材料破壊に及ぼす雰囲気の影響

兵 藤 申 一*

Effects of Environments on the Fracture of Solids

Shinichi HYODO

1. はじめに

材料科学という言葉が喧伝されるようになってすでに久しいが、この言葉の意図する最大の目的は、いかにしてより強い物質を創り出すかということではないだろうか。そのためには、材料の組成や組織に関する研究が常道であることに間違いはないが、同時に材料の強度がそれを取り巻く雰囲気によって影響される点も見逃すわけには行かない。この点が科学的な意味で注目され始めたのは19世紀後半であって、以来現在まで、水素ぜい化のような工業的に切実な問題まで含めれば、研究は老大な量に達する。しかし、その割には整理されておらず、わからないままに残されている点が多い。したがって、この方面の仕事に興味を持つようになって日の浅い筆者には荷の重い感じがするが、なるべく最近の問題に焦点を合わせながら、一応の展望を試みることにしよう。

全体の見通しを助ける意味で、破壊強度 σ に関する Orowan¹⁾ の条件式

$$\sigma \approx \left\{ E \frac{(\gamma + p)}{c} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

をまず考えてみる。 E はヤング率、 c は Griffith 割れ目のような欠陥の大きさ、 γ は表面エネルギー、 p は表面塑性仕事 (surface plastic work) と呼ばれる量である。材料がガラスのようにブリトルな場合は $\gamma \gg p$ で、(1) は基本的には Griffith の条件式に一致するが、金属などではむしろ $\gamma \ll p$ となる。(1) から雰囲気の影響 σ への影響を考えると、弾性率のような bulk properties にまで影響が及ぶとは考えにくいから、 E を除外して

(i) γ , (ii) p , (iii) c

の3つが考慮すべき要因として残る。以下2節から4節までの各節は、それぞれこの (i), (ii), (iii) に対応した影響を扱うと諒解してほしい。しかし実際の現象では、必ずしもこのように割り切った見方は許されず、影響は協力的に働いていると考えられる場合が多い。

2. 吸着と表面エネルギー

真空中で雲母を劈開すると、空气中に比べて強度が著しく増す²⁾。ガラスの引張り強さは種々の媒質中で明らかに異なる³⁾。このような現象は従来、吸着による固体表面の自由エネルギーの減少として説明されてきた。

液体の表面張力が吸着によって変化することは、Gibbs の等温吸着式を用い熱力学的に導くことができ、測定することもできる。表面張力と表面エネルギーは液体では常に等しいので問題ないが、固体では吸着により実際どれだけ表面エネルギーが変化するかあまり明らかではない⁴⁾。一応、液相-気相の類推で固相-気相の分割面における界面 (表面) エネルギー γ を、準静的等温変化という条件で導くと

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = kT \int_{P_0}^P \Gamma d \ln P \quad (2)$$

という関係が出る⁵⁾。 P は平衡にある気体の圧力、 T は絶対温度、 k は Boltzmann 定数、 Γ は吸着された気体分子の表面密度である。 γ_0 は圧力 P_0 における表面エネルギーで、 $P_0 = 0$ なら完全清浄表面の表面エネルギーと解釈

Fig. 1 Reduction of the surface free energy of glass plotted against the relative water vapor pressure. (After Schoening⁶⁾)

* 東京大学工学部物理工学科

する。Langmuir や Freundlich の等温式を用い、吸着に伴う表面エネルギーの変化量 π を推定しようとした試みもあるが⁹⁾、仮定が多く信用できない。吸着の実験結果から直接(2)の図式積分を行なうことが唯一の方法で、Fig. 1 はソーダ・ガラスに関する例である⁹⁾。図中の P_s は測定時の温度における水の飽和蒸気圧を示す。 π' は、実験が可逆的でないため、脱着 (desorption) から求めた π で、つまり $\gamma_0 - \gamma$ の真の値は π と π' の曲線に挟まれた領域にあると考えられる。

この例にも見るように、吸着によって生じる表面エネルギーの差 π は正確にはわからない。元来式(2)を導く過程では、吸着分子が表面上を2次元気体として自由に動くことを前提としているが、化学吸着は別としても、固体表面にはいろいろな異相性が存在するから、過渡的に特定の席にトラップされたような状態は当然存在するであろう。もし全吸着分子がある瞬間そのような状態になったとすると、式(2)からは π は0になってしまうが、その場合でも表面エネルギーが清浄表面に比べて変わらないとは考えられないということが指摘されている⁷⁾。

このように定量性という点で常に疑義が付きまとうものの、熔融石英のような物質では、表面エネルギーという概念は依然として便利に用いられている。Fig. 2 は、ベンゼンやアセトン中での表面エネルギーの減少 ($\gamma_0 - \gamma$) と、それらの雰囲気中での熔融石英の引張り強さ (σ) との関係を示すものである。 σ^2 と $\gamma_0 - \gamma$ が1次の関係にあることは、Griffith の式が導く結果で、それが Hammond ら⁹⁾ の主張でもあるわけである。しかし、ばらつきの多い Fig. 2 の結果だけからそう断定することは強引な感じがしないでもないが、何らかの相関がある点は否定できない。水蒸気中での強度低下が最も著しいが、この点に

Fig. 2 Relation between fracture strength of fused silica and surface energy lowering of quartz. (After Hammond and Ravitz⁹⁾)

関しては応力腐食の機構が支配的とされている⁹⁾ものの、等極性のヘキサデカンと有極性のオレイルアミン中で石英の破壊強度を比べると、オレイルアミンは水と同じ有極性でも溶解性は全く持たないにもかかわらず、強度はオレイルアミン中で25%減少するというような報告もあるので¹⁰⁾、水の場合でも吸着による表面エネルギー低下の純粋な影響を若干認めてもよいと思われる。

吸着の影響は、表面エネルギーよりも表面張力として、より直接的に観察される。たとえば、多孔質のガラスが水の吸着によって膨張したり¹¹⁾、清浄なガラス棒の表面にできたアルゴンの単原子層が250°Cの温度差に対応する伸張をガラスにもたらすこと¹²⁾が報告されている。その他、III-V 属化合物の薄い結晶のたわみや¹³⁾、銀の高温におけるクリープが¹⁴⁾、雰囲気によって顕著に異なる現象なども表面張力の変化として解釈されている。

2. 1 液体金属によるぜい化

熔融リチウム中で銅や鉄がぜい化* し、水銀中で亜鉛や黄銅がぜい化する。このように特定の金属間に見られるぜい化現象に関連して Westwood^{15), 16)} は、表面エネルギーという便利ではあるが曖昧な概念を捨て、吸着分子近辺における固体凝集力の変化という形で雰囲気の影響を捕えるべきであることを強調した。

金属のぜい化ならば当然格子欠陥などの論議が正面に浮かびそうであるが、この液体金属によるぜい化に関する限り、転位論は力が弱い。それは、現象の見られる金属間にはきわめて判然とした選択性が存在し、それが転位論の機構から説明しにくいからである。たとえば、同じ六方晶系の Cd, Zn, Mg について、ガリウムは Cd をぜい化させるが Mg には影響しないし、水銀は Zn をぜい化させるが Cd には何の変化も及ぼさないといった具合である。また応力腐食の機構を考えるにしても、

- (i) 一般に金属の応力腐食はある程度不純物を含む金属でないと起こりにくいのに対し、純粋な金属でも起こる。
- (ii) 引張り応力の存在が現象の起こるのに必要で、その点は応力腐食も同様であるが、応力が適当ならば、破壊は試料が液体金属に浸った瞬間に起こる。これは通常の応力腐食における腐食速度からは考えられない。
- (iii) ぜい化の生じる金属の組み合わせで溶解度を調べてもきわめてわずかで、生じない場合に比べて有意な差がない。

* ぜい化 (embrittlement) とは、延性の減少を指す。破壊強度の減少がほとんど常に伴うが、破壊が延性破壊からぜい性へ移ることを必ずしも意味しない。

Fig. 3 Effects of temperature and mercury environment on the cleavage fracture energy, ϕ , for (0001) planes of zinc. (After Westwood and Kamdar¹⁵⁾)

などの理由で応力腐食も考えにくく、結局表面エネルギーの低下という立場で現象が解釈されてきた。しかし、表面エネルギーという巨視的立場から、特定な金属間の組合わせなどという問題は説明できるはずはない。また表面エネルギーだけが問題ならば、試料の表面積対体積比を増せば、ぜい化の傾向は増大するはずであるが、Rozhanski¹⁷⁾の結果は逆を示している。

温度を変えながら空気中及び水銀中で亜鉛単結晶の劈開を行なったところ、Fig. 3 に示すような破壊エネルギーと温度の関係を得た。液体窒素温度における約 90 erg/cm² の値は表面エネルギーを示すものと考えられるが、それに比べて常温の水銀中ではわずか 50 erg/cm² にしかない。これは温度の上昇に伴う塑性変形の増加を考えると、傾向は逆である。この結果から Westwood ら¹⁵⁾は、割れ目の先端や転位の堆積部で選択的に液体金属原子の化学吸着が行なわれ、そこで局所的な電子の再配合が起き凝集力の減少することが主な原因ではないかと考えた。金属電子論から直接にこの想像を確かめることが可能な否か知らないが、できるとしてもきわめて困難な問題であろう。最近彼らはこの想像を確かめる目的で、II 属から V 属までの溶融金属中にゲルマニウムを浸し破壊強度を調べ、金属の電子親和度との関係をつかもうとしたが失敗した模様である¹⁸⁾。ただガリウム中では、ゲルマニウムにはっきりしたぜい化が認められたが、これは吸着よりも 4 節で触れるような腐食の影響が強いと考えられている¹⁹⁾。

転位論的機構が液体金属によるぜい化では採り上げにくいことを述べた。しかし、銅系の合金で積層欠陥エネルギーが現象に強く関係しているという報告²⁰⁾や、アルミニウム系の合金で水銀アマルガムや prestrain が問題で

Fig. 4 Effects of applied stress and environment on the time to failure of polycrystalline AgCl at room temperature. (After Westwood et al.²²⁾)

あるという報告²¹⁾もあり、問題は決して単純でない。

2. 2 錯イオンによるぜい化

非金属結晶の破壊と雰囲気の問題はあまり研究されていないが、AgCl の多結晶について面白い実験が最近行なわれた²²⁾。AgCl₄³⁻ のような電荷の高い錯イオンを含んだ NaCl などの水溶液に AgCl の試料を浸すと、破壊の形態が、延性破壊からぜい性破壊へ、粒内破壊から粒間破壊へと変わることが認められた。錯イオンの電荷は正負いずれでもぜい化は起きるが、負イオンの場合は Fig. 4 に見るように、試料に与える荷重によって破壊までの時間が敏感に変わる。その他、錯イオン濃度、イオン電荷量、電荷の分布などが影響する。錯イオンが反対符号の結晶内イオンに吸着されると、吸着席と付近の間の共有電子の分布が乱され (AgCl の結合は 7 割くらいが共有結合で 3 割くらいがイオン結合といわれる)、その結果局所的に凝集力が弱まり、応力の存在下で破壊が進み始めると考えられている。なお、共有電子を持たない純粋なイオン結晶では、この錯イオンによるぜい化は認められなかったということである。

2. 3 Rebinder 効果

オレイン酸やセチルアルコールのような有極性有機物質を含むパラフィン油の中では、軟かい金属の降伏応力や加工硬化率、それに破壊強度なども低下するといわれる。これを Rebinder 効果といい、Rebinder を始めとするソ連グループによって最初から集中的に研究が進められてきた²³⁾。彼らはこの現象を、物理吸着による表面エネルギーの減少として主に解釈してきた。一方欧米側の追試では、傾向はあまり全面的には確認されておらず、いろいろと論争の種になってきた^{23)~25)}。

しかし Kramer²⁶⁾ は、ステアリン酸を含むパラフィン油中でアルミニウムや金の単結晶の引張り試験を行い、加工効果への影響という形で Rebinder 効果を確認している。彼は変形のような試料の表面層を電解研磨で除去した場合と酷似していることを指摘し、脂肪酸の分子が表面で反応して金属塩が生じ、その石鹼分子が溶解するからであるという説を出している。パラフィン油を適当な金属ステアリン酸塩で飽和させた場合や、Au のように石鹼の作りにくい金属では、Rebinder 効果の認められなかったことがその証拠であるという。

3. 塑性と雰囲気

結晶の破壊に及ぼす雰囲気の影響では、当然問題は転位の活動と雰囲気に関連という点が重要になる。内部への拡散速度が特に大きくない限り、雰囲気の影響は表面とその付近における転位の活動に対して考慮すればよいが、その場合。

- (i) 転位が結晶内部から表面に出る (dislocation egress) 際の出やすさ。
- (ii) 表面転位源 (surface dislocation source) の数や活動性。

という2点が問題になる。

イオン結晶のような非金属では表面転位源として Johnston-Gilman²⁷⁾ のハーフ・ループが定説化したとみてよいようであるが、金属では Fisher²⁸⁾ の転位源、すなわち転位線の一端が結晶内部に固着し他端が表面にあって束縛されていないという型がもっとも用いられているものの、根拠は比較的薄弱のように思われる。

3. 1 Joffe 効果—溶解性液体の影響

岩塩を温水に浸した状態で引張ると、引張り強さが空气中に比べて数10%も増加することが Joffe²⁹⁾ によって指摘され、Joffe 効果の名で一般に広く知られている。Joffe 自身は、微少な割れ目を含んだ表面層が温水によって洗い流されるからであるという Griffith 流の説明をこの現象に与えたが、同時に認められる展延性の増加の方が激しいこと (100倍以上)、Griffith 割れ目のようなものなら乾燥したからといって変わらないはずであるにもかかわらず、実際は乾燥後強度も延性も大きく減少してしまう再ぜい化 (reembrittlement) という現象などで説明に苦しんだ。その後 Joffe 効果についてはいろいろと解釈の上で曲折があったが、現在では以下のように種々な機構の協力と見られている¹⁶⁾。

NaCl 型のイオン結晶は、もし表面が正規の状態—微少割れ目や転位源のような表面欠陥を含まず、すべり転位が表面に現われる際に余分な障害がない—にあれば、

Photo. 1 Illustration of Joffe's effect with potassium chloride crystals.

Fig. 5 Effect of surface sources on mechanical behavior of carefully polished magnesium oxide crystals. (After Stokes³²⁾)

元来きわめて延性に富む物質である。ところが空気 (特に N_2) 分子の吸着や拡散、結晶の処理などが原因して、表面層は常に硬化しいろいろな欠陥を含んでいる。温水により表面層を溶解すると、Griffith 割れ目も当然除去されるが、それよりも転位源や転位の egress への障害物の除去という意味が強く、このため本質的な展延性を示すようになる。また溶液中で溶質の析出が起こり、これが割れ目尖端の曲率を変えるような効果も加わっていると考えられている^{30), 19)}。

Photo. 1 は KCl の単結晶を使って Joffe 効果の程度を示したもので、右は空气中で曲げた場合、左は温水中で曲げた場合である。Joffe 効果は必ずしもイオン結晶に限らず、ゲルマニウムのような共有性結晶や、モリブデンやタングステンのような金属でも相当する現象が見られる^{31), 19)}。

イオン結晶の降伏や破壊における表面転位源の重要性

を示すものとして、Stokes³²⁾の実験は興味がある。彼は、硬くて臨界せん断応力の高い MgO の単結晶を使い、内部転位源と表面転位源の働きを区別しようと考えた。Fig. 5 はその引張り試験の結果が示す傾向である。(a)は研摩した試料を更に熱い磷酸中に浸し表面層を溶解してから、カーボランダム粒を1つ表面に落としハーフ・ループを1つだけ作った場合である。ハーフ・ループから次々と発生した転位は結晶中を自由に動き、結果的に著しい延性を示す(破壊時のひずみ $\epsilon_f \approx 7\%$)。 (b)は2個のハーフ・ループを作った場合で、各ハーフ・ループから発生した転位が交差して、そこで割れ目を作り、その割れ目がすぐ伝播するために延性は乏しい($\epsilon_f \approx 0.2\%$)。 (c)はハーフ・ループの数が多い場合であるが、すべり転位が数多くできそれらが交差して割れ目が数多くできるところまでは(b)と同じでも、今度は交差すべり帯が多過ぎて伝播が容易でない。結果的に再び延性が增大すると考えられる($\epsilon_f \approx 4.5\%$)。 (d)はハーフ・ループをまったく作らなかった場合で、降伏には内部転位源による増殖が行なわれなければならないので降伏応力が高く、降伏点で爆発的にそれが起こることを意味している。 (e)は焼なましによって内部転位源も除去した場合であるが、破壊強度が驚くほど高く(400 kg/mm²以上)になっている。

3. 2 Roscoe 効果—異質表面層の影響

欠陥が多く硬化した表面層を除くことによって見られる現象が Joffe 効果であったが、これと逆の現象があって Roscoe 効果と呼ばれている。1934 年 Roscoe が 20

原子層程度の厚さの表面酸化膜がカドミウム単結晶の臨界せん断応力を約 50% も増大させることを発見して以来、表面の薄い膜や層が亜鉛や銅やアルミニウムなどの機械的性質に大きい影響を与えるという事実が次々と確認された³³⁾。これは膜や層が表面転位源の活動や内部からの転位の出現を抑えるように働くからであって、実際ほとんど延性の減少する結果を招く。破壊強度は増大する場合も減少する場合もあり、効果は一定していない。

電着などによって意識的に固体膜を作らなくても、気体や液体の雰囲気気体が固体試料と反応して異質の表面層ができれば、同様にして延性や破壊強度は影響される。亜鉛単結晶についてはこのような観点から、種々の液体による表面処理がクリープに及ぼす影響や²⁵⁾、破壊強度に及ぼす影響が調べられている³⁴⁾。Table. 1 はその結果で、 $\bar{\sigma}_f$ は破壊強度の平均を意味している。誤差範囲の示された最上段のデータは、表面を化学研摩しただけの試料(左欄)と、表面に銅やアルミなどの膜を最大 2500Å 程度につけた試料(右欄)に関して、以前に得た結果³⁵⁾を表わしている。またその下には、膜の有無と同程度の効果を持つと判定された雰囲気気体、左右の欄に分けて記されている。水素や窒素のように亜鉛と反応しない雰囲気気体はもちろん $\bar{\sigma}_f$ に影響しないが、水道水や醋酸亜鉛の飽和溶液では薄い膜の生じることが認められても $\bar{\sigma}_f$ はほとんど変わらない。これに反して、酸化膜は眼には見えなくても顕著に $\bar{\sigma}_f$ を増大させているし、塩酸その他強い電解質が厚い様な表面層を作ると $\bar{\sigma}_f$ は増している。Rebinder 効果で知られたオレイン酸なども含め、

Table. 1 Effects of gaseous and liquid environments on the cleavage strength of zinc single crystals, $\chi_0 = 3^\circ$, $\lambda_0 = 28^\circ$ (After Weiner³⁴⁾)

Environments	$\bar{\sigma}_f \left(\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \right)$	Environments	$\bar{\sigma}_f \left(\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \right)$
Air	160 ± 5	Initially coated, tested in air	227 ± 10
Nitrogen	169	Oxygen	270
Hydrogen	178	Hydrogen chloride	227
Helium	145	Hydrogen sulfide	209
Carbon dioxide	168	Saturated solution of zinc chloride	262
Tap water	157	Saturated solution of zinc sulfate	213
Saturated solution of zinc acetate	148	Saturated solution of sodium chloride	246
Benzene	147		
Methyl alcohol	145		
Paraffin oil	180		
0.2% oleic acid in paraffin oil	171

Fig. 6 Effect of adsorbed caprylic acid molecules on the yield and flow behavior of an as-cleaved lithium fluoride crystal. Insert illustrates adsorption-locking concept. (After Westwood³¹⁾)

有機液体は $\bar{\sigma}_f$ に影響していない。

この実験は、 $\chi_0=3^\circ$ 、すなわち引張り方向とすべり面のなす角が小さい場合であるが、 χ_0 が 80° 以上になると膜をつけた試料の方が逆に $\bar{\sigma}_f$ が減り、 $20^\circ < \chi_0 < 80^\circ$ の間で膜の影響が次第に変わって行くことが観察されている³⁵⁾。 $\chi_0 > 80^\circ$ では変形はすべりの形だけで行なわれるが、 $\chi_0 < 5^\circ$ では双晶変形が主になり、膜は双晶の数を増し、その密度を均一にする働きをもつといわれる。

この効果は金属に限らない。Joffe 効果で問題になった再ぜい化も、空気の吸着などで硬化した岩塩の表面層が、転位の堆積と割れ目の発生という役目を引き受けていることは明らかである³⁶⁾。同じイオン結晶でも LiF のように臨界せん断応力が高いと、表面に蒸着した膜くらいでは効果がなく、かなり内部へ拡散して合金層ができた再ぜい化がやっと認められたという報告もある³⁷⁾。なお同じ LiF を使って、Rebinder 効果がイオン結晶で見られるかという実験も行なわれた³⁸⁾。Fig. 6 に見るように、ヘキサデカンの中と、それにカプリン酸を加えた液中では、後者の方が降伏応力は若干増大している。これは金属に見られるところの Rebinder 効果とは傾向が逆であるという点が面白い。Westwood は、脂肪酸のような有極性分子が表面に吸着されるとハーフ・ループによる転位の増殖が抑制されるためであると考え、この機構を“adsorption locking”と称している。

4. 応 力 腐 食

Joffe 効果は表面層の様な溶解に伴い Griffith 割れ目などを消滅させる働きであったが、これに比べて雰囲気中の溶解性が少なく割れ目だけが選択的に侵されれば、いわゆる腐食となり、破壊現象では応力の存在によって促進される応力腐食が特に問題になる。応力腐食はガラスのような非金属でも起こるが、金属（主に合金）が水の介在する腐食性媒質中で示すぜい化現象として解釈されることが多い。まず応力腐食の特徴と思われる点を列記してみる。

- (i) 応力腐食の起こる媒質と材料は、かなり選択的である。たとえば α 黄銅の応力腐食は最も古くから知られているが、これはアンモニア（またはアンモニア系の物質）と水と空気の存在が必要不可欠である（もっとも最近では、アンモニアの代りに、硝酸でもよいことがわかった³⁹⁾）。
- (ii) 現象を起こす応力の原因は、試料の外力であっても残留応力であってもよいが、応力は必ず引張りである必要があり、圧縮では起こらない。かつては荷重が静的に与えられることが必要と

されたが、現在では動荷重でも起こりうるということが知られている⁴⁰⁾。

- (iii) 金属の応力腐食は $0.5 \sim 1 \text{ cm/h}$ くらい速度で進むことが多く、これは他の腐食と比べて 3 桁くらい大きい、同様にカソード防食(cathodic protection)によって防ぐことができる。
- (iv) 純粋な金属では起こらず、微量な不純物の存在が応力腐食と重要な関係を持つ（もっとも、Pugh⁴¹⁾によると、最近非常に純粋なアルミニウムの単結晶で応力腐食が認められたということである。また鉄でも似た例がある）。
- (v) 多結晶では、粒内破壊が起こる場合も、粒間破壊しか起こらない場合もある。

(iii) の特徴から想像されるように、金属では電気化学的機構が当然予想される。これは最初 Dix⁴²⁾ によって膜破断説という形式で提出された。金属の湿食（水の関与した腐食）では、組織上不均一な部分が表面にあり、そのため媒質との反応で局部的にガルバニ電池が構成され、アノードになった部分（活性点）が腐食されて行くと考えられている。いったん食孔の核ができたとなると、応力が存在すれば、先端で応力集中が起こるから、今度は機械的に金属が引き裂かれる。これは同時に、腐食生成物などの作る膜で保護されない新しい表面が雰囲気と触れることを意味するから、腐食は更に促進されるように働く。このように、応力の意味を保護膜の破断という点に置くわけである。

最初に腐食の核ができる段階は、表面に存在する粒界やステップなどが活性点として働くと考えれば了解できるが、なぜ側面を残し先端だけが侵されるという形式で腐食割れが進んで行くのかは、あまりはっきりしない。先端では常に塑性変形が先行していて、そういうひずみエネルギーの高い部分は変形しない部分に対してアノードとして働くという説⁴³⁾や、保護膜でおおわれた側壁がカソードであって、応力は先端を塑性変形によって活性化させるのには必要であるが、先端が機械的に破断されなくても応力腐食は進行するというような説⁴⁴⁾もある。

最近では、腐食割れは転位密度の最も高いところに沿って進むという説が盛んである^{45)~47)}。積層欠陥エネルギーの高い、つまり交差すべりが生じやすいような多結晶では、結晶粒内で転位の堆積が起きにくいから、粒界が最も転位密度が高いと考えられる。したがってこの説によれば、粒間破壊しか起きない。積層欠陥エネルギーが低い場合は、塑性変形量が問題とされる。すなわち、変形の小さい間は粒界で主として転位の堆積が行なわれるため粒間破壊しか起きないが、変形が増すと粒内でも転位

- : Time to failure in boiling 42% MgCl_2 at 40×10^3 psi.
- : Stacking fault energy (γ) erg/cm^2 .

Fig. 7 Effect of nickel content on the stacking fault energies and time for stress corrosion failure of ~18% Cr stainless steels. (After Swann⁴⁷⁾)

が堆積するため粒内破壊の可能性が生じてくる。実際、銅系合金で積層欠陥エネルギーの高いものでは粒内破壊が観察されたことがないのに対し、積層欠陥エネルギーの低い黄銅で、ひずみの増大に伴い粒間破壊から粒内破壊へ移ることが観察された⁴⁶⁾。

しかし応力腐食における割れ感受性 (susceptibility) が積層欠陥エネルギーで決まるように考えるのは正しくなく、転位の分布構造が重要であるという説もある⁴⁷⁾。オーステナイト系ステンレス鋼は Mn, Mo, Ti などの成分を添加することにより、塩化マグネシウム沸騰溶液中での割れ感受性を変化させることができるが、電子顕微鏡による観察結果から、割れ感受性は転位が平行に並んでいる場合 (planar dislocation array) に見出され、転位が固まってつづれている場合 (cellular dislocation structure) は感受性がなかった。平行線転位の形成には、積層欠陥エネルギーの低いことは都合がよいが、それを不可欠の条件とはみないわけである。Fig. 7 に見るように、ニッケルの量を増すとステンレス鋼の積層欠陥エネルギーが増え感受性が減る (破壊までの時間が長くなる) ことは確かであるが、窒素を含むと積層欠陥エネルギーが高いままでも腐食が進みやすくなっている。この原因を Swann は格子の短範囲規則性に求めている。

このような応力腐食と格子欠陥を結びつける試みはまだ新しく、問題を将来に多く残している。 α 黄銅における粒内破壊と粒間破壊の関係などは、見事に説明されたように思えるが、同じ物質でアンモニア溶液の PH が変

わるだけで粒内破壊と粒間破壊が移るといった報告⁴⁸⁾もあり、まだ片づいた段階でもないらしい。最後に膜破壊説に関する Swann ら⁴⁹⁾の新しい解釈を紹介しておこう。膜破壊説の大きい欠点は、(iv) の特徴、すなわち純金属でも同じように表面は保護膜でおおわれているはずであるが、なぜ応力腐食が起こりにくいかという点である。この点について彼らは、膜の破断は表面のすべりが行なうものであると考えている。純金属や希釈合金では、表面に生じるすべりステップが細かくて高さも低く、膜が切れにくい。それに反し、積層欠陥エネルギーの低い合金や規則合金では粗大すべりが生じるために、膜が容易に破断されるように考えている。

5. む す び

雰囲気と材料破壊の関係と一口にいても、影響は様々である。Joffe 効果のように強度や延性の増大という好ましい結果の生じることもあるが、その逆のぜい化という結果のもたらされる場合が多い。ぜい化にも種々な機構が存在する。たとえば応力腐食を採り上げて、最近では Hillig ら⁵⁰⁾が、ブリットルな無定形物質、ブリットルな結晶性物質、ダクタイルな無定形物質、ダクタイルな結晶性物質というような大まかな分類でマクロ的には腐食速度が一括して扱えることを示したが、個々の現象がなぜ起きるかというような説明には全く役に立たない。そのような意味で応力腐食を一般的に説明できるような理論は、現在もないし、将来も不可能ではないかといわれている。

水の影響なども、比較的等閑視されていた問題ではなからうか。この平凡でどこにでも存在する有極性分子が表面に吸着することによって、ガラスの強度や静疲労が決定的に影響されていることは古くから知られていたが、多くの共有性結晶やイオン結晶、あるいは鋼鉄ですら、従来考えられていたよりも遙かに重要な関係を、それらの機械的性質が水と持っているのではないかという疑いがある。

要するに材料破壊における雰囲気の問題は、そのかなり長い研究の歴史にもかかわらず、まだ多くの未知と混乱を内蔵している。この拙い小文が、国内においてこの方面に興味を持たれる方を 1 人でも増すことに多少でもお役に立てば、筆者のよろこびとしてこれに過ぎるものはない。

(題名の性質上、水素ぜい化にも当然触れる必要があると思うが、筆者は全く不案内なため、省略させて戴いた。)

参 考 文 献

- 1) E. Orowan: Energy Criteria of Fracture, *Welding Research Suppl.*, Vol. 9 (1955) 157 S.
- 2) J. W. Obreimoff: The Splitting Strength of Mica, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A*, Vol. 127 (1930) 290.
- 3) W. P. Berdennikow: Messung der Oberflächenspannung von Festen Körpern, *Physik. Zeits. Sowjet.*, Vol. 4 (1933) 397.
- 4) C. Herring: Structure and Properties of Solid Surfaces, *Univ. Chicago Press, Chicago* (1953) 5.
- 5) A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, *Interscience*, N. Y. (1960) 264.
- 6) F. R. L. Schoening: On the Strength of Glass in Water Vapor, *J. Appl. Phys.*, Vol. 31 (1960) 1779.
- 7) D. H. Everett: The Thermodynamics of Adsorption, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 46 (1950) 942.
- 8) M. L. Hammond and S. F. Ravitz: Influence of Environment on Brittle Fracture of Silica, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 46 (1963) 329.
- 9) R. J. Charles: Fracture, *MIT & Wiley*, N. Y. (1959) 225.
- 10) K. H. Hiller: Impairment of Strength of Quartz Glass through Wetting by Liquids, *Nature*, Vol. 188 (1960) 132.
- 11) K. H. Hiller: Strength Reduction and Length Changes in Porous Glass Caused by water Vapor Adsorption, *J. Appl. Phys.*, Vol. 35 (1964) 1622.
- 12) D. J. C. Yates: Volume Changes in Porous Glass Produced by the Physical Adsorption of Gases, *Adv. in Catalysis*, Vol. 9 (1957) 481.
- 13) R. E. Hanneman, M. C. Finn and H. G. Gatos: Elastic Strain Energy Associated with the "A" Surface of the III-V Compounds, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 23 (1963) 1553.
- 14) F. H. Buttner, E. R. Funk and H. Udin: Adsorption of Oxygen on Silver, *J. Phys. Chem.*, Vol. 56 (1952) 657.
- 15) A. R. C. Westwood and M. H. Kamdar: Concerning Liquid Metal Embrittlement, particularly of Zinc Monocrystals by Mercury, *Phil. Mag.*, Vol. 8 (1963) 787.
- 16) A. R. C. Westwood: Fracture of Solids, *Interscience*, N. Y. (1963) 553.
- 17) V. N. Rozhanski: The Problem of Conditions Necessary for Formation and Development of Cracks in Crystals, *Soviet Phys. - Solid State*, Vol. 2 (1960) 978.
- 18) A. R. C. Westwood: Environment-Sensitive Mechanical Behavior, to be published as a part of *Proc. Conf. on the same title*, Baltimore, June (1965).
- 19) A. R. C. Westwood: Environment-Sensitive Mechanical Properties, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 56 No. 9 (1964) 15.
- 20) T. L. Johnston, R. G. Davies and N. S. Stoloff: Slip Character and the Ductile to Brittle Transition of Single Phase Solids, *Phil. Mag.*, Vol. 12 No. 116 (1965) 305.
- 21) H. Nikols and W. Rostoker: Influence of Thermal-Mechanical History on the Embrittlement of Aluminum Alloys by Mercury, *Trans. AIME*, Vol. 224 (1962) 1258.
- 22) A. R. C. Westwood, D. L. Goldheim and E. N. Pugh: Embrittlement of Polycrystalline Silver Chloride, *Disc. Faraday Soc.*, No. 38 (1964) 147.
- 23) V. I. Likhthman, P. A. Rebinder and G. V. Karpenko: Effect of a Surface-Active Medium on the Deformation of Metals, *Her Majesty's Office, London* (1958).
- 24) D. Kemsley: Deformation of Single Crystals of Tin in Solutions of Oleic Acid, *Nature*, Vol. 163 (1949) 404.
- 25) S. Harper and A. H. Cottrell: Some Effects and the Plasticity of Zinc Crystals, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. B63 (1950) 331.
- 26) I. R. Kramer: The Effect of Surface-Active Agents on the Mechanical Behavior of Metals, *Trans. AIME*, Vol. 221 (1961) 989, Vol. 227 (1963) 529.
- 27) W. G. Johnston and J. J. Gilman: Dislocation Multiplication in Lithium Fluoride Crystals, *J. Appl. Phys.*, Vol. 31 (1960) 632.
- 28) J. G. Fisher: Discussion on Creep Behavior of Zinc Modified by Copper in the Surface Layer, *Trans. AIME*, Vol. 194 (1954) 531.
- 29) A. Joffe, M. W. Kirptishewa and M. A. Lewitsky: Deformation und Festigkeit der Kristalle, *Zeits. Phys.*, Vol. 22 (1924) 286.
- 30) C. Gurney: Delayed Fracture in Glass, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 59 (1947) 169.
- 31) P. J. Breidt, J. N. Hobstetter and W. C. Ellis: Some Effects of Environment on Fracture Stress of Germanium, *J. Appl. Phys.*, Vol. 29 (1958) 226.
- 32) R. J. Stokes: Dislocation Sources and the Strength of Magnesium Oxide Single Crystals, *Trans. AIME*, Vol. 224 (1962) 1227.
- 33) I. R. Kramer and L. J. Demer: Effects of Environment on Mechanical Properties of Metals, *Prog. Mat. Sci.*, Vol. 9 (1961) 133.
- 34) L. C. Weiner: Effects of Gaseous and Liquid Environments on the Brittle Fracture of Zinc Single Crystals, *Trans. AIME*, Vol. 212 (1958) 342.
- 35) L. C. Weiner and M. Gensamer: Effects of Solid Environments on the Brittle Fracture of Zinc Single Crystals, *J. Inst. Metals*, Vol. 85 (1956~57) 441.
- 36) A. R. C. Westwood: The Effects of Surface Condition on the Mechanical Properties of Lithium Fluoride Crystals, *Phil. Mag.*, Vol. 5 (1960) 981.
- 37) A. R. C. Westwood: The Rebinder Effect and the Adsorption-Locking of Dislocations in Lithium Fluoride, *Phil. Mag.*, Vol. 7 (1962) 633.
- 38) R. J. Stokes, T. L. Johnston and C. H. Li: Environmental Effects on the Mechanical Properties of Ionic Solids with Particular Reference to the Joffe Effect, *Trans. AIME*, Vol. 218 (1960) 655.
- 39) L. Graf: Die Ursachen der Spannungs Korrosion und des Lötbruchs bei Legierungen auf Kupferbasis, *Metall*, Vol. 18 (1964) 1163.
- 40) E. G. Coleman, D. Weinstein and W. Rostoker: On a Surface Energy Mechanism for Stress

- Corrosion Cracking, Acta Met., Vol. 9 (1961) 491.
- 41) E. N. Pugh: On the Mechanism of Stress Corrosion, to be published as a part of Proc. Conf. on "Environment-Sensitive Mechanical Behavior" Baltimore, June (1965).
 - 42) E. H. Dix: Acceleration of the Rate of Corrosion by High Constant. Trans. AIME, Vol. 137 (1940) 11.
 - 43) H. H. Uhlig: Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture, Interscience, N. Y. (1959) 1.
 - 44) H. L. Logan: Rupture Mechanism of Stress Corrosion, J. Res. N. B. S., Vol. 48 (1952) 99.
 - 45) W. D. Robertson and A. S. Tetelman: Strengthening Mechanism in Solids, ASM, Cleveland (1962) 217.
 - 46) D. Tromans and J. Nutting: Fracture of Solids, Interscience, N. Y. (1963) 637.
 - 47) P. R. Swann: Dislocation Substructure vs Transgranular Stress Corrosion Susceptibility of Single Phase Alloys, Corrosion, Vol. 19 (1963) 102 t.
 - 48) E. Mattson: Electrochimica Acta, Vol. 3 (1961) 279, cited by Pugh ⁴¹⁾.
 - 49) F. R. Swann and J. D. Embury: High-Strength Materials, John Wiley, N. Y. (1965) 327.
 - 50) W. B. Hillig and R. J. Charles: ibid., p. 682.

— 表紙写真説明 —

電 解 研 削 用 砥 石

本製品はアメリカ・アノカット社およびハーモント社の協同研究により完成した技術を導入し、国産化に成功した本格的電解研削用砥石で性能、ライフともきわめて優秀である。電解研削を行なうに当っては電力供給装置、研削盤、砥石および電解液が完全にマッチしたとき100%の性能を発揮する。

電解研削の利点

1. 研削能率が非常に高い。
2. 研削能率は他の条件が一定であれば被加工物の熱処理に無関係である。
3. 砥石のダイヤモンドの粒度と仕上面あらさは関係がない。すなわち、粗取りから仕上まで同一の砥

石で行なえ、スクラッチのない平滑な仕上面が得られ、かつ仕上精度もよい。

4. 電解研削は発熱がともなわないから被加工物の焼けクラックや研削ひずみが生じない。また稜にかえりが生じない。
5. 砥石の寿命が非常に長い。これは電解研削においては研削量の90%以上が電気化学的に除去されるので機械的研削による砥石の摩耗が非常に少ないことによる。
6. 電解研削は超硬合金のみならず他の導電性材料にも応用できる。

電 解 研 削 用 砥 石 寸 法 表

ELC-1 TYPE ストレート型

ELC-6 TYPE カップ型

●ELC タイプ (超硬合金用) ダイヤモンド砥石

カップ型砥石

タイプ番号	D	a (max)	h (max)	t
ELC-6150	150	20	20	1.5 3.0
ELC-6175	175	25	25	
ELC-6250	250	65	25	
ELC-6300	300	75	25	
ELC-6350	350	100	25	

ストレート型砥石

タイプ番号	D	a (max)	h (max)	t
ELC-1150	150		12	1.5 3.0
ELC-1175	175		12	
ELC-1250	250		12	

●ELHS タイプ (合金鋼用) ノンダ

ダイヤモンド砥石 カップ型砥石

タイプ番号	D	a (max)	h (max)	t
ELHS-6150	150	20	20	12
ELHS-6175	175	25	25	12
ELHS-6250	250	65	25	6
ELHS-6300	300	75	25	6
ELHS-6350	350	100	25	6

日本クリステンセン・ダイヤモンド工業(株)

本 社 東京都千代田区麹町3-7 TEL (261) 5 5 7 6 (代)
日吉工場 横浜市港北区箕輪町816 TEL (0446) 2904・2905・2306