

環境脆性破壊の発生

蒲 地 一 義*

A Study of the Formation of Brittle Cracks in Embrittled Materials by the Effects of Environment

Kazuyoshi KAMACHI

Abstract

The process of formation of brittle cracks in embrittled materials by the effects of corrosive environment were studied by X-ray diffraction and transmission electron microscopic observations.

In the case of stress corrosion tests of austenitic stainless steel, in spite of the small amount of plastic deformation, dislocation density increased under constant low tensile stress and after the half of the life times, many cracks were initiated. The initial states of these cracks are alike to G. P. zone in precipitation reaction. These cracks were also formed in the hydrogen charged steels.

It could be considered that the initiation of cracks in the material which is fractured following no large ductile deformation may be done as the process.

1. 緒 言

一般に実用される金属材料は十分な展延性を有する。従って外部から力が作用し、または内部に応力が存在する場合、力の大きさがある限度以上になると塑性変形を起して加へられた機械的エネルギーを消費する。しかしながら、もし何らかの原因によって展延性が失われた場合には、大きい変形を伴わないで破壊が発生する。かかる場合の破壊を脆性破壊という。通常は展延性に富む材料の展延性が失われるのは次のような理由による。

- (1) 結晶粒界に不純物原子が析出し、またそのために結合力の弱い金属間化合物が生成したりして、結晶粒界で割れが起る場合（粒間脆性破壊といわれ、赤熱脆性等がこれに属する）。
- (2) 材料中に硬脆相が形成されて材料が硬脆化する。また硬脆相が針状、薄板状を呈して応力集中を惹起することもある。（シグマ脆性、黒鉛化脆性、窒化脆性等）
- (3) 低温脆性等温度低下に伴う原子の熱振動の衰退と切欠きによる応力の集中による破壊。
- (4) 不純物原子及び微細析出物による迂り抵抗の増大による硬脆化。

(5) 雰囲気による脆性破壊

などが原因として展延性の喪失と破壊の発生が起るのである。この中(5)の雰囲気による脆性破壊は充分その機構が明らかにされていない。この点についての、二三の実験的知見について述べて見たい。

2. 大きい変形を伴わない破壊の発生について

破壊は充分塑性変形をした後に発生するいわゆる、延性破壊と、大きい変形を伴わない脆性破壊とがある。前者は機械設計学的には後者に比して問題が少ないことと、延性変形に対する理論的取扱い困難のため、破壊の研究の大部分は脆性破壊に集中している。そして研究は破壊の伝播の研究と、破壊の発生の研究に分れる。伝播条件の研究では Griffith の理論が著名であり、破壊力学が体系づけられるまでの指導的原理の一つであった。発生に関しては Zener, Orowan, Mott らが理論的に研究し¹⁾、丁度その頃抬頭してきた転位論と相俟って、種々の模型が提案された。Griffith の理論は冶金学的に Griffith crack が否定されても、溶接部の脆性遷移現象の説明に用いられて実験と合致する場合があったり、Morse potential から考えられる強度式が、Griffith の式と同じ形であることなどから後の修正理論と相俟って進展したのである。これに

* 生産機械工学科

反して発生の研究は電子顕微鏡など観察手段の進歩にかかわらず、実証に欠け、理論的考察²⁾に止まっていた。それは脆性破壊の研究の動向が脆性遷移現象に多く向いていたことや、伝播条件に眼が奪われていたからである。環境脆性破壊は、破壊の発生と割れの伝播速度が遅く、破壊の発生を充分観察できるものである。

3. 変形過程のX線の観察

大きい変形を伴わない破壊の発生に、到る過程はX線的に観察せねばならない。金属材料の脆性破壊は、極低温領域は別として、ある程度の塑性変形の後に発生するのであって、変形の如何なる時機に破壊が発生するかということが追跡できるからである。

金属材料に外力たとえば引張り力を加えると極く初期の頃の消衰効果は認められるが、力の増大とともに塑性変形が始まる。そしてX線回折線の形状は変化する。完全結晶で完全に平行な単色X線の場合は図1(a)に示す形であるが、一般には格子の不整が多少あり、X線束の拡がりもあるので回折線のプロファイルは原理的に Gauss 分布をとる。結晶が塑性変形を生じ格子不整が増加するとこの分布範囲は拡がり、ピークの高さは低くなる。図1(b)はこの塑性変形の内容は

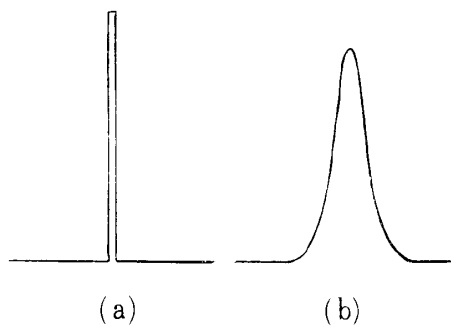


Fig. 1 Ideal distribution of intensity of X-ray diffraction

転位の生成であって、許容転位密度の値になるまで回折線の拡散は続く。結晶内の許容転位密度に達する変形の後、更に外力が増大すると、転位は均一な分布をとり得ず、局部的集合形態をとる³⁾。所謂、セル構造の形成である。材料によって多少その形成エネルギーの値は異なるが、大略5~10%引張りに相当する歪みであることが種々のケースから伺える。セル構造の形成は加工硬化を伴い、またX線回折線のプロファイルが異なったものとなってくる。もはや Gauss 分布でなく Caychy 分布に近い形となってくるものである。プロファイルのフーリエ解析によって得られた結果から見

ると、フーリエ係数 Fr のプロットは図2の如くである⁴⁾。(a)は cold worked distortion 型で格子歪みが回折線の拡がりの要因であり、(b)は particle-broadening で結晶粒子の微細なことが因子である。結晶の変形によって fragmentation が起るとき、この(a)から(b)への変化が起る。図3は軟鋼の引張り過程に於ける Fr の曲線を示す⁵⁾。

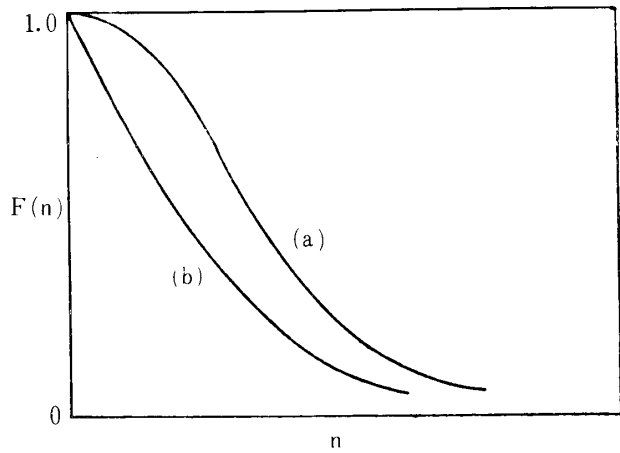


Fig. 2 Difference in shape of $F(n)$ vs. n curves, (a) shows the effect of cold work distortion (b) shows effect of particle broadening

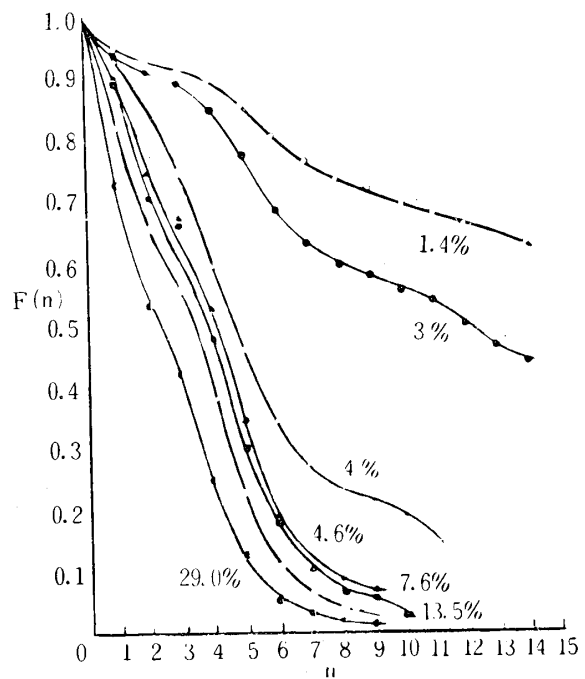


Fig. 3 Fourier coefficient $F(n)$ plotted against n

4. 応力腐蝕亀裂の発生

応力腐蝕の最も典型的な例はオーステナイト系ス

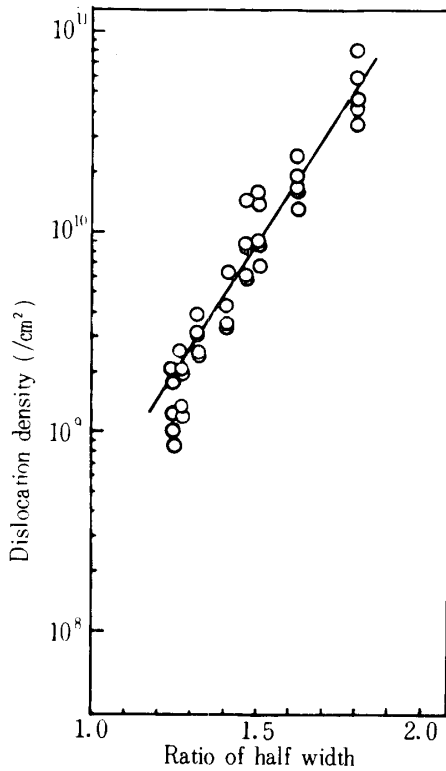


Fig. 4 Dislocation density against half width

テンレス網であって、 $MgCl_2$ 中で短かい時間に応力腐蝕亀裂が発生する。その過程をX線的に追跡する⁶⁾ため $MgCl_2$ 42%の沸騰溶液中に定応力で試験片を保持し、定期的に取り出してX線回折像を記録する。試験片の伸び変形は1~3%の小さいものであるに不抱、この間に転位は増殖し $10^{10} \sim 10^{11}/cm^2$ の値に達する。X線回折環の拡がり、転位密度の増大と共に増加し、

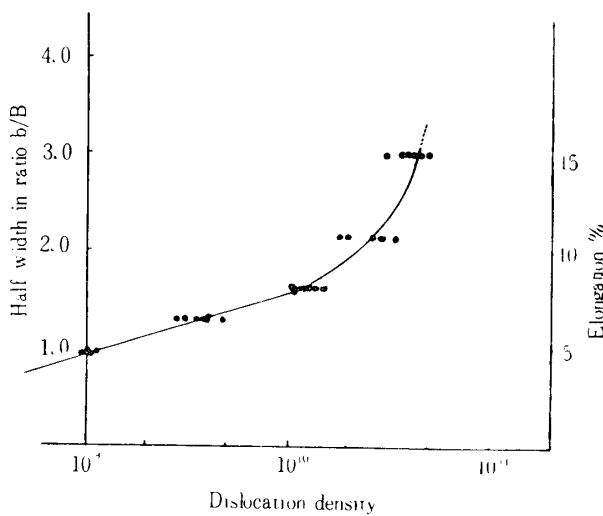


Fig. 5 Half peakwidth against dislocation density curve plotted about SUS 27 (Tension test)

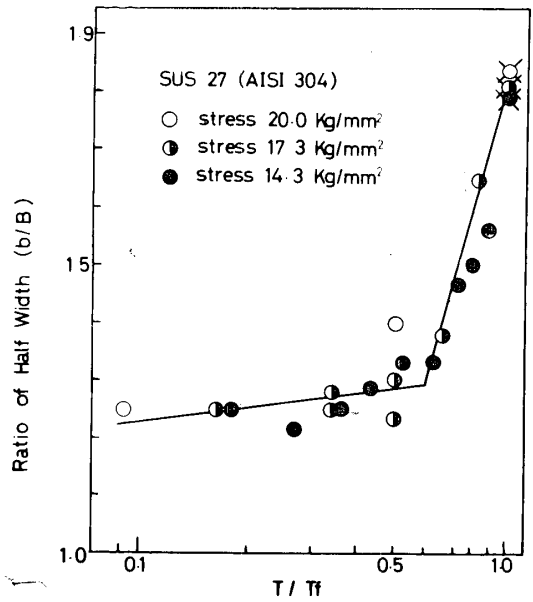


Fig. 6 (a) Ratio of half width against T/T_f
 T : immersed time in 42% $MgCl_2$ solution
 T_f : fracture time

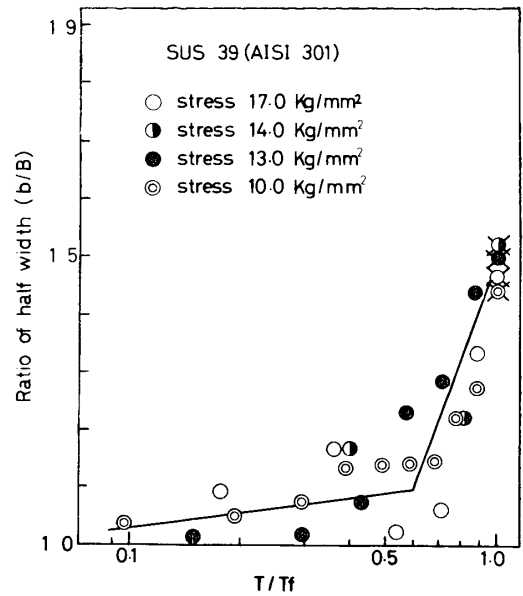


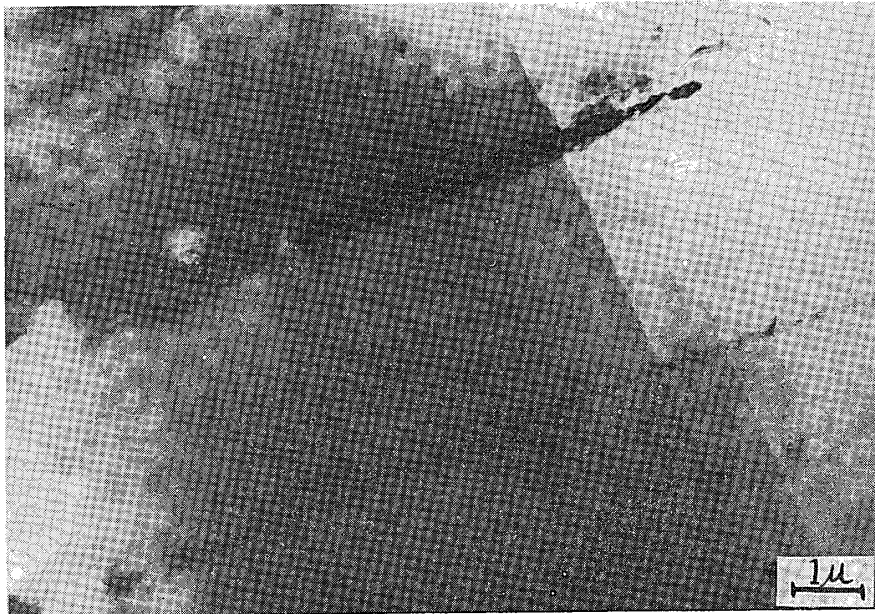
Fig. 6 (b) Ratio of half width against T/T_f .
 T : immersed time in 42% $MgCl_2$ solution
 T_f : fracture time

それ以上変形が続き亀裂が発生し、破断に到る。この間の半幅の値は転位密度と直線関係にある。図4。もしこれ以上、巨視的変形が続けば半幅と転位密度の関係は図5の如くなる。図は引張り歪み%と転位密度の関係である。応力腐蝕破壊は亀裂核の形成はもっと早い時機に起るようであって、半幅の値を腐蝕時間の対数に対してプロットすると図6のような直

線が得られるが、寿命の半ば附近に達すると直線が急に傾斜を変える点があり、この点より長い時間に対して電子顕微鏡の寸法程度の亀裂核が多数形成されることが観察される。図7はそれら亀裂核の二、三の例であって、長いものは数十 μ で結晶粒界を横切っている。恐らく薄板状のG.P.帯の如きものと推定される。かかる亀裂の核が形成されることによって、周囲のマトリックスに歪みが生じ半価幅が急激に増大するのである。なお図6から明らかなように半価幅の増大は、破断寿命に対する腐蝕時間の比をとってnormalizeすれば一つの鋼種については1本の直線にプ

ロットされ*応力にかかわらず、現象が全く同じことが起っていることがわかる。図6で負荷応力値が大きい程バラッキが大きいのが、これは応力腐蝕のため以外の外力による転位の増加が重疊するからである。亀裂発生に到る stored energy の値が一定であることが図8から明らかである。stored energy は格子の歪みによるエネルギーである。応力の大きい程この直線の傾斜は急峻である。図8も以上の考察を裏付ける結果を与える。

* 同様のプロットは疲労の場合にも得られる。



(a)

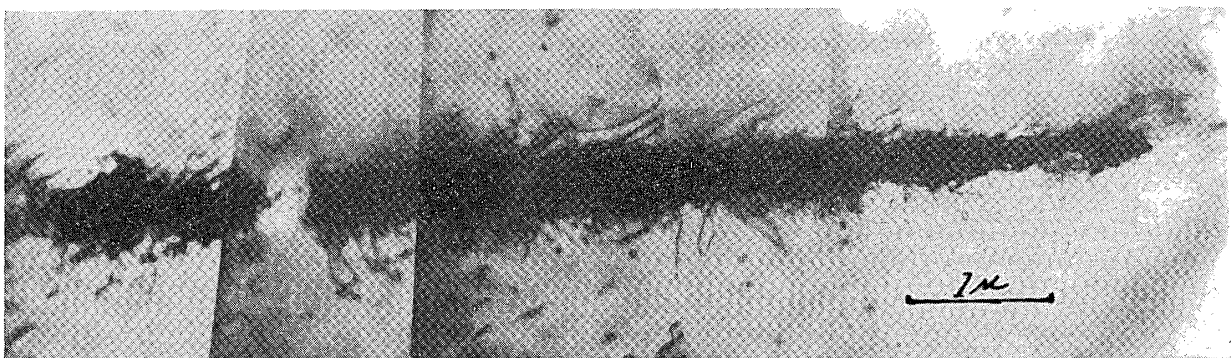


Fig. 7 (a), (b) Initial state of stress corrosion cracking in a grain at near the surface of the specimen, which was immersed in boiling 42% $MgCl_2$ solution for 2 hrs. at $154^\circ C$ under stress of $17.3 kg/mm^2$.

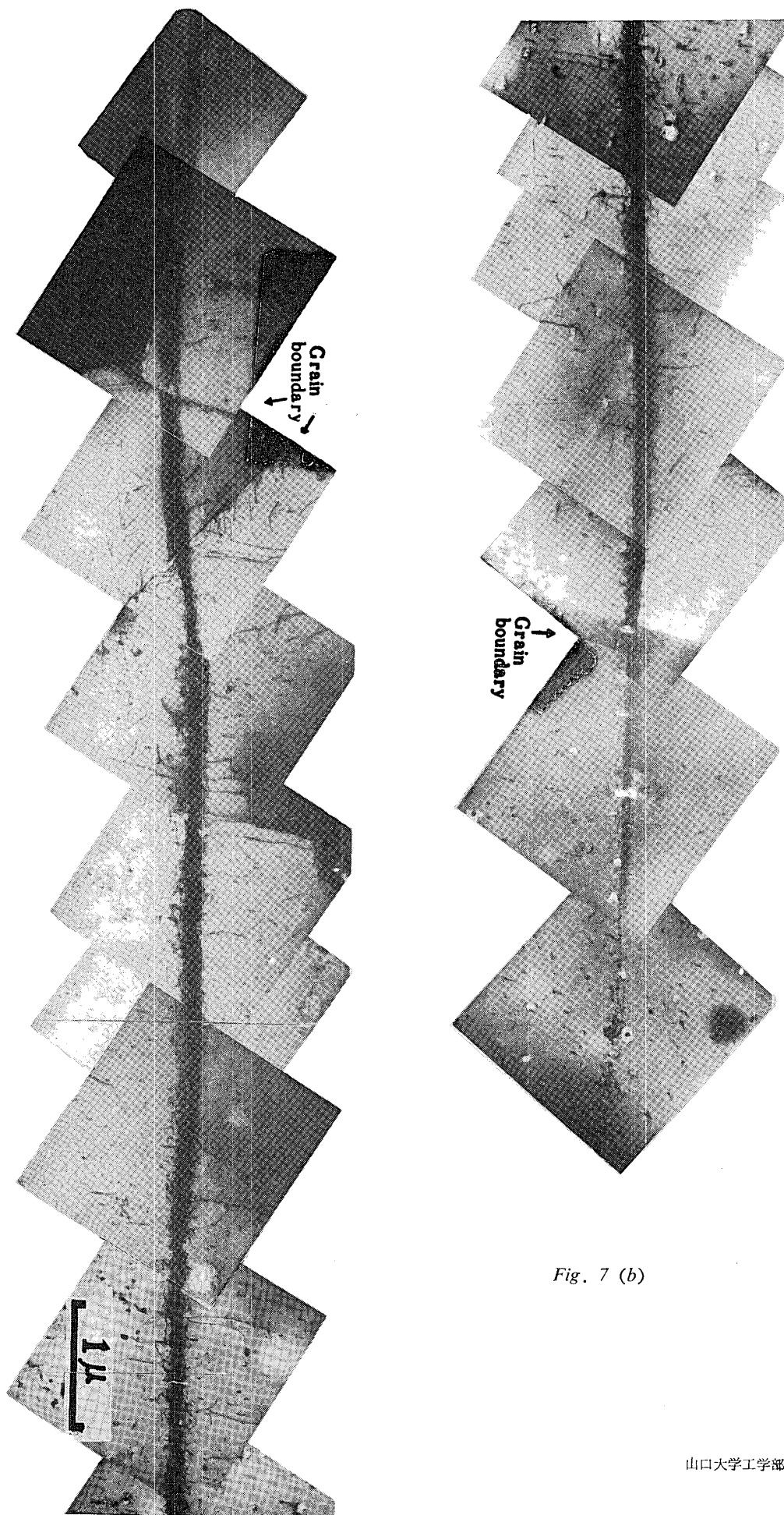


Fig. 7 (b)

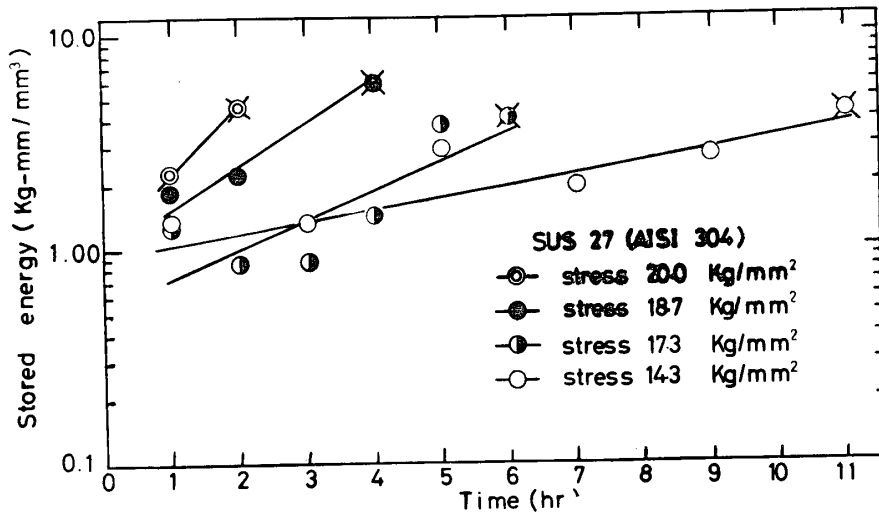


Fig. 8 (a) Calculated stored energy against testing time till the fine corrosion cracks were recognized (SUS 27)

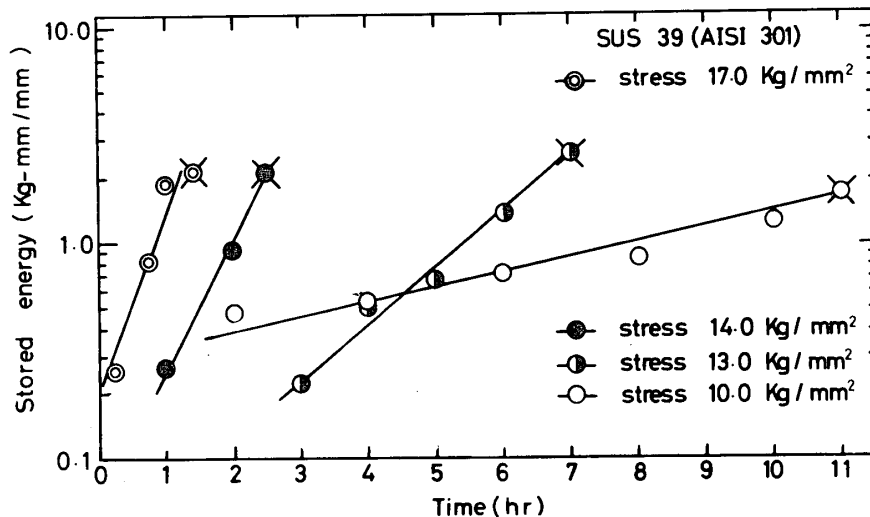


Fig. 8 (b) Calculated stored energy against testing time till the fine corrosion cracks were recognized. (SUS 39)

5. 水素吸蔵によって起る亀裂

前節に述べた応力腐蝕による亀裂核の形成は表面下数十 μ の所まで起る。全く同様の亀裂が同鋼種の材料に水素を陰極電解法でチャージしたときにも起る。即ち0.1Nの硫酸水溶液中に触媒を加へ、0.1Amp/cm²程度の電流を流すと水素がチャージされる。このとき表面及び表面下数十 μ の所まで転位の発生、変態の生成、が認められる外⁸⁾、このような亀裂の核が生成する。図9は水素によって生じた同様のG.P. 帯的薄板状の集合帯である。薄板状集合帯というのは、Laue写真にdiffuse streakが随伴することからいえる。(Fig.10). 水素チャージの場合の亀裂の、かかる亀裂核の生成

は鉄、軟鋼にも見られるものであって、鉄単結晶に水素をチャージした場合やはりLaue写真に顕著なdiffuse streak (Fig.11)を伴い⁹⁾、電顕写真上にもこの種の集合帯がみられる。鋼の水素脆性破壊もかかる亀裂核が外よりの荷重または残留応力によって応力集中を惹起することが原因と考えられる。Fujita¹⁰⁾はToyaの水素吸蔵理論¹¹⁾を援用して、これらが水素化合物の薄板状集合帯であると考えた。なお水素吸蔵によって転位が発生し、あるいは変態が生ずることは⁸⁾、水素吸蔵によって結晶格子が膨脹して剪断応力が発生することによるものと考えられる。なお、応力腐蝕割れの原因が水素であるという説とそうでないという説があって、その機構についての断定はされていないが、Truman¹²⁾ら

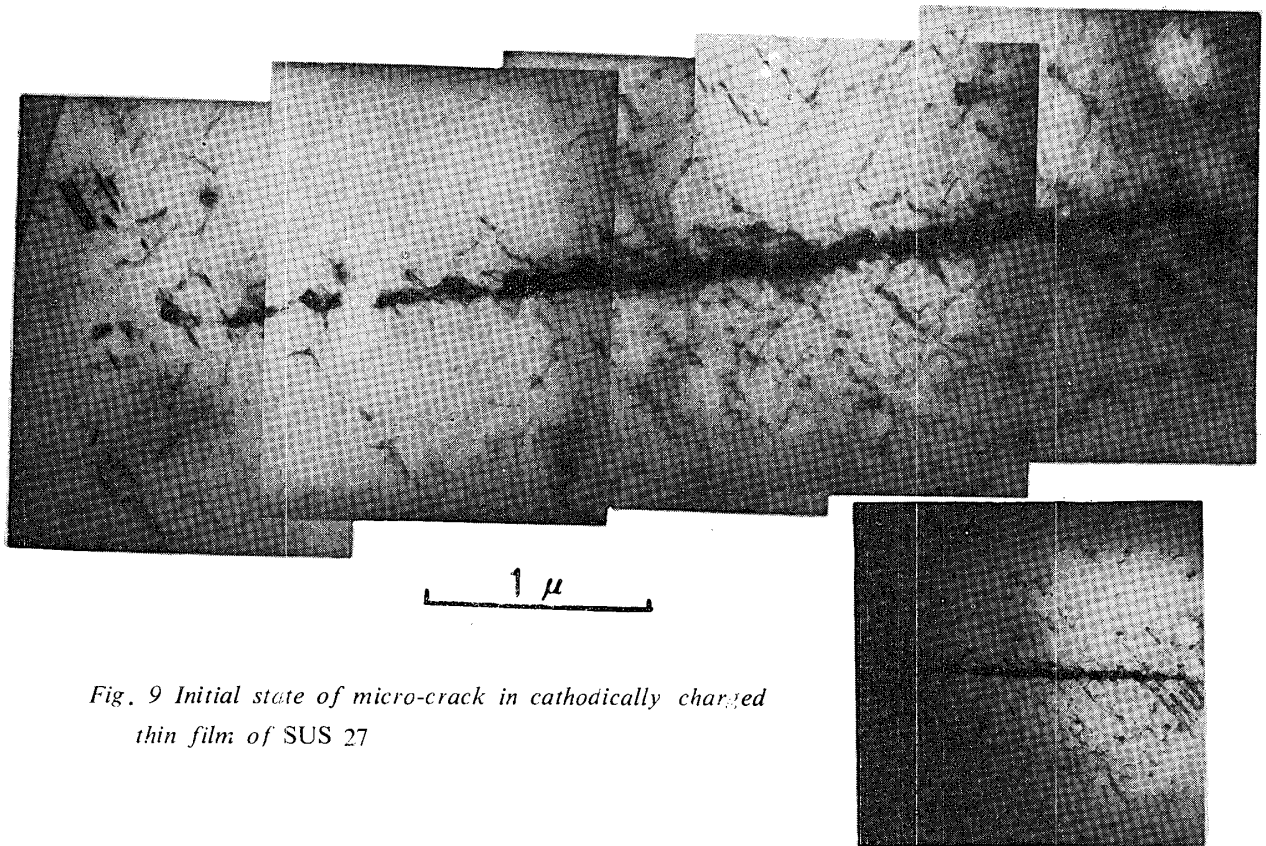


Fig. 9 Initial state of micro-crack in cathodically charged thin film of SUS 27

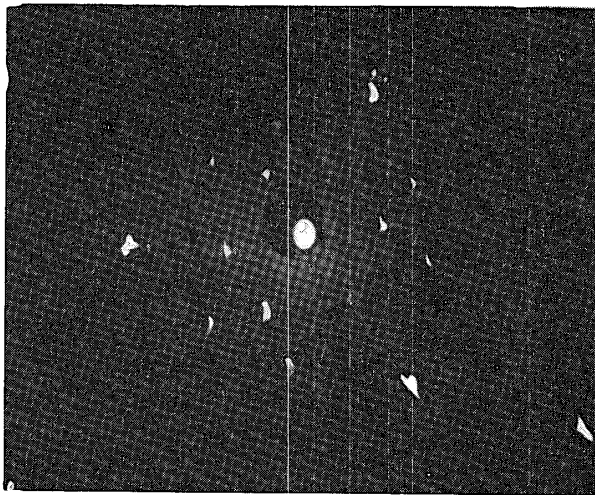


Fig. 10 Laue photograph, taken from hydrogen charged crystal of SUS 27

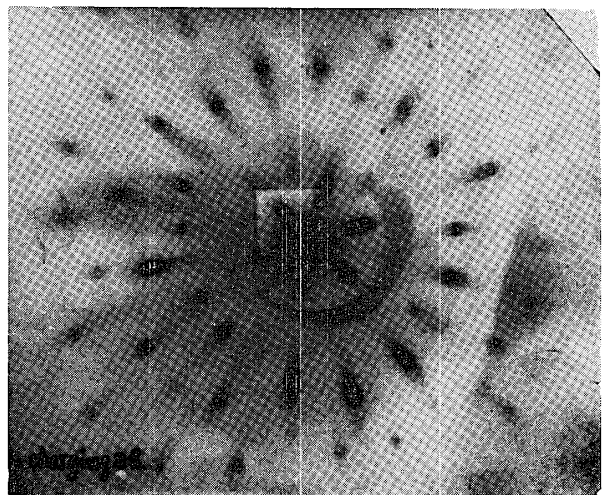


Fig. 11 Laue photograph, taken from hydrogen charged crystal of Fe

によれば割れ先端部における pH 低下によって、水素発生が容易になると考えていること、Brown¹³⁾等が疲労クラック先端付近で測定して母液の pH にかかわらずそれらが一定であることなどから、割れ先端に水素が発生する反応を考えて居ること、等の報告があり、応力腐蝕亀裂の場合と、水素吸蔵の場合の上記の亀裂

が同様である事実を考えると、応力腐蝕破壊の発生は、かかる水素化物の形成する G.P. 帯的集合体であろうと考えられる。環境脆性破壊は、このような機構によって亀裂核が多数発生し、応力のため応力集中を起こし、それが伝播するものであると考える。

6. 総 括

初めに述べた如く、破壊の発生に関しては種々な転位論的模型が考えられた。これ等模型は、特定の場合にそれに当はまる実証を得たものもあるが（たとえば Cottrell によって示された LiF の亀裂¹⁴等）多くの実用金属材料に必ずしも用いられるものではない。ここでは簡単に応力腐蝕破壊並びに水素脆性破壊の際の亀裂核の生成について、今までの研究の結果得た、知見の一部について述べたが、遅れ破壊その他の現象についても種々研究中であり、又以上のような亀裂核の発生が他種の“大きい変形を伴わない破壊”の場合にも形成されるようであり、今後の研究に期待している。なおこれ等多数の実験データは、今まで修士並びに卒研学生諸君に負うものであることを附記して、その労をねぎらうものである。また研究用装置について鉄鋼協会、金属学会、学振共催の基礎共同研究部会から御援助を戴いていることを併せ記して謝意を表するの次第である。

文 献

- 1) "Fracturing of metals" pub. A.S.M. (1952)
- 2) A. N. Stroh: Proc. Roy. Soc. A232, 548 (1955)

藤田：転位論の金属学への応用（昭和32年）丸善

- 3) A. S. Keh "Imperfection in Crystals" John Wiley (1962)
- 4) Averback B. L. and B. E. Warren: J. Appl. phys. 21 595 (1950)
Warren B. E. and B. L. Averback. "Imperfection in nearly perfect crystals" (1952) 152 P
- 5) K. Kamachi. Tech. Rep. Osaka Univ. 16, 687 (1966)
- 6) 蒲地外：金属学会誌, 35, 64 (1970)
- 7) X線材料強度研究報告（第2分科）材料, 18, 678 (1969)
- 8) 蒲地外：金属学会誌, 33, 824 (1968)
蒲地：防蝕技術, 20, 1 (1970)
- 5) 蒲地, 材料, 19, 1128 (1970)
- 10) 藤田：“金属材料と水素”日本金属会シンポジウム稿, 30 (1971)
- 11) T. Toya, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 6, 308 (1958), 8, 209 (1960) 10, 236 (1962)
- 12) J. E. Truman et al: J. I. S. I., 202, 745 (1964)
- 13) B. F. Brown et al: Corrosion, 26, 539 (1970)
- 14) A. F. Cottrell: "Lecture at the A. T. Meeting" Sept. Tokyo (1961)

(昭和46年12月15日受理)