

溶融金属脆性および応力腐食割れにおけるき裂の分岐（中佐啓治郎）

- 研究回想・随想を含む -

1. 研究の動機

水素ぜい化割れにおけるき裂の分岐現象を研究しているうちに、ついでなら、同じ環境強度の問題である「溶融金属脆性」と「応力腐食割れ」のき裂分岐現象についても研究し、水素ぜい化割れにおけるき裂分岐現象との共通点・相違点を明らかにし、環境に起因するき裂分岐現象を体系化しておこうと思った。ただ、き裂分岐の原因は割れの機構に直接関係しているから、溶融金属脆性と応力腐食割れの機構の考察は避けて通れない。溶融金属脆性は、吸着が原因で起こると言われているが、よくわかっていない。一方、応力腐食割れについては古くから多くの研究者が研究に取組んでいて、機構解明という点での新規性は乏しい。溶融金属脆性および応力腐食割れにおけるき裂分岐現象の解明は、実用的な研究（割れの防止設計、割れ防止法、割れない材料の開発など）には結びつかない。また、溶融金属脆性や応力腐食割れの研究を始めるには、新たな実験装置の準備と予備調査が必要である。このような状態で、研究の着手は躊躇されたが、き裂分岐現象の体系化という点では、やはりやっておかなければならないと思い、研究を始めた。

2. 溶融金属脆性におけるき裂の分岐

溶融金属脆性は、引張り応力が加わる（残留応力を含む）固体金属（試験材料）に溶融金属が接触したときに、割れが起こる現象である。割れが生じる固体金属と液体金属の組合せは表1のようになることが先駆者の研究でわかっている。濡れ性とも関係があると思われるが、それぞれの組合せに共通な割れの機構が解明されているわけではない。

表1 溶融金属脆性の起こる固体金属と液体金属の組合せ

工業的合金	試験温度 (°C)												
	30	50	125	180	210	250	260	300	325	350	380	450	475
	液体金属												
	Hg†	Ga	Na	In	Li	Se	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn	Te
アルミニウム合金	E	E	E	E	N	N	E	N	N	N	N	E	
マグネシウム合金	N	N	E	N	N	N	N	N	N	N	N	E	
鋼	N	N	N	E	E	N	N	N	N	E	N	E	
チタン合金	E	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

† Hg=3% Zn アマルガム。E=脆化, N=非脆化。

実用的には、鉄塔などの鋼構造物に防食用の溶融亜鉛めっきを施すと、溶接部（残留応力がある）の微細き裂から割れが進展する、ダイキャスト用金型が溶融亜鉛合金と接触して割れる、はんだ脆性（はんだ付けやろう付けをした部分で、はんだやろう材が結晶粒界に浸透して粒界割れを起こす現象）、というような問題が起こっている。

2-1 低強度鋼の溶融亜鉛脆性

まず、強度の小さい鋼材として、一般構造用圧延鋼材 SS410 の CT 予き裂試験片を作製し、容器に入れた溶融亜鉛に浸漬して所定の速度で引張るといった実験を行った。その結果、つぎのことが分かった。

- (1) 溶融亜鉛中では、同じ温度の塩浴（硝酸ナトリウム+硝酸カリウム）中で引張った場合に比べて、低い応力でき裂の進展が開始し、塩浴中よりもき裂の伝ば速度は速いが、き裂は安定に伝ばする。また、実験の範囲内では、き裂伝ばの駆動力である J 積分とき裂伝ば速度の関係に、き裂伝ば速度が一定となる領域はなく、巨視的なき裂の分岐も観察されない。
- (2) 溶融亜鉛はき裂先端まで浸透していない。途中で除荷し、停止したき裂先端を観察すると、き裂先端には空隙があり、その部分には亜鉛蒸気が吸着していたと思われる微細粒子が観察される。しかし、その領域よりもさらに先端に、平坦な粒界割れの領域がある。したがって、き裂の進展は、き裂先端の粒界に亜鉛原子が拡散して化合物を形成し、粒界の結合力が低下することによって起こると考えられる。

2-2 高強度鋼の溶融亜鉛脆性

強度の大きい熱間加工用合金工具鋼（SKD61、焼入れ後 923K で焼戻し）について、同様な実験を行ったところ、[図 1](#) に示すような、明瞭なき裂の分岐が起こった。この形態は、水素ぜい化割れなき裂分岐形態と類似である。

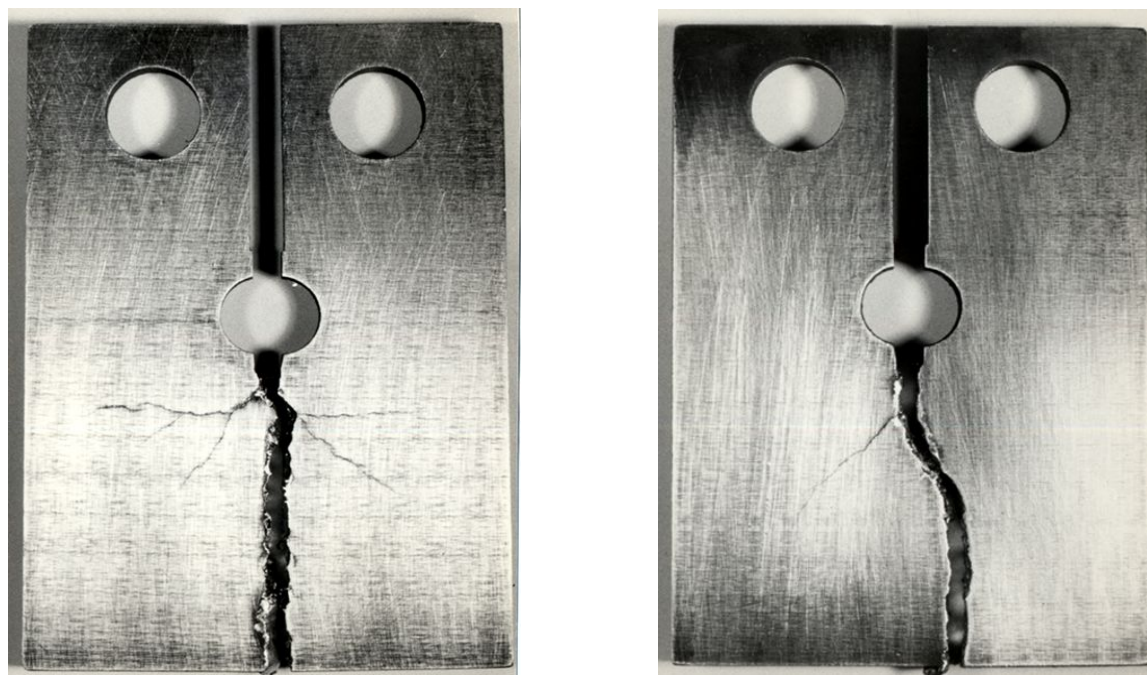


図 1 SKD61 鋼のき裂分岐

予き裂試験片を一定速度で引張ると、ある応力拡大係数で、き裂が進展を開始し急速に伝ばする。き裂伝ば速度が速い点は、強度の小さい SS410 試験片と全く異なる。溶融亜鉛温度が高いほど、き裂進展開始時の K の値は小さい。溶融亜鉛の温度とき裂伝ば速度（平均値）の関係を [図 2](#) に示す。

き裂の分岐は、温度が高くて起こるが、溶融亜鉛の融点よりも少し高い温度（700 ~ 800）で激しく起こる。このときのき裂伝ば速度は、約 7cm/s とかなり速い。これは、水素ぜい化割れのき裂伝ば速度よりもはるかに早い、ガラスなどの脆性材料の破壊におけるき裂伝ば速度よりもはるかに遅い。

それでは、(1)高強度鋼の溶融亜鉛脆性のき裂伝ば速度が速いのはどのような機構によるものか、(2)き裂の伝ば速度は 850 くらいで最低となる理由はなぜか、(3)分岐はなぜ起こるのか、などの疑問が湧いてくる。ただ、溶融亜鉛中ではき裂長さを測ることができないので、応力拡大係数とき裂伝ば速度の関係を求めることが難しい。コンプライアンス法を用いて K を計算し、 K とき裂伝ば速度の関係を求めれば、水素ぜい化割れき裂の分岐で見られた条件（き裂伝ば速度が一定）が成り立つかどうかを確かめられるが、 K を大きくしないとき裂の伝ばが起こらず（濡れや吸着には、保護皮膜の破壊が必要と思われる）、き裂伝ばが起こるとすぐに分岐が起こるため、分岐前に、き裂伝ば速度が一定になっているかどうかを、確かめることはできなかった。

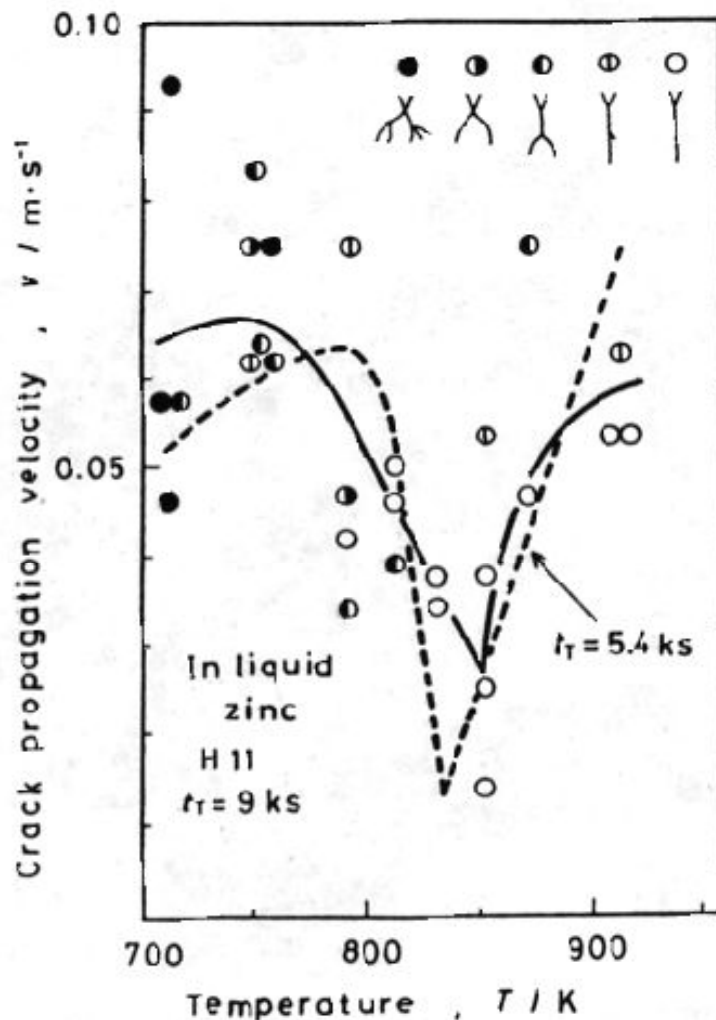


図2 溶融亜鉛の温度とき裂伝ば速度の関係

図3 は、溶融亜鉛脆性のき裂が途中で停止した SKD61 試験片を常温で破断し、き裂先端の破面

を SEM で観察したものである。粒界割れが起こっており，その破面には，亜鉛蒸気が固まったと思われる粒子が付着している。これは，負荷とともに，き裂先端が開口して隙間ができるが，熔融亜鉛は先端まで浸透しておらず（亜鉛の表面張力が大きいので，液体として濡れていない），き裂先端は高温・真空状態になっており，亜鉛の蒸気圧が低下して，き裂先端の空隙には亜鉛の蒸気が存在していたことを意味している。この状態は，上述の強度の小さい SS410 でも同じであるが，SKD61 の場合には，7cm/s という速い速度でき裂が伝ばしており，これは粒界への亜鉛原子の拡散という機構では説明がつかない。したがって，SKD61 では，強度が大きいためき裂先端の粒界応力が増大し，き裂先端に亜鉛蒸気が吸着して粒界の結合力を低下させたために，き裂が高速で伝ばしたと考えられる。

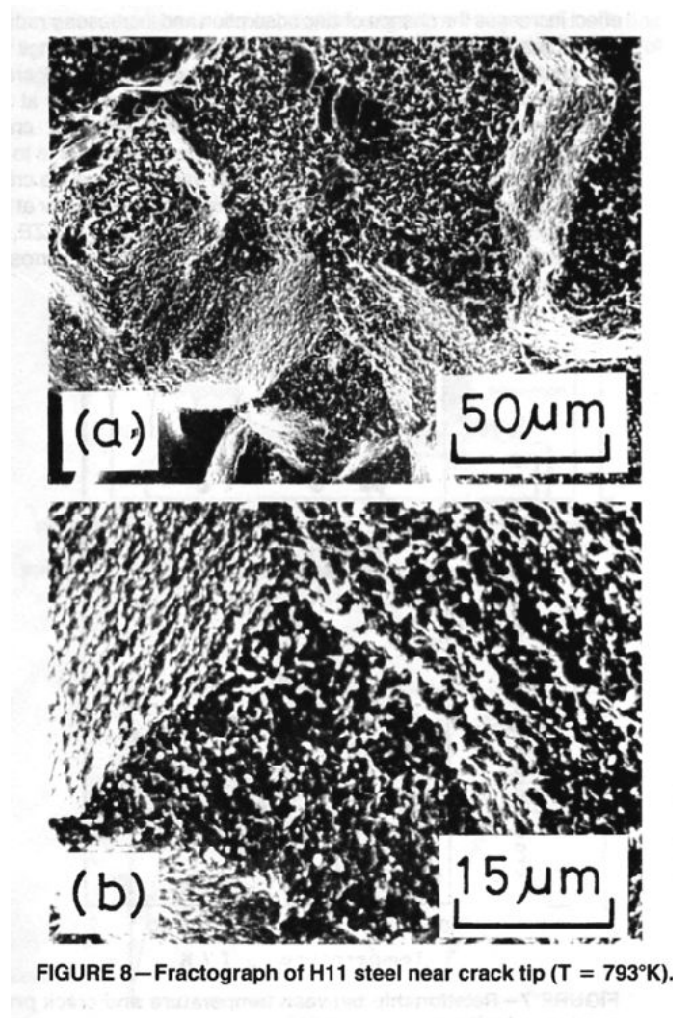


図 3 熔融亜鉛脆性で伝ばした SHD61 工具鋼のき裂先端の破面

図 2 のき裂伝ば速度に極小値が現れる理由は，つぎの 3 つの効果重複しているためと考えられる。(1) 温度が上昇すると，小さい K でき裂が進展を開始する（これは，温度が高いほどき裂先端の塑性変形が容易になって酸化皮膜が破壊されやすくなり，亜鉛蒸気の濡れ性が大きくなるためと思われる）。K が小さいと，き裂進展の駆動力は小さくなるので，温度が高いほど，き裂伝ば速度が小さくなる。(2) 温度が上昇すると，亜鉛の蒸気圧が増加してき裂先端へ吸着する亜鉛蒸気が増す。これは，温度が高いほど，き裂伝ば速度を増大させる効果をもつ。(3) 同じ蒸気圧では，

温度が高いほど亜鉛蒸気の付着係数（頻度）が減少する。これは、温度が高いほど、き裂伝ば速度を減少させる効果をもつ。したがって、温度が低いときには（1）および（3）の効果が、温度が高いときには（2）の効果が強く現れるため、中間の温度でき裂伝ば速度が極小になったと思われる。

本研究では、水素ぜい化割れにおけるき裂分岐現象のような系統的な実験は行わなかったが、これらのことから、つぎのことが推定できる。つまり、強度の大きい工具鋼のように、き裂先端への亜鉛蒸気の吸着によりき裂が速い速度で伝ばしているとき、外部応力がいくら大きくなっても亜鉛蒸気の吸着速度はある一定の値以上に大きくなれないので、材料はひずみエネルギーを解放するために分岐を起こす。このように、亜鉛蒸気の吸着速度がき裂伝ば速度を決めるといふ、速度制限過程（Rate limiting process）の存在が、き裂の分岐の原因になったと解釈できる。

ただ、この研究では、分岐角度について議論をしていない。亜鉛蒸気の吸着が起こるためには、材料に新しい表面ができることが必要であり、それにはき裂先端のすべりを支配するせん断応力が大きな役割をはたしていると思われる。また、き裂を進展させる引張り応力も重要であろう。しかし、吸着現象と関連して、分岐角度がどのように決まるのかを、実験的・理論的に明らかにすることはできなかった。

また、強度の小さいSS410と強度の大きいSKD61とでは、溶融亜鉛脆性のき裂進展の機構が異なるが、SS410でも脆化は現れる。その理由が亜鉛の粒界拡散によるものであれば、拡散速度も無限に大きくなれないから、もう少し引張り速度などの実験条件を変えれば、あるいはき裂の分岐が起こったかもしれない。これについても検討を行っていない。

3. ステンレス鋼の応力腐食割れにおけるき裂の分岐

オーステナイト系ステンレス鋼は、酸化性酸、非酸化性酸のいずれに対しても、大きな耐食性を示すが、塩素などのハロゲンイオンを含む水溶液中では、応力腐食割れを起こす可能性がある。これは、オーステナイト系ステンレス鋼の大きな欠点である。オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れについては、鋭敏化による粒界腐食、孔食・隙間腐食と並んで、古くから多くの研究がなされている。応力腐食割れも、応力が腐食を促進するというメカノケミカルな現象であるが、遅れ破壊では、カソード反応によって生成した水素が材料中の欠陥部に集積して割れをひき起こすのに対し、応力腐食割れでは、き裂先端のアノード反応による局部溶解がき裂の伝ばの原因である。応力が加わると、表面のすべりにより不働態皮膜が破壊され、その部分から局部溶解が起こる。

さて、応力腐食割れでも、き裂の分岐が起こることは古くから知られている。自分が実験しないままでも、オーステナイト系ステンレス鋼のき裂分岐を議論することはできないので、一応の実験を行った。図4にき裂の分岐パターンの一例を示す。

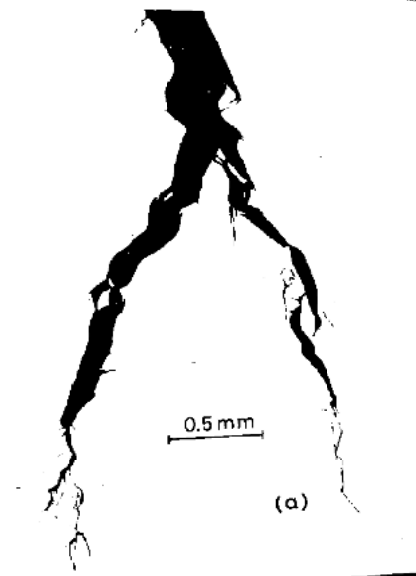


図4 沸騰塩化マグネシウム水溶液中における SUS304 ステンレス鋼の応力腐食割れき裂の分岐

応力腐食割れき裂の分岐が起こる理由も、水素ぜい化割れおよび溶融金属脆性におけるき裂の分

岐現象との類似性から，外部応力がいくら増加しても，き裂先端の腐食溶解速度が一定速度以上には増加できないという，速度制限過程(Rate limiting process)が存在するためであると思われる。き裂伝ば速度が一定であるにもかかわらず，応力がどんどん増加すれば，分岐を起こして腐食溶解を2箇所で行い，ひずみエネルギーを2箇所に分散する，というのが安定な方向であろう。

分岐角度については，いろいろの値が報告されている。き裂先端のせん断応力が最大となる角度(弾性論によると，約 $\pm 70^\circ$)で，すべりが起こり，これが腐食溶解を促進するので，その角度で分岐が起こる，とする解釈があるが，実際に観察される分岐角度は，それよりかなり小さい場合が多く，き裂先端のせん断応力のみでき裂分岐角度を議論することには疑問が残る。き裂の進展には，引張り応力の役割が重要である。また，不働態皮膜の破壊が腐食溶解に関係しているとしたら，不働態皮膜がせん断応力と引張り応力のどのような組合せによって最も破壊しやすいのかも重要である。結局，き裂の分岐角度を決めるのは，腐食溶解(せん断応力と引張り応力が関係)とき裂の進展(主に引張り応力が関係)の組合せが最適となる角度が分岐角度になる，という気がするが，これについても，材料(不働態皮膜の特性，材料の変形特性)や腐食雰囲気を変えて実験を行い，その結果に基づいて分岐の理論を提出するということまではいかなかった。

なお，空孔の拡散が重要な役割をはたすクリープ破壊あるいはクリープき裂伝ば過程でも，空孔の拡散速度には限界があるから，き裂の分岐が起こる可能性がある。過去の論文には，明瞭ではないけれども，そのような写真を数枚見かけたことがある。しかし，高温では，き裂先端が容易に塑性変形あるいは粘性変形できるので，き裂の分岐によらない応力緩和機構が働くかも知れない。

論文リスト

1. 軟鋼予き裂試験片の溶融亜鉛ぜい性に及ぼす引張速度，試験温度およびフェライト結晶粒径の影響，材料，第33巻，第372号，pp.1193-1198，(1984) 中佐啓治郎，武井英雄，竹本新治)
2. 高強度鋼予き裂試験片の溶融亜鉛ぜい性，材料，第34巻，第376号，pp.76-82，(1985) (中佐啓治郎，武井英雄，竹本新治，松田雅彦)
3. Crack Propagation in liquid Zinc Embrittlement of Steels，Proc. Int. Conf. on Role of Fracture in Modern Technology，pp. 515-526，(1987) (Keijiro Nakasa，Hideo Takei，Masahiko Matsuda)
4. 軟鋼の溶融亜鉛ぜい性におけるき裂伝ば挙動，材料，第37巻，第413号，pp.166-170，(1988) (中佐啓治郎，武井英雄，松田雅彦)
5. 高強度鋼の溶融亜鉛ぜい性におけるき裂の伝ばとき裂の枝分かれ，材料，第37巻，第417号，pp.676-682，(1988) (中佐啓治郎，須沢優洲)
6. Liquid-Zinc-Induced Crack Propagation in High-Strength Steels，Proc. Environment-Induced Cracking of Metals，NECE，pp.537-540，(1989) (Keijiro Nakasa and Masakuni Suzawa)

研究回顧・随想

1. 溶融金属脆性は、溶融亜鉛めっき脆性、はんだ脆性、亜鉛被覆鋼板の溶接割れ、などで、ときどきクローズアップされるが、日本の大学で溶融金属脆性を長年にわたり研究している人はきわめて少ない（今はおられないかもしれない）。一方、疲労破壊や腐食の研究を長年続けておられる研究者は多い。事故やトラブルの頻度、社会的影響度に比例して、研究者の数も決まっているものと思われる。大分前から、日本でも、注目される研究を行わないと研究費が出ない、という状況になったので、息の長い研究はしにくくなった。もちろん、先端的な研究で新たな学問分野を開きながら、通常の研究費でそれまで関心のあった研究テーマを継続すればよいのであるが、これがなかなか難しい。古いテーマでも、何かの機会に再び脚光を浴びることもあるかもしれないが、ないまま終わるかもしれない。そのうち、研究室が狭くなって、実験装置も廃棄しなければならなくなると、その研究の継続はできなくなる。かくして、やり残した研究は、いつまでも記憶の中に残っている。
2. 溶融亜鉛脆性の研究で、私の一番の収穫は、破壊が吸着で起こることがありうる、という感覚を体験したことである。若い頃に、レービンダー効果という現象があって、有機溶剤の中で金属の強度が低下するという記述や、ガラスに静疲労（遅れ破壊）とい現象があり、これは水分の吸着で起こる、という記述を読んで、こんなことが起こりうるであろうかと思ったことがある。また、水素ガス中における鉄鋼材料の水素ぜい化割れの原因の1つとして、「吸着説」があった。これは、水素ガスがき裂先端に吸着して（あるいはこれが水素原子に分解し）、直接き裂先端の材料の結合力を弱めてき裂を伝ばさせるという説である。私は、硫酸水溶液中で水素チャージしながら（水素ガスが発生している）遅れ破壊試験をしても、通常遅れ破壊試験結果と同様であるので、「吸着説」はないと判断した（ただし、原子の結合力を低下させるという点では「格子脆化説」と共通である）。しかし、高強度鋼の溶融亜鉛脆性に限っては、吸着による粒界強度の低下が、速いき裂伝ばの原因であると考えざるを得ない。

PDFの転載は固くお断りします

ホームページに戻る

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>