アルミニウム合金の粒界破壊

馬 場 義 雄* 吉 田 英 雄**

1. は じ め に

純アルミニウムは非常に展性、延性に富む金属材料として広く使用されているが、アルミニウム合金として使用されると必ずしもそうではなくなる。その製造工程をとってみても、鋳造割れ、熱間・冷間加工割れ、焼入れによる割れなどがあり、またその材料を使用する場合も、プレス加工あるいは衝撃加工による割れ、溶接割れ、応力腐食割れ、低温脆性といった様々な割れに出くわすことが多い。これらの割れは往々にして粒界破壊といった形をとることが多く、その発生防止にはいろいろな対策が講じられている⁽¹⁾⁽²⁾。ここでは、アルミニウム合金の粒界破壊に及ぼす基本的な要因について最近の研究の成果を整理し、その到達段階を明らかにし、次いでアルミニウム合金の粒界破壊に対してどのような防止法がとられているかを述べることにする。

2. 粒界破壊に及ぼす要因

アルミニウム合金の中でも粒界破壊を示す合金は時効析出型アルミニウム合金と呼ばれる合金である。実用合金系でいうならば、Al-Cu 系(2000 系)、Al-Mg-Si 系(6000 系)、Al-Zn-Mg 系(7000 系)である。その他 Al-Li 系、Al-Ag 系、Al-Mg 系でも粒界破壊を示す。このような時効析出型アルミニウム合金が粒界破壊を生ずるのは実際上次のような場合である。

第1に、材料が熱処理により強度を高められている場合である。

第2に、変形速度の速い加工方法をとると粒界破壊しやすい。特に等軸晶の結晶粒をもっていたり、結晶粒径

が数 100 μm と大きい場合にこの傾向がある。こうした材料を引張試験すると伸びが数%あるいはほとんどない場合が多い。

第3に、腐食環境中である。材料の降伏応力以下の負荷応力でも特殊な環境中では一定時間経過すると粒界破壊を生じる。Al-Cu 系、Al-Zn-Mg 系、そして3%以上のマグネシウムを含む Al-Mg 系合金で生じやすい。

第4に、温度の影響である。Al-Zn-Mg 系合金では低温で脆性を示す。その他 Al-Mg 合金では比較的高温で脆性を示す場合があるがここでは省略する。

このほかにもいくつかの場合があるが、以上の4つをまとめると、アルミニウム合金の粒界破壊は材料の特定の内部構造(析出状態、粒界構造や結晶粒径など)とその材料の使用条件(変形方法、環境、温度)が結びついて生じる現象であるということが出来る。したがって各々の要因について最近の研究の成果をまとめてみよう。

(1) 材料の内部構造

材料の内部構造として粒界破壊に大きく影響を及ぼすのは、粒内析出、粒界析出と PFZ、粒界構造、結晶粒径がある。粒内析出に関しては多くの研究があり別の文献を参照して頂くとしてそれ以外の要因についてまとめる。

(a) 粒界析出物と PFZ

時効性アルミニウム合金の場合、焼入れ焼戻しすると粒界近傍に析出物のない PFZ(Precipitate Free Zone)が生じる。この PFZ の幅は溶質原子の量、溶体化処理温度、焼入れ方法、時効温度・時間によって様々に変化することが知られている⁽³⁾。特に Al-Zn-Mg 系合金において PFZ の幅と粒界破壊の関係がいろいろ調べられてきた。その結果、PFZ は材料の延性・靱性にとっては有害だとする説とむしろ有益だとする説に分かれてきた。前者の説には Thomas ら⁽⁴⁾によって代表されるように、マトリックスより軟い PFZ 内で優先的に塑性変形が進行するため、この領域でき裂が形成され延性が低下するという説があり、他方後者の説には Ryum ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾が述べているように PFZ 内での優先変形は起こらず、むしろ

* 住友軽金属工業株式会社技術研究所, 金属材料研究部長

** 住友軽金属工業株式会社技術研究所, 金属材料研究部

Grain Boundary Embrittlement of Aluminum Alloys ; Yoshio Baba, Hideo Yoshida (Technical Research Labs. Sumitomo Light Metals Ind. Ltd. Nagoya)

Keywords: aluminum alloy, grain boundary embrittlement, precipitate-free zone, grain boundary precipitation, stress-corrosion cracking, hydrogen embrittlement, grain size, strain rate, chemical bond, slow strain-rate technique
1982年12月7日受理

ろ PFZ が存在すると粒界に堆積した転位の応力集中を緩和することができ、したがって延性が増加するという説がある。こうした見解が分かれたのは各研究者の実験方法の違いによるもので、PFZ の幅を変えようとすると粒内・粒界での析出状態が変化してきて、PFZ の幅だけで延性・靱性が決められないという事情によるものと考えられる。すなわち PFZ の有益説に立つ Ryum らは溶質原子の量や溶体化処理温度を変えて PFZ の幅の影響を調べたが、この場合は粒内析出状態が変化する。他方有害説に立つ Varley ら⁽⁷⁾は焼入れ方法を水冷と空冷にすることにより PFZ の幅を変えたが、この場合は粒内・粒界析出状態が変化し、同じく有害説に立つ Unwin ら⁽⁸⁾や Abe ら⁽⁹⁾は段階焼入れをし、その後の時効処理で PFZ の幅を変える場合では粒界析出状態が変化する。有害説ではいずれにしても PFZ の幅が広くなると粒界析出物の量が増加して延性・靱性が低下する。以上のように PFZ の幅は粒内・粒界析出と密接な関係にあることがわかる。なお Sendriks ら⁽¹⁰⁾は Ryum らと異なり PFZ 内での転位組織を観察し PFZ で優先変形が生じることを明らかにしている。

Unwin, Nicholson⁽¹¹⁾は粒界析出物に注目してその析出挙動を調べ、粒界析出物には2種類のタイプがあることを明らかにした。すなわち焼入中に析出する大きな析出物と時効処理によって析出する析出物である。焼入中に析出する析出物は焼入速度と溶体化処理温度の影響を受け、溶体化処理温度が高いと粒界上に観察される析出物は少なくなる。また固溶限以下でゆっくり冷却すると数少ない大きな析出物が析出する。一方時効処理によって高密度の小さい析出物が生じ時効時間とともに成長する。こうした実験結果は、焼入れ時の冷却速度が時効後の粒界析出物の量、大きさに大きく影響してくることを意味している。またこのことは先に述べた論争における実験方法の違いとも結びついてくるものと考えられる。

粒界析出と関連して PFZ 内での溶質原子の濃度分布が測定されている。1 つには Doig ら⁽¹²⁾による透過電子線のエネルギー損失(EELS)の測定で、急速に焼入れすると粒界析出物は観察されないが、粒界でのマグネシウムの偏析が測定される。一方、ゆっくり冷却すると粒界析出物が生成・成長し、その結果マグネシウムの濃度が減少すると報告している。さらに Chen ら⁽¹³⁾はオージェ電子による測定の結果、水焼入れのままの材料ではマグネシウム、亜鉛ともに結晶粒界に著しく偏析していることを、また過時効した材料では亜鉛はすべて $MgZn_2$ で存在するがマグネシウムは 40% が亜鉛と化合物を形成するが残りはおお粒界の数原子層に偏析していることを報告している。これに対し Raghavan ら⁽¹⁴⁾はエネルギー分散型 X 線分析により空冷材の PFZ を調べ、焼入直

後はほとんど溶質原子に濃度勾配はないが、時効時間の経過とともに亜鉛、マグネシウムの濃度は低下し、一定時間後には γ 相と最終的には T 相と平衡する溶質原子濃度になると報告している。こうした研究は各々の分析機器の精度と測定限界があるのでその限界を見極めながら、今後系統的に測定される必要があるものと思われる⁽¹⁵⁾。

このような粒界析出物の大きさ、分布は機械的性質に大きく影響を及ぼす。Kawabata ら⁽¹⁶⁾は粒界析出物とマトリックスの間でボイドが形成され、PFZ 内で成長・合体するために粒界破壊が生じるとしている。同じように Ludtka ら⁽¹⁷⁾も 7075 系合金の破壊を調べて、この場合は粒界上のクロム系分散相のところでボイドが形成され、 γ 相はボイドの合体と最終的な破壊を容易にするだけであると考えている。また粒界破壊を生じる条件としてマトリックス内のすべりの間隔と、マトリックスと PFZ との強度差($\sigma_M - \sigma_{PFZ}$)をあげている。Al-Mg-Si 系合金の粒界破壊についても、すべり帯の発生→粒界析出物での転位の集積→応力集中→マイクロボイドの発生・合体→粒界破壊という生成機構が考えられている⁽¹⁾⁽¹⁸⁾。いずれにしても、PFZ と粒界析出そして粒内析出、さらには粒界析出物の種類をも含めた観点で粒界破壊を考えることが必要になっている。

(b) 粒界構造

粒界析出物と粒界構造とは密接な関係のあることが Unwin, Nicholson⁽¹¹⁾によって明らかにされた。Al-Zn-Mg 合金では 2° 以下の小傾角粒界あるいは対応方位関係に近い大傾角粒界にはほとんど析出物が観察されず、規則性のない大傾角粒界で析出物が多く観察された。また析出物と粒界面の一方との間に一定の方位関係があることを明らかにした。Butler, Swann⁽¹⁹⁾も同様の観察結果を得て、Al-Zn-Mg 系合金で粒界析出が容易なのは γ 相がマトリックスの $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{211\}$ 面との間に 8 個の異なる方位関係を持って析出することができるため、比較的多くの粒界面に析出しやすいのであろうと考えている。Gronsky, Furrer⁽²⁰⁾は粒界析出には粒界転位も重要な役割を担っていることを明らかにした。

(c) 結晶粒径

Gräf, Hornbogen⁽²¹⁾は Al-4.6%Zn-1.2%Mg-0.25%Mn 合金の結晶粒径と析出状態を変えた材料を用いて、結晶粒が大きくなるにつれて結晶粒界で割れやすくなる原因と機構について調べた。その結果ピーク強度で引張変形させると PFZ に歪が集中しこの部分ですべりによる塑性変形が生じ粒界破壊に至ることが粒界での組織観察より明らかになった。このことをモデル化し結晶粒径との関係を次式のようにあらわした。

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \frac{\varepsilon_i d}{D}$$

ε は結晶全体の歪量で、これを粒内変形と粒界変形の寄与に分け、粒界変形による歪量は、粒界での局所的な歪量を ε_i 、PFZ の幅 d 、結晶粒径 D として第 2 項のようにあらわせた。このモデルは全体の歪量が一定とすると結晶粒径 D が大きい程、粒界でのすべり変形量 $\varepsilon_i d$ は大きくなり破壊に至りやすいことを示している。

以上、材料の内部構造として粒界析出物と PFZ、粒界構造、結晶粒径の 3 項目について最近の研究をまとめてみたが、重要なことは、粒内変形、粒界変形の区別をし、それぞれの変形を阻害している要因は何であるのかを理解することにあるものと思われる。

(2) 外的条件

粒界破壊が生じるかどうかは外的条件との関係で決まることを最初に述べた。したがって、(a) 変形速度、(b) 腐食環境、(c) 温度との関係でまとめてみる。

(a) 変形速度

Welpmann ら⁽²²⁾は Al-Zn-Mg-Cu 系合金を用い、時効条件と引張試験の変形速度、温度、環境を変えて材料の延性と破壊の形態を調べた。図 1 は under age 材

図 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金 (373 K-86.4 ks 時効) の破壊時の真歪 ε_f に及ぼす歪速度 $\dot{\varepsilon}$ と環境の影響⁽²²⁾。

(373 K-86.4 ks) を室温で引張試験した結果である。under age 材は通常の引張試験 ($\dot{\varepsilon} = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) では粒内のすべり帯で破壊しやすいが、大気中あるいは 3.5% NaCl 中では歪速度の依存性を示し、歪速度が小さくなると粒界破壊を生じる。一方、真空中で歪速度が小さくなると延性が回復するのは、試験時間が長くなり動的回復が促進され、そのためき裂の発生が遅れるのであろうと考えている。また大気中といえどもその環境が無視できないことをこの結果は示している。こうした定歪速度試験法は応力腐食割れ性の評価法として最近注目されている^{(23) (24)}。

(b) 腐食環境

腐食環境と引張応力 (残留応力、負荷応力) が結びつい

て破壊する現象を通常応力腐食割れと呼んでいる。この応力腐食割れの特徴を列記すると次のようになる。

(i) 材料因子：応力腐食割れを発生しやすい実用合金としては Al-Cu 系、Al-Zn-Mg 系、Al-Mg 系などで Al-Mg 系ではマグネシウムが 3~3.5% 以上で発生しやすい。熱処理条件としては、調質記号で示すと T3、T4、T6、T8 などの高い強度の得られる条件で発生する。4.5% 以上のマグネシウムを含む Al-Mg 系合金では O 材でも応力腐食割れの危険性がある。

(ii) 環境因子：①湿度が高い、②ハロゲンイオン (Cl^- , Br^- , I^-) が存在する、③温度が高いと割れが発生、伝播しやすい。一方 pH=1~8 あるいはカソード防食が応力腐食割れ防止に効果がある。

以上のような特徴をもつ応力腐食割れに対し、従来はカソード防食などがその防止に対して一定の有効性をもつために陽極溶解といった電気化学的な側面から研究されてきたが、最近では Gruhl, Speidel らの研究により水素の役割が重視されるようになってきた^{(25)~(30)}。Speidel ら⁽²⁷⁾は破壊力学的手法により 7075-T651 について応力腐食割れのき裂伝播速度に及ぼす湿度の影響を調べ、湿度 0.8% の時のき裂伝播速度は、湿度 100% の時に比べ 1/100 までに低下することを明らかにした。たとえ水素ガス雰囲気中でも乾燥していれば全く割れが進行しないことも報告している。さらに Gest ら⁽²⁸⁾のカソード分極下での水素の透過性を調べた実験とき裂の伝播速度を対比すると、水素透過性とき裂の伝播速度の間には密接な関係の存在することが明らかとなった。図 2 にこれを示す。したがって pH=1~8 あるいはカソード防

図 2 水素の透過性 (◆) と応力腐食割れ速度 (○, ●, ▲) に及ぼす電位の影響^{(27) (28)}。

食による応力腐食割れ防止の効果は、むしろ表面の酸化皮膜の生成速度が溶解速度よりも速く、相対的に安定なために水素が透過しにくくなったからと考えられる。またハロゲンイオンによる応力腐食割れ促進の効果はこの皮膜の破壊と関連しているものと考えられる。Gruhlら⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾はカソード分極下で応力腐食割れ試験をおこない 0.01 規定 H_2SO_4 中においてカソード電流が $10 \mu\text{A}/\text{m}^2$ 以上では急激に応力腐食割れ寿命が短くなることを報告している。一方 Scamansら⁽³¹⁾は水蒸気で飽和させた空气中に数日間放置させた後、引張試験を行ない、真空中 (10^{-3} Pa) でもとめた伸びに対する比率でもって延性の程度を比較した。この結果放置時間が長ければ長い程、温度が高ければ高い程、延性が低下し、この変化が熱活性過程であることを明らかにした。323 K で 15 日間 (1.3 Ms) 放置した材料を大気中で引張試験すると 3% しか伸びないが、 10^{-3} Pa の真空中では図 3 に示すように引張の初期に水素ガスを放出して 12% まで伸びることがわかる。この実験はまた応力が負荷されていると水素の拡散が容易であることを示している。こうした一連の研究により、現在ではアルミニウム合金の応力腐食割れは水素脆性であるという見解が支配的になっている。最近の研究ではむしろカソードチャージにより水素を添加して応力腐食割れ性を調べることが活発になっている⁽³²⁾。

図 3 Al-6%Zn-3%Mg 合金を 323 K の飽和水蒸気中に 15 日間 (1.3 Ms) 放置した後、 10^{-3} Pa の真空中で引張試験した時の荷重 - 伸び曲線と水素の放出の関係⁽³¹⁾。

以上のようにアルミニウム合金中に水素が吸収され応力腐食割れに関与することは明らかになってきたが、水素がどのように存在しているかはあまりわかっていない。一般には金属表面または金属内部において水素の電氣的に中性な原子がいかなる程度であれ安定に存在することはあり得ないとされている⁽³³⁾。大西ら⁽³⁴⁾は Al-8% Mg 合金でのカソードチャージによる水素添加後、X 線回折で格子定数を測定すると格子の膨張と半価幅の減少があることがわかり、半価幅の減少は水素の浸透により母格子の格子歪が緩和されることによるものと考えた。

そして各格子面の歪の状態から八面体位置と四面体位置に存在し、前者の位置に存在する水素は常温で拡散するものと推定している。これらの結果より、水素原子は励起状態にあって部分的に電離した状態ではないかと考えられる⁽³³⁾。いずれにしても各合金あるいは析出状態では異なった寄与をし、一定の相互作用力で金属原子と結合し、またこのように結合した状態が応力腐食割れの原因となるのであろう。

最後に水素が吸収されるとどうして粒界脆化するかであるが、上記の大西ら⁽³⁴⁾は粒界を優先浸透してきた水素がき裂先端に濃縮し脆化域をつくると考えている。Scamans⁽³⁵⁾も応力腐食割れ破面の観察から、割れ先端の溶解や水素によりできたボイドの凝集による割れというより、むしろ水素の粒界拡散やトラッピングにより粒界が分離して割れると考えた。Alani ら⁽³⁶⁾、Christodoulou ら⁽³⁷⁾も粒界析出物は水素をトラップしてガス状水素を発生させるが、これらが割れの直接の原因ではないと述べている。さらに Viswandham ら⁽³⁸⁾は Al-Zn-Mg 合金ではマグネシウムが粒界偏析している実験データから Mg-H 結合が形成されるためであろうとしている。他の合金系での応力腐食割れも含めて統一的に理解するためには、化学結合の観点からの研究が必要になっているものと考えられる。

(c) 温 度

Al-Zn-Mg 合金は低温になればなる程強度は上昇するが伸びは低下して低温脆性を示す。図 4⁽³⁹⁾は 7N01 合金、5083 合金、Zn/Mg 量比を逆にした逆転型 3 元合金 (Al-4.5%Mg-1.5%Zn) 厚板溶接部の低温における破壊靱性を大型 Deep-Notch 試験により評価した結果である。7N01 合金は 5083 合金より高い強度が得られるが、

図 4 7N01, Al-Mg-Zn および Al-Mg-Mn (5083) 合金溶接部の破壊応力と温度の関係⁽³⁹⁾。

143 K ぐらいより破壊応力が急激に低下し、顕著な粒界破壊が生じる。他の合金系に比べて、Al-Zn-Mg 系合金がこのように明確な低温脆性を示す理由は現在のところ明らかでない。今後アルミニウム合金の低温での塑性変形ならびに破壊に関する系統的研究が必要になっている。なお Welpmann ら⁽²²⁾はより高温になれば伸びが上昇するのを、粒界近傍の PFZ 内で強く変形を受けた部分が動的回復を起こすためと考えている。

3. 粒界破壊の防止

時効析出型アルミニウム合金の粒界脆化の具体的な防止法については別の解説⁽¹⁾を参考にして頂くとして重要な点を 2 つ述べてみる。

第 1 に結晶粒径、結晶粒形状の影響である。一般に等軸晶ほど、また結晶粒径が大きい程粒界破壊しやすいために、遷移元素を添加して再結晶を防止したり再結晶粒を微細化することが多い。図 5⁽⁴⁰⁾は Al-0.55%Mg-0.75%Si 合金に遷移元素の Zr, Cr, Mn, V, Cu を微量添加した結果である。Zr, Cr, Mn を添加することにより押出材の結晶粒は亜結晶粒を有する繊維状組織となる。この組織のなりやすさは添加量、均質化熱処理条件によって変化する。一方 V, Cu 添加では結晶粒の形状は変化せず、Cu のように伸びを低下させる場合もある。この傾向は Al-6%Zn-1.8%Mg 合金に Cu や Ag を添加した場合も同様である⁽⁴¹⁾。この原因はあまり解明されていない。Cu, Ag いずれも粒内や粒界析出に影響を及ぼす元素で、この方面からの研究が必要となっている。

図 5 Al-0.55%Mg-0.75%Si 合金の伸びと焼入冷却速度の関係に及ぼす添加元素の影響⁽¹⁾⁽⁴⁵⁾。

以上のように繊維状組織をもたせた合金では伸びの改善はもちろん耐応力腐食割れ性にも優れていることが明らかになっている。しかしながら、組織に異方性が生じやすいために肉厚方向での伸び、耐応力腐食割れ性には問題が残っている。そのため実用の Al-Zn-Mg 合金には微量の Cu を添加して肉厚方向の耐応力腐食割れ性を若干向上させている⁽⁴²⁾。

第 2 に加工熱処理方法による伸びの改善である。宇野ら⁽⁴³⁾は Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu

合金の延性と破壊特性に及ぼす加工熱処理の効果を系統的に調べ、Al-Zn-Mg 合金では焼入れ後冷間加工しその後焼戻し処理した時の伸びは、冷間加工しない場合の最高強度域での 1% の伸びに比べて 7~10% と増加し、破壊形態も粒界破壊から粒内破壊へと移行することを明らかにした。

図 6 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金の降伏応力に及ぼす冷間加工の影響⁽⁴⁸⁾。(733 K 焼入→冷間加工→393 K 時効)

図 7 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金の引張試験後の破面⁽⁴⁸⁾。

- (a) 焼入状態
- (b) 393 K-166.8 ks 時効
- (c) 20%冷間加工後 393 K-172.8 ks 時効
- (d) 50%冷間加工後 393 K-172.8 ks 時効

図 8 Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を 773 K より水焼入れ後、室温で 50% の圧延加工を加え、さらに 393 K で 86.4 ks 時効した試料の電顕組織⁽⁴⁸⁾。(→矢印が粒界)

かにした。この時の耐力と伸びの変化を図 6 に、破面の様子を図 7 に示す。また冷間加工後焼戻し処理した材料では、粒内析出物が若干大きくなり、一方粒界では粗大な粒界析出物も PFZ もほとんどなくなっていることが図 8 からわかる。このように焼入後の冷間加工により粒界近傍まではほぼ均一に析出させておくと、粒界析出物が少なくなり粒界変形を阻害する要因が減少し、一方粒内析出物も大きくなるため粒内変形が容易になり粒内破壊タイプへと移行する。

以上述べた 2 つの方法は粒界を小傾角粒界にするか、あるいは粒界近傍に変形を与えて粒界析出物を抑制することで延性の向上が行なわれている例である。また押出材の場合には押出時の冷却速度をコントロールすることにより粒界析出物を抑制することもおこなわれている。

4. お わ り に

時効析出型アルミニウム合金は時効析出処理によって強度を得ているが、この反面、結晶粒界に析出を伴うために延性の低下や粒界破壊の原因ともなっている。また合金系によっては水素が粒界でトラップされ金属原子と結合するために、結晶粒界での塑性変形能力を失ったり、あるいは粒界の結合エネルギーの低下となって、応力腐食割れの原因ともなっている。これらの機構についてはまだまだ今後の研究に待つことが多い。これからは 2. で述べたような各要因、すなわち材料の内部構造(粒内・粒界析出、粒界構造、結晶粒径など)や変形速度、温度、環境といった外的条件との相互関係を考慮に入れて破壊現象あるいは粒界破壊を取り扱う必要がある。さらにこれらの相互関係を扱う上には、塑性変形を担っている金属結合あるいは他の結合をも含めた化学結合の観点にまでさかのぼることが必要であろう⁽⁴⁴⁾。すなわち時効析出による粒内、粒界での結合状態の変化や腐食環境中での粒界の結合状態の変化を明らかにし、さらにそれぞれの結合状態と塑性変形との関係を明らかにすることにより、何故粒界で破壊するのかという基本的な問題にも答えていくことが可能になるであろう。

文 献

- (1) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, **31** (1981), 195.
- (2) 馬場義雄: 日本金属学会会報, **17** (1978), 498.
- (3) 畑 栄一, 馬場義雄: 日本金属学会会報, **18** (1979), 478.
- (4) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 81.
- (5) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindtveit: Z. Metallk., **58** (1967), 28.
- (6) N. Ryum: Acta Met., **16** (1968), 327.
- (7) P. C. Varley, M. K. B. Day and A. Sendorek: J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 337.
- (8) P. N. T. Unwin and G. C. Smith: J. Inst. Metals, **97** (1969), 299.
- (9) M. Abe, K. Asano and A. Fujiwara: Met. Trans., **4** (1973), 1499.

- (10) A. J. Sendriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh: Trans. ASM, **62** (1969), 815.
- (11) P. N. T. Unwin and R. B. Nicholson: Acta Met., **17** (1969), 1379.
- (12) P. Doig and J. W. Edington: Br. Corros. J., **9** (1974), 220; Corrosion, **31** (1975), 347; Met. Trans., **6A** (1975), 943.
- (13) J. M. Chen, T. S. Sun, R. K. Viswanadham and J. A. S. Green: Met. Trans., **8A** (1977), 1935.
- (14) M. Raghavan: Met. Trans., **11A** (1980), 993.
- (15) 木村 宏: 金属物理セミナー, **4** (1980), 261; **5** (1981), 113.
- (16) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met., **24** (1976), 817.
- (17) G. Ludtka and D. E. Laughlin: Acta Met., **13A** (1982), 411.
- (18) J. Aucote and D. W. Evans: Metal Sci., **12** (1978), 57.
- (19) E. P. Butler and P. R. Swann: Acta Met., **24** (1976), 343.
- (20) R. Gonsky and P. Furrer: Met. Trans., **12A** (1981), 121.
- (21) M. Gräf and E. Hornbogen: Acta Met., **25** (1977), 883.
- (22) K. Welpmann, A. Gysler and G. Lütjering: Z. Metallk., **71** (1980), 7.
- (23) ASTM, STP 665, (1979).
- (24) 安倍 睦, 大内権一郎, 浅野和彦, 藤原 明: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1161.
- (25) 村上陽太郎: 軽金属, **31** (1981), 748.
- (26) A. W. Thompson: Mater. Sci. Eng., **43** (1980), 41.
- (27) M. O. Speidel et al.: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2., Plenum Press, New York, (1972), 115; *Hydrogen in Metals*, ASM, (1974), 249; Met. Trans., **6A** (1975), 631.
- (28) R. J. Gest and A. R. Troiano: Corrosion, **30** (1974), 274.
- (29) W. Gruhl: 軽金属, **21** (1971), 46.
- (30) D. Brungs und W. Gruhl: Werkstoffe und Korrosion, **20** (1969), 314.
- (31) G. M. Scamans, R. Alani and P. R. Swann: Corros. Sci., **16** (1976), 443.
- (32) J. Albrecht et al.: Met. Trans., **10A** (1979), 1759; **13A** (1982), 235.
- (33) N. A. ガラクチノワ: 金属内の水素, 日ソ通信社, (1972).
- (34) 大西忠一ら: 軽金属, **27** (1977), 367, 473; **28** (1978), 123; **30** (1980), 551, 560; **31** (1981), 386.
- (35) G. M. Scamans: Aluminium, **58** (1982), 332; Met. Trans., **11A** (1980), 846.
- (36) R. Alani and P. R. Swann: Br. Corros. J., **12** (1977), 80.
- (37) L. Christodoulou and H. M. Flower: Acta Met., **28** (1980), 481.
- (38) R. K. Viswanadham, T. S. Sun and J. A. S. Green: Met. Trans., **11A** (1980), 85.
- (39) 福井利安, 竹島義雄, 中村 授, 馬場義雄: 軽金属, **25** (1975), 459.
- (40) 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属学会第 54 回春期大会講演概要, (1978), 91.
- (41) Y. Baba: Trans. JIM, **11** (1970), 404.
- (42) 福井利安, 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属, **28** (1978), 57.
- (43) 宇野照生, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **42** (1978), 388; **44** (1980), 624; **45** (1981), 405; 軽金属, **26** (1976), 347.
- (44) 水島三一郎, 市嶋 勲: 化学と工業, **19** (1966), 1320; **20** (1967), 48.