Al-8%Mg 合金の応力腐食割れに及ぼす 水素の影響*

大西 忠一**・ 中谷 義三**

Effects of hydrogen on stress corrosion cracking of Al-8%Mg alloy*

UCD 669.715 '721 : 546.11 : 620.194

OHNISHI Tadakazu** and NAKATANI Yoshizo**

The mechanism for stress corrosion in the Al-Mg alloy is investigated. Charged hydrogen has an influence to the susceptibility to stress corrosion and lowers the life. The upper and lower critical concentrations are found. Increase in the susceptibility is saturated beyond the former at the amount of hydrogen increase 0.35 cc/100g and the susceptibility is unchanged below the latter at 0.15 cc/100g. The amount of hydrogen absorbed in the alloy exceeds the latter even in the normal stress corrosion condition. The stress corrosion cracking proceeds through the following stages. i) Electrochemical pitting ii) A strong acid atmosphere constituted near the bottom of the pits by impediment in fluidity of corrosive mediums leads to a continuous reaction accompanying hydrogen generation iii) A part of generated hydrogen absorbed and concentrated in grain boundaries results in formation of embrittle paths iv) Cracks nucleate when a concentrated stress exceeds a fracture strength of embrittled region, and stop by stress relaxation caused by crack opening or by reaching to an unembrittled region. And v) the stages above mentioned are repeated.

(Received September 14, 1977)

1. 緒 言

筆者らは先に Al-8%Mg にカソードチャージ法によつて水素を浸透させたときの浸透、逃散の状態と、合金中での水素の存在状態について検討し¹⁾、さらに、その引張性質に及ぼす影響について報告した²⁾。その結果、一般的には水素ぜい化を起こさないとされているアルミニウム合金でも水素を過剰に浸透させるとぜい化を生じ、粒界でのぜい性破壊を起こすようになる。その程度は水素量に対応しており、時効によつて水素を逃散させることで可逆的な回復を示す。ぜい化は八面体位置に侵入した拡散性水素に帰因している、などの点が明らかとなった。一方、Al-Mg合金の応力腐食についての研究によつて、割れ先端での化学反応によつて発生した水素の吸収によるぜい化がその機構を考える上で重要であることが認められた³⁾。

アルミニウム合金の応力腐食割れ機構には種々の仮説があるが、水素の役割を重視したものには Gruhl ら^{4),5)}による水素ぜい化説がある。この仮説は最初の割れが生じる前に個々の粒界では水素の吸収によるぜい化が生じているとするもので、これを支持するものも近年増して

きている^{6),7)}。しかし、この仮説は他に比して直接的な実験証拠に乏しいきらいがあり、また、水素の影響は強制的に添加して実験されている場合が多く、これが通常の応力腐食にそのまま適用できるかどうかという疑問も残されている。そこで、本研究は Al-8%Mg合金にカソードチャージ法によつて水素を浸透させた場合にその応力腐食特性がどのように変化するかを検討し、次いで、通常の状態と同様のことが認められるかどうかを調べ、応力腐食における水素の役割を明らかにしようとしたものである。

2. 実験方法

実験に用いた試料は Al-8%Mg 合金で、その作製方法は前報^{1),2)}と同様である。1 mm 厚の冷間圧延材から JIS 5 号引張試験片の相似形で平行部長さ 30 mm、幅 10 mm の試片を、負荷方法が圧延方向と垂直 (LT 方向) となるように採取した。熱処理は 430°C、3 hr の溶体化処理後、170°C、24 hr の時効処理とした。この処理による組織は析出率 7 ~ 8 % の亜時効状態であるが、24 hr の等時々効で最大の応力腐食感受性となる条件である⁸⁾。応力腐食試験はレバー方式の静的単軸引張荷重方

* 軽金属学会第51回秋期大会 (51-11) および第52回春期大会 (52-5) にて一部発表した。

** 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture.

式によっており、0.2%耐力の80%負荷で試験した。腐食液は3.5% NaCl 水溶液で温水循環により $30 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。水素の添加は1 g/l の $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加した2N- H_2SO_4 溶液中で白金を陽極とし、電流密度 5 mA/cm^2 で電解研磨した試料を電解することで行なった。水素添加材の試験は添加後1 hr 以内に試験し、時効処理は室温のデシケーター内に保持して行なった。水素の分析は真空固体加熱抽出法によった。試料はすべて電解研磨仕上げして用いたが、電解研磨および水素添加後は水洗、乾燥させたのみで特別の処理は施していない。

3. 実験結果および考察

3.1 水素の添加による応力腐食感受性の変化

Al-8%Mg 合金にカソードチャージ法によって水素を添加したときの添加時間による応力腐食寿命の変化をFig. 1 に示す。各測定点は5~7個の試料の平均と上限および下限を示している。また、添加時間に対する水素量の変化は前報¹⁾で報告したものである。水素を添加しない場合には約 $2 \times 10^{-5}\text{ sec}$ 程度の寿命を有しているが、水素を添加することで寿命は急速に低下し、30 min の添加で $1.5 \times 10^3\text{ sec}$ 程度まで落ちる。この変化を水素量の変化と対照すると添加初期の寿命低下が特に著しい。引張性質の変化がほぼ正確に水素量の変化と対応している²⁾のに対し、応力腐食挙動はやや異なっているが、これは応力腐食における割れの形成と伝播の挙動が単純な引張破壊の場合とは異なっているためと考えられる。

Fig. 1 Change of the stress corrosion life of Al-8%Mg alloy by the hydrogen charging time.

すなわち、応力腐食においては水素がある程度侵入してぜい化が生じていれば腐食によって形成された腐食孔(溝)底での応力集中によって割れの形成が可能となる。つまり、与えられた応力条件下で割れを発生しうだけのぜい化を起こす水素が添加されることで急速に寿命が低下する。また、寿命は割れ先端近傍の水素量の変化に影響され、添加による試料表面からの濃度勾配や割れ経路である粒界への水素の濃縮の速さ、程度などに依存する。これらが水素量の変化とは正確に対応しない寿命変化を生じさせていると考えられる。

なお、Fig. 1 から分かるように寿命の低下は約20 min の水素添加でほぼ飽和するが、正確にはこれ以後もわずかながら低下する。これは長時間のカソード分極による試料表面の侵食や長時間の添加による浸透水素の空洞を形成した析出^{9),10)}などに帰因している。これらの試料は永久欠陥を含んだ状態になっているので、後に述べるように常温時効によって水素を逃散させても元の性質を回復しない。この現象は1 hr 以上の添加で顕著となる。

Fig. 2 は水素の添加後デシケーター内に保持して常温時効させた時の時効時間に対する寿命の変化を示している。侵入した水素は時効初期には急速に、次いで徐々に逃散して約10日の時効で拡散性水素の全量が放出される¹⁾。応力腐食寿命は時効の初期にはほとんど変化せず、侵入した水素の相当量が放出された2~3 day の時効によって初めて回復を始める。そして、4~6 day の時効

Fig. 2 Changes of the stress corrosion life of hydrogen charged Al-8%Mg alloys by the room temperature aging.

ではば添加前の寿命を回復するが、この時点ではまだ拡散性水素の全量は放出されていない。5min 添加材の回復は早く、20 min および 30 min 添加材はほぼ同じ挙動を示して初期水素量に対応した変化を示している。40 min 添加材になると回復は遅く、しかも、完全には回復しきらない傾向が現われ初めており、先に述べた長時間添加の影響が認められる。2 hr 添加では長期の時効でもほとんど寿命は回復せず、固溶水素による可逆的影響以外の要因が長時間の添加によって現われてくることを示している。

このような寿命の変化と水素量の変化とを対照させると、応力腐食においては負荷応力に応じた局部的応力集中によって割れが形成しうる程度に水素の侵入によるぜい化が進行していれば、割れの発生伝播が可能となると考えられる。Fig. 1, 2 に示した変化からみてある程度以上の水素が侵入し、割れ径路がぜい化していればそれ以上の水素は必要としない臨界値（以下これを上部臨界値と呼ぶことにする）と、ある程度以下では割れの発生伝播に有効に寄与しえない臨界値（下部臨界値と呼ぶ）とが存在する。これらは割れ先端の応力集中部における局部的な水素量に関係しており、必ずしも試料全体の水素量と直接結びつけることはできないが、一つの目安として全体の水素量がどの程度であれば局部的にこれらの臨界値を満足させるかを概算した。Fig. 2 において20, 30min 添加材は 2 day の時効までは寿命の回復がみられないのでこのときの水素量約 0.35 cc/100 g (添加前からの増加量) が上部臨界値となり、5 day の時効で完全に回復するのでこの時の水素量約 0.15 cc/100g が下部臨界値となる。Fig. 1 から添加初期の寿命低下がきわめて著しく、5 min 程度からはゆるやかに変化するので、この付近に上部臨界値があるとすればほぼ同様の値を得る。

なお、Table 1 は 30min 水素を添加した試料について大気中で遅れ破壊現象が起こるかどうかを試験した結果である。添加の後応力を掛けない状態および応力を掛けた状態で常温時効してもともに割れの発生は認められなかった。また、試験後に試料に含まれている水素量を分

Table 1 Results of delayed fracture test of hydrogen charged Al-8%Mg alloys in air.

state	treatment	result
30 min charging	room temperature aging without the stress	no cracking
30 min charging	room temperature aging with the stress of 80% of 0.2% P.S.	no cracking
30 min charging	10 day aging without the stress followed by aging with the stress of 80% of 0.2% P.S.	no cracking

析したところ拡散性水素は完全に逃散していた。このことは Fig. 1, 2 に示したような寿命の変化が水素の浸透したことによる遅れ破壊現象と重複したものではなく、純粋に応力腐食割れ現象であることを示している。

Photo 1 は水素を添加した試料の応力腐食割れによる破面を示しているが典型的な応力腐食破面である。

3.2 応力の影響

応力腐食割れは応力の存在下において生じる。そこで応力の存在が水素の浸透や逃散にどのような影響を与えるかを調べた。**Fig. 3** は 0.2%耐力の80%の引張応力を負荷した状態で水素を添加した場合の水素量の変化を示している。添加時間とともに水素量は増し、応力を掛けずに添加した場合と同じ傾向を示すが、浸透量はひじょうに少ない。**Fig. 4** は 30 min 添加した試料および無添加の試料を応力下で常温時効したときの水素量の変化を示している。応力を掛けない場合には無添加材の水素量はほとんど変化せず、一方、添加材では拡散性水素が約10 day の時効で放出され、以後変化しなくなる。これに対し、応力下で時効した場合には無添加材でも水素量の減少が認められ、10dayの時効で約半分の0.5cc/100g程度まで下がる。添加材も同様に10 day の時効でほぼ同程度まで低下し、逃散量はひじょうに多くなっている。金属中へ

Photo 1 SEM micrograph of stress corrosion fracture surface of 30min charged alloy. ($\times 200$)

Fig. 3 Effect of the stress on hydrogen penetration by cathodic charging.

の水素の浸透性や拡散に対する応力の効果は必ずしもはつきりとはしていないが、一般的には、引張応力の存在は水素の溶解度を増加させ¹¹⁾、拡散を促進して応力集中部に水素を濃縮させる⁷⁾といわれている。Fig. 3, 4 では明らかに引張応力の存在によって水素量が減っている。しかし、後述するように、水素の固溶度は必ずしも全面的には低下していないと考えるべき根拠があるので、この変化は固溶度の変化よりも応力の存在による拡散の促進の効果が上回った結果と思われる。応力下で添加した場合に浸透量が減少するのは、応力の固溶量に対する効果はあまり大きくはないと報告されている¹¹⁾ので、拡散の促進により浸透した水素が短時間のうちに逃散してしまうからであろう。応力の存在が水素の拡散を促進することは、無添加材でも応力下での放置によって水素量を減じることからも推測できる。

応力下で水素を添加した試料の引張性質は Fig. 5 に示したように、浸透する水素量の少ないことに対応してぜい化の程度も小さく、拡張力、伸びの低下が小さい。しかし、破壊のようすはいくぶん異なる。Photo 2 は応力下で添加した試料の引張破断部近傍の表面組織を示している。浸透する水素が少ないために試料の延性が高く、

30min添加材でも著しいすべり帯の形成が認められる(無応力下で添加した場合には水素量が多くなるとすべりの発生はほとんど観察できなくなる²⁾)。しかし、添加時間が短く水素量の少ない場合でも粒界や析出物に沿った割れが形成されており、これらの部分では引張試験によって割れを形成しうる程度のぜい化は十分起こっていることを示している。Photo 3 は30min 添加した試料の引張破面を示している。割れが発生する表面層は Photo 3(a) のように粒界破面を呈するが、内部ほどディンプルを形成した延性破面が増す。しかし、無応力下で添加した場合には試料内での水素の侵入深さが高々 300 μ 程度にしか達しないことに対応して、粒界破面もその程度の深さまでしか認められない²⁾ のに対し、応力下で添加した場合には Photo 3 (b) に示すように全体の水素量が少ないにもかかわらず試片の中央部(表面から約500 μ mの深さ)ですら粒界破面が混在している。このことは応力下で水素を添加したときの粒界部のぜい化は水素量が少ないにもかかわらずあまり低下しておらず、かえって内部にまで達していることを示している。つまり、応力下で添加した場合には、基底に固溶する水素量は減少するが粒界などでは減少せず(少なくともその程度は小さく)、結果

Fig. 4 Effect of the stress on hydrogen evolution by room temperature aging.

Fig. 5 Change of tensile properties of alloys hydrogen charged with the stress.

(a) 5 min charged

(b) 10 min charged

(c) 30 min charged

Photo 2 Change of microstructure near the fracture path of alloy charged with stress. ($\times 1,000$)

Photo 3 SEM micrographs of fracture surface of alloy charged with stress for 30 min.

- (a) grain boundary brittle fracture in surface layer.
 (b) mixed of grain boundary brittle fracture and ductile fracture in middle layer. ($\times 1,000$)

として、粒界などでの水素の濃縮の程度が高くなつてい
 ると考えられる。粒界割れを呈するのに伸び値が比較的
 高くなるのは、粒界で割れが発生する以前に粒内での塑
 性変形がかなり進行するため、これは粒内および粒界
 での水素濃度、分布の差違によるものであろう。このこ
 とはアルミニウム合金、少なくとも Al-Mg 合金の水素
 ぜい化や応力腐食における割れ径路が常に粒界であるこ
 とに一つの有力な根拠を与えるであろう。

以上のように、カソードチャージ法によつて水素を強
 制的に浸透させた時には水素量に応じて合金はぜい化
 し、応力腐食感受性も高くなることが明らかとなつた。
 しかし、カソードチャージのような条件は極めて厳し
 く、通常の状態では起こりそうにないとする考えがあ
 る^{12), 13)}。この点を確かめるために応力を掛けた状態と
 掛けない状態で腐食液中に 24 hr 浸漬する試験を行な
 った（応力腐食寿命は約 60 hr 程度であるので破壊には
 至らない）。この浸漬試験による水素量の変化を **Fig. 6**
 に示す。応力を掛けずに浸漬した場合には水素の増加は
 認められず、その後の常温時効でも変化しない。一方、
 応力下で浸漬した場合には約 0.3 cc/100 g 程度水素が増
 加し、これは 10 day の時効で元に戻る。この増加量は先
 に応力腐食に影響する下部臨界値として認められた 0.15
 cc/100 g を大きく超えており、カソードチャージのよう
 な厳しい条件でなくとも、通常に応力腐食条件で合金が
 ぜい化し、応力腐食感受性に影響する程度の水素は十分
 合金中に吸収されることを示している。Fig. 4 に示した
 ように、応力下で 24 hr 時効すると水素量はある程度減
 少するが、腐食液中では増加する。これは腐食反応が水
 素を発生し、これがかなり有効に試料中に浸透しうること
 を意味する。

なお、本実験のようにカソードチャージによつて水素
 を浸透させた試料の応力腐食寿命が低下することはカソ
 ード分極によつて応力腐食割れを促進しうると感じ

Fig. 6 Hydrogen penetration and evolution of alloys immersed in 3.5% NaCl solution with and without the stress.

を与えるが、カソード分極は応力腐食機構の中での一つの
 必須条件であるアノード溶解による選択的腐食溝の発生
 という条件を満足させないため、応力腐食を促進するこ
 とはない。

3.3 応力腐食割れ機構

応力腐食は応力と腐食が共存することで起こる割れで
 あるが、応力と腐食が共存すれば必ず応力腐食が起こる
 わけではなく、材料の種類によつてある特定の雰囲気
 においてのみ生じる特殊な破壊である。応力腐食は応力因
 子、金属固有の因子および環境因子とこれらに含まれる
 多くの二次的因子によつて影響されるが、そのうちのど
 れを重視するかによつて応力腐食を説明するための理論
 にはさまざまな主張があり、多くの仮説が示されている。
 これらは基本的には2つに大別される。一つのグループ
 は溶解説または一段階説と呼ばれるもので、応力腐食は
 活性点での単なるアノード溶解の連続であり、応力は活
 性点の数を増し溶解速度を速めるだけであるとする仮説
 である。これには Hoar による著名なメカノケミカル説
 や、すべりステップ侵食説、PFZ 溶解説、皮膜説、塩素
 イオン移動説など、溶解の生じる原因や場所の考え方に

よつていくつかの説に分かれる。他のグループは機械説または二段階説と呼ばれるもので、応力腐食は腐食と応力集中による機械的な引裂きによる割れの発生伝播との混合過程であるとする仮説である。これも割れを発生させる原因と機構についての考え方によつて機械的破壊説、トンネル腐食説、腐食生成物によるくさび効果説、転位説、吸着説、水素ぜい化説などに分かれる。

ところで、筆者らが行なつてきた 3.5% NaCl 溶液中での静的単軸引張荷重による Al-Mg 合金の応力腐食試験結果と他の多くの研究結果とを総合し、考察すると次のような点が明らかとなる。

1) カソード分極は応力腐食を抑制する効果を、アノード分極は促進する効果を有し、応力による溶解の加速すなわちメカノケミカルな効果も認められ、電気化学的な溶解が応力腐食の一要因であることは明らかである。しかし、試料に流れる腐食電流密度は 10^{-7} A/cm² のオーダーでこれからは割れの平均伝播速度 (数 mm/hr) を説明することはできない^{87,147}。割れの伝播の直接観察から割れの最大伝播速度は 10 ~ 50 mm/hr に達し、この速度は割れを連続的な溶解過程としては説明できない⁹⁷。これらの事実は溶解説の成立を否定するものである。

2) 表面皮膜の存在は腐食雰囲気と絶縁することで一応の効果があるが必ずしも絶対的なものではない¹⁴⁸。皮膜が存在しなくとも応力腐食の起こる場合があるし¹⁴⁹、皮膜の抑制効果を疑問とする考えもある¹⁵⁰。一般に応力腐食は材料の変形応力以下の負荷で生じるが、この場合には表面皮膜の破壊は容易には起こりそうにない。また、割れ先端では外部雰囲気との流通性の低下により常にかなり強い酸性状態となっており、不働態皮膜を形成しない腐食が続いていると考えられる¹⁷⁷⁻¹⁸⁰。これらから皮膜の破壊を主体とする機構の可能性は低い。

3) 転位と応力腐食との関係についてはひじょうに多くの研究がありその相関性を否定することはできない。また、明らかに安定化した転位組織の存在は応力腐食感受性を下げる²⁰⁰。しかし、転位を主役とする考えには反論も多くあり、本実験に用いている試料のように溶体化処理後時効したもののような場合、転位密度は低くあまり変化しないのに応力腐食感受性は時効状態によつて大きく変化する。これは転位が何らかのかかわりをもつていても応力腐食の律速要因としては十分でないことを示すものである。

4) 破面上に腐食生成物の存在は認められるがこれが割れを誘起したとすべきこん跡はない。また、トンネル腐食のような特殊な腐食形態も認められないし、応力による変態や析出の発生も認められない¹⁹²。

5) 割れの径路はあらかじめぜい化している徴候が認められる²⁰¹。また、腐食雰囲気中における応力拡大係数

K_{Isc} は K_{Ic} より小さいことが知られている^{77,217}。通常延性破壊を示す材料はあらかじめ割れを導入しておいてもぜい性破壊とはならないし²²⁷、疲労によつて発生する割れは最も鋭いものの一つとされているが、これによる最終破壊もぜい性破壊とは限っていない²²⁸。これらの事実は単なる応力集中のみでは応力腐食割れに認められるようなぜい性破壊が起こりえないことを示すものであり、割れの発生伝播する径路はその発生以前にある程度のぜい化が生じていることを示唆するものである。

6) 明らかに水素の影響がある。カソードチャージによつて水素を浸透させると合金はぜい化し、粒界割れを起こすようになる。その程度は浸透した拡散性水素量に対し可逆的な変化を示す⁹⁷。応力腐食感受性も水素が浸透することで増加し、カソードチャージのような厳しい条件でなくとも通常の応力腐食条件で影響を与えるに必要な下部臨界値を越える水素が吸収される。

以上のような諸点に照らすと従来の仮説で矛盾しないものは水素ぜい化説のみである (ぜい化の第一歩が吸着による表面エネルギーあるいは界面エネルギーの低下であると考えれば吸着説もこの範ちゅうに入れることができる)。この仮説は Gruhl ら^{42,67}によつて提唱されたものであるが、直接的な実験的裏付けに乏しく一般的とはいえなかった。しかし、本実験の結果はこの考えに実験的根拠を与える。応力腐食割れは次のようにして起こると考えられる。

1) 局所的な電気化学的選択腐食によつて腐食孔が形成される。腐食孔底への応力集中によつてメカノケミカルな効果が生じ腐食が促進される。

2) 腐食孔が十分成長すれば孔底と外部雰囲気との間の流通性の阻害により孔底近傍は強い酸性雰囲気となり、不働態皮膜が溶解して水素発生を伴う連続的腐食が進行するようになる。

3) 発生した水素の一部は合金中に浸透し、応力の存在下では粒界に濃縮してぜい化径路を作る。

4) 応力集中がぜい化した径路の破壊強度を上回ると割れを発生する。割れの開放による応力緩和と割れが進行して十分ぜい化していない領域に達することで停止する。

5) 以上の過程が繰り返される。

この電気化学的な溶解と水素ぜい化とによる機構は筆者らの実験結果^{17-37,87,147,197,200}を良く説明するだけでなく、応力腐食の一般的特徴とも矛盾しない。また、この機構は従来の仮説が着目してきたような多くの現象、たとえば、メカノケミカル効果、表面皮膜、転位、すべりステップ、などの役割を否定する必要はなく、合金や雰囲気の種類などに応じて二次的因子として取り入れることで同化しうる。

4. 結 論

Al-8%Mg 合金の応力腐食割れに及ぼす水素の影響を検討し、次のような結果がえられた。

1) カソードチャージ法によつて水素を添加した場合水素量の増加に伴つて急速に応力腐食寿命は低下する。また、添加後に時効することで水素を逃散させると寿命は回復する。しかし、その変化は水素量の変化と正確に比例はしておらず、水素量の増加がある程度以上であれば飽和し、ある程度以下であればほとんど影響しない。それぞれの臨界値、上部臨界値と下部臨界値は試料全体の水素の増加量として 0.35 cc/100 g および 0.15 cc/100 g 程度である。遅れ破壊現象は起こらない。

2) 応力を負荷した状態で水素を添加および時効した場合には浸透量は少なく逃散量は多くなる。これは応力による拡散の促進による。浸透量が少ないことに対応して引張性質の低下も小さいが、破壊はやはりぜい性的で応力を掛けずに添加した試料よりむしろ粒界でのぜい性破壊部分が試料内部にまで認められるようになる。これは基地への固溶は応力の存在で低下しても粒界ではそれほど低下せず、水素の濃縮率が高くなることによる。

3) カソードチャージのような厳しい条件でなくとも通常の応力腐食条件下で下部臨界値を上回る水素が吸収される。

4) 水素の応力腐食割れに及ぼす影響をもとに応力腐食割れ機構を考察した結果、電気化学的な溶解と水素ぜい化とによる機構が最も良く適合しうることが明らかとなった。

終わりに本実験における水素分析は昭和アルミニウム協会の御協力によつたことを記し、謝意を表します。また、本研究の一部は軽金属奨学会の援助によつて行われたもので感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大西, 原, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 357.
- 2) 大西, 原, 毛利, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 473.
- 3) 大西, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 224.
- 4) W. Gruhl and D. Brungs: *Metall*, **23** (1969), 1020.
- 5) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.
- 6) R. J. Gest and A. R. Troiano: *Corrosion*, **30** (1974), 274.
- 7) M. O. Speidel: Hydrogen in metals, ed. I. M. Bernstein & A. W. Thompson, *ASM*, (1974), 249.
- 8) 大西, 中谷, 坂本: 軽金属, **26** (1976), 8.
- 9) D. E. J. Talbot and D. A. Granger: *J. Inst. Metals*, **92** (1963-64), 290.
- 10) A. N. Agrawal, E. Höffler and H. Ginsberg: *Z. Metallkde.*, **57** (1966), 265.
- 11) J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams: *Acta Met.*, **19** (1971), 1209.
- 12) T. P. Hoar: *Corrosion*, **19** (1963), 331 t.
- 13) R. M. Latanision and R. W. Staehle: *Proc. Conf. "Fundamental aspects of stress corrosion cracking,"* NACE, Houston, (1969), 214.
- 14) 大西, 中谷: 軽金属, **26** (1976), 18.
- 15) L. Graf: *Z. Metallkde.*, **66** (1975), 749.
- 16) H. K. Farmery and U. R. Evans: *J. Inst. Metals*, **84** (1955-56), 413.
- 17) B. F. Brown, C. T. Fujii and E. P. Dahlberg: *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 218.
- 18) J. Frash: *Corrosion et Anitcorrosion*, **9** (1961), 225.
- 19) 大西: 未発表.
- 20) 大西, 上門, 居石, 中谷: 軽金属, **27** (1977), 63.
- 21) J. C. Scully: *Corrosion Science*, **8** (1968), 759.
- 22) E. G. Coleman, D. Weinstein and W. Rostoker: *Acta Met.*, **9** (1961), 491.
- 23) A. S. Telelman and A. J. McEvily, Jr.: *Fracture of structural materials*, John Wiley & Sons, New York, (1967).