高速引張加工を与えた SUS 631 ステンレス鋼の 応力腐食割れ*

内 田 仁**, 小寺沢啓司**, 山 田 巖**

**姫路工業大学

Stress Corrosion Cracking of SUS 631 Stainless Steel Deformed at High Strain Rate*

Hitoshi Uchida**, Keiji Koterazawa** and Iwao Yamada**

**Himeji Institute of Technology

The present investigation has been put emphasis on the influence of cold working on SCC susceptibility of semiaustenitic precipitation hardening stainless steel. The specimens, prepared from A treated SUS 631 stainless steel sheets containing δ -ferrite, were deformed at low or high strain rate and made of TH 1050 treatment successively. The SCC susceptibility of these specimens was estimated in boiling 35% and 42% MgCl_2 solution under the constant applied stress.

The main results obtained are summarized as follows: (1) The cold working gives a remarkable effect not only for the mechanical properties but also for the SCC susceptibility of A and TH 1050 treated specimens. (2) The strength level of TH 1050 treated specimens decreases with increasing pre-plastic strain and its level of these specimens deformed high strain rate is larger than those at low strain rate. But the above mentioned behavior of TH 1050 treated specimens is the reverse to that of A treated specimens. (3) The SCC susceptibility of A and TH 1050 treated specimens decreases with increasing pre-plastic strain and its susceptibility of these specimens deformed at high strain rate is larger than those at low strain rate. (4) The fracture mode is influenced mainly by heat treatment. It was observed that the cracking of A treated specimen was initiated and propagated by mixing of intergranular and transgranular fracture, but its of TH 1050 treated specimen was initiated at transgranular and changed to mixing fracture mode.

1. 緒 言

析出硬化型ステンレス鋼は、元来ステンレス鋼としての耐食性をあまり劣化させずに、熱処理による析出硬化現象を利用して強度を高めた高力ステンレス鋼であり、種々の鋼が開発されている¹⁾。なかでも SUS 631 は、溶体化処理（以下、A 処理と略称）状態でオーステナイト基質であるため冷間加工性に優れ、実用的にはこの状態で成形加工後、二重熱処理によって高力化をはかることで知られている。

一方、この鋼種の応力腐食割れ（以下、SCC と略称）に関する研究は少なく、それらのいくつかの報告はおもに SCC 感受性におよぼす熱処理条件などの影響を各種腐食環境下で論じたものである²⁻⁴⁾。しかし、上述の成

形加工時の加工条件が SCC 感受性にどのように影響するかを知ることは、この材料が耐 SCC 材料として汎用できるかどうかを知るうえで極めて重要であると考えられるが、この種の報告は見当たらない。

そこで本報は、SUS 631 の A 処理状態で低速ならびに高速前加工を与え、その後二重熱処理した場合の SCC 感受性におよぼす前加工度および前加工速度の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材としては A 処理した市販の SUS 631 鋼板を原料とし、その成分組成および機械的性質を表 1, 表 2 に掲げる。A 処理状態では、オーステナイト（以下、 γ と略称）相に圧延方向に平行な縞状のデルタフェライト（以下、 δ (α) と略称）相を含む二相組織が観察される（図 1）。

* 1978 年 5 月、本協会 '78 春期学術講演大会に一部発表（機械振興会館・港区芝公園）

** 〒671-22 姫路市書写 2167 (2167, Shosha, Himeji-shi 671-22, Japan)

Table 1. Chemical compositions of as-recieved material (wt%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
SUS 631	0.07	0.48	0.72	0.029	0.004	7.06	17.13	0.17	0.12	1.06

Table 2. Mechanical properties of as-recieved material.

Heat treatment	Yield strength (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (D.P.N.)
A	36.7	79.7	44.8	180.3

Fig. 1. Microstructure of as-recieved SUS 631 stainless steel.

試験片は、引張軸が圧延方向と平行になるようにA処理材から切り出したものを使用した。そしてその低速および高速前加工は、室温(20~22°C)で図2(a)の形状のものをインストロン型引張試験機、ならびに火薬の爆発を利用した高速引張試験装置⁷⁾により、それぞれひずみ速度 1.7×10^{-3} , $6 \times 10 \text{ sec}^{-1}$ で所要の前加工度を与えた。これにさらに後述するような熱処理を施したのち、図2(b)の形状のSCC試験片を作製した。SCC試験片の前処理は、既報⁸⁾と同じであるから省略する。

Fig. 2. Dimension of specimens (mm).

2.2 熱 処 理

本鋼はセミオーステナイト系析出硬化型ステンレス鋼であるので、二重熱処理として TH 1050 処理 (JIS G 4305 (1972)) を採用した⁹⁾。すなわち、前加工を与えた

A 処理材を T 処理 (760°C×1.5 hr, 氷水冷) により γ をマルテンサイト (以下、M と略称) 化させ、ついで H 処理 (565°C×1.5 hr, 空冷) により析出硬化させた。

2.3 SCC 試 験

SCC 試験は定荷重試験装置¹⁰⁾を使用し、沸騰 35% (HCl の添加により室温で pH 3 に調整) および 42% MgCl₂ 溶液中での各前加工材の負荷応力と破断時間の関係を調べた。

3. 実 験 結 果

3.1 引張前加工材の引張試験

図3に A 処理状態で低速および高速前加工を与えたもの (以下、それぞれ⑤材、⑩材と略称) を室温中で低速引張試験して得られた 0.2% 耐力、引張強さ、硬さおよび伸びを前加工度に対して整理した結果を示す。前加工度が同一であっても⑤材より⑩材の方が耐力、引張強さおよび硬さは低い値を示し、伸びについては逆に高い値を示していることがわかる。

図4に上述の⑤材および⑩材を引き続き TH 1050 処理し、同様に低速引張試験した結果を示す。図3に示した A 処理状態の場合と異なり、TH 1050 処理した⑤材

Fig. 3. Effect of pre-plastic strain and strain rate on tensile strength, yield strength, elongation and hardness of SUS 631 stainless steel (A treatment).

Fig. 4. Effect of pre-plastic strain and strain rate on tensile strength, yield strength, elongation and hardness of SUS 631 stainless steel (TH 1050 treatment).

および⑩材は前加工度の増加とともに強度が低下し、しかも前加工度が同一であっても⑤材より⑩材の方が耐力、引張強さおよび硬さは高い値を示す。なお伸びについては、その差はほとんど認められない。

3.2 引張前加工材の SCC 試験

図5にA処理材およびA処理材にさらにTH 1050処理したものについて、沸騰35% MgCl₂ 溶液中における負荷応力と破断時間の関係を調べた結果を示す。A処理材よりTH 1050処理材の方がSCC限界応力が高いが、そのSCC限界応力以上ではA処理材よりTH 1050処理材の方が短時間で破断する。しかし、破断時間をそれぞれの耐力に対する負荷応力の割合で整理すると、A処理材よりTH 1050処理材の方が逆に強度に対して低い負荷応力レベルで破断し、しかもいずれの負荷応力レベルにおいてもSCC感受性が大きいことがわかる。

Fig. 5. Effect of applied stress and heat treatment on time to fracture of annealed SUS 631 stainless steel in boiling 35% MgCl₂ solution.

図6にA処理材に前加工を与えたままのものと、前加工後さらに引き続きTH 1050処理したものについて、破断時間におよぼす前加工度および前加工速度の影響を定値初応力下で調べたものを示す。試験液濃度にもよるが両処理材とも全般的に前加工度の増加とともに破断時間が増大し、しかも同一前加工度では⑤材より⑩材の方がSCC感受性が大きいことがわかる。なおA処理材の40%⑤材では、破断時間の極端な減少が認められる。

Fig. 6. Effect of pre-plastic strain, strain rate and heat treatment on time to fracture of SUS 631 stainless steel in boiling 35% and 42% MgCl₂ solution.

3.3 SCC 破面観察

SCC破面形態はおもに熱処理条件に支配され、図7にA処理材およびA処理材にさらにTH 1050処理したものについて、沸騰35% MgCl₂ 溶液中で試験した場合の破面形態の一例を示す。A処理材では負荷応力や前加工度にもよるが割れは混合割れで発生・伝播し(図7(a), (b)), 機械的破断部にはディンプルが現われ(図7(c)), 典型的な延性破面形態を示す。しかしTH 1050処理材では割れの初期は大半が粒内割れで(図7(d)), やがて混合割れに移行する(図7(e))。なお機械的破断部ではA処理材の場合と異なり、擬へき開割れを伴った脆性の破面形態を示す(図7(f))。

4. 考 察

上述の実験結果より明らかなように、A処理材に前加工を与えたままの場合と前加工後さらに引き続きTH 1050処理した場合の両者について、機械的性質のみならずSCC感受性にも前加工度および前加工速度の影響が認められた。

以下、A処理材およびTH 1050処理材のそれぞれの

Fig. 7. Effect of heat treatment on fractograph of annealed SUS 631 stainless steel in boiling 35% MgCl_2 solution.

(a), (b), (c): A treatment, 40 kg/mm².

(d), (e), (f): TH 1050 treatment, 60 kg/mm².

挙動を比較しながら考察を進める。

4.1 機械的性質

A 処理状態での㊟材および㊦材について引張試験した図3の結果より明らかなように、本鋼の機械的性質は既報⁹⁾の SUS 301 と類似の挙動を示すことがわかる。特に本鋼の場合、前加工速度の大小によって加工誘起 α' マルテンサイト（以下、 α' と略称）変態^{8,9)}のみならず時効進行程度にも大きな差を生ずることが予想される。

図8に A 処理材を室温中において種々のひずみ速度で引張試験した場合の応力-ひずみ曲線をまとめて示す。耐力はひずみ速度が大きいほど高くなり力学的要因^{*1}が支配的であるが、塑性域での加工硬化の割合は逆に少なくなり応力レベルも低下する。このことは、引張応力下でしかも応力の作用時間が長いほど時効が著しく促進されることに原因しており、これが A 処理状態の㊟材および㊦材の機械的性質に大きく影響をおよぼしたものと考えられる。

一般に A 処理状態ではセミオーステナイト組織であるため、T 処理すると粒界に Cr-炭化物が析出して M_s 点が上がり冷却の際に M 化し、その後の H 処理で Ni-Al 化合物の析出により顕著な時効硬化を示す¹⁰⁾。しか

Fig. 8. Effect of strain rate on stress-strain curves of SUS 631 stainless steel.

し図4の結果より明らかなように、A 処理材に前加工を与えたのち TH 1050 処理すると複雑な時効硬化挙動を示した。特に TH 1050 処理材の場合は、次の点において A 処理材の場合と異なり強度の関係が逆の傾向を示した。

(1) ㊟材および㊦材のいずれの場合も前加工度の増加とともに強度が低下する。

(2) 同一前加工度では㊟材より㊦材の方が強度レベルが高い。

以上の原因としては、二重熱処理時における M から γ へのいわゆる逆変態や結晶粒の粗大化などが考えられるが¹¹⁻¹³⁾、特に著者らは前加工時に導入された α' の逆

*1 一般に応力-ひずみ曲線のひずみ速度依存性には、純粋にひずみ速度そのものに起因するもの（力学的要因）とひずみ速度にもとづく材質変化に起因するもの（材料学的要因）の二つが含まれている⁹⁾。

Fig. 9. Effect of pre-plastic strain, deforming temperature and various heat treatment conditions on delta ferrite, martensite and austenite content of SUS 631 stainless steel. (strain-induced α' martensite: included in "martensite content")

変態¹⁴⁾に注目した。そこで、図9にX線回折によって調べた δ (α), M (α' を含む) および γ 量におよぼす前加工温度の影響をA, T および H 処理時のそれぞれについて検討した結果を示す。M_d点近傍と考えられる100°Cで低速前加工を与えたA処理材では、 α' はほとんど生成せず、約22%の δ (α)のみが既存する^{*2)}。したがって、その後T処理すると前加工度のいかにかわらず残りの γ がすべてMになるが、H処理ではそのMの一部が γ に逆変態する。しかし、その γ 量は前加工度に依存せず一定値を示す。一方、室温中で同様に前加工を与えたA処理材では、前加工度の増加とともに α' 量は増大する。しかし、その後T処理すると α' 量が多いほど(前加工度が高いほど)逆変態による γ 量が増大し、しかもH処理材になるとその程度は著しい。

以上の結果より明らかなように、前加工温度にもよるが前加工度の増加とともに逆変態がより起こりやすいために強度が低下し、これが上述の(1)に影響をおよぼしたものと考えられる。さらに本鋼の場合、前加工度のみならず前加工速度の大小によって α' 量が異なるため^{8,9)}、その後のT, H処理時における逆変態量に差異を生ずることが予想される。すなわち、前加工時の試験片の温度上昇が④材より小さい⑤材の方が α' 量が多く、しかもその逆変態量が大きくなるため、これが上述の(2)に影響をおよぼしたものと考えられる。

*2 G. Krauss ら¹⁴⁾は17Cr-7Ni-1Al合金中の各相量におよぼす熱処理条件の影響を検討しているが、特に δ (α)は熱処理温度に影響されずに一定値を示すことを報告している。

4.2 SCC 感受性

A処理材およびTH1050処理材についてSCC試験した図5の結果より明らかなように、A処理材のSCC限界応力はオーステナイト系ステンレス鋼(例えば、SUS301)のそれと類似しているが⁹⁾、TH1050処理するとはるかに高いSCC限界応力を示した。本鋼のような析出硬化型ステンレス鋼では組織的にはおもにM状態で使用されるので、そのSCC挙動はマルテンサイト系ステンレス鋼のそれと類似していると考えられる。

しかし、SCC感受性をそれぞれの強度レベルから評価すると、A処理材よりTH1050処理材の方が大きなSCC感受性を示した。ところでTH1050処理材に比べA処理材では、SCC試験中における δ (α)の溶出が顕著に観察される(図10)。特に本鋼のような δ (α)+ γ の二相組織のA処理材では、二相ステンレス鋼と類似の挙動を示すことが予想される。一般にオーステナイト地にフェライト相が散在する二相ステンレス鋼のSCC感受性は、(1)機械的にはオーステナイト相よりフェライト相の方が変形しにくく、しかもKeying効果により割れの伝播を阻止し、さらに(2)電気化学的にはフェライト相がオーステナイト相より卑であるため、カソード電気防食作用によりオーステナイト地の割れを阻止する働きがあると言われている¹⁵⁾。したがって、上述のA処理材およびTH1050処理材のSCC感受性の差異は、熱処理に基づく組織変化はもちろんのこと、A処理材で認められた δ (α)の溶出挙動から推察しておもに(2)の要因の影響が大きいと考えられる。

Fig. 10. Tensile surface of annealed SUS 631 stainless steel (A treatment) after exposure to boiling 35% MgCl_2 solution.

図6において、A処理材に前加工を与えたままのものはもちろんのこと、前加工後さらに引き続きTH1050処理したものについても、それらのSCC感受性におよぼす前加工度および前加工速度の影響を明らかにした。A処理材については、機械的性質のみならずSCC感受性にもSUS301と類似の挙動を示し、40%⑤材では破断時間の極端な減少が認められた⁹⁾。一方TH1050処理材については熱処理により強化されているとは言え、前加工度の増加とともに強度が低下し、しかも同一前加工度では⑤材より④材の方が強度レベルが高いのにもか

かわらず SCC 感受性は逆に ⑤ 材より ④ 材の方が大きい。このことは、前加工を与えて TH 1050 処理したものの SCC 感受性を強度レベルの高低のみから評価することが危険であることを意味している。

一般にフェライト質およびマルテンサイト質では水素の溶解度が小さく拡散速度が大きいため水素脆性を生じやすく、しかもそれらの機械的強度とは密接な関係があり、引張強さならびに硬さが大きいほど割れやすいと言われている¹⁰⁾。Vreeland⁴⁾ は 17-4 pH 鋼を海水中で使用する場合のカソード防食を検討し、孔食、隙間腐食および水素脆性を起こさない電位領域を明らかにしている。一方 Fujii⁶⁾ は同様の鋼種についてカソード電位を増すと SCC 感受性が高くなることを示し、SCC 機構に対する水素の役割を強調している。本研究で明らかにしたように、熱処理によって M 組織にした場合、前加工度の増加とともに強度レベルが低下するのにもかかわらず SCC 感受性が減少することは、本鋼の割れが水素脆性に起因していることを示唆するものと思われ、現在詳細に検討中である。

5. 結 言

セミオーステナイト系析出硬化型ステンレス鋼 (SUS 631) を供試材とし、A 処理状態で前加工を与えて TH 1050 処理したものの SCC 感受性におよぼす前加工度および前加工速度の影響を沸騰 $MgCl_2$ 溶液中で検討し、以下の結果を得た。

(1) A 処理材および TH 1050 処理材の機械的性質のみならず SCC 感受性におよぼす加工の影響は無視することはできない。

(2) TH 1050 処理材の機械的性質は前加工度の増加とともに強度が低下し、しかも同一前加工度では低速前加工材より高速前加工材の方が強度が高く、A 処理材の場合とそれぞれ逆の傾向を示す。

(3) A 処理材および TH 1050 処理材の SCC 感受性は前加工度の増加とともに減少し、しかも同一前加工度では低速前加工材より高速前加工材の方が SCC 感受性が高い。

(4) SCC 破面形態はおもに熱処理条件に影響され、A

処理材では割れの発生・伝播は混合割れであるが、一方 TH 1050 処理材では粒内割れで発生し混合割れに移行する。

終りに本研究の遂行に当たり、種々便宜をはかっていただいた日本化薬(株)姫路工場ならびに川崎製鉄(株)西宮工場の関係各位に感謝の意を表する。なおこの研究には、姫路工業大学学生(当時)入江誠君の協力を得たことを書き添えて謝意にかえる。

(Received December 15, 1978)

文 献

- 1) 江波戸和男: 長谷川正義監修 “ステンレス鋼便覧” p. 483, 日刊工業新聞社 (1976).
- 2) R. A. Davis, G. A. Dreyer & W. C. Gallagher: *Corrosion*, **20**, 93 (1964).
- 3) 水野 誠, 下平三郎, 伊藤伍郎, 厚母栄夫, 横田孝三, 小野寺真作: 日本金属学会報, **3**, 622 (1964).
- 4) D. C. Vreeland: *Materials Protection*, **9**, 32 (1970).
- 5) C. S. Carter, D. G. Farwick, A. M. Ross & J. M. Uchida: *Corrosion*, **27**, 190 (1971).
- 6) C. T. Fujii: “Stress Corrosion-New Approaches” Ed. by H. L. Craig, Jr., p. 213, ASTM Publications (1976).
- 7) 山田 巖, 杉田忠彰, 小寺沢啓司: 材料, **14**, 192 (1965).
- 8) 内田 仁, 小寺沢啓司, 山田 巖: 防食技術, **27**, 63 (1978).
- 9) 内田 仁, 小寺沢啓司, 山田 巖: 同上, **25**, 543 (1976).
- 10) 横田孝三, 江波戸和男: 日本金属学会報, **10**, 226 (1971).
- 11) G. Krauss, Jr. & B. L. Averbach: *Trans. ASM*, **52**, 434 (1960).
- 12) 湯川夏夫, 水谷正義, 坂 公恭: 日本金属学会誌, **31**, 846, 850, 855 (1967).
- 13) 古川 徹: 同上, **32**, 105 (1968).
- 14) 上出英彦, 菅原英夫: 同上, **40**, 1243 (1976).
- 15) 小若正倫: 日本金属学会報, **17**, 657 (1978).
- 16) 日本材料学会編: “材料の腐食と防食の工学”, p. 65, 日本材料学会 (1969).