムと同じ分解能でできればこれは一つの解明になる。現在ではまだ分解能が上がらないが、2つの試みがあるので紹介したい。なお、残念ながら著作権の関係でここにお見せできない。

一つは従来の写真法を更に改良したもので、菅野らによるものである。これは1997年の日本金属学会金属組織写真賞奨励賞を受賞した[33]。水素マイクロプリント法と銀デコレーション法をアルミニウムに適用した。前者の方が分解能が高く、サブミクロンオーダーである。この方法は従来のトリチウムを使わない方法で、放射線同位元素としての管理から解放され、しかも分解能が上がっている。この手法は静的なものである。

もう一つは超高真空における分析技術から発展したもので、上田らにより走査電子顕微鏡で試料に電子線を照射し、試料から放出される水素を飛行時間型質量分析器で検出するものである[34]。分解能はミクロンオーダーであるが、測定時間がはるかに短く且つ動的にも使えるので、分解能の一層の向上が期待される。

これらの手法は走査電子顕微鏡レベルの分解能であり、水素脆性のメカニズムが必要としている透過電子顕微鏡レベルの分解能への向上が求められる。それには後者の方が可能性があるが、ハードルはまだ高い。

③ 原子・分子の分野からの表面反応のアプローチ

1986年ノーベル賞を受賞した走査トンネル顕微鏡は原子・分子レベルの分解能を持ち多くの分野を塗り替えているが、特に表面反応の分野では著しい。水素脆性のひとつである水素環境脆性は表面反応により水素を気相から金属内に取り込む。このプロセスを解明することは水素環境脆化の大きな課題であることは論を待たないが、これは走査トンネル顕微鏡を用いることで可能性がある。既に、表面科学の分野で学理としての吸着に関して研究が進められており、Pd[35]やNi[36-40]の表面の水素による原子の再配列が観察されている。今後、水素脆性としてのアプローチも必要であろう。

## 5. 水素脆性と金属材料の安全性

水素脆性の歴史的展開とこれに対する最近の動向と将来の展望を述べた。水素は装置材料が破壊すると周辺に壊滅的被害を及ぼす大魔神であるため、安全のために水素脆性の研究が行われてきたが、水素脆性は未だ十分解明されたとはいえない。しかし、歴史的に築き上げた実験データがあり、実用する上での歴史的規制を守ればその範囲では安全に使うことができよう。それには、装置の設計、材料、施工、使用の関係者が力を合わせて安全に勤めなければならない。

エネルギーを取り巻く動向は世界的規模であり、水素エネルギーはますます期待されている。それ故に歴史的規制にとらわれない使い方も求められている。それには改めて、水素脆性は何かを問い直さねばならない。科学技術の進歩と共に、水素脆性の解明も究極の動的な水素の位置決めという課題に迫りつつある。道は遙かであるが、今までの多くの先人の努力を乗り越えて来るべき水素エネルギーの時代に水素を安全に使える材料技術を確立したいものである。

## 参考文献

1. STS 51-L Data & Design Analysis Task Force Presentations, Presidential Commission on Space Shuttle Challenger Accident, (1986).
2. 高圧ガス保安協会編, 高圧ガス事故例集, 高圧ガス保安協会, (1982).
3. 高圧ガス保安協会編, 鹿島石油(株)鹿島製油所重油直接脱硫装置爆発火災事故調査報告書(1982), 日本鉱業(株)水島製油所重油直接脱硫装置爆発事故調査報告書(1989), 富士石油(株)袖ヶ浦製油所事故調査報告書(1993), 高圧ガス保安協会.
4. H.R.Gray, Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM STP 543, 3 (1974).
5. 石塚寛, 千葉隆一, 日本金属学会報, 4, 761 (1965).
6. 大谷南海男, 鉄と鋼, 60, 304 (1974).
7. 横川清志, 日本金属学会報, 21, 783 (1982).
8. 横川清志, 熱処理, 22, 262 (1982).
9. 横川清志, サンシャインジャーナル, 9, No.1, 9 (1988).
10. 福山誠司, 横川清志, 山田良雄, 飯田雅, 鉄と鋼, 78, 860 (1992).
11. S.Fukuyama, K.Yokogawa and M.Araki, 6<sup>th</sup> Inter. Conf. Press. Vess. Tech., Beijing, China, ASME, Vol.2, 1181 (1988)
12. S.Fukuyama and K.Yokogawa, 7<sup>th</sup> Inter. Conf. Press. Vess. Tech., Duesseldorf, Germany, ASME, Vol.2, 914 (1992).
13. S.Fukuyama and K.Yokogawa, Proc. Inter. Symp. Superalloy 718, 625, 706 and Derivatives, Pittsburgh, U.S.A., TMS, 807 (1994).
14. G.Han, J.He, S.Fukuyama and K.Yokogawa, Rev. Sci. Instrum., 68, 4232 (1997).
15. M.B.Whiteman and A.R.Troiano, Corrosion, 21, 53 (1965).
16. R.B.Benson, Jr., R.K.Dann, and L.W.Roberts, Jr., Trans. Metall. Soc. AIME, 242, 2199 (1968).
17. M.Hasegawa and S.Nomura, 鉄と鋼, 59, 1961 (1973).
18. A.W.Thompson, Mater. Sci. Eng., 14, 253 (1974).
19. C.L.Briant, Met. Trans., 9A, 731 (1978).
20. G.Han, J.He, S.Fukuyama and K.Yokogawa, Proc. 16<sup>th</sup> Inter. Cryo. Eng. Conf. / Inter. Cryo. Mater. Conf., Kiyakyushu, Jpn., Part 3, 1919 (1996).
21. 韓剛, 何建宏, 福山誠司, 横川清志, 日本金属学会春季大会講演概要, 286 (1997).
22. 韓剛, 何建宏, 福山誠司, 横川清志, 日本金属学会秋季大会講演概要, 210 (1997).
23. 韓剛, 何建宏, 福山誠司, 横川清志, 第56回低温工学・超電導学会講演概要集, 71 (1997).
24. G.Han, J.He, S.Fukuyama and K.Yokogawa, to be submitted to Acta Mater.
25. S.Fukuyama and K.Yokogawa, 8<sup>th</sup> Inter. Conf. Press. Vess. Tech., Montreal, Canada, ASME, H.1070A, Vol.3, 311 (1996).
26. K.Yokogawa, S.Fukuyama and K.Kudo, Rev. Sci. Instrum., 53, 86 (1982).
27. K.Yokogawa, S.Fukuyama and K.Kudo, Proc. 3<sup>rd</sup> Inter. Cong. Hydrogen and Mater., Paris, France, Vol.2, 707 (1982).
28. J.He, G.Han, S.Fukuyama, K.Yokogawa and A.Kimura, Acta Mater., 45, 3377 (1997).
29. M.Mullins, Acta Metall., 32, 381 (1984).



30. W.Zhong, Y.Cai and D.Tomanek, *Nature*, **362**, 435 (1993).
31. 村田雅人, 日本材料学会第9回フラクトグラフィシンポジウム前刷り集, **91** (1996).
32. 胡忠, 福山誠司, 横川清志, 岡本伸吾, 日本金属学会春季大会申し込み, (1998).
33. 小山克己, 伊藤吾朗, 菅野幹宏, *まてりあ*, **36**, 426 (1997).
34. K.Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1254 (1997).
35. J.Yoshinobu, H.Tanaka and M.Kawai, *RIKEN Rev.*, No.7, **7** (1994).
36. Y.Kuk, P.J.Silverman, and H.Q.Nguyen, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1452 (1987).
37. G.F.A.van de Walle, H. van Kempen, P.Wyder and C.J.Flipse, *Surf. Sci.*, **181**, No.1/2, 27 (1987).
38. L.P.Nielsen, F.Besenbacher, E.Laegsgaard and I.Stensgaard, *Phys. Rev. B*, **44**, 13156 (1991).
39. P.T.Sprunger, F.Besenbacher, I.Stensgaard, Y.Okawa and K.Tanaka, *Surf. Sci.*, **344**, No.1/2, 98 (1995).
40. A.Grigo, D.Badt, H.Wengelnik and R.H.Neddermeyer, *Surf. Sci.*, **331/333**, No.PtB, 1077 (1995).