

## 表面変質層を利用したステンレス製品の高強度化に関する研究（第3報）

材料環境部

永石尚昭 帆秋圭司 平井智紀

株式会社香田製作所

香田和則

本研究では、旋盤などの切削時に加工部に生じる表面変質層を利用し、特殊な表面処理を施すことなくステンレス鋼製の工業製品を高強度化する技術の確立を目指している。本報では、表面変質層がオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼす影響を明らかにするために、第1報で決定した加工条件を用いて表面変質層を有する試験片を複数調製し、応力腐食割れ試験を実施した。その結果、本研究で見出した条件に従って加工を行い、意図的に生じさせた表面変質層には、応力腐食割れの発生を抑制する効果があることを明らかにした。

### 1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼(以下、 $\gamma$ 系 SUS)は高い耐食性を有することから、特殊環境で使用する機械部品の材料として幅広く利用されている。一方、 $\gamma$ 系 SUS は一般的な鉄鋼材料のように焼入れ硬化性を持たないため、熱処理による機械的強度の向上は期待できない。 $\gamma$ 系 SUS に強度が要求される場合、ショットピーニングなどの特殊な表面処理を施すか、高硬度な冷間加工材を用いるといった対策が取られており、製造コストの面で不利となっている。

上記の問題点を解決するために、著者らは機械加工時に積極的に表面変質層を誘起させ、表面硬度が高く耐久性に優れた部品の加工技術の実用化に向けて研究に取り組んできた<sup>1)</sup>。

これまでの研究で明らかにしたことは、1.加工条件を選択することで任意の硬さの表面変質層が得られること<sup>1)</sup>、2.硬さ上昇の要因は加工部表面近傍の局所的な塑性変形、すなわち転位密度の増加による加工硬化であること<sup>1)</sup>、3.本加工技術には $\gamma$ 系 SUS の疲労強度を向上する効果があり、特に応力集中が起きる形状変化部への効果は顕著であること<sup>2)</sup>、の3点である。つまり、回転や往復運動などによって繰返し荷重がかかる機械部品に対して本技術を適用することで、疲労破壊の発生リスクを低減し、製品の長寿命化を低コストで実現する可能性を秘めている。

一方、 $\gamma$ 系 SUS は極めて広範囲の環境中で使用できる汎用耐食材料であるが、この耐食性は材料表面に生じる不働態皮膜によって維持される<sup>3)</sup>。ステンレス鋼における典型的な腐食形態は粒界腐食、孔食、隙間腐食、応力腐食割れである。通常と異なった表

面状態を意図的に生じさせる本加工技術を $\gamma$ 系 SUS に適用した場合、耐食性に対して何らかの影響をおよぼすことが懸念されるため、実用化に向けてその影響度合いを把握しておくことは重要である。特に応力腐食割れ(SCC)は $\gamma$ 系 SUS の最大の欠点とされており、日本国内における腐食事例のうち最も発生割合が高い形態である<sup>3)</sup>。発生率は曝される環境や材料の状態だけでなく、切削加工や溶接によって生じる残留応力にも左右される<sup>4)</sup>ため、本加工技術との関連は強いと考えられる。

そこで本報では、表面変質層を有する $\gamma$ 系 SUS 丸棒試験片に対して塩化物 SCC 試験を実施し、表面変質層が $\gamma$ 系 SUS の耐 SCC 性に及ぼす影響を実験的に評価した。また、SCC 試験結果の考察のために、X線回折を利用した残留応力測定装置を用いて加工部の残留応力を測定した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材は固溶化熱処理(1050°C×30分後、急冷)を施した SUS304 丸棒 $\phi$  20mm を用いた。化学成分(mass%)は 0.06C-0.26Si-1.31Mn-0.04P-0.03S-18.3Cr-8.2Ni であり、代表的な機械的性質は耐力 $\sigma_{0.2}$  = 279MPa、引張強さ $\sigma_B$  = 624MPa、ビッカース硬さ 195HV0.01 である。

#### 2.2 硬さ試験

SCC 試験に用いる試験片と同条件で旋削加工を行ったものに対し硬さ試験を行い、加工面-材料深さ方向の硬さ分布を取得した。まず試験片中心軸を通る面に沿って回転砥石で切断し、導電性を有する熱硬

化性樹脂に埋包後、エメリー紙、ダイヤモンドスラリ、コロイダルシリカ懸濁液を用いて研磨した。硬さ試験にはマイクロビッカース硬さ試験機（株）フューチュアテック製 FM-ARS9000）を用い、負荷試験力は 5gf、保持時間は 10 秒とした。加工面から深さ 10 $\mu$ m の位置を開始点とし、試験片中心軸に向かって複数位置の硬さを測定し、硬さ分布を取得した。

### 2.3 残留応力測定

試験片軸方向の残留応力の測定にはポータブル型残留応力測定装置（パルステック工業（株）製、 $\mu$ -X360s）を用いた。特性 X 線は Cr-K $\beta$ 線、回折面は Fe- $\gamma$ (311)面、コリメーター径は 1.0mm とした。X 線入射角度は 35 度とし、測定精度向上のために揺動機能を使用した。残留応力の算出は  $\cos\alpha$ 法にて行った。SCC 試験においては、試験片初期状態だけでなく、曲げ治具で曲げ応力を負荷した後にも測定を行い、試験応力の設定に使用した。

### 2.4 応力腐食割れ試験 (SCC 試験)

SCC 試験に用いるダンベル試験片の形状および寸法を図 1 に示す。また、応力を負荷するための曲げ治具の概要を図 2 に示す。試験片中央部には直径  $\phi$  7mm、長さ 20mm の評価部を有している。評価部の加工手順は、まず取り代を 1mm 残した状態で前加工を行い、その後、表 1 に示す 2 種類の加工条件にて旋削加工を行った。（条件①で加工したままでは表面粗さが粗いため、若干の二次加工を施した。）

以上 2 種類の試験片に加え、比較のために固溶化熱処理を施した直径  $\phi$  8mm の SUS304 の表面を極力負荷がかからないように研磨したものを準備し、計 3 種類の試験片に対して SCC 試験を実施した。曲げ治具は SUS304 製で、3 点支持ビーム方式であり、中央部にあるボルトを回すことによって、試験片の評価部に任意の曲げ応力を負荷することができる構造となっている。なお、曲げ治具と試験片は、樹脂製カラーを間に挟み、また、ボルトが直接試験片評価部に接触しないように  $\phi$ 5mm セラミック球をボルト先端に取り付けることで絶縁を保った。

3 種類の試験片（条件①、条件②、研磨仕上げ）に負荷する応力の値を同じとするために、曲げ治具に取り付け後、ボルト締めと残留応力測定を交互に行い、最終的にすべての試験片に対して約 600MPa の曲げ応力を負荷した状態とした。従って、試験中の表面応力は、3.1 に示す試験片の残留応力と、負荷応力（約 600MPa）の和となる。

応力腐食割れ試験用の溶液は ASTM G36<sup>5)</sup>を参考にし、沸騰 45%塩化マグネシウム溶液を用いた。冷

却管を備えた平底フラスコ内に試験溶液を入れ、曲げ治具で曲げ応力を負荷した状態の試験片を設置し、オイルバスで加熱し、155 $^{\circ}$ C に維持した。72 時間浸漬後、試験片外観ならびに断面観察を行い、き裂発生の有無と進展の程度を評価した。

### 2.5 外観・断面観察

SCC 試験前後の外観観察は、デジタルマイクロスコープ（KEYENCE 製 VHX-1000）の超深度レンズ（簡易 SEM モード）で行った。

SCC 試験後の断面観察には、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製 JSM-7500F）を用いた。電子顕微鏡の反射電子像により観察を行うことで、光学顕微鏡像よりも繊細な組織情報が得られるうえに、き裂進展の状況が詳細に把握できる。ここで、断面観察試料の調製は硬さ試験と同じ方法で行った。

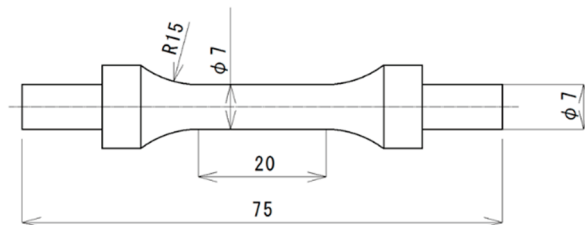


図 1 試験片形状および寸法

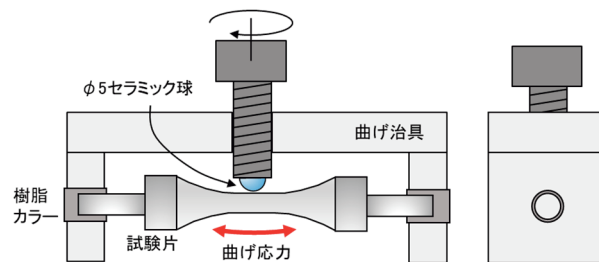


図 2 曲げ治具概要

表 1 加工条件

条件No.	プロットマーク	主軸回転数 rpm	送り $\mu$ m/rev.	切込量 $\mu$ m/パス	パス数
①	●	1000	180	500	1
②	○	3000	20	125	4

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 硬さ試験, 残留応力測定

図3に硬さ試験の結果を示す。横軸に加工面から深さ方向の距離, 縦軸にビッカース硬さをとって整理した。全ての試験片において, 加工面近傍において硬さの上昇がみられ, 内部に進むにしたがって材料の初期硬さに漸近した。特に条件①の試験片(●)については, 初期硬さに対して約+160HVの上昇がみられた。それに比べ条件②の試験片(○)については約+65HVと少ないものの, 硬さの上昇がみられた。

図4に残留応力測定の結果を示す。条件①の試験片(●)は-665MPa, 条件②の試験片(○)は-203MPaであり, 両条件ともに軸方向に圧縮の残留応力が生じていた。一方, 固溶化熱処理後, 研磨仕上げを行ったφ8mm丸棒の場合は-42MPaであり, わずかに圧縮の残留応力が生じている程度であった。

硬さ試験の結果からわかることとして, 条件①の方が条件②よりも被削部への影響が大きく, 局部的に著しい塑性変形が生じており, 材料の加工硬化に起因した硬さの上昇が顕著に現れていると考えられる。

また, 上述の塑性変形領域には引張応力が残留するとの報告<sup>3)</sup>があり, γ系 SUS の旋削加工面の残留応力を測定した結果<sup>6)7)8)</sup>によると, やはり送り方向の残留応力は「引張」になっている。表面に引張応力が残留した場合, 疲労強度の低下を招くこと<sup>9)10)</sup>が知られている。一方, 本研究で検討した加工条件においては, 顕著な圧縮応力が残留した加工面となった。特に条件①においては, ショットピーニング<sup>11)</sup>やレーザーピーニング<sup>12)</sup>と同等の圧縮応力が生じており, 疲労強度の面では望ましい表面状態となっていた。

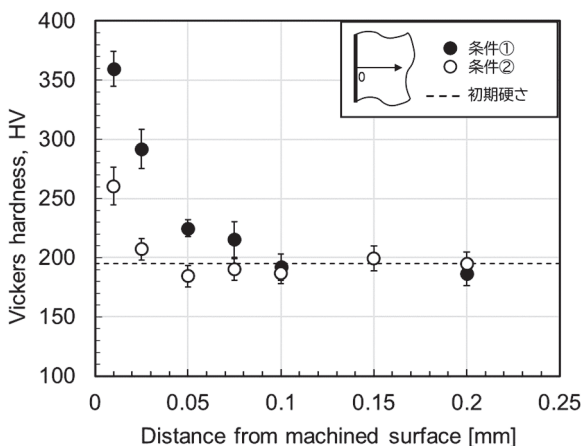


図3 SCC試験片 硬さ分布

#### 3.2 SCC試験 (外観・断面観察)

SCC試験前後の外観および試験後の断面観察結果を図4にあわせて示す。条件①においては, 外観・断面ともにSCCの発生は確認されなかった。また, 局部腐食も見られず, 今回実施した観察の範囲においては腐食による損傷は確認されなかった。

一方, 条件②と研磨仕上げの試験片では, 曲げ負荷方向に対して垂直にき裂が発生した。なお, 平行に発生したき裂は確認されなかった。断面観察によると, これらのき裂は表層部に生じた局部腐食による凹部底を起点としており, 内部に向かって分岐しながら粒内を進展していた。

#### 3.3 考察

SCCは環境, 応力, 材料が特定の条件を満足するときに発生する。今回の実験で用いた3種類の試験片はすべて同じ環境(溶液, 容器, 温度, 時間)に暴露されたにも関わらず, SCCの発生状況に違いが見られたことから, 考察に際し環境の影響は無視できる。従って, 以降では試験中の応力と材料(表面変質層)に注目して考察を行う。

##### (1) 残留応力の影響

引張応力はSCC発生および進展の駆動力となる。SCCが生じた2種類の試験片(条件②, 研磨仕上げ)の加工面には圧縮応力が残留しているものの, 曲げ治具による曲げ応力が負荷されることで, 試験中の表面応力はそれぞれ+405MPa, +551MPaとなっていた。一方, SCCが生じなかった(a)条件①は, もともとの残留応力が-665MPaと大きかったため, 曲げ応力が負荷されても試験中の表面応力は圧縮を維持しており, 結果的にSCCが生じなかったと考えられる。

本実験結果と同様, 材料の表面応力が圧縮となっている状況では, SCCは発生しないことを示した報告<sup>13)14)</sup>は多数存在する。また, 残留応力がγ系 SUS の耐食性に及ぼす影響を評価した報告もある。Peyreら<sup>12)</sup>は, 圧縮の残留応力が不動態皮膜の構築と成長を促進する役割を果たし, ステンレス鋼の耐食性を向上させると報告している。

3.1に述べたように, 一般的にはγ系 SUS の旋削加工面には引張応力が残留するとされているため, SCCの発生を避けるには応力緩和熱処理や, ショットピーニングなどの追加処理を施すことが望ましい。

一方, 本研究で検討した加工法によると, 加工面に対して大きな圧縮応力を残留することができるため, 追加処理を必要とせず, むしろ未加工の状態よりも耐SCC性に優れた加工品の製造が可能になることが期待される。

(2) 表面変質層の影響

これまでの著者らの報告<sup>12)</sup>によれば、本加工法によって生じる表面変質層のうち、特に最表面領域(～10μm)はサブミクロンサイズに微細化した結晶粒によって構成されている。微細化した結晶粒を有するγ系 SUS の耐食性について議論した研究例は多数ある。Zheng ら<sup>15)</sup>はナノ結晶化した SUS304 の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の耐食性が改善した理由として、不動態皮膜の緻密化と安定化をあげている。Zhao ら<sup>16)</sup>も同様に、ナノ結晶層を持つ材料の方が化学的に安定した厚い不動態皮膜を形成し、耐食性が向上すると報告している。Chang ら<sup>17)</sup>は、機械加工によって生じたナノ結晶化組織を有する SUS304L は、未処理材よりも均一な Cr 酸化膜(不動態皮膜)が形成され、SCC の発生を抑制することを報告している。このように、不動態皮膜の形成が促進され、耐食性が向上するとした肯定的な主張が多い。従って、条件①の試験片に SCC および局部腐食が生じなかった理由として、圧縮残留応力の存在だけでなく、微細結晶粒層が安定した不動態皮膜の形成を促進したことも可能性として考えられる。このことを証明するには、電気化学測定などの評価手法により詳しい調査が求められるが、今後の課題としたい。

4. おわりに

本研究は、旋盤などによる切削時に加工部に生じる表面変質層を利用し、特殊な表面処理を施すことなくステンレス鋼製の工業製品を高強度化する技術の確立を目的に取り組んできた。以下に総括するとともに、今後の展望を述べる。

- (1) 本研究で検討した加工法によりγ系 SUS を加工した場合、高硬度な表面変質層が生じ、さらに圧縮応力が残留した加工面が得られる。この表面変質層には疲労き裂の発生を抑制し、疲労強度を向上する効果があり、平滑部だけでなく応力集中部に対しても有効であるため、本加工法にて製品の形状変化部を加工すれば、疲労破壊の発生を抑制し、信頼性の高い機械部品の提供を可能にすることが期待される。
- (2) γ系 SUS の弱点である SCC は、引張応力の存在が発生の駆動力である。本加工法では、圧縮応力を加工面に残留させるため、SCC の発生を抑制する効果がある。さらに、微細化した結晶粒層は不動態皮膜の形成を促進している可能性もあり、より詳細な調査が求められる。

今後は、①製品形状を意識した加工実験、②耐摩耗性評価、③電気化学測定実験を実施し、実用化に向けたデータの蓄積に取り組む予定である。

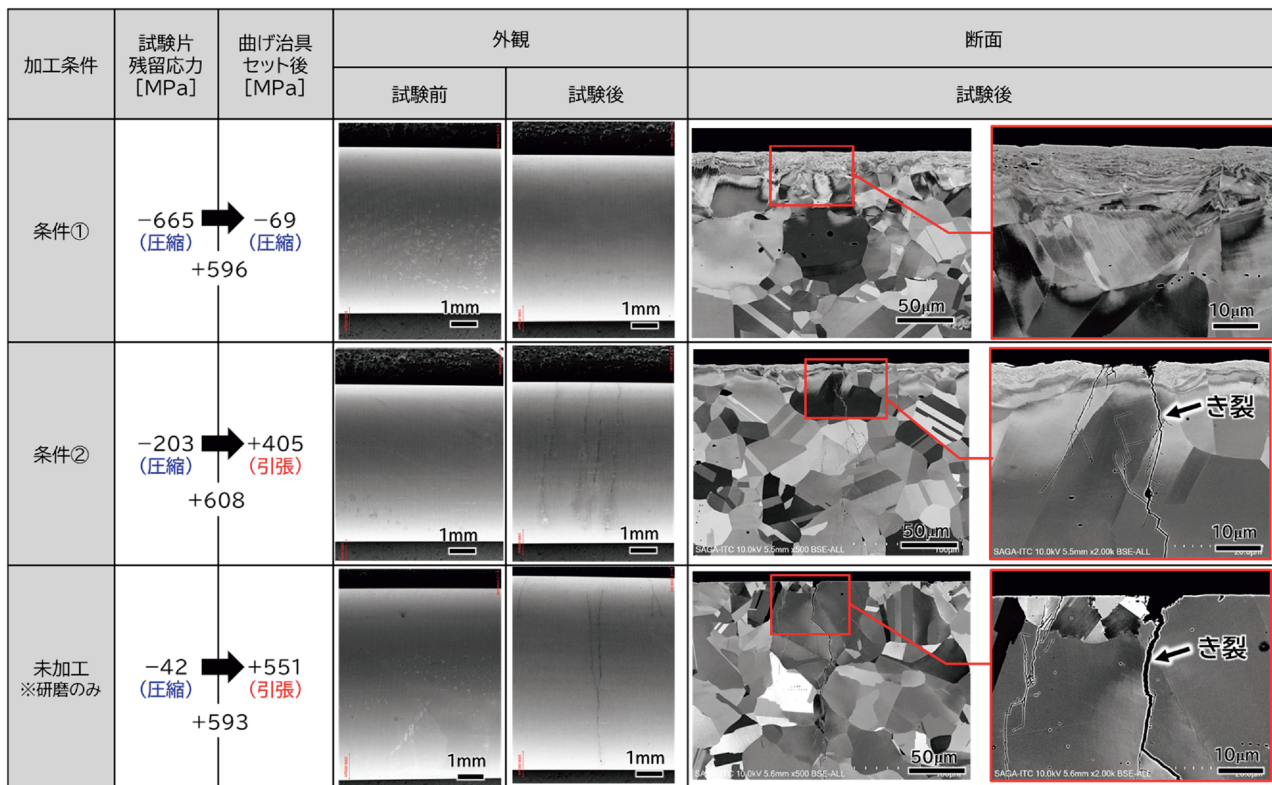


図 4. SCC 試験結果 外観および断面観察

最後に、本研究で使用したマイクロビッカース硬さ試験機、自動研磨機、走査電子顕微鏡は電源立地地域対策交付金により導入したものである。

#### 参考文献

- 1) N. Nagaishi, Y. Taguri, K. Hoaki, T. Hirai, 佐賀県工業技術センター 研究報告書 (2021) 17-23.
- 2) N. Nagaishi, K. Hoaki, Y. Taguri, T. Hirai, 佐賀県工業技術センター 研究報告書 (2022) 11-16.
- 3) ステンレス協会, ステンレス鋼便覧, 3rd ed., 日刊工業新聞社, 1995.
- 4) N. Ito, Bull. Japan Inst. Met. 8 (1969) 708-716.
- 5) ASTM International, ASTM G36-94(2018) Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution, 2018.
- 6) W. Zhang, K. Fang, Y. Hu, S. Wang, X. Wang, Corros. Sci. 108 (2016) 173-184.
- 7) A. Ben Rhouma, N. Sidhom, K. Makhlof, H. Sidhom, C. Braham, G. Gonzalez, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 105 (2019) 1699-1711.
- 8) F. Valiorgue, J. Rech, H. Hamdi, P. Gilles, J.M. Bergheau, Int. J. Mach. Tools Manuf. 53 (2012) 77-90.
- 9) 日本機械学会, 金属材料 疲労強度の設計資料 改訂第2版, 丸善, 1982.
- 10) 日本材料学会, 疲労設計便覧, 養賢堂, 1995.
- 11) S. TAKAHASHI, M. HASHIMOTO, H. HIROSE, T. SASAKI, Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. A 66 (2000) 1172-1177.
- 12) P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, C. Carboni, R. Fabbro, G. Béranger, C. Lemaitre, Mater. Sci. Eng. A 280 (2000) 294-302.
- 13) J.Z. Lu, K.Y. Luo, D.K. Yang, X.N. Cheng, J.L. Hu, F.Z. Dai, H. Qi, L. Zhang, J.S. Zhong, Q.W. Wang, Y.K. Zhang, Corros. Sci. 60 (2012) 145-152.
- 14) C. Yang, X. Jiang, W. Zhang, X. Wang, Mater. Charact. 194 (2022) 112493.
- 15) Z.J. Zheng, Y. Gao, Y. Gui, M. Zhu, Corros. Sci. 54 (2012) 60-67.
- 16) M. Zhao, H. Wu, J. Lu, G. Sun, L. Du, Mater. Charact. 194 (2022) 112360.
- 17) L. Chang, M.G. Burke, F. Scenini, Scr. Mater. 164 (2019) 1-5.