

© 1990 ISIJ

解 説

チタン及びチタン合金に適用される
応力腐食割れ試験法の現状

武 子 康 平*

Testing Method for Stress Corrosion Cracking in Cp-Ti and Ti Alloy

Yasuhira TAKESHI

1. はじめに

チタン（以下、純チタン及びチタン合金を総称してチタンと呼ぶ）は種々の金属の中でも際だって耐食性に優れており、比強度の高いこととあいまって腐食環境中で使用される構造物用材料として用途が拡大しつつある。耐食性に優れているため低合金鋼と異なり、ストリップ、シートも腐食環境で使用されるという特徴がある。

一方、チタンは腐食には強い耐性を示しながら応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) に対する感受性が高いという弱点も持っている。降伏点 100 kg/mm^2 程度の低合金高張力鋼が、 3.5% 食塩水中で $200 \text{ kg/mm}^2 \sqrt{\text{mm}}$ ($62.0 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) 以上の K_{ISCC} を示す¹⁾ のに対し、同程度の強度のチタン合金の場合に、同 $40 \sim 50 \text{ kg/mm}^2 \sqrt{\text{mm}}$ ($12.4 \sim 15.5 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) 程度の K_{ISCC} を示す例がある¹⁴⁾。チタンを耐食材料として使用する場合に、応力腐食割れ特性を正確に把握し、その特徴を活かして設計するのが重要であろう。

チタン合金に SCC を発生させる環境物質としては無水（水分 2% 以下）のメタノールやエタノール、発煙硝酸、四酸化二窒素及びカドミウムや水銀などの液体金属などである。純チタン、チタン-12(0.3Mo-0.8Ni)、Ti-7(0.2Pd) を除く合金チタンでは溶融塩（熱塩）やハロゲン化炭化水素中でも SCC が発生する²⁾。その他に初期き裂があるとエチレングリコールなども発生原因となり、チタン合金の種類によっては蒸留水中でも SCC を起こす³⁾。

学振 129 委員会では、SNCM 439 鋼を共通試料とし 3.5% の NaCl 水溶液中で、SCC の大規模なラウンドロビンを行った後、標準試験法を提案している¹⁾。同委員会では、主として海洋構造物用の一般鋼材を対象にしており、板厚が十分大きな試験材を用い、平面歪み条件を満足した状態で WOL 試験を行っている。

メーカーから出荷される金属材料の製品形状として厚

板、棒材、線材、薄板などがあるが、厚板以外は上記のような標準的な試験法は提案されていない。チタン（ステンレス鋼も同様だが）は厚板だけでなく薄板、線材のような製品形状の材料も前記のような特殊な環境中で使用されるのに対して SCC 標準試験法はほとんどない。

そこで標準試験法でなく、研究者の実施例としてチタンの製品形状と SCC 試験法との関係を調べ、試験法の具体例を述べた。試験法を主体として述べる関係上、それ以外は簡略している。

2. チタンの応力腐食割れ試験法の特徴

応力腐食割れ試験は文字どおり応力の存在下での破壊現象であるから、応力条件が試験結果に大きな影響を及ぼす。試験片に生ずる応力条件で応力腐食割れ試験法を分類すると表 1 のようになる⁴⁾。

試験片の表面が平滑かまたは鈍い切欠きのある場合、切欠底部には応力集中が起こるが必ずしも塑性域が生じているわけではない。単に応力の影響を強調し、あるいは SCC 発生位置を限定させる目的で切欠きを付けているにすぎない。鋭い切欠きの場合は、平均応力としてはわずかであっても切欠（き裂）先端に必ず微小な塑性域が生ずる。SCC の伝播速度は $0.1 \sim 10 \text{ mm/h}$ のオーダーであり、脆性破壊のような音速のオーダーの伝播速度に比べて、はるかに遅いので、SCC き裂の先端には常に微小塑性域が形成され、SCC はこの塑性域を突き破って伝播する。すなわち鋭い切欠試験片の場合は本質的に伝播特性を調べていることになる⁴⁾。

チタンの応力腐食割れ試験法も他の金属の応力腐食割れ試験法と基本的には異なることはないのだが、チタンの応力腐食割れには下記のような特徴があげられよう。

- ①鋭い切欠きがないと発生しない場合がある。
- ②低合金鋼に比べて種々の腐食環境で使用されるだけに、試験液の種類が多い。
- ③鋭い切欠きがあると腐食環境中でなく大気中や不活

平成元年 7 月 14 日受付 (Received July 14, 1989) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)厚板・条鋼研究センター (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

Key words: titanium; stress corrosion cracking; test method; review.

表 1 荷重, 応力の形式で分類した各種チタン製品の応力腐食割れ試験法

応力状態で分類した試験法				チタン製品			
応力集中度	荷重形式	応力形式	試験片形状	厚板	棒材	線材	薄板(a)
平滑または鈍い切欠き	定荷重	引張り	丸棒, 平板	○	①	○	○
		曲げ	丸棒, 角棒など	○	○	△	②
	定変位	引張り	丸棒	○	○	○	○
		曲げ	U曲げ, Cリング, 音叉型ベントビーム等	○	○	△	⑦
	残留応力		平板突合せ, 円形肉盛, 十字すみ肉, 曲げ加工など	○	△	△	③
低歪み速度引張り(b)		丸棒	○	④	○	⑦	
鋭い切欠き	定荷重	複合(c)	CT	○	△	×	△
		曲げ	角棒	⑤	○	×	⑦
	定変位	複合(c)	DCB, WOL, CT	⑥	△	×	△
	ライジングロード(荷重漸増法)		CT	○	△	×	△

(a) ……シート, ストリップ材を含む
 (b) ……引張り型と曲げ型とがあり, また変位制御と荷重制御とがある
 (c) ……引張りと曲げとが同時に加わる
 ○……試験可能 △……寸法によっては可能 ×試験不可能
 (注)…○中に数字のあるものは文中に記述している

性ガス中での荷重付加でも SLC (Sustained Load Cracking) の現象が生ずるので, 応力腐食割れと混同しないよう注意が必要(3・8項参照)

④ステンレス鋼と同様にストリップやシートなどを対象とする試験法がある。

表1は単に応力条件で分類した試験法であり, 材料の形状, 寸法によっては試験片が採取不可能なため試験できないものがある。チタンの厚板製品については表1の試験法はすべて適用可能である。棒材, 線材, ストリップ, シートについては試験可能かどうかを同表中に筆者の判断で示した。

チタンのストリップやシート材は耐食材料として腐食環境中でよく使用されるが, この場合のき裂先端は平面歪み状態にはならない。平面歪み状態は厚板の破壊ではもっとも厳しい応力状態であるため, き裂伝播停止の材料特性値である K_{ISCC} を求める時に平面歪み状態を満足するような試験片寸法が要求される。薄板材では, この試験片寸法規定を満足させ得ないので, K_{ISCC} の測定がほとんど行われていない。

同表中から①~⑦を選び, 最近の論文の中から具体的に試験法が分かるものを例として次項に要約した。同表中で, 棒材は形状的にほとんど厚板用試験片と同様に考えられ, また線材は棒材の試験と同様に試験できる場合が多いので, 棒材の試験例を代表として選んだ。ストリップ, シート材はチタン特有の試験があるので, なるべく例として多く取り上げた。鋭い切欠き試験法は前述のように薄板材ではほとんど行われていないので, 厚板の試験例を示した。また, あまり一般的ではない試験法は例示を省略し, 試験片, 試験装置が ASTM 規格に記述されているもの⁴⁾は紙面の都合上省略した。

3. チタンの応力腐食割れ試験の例

3.1 棒材のリング式定荷重試験⁵⁾

(1)チタンの種類

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

(2)製品の種類

熱延棒材: 0.710 in (18 mm) ϕ . 冷間引抜き棒材: 0.310 in (7.87 mm) ϕ . パイプ: 3.0 in (76.2 mm) ϕ

(3)試験方法

(3-1)試験片の形状, 寸法

①平滑試験片: 6.5 mm ϕ \times 25 mm GL (一部は 3.2 mm ϕ), ②切欠試験片: 平滑部 6.4 mm ϕ , 切欠底 5.1 mm ϕ , 25 mm GL. $Kt=3.0$

(3-2)荷重付加法または試験機

図1に示すリング式定荷重試験。陰極電流の効果も実験。試験期間は 720 h で打ち切り。

(4)試験液

5% NaCl + 0.5% CH₃COOH + H₂S 飽和溶液。試験片に荷重を加えた後, 溶液を窒素で 1 h 脱気し, 硫化水素を 1 h 通気。温度は 25 \pm 2°C に保持。

(5)得られるデータ及び判定法

応力と破断時間との関係

(6)結果例

①平滑材では降伏点の 95% の応力でも割れ発生せず。②切欠試験片 ($Kt=3.0$) でも印加電流なしでは平均応力 95% σ_y で割れ発生せず。③切欠試験片に平均応力 95% σ_y を加え, 0.5 mA/cm² の陰極電流を流すと 175 h で割れ発生。

3.2 薄板材の3点曲げ定荷重試験⁶⁾

(1)チタンの種類: CP-Ti (JIS グレード II)

(2)製品の種類: シート材。板厚 0.5 mm

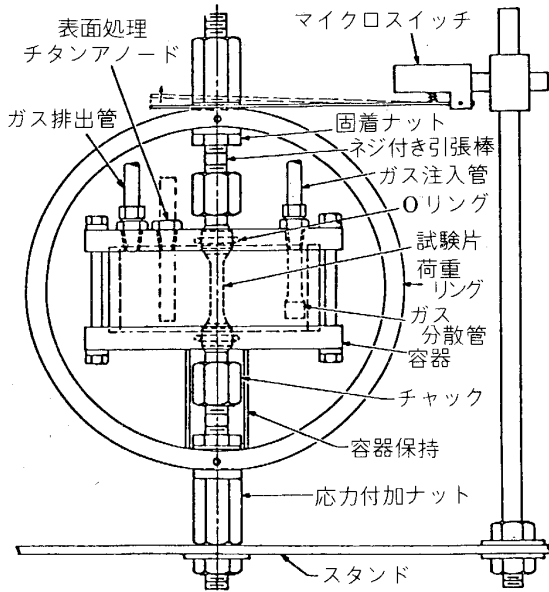


図1 リング式定荷重試験法⁵⁾

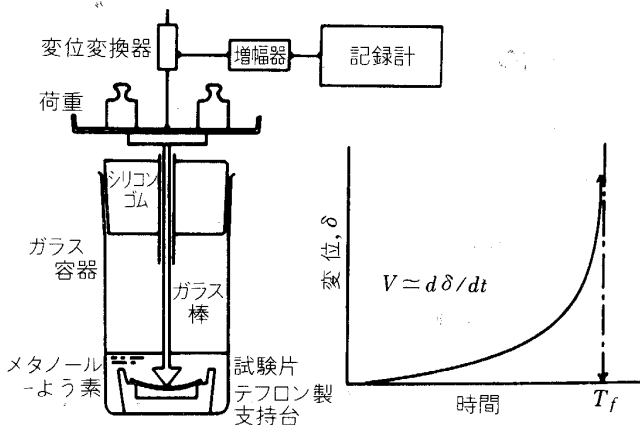


図2 チタンシート材の3点曲げ試験法⁶⁾

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状, 寸法

1223 K (950°C) の窒素ガス中に1 h 保持し窒素を吸収させた後, 板厚 0.2 mm に冷間圧延. 5.5 × 30 mm の試験片に裁断. 最終的にすべての試験片を α 域である 973 K (700°C), 真空度 6.7 × 10⁻³ Pa (5.25 × 10⁻⁵ Torr) で1 h の焼鈍.

(3-2) 荷重付加法または試験機

図2に示すように, 溶液中で重錘により3点曲げ荷重を加える:

(4) 試験液

よう素メタノール液

(5) 得られるデータ及び判定法

図3のように割れ発生による変位増大と時間との関係を記録する.

3.3 薄板材の曲げ加工残留応力による浸漬試験⁷⁾

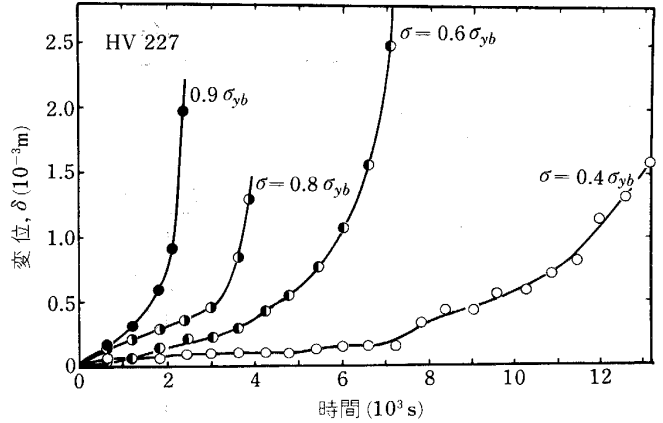


図3 CP-Ti 薄板材の3点曲げ試験における変位-時間曲線⁶⁾

(1) チタンの種類

シート, ストリップ

(2) 製品の種類

Ti-5Al-2.5 Sn 焼鈍材

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状, 寸法

板厚 4.70 mm 未満に適用. ASTM-E290 により 105° まで曲げる. 曲げ軸はロール方向に平行とし, 曲げ直径は板厚 1.75 mm 未満では 8t, 1.75 mm 以上 4.70 mm 未満で 9t とする.

(3-2) 荷重付加法または試験機

① 曲げ加工された試験片を, 沸騰 20% NaCl 液に 5 min 浸漬. ② 試験片を取り出し, 脱脂せずに静止大気中で乾燥. ③ 595 ± 15°C × 1.0 h 加熱し, 空冷し, 次の方法で洗浄する. ソルトバスでデスケーリングし脱脂し, 40 vol% の硝酸に浸漬する. 次いで 2% フッ酸中に約 4 min 浸漬し大気中で乾燥する. ④ 20~50 倍の顕微鏡検査で割れの有無を検査する. ⑤ もし割れがあれば断面をマイクロ顕微鏡検査する (判定法は下記). ⑥ 板厚 4.70 mm 以上については要求値なし.

(4) 試験液: 沸騰 20% NaCl 水溶液 (上述)

(5) 得られるデータ及び判定法.

① き裂深さの合格基標: 板厚が 1.60 mm 未満; 割れ長さが 0.15 t 以下, 板厚が 1.60 mm 以上; 割れ長さが 0.10 t 以下, ② き裂長さが試験片幅の 10% 以内なら検討は不要

3.4 棒材の SSRT 試験⁸⁾

(1) チタンの種類

CP-Ti

(2) 製品の種類

棒材. 19 mm φ

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状, 寸法

全長 150 mm, GL 12.7 mm, 最小直径 2.5 mm φ. エメリー 3/0 仕上げ. 試験前にアセトンで脱脂.

(3-2) 荷重付加法または試験機

SSRT 試験機による低歪み速度引張試験。試験片を下記試験液で所定時間の予浸漬を行った後室温、 1.3×10^{-3} Pa (10^{-5} Torr) で 15 min 乾燥。50φ×50 mm の円筒容器に試験片を入れ、プラスチック (PTFE) キャップで密封し、歪み速度 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ /s で引張試験。

(4) 試験液

36% HCl を 1.13 vol% 含むメチルアルコール溶液。すなわち、メチルアルコール + 0.59 wt% HCl + 1.16 wt% H₂O。 (電気化学実験のためには、この他に、メチルアルコール + 0.42 wt% HCl + 0.87 wt% H₂O 溶液も使用)

(5) 得られるデータ及び判定法

断面収縮率 (RA)

(6) 結果例

図4に示すように予浸漬時間が長いほど、歪み速度は 3×10^{-5} /s までは遅いほど RA は低下する。浸漬中の試験では、歪み速度の遅いほど RA は低下し、 3×10^{-6} /s 以下では RA=0 となる予浸漬材を 200°C×48 h の乾燥をすると RA は顕著に回復する。

3.5 厚板の切欠曲げ定荷重試験⁹⁾

(1) チタンの種類

Ti-3Al-2.5V

(2) 製品の種類

熱押し製造法による厚板。板厚 32 mm。TIG 法によ

る X 開先多層盛り溶接継手も作製

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状、寸法

片持ち曲げ試験用。25.4×50.8×330 mm

(3-2) 荷重付加法または試験機

片持ち曲げ試験機を使用。所定の K_I 値になるまで段階的に重錘を増加させた後、破断するか 1000 h 経過するまで保持

(4) 試験液

海水

(5) 得られるデータ及び判定法

1000 h 以内に破断した試験片の最小 K_{Ic} 値と破断しなかった試験片の最大 K_{Ic} 値との平均値を $K_{Ic}(SLC)$ と定義した (ここでは SCC と SLC とを同一視している。SLC は 3.8 参照)

(6) 結果例

表2に示す。

3.6 厚板のDCB 定変位試験²¹⁾

(1) チタンの種類

Ti-6Al-4V

(2) 製品の種類

鍛造品 (推定)

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状、寸法

Double Cantilever Beam 試験片⁴⁾

(3-2) 荷重付加法または試験機

試験片の端部に楔を打ち込んで初期応力を加え、腐食液中に浸漬する。所定の試験期間後に残存楔荷重とき裂進展長さから K_{Isc} を算定。

(4) 試験液

22% NaCl 水溶液, 22°C

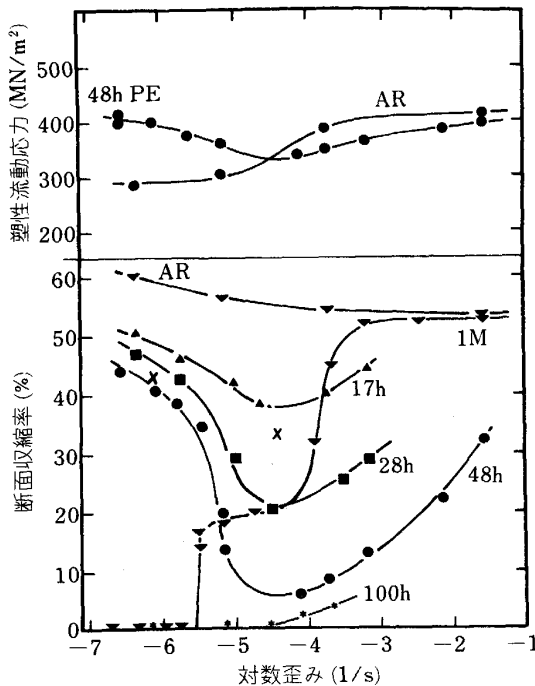
(5) 得られるデータ及び判定法

$K_{Isc} = 32 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$

3.7 薄板材その他の応力腐食割れ試験

チタンではなく、5% Cu-Al 及び 5% Zn-Al 材のシート材 (板厚 0.5 mm) の低歪み速度引張の例があるので参考として以下に記す¹³⁾。幅 5 mm, GL 50 mm の試験片を用い、室温 1MNaCl 溶液中で試験する。歪み速度は 0.5×10^{-3} , 2.5×10^{-4} , 0.5×10^{-5} /s。試験結果は伸びの低下度、最高荷重の低下度で整理している。

Ti-8Al-1Mo-1V (板厚 = 3.85 mm) 及び、Ti-6Al-4V (同 4.0 mm) のシート材についての、定荷重曲げ試験



AR: 入手のまま

IM: 浸漬中引張り

その他: 予浸漬後, 大気中引張り

X: 脱気 (200°C×2 d) 処理

図4 CP-Ti 棒材の SSRT 試験法における断面収縮率-歪み速度曲線⁸⁾

表2 Ti-3Al-2.5V 厚板の切欠曲げ定荷重試験結果の例⁹⁾

押し後の熱処理	海水中の SLC(th)	大気中の K_{max}
β 焼鈍 (963°C×30 min 空冷)	75 $\text{MPa} \sqrt{\text{m}}$ (68 $\text{Ksi} \sqrt{\text{in}}$)	81 $\text{MPa} \sqrt{\text{m}}$ (74 $\text{Ksi} \sqrt{\text{in}}$)

法による K_{ISCC} の測定例がある¹⁴⁾。3.5% NaCl 液を使用し片持ち曲げ定荷重試験機を用いているが、シート材に鋭い切欠きを付けてどのようにして挫屈させずに曲げ荷重を加えられるかとか、試験片の寸法とかの詳細は述べられていない。 K_{ISCC} 値としては 12~37 MPa \sqrt{m} が得られている。なお、同文献中で引用している NRL レポート¹⁵⁾には荷重の付加手順のみで、試験片寸法は述べられていない。

Ti-6Al-4V のシート材 (板厚 1 mm) の U 曲げ試験の例がある¹⁶⁾。試験法は DIN50908 (SAE-ARP1795 に類似) で行っているが、詳細は明らかでない。

3.8 チタン厚板の Sustained Load Cracking¹⁷⁾¹⁸⁾

鋭い切欠きの先端が、その材料の K_{IC} 以下の応力状態にあるとき、大気中でき裂が進展する現象を Sustained Load Cracking (SLC) と呼んでいる¹⁰⁾¹²⁾。延性破壊のように純粋に機械的な破壊とは区別される。重錘式試験機で試験片に死荷重を加え、き裂発生の有無から K_{Ith} を求める試験もあるが²²⁾、チタンでは剛性枠に CT 試験片を取り付けき裂進展速度と K_I との関係を求めている文献が多いので、後者の例を以下に示す。

(1) チタンの種類

Ti-6Al-4V

(2) 製品の種類

厚板

(3) 試験方法

(3-1) 試験片の形状、寸法

若干修正した CT 試験片 (図 5)。板厚 26 mm。サイドグループ付。疲労き裂付

(3-2) 荷重付加法または試験機

剛性枠に上記試験片を取り付け、ボルトで所定の荷重

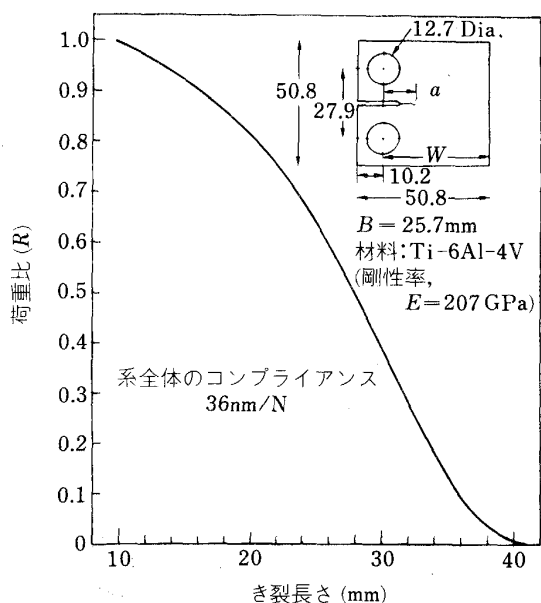


図 5 Ti-6Al-4V 厚板の SLC 試験におけるき裂長さと荷重低下との関係の例¹⁸⁾

付加になるまで引裂き荷重を加えて固定する。荷重測定はボルトに付けられたロードセルで、き裂進展は試験片の開口端の変位と荷重低下量とからコンプライアンス法で計算する。き裂進展とともに荷重は低下するが、 K_I 値は微増するので定荷重法と定変位法の間試験法と言えよう。なお、剛性の低い枠を使用するほど定荷重試験に近づく。

(4) 試験液

大気中及び真空中

(5) 得られデータ及び判定法

応力拡大係数とき裂進展速度との関係

(6) 結果例

腐食環境中でなくともき裂は進展し、水素吸蔵量の多い試験片ほどき裂進展が早い (図 6)。同じ水素吸蔵量の場合、真空中の方が大気中より進展が早いこともある。この例で分かるように、チタン合金の SLC 現象は合金中の水素に起因すると考えてよい。この SLC の現象があるために、応力腐食割れのパラメーター K_{ISCC} を K_{IC} との比で整理するよりも、チタン合金の場合は SLC (th) との比で整理すべきであるとの意見もある³⁾。

金属中に残留する水素による遅れ破壊は薄板でも起こる¹⁹⁾。CP-Ti (板厚 0.75 mm)、Ti-6Al-4V (同 0.66 mm)、Ti-30V (同 1.0 mm) に 700°C で水素を添加し、これに半球ポンチを室温、一定の低歪み速度で押し込んでいく。圧延異方性があるので、水素の濃度ごとに割れの発生する限界歪みを X-Y 図上に表している (図 7)。

チタンは高温塩分環境中でも応力腐食割れを生じるこ

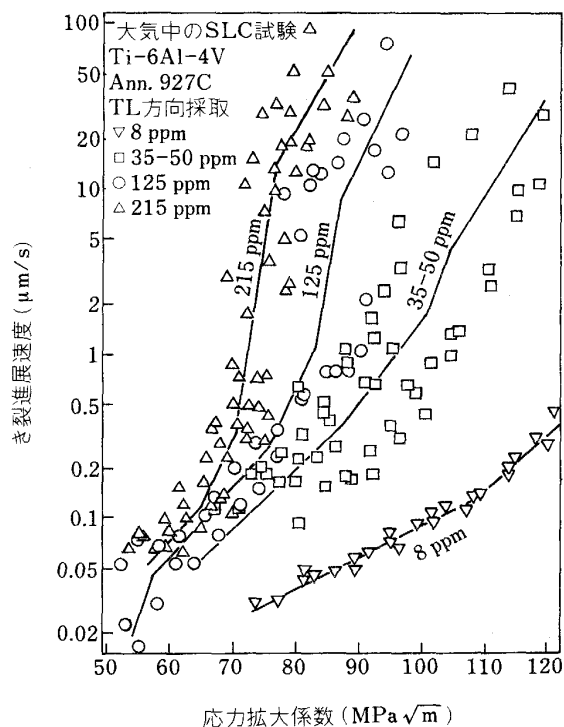


図 6 Ti-6Al-4V 厚板の SLC 試験における da/dt - K_I 曲線に及ぼす残留水素の影響¹⁸⁾

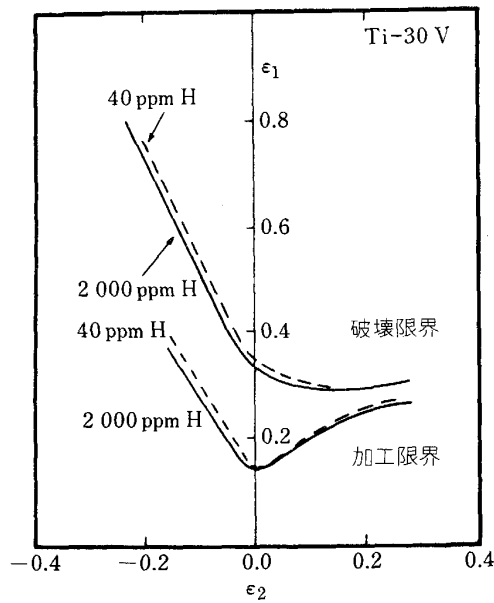


図7 Ti-30V シート材の加工限界に及ぼす残留水素の影響¹⁹⁾

とがあり²⁾、試験法は ASTM に規格されているが²⁰⁾、ASTM では高温塩水中での試験を規定しているのではなく、食塩水をスプレーで試験片に塗布し、温度、湿度を制御した容器中で、定荷重法あるいは定変位法で遅れ破壊試験を行うものである。

4. おわりに

以上、チタンの応力腐食割れ試験法について分類整理し、代表的なものを取り上げて解説した。試験結果は試験法の説明に必要なもののみ限定して載せた。

各種チタン製品の各種環境における SCC データ及び SCC メカニズムは非常に興味深いところであるが、それらについては稿を改めたい。

耐食性に優れ、比強度の高いチタン合金は、SCC の研究が進みそれへの対策が開発されれば今後、重構造物用材料として飛躍的に重要な地位を占めていくであろう。

おわりに、本原稿に有益な御意見をいただいた新日本製鉄(株)厚板・条鋼研究センター小林順一、大内博史両博士に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 応力腐食割れ標準試験法 (日本学術振興会第 129 委員会編) (1985 年 6 月), p. 68 [日本材料強度学会]
- 2) R. W. SCHATZ and L. C. COVINGTON: "Guidelines for Corrosion Testing of Titanium", Industrial Applications of Titanium and Zirconium, ASTM STP-728 (1979), p. 59
- 3) H. B. BOMBERGER, Jr., D. A. MEYN and A. C. FRAKER: Titanium Science Technology, 4 (1985), p. 2435
- 4) 武子康平: 日本造船学会誌 (1987) 702, p. 831
- 5) E. THOMAS and S. R. SEAGLE: Titanium '84, 4 (1984), p. 2533
- 6) T. SHIBATA, T. TAKEYAMA and K. KUROKAWA: Titanium '80, 4 (1980), p. 2723
- 7) Aerospace Material Specification, AMS-4910H, 1-1-83
- 8) K. EBTEHAJ, D. HARDIE and R. N. PARKINS: Corrosion Science, 25 (1985) 6, p. 415
- 9) I. L. CAPLAN: Titanium '84, 2 (1984), p. 1119
- 10) R. W. JUDY, Jr., J. E. COX, B. B. RATH and C. L. HOFFMANN: Titanium '84, 4 (1984), p. 2455
- 11) M. A. IMAM, R. W. ARMSTRONG, B. B. RATH and R. W. JUDY, Jr.: Titanium '84, 4 (1984), p. 2487
- 12) J. E. COX, R. W. JUDY, Jr., and B. B. RATH: "Effects of Environment and Internal Hydrogen on the Sustained Load Cracking of Ti-6211", Proceeding of Ti-6211 Basic Research Program, DTNSRDC-SME-CR-15-82 (1982)
- 13) M. V. BHAT and K. I. VASU: Transactions of the Indian Institute of Metals, 36 (1983) 2
- 14) C. D. INGELBRECHT: Titanium '84, 4 (1984), p. 2541
- 15) R. W. JUDY, Jr., and R. J. GOODE: "Standard Method of Test for Plane-strain Stress-corrosion-cracking Resistance of Metallic Materials", Naval Research Laboratory Report 7865 (1975 年 3 月)
- 16) M. THOMA: "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking of Titanium Alloys Caused by Cleaning Processes", SAE Technical Paper Series 850709, 21st Annual Airline Plating and Metal Finishing Forum (1985 年 2 月)
- 17) D. A. MEYN: Titanium '84, 4 (1984), p. 2565
- 18) D. A. MEYN: "Effect of Hydrogen Content on Inert Environment Sustained Load Crack Propagation Mechanisms of Ti-6Al-4V", Proceeding of Second International Conference on Environmental Degradation of Engineering Materials in Hydrogen (1981 年 9 月), p. 383
- 19) B. J. LOGRASSO, R. J. BOURCIER and D. A. KOSS: Titanium '84, 4 (1984), p. 2463
- 20) "Standard Test Method for Determining Cracking Susceptibility of Metals Exposed under Stress to a Hot Salt Environment" ASTM G41-85
- 21) A. ATRENS, H. MEYER, G. FABER and K. SCHNEIDER: "Steam Turbine Blades", Corrosion Power Generating Equipment (1984), p. 299
- 22) D. A. MEYN: Metallurgical Transactions, 5 (1974), p. 2405