日本金属学会誌 第 45 巻 第 11 号 (1981) 1161~1169

Al-Zn-Mg 合金の環境脆化現象

安倍 陸* 大内 権一郎*
浅野 和彦* 藤原 明*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1161~1169

Environmental Embrittlement of an Al-Zn-Mg Alloy

Mutsumi Abe*, Kenichiro Ouchi*,
Kazuhiko Asano* and Akira Fujiwara*

Initiation and propagation behavior of grain-boundary cracking in an Al-Zn-Mg alloy in various environments has been investigated in relation to the stress corrosion cracking.

The stress to initiate grain-boundary micro-cracks at the surface of specimen has been estimated from the stress at which the cracks are observed by an optical microscope. At stresses above the 0.2% proof stress, the cracks have been found to initiate mechanically, while below the 0.2% proof stress the cracks are initiated by the thermally activated process.

However, in both cases, the environment does not affect the initiation stress. The activation energies obtained were about 45 kJ/mol for hydrogen charged specimens and about 110 kJ/mol for non-charged specimens.

The influence of strain rates on mechanical properties in various environments has been examined in relation to the propagation process of grain-boundary cracking. The ultimate tensile strength and the elongation have been found to decrease with decreasing strain rate and particularly in corrosive atmospheres. From the analysis of the condition for plastic instability the growth rate of cracks has been found to increase in corrosive environments and at higher temperatures. In the propagation process, the thermally activated process is also involved with an energy of about 37 kJ/mol. The electrochemical polarization has been found to affect the propagation velocity of cracks in such a way that the anodic polarization increases the velocity. However, the activation process itself is not affected by the polarization.

These observations can be interpreted in terms of hydrogen embrittlement.

(Received May 13, 1981)

I. 緒 言

材料を種々の環境中で変形させると延性が急激に変化することは、ジョッフエ効果、レービンダー効果あるいは液体金属脆性などとして古くから知られており⁽¹⁾、応力腐食割れ(以下 SCC と呼ぶ)もこの環境脆化現象の一種である。Al-Zn-Mg 系合金の SCC については、従来から多くの研究が行なわれており、様々なモデルが提唱されてきている。例えば(1)粒界での電気化学的な陽極溶解を律速過程とする説^{(2)~(4)}、(2)粒界近傍の軟質領域である無析出帯(PFZ)での優先破壊説^{(5)~(7)}、(3)粒界での応力集中がき裂発生を招き破壊するという説⁽⁸⁾、さらには(4)クリープ作用と陽極溶解が同時に起こりき裂が進展するという説⁽⁹⁾等がある。近年、SCC を環境脆化現象として破壊力学的に調べる方法が用いられ⁽¹⁰⁾、従来の電気化学的な見地と異なり、水素の浸透または拡散により粒界が脆化するという水素脆性説が再び重視されている^{(11)~(15)}。

しかしながら従来の研究では、SCC に対する感受性を割

れ寿命という総合的な尺度で評価し、割れ機構に対してもき裂の伝播過程に重きをおいており、き裂の発生と伝播過程とを分離して検討しているものは少ない。とくに、静的反応とも言うべきき裂発生過程の律速段階と、常に新生面の露呈を伴う動的なき裂伝播過程でのそれとは異なると考えられ、両者の過程が如何なる支配因子に影響されているかを確認する必要がある。本報告では、両過程を分離して調べることに重きを置き、き裂発生過程に関しては、試片表面の微小粒界き裂が何時どのようにして発生するかを光学顕微鏡で観察した。またき裂伝播過程に関しては、種々の環境下での引張試験におけるネッキング開始条件の解析から、粒界き裂の成長速度におよぼす雰囲気の影響をとくに水素脆性との関係から検討した。

II. 実験方法

実験に供した Al-6 mass%Zn-1.2 mass%Mg 合金は、高純度地金を用いて大気中にて溶製したもので、不純物と

* 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Kobe)

して Fe および Si をそれぞれ 0.06 mass% および 0.05 mass% 含んでいる。鋳塊は、面削後 723 K (450°C) で 54 ks (15 h) 間均質化焼鈍し、110 mm から 15 mm 厚まで熱間圧延したのち、さらに 633 K (360°C) で中間焼鈍後冷間圧延して 2 および 1 mm 厚の試片板を作製した。試片は、723 K または 673 K の空気炉中で 1.8 ks (0.5 h) 間保持して溶体化処理後、水焼入れし、常温で 600 ks (7 d) 間予備時効後、343 K (T4) または 393 K (T6) の油浴中で 86 ks (1d) 間時効した。各熱処理を受けた試験片は、湿式研磨後さらにエタノール+10%過塩素酸溶液中で電解研磨した。種々の環境中での脆化挙動を調べるために、平行部長さ 40 mm、幅 6 mm の引張試験片を用いて、引張特性の変形速度依存性を検討した。最近、超低歪速度試験法 (SSRT)⁽¹⁶⁾ あるいは定歪速度試験法⁽¹⁷⁾ が SCC 試験法として用いられているが、筆者ら⁽¹⁸⁾ は本系合金において実用引張試験速度範囲内で引張性質に歪速度依存性のあることを見出している。このため、クロスヘッド速度 (CHS) を 8.3×10^{-7} から 3.3×10^{-4} m/s まで変化させ、引張性質と試験雰囲気との関係を調べた。また SCC 感受性に影響することが知られている電気化学的な分極効果⁽⁴⁾ を環境下引張試験においても確認するため、蒸留水中で銅あるいはマグネシウムと組合せ、ガルバニック電流を流しながら引張試験を行なった。このときの電流値として銅またはマグネシウムと試片とを組合せるとそれぞれ 1.2 A/m^2 および 0.4 A/m^2 が記録された。

さらに、SCC 現象に関連して試片表面の微小粒界き裂の発生挙動を調査するために、Fig.1 に示すテーパ付試験片を用いて静的あるいは動的に負荷して、き裂発生応力と負荷時間との関係を求めた。ここでのき裂発生応力とは、120 倍の光学顕微鏡を用いて観察し得るき裂のうちで、テーパ付試験片のもっとも低応力側でみられるき裂位置の試片断面積で負荷重を除した値である。

Fig.1 Tapered tensile specimen (mm).

環境脆化現象と水素脆性との関係を調べるため、電解研磨後 298 K の 1 規定 (0.5 kmol/m^3) 硫酸溶液中で 3.6 ks (1 h) 間 25 A/m² 通電することにより水素をチャージして供試材とし、これをチャージしない試片と同様に種々の温度の蒸留水 (283~323 K) またはアルコール (273 K) 中で試験した。水素濃度としては、固体ガス抽出法で分析した結果、チャージした試片では $1.8 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ mass\%}$ 、チャージしない電解研磨材では $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ mass\%}$ の値が得られた。

III. 実験結果

1. 微小粒界き裂の発生挙動

試片を電解研磨後、種々の環境中で静的に負荷しておくと、試片表面に Photo.1 に示すような負荷方向にはほぼ垂直な微小粒界き裂の発生がみられる。これらが真にき裂であることは、電子顕微鏡レプリカ観察との対応で確かめられている。写真は高温時効材 (T6) をグリセリン中で 294 MPa 負荷し、173 ks 間静置しておいたときの光学顕微鏡で観察可能となったき裂であり、レプリカ観察した結果約 $0.1 \mu\text{m}$ の開口がみられた。

Fig.2 は、テーパ付試験片の表面にみられた微小粒界き裂の発生応力 (前述) を、室温の種々の雰囲気中および負荷条件のもとで、負荷時間に対してプロットしたものである。図から微小き裂は 0.2% 耐力 (約 333 MPa) 以下の負荷

Photo.1 Grain-boundary micro-cracks observed at the surface of specimen after loading for 173 ks by 294 MPa in Glycerin.

Fig. 2 The relation between the critical stress to initiate the grain-boundary micro-crack at the surface and the loading period, under various conditions of environment and applied stress at room temperature, σ_0 is the 0.2% proof stress.

応力で発生し、その発生応力は雰囲気の種類によらず、負荷時間の対数とほぼ直線関係にあることがわかる。すなわち、き裂発生応力は負荷時間とともに低下する。

Fig. 3 は、T6 処理材のき裂発生 応力におよぼす試験温度の影響を示す。興味あることは、き裂の発生応力は温度が高くなるほど低下し、発生に要する負荷時間も減少し、き裂が発生し易くなることである。このようなき裂発生応力の負荷時間・温度依存性は、き裂発生過程が熱活性化過程を含むことを意味する。

Fig. 4 は、673 K から水焼入れ後 343 K で 86 ks 間時効した材料のき裂発生応力と負荷時間との関係を温度の関数として示したものである。き裂発生応力は、この試片の耐力(約 162 MPa)付近で一定となり、より高応力を負荷しても単に機械的にき裂が発生し、その応力は温度・時間に依存しない。これに対して、耐力以下では、Fig. 3 と同様にき裂発生応力は温度と時間に依存する。

これらのことから、微小粒界き裂の発生過程としては、機械的に発生する場合と、温度と時間に依存する熱活性化過程を伴って発生する場合とがあり、両者とも実験範囲内の雰囲気の種類には影響されないことがわかる。

Fig. 3 Effect of testing temperature on the relation between the critical stress and the loading period.

Fig. 4 The relation between the critical stress and the loading period as a function of the testing temperature in distilled water, σ_0 is the 0.2% proof stress.

2. 微小粒界き裂の発生挙動におよぼす水素の影響

Fig. 5 は、T6 処理材を硫酸溶液中で水素チャージした後、各温度でき裂発生応力と負荷時間との関係を調べたもので、水素をチャージしない場合の Fig. 3 と較べると、低温度側での発生応力の低下が顕著である。このことは、チャージされた水素が表面の微小粒界き裂の発生を容易にする効果のあることを意味している。これに対して、高温側では水素の影響がほとんど認められない。これはチャージされた水素は試片表面近傍に偏析し⁽¹⁹⁾、室温より高温で保持すると容易に逃散してしまうためと推察される。このことは、微小粒界き裂の発生応力は水素濃度に依存し、高濃度ほど低応力でき裂が発生することを示唆する。

Fig. 5 Effect of hydrogen charging on the relation between the critical stress and the loading period as a function of the testing temperature.

3. 引張性質におよぼす環境の影響

前記の T4 処理材(水素チャージなし)を常温で大気, 蒸留水さらに 3% 食塩水中で引張試験したときの強度および伸びにおよぼす引張速度 (CHS) の影響をそれぞれ Fig.6 および Fig.7 に示す. 両図中の σ_0 , σ_b , δ_u および δ_l はそれぞれ 0.2% 耐力, 引張強さ, 一様伸びおよび局部伸びを

Fig.6 Effect of strain rate on the ultimate tensile strength σ_b and the 0.2% proof stress σ_0 in various environments (specimens T4) at room temperature.

Fig.7 Strain rate dependence of uniform elongation δ_u and local elongation δ_l in various environments (specimens T4) at room temperature.

表わす. 0.2% 耐力は雰囲気の種類にはほとんど影響されないが, 変形速度が高速になるに従ってわずかに上昇している. 一方, 引張強さと一様伸びは, 低速変形ほど低く, また雰囲気の影響も顕著にみられ, 腐食性の強い雰囲気ほど低くなっている. 最近, SCC の研究に用いられている前述 (SSRT) の超低変形速度領域 (約 10^{-10} m/s) よりはるかに高速側で歪速度依存性がみられるのが, 本系合金の特徴である.

Fig.8 および Fig.9 は, 同様に T6 処理材の強度および

Fig.8 Variation of the 0.2% proof stress and the ultimate tensile strength with the strain rate in various environments (specimens T6) at room temperature.

Fig.9 Strain rate dependence of δ_u and δ_l as a function of the environment (T6) at room temperature.

伸びの環境下での歪速度依存性を示す。T4 処理材と同様に低速側で雰囲気の影響がみられ、腐食性が強くなるほど引張強さ、一様伸びは低下している。しかしながら、本熱処理条件では高速変形側でも伸びの低下はみられるが、環境による差は認められなくなる。例えば、高温時効材(T6)ではいわゆるタイプC型のセレーション⁽²⁰⁾がみられたことから、高速変形側での延性挙動にはP-L効果の影響も考えられる⁽²¹⁾。

Fig.10 Effect of testing temperature on σ_b and $\sigma_{0.2}$ under different conditions of polarization and strain rate.

Fig.10 および Fig.11 は、T4 処理材を種々の温度の蒸留水中で、銅またはマグネシウムと試験片とを組合せ、ガルバニック電流を流しながら、異なる分極条件のもとで、低速で引張試験を行なったときの強度および伸び変化を示す。比較のため、環境脆化を示さない高速変形時(3.3×10^{-4} m/s)の耐力、引張強さおよび伸びを両図に示した。興味あることは、蒸留水の温度上昇とともに引張強さ、伸びが低下しているが、銅またはマグネシウムによる電気化学的な分極効果は歪速度の影響より極めてわずかであることである。すなわち、銅と組合せ分極させると、伸び・

Fig.11 Effect of testing temperature on δ_u and δ_t under different conditions of polarization and strain rate.

Photo.2 Grain-boundary micro-cracks observed in specimens deformed in tension in air. ($200 \times \frac{2}{3}$)

引張強さともに低下するものの、これら分極による変化は高速変形による伸び・引張強さの変化より少ない。最近、Hardie ら⁽²²⁾は極めて広範囲に分極電位を変化させ、断面減少率におよぼす歪速度の影響を調べているが、全分極範囲において低速変形するほど延性が低下することを報告しており、上記の結果とよい対応を示している。

Photo.2 は、大気中で低速および高速変形させて破断させたときの試片の縦断面組織を示す。低速変形では試片の表面に粒界き裂が多くみられるが、高速変形ではむしろ試片の内部にき裂がみとめられる。低速側で引張性質に雰囲気の影響が顕著にみられたことから (Figs.6, 7, 8, 9), 環境脆化現象に関与するのは、主として試片表面の粒界き裂と推察される。すなわち、III.1. で述べた試片表面に発生する微小粒界き裂は、腐食性雰囲気中では成長し易く、このため環境脆化現象が発生するものと考えられる。

IV. 考 察

1. 微小粒界き裂の発生挙動

定荷重試験において試片表面にて観察された微小粒界き裂の発生応力は温度、負荷時間および吸蔵水素量に依存し、雰囲気には影響されないことがわかった。一方、環境下の引張性質は雰囲気に依存し、腐食性の雰囲気ほどその延性が低下することから考えて、き裂の発生過程と伝播過程に対して雰囲気の関わり方がそれぞれ異なっていることが推論される。そこで、微小き裂の発生挙動に関してさらに検討してみる。

前節の実験結果のうち、最も特徴的なことの一つは、Fig.3 にみられるように、耐力以下でのき裂発生は熱活性化過程を含むことである。Fig.12 は、Fig.3 に示されたき裂発生挙動に関して、一定応力のもとでき裂の発生に要する臨界時間 (t_c) と試験温度との関係をアレニウスプロットした結果である。ある応力レベルにおいて負荷時間と温度の逆数との間には直線関係が成立し、その勾配は応力レベルによらずほぼ一定になっている。勾配から活性化エネルギーを求めると約 110 kJ/mol の値が得られた。さらに、微小粒界き裂の発生応力 (σ_c) と負荷時間 (t_c) および温度 (T) の関係は、上図から経験的に次式で与えられる。

$$t_c = a \exp(-b\sigma_c) \exp(Q/RT) \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 Q は活性化エネルギー (約 110 kJ/mol)、 a および b は定数である。一般に、SCC き裂は断続的に成長するといわれているが⁽²³⁾、今、観察した試片表面の微小粒界き裂が負荷した瞬間から発生したとして、それが連続的に光学顕微鏡で観察し得る一定の寸法まで成長したとすれば、その平均成長速度 (V) は式 (1) より、

$$V = V_0 \exp(b\sigma - Q/RT) \quad (2)$$

で与えられる。ここで V_0 は定数である。上式は Spiedel⁽¹⁰⁾ が Al-Zn-Mg-Cu 系合金の SCC き裂の成長速度について低応力領域で求めた式と同様な関係を示し、活性化エネ

Fig.12 Arrhenius plot of the critical time to initiate the grain-boundary micro-crack at the specimen surface (see Fig.3).

ルギーもほぼ同等の値になっている。しかしながら、Spiedel⁽¹⁰⁾の測定結果によれば、低応力側でもき裂成長速度は雰囲気に影響され、前節の結果 (Fig.2) と異なっている。これは測定方法の相違 (彼は1本の SCC き裂の成長過程を観察している) に基づくためか、前節で示した試片表面の微小粒界き裂は瞬間的に顕微鏡で観察し得る寸法まで成長したためとも考えられる。

一方、水素チャージしたときのき裂発生挙動 (Fig.5) について、Fig.12 と同様にアレニウスプロットを行なった結果を Fig.13 に示す。Fig.12 に較べると、直線にならず低温側での発生に要する時間が減少していることがわかる。高温側では次第に点線 (非チャージ材) に近づくのに対し、低温側では温度低下とともにその差が拡大していることがわかる。低温側での勾配から活性化エネルギーを求めると、約 45 kJ/mol が得られ、高温側では非チャージ材とはほぼ同等な 110 kJ/mol を示す。これらの活性化エネルギーをもとに、粒界き裂の発生過程を推察すると、水素が重要な役割を果していることがわかる。例えば、Fig.13 にみられるように、水素チャージ材の低温側の活性化エネルギー 45 kJ/mol は、Al 中の水素の拡散に要する活性化エネルギーに近い値^{(24)~(26)}となっている。これに対して、水素の逃散し得る高温側の活性化エネルギーは、非チャージ材の活性化エネルギー値 110 kJ/mol に近くなっている。この値が何を意味するかは明らかではないが、Al あるい

Fig.13 Effect of hydrogen charging on the Arrhenius plot of the critical time shown in Fig.5.

はその合金中の自己拡散のエネルギーに近い⁽²⁷⁾と考えることも出来、また偶然かも知れぬが、水素がアルミニウムの酸化膜を浸透するのに要する活性化エネルギー値 113 kJ/mol⁽²⁸⁾にも極めて近い。もし前者なら、このような比較的低温でも定荷重条件下の低速変形では、自己拡散エネルギーと関連のある粒界迂りに似た機構が、このような表面き裂の発生に関与することを考える必要がある。もし後者なら、試片表面の微小き裂の発生は、水素の酸化膜の浸透過程によって律速されると考えねばなるまい。

2. 粒界き裂の成長過程と環境脆化

Al-Zn-Mg 系合金の機械的性質と組成・組織等との関係についてはすでに詳しく調べられているが⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、環境の影響については報告が少なく、最近 Hardie ら⁽²²⁾が Al-Zn-Mg-Cu 系合金に関して分極電位の影響を調べ、また Scamans ら⁽³¹⁾が種々の濃度の水蒸気流中暴露による延性低下の様子を報告している程度である。筆者らは粒界破壊を伴う Al-Zn-Mg 合金の引張変形におけるネッキング開始条件から、耐力、引張強さと一様伸びの間には次式の関係が成立することを報告した⁽³²⁾。

$$(\sigma_1 - \sigma_0) / \sigma_1 = \epsilon_u / n + C \quad (3)$$

ここで σ_1 , σ_0 はそれぞれ真の引張強さ、耐力を示し、 n は加工硬化指数、 ϵ_u は一様伸び(歪み)、 C は定数である。

Fig.14 は上式の関係を環境脆化現象にあてはめた結果であり、T4 および T6 処理材それぞれの各環境下における

Fig.14 Relation among 0.2% proof stress σ_0 , true ultimate tensile stress σ_1 and uniform elongation (strain) ϵ_u in various environments, which is derived from equation (3).

引張性質から、塑性不安定強度比 $(\sigma_1 - \sigma_0) / \sigma_1$ と一様伸びの関係を求めたものである。雰囲気および板厚が変化しても、T4 および T6 材の引張特性は、それぞれ上式の関係を満足していることがわかる。いま定数 C は $q\epsilon_u/n$ で表わされ(q は粒界き裂の成長速度定数)、 $q\epsilon_u$ はネッキング開始時の粒界き裂面積を表わすことから⁽³²⁾、粒界き裂面積が一定の面積に達したとき、ネッキングが開始すると考えられる。また組成・熱処理条件および引張速度が同じであれば、 n はほぼ一定と考えられることから、粒界き裂の成長速度定数 q と一様伸び ϵ_u とは互に逆比例関係にあることがわかる。このことは、環境下の低速変形で一様伸びが減少することは、粒界き裂の成長速度が増大することに起因していることを示唆する。

例えば、Fig.15 は Fig.11 に示した一様伸びからき裂の成長速度定数 q を求め、(ここで $n \approx 1/2$)、 q と試験温度との関係を示したものである。図はき裂成長速度定数が 37 kJ/mol の活性化エネルギーを持つ熱活性化過程を含むことを表わし、銅またはマグネシウムと組合せて電気化学的な分極効果を加えても、活性化エネルギーは変わらないことを示している。ところが、成長速度自身は銅と組合せ陽分極させると増大し、逆にマグネシウムと組合せると減少する。以上のことから、雰囲気の種類はき裂成長速度に影響し、腐食性の強い雰囲気ほど粒界き裂の成長速度を増大させると推察される。

Fig.15 The relationship between the growth rate of the grain-boundary micro-crack and the reciprocal of the testing temperature as a function of the electrochemical polarization.

一方、き裂成長のための活性化エネルギー 37 kJ/mol に関しては, Gruhl⁽³³⁾が予備変形した Al-Zn-Mg 合金の 3% 食塩水中での SCC 寿命から求めた 38 kJ/mol や, Scamans ら⁽³¹⁾が水蒸気流中に保持した材料の延性低下の程度から求めた 33 kJ/mol に近い値となっている。これらの値は Al 中の水素の拡散のための活性化エネルギーに近く、前節の水素チャージした材料の粒界き裂発生のための活性化エネルギーにも近い値である。ちなみに、粒界き裂伝播過程における活性化エネルギー値が水素チャージ材のき裂発生のための活性化エネルギー値より少し低いのは、き裂伝播過程では水素の粒界拡散過程が関与しているためと推察される。すなわち、本系合金の環境脆化現象は連続的に露呈している新生面と雰囲気が反応して発生した水素が粒界に拡散し、粒界を脆化させる現象であると考えられる。それ故、低速変形ほど粒界に水素が拡散し易く、環境脆化し、歪速度依存性がみられると考えられる。一方、雰囲気の種類は発生水素量に関係し、腐食性の強い雰囲気ほど水素量は多くなると予想される。また、銅と組合せることでき裂伝播速度が増大することなどから、き裂先端における溶解反応を無視することは出来ない。最近、SCC き裂の伝播過程に関して、Thompson⁽³⁴⁾は溶解反応と水素脆化が同時に進行していると予想しているが、これは上記の結果とよく対応する。

V. 結 言

Al-6 mass%Zn-1.2 mass%Mg 合金の環境脆化現象につ

いて、粒界き裂の発生と成長過程に着目して検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 試料表面の微小粒界き裂は、負荷応力が耐力以上では機械的に発生するが、耐力以下では熱活性化過程を含む反応で発生する (Fig.3 および 4)。

両者とも雰囲気の種類は影響せず、熱活性化過程ではき裂発生応力は負荷時間と温度にのみ依存する (Fig.2)。

水素をチャージするときき裂発生が起こり易くなり、熱活性化エネルギー値は非チャージ材の 110 kJ/mol から 45 kJ/mol に低下する (Fig.12 および 13)。

(2) 種々の環境下での引張特性の歪速度依存性を調べると、腐食性雰囲気中での低速変形ほど伸び・引張強さが低下し脆化する (Figs.6, 7, 8 および 9)。

環境下での粒界脆化現象において、耐力、引張強さと一様伸びの間には次式の関係が成立する。

$$(\sigma_1 - \sigma_0) \sigma_1 = \epsilon_u / n + C$$

この関係は雰囲気の種類、歪速度および試験温度によらず成立する (Fig.14)。

この関係をもとに、粒界き裂成長速度を予測すると、腐食性の雰囲気ほどまた温度が高いほど高速になる。銅またはマグネシウムと組合せ電気化学的に分極させるとき裂成長速度は増減するが、歪速度の影響より極めて少ない。

粒界き裂成長のための熱活性化エネルギー値は約 37 kJ/mol となり、その値は分極効果に依存しない。

(3) 本研究結果からみれば、Al-Zn-Mg 系合金の環境脆化現象では、アノード溶解はき裂の成長速度には影響するものの、き裂発生および成長に対する熱活性化過程の律速とは考え難く、水素の材料中への浸透あるいは粒界への拡散等がより大きな影響を持っていると考えられる。

本研究を遂行するにあたって、京都大学の高村仁一教授に御指導・御討論いただいたことを感謝する。

文 献

- (1) A.R.C.Westood: *Environment-Sensitive Mechanical Behavior*, A.R.C.Westood and N.S.Stoloff, Metall. Soc. Conf., **35** (1965), 1.
- (2) H.Dix: Trans. AIME, **137** (1940), 11.
- (3) D.O.Sprolows and R.H.Brown: *Fundamental Aspects of SCC*, N.A.C.E., (1966), 466.
- (4) 平野秀朗, 高野道典, 下平三郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), 618.
- (5) G.Thomas and J.Nutting: J.Inst. Metals, **88** (1959), 81.
- (6) E.N.Pugh and W.R.D.Jones: Metallurgia, **63** (1961), 3.
- (7) A.J.Sedriks, P.W.Slaterry and E.N.Pugh: Trans. ASM, **62** (1969), 238.
- (8) E.G.Coleman, D.Weinstein and W.Rostoker: Acta Met., **7** (1961), 491.
- (9) W.R.Middleton and R.N.Parkins: Corrosion, **28** (1972), 88.
- (10) M.O.Spiedel: *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, J.C.Scully, N.A.T.O., (1971), 289.

- (11) J.M.Kraft and J.H.Mulherin: Trans. ASM, **62** (1969), 64.
(12) F.P.Ford: Metal Sci., **12**(1978), 326.
(13) J.Albrecht, A.W.Thompson and I.M.Bernstein: Met. Trans., **10A**(1979), 1759.
(14) W.Gruhl: 軽金属, **21**(1971), 46.
(15) W.Gruhl and D.Brungs: Metall, **23**(1969), 1020.
(16) H.Buhl: Werkst Korros., **29**(1978), 725.
(17) 岡田秀彌, 細井祐三, 阿部征三郎, 山本州一: 日本金属学会誌, **38**(1974), 646.
(18) 安倍 睦, 藤原 明: 日本金属学会講演概要, (1976・4月), 182.
(19) 大西忠一, 原 龍郎, 中谷義三: 軽金属, **27**(1977), 367.
(20) S.Miura: *Proceedings of the 1971 International Conf. on Mechanical Behavior of Materials*, **1** (1972), 182.
(21) 三浦 精, 高村仁一, 山下三千雄: 水曜会誌, **16** (1967), 144.
(22) D.Hardie, N.J.H.Holroyd and R.N.Parkins: Metal Sci., **13**(1979), 603.
(23) G.M.Scamans: Met.Trans., **11A**(1980), 846.
(24) W.Eichenauer, W.Loser and H.Witte: Z.Metallk., **56**(1965), 287.
(25) 松尾 茂, 平田俊也: 日本金属学会誌, **31**(1967), 590.
(26) 市村 稔, 今林 守, 早川政広: 日本金属学会誌, **43**(1979), 876.
(27) G.H.Reynolds, F.V.Lenel and G.S.Ansell: Met. Trans., **2**(1971), 3027.
(28) L.A.Andreev *et al.*: Diffusion and Defect Data, **11**(1975), 8.
(29) P.C.Varley, M.K.B.Day and A.Sendorek: J. Inst. Metals, **86**(1957-58), 337.
(30) D.S.Thompson: Met.Trans., **6A**(1975), 671.
(31) G.M.Scamans, R.Alani and P.R.Swann: Corros. Sci., **16**(1976), 443.
(32) M.Abe and A.Fujiwara: J.Mater.Sci., **13**(1978), 1187.
(33) W.Gruhl: Z.Metallk., **53**(1962), 670.
(34) A.W.Thompson: Mater. Sci. Eng., **43**(1980), 41.

日本金属学会誌 第45巻 第11号(1981)1169~1175

比熱測定によるフェライト系およびマルテンサイト系 ステンレス鋼の時効反応の解析*

高 木 節 雄** 徳 永 洋 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11(1981), pp. 1169~1175

Calorimetric Analysis of Aging Reaction in Ferritic and Martensitic Stainless Steel

Setsuo Takaki** and Youichi Tokunaga**

The aging reactions of ferritic and martensitic iron alloys containing 11-30%Cr and 0-10%Co, and 13%Cr maraging steel containing Co and Mo have been investigated by means of calorimetric analysis and hardness testing. The specific heat versus temperature curves of the high Cr ferritic and martensitic alloys are characterized by the appearance of an evolution peak due to the formation of Cr rich zones in the temperature range between 330 and 540°C, and also an absorption peak due to the reversion of them in the higher temperature range between 500 and 590°C. The amount of evolution increases with increasing content of not only Cr but also Co. This result shows that the addition of Co promotes the formation of Cr rich zones resulting in the so-called 475°C embrittlement.

In 13%Cr maraging steel, another evolution peak due to the precipitation of the intermetallic compound containing Mo appears in the higher temperature range between 520 and 660°C. On the low temperature aging in which the intermetallic compound never precipitates, however, the hardness increases more greatly than in the Mo free martensitic alloys. Thus, it is suggested that Mo as well as Cr forms the rich zones in the same temperature range between 330 and 540°C on the specific heat versus temperature curve. On the 500°C isothermal aging, for example, the Mo rich zones seem to be replaced by the intermetallic compound in the later stage of hardening. Lastly, the two evolution peaks and one absorption peak are separated on the specific heat versus temperature curve of as quenched 13%Cr maraging steel.

(Received May 15, 1981)

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

* 1980年10月日本金属学会福岡大会に発表