

ドット釦の損傷調査

1. 目的

ジャケットに使用されているドット釦^{ボタン}において、割れ(き裂)が複数発生している。釦は、日本製を使用していたが、中国製に変えたところ、割れが生じるようになったとのことである。釦の材質は明確ではないが、黄銅製とみられ“応力腐食割れ(SCC)”の可能性が疑われる。

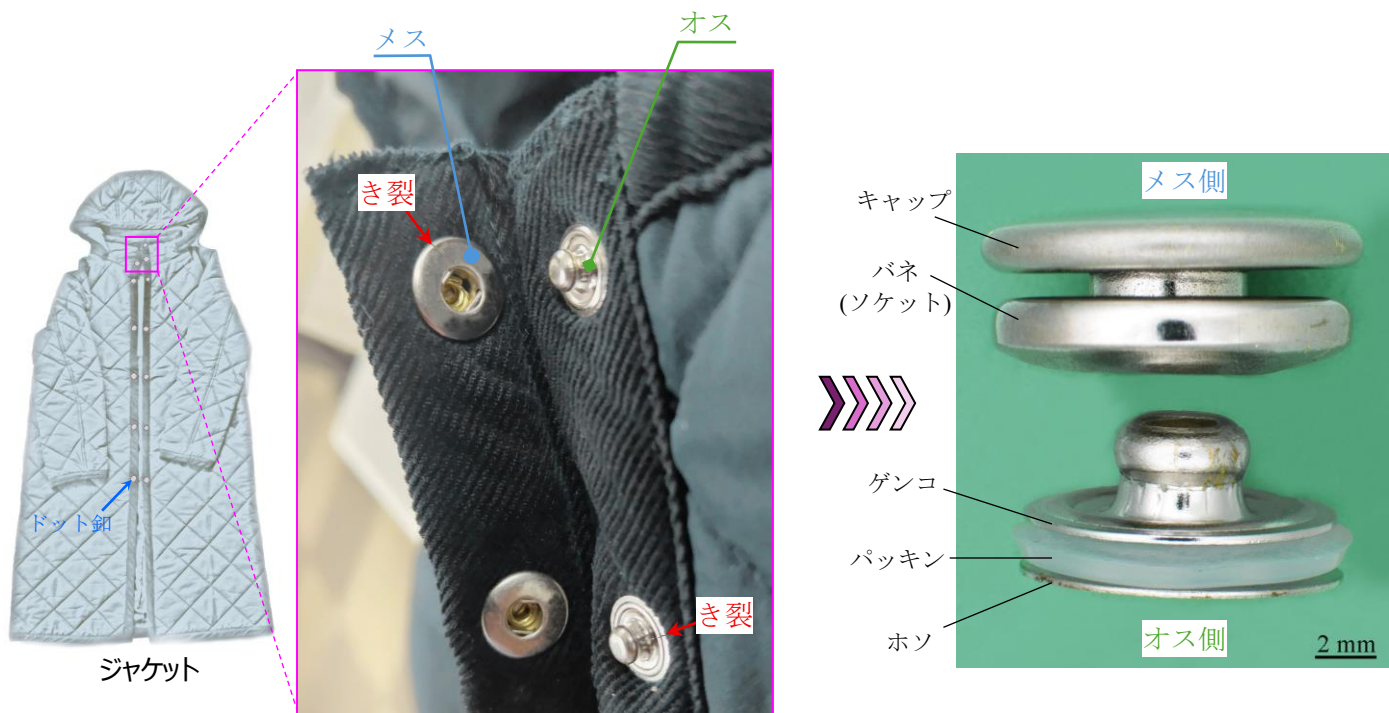
本調査では、釦の損傷要因を調査するため、破面観察および組織観察を実施し、また中国製と日本製の釦を比較することで、割れの発生に繋がった要因を推測する。

〇 応力腐食割れ

SCC (Stress Corrosion Cracking)とも呼ばれ、材料・環境・力学(引張応力下)の3つの因子が相乗的に作用して、き裂発生する現象。このうち一つでも因子を除去すれば SCC は発生しない。銅合金の SCC では、アンモニアの存在下で特に起こりやすく、大気環境中でも生じ得るとの報告もある。

2. 調査品の詳細

- (1) 名称：ドット釦 (以降、釦はボタンと表記)
- (2) 材質：黄銅(真鍮とも呼ばれ、銅と亜鉛の合金)と推測
- (3) 調査品の情報：外観は下図参照、き裂の発生はメス側で多いとのこと
- (4) 製造：中国製 ※断面観察では日本製と比較



※ドットボタンは複数の部品が かしめられている

〇 かしめ

金属部品の一部を塑性変形させることで、複数の部品を固定する方法、“加締め”とも記載され、一度取り付けると取り外しが困難。

3. 試験結果

3-1. 外観観察 (図 1 参照)

ボタンの損傷状況(き裂の発生位置や表面状況など)を外観から確認した結果

き裂は、いずれも径方向に生じていた。拡大観察すると、断続的で複数のき裂が連結した様相であった。

断続的なき裂発生は応力腐食割れ時に見られやすく、き裂が径方向に生じているということは、周方向に力が掛かっていたことが窺えた。

3-2. マクロ破面観察 (図 2 参照)

実体顕微鏡で、き裂破面の色調や凹凸などを観察した結果

破面は、全体に黄金色を呈していたが、一部、腐食している様相であった。破面にめっきが見られなかったことから、き裂(割れ)は、めっき後に生じたことが判った。また腐食している様相から、き裂は応力腐食割れの可能性が窺えた。

3-3. ミクロ破面観察 (図 3-1 ~ 3-2 参照)

走査電子顕微鏡(SEM)で、ミクロ的な破面模様を観察した結果

マクロ破面で見られた変色部には、顕著な付着物や腐食の様相、粒界破面の痕跡等が認められた。また付着物が少ないき裂進展部では、明瞭な粒界破面が観察され、所々にサブクラックを伴っていた。

破面全域が粒界破面であり、また腐食やサブクラックを伴っていること、外観観察では断続的なき裂が生じていることなどを鑑みると、「ボタンに生じたき裂は、粒界型応力腐食割れ」と判断された。

3-4. EDS 定性分析 (図 4 参照)

破面に見られた付着物やボタン表面をエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)による成分分析した結果

破面の付着物から Ca : カルシウムおよび Cl : 塩素が検出され、付着物が少ない粒界破面部分においても、極わずかに Cl が検出された。

Cl は腐食性元素であり、応力腐食割れの要因である可能性が考えられたが、黄銅の応力腐食割れは、アンモニアでもっとも生じやすく、大気中でも生じるとの報告もある。アンモニア成分や大気(水分)は EDS 分析では検出し難いため、アンモニアが主因でき裂発生した可能性自体は否定できなかった。

3-5. 断面観察 (図 5-1 ~ 5-4 参照)

ボタンの断面を観察し、金属組織(日本製との比較)やき裂の断面形状を光学顕微鏡で確認した結果

中国製ソケット内周側に多数の腐食ピットが観察された。き裂の断面形状を確認すると、き裂は結晶粒界を進展しており、多数の枝分かれを生じていた。き裂が枝分かれしながら進展するのは応力腐食割れの特徴の一つであることから、断面観察からも、き裂は粒界型応力腐食割れと追認された。

EDS 分析から中国製は 65/35 黄銅、日本製は 73 黄銅と推測され、中国製より日本製の方で Zn 量が少なかった。中国製は日本製より Zn 量が多いため、応力腐食割れの感受性が高い可能性が考えられた。

中国製の表面には、スズめっき層が確認されたが、めっきには、多数の割れや重なりが生じ、一部には腐食も認められた。一方、日本製には塗装がされており、その厚さは不均一であったが、腐食ピットなどの腐食している様相はなかった。なお、黄銅の応力腐食割れの対策の一つとして、環境要因を排除することを目的として、めっき処理により母材と外気とを遮断することがある。中国製のボタンは、装飾目的としてのめっきで、めっき膜には割れが複数あることから、外気を遮断する効果は殆どないと考えられた。

3-6. 断面 EDS 分析 (図 6 参照)

中国製ソケットのき裂部および腐食ピット部の酸化スケールを EDS 分析した結果

き裂部およびピット部とも僅かながらも腐食性元素である Cl が検出された。き裂部のマッピング分析では、極微量なためか、顕著な Cl の分布は確認されなかったが、ピット内には Cl の偏在が認められた。

また、き裂やピット周辺の一部は、基材成分に比べ Cu が多く、Zn が少なかった。当該部は脱亜鉛現象が生じており、中国製ボタンは、腐食環境(塩素雰囲気)にあったと判断された。

4. 要約

中国製のドットボタンに生じたき裂について、その発生要因を推測する一環として、各種観察を実施した。以下に、結果の要約を記載する。

- ・き裂は、いずれも径方向に生じており、拡大すると、断続的で複数のき裂が連結した様相であった。
- ・外表面は、スズめっきされており、著しい腐食はしていなかった。
- ・破面は、腐食やサブクラックを伴った粒界破面が観察され、粒界型応力腐食割れと判断された。
- ・断面観察においても、き裂は粒界を進展し、また応力腐食割れの特徴である多数の枝分かれを生じていた。
- ・ボタンの組織性状には特段の異常はなかったが、腐食ピットが散見された。
- ・き裂部および腐食ピット部には、腐食性元素である Cl が検出され、一部には脱亜鉛現象が見られた。
- ・中国製のボタン材質は 65/35 黄銅、日本製は 73 黄銅と推測され、中国製は Zn が多い材料であった。

5. 結論

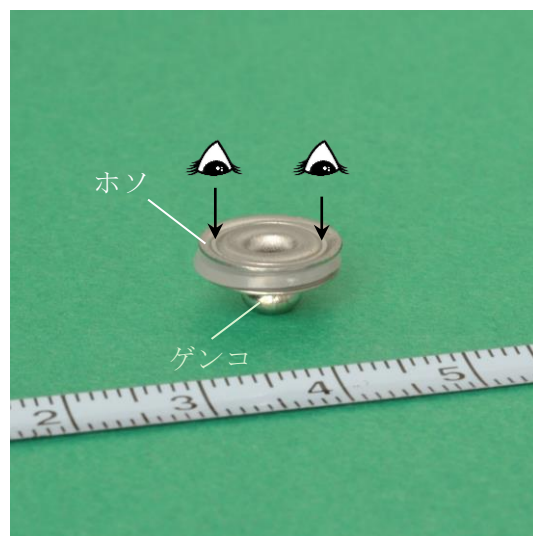
中国製のドットボタンに生じたき裂は、粒界型応力腐食割れによるものと判断された。

なおボタンは、日本製から中国製に変更したところ、き裂が発生するようになったとのことであるが、日本製と中国製との違いは、Zn 量や表面処理の違いであった。

黄銅における Zn は、その量が増すと機械的強度が増加するが、腐食や応力腐食割れが発生しやすくなる。応力腐食割れの対策として、めっきや塗装を行い、環境因子との直接的な接触を遮断することもあるが、中国製のめっきは装飾目的であるためか、割れ等が生じており、外気との遮断効果はなく、ボタンの内表面には多数の腐食ピットが発生していた。一方、日本製では、腐食環境になかったためか、または塗装が防食機能を持っていたためかは判らないが、腐食している様相はなかった。

今回の中国製ボタンの割れが、Zn 量の違い(耐応力腐食割れ性)で生じたのか、腐食環境に置かれていたために生じたのか、あるいは両者の重^{ちようじよう}量によって生じたのかは判然としないが、今後の対策としては、まずは Cl が影響した環境(保管場所等)を特定し、その改善が推奨される。なお中国の大気等が影響している場合には、環境を変えることが難しいため、適切な表面処理の検討や Zn 量を下げるなどの材質変更が望まれる。

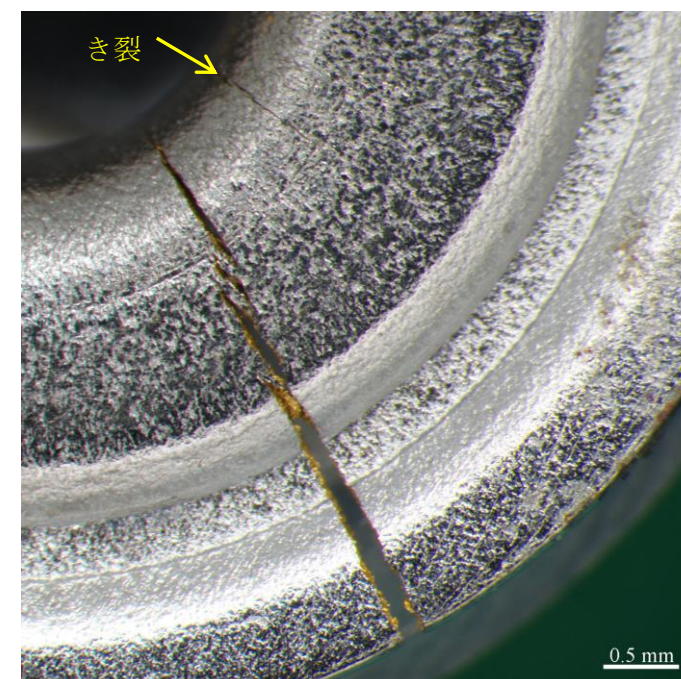
以上



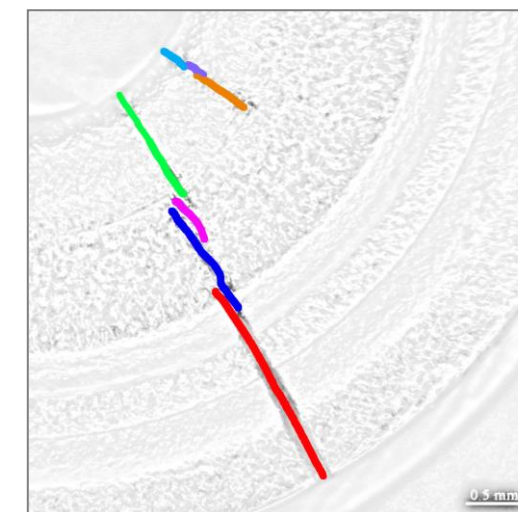
オス側ボタンの取り外し状況



ホソの表面拡大 (同左↓方向から視る) ×6



同左の拡大 ×20



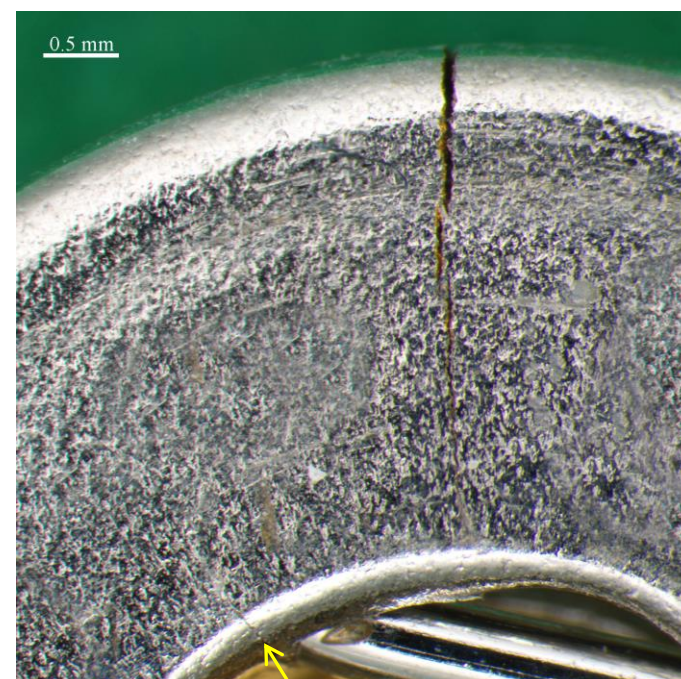
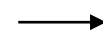
断続的なき裂の様相



メス側ボタンの取り外し状況



ソケットの表面拡大 (同左↓方向から視る) ×6



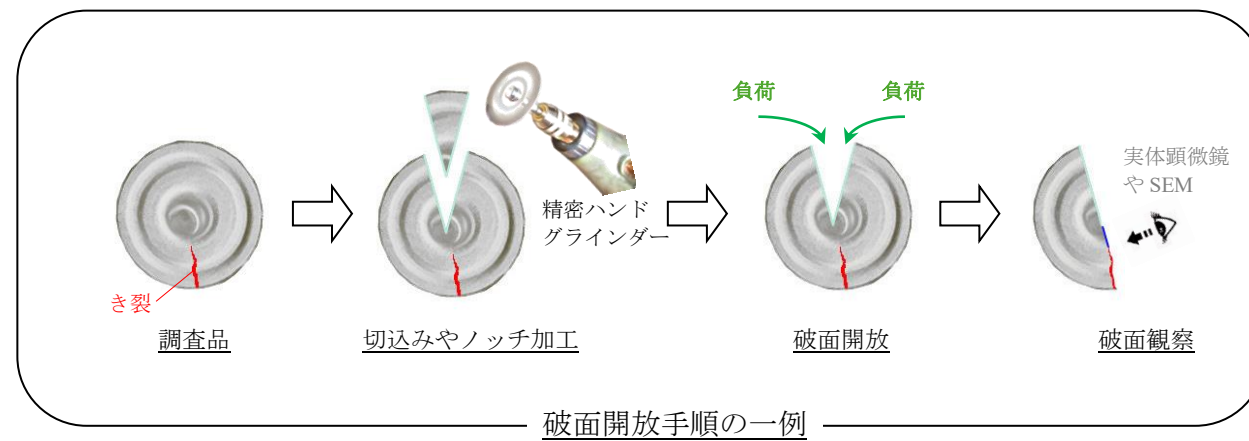
同左の拡大 ×20



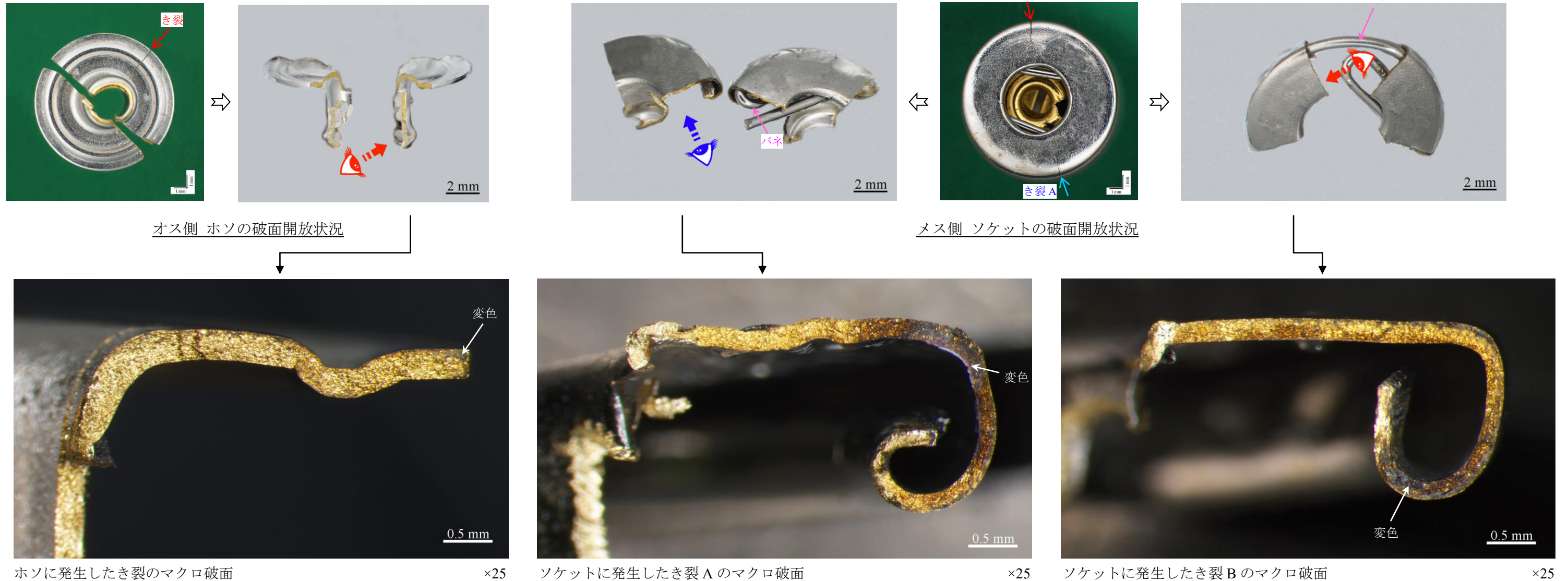
- き裂は1本ではなく、断続的に複数生じています。このようなき裂の発生の仕方は、応力腐食割れの場合に見られることが多いです。
- き裂は、径方向に生じています。つまり、それに凡そ垂直な円周方向に働く力(負荷)があったことが示唆されます。なお負荷の要因としては、素材をボタンへ加工した際や、かしめによる変形 などによって、製品内部に“残留応力”が生じている可能性が考えられます。

- ボタンの損傷状況(割れの位置や方向、表面の傷や発錆など)を詳細に把握するため、外観観察を行った。
- 外表面は、オス側メス側とも銀白色を呈し、めっき等による表面処理されている様相である。キャップ側は、内面側に黄金色の表面処理されていない別の部品がかしめられているようである。いずれも、軽微な変色や汚れはあるものの、顕著な腐食や傷等の異常は見受けられない。
- き裂は、いずれも径方向に生じている(→)。き裂を拡大すると、断続的で複数のき裂が連結した様相である。
- 内周側にも微細なき裂が生じている(→)が、かしめによる変形部であるため、ボタンの取り付け施工時に生じた割れの可能性も考えられる。
- データは割愛するが、ホソやソケットを半割切断したところ、内面側も銀白色で、全面が表面処理されており、顕著な傷や腐食等の異常はない。

図1 ドット釦の外観観察



・表面は、めっきによって銀白色を呈しています。一方、破面には銀白色部分は確認されません。このことは、めっき処理前にはき裂はなく、めっきされた後に、き裂が生じたことを示唆します。



- ・き裂の破面様相を把握するため、目視や実体顕微鏡などで破面を観察する“マクロ破面観察”を実施した。マクロ破面観察は、後項のSEM 観察に比べ、色味情報の把握に有用である。なお、破面観察するにあたり、き裂が開く方向に過負荷を与えて、破面を強制的に開放している。
- ・開放後の破面は、全体に黄金色を呈しているが、一部、茶褐色や黒褐色に変色し、腐食している様相である。特に、外周側の端部が顕著で、当該部からき裂が生じた可能性が高い。
- ・メス側のソケット内部には、かしめられるような形でバネが組み込まれている。バネの存在により、常に周方向に開く力が掛かっているため、オス側に比べ、メス側で割れが多い傾向がみられたと推測される。

図2 ドット釦のマクロ破面観察

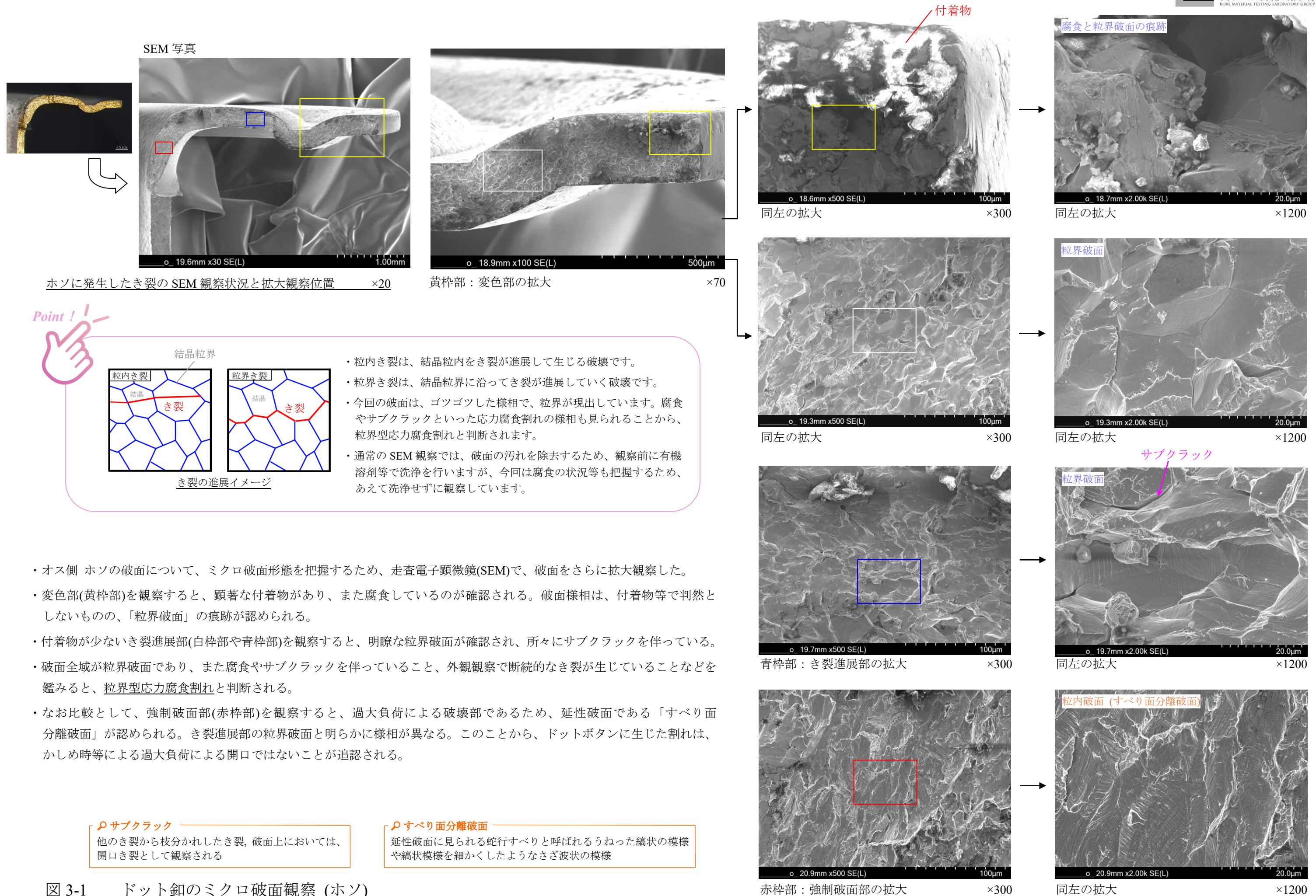
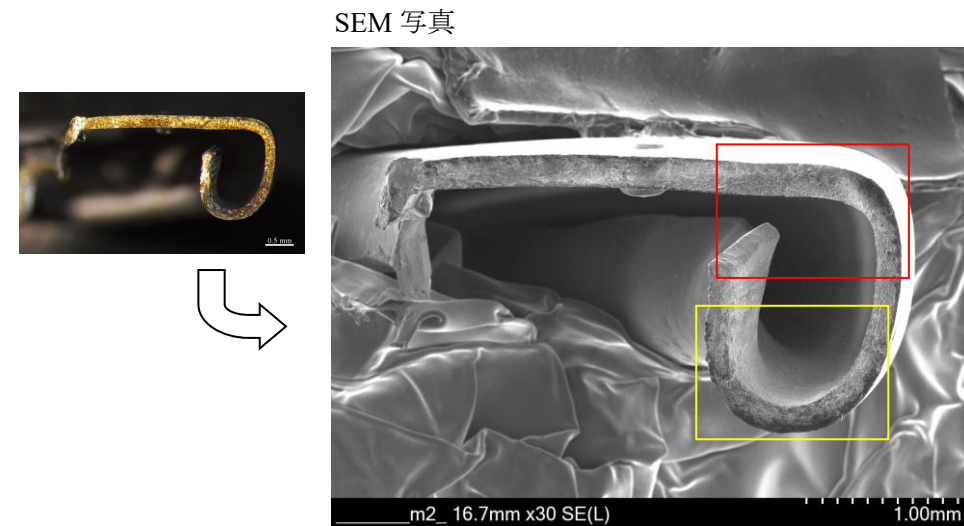
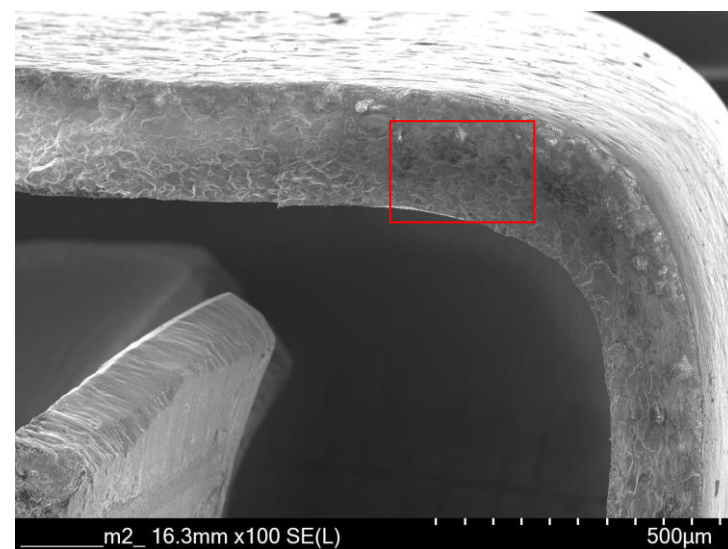


図 3-1 ドット釦のミクロ破面観察 (ホソ)



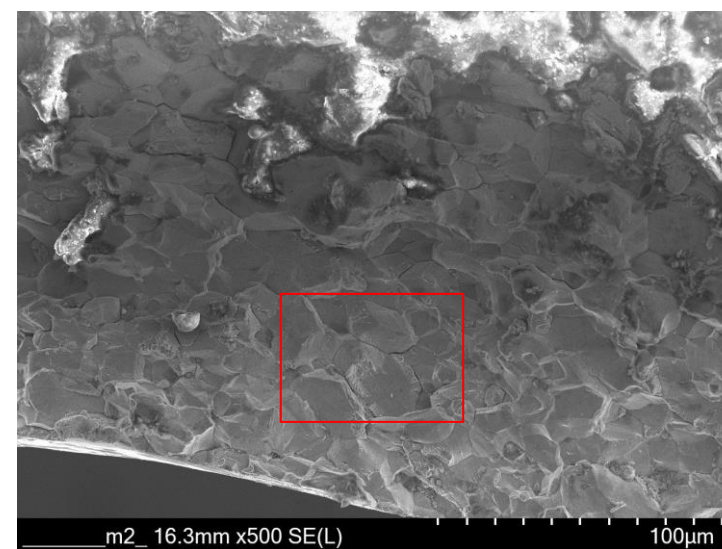
ソケットに発生したき裂 B の SEM 観察状況と拡大観察位置 ×20

- ・ソケットの破面についても、同様に SEM 観察した。
- ・ホソと同様に、破面全域が粒界破面を呈している。サブクラックも散見され、粒界型応力腐食割れの様相である。
- ・変色部には多くの付着物がみられる。付着物からは Ca：カルシウムや Cl：塩素 等が検出されている(後掲図 4 の EDS 定性分析結果参照)。Cl は腐食性元素であり、応力腐食割れの発生要因である可能性が窺える。
- ・ただし、黄銅は大気中でも応力腐食割れを起こすことがあり、特にアンモニア環境中で割れが生じやすい。それら大気(水分)やアンモニア成分は EDS 分析では検出され難いため、Cl のみが割れの主因とは断定できない。



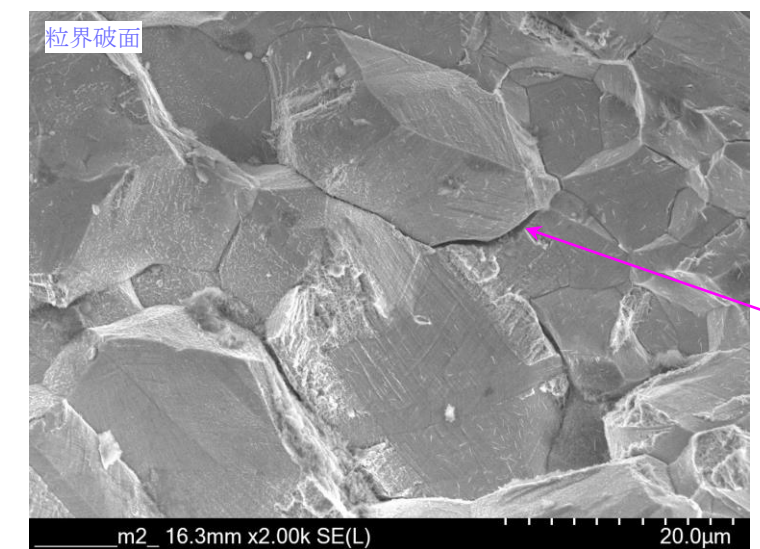
赤枠部：き裂進展部の拡大

×75



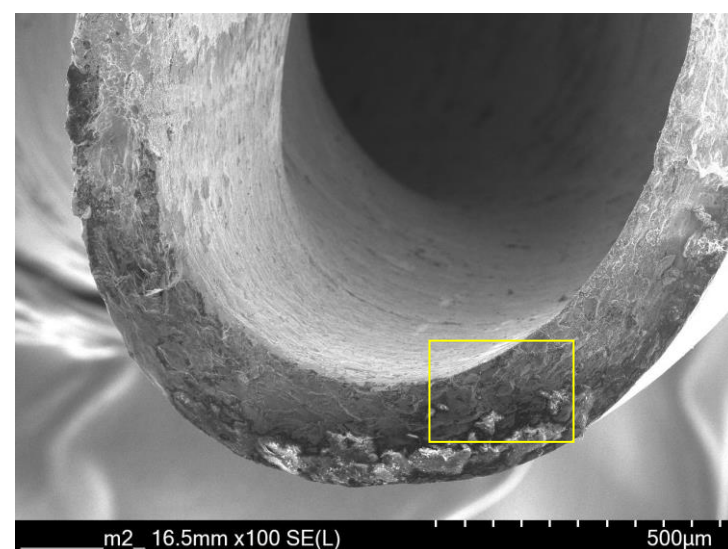
同左の拡大

×375



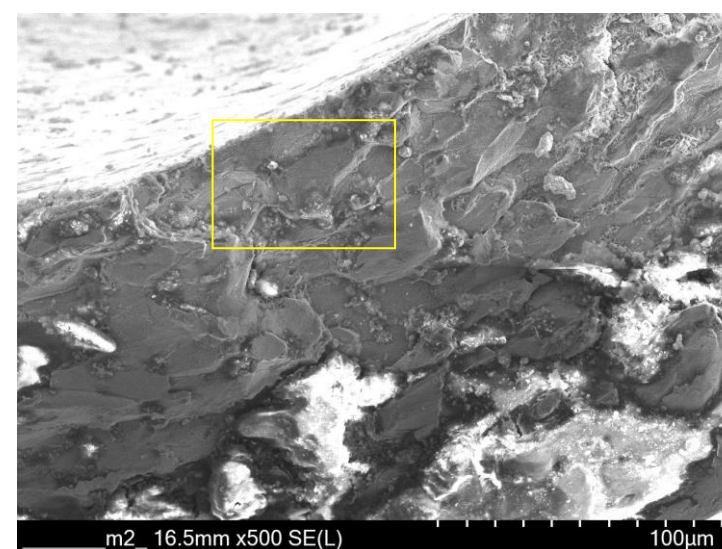
同左の拡大

×1500



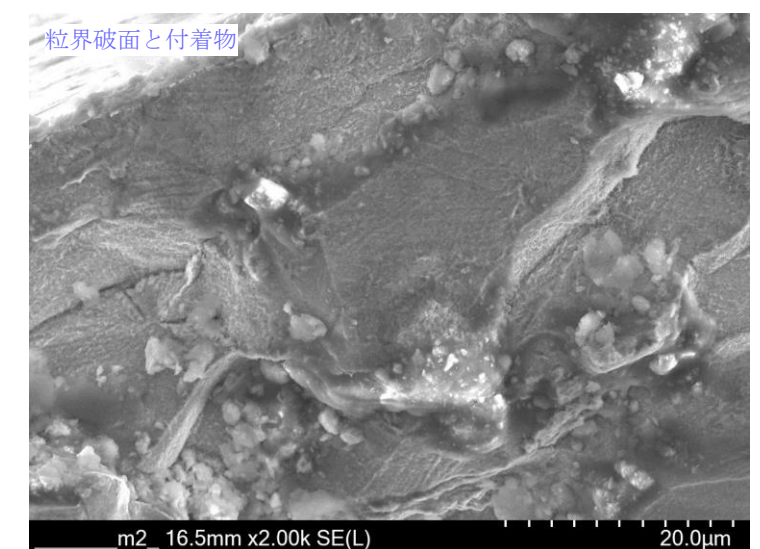
黄枠部：顕著な変色部の拡大

×75



同左の拡大

×375

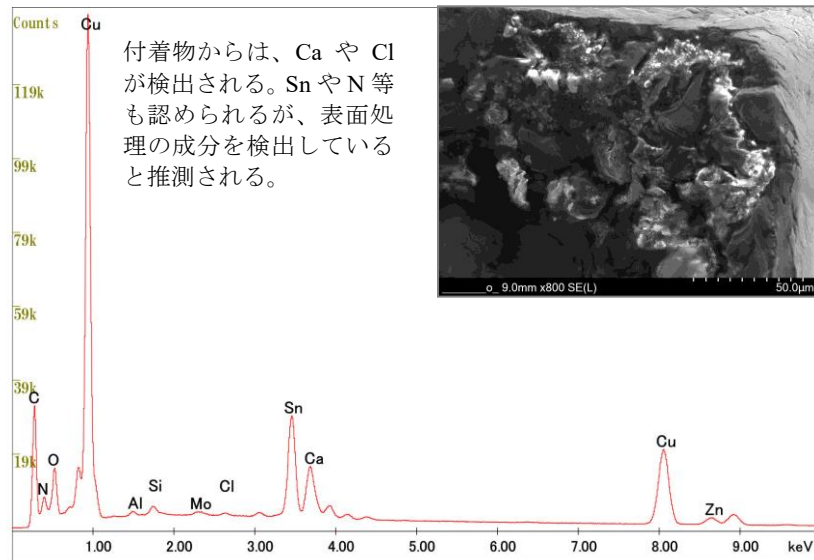


同左の拡大

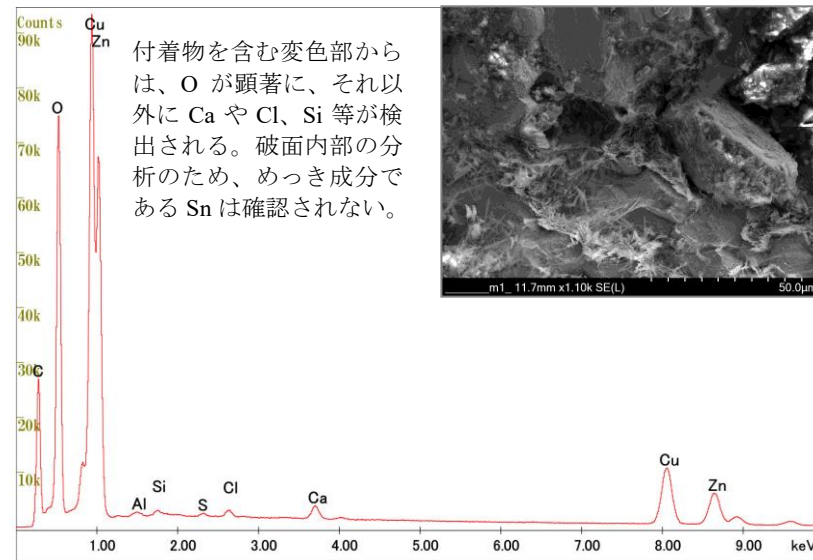
×1500

図 3-2 ドット鉤のマイクロ破面観察 (ソケット)

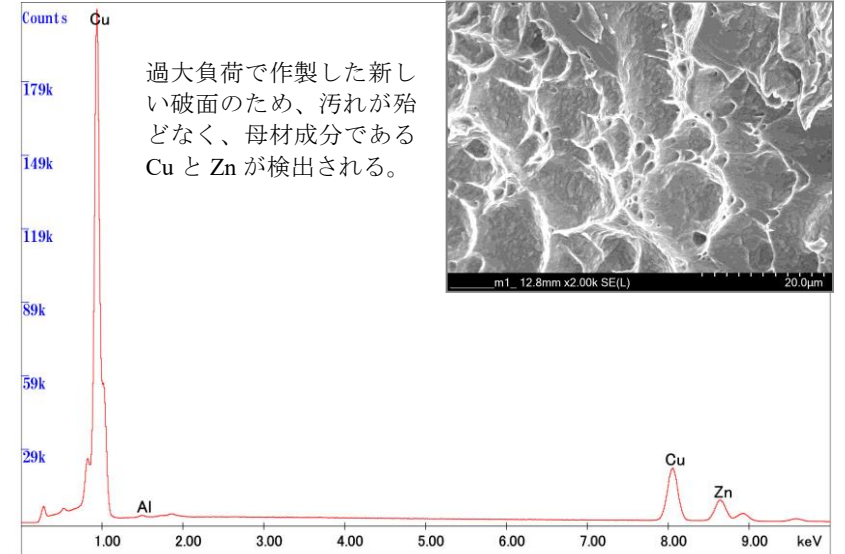
「オス側 ホソの破面における付着物」の EDS スペクトル



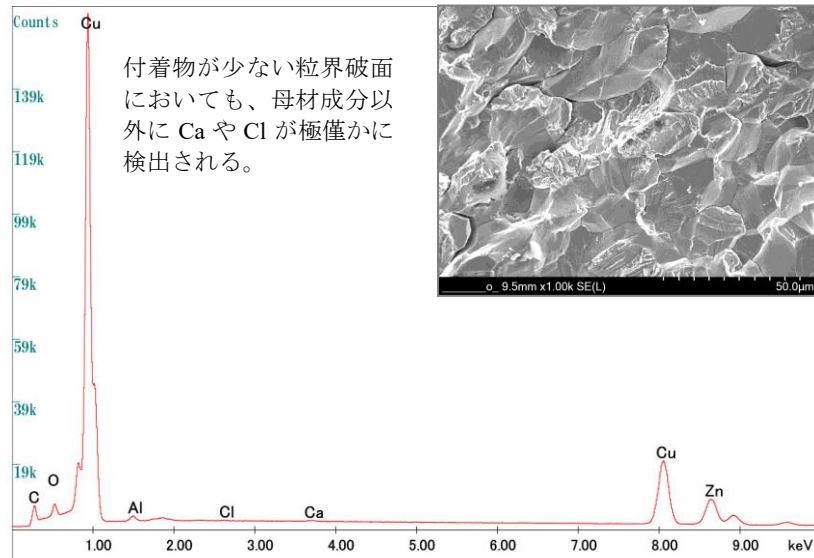
「メス側 ソケットの破面 A における変色部」の EDS スペクトル



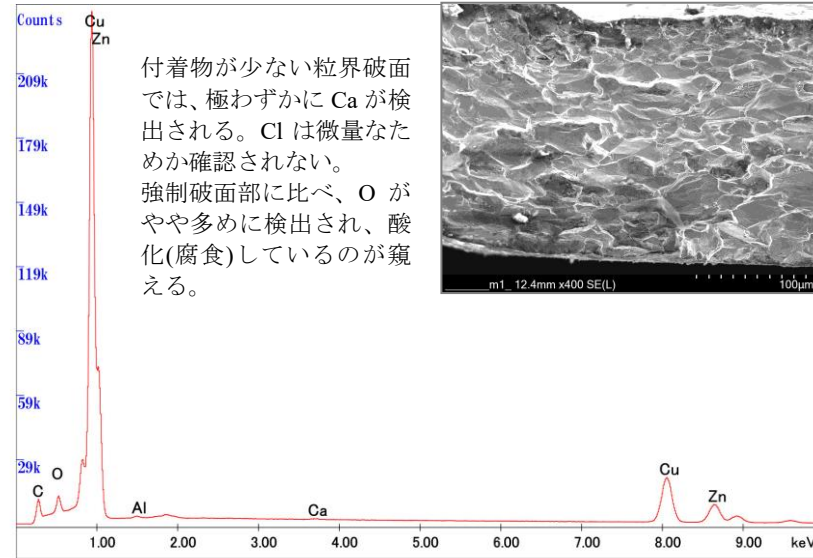
「メス側 ソケットの破面 A における強制破面」の EDS スペクトル



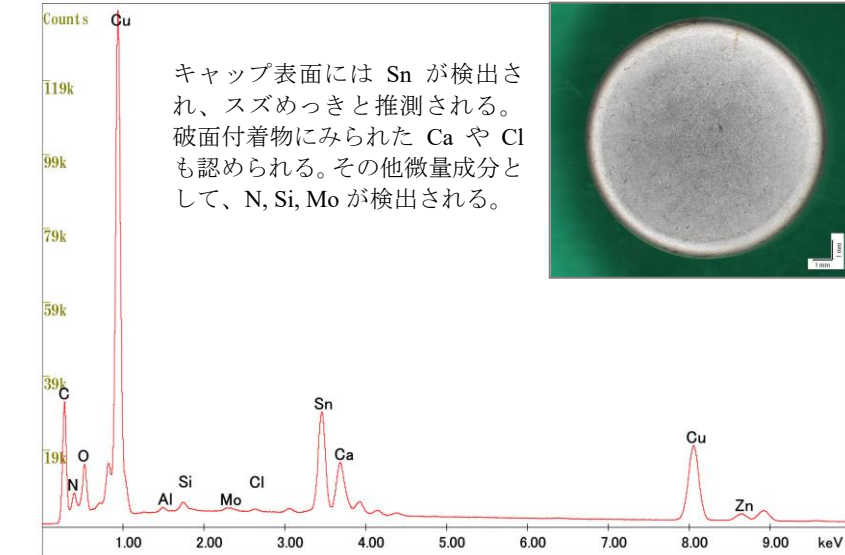
「オス側 ホソの破面における粒界破面」の EDS スペクトル



「メス側 ソケットの破面 A における粒界破面」の EDS スペクトル



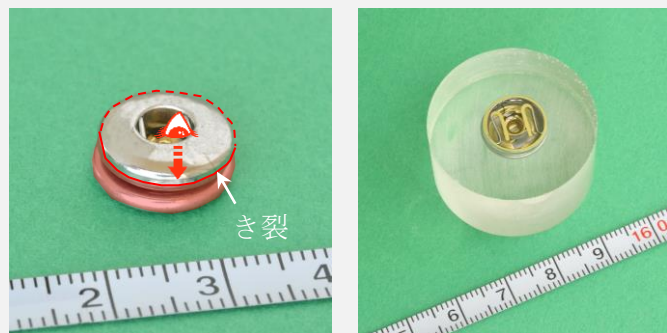
「オス側 キャップの表面における粒界破面」の EDS スペクトル



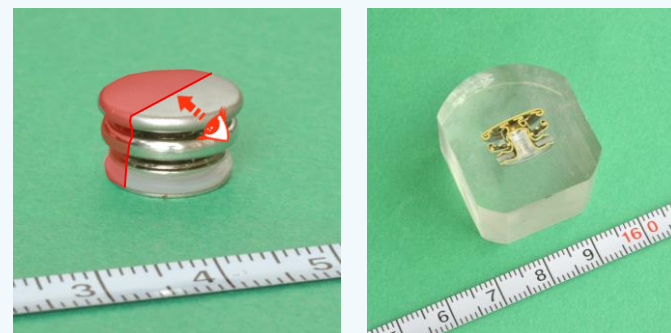
- ・破面が応力腐食割れの様相であったことを受けて、腐食要因を推測するため、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)で成分分析を行った。
- ・破面に見られた付着物からは、Ca および Cl が検出され、塩化カルシウムが付着している可能性が考えられる。塩化カルシウムは吸湿材や融雪剤等に使用される塩化物である。
- ・付着物が少ない粒界破面部分においても、極わずかに Ca や Cl が検出される。Cl は腐食性元素であり、応力腐食割れの要因である可能性が考えられる。なお、黄銅の応力腐食割れは、アンモニアでもっとも生じやすい。アンモニアは、破断品の EDS 分析からでは検出が難しいため、アンモニアが応力腐食割れの発生に影響した可能性自体は否定できない。
- ・キャップ表面を分析すると Sn：スズが検出され、表面処理はスズめっきと推定される。なお僅かに N：窒素も検出される。表面に含有される窒素化合物が分解され、アンモニアになり応力腐食割れが生じた可能性も考えられる。

※いずれの EDS スペクトルにも Al：アルミニウムが僅かに検出されているが、試料固定に使用したアルミ箔の影響とみられる。

図 4 ドット鉤の EDS 定性分析



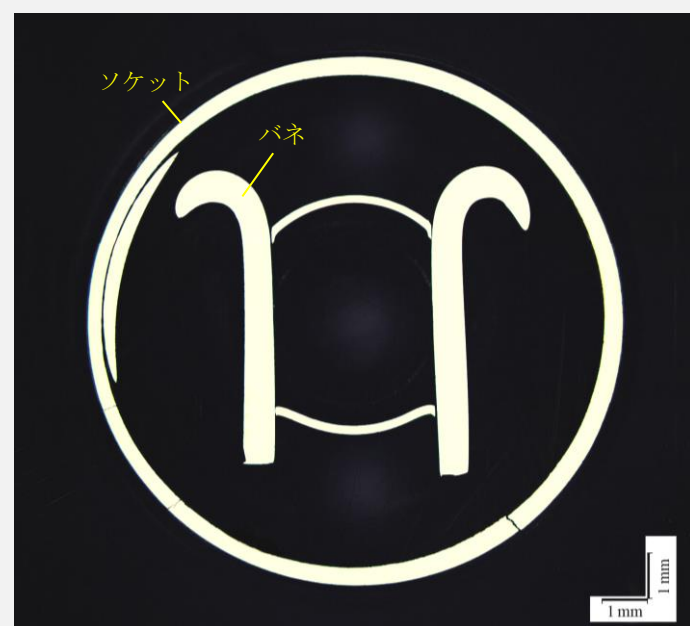
メス側 ソケットの横断面観察試料の作製状況



オスメスセットのボタンの縦断面観察試料の作製状況



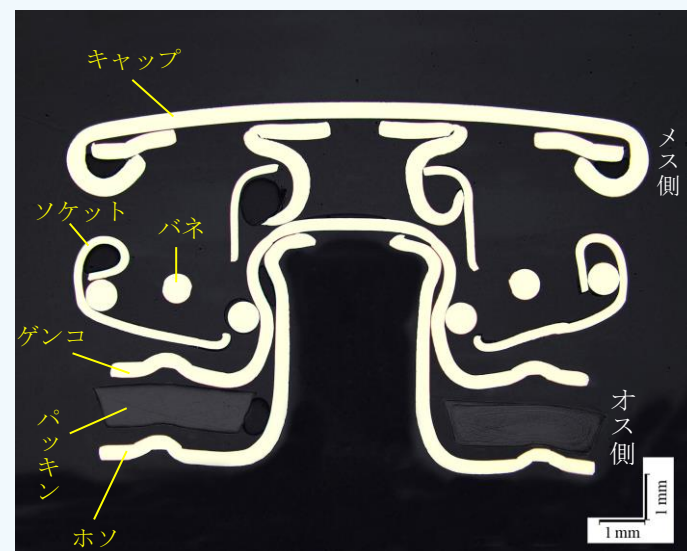
日本製ボタンの縦断面観察試料の作製状況



鏡面研磨面 ×6



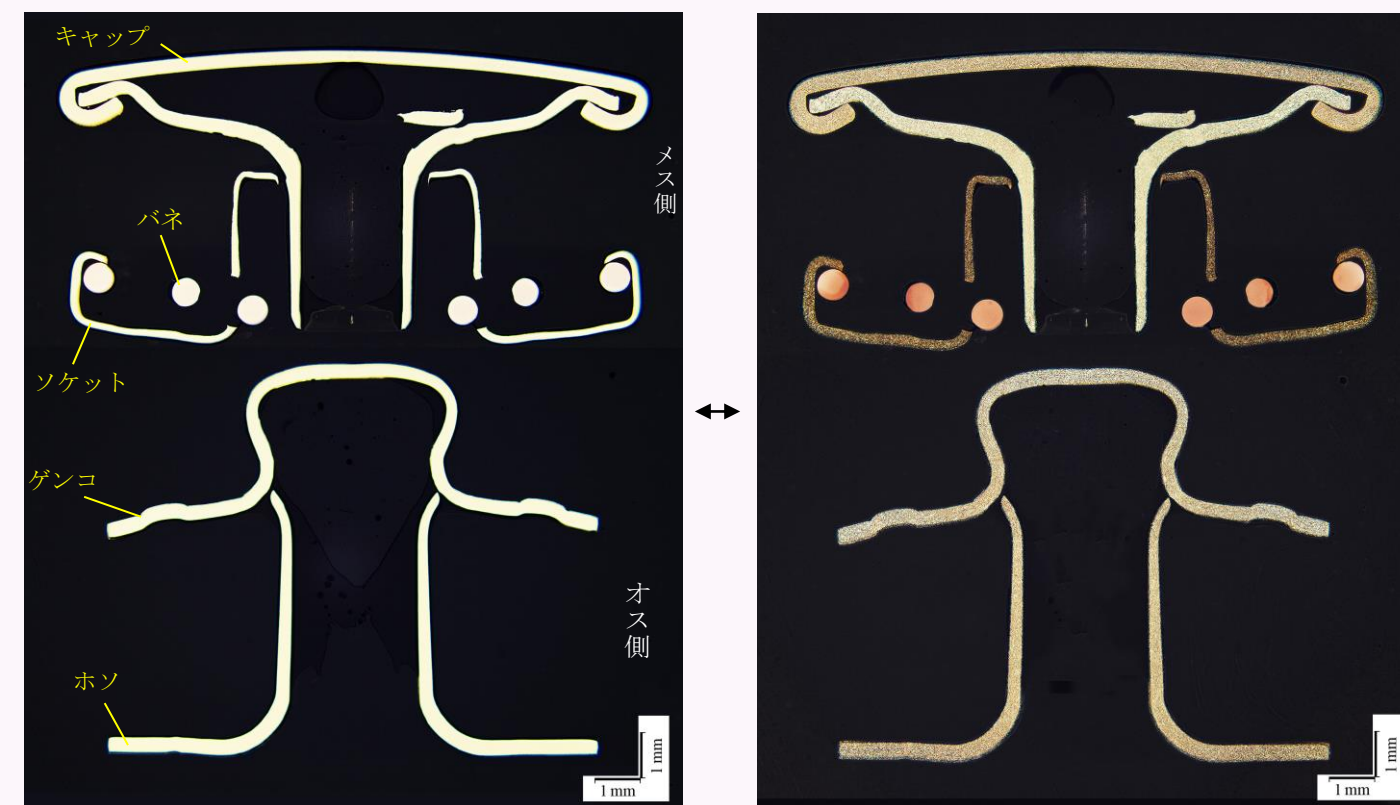
同上のエッチング状態 ×6



鏡面研磨面 ×6



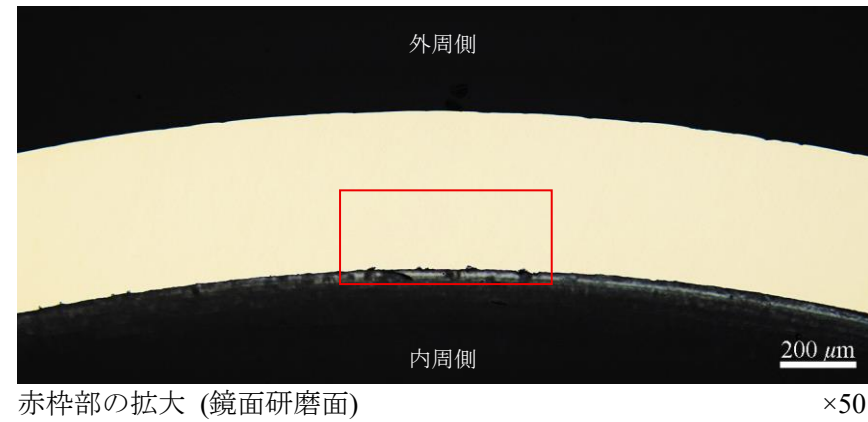
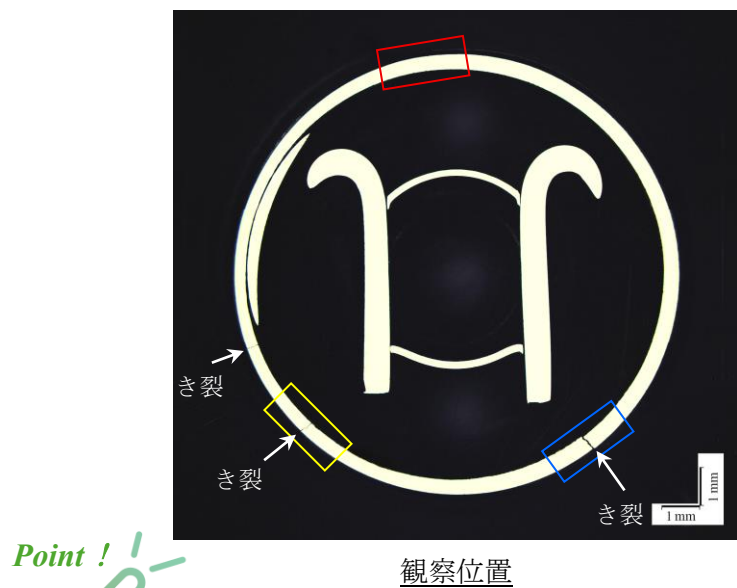
同上のエッチング状態 ×6



鏡面研磨面 ×6 同左のエッチング状態 ×6

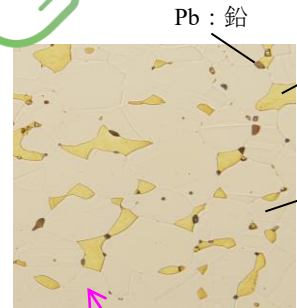
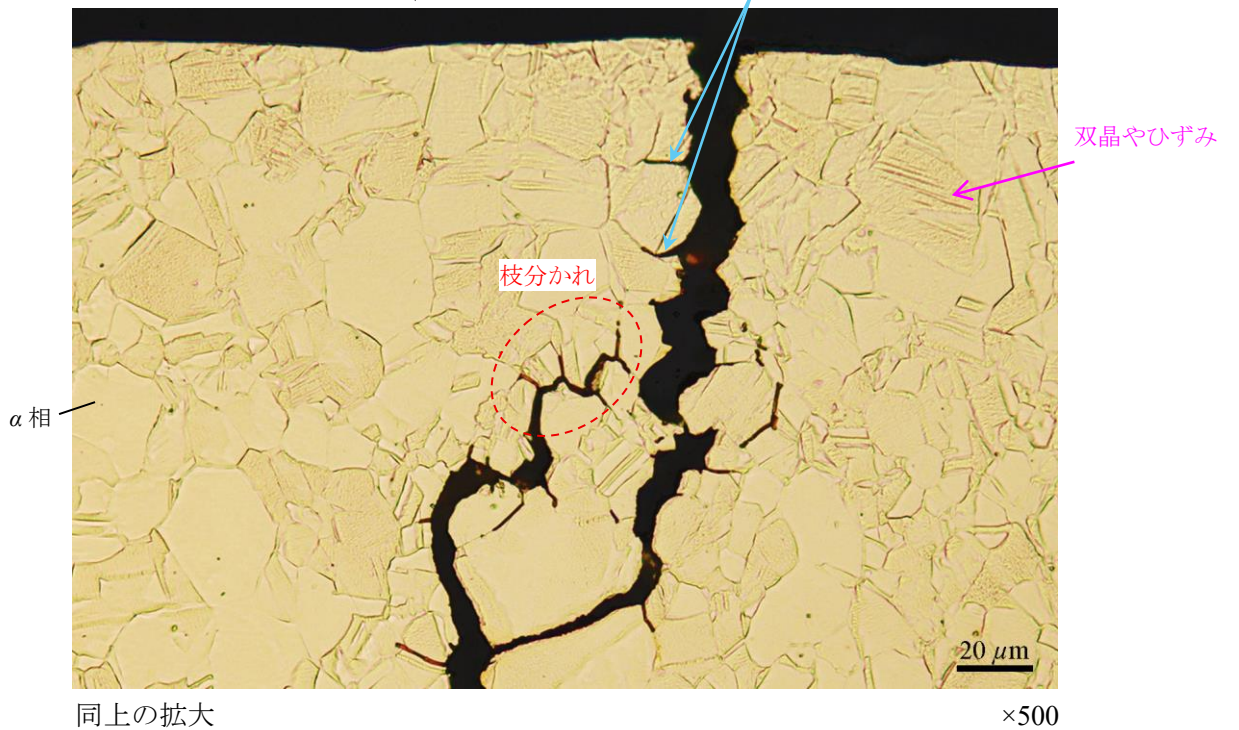
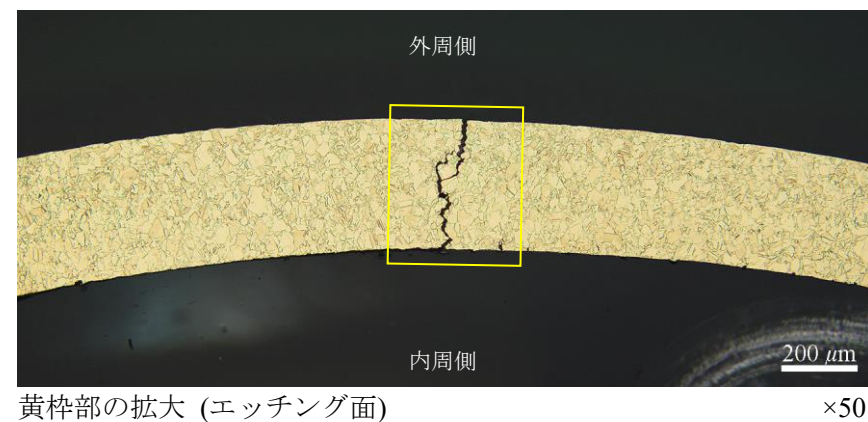
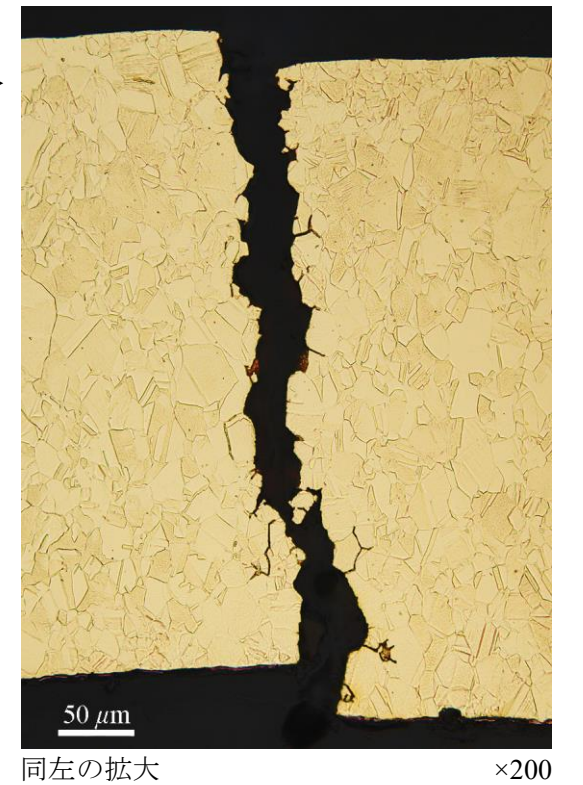
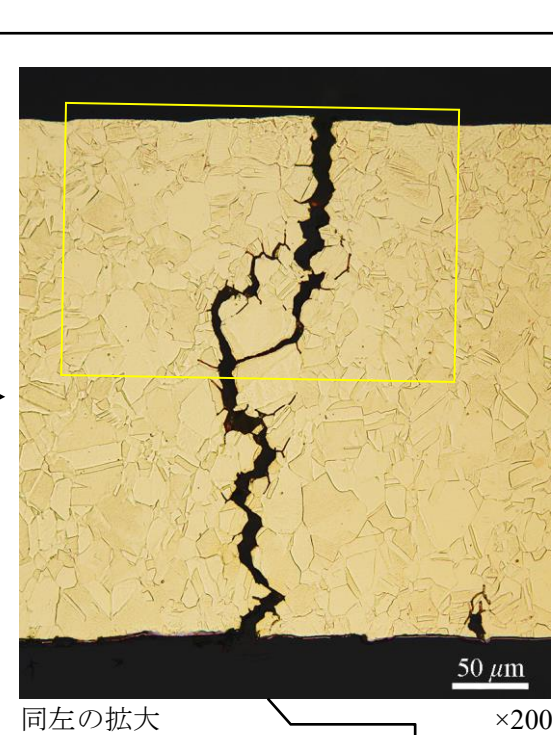
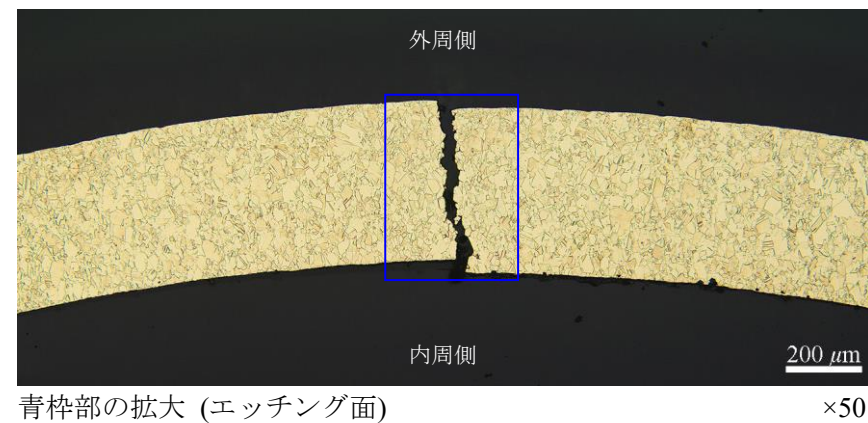
- ・ドットボタンの金属組織や、き裂の断面形状等を把握するため、断面組織観察を行った。
- ・なお中国製(損傷品)との比較として、日本製のボタンについても観察している。日本製は、かしめ前の状態で、めっき品ではなく、塗装品のようなものである。
- ・断面の観察手順として、試料を樹脂に包埋、観察位置まで研削し、鏡面研磨仕上げした後、光学顕微鏡で観察・撮影した。また、鏡面研磨面を腐食液でエッチングすることで金属組織を現出させ、組織性状の確認も行っている。

図 5-1 ドット釦の断面観察

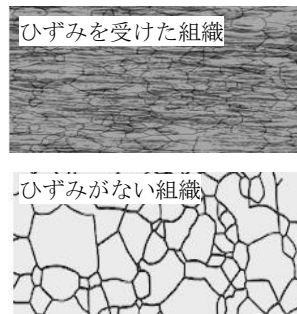


EDS 半定量分析

Cu	65 %
Zn	35 %



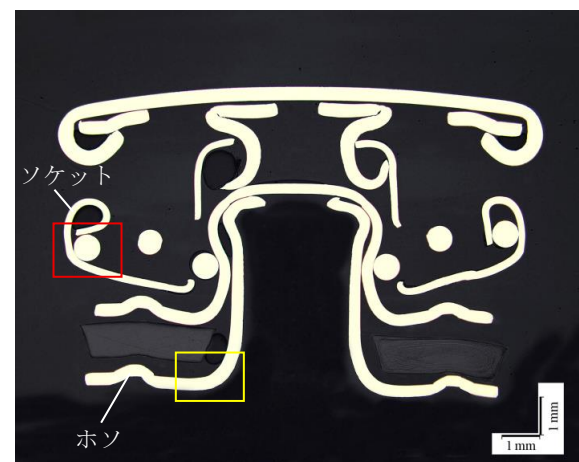
Zn 40 %の64黄銅では、 $\alpha + \beta$ の2相組織が観察されます。 β 相は α 相に比べ、亜鉛量が多く、亜鉛成分が優先的に溶出する「脱亜鉛腐食」が生じる場合があります。亜鉛の含有量が増加すると、機械的強度が増しますが、腐食や応力腐食割れが発生しやすくなります。



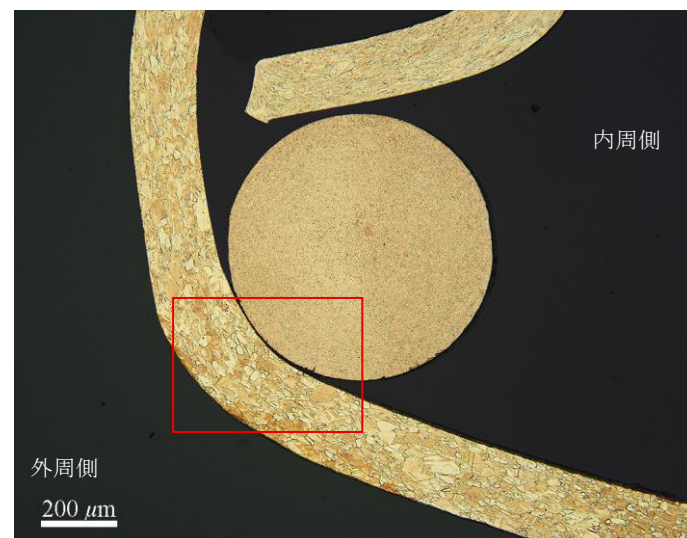
材料を冷間加工(室温で曲げ加工など)することによって、結晶はひずみを受け、長く伸びたり、粒内に多数のすべり線が生じたりします。加工品としては一般的な性状ですが、ひずみを除去するため、熱処理が行われることもあります。

- ・ソケットの横断面を拡大観察したところ、肉厚の減肉は生じていないが、内周側に多数の腐食ピットが観察される。
- ・ソケットの化学成分(wt.%)について、EDSで簡易的に分析したところ、Cu：銅が65%、Zn：亜鉛が35%で、65/35黄銅(JISでの合金番号C2680相当)と推測される。
- ・ミクロ組織は、双晶やひずみを伴った α 単相で、65/35黄銅としては一般的な組織性状とみられ、特段の異常はない。
- ・断面には、外観観察で見られたき裂以外にも複数のき裂が散見される。
- ・き裂は結晶粒界を進展しており、多数の枝分かれが生じている。き裂が枝分かれしながら進展するのは応力腐食割れの特徴の一つであることから、断面観察からも、き裂は粒界型応力腐食割れと追認される。

図 5-2 ドット釦の断面観察 (中国製 ソケット)

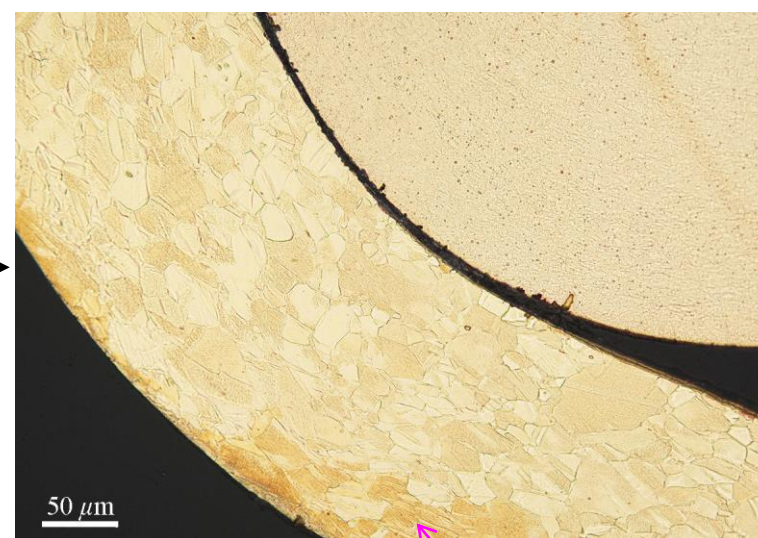


観察位置



赤枠部の拡大 (エッチング面)

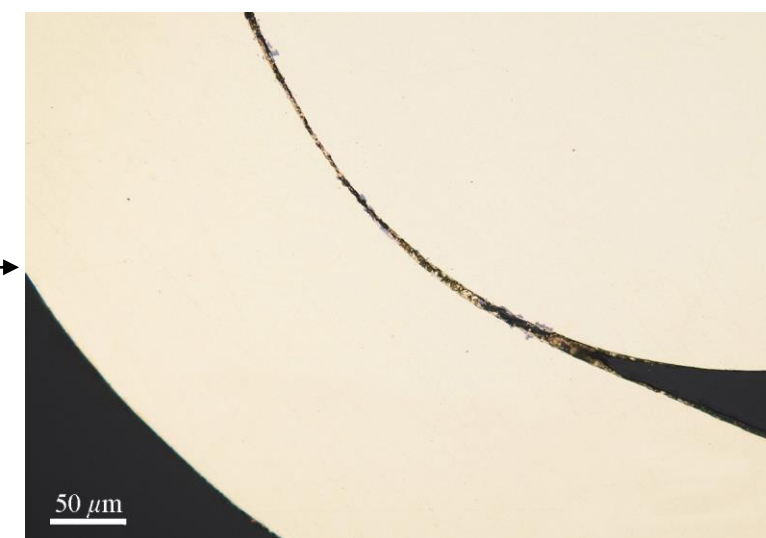
×50



同左の拡大

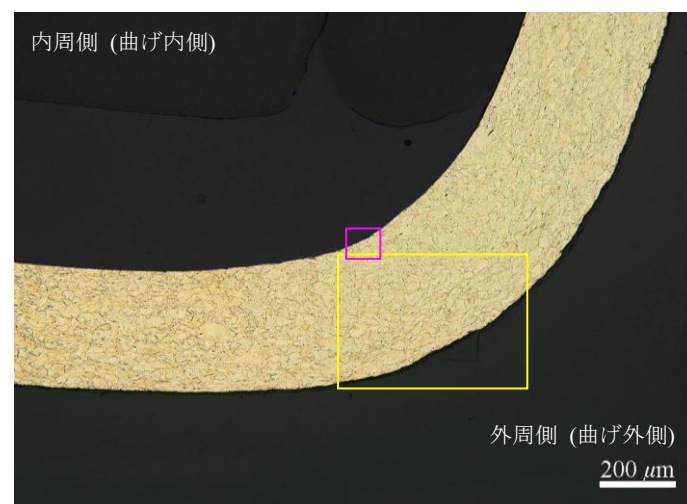
×200

ひずみ(それによる着色)



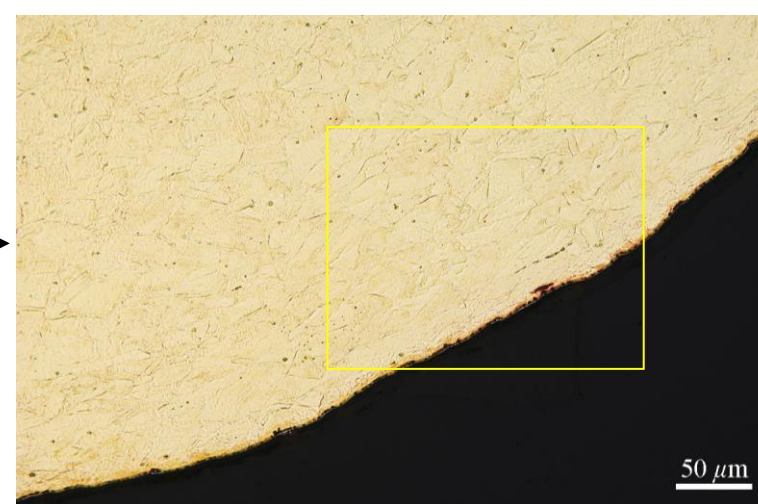
同左の鏡面研磨面

×200



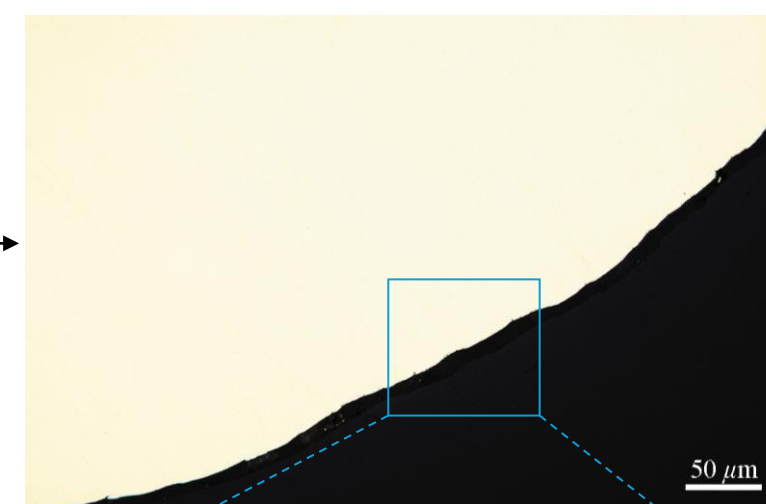
黄枠部の拡大 (エッチング面)

×50



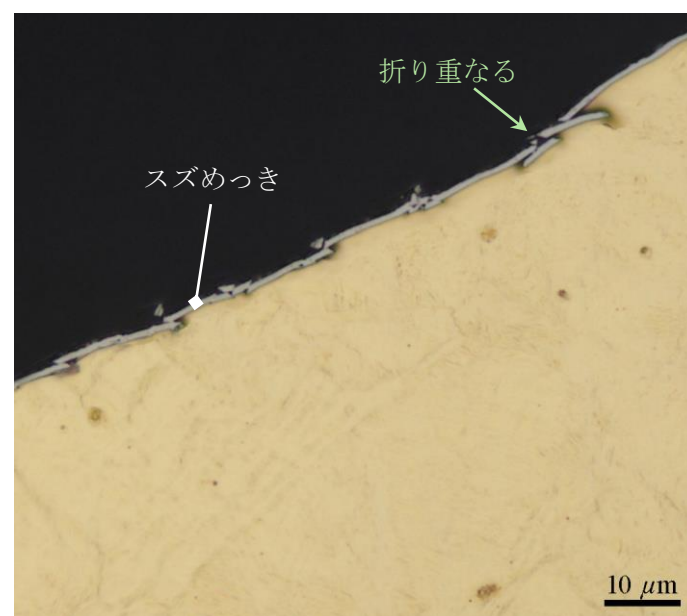
同左：曲げ外面側の拡大

×200



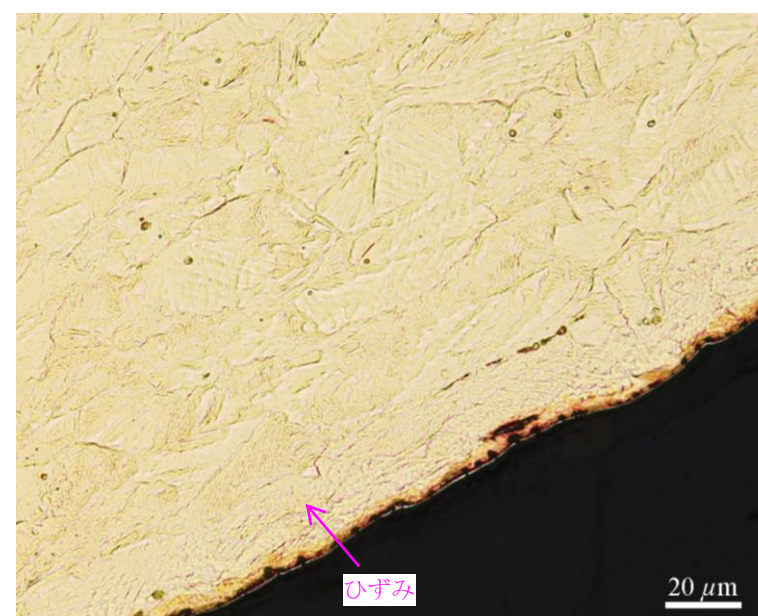
同左の鏡面研磨面

×200



同上：曲げ内面側の拡大

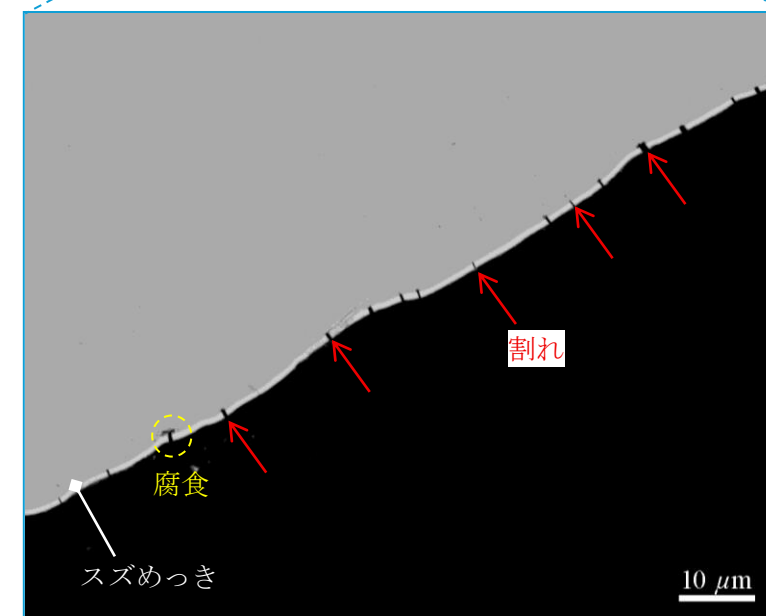
×1000



同上の拡大

×500

ひずみ

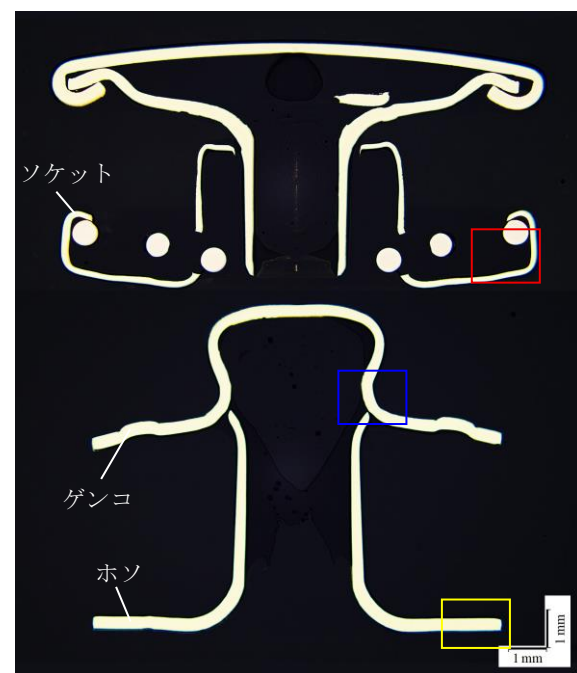


SEM での拡大状況

×1000

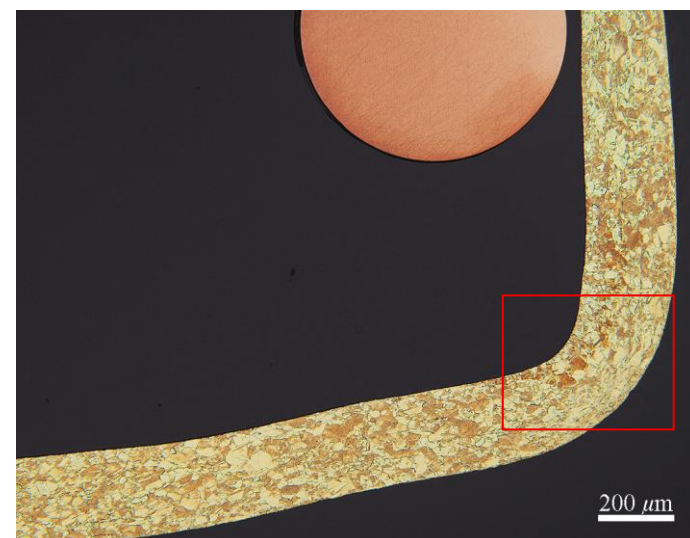
- ・オス側とメス側とを組み合わせたボタンの縦断面についても拡大観察した。
- ・ホソやキャップ、バネなども、EDS 分析から 65/35 黄銅と推測される。
- ・ソケットやホソのマイクロ組織は、 α 単相で、塑性変形により、結晶粒が伸びている。加工ひずみが顕著で、大きめの残留応力が生じている可能性が窺える。なお、バネの組織性状はやや異なるようであるが、今回は詳細観察を除外している。
- ・ボタンの表面には、スズめっき層が観察される。
- ・めっきは、曲げ外側では多数の割れが生じ、一部には腐食も認められる。
- ・曲げ内側では、表面が圧縮されたためか、めっき膜が重なるように折り重なっている。
- ・応力腐食割れの対策の一つとして、環境要因を排除することを目的として、めっき処理により、母材と外気とを遮断することもあるが、割れ等で、その効果は殆どないとみられる。
※今回は、ボタンの装飾目的として、めっきされていると推測する。

図 5-3 ドット釦の断面観察 (中国製)



観察位置

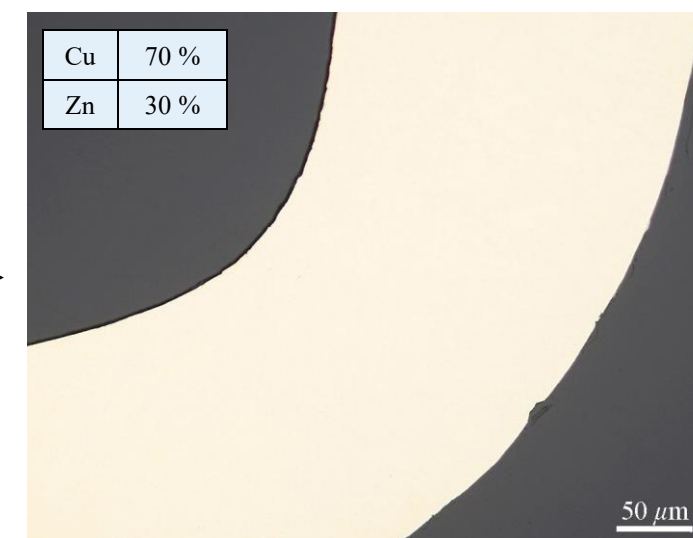
- ・中国製との比較として、日本製のドットボタン(かしめ前)についても縦断面を観察した。
- ・日本製ボタンの化学成分(wt.%)は、パネ以外はCuが70%、Znが30%で、73黄銅(JISでの合金番号C2600相当)と推測される。なおパネはCuとSn、わずかにP：リンが検出されることから、リン青銅と考えられる。
- ・ミクロ組織は、中国製と同様に、ひずみを伴った α 単相である。
- ・表面には塗装がされている。塗装厚さは不均一なようであるが、腐食ピットなどの腐食している様相は認められない。
- ・一部の曲げの内面側(青色枠部の鏡面研磨面)では、被さりが確認される。被さは応力集中部となり、応力腐食割れの発生を促す場合もあるが、塗装が外気を遮断しているのであれば、腐食要因がないため、割れが生じる可能性は低いと推測される。



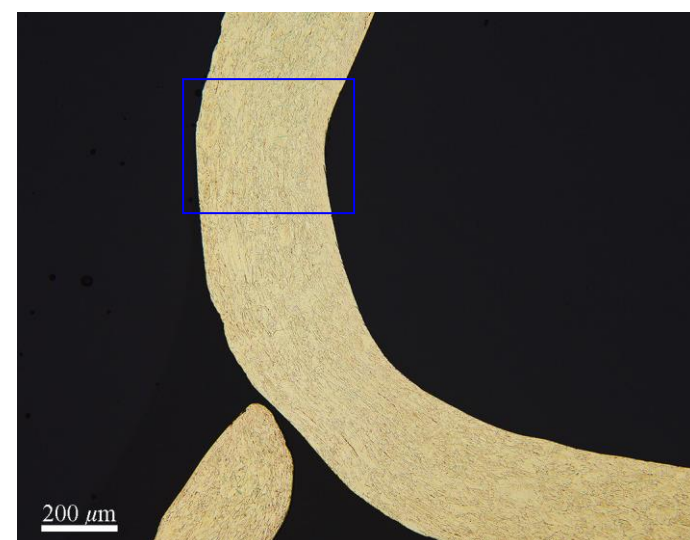
赤枠部の拡大 (エッチング面) ×50



同左の拡大 ×200



同左の鏡面研磨面 ×200



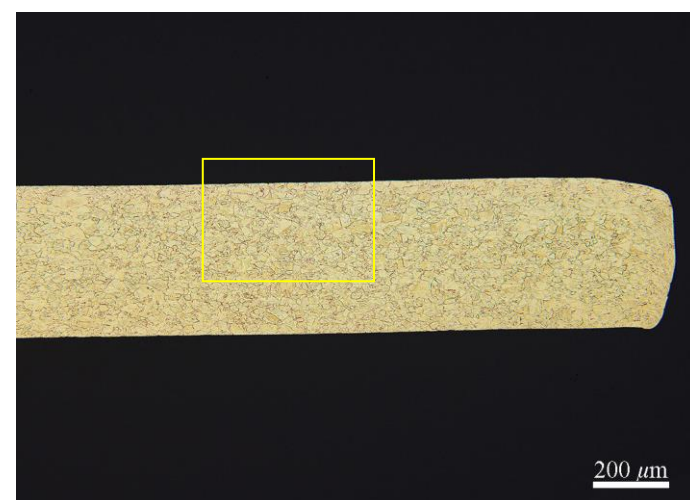
青枠部の拡大 (エッチング面) ×50



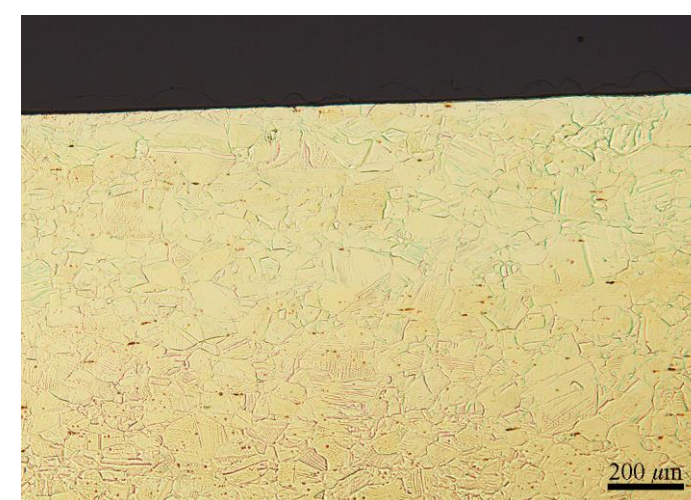
同左の拡大 ×200



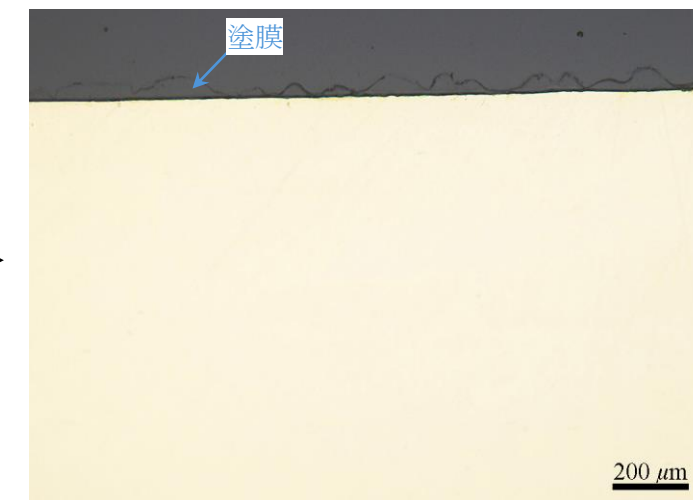
同左の鏡面研磨面 ×200



黄枠部の拡大 (エッチング面) ×50

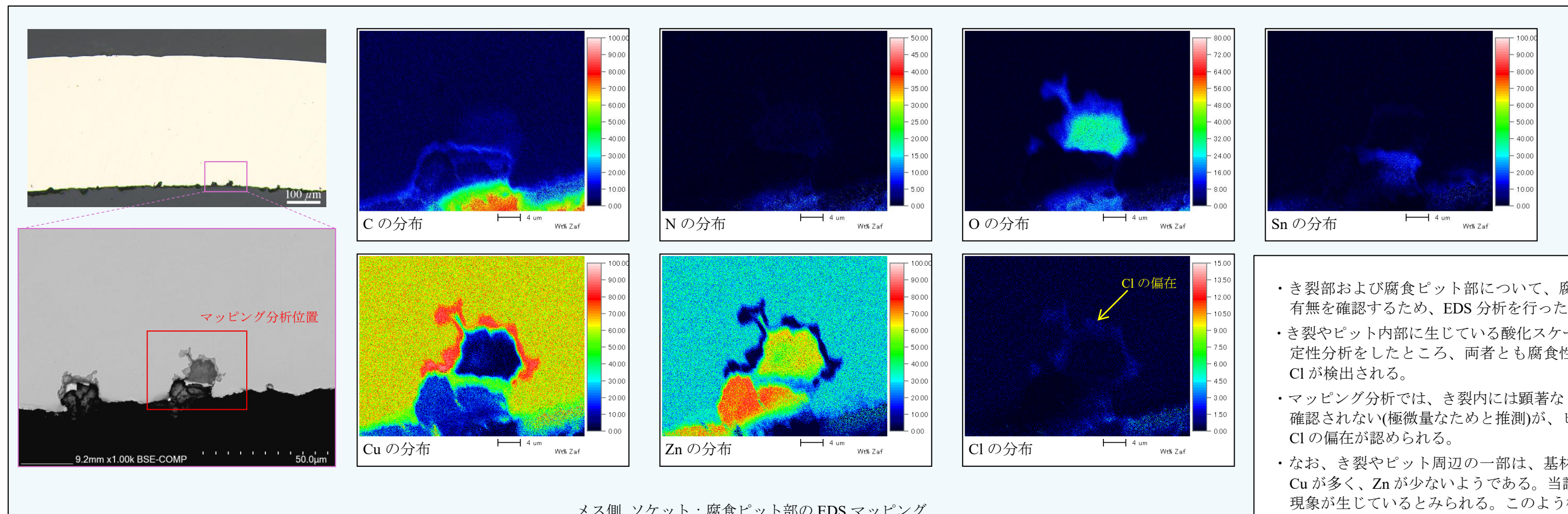
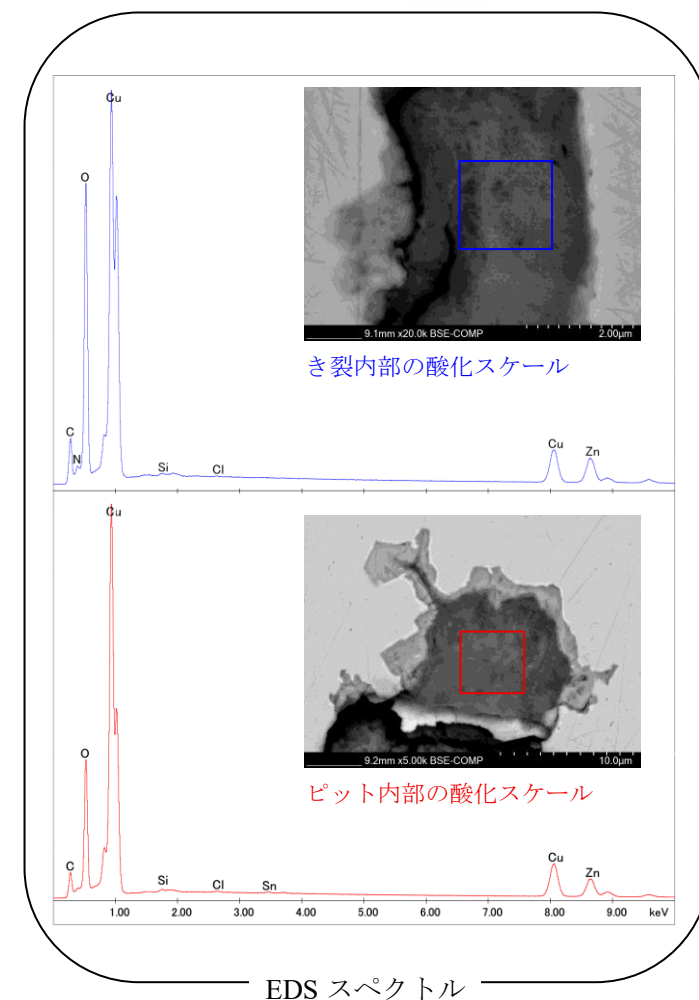
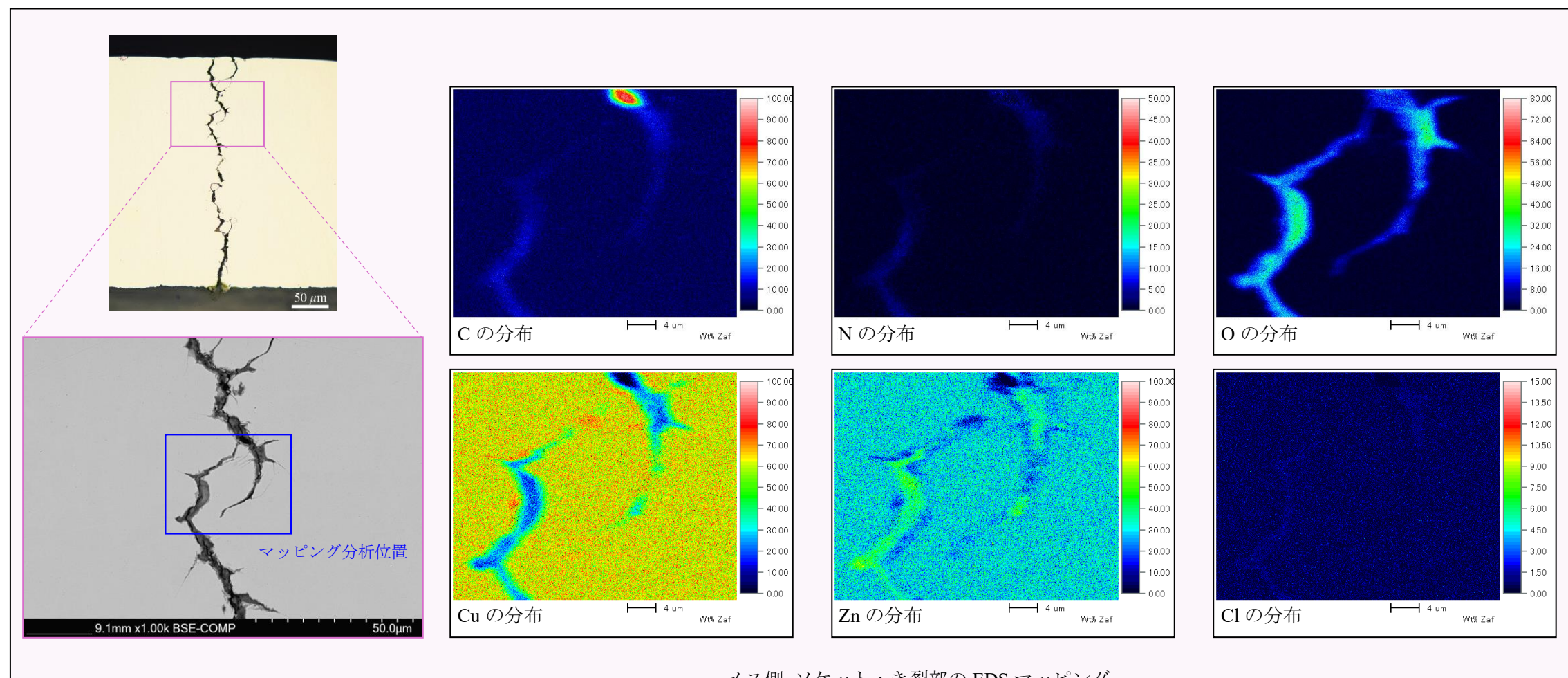


同左の拡大 ×200



同左の鏡面研磨面 ×200

図 5-4 ドット釦の断面観察 (日本製)



- ・き裂部および腐食ピット部について、腐食性元素の有無を確認するため、EDS 分析を行った。
- ・き裂やピット内部に生じている酸化スケールを中心に定性分析をしたところ、両者とも腐食性元素である Cl が検出される。
- ・マッピング分析では、き裂内には顕著な Cl の分布は確認されない(極微量なためと推測)が、ピット内には Cl の偏在が認められる。
- ・なお、き裂やピット周辺の一部は、基材成分に比べ Cu が多く、Zn が少ないようである。当該部は脱亜鉛現象が生じているとみられる。このよう様相からも、中国製ボタンは腐食していると判断される。

図 6 ドット釦の断面 EDS 分析