解 説

高力アルミニウム合金における
応力腐食割れ感受性の評価方法について

小島 陽*・高橋 恒夫*

Test methods for estimating the stress corrosion susceptibility
of high strength aluminum alloys

KOJIMA Yo* and TAKAHASHI Tsuneo*

1. は し が き

近年、構造物の強力化および軽量化をはかるために、液体天然ガス(LNG)の海上輸送用、陸上貯蔵用タンク、鉄道車両、橋りょう、各種化学工業用設備、船舶など重構造部材に高力アルミニウム合金が盛んに使用されている。しかし、高力アルミニウム合金は合金の強度を合金組成の調整、時効熱処理などにより上昇させると、直接的に応力腐食割れ感受性が增大するため、これらの高力アルミニウム合金は実際に使用される場合、強度を低めた状態で使用されているのが現状である。このため、高い強度を維持した状態で、材料の使用環境に適した耐応力腐食割れ性に改善する目的で基礎的な研究および工業的な研究が古くから数多くなされている。

ところで、ここである合金の耐応力腐食割れ性、すなわち応力腐食割れ感受性をいかに評価するかが問題となる。応力腐食割れ感受性は使用目的により異なる。一般に、応力腐食割れ感受性の評価は大気ばく露応力腐食割れ試験によれば試験期間がひじょうに長期となるため、実験室的な促進試験により行なわれていることが多い。応力腐食割れ現象は腐食環境と応力との相乗効果であることから環境側から、また応力側から促進試験方法が考えられているが、従来の報告を概観すると、各研究者により試験条件が異なり、かならずしも他の研究者との直接比較が容易ではない。また、さらに促進試験における応力腐食割れ感受性と実際使用時の応力腐食割れ感受性との対応が明確になつておらず、したがって、ある条件の促進試験で一定期間経過しても破断が起こらない場合、応力腐食割れ感受性は小さいと記述されるが、工業的には最も重要と考えられる応力腐食割れの必要がないという条件も明らかになつていない。

一方、実際に応力腐食割れ試験をはじめようとする場合、まず当面する問題として、試験片、腐食環境、応力、応力負荷方法などの試験条件をどのようなものにするか、研究目的にあわせ、時間的、経済的理由をも加味して、試験条件を選択する必要がある。

そこで、本解説では、まず従来行なわれてきた高力アルミニウム合金の応力腐食割れ試験方法について、試験条件を各項目ごとに述べ、続いて応力腐食割れ感受性の評価方法の比較について述べる。

2. 応力腐食割れ試験条件^{1)~6)}

応力腐食割れは、ある腐食環境で引張応力(残留あるいは負荷応力)が作用した時、環境と応力の作用が同時に働き、脆性破壊を生ずる現象であり、腐食環境と応力とが別々にしかも加算的に働く場合よりも著しく合金の機械的性質が劣化する現象である。このため応力腐食割れ試験は材料に応力を負荷し、ある腐食環境に置くことにより行ない、応力腐食割れ感受性の大きさは材料の破断までの時間の長短あるいは割れの伝播速度の大小によって評価するのが一般的である。したがって、いかに応力を負荷するか、またいかなる腐食環境に置くかによって試験条件が決定される。

3. 試験方法

通常の応力腐食割れ試験は、試験片の破断までに要した時間 t_f (t_f を割れの発生と伝播とにわけ、前者を t_i 、後者を t_p とすることもある) を求めて、その長短により応力腐食割れ感受性の大小を評価している。しかし、近年破壊メカニクスの立場から、試験片にあらかじめ割れを入れておき、その割れの伝播速度から応力腐食割れ感受性を評価する方法が高力アルミニウム合金にも用いられ

* 東京工業大学金属工学科(東京都)。Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (Tokyo).

ている^{1), 3), 7)~10)}。しかし、いずれにしても、試験片を腐食環境に置くわけであり、試験方法として以下のように大別することができる。

3.1 連続浸漬試験 (Continuous immersion test)

応力負荷した試験片を試験のはじめから破断するまで連続的にある腐食環境に浸漬する方法であり、最も一般的である。一般的には、腐食液は静止させておき自然浸漬することが多いが、一定速度で循環する腐食液に浸漬する場合もあり^{11)~13)} Ardo¹¹⁾らは3.5% NaCl 水溶液を20 cm/min で移動しており、また Ugiansky ら¹²⁾はクロム酸液を6.67 cc/sec で循環している。一方、試験片を腐食液に浸漬せず、腐食液を試験片に滴下する方法が Holl¹⁴⁾, Hawkes¹⁵⁾, Wood ら¹⁶⁾によつて用いられている。

3.2 交互浸漬試験 (Alternative immersion test)

応力負荷した試験片を腐食液中に一定時間だけ浸漬し、その後一定時間は空気雰囲気とし、このような繰返しを破断まで行なう方法である。アメリカの Federal, Spec. はこの方法を規定している¹⁷⁾。すなわち、試験片を3.5%NaCl 水溶液中に10 min 浸漬し、その後50 min 空気雰囲気とする1 hr 周期の交互浸漬法である。日本でも JIS(案)にこの方法を規定する予定である¹⁸⁾。この3.5%NaCl 水溶液を用いた10 min 浸漬、50 min 乾燥の交互浸漬法は、連続浸漬法よりも苛酷な試験方法と考えられ、またより実際使用時の応力腐食割れ現象に近い条件を備えていると考えられていることから、高力アルミニウム合金の応力腐食割れ試験方法として広く用いられている^{19)~28)}。なお、Reinharts ら²⁹⁾はH₂O₂を添加したNaCl 水溶液で交互浸漬の周期を45 min とし、そのうち3 min 腐食液に浸漬する方法を用いている。また高橋ら^{30)~34)}、田中ら^{35)~37)}は120 hr 浸漬、48 hr 乾燥の交互浸漬法を用いている。より実際の使用状態を考慮した交互浸漬法としては、Brenner ら³⁸⁾が行なつた北海の潮の満ち干きを利用した交互浸漬法がある。

3.3 噴霧試験 (Spray test)

試験片を腐食液中に浸漬することなく、応力負荷した状態で一定時間だけ腐食液を噴霧し、噴霧時間以外は空気雰囲気としておく方法である。この方法は主にイギリスで用いられており、一般に腐食液は3%NaCl 水溶液を用い、噴霧は日に2度行なうことが多い^{39)~48)}。Cornish ら⁴³⁾は空気雰囲気温度を25±2℃、湿度を80±5%とし、1日2回3%NaCl 水溶液を噴霧し、週5日噴霧を行なっている。腐食液として3.5%NaCl 水溶液⁴²⁾、クロム酸液⁴⁹⁾などが用いられることもある。

3.4 大気ばく露試験 (Atmosphere test)

応力負荷した試験片を工業地帯、田園地帯、海岸地帯などの大気中に放置し、破断までに要した時間を求める

方法である^{20), 40), 50), 51)}。なお、わが国のように季節により気候条件が異なる処では、試験開始時期も考慮する必要がある⁵⁰⁾。また、この方法には、容器あるいは室の雰囲気調整し試験する方法もある。Pugh ら⁵²⁾は3%NaCl 水溶液で飽和した相対湿度約87%の室で、また平松ら⁵⁰⁾は相対湿度をH₂SO₄ 水溶液で25~100%に調整した密封容器で温度60℃にて試験を行なっている。

3.4 電位制御あるいは陽極電流負荷試験

試験片の電位を外部から制御し、通常の応力腐食割れ試験を行なう方法であり、破断までに要した時間の長短あるいは割れ伝播速度の大小から応力腐食割れ感受性を評価する^{53)~58)}。また、Al-Mg 合金などでは、陽極電流を負荷した促進試験法が Booth によつて提唱されており⁶⁰⁾、大西ら^{61), 62)}は3.5%NaCl 水溶液中で Al-Mg 合金に5 mA/cm²の陽極電流を負荷した促進試験を行ない、陽極電流を負荷しない非促進試験結果と良い定性的一致が認められると報告している。また菅又ら⁶³⁾も Al-6% Mg 合金について、80℃の3.5%NaCl+0.9%H₂O₂ 水溶液中で陽極電流2 mA/cm²を負荷して同様の促進試験を行なっている。

4. 試験片採取方向および試験片形状

応力腐食割れ感受性は金属組織と密接な関連をもち、とくに押出し材、圧延厚板、鍛造材などの場合、結晶粒の流れ方向に著しく依存する。したがつて、試験片の採取方向には十分留意する必要がある。圧延厚板における試験片採取方向の例を第1図に示す。板厚方向(ST)は一般に寸法が小さいため、通常の引張試験片の採取が困難であるので、板厚方向(ST)の応力腐食割れ感受性を調べるために種々の試験片形状が工夫されている。

結晶粒の流れ方向に対する応力腐食割れ感受性依存性については、試験片の採取方向を変えることによつて調べられており^{4), 20), 25), 30), 46), 64)~67)}とくに Ugiansky ら¹²⁾は7075-T 651の63.5 mm 厚の厚板におけるST方向の応力腐食割れ感受性を板表面からの距離の関数として調べている。

現在でも、試験片の形状および寸法はかならずしも一定していない。一般に用いられている試験片の形状を大別すると以下のとおりである。

4.1 引張試験片

通常の引張試験に用いる試験片と同じ形状のものである。丸棒あるいは板状が普通であり、線引き材^{68)~70)}あるいは単結晶試料^{33), 34), 71), 72)}などでは中央部にとくに平行部を設けないこともある。試験片の全長が比較長くなるため、一般にLあるいはLT方向の試験に用いられることが多い。なお、平行部中央に切欠きを入れ試験を行なうこともある^{55), 63), 73), 74)}。

第1図 圧延厚板における試験片採取方向³⁰⁾ (a) C-リング試験片¹⁷⁾ (b) 矩形試験片⁷⁵⁾ (c) U字型試験片⁷⁶⁾ (d) 音叉型試験片⁷⁶⁾

第2図 C-リング試験片の例

4.2 C-リング試験片

板厚の小さな素材のST方向の応力腐食割れ感受性を

(a) McMillan 式¹⁰⁾ (b) Kovacs 式⁹⁾

第3図 ダブル・カンチレバー・ビーム試験片の例

第4図 Interference-fit 試験片³⁾

調べるために考えだされた試験片である。第2図にC-リング試験片の形状および寸法のいくつかの例を示す。第2図に示したような試験片を素材から機械加工により採取し、ボルト・ナットあるいはスプリングなどで試験片の一部に所定の引張応力を負荷する。最大応力負荷以外の部分、またボルト・ナットはパラフィンなどで被覆しておく。割れの発生はルーペなどを用いて有接観察する。

アメリカの Federal Spec.¹⁷⁾ および日本の JIS (案)¹⁸⁾ では、第2図(a)のC-リング試験片で交互浸漬法による試験が規定されている。ST方向の応力腐食割れ感受性を評価するのにこのC-リング試験片が最も多く用いられている^{20), 21), 42), 67)}。第2図(b)の矩形試験片は機械加工がC-リングに比べ容易であることから用いられること

もある^{12), 23), 75)}。また、第2図(c)のU字型および(d)の音叉型試験片は DIN⁷⁶⁾に規定されており、主に西独で用いられている^{4), 28), 64), 77)}。

4.3 ダブル・カンチレバー・ビーム

McMillan¹⁰⁾は第3図(a)に示すようなダブル・カンチレバー・ビームを用い、切欠き先端部を日に3回、3.5%NaCl水溶液に浸漬し、破壊メカニクスの立場から応力拡大係数の関数として、割れ成長速度を求めている。この試験片によれば、板厚のひじょうに薄い試料のST方向の応力腐食割れ感受性も評価することができる。一方、Kovacs⁹⁾は第3図(b)に示すようなダブル・カンチレバー・ビームを用いて、Al-15%Zn合金の多結晶および双結晶について、応力拡大係数と割れ伝播速度の関係を、大気中、蒸留水中、0.5 M NaCl水溶液中でそれぞれ調べている。

4.4 Inteferece-fit 試験片

Jacobs³⁾は第4図に示す試験片を用い、穴の中に入れたピンを拡げることによってスリットの底に応力を負荷し、5%NaCl水溶液を噴霧して割れ発生までの時間を求めている。

5. 応力負荷方法

前項で示した試験片に応力を負荷する方法には、大別すると、試験片にかかる荷重を常に一定にする定荷重法(Constant loading type)、試験片の歪量を常に一定にする定歪法(Constant deflection type)および一定の歪速度で応力を負荷する動的応力負荷法(Dynamic loading type)がある。

5.1 定荷重法 (Constant loading type)

試験開始から試験片が破断するまで、一定の荷重を試験片に負荷しておく方法である。一般に、応力を負荷するための装置が必要となり、大量の実験を同時に行なうには問題がある。しかし、一定の荷重を負荷するため、応力の大きさが比較的簡単に求まり、また試験中の応力値を一定に保ちやすい長所がある。定荷重法の例を第5図に示す。

5.1.1 直接荷重負荷 (第5図(a), (b), (c))

試験片の一端を固定し、他端に直接重り^{12), 53), 70), 73), 77)}あるいはスプリング^{39), 40), 42), 47), 48)}により単軸引張応力を負荷する。試験片は丸棒あるいは板状の引張試験片を用いることが多い。重りにより直接応力を負荷する場合には、重りが大きくなり、また試験片破断後の重りの固定が問題となる。しかし、荷重負荷のための特別な装置も必要なく、負荷される応力値も正確である。なお三点⁵⁾あるいは四点支持曲げ^{22), 40), 45), 46), 48), 51), 86), 89)}をこの定荷重法で行なうこともある。定荷重法による四点支持曲げの例を第5図(c)に示す⁶⁶⁾。

5.1.2 横杆装置による荷重負荷 (第5図(d), (e), (f))

有接荷重負荷方法では荷重が大きくなるので、横杆装置で応力を負荷する方法が考えられている。横杆比は1:5, 1:40など種々の装置が用いられている^{12)~14), 25), 26), 30)~37), 46), 61)~63), 68), 69), 71), 72), 78)~86)}。

スプリングにより荷重負荷することもある。また、第5図(e)に示したように、板状試験片を垂直に設置し、曲げにより引張応力を負荷する方法もある^{38), 76), 79)}。さらに、第5図(f)に示したような片持ちはり試験片を用いて、曲げにより引張応力を負荷することもある^{14), 52), 74)}。なお、Brenner⁸⁶⁾は横杆装置を用いて板状試験片に引張法により引張応力を負荷しているが、第5図(d)のように試験片を垂直にすることなく、第6図のように横型を使用している。この方法では、試験片全体が完全に腐食液中に浸漬しており、腐食液と大気が接触する境界がないという長所がある。

5.2 定歪法 (Constant deflection type)

試験片に負荷応力に対応する歪を試験開始から割れが発生するまで付与しておく方法である。この方法は比較的簡単なジグを製作することにより試験が実施できるので、大量の試験を同時に行なうのに適している。しかし、この方法では、試験中に応力緩和が起こり、負荷応力の値が試験中に変化するので注意が必要である。Jacobs³⁾は定歪法の試験応力として、降伏応力の40, 65, 90%の三水準を選定したが、90%の試験応力では、試験中に応力緩和が起こるとして、当初計画した90%から試験応力を75%に低下させている。

定歪法による応力腐食割れ試験では、一般に、あらかじめ試験片の変形量と応力との関係を求めておき、試験応力に対応する歪量を試験片に付与して応力を負荷する。この場合、ストレインゲージなどを用いて、直接試験片に付与された応力を算定することが望ましい。定歪法の例を以下に示す。

5.2.1 曲げ式

板状試験片を二点³⁸⁾あるいは三点^{18), 28), 65), 66), 87), 88)}で支持し、試験応力を試験片表面に負荷する方式である。第7図に三点支持曲げの例を示す。この方式ではジグに試験片をセットした後、全体を腐食液中に置き、試験片表面に割れが発生するまでの時間を求め、その長短により応力腐食割れ感受性を評価する。ジグは変形しにくい非金属で作成するか、金属で作成する場合には、パラフィン塗料などでジグを被覆し、試験片との接触腐食を防止する。

わが国のJIS(案)でも、主として厚さ6 mm以下の板材の応力腐食割れ試験法として、三点支持曲げによる定歪法が規定されている¹⁸⁾。

5.2.2 U字曲げ, ループ曲げ

この方式は、板状試験片を半径 r で 180° 塑性変形し、ボルト・ナットなどで固定する方法である。第 8 図 (a), (b) に U 字曲げおよびループ曲げ試験片を示す。第 9 図は、DIN に規定されたループ曲げ試験片の作成方法を示す⁷⁶⁾。DIN では幅約 15 mm、長さ $80 \times S + 60$ mm (S は板厚) の板を用いて、両端で 30° 曲げた後、曲げ半径を

8S (20 mm 以上) になるように装置を用いてループ状にすると規定されている。

この U 字曲げあるいはループ曲げ試験片による試験は最も簡単な方式であり、特にジグも必要としないことから応力腐食割れ感受性の定性的な評価方法として古くから多く用いられている^{24), 38), 48), 88), 90) ~ 94)}。しかし、この

(a) 直接荷重負荷⁷⁰⁾

(b) スプリング式荷重負荷⁴⁸⁾

(c) 四点支持曲げ荷重負荷⁸⁶⁾

(d) 横杆式荷重負荷(単軸引張)³⁰⁾

(e) 横杆式荷重負荷(曲げ式)⁷⁶⁾

(f) 横杆式荷重負荷(片持ちはり曲げ)⁷⁴⁾

第 5 図 定荷重法の例

第6図 横型定荷重法⁸⁶⁾

第7図 三点支持曲げ定歪法¹⁸⁾

第8図 U字曲げおよびループ曲げ試験片

方式では、試験片が塑性変形を受けていることおよび半径 r で曲げる時の曲げ工程の違いにより、試験片表面の応力の大きさが異なることから、試験片表面の引張応力の大きさは不確かであり、この方式はあくまでも、応力腐食割れ感受性の定性的な目安を得るための簡便法として用いられている。

馬場ら⁹⁰⁾は Al-Mg 合金の応力腐食割れに及ぼす25種の添加元素の影響を調べるため、まず25種の添加元素を加えたそれぞれの試料につきU字曲げ方式により、90℃のクロム酸液に30 min 浸漬後の割れ発生状況を観察し、この結果に基づいて、Zr, Cr, Biを添加した試料について、その後同じくU字曲げ方式により、3.5% NaCl水溶液中での応力腐食割れ感受性を検討している。

なお、わが国でもU字曲げによる試験が多く行なわれているが、その方法は研究者により著しく異なっており一定していない。例えばU字曲げ試験片の板厚および曲

第9図 ループ曲げ試験片の作成⁷⁶⁾

げ半径についても、馬場ら^{24), 90), 92)}は1 mm厚の板で曲げ半径12.5 mm、堀内ら⁹¹⁾は1 mm厚の板で10 mm、柴田ら⁹³⁾は1.2 mm厚の板で11 mm、斎藤らは5 mm厚の板で20 mm⁸⁸⁾および1 mm厚の板で4.5 mm⁹⁴⁾としている。

5.2.3 C-リング

第2図に示したような、C-リング、矩形、U字型、音叉型試験をボルト・ナットなどで変形し、試験片の一部に試験応力を付与する方式である。

C-リング試験片による定歪応力腐食割れ試験法は、Federal Spec.¹⁷⁾ および JIS (案)¹⁸⁾ に規定されている。Federal Spec. では、応力負荷はボルト・ナットを締め、外径をマイクロメータで測定し、所定の外径に行なうことにしている。負荷しようとする試験応力を F (kg/mm²)、その時の試験片の外径を D_1 (mm)、また応力負荷前の外径を D_0 (mm) とすると、これらの間には次の関係が成り立つ。

$$D_0 = D_1 + \frac{\pi \cdot F \cdot D^2}{4E \cdot t \cdot Z} \quad (1)$$

ここで、 t は試験片の板厚 (mm)、 E は弾性定数 (kg/mm²)、 D は試験片厚さ中央部の直径、すなわち、 $D_0 - t$ (mm)、 Z は D/t により変化する定数で $D/t = 11.5$ の時0.94である。C-リング試験片は一般に厚板、押出し材、鍛造材などのST方向における応力腐食割れ感受性の評価に用いられているので、試験片の外径寸法は素材の厚さにより決定され、機械加工で試験片を得るのに可能な最も大きな寸法にするのが普通である。Horst ら²¹⁾ は外径を19 mm、また斎藤ら⁶⁷⁾ は外径を28 mmとしている。

一方、Ugianskyら¹²⁾ は厚板のST方向における応力腐食割れ感受性を板表面からの距離の関数として調べるため、C-リング試験片よりも機械加工が容易で、かつ寸法を小さくできる矩形試験片を工夫している。第10図は彼

第10図 Ugiansky らの用いた矩形試験片¹²⁾ 第11図 試験片採取位置と応力腐食割れ寿命の関係 (7075-T61, 63.5 mm 厚板) (Ugiansky ら¹²⁾)

らが用いた矩形試験片の寸法であり、第11図は試験片採取位置と応力腐食割れ寿命の関係である。その結果から応力腐食割れ感受性には結晶方位は二次的要因であり、結晶粒の形態が主要な因子であると結論している。

5.2.4 フレーム式

変形しにくいフレームを作成し、両端にネジを切った丸棒引張試験片をフレームに取付けた後、ナットを締めて試験片に所定の試験応力を負荷する方式であり、最も簡単な定歪法の一つである^{19)~21)}。第12図に示したようにフレームに試験片を取付けた後、全体を腐食環境に置くので、塗料などによるフレーム・ナットの被覆が必要である。

5.2.5 ダブル・カンチレバー・ビーム

比較的薄い板におけるS T方向の応力腐食割れ感受性

第12図 フレーム式定歪法

を評価するために開発された方式で、第3図(a)に示したように、ネジを締めることによって切欠き先端部に応力負荷する。切欠き先端部を腐食環境におき、割れの発生までの時間および割れの伝播速度を調べる¹⁰⁾。なお、Kovacsらは第3図(b)に示したようなダブル・カンチレバー・ビームを用いて、定荷重法で同様の試験を行なっている⁹⁾。

5.2.6 引張り式

丸棒あるいは板状の引張試験片を用い、引張試験機にて一定の歪量を付与し、その状態で応力腐食割れ試験を行なう方式である^{11), 41), 56), 85)}。Sedriksら⁵⁶⁾はAl-5.35%Zn-2.52%Mg合金の約1mm厚の板状引張試験片を用い、引張試験機によるリラクゼーション試験で割れ発生までの時間(t_i)および伝播時間(t_p)を求めている。結果の一部を第1表に示す。試験は3.0%NaCl水溶液を用い、0.2%耐力の80%に相当する歪で引張試験機のクロスヘッドを停止して行なっている。この状態で保持した時の応力のリラクゼーションの様子を観察し、リラクゼーションは三段階に分かれるとしている。すなわち、a) 急激な応力の低下、b) ほとんど応力低下のみられない領域、c) 試験片が破断するための急激な応力低下のみられる領域である。第1表の割れ発生までの時間(t_i)はa)とb)の領域、また伝播時間(t_p)はc)の領域に相当する。PFZの幅が狭くなるほど、応力腐食割れ感受性が大きくなることが示されている。この引張試験機によるリラクゼーション試験結果は定荷重法による試験結果とも良い一致を示している。

5.3 動的応力負荷法 (Dynamic loading type)

動的応力負荷試験は腐食環境中で一定の歪速度で引張試験を行なう試験方式である^{57), 58), 95)}。この場合、歪速度は通常の引張試験に比較し、小さなものが選ばれる。Daviesら⁵⁷⁾はAl-4.32%Zn-2.4%Mg合金について動的応力負荷法による応力腐食割れ試験を行ない、空気中での機械的性質との比較および動的応力負荷試験における

第1表 Al-5.35%Zn-2.52%Mg 合金の応力腐食割れ感受性と PFZ の幅, pH との関係 (Sedriks ら⁵⁶⁾)

時効処理	PFZ の幅 (μ)	pH	定荷重試験における割れ寿命 (hr)	インストロンによるリラクゼーション試験	
				割れ開始までの時間 (hr)	割れ伝播時間 (hr)
180°C, 2.5 hr	0.35	6.2	41.5 $\pm$ 7.2	17.2 $\pm$ 3.5	6.5 $\pm$ 2.1
160°C, 6.5 hr	0.28	6.2	20.8 $\pm$ 5.2	—	—
160°C, 3.0 hr	0.24	6.2	18.2 $\pm$ 4.0	10.5 $\pm$ 3.1	3.1 $\pm$ 0.8
130°C, 4.75 hr	0.04	6.2	6.1 $\pm$ 1.6	5.0 $\pm$ 0.9	1.5 $\pm$ 0.2
"	"	2.0	5.0 $\pm$ 0.8	—	—
"	"	1.0	6.7 $\pm$ 1.0	—	—

第2表 Al-4.3%Zn-2.4%Mg 合金の空気中での機械的性質 (Davies ら⁵³⁾)

熱処理	引張強さ (kg/mm ²)	0.2%耐力 (kg/mm ²)	伸び (%)	PFZ の幅 ($\text{\AA}$)
A	35.4	18.8	22~24	—
B	46.0	36.6	12.5	250

A : 450°C, 1 hr W.Q. $\rightarrow$ 30°C, 360 hrB : 450°C, 1 hr W.Q. $\rightarrow$ 110°C, 110 hr第3表 Al-4.3%Zn-2.4%Mg 合金の 3.5%NaCl 水溶液中での機械的性質 (Davies ら⁵³⁾)

熱処理	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	陰極電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A	29.1	8~9	—
A	31.8	11~12	40
A	33.5	14~15	200
A	31.7	11~12	1800
B	41.2	5	—
B	45.2	13.3	40

陰極防食効果を検討している。試験は 3.5%NaCl 水溶液中で、引張速度は 0.05 mm/min で行なっている。これらの試料の空気中での機械的性質を第2表に、また動的応力負荷試験における機械的性質を第3表に示す。陰極電流を負荷しない場合は、第2表に比べ、引張強さ、伸びともかなり減少していることがわかる。このことは、常温時効材か PFZ の幅が狭く、また強度の高い人工時効材についてもいえる。常温時効材における陰極防食効果は比較的わずかであり、人工時効材では、40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のようなわずかな陰極電流でも防食効果がみられる。また Middleton ら⁵⁸⁾ は Al-3.84%Zn-2.75%Mg 合金について、3.5%NaCl 水溶液中で歪速度 1.8×10^{-6} /sec で動的応力負荷試験を行ない、破断後の試験片の破面観察から応力腐食割れは粒界割れであり、PFZ内で割れるのではないとしている。

6. 試験応力の選定

応力腐食割れを発生させる応力は内部応力 (残留応力) および外部応力のいずれでもよいが、引張応力である必要がある。応力腐食割れは応力が大きくなるほど短時間で起こり、働く応力 σ と破断までに要する時間 t_f との間には次式が成り立つ^{80), 86)}。

$$t_f = A \cdot \exp C \quad (2)$$

ここでAおよびCは定数である。Brenner ら⁸⁶⁾、Gruhl⁸⁰⁾ は Al Zn Mg 3 合金について、定数AおよびCを求め、さらに定数Aの温度依存性から応力腐食割れにおける見掛けの活性化エネルギーを算出している。

金属材料は構造材として実際に使用される場合、その

使用される応力は安全率を見込んで耐力値よりもかなり低い値となるように設計される。一方、実験室的に金属材料の応力腐食割れ感受性を評価する場合、促進試験として腐食環境を苛酷にし、試験応力を大きくして行なっている。

応力腐食割れ試験においては、試験応力水準を数種選び、試験応力 (σ) - 応力腐食割れ寿命 (t_f) 図^{15), 20), 30)~32), 35), 36), 78)~81), 86), 96)} を得ることが望ましいが、 $\sigma-t_f$ 図を作成するには実験が大量となるため、一般には試験応力として1~3水準を選んで試験し、それらの試験応力における応力腐食割れ感受性を比較することが多い。そこで、応力水準として、試験しようとする材料の耐力値を基準にして試験応力を選定するか、また試験応力値で選定するか問題となる。第13図は Al-4.2% Zn-1.4%Mg-0.32%Mn 実用合金熱間圧延厚板におけるST方向の応力腐食割れ感受性に及ぼす焼入れ速度の影響を調べた結果である³¹⁾。第13図(a)の縦軸は試験応力値の絶対値で示してあるのに対し、第13図(b)は同じデータを縦軸に0.2%耐力に対する試験応力の割合を取り再プロットして示してある。(b)では、応力腐食割れ感受性に及ぼす焼入れ速度の影響が顕著に現われている。すなわち、強度の異なる材料の応力腐食割れ感受性を比較する場合、第13図に示されたように同じデータでも、耐力に対する割合で試験応力を整理すると、応力腐食割れ感受性を明確に評価できることもある。少なくとも強度の異なる材料の応力腐食割れ感受性の評価や応力腐食割れの

第13図 応力腐食割れ感受性に及ぼす焼入速度の影響 (高橋ら³¹⁾)

機構を考察するためには、試験応力はその試料の耐力値を基準にし、その何%と定めて応力腐食割れ試験を行ない、その時の破断寿命を比較する必要がある。しかし、もちろん工業的には高い応力でも応力腐食割れが生じない材料が望ましいわけで、応力腐食割れ感受性を応力値の絶対値で比較することも十分に意味はある。

試験応力の大きさは DIN, Federal Spec., JIS (案) などでも規格しておらず、当事者間の協定で決定するのが普通である。しかし応力水準として一般に耐力の70~90%とすることが多い。一方、Ardo ら¹¹⁾は Al-6.8%Zn-2.3%Mg合金の応力腐食割れ感受性と PFZ の幅の関係を調べるため、三種類の熱処理を行なつて PFZ の幅を変化させ、その時の応力腐食割れ感受性との関係を検討しているが、彼らはあらかじめ第14図に示すような時効硬化曲線から耐力値が28 kg/mm²となる時効処理条件を決め、試料の強度を一定にしている。このようにして応力腐食割れ試験における試験応力を耐力の70%、すなわち19.6 kg/mm²の一定として応力腐食割れ寿命を比較している。また同様に宮本ら⁶⁸⁾、Sedriks ら⁶⁹⁾も応力腐食割れ感受性と粒界析出物の析出形態、PFZ の幅との関係を調べるために、試料の強度を一定にして応力腐食割れ感受性を評価している。

一方、試験応力については、峯岸ら⁷⁰⁾は 0.2%耐力の90%程度の試験応力では、すでに塑性域の応力水準以上

第14図 Al-6.8%Zn-2.3%Mg 合金の時効硬化曲線 (Ardo ら¹¹⁾)

であると考え、Al-4.5%Cu 合金の応力腐食割れ試験を 0.2%耐力の5および20%にあたる1および4 kg/mm²の低応力下で行なっている。

7. 腐食環境

高力アルミニウム合金は海水中で応力腐食割れを起こすことから応力腐食割れ試験における腐食液として古くから NaCl 水溶液が多く用いられている。中でも 3.5% NaCl 水溶液を用いた交互浸漬法による応力腐食割れ試験が広く行なわれているが、種々の理由から NaCl 水溶液の濃度を変えたり、NaCl 水溶液に H₂O₂ などを加えたより苛酷な腐食液も用いられている。さらに、NaCl 水溶液とは別に、クロム酸液やケラー氏液なども用いられている。以下に応力腐食割れ試験における腐食環境の例を示す。

7.1 大気中

大気ばく露試験における環境としては、工業地帯、田園地帯、海岸地帯などが選ばれている。高力アルミニウム合金の応力腐食割れに対しては、工業、田園・海岸地帯を比較すると、一般に海岸地帯が最も厳しい条件であり、次に工業地帯、田園地帯の順である²⁰⁾。第15図は海岸地帯、工業地帯におけるばく露試験と 3.5%NaCl 水溶液による交互浸漬試験の結果とを比較したものである²⁰⁾。この図は2014, 2024, 7075および7079合金のST方向の応力腐食割れ感受性を調べたデータであり、同一の試験条件で20~30本の試験を行ない、それぞれ海岸地帯、工業地帯では1年間、また交互浸漬試験では4週間の試験期間内に割れが発生した試料本数の割合を示したものである。これらをみると海岸地帯の方が工業地帯よりも厳しい環境であることがわかる。しかし、工業地帯は地域により大気中に含まれる SO₂, NH₄などの成分が著しく異なるので、各地域によつてその腐食環境の強さも著しく異なるものと考えられる。

第15図 海岸地帯、工業地帯におけるばく露試験、3.5%NaCl 水溶液による交互浸漬試験結果 (Sprowlsら²⁰⁾)

大気ばく露試験でも応力腐食割れ感受性の大きな合金や試験応力が大きい場合には、数日で割れの発生がみられるが、応力腐食割れ感受性が小さい合金や試験応力が小さい場合には割れの発生が認められるまでに1年あるいはそれ以上と長期間を必要とするので、実験室的な促進試験法として、以下に示すような腐食液が用いられている。

7.2 NaCl 水溶液

高力アルミニウム合金の応力腐食割れ試験に用いるNaCl 水溶液の濃度は一般に3.0~3.5%が多い。

交互浸漬法では、Federal Spec. ¹⁷⁾JIS (案)¹⁸⁾で3.5% NaCl 水溶液を使用することが規定されており、ほとんどの研究者が交互浸漬法では3.5%NaCl 水溶液を用いている^{19)~22), 24)~28)}。

一方、主にイギリスで行なわれている噴霧法では、Busby ら⁴²⁾は3.5%NaCl 水溶液、Jacobsら³⁾は5%NaCl 水溶液を用いているが、ほとんどの研究者が3.0%NaCl 水溶液を用いている。^{39)~41), 43), 44), 46), 47)}

また、連続浸漬法では、用いられているNaCl 水溶液の濃度は比較的一定しておらず、2%NaCl⁸¹⁾、3%NaCl⁸⁰⁾、3.5%NaCl^{11), 24), 27), 28), 53), 54), 58), 61), 62), 90), 92)}、0.5M NaCl^{9), 55), 73)}、1MNaCl⁵⁹⁾、6%NaCl⁸⁹⁾などがある。

一般に、NaCl 水溶液の濃度が高いほど、応力腐食割れ寿命は短くなることが知られているが、その詳細についてはPerryman ら⁴⁸⁾、Gruhl⁸¹⁾が調べている。第16図はPerryman ら⁴⁸⁾がAl-7%Mg合金のループ曲げ試験片に

第16図 Al-7%Mg合金のループ曲げ試験における割れ寿命とNaCl濃度との関係 (Perryman ら⁴⁸⁾)

第17図 AlZnMg 3合金の試験応力-応力腐食割れ寿命線図に及ぼすNaCl濃度の影響 (Gruhl⁸¹⁾)

における割れ寿命とNaCl水溶液の濃度との関係を調べた結果である。NaCl水溶液の濃度が9%までは割れ寿命が短くなっているがそれ以上の濃度では割れ寿命は変化していない。一方、Gruhl⁸¹⁾はAlZnMg 3合金の板材に

第18図 AlZnMg 3 合金の 3%NaCl 水溶液中における応力腐食割れ寿命に及ぼす試験温度の影響 (Gruhl⁸⁰⁾)

第19図 AlZnMg 3 合金の 2%NaCl 水溶液中における応力腐食割れ寿命に及ぼす pH の影響 (Gruhl⁸¹⁾)

について、定荷重法で引張応力を負荷し、試験応力—応力腐食割れ寿命線図に及ぼす NaCl 水溶液の濃度の影響を詳細に調べている。第17図がその結果である。割れ寿命は NaCl 水溶液の濃度が増すほど短時間となっているが、0.5%以上ではあまり変化しないことが示されている。

いずれの濃度の NaCl 水溶液を用いても、NaCl 水溶液を用いた応力腐食割れ試験では、試験温度は一般に室温付近で行なわれている。しかし Peters⁸⁹⁾の93°Cで行なった応力腐食割れ試験もある。応力腐食割れ感受性に及ぼす試験温度の影響については、Gruhl⁸⁰⁾が AlZnMg 3 合金について 3%NaCl 水溶液を用いて 25.0~70.1°C の範囲で詳細に調べている。第18図は AlZnMg 3 合金の試験応力—応力腐食割れ寿命線図に及ぼす試験温度の影響である。試験温度が高いほど割れ寿命は短時間となっている。彼はさらにこの第18図の試験応力—割れ寿命線図において、各試験温度における直線が(2)式、すなわち割れ寿命と試験応力との関係式 $t_f = A \cdot \exp^C$ を満足するとし、それぞれの直線の定数 A , C を求めている。定数 C は試験温度によらず一定である。一方、定数 A は

第20図 AlZnMg 3 合金の応力腐食割れ寿命に及ぼすカチオン添加の影響。2%NaCl 水溶液 (Gruhl⁸¹⁾)

第21図 AlZnMg 3 合金の応力腐食割れ寿命に及ぼすアニオン添加の影響。2%NaCl 水溶液 (Gruhl⁸¹⁾)

試験温度に依存することから定数 A を $A^* \cdot \exp(-Q/kT)$ として、定数 A の温度依存性から見掛けの活性化エネルギー Q として 12.6 kcal を求めている。

また、NaCl 水溶液を用いる応力腐食割れ試験では、中性溶液を用いるのが普通であるが、HClなどの添加により pH を制御して試験する場合もある^{54), 56), 58)}。第19図は Gruhl⁸¹⁾が AlZnMg 3 合金の応力腐食割れ感受性に及ぼす pH の影響を調べた結果であり、2%NaCl 水溶液に HCl あるいは NaOH を添加して pH を変化させている。割れ寿命は pH が高くなるほど長時間となっている。

7.3 H₂O₂などを添加した NaCl 水溶液

高力アルミニウム合金の応力腐食割れ試験においては、H₂O₂を添加した NaCl 水溶液を腐食液として用いることが多い。しかし、その H₂O₂ および NaCl の濃度は研究者によって著しく異なっている。例えば、2% NaCl+0.1%H₂O₂⁸²⁾、3%NaCl+0.1%H₂O₂^{83), 86), 96)}、3.5%NaCl+0.2%H₂O₂⁶⁸⁾、3.5%NaCl+0.9%H₂O₂⁶³⁾、

第4表 Al-7%Mg 合金の応力腐食割れ寿命に及ぼすカチオンの影響, 腐食液濃度は $1/2$ 規定 (Farmery ら⁷⁸⁾)

腐食液 ¹⁾	pH	時効処理前に表面皮膜を除去		時効処理後に表面皮膜を除去	
		割れ寿命 (min)	破断試料の本数	割れ寿命 (min)	破断試料の本数
NaCl	5.0	41, 48, NF(8) ³⁾	2	46, 14, NF(8)	2
NaCl ²⁾	7.45	22, 15, 26, 80, 50, 106, 55, 66, 54, 23	10	7, 6, 7, 7, 8, 8, 10, 11, 8, 7	10
KCl	5.05	NF(10)	0	NF(10)	0
MgCl ₂	5.62	15, 45, 20, NF(7)	3	18, 10, 21, 36, NF(6)	4
CaCl ₂	5.67	24, 26, NF(8)	2	8, 10, 12, 15, 17, 7, NF(4)	6
NH ₄ Cl	4.93	24, 53, 26, 38, 12, 18	10	9, 25, 16, 15, 10, 28, 15, 47, 12, 7	10
CoCl ₂	3.99	17, 6, 6, 5, 3, 11, 7, 7, 10, 6	10	10, 4, 3, 3, 6, 7, 7, 3, 7, 2	10
海水	7.71	27, 34, 27, 330, 13, 27, 76, NF(3)	7	13, 18, 9, 12, 19, 9, 16, 16, 8, 11	10

1) 蒸留水使用 2) 井戸水使用 3) 1500 min で試験を中止, 中止した試料本数

5.0%NaCl+0.3%H₂O₂^{13), 357-377, 93)}, 5.3%NaCl+0.3%H₂O₂^{307-327, 97)}, 5.7%NaCl+0.3%H₂O₂⁷⁰⁷⁻⁷²⁷⁾, 1 MNaCl+0.9%H₂O₂⁶⁹⁷⁾, 1 MNaCl+1 %H₂O₂⁵⁹⁷⁾などが用いられている。これらの H₂O₂ を添加した NaCl 水溶液を用いる場合には, H₂O₂ は試験温度が高いか, 試験期間が長時間となると容易に分解してしまうので, 室温付近の温度で試験するのが普通であり, 1 日毎^{687), 707, 93)}, 1 週間ごと⁸⁰⁷⁾など定期的に腐食液を交換する必要がある。

一方, H₂O₂ 添加以外にも, 酸, 塩化物などを添加した NaCl 水溶液が用いられることもある。Brenner らは 3%NaCl+1%HCl⁹⁶⁷⁾, 2%NaCl+1.2%HCl⁷⁵⁷⁾, Gruhl ら^{987), 997)}は 2%NaCl+0.5% Na₂CrO₄, 堀ら⁸⁴⁷⁾は 1MNaCl+AlCl₃·6H₂O 0.4 mol/l, 昆ら⁷²⁷⁾は 8.0%NaCl+0.6% HNO₃, Hooli¹⁴⁷⁾, Hawks¹⁵⁷⁾, Farmery ら⁷⁸⁷⁾は 0.5N NaCl+0.005N NaHCO₃, Wood ら¹⁶⁷⁾は 3.5% NaCl+AlCl₃ を腐食液として用いている。とくに昆ら⁷²⁷⁾は Al-4%Cu 合金の応力腐食割れにおける見掛けの活性化エネルギーを求めるため, 破断寿命の温度依存性を調べる必要があり, H₂O₂ 添加では, H₂O₂ が温度の上昇によって分解してしまうとして, 酸化剤として HNO₃ を NaCl 水溶液に添加し応力腐食割れ試験を試験温度 20~80°C の範囲で行なっている。同様な試験温度を変化させた試験は Wood ら¹⁶⁷⁾も行なっており, 彼らは AlCl₃ を添加した NaCl 水溶液を用いて, 応力腐食割れ速度の温度依存性から応力腐食割れの見掛けの活性化エネルギーを求めている。

また, 応力腐食割れ寿命に及ぼすカチオンおよびアニオン添加の影響を第20図および第21図に示す⁸¹⁷⁾。試料は AlZnMg 3 合金であり, 用いた NaCl 水溶液の濃度は 2%である。また, Farmery ら⁷⁸⁷⁾は Al-7%Mg の応力

腐食割れ寿命に及ぼす NaHCO₃ 添加量の影響を 1/2 N NaCl 水溶液に 0~0.05 N の NaHCO₃ を添加し詳細に調べている。応力腐食割れ試験は定荷重法で耐力の95%の引張応力を負荷し, それぞれ10本ずつの試験を行ない割れ寿命を比較しているが, その結果では, NaHCO₃ 濃度が高くなるほど割れ寿命は短時間となり, 0.005 N 以上ではすべての試験片が 100 min 内で破断している。さらに彼らは上述の試験片および試験方法を用いてカチオンの影響を調べている。第4表は 1/2 N の種々の塩化物水溶液における応力腐食割れ試験結果である。カチオンのうち Ca, Mg, NH₄, Co は Na, K よりも応力腐食割れ寿命を短くし, 中でも Co が最も顕著であることが示されている。

1.4 クロム酸液

応力腐食割れ試験期間を短縮するための促進液として, アルミニウム合金に対し非常に苛酷な腐食液であるクロム酸液を用いることもある。組成は, 36 g/l CrO₃-30 g/l K₂Cr₂O₇-3 g/l NaCl が最も多く, 試験は連続浸漬法で 90°C あるいは沸騰状態で行なうのが普通である^{657), 677), 727), 757), 877), 887), 907), 927), 947)}。

しかし, 組成, 試験温度など細部については研究者により異なっている。組成についても Ugiansky ら¹²⁷⁾は 3.0%CrO₃+3.0%K₂Cr₂O₇+0.3%NaCl, 山根ら⁸⁵⁷⁾は 70 g/l CrO₃+60 g/l K₂Cr₂O₇+30 g/l NaCl, 西川ら¹⁰⁰⁷⁾は 36 g/l CrO₃+30 g/l K₂Cr₂O₇+14 g/l NaCl などを用いている。また試験温度についても, 室温⁶³⁷⁾, 25°C⁸⁵⁷⁾, 30°C²⁸⁷⁾, 35°C¹²⁷⁾, 40°C⁹⁹⁷⁾, 50°C⁹¹⁷⁾ などと必ずしも一定していない。さらに試験法についても, 連続浸漬法ばかりでなく, Polmear⁴⁹⁷⁾は交互浸漬法を用いている。

クロム酸液を用いた試験では, 数時間のうちに割れが

発生することが多く、高力アルミニウム合金の応力腐食割れ感受性を評価する簡便法として用いられているが、Jackson ら²¹⁾の報告によれば、クロム酸による試験は再現性の問題、また応力腐食割れ感受性の大きな合金も小さな合金もほとんど同じような割れ寿命を示してしまうこともあることから、現在では使用しなくなつた研究者もあると述べられている。クロム酸液は高力アルミニウム合金の応力腐食割れ感受性を評価するためにはあまりにも苛酷な腐食液であり、したがつてあくまでもクロム酸液を用いた試験は定性的な応力腐食割れ感受性の評価の簡便法に使用されるべきであると考えられる。

7.5 その他の腐食液

交互浸漬法において、3.5%NaCl水溶液のかわりに、50 ppm の $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を含む飽和 CaCl_2 水溶液が用いられることもある²²⁾。この腐食液を用いても3.5%NaCl水溶液を用いた場合とほぼ同じ応力腐食割れ試験結果が得られている。また交互浸漬法において、 FeCl_3 水溶液を用い周期を5 min 浸漬、15 min 乾燥にて試験が行なわれることもある²³⁾。

下平ら⁷⁷⁾は Al-Zn-Mg 三元合金の応力腐食割れ感受性をケラー氏液(1 cc 46%HF+1.5 cc 38%HCl+2.5 cc 100% HNO_3 +45cc H_2O) の 1/5, 1/7, 1/10 希釈溶液で連続浸漬法で調べている。また、Rosenkranz⁶⁴⁾は Al-4.63%Zn-2.95%Mg-0.66%Cu 実用合金の押出材・厚板について、音叉型試験片による定歪法で、1/100 N HCl 水溶液を用いた連続浸漬法で方向性、焼入速度、時効処理の応力腐食割れ感受性に及ぼす影響を調べている。

8. 試験片表面の仕上げ状態および洗浄

試験片の形状は前述したとおり多種にわたっているが、個々の試験片についてもその応力腐食割れ感受性

は、試験片表面の仕上げ状態、すなわち機械加工のまゝ、エメリー紙研摩、電解研摩などの違いにより表面粗さばかりでなく、表面の残留応力の大きさにもよつて大きく影響される。表面仕上げをどうするかは試験目的に合わせて選択されるべきである。

第5表は Al-7%Mg 合金板の応力腐食割れ寿命に及ぼす表面仕上げの影響を示す⁴⁸⁾。応力腐食割れ試験は溶体化処理後10%の歪を与え、そして 125°C, 24 hr 時効した試料について、定荷重法で 6.8 kg/mm² の引張応力を負荷し3%NaCl 水溶液を用いた連続浸漬法で行なっている。1~8 までは割れ寿命は短く、10を除く9~13では比較的割れ寿命が長時間となつている。表面に冷間加工を加えると割れ寿命が長くなることがわかる。なお、大西ら⁶²⁾は Al-8%Mg 系合金の表面を陽極酸化した試験片について応力腐食割れ試験を行なつており、陽極酸化処理を施した場合、合金の組織状態によつては応力腐食割れ感受性がかえつて増大する場合のあることを認めている。

試験片表面の洗浄については、宮本ら⁶⁸⁾は HCl 3: HNO_3 1 に微量 HF を加えた液の10倍希釈液で、また星野ら⁵⁹⁾はエメリー紙研摩後70°Cの10%NaOH に15 sec、室温の30% HNO_3 に30 sec 浸漬後水洗を行なっている。

9. 応力腐食割れ感受性の評価

上述したごとく高力アルミニウム合金の応力腐食割れ試験方法は、その試験条件の組合せにより多岐にわたっている。そこで、個々の応力腐食割れ試験において、合金の応力腐食割れ感受性が正しく評価されているかどうか問題となる。この点に関しては、古くから、実験室的な促進試験と実際使用時の応力腐食割れ現象との対応とともに、個々の試験方法で得られる割れ寿命の長短に

第5表 Al-7%Mg 合金の応力腐食割れ寿命に及ぼす表面仕上げの影響 (Perryman ら⁴⁸⁾)

番 号	表 面 仕 上 げ	割 れ 寿 命 (day)	平 均 (day)
1	熱処理のまま	1 $\frac{3}{4}$, 1 $\frac{3}{4}$, 3 $\frac{3}{4}$, 4	3
2	パフ布研摩後 H_3PO_4 で腐食	5 $\frac{1}{16}$, 1 $\frac{3}{4}$, 3 $\frac{3}{4}$, 5 $\frac{3}{4}$	3
3	電解研摩	1 $\frac{3}{4}$, 1 $\frac{3}{4}$, 1 $\frac{3}{4}$, 2 $\frac{3}{4}$	2
4	NaOH で洗浄	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 1 $\frac{3}{4}$, 1 $\frac{3}{4}$	1
5	10% HNO_3 で洗浄	1 $\frac{3}{4}$, 1 $\frac{3}{4}$, 4, 4 $\frac{3}{4}$	3
6	マクロ腐食 (HNO_3 +HCl+HF)	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
7	側面を平板に面取り	4 $\frac{3}{4}$, 4 $\frac{3}{4}$, 5 $\frac{3}{4}$, 19	8 $\frac{1}{2}$
8	側面を丸に面取り	1 $\frac{3}{4}$, 5 $\frac{3}{4}$, 8 $\frac{1}{2}$, 8 $\frac{1}{2}$	6
9	エメリー紙研摩 (L 方向)	20, 21, 23, 60	31
10	" (LT 方向)	3 $\frac{3}{4}$, 4, 4, 4 $\frac{3}{4}$	4
11	ショットピーニング	8 $\frac{1}{2}$, 11, 11, 16	11 $\frac{1}{2}$
12	軟皮研摩	10 $\frac{3}{4}$, 11, 21, 60	26
13	アルミナ湿式ブラスト	11, 82, 136 > 60	>73

第22図 Al-5%Mg合金の応力腐食割れ寿命に及ぼす応力負荷方法の影響 (Brenner ら⁷⁹⁾)

第23図 AlZnMg3合金の応力腐食割れ寿命に及ぼす応力負荷方法および冷間圧延の影響 (Brenner ら⁸⁶⁾)

関して多くの興味をもたれている。

Brenner ら⁷⁹⁾は Al-5 %Mg合金について、応力腐食割れ感受性に及ぼす Zn 添加、圧延率の影響を二種類の試験法、すなわち、引張法および曲げ法による引張応力の負荷の異なる試験法によって調べ、応力腐食割れ寿命に及ぼす試験法の影響を比較している。第22図は 30% 冷間圧延後 70°C、28 days 時効した板状試験片についての試験応力-応力腐食割れ寿命線図であり、引張法および曲げ法で引張応力を負荷している。なお無負荷試験は残留応力によるものである。試験はすべて 3% NaCl 水溶液中で連続浸漬法で行なっている。同じ試験応力における割れ寿命を比較すると、曲げ法による応力負荷の方が引張法による応力負荷よりも割れ寿命は短くなっている。また、その後 Brenner ら⁸⁶⁾は AlZnMg3合金の 1 mm について、引張法および曲げ法による負荷試験法の比較を詳細に調べている。第23図に引張法および曲げ法により引張応力を負荷した応力腐食割れ試験における試験応力-応力腐食割れ寿命線図を示す。冷間圧延率の影響

第6表 連続浸漬法と噴霧法との比較, Al-7%Mg合金, 3%NaCl 水溶液でループ状試験片を使用. (Perryman ら⁴⁸⁾)

試料	連続浸漬法 (day)	噴霧法 (day)
ループ状に変形後 125°C, 24 hr 時効	>365, >365	51, 59
420°C, 3 hr 溶体化処理後ループ状に変形し, その後 125°C, 24 hr 時効	45, 45, 45	23, 23, 33

第24図 大気ばく露試験 (海岸地帯) と 3.5%NaCl 水溶液による交互浸漬試験との比較 (Sprawls ら²⁰⁾)

響も示してある。なお曲げ法は四点支持曲げによつており、試験はすべて 3% NaCl + 0.1 % H₂O₂ 水溶液中で連続浸漬法で行なっている。彼らは応力-割れ寿命曲線が $t_f = A \cdot \exp^{C\sigma}$ となることを示し、引張法および曲げ法における定数 A , C を決定している。割れ寿命は曲げ法の方が引張法よりも長時間となっている。なお、両試験法においても、試験応力が大きい場合には冷間圧延率が増すほど割れ寿命は短時間になり、試験応力が小さい場合には長時間となっている。また同時に、圧延率が増すほど定数 A は減少し、 C は増加しており、この傾向は曲げ法により引張応力を負荷する試験方法の方が顕著である。

連続浸漬法と噴霧法における応力腐食割れ寿命の比較は Perryman ら⁴⁸⁾が調べている。第6表に Al-7 %合金板における連続浸漬法および噴霧法の結果を示す。試験はループ曲げ試験片を用い、腐食液は 3% NaCl 水溶液を用いている。これらの結果をみると、噴霧法の方が連続浸漬法よりも短時間で破断がみられることがわかる。しかし、これらの結果から、両試験法とも熱処理の影響、すなわち溶体化処理の有無の応力腐食割れ感受性に及ぼす影響は評価されていることもわかる。

また、Brenner と Roth³⁸⁾は Al-5 ~ 9 %Mg合金について、応力腐食割れ感受性に及ぼす Mg 含有量、添加元素、溶体化処理後の冷却速度、冷間圧延、時効処理の影響を詳細に調べ、しかも 4 種類の試験法で行なつてお

り、それぞれの試験法を比較評価している。第7表は彼らが行なった4種類の試験方法における試験条件であり、第8表は応力腐食割れ試験結果をまとめたものである。

また、Liddiardら⁴⁶⁾も引張法および曲げ法により応力負荷した応力腐食割れ試験方法の比較を行なっている。第9表に試験結果を示す。試料はMn量が0.08%と0.76%と異なるAl-4%Cu-0.5%Mg合金の押し出し材および圧延材である。引張法による試験は丸棒試験片に楕円装

置で単軸引張応力を負荷し、また曲げ法による試験は板状試験片に四点支持曲げて表面に引張応力を負荷している。試験応力は30.6 kg/mm²であり、3%NaCl水溶液の噴霧法を用いている。割れ寿命は相対的に曲げ法による応力腐食割れ試験の方が引張法による応力腐食割れ試験よりも長く、とくに押し出し材における応力腐食割れ感受性の方向依存性は引張法によって明確に評価されている。

大気ばく露試験（海岸地帯）と3.5%NaCl水溶液に

第7表 Brenner らの行なった応力腐食割れ試験における試験条件³⁸⁾

	I	II	III	IV
試験方法	交互浸漬法 (潮の満ち干き)	交互浸漬法 (10 min 浸漬 50 min 乾燥)	交互浸漬法 (10 min 浸漬 50 min 乾燥)	連続浸漬法
応力負荷方法	定歪法 (ループ試験)	定歪法 (ループ試験)	定歪法 (二点曲げ)	定荷重法 (曲げ)
試験片	ループ (曲げ半径 16 mm)	ループ (曲げ半径 16 mm)	板	板
腐食環境	海水 (北海)	3%NaCl	3%NaCl	3%NaCl + 1%HCl
負荷応力	—	—	30 kg/mm ²	0.2% 耐力の60%

第8表 各試験方法における割れ寿命の比較 (Brenner ら³⁸⁾)

試験方法	冷却方法		圧延率	時効処理	割れ寿命 (day)	
					Al-7%Mg 合金	Al-9%Mg 合金
I	水	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	8, 10, 5	2, 2, 3
	空	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	4, 14, 7	7, 4
	炉	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	N F, N F, N F	N F, N F, N F
II	水	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	4, 3, 9	2, 2, 3
	空	冷	0	R.T.	F N, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	3, 3, 3	3, 3, 3
	炉	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	N F, N F, N F	N F, N F, N F
III	水	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	N F, 8, 5	3, 3, 3
	空	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	3, 2, 1	3, 3, 2
	炉	冷	0	R.T.	N F, N F, N F	N F, N F, N F
			15	100°C, 3 days	N F, N F, N F	N F, N F, N F
IV	水	冷	0	R.T.	>20, >20, >20	>20, 18*, 17*
			15	100°C, 3 days	3, 4, 5	1, 1.5, 1.5
	空	冷	0	R.T.	18, 19, >20	10, 6*, 6*
			15	100°C, 3 days	3, 3, 2	1.5, 1.5, 1.5
	炉	冷	0	R.T.	>20, >20, 18*	8*, 10*, 9*
			15	100°C, 3 days	6, 16, 13*	3*, 4*, 4*

* 途中で変形

第9表 Al-4%Cu-0.5%Mg-Mn 合金の応力腐食割れ寿命に及ぼす応力負荷方法の影響 (Liddiard ら⁴⁶⁾)

応力負荷方法 ¹⁾	試 験 片 採 取 方 向 ²⁾	押 出 し 材 (day)		圧 延 材 (day)		
		0.08%Mn	0.76%Mn	0.08%Mn	0.76%Mn	板厚 (mm)
引 張 式 (定 荷 重)	L	46	60	2	2	5.12
				3	5	2.56
				2	2	1.28
	L T	5	4	3	3	5.12
曲 げ 式 (定荷重, 四点 支持曲げ)	L	362	>363	9	97	5.12
				9	11	2.56
				10	5	1.28

1) 負荷応力はすべて 30.5 kg/mm², 応力腐食割れ試験は噴霧法 (3%NaCl を 1 日 1 回噴霧) で行なっている。

2) 押出し材のうち, 引張式による試験では平行部直径 4.58 mm の引張試験片を用い, 他の試験はすべて板状試験片を用いている。

第10表 Al-Zn-Mg-Cu 合金の連続浸漬法 (クロム酸液) と交互浸漬法 (3.5%NaCl) における応力腐食割れ寿命の比較 (木村ら²⁸⁾)

合金記号	合 金 組 成 (%)					応 力 腐 食 割 れ 寿 命 (day)			
	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	連 続 浸 漬 法 (クロム酸液)		交 互 浸 漬 法 (3.5%NaCl)	
						S T	L	S T	L
O	5.71	1.25	1.99	—	—	14	21	130	>150
CR	5.71	1.27	1.98	0.30	—	18	>100	>150	>150
ZR	5.75	1.26	1.98	—	0.23	7	>100	>150	>150
A	5.68	2.42	1.63	—	—	0.7	14	50	130
7075	5.76	2.36	1.63	0.29	—	0.2	>100	70	>150
7050	6.23	2.00	2.45	—	0.19	0.4	>100	50	>150

試験片は 30 mm⁴ の厚板から採取した U 字型試験片であり, 負荷応力はすべて 30 kg/mm² である。

よる交互浸漬試験との比較は Sprowls ら²⁹⁾ が行なっている。第24図は2014, 2024, 7075, 7079合金の厚板, 押出し材, 鍛造材の S T 方向の応力腐食割れ感受性を大気ばく露試験および交互浸漬試験で調べた結果である。試験はすべて C-リング試験片を用いている。交互浸漬試験の方が海岸地帯における大気ばく露試験よりも短時間で破断がみられる。一方, 応力腐食割れが発生する限界応力は両試験方法とも同じ応力値を示す。

また, 木村ら²⁸⁾ は 3.5%NaCl 水溶液による交互浸漬試験およびクロム酸液による連続浸漬試験を比較している。試料は30 mmの厚板の Al-Zn-Mg-Cu 合金で, U 字型試験片を採取し試験は30 kg/mm² の応力で行なっている。第10表は合金組成, 試験片採取方向と両試験方法における割れ寿命の関係を示す。彼らは L 方向の応力腐食割れは Cr, Zr 添加により改善されるが, S T 方向には効果がなく, この場合には, 主要添加成分の変化に依存すると結論している。

さらに, 最近, Jacobs ら³⁾ は応力腐食割れ試験方法の違いによる応力腐食割れ感受性の評価について, 大規模

な試験を行なっている。試験は綿密に計画され, ロックウェル・インタナショナルの 7 部門で同時に別々に行なった。試料は一カ所で作成・熱処理され, 応力腐食割れ感受性に及ぼす熱処理の影響を各部門のそれぞれの異なる試験方法によって評価している。評価しようとする 4 種類の熱処理を第11表に示す。試料は7049合金の鍛造材である。各部門で行なったそれぞれの応力腐食割れ試験における試験条件を第12表に示す。試験方法を大別すると応力腐食割れ寿命の長短により応力腐食割れ感受性を評価する通常の試験方法と破壊メカニクスにより割れ伝播速度と応力拡大係数との関係から評価する試験方法とが行なわれている。試験応力は 3 水準が選ばれ, 耐力の 35, 55, 75% が用いられている。各部門で得られた結果のうち, 試験応力を耐力の 75% で試験した時の通常の応力腐食割れ試験による結果を第13表に示す。また第 6 部門で行なわれた破壊メカニクスによる結果を第25図に示す。彼らは結論として, 通常の割れ寿命の長短により応力腐食割れ感受性を評価する試験方法では, いずれの試験方法においても定性的には熱処理の影響は評価できる

第11表 7049合金に行なつた4種類の熱処理 (Jacobs ら³⁾)

記号	熱 処 理 条 件	備 考
A	468.3°C, 2 hr W.Q → R.T., 48 hr → 121.1°C, 12 hr	最高硬度に達せず T6 (最高硬度) T73 (過時効) T73よりさらに過時効
B	468.3°C, 2 hr W.Q → R.T., 48 hr → 121.1°C, 24 hr	
C	468.3°C, 2 hr W.Q → R.T., 48 hr → 121.1°C, 24 hr → 160°C, 14 hr	
D	468.3°C, 2 hr W.Q → R.T., 48 hr → 121.1°C, 24 hr → 171.1°C, 14 hr	

第12表 各試験担当部門における応力腐食割れ試験条件 (Jacobs ら³⁾)

	試 験 担 当 部 門						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
試 験 方 法	連続浸漬法	噴 霧 法	交互浸漬法	1. 破壊メ カニクス 法 (連続 浸漬法) 2. 噴霧法 3. 工業地 帯ばく露 法	交互浸漬法	破壊メカ ニクス法 (連 続浸漬法)	1. 連続浸 漬法 2. 交互浸 漬法
応 力 負 荷 方 法	定歪 (三点 支持曲げ)	定 歪	定 歪	定歪 (フレ ーム式)	定歪 (フレ ーム式)	定荷重 (横 杆式)	1. 定荷重 (横杆式) 2. 定 歪 (フレ ーム式)
試 験 片	板	interference fit	C-リング	引張試験片 (丸)	引張試験片 (丸)	カンチ・レ バー・ビー ム	引張試験片 (丸)
腐 食 液	3.5% NaCl	5.0% NaCl	3.5% NaCl	3.5, 5% NaCl 工業地帯	3.5% NaCl	3.5% NaCl	3.5% NaCl
測 定 量	t_i, t_f	t_i, t_f	t_f	K_{ISCC} $da/dt, t_f$	t_i, t_f	da/dt	t_f

第13表 各試験担当部門における応力腐食割れ試験結果の比較, 負荷応力が0.2%耐力の75%の結果 (Jacobs ら³⁾)

試験担 ¹⁾ 当部門	試 験 方 法	測定量	熱 処 理 ²⁾			
			A	B	C	D
I	連 続 浸 漬 法	t_i (day)	13, <3hr	>30, >30	>30, >30	>30, >30
		t_f (day)	>30, <3hr	>30, >30	>30, >30	>30, >30
II	噴 霧 法	t_i (hr)	24	382	500	500
III	交 互 浸 漬 法	t_f (day)	13, 14	14, 14	>30, >30	>30, >30
		t_f (day)	<8, <8, >8	<8, <8, <8	<8, 12, <8	38, 57, 38
IV	噴 霧 法 工業地帯ばく露法	t_f (day)	<8, 12	<8, 15	29, 37	>60, >60
		t_i (hr)	19.5, 38.9	145.8, 61.0	411.7	>720, >720
V	交 互 浸 漬 法	t_f (hr)	25.6, 98.7	146.3, 61.7	572.4, 683.4	>720, >720
		t_f (hr)	18~19, 26~42	2~16, 26~42	530~546, 456~474	>720, >720
VII	交 互 浸 漬 法	t_f (hr)	337~338, 146~162	285~286, 382~383	>720, >720	>720, >720
		t_f (hr)	202.8, 378.8	—	—	—

1) 各試験担当部門における応力腐食割れ試験条件は第12表に示す。
2) 熱処理A, B, C, Dは第11表に示したもの。

第25図 第6部門の結果, 割れ伝播速度に及ぼす熱処理の影響 (Jacobs ら³¹⁾)

としている。 $t_f(A) < t_f(B) < t_f(C) < t_f(D)$, すなわち, 過時効になるほど応力腐食割れ感受性が減少することはどの試験方法を用いても明らかにすることができたとしている。しかし, 割れ寿命の長短については, 引張試験片, Interference fit 試験片による試験の方が板曲げ・C-リング試験片による試験よりも短時間で割れの発生が認められ, また連続浸漬法, 工業地帯ばく露法よりも交互浸漬法, 噴霧法の方が短時間で割れが発生するとしている。さらに, 同じ引張法による単軸引張応力の負荷でも定歪法よりも定荷重法の方がより短時間で割れが発生するとしている。以上のことから, 最も苛酷な試験条件は, 引張試験片で単軸引張応力を負荷するか, Interference fit 試験片を用いて, 交互浸漬法あるいは噴霧法で定荷重法で行なう組合せが考えられる。一方, 破壊メカニクスによる評価では, 割れ伝播速度は熱処理 A, B の方が C, D より大きいことが示されている。また同時に行なわれた腐食重量変化を調べた結果では, 熱処理 A, B, C は同じ結果を示し, 熱処理 D だけひじょうに小さいことが示され, また, 孔食電位測定では, 熱処理 A, B は C, D より孔食電位が卑であり, 熱処理 A, B は熱処理 C, D に比べ耐食性に劣ることが示されている。

10. おわりに

高力アルミニウム合金の応力腐食割れに関しては, 古くから多くの研究結果が報告されているにもかかわらず, 各研究グループにより用いられている試験方法があまりにも異なりすぎるように思われる。従来行なわれてきた各試験方法は定性的には応力腐食割れ感受性が正しく評価されているが, 今後応力腐食割れ感受性をより定

量的に求め, さらに応力腐食割れ機構を考察するためにはできるだけ統一された, また確立された試験方法が望まれる。

本解説では, 過去に行なわれてきた応力腐食割れ試験方法について, できるだけ整理して解説したが, 応力腐食割れ試験方法が多くの試験条件によつて構成されていることを考えると, その組合せ方法が重要であると思われる。

参考文献

- 1) Stress Corrosion Testing, ASTM STP 425, ASTM (1967).
- 2) J. D. Jackson and W. K. Boyd: Defence Metals Information Center Memorandum, 202 (1965).
- 3) A. J. Jacobs and H. L. Marcus: Corrosion, **30** (1974), 305.
- 4) P. Brenner: Z. Metallkde., **52** (1961), 599.
- 5) E. H. Dix Jr.: Trans. AIME, **137** (1940), 11.
- 6) H. P. Godard and J. J. Harwood: Corrosion, **11** (1955), 93t.
- 7) 木島: 日本金属学会報, **8** (1969), 105.
- 8) 下平: 日本金属学会報, **13** (1974), 779.
- 9) W. J. Kovacs and J. R. Low Jr.: Met. Trans., **2** (1971), 3385.
- 10) J. C. McMillian and M. V. Hyatt: Technical Report AFMLTR-68-148 (1968).
- 11) A. J. De Ardo Jr. and R. D. Townsend: Met. Trans., **1** (1970), 2573.
- 12) G. M. Ugiansky, L. P. Skolnick and S. W. Stiefel: Corrosion, **25** (1969), 77.
- 13) 玉田, 美馬: 軽金属第43回大会概要集, (1972.11), 33.
- 14) H. A. Holl: Corrosion, **23** (1967), 173.
- 15) G. A. Hawkes: J. Inst. Metals, **93** (1965), 313.
- 16) W. E. Wood and W. W. Gerberich: Met. Trans, **5** (1974), 1285.
- 17) Federal Test Method Standard, No. 151b.
- 18) JIS (案) H8711-(1976)
- 19) A. J. Jacobs: Trans. ASM, **58** (1965), 579.
- 20) D. O. Sprowls and R. H. Brown: Alcoa Research Laboratories Technical Paper, No. 17 (1962).
- 21) R. L. Horst Jr. and B. W. Lifka: Corrosion, **26** (1970), 111.
- 22) K. G. Kent: J. Inst. Metals, **97** (1969), 127.
- 23) H. P. Van Leeuwen, J. A. M. Boogers and C. J. Stentler: Corrosion, **31** (1975), 23.
- 24) 馬場: 日本金属学会誌, **36** (1972), 341.
- 25) 馬場, 福井, 高島: 軽金属, **24** (1974), 25.
- 26) 馬場, 高島: 軽金属, **24** (1974), 216.
- 27) 松沢, 井藤, 鈴木: 軽金属第41回大会概要集, (1971.11), 101.
- 28) 木村, 小森, 竹内: 軽金属第49回大会概要集, (1975.11), 61.
- 29) F. M. Reinhart and W. F. Gerhold: Corrosion, **18** (1962), 158t.

- 30) 高橋, 小島: 軽金属, **18** (1968), 537.
31) 高橋, 小島: 軽金属, **20** (1970), 498.
32) 高橋, 小島: 軽金属, **20** (1970), 504.
33) 小島, 高橋: 軽金属, **25** (1975), 64.
34) 小島, 高橋: 軽金属, **25** (1975), 103.
35) 田中, 斉藤: 軽金属, **19** (1969), 55.
36) 田中, 斉藤: 軽金属, **19** (1969), 327.
37) 田中, 斉藤: 軽金属, **20** (1970), 321.
38) P. Brenner and W. Roth: J. Inst. Metals, **74** (1948), 159.
39) J. M. Truscott and D. S. Calvert: J. Inst. Metals, **95** (1967), 289.
40) J. M. Truscott, V. E. Carter and H. S. Campbell: J. Inst. Metals, **99** (1971), 57.
41) A. Sendorek and A. W. Pearson: J. Inst. Metals, **99** (1971), 33.
42) J. Busby, J. F. Cleave and R. L. Cudd: J. Inst. Metals, **99** (1971), 41.
43) A. J. Cornish and M. K. B. Day: J. Inst. Metals, **99** (1971), 377.
44) A. P. Bates, J. Ridley and D. G. Hunt: Metallurgia, **73** (1966), 101.
45) G. Metacalfe: J. Inst. Metals, **72** (1946), 487.
46) E. A. Liddiard and W. A. Bell: J. Inst. Metals, **82** (1953-54), 426.
47) R. Chadwick, N. B. Muir and H. B. Grainger: J. Inst. Metals, **85** (1956-57), 161.
48) E. C. W. Perryman and S. E. Hadden: J. Inst. Metals, **77** (1950), 207.
49) I. J. Polmear: Metal Progress, **81** (1962), 82, 124.
50) 平松, 宮木, 長尾, 嶋田: 軽金属, **20** (1970), 331.
51) R. W. Elkington and A. N. Turner: J. Inst. Metals, **95** (1967), 294.
52) E. N. Pugh and W. R. D. Jones: Metallurgia, **63** (1961), 3.
53) D. E. Davies, J. P. Dennison and M. L. Mehta: Corrosion, **27** (1971), 371.
54) W. R. Middleton and R. N. Parkins: Corrosion, **28** (1972), 88.
55) A. J. McEvily and A. P. Bond: Environment-Sensitive Mechanical Behaviour, (1965), 421.
56) A. J. Sedriks, P. W. Slattey and E. N. Pugh: Trans. ASM, **62** (1969), 238.
57) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.
58) J. A. S. Green and W. G. Montague: Corrosion **31** (1975), 209.
59) 星野, 影山, 影山, 杉本, 沢田: 日本金属学会誌, **39** (1975), 520.
60) F. F. Booth and H. P. Godard: Proc. First Intern. Conf. on Metallic Corrosion, London (1962), 703.
61) 大西, 中谷, 坂本: 軽金属, **26** (1976), 8.
62) 大西, 中谷: 軽金属, **26** (1976), 18.
63) 菅又, 勝田, 青木, 山下: 軽金属第50回大会概要集, (1976.5), 73.
64) W. Rosenkranz: Aluminium, **39** (1963), 290.
65) 平松, 宮木, 長尾, 嶋田: 軽金属, **21** (1971), 433.
66) 平松, 筑田, 宮木, 平野: 軽金属, **23** (1973), 210.
67) 斉藤, 田中: 軽金属, **22** (1972), 175.
68) 宮本, 村上: 日本金属学会誌, **37** (1973), 394.
69) 室町, 山田, 前: 軽金属, **25** (1975), 123.
70) 峯岸, 吉田, 須々田: 軽金属第48回大会概要集, (1975.6), 91.
71) 昆, 大谷: 日本金属学会誌, **37** (1973), 917.
72) 昆, 大谷: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1110.
73) A. J. McEvily Jr. J. B. Clark and A. P. Bond: Trans. ASM, **60** (1967), 661.
74) 大崎, 小島, 高橋: 軽金属, **25** (1975), 173.
75) 平松, 宮木, 辻: 軽金属, **20** (1970), 103.
76) DIN 50908.
77) 砂野, 高野, 下平: 日本金属学会誌, **37** (1973), 110.
78) H. K. Farmery and U. R. Evans: J. Inst. Metals, **84** (1955-56), 413.
79) P. Brenner and G. J. Metcalfe: J. Inst. Metals, **81** (1952-53), 261.
80) W. Gruhl: Z. Metallkde., **53** (1962), 670.
81) W. Gruhl: Metall, **17** (1963), 197.
82) W. Gruhl and H. Cordier: Z. Metallkde., **55** (1964), 577.
83) H. Borchers, H. Nipper and E. Tenckhoff: Metall, **21** (1967), 1215.
84) 堀, 竹本, 小西: 軽金属第45回大会概要集, (1973.11), 29.
85) 山根, 西村, 高橋: 軽金属, **23** (1973), 262.
86) P. Brenner and W. Gruhl: Z. Metallkde., **52** (1961), 599.
87) 平松, 筑田, 宮木, 長尾: 軽金属, **22** (1972), 702.
88) 斉藤, 田中: 軽金属, **22** (1972), 403.
89) B. C. Peters: J. Inst. Metals, **99** (1971), 354.
90) 馬場, 萩原, 浜田: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1070.
91) 堀内, 朴: 軽金属, **24** (1974), 458.
92) 馬場, 萩原, 浜田: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1075.
93) 柴田, 大塚, 穴田, 山辺, 鷹西: 軽金属学会第48回大会概要集, (1975.6), 87.
94) 斉藤, 田中: 軽金属, **25** (1975), 214.
95) 小島, 高橋: 軽金属, **25** (1975), 59.
96) W. Gruhl: Z. Metallkde., **54** (1963), 86.
97) H. C. Rutemiller: American Foundrymens Society-Preprint No. 58-17 (1958), 222.
98) W. Gruhl and D. Brungs: Metall, **23** (1969), 1020.
99) B. Grzemba and W. Gruhl: Metall, **29** (1975), 263.
100) 西川, 三木, 高橋: 軽金属学会第40回大会概要集, (1971.5), 173.