

# ステンレス鋼の置割れに及ぼす加工条件と時効条件の影響

論 文

野原清彦\*・渡辺健次\*<sup>2</sup>・小野 寛\*<sup>2</sup>・大橋延夫\*

## Effect of Deep Drawing and Subsequent Aging Condition on Delayed Cracking of Stainless Steel

Kiyohiko NOHARA, Kenji WATANABE, Yutaka ONO, and Nobuo OHASHI

### Synopsis :

The effects of the conditions of deep drawing and subsequent aging treatment upon a delayed cracking of meta-stable austenitic stainless steel sheets are studied. The incubation time for the initiation of cracking is measured at various aging temperatures and in the various atmospheres. The results are summarized as follows :

(1) A relation between aging temperature and incubation aging time is represented by a "C-curve" with an asymmetrical form. Consequently, the "nose" where the delayed cracking takes place most quickly is found on each C-curve.

(2) With either lowering of deep drawing temperature or increasing of deep drawing ratio, the C-curve moves toward the region of higher aging temperature and shorter incubation time, showing the expansion of the area where the delayed cracking is induced.

(3) The C-curve is markedly affected by the kind of lubricant used for drawing and the method of removing it after drawing as well as aging atmosphere. This suggests the significance of a certain chemical reaction on the surface of the drawn cup to the delayed cracking phenomena.

(4) The temperature dependence of the incubation time has been studied on assumption that the delayed cracking is initiated when the concentration of diffusing atoms of a certain element at some special microstructure site reaches a critical value. As a result, the apparent activation energy for delayed cracking is estimated to be about 13 kcal/mol, which is approximate to that of the activation energy for the volume diffusion of hydrogen in  $\gamma$  phase of type 304 stainless steel. Then it is suggested that the diffusion of hydrogen also makes a significant contribution toward the delayed cracking phenomena of meta-stable austenitic stainless steel.

### 1. 緒 言

準安定オーステナイトステンレス鋼を深絞り加工すると加工後に遅れ破壊を生ずる場合がしばしばあり、これを置割れ、時期割れもしくは時効割れなどと呼んでいる。近年、極深絞り用途に本鋼が多用されるようになるにしたがい、このような遅れ破壊現象が成形限界を左右する因子の一つとして重要視されるようになってきた。すなわち、絞り割れ限界絞り比が置割れ発生限界絞り比よりも小さい場合は問題ないが、逆に前者が後者より大きい場合は、いわゆる成形限界絞り比は絞り割れ限界絞り比に等しくなく、それより小さい置割れ発生限界絞り比になつてしまうのである。

このようなステンレス鋼の置割れに関する研究結果は、SCHALLER ら<sup>1)</sup>によるものを始めとして幾つか報告

されている<sup>2)~7)</sup>。これらは、成分もしくはオーステナイト安定度の影響<sup>3)~6)</sup>、残留応力の効果<sup>2)4)</sup>、 $\alpha'$  マルテンサイトの生成<sup>2)6)</sup>、熱処理の影響<sup>1)2)6)</sup>など、置割れと密接な関連を有する要因について調べたものであるが、置割れの発生にはこのほかの要因として加工条件ならびに加工後の時効条件が重要な寄与をなすものと考えられる。事実、SCHALLER ら<sup>1)</sup>は加工速度の、住友ら<sup>2)</sup>はブランク径としわ押さえ力の、また佐賀ら<sup>7)</sup>は時効雰囲気の影響について調査を行つている。本報告では、加工条件として加工温度、潤滑剤の種類及びその除去法をとりあげ、種々の絞り比でそれらを変化させるとともに、時効条件として温度と雰囲気をとりあげ、置割れ発生の潜伏時間の温度依存性について検討した。さらにその際、時効処理する前の絞り成形品の保持条件の影響も調べた。これらの点は、置割れ影響因子として重要であるに

昭和51年10月本会講演大会にて一部発表 昭和56年4月14日受付 (Received Apr. 14, 1981)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of the material used, where  $Md_{30}$ , B.H. and G.S.N. are austenite stability, hydraulic bulge-formed height and grain size number, respectively.

C	N	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O	$Md_{30}$
0.120	0.018	0.75	1.02	0.022	0.005	7.35	17.36	0.0059	21.1°C
Hv	PS (kg/mm <sup>2</sup> )	TS (kg/mm <sup>2</sup> )	El (%)	n	r	Er (mm)	CCV (mm)	B.H. (mm)	G.S.N.
193	29.1	76.8	59.4	0.67	1.05	15.0	26.6	39.1	8.3

もかかわらずまだ十分明らかにされていない。

## 2. 供試材及び実験方法

### 2.1 供試材

供試材としては板厚 0.5 mm の準安定オーステナイトステンレス規格鋼 SUS 301 を使用した。その化学組成ならびに材料試験値を Table 1 に示す。ここにオーステナイト安定度指標  $Md_{30}$  は、筆者ら<sup>8)</sup> が ANGEL の式<sup>9)</sup> を修正した式で計算した値である。

### 2.2 実験方法

絞り成形には直径 33 mm の平底円筒型を用いた。ポンチ及びダイス肩半径はそれぞれ 4.5 mm 及び 3.5 mm、絞り速度は約 60 mm/min である。ブランクは打ち抜き型で打ち抜き、せん断のかえりをペーパー研磨によつて除去した。

加工条件は以下のように制御した。まず加工温度の影響を調べるために、エリクセン社製 30 t 万能自動エリクセン絞り成形試験機を恒温室に入れ、所定温度に温度調節計をセットしてから 24 h 放置し、室温、試験機、成形工具、潤滑剤、供試材のすべてが設定温度に達し、かつ十分な恒温保持状態になるのを待つて成形実験を行った。加工温度は -10, 5, 15, 30, 40°C と変化させた。次に潤滑剤及びその除去方法の影響を調べるために条件を以下のように選んだ。すなわち、潤滑条件として無潤滑と潤滑剤使用の両条件を採用し、後者については油性潤滑剤としてマシン油と高粘度油 (#660 と記す)、そして固形潤滑剤としてグラファイトグリースとステンレス鋼用水溶性潤滑剤 (JW #800 と記す) をそれぞれ用いた。さらに潤滑剤を除去しない場合と除去する場合の両条件を採用し、後者については除去剤として布、エチルアルコール、アセトン及び 1-1-1 トリクロロエタン (トリクレン) を用いた。以上の絞り成形に際して、絞り比の影響をみるために円ブランクの寸法を変え、絞り比を 1.9, 2.0 及び 2.2 の 3 水準に変化させた。これら絞り成形を行った試料を直ちに次の時効処理に供した。

置割れは絞り成形後の時効条件の影響を受ける。それを次の三つの観点から検討した。まず置割れの動的挙動を調べるため絞り成形後の試料をシリコン油中に浸漬

し、媒体の温度を室温から 130°C の間にわたつて種々変化させ、各温度で成形品に置割れが発生するまでの潜伏時間を測定した。媒体の温度制御には通常のウォータースパスを用い、また成形品の巨視的観察と置割れ発生に伴う可聴音の計測の両法を併用することにより潜伏時間の測定を行った。次にこの時効処理に際して、時効雰囲気 (媒体) の影響を調べるため、上記シリコン油以外に水及びエチルアルコールを用いた。そしてこれら媒体の温度を種々変化させ、シリコン油の場合と同様に置割れ発生潜伏時間の温度依存性を求めた。

以上の時効処理実験は、絞り成形ならびにその後の潤滑剤の除去後直ちに行つたが、さらに成形後 (潤滑剤除去後) 時効処理を行うまでの保持条件が置割れ現象に及ぼす影響について次のような方法で実験した。すなわち、保持条件として温度、時間及び雰囲気 (媒体) が後続の時効処理における置割れ発生に与える効果を判別できるように (1) 液体窒素中 (-196°C) で成形直後から 1000 min にわたつて保持、(2) ドライアイス・エチルアルコール中 (-78°C) で成形直後から 1000 min にわたつて保持、(3) 氷水中 (0°C) で成形直後から 1000 min にわたつて保持、(4) 0°C に温度制御したエチルアルコール中に成形直後から 30 min にわたつて保持、(5) 同じく 0°C に温度制御した空気中に成形直後から 1000 min にわたつて保持、(6) そしてこれらのほかに室温 (23°C) 空気中にも成形直後から 60 min にわたつて保持した。したがつて保持温度の効果は (2) と (4) もしくは (5) と (6) (及び (1)) の比較により、保持時間の効果は (1) ~ (6) のすべてにおいて、また保持雰囲気 (媒体) の効果は (3), (4), (5) の比較により、それぞれ判別することができる。なお (4) と (6) の条件ではそれぞれ上記した保持時間 30 min 及び 60 min の保持で置割れを発生したため、この 2 条件についてはその後の時効処理は行わなかつた。このように本供試材の絞り成形に際しては、空気中の自然放置によつて置割れが発生する。

絞り成形後、成形品に生じたマルテンサイト相の測定は西独 Helmut 社製フェライト含有量測定器 (フェライトスコープ) を用いて行つた。この測定器は磁気誘導

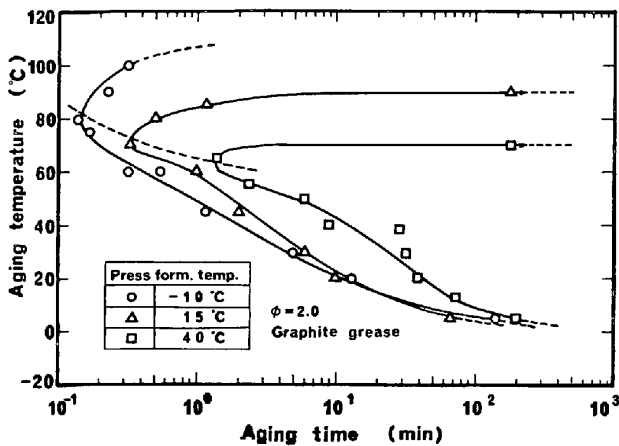


Fig. 1. Relation between aging temperature and aging time for the occurrence of delayed cracking of cups which are drawn at temperatures of -10, 15 and 40°C with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 2.0 and graphite grease as lubricant.

法に基づいてフェライト相を定量するもので、あらかじめ何種類かの標準試料（加工によつてマルテンサイト量を変化させた SUS 301 鋼）のマルテンサイト相体積率を板の集合組織を考慮に入れながら X 線法により解析定量した検量線を用いることによつて、100% までのマルテンサイト変態量を非破壊状態で測定することができる。

### 3. 実験結果

#### 3-1 加工温度ならびに時効処理温度の影響

Fig. 1 に絞り比 2.0, しわ押さえ力 1 t と一定にし、潤滑剤にグラファイトグリースを用い、それを布で除去するという条件のもとで、成形温度を -10, 15 及び 40 °C と変えて絞り成形し、成形後（温）水中に浸漬時効処理して求めた置割れ発生温度-潜伏時間曲線を示す。なおこのように成形温度と時効処理条件の関連の下に置割れ傾向を調べた報告例は見あたらない。

Fig. 1 から時効処理温度の影響として次のことがわかる。①時効温度-潜伏時間曲線はほぼ C 型の形態をなす。したがつて、もつとも置割れを生じやすい時効温度（C 曲線の“鼻”と記す）が存在する。時効処理温度が約 100°C より高いか、あるいは逆に約 0°C より低ければ置割れは発生せず、したがつて時効温度-時間平面が置割れ発生領域と置割れ非発生領域に 2 分割される。②この C 曲線を詳細にみると、鼻を通つて時間軸に平行な直線に対して非対称な形状を呈しており、鼻よりも高温側におけるほうが潜伏時間の温度依存性が大きい。そして鼻の直下の温度領域で若干高温側に凸の形状をなしている。SCHALLER らは AISI 201 鋼について置割れ発生

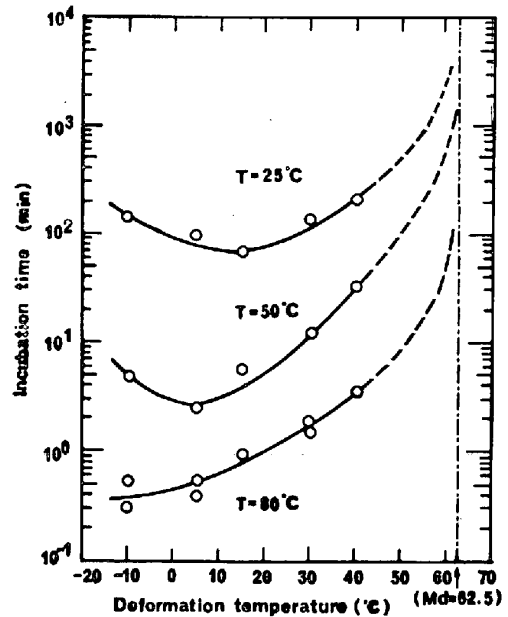


Fig. 2. Relation between incubation time for the generation of delayed cracking and drawing temperature of the material at various aging temperatures ( $T$ ).

潜伏時間を種々の温度で求めているが、Fig. 1 のような C 型の曲線は得ていない。以上の諸点については後に考察する。

同じく Fig. 1 から加工温度の影響として次の諸点を指摘することができる。①加工温度が低下するにつれて C 曲線が拡大し、それによつて区画される置割れ発生領域も増大する。②加工温度が低くなるほど鼻の位置が高温短時間側に移行し、①の現象と相まつて他の条件がまったく同じであつても置割れ感受性が増大することが明白に認められる。③鼻の位置よりも時効温度が高い領域では置割れの発生に対する加工温度の影響がはなはだしい。一方、鼻の位置よりも時効温度の低い領域では時効温度の低下につれて加工温度の影響は小さくなり、時効温度がおよそ 5°C 以下では Fig. 1 の実験範囲内では潜伏時間に対する加工温度の影響はほとんどみられなくなる。またこの低温領域では、加工温度がより高い場合のほうがむしろ潜伏時間が長くなつて、高温時効における結果と対比すると傾向が逆転する徴候があるようである。

この間の事情をさらに明確にするために、加工温度による置割れ発生潜伏時間の変化の詳細を示したのが Fig. 2 である（絞り比 2.1, しわ押さえ力 0.5 t, グラファイトグリース潤滑, 布洗浄）。これによれば、時効温度が 80°C の場合は加工温度の低下につれて潜伏時間が単調に減少するが、時効温度が 50°C と 25°C の場合は潜伏時間-加工温度曲線は極小を有するようになり、たとえ

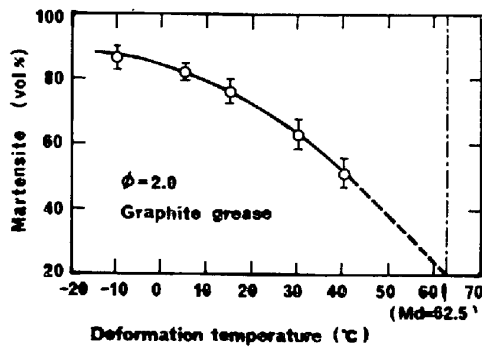


Fig. 3. Change in the volume fraction of martensite induced at the edge of cup with drawing temperature when the specimen is drawn with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 2.0 and graphite grease as lubricant.

ば加工温度が  $-10^{\circ}\text{C}$  におけるほうが  $-5^{\circ}\text{C}$  もしくは  $5^{\circ}\text{C}$  の場合よりも潜伏時間が若干長くなっている。すなわち、みかけ上加工温度と時効処理温度の間には交互作用が存在するというわけで、このことは置割れ現象は単にマルテンサイトの変態や水素の拡散集合などの単一の事象では説明するのが難しい複雑なものであることを暗示している。なお、本供試材の Md 点は  $62.5^{\circ}\text{C}$  であり(次図参照)、この温度以上での絞り成形ではマルテンサイト変態は生じないので置割れも発生せず、したがって潜伏時間は無限大となる。

置割れが単にマルテンサイト発生量だけでは説明できないことの一つの例証として、成形温度とカップ縁部に発生したマルテンサイト変態量測定結果の関係を Fig. 3 に示す。加工温度の低下につれてマルテンサイト量は単調に増加していることが明らかである。すなわち、置割れが単にマルテンサイト発生量のみ依存しているのであれば Fig. 2 のような極値を有する変化はしないはずである。実体は不明であるが、加工温度と時効温度の間に何らかの相関効果が存在しているであろう。なおこの条件における本供試材の Md 点、すなわち加工によつてマルテンサイトを発生しない最低温度は、図示のとおり  $62.5^{\circ}\text{C}$  である。また水素の拡散集合の寄与については後述する。

以上の結果から、加工温度の置割れに対する影響は大きく、比較的高温で保持(時効)された場合には高温での加工が割れ防止に著効があるといえる。しかし、比較的低温の室温付近で保持(時効)される場合は、多少高温で加工してもたいして割れ防止に効果があるとはいえない(もちろんその材料の Md 点以上の温度での高温加工を行えば、その後いかなる温度で保持(時効)されようとも置割れが生ずるおそれはない)。

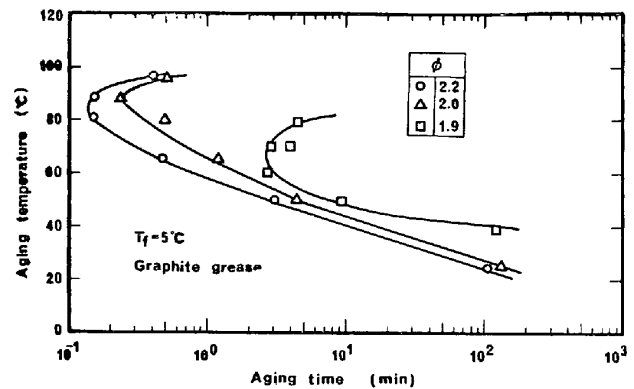


Fig. 4. Relation between aging temperature and aging time for the occurrence of delayed cracking of cups which are drawn with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 1.9, 2.0 and 2.2 at  $5^{\circ}\text{C}$  of drawing temperature ( $T_f$ ) under graphite grease lubrication.

Table 2. Incubation time at  $30^{\circ}\text{C}$  and  $60^{\circ}\text{C}$  aging for the occurrence of delayed cracking when the material is drawn with various kinds of lubricants.

No.	Lubricant	Incubation time	
		at $60^{\circ}\text{C}$ (s)	at $30^{\circ}\text{C}$ (min)
1	Non-lubrication	105, 110	110, 102, 105
2	Machine oil	60, 65	65, 50
3	#660	105, 120, 115	200, 230
4	JW #800	35, 20, 45	30, 23, 25
5	Graphite grease	70, 60, 80	34, 33, 40

\*  $T_f = 23^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 2.0$ , Pre-aging: liq.  $\text{N}_2$ , Lubricant: removed by cloth

### 3.2 絞り比ならびに潤滑剤とその除去法の影響

Fig. 4 に加工温度  $5^{\circ}\text{C}$ 、しわ押さえ力  $1\text{ t}$  と一定にし、潤滑剤にグラファイトグリースを用い、それを布で除去するという条件のもとで、絞り比を 1.9, 2.0, 2.2 と変えて絞り成形し、成形後直ちに(温)水中に浸漬時効処理を行つて求められた置割れ発生温度-潜伏時間曲線を示す。なおこのように絞り比と時効処理条件を関連づけて置割れ性を調べた実験例も見あたらない。この結果によれば、絞り比のいかにかわらず Fig. 1 の結果と同じく C 曲線で表される関係が存在することがわかる。そして、この C 曲線は、絞り比が増大するにつれ高温短時間側に移行し、割れ発生領域が拡大している。この事実は、Fig. 1 に示した加工温度低下時の結果と類似している。絞り比が 2.2 の場合、鼻の位置に相当する時効温度  $80^{\circ}\text{C}$  付近では 10s たらずで割れが発生する。絞り比が 2.0 でも鼻の位置の条件では 15s 程度で割れが発生するが、それが 1.9 になると鼻の位置における潜伏時間はいつきよに 150s にも延び、その温度も  $65^{\circ}\text{C}$  程度に低下する。この結果から絞り比の影響もかなり大きく、とくにその値が 1.9 と 2.0 の間で割れの潜伏曲線の様相が大きく変化し、鼻の近傍でそれが顕著に現

れることがわかる。また鼻よりも高温域において潜伏時間の増加が著しいばかりでなく、鼻よりも低温域のとくに 50°C 以下の温度領域においても同様の結果が示されたのは、Fig. 1 の加工温度の場合と比較して若干の相違点ということができよう。

次に、潤滑条件以外のプレス加工条件がまったく同じでも、潤滑剤の種類によつて置割れの発生が左右されるか否かは実用的見地からも興味もたれる点である。このことを調べた実験結果を Table 2 に示す。これは、加工温度 23°C、絞り比 2.0、しわ押さえ力 1 t と一定にし、潤滑剤の除去を布で行うという条件のもとで、潤滑条件を無潤滑（すなわち金属接触状態）、油性潤滑剤のマシン油及び #660 潤滑、固形潤滑剤のグラファイトグリース及び JW #800 と変えて絞り成形し、成形後 30°C 及び 60°C の（温）水中に浸漬時効処理して求められた潜伏時間を示したものである。この場合、各潤滑条件につきそれぞれの時効温度で 2～3 個ずつ成形品を作製し測定に供した。Table 2 によれば、時効温度 60°C の場合、無潤滑条件における潜伏時間は 100 s ほどである。#660 潤滑ではこれとほとんど差がないが、マシン油またはグラファイトグリース潤滑では潜伏時間がかなり短くなる。またステンレス鋼のプレス加工に多用される水溶性固形潤滑剤 JW #800 ではそれが無潤滑条件の数分の 1 に減少し、割れ感受性が著しく大きくなることがわかる。以上のように、他の条件が同じであつても潤滑条件によつて置割れ感受性が異なることが明らかに認められ、横田ら<sup>10)</sup>及び佐賀ら<sup>11)</sup>が示唆しているように、き裂始点をアノード反応に求めるのも一理あるといえよう。あるいは荒川ら<sup>12)</sup>が推測しているように、潤滑剤に含まれる塩素がプレス加工中に鉄と反応して水素を生ずる可能性も考えられよう。いずれにしても潤滑条件が置割れ現象に及ぼす影響についての機構解明は今後の課題であるが、Table 2 によれば液状潤滑剤と固形潤滑剤の相違は明りようでない反面、水溶性潤滑剤は油性潤滑剤よりも材料の置割れ感受性を増す傾向があり、プレス加工の実施に際しては潤滑性能とならんで置割れ感受性の面でも潤滑条件の選定に留意する必要がある。

またプレス加工後の潤滑剤の除去方法が置割れの発生に影響するとしたら実用上問題となるので、この点を調べるための実験を行つた。結果を Table 3 に示す。これは加工温度 23°C、絞り比 2.0、しわ押さえ力 1 t と一定にし、固形潤滑剤のグラファイトグリースを用いるという条件で絞り成形を行い、潤滑剤を布洗浄、エチルアルコール洗浄、アセトン洗浄、1-1-1 トリクロロエタン洗浄などの方法で除去し（除去しない場合も含む）、そ

Table 3. Incubation time at 30°C and 60°C aging for the occurrence of delayed cracking when the lubricants used in drawing are removed with various solvents.

No.	Material	Incubation time	
		at 60°C (s)	at 30°C (min)
1	Non-removing	110, 120, 100	60, 65
2	Cloth	70, 60, 80	35, 33, 40
3	Ethanol	60, 65	25, 20
4	Acetone	60, 60, 70	28, 30
5	Trichlene	100, 125, 130	63, 70, 72

\*  $T_f=23^\circ\text{C}$ ,  $\phi=2.0$ , Pre-aging : liq.  $\text{N}_2$ , Lubricant : graphite grease

の後 30°C 及び 60°C の（温）水中に浸漬時効処理して求められた置割れ潜伏時間を示したものである。Table 3 によれば、グラファイトグリース潤滑における絞り加工後の潤滑剤除去方法が置割れに対して明らかに影響することが示された。洗浄を行わずにグラファイトグリースを付着したまま時効すると、60°C 時効で約 110 s、30°C 時効で約 60 min で割れが生ずるのに対して、布、エチルアルコールもしくはアセトン洗浄を行うと、いずれの時効温度条件においても潜伏時間はほぼ半減し、置割れ感受性が増大する。これに反して、1-1-1 トリクロロエタン洗浄の場合は、除去を行わない場合に比べて潜伏時間はむしろ若干長めとなつた。このように置割れは材料の微妙な表面状態にも左右されやすい複雑な現象であることが知られる。同時にこの事実は、潤滑剤除去方法がプレス加工の実際の場において注意しなければならない因子となることを示している。

### 3.3 時効処理前保持条件と時効雰囲気の影響

これまで示した結果は、絞り成形後の成形品を時効処理して得られたものであるが、現実にステンレス材料がプレス加工後に置かれる環境条件は必ずしも一定であるとはいえず、温度、時間、雰囲気などが種々変化することが多い。そこで、置割れ現象解明の一助となることをも期待して、最終の時効処理条件を一定にし、絞り成形後の時効処理前保持条件を種々変えて、本現象に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。すなわち、加工温度 23°C、絞り比 2.0、しわ押さえ力 1 t と一定にし、潤滑剤にグラファイトグリースを用い、それを布で除去するという条件のもとで絞り成形を行い、ついで液体窒素（-196°C）及びドライアイスアルコール（-78°C）中での冷凍保持、0°C に保つた氷水、エチルアルコール及び空気中での同一温度下異種雰囲気中の保持、それに室温（23°C）の空気中保持と、時効前保持条件を種々変化させ、所定時間保持後 60°C の温水中に浸漬時効処理して求められた潜伏時間を示したものである。

この図によれば、低温の液体窒素またはドライアイス

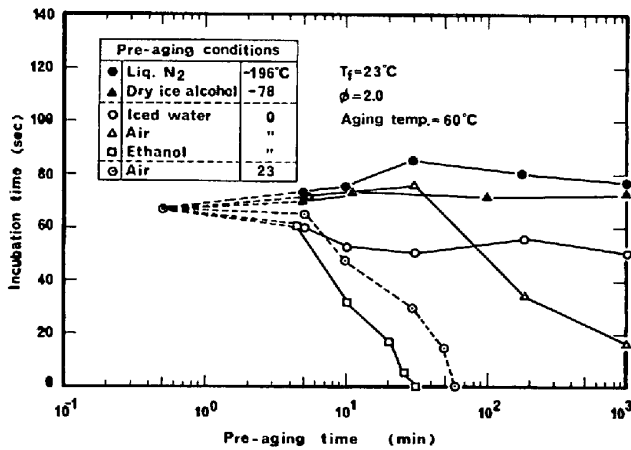


Fig. 5. Effect of pre-aging condition on incubation time for delayed cracking at 60°C in water when the material is drawn at 23°C with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 2.0.

アルコール保持の場合、すくなくとも 1000 min までは潜伏時間はまったく影響を受けない。すなわち、絞り成形後直ちに 60°C 温水中で時効処理したときの潜伏時間は図示のように約 70 s 程度であるが、上記いずれの雰囲気中で時間を変えて冷凍保持しても潜伏時間は 70~80 s 程度で変わらない(液体窒素中に保持した場合のほうがドライアイスアルコール中に保持した場合よりもやや潜伏時間が長い傾向がみられる)。この結果は低温保持によつて置割れの進行が抑制されることを示すもので、液体窒素とドライアイスアルコール保持の結果の相違が意味のあるものとすれば、前者の保持温度がより低いことに関連しているものとみなせよう。SCHALLER<sup>1)</sup>は、AISI 201 鋼を絞り成形直後に液体窒素中に低温保持すると空气中室温での置割れ潜伏時間が短くなるとし、この原因をオーステナイト相とマルテンサイト相の熱収縮の差異による割れ起点誘発作用にあると推定している。しかし本実験結果はかれらの得た結果とは異なり、むしろ低温に保持するほど置割れの発生が抑制されることを示唆している。この冷凍処理温度の効果は、ドライアイスアルコール保持 (-78°C) と 0°C のエチルアルコール保持の結果ならびに 0°C 及び 23°C (室温) での空气中保持の結果をそれぞれ比較することにより一層明瞭となる。前者のアルコール中保持の場合についていえば、0°C 保持では 270 s で、-78°C 保持との間に潜伏時間の差がみられ、保持時間の増加とともに潜伏時間は急激に短くなる。そして約 30 min の保持で潜伏時間は 0 分となる。すなわち時効処理前保持の間に置割れが生ずることとなる。後者の空气中保持の場合も事情はほぼ同様である。

また冷凍保持温度が同じでも雰囲気の影響が存在する

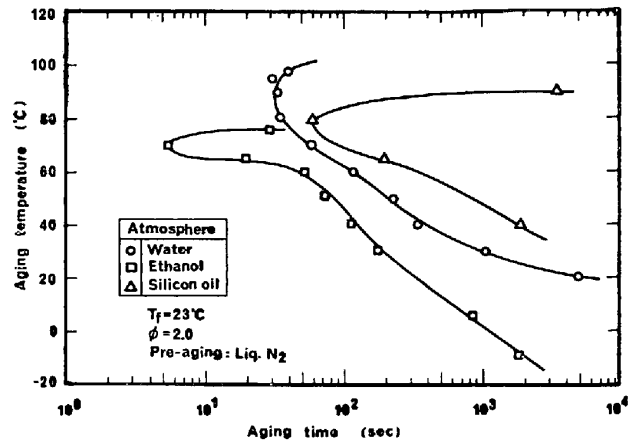


Fig. 6. Relation between aging temperature and aging time for the occurrence of delayed cracking of cups which are drawn at 23°C of press forming temperature ( $T_f$ ) with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 2.0, pre-aged in liquid nitrogen and then aged in various aging atmospheres.

ことが、0°C 保持の氷水、エチルアルコール、空気、3 者を比較することによつて知られる。すなわち、氷水よりも空气中保持のほうが時効前保持時間が約 100 min までの場合潜伏時間は短く、約 100 min 以上では逆に長くなっている。また、アルコール保持を行うとさらにこれが短縮される。

以上のように、時効処理前保持温度、時間、雰囲気によつて時効過程での置割れ現象が左右されることが明らかになったが、-78°C 以下の低温保持の影響をほとんど受けないことは、SCHALLER<sup>1)</sup>の示唆、すなわち  $\gamma$  相と  $\alpha'$  相間の熱収縮の差に起因する残留応力の増加による効果は、あつたとしても非常に小さく、むしろ水素の拡散集合や表面吸着反応などの寄与のほうがはるかに大きいことを暗示している。

次に、置割れが時効雰囲気の影響を受けるであろうことは、前述の潤滑剤の除去法や時効前保持条件に関する結果及びその他の実験結果<sup>11)13)</sup>からも推察されるが、ここでは絞り成形後(温)水、エチルアルコール及びシリコン油浴中に浸漬時効し、時効雰囲気による置割れ潜伏時間の時効温度依存性の相違について調べた。Fig. 6 に結果を示す。これは、加工温度 23°C、絞り比 2.0、しわ押さえ力 1 t と一定にし、潤滑剤にグラファイトグリースを用い、それを布で除去するという条件のもとで絞り成形を行つて求められたものである。Fig. 6 によれば、時効雰囲気の影響が明らかに認められる。エチルアルコール雰囲気の C 曲線がもつとも短時間側に位置し、シリコン油のそれがもつとも長時間側に位置し、(温)水中のはその中間に位置している。エチルアルコールの C 曲線の形態は、他に比べていくぶん異なつた様相を呈し

ており、鼻が非常にシャープなこと、鼻より高温側で置割れ感受性が急激に鈍化すること、その反面氷点下でも依然として置割れ感受性が存在することなどの特徴がある。このようにアルコール雰囲気中でとくに置割れ感受性が鋭くなる現象は Fig. 5 でもみられたが、その原因としては、OH 基やH原子が成形品の表面に吸着して表面エネルギーを下げ、その結果  $\alpha'$  マルテンサイト相の原子の結合が切られてクラックの発生起点になることが想像される。また、上述のような時効雰囲気の影響が生ずるその他の原因としては、き裂開始点におけるアノード反応もしくは水素の含有・透過のしやすさの相違をあげることができよう。

#### 4. 考 察

置割れの発生には上述したような加工条件や種々の外的因子が関与しているが、いずれの条件下でも割れ発生のための潜伏時間が存在し、しかもそれが明白な(時効)温度依存性を示す。このことは、置割れ発生の基本的な影響因子として、 $\alpha'$  マルテンサイト相の生成ならびに引張残留応力の存在が必須であることは論をまたないが、このほかに何らかの rate process が同時に支配因子として作用していることを示唆している。このメカニズムに関与しているのは、実験結果からみて特定原子の拡散現象であると推察される。そして置割れの潜伏時間を左右する温度領域が室温程度であることから、この特定原子は C, N, H など容易に拡散しやすい侵入型のものである可能性が強い。光輝焼鈍すると置割れが促進されること<sup>2)</sup>、オーステナイトステンレス鋼に水素を電解チャージすると脆化現象を生じ表面割れを誘発しやすいこと<sup>14)</sup>、置割れ防止のための熱処理条件がステンレス鋼の水素脆化除去の条件と一致すること<sup>1)</sup>、などの事実を考慮すると、とくにHの可能性が大きいと考えられる。そこで、本実験で得られた時効温度-時効時間曲線から、原子の拡散のみかけの活性化エネルギーを求め、置割れ発生原因について検討してみた。

非定常拡散流に関する Fick の第2法則は、 $C$ を拡散原子の濃度、 $t$ を拡散時間、 $X$ を拡散距離、 $D$ を拡散係数とすると次式で示される。

$$\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial X^2) \dots \dots \dots (1)$$

これを  $t=0$  のとき ( $X=0, C=C_0$ ) 及び ( $X>0, C=0$ ) なる初期条件で解くと、非定常拡散流の通常解として次式が得られる ( $\pi$ : 円周率,  $\eta$ : 変数)。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{X}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right\} \equiv C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots \dots \dots (2)$$

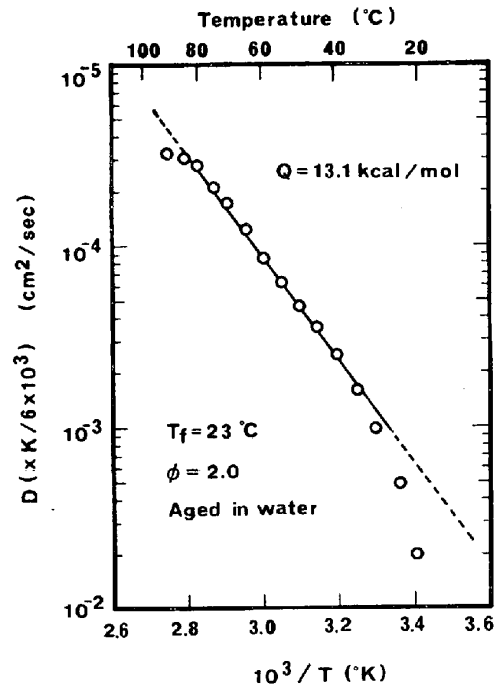


Fig. 7. Aging temperature ( $T$ ) dependence of diffusion coefficient ( $D$ ) of a certain kind of element relating to incubation time for delayed cracking when the material is drawn at  $23^\circ\text{C}$  of press forming temperature ( $T_f$ ) with the drawing ratio ( $\phi$ ) of 2.0 and aged in water, showing the apparent activation energy to be calculated 13.1 kcal/mol.

(2)式において、成形体表面から一定距離、 $X=X'$ 、における拡散原子の濃度が一定値、 $C=C'$ 、に達したときに置割れ現象が発生するものと仮定すると ( $X'$  及び  $C'$  の値は材料や加工条件によつて異なると考えられるが、同一材料を同一加工条件で加工した成形体については時効条件によつて異ならないとしてよいであろう)、 $X'/2\sqrt{Dt} = \text{const}$ 、となるから

$$D(T) = \text{const}/t \equiv K/t \dots \dots \dots (3)$$

したがつて、時効温度-時効時間曲線 ( $C$  曲線) 上の種々の温度における置割れ発生潜伏時間から、この原子の拡散のみかけの活性化エネルギーを求めることができよう。

Fig. 7 は、グラファイトグリース潤滑により室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) で絞り比 2.0 の加工を施した成形品を種々の温度の水中で時効した結果から求めた  $D(T)$  ( $\equiv K/t$ ) と時効温度 (絶対温度で表示) の逆数、 $1/T$ 、の関係を示したものである。約  $80^\circ\text{C}$  以下の温度範囲 (室温付近以下を除く) では  $D(T)$  は  $1/T$  に対し直線関係を示し、

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/kT) \dots \dots \dots (4)$$

なるアレニウス型の関係が成立することがわかる。ここに  $D_0$  は振動数項、 $Q$  は活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数である。Fig. 7 から  $Q=13.1$  kcal/mol なる

Table 4. Apparent activation energy ( $Q$ ) for the delayed cracking in various experimental conditions, where  $T_f$  is drawing temperature and  $\phi$  is drawing ratio.

Conditions		$Q$ (kcal/mol)
$T_f$	-10°C	18.1
	15	17.7
	40	12.1
$\phi$	2.2	14.2
	2.0	13.4
	1.9	—
Aging atmosphere	Water	13.1
	Ethanol	9.4
	Silicon	(15.4)

Table 5. Activation energy for hydrogen diffusion in austenitic stainless steel measured by a few investigators using radio isotope of hydrogen.

Investigator	Year	Material	Temp.	$Q$ (kcal/mol)
K.F. CHANEY G.W. POWELL	1970	SUS 304	100~ 300°C	13.6
J.H. AUSTIN T.S. ELLEMAN	1972	SUS 304 SUS 316	25~ 222°C	14.0
M.R. LOUTHAN J.A. DONOVAN G.R. CASKEY	1975	SUS 304L	>100°C	12.9
R.D. CALDER T.S. ELLEMAN K. VERGHESE	1973	SUS 304 SUS 316	-78~ 185°C (G.B.Dif.)	10.4

値が得られた。このように求めたみかけの活性化エネルギー  $Q$  の値を実験条件ごとにまとめたのが Table 4 である。絞り比  $\phi=1.9$  の場合は  $D(T)$  と  $1/T$  間の直線性が悪く測定値が求められず、またシリコン油の場合は測定点が少なく、信頼性に問題があるので参考値として値を示した。Table 4 から  $Q$  は 9.4~18.1 kcal/mol の範囲にわたっているが、13 kcal/mol 前後の値が多い。このような値は、鋼中拡散原子のなかでも置換型原子ではありえず、さらに侵入型原子のなかでも C や N の値としては小さすぎ、H の拡散に比定される可能性が強い。

そこで種々の研究者によつて拡散の実験から求められたオーステナイトステンレス鋼中の H の拡散の活性化エネルギーの値を Table 5 に示す<sup>15)~18)</sup>。いずれも水素の放射性同位元素トリチウムを使用して得られた結果で、CHANEY ら<sup>15)</sup>以下3件は体積拡散、CALDER ら<sup>18)</sup>の研究は粒界拡散に関するものである。 $\alpha'$  マルテンサイト相中での拡散は  $\gamma$  相中より容易なので、H の拡散過程を律速することにならないと考えられるから、置割れの実験から求められた  $\alpha'$ ,  $\gamma$  の 2 相混合状態での反応の活性化エネルギーとトリチウムの実験から求められた  $\gamma$  相中の H の拡散の活性化エネルギーとは互いにはほぼ一致しているといつてよいであろう。もちろん、これだけから H のみが置割れ現象を支配しているとはいえないが、ここに得られた結果は、すくなくとも C 曲線の鼻より低

温の領域では H の拡散が重要な役割を演じていることを実証する有力な実験事実であるといえよう。

緒言にもしたように、置割れの発生には本実験でとりあげた因子も含めて、種々の外的及び内的因子が関与しているが、それらの因子は結局は  $\alpha'$  マルテンサイト、残留応力、水素、そして応力腐食割れと同様な電気化学的反應などの寄与に帰着するものと考えられる。そして、本実験におけるように、時効温度のみを変化させた条件では  $\alpha'$  マルテンサイト及び残留応力にはまったく変化はなく、またすくなくとも水中雰囲気に関する限り電気化学的環境にもとるに足るほどの変化はないと考えられるにもかかわらず、置割れ潜伏時間が著しく変化し、その結果 Table 5 のように加工温度や絞り比が異なつても水素の拡散の場合とほぼ同等の活性化エネルギーが得られた事実は、水素の拡散が置割れの発生に重大な寄与を果たしていると考えざるを得ない。

しからばこの水素がいかなる微視的メカニズムのもとにクラックの発生を起こさせるかは今後の研究にまたなければならぬ。しかし一つの可能性として、絞り加工に伴う  $\alpha'$  相の発生により加工前の  $\gamma$  単相状態より総体的に水素の溶解度が減少し、しかも拡散によつてそれが容易に  $\alpha'$  と  $\gamma$  の相境界に移動集積して分子化し、大きな内圧が発生するために、比較的強度の弱い相境界領域にクラックの発生をもたらすことが考えられる。また、もう一つの可能性として、V の水素脆化が V の水素化物の生成・成長によつて説明され得たように<sup>19)</sup>、加工を受けた 2 相組織内に水素の拡散によつて水素と金属原子との間にある結合状態が生じ、このような脆弱な部分が残留応力の存在下でクラックの起点になることも考えられよう。いずれにしても詳細な検討を要する問題である。

なお、時効温度-時効時間関係を示す C 曲線において、鼻より低温の温度域について上述のような水素の拡散メカニズムが作用しているものと考えられるが、鼻より高温の温度域については Fig. 7 からわかるように、 $D(T)$  と  $1/T$  の間の直線関係がなりたたないことから、別種のメカニズムが作用しているものと考えられる。鼻の位置に相当する温度からわずかに時効温度が上昇することにより、急激に潜伏時間が長くなるので、水素の拡散に対するトラップ効果の変化あるいは脱水素現象や残留応力の解放が生じたとも考えられる。しかし温度域がただか 100°C 前後にすぎないので、その可能性は小さい。もちろん  $\alpha'$  マルテンサイトの逆変態温度はこれよりはるかに高温である。しはがつて、クラック発生部位と考えられる  $\alpha'$  と  $\gamma$  の相境界の強化現象か何かが生じているとも思われるが、現段階では明らかでない。また、



Fig. 7 で室温付近以下の低時効温度領域においても高温域と同じく直線関係からのずれが生じ、詳細は明らかでないが水素の拡散とは別種の機構が支配的になる。

## 5. 結 言

準安定オーステナイトステンレス鋼の置割れ現象に及ぼす加工条件と時効条件の影響を調べ、若干の検討を行った。結果を要約すると次のようになる。

(1) 絞り加工後の成形体について、時効温度と置割れ発生時効時間（潜伏時間）の間にC曲線で示される関係が存在し、したがって、置割れがもつとも生じやすい“鼻”が存在する。このC曲線は時間軸に対して対称でない。

(2) 加工温度が低下するとC曲線は拡大し、それに囲まれる置割れ発生領域が増大するとともに、鼻の位置は高温短時間側に移行する。すなわち、潜伏時間が一般に短くなる傾向があり、これはカップ縁部に発生した $\alpha'$ マルテンサイト量の増加と対応している。

(3) 絞り比が大きくなるとC曲線は高温短時間側に移行し、置割れ発生領域が広がる。たとえば絞り比が2.2の場合、鼻の位置では10s 足らずで割れが生ずるが、1.9の場合それが150s にのびる。

(4) 絞り加工の際の潤滑剤の種類や、また潤滑剤の除去方法によつて置割れ発生潜伏時間が変化する。

(5) C曲線は時効雰囲気の影響を受け、水や油に比べてエチルアルコール中時効によるC曲線は短時間側に位置し、その鼻もシャープである。この事実は、(4)の潤滑剤の影響とともに、置割れ現象には成形品の表面反応が重要な役割を果たしていることを示すものである。

(6) 成形後の鋼組織内の微小部分において、ある特定拡散原子の濃度が一定値に達したときに置割れが発生するものと仮定して、時効による置割れ発生潜伏時間の温度依存性を解析検討した結果、C曲線の鼻よりも低温領域（室温付近以下を除く）における置割れ発生のみか

けの活性化エネルギーとして、加工条件によらず約13 kcal/mol の値が得られた。これはSUS 304 ステンレス鋼 $\gamma$ 相中の水素の体積拡散のための活性化エネルギーにほぼ等しく、置割れの発生に水素の拡散が重要な寄与をもつことが示唆された。なお、C曲線の鼻よりも高温領域及び室温付近以下の低温領域での置割れ発生機構は、現段階では明らかでない。

## 文 献

- 1) F. W. SCHALLER, T. E. SCHMID, and E. SNAPE: Sheet Metal Ind., 49 (1972), p. 621
- 2) 住友秀彦, 荒川基彦, 沢谷 精, 大岡耕之: 塑性と加工, 17 (1976), p. 891
- 3) 川島節雄, 結束良一, 鈴木隆志, 原田憲二: 鉄と鋼, 62 (1976), S 626
- 4) 岡 裕, 木下 昇, 的場伊三夫: 鉄と鋼, 62 (1976), S 627
- 5) 伊東直也, 鋸屋正喜, 横山賢治, 石山成志: 鉄と鋼, 63 (1977), S 410
- 6) 星野和夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 659
- 7) 佐賀二郎, 能島博人, 谷 昇: 塑性加工春期講演会講演論文集 (1978), p. 337
- 8) 野原清彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 772
- 9) T. ANGEL: JISI, 177 (1954), p. 165
- 10) 日本冶金: 特公昭 50-5646
- 11) 佐賀二郎, 谷 昇: 塑性加工春期講演会講演論文集 (1978), p. 260
- 12) 荒川基彦, 住友秀彦: 鉄と鋼, 64 (1978), S 390
- 13) 川島節雄: 塑性加工学会ステンレス鋼板プレス成形分科会資料 (1975)
- 14) たとえば, M. L. HOLZWORTH and M. R. LOUTHAN: Corrosion, 24 (1968), p. 110
- 15) K. F. CHANEY and G. W. POWELL: Corrosion, 26 (1970), p. 26
- 16) J. H. AUSTIN and T. S. ELLEMAN: J. Nucl. Mater., 43 (1972), p. 119
- 17) M. R. LOUTHAN, J. A. DONOVAN, and G. R. CASKEY: Nucl. Technol., 26 (1975), p. 192
- 18) R. D. CALDER, T. S. ELLEMAN, and K. VERGHESE: J. Nucl. Mater., 46 (1973), p. 46
- 19) S. TAKANO and T. SUZUKI: Acta Met., 22 (1974), p. 265