

# Ti-6Al-4V 合金の遅れ破壊挙動に及ぼす 金属組織の影響

高取 英男\*・千葉 喜寛\*・小倉 次夫\*<sup>2</sup>

## Effect of Microstructure on Sustained Load Cracking Behavior of Ti-6Al-4V Alloy

Hideo TAKATORI, Yoshihiro CHIBA and Tsugio OGURA

### Synopsis:

Sustained load cracking behavior of Ti-6Al-4V was studied by constant load testings and constant cross head speed tensile testings using compact tension specimens for four different microstructures. Annealed specimens and duplex annealed specimens showed stable crack growth without incubation time during constant load testings for initial  $K$  values which were considerably low, compared with  $K_{IC}$ , while beta annealed specimens and solution treated and aged specimens showed no such behaviors. In the stable crack growth, the rate of COD change decreased with decreasing the load. Fractography and micrography revealed that the stable crack propagation occurred with quasi-cleavage fracture of primary alpha phase. In constant cross head speed tensile testings, the fracture toughness of annealed specimen decreased with decreasing the cross head speed, while beta annealed specimens showed no such behavior. The stable crack growth of annealed specimen initiated at a stress intensity factor about half of  $K_{IC}$  at the lowest cross head speed.

**Key words:** Ti-6Al-4V; microstructure; fracture; fracture toughness; heat treatment; quasi-cleavage.

## 1. 緒 言

チタン合金はその比強度の高さより、構造用材料として魅力的な材料であり、その特性を可能な限り引き出すために強度と靱性の向上に対し多くの努力が払われてきている<sup>1)~5)</sup>。これらの検討の多くの対象とされている強度や平面歪み破壊靱性値は基本的には静的な機械的性質に属する。構造材としての実用性を考えると、このような静的な機械的性質とその使用環境との関わりを考慮する必要がある。最も一般的な大気中・常温という使用環境を想定したとき、遅れ破壊は、長時間使用される構造用材料の事故防止の観点から重要性の高い現象であり、事故防止の観点から考えると、この現象に対する知識の必要性は高い。

チタン合金の実用における遅れ破壊に起因する事故例は幸いにしてまだない<sup>6)</sup>。しかしながら、近年の用途の広がり、使用に際しての品質要求の高度化、その優れた特性のために部品としての重要性の高い部分に用いられ

ることが多いこと、等の点を考えると、疲労、クリープ等と並び、遅れ破壊のように特に環境の影響を受けやすい強度特性の理解はますます重要になってきている。

チタン合金でも特に実用的に重要な地位を持つ  $\alpha + \beta$  型合金については多くの研究がなされており、遅れ破壊の機構についてもいくつかのものが提案されている<sup>7)~14)</sup>。その多くは水素の遅れ破壊への寄与を指摘しているが、データ自体が各研究者によりばらつきの多いものとなっており、機構についても議論がわかれている。また、実用レベルでの遅れ破壊挙動を考慮した使用条件については明確な基準がない。この原因はいろいろ考えられるが、主たるものは以下の二つであると考えられる。第一にチタン合金が成分、加工プロセス、熱処理によりそのミクロ組織を大きく変化させ、また、代表的な組織成分である  $\alpha$  相と  $\beta$  相は水素に対する反応が大きく異なる<sup>15)</sup>にも関わらず、供試材における組織の評価を明確に行わずに実験を行うことが多い。第二にき裂の進展を促進させるために、水素量を強制的に実用材のレ

平成元年9月・3年4月本会講演大会にて発表 平成3年8月7日受付 (Received Aug. 7, 1991)

\* 日本鉱業(株)倉見工場 (Kurami Works, Nippon Mining Company)

\*2 日本鉱業(株)倉見工場 工博 (Kurami Works, Nippon Mining Company, 3 Kurami Samukawamachi Koza Kanagawa pref. 253-01)

ベル以上に高めた後に実験を行い水素の効果を確認する研究が多い<sup>13)14)16)</sup>。特に前者は、データのばらつきを大きくし、議論を複雑にしていると思われる。

本実験は、チタン合金の遅れ破壊挙動とその機構に対する理解を深めるための基礎データを得ることを目的とする。チタン合金としては実用的に最も多く用いられており、また、組織の選択肢も多い Ti-6Al-4V 合金を選びその遅れ破壊に及ぼす金属組織、負荷荷重、歪み速度の影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験はすべて Ti-6Al-4V 合金を用いて行った。化学成分を Table 1 に示す。真空アーク溶解により得た 740 mm 径のインゴットを鍛造、圧延により 32 mm<sub>t</sub> まで加工した。圧延は  $\alpha + \beta$  域でのクロス圧延としている。圧延ままの状態を機械加工により 32 mm × 70 mm × 70 mm のブロックを切り出し熱処理に供した。ただし、STA 材についてはこの寸法では焼入れが十分に入らないので板厚を機械加工により 15 mm としている。

熱処理は Table 2 に示す 4 種類とした。それぞれの熱処理材の金属組織を Photo. 1 に示す。なお、供試材にはその水素含有量を実用材レベル以上に高めるための特別な処理を施さなかった。

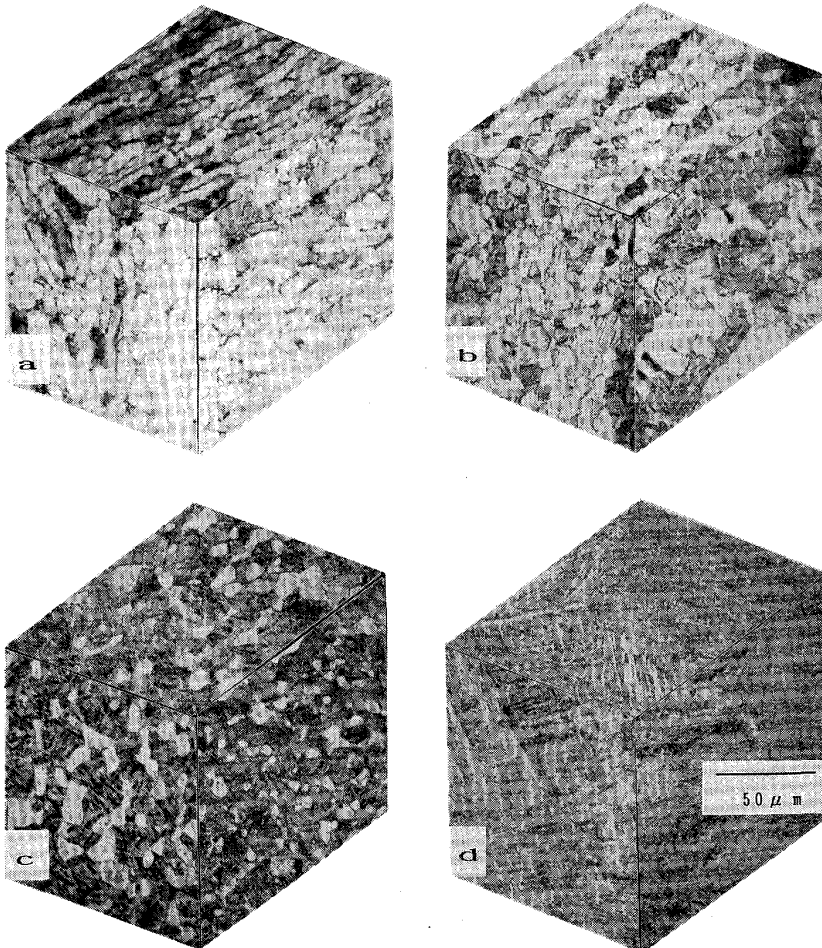
供試材は熱処理材から、ASTM E399 に定められた ITCT の破壊靱性試験片に加工した。STA 材については板厚を 12.5 mm としている。すべて切り出し方向はき裂の進展方向を圧延平行方向、応力負荷方向を圧延直角方向としている。これら試験片に疲労予き裂を導入した後試験に供した。

Table 1. Chemical composition (wt%).

Al	V	O	H	N	Fe	C
6.63	4.04	0.19	0.082	0.005	0.27	0.003

Table 2. Heat treatments conducted.

Anneal	AN	993 × 2h AC
Duplex anneal	DA	1 223 K × 2h AC + 993 K × 2h AC
STA	STA	1 238 K × 2h WQ + 811 K × 4h AC
Beta quench	BQ	1 323 K × 1h WQ + 993 K × 2h AC



a: AN b: DA c: STA d: BQ  
Photo. 1. Optical micrographs of materials used.

## 2.2 試験方法

試験としては定荷重負荷試験と定引張速度試験の2種類を行った。併せて通常の破壊靱性試験及び引張試験をも参考データを得るため実施した。

定荷重負荷試験は、Fig. 1 に示すように、試験片に定荷重を負荷し、その COD の時間変化を記録することにより行った。荷重レベルは、平面歪み破壊靱性値、 $K_{IC}$  を基準とし、その 60~90% の応力拡大係数が予き裂先端部にかかるものとした。試験は最長 168 h 行い、破断にいたらなかった場合には除荷し、引張試験機により強制的に破壊させ、破断に至った試験片と共に破面を観察した。

AN 材、DA 材については、一定時間荷重を負荷した後に試験片の断面組織観察を行い、き裂の進展経路と組織の関係を調べた。

定引張速度試験では、 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s} \sim 8.33 \times 10^{-8} \text{ m/s}$  の範囲の一定のクロスヘッド速度で引張試験をし、荷重-COD 曲線を求めた。いずれの引張速度に対しても、ASTM E399 に準じて 0.5% オフセット法による  $K_Q$  値を求めた。

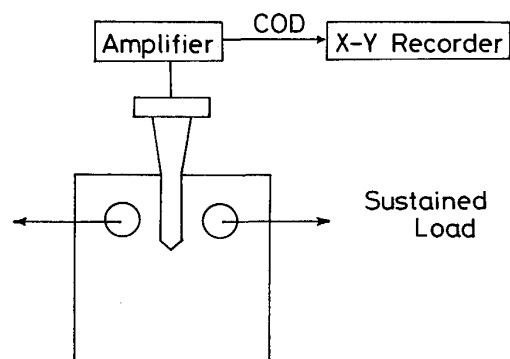


Fig. 1. Schematic illustration of sustained load testing.

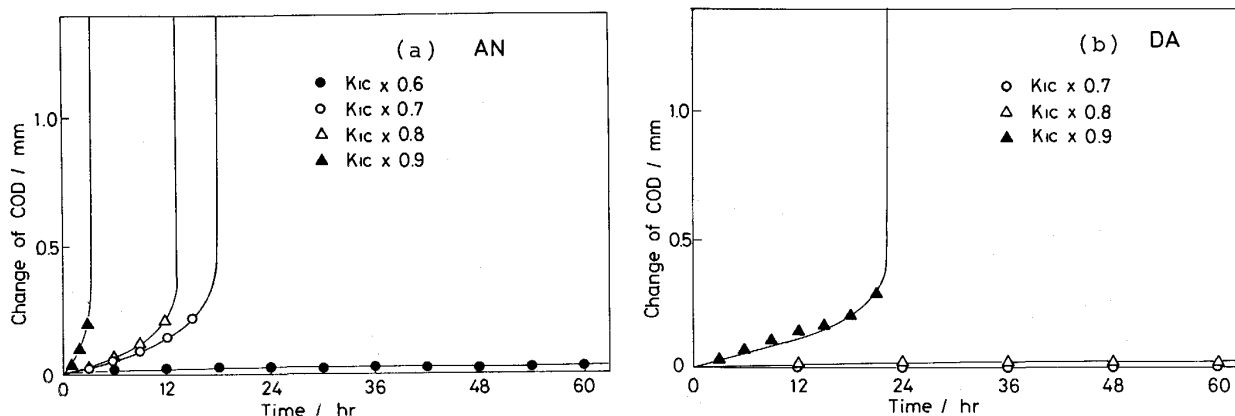


Fig. 2. Change of COD vs. time curves obtained by sustained load testings of (a)annealed and (b)duplex annealed Ti-6Al-4V for various loads.

また、AN 材に対しては、安定き裂の生成に対するしきい拡大応力値、 $K_{th}$ 、を求めるため、 $K_{IC}$  の 40, 50, 60, 70% まで  $8.33 \times 10^{-8} \text{ m/s}$  の速度で定引張速度試験を行った後、引張速度を  $1.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  に上げて試験片を破断させ、破面観察を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 平面歪み破壊靱性値および機械的性質

4 種類の熱処理材についてそれぞれ引張諸特性と、 $K_{IC}$  を求めた結果を Table 3 に示す。これら特性は一般の本合金でみられるものと良い一致を示した。

### 3.2 定荷重負荷実験結果

STA 材及び BQ 材は、 $K_{IC}$  の 90% に相当する荷重負荷直後に試験片が破断した。 $K_{IC}$  の 90% 未満に相当する荷重が負荷された場合には、両材とも負荷直後に微量の COD の変化を示した。その後、COD はほとんど変化しなかった。

AN 材では  $K_{IC}$  の 60~90% の範囲にわたり COD は時間と共に増加した。AN 材の COD 増加量-時間曲線を Fig. 2 (a) に示す。 $K_{IC}$  の 70~90% の荷重下では、AN 材は試験時間内に破断に至った。この COD の増加速度は時間と共に増大し、ある程度までは安定的に進む。COD 増加量がある値を超えると破壊が不安定破壊に移行するため、COD 増加速度は無限大となり破断に

Table 3. Tensile properties and fracture toughness of materials used.

	Tensile strength (MPa)	0.2% proof strength (MPa)	Elongation (%)	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
AN	990	919	15.0	67.9
DA	982	915	18.0	70.4
STA	1 209	1 121	12.6	52.4
BA	1 096	1 007	5.8	75.6

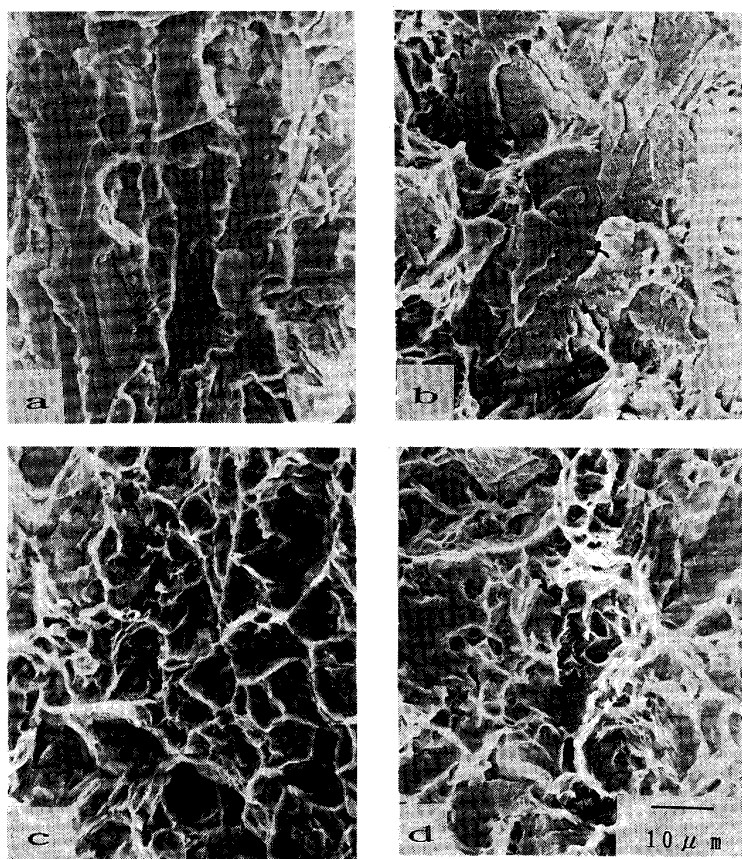


Photo. 2. SEM fractographs of Ti-6Al-4V alloy subjected to the sustained load testings, showing (a) stable and (b) unstable crack growth for the state AN, and (c) stable and (d) unstable crack growth for the state DA.

いたる。負荷荷重の増加にともない COD の増加速度はより短時間で無限大まで増加した。

DA 材の COD 変化量-時間曲線を Fig. 2(b) に示す。DA 材においては、AN 材に比べ COD の増加速度の上昇は遅く、 $K_{IC}$  の 60~70% の範囲では COD の変化は検知されなかった。しかしながら 80~90% では、COD は AN 材と同様に時間とともに増加し、90% のレベルでは、試験時間内に破断に至った。

定荷重負荷試験後の STA 材と BQ 材の破面の走査電子顕微鏡観察では、いずれの試験片においても  $K_{IC}$  試験片の破面と比較して、明らかな差異は見いだされなかった。Photo. 2 に示すように、DA 材及び AN 材では、COD の増加速度が時間と共に増加した場合、 $K_{IC}$  試験片の破面には観察されなかった極めて特徴的なへき開状の破面が観察された。このようなへき開状の破面はディンプル破面と混在している。その破面上で占める割合は応力拡大係数が低くなるにつれて増加した。この種の破面には延性的な変形の跡はあまり観察されず、リバーパターンがみられる。この種の破面は、予き裂の直後からある長さの範囲のみに存在し、その後に  $K_{IC}$  試験片で観察されたと同様のディンプル状の破面へと移行した。従って、このへき開状破面の形成は、上述したき

Table 4. Length of stable crack obtained by sustained load testing for  $6 \times 10^5$  s.

	$K_{IC} \times 0.6$	$K_{IC} \times 0.7$	$K_{IC} \times 0.8$	$K_{IC} \times 0.9$
AN	$0.6 \times 10^{-3}$ min 168 h	$6.3 \times 10^{-3}$ min 17 h 50 min	$4.3 \times 10^{-3}$ min 13 h 50 min	$3.2 \times 10^{-3}$ min 3 h 25 min
DA	None	None	$0.5 \times 10^{-3}$ min 168 h	$5.5 \times 10^{-3}$ min 22 h 30 min
STA	None	None	None	None
BQ	None	None	None	None

裂の安定成長に対応すると考えられる。この安定成長破面の長さの測定結果を Table 4 に示す。

AN 材と DA 材のき裂進展経路の観察結果の代表例を Photo. 3 に示す。疲労予き裂部ではき裂は直線的に進展しているのに対し、安定き裂成長に対応する部分ではき裂はかなり屈曲している。き裂の屈曲は焼鈍材の方が大きかった。また、主き裂とは離れた位置に独立した小き裂が観察されている。き裂の進展経路としては  $\alpha$  相と旧  $\beta$  相の界面付近を取る部分が頻繁に観察された。

Photo. 4 は、AN 材の破面内のへき開状の部分を切断し、側面から組織観察をした結果である。へき開状の部分は、側面からみるとかなり凹凸が激しい。また、 $\alpha$  相の結晶粒にそってき裂は進んでいるようにみられる。ただし、破面上に粒界割れと思われる部分は見られなく、

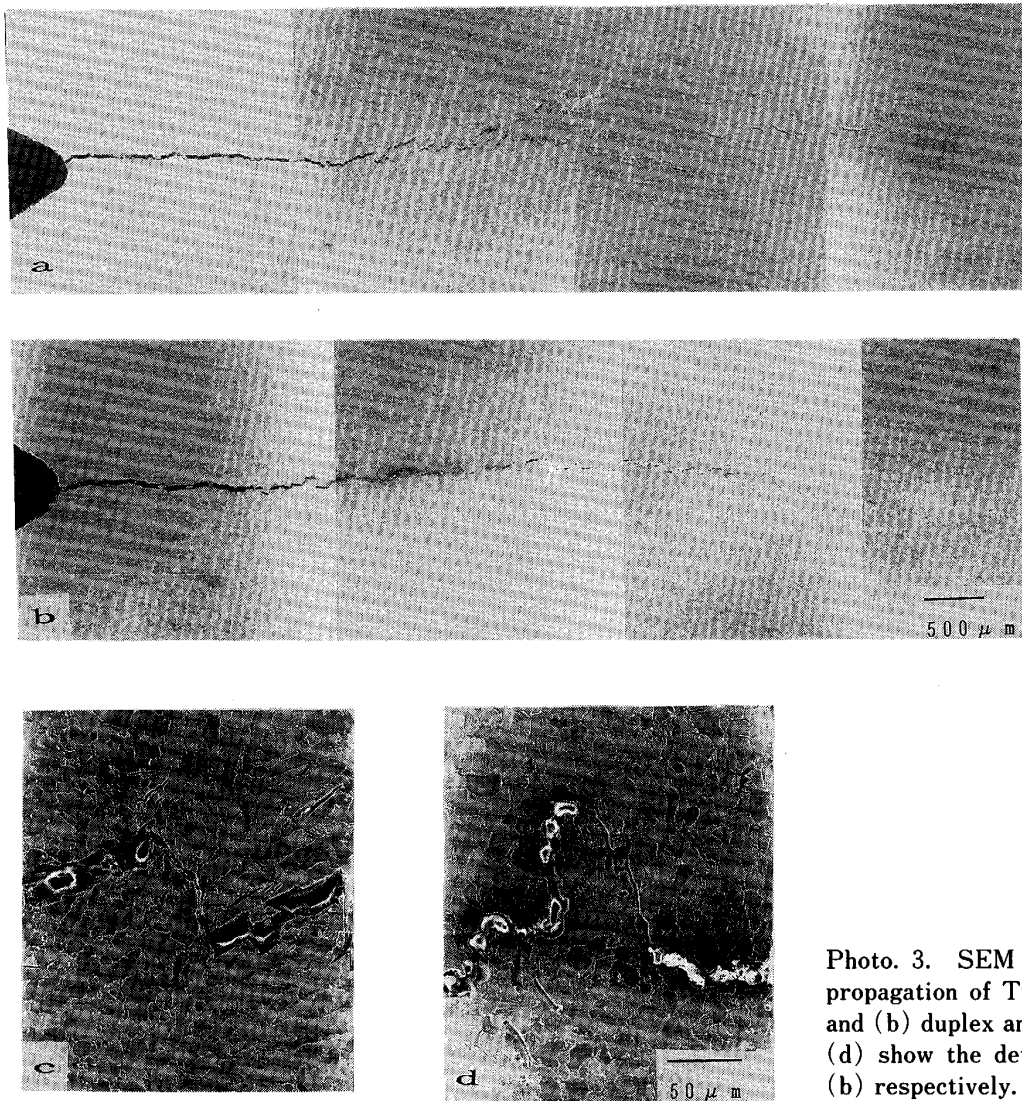
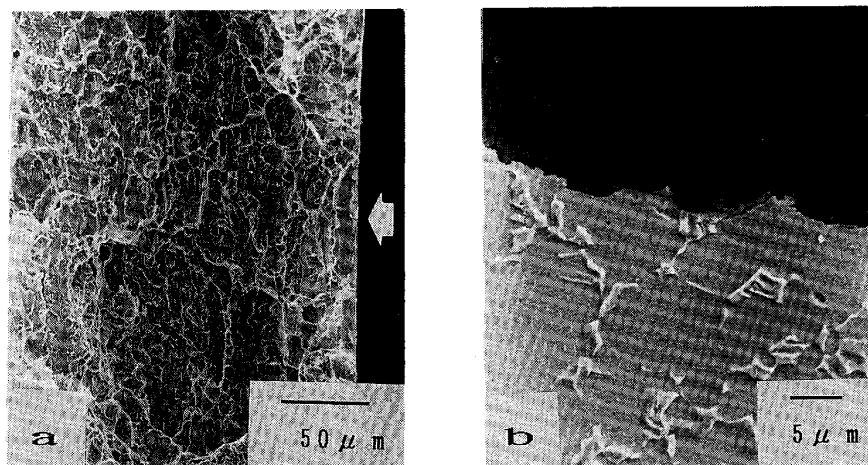


Photo. 3. SEM micrographs of crack propagation of Ti-6Al-4V in (a) annealed and (b) duplex annealed states. (c) and (d) show the detail of a part of (a) and (b) respectively.



a : SEM fractograph of quasi-cleaved part  
 b : SEM micrograph of the same part viewed in the direction indicated by the arrow in (a)  
 Photo. 4. Quasi-cleaved part of annealed Ti-6Al-4V.

へき開状の部分は  $\alpha$  相内部で結晶粒界近くを通過しているようである。

### 3.3 定引張速度試験

定引張速度試験には AN 材と BQ 材とを用いた。双

方の材料の引張速度と  $K_Q$  の関係を Fig. 3 に示す。

BQ 材の  $K_Q$  は引張速度に依存せず、ほぼ一定の値を示した。AN 材では、引張速度の低下と共に  $K_Q$  値が低下した。低下量は、実験の範囲内では、 $K_{IC}$  値の約 20%

であった。

異なる引張速度に対する AN 材の荷重-COD 曲線を Fig. 4 に示す。引張速度がより低い場合、荷重-COD 曲線はより早く直線性を失う。BQ 材ではこの曲線は引張速度によらずほぼ同一の形を取る事が確認された。

AN 材では定荷重負荷試験の際に観察されたと同様のへき開状破面が低引張速度域で認められた。また、破面

上で測定したそのへき開状き裂の長さには、Table 5 に示すように、引張速度の低下とともに大きくなる傾向が認められた。

低速引張りの後に高速で引張り、試験片を破断させた場合、応力拡大係数が  $K_{IC}$  の 60% になるまで低速引張り、 $8.33 \times 10^{-8}$  m/s, を行って得た破断面には特有のへき開状破面が現れたが、 $K_{IC}$  の 50% まで同一の低速

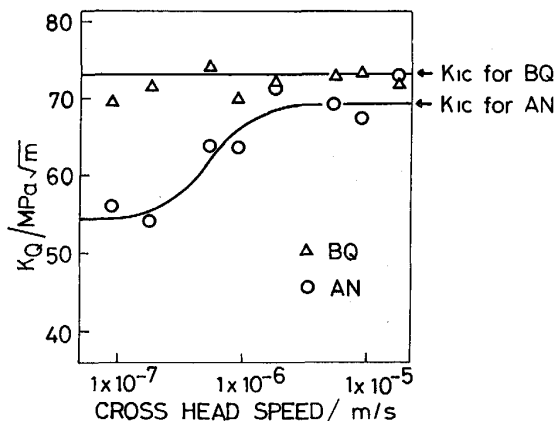


Fig. 3. Cross head speed dependence of  $K_Q$  in constant cross head speed testings of annealed Ti-6Al-4V.

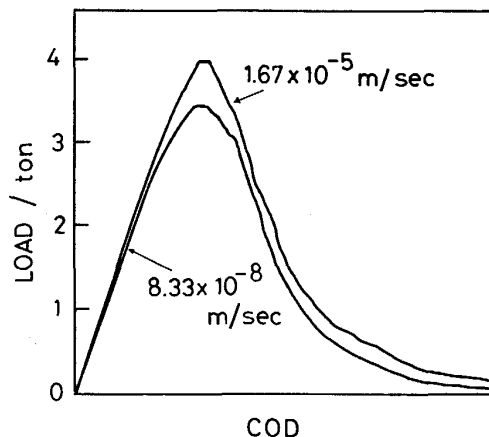


Fig. 4. Load-COD curves for different cross head speeds in constant cross head speed testings of annealed Ti-6Al-4V.

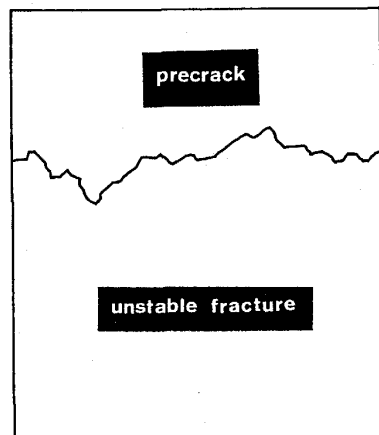
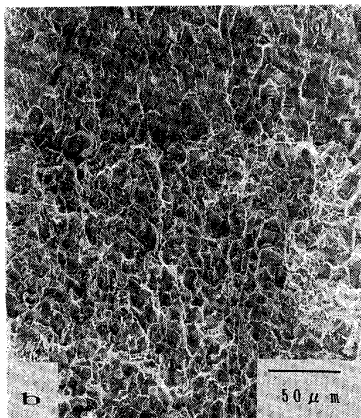
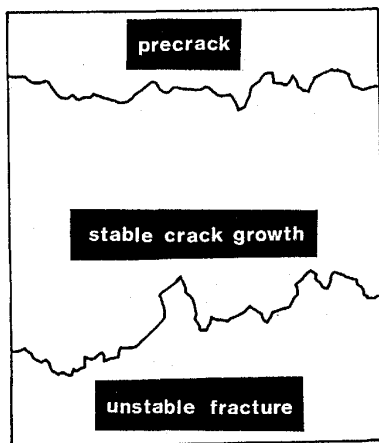
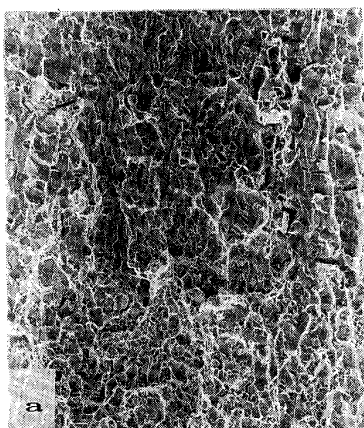


Photo. 5. SEM fractographs of annealed Ti-6Al-4V in constant cross head speed testing under a cross head speed of  $8.33 \times 10^{-8}$  m/s and loading by  $K$  values of (a) 50% and (b) 60% of  $K_{IC}$ .

Table 5. Length of stable crack obtained by constant cross head speed testings in various cross head speeds.

Cross head speed (m/s)	Crack length ( $\times 10^{-3}$ m)
$1.67 \times 10^{-5}$	0
$8.33 \times 10^{-6}$	0
$5.00 \times 10^{-6}$	0.18
$1.67 \times 10^{-6}$	0.30
$8.33 \times 10^{-7}$	0.40
$5.00 \times 10^{-7}$	0
$1.67 \times 10^{-7}$	0.54
$8.33 \times 10^{-8}$	0.98

引張りを行ったものではこのような破面は現れなかった。

Photo. 5 にそれぞれの破面を示す。また、予き裂、安定き裂成長、不安定破壊部の割合を模式的に右側の図で示す。

同様の試験に供した BQ 材の破面には、へき開状破面は観察されなかった。

#### 4. 考 察

定荷重負荷試験における 4 種の熱処理材のき裂進展挙動は AN 材及び DA 材のグループと BQ 材及び STA 材のグループに分けられる。前者のグループは、大気、常温中で、 $K_{IC}$  以下の荷重下での安定的なき裂の進展、遅れ破壊現象を示したが、後者のグループはそのような現象を示さなかった。

Photo. 1 の AN 材と DA 材の金属組織と Photo. 2 を比較すると、方向性のあるへき開状の小破面単位と  $\alpha$  相とは、その大きさ、形状ともに、よい一致を示し、このへき開状破面単位が  $\alpha$  相であることは、この破面の側面からの観察結果 (Photo. 4) も考えあわせると、確かであると思われる。これは、これらの供試材の遅れ破壊において、 $\alpha$  相の脆化が重要な役割を果たしていることを示している。

これに対し、BQ 材と STA 材は、ほとんど  $\alpha$  相で構成されているのにも関わらず遅れ破壊現象を示さないことに注意する必要がある。

AN 材及び DA 材のグループと BQ 材及び STA 材のグループとの組織上の顕著な差異は残留  $\beta$  相の量である。この残留  $\beta$  相は Ti-6Al-4V 合金ではあるレベル以上の  $\beta$  安定元素の濃縮がないと室温では現れない。高温では本合金は  $\alpha$  相と  $\beta$  相から構成されている。この際、 $\beta$  相中の  $\beta$  安定型元素の量は、相平衡に従い変化をする。BQ 材は変態点以上から焼入れられているため全体が一様な濃度の  $\beta$  安定型元素を含んでいる。このため本実験で行ったような焼もどしを受けても、さほどの濃度変化は起きず、室温まで  $\beta$  相が持ちこされること

はない。STA 材は、 $\alpha$ - $\beta$  領域でも高い温度領域から焼入れられるため、旧  $\beta$  相の  $\beta$  安定型元素含有量は小さく、マルテンサイト変態が起こる。マルテンサイトは時効により少量分解されるが、 $\beta$  相が連続して存在するようにはいたらず、旧  $\beta$  相は主として  $\alpha$  相から構成される。(  $\alpha'$  相は結晶構造的には hcp で  $\alpha$  相との差はない) これに対し、AN 材と DA 材の最終の熱処理では、 $\alpha$  +  $\beta$  域の比較的低温から室温におろされているため、旧  $\beta$  相中の  $\beta$  安定型元素の濃縮度は高く、旧  $\beta$  相は多くの残留  $\beta$  相を含む。

過去の文献ではチタン合金の遅れ破壊では水素が重要な役割をはたしているとしているものが多い。水素は  $\beta$  安定型元素の一つであり、Ti-6Al-4V 合金では、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の中に含まれる水素の量比は 1:20 であったという報告もある<sup>17)</sup>。また、水素に対する固溶限も  $\alpha$ ,  $\beta$  の両相では大きく異なる。 $\alpha$  相は合金成分にも依存するが、少量の水素により水素化物を形成し、 $\beta$  相は多量の水素を固溶する<sup>15)</sup>。本研究において遅れ破壊を示したものは、水素を貯蔵する  $\beta$  相をより多く持つものであった。このことより、本合金における遅れ破壊は、 $\beta$  相に含まれる水素が、 $\alpha$  相に輸送され、この水素が  $\alpha$  相の脆化を誘起させることにより起きているものと著者らは考える。

BOYER らは Ti-6Al-4V 合金を用いて実験を行い、その遅れ破壊が Incubation time をもつという実験結果を得ている<sup>11)</sup>。他の研究者による実験では、多くの場合そのような結果が得られていないが<sup>7)18)</sup>、BOYER らは彼らの実験が遅れ破壊のしきい値、 $K_{th}$  にかかなり近い領域で行われていることがその原因であるとしている。彼らの論文では、この Incubation time の存在から、この遅れ破壊が水素の拡散により支配される現象であるとしている。しかしながら本実験ではどの負荷応力領域でもそのような現象は観察されなかった。本実験での試験時間 168 h が短すぎたとも考えられるが、COD の変化速度が負荷応力のレベルにしたがい連続的に変化しており、負荷直後からかなりの時間にわたり変化速度は一定値を保つようにみられるところから、これ以上の実験時間が必要とは考えにくい。著者らはこの水素の輸送プロセス、 $\alpha$  相の脆化の機構については、更に別の検討が必要になると考える。

この遅れ破壊における安定き裂はどのように成長しているのであろうか。試みに擬へき開破面の長さを予き裂長さに加算し、破壊靱性値を計算しなおしたが、このような補正は、き裂の成長長さが短い場合破壊靱性値の低下にはほとんど影響を及ぼさなかった。これより、本実験で求めた  $K_Q$  は、不安定き裂成長の時点の応力拡大係

数を示しているのではないことがわかる。また、引張速度を減少させていくにつれて荷重-COD 曲線の傾きは減少していった。これらの点より現象としては、定引張速度試験中に安定き裂は徐々に成長し、荷重-COD 曲線自体の形状に影響を与えていると考えることが妥当であろう。

次に、実用上重要と思われるこの安定き裂の成長に対するしきい値について検討する。定引張速度試験では、引張速度の低下とともに  $K_Q$  は低下し、 $2 \times 10^{-7}$  m/s の引張速度のあたりで飽和しているようにも見えるが、このデータだけで試験の範囲内で得られた数値が最小値と判定するにはデータ不足といえよう。しかしながら、定引張速度試験において  $K_{IC}$  の 50% まで低い引張速度にて引張試験を行った試験片では安定き裂の成長が認められなかったこと、Ti-6Al-4V 合金を用いた過去の実験において、引張試験での断面減少率が歪み速度に依存し、なおかつそれが極小値を持つことが報告されていること<sup>18)</sup>、等から、この靱性値の低下も下限を持つと考えられる。そのしきい値の値は AN 材の定荷重負荷試験において安定き裂が成長を示した応力拡大係数の下限値が Table 4 に示されたように  $K_{IC}$  の 60% であったこと、定引張速度試験における歪み速度を変化させた実験において、安定き裂の成長が確認された試験片の低引張速度で負荷した応力の下限が応力拡大係数に換算すると  $K_{IC}$  の 50% に相当すること、の 2 点から判断するとこの下限値は  $K_{IC}$  の約半分の値であることが考えられる。

## 5. 結 言

実用  $\alpha + \beta$  型チタン合金 Ti-6Al-4V の 4 種類の熱処理材、(焼鈍材、二重焼鈍材、溶体化時効材、 $\beta$  焼入材) を用い、遅れ破壊挙動を検討し、以下の知見が得られた。

1) 定荷重負荷実験においては、焼鈍材、二重焼鈍材は、 $K_{IC}$  をかなり下回る応力拡大係数下で安定き裂の成長を示したが、溶体化時効材、 $\beta$  焼入れ材は、そのような安定き裂の成長を示さなかった。

2) 安定き裂の定荷重負荷中の成長は、旧  $\beta$  相中の残留  $\beta$  相の存在が重要な因子になっていると考えられる。

3) 安定き裂成長部は特徴的な擬へき開破面を呈し、その単位は初析  $\alpha$  相であると思われる。

4) 定引張速度実験においては、残留  $\beta$  相を含む焼鈍材では引張速度の低下にともない安定き裂の成長が生ずるようになり、COD-荷重曲線の形も変化した。これに対し残留  $\beta$  相を含まない  $\beta$  焼入材は引張速度の変化に対し顕著な破壊挙動の変化を示さなかった。

5) 本実験で用いた本合金の焼鈍材における遅れ破壊のしきい値は、応力拡大係数では  $K_{IC}$  の半分程度であると判断される。

本研究をまとめるに当たり、貴重な助言をいただきました東京大学教授岸輝雄先生に感謝いたします。

## 文 献

- 1) C. OUCHI, H. SUENAGA and Y. KOHSAKA: Proc. Sixth World Conference on Titanium, ed. by P. LACOMBE, R. TRICOT and G. BERANGER (1989), p. 819 [Societe Francaise de Metallurgie]
- 2) 岡田 稔: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 614
- 3) 丹羽直毅: 金属, **58** (1988), p. 4
- 4) 長井 寿, 堀谷貴雄, 大山英人, 高取英男, 岡 勉, 岸 輝雄: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1608
- 5) T. W. DEURIG and J. C. WILLIAMS: Beta Titanium Alloys in 80's, ed. by R. R. BOYER and H. W. ROSENBERG (1984), p. 19 [TMS-AIME]
- 6) J. C. SCULLY: Treatise Materials Science and Technology, **23** (1983), p. 103
- 7) D. A. MEYN: Metall. Trans. A, **5** (1974), p. 2405
- 8) D. P. WILLIAMS and H. G. NELSON: Metall. Trans. A, **3** (1972), p. 2107
- 9) K. P. PETERSON, J. C. SCHWANEBECK and W. W. GERBERICH: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 1169
- 10) S. M. L. SASTRY, R. J. LEDERICH and B. B. RATH: Metall. Trans. A, **12** (1981), p. 83
- 11) D. N. WILLIAMS: Metall. Trans. A, **5** (1974), p. 2351
- 12) R. R. BOYER and W. F. SPURR: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 23
- 13) C. M. HSIAO, X. Y. HUANG, D. M. WANG and Z. F. ZHU: Metallic Corrosion, **1** (1981), p. 594
- 14) N. E. PATON and J. C. WILLIAMS: Hydrogen in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1974), p. 409 [ASM]
- 15) I. W. HALL: Scand. J. Metall., **7** (1978), p. 277
- 16) S. J. GAO, H. Z. XIAO and X. J. WAN: ASTM STP 1020 (1989), p. 569
- 17) F. H. BECK: NASA-CR-134796 (1975)
- 18) G. R. YODER, C. A. GRIFFIN and T. W. CROOKER: Trans. ASTM, **96** (1974), p. 268