

高力ボルト鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし組織*

坂本 芳一** 高尾 慶蔵*** 大 瀨 一 見***

Effects of Quenched and Tempered Microstructures on Diffusion of Hydrogen in High Tensile Strength Bolt Steel

by

Yoshiichi SAKAMOTO, Keizo TAKAO and Hitomi ŌBUCHI

(Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

The effects of quenched and tempered microstructures on the diffusion coefficient and solubility of hydrogen in high tensile strength bolt steel have been investigated by means of the electrochemical permeation technique. The results obtained are as follows :

(1) The diffusion coefficient was minimum when the steel had the as-quenched martensitic structure or the low temperature tempered martensite, and it increased with increasing tempering temperature. The mixed structure of ferrite and lamellar pearlite obtained by furnace cooling from a temperature above A_{c3} gave a higher diffusion coefficient than the tempered spheroidal pearlite. On the other hand, the solubility of hydrogen showed a behavior opposite to the diffusion coefficient.

(2) The low diffusion coefficient and high solubility are attributed predominantly to hydrogen trapping at the lattice imperfections, such as dislocations and faults etc., which were introduced by martensitic transformation during quenching.

(3) With regard to the effect of cathodic current density, *i.e.*, the hydrogen concentration directly below the surface on hydrogen diffusion in tempered steel, the diffusion coefficient hardly depended upon the hydrogen concentration but the solubility of hydrogen increased up to a certain value with increasing cathodic current density. On the other hand, the hydrogen permeation current efficiency decreased with increasing cathodic current density.

(4) The activation energies for hydrogen diffusion in the tempered martensite, tempered fine and/or spheroidal pearlites in the temperature range of 6 to 61°C, were almost constant (about 8.1 kcal/mol) but the pre-exponential factor increased with tempering temperature. The heats of solution of hydrogen in the tempered martensite and tempered pearlites were almost the same (about -10.3 kcal/mol), indicating the exothermic reaction. However, the pre-exponential factor decreased with increasing tempering temperature.

(Received Jan. 25, 1980)

キー・ワード：高力ボルト鋼，水素拡散，焼入れ焼もどし組織

1 緒 言

鉄鋼材料の遅れ破壊が問題となる典型的な例の一つに橋梁などに用いられている高力ボルト鋼がある。

遅れ破壊は鋼の合金元素，強度，熱処理など材料の組織である内的因子と水素を供給する環境，応力状態などの外的因子とが相互に、かつ複雑に絡み合っている¹⁾ので、鋼中の水素が破壊に至るまでのどの過程で、どのように作用しているかが明確に把握できないのが現状である。したがって高力ボルト鋼の遅れ破壊の潜

伏期の機構についても未だ必ずしも明らかであるとはいえない^{2)~4)}。このように遅れ破壊現象は複雑であるが、鋼中の水素の拡散^{5)~8)}、溶解挙動に律速されていることは明らかであるので、その機構解明には先ず鋼中の水素の拡散速度およびトラップサイトを把握しておくことが重要である⁹⁾¹⁰⁾。

著者らはこのような観点に基づき、これまで数多くの鋼中の水素の拡散挙動と焼入れ焼もどし組織との関係を検討してきた。その結果、水素のトラップサイトは個々の鋼によって異なるが、大別して次の二つが考えられた。一つは焼入れ時のマルテンサイトあるいはベイナイト変態によって導入された転位などの格子欠陥

* 原稿受理 昭和55年 1月25日

** 正 会 員 長崎大学工学部 長崎市文教町

*** 長崎大学工学部 長崎市文教町

におけるトラップ作用であり, 他は焼もどし時に析出する分散型セメンタイト相と母相フェライト相との界面¹¹⁾におけるそれである。また, 2次硬化鋼および析出硬化型の鋼の場合¹²⁾は, 炭化物あるいは金属間化合物の析出時に母相の界面周囲に導入される転位などの格子欠陥がトラップサイトとして作用するものと考えられた。

本研究では焼入れ焼もどした高力ボルト鋼中の水素の拡散係数および溶解量を電気化学的透過法を用いて測定し, 同時に結晶粒の微視的格子ひずみをX線回折法で測定することによって高力ボルト鋼の水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし組織の影響を検討することとした。

2 実験方法

2.1 試片の調製

供試材は市販の径 25 mmφ の高力ボルト鋼棒であり, その化学組成を Table I に示す。

Table I. Chemical composition of high tensile strength bolt steel used. (wt.%)

C	Si	Mn	Cr	P	S	Al	B
0.19	0.17	0.82	0.68	0.020	0.013	0.065	28 ppm

試片の採取はその長手方向に直角に厚さ 1 mm×24 mmφ に切り出し, 機械研削後エメリー紙で 0/4 まで研磨した。熱処理は温度 900℃, 1 hr 保持後油焼入れし, 次いで温度 100~650℃の所定温度で 1 hr 保持後, 空冷によって焼もどした。さらに焼入れ焼もどし組織との比較のために温度 900℃, 1 hr 炉冷の焼なまし試片についても実験した。なお加熱はいずれも真空中で行った。また試片はすべて実験直前に電解研磨を数分間施して光沢面とし, 次いで水素透過実験で陽極面となる側には陽極の溶解および不働態化を防ぐために厚さ 0.2 μm の Pd めっきを施した。なお試片の最終厚さは 0.85~0.95 mm であった。

2.2 水素透過曲線の測定法

水素透過速度の測定は電気化学的透過法¹³⁾を用いて行った。その条件は次のとおりである。陰極液は 0.9 vol. % H₂SO₄+2.5 mg/H₂SeO₃ 溶液, 陽極液は 0.1 N-NaOH 溶液, 浴温度は水素拡散の温度依存性の実験を除けば 25±1℃とし, 陰極電流密度は水素拡散の陰極電流密度依存性の実験を除けば $i_c=1.0 \text{ mA/cm}^2$ とした。陽極面における水素原子のイオン化設定電位は -450 mV vs. SCE とした。なお陰極分極時の電位測定は飽和カロメル電極に対して行った。

水素透過曲線から拡散係数 (D), および陰極表面直下の水素濃度 (C) の算出は透過曲線の定常透過電流値に達するまでの過渡部分について $\log(\sqrt{t} \cdot J_c)$ vs. $1/t$

の関係式¹⁴⁾を用いて行った。ここで J_c =水素透過電流密度, t =透過時間である。なお本研究では陰極表面直下の水素濃度 (C) を便宜上, 以下, 水素溶解量 (C) と呼称することにする。

2.3 微視的格子ひずみの測定

水素拡散に及ぼす焼入れ焼もどし微細組織の影響を調べるために結晶粒の微視的格子ひずみをX線回折法で測定した。CoK α 線を用いて得た α 相の {110}, {220} 回折線の半価幅を測定し, $(\beta \cos \theta / \lambda)^2$ vs. $(\sin \theta / \lambda)^2$ の関係式¹⁵⁾によって微視的格子ひずみ (ϵ) を算出した。ここで β は補正した半価幅 ($\beta^2 = B^2 - b^2$) であり, B は測定試片の回折線の半価幅, b は標準試片のそれである。また λ は波長である。

つぎに微小ビッカース硬度計による硬度測定は荷重 300 g で 30 s 間保持して行った。

3 結果および考察

3.1 焼もどし温度の影響

水素の拡散係数および溶解量に及ぼす焼もどし温度の影響を陰極電流密度 $i_c=1.0 \text{ mA/cm}^2$ で測定した結果を Fig. 1 に示す。拡散係数は焼入れたままのマルテンサイト組織および低温での焼もどしマルテンサイト組織では小さく, $D=5.6\sim 7.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり, 焼もどし温度の上昇とともに微細パーライト, 球状パーライト組織になるにつれてそれは増大する。温

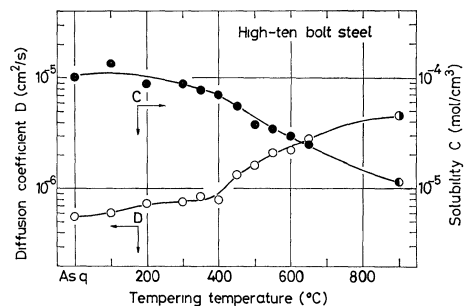


Fig. 1. Effect of tempering temperature on diffusion coefficient and solubility of hydrogen in High-ten bolt steel. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

度 900℃, 1 hr 炉冷で得たフェライトと層状パーライトの混合組織の拡散係数は約 $D=4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり, 温度 650℃で焼もどした球状パーライト組織におけるそれよりも大きい。一方, 水素の溶解量は拡散係数と大逆の関係にあり, 焼入れマルテンサイト組織では大きく, 焼もどし温度の上昇とともに減少する。

Fig. 2 には微視的格子ひずみおよび硬度に及ぼす焼もどし温度の影響を示す。微視的格子ひずみと硬度とは同様な傾向を示し, 焼入れたままのマルテンサイトおよび低温での焼もどしマルテンサイト組織では大

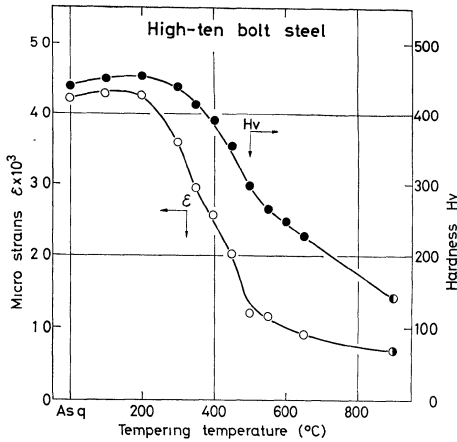


Fig. 2. Effect of tempering temperature on micro lattice strains and hardness for High-ten bolt steel. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

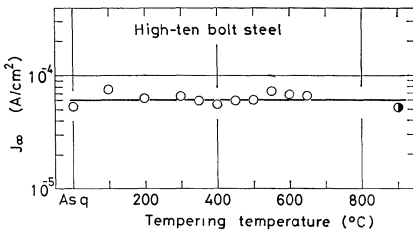


Fig. 3. Effect of tempering temperature on steady state permeation current density in High-ten bolt steel. $L=9 \times 10^{-2}$ cm. Half-filled symbol shows furnace cooling process without quenching.

大きく、焼もどし温度の上昇とともに減少する。

定常状態の透過電流密度 $J_{\infty} = F \cdot D \cdot C / L$ と焼もどし温度との関係を Fig. 3 に示す。ここで試片の厚さは $L = 9 \times 10^{-2}$ cm を基準とした。 J_{∞} は焼もどし温度に関係なく、測定誤差範囲内では約 $J_{\infty} = 6.2 \times 10^{-5}$ A/cm² で一定である。つまり J_{∞} は焼もどし組織に依存しないことがわかる。

以上の結果から水素のトラップ作用と焼もどし組織との関係を考察してみる。焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥によるトラップ作用は Fig. 1, 2 から類推できるように低い焼もどし温度ではほとんど一定であるが、焼もどし温度 300°C 以上では減少する。一方、焼もどしの第 1～3 段階では ϵ 炭化物の析出を経てセメントタイトの析出が起り、析出した微細セメントタイトと母相フェライトとの界面積は一般に温度 260～360°C の焼もどしの第 3 段階で最大になるものと考えられる¹⁸⁾。さらに第 4 段階では微細セメントタイトは大きな粒子に凝集粗大化し、それに伴って界面積が減少するために溶解量は減少し、逆に拡散係数は増大する。したがって Fig. 1 に示し

た溶解量の変化からわかるように本鋼の場合、焼もどし時の微細セメントタイトと母相フェライト相との界面におけるトラップ作用は、結果的には焼入れ時に導入された転位などの格子欠陥によるトラップ作用よりも小さいことがわかる。ここで水素のトラップ作用に及ぼす焼もどしの第 1 段階における ϵ 炭化物の析出および第 2 段階での残留オーステナイトの分解による ϵ 炭化物の析出による相界面の影響は、同様に結果的には重要でないことを示している。つまり ϵ 炭化物の析出はセメントタイトのそれに比して母相との整合性 (coherency) が強い¹⁹⁾ため、焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥によるトラップ作用の中に包含されてしまって、その効果が重畳されているように考えられる。

上述のように本高力ボルト鋼の焼入れ焼もどし組織における水素のトラップ作用は以前に報告した構造用炭素鋼中のそれと比較的類似しており、構造用強じん合金鋼のそれとは異っている。構造用強じん鋼の場合は焼もどし温度 300～400°C で拡散係数は極小値を、逆に溶解量は極大値を示した。このことは焼もどしの第 3 段階で析出する微細セメントタイトと母相フェライトとの界面が水素のトラップサイトとして支配的に作用するものと考えた。ではなぜ、構造用強じん合金鋼の場合、炭素鋼の場合と異って微細セメントタイトと母相フェライトとの界面近傍におけるトラップ作用が支配的になるかについて詳細は明らかでないが、結果的には合金元素の相違によるセメントタイトの構造変化に基づく母相との整合性の増大、また寸法、形状、分布などの変化に基づく相界面積の増大によるものと考えられる。

3・2 陰極電流密度の影響

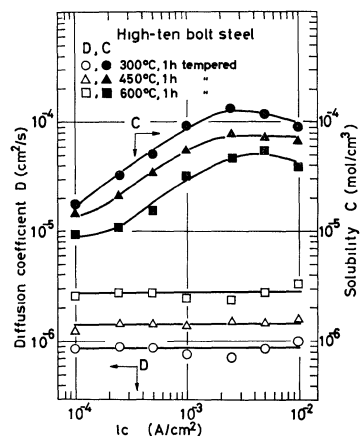


Fig. 4. Effect of cathodic current density on diffusion coefficient and solubility of hydrogen in High-ten bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

温度 300, 450 および 600°C でそれぞれ 1 hr 焼もどした焼もどしマルテンサイト, 微細パーライトおよび球状パーライト組織中の水素の拡散係数, 溶解量に及ぼす陰極電流密度の影響を調べた結果を Fig. 4 に示す. 拡散係数はいずれの焼もどし組織の場合も陰極電流密度, つまり陰極表面直下の水素濃度によらず, ほぼ一定であり, 水素の透過過程は拡散律速であることがわかる. 一方, 溶解量 (C) は陰極電流密度 $i_c = 2.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ の範囲では i_c とともに約 $C \propto i_c^{0.6-0.7}$ なる関係で増大し, 一般に金属中への気相水素の溶解の場合の Sievert の法則, つまり $C = k \cdot p^{1/2}$ の関係と類似しているが, 水素分圧 p と陰極電流密度との間には一対一の関係はない. ここで k は Sievert 定数. またそれ以上の陰極電流密度では大約一定か, 若干減少する傾向がある. さらに同一電流密度では焼もどし温度が高いほど溶解量は小さいことがわかる.

定常状態の透過電流密度 (J_∞) と陰極電流密度との関係を Fig. 5 に示す. J_∞ の陰極電流密度依存性は低

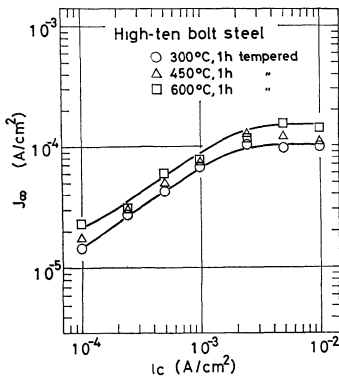


Fig. 5. Relation between J_∞ and i_c for High-ten bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

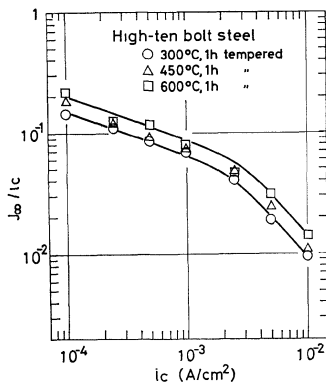


Fig. 6. Effect of cathodic current density on hydrogen permeation current efficiency in High-ten bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

電流密度側では焼もどし組織によらず溶解量の場合と同様な関係がある. 高電流密度側では J_∞ は約一定となる.

Fig. 6 には水素の透過電流効率 (J_∞/i_c) と i_c との関係を示す. $i_c = 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ で J_∞/i_c は約 15~21% を示し, 陰極電流密度が高くなるにつれて減少することがわかった.

Fig. 7 には定常状態の透過電流密度と陰極電位 (E_{NHE}) との関係を示す. 陰極電位 $E_{NHE} = -290 \sim -380 \text{ mV}$ の範囲では $-\partial E/\partial \ln J_\infty$ の値は約 120 mV であるが, 高過電圧側では $-\partial E/\partial \ln J_\infty \approx \infty$ の関係が認められる.

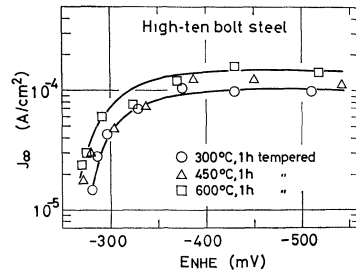


Fig. 7. Relation between steady state permeation current density and cathodic potential for High-ten bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

従来, 純鉄および軟鋼板上での水素の電極反応機構は過電圧, 水素イオン濃度あるいは不純物添加の有無の相違などによって必ずしも明確ではないが, 陰分極挙動および水素の電気化学的透過法から得られる知見によれば放電反応と再結合反応の速度が等しく, 律速段階は H^+ の放電段階にある“放電律速—再結合対 (Coupled discharge-recombination)”型機構が有力である。^{20)~23)}

いま水素の吸着様式を Langmuir 型と仮定すると, 上述の機構の場合, 理論的には $-\partial E/\partial \ln i_c = (2RT/F)_{25^\circ\text{C}} \approx 120 \text{ mV}$, $J_\infty \propto \text{const} \cdot i_c^{1/2}$, $-\partial E/\partial \ln J_\infty = (4RT/F)_{25^\circ\text{C}} \approx 240 \text{ mV}$ および $\log J_\infty \propto \text{const} - 1/2 \text{ pH}$ などの関係式が成り立つことになる. しかし本実験の焼もどし高力ボルト鋼の場合において, 上述の理論式との対応関係は見られない. さらに水素の吸着様式を Temkin 型と仮定した理論式との対応関係についても本鋼の場合, 明らかでない. したがって従来フェライト組織である純鉄あるいは軟鋼上で推定されている“放電律速—再結合対”機構では焼もどし高力ボルト鋼上での水素の電極反応機構は説明できない. このことは本鋼の場合, 組織的には焼もどしマルテンサイト, 微細パーライトおよび球状パーライト組織であるため組成ないし組織の相違によるものと考えられる.

3・3 温度依存性

温度 300, 450 および 600°C で、それぞれ 1 hr 焼もどした試片中の水素の拡散係数および溶解量の温度依存性を測定温度 6~61°C の範囲で、陰極電流密度 1.0 mA/cm² で測定した結果をそれぞれ Fig. 8, 9 に示す。これらの温度依存式は次式で与えられる。

$$D = 5.6 \times 10^{-12} \exp[-8010 \pm 360(\text{cal/mol})/RT] \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$C = 2.6 \times 10^{-12} \exp[10340 \pm 370(\text{cal/mol})/RT] \quad (\text{mol}/\text{cm}^3)$$

温度 450°C で焼もどした微細パーライト

$$D = 9.6 \times 10^{-12} \exp[-8080 \pm 590(\text{cal/mol})/RT] \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$C = 1.5 \times 10^{-12} \exp[10290 \pm 640(\text{cal/mol})/RT] \quad (\text{mol}/\text{cm}^3)$$

温度 600°C で焼もどした球状パーライト

$$D = 1.3 \exp[-8060 \pm 650(\text{cal/mol})/RT] \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$C = 1.3 \times 10^{-12} \exp[10150 \pm 420(\text{cal/mol})/RT]$$

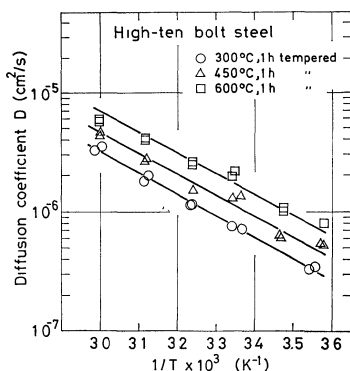


Fig. 8. Temperature dependence of diffusion coefficient for High-tensile bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

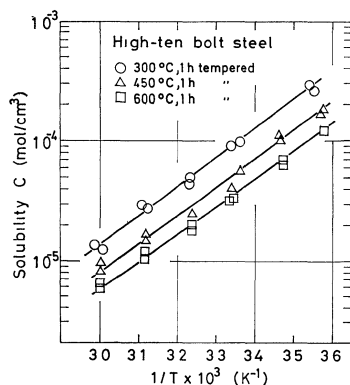


Fig. 9. Temperature dependence of solubility for High-tensile bolt steels tempered at various temperatures for 1 h.

(mol/cm³)

拡散の活性化エネルギーは焼もどし組織によらず、いずれも約 8.1 kcal/mol であるが、そのエントロピ項は焼もどし温度の上昇とともに増大する。一方、溶解反応はいずれの試片も発熱反応で、その溶解熱は約 -10.3 kcal/mol である。またそのエントロピ項は焼もどし温度の上昇とともに減少する。

ここで焼なました純鉄および炭素含有量が約 0.15% 以下の軟鋼中の水素の拡散係数が室温付近で約 $D = 5 \sim 8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であり、拡散の活性化エネルギーが約 2 kcal/mol であることを考えると高力ボルト鋼の焼もどし組織中の拡散係数は低く、活性化エネルギーはかなり大きいことがわかる。また PC 鋼の焼もどしパーライト組織と比較するとその拡散の活性化エネルギーは約 9 kcal/mol であり、本鋼のそれと比較的一致しているが、エントロピは本鋼の場合の方が少し小さい。また $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の焼もどしマルテンサイト組織中の拡散の活性化エネルギーは約 5.5 kcal/mol であり、本鋼の場合よりも小さく、そのエントロピ項も約 2 オーダー小さい。したがって上述の焼入れ焼もどし鋼の場合、拡散の活性化エネルギーが小さいほどそのエントロピ項は小さいことがわかる。水素の溶解量については焼なました純鉄および軟鋼中のそれが室温付近で約 $C = 1 \times 10^{-7} \text{mol}/\text{cm}^3$ であり、溶解熱は吸熱反応で、4.2~6.4 kcal/mol であることを考えると焼もどし高力ボルト鋼中の水素の溶解量は非常に高く、しかも発熱反応的に溶解吸蔵する。また焼もどしパーライト組織の PC 鋼および焼もどしマルテンサイト組織の $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼中の水素溶解について同様に測定した結果、溶解様式はいずれも発熱反応の溶解であり、溶解熱は前者で約 -13 kcal/mol、後者では約 -16.6 kcal/mol であった。さらにそのエントロピ項は溶解熱が小さい鋼ほど小さいことがわかった。この発熱の溶解吸蔵反応は焼なました軟鋼およびニッケルを冷間加工すると水素の溶解吸蔵様式が吸熱反応から発熱反応に変化することと類似している。この冷間加工した試片の発熱溶解反応は刃状転位の周りの応力場に優先的に溶解している水素原子の化学ポテンシャルが平衡状態にあると仮定すれば定性的に説明できる。しかし本鋼のように溶解吸蔵領域として転位のほかにセメンタイトとフェライトとの相界面が支配的である場合の溶解量の温度依存性の機構については今後、検討する必要がある。

4 結 言

高力ボルト鋼中の水素の拡散係数、溶解量に及ぼす焼もどし温度および陰極電流密度の影響ならびに温度依存性を電気化学的透過法を用いて検討した。それらは次のように要約される。

- (1) 拡散係数は焼入れたままのマルテンサイト組織

および低温での焼もどしマルテンサイト組織では小さく、焼もどし温度の上昇とともに微細パーライト、球状パーライト組織になるにつれてそれは増大する。また完全焼なましで得たフェライトと層状パーライトとの混合組織における拡散係数は焼もどし球状パーライト組織よりもさらに大きい。一方、水素の溶解量は拡散係数の場合と大逆の関係にある。それゆえ定常状態の透過電流密度は焼もどし組織に依存せず、ほぼ一定である。

(2) 焼入れ焼もどし組織における水素のトラップ作用は焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された転位などの格子欠陥が支配的であり、焼もどし時に母相フェライトと非整合に析出するセメント相の界面におけるトラップ作用は小さい。

(3) 焼もどしマルテンサイト、焼もどし微細パーライトおよび球状パーライト組織中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼす陰極電流密度の影響を調べた結果、拡散係数はいずれの組織の場合も陰極電流密度、つまり陰極表面直下の水素濃度によらずほぼ一定であり、透過過程は拡散律速である。一方、溶解量は陰極電流密度とともに増大するが、ある電流密度以上では大逆一定か、若干減少する。さらに水素の透過電流効率は陰極電流密度の増大とともに減少する。

(4) 焼もどしマルテンサイト、焼もどし微細パーライトおよび球状パーライト中の水素の拡散係数、溶解量の温度依存性を測定温度6~61℃の範囲で調べた結果、拡散の活性化エネルギーは焼もどし組織によらず約8.1 kcal/molであり、そのエントロピー項は焼もどし温度の上昇とともに増大する。一方、溶解反応はいずれの組織も発熱反応で、その溶解熱は約-10.3 kcal/molであり、それらのエントロピー項は焼もどし温度の上昇とともに減少する。

終りに本研究で用いた高力ボルト鋼棒をご提供頂いた日鉄ボルテン(株)に感謝致します。

(昭和54年5月18日 腐食防食協会'79春期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 例えば、菊田米男, 荒木孝雄, 落合真一郎, “水素による遅れ破壊の機構”, p.125 (1975), 鉄鋼基礎共同研究会
- 2) 南雲道彦, 門田安弘, 同上, p.149 (1975).
- 3) 寺崎富久長, 中里福和, 同上, p.169 (1975).
- 4) 鈴木信一, 同上, p.179 (1975).
- 5) 例えば, Troiano A. R., Trans. ASM., **52**, 54 (1960).
- 6) Farell, K., and A. G. Quarrell, J. Iron & Steel Inst., **202**, 1002 (1964).
- 7) Graville, B. A., R. G. Baker, and F. Watkinson, Brit. Weld. J., **14**, 337 (1967).
- 8) 大谷南海男, 鉄と鋼, **60**, 304 (1974).
- 9) Sakamoto, Y., K. Takao, and S. Tokumitsu, Trans. JIM, **18**, 603 (1977).
- 10) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 防食技術, **27**, 641 (1978).
- 11) Sakamoto, Y., and U. Hanada, Trans. JIM, **18**, 466 (1977).
- 12) 坂本芳一, 長谷一徳, 日本金属学会誌, **43**, 190 (1979).
- 13) 例えば, McBreen, J., L. Nanis, and W. Beck, J. Electrochem. Soc., **113**, 1218 (1966).
- 14) Sakamoto, Y., and T. Mantani, Trans. JIM, **17**, 743 (1976).
- 15) Wagner, C. N. J., and E. N. Aqua, “Advances in X-Ray Analysis”, **7**, 46 (1964).
- 16) W. Hume-Rothery, “The Structure of Alloys of Iron-An Elementary Introduction”, Chapt. 9, Pergamon Press Ltd., (1966).
- 17) 日本鉄鋼協会編, “改訂5版 鋼の熱処理”, p.62 (1969) 丸善
- 18) Newman, J. F., and L. L. Shreir, J. Iron & Steel Inst., **207**, 1369 (1969).
- 19) 藤田英一, 鉄と鋼, **72-A23**, 23 (1972).
- 20) Devanathan, M. A. V., and Z. Stachurski, J. Electrochem. Soc., **111**, 619 (1964).
- 21) J. O'M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis, J. Electrochem. Soc., **112**, 1025 (1965).
- 22) Beck, W., and P. Fischer, Corrosion Science, **15**, 757 (1975).
- 23) 坂本芳一, 東 克則, 福田幸洋, 三浦 晃, 長崎大学工学部研究報告, 第12号, 65 (1979).
- 24) 例えば, McBreen, J., and M. A. Genshaw, “Proc. Conference, Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking”, p.51 (1967) NACE
- 25) Beck, W., J. O'M. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis, Proc. Roy. Soc., **A290**, 220 (1966).
- 26) Oriani, R. A., Acta Met., **18**, 147 (1970).
- 27) 浅野 滋, 藤島芳雄, 大谷南海男, 日本金属学会誌, **37**, 301 (1973).
- 28) Sakamoto, Y., and J. Eguchi, “Proc. 19th Japan Congress on Materials Research”, p.91 (1976).
- 29) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 山口洋二, 防食技術, **29**, 330 (1980).
- 30) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 清水清文, 材料, **28**, 177 (1979).
- 31) Gonzalez, O. D., Trans. Metall. Soc. AIME, **245**, 607 (1969).
- 32) Sakamoto, Y., and A. Miura, Reports of Facul. of Eng., Nagasaki Univ., No.13, 109 (1979).
- 33) Chou, Y. T., and J. C. M. Li, “Proc. Symposium on the Interaction between Dislocations and Point Defects” (1968) Harwell
- 34) J. O'M. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan and F. S. Williams, Acta Met., **19**, 1209 (1971).