



Title	メタノール・ヨード溶液中におけるチタンの応力腐食割れ
Author(s)	柴田, 俊夫; Shibata, Toshio; 竹山, 太郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 80, 93-102
Issue Date	1976-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41361">https://hdl.handle.net/2115/41361</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	80_93-102.pdf



## メタノール・ヨード溶液中における チタンの応力腐食割れ

柴田俊夫\* 竹山太郎\* 栗田正樹\*

(昭和50年12月27日受理)

### Stress Corrosion Cracking of Titanium in Methanol-Iodine Solutions

Toshio SHIBATA Taro TAKEYAMA Masaki KURITA

(Received December 27, 1975)

#### Abstract

Stress corrosion cracking of titanium was studied in 0.5 wt % iodine in methanol solution by measuring the time to fracture and fractography by scanning electron microscope. Increase of tensile stress applied to the surface of specimens by bending is found to decrease the time to fracture, and also alter the mode of fracture from a intergranular cracking to a transgranular cracking. The transgranular cracking surface shows a very characteristic feature consisting of fluted striations parallel to the direction of crack propagation. A small portion of the transgranular cracking surface contains a pseudo-cleavage surface. Intergranular cracking may be a kind of stress-assisted corrosion cracking. The velocity of transgranular cracking ( $=3.33 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ , or equivalent dissolution current of  $9.07 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) is two orders of magnitude higher than the intergranular cracking velocity ( $=1.85 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ , or equivalent dissolution current of  $50.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Anodic dissolution model according to the tunnel formation mechanism is suggested to account for the transgranular cracking.

#### 1. ま え が き

チタンは強度/重量比が大きく、また高温強度にも優れているため、航空機、宇宙ロケットなどの飛行体の構造材料として使用されている。また通常の大気環境下においては、その表面に安定な酸化皮膜を生成するため、極めて優れた耐食性を示し、高級耐食材料として化学工業装置用などに多くの用途を有している。しかしながら使用用途の拡大とともに応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, 略して SCC) が報告されるようになってきた。現在までに知られている応力腐食割れ環境を大別すると次の4つに分けられる<sup>1),2)</sup>。

- 1) ハロゲン塩水溶液 (海水環境で代表される)
- 2) H-N-O 系 (発煙硝酸ならびに  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 後者はロケット燃料として用いられる)
- 3) アルコール-ハロゲン-水系 (化学工業でしばしばみられる)

\* 金属化学研究施設金属物理部門

#### 4) 高温塩化物 (熔融塩応力腐食割れとして知られている)

これらのうち3)の環境におけるチタンの応力腐食割れは、わが国の瀬川, 森, 高村, 下瀬ら<sup>3),4)</sup>によって最初に見出されたものである。メタノールについて最もよく研究されており<sup>5)</sup>, ハロゲン量を増すと割れ感受性は増加し, 水は微量添加するときには加速効果を有するが, ある量以上では逆に割れを抑制することが知られている。またこの環境における割れ形態は, 純チタンの場合は粒界割れ<sup>4),6),7)</sup>であり, 合金では粒内割れが報告されている<sup>6),8)</sup>。粒界割れから粒内割れへの遷移は, Ti-Al 合金などで知られており, Al 含量の増加とともに粒界割れから粒内割れへの変化<sup>6)</sup>が認められている。本研究においては工業用純チタンについて, 付加応力レベルに依存して割れ形態が粒界割れから粒内割れへと変化することが見出されたのでこれを報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 実験方法, 装置

市販工業用純チタン板 0.5 mm 厚さの試料 (米国 Reation Metal Inc. 製で Fe: 0.11, O<sub>2</sub>: 0.28, H<sub>2</sub>: 0.058, C: 0.011, N: 0.013) を冷間圧延によって 0.2 mm 厚さとし, 26×5 mm の短冊状試片を作成した。アセトン脱脂後石英アルプル中に真空封入 (10<sup>-5</sup> Torr) し, 830°×30 min 焼鈍, 空冷の熱処理を行ない, α-単相とした。この試片の弾性応力限界は約 50 kg・mm<sup>-2</sup>であった。

応力腐食割れ試験装置の概略図を Fig. 1 に示した。容器および荷重伝達軸は硬質ガラス製であり, 試片支持部は全てテフロン製である。またキャップはシリコンゴムであって, 試片以外に

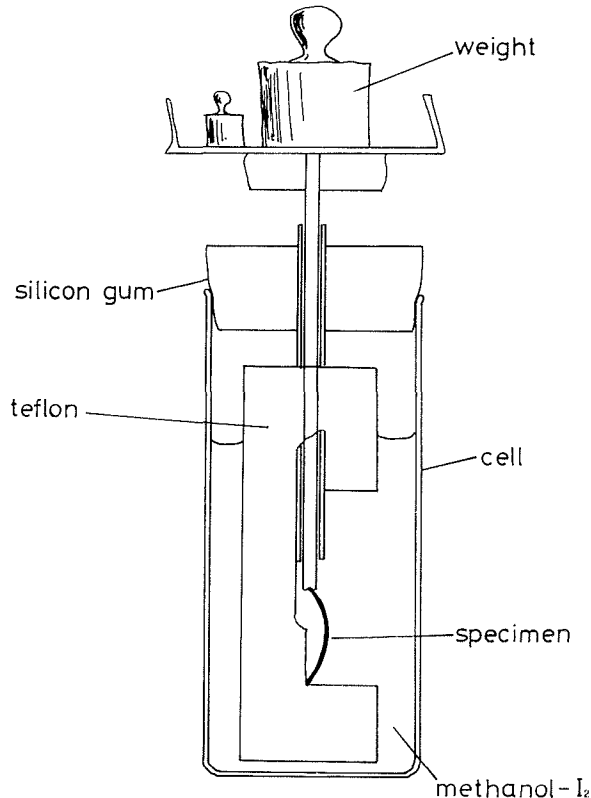


Fig. 1. Schematic sketch of apparatus for applying the bend to thin plate specimen in methanol-iodine solution.

は金属材料を全く用いていない。図で明らかなように、短冊状試片の上端に荷重を付加し、試片に曲げを与えることによって、曲げ外側表面に引張応力を与えるようになっている。

いずれの実験においても、あらかじめ荷重を負荷し、試片に曲げを与え、その曲げ量をカセットメータで測定後、メタノール・ヨード溶液をセル内に注入した。溶液を注入後、割れ発生一伝播によって荷重受皿が下方に移動し、ストッパーに衝突するまでの時間を破断時間 (Time to fracture,  $T_f$ ) とした。腐食媒として 0.5 wt % ヨード・メタノール溶液を用いた。実験は全て室温 (16~20°C) で行なった。破面形態の観察には日立 HSM-2 型の走査電子顕微鏡を用い、撮映時の倍率は主として 800 倍であった。

## 2.2 付加引張応力の推定

荷重を加えたときの試片の曲げ量を、カセットメータを用いて測定した結果、Fig. 2 に示したように、荷重を増加させた場合と減少させた場合との間にヒステリシスが認められた。また数多くの試片について、いずれの場合もほぼ曲げ量、 $\delta=4$  mm において急激な曲げの増大、すなわち塑性変形による屈折が生じた。したがって曲げ量 0~4 mm の間が弾性限界内にある。この試片形状について円弧状に曲げが生ずるものと仮定して、曲げ外側に生ずる最大引張応力 ( $\sigma_{max}$ ) を、曲げ量 ( $\delta$ ) の関数として計算した結果、曲げ量と引張応力との間はほぼ比例関係で近似でき、しかも  $\delta=4$  mm において  $\sigma_{max}=50 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ 、すなわち塑性開始応力となることが明らかとなった。そこで付加引張応力を降伏応力に対して表わす場合、曲げ量の測定値に基づいて (1) 式によって近似値を求めて用いた。すなわち

$$\sigma/\sigma_Y \approx \delta/\delta_Y \quad (1)$$

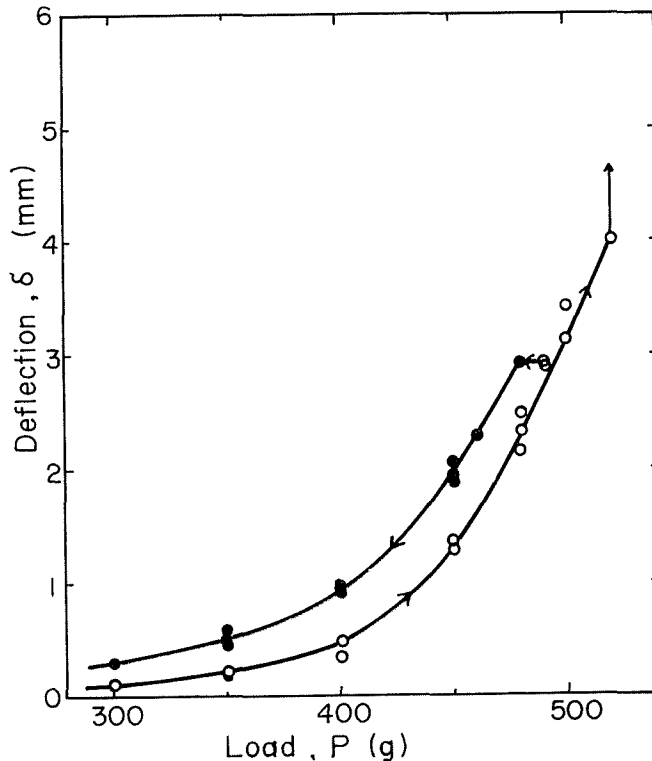


Fig. 2. Deflection of thin plate specimens by bending against applied load.

を用いて、弾性限界内の付加引張応力/降伏応力比を曲げ量の測定値から計算した。ここで  $\sigma_Y$  は降伏応力 ( $=50 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ )、 $\delta_Y$  は降伏を生ずる曲げ量 ( $=4 \text{ mm}$ ) である。

### 3. 実験結果

Fig. 3 に付加引張応力/降伏応力比と破断時間の関係を示した。図から明らかなように、曲げによって生ずる引張応力が増大するほど、破断時間は短くなる。後に示すように破面形態は破断時間の長短によって異なるけれども、これら形態の相異の影響は応力-破断曲線上には認められない。

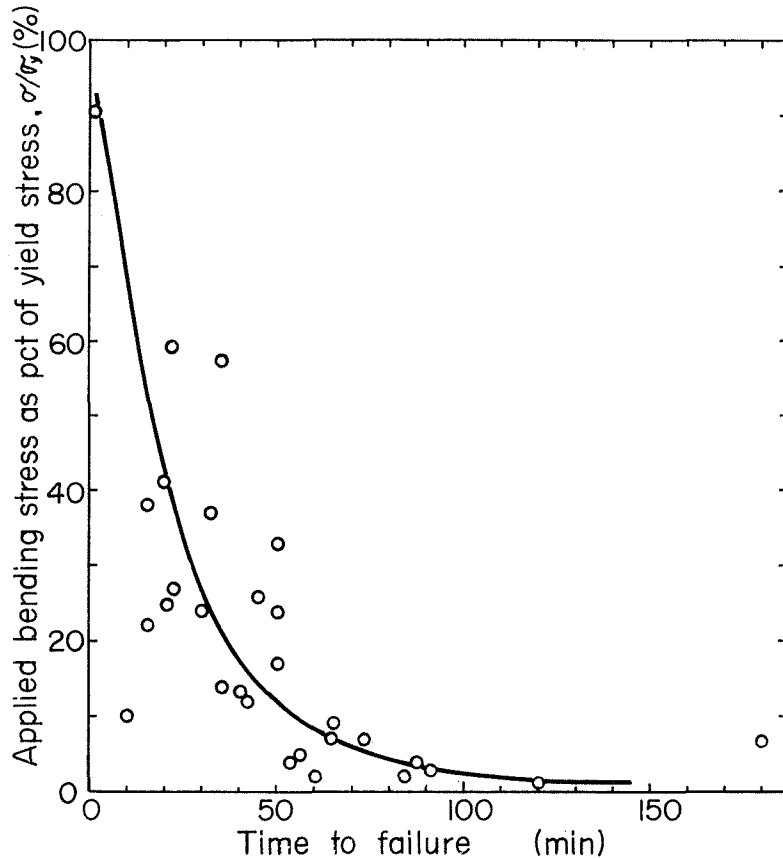
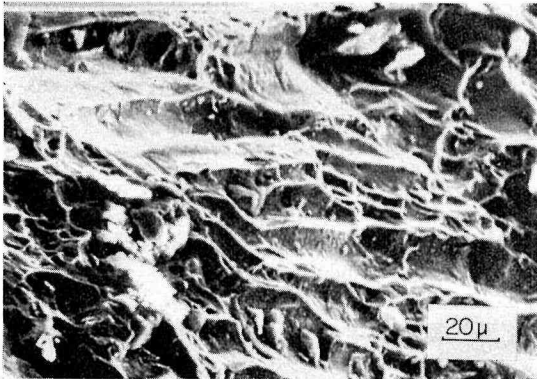


Fig. 3. Relation between the time to fracture and applied bending tensile stress as percent of yield stress.

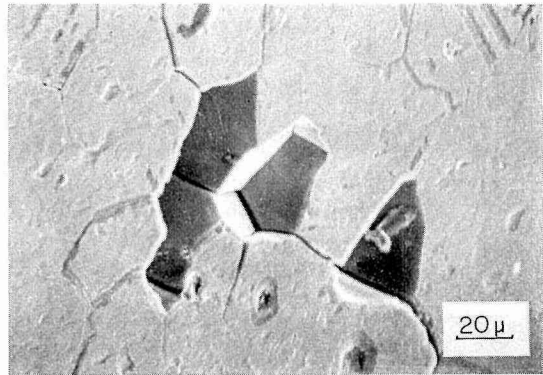
次に割れ破面形態の観察結果を述べる。Photo. 1 は大気中において引張試験を行なった際に得られた破面であって、典型的な延性破面の特徴を示している。すなわち  $5\sim 10 \mu$  程度の dimple が全面にわたって観察され、結晶粒界破断は全く認められない。

これに反して、応力腐食割れ破面はいずれも脆性状破面形態を示す。Photo. 2 は  $\sigma/\sigma_Y < 10\%$  以下の低応力を付加した場合の破面であって、この試片の破断時間は 180 min であった。割れ形態は典型的な粒界割れを示している。写真右端にみられる金属表面は曲げ外側であって、割れは右から左へ進行している。すなわち割れは引張応力を付加された表面から内部へ向って進行している。写真右端にみられるように試片の引張応力付加側の表面上にはすべり帯もみられるけれど

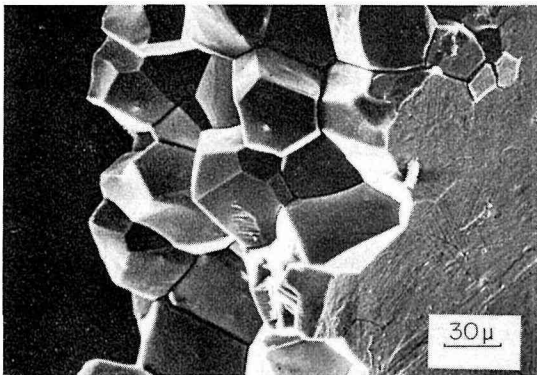
も、割れはここからは発生せず、いずれも粒界を起点として始まっているように見える。表面部分をさらに拡大してみると、Photo. 3 の左上端あるいは右上端にみられるように、すべり帯の優先侵食や、写真下の孔食状侵食も観察されるけれども、割れの起点は粒界侵食部であることがわかる。Photo. 3 中にはかなり幅の広い粒界優先侵食部が認められ、粒界侵食によって生じた結晶粒の剥落も認められる。



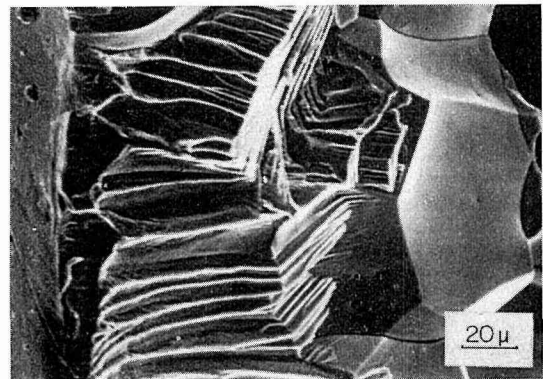
**Photo. 1.** Ductile fracture surface obtained after ordinary tensile experiment in atmospheric environment.



**Photo. 3.** Outer surface of bend specimen showing a selective dissolution of grain boundary and drop-off of grains.

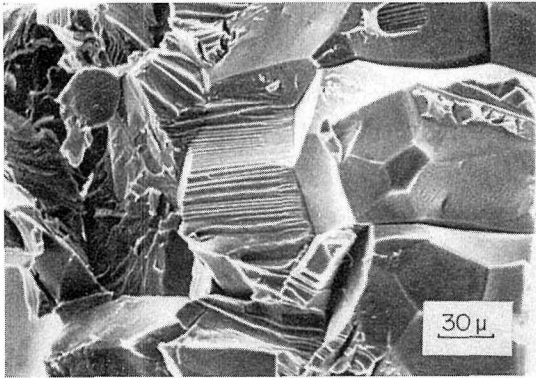


**Photo. 2.** Typical intergranular fracture surface observed at the condition of low applied stress and long time to fracture of 180 min in methanol-iodine solution.

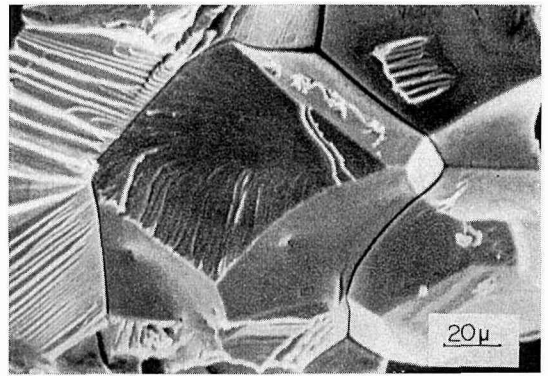


**Photo. 4.** Transition of cracking morphology from intergranular to transgranular mode observed at increasing level of applied stress leading to shorter time to fracture of 90 min.

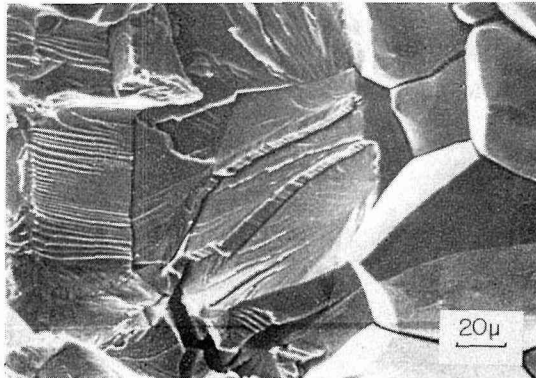
付加応力を大きくすると、Fig. 3 にすでに示したように、破断時間は短くなるが、それとともに破面形態も変化する。Photo. 4 は破断時間 90 min の試片における破面である。写真の右端から粒界割れで進行してきた割れは、板厚の中央部付近から、進行方向に平行な縞状溝をもつ粒内割れに変化する。これらの縞は発生初期には細かいが、割れが進行するとともに合体し、幅広の等間隔縞となる。Photo. 5 はさらに付加応力が大きく、破断時間が 60 min となった試片でみられた破面である。写真右端より進行してきた粒界割れが中央部において粒内割れへと変化して



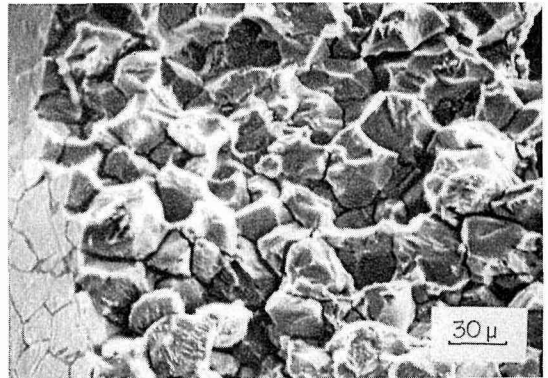
**Photo. 5.** The same transition of morphology as Photo. 4, observed for the specimen having the 60 min fracture time.



**Photo. 7.** Another example of pseudo-cleavage surface observed for the same specimen as Photo. 5 and Photo. 6.



**Photo. 6.** Pseudo-cleavage surface in transitional area of mode of cracking observed for the same specimen as Photo. 5.



**Photo. 8.** Severe intergranular corrosion attack observed for non-stressed specimen immersed in methanol-iodine solution for 25.5 hrs.

いる。Photo. 6 は同じく 60 min 破断試片についてみられた破面である。写真中央の粒界割れから粒内割れへの遷移域に、扇状の縞（いわゆる river pattern）を有する破面が認められる。この破面は通常認められている劈開破面と類似しているので<sup>12),13)</sup>、擬劈開破面と呼ばれている。擬劈開破面の端部にはそれとほぼ垂直に交差する縞状溝の破面が認められる。同じ 60 min 破断試片で認められた river pattern を有する擬劈開破面のもう一つの例を Photo. 7 に示した。粒界割れ破面の平滑な表面とは異なった特徴をもつことがさらに明確に示されている。なお river pattern は、Photo. 6, Photo. 7 にみられるように、割れ進行方向に向かって扇状に開いた形状を示している。粒内割れとしては先に述べた平行な縞状溝を有する破面と、この擬劈開破面の 2 つの形態があるけれども、後者の観察される確率は少なかった。

#### 4. 考 察

これまで述べたように破面形態には、粒界割れならびに粒内割れがあり、粒内割れはさらに擬劈開割れと割れ方向に平行な縞状溝をもつ破面の割れとに分けられた。

粒界割れは主として低応力で生ずることが明らかとなった。また応力を付加せず、25.5 hr メタノール/ヨード溶液中に浸漬放置したところ、試片は非常に脆くなり、軽く力を加えたのみで破断してしまふことが見出された。このときの破面を Photo. 8 に示した。写真でみられるように粒界侵食によって脆化が生じたことがわかる。すなわちチタンはこの溶液中で容易に粒界侵食を受けることが明らかとなった。また Photo. 8 の粒界面は、応力付加によって生ずる粒界破面とは著しく異なり、各粒の稜は丸く鈍化しており、粒界が選択的な腐食を受けたことがわかる。したがって低応力領域における粒界割れは、Sedriks<sup>6),9)</sup>の指摘するように応力促進粒界割れ (stress-assisted intergranular corrosion cracking) と呼ぶべきであろう。Hancock and Ives<sup>10)</sup>は割れ先端の応力が粒界での塑性変形によって緩和される機構を考え、粒界割れを説明している。この機構では環境から異種分子が粒界に吸着し原子間の結合を弱めることによって、粒界における塑性変形を助けると考えており、したがって粒界破面には塑性変形、すなわちすべり線が認められるものと考えている。しかしながらわれわれの観察した粒界破面にはすべり線はほとんど認められない。たとえば Photo. 2 では試片表面にはすべり線が明瞭に認められるにもかかわらず、同じ倍率で観察している粒界には全くすべり線は認められない。マクロなすべりを必要としない加速された粒界溶解を考える必要があるけれども、これについては現在明らかでない。

粒内割れのほとんど大部分は、割れ進行方向に平行な縞状溝をもつ破面を示し、擬劈開破面は少ない。縞模様を有する破面は、これまでステンレス鋼の応力腐食割れ破面 (粒内割れ) などにも認められ、一般に striation と呼ばれている。チタンの粒内割れ破面の striation は、Photo. 4 に見られるように、割れ進行方向に平行な規則的な溝状をなしているところから、Aitchison and Cox<sup>11)</sup>はこれを溝状 (fluted) 破面と呼ぶことを提称している。すなわち疲労破面と同

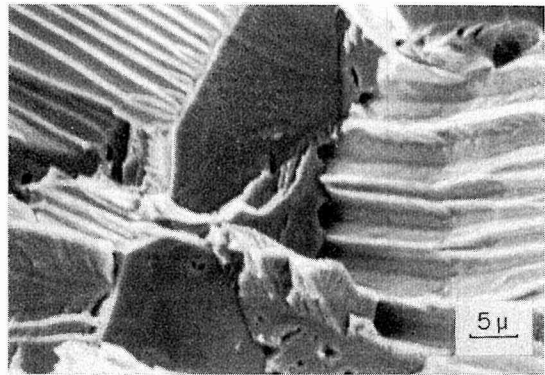


Photo. 9. Pseudo-cleavage surface associated with fluted surface in transgranular cracking.

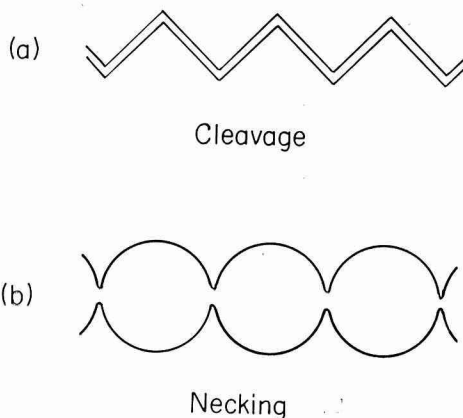


Fig. 4. Schematic models for splitting of fractured surface according to (a) cleavage, and (b) necking process.

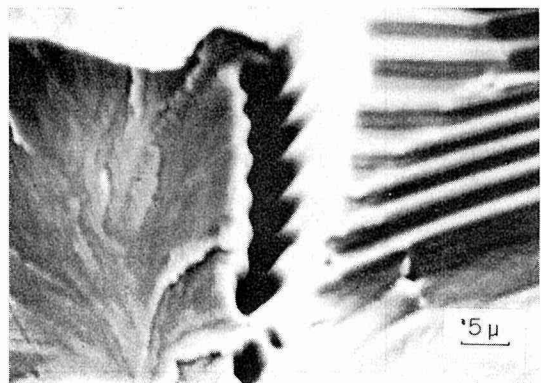


Photo. 10. Intersection of pseudo-cleavage and fluted surface, suggesting a necking type splitting illustrated in Fig. 4 (b), or tunnel formation.

じく極めて規則的な縞模様を示しているが、疲労の場合には割れ進行方向に垂直な縞模様であるのに反して、この場合には進行方向に平行な縞模様である。また擬劈開面上の river pattern とは異なり、一見延性状破壊を呈しているなど、従来知られている striation のうちでも極めて特徴的な破面形態である。Photo. 9 は river pattern を示す擬劈開破面と溝状破面を含む粒内割れ破面の一部を拡大したものである。Photo. 6 などと同じく擬劈開破面と溝状破面とはほぼ直角に交差している。Blackburn and Williams<sup>12)</sup> は擬劈開面が基底面とは必ずしも一致せず、ほぼ

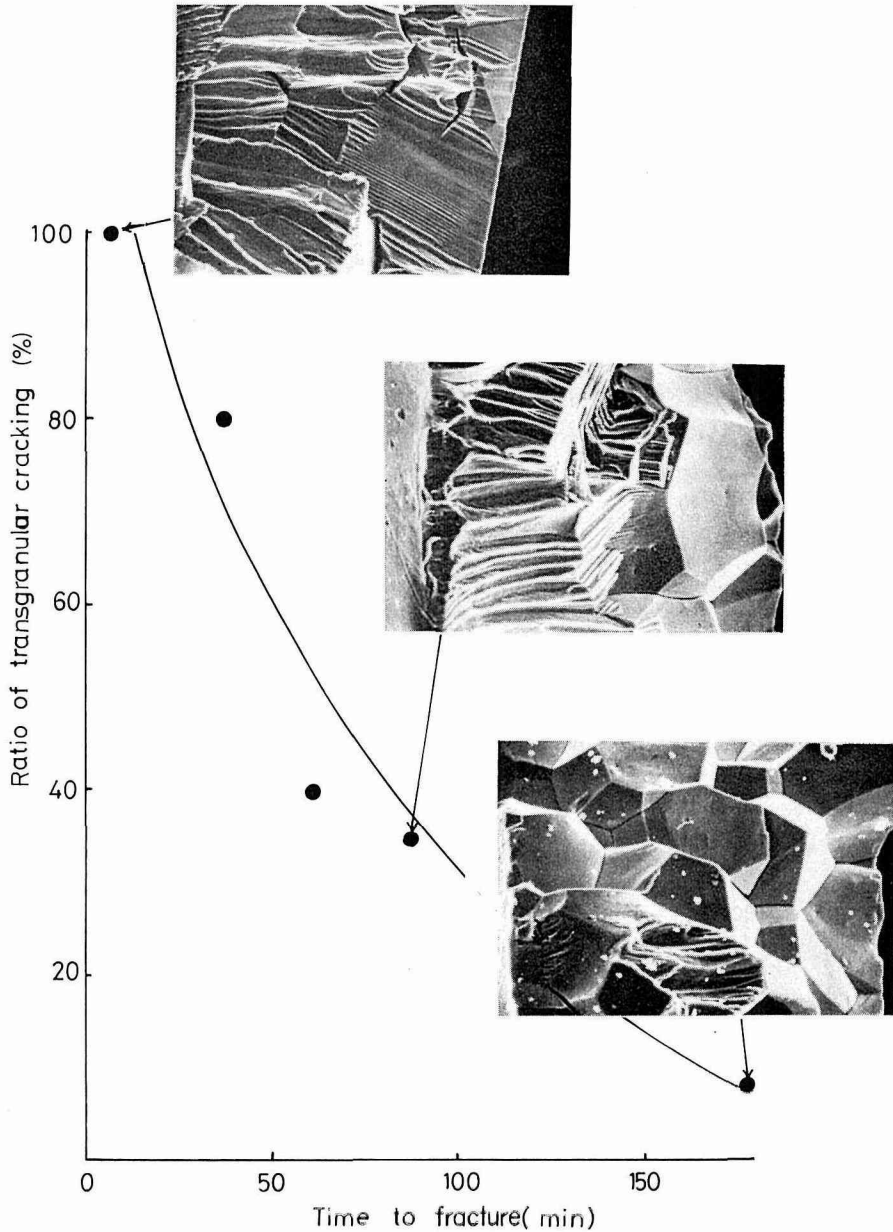


Fig. 5. Ratio of transgranular cracking in the fractured surface indicated against time to fracture.

12~14°の傾きをもつことを指摘している。Wanhill<sup>13)</sup>も同様に擬劈開面は基底面から10~15°傾いていることを示している。いずれにしても擬劈開面は基底面とは同一ではなくそれに近い面であり、その意味で擬劈開面と呼ばれる。一方溝状破面が擬劈開面に対してほぼ垂直な面であることは、この面がプリズム面にあることを示している。

ところでこれら溝状破面が擬劈開面とは異なり一見延性状を呈することは Photo. 10 でさらに明瞭である。すなわち、Fig. 4(a) に示したように、劈開型の破壊の場合には分離した後の両破面の山と谷は一致すると考えられるが、延性的に破断する場合には Fig. 4(b) に示すように両破面の山と山が一致することになる。Photo 10 は Fig. 4 の (b) の型で溝状破面が生ずることを示している。ここで、もしもプリズム面でのすべりのみ働き、溝が生成するとすると、溝の山の傾斜は120°となることが予想されるけれども<sup>3)</sup>、Photo. 9 や Photo. 10 でみられるように、山の傾斜は120°よりもはるかに鋭角であり、Wanhill<sup>13)</sup> が測定した60°に近い。この事実はすべりを考慮するのみでは、縞状溝の生成を説明することができず、何らかのアノード溶解機構を考える必要のあることを示している。Photo. 9 中央部には溝状破面と擬劈開破面の交差部や、擬劈開面にトンネル孔が認められる。Swann and Embury<sup>14)</sup> の指摘したトンネル機構の働いている可能性を示すものである。

Fig. 5 に割れ破面内の粒内割れの比率と破断時間の関係を示した。1 min で破断した試片では100% 粒内割れであり、180 min で破断した試片では8% 粒内割れで92% は粒界割れであることが示されている。また粒内割れの比率が小さくなるとともに破断時間が長くなることがわかる。

ここで180 min 破断を近似的に完全な粒界割れと考え、粒界割れの平均速度 ( $v_{r.g}$ ) を計算してみると、試片厚さが0.2 mm であるので、

$$v_{r.g} = 2 \times 10^{-2} / 180 \times 60 = 1.85 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

である。また同様に1 min 破断が完全な粒内割れであるので、粒内割れの平均速度 ( $v_{r.g}$ ) は、

$$v_{r.g} = 2 \times 10^{-2} / 60 = 3.33 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

である。粒内割れの速度は粒界割れの速度に比し180倍、すなわち2桁大きい。もしもチタンがTi<sup>3+</sup>として溶解するものとする、溶解電流密度としては粒内割れに対して $i_{r.g} = 50.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、粒内割れに対して $i_{r.g} = 9.07 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の値が得られる。Scully<sup>15)</sup> らはアノード溶解機構の成立し難い理由の一つとして、計算されたアノード溶解電流値が通常の溶解では期待できないほど大きいことを挙げている。しかしながら電解加工の例にみられるように、溶液の流動条件によっては10 A·cm<sup>-2</sup>の桁の溶解電流が期待できるし、またBeck<sup>16)</sup> の示したように破断直後の新生面においては、高電流密度が観測されているので、粒内割れの進行過程がアノード溶解速度によって律速されている可能性を否定することはできない。むしろ粒内割れ破面の特徴一とくに縞状溝破面やトンネル孔の生成など形態学的特徴はアノード溶解機構を支持するものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Boyd, W. K.: Proc. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (1969), p. 593, NACE.
- 2) 高村 昭: 日本金属学会会報, **10** (1969), 697.
- 3) 瀬川忠重, 森 憲二, 高村 昭, 下瀬高明: 防食技術, **13** (1964), 214.
- 4) Mori, K., Takamura, A. and Shimose, T.: Corrosion, **22** (1966), 29.
- 5) Sedriks, A. J. and Green, J. A. S.: J. Metals (1971), April, 48.
- 6) Sedriks, A. J., Green, J. A. S. and Slattery, P. W.: Corrosion, **24** (1968), 172.

- 7) Powell, D. T. and Scully, J. C.: *Corrosion*, **24** (1968), 151.
- 8) Powell, D. T. and Scully, J. C.: *Corrosion*, **25** (1969), 483.
- 9) Sedriks, A. J.: *Corrosion*, **25** (1969), 207.
- 10) Hancock, P. C. and Ives, M. B.: *Can. Met. Quart.*, **10** (1971), 207.
- 11) Aitchison, I. and Cox, B.: *Corrosion*, **28** (1972), 83.
- 12) Blackburn, M. J. and Williams, J. C.: *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking* (1969), p. 620, NACE.
- 13) Wanhill, R. J. H.: *Corrosion* **29** (1973), 435.
- 14) Swann, P. R. and Embury, J. D.: *High Strength Materials*, (1965), p. 327, Wiley and Sons.
- 15) Spurrier, J. and Scully, J. C.: *Corrosion* **28** (1972), 453.
- 16) Beck, T. R.: *Electrochimica Acta*, **18** (1973), 815.