SUS 304 鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす 冷間加工と熱処理の影響*

内 田 仁** 山 本 一 巳*** 小 寺 沢 啓 司**
山 田 巖** 川 辺 秀 昭****

Effects of Cold Working and Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of SUS 304 Stainless Steel

by

Hitoshi UCHIDA, Kazumi YAMAMOTO, Keiji KOTERAZAWA, Iwao YAMADA
(Himeji Institute of Technology, Himeji)
and Hideaki KAWABE
(Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

The effects of cold working and heat treatment on the stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of SUS 304 stainless steel in boiling 35% MgCl_2 solution at 398K were studied by the constant loading method.

The SCC susceptibility of specimens subjected to cold working depends on the amount of α' -martensite; especially when a large amount of α' -martensite is formed by prestraining at low temperature, the susceptibility shows a marked increase. In this case, the fracture surface morphology is closely related to the presence of strain-induced martensite (ϵ , α'), which contributes considerably to the susceptible path for cracking. On the other hand, the SCC susceptibility of specimens subjected to a prior cold working and subsequent heat treatment also depends on the degree of $\alpha' \rightarrow \gamma$ reverse transformation, and thus on the amount of residual α' -martensite. By sensitizing the specimens containing a large amount of α' -martensite, the susceptibility to intergranular corrosion by Strauss test decreases. Consequently, this susceptibility does not necessarily agree with that to intergranular cracking in the SCC test solution.

Based on the above results, the role of strain-induced martensite in SCC behaviour of metastable austenitic stainless steel was discussed.

(Received Mar. 24, 1981)

キー・ワード: SUS 304 鋼, 応力腐食割れ, 冷間加工, 熱処理, 加工誘起マルテンサイト

1 緒 言

化学装置¹⁾に関して公表された幾つかの腐食損傷事例の形態別分類を見る限り, 相変らずステンレス鋼の応力腐食割れ (以下, SCC) 損傷が高率を占めている。このような状況のもとで, 現在までに環境側因子および材料面から SCC について数多くの研究がなされてきた。^{2)~23)}しかし, 化学装置類が製造過程で何らかの冷間加工や熱処理 (溶接熱等を含む) を受けることから, SCC 感受性に及ぼすこれらの影響を検討することは実用面からも重要な課題の一つに挙げられる。

オーステナイト系ステンレス鋼を冷間加工すると,

加工条件によって合金内部にひずみ, 格子欠陥, 変態, 析出などの金属組織学的変化を生じ, SCC 感受性や割れ形態が著しく変化する。^{2)~18)}これらの現象は加工誘起マルテンサイト^{7)~18)}変態と関連づけて説明されていることが多いが, 環境側因子によってもその役割が異なるため不明な点も多い。一方, 鋭敏化挙動は熱処理条件は勿論のこと加工条件によっても大きく異り,^{24)~26)}冷間加工材の SCC 感受性に及ぼす熱処理の影響は鋭敏化挙動との関連において論じられている。^{18)~20)}しかし, 両者の関連性は環境条件によってかなり異り,²¹⁾加工誘起マルテンサイトの役割についても十分に検討されているとは言えない。

本研究は上述の点に注目し, SUS 304 鋼の MgCl_2 溶液中における SCC 感受性が冷間加工および熱処理条件によってどのように変化するかを調べ, この場

* 原稿受理 昭和56年3月24日

** 正 会 員 姫路工業大学 姫路市書写

*** 姫路工業大学大学院 姫路市書写

**** 大阪大学工学部 吹田市山田上

Table I. Chemical compositions (in mass %) and mechanical properties of material.

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS 304	0.07	0.64	1.47	0.038	0.007	8.54	18.25	0.19	0.19
Yield strength* (MPa)		Tensile strength (MPa)		Elongation (%)		Hardness** (Hv)			
215		670		72		145			

* 0.2% off-set, ** 4.9 N loaded for 30 s
Solution treatment: 1373 K $\times$ 3.6 ks $\rightarrow$ WC

合の SCC 感受性に対する加工誘起マルテンサイトの役割について考察した。

2 実験方法

2・1 供試材および試験片

供試材には溶体化処理 (1373 K $\times$ 3.6 ks $\rightarrow$ WC) した SUS 304 鋼板を用い, その成分組成および機械的性質を Table I にまとめて示す。

本鋼の冷間加工および熱処理には Fig. 1 (a) の形状の引張試験片を用い, それらの条件は次のとおりである。

(1) 冷間加工: 195 K (一部, 373 K) の温度下で 0 ~ 30% の冷間単軸引張加工 (ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) を与えた。

(2) 熱処理: (1) の加工材に, 引き続き (473 ~ 1273 K) $\times$ (7.2 ~ 230.4 ks) $\rightarrow$ AC なる各条件下で焼なまし温度および焼なまし時間を変えて熱処理を行った。

上記(1), (2)の処理を行った試験片の一部は機械的性質, α' -マルテンサイト量 (以下, α' 量), 内部組織や粒界腐食性を調べるのに用い, 他は Fig. 1 (b) の形状に機械加工して SCC 試験片を作製した。SCC 試験片の表面処理は, エメリー研磨, 電解研磨, 脱脂, 被覆, 混酸洗の順で行い, 純水で洗浄して SCC 試験に供した。

2・2 試験方法

(a) For tensile testing and prestraining.
(b) For SCC testing.

Fig. 1. Dimensions (in mm) of specimens.

SCC 試験は, 定荷重試験装置を用いて 398 K, 沸騰 35% MgCl_2 溶液 (HCl の添加により室温で pH 3 に調整) 中で行い, 300 MPa の定値初応力を付加したときの破断時間を調べた。試験後, 試験片の割れ形態を走査電子顕微鏡 (25 kV, JSM-T200) により観察した。

α' 量は, X線回折により γ (111) および α' (110) からの回折の積分強度比により定量した。このときの回折条件は, Co ターゲット, Fe フィルターを用い, 管電圧 25 kV, 管電流 10 mA とした。内部組織観察には透過電子顕微鏡 (200 kV, JEM-200B) を用い, この場合の観察用薄膜は HClO_4 (1 容) と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4 容) の混合溶液中でジェット法により作製した。粒界腐食試験 (ストラウス試験) は JIS G 0575 (1970) に準じて行い, 溶液 1000 cm^3 当り 100 cm^3 H_2SO_4 , 100 g CuSO_4 および銅片を含む沸騰溶液中に 57.6 ks 浸せき後の腐食状況を光学顕微鏡により観察した。

3 実験結果

3・1 冷間加工の影響

本鋼の SCC 感受性を破断時間で代表させ, Fig. 2 に 195, 373 K の各温度下で前加工を与えた場合 (以下, それぞれ低温加工材および高温加工材) の破断時間および α' 量に及ぼす加工度の影響をまとめて示す。高温加工材の場合には α' は生成せず, 約 5% の加工度で最小の破断時間を示したのち加工度の増加とともに破断時間が長くなる。一方, 低温加工材の場合には加工度の増加 (α' の生成) とともに破断しなくなり, SCC 感受性が著しく減少する加工度 (α' 量) の領域が存在する。しかし約 20% 以上の加工度になると, 多量の α' の生成によってかなり高い強度レベルに達するにもかかわらず再び破断し始め, 高温加工材の場合より逆に SCC 感受性が大きくなるのがわかる。このように, 低温下の強加工で加工誘起マルテンサイト変態を促進させると再び SCC 感受性が増大することに関しては, 多量に生成した α' 自体の効果の他に加工の影響も相乗しているの両者を分離して検討する必要がある。そこで, 同一加工度 (30%) を 195 ~ 373 K の各温度下で与えることによって α' 量を変化さ

(a) Prestrained at 373 K.

(b)(c) Prestrained at 195 K.

Fig. 5. Fractographs for 30% prestrained specimens.

Fig. 2. Effect of prestrain on time to fracture in boiling 35% MgCl_2 solution at 398 K and α' -martensite content for specimens prestrained at 195 and 373 K. Fig. 3. Effect of prestraining temperature on time to fracture in boiling 35% MgCl_2 solution at 398 K and α' -martensite content for 30% prestrained specimens.

せたものについて, Fig. 3 にその破断時間 および α' 量に及ぼす加工温度の影響をまとめて示す. このように同一加工度でも加工温度 (α' 量) によって破断時間が大きく変化し, 適当量の α' 量 (20~80%) を生成する加工温度領域では SCC 感受性が極端に減少し, その領域以外では逆に増大することがわかる. なかでも,

低加工温度側では多量の α' が生成して SCC 感受性が逆に増大することから, 低温加工材の高加工度側での SCC 感受性の増大 (Fig. 2) は主に多量に生成した α' に起因すると考えられる.

以上のように, 本鋼の SCC 感受性は加工条件によって大きく変化し, これには加工に伴って生成する α' 量が密接に関係していることを示したが, 割れ形態にも加工条件による相違が認められた. 一例として, 低温および高温加工材の粒界破面率に及ぼす加工度の影響を Fig. 4 に示す. 両加工材とも加工度の増加とともに粒界破面率が減少し, 粒内割れ感受性が増大する. しかし, この粒内破面の様相は両加工材でかなり相違し, Fig. 5 に一例を示す. 高温加工材は加工度にかかわらず比較的滑らかな扇状模様 (fan-shaped pattern) に対し (Fig. 5 (a)), 低温加工材は多量の α' を生成すると溶解の著しい階段状模様の粒内破面を呈するが (Fig. 5 (b)), これに部分的に散在する平坦な板状模様の粒内破面が認められる (Fig. 5 (c)).

Fig. 4. Effect of prestrain on intergranular percentage near the initiation area for specimens prestrained at 195 and 373 K.

3・2 熱処理の影響 (冷間加工材について)

上述において, 本鋼の SCC 感受性は加工条件によって大きく変化し, 特に多量の α' を生成させると著しく感受性が増大し, 特徴的な粒内破面の様相を呈した. そこでこれらの知見をもとに, 以下同様に冷間加工材を引き続き各条件下で焼なましした場合の破断時

*1 粒界破面率は試験条件のみならず割れの深さ方向に対して大きく変化するもので, ここでは割れ起点近傍の写真 ($\times 250$) をもとに面積比により定量した²²⁾.

間を、焼なまし後の α' 量 (以下、残留 α' 量) と対比させて示す。

Fig. 2 において SCC 感受性が大きく異なる15%低温および高温加工材を、引き続き 573~1273 K の各温度下で 7.2 ks 焼なましした場合の破断時間および残留 α' 量に及ぼす焼なまし温度の影響を Fig. 6 にまとめて示す。焼なまし温度が低温側では両加工材とも SCC 感受性は極小の傾向を示すが、両者の残留 α' 量は勿論のこと破断時間にも大きな相違が認められる。一方、高温側になると低温加工材の残留 α' 量が漸次減少・消失するに伴い破断時間が減少し、高温加工材と同様に SCC 感受性が增大することがわかる。そこでこの15%低温加工材について、573, 873, 1173 K の各温度下で焼なましした場合の焼なまし時間の影響を Fig.

Fig. 6. Effect of annealing temperature on time to fracture in boiling 35% MgCl_2 solution at 398 K and α' -martensite content for 15% prestrained specimens at 195 and 373 K and annealed for 7.2 ks.

Fig. 7. Effect of annealing time on time to fracture in boiling 35% MgCl_2 solution at 398 K and α' -martensite content for 15% prestrained specimens at 195 K and annealed.

7 にまとめて示す。焼なまし温度が高いほど前加工時に生成した α' 量の減少の割合が大きく、しかも短時間の焼なましではほぼ一定値を示しており、これにほぼ対応して SCC 感受性が增大することがわかる。さらに焼なまし後の SCC 感受性と残留 α' 量との相関を各低温加工材についても検討した。Fig. 8 に 573, 873, 1173 K の各温度下で 7.2 ks 焼なましした場合の破断時間および残留 α' 量に及ぼす加工度の影響をまとめて示す。加工度は勿論のこと、焼なまし温度に対する残留 α' 量の変化に対応して SCC 感受性が大きく変化する。例えば、多量の α' を有する30%加工材について焼なまし前は勿論のこと (Fig. 2) 573 K 焼なましで短時間に破断するが、873 K 焼なましで残留 α' 量が約50%になると逆に破断しなくなる。しかし、1173 K 焼なましで α' が消失すると再び破断するようになり、

Fig. 8. Effect of prestrain on time to fracture in boiling 35% MgCl_2 solution at 398 K and α' -martensite content for specimens prestrained at 195 K and annealed for 7.2 ks.

Fig. 9. Fractographs for specimens prestrained at 195 K and annealed for 7.2 ks.

Fig. 11. Transmission electron micrographs for specimens prestrained at 195K and annealed for 7.2ks.

割れ形態も高温加工材と同様に扇状模様様の粒内破面を呈するようになってくる (Fig. 9). このような挙動は Fig. 3 で示した破断時間に及ばず α' 量の効果と同様に, 適当量の残留 α' 量の領域で破断せず, その領域以外では逆に短時間に破断することを示している.

以上のように, 冷間加工材を各条件下で焼なまししてもその SCC 感受性は残留 α' 量に大きく依存することが示された. この場合, 熱処理条件とともに機械的性質, 内部組織や鋭敏化挙動なども大きく変化し, これらの影響も上述の焼なまし材の SCC 感受性に相乗していると推察され, 以下この点について若干検討する.

473~1273 K で焼なましした15%低温および高温加工材について機械的性質を調べ, Fig. 10 に降伏強度,

Fig. 10. Effect of annealing temperature on yield strength, tensile strength, elongation and hardness for 15% prestrained specimens at 195 and 373 K and annealed for 7.2 ks.

引張強さ, 伸びおよび硬さに及ぼす焼なまし温度の影響をまとめて示す. 両加工材とも焼なまし温度が低温側では強度レベルが高いが, 焼なまし温度の増加とともに漸次低下し, 低温加工材ほどこの低下の傾向が顕著である. このような機械的性質の変化には焼なましによる内部組織の変化が大きく関与していると考えられ, Fig. 11 に 573, 873, 1173 K で焼なましした5, 30%低温加工材の透過電子顕微鏡写真を示す. 焼なまし前の低温加工材において, 制限視野電子線回折から加工度の増加とともに板状の ϵ 相, ラス状の α' 相の生成が確認された. 引き続きこれらを焼なましすると, 焼なまし温度の増加とともに ϵ , α' 相が減少・消失して粒内の転位密度が減少し, 1173 K になると大半が再結晶粒で占められる. このように, 焼なまし温度による内部組織の変化は先に示した残留 α' 量や機械的性質の変化と良く対応し, SCC 感受性に著しく影響を及ぼすものと考えられる. さらに焼なまし条件によって鋭敏化挙動もかなり異なり, Fig. 12 にスト劳斯試験で得られた粒界腐食状況および鋭敏化温度領域 (斜線)^{*2} の一例を示す. 加工すると鋭敏化温度領域は低温側に移行し, 特に多量の α' が生成した低温加工材では結晶粒の脱落は認められず, 粒界腐食性が著しく軽減されることがわかる. そこで 573~1273 K で焼なましした15%低温および高温加工材について, その粒界破面率に及ぼす焼なまし温度の影響を Fig. 13 に示す. 両加工材とも Fig. 12 に示した鋭敏化温度領域では逆に粒界破面率が減少し, 粒界割れ感受性とスト劳斯試験による粒界腐食性とはかならずしも対応し

*2 粒界あるいはすべり線部の腐食が認められる温度範囲を示している.

Fig. 12. Microstructures and sensitization ranges obtained by Strauss test for specimens prestrained and annealed at 973 K for 7.2 ks.

Fig. 13. Effect of annealing temperature on intergranular percentage near the initiation area for 15% prestrained specimens at 195 and 373 K and annealed for 7.2 ks.

ないことがわかる。

4 考 察

従来の研究において、オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 感受性に対する加工誘起マルテンサイトの役割についていくつかの考えが提案されている。MgCl₂ 溶液中ではマルテンサイトが全面腐食性を増大させる効果、あるいは割れの伝ばを防げる効果の二つの考えがあるが、いずれにせよ、SCC 感受性を減少させる役割があるとする報告が多い。しかしこの場合、SCC 感受性に対するマルテンサイト生成量との相関についてはほとんど検討されておらず、加工条件から推察して特にその生成が比較的少量の場合に限っての議論であると考えられ、必ずしも充分とはいえない。この点について著者らは、オーステナイトの不安定な SUS 301 鋼は勿論のこと、SUS 304 鋼でも低温加工によって、あるいは引続く熱処理によって適量の α' 量 (残留 α' 量) の領域では SCC 感受性が極端に減少し、それ以上の領域では感受性が逆に増大するという実験結果を示した。したがって、比較的少量の α' 量 (残留 α' 量) の領域では従来の考えと同様、それは、SCC 感受性を減少させる役割があるのに対し、

多量の領域では感受性を逆に増大させる役割があると考えられる。周知のごとく、加工誘起マルテンサイトには ϵ (hcp) および α' (bcc) があり、SCC 感受性のみならず割れ形態においても両者の役割が異なるとする報告もある。さらに、これらのマルテンサイトは水素吸収 (例えば、陰極電解チャージ) によっても生じ、最近では加工および水素誘起マルテンサイト部がハロゲン化物を含む H₂SO₄ 溶液中で優先溶解することによって SCC 感受性を増大させる役割があるとする報告もある。このように、環境条件によっても SCC 感受性に対するマルテンサイトの役割が大きく異なることがわかる。

著者らは前述の実験結果において、本鋼の SCC 感受性や割れ形態が冷間加工によって生成した α' 量のみならず、引き続き熱処理後の残留 α' 量にも大きく依存し、特に多量の α' 量 (残留 α' 量) の領域においては SCC 感受性が著しく増大することを強調した。このような現象は単に材料の強度変化のみで説明することはできず、以下この点について述べる。

一般に、加工誘起マルテンサイトの形成機構については $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ の順に変態するという考えが支配的である。この場合、 ϵ 相は {111} に板状組織で形成され γ 結晶内を貫通しやすい性質があるのに対し、 α' 相は ϵ 板の間隙をラス状にうずめるように生成すると言われており、本鋼においてもこの種の傾向が透過電子顕微鏡観察で認められた。一方、多量の α' 量 (残留 α' 量) の領域では SCC 感受性が著しく増大し (Fig. 2, Fig. 3, Fig. 8), 粒内割れ感受性が増大した (Fig. 4)。この場合の粒内破面は扇状模様 (Fig. 5 (a), Fig. 9 (b)) とは全く様相が異なり、階段状模様 (Fig. 5 (b), Fig. 9 (a)) とこれに部分的に散在する板状模様 (Fig. 5 (c)) が観察された。階段状模様の粒内破面に見られる著しい溶解の形跡から、これはラス状の α' 相が優先溶解されたものであると推定される。一方、板状模様には

*3 多量の α' を生成させると SCC 感受性が逆に増大する傾向は、準安定オーステナイト系ステンレス鋼に関して負荷応力条件にかかわらず一般的に成立しうものと考えられる⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾。

三つのすべり跡が互いに約 60° で交差していることが認められ, この割れ面方位が $\{111\}$ であることから, これは ε 相によるものと推定される. この推定が正しいものとすれば, α' 相の著しい優先溶解に対し, ε 相の破面には溶解の形跡が²⁹⁾少く極めて平坦であり, 水素の影響が大きいことから, この場合の ε 相には水素ぜい性割れの可能性もありうると考えられる. いずれにせよ, 先に述べた SCC 感受性が著しく増大する領域 (多量の α' , 残留 α' 量側) での割れ経路には, 上述の加工誘起マルテンサイトが本質的な役割を果たしており, 今後の重要な課題であると考えられる.

5 結 言

SUS 304 鋼について, SCC 感受性に及ぼす冷間加工およびそれに引き続く熱処理の影響を沸騰 35% MgCl_2 溶液中において検討し, 加工誘起マルテンサイトの役割についても考察した結果, 以下の結論を得た.

冷間加工材を SCC 試験した結果,

(1) SCC 感受性は α' 量に大きく依存し, 低温下の加工で多量の α' を生成させると感受性が著しく増大し,

(2) この場合の破面形態は階段状模様および板状模様の粒内破面の様相を呈し, 割れ経路に加工誘起マルテンサイトが関与する.

上述の冷間加工材を, 引き続き各条件下で熱処理して同様に試験した結果,

(3) 焼なまし温度が高いほど α' から γ への逆変態が短時間に促進され, この焼なまし材の SCC 感受性は残留 α' 量に大きく依存する. さらに,

(4) 多量の α' を生成した加工材は鋭敏化温度領域で粒界腐食性が減少し, 粒界割れ感受性とは必ずしも対応しない.

本研究の遂行に当り, 種々便宜をはかっていただいた川崎製鉄(株) 阪神製造所西宮製造部の関係各位に感謝の意を表す. なお実験には, 姫路工業大学学生 (当時) 麻田裕彦君の協力ならびに著者らの一人 (山田) が兵庫県科学技術振興財団より研究費の助成を受けたことを書き添えて謝意にかえる.

(昭和55年10月20日 日本金属学会秋期(第87回)大会にて一部講演)

参 考 文 献

- 1) 例えば, 武川哲也, 三木正義, 石丸 裕, 化学工学, **44**, 128 (1980).
- 2) Hines, J. G., and R. W. Huggill, "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture", p. 193 (1959) Inter-

science Publishers, New York

- 3) Hawkes, H. P., F. H. Beck, and M. G. Fontana, Corrosion, **19**, 247 (1963).
- 4) Burkart, E. R., J. R. Myers, and R. K. Saxer, Corrosion, **22**, 21 (1966).
- 5) Cochran, R. W., and R. W. Staehle, Corrosion, **24**, 369 (1968).
- 6) 木島 茂, 防食技術, **17**, 193 (1968).
- 7) Edeleanu, C., J. Iron Steel Inst., **178**, 140 (1953).
- 8) 森田 茂, 日本金属学会誌, **25**, 610 (1961).
- 9) 前川立夫, 香川 優, 中島宣雄, 日本金属学会誌, **27**, 548 (1963).
- 10) Greeley, P. J., V. J. Russo, R. K. Saxer, and J. R. Myers, Corrosion, **21**, 327 (1965).
- 11) Watanabe, M., and Y. Mukai, Proc. Fourth International Cong. on Metallic Corrosion, p. 83 (1972) NACE, Houston
- 12) 村田雅人, 向井喜彦, 材料, **29**, 611 (1980).
- 13) 川端義則, 西沢春雄, 西村 強, 生駒和彦, 松原光治, 鉄と鋼, **61**, 1054 (1975).
- 14) 内田 仁, 小寺沢啓司, 山田 巖, 防食技術, **25**, 543 (1976); **27**, 63 (1978).
- 15) 上出英彦, 菅原英夫, 日本金属学会誌, **41**, 528(1977); **42**, 850 (1978).
- 16) 内田 仁, 小寺沢啓司, 山田 巖, 材料, **29**, 499(1980).
- 17) 浅輪光男, 日本金属学会誌, **44**, 949; 955; 1194(1980).
- 18) 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司戈止, 田村今男, 鉄と鋼, **66**, 514 (1980).
- 19) Clarke, W. L., and G. M. Gordon, Corrosion, **29**, 1 (1973).
- 20) 小若正倫, 長野博夫, 工藤赳夫, 防食技術, **28**, 631 (1979).
- 21) 森田 茂, 日本金属学会誌, **25**, 671; 675 (1961).
- 22) 内田 仁, 小寺沢啓司, 山田 巖, 材料, **29**, 605(1980).
- 23) Harston, J. D., and J. C. Scully, Corrosion, **26**, 387 (1970).
- 24) Tedmon, C. S., D. A. Vermilyea, and D. E. Broecker, Corrosion, **27**, 104 (1971).
- 25) 近崎充夫, 添野 浩, 鉄と鋼, **64**, 1363 (1978).
- 26) Pednekar, S., and S. Smialowska, Corrosion, **36**, 565 (1980).
- 27) 西山善次, "マルテンサイト変態(基礎編)", p. 36(1971) 丸善
- 28) Holzworth, M. L., and M. R. Louthan, Corrosion, **24**, 110 (1968).
- 29) 中山武典, 高野道典, 日本金属学会秋期大会講演概要, p. 91 (1980).