539. 379. 4:539. 389. 1:620. 183. 23

ひずみ模様の検出とフェライト相の腐食について*

児玉元一**, 坂本雅之介**

Detection of Strain Pattern and Etching of Ferrite Structure

by Motoichi KODAMA and Masanosuke SAKAMOTO

This is the 2nd report, which is continued from the 1st report. In this report, we have studied on some etching solutions for the strain figures of steel and for ferrite. The former is macro-etching and the latter is the micro-etching of ferrite structure.

As a result, we have established some methods of etching for the strain figures of steel, for A_1 transformation band and for the crystals which constitute the ferrite structures of pure iron and hypo-eutectoid steel. Each crystal of ferrite structure is etched in different colors and has lines which run parallel and have equal pitch.

Some samples of etching are illustrated with photographs.

1. 緒 言

化学処理で極軟鋼のひずみを任意の断面に模様として検出し得ることは Fry⁽¹⁾ によって発表され、わが国ではいちやく竹中二郎⁽²⁾ 続いて高場、奥田ら⁽³⁾ によって紹介され諸外国でも材料学者が競って検出を試み、その景観は材料の塑性変形機構が解明するかに眺められたのであるが不可解のことに数年の命数に終って現在では話題にすらのぼらない。けだしきびしい条件に加えて結局は検出能の不足が致命傷であったと思われる。ひずみ模様の検出が過去において塑性学の進歩にどれほどの貢献を果たしたかを計量することは困難であるが、少なくとも理論解析のもつ疑義を是正するのに役立つことは確かである。著者もこの見地に立って改善を試みてきた者である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この報告は前報告⁽⁶⁾ に述べた組織の面の他の腐食の面を取扱うもので、二つの区分に分け前部ではひずみ模様の腐食について、後部ではフェライト相のそれについて述べるが前者は巨視像であり後者は微視像であって結晶が単位の変位を考察する目的を有する。いずれも腐食理論から誘導されたものではなく“盲目法”によったもので残念ながら理論考察は省くことを最初にお断りする。またこの報告は図説の形式をとり写真を添えるが一見してわかることには説明を加えない。また熱応力を重視して特に図の説明を多くした。

2. ひずみ模様検出の腐食法について

腐食法は各種の様式が考えられるが著者が試みている鋼材の腐食は $\text{Fe} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$ の酸化法を利用するもので問題はいかにしてかかる酸化作用を永続せしむるかの一言につきる。それには銅の塩類を主剤としこれに適当な添加剤を適量加えて目的を達しうるのが、必要なことはひずみを模様として検別しうするためには H^+ イオン(酸性)または OH^- イオン(アルカリ性)を利用せねばならない。著者は前者すなわち酸性反応液を使用しているので H^+ イオンがその役割を果す。したがって、pH がきわめて重要な意義をもつ。この場合ひずみ部はくぼみ形に腐食される。要するに Fe を酸化溶出せしめ同時にひずみ部のポテンシャルエネルギーの差を利用して、ひずみ像を検出するのであるが理論的に添加剤の種類と量を決定することはさぶる困難であって“盲目法”にたよらざるを得ない。この点写真現像液と全く同じである。本文に記載される腐食液も添加剤による反応の推移をつぶさに観察しながら、あるいは取りあるいは捨てて調合されたもので理論的の完全さはないが実用には供しうる。著者のひずみ模様検出の過程は3段階に改善され第1段階では機械応力によるひずみ模様、第2段階では熱応力によるひずみ模様、第3段階では A_1 変態相の検出へと進展した。本文では区分しては記述しないがおおむねかかる順序を追っておもな腐食液と検出例を掲載し、その間に注意事項を述べる。

* 昭和36年4月6日第38期通常総会講演会において論文講演として講演、原稿受付 昭和35年11月22日。

** 正員、大阪府立大学工業短期大学部(大阪府寝屋川市)。

使用材料は主としてスウェーデン鋼で成分表 (第 1 表) を付加するが、市販の軟鋼材や建築用材のごとき出所不明のものは材名だけにとどめた。

2.1 予備腐食液について

腐食液：濃塩酸／3%過酸化水素……混合比(容量)：1：1……………(1) 液

この液は保存性がないから使用の都度調合する。液温は四季を通じて室温でよい。保健上通風を必要とするが、なければ室外で使用されたい。薬品の純度は市販のものでよい。液の性能はマクロ腐食用であらかじめ鋼材の組織状態の全般を知るのに都合がよい上に化学的、物理的ないしは機械加工による酸化皮膜あるいは表面加工層の影響を除き、あるいは軽減するのに役立つ。すなわち腐食面の表面状態は直接腐食の進退を左右するから予備腐食の必要がある。さらに表面状態を良好にするのに予備腐食後 5%アンモニア水またはピリジン液のアルカリ浴を行なうこともきわめて有効である。

予備腐食例：第 1 図説明 建築用材のマクロ腐食で全表面を示す。母材と脱炭層部がはっきり識別される。ひずみ模様はこの材料から断面正三角形の試験片を作り、圧縮降伏荷重後腐食した 3 表面ひずみ模様を示す。

2.2 ひずみ模様検出上の適性条件がそなわっている材料の腐食

この場合には次の (2) 液のような簡単な調合液で十分に検出の目的を達しうる。

腐食液：塩化第二銅：70 g／3%過酸化水素：245 cc／グリセリン：70 cc／濃塩酸：24 cc／塩化第二水銀：微量……………(2) 液

検出例：第 2 図説明 市販極軟鋼材の 90° および 120° V 切込みを有する試験片による繰返しねじり破壊試験後の中断面ひずみ模様で、き裂の発生状況は研摩面で拡大して示されている。

pH の測定には酸化還元圧を計ることが合理的であるが、簡単には

すなわち Cu の沈着状態によって適否が判定される。Cu が膜状に着くことは腐食面に腐食液の接触を妨げ反応を中絶するから pH を下げねばならない。それには塩酸の添加量を

減量すればよい。歯ブラシでサラサラと落せる程度がよい。また解離度は温度に支配されるから使用液温を限定する必要がある。著者は 30°C 内外の水浴中で反応させている。

2.3 スウェーデン鋼のひずみ模様検出について

2.3.1 機械応力によるひずみ模様の検出

スウェーデン鋼の腐食には特に青化物の添加が必要である。このものは塩の状態では取扱上の危険は少ないが、酸性液に添加するとがぜんシアンガスが発生するから注意していただきたい。

腐食液：酢酸銅：32 g／ほう酸銅：少量／酪酸銅：3 g／蒸留水：220 cc／濃塩酸：70 cc／塩化第二鉄：少量／青酸水銀：0.5 g／青化ソーダ：少量／アンモニア：8 cc／酢酸ビスマス：微量／青化銅：微量／りん酸鉛：極微量／ぎ酸アンモニウム：少量／り

第 1 表 スウェーデン鋼の分析表

名称	含有成分%	C	Si	Mn	P	S
0.1%炭素鋼		0.10	—	0.33	0.010	0.021
0.2% "		0.20	—	0.39	0.007	0.025
0.3% "		0.31	0.24	0.38	0.013	0.035
0.4% "		0.38	0.28	0.40	0.013	0.026
0.5% "		0.50	0.30	0.40	0.026	0.009
0.6% "		0.62	0.27	0.23	0.024	0.010

第 1 図

ん塩：少量／モリブデン酸：極微量／酢酸ニッケル
：微量／3%過酸化水素：40cc／過酸化鉛：微量
／りん酸亜鉛：微量／硝酸鉛：微量……(3)液

液の調合は多少複雑になるが、ここまでくるとスウェーデン鋼の機械応力ひずみ模様はもちろん熱応力ひずみ模様も検出可能となる。

検出例：第3図および第4図説明 第3図は0.1%および0.4%スウェーデン鋼(素材)の円、90°Vおよび直角の切込みを有する試験片の静荷重引張試験後の中断面ひずみ模様を示す。各左図は降伏の初期で右図は降伏の末期を示す。第4図は0.1%スウェーデン鋼の円柱試験片の圧縮降伏後の4表面ひずみ模様とその展開図である。ひずみ模様はおう(凹)形で0.5mm

程度食込むから必要に応じ鉛筆で薄紙上にトレースすれば、ひずみ模様の全表面展開図が得られることを示す。図は2円周展開図である。

2.3.2 ひずみ模様検出上の処理すなわち焼もどしと腐食面の仕上について (1) 焼もどしは、これによって多少検出しやすくなる温度範囲があるが300℃をこえてはならない。またしいて焼もどしの必要はない。(2) 焼もどし後の冷却速度には影響されない。(3) 切断面の仕上は荒目紙やすり仕上程度で十分である。著者もこの程度の仕上を採用しているが、できれば細目紙やすり仕上がよい。

2.3.3 りん酸銅を主剤とする腐食液 銅イオンを酸化主剤とする方法では銅の塩類として各種脂肪酸の

第 2 図

0.1 %

0.4 %

第 3 図

0.1 %

第 4 図

銅塩類をはじめ多くの銅塩類を選びうるが、一例としてりん酸銅を主剤とする腐食液を示す。

腐食液：りん酸銅：28.5 g / 塩化銅アンモニウム：5 g / ほう酸銅：1.5 g / 酪酸銅：5 g / 乳酸銅：1 g / 蒸留水：260 cc / 濃塩酸：75 cc / 塩化第二鉄：少量 / 青酸水銀：0.5 g / 青化カリ：少量 / 酢酸ビスマス：少量 / 臭化銅：微量 / 青化銅：少量 / りん酸鉛：極微量 / りん酸アンモニウム：少量 / りんモリブデン酸：極微量 / 酢酸ニッケル：少量 / 3% 過酸化水素：40 cc / 過酸化鉛：微量 / りん酸亜鉛：少量
.....(4)液

検出例：第 5 図説明 0.1~0.6% スウェーデン鋼 (素材) 有孔円柱試験片の圧縮降伏後の表面ひずみ模様で、スウェーデン鋼は標準組織のものを指定購入したのであるが、素材では船積みそのほか搬送の際主として曲げ荷重が加えられ、そのひずみが各所に潜在する。たとえば図の“45°”すべりが 0.4% 材に見られるのはそれである。第 3 図にも一部にそれが見られる。

(3) 液と (4) 液を比較すると検出上の性能には差はないが前者ははだか疎状になり後者は平滑になる。引抜加工された丸棒材の横断面の腐食には (4) 液がよい。以下のひずみ模様は (3) 液または (4) 液によったものである。

2.3.4 組織の粒度あるいは 2 相の分離がひずみ検出に及ぼす影響について 相あるいは組織の問題については前報告⁽⁶⁾で述べたとおりで、特殊鋼もそうであるが高炭素鋼ではよく 2 相に分離、すなわち球状セメント組織にしないと鮮像が得られない。鮮像ということは降伏現象が顕著に出現する意味に通ずる。また粒度が増した、いわゆる過熱組織でも像が鮮鋭さを欠く。

a. 0.2% および 0.5% スウェーデン鋼の粒度がひずみ模様に及ぼす影響

検出例：第 6 図説明 0.2% および 0.5% スウェーデン鋼の素材と各記載の温度で焼なましした有孔円柱試験片の圧縮荷重後の左：断面、右：表面のひずみ模様で右側に顕微鏡組織 (×200) が添えてある。粒度の影響は含炭量が増すにつれ著しくなる。すなわち粒度が増すにつれ降伏現象は少なくなる。この結果を延長すれば単結晶には方向性を無視することができる。とすれば降伏現象はないことになる。

2.3.5 熱応力によるひずみ模様の検出について 熱応力は工学上重要な研究部門であり弾性学にも多少は取扱われているが機械応力に比べてその比重がきわめて軽い。エネルギーという立場からすれば全く同等であるにもかかわらず、その取扱いが一段と低いのは奇異の感を深くする。この報告で詳細を論議することは許されないが、ひずみ模様を通して二、三の特性を示し大方に関心を深めていただきたい。

ひずみ模様の検出は (3) 液または (4) 液を用い処理要領は機械応力の場合と同じである。使用材料は主として 0.3% スウェーデン鋼である。熱応力の特異性は状態図からもわかるように熱エネルギーは A_1 点を境として変態または格子変換に消費され、ひずみ模様は得られない。このことは A_1 点をこえた相の状態では降伏現象を起さないことを意味する。したがって熱応力によるひずみ模様の検出は A_1 点以下の加熱温度に制限される点に注意を要する。そのようすは第 7 図からよくわかる。以下断りのない限り 700°C 付近の温度に加熱したものを室溫水中に急冷して熱応力降伏ひずみを起させたものである。

a. 0.3% スウェーデン鋼円柱試験片の一端を 700°C、他端を 800°C に加熱したものを 18°C 水中に急冷したときの熱応力ひずみ模様

第 7 図説明 写真は中断面を示し、上位は射光写真、下位は普通写真である。加熱方法は管状電気炉の

0.1% 0.2% 0.3% 0.4% 0.5% 0.6%
第 5 図

素 材

0.2 %

855°C 焼なまし

素 材

0.5 %

805°C 焼なまし

第 6 図

射 光 写 真

普 通 写 真

第 7 図

温度分布を熱電対で探り一端を 700°C 他端を 800°C にした。他図の写真にも見られるが、すべりはおおむね“45°”の方向をたどる。この方向は応力分布がゆがめられない限り、換言すれば干渉されない限り“45°”であるが、いかなる場合も上位にこの角度を越えることはできない。すなわち終端または周辺の影響を受けない場合であって、その影響を受けると下位にすべり角度が減る。注意を要する点は、すべり面は二次面で

0.3 %

0.5 %

0.6 %

第 8 図

第 9 図

は線に出るので“45°”線にすべるのなら最大せん断応力説が成立するかに見えるが、すべりは三次元で起り、すべり面は平面ではないから、この説を支持してはいけない。

b. 0.3 %, 0.5 %および0.6 %スウェーデン鋼円柱試験片の熱応力ひずみ模様 第8図は中断面を示す。

c. 710°C 加熱の 0.3 % スウェーデン鋼円柱試験片の水中急冷時の水温の影響 第9図は中断面を示し、下記は水温を示す。

d. 0.3 %スウェーデン鋼円柱試験片の700°C 加熱→水中急冷の急冷時間の影響 第10図は中断面を示し、下記は急冷時間を示す。

第 10 図

第 11 図

e. 0.3 %スウェーデン鋼円柱試験片の高さが熱ひずみ模様にあぼす影響 第11図は中断面を示し(径×高さ)が下記してある。この場合終端ならびに円周の影響は“45°”で内部に及ぶから、高さと径の等しい円柱には内部にひずみ模様すなわち降伏は起らない。このことは球の場合も同様であって第13図に見られる。ただし寸法効果についてはまだ標本を作っていない。

f. 円周または終端が熱応力ひずみ模様あるいは降伏にあぼす影響 (1) 周辺に角, 90°V および半円の切込みを有するスウェーデン鋼円柱試験片の熱応力ひずみ模様 第12図は中断面を示す。

第 12 図

(2) 球および終端に半球を有する 0.3 %スウェーデン鋼円柱試験片の熱応力ひずみ模様 第13図は中断面を示す。

(3) 0.3 %スウェーデン鋼有孔円柱試験片の熱応力ひずみ模様 第14図は穴に直角の中断面を示す。

g. 0.1 %スウェーデン鋼円柱試験片の高周波焼入れによる熱応力ひずみ模様 第15図は中断面上位は上半面を示す。加熱時間は4sで、円周より加熱する。

以上で熱ひずみ模様の概念が得られたことと思うが、通観して目にとまることは降伏ひずみが等ピッチで現出する特性のある点である。静荷重試験では目立たないが衝撃荷重でもこの特性が出る。当然位相を考慮しないと解決されない問題であるが重視すべき現象である。このことは熱応力は温度差で起り加熱→水中急冷のような場合には温度分布は急速に変化するから、あたかも衝撃荷重と同じ効果が現われる。また熱応力も機械応力と同様に終端に熱応力の集中現象が見られるから特異のすべり面が現われる。たとえば各図の多くに見られるように、円柱試験片の終端近くにおおむね

2本の線が検出される。この線は断面のひずみ模様を出すと輪を描いている。結局は円柱側面からの熱応力、換言すれば温度差が端面のそれに比べて優位となるからである。また端面すなわち円周の影響を受けない上面あるいは下面では美しい菊花模様となる。

2.4 A₁ 変態相検出の腐食について すでに明らかであるようにひずみ模様の検出は鋼材の組織の面と腐食液の分解能の面とから解決されるが工学上設計部分に溶接加工がおりこまれた今日では A₁ 変態相の特性を熟知する必要がある。A₁ 変態相は変態エネルギーを吸収し、最近の状態図では A₁ 変態は 721°C で起り 738°C で完了するとされている。このことは A₁ 変態相は一定幅をもった帯状に存在すべきこととなる。このようなエネルギー吸収帯が設計部分に介在するとなれば当然応力の算定に考慮が払われねばならない。もしひずみの検別に腐食液の分解能が完全であるならば A₁ 帯を検出しうるはずであるが、(3) 液または(4) 液ではかすかに検出される程度で研究の目的に添わない。このためにさらに腐食液の改善が続行された。この場合も“盲目法”によったもので得られた腐食液が次に示す(5) 液である。

腐食液：酢酸銅：30 g / 蒸留水：180cc / 濃塩酸：40cc

上液：120 cc / O-アニジジン：4 滴 / パルピタール

酸ソーダ：少量 / α -ナフトフラボン：極々微量 / ホルムアミド：8 滴 / O-フェナントロリン：極微量 / 水酸化アルミニウム：微量 / O-アミノフェノール：少量 / 臭化エチレン：6 滴 / アミノエタノールアミン：7 滴 / メチレンブラウ：極々微量 / クロトロン：0.5 g / エチレンクロロヒドリン：6 滴 / ベンジルクロライト：6 滴 / 四塩化炭素：6 滴 / テトラエチレンペンタミン：3 滴……………(5) 液

(5) 液の添加剤は有機薬品が主であるが、無機薬品の調合でも同程度の解像をするが煩雑になるから省略する。第 16 図および 17 図は両者によったものである。

検出例：第 16 図および第 17 図説明 いずれも点溶接機で加熱したものである。第 16 図は木炭鉄で第 17 図は市販の帯鉄である。前者は純鉄をと指定してスウェーデンから以前に購入したものであるが、木炭鉄と称し製法は明らかでないが腐食して見ると薄鉄板を逐次重ねながら鍛造したもので、表面に含炭層がある上にスケールが多く研究目的には添わない。裏面はほぼ純鉄で写真で見られるように A₁ 帯は検出されない。第 17 図は軟鋼であるからむしろ A₁ 帯ははっきり検出される。図のものは学生の卒業研究に課して A₁ 帯の機械応力に及ぼす影響を調べた資料の一部で、点溶接機による加熱後圧縮降伏荷重を加えたものである。周知のように点溶接機による加熱（一般には瞬間高温加熱）で色帯が出る。電極と最外周色帯との間に A₁ 帯が存在する。木炭鉄では不鮮明であるが帯鉄では一定幅をもってはっきり検出されている。A₁ 帯と外周色帯との間は局部変形を起しており、降伏荷重と同程度の熱エネルギーを吸収している区域で荷重による降伏ひずみはいちおうこの部で発達が阻止されるが、荷重が増すと A₁ 帯の境までは進入する。繰返し述べるが A₁ 帯および

第 13 図

第 14 図

第 15 図

その内部は降伏現象を起さない。

3. フェライト相の腐食について

従来鋼材の顕微鏡組織はパーライト相を腐食している。パーライト相は結晶性がほとんどないがフェライト相は結晶を形成する。鋼材の物理的、機械的諸特性はフェライト相の特性であるというも過言ではなく近年転位輪が脚光を浴びているのもこのゆえである。フェライト相の腐食については寡聞の著者には文献が見当たらないので多くの困難に直面したが、ようやく腐食法を見出し得たので報告する。詳しい経過は述べ得ないが酸化剤にはひ酸が選ばれた。根本は現在のところ腐食は電気化学の立場からイオンが反応の作用単位であると了解されている。イオンが単位の反応であるのなら必要なイオンの作用能を適当な方法で強調してやれば腐食像はイオンの特性も表現するであろうし、あるいは少なくともイオンの大ききで検別能を発揮するはずである。この思想のもとに調合された腐食液が(6)液と(7)液である。

3.1 腐食液 蒸留水：10 cc/江戸川：30%過酸化水素：0.1 cc/臭酸水(25%)：0.2 cc 上液：10 cc/無水ひ酸(50 g/500 cc H₂O)液：0.6 cc/ハイドロキノ：極々微量/酢酸クロム飽和水溶液：2 滴/よう化ビスマス飽和水溶液：1 滴/ベンゾトリアゾールこん跡/四塩化炭素：1 滴/P-フェニレンジアミン：極々微量/炭酸グアニジン：極々微量/臭酸水(25%)：2 滴/アセトン：4 滴/エチレンジアミンヒドレート：1 滴/ひ酸ナトリウム：極々微量/ホルムアミド：1 滴/ぎ酸ナトリウム：極々微量/酪酸ナトリウム：極々微量/亜ひ酸：極微量……………(6)液

3.2 腐食液 (6)液において初液で過酸化水素を除けるもの：2 cc/江戸川：過酸化水素：3%液：3 滴/P-アミノ安息香酸：こん跡/けい酸ナトリウム：こん跡/ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム：こん跡/スルファミン酸：こん跡/オキザミド：極々微量/江戸川：3%過酸化水素：3 滴……………(7)液

(6)液と(7)液は、ともにカラー腐食液で(6)液は純鉄および極軟鋼用であってパーライト相も腐食するから含炭量が多くなるとフェライト相はパーライト相に隠れて検別が困難となるので、その不便を除くために

改善されたのが(7)液である。使用液温は 37°C で、腐食時間は色調によって加減するが 10 数秒でよい。結晶の着色は六面体であるところから、おおむね 6 色に腐食さるべきことに目標をおいた。検出像はカラー写真で整理しているが、各色が結晶の方向性に対応するか否かは重要な問題であるが今後の研究に属する。続いて線を各結晶面に検出することができた。その腐

第 16 図

第 17 図

食液が(8)液である。

3.3 腐食液 無水ひ酸飽和水溶液 10 cc/江戸川
: 3%過酸化水素: 1.5 cc/酢酸クロム飽和水溶液:
2 滴/四塩化炭素: 1 滴/ベンズトリアゾール: こん
跡/アセトン: 5 滴/ひ酸ナトリウム: こん跡: ぎ酸
ナトリウム: 極々微量/リンゴ酸ナトリウム: 極々
微量/炭酸グアニジン: 極々微量/アセトアニリ
ード: こん跡……………(8)液

(8)液の使用液温および浸せき時間は、 37°C – 100°C である。(8)液は結晶別にカラー腐食はせず線とともに一色性の淡かっ青色の色調となる。(6)液から(8)液までを通じて調合上こん跡とあるのはミクロスパーテルで1杯を、または1滴を蒸留水1ccに溶かせるものを1~2滴という意味である。また H_2O_2 は江戸川製を指定しているが H_2O_2 が含有する安定剤が反応に敏感に作用するから市販のものを使用するときには調合をかえる必要がある。結晶面が着色する色と線の間には密接な関係があって、写真からわかるように緑色に着色する結晶面は線が交錯するが他の色のものは等ピッチに平行して出る。また黄色のものは線が少なくピッチも荒い。線は結晶面ごとに独立して存在するものは少なく他の結晶面の線と連続性を示す、特に注意すべき特性はこの線は“切っても焼いても”のしろもので加熱しても引張荷重で切断してもがんとして残る。すなわち加工によって配置をかえたり除いたり

することはできない。含炭量が増すと線の数に著しく少なくなり結晶は孤立するから一見連続性はない。また写真からわかるようにけい素鋼板では純鉄に比べて線が多く出る。これらの特性から線は溶融状態から結晶が生成する際表面張力といういたずら者が濃度変化を落書したものであろう。この線を除くためには極度に純度を高めなければならないと思われる。

腐食例: 第18図($\times 572$)の上图は(6)液で腐食したカラー像で下图は(8)液による線腐食像である。この材料は神戸製鋼所よりいただいた純鉄($\text{C}=0.013\%$)で真空溶解したままの素材である。両者はカラー腐食と線腐食を同じ場所、同じ倍率でとり色と線とを対応させたものである。その対応は上に述べたとおりである。

腐食例: 第19図(上图 $\times 105.6$, 下图 $\times 440$)は、けい素鋼板で市販のコア用材である。上图は(6)液、下图は(8)液によるカラーおよび線腐食像である。線は密集するので拡大してとってある。

腐食例: 第20図($\times 440$)は0.3%スウェーデン鋼、第21図($\times 440$)は0.5%スウェーデン鋼である。いずれも上图は(7)液によるカラー腐食、下图は(8)液による線腐食である。カラー像と線像は対応させてない。地はパーライト相である。

腐食例: 第22図($\times 419$)(右上図のみ $\times 100$)は、0.1%スウェーデン鋼でインチ丸棒から厚さ10mmの試

第 18 図

第 19 図

料を作り、中央を点溶接機で加熱したものを中断した断面を(6)液によってカラー腐食したもので、左上図は外周付近、左下図は A_1 変態帯付近、右上図は

A_1 帯より内部、右下図は電極付近である。写真からわかるように加熱は 2~3 s という短時間であるがフェライト相の変転は著しいものがある。結晶が A_1 変

第 20 図

第 21 図

第 22 図

態で微細化することや過熱で異常に成長することもよくわかる。

4. 補 遺

従来の通念からすれば降伏現象は軟鋼に特有な現象であるとされている。標準組織の相の状態ではそのとおりであるが、過共析鋼でも相の状態を2相に分難、すなわち球状セメンタイト組織にするとはいきりと降伏現象を呈し、したがってひずみ模様が容易にかつ鮮明に検出される。余白を利用してその検出例を示す。

図 23

4・1 形状セメンタイト組織の 1.0, 1.1, 1.2, 1.3% および 1.35 %スウェーデン鋼円柱有孔試験片の圧縮降伏荷重によるひずみ模様の検出

検出例：第 23 図の上図は顕微鏡組織 ($\times 108.7$)、下図は 1/4 切断部の (左) 表面 (右) 断面のひずみ模様を示す。含有成分は第 2 表のとおりである。

5. 結 論

ひずみ模様の検出法には二つの面があって、一面は鋼材の相の問題で他面は腐食液の性能の問題である。前者に対しては前報告⁽⁶⁾で述べたところであり、この報告は後者を取扱った続報である。両者の関係は、たとえるならば写真の現像法に感光剤の面と現像液の面があって両者の研究が相俟って体をなしているのと同じである。しかも科学の裏付けがなく「盲目法」を開発の手段としている点も同様である。化学反応は酸化と還元というきわめて簡単なことがらであるにもかかわらず、いざ必要な反応を強調、たとえばひずみ模様あるいはフェライト相の選択腐食となると手も足も出ないというのが実感である。神秘の世界は科学の領域をこえるものがあり、なんともいたし方がない。今後の問題としては、ひずみ模様の検出法が整理されて、D-76 のような簡単な調合で標準万能液の出現と写真の現像法がそうであるようにひずみ模様の検出法も多くの人々に手がけられて完成することが望まれる。著者が意図したひずみ模様の検出法は、その方法を目的とするのではなく、それによって破壊の問題を考察しようとするもので、この立場からすれば検出法はいちおう確立の域に達したと信ずる。また検出法と関連するひずみ模様の見方という問題がある。見方についてはよってきたところ、すなわち力学的背景を添えないと評価が半減するが、この点は今後に期待されねばならない。次にフェライト相の腐食については結晶というやっかいな存在が鋼材の諸特性を支配しているので結晶の個性を知る必要があって一腐食法を試みたものである。ようやくうぶ声をあげたところであるが、その育成に努めるならば成果が期待されると思う。

末筆であるがこの拙著を長岡半太郎先生にささぐ。

第 2 表 スウェーデン過共析鋼の成分表

名称	含有成分%	C	Si	Mn	P	S
1.0%炭素鋼		1.02	0.28	0.24	0.025	0.010
1.1% "		1.13	0.29	0.23	0.023	0.014
1.2% "		1.20	0.26	0.20	0.025	0.009
1.3% "		1.34	0.31	0.25	0.024	0.020
1.35% "		1.35	0.31	0.25	0.024	0.020

文 献

- (1) A. Fry, *Stahl u. Eisen*, **41**, (1921), 1093.
 (2) 竹中, 機械学会誌, **31**, 135 (昭3-7), 275.
 (3) 高揚, 奥田, 機械学会誌, **31**, 136 (昭3-8), 350.

- (4) 児玉, 機械学会誌, **34**, 175 (昭6-11), 1549.
 (5) 児玉, 機械学会誌, **35**, 185 (昭7-9), 934.
 (6) 児玉, 坂本, 機械学会論文集, **26**, 161 (昭35-1), 63.

討

〔質問〕 みごとな腐食像を拝見させていただいて有意義に感じましたが、次の点でお伺いしたい。

(1) 腐食液の違いで像が違うことはないか。たとえば Stead 溶液で見られる繊維状圧延組織のようなものが、拝見した多くの像には見受けられないが。

(2) 実際のひずみ状況（よく研磨した表面では明らかに識別されると思われるが）との比較について伺いたい。

(3) 第 10 図の 1 s, 3 s（速報前刷には明らかにでないが）の像は、ひずみが 6 s, 9 s に比べて大と見られるのか。

(4) 第 17 図に見られる条線はなにを意味するのか。

(5) 第 18 図および第 19 図のおのおの下部の腐食像特に平行な線群はなにを意味するのか。

（浅川 勇吉）

〔回答〕 (1) 本文で (1) 液から (5) 液までのひずみ模様検出の腐食液と検出例を見ていただいたのであるが、腐食像は検出液によって変えることはないが、潜像たとえばすべり面の交錯するところは二重にすべりエネルギーを吸収するから一段と深い像となり、上降伏荷重のひずみは下降荷重のひずみよりエネルギー準位が高いからより深刻な像として検出されねばならないが、(5) 液程度の改善液で十分にこの検出要求を満たす。また指摘されたように一般に鋼材は加工されており、結晶は加工の方向に繊維状に並ぶから腐食後の試料にもひずみ像とともに深刻な繊維組織像が検出されている。この像は化学エネルギーの差で検出されるもので、力学上のひずみとは別個のものであるので、この繊維像の混入を避けるために本文に掲載されたひずみ模様の写真は繊維組織の方向から照明して撮影したので写真には繊維組織像は現われていない。

(2) 軟鋼材の研磨面で明確に直視できるひずみはリューダース線あるいは帯、すなわち降伏ひずみ以外にはない。リューダース線とひずみ模様の関連性については前報告で述べたとおりで、降伏ひずみはいわゆる永久変形とも呼ばれ、 A_1 点付近の焼なましで降伏ひずみの蓄有するエネルギーは除去されるが変形はそのまま残り、この点からリューダース線は偽像となる条件をそなえていることを例示した。降伏ひずみは相という問題と密接に関連するが、降伏を完了してからの変形は相との関連はなくなるから降伏を終えた軟鋼材を再研磨して荷重を加えてもリューダース線は現出し

論

ないし、遷移現象のないこともよく知られている。したがってリューダース線は焼なましと同様に最大荷重下においても残像する可能性は十分にある。2 回めの質問 (2) にあるからここでは除く。

(3) 第 10 図は焼入時間を変えて熱応力が降伏応力に達する時間と降伏の起る場所を知るために試みたもので、腐食液は (4) 液を用いた。1 s の焼入時間ではどの場所にもひずみ像は検出されなく、3 s では終端と内部の一部に検出される。9 s ではほとんど降伏が完了することは第 9 図〔腐食液は (3) 液を使用〕と比較していただければ了解願える。写真が鮮明でない点は恐縮するが、本文で述べた (3) 液と (4) 液の比較の点も参照して見ていただきたいと思う。

(4) 第 17 図は上位が点溶接機でそれぞれの位置を加熱したものに圧縮降伏荷重を加えたときのリューダース線で、下位がそのひずみ模様である。リューダース線は適当に照明するとすべり面の方向によってあるいは反射面（白線）となり、あるいは非反射面（黒線）となることを示したものである。

圧縮荷重は図の上下から加えられリューダース線は写真の面では荷重に直角に出ているが、厚みの方向には“45°”にすべっている。また右図は四すみに左図は四すみと中央部に点溶接機による加熱で A_1 帯を作っているが、降伏ひずみが A_1 帯の配置によってかくも異なった様相を呈することを示したものである。

(5) 第 18 図および第 19 図各下部の線像がピッチをもった平行線（完全な線ではない）に検出されることについては応力の特性と、これに関連するエネルギーの交換法則というきわめて重要な原理が解明されない限り確答はできないが、類推が許されるとすれば結晶の成熟はかなり早い速度で進行するものと思われる。

〔質問〕 (1) a) 御説明によれば、腐食液を改良すればさらにエネルギー準位の差が腐食像の現出状況に現われてくるとされるが、これは腐食像のごとく選択的侵食（電気分解）現象から考えても当然であるとも考えられる。現在のままでは検出された腐食像がひずみ模様と 1:1 の関係にあるとするには不十分かと思う。

b) 圧延などの加工方向性と 1:1 の関係にあるとされる Stead 液による腐食像（著者の提唱される腐食液でもそれに類似な像が得られたとされるが）を特に化学的効果のものとして力学上のひずみと別個とされて取扱外にされたことは、元来腐食像の現出現象がひずみの発生と表裏一体なる化学的現象であるとされて

いるので了解にくるしむ。

c) 質問者は、著者の御苦心による腐食液が Stead 液と同様に塑性加工状況の検出に使用可能ならば、便利であると考え。

(2) 質問とは直接関係がうすい御回答と思うが、著者の説かれる残像、ひずみ発生の実態を主体とし、その補助、補充手段として腐食像が利用されうるかあるいは利用しうる限界を明らかにすることが、重要命題であるか考える。

(3) 降伏に時間を要するという考えに立つものと思われるが、この点にも疑問をもつ。すなわち 700°C 水中焼入れ 1 s, 3 s のもののほうが、9 s のものより誘発応力は大きくあると考えられるから、前者のほうが後者に比して鋭く出現する腐食液でこそ利用性あるものではないか。9 s のほうがより明らかに見えるのでは現在の腐食液の価値判断に困るのではないか。

(浅川 勇吉)

〔回答〕 (1) a) 1:1 の問題は岡崎氏からも質問されており、それに答えたので参照されたい。

b) 周知のように圧延などの塑性加工を受けた材料特に軟鋼では 2 相 (パーライトとフェライト) が条となって加工方向に並び再荷重しても降伏現象は起きないが、焼なましによって塑性加工ひずみエネルギーを除くと降伏現象は再現する。条は 2 相の配置を示す相の状態、2 相は化学エネルギーが異なるから塑性ひずみの有無にかかわらずマイクロ腐食でもマクロ腐食でも容易に検出されねばならない性質のものである。条は相の分布状態である以上降伏現象の消長に影響を及ぼすから、変位特性は標準組織のものよりずれてくるので間接的には無視することはできないが、直接的にはひずみ像とは区別するべきものと思われる。

c) Stead 液はすぐれた腐食液のようであるが卒直にいてまだ使用経験を持たないので比較のためにも試用の上報告したいと思う。

(2) [前の解答の後へ次の言葉を付加させていたいただいたらおわかり願えないでしょうか。]

この残像は最大荷重で現出した像ではないので偽像となるから、破壊荷重後の残像を中心に論議することはよくないと思われる。

(3) この御質問に回答するには材料の弾性を根本から吟味する必要があるのではやっかいなことになる。エネルギー (応力×ひずみ) 伝ばの単位の“場”が微視的であるならば工学的には変位特性に時間因子の考慮を必要としないであろうが、変位を詳細に調べると巨視の“場”が併発されており、この“場”が主導性をもって軟鋼材ではリューダース線 (降伏) が巨視像として現出しときにはその発展が目視される。突然このようなことを申しても困惑されることと思うが、現象が早いとかおそいとかは結局はエネルギーの伝ばに随伴する質量の多寡によって決まるが、力学上の問題とな

り、ここでは論議をつくし得ないので他の機会に述べさせていただきたい。

〔質問〕 他の質問と同様ですが、第 17 図に現われた腐食像についての解説中の

リューダース線、降伏ひずみ、 A_1 帯

に関して、それらがそれと確認させ得る (著者の説明による腐食によらぬ) 資料の御提出を期待したのですが、そのないことは論拠の薄いことと思われる。

(浅川 勇吉)

〔回答〕 最初の御質問で (4) の“第 17 図の条線は何を意味するか”という問題の“条線”を第 18 図以下の線腐食像と早合点してお答えしたことを後で気がつき改めて回答したしだいですが、ピントはずれの回答で質問の趣旨に添わなかったことがこのたびの御質問でよくわかった。

腐食によらない (1) リューダース線、(2) 降伏ひずみ、(3) A_1 帯の確認資料ということですが、(1) は周知のようにリューダース線は軟鋼材の研磨面に降伏と同時に現出するが、平面部から隆起するので光の反射面ができて平面部 (未降伏部) と区別して認知される。いうまでもなく区別ということは“差”ということであるから見やすくするためにはあらかじめ加工ひずみを除くことやできれば調質することがたいせつである。(2) の降伏ひずみはリューダース線の現出によって発生場所とか発生機構を推知することができるが、よく知られているように降伏ひずみには上降伏ひずみと下降伏ひずみがあり、前者は遷移現象はないが後者は遷移現象を伴う。いずれもリューダース線に含まれるが上降伏ひずみは照明装置を良くしないと直視し難いようである。(1)(2) はその発源が応力にあるのであるから、応力の分布状態たとえば静荷重あるいは動荷重すなわち荷重速度によっても様相が著しく変る。見るということが理解にまでつながるとすれば、当然力学的必然性が要求されるのであるが、この点については別の機会に述べたい。(1) と (2) は形影の関係にあって密接に関連するが (3) の A_1 帯は熱エネルギー伝ばの際の一種の過渡現象像で、現象的には (1)(2) とは別扱いすべきものである。 A_1 帯は瞬間加熱たとえば点溶接機による加熱で調べやすい状態に現われるが、残留応力がそうであるように微視的像であるので肉眼でリューダース線並に直視することはできない。 A_1 帯は A_1 変態として状態図にも明記されており、鋼材の機械的特性が急変する重要な変態であるにもかかわらず工学上不明な点が残されている現状のようである。エネルギーとして吸収されているのであるから特別の装置を組むとかして腐食せずに確認したいものである。

〔質問〕 (1) ここに確認され展開されている各実験事実、主張、全く重要な抜本的なものと思われるが、ひずみ模様と降伏現象とが完全に対応するものか

どうか、ひずみ模様なければ降伏なく、降伏なければひずみ模様なしと断定しうるものかどうか。それは腐食機構の問題でしょうが、Fe を酸化溶出せしめ同時にひずみ部のポテンシャルエネルギーの差を利用して、ひずみ像を検出するのが、理論的背景と考えられる。結晶粒を大きくした過熱組織で不鮮明とのことは、そのときは降伏踊り場がなくなり降伏応力が下がることより追及の道が開かれるのではないと思われるが、詳しく論及していただければ幸である。

(2) 30°C, 37°C 内外が水浴反応腐食温度となっているが、この温度域は α -Fe で C, N 原子が移動しやすいことが内部摩擦測定によって Snock peak として確認されている。腐食深さが内部摩擦と同様極大現象を呈することが期待される。また前回の 250°C 近傍の青熱ぜい性域腐食像と差異があるように思えるがどうか。

(3) 前回と同様に単結晶に降伏存在しないはずだとの考察であるが、C, N 原子を固溶させて降伏現象を確認した Cottrell の転位論仮説が誤訳宣伝されたことは御承知のことと思う。当校物理教室の土肥助教授の実験では C, N 原子を可能最大限除去しても降伏が存在するらしいとの結果を得ておられる。筆者にとっては都合よい結果であるが、児玉教授にとっては具合が悪いかとも思えるが、実験観測条件の違いに原因があるかも知れない。(岡崎 登)

〔回答〕 (1) 軟鋼は降伏現象を起す前に降伏荷重の約半分で部分的に残留応力を残し弾性を失う。そのひずみは結晶が単位のものであるが残留応力ひずみとして厳存する以上ひずみ模様の検出液はこのひずみ像までも検出し得なければ完全なものとはいえないが残念なことにまだその検出に成功していない。したがって降伏現象とひずみ模様の対応性については多少の疑問を残すが降伏応力がすべり面に蓄有するエネルギーと残留応力が結晶内のすべり面に残すエネルギーとは大差があるので工学的には対応性があると見てさしつかえないと思われる。対応の重要性はひずみ模様の検出価値が問われる点にあるが、写真像が実在の検証となるようにひずみ像もそこまで信頼度が高められねばならない。“踊り場”(下降伏荷重が一定値でなく上下する意味に解する)の問題についてはひずみの直交性という力学上の問題となるので改めて他の機会に述べさせていただきます。

(2) この所見についてはいろいろ思い当たる事実がある。著者が学生のころに竹中二郎先生が Fry の検出液で C=0.2 % 付近の極軟鋼のひずみ模様の検出に専念されておられたが、ある材料には検出されるが他の材料には検出されないといっておられた。間もなく Fry はひずみ模様の検出にはナイトライド(窒化物)の存在が必要であることを強調した。著者は意

識して C, N 原子の活用を計っていないが予備腐食で腐食面にグラハイトが析出していることや、添加剤で CCl_4 , CH_4 系化合物が良結果を示すことに思い合わせると C, N 原子が特異な性能を発揮するものと思われる。今後はこの点にも留意したい。2・3・2 の検出材の切断、仕上を初めとし焼もどしの問題については本文には収まらないのでスライドで見てください。寄稿の形ででも雑誌へ載せてもらい、一般の方にも見てもらいたいと思う。青熱ぜい性の現象も説明を必要とする重要な課題であり腐食像もそれに答えると思われるが、それには検出液を初めとし検出条件を一定にして比較検討されねばならないが、まだこのための標本が十分に整っていない。

(3) 降伏は広義と狭義に分けて考えることがよいと思う。軟鋼材で普通に直観される遷移現象を伴ういわゆる降伏は前者で、結晶がすべり面にエネルギーを吸収する機構のものが後者である。前者は巨視像であり後者は微視像として認知されている。広義の降伏は相という立場をとり、この観点からすれば軟鋼の降伏現象はその発生機構を問わないとすれば一般の物理現象としてめずらしいものではない。狭義の降伏は単に弾性から塑性へ変る現象で相の問題から離れる。理想(均一性)の1個の単結晶に注目するならば同じ機構でエネルギーを吸収する遷移現象はないことがいちおうの常識として考えられる。したがって広義の解釈では単結晶には降伏はないことになり、狭義の解釈ではあることになる。このことは現象に遷移機構があるかないかの区別でもあり、上降伏ひずみも狭義の解釈の降伏である。この考えから混乱は避けられると思う。留意すべき点は単結晶群ということになれば各個の単結晶の動作が統計された現象となるから話は別の問題となることと、微視の世界が巨視の世界の縮図であるならば、換言すれば相似則が成立するとすれば単結晶の個性すなわち物理的ないしは化学的に均一性を欠く場合にはその程度に応じて遷移現象の生ずる可能性がある。

軟鋼材は結晶群から構成されている以上広義の降伏にも狭義の降伏が関与するから切り離して取扱うことはできないし、いずれ劣らぬ重要さをもっている。この意味から単結晶に降伏があるかないかの問題は学問上のみならず実際上にも切実な問題である。単結晶の問題はすべり面まで決定されている現状であるが、結晶のおい立ちから個性までも考慮する必要があり軽率に結論することは慎まねばならないことは同感である。内外の科学の進歩が結論を急迫しているので真如の姿を直視できるのも間近いことと思われる。著者もそれを待望する者であるがその姿はすばらしく美しいものであろう。