

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 539.42 : 620.191.33 :
669.112.227.342 : 539.374

論 文

準安定オーステナイト系ステンレス鋼の時期割れに及ぼす
化学成分の効果*

星 野 和 夫**

Effect of Chemical Composition on Season Cracking of Metastable
Austenitic Stainless Steel

Kazuo HOSHINO

Synopsis

Effects of chemical composition on season cracking, which occurs in metastable austenitic stainless steel after deep drawing, were studied. The main results obtained in this study are as follows.

- 1) The sensitivity to season cracking is not determined only by the volume fraction of strain-induced martensite. It is affected by chemical composition. The effects of chemical composition on hardening martensite and injuring the toughness of it are most related to the sensitivity to season cracking.
- 2) This relation is introduced by the behaviors of $K/\sigma_{0.2}$ vs. $\sigma_{0.2}$, which are measured in 60% cold rolled materials.
- 3) Carbon and phosphorus are very harmful and nitrogen is harmless compared with carbon.
- 4) Addition of silicon and aluminum is of use in preventing season cracking.

1. 結 言

ステンレス薄鋼板が大衆消費材として使用されはじめた久しく、特に SUS304 で代表されるオーステナイト (γ) 系ステンレス鋼は、耐食性、溶接性、加工性などにすぐれているため、かなり汎用されてきた。また、公害が社会問題としてあげられてきた最近では、従来普通鋼に表面処理を施して使用されていた部品や自動車の排ガス浄化装置部品などにステンレス鋼が採用されはじめ、ますますその需要分野が広がりつつある。これらの用途においては、ステンレス鋼素材は何らかの加工がなされ、製品あるいは部品として供給されている。

しかし、 γ 系ステンレス鋼の一部の材料において、深絞り成形後に時期割れ、時効割れなどと称されている一種の遅れ破壊が発生することがある。この現象は、変態誘起塑性のため延性に富む SUS301 や γ 系ステンレス鋼の代表鋼種である SUS304 で多発するため、ステンレス鋼の致命的欠陥に目され、過大に危惧されている面もある。

その一因として、現象そのものを整理したものも見う

けられないこと、またその割れ機構を説明しうる説も提唱されていないことにあると考える。

本報告は、 γ 系ステンレス鋼の時期割れに影響を及ぼす α' 相材料強度、成分の効果について検討した結果である。

2. 供試材および実験方法

供試材の化学成分を Table 1 に示す。R系は板厚 0.7 mm の市販鋼で、R1, 2 は SUS301, R3, 4 は Armco 300, R5~10 は SUS304, R11 は SUS305 に相当する。試料番号の後に付した D, B は製品材の最終熱処理の違いを示す。D は大気中で焼鈍され、酸洗いでデスケールされたもの (以後 D 処理材と称す) であり、B はアンモニア分解ガス中で光輝焼鈍されたもの (以後 B A 処理材と称す) である。

H は不活性ガス中溶融-熱伝導度測定法¹⁾で分析した水素含有量である。また、A 値は変形によつて誘起されるマルテンサイト (α') 相に対する γ 相の安定性を LUDWIGSON らの方法²⁾によつて評価したものである。なお、A 値算出のために実施した引張り変形時のひずみ速

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和51年9月8日受付 (Received Sep. 8, 1976)

** 日新製鋼(株)周南製鋼所 (Syunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Tonda Shinnanyō 746)

Table 1. Chemical composition, Hcontent and austenitic stability index of specimen.

S.No.*	Type	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	H (ppm)	A ⁴ value***
R 1 D	S U S 301	0.10	0.55	1.00	0.029	0.011	16.73	7.23	—**	0.02	—**	30.2
R 2 D	S U S 301	0.11	0.57	0.99	0.026	0.009	17.20	7.58	—	0.02	0.9	4.00
R 3 D	Armco 300	0.10	0.09	1.59	0.026	0.010	18.17	6.47	2.14	0.03	—	0.17
R 4 D	Armco 300	0.06	0.46	1.40	0.031	0.008	17.12	6.37	2.06	0.06	1.3	2.10
R 5 D	S U S 304	0.08	0.58	1.10	0.021	0.009	18.36	8.98	—	0.02	1.0	0.17
R 6 D	S U S 304	0.08	0.59	1.13	0.030	0.009	18.36	9.00	0.07	0.02	1.2	0.21
R 7 D	S U S 304	0.07	0.58	1.24	0.028	0.010	18.69	9.07	0.10	0.01	0.9	0.17
R 8 D	S U S 304	0.04	0.55	1.14	0.025	0.009	18.54	9.07	0.21	0.01	—	0.56
R 9 B	S U S 304	0.07	0.46	1.12	0.026	0.010	18.63	8.98	0.10	0.02	5.8	0.18
R 10 B	S U S 304	0.05	0.53	1.05	0.029	0.009	19.16	8.78	0.07	0.02	6.3	0.80
R 11 D	S U S 305	0.04	0.82	3.19	0.021	0.011	16.64	11.76	—	0.02	—	—
S 1	S U S 304	0.07	0.44	1.01	0.013	0.010	17.72	9.14	—	0.03	—	0.20
S 2	S U S 304	0.06	0.44	0.90	0.013	0.010	17.24	9.59	—	0.02	—	0.10
S 3	high C	0.09	0.42	0.93	0.012	0.009	17.55	8.09	—	0.02	—	0.72
S 4	Low C, high N	0.01	0.45	0.92	0.014	0.009	18.05	8.20	—	0.07	—	6.00
S 5	high N	0.06	0.41	1.19	0.011	0.010	18.01	7.95	—	0.07	—	0.80
S 6	P addition	0.06	0.44	0.95	0.032	0.010	17.72	8.97	—	0.02	—	0.48
S 7	Si addition	0.06	2.76	0.95	0.009	0.008	18.41	10.95	—	0.02	—	0.01
S 8	Si addition	0.08	2.60	0.79	0.013	0.006	17.72	9.40	—	0.02	—	0.52
S 9	Al addition	0.06	0.52	0.98	0.011	0.011	16.73	9.00	—	0.02	—	2.15

* R series: Commercial steels. S series: melted by means of high induction furnace under air atmosphere.

** Not analyzed.

*** $V_M/1-V_M=Ae^B$, where V_M : volume fraction of martensite, e : strain and B : constant (2.5).

度は 10^{-1} min^{-1} である。

S系は 30 kg 大気高周波炉で溶製した。S1, S2 は SUS304 であり, S系の標準材である。S3 は S1, S2 にくらべ, C量をあげたものであるが, 変形によつて α' 相が生成されるように Ni を低減している。S4 は S1, S2 と C, Nの合計量はほぼ同じであるが, C, Nの含有量を逆にしたものである。S5 は S1, S2 と同じ C レベルで, Nを添加したものである。S6 は S1, S2 のほぼ同じ組成のうゑに, 少量の Pを添加したものである。S7, S8 はフェライト・フォーマーの Si を添加し, S9 は同じフェライト・フォーマーの Al を添加したものである。

鍛造後, 切削で板厚 5.0 mm とした S系と 6.5 t 電気炉で溶製, 分塊, 熱延された板厚 5.0 mm の R11 を 1050°C で 1 h 溶体化処理したのち, 冷間圧延によつて板厚 2 mm の冷延材と 0.7 mm の冷延焼なまし材を作成した。板厚 2 mm の冷延材は材温の上昇を除くため, 1 パスごとに水中に浸漬して逐次冷延した。0.7 mm の冷延焼なまし材は, 次のようにして作成した。5.0 mm の素材を通常の方法で 2 mm まで圧延し, 1050°C で 15 min の中間焼なましを施したのち, 酸洗し, 0.7 mm までふたたび通常の方法で圧延した。この 0.7 mm の冷延材を 1050°C で 3 min 焼なまし, 酸洗でデスケールして供試材とした。

各試料の時期割れ感受性は, 便法として次の方法で評価した。Fig. 1 に示す方法で順次成形加工を施し, 各成形段階で 24 h 放置して割れが発生するか否かを観察し,

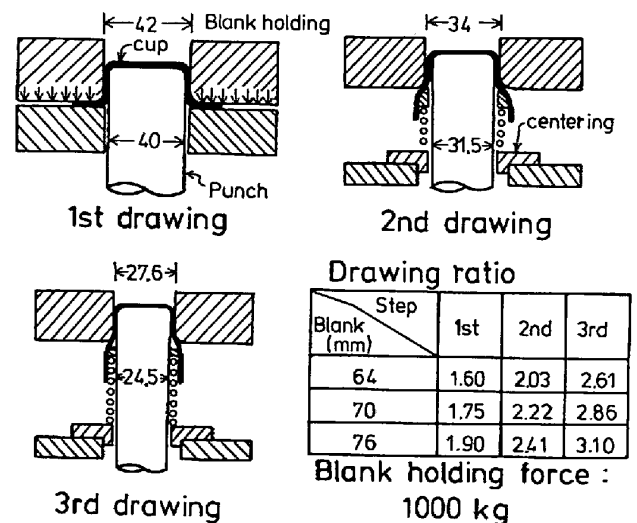


Fig. 1. Dimension of drawing apparatus used for deep drawing.

割れの発生する絞り比を時期割れ限界絞り比とした。この場合, 同一条件下で 3~5 回繰返し, 一つでも割れが発生した場合はその絞り比を時期割れ限界絞り比とした。なお成形時には, ジョンソン・ワックス (2): マシン油 (1) の混合したものを潤滑油として用いた。

もつとも苛酷な変形を受けている円筒絞り品の先端のひずみ量は, あらかじめ素円板にケガキをいれておき, 成形後, ビニール・テープに写しとつて算出した。硬さと α' 量はひずみ量を算出した箇所から小片を切り出して測定した。なお, α' 量の測定はケガキ部より切り出

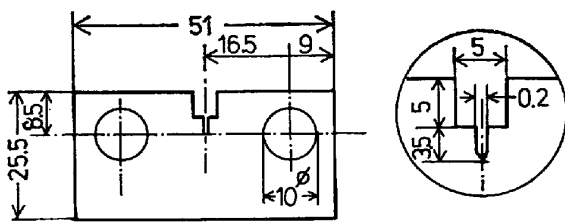


Fig. 2. Dimension of single-edge-notched specimen used in measuring K value.

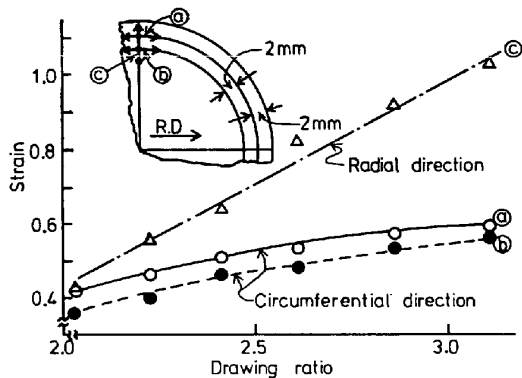


Fig. 3. Relation between strain and drawing ratio. Strains of radial and circumferential directions are tension and compression, respectively.

した小片を電解研磨で 3 mmφ の小円板にし、試料振動磁力計を用いて実施した³⁾。

S系の板厚 2 mm の冷延材については Fig. 2 にその寸法を示すシングル・エッジ・ノッチを設けた小型試験片⁴⁾を用い、応力拡大係数 K を求めた。この場合、試片が小型であることとインストロン型引張試験機の感度不足のため、亀裂発生開始点の正確な決定は困難であつたので、次式より K を決定した。

$$K^2 = 9.3(\sigma^2 W / 1 - \nu^2)$$

ここで、 σ は最高荷重より算出される応力、 W は試片の幅、 ν はポアソン比で、係数 9.3 は LAPORTE のコンプライアンス・カーブ⁵⁾より導き出した。また、この試験片を用いて一部の試料について、インストロン型引張試験機で荷重をかけ、遅れ破壊特性を検討した。

3. 実験結果

3-1 R系の絞り成形品の時期割れ感受性

円筒絞り品の円周方向と半径方向のひずみ量と絞り比との関係を Fig. 3 に示す。絞り成形から予想されるように円周方向には圧縮ひずみ、半径方向には引張りひずみが賦与されている。この両方向のひずみ量とも絞り比に依存している。したがって、時期割れの発生する限界

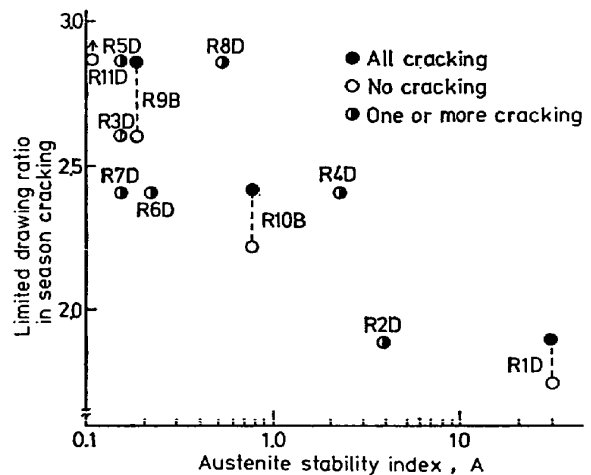


Fig. 4. Relation between austenite stability A and limited drawing ratio in season cracking. R11D is not cracked at drawing ratio, 2.86, and more severe drawing is failed by α breakage.

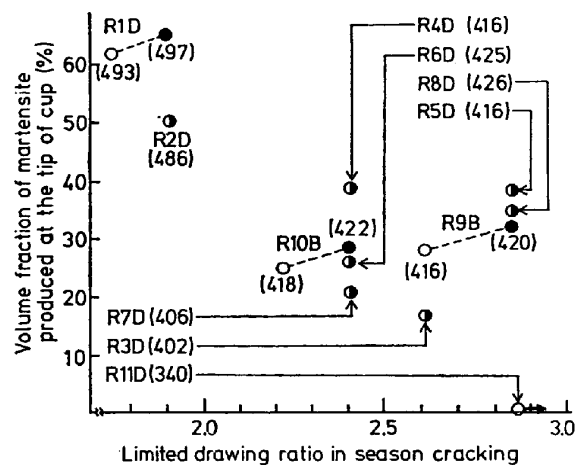


Fig. 5. Relation between volume fraction of martensite produced at the tip of cup and limited value of drawing. Number in bracket indicates Vicker's hardness at the tip of cup.

絞り比が大きいほど、円周方向ならびに半径方向に大きい変形が賦与されていることになり、時期割れ感受性が鈍いことになる。

Fig. 4 に R系材料の γ 相の安定度と時期割れ限界絞り比との関係を示した。 γ 相の安定度の低い R1D, R2D などの SUS301 は時期割れ限界絞り比が低いが、より安定度の高い Armco 300 や SUS 304 は時期割れ限界絞り比が高く、さらに安定度の高い SUS305 は絞り比 2.86 でも時期割れは発生しない。 Armco 300, SUS 304 の間では γ 相の安定度と時期割れ限界絞り比との間には何らの対応するものがないが、R系全体としてみると、 γ 相の安定度の低いものほど、時期割れ限界絞り比が低いと

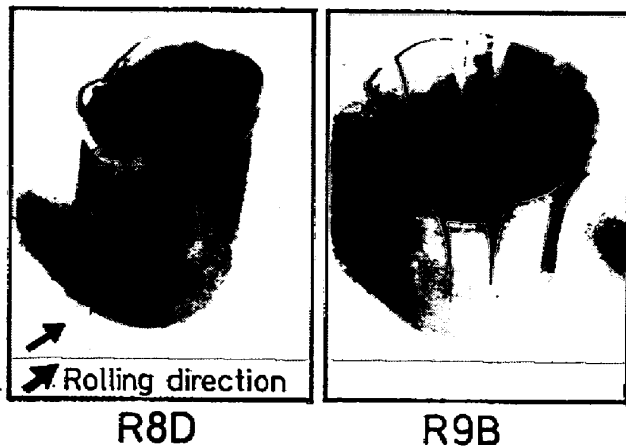


Photo. 1. Typical season cracking. Drawing ratio is 3.10.

いえ、時期割れに α' 相が何らかの形で関係していることを示している。

Fig. 5 は時期割れ限界絞り比とそのときの円筒絞り品の先端の α' 量、硬さとの関係を示す。R1D, R2D のように、 γ 相の安定度の低いものは、時期割れ発生時の変形量が少ないにもかかわらず、多量の α' 相が生成し、硬さも高くなっている。SUS301 よりも γ 相の安定な Armco300, SUS304 では、R4D のように多量の α' 相を生成し時期割れ限界絞り比の低いものや R6D, R7D, などのように α' 量は少ないが時期割れ限界絞り比の低いものがある。また、 γ 相の安定度が比較的低いにもかかわらず、時期割れ限界絞り比の高い R5D, R9B は時期割れ発生時の変形量が大きいこともあつて、かなり多量の α' 相が生成している。したがつて、時期割れ限界絞り比は α' 量のみでは定まらない。硬さについても、時期割れ限界絞り比との関係ははつきりしないが、時期割れの発生した時点での硬さは Hv=400~425 の範囲にある。 γ 相の安定な SUS305 は絞り比 2.86 で

も α' 相は生成せず、硬さも低い。すなわち Fig. 5 から R系全体としては、絞りによつて α' 相が多量に生成し、硬さをあげる材料の時期割れ限界絞り比が低いといえるが、Armco 300, SUS304 のグループについては、この事象が適用できず、時期割れを支配する材料の冶金的因子はより複雑であるといえる。

Photo. 1 は、本実験で発生した時期割れの一例を示したものであるが、時期割れ限界絞り比として同じ値を示す材料でも BA 処理材はこのように至るところに割れを発生する。しかし、この素材を真空中 (10^{-4} mmHg) で再焼鈍 ($1050^{\circ}\text{C} \times 5$ min) し水素を 0.2 ppm まで低減させても、割れ形態は D 処理材と同じようになるが、時期割れ限界絞り比には変化がなかつた。したがつて、素材のもつ水素量の時期割れ限界絞り比に及ぼす影響はあまり大きくないであろう。

3.2 S 系の時期割れ感受性と応力拡大係数との関係

R 系の実験結果より、時期割れが発生した状態は少なくとも 20% 以上の α' 相が存在し、硬さでいえば Hv=400 以上であることが指摘されたが、必ずしも一つの指標で整理しえない。時期割れ現象および時期割れの要因をより鮮明にするためには、 α' 相と材料強度とがたがいどのように関係しあつて時期割れに影響を及ぼしているかについて検討する必要がある。しかし、絞り成品は変形量および強度が不均一であるうえに時期割れの一つの要因として考えられる残留応力も不均一に分布しているため、時期割れの発生する状態での絞り成品の材料特性は把握しがたい。したがつて、より簡単な方法によらねばならない。

そこで、S 系の材料にあらかじめ冷間圧延を施して、時期割れ限界絞り比での材料状態を現出させた。この場合、円筒絞り加工と冷間圧延では塑性の流れが異なるた

Table 2. Mechanical properties and volume fraction of martensite of cold rolled materials and drawing.

	2.0 mm cold rolled materials					drawing			
	Hv (30)	Mar (%)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)	K (kg/mm ^{3/2})	Limited drawing ratio in season cracking	Hv (30)	Mar. (%)	
S 1	450	48	149	162	530	2.86~3.10	446*	45*	
S 2	442	45	149	158	551	>3.10	425*	44*	
S 3	507	63	172	184	382	2.03	463	45	
S 4	412	72	141	148	534	>3.10	409*	70*	
S 5	484	55	165	173	497	2.41	452	43	
S 6	460	56	151	163	458	2.41~2.61	430	46	
S 7	409	13	134	149	606	>3.10	409*	14*	
S 8	465	48	164	175	582	2.86	464	39	
S 9	399	44	125	132	562	2.86~3.10	409*	56*	

* Hardness and volume fraction of martensite are measured at drawing ratio 3.10.

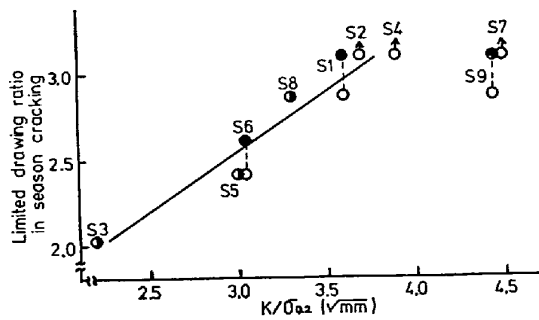


Fig. 6. Relation between limited drawing ratio in season cracking and $K/\sigma_{0.2}$ for S series' alloys.

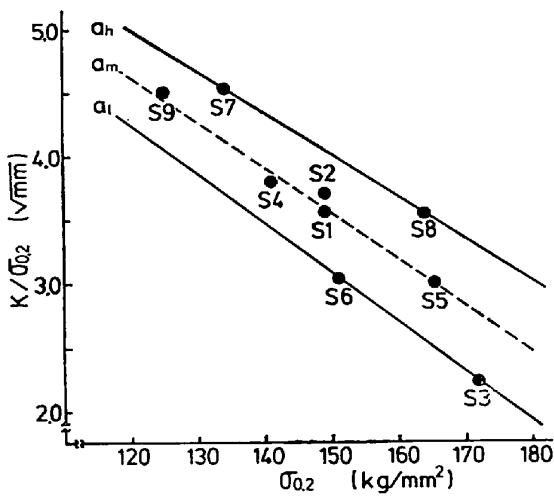


Fig. 7. Relation between $K/\sigma_{0.2}$ and $\sigma_{0.2}$ for cold rolled materials.

め、厳密には α' 相の生成傾向や加工硬化の様相に差があると考えられる。60% 冷延材の α' 量、機械的性質と 0.7 mm の焼なまし材の時期割れ限界絞り比および時期割れ限界絞り比での α' 量、硬さを Table 2 にまとめて示した*。

S3, S5, S6 は時期割れ限界絞り比が低いためその変形量が小さく、冷延材にくらべて α' 量が少なく、硬さも低い。他の供試材においては冷延材と時期割れ限界絞り比に対応した成形品の α' 量、硬さとも同じレベルにある。すなわち、60% 冷延材は絞り成形で絞り比 2.86 ~ 3.10 付近の状態を再現しているといえる。

Fig. 6 に時期割れ限界絞り比と $K/\sigma_{0.2}$ との関係を示した。横軸を K 値でなく $K/\sigma_{0.2}$ としたのは、時期割れは時期割れ限界絞り比まで加工されたのち変形量と材料のもつ加工硬化特性によつて定まる⁶⁾ 残留応力のもとの割れであるから、 K をその強度で基準化した $K/\sigma_{0.2}$ と

* S系の SUS304 である S1, S2 の時期割れ限界絞り比が R系のそれよりも高い。この点については、考察で述べる。

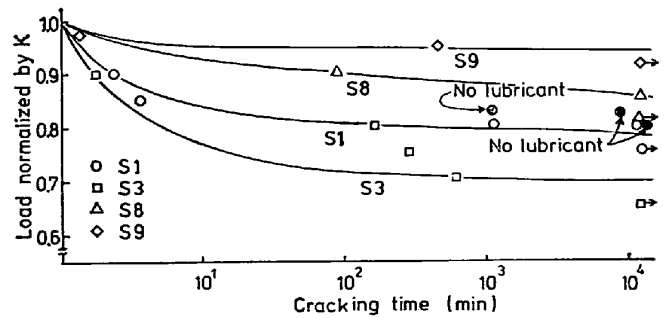


Fig. 8. Delayed cracking curves for cold rolled materials. Symbols of arrow (\rightarrow) mean that specimens were not cracked during testing.

時期割れ限界絞り比とが対応すると考えたからである。この両者間にはよい対応が見られ、 $K/\sigma_{0.2}$ が低い材料ほど時期割れ感受性が大きいことを示している。したがつて、この $K/\sigma_{0.2}$ の挙動を鮮明にすることによつて、時期割れ感受性が解明されると考えられる。一般に K 値と強度との依存性は材料系によつて異なり、その依存性が強度に対し大きい材料ほど破壊に対し安定である。Fig. 7 に $K/\sigma_{0.2}$ と $\sigma_{0.2}$ との関係を示す。 a_h は強度に比し、 $K/\sigma_{0.2}$ の高い値を想定したものであり、 a_l は強度に比し、 $K/\sigma_{0.2}$ の低い値を想定したものである。 a_m はこの幅の中での平均値を示す。 a_h, a_m, a_l の勾配は LAPORTE が 12Cr-7Ni-2~4.5Mo 系の 80% 冷延材について求めた $K/\sigma_{0.2}$ と $\sigma_{0.2}$ との勾配によく一致している。 S1, S2 にくらべ N を多量に含み、C, N の合計量では S1, S2 よりも多量の侵入型元素を含んでいる S5 は S1, S2 よりも強度は高いが、 $K/\sigma_{0.2}$ は a_m 線上にあり、 $\sigma_{0.2}$ に対しとくに $K/\sigma_{0.2}$ が低いとは言えない。低 C で N を含有した S4 もまた a_m 線上にある。 C 量の高い S3 は $\sigma_{0.2}$ が高く、その強度のもとでは $K/\sigma_{0.2}$ が著しく低い。 P を故意に添加した S6 もその強度に比し $K/\sigma_{0.2}$ が低く a_l 線上にある。 Al を添加した S9 は強度は低いが a_m 線上にある。 Si を添加した S6, S7 は強度に比し $K/\sigma_{0.2}$ は高い値を示し、 a_h 線上にある。

Fig. 8 は、冷延材が遅れ破壊に対し、どのような挙動をとるか検討したものである。図中に特別に記したものを以外はすべてノッチ底に成形時に使用したのと同じ潤滑油を塗布した。負荷荷重は、材料によつて K 値が異なるので、 K を基準にして表示した。 S3 は S1 より遅れ破壊限度が低く、S8, S9 などは S1 より遅れ破壊限度が高い。また、潤滑油の有無の影響を S1 のみで検討した潤滑油は遅れ破壊を促進しているが、無潤滑油状態でも遅れ破壊が生ずる。

この遅れ破壊試験でのノッチ底のごく近傍と時期割れの発生したカップ先端部の破面の走査型電子顕微鏡組織

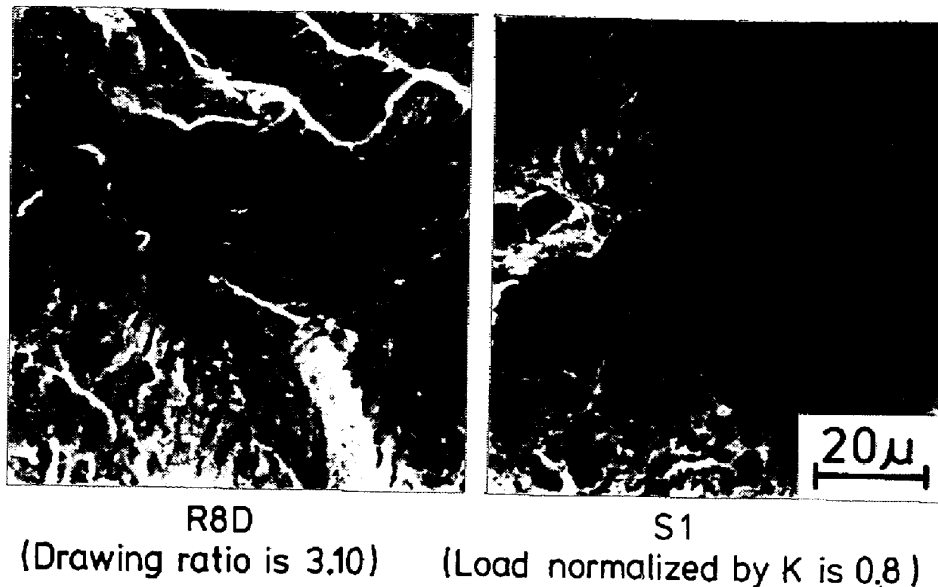


Photo. 2. Fractographs of season cracking and delayed cracking.

を Photo. 2 に示す。両者とも遅れ破壊特有⁸⁾の擬へき開面を呈しており、同じ種類の遅れ破壊であろう。

4. 考 察

4-1 時期割れの初期亀裂を支配する要因

時期割れの場合、初期亀裂の発生を支配するものとして大気中の腐食環境はあまり考えられない。Fig. 8 の遅れ破壊試験で示したように、絞り成形時に使用される潤滑油がこの遅れ破壊の発生に大きな影響を及ぼしていることが明らかである。しかし、潤滑油がどのような反応のもとに亀裂発生に関与しているか定かでない。

横田らは、絞り成形品を沸騰中の 0.5%NaCl 溶液中に浸漬することで割れ感受性を評価し、Mo, N は耐孔食性を向上させるため、この割れ抑制に有効であるとしている⁹⁾。すなわち、時期割れを潤滑油によるアノード反応型の応力腐食とみなしているようである。 α' 相の誘起された γ 系ステンレス鋼のアノード反応型の遅れ破壊として、 H_2S を飽和した 3%NaCl 溶液中での割れも報告されている¹⁰⁾。

一方、SCHALLER らは、絞り成形時の潤滑油を完全に除去して時期割れを調べ、内蔵する水素による遅れ破壊であると結論している¹¹⁾。これと同じ現象は Fig. 8 の遅れ破壊試験においても観察された。すなわち、ノッチ底に潤滑油を塗布しない場合、割れに対する潜伏期間は著しく長くなるが、遅れ破壊そのものは起こる。

ここでとり扱っている材料は D 処理材で、1 ppm 前後の水素を内蔵し、この水素を内蔵する γ 相は加工によって一部 α' が誘起された状態下にある。水素脆化機構そ

のものにはいまだ定説がないが¹²⁾、 α' 相では水素の拡散速度が大きく¹³⁾、水素が集積しやすいいうえに、変形によつて多数の格子欠陥（転位、 γ 相と α' 相との相境界、そして α' 相自体）が生成しており、 α' 相では水素溶解度が低いこと¹⁴⁾から、ガス状水素を容易に形成すると考えられる。また水素が α' 相の表面エネルギーを低下させる効果¹⁵⁾が作用し、 α' 相の誘起されている本系の材料で水素脆性感受性が大きくなつていと考えられる。なお、5~7 ppm の水素を包含する BA 処理材の時期割れの形態が D 処理材と著しく異なることは Photo. 1 で示した。不安定 γ 系ステンレス鋼の BA 処理材の異常性については、BRESSANELLI らの報告¹⁶⁾がある。この報告は、SUS301 の BA 処理材の極度の延性の低下を報告しているにすぎないが、ある変形量までに誘起された α' 相に水素脆化が起こり、この脆化によつて延性の低下がきたされたことがその破壊形態から推測しうる。すなわち、BA 処理によつて富化された水素が、 α' 相の表面エネルギーを低下させ脆化が生じたものと考えられ、BA 処理材の時期割れの異常現象すなわち絞り成品のあらゆる箇所に脆性割れが起こっている現象は、水素の表面エネルギー低下作用による α' 相自体の脆化が顕著に現われたためと考えられる。これは SUS301 の BA 処理材の延性がベーキング処理によつて容易に回復されることや BA 処理材を真空焼鈍し 0.2 ppm まで水素を低減させると、破壊形態が D 処理材と同じようになることなどから肯定しうるであろう。

結局、初期亀裂を支配するものとして絞り成形時の潤滑油と内蔵する水素の両者が考えられ、潤滑油の効果は

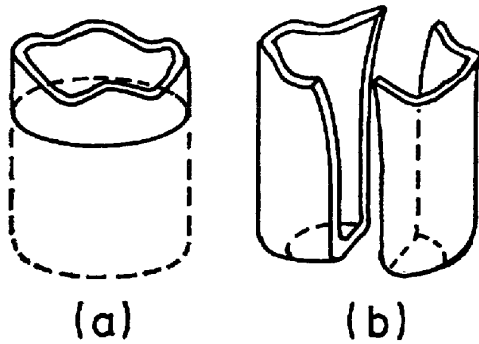


Fig. 9. Method for stress release. (a) Stress in radial direction is released. (b) Stress in circumferential direction is released.

内蔵する水素にくらべ、潜伏期間を著しく短くすることを特徴としている。

4.2 時期割れに及ぼす残留応力の影響

遅れ破壊を支配するものとして外的応力があるが、ここでとり扱っている時期割れでは絞り成形後の残留応力が割れの要素となると考えられる。住友らは切開法によつて半径方向の残留応力を求め 200 kg/mm² という値を報告している¹⁷⁾が、時期割れ発生時のカップ先端の硬さは Hv=400~460 程度であり、この硬さと S 系の冷延材の引張強さとを対応させたときカップ先端の引張強さは高くても 160 kg/mm² 程度である。また、Fig. 9 に示すような方法で、円周方向あるいは半径方向の応力のどちらか一方の応力を解放してしまうとこの割れ現象はまったく生じないこと、また、Photo. 1 の割れ形態が外に対して凹になつていることや絞り成形での材料の流動から判断して、板厚方向の応力の不均一性も十分考えられる。したがつて半径方向の残留応力のみでなく、応力状態としては 3 軸応力を考慮すべきであろう。さらに時期割れの発生点は多くの場合絞り成形品の谷部であり、この部分は他の部分にくらべ板厚がかなり厚くなつていことからその応力勾配はかなり急であることが予想される。しかし、3 軸応力は定量化しがたいとともに、巨視的手法で測定した残留応力値がどの程度の意味をもつか不明である。巨視的応力として単軸引張応力を与え、切欠きにより応力の 3 軸性をもたらした遅れ破壊試験の結果は K で基準化した値で示したが、単純に破断荷重を主軸方向の応力とみなして換算すると、たとえば S 1 の遅れ破壊限度で 35 kg/mm² というような非常に低い値となる。

もつとも、S 8 や S 9 が絞り成形品では時期割れを生じないのに対しこの条件下では遅れ破壊が起こることからみて、切欠きによる応力の集中度は実際の絞り成形品

よりも大きいと考えられ、かかる低い引張応力下で破壊が生じたものと考えられる。

蒲池らは X 線によつてかかる絞り成形品の γ 相、 α' 相の残留応力を測定し、カップ先端部の応力として約 50 kg/mm² という値を報告しており¹⁸⁾、これからみても巨視的応力はかなり低いと考えられる。

4.3 時期割れに及ぼす成分の影響

遅れ破壊感受性を支配する材料特性として、化学成分、組織、材料強度などがあげられるが、これらは互に独立したものではない。化学成分はたとえば EICHELMAN らの実験式¹⁹⁾で表わされるような個々の組成が総合された形でその材料の Ms 点が高いか低いか、すなわち塑性変形によつて α' 量がどれくらい誘起されてくるかという点で組織に影響を及ぼす。 α' 量の多少は材料強度に影響する。また、個々の化学成分は互に独立に γ 相、 α' 相の強度を支配し材料強度に影響する。

R 系で検討したように、一般に γ 相が不安定で塑性変形によつて多量の α' 相が生成される材料はこの時期割れ感受性が大きい*。したがつて、 α' 相の影響は無視しえないが、その多少のみでは論じられなかつた。

いま、 γ 相と α' 相との間に次式のような混合則が成りたつとする。

$$\sigma_{0.2} = \sigma_A + \sigma_M = \sigma_A^U \cdot V_A + \sigma_M^U \cdot V_M$$

ここで、 $\sigma_{0.2}$ は冷延材の耐力であり、 σ_A 、 σ_M は γ 相、 α' 相の受け持つ応力、 σ_A^U 、 σ_M^U は単位 γ 相、単位 α' 相の強度、 V_A 、 V_M は γ 相、 α' 相の体積率を示す。 σ_A^U として R11D の冷延材の耐力を基準にし、C、N、Si、Al が耐力に及ぼす効果²⁰⁾だけ補正して各供試材の σ_A^U とし、 σ_M^U を求めた。この σ_M^U と σ_A^U の値を Table 3 に示す。なお、S 7 はその α' 量からみて混合則が適用しえないと考え²¹⁾て省いた。

この結果より C 量のほぼ等しい S 1、S 2 および C 量が等しく P が少量添加されている S 6 の σ_M^U はほぼ等しい。P も bcc 系材料の耐力をあげるとされている²²⁾が、S 1、S 2 と S 6 の差が 200 ppm 程度なので σ_M^U にその影響が現われなかつたと考える。S 1、S 2 よりも若干 C 量の高い S 3 の σ_M^U は S 1、S 2 のそれよりも高い。C 量が

* 一部のユーザーでは、割れ感受性を磁性的強弱で感応的にチェックしているが、ある程度的をえた方法ともいえる。

Table 3. Strength of austenite and martensite of S series.

Sample No.	R11 D	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
σ_A^U (kg/mm ²)		113	113	113	114	113.5	114.5	113	116	116
σ_M^U (kg/mm ³)		—	188	190	206	152	207	187	—	215

S1, S2 と同じで, N量が高い S5 の $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ は S3 のそれとほぼ同じであり, Nのマルテンサイト強度への寄与は Cほど大きくない. この現象は, C, Nの合計量がほぼ同じで C, N含有割合が逆転している S1 と S4 の $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ にも現われている. Si を添加した S8 の $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ は高い. S1 にくらべ若干 C量が高いが, S3 の C量にくらべると低い. Si は α 系材料の耐力を上昇させる効果をもち²³⁾, 現に低炭素焼入れマルテンサイトの耐力を約 7 kg/mm²/wt%Si 上昇させる²⁴⁾ことからみて, S8 の $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ には Si の効果が現われていると考える. 一方, 同じフェライト・フォーマーである Al は $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ を著しく低下させているが, bcc 系材料の耐力に及ぼす効果²⁵⁾と反対である. この理由は明らかでない.

以上のように化学成分は総合された形で α' 量を支配するほかに, $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ をも支配する. この α' 量の多少と $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ の大小とがかかる系の材料強度を決定している. K 値は材料強度に依存することから, 少なくとも化学成分は塑性変形によつて誘起される α' 量と α' 相の強度とを介して材料強度に関与し, この材料強度を介して $K/\sigma_{0.2}$ に関与する. Al はマルテンサイト強度を低減させ, 材料強度を上昇せしめないため $K/\sigma_{0.2}$ に対し有効に働くが, その強度水準では特別に $K/\sigma_{0.2}$ を上昇させる効果をもたない. N は α' 相の強度を上昇させるが, その効果は C よりも小さく, 材料強度に影響する度合も C よりも小さい. また, 材料強度レベルを基準に考えれば, とくに $K/\sigma_{0.2}$ に影響を及ぼさない. しかし, C, P, Si の効果はさらに複雑である.

C は α' 相を介して材料強度を上昇させるが, その強度においてさらに $K/\sigma_{0.2}$ を低下させる. この現象は, 焼入れマルテンサイト系材料の靱性に及ぼす C の弊害から, 容易に推測しうる. P は材料強度に対してほとんど影響を及ぼしていないが, $K/\sigma_{0.2}$ を低下させる. この現象は, P がマトリックスを硬化させる以上に鋼を脆化せしめるという性質²⁵⁾で説明しうる. Si は α' 相, γ 相の両者に対し, 強化作用を有し, 強度を上昇させるが, その強度において高い $K/\sigma_{0.2}$ をもたらしめている.

上述の成分の挙動はすべて $K/\sigma_{0.2}$ をもとに論じた. なぜなら, 絞り成形時には, その材料のもつ α' 量, γ 量, $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$, $\sigma_{\text{H}}^{\text{H}}$ によつて決まる材料強度に応じた成形力を要する. 一方, 残留応力はこの成形力に依存しているから, 変形量だけでなく, 各試料によつて残留応力が異なるとみなされたからである. この $K/\sigma_{0.2}$ の値の大小が時期割れ限界絞り比と対応したことや $K/\sigma_{0.2}$ の低い材料ほど遅れ破壊限度が低いことから, 上述した化学成分の挙動は時期割れ現象そのものの傾向であると考えられ

る. また, 時期割れにおいては $K/\sigma_{0.2}$ すなわち強度に対する応力拡大係数の大きさが, その割れ感受性を大きく支配していると考えられる.

このような考え方にたてば, S 系の標準材 S1, S2 が R 系の SUS304 に比べて時期割れ限界絞り比が高いことや, R 系の Armco300 や SUS304 において時期割れ限界絞り比に対応する成形を与えたときの硬さ, α' 量と時期割れ感受性の関係が不明であつた現象などが説明しうる. S1, S2 と R 系の SUS304 とでは P の量の差が指摘しうる. ステンレス鋼は Cr を含有するため特殊な製鋼法²⁶⁾をとらない限り脱リンは不可能で, 市販の一般的な SUS304 は R 系に見られるように, P は 300ppm 前後まで富化されている. 一方, S1, S2 の P は 130ppm であり, 150~200 ppm の差がある. この差はちようど S1 と S6 の差に相当する. したがつて, Fig. 7 より, $K/\sigma_{0.2}$ で約 0.45 の差が予想される. この $K/\sigma_{0.2}$ の差を Fig. 6 にあてはめると時期割れ限界絞り比において約 0.4 の低下となり, S1 の時期割れ限界絞り比は R6D, R7D と同程度となる. また, R3D は γ 相が安定であり, 時期割れ限界絞り比の成形が賦与された時点での α' 量は少ないが, C 量が高いことから, α' 相そのものの強度が高くなるとともに, C が脆化に及ぼす弊害が働く. さらに時期割れに有効に働く Si が低いため, その強度や α' 量から予想されるほど, 時期割れに対する耐性がない. R4D は, N を含有しているが C 量が低いため α' 量が多い割には時期割れ感受性が鈍い. R8D, R10B は SUS304 の中では γ 相が不安定で α' 量が比較的多量に誘起しているが, C 量が低いため α' 相の強度が低く, またそのものの弊害も軽減されて時期割れ限界絞り比が高いものと考えられる. また, R5D は R 系での SUS304 中では C 量が高いが, P が比較的低いので, 時期割れ限界絞り比は高いと考えられる.

4.4 時期割れの防止について

以上のことよりこの時期割れを阻止する方法として, いろいろの手段が考えられる.

(1) 潤滑油を除去すること: 絞り成形時に使用される潤滑油を完全に除去することによつて, 割れの潜伏期間を著しく長くしうる. しかし, 実際の場合では成形ごとに潤滑油を完全除去することは大変な労力である. また, 内蔵する水素や使用中の腐食環境による反応のため, 初期亀裂の発生をまったく抑制することは不可能である.

(2) 残留応力を軽減あるいは完全除去すること: 所定の形状を得たあとに速やかに焼鈍して残留応力を除去してしまうか, あるいは最終製品に至るまでに焼鈍し, 残留応力を軽減させる. この方法は残留応力のみでなく,

材料強度も低減させる方法であり、 $K/\sigma_{0.2}$ を高める効果として有効な方法である。この手段は現在、非常に苛酷な絞り成形を施しているユーザーで実際採用されているが、焼鈍工程、そして場合によつては後続する酸洗工程などのため製品コストに影響したり、焼鈍工程の厳密な管理を必要とする。

(3) 時期割れの耐性のある材料を提供すること：もつとも安易な方法は、たとえば SUS305 のような γ 相の安定な材料を提供することであるが、SUS305 は含有 Ni 量が高いため、材料コストの上昇は免れぬことおよび γ 相の安定な材料は平面ひずみ領域の変形能が低下する* ので²⁷⁾、ユーザーにおいて採用され難い。筆者らは、この欠点を補うものとして、低 C で Si 添加した不安定 γ 系ステンレス鋼を提唱している²⁸⁾。C を低減下することによって α' 相の強度を低減させるとともに C の $K/\sigma_{0.2}$ に及ぼす弊害を低減させること、Si 添加によつて $K/\sigma_{0.2}$ に及ぼす Si の有用性を利用するとともに α' 相強度を高める特性を有効に利用し材料全体の加工硬化を促進させて平面ひずみ領域の変形能を向上させることを意図したものである。

なお、SUS304 系で P の低い材料も有効であるが、このような汎用鋼種の脱りんが安価な手法で行なわれる技術の開発がまたれる。

5. ま と め

準安定オーステナイト系ステンレス鋼の深絞り成形品に発生する時期割れの原因を明らかにするために、SUS 301, Armco 300, SUS 304 の時期割れ発生状態での α' 量、硬さについて調べた。この結果をもとにして C, N, P の含有量を変動させた材料および Si, Al を添加した材料を試験溶製した。試験溶製した材料の時期割れ感受性を冷延材の応力拡大係数の面から検討し次の点を明らかにした。

(1) 時期割れの発生原因に α' 相が寄与している。しかし、時期割れ感受性は α' 量の大小ではきまらず、化学成分が α' 相にどのような影響を及ぼしているかによつてきまる。

(2) 時期割れ感受性は強加工した材料の強度で基準化した応力拡大係数 ($K/\sigma_{0.2}$) の大小できまる。 $K/\sigma_{0.2}$ の大きい材料は時期割れ感受性が鈍い。

(3) C は α' 相の強度を著しく上昇させるうえに、さらに α' 相の脆化を促進し、非常に有害な元素である。

(4) P は α' 相の脆化を著しく助長し有害な元素である

(5) Si は α' 相の強度を上昇させるが、靱性に有効に

作用し、有用な元素である。

(6) N は α' 相の強度を上昇させるが、C ほどその影響はなく、強度を上昇させる分だけ有害である。

(7) Al は α' 相の強度を低下させ、材料の強度をさげるので有用な元素である。

本研究の実験に従事して載いた守田鉦太郎氏、井川孝氏に感謝致します。

文 献

- 1) 学振製鋼 19 委員会: 新版鉄鋼化学分析全書, 8 (1963), p. 91 [日刊工業新聞社]
- 2) D. C. LUDWIGSON and J. A. BERGER: JISI, 207 (1969), p. 63
- 3) 星野和夫, 伊東健次郎, 小松歳弘: 日新製鋼技報, 29(1973), p. 26
- 4) A. M. SULLIVAN: Mat. Res. Stand., 4 (1964), p. 20
- 5) C. P. LAPORTE: Technical Document News, No. 1752-30, (1967)
- 6) たとえば, 益田森治: 深絞の塑性学, (1952), p. 137 [小峰工業出版社]
- 7) たとえば, A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, 宮本訳: 構造材料の強度と破壊, 1(1970), p. 129 [培風館]
- 8) H. LIEBOWITZ: Fracture, vol. 1 (1968), p. 331 [Academic Press]
- 9) 横田孝三, 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 特公昭 50-5646
- 10) E. H. PHELPS and R. B. BEARS: 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1962), p. 319
- 11) F. W. SCHALLER, T. E. SCHMID and E. SNAPE: Sheet Metal Ind., 49(1972), p. 621
- 12) たとえば, 大谷南海男: 鉄と鋼, 60(1974), p. 138
- 13) エリ. エス. モローズ, ベ. ベ. チェチューリン, 日ソ通信社訳: 金属の水素脆性, (1967), p. 13
- 14) M. SMIALOWSKI: Hydrogen in Steel, (1962), p. 25 [Percamon Press]
- 15) N. J. PETCH: JISI, 182(1956), p. 389
- 16) J. P. BRESSANELLI and A. MOSKOWITZ: Trans. ASM, 58(1965), p. 499
- 17) 住友秀彦, 荒川基彦, 沢谷精, 大岡耕之: 鉄と鋼, 60(1974), p. 311
- 18) 蒲池一義, 谷昇, 田中俊男: 材料, 24(1975), p. 29
- 19) G. H. EICHELMAN and F. C. HALL: Trans. ASM, 45(1953), p. 77
- 20) F. B. PICKERING: Toward Improved Ductility and Toughness, (1971), p. 9
- 21) 星野和夫: 鉄と鋼, 62(1976), S 362
- 22) W. P. REES, P. B. HOPKINS and H. R. TIPLER: JISI, 177(1954), p. 93
- 23) C. E. LACY and M. GENSAMER: Trans. ASM, 32 (1944), p. 88
- 24) 星野和夫, 西村正博: 未発表
- 25) たとえば, 金属便覧 (日本金属学会編), (1962), p. 448, [丸善]
- 26) 恵藤文二, 桑原達朗, 鈴木功夫, 吉田正志: 鉄と鋼, 61(1975), S 530
- 27) 星野和夫: 塑性と加工, 16(1975), p. 993
- 28) 藤岡外喜夫, 星野和夫, 伊東健次郎, 井川孝: 特開昭 49-130309, US Patent No. 3910788, British Patent No. 1419736

* この現象は Fig. 5 の SUS305 の α 破断現象として現われている。