講演

高力アルミニウム合金の応力腐食割れ挙動の原因と改善*

Cause and Improvement of the Stress Corrosion Cracking Behavior of High Strength Aluminum Alloys

By Prof. Dr. Wolfgang Gruhl**

及川 孝***訳

Al-Zn-Mg 系および Al-Zn-Mg-Cu 系時効硬化型合金は構造材料として最近特に重要になつてきている。西独では1969年にこれら材料の半製品が約12,000トン生産され消費された。最も重要な応用分野は航空機構造のほか、街路電車、軌道電車の溶接構造、鋁山の鋁内水圧支柱の製造であつて、軍用分野では可動橋その他の製造である。これらの合金は良好な機械的性質を持つているので、さらに他の分野への応用も可能となるであろう。

他の多くの材料、たとえば鋼、銅合金、チタン合金、マグネシウム合金、プラスチックなどと同様に、Al-Zn-Mg 合金は応力腐食感受性を持つている。この現象は水中とか空気中とか、また、我々の実験によれば油中에서도生ずるなど、あらゆる媒体中で生ずるので非常に難問題である。加うるに、それは、何らの徴候なしに突然割れるので、構造的利用に対しては非常に危険である。Al-Zn-Mg 合金の利用は多かれ少なかれ、応力腐食感受性によつて制限されるから、この現象の科学研究は特に重要である。

応力腐食割れの機構については非常に多くの意見が出されている。周知のごとく、合金系によつて、異なつた過程でその現象が進行しても結果的には類似の外観を呈

するから、すべての合金に対して本質にはずれる事なく、共通の理論を展開する事は不可能であると思われる。従つて、以下に述べる事柄はアルミニウム合金、その中でも Al-Zn-Mg 合金系に対してのみ妥当なものである。

応力腐食割れの特徴は自然発生的に生ずるという事である。たとえば、引張応力下で水蒸気雰囲気中に曝露された非常に敏感な合金（高純度アルミニウム、99.99%から作られた）においては、Fig. 1 に示す様に個々の割れを音波のパルスにより、またそれを時間の函数として記録する事により、同定が可能である。割れの伝播速度は非常に高い。我々は応力腐食割れによつて生じた超音波パルスが生長する時間をエレクトロニクス的に測定し、割れ速度として約 20 cm/sec を得た。これは従来、文献¹⁾から知られていた値より数桁大きい値である。他の材料とは反対に、アルミニウム合金においては割れは確実に結晶粒界割れであつて Fig. 2 に示すごとくであ

Fig. 1 Impulses of sound during SCC-test.

Fig. 2 Stress corrosion cracks of Al5Zn3Mg.

* 本稿は第39回秋期大会（昭和45年11月12日（木）日刊工業新聞社7階ホール）において講演されたものである。

** Leichtmetall-Forschungsinstitut of Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn, West Germany

*** 昭和電工㈱軽金属加工研究所

る。**Fig. 3** には応力腐食割れで生じた Al-5 Zn-3Mg 合金の代表的な破面が示されている。上部で明るく見えている応力腐食割れは、破面の走査型電子顕微鏡像が示す様に理想的に近い脆性破壊と思われる。それに続く暗い破面は結晶粒を横切っており、延性破壊の典型的な凹みを示している²⁾。

純粋の応力腐食割れは引張応力と腐食の同時作用によつてのみ生ずる。その際の寿命は張力の強さに大きく影響される。もしも寿命の対数 (L) を応力レベル (σ) に対してプロットするならば他の実験条件を同一として、**Fig. 4** に示される様に臨界張力で屈折する直線が得られる。この張力以下では割れは生じない。この臨界張力以上では次の関係が見出される³⁾。

$$\frac{1}{L} = k_1 e^{k_2 \sigma}$$

Fig. 3 Crack surfaces of a SCC-specimen.

Fig. 4 σ -logL-curves of Al5Zn3Mg.

この式は2個の常数 (k_1 および k_2) を持つので合金の感受性を1個の数値で現わす事は不可能である。明確な情報を得るためには張力-寿命曲線の完全な理解が必要である。

寿命におよぼす腐食の影響に関しては、まず次の事が判明した。予め、応力を与えずに、NaCl の2%溶液中に試料を浸漬すると、その後の応力腐食試験において幾分寿命が短くなる (**Fig. 5**)⁴⁾。しかしながら、驚くべき事には、腐食媒体をたとえば塩酸を加えて強くしても寿命は、応力なしに予備腐食し次に塩酸を含まない媒体中で腐食した場合の寿命より長い事が判明した⁵⁾。

Fig. 6 は種々の pH 値の溶液中での張力-寿命曲線を示す。一番寿命の短い点線は pH 7 の溶液中で12時間、予備腐食した後に得られた結果である。一方、pH 1 の強塩酸溶液中では急激な金属溶解を伴う腐食現象が見られた。我々はこれらの実験および他の実験から応力腐食割れは2段階で進行すると考える。第1段階では試料表面の被覆層が破れ、腐食液と金属表面とが直接に接触する事になる。こうなると、本来の応力腐食割れ過程は第2

Fig. 5 σ -logL-curves without and with pre-corrosion in 2%NaCl-solution.

Fig. 6 σ -logL-curves in 2%NaCl-solution at different pH-values.

段階に入る。腐食条件を苛酷にする事は第1段階に対する時間（我々はこれを準備期間と呼んでいるが）を短くするだけである。一方、第2段階の期間は負荷張力の大いさ、材料の感受性、換言すれば金属学的、物理学的プロセスによつて左右される。

腐食媒体の強化によつて達成される様な効果は電気化学的実験装置において試料を白金電極に対してアノードに分極させても得られる。これは 0.5% Na_2CrO_4 を含む 2% NaCl 溶液中で 38 kp/mm^2 の一定引張応力下で Fig. 7 に示される。電流がない場合には寿命は 3.2 ~ 5.0 時間である。12 時間、予備腐食をすると寿命は 2.0 ~ 3.0 時間に短縮され、図中のハッチの部分になる。アノードの分極は電流密度には無関係に、一定の寿命を与える。この場合、電流密度が上昇すると腐食（ピitting）は増大する。非常に低いカソードの分極 ($10 \mu\text{A/cm}^2$) では 100 時間後においても割れは発生しない。カソード的な分極を高める事は試料が塩酸含有液体中に溶解するので不可能である。0.01N, H_2SO_4 中においては低い電流密度でまず寿命は上昇し、次に急激に短くなり、 1 mA/cm^2 以上で一定となる (Fig. 8)。しかしながら、その値は分極していない試料の値より 1 桁低い⁶⁾。

カソード分極が寿命を短くする事実は他の著者達によつて典型的な水素脆性と考えられている⁷⁾。我々もまたアルミニウム合金の応力腐食割れは水素脆性によると考えている。我々の測定によれば応力腐食割れの伝播速度は 20 cm/sec の大いさであり、これは割れ先端部での金属の電気化学的な溶解が原因ではない事を示している。これはまた、Fig. 9 の電流密度—時間曲線に

Fig. 7 Dependence of lifetime on anodic polarisation in 2%NaCl+0.5% Na_2CrO_4 -solution.

も暗示されている。この曲線は応力腐食試験の際、電流の流れない電位近傍の一定電位で測定された。電流は初め急激に零に向かって降下し、それ以後試料が割れるまで、少しも変化しない。この事は、アルミニウム合金における応力腐食割れ過程が電気化学的腐食過程と直接の関係がない事を意味している。

応力腐食割れ過程における水素脆性の発生は機械的性質の変化からも確かめられる⁸⁾。たとえば、正規の応力腐食実験において 2 時間の寿命を持ち、未だ最初の割れが発生していない試料を取出して洗浄し乾燥後、引張試験に供すると応力腐食期間の増加に伴って著しい伸びの低下が認められる。Fig. 10 には多数の試料から得られた結果が示されている。試料の伸びは初め 20 ~ 22% であるが無応力下で 2% NaCl および 0.5% Na_2CrO_4 を含む溶液中で予備腐食しても変化はない。しかしながら、この溶液中で応力が負荷されると伸びは時間の経過と共に明らかに低下し 1 時間後には平均でわずか 8% になってしまう。その際、目立つ事は総ての試料が 1 つの値を示すのではなく、測定値はバラツいていて、たとえば 1 時間腐食後は 5 ~ 20% になる。Fig. 10 の曲線は多数の試

Fig. 8 Dependence of lifetime on cathodic polarisation in 0.01N, H_2SO_4 .

Fig. 9 Current density during SCC-test at constant potentials in 2%NaCl+0.5% Na_2CrO_4 -solution.

料の伸び測定値から計算された平均値を結んだものである。引張試片には結晶粒間の割れが認められ、その面は電子顕微鏡観察によると純粋な応力腐食割れの面と一致するのは注意すべき点である (Fig. 3)。しかしながら、これらの裂け目は応力腐食実験の際に生ずるのではなく、その後の引張試験で生ずるのである。多数の試料が1時間の応力腐食実験の後に再び溶体化処理され、時効後、引張テストされた。どの場合も十分な伸び値を示し、結晶粒間割れは起こらなかった。この事によつて応力腐食実験の間に最初の亀裂が生ずる前に既に水素侵入にもとづく個々の結晶粒界の割れが生じている事が判明した。これは引張応力下での結晶粒界は放射性トリチウムを吸収するが、無応力下の粒界は吸収しないというF. H. Haynie および W. K. Boyd⁹⁾ の観察とも一致する。

これらの実験から応力腐食割れ機構に関して我々は次の様な考えを持つに至つた。まず第1に金属表面と腐食

Fig. 10 Decrease of elongation during SCC-test in 2% NaCl + 0.5% Na_2CrO_4 -solution.

Fig. 11 Dependence of yield-strength and lifetime of Al5Zn3Mg on ageing temperature.

媒体の間の直接接触が確立されねばならない。この両者の間の化学的または電気化学的反應は原子状の水素を生じ、それは金属表面に吸収される。この反應に対しては応力はまだ不必要である。応力腐食の試験期間における“開口”引張応力の影響で、発生機の水素は結晶粒界に拡散し、この様にして試料を脆弱にするのであろう。同時に結晶粒界の表面エネルギーは水素により低下し、弾性域の張力下でも脆性破壊が可能となる。もしもまだ割れていない試料が熱処理されると侵入した水素は漏出する事ができ、試料の最初の状態に戻り得るのである。

冶金学的必要条件に関する限り、種々の Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 合金の応力腐食感受性に対して析出硬化状態は決定的な影響を持つている。既に Fig. 4 から、自然時効試料は人工時効試料よりも早く割れる事を学んだ。Fig. 11 には Al-5%Zn-3%Mg に対して最高降伏強度と、20 kp/mm² 引張応力下での応力腐食寿命とが時効温度に対してプロットされている。降伏応力は初め温度の上昇と共に向上し、約 100°C で極大に達し、その後再びかなり減少する。寿命は自然時効の場合最小で、時効温度の上昇と共に増大し、180°C 以上になると材料は安定状態にあると考えられる。Fig. 11 には文献から求められた種々の析出状態が図式的にプロットされている¹⁰⁻¹³⁾。応力腐食割れはコヒーレントな析出物(GP ゾーン) および部分的にコヒーレントな析出物(η')が存在する場合に主として起こると考える事ができる。析出状態が圧倒的に安定になる(η, T) と合金は安全になるが、このような場合は機械的強度は非常に低くなつてゐる。合金の応力腐食感受性のある場合とない場合とを電子顕微鏡で比較検討し、感受性の差の原因を明らかにしようとする研究が従来行なわれてきた。この中で目立つた観察が二つある。感受性のある状態の結晶粒界は

Fig. 12 Precipitate-free regions near grain-boundaries.

(Embury et Nicholson.)

Fig. 12 に示される様に precipitation-free zone (pfz) で囲まれている事が発見された^{13,14)}。その中で、この pfz は結晶粒よりも柔らかいので、ここでより容易に亀裂が生じ得ると述べられている。しかしながら、我々はこの考えに賛成できない。何故ならば応力腐食割れは純粋な脆性破壊であり、粒界に沿って起こっており、粒界を囲む柔軟な pfz で起こっているのではないからである。この様な pfz の存在を無理に応力腐食割れの原因と考えるべきではない。

一方、多数のコヒーレントな析出物を含む試料を塑性加工すると平行な転位配列の生成が観察されるが、これはすべりの段階を惹起する^{15,16)}。**Fig. 13** はAl-5%Zn-3%Mgを120℃に時効すると転位のパイルアップの生ずる事を示しているが、これは感受性のある状態である。し

かしながら 180℃ での時効後はこれらは観察されない。かようなパイルアップによつて結晶粒界に沿つて明らかに応力集中が生じ、それは他のすべり面への転位の移動が不可能なため、消える事がない。かようなすべり帯は転位によつて切られるコヒーレントな粒子の有効断面積が **Fig. 14** に示される様に転位の通過後、減少する事によつて生ずるのである。有効断面積の減少はパーガースベクトルによつて増殖された転位の通過する数に比例する¹⁷⁾。かようにしてコヒーレントな粒子のすべりに対する抵抗は粒子を切り、すべり面を通る転位が多くなるほど、減少する。従つてすべりは少数の単一面に集中し、すべり帯が生成する事になる。この観察は応力腐食割れの原因であると仮定されている。しかしながら、これが応力腐食割れ発生に対する唯一の原因ではなく、1つの

Fig. 13 Dislocation structures in Al5Zn3Mg after ageing and 3% stretching.

Fig. 14 Reduction of the cross section by dislocation shearing of a coherent precipitate.

Fig. 15 GP-zones and dislocation arrangements of Al1Mg1Si.

Fig. 16 Tensile test specimens of Al5Zn1Mg plated with Zn after tests at 400°C and 430°C.

aim	treatment	effect
Decrease of the amount of coherent precipitates and conversion into non coherent particles	Addition of small amounts of elements with small solubility (Cr, Ti, V)	Heterogeneous nucleation
	Addition of elements with high solubility (Cu, Ag)	Change of the age-hardening kinetics
	Delayed quenching	Homogeneous nucleation
	Ageing at higher temperatures or step ageing Multiple ageing and reversion treatment	Formation of stable age hardened structures
Additional production of noncoherent particles	Addition of big amounts of elements with small solubility (Mn, Fe, Zr, Ti) and adequate heat treatment	Formation of fine dispersed aluminides, which are not cut by dislocations
Increase of the dislocation density	Cold working	Formation of stable dislocation structures
	Preservation of the hot working structure	

Fig. 17 Possible treatments for the improvement of SCC-behaviour.

因子に過ぎない事は明らかである。たとえば、160℃で時効した Al-Mg-Si 合金においてはコヒーレントな析出物およびほとんど同様の転位配列が観察されるにもかかわらず (Fig. 15), 応力腐食割れは起こらないのである。応力腐食割れ感受性を有する合金においては結晶粒界構造が付加的な決定的役割を持つという我々の考えにはなんら疑点はない。この事は応力腐食とはんだ付脆性との間の驚くべき平行性によっても立証できる。Fig. 16 には両面を Zn でクラッドされた Al-5%Zn-1%Mg 板試料が示されているが、これは Zn の融点の上および下の温度で引張られたものである。400℃での引張りでは伸びは72%であるが 430℃では溶融 Zn が直接接触するので結晶粒界割れを生じ、伸びは著しく低下しわずか14%になる。この理由は明らかに Zn が結晶粒界に拡散して行き試料が破壊するためである。しかしながら、もし Zn をクラッドした Al-Mg-Si または Al-Mn 合金系で同じ実験をした場合には液体 Zn と接触しても伸びの大きい破断が得られる。よって結晶粒界が特に溶融金属や水素を拡散させ易く、また応力腐食割れ感受性のある合金のみがはんだ付割れ性を示すようである。

上述のモデル概念は応力腐食割れ感受性の発生に対してコヒーレントな粒子の存在やすべり階段の生成を重要な前提としているが、研究や実務における多数の現象を無理なく説明している。すべり階段は軽度の塑性加工後においてのみ現われるので、かような加工は不可欠の様に思われる。臨界応力以下では応力腐食割れが起こらない事実 (Fig. 4 参照) は多分塑性変形が起こっていないためである。さらに応力腐食割れ挙動の改善法を導く事が可能であるが、それらは Fig. 17 にまとめて示されており、一部は生産面でも適用されている。この際の目的は応力腐食割れに対する感受性が低くしかも高強度を得るにある。1つの方法はコヒーレントな粒子の量を減

らし、それらをインコヒーレントな粒子に変える事である。そのためには先ず溶解度の小さい元素、好ましくは Cr を加えると良い。それらは微細に分布した安定な粒子の出現に対して核となるが特に低い時効温度の場合そうである。この事はまた、良く知られたクロム添加による焼入れ感受性増大の原因ともなっている¹⁸⁾。溶解度のある銅や銀の様な元素によっても析出硬化速度は影響される^{18,19)}。さらに、多くの場合、遅い焼入れ速度²⁰⁾ならびに多段時効^{21,22)}によつて強度を低下させずに安定な析出が得られる。類似の効果は時効硬化と復元の繰返しによつても得られる²³⁾。溶解度の小さい Mn, Fe, Zr, Ti およびその他の元素を多量に加え、インコヒーレントな粒子を作る事はこれらの元素が脆性をもたらすので利用は制限される。一方、応力腐食割れ感受性は、たとえば熱間加工組織を残存させるなどして転位密度を高めると著しく低下する事が知られている。

これらの考えは応用例によつて明らかにされねばなら

Fig. 18 Slope of the yield stress during afterageing at 180°C.

ない。銅を含む高力合金に対しては多段時効が特に有効である^{21,22}。Fig. 18 は先ず 120°C, 24 hr 時効後、さらに 180°C で時効させた時の耐力の変化を三種の合金について示している。図には US7075 および 7079 合金の他にドイツで鋁山工業に用いられている 20/52 合金 (5% Zn, 2.7% Mg, 0.8% Cu, 0.3% Cr および 0.3% Mn) が入っている。第 2 回目の時効では三合金とも復元によつて先ず耐力は減少し、次に極大まで増加し最後に過時効により再び減少する。応力腐食試験では三合金とも第 2 回目の時効が 180°C, 4 hr 以上であると安全になる事を示した。この安全状況について US7075 と 7079 合金の耐力は第 1 回目の時効後の状態 (T6) に達していないが 20/52 合金はこの点で優れている。Fig. 19 には降伏点での応力での切断テスト²³で見出された寿命が 7075 および 20/52 合金についてプロットされている。両合金とも多段時効後においてのみ安全であるが、留意すべき事は、十分な耐力腐食性を得るためには 7075 合金を USA が要求する T73 処理のような過時効にしくとも良いと思われる事である。Fig. 19 には 3.4354 合金も示されているが、これは 7075 合金に近い組成を持ち、0.4% の Ag が添加され、ドイツでは航空機構造に使われている²⁴。Ag の

Fig. 19 SCC-susceptibility of AlZnMgCu-alloys after different ageing treatment. (cutting test)

Fig. 20 Age hardening of AlZnMg1 after cooling in water and air.

添加はすべての時効温度に対して寿命を増加させ、さらに Ag を含む合金は強度を損わずに焼入れ後、直ちに 160 ~ 180°C に時効できるので有利である。

十分な耐力腐食性を持った銅を含まない溶接可能な合金を作る事は実際面で困難である。早期にドイツで使用されていた Al-5% Zn-3% Mg 合金は実際面で不都合だったので DIN 規格から除外された。

最重要で多量に使用される合金は 4.8% Zn と 1.2% Mg を含む AlZnMg 1 である。特徴とする所は特に遅い析出挙動である。Fig. 20 は水焼入れおよび空冷後の自然時効、人工時効時間と耐力との関係を示す。両方の曲線は完全に一致しているのでこの合金は溶体化後、空冷しても良い。従つて、溶接後も、加熱された区域はかなり再時効するのである。しかしながら応力腐食割れ挙動に対して決定的なのは溶体化後の冷却方法である。Fig. 21 には水焼入れ後の AlZnMg 1 の張力-寿命曲線が示されている。低温時効状態では感受性はきわめて高く、120°C の加温時効では明らかに低くなるが、なお不十分である。それに対して溶体化温度から空冷するとあらゆる場合に、耐力に相当する張力下でも十分な耐力腐食性が保証される。

Zn と Mg の含有量が高く、Cu を含まない合金は焼入れ感受性の高い事が知られており、溶体化温度から空冷すると合金量の少ない AlZnMg 1 以上の強度が得られない。従つて合金含有量の高い材料は現時点では利点がない。しかし、AlZnMg 1 合金で応力腐食割れの危険なしに 35 kg/mm² 以上の耐力が得られるのである。

高い機械的特性と耐力腐食性を持った銅を含まない合金を先ず発展させる事が今後の研究課題となるべきである。この目的を達成するには応力腐食の金属学的、物理学的基礎をより徹底的に研究する必要がある。その上

Fig. 21 SCC-susceptibility of water-quenched and air-cooled AlZnMg1.

Fig. 22 σ -logL-curves of AlZnMg₃ and 21/62.

で合金組成や製造条件、熱処理の改善が可能となるであろう。たとえば耐応力腐食性に関する限り、同じ強度においては Zn: Mg の比は高い方が有利である。Fig. 22 には 120°C の 1 段時効および 120°C と 180°C の 2 段時効後の応力-寿命曲線が 2 種の Al-Zn-Mg 合金について示されている。両方の合金とも Zn と Mg の含量は 8 % であるが応力腐食挙動は Zn/Mg 比が 3.1 の 21/62 合金の方が、比 1.6 の AlZnMg₃ より明らかに有利である。即ち、21/62 合金の応力-寿命曲線の小さい傾斜がこの事を示している。さらにクロームが多くての商用合金への使用量、0.15~0.25% 以上に添加されると寿命が向上する事も判明した。Fig. 23 には人工時効された Al-6Zn-2Mg の 40 kp/mm² 応力下での寿命に与える Cr の影響が示されている。Cr 量が 0.6% まで多くなると寿命は 2 桁大きくなるが、これらの結果は他の著者によっても確かめられている²⁵⁾。現在我々はかような高い Cr 含有量がこの合金の他の特性に与える影響について研究中である。いずれにせよ、高い強度と応力腐食安全性を有する合金に到達する可能性を示す糸口は存在するのである。

総 括

Al-Zn-Mg および Al-Zn-Mg-Cu 合金における応力腐食現象を概観し、次に我々の研究結果から得られた概念を述べた。応力腐食割れは引張応力と腐食の同時効果で生ずる。金属と腐食媒体との間の化学的または電気化学的反応で水素が発生し、それは表面に吸着する。この反応に対しては応力は不要である。引張応力の“開口”作用によって水素は粒界に拡散して行き、この様にして合金は脆弱になる。約 20 cm/sec と測定された割れ伝播速度は裂け目先端における電気化学的溶解が応力腐食割れの原因でない事を示している。さらに応力腐食割れに対する金属学的討論を試み、その感受性を減少させる方

Fig. 23 SCC-susceptibility of Al6Zn2Mg with different Cr contents.

法を誘導した。銅含有および銅を含まない合金例によつて組成や製造中の熱処理が半製品の強度や応力腐食挙動におよぼす影響を示した。

文 献

- 1) D. Brungs, W. Gruhl: Metall 24 (1970) 217.
- 2) W. Gruhl: Aluminium 38 (1962) 775.
- 3) P. Brenner, W. Gruhl: Z. Metallkunde 52 (1961) 599.
- 4) W. Gruhl: Z. Metallkunde 54 (1963) 86.
- 5) W. Gruhl: Metall 17 (1963) 197.
- 6) D. Brungs, W. Gruhl: Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 314.
- 7) H. I. Bhatt, E. H. Phelps: Corrosion 17 (1961) 98.
- 8) W. Gruhl, D. Brungs: Metall 23 (1969) 1020.
- 9) F. H. Haynie, W. K. Boyd: Proc. Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbus/Ohio, 1967 S. 580.
- 10) R. Graf: Compt. Rend. 242 (1956) 2834 and 244 (1957) 337.
- 11) W. Köster: Aluminium 34 (1958) 694.
- 12) H. Schmalzried, V. Gerold: Z. Metallkunde 49 (1958) 291.
- 13) G. Thomas, I. Nutting: J. Inst. Met. 88 (1959) 81.
- 14) J. D. Embury, R. B. Nicholson: Acta Met. 13 (1965) 403.
- 15) N. Ryum, B. Haegland, T. Lindveit: Z. Metallkunde 58 (1967) 28.
- 16) M. O. Speidel: Proc. Conference on Funda-

- mental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbus/Ohio, 1967 S. 561.
- 17) H. Gleiter, E. Hornbogen: Phys. stat. Sol. 12 (1965) 251.
- 18) T. Williams: J. Inst. Met. 91 (1962/63) 324.
- 19) J. Polmear: Met. Progr. 81 (1962) 82.
- 20) P. Brenner: Z. Metallkunde 44 (1953) 85.
- 21) German Patent M 158 144 of 8.7.1943.
- 22) W. Gruhl, H. Cordier: Z. Metallkunde 55 (1964) 577.
- 23) W. Gruhl, M. Schippers: Z. Metallkunde 58 (1967) 679.
- 24) W. Rosenkranz: Aluminium 39 (1963) 290, 630, 741 und 43 (1967) 105.
- 25) H.J. Engell, W. Neth, A. Suchma: Z. Metallkunde 61 (1970) 261.