



超高強度冷延鋼板の遅れ破壊特性に及ぼす 残留オーステナイトと歪の影響

山崎 一正*・水山 弥一郎**

Influence of Retained Austenite and Strain on Delayed Fracture of Ultra-high Strength Steel Sheet
Kazumasa YAMAZAKI and Yaichirou MIZUYAMA

Synopsis : Influence of retained austenite and strain on delayed fracture of ultra-high strength steel sheets with tensile strength of 1200MPa class was investigated. Volume of retained austenite in the steel was changed by annealing at various temperature. Plastic strain was induced by bending. The tendency of delayed fracture was observed by measuring the time to fracture when the steel was cathodically charged with hydrogen. Occurrence of delayed fracture is affected by the volume of retained austenite; the steel that has a large amount of retained austenite has a susceptibility to delayed fracture. When the steel had no plastic strain, delayed fracture was not observed in it, but as the steel was plastically deformed, delayed fracture occurred. Increasing the strain, a strong susceptibility for delayed fracture was shown. Delayed fracture was affected by applied stress after plastic deformation; increasing applied stress, a strong susceptibility for delayed fracture was shown. Existence of retained austenite, plastic deformation and applied stress are necessary to occurrence of delayed fracture of ultra-high strength steel sheet.

Key words : ultra-high strength steel ; plastic deformation ; delayed fracture ; retained austenite.

1. 緒言

引張強さが1000MPaを越える超高強度冷延鋼板は、自動車の衝突安全性を向上させるための部品であるバンパーアインフォース(バンパー補強材)や側面衝突から乗員を守るためにドアインパクトビームなどの部材に用いられる。これらの部材には、従来は引張強さ600MPa程度のものが用いられていたが^{1,2)}、最近では、車体軽量化のため1200MPaの強度のものが用いられている。しかし、引張強さが1200MPaを越えると、高張力ボルトなどでは遅れ破壊の発生することが知られている³⁾。この原因是、鋼中の水素の侵入によるものと考えられている⁴⁾。これに対し、冷延鋼板は、板厚が薄く、水素が侵入したとしても、短時間で放出されるので、遅れ破壊は起こらないと考えられていた。また、使用環境も、ラインパイプなどのようにH₂Sから水素が侵入するような厳しい環境ではなく、大気下で湿潤・乾燥が繰り返される比較的穏やかな腐食環境であり、さらに引張強さも1000MPa程度のものであったので、遅れ破壊に対する注意はあまり払われていなかった。しかし、引張強さが遅れ破壊の危険域とされる1200MPaを越える冷延鋼板の場合には、塩水噴霧による耐食性試験や円筒深絞り試験に際し、遅れ破壊と見られる現象が生じた。そこで、本研究では、

超高強度冷延鋼板の遅れ破壊の発生を防止することを目的に、遅れ破壊特性と残留オーステナイト量及び歪量、負荷応力との関係を検討した。

2. 実験方法

2・1 供試鋼

Table 1は供試鋼の化学成分を示す。供試鋼は、真空溶解後、仕上温度870°Cで板厚2.8mmに熱間圧延され、650°Cの炉中で2時間保持された後炉冷された。その後板厚1.4mmまで冷間圧延され、焼純が施された。焼純は、10°C/sで加熱され、750~860°C×60sの均熱の後、5°C/sで675°Cまで徐冷され、直ちに150°C/sで250°Cまで急速冷却され、その後250°C及び300°Cで300sの焼戻しが行われる条件で実施された。750°Cで均熱されたものは、室温まで冷却されて焼戻しを行わない条件のものも製造された。

2・2 遅れ破壊特性評価試験

遅れ破壊の評価法としては、加工歪の影響を見るために、

Table 1. Chemical composition of the steel. mass.%

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Mo
0.14	0.50	2.66	0.004	0.003	0.035	0.0036	0.056	0.28

平成9年3月26日受付 平成9年7月15日受理 (Received on Mar. 26, 1997; Accepted on July 15, 1997)
 * 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476)
 ** 2 (株)東海テクノリサーチ (Tokai Technoresearch Co.)

曲げ加工により塑性変形域に達するまでの歪を与え、電解で水素をチャージする方法を採用した。70mmL×30mmWの試験片に曲げ半径10, 12.5, 15mmでU曲げ加工を行い、その後曲げ外面に耐水の歪ゲージを貼り、Fig. 1に示すようにボルトで締め付けて曲げ外表面に390, 590, 780, 980MPaの応力を負荷し、その状態で水素の陰極チャージを行った。また、加工を受けていない状態を評価するため、4点曲げにて同様の応力を負荷し陰極チャージを行った。陰極チャージは、 0.5 mol/l の H_2SO_4 中にて $0.4\text{ A}/\text{dm}^2$ の定電流を流す条件で実施された。割れが発生すると試験片表面に貼られた歪ゲージの値に変化が現れるので、割れ発生までの時間を知ることができる。この割れが起きるまでの時間で、材料の遅れ破壊発生に対する感受性を評価した。チャージ時間は、予備的な試験において、2時間のチャージで割れなかったものはそれ以降新たな割れが発生することがなかったので、2時間で打ち切った。

陰極チャージの際に鋼中に侵入した水素のうち遅れ破壊に寄与すると考えられる拡散性水素の量は、鈴木ら⁵⁾の方法により測定された。これは、試験片を徐々に加熱し、放出された水素をガスクロマトグラフィーで分析し、 125°C 近傍に現れる放出ピークを積分して求める方法である。測定に供した試料は、曲げ加工後、曲げ先端部から5mmの幅で切り出されたもので、曲げ歪の入っていない平坦部は除去されている。陰極チャージは無負荷の状態で行われた。試料は陰極チャージ後直ちにドライアイス中に保管され、拡散性水素の測定に際しては15分以内に測定が開始された。

供試鋼板中の残留オーステナイト(γ_R)の量は、X線回折を用いて、オーステナイト相(γ)の(200), (220), (311)面の

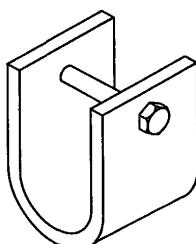


Fig. 1. Appearance of specimen used in measuring time to fracture by hydrogen charging.

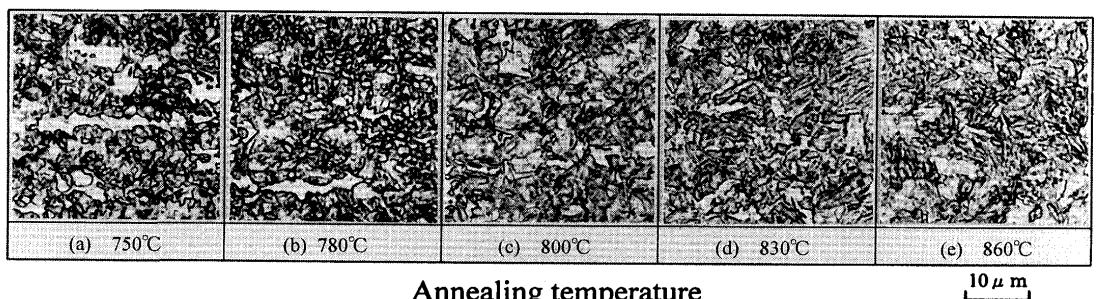


Fig. 3. Microstructure of the steel after annealing.

強度を標準試料と比較することにより求められた。

3. 実験結果

供試材の機械的性質をFig. 2に示す。引張強さは1250~1360MPaが得られている。今回の実験においては、供試材の引張強さが厳密には同一ではないが、ほぼ1300MPa前後の強度の材料を評価しているといえる。

Fig. 3は、ナイタル腐食したときの各焼純温度における組織写真である。焼純温度が 780°C より低温側では、圧延方向に伸びたフェライト粒が観察され、 800°C では微細なフェライト相がわずかに観察される。ナイタル腐食では、残留オーステナイト相と他の相とは見分けがつかないため、電子顕微鏡で観察すると、Fig. 4に示すようにマルテンサイト相(M)の近傍に残留オーステナイト(γ_R)が観察される。 800°C 以下の焼純温度では、フェライト、マルテンサイト、残留オーステナイトの3相が存在していることが確認された。焼純温度が 830°C 以上になるとほぼ均一なベイナイト組織が観察される。 γ_R 量をX線回折により測定した結果がFig. 5で

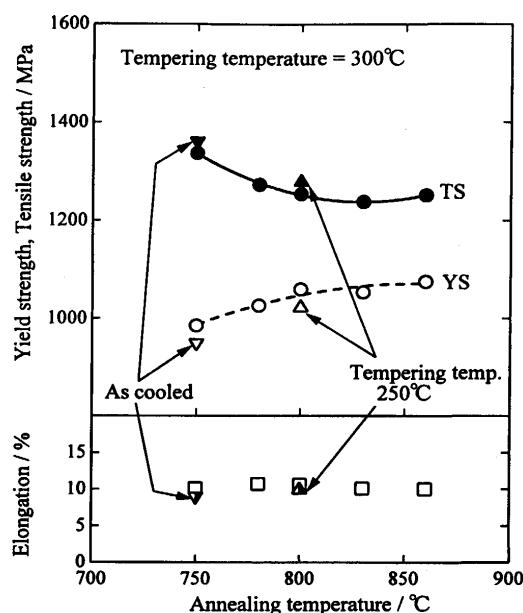


Fig. 2. Mechanical properties of the steel after annealing.

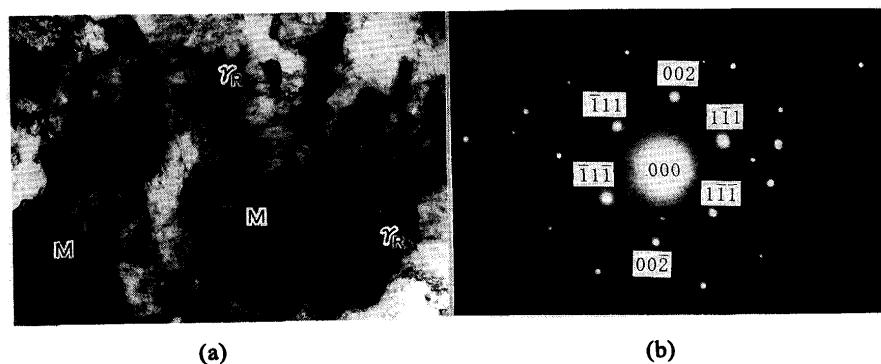


Fig. 4. Transmission electron microscopic observations of retained austenite.
(Sample : annealed at 800°C)
(a) Bright-field photograph.
(b) Diffraction pattern.
M : martensite, γ_R : retained austenite

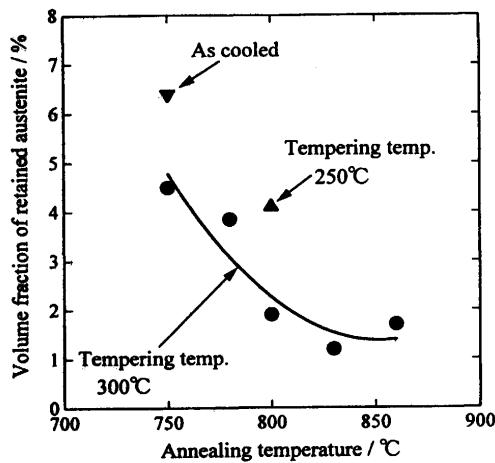


Fig. 5. Relationship between annealing condition and volume fraction of retained austenite.

ある。焼純温度が高温になるほど γ_R 量は減少する傾向にあるが、860°Cの焼純においても γ_R は認められる。このことから、830°C以上の焼純温度では、 γ_R を含むペイナイト主体の組織となっていると判断できる。また、焼純温度750°Cで冷却後焼戻しを行っていない条件(図中▼印)、及び焼純温度800°Cで焼戻し温度が250°Cと低い条件(図中▲印)では、 γ_R 量は、同温度で焼純し300°Cで焼戻した条件よりも2~2.5%多くなっている。このことから、300°Cでの焼戻しにより γ_R 量が減少していることがわかる。

Fig. 6は、負荷応力590MPa、980MPaの条件下での焼純条件と割れ発生までの時間との関係を示す。負荷応力980MPaの条件について見ると、焼純温度が高いほど割れ発生までの時間が長いことがわかる。歪に関しては、曲げ半径が10mmから15mmへと大きくなるにしたがい、割れ発生までの時間が長くなり、曲げ半径が大きいほど、すなわち、歪が少ないほど割れ発生までの時間は長くなることがわかる。負荷応力590MPaの条件では、焼純温度が低い750°C及び780°Cの条件で、曲げ半径が10mmあるいは12.5mmと小さい場合には2時間以内に割れが発生しているが、それ以

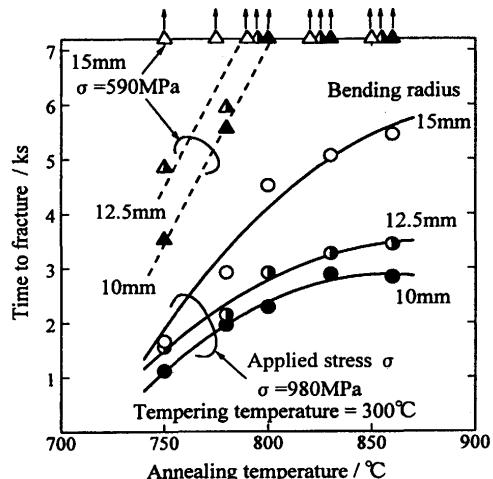


Fig. 6. Relationship between annealing temperature and time to fracture.

外の条件ではいずれも2時間以上割れの発生が見られなかった。負荷応力に関しては、低いほど割れ発生までの時間は長いことがわかる。また、図には示していないが、U曲げ加工を施さずに4点曲げにて弾性歪のみを負荷した場合には、390~980MPaのいずれの負荷応力においても割れは発生しなかった。

焼戻しの条件についてみると、Fig. 7のようになる。焼戻し温度は、250°Cよりも300°Cの方が割れ発生までの時間が長い。焼純温度750°Cで焼戻しを行わない条件では、Fig. 7右側に示すように割れ発生までの時間が最も短い。

Fig. 6, Fig. 7の結果を γ_R 量で整理するとFig. 8のようになる。この図から明らかなように、 γ_R 量が多いほど割れ発生までの時間は短くなっている。また、種々の焼純条件で製造された材料も、割れ発生までの時間はバラツキはあるがほぼ γ_R 量で整理できるといえる。Fig. 3に示されるように組織構成に差があるので、厳密にいえば同一組織で γ_R の効果を比較しているわけではないが、組織差があるにもかかわらず γ_R 量と割れ発生までの時間には直線的な関係があることから γ_R で整理できるものと考えられる。

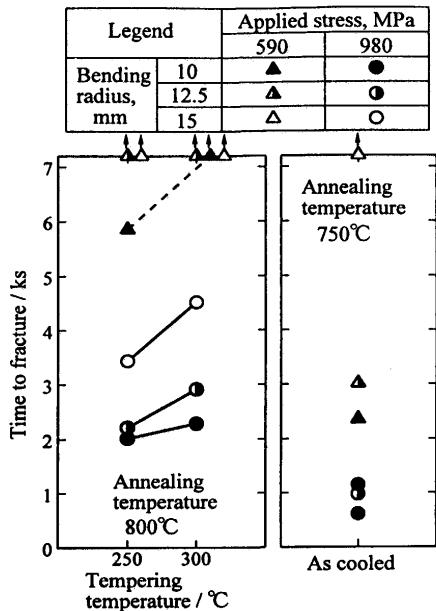


Fig. 7. Influence of tempering condition on time to fracture.

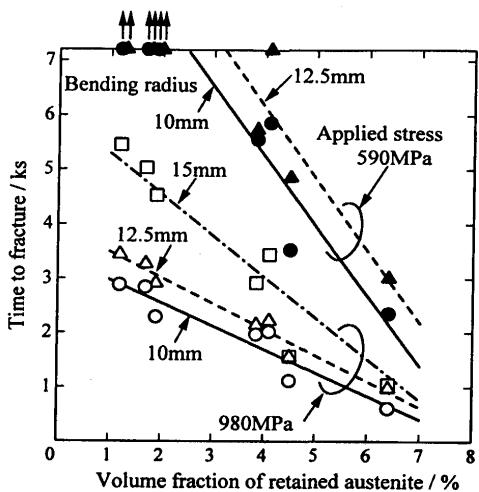


Fig. 8. Relationship between volume fraction of retained austenite and time to fracture.

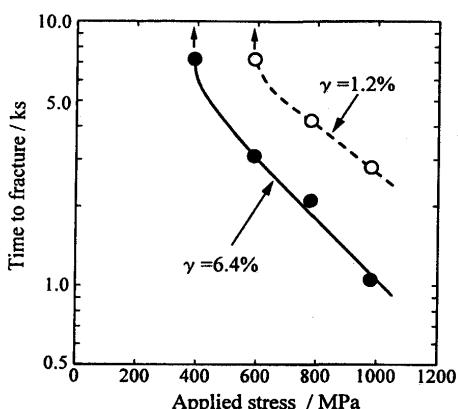


Fig. 9. Relationship between applied stress and time to fracture.

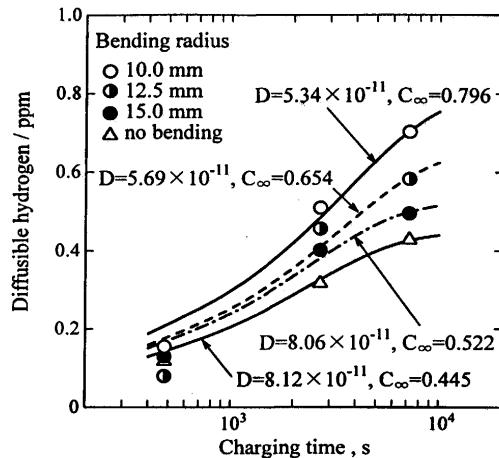


Fig. 10. Relationship between charging time and diffusible hydrogen content.

Fig. 9 は、割れ発生までの時間が最も短い“焼鈍温度750°C—焼戻しなし”の条件と比較的長い“焼鈍温度830°C—300°C焼戻し”の条件について、曲げ半径10mmで曲げ歪を加えたときの、負荷応力と割れ発生までの時間との関係である。 γ_R 量が1.2%である焼鈍温度830°Cの材料では、曲げ半径10mmの加工が加えられた場合、590MPaが臨界の応力であり、これ以下の応力では破壊が発生しにくいことがわかる。 γ_R 量が6.4%と多い焼鈍温度750°C材の場合は、曲げ半径10mmの歪を受けた後の状態での臨界の応力はおよそ390MPaであると判断できる。

Fig.10は、“焼鈍温度830°C—300°C焼戻し”の条件で熱処理した材料に曲げ加工を施し、陰極水素チャージを行った際のチャージ時間と拡散性水素量の変化のようすを示す。チャージ時間が長くなるほど全水素量は増加すると考えられるが、拡散性水素も時間とともに増加し、歪量が高い材料ほど多くの傾向を示している。板厚と曲げ半径から、曲げ外側の表面の歪を概算すると、曲げ半径15, 12.5, 10 mmは、それぞれ歪4.7, 5.6, 7.0%に相当する。今回行った試験の中で最も歪量の高い7.0%では、無歪状態に比べて、2時間経過後で約1.6倍の拡散性水素の侵入が認められる。

4. 考察

高強度鋼板の遅れ破壊は、水素の侵入により発生するものといわれている。水素の侵入は、自動車用鋼板の場合、腐食による侵入、防錆油やプレス油からの侵入⁶⁾、電気めつき、電着塗装工程における侵入などが考えられる。製造工程において侵入した水素は、その後継続的な侵入が起きないので、鋼板から放出される一方である。水素が鋼板から放出される時間を推定すると次のようになる。鋼中の水素の拡散係数DはC量によって異なり⁷⁾、本実験で用いた0.2%以下のC量の場合、室温付近では $D=0.4\sim 5\times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ の値をとる^{7,8)}。トラップサイトの存在による拡散の遅延を考慮

しなければ、水素の放出時間は次式⁹⁾を用いて推定することができる。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4\ell^2\right\} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 M_∞ ：飽和水素濃度、 M_t ：ある時間における水素濃度、 D ：水素の拡散係数、 t ：時間、 2ℓ ：板厚

最も小さい拡散係数 $D = 0.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて、本実験で使用した板厚1.4mmの鋼板の水素の放出時間を求めると、遅くとも約6時間で99%以上が放出されることになる。したがって、一時的に水素が侵入し、裸の状態で放置された場合、6時間以内に破壊が起きなければ、それ以後は遅れ破壊は起きないと考えられる。ただし、めっきや塗装などにより水素の放出が抑制される場合はさらに長時間を経て遅れ破壊が起きることも考えられる。

これに対し、腐食のように継続的に水素が侵入する場合はさらに長い期間を経てからの遅れ破壊が懸念される。大気中の腐食では、湿潤と乾燥が繰り返されるので、水素の侵入と放出が繰り返し起きる。実際に測定された例としては、大気中に6ヶ月間暴露されたボルトで0.09ppmの拡散性水素が観察された¹⁰⁾ことがある。実験室的に行った測定では、大気中での腐食による水素の侵入量は、0.1~0.2ppm程度と考えられる¹¹⁾。これらのことから、大気中での腐食の場合、0.1ppm前後の水素が侵入すると考えてよいであろう。本実験での拡散性水素の侵入量は、Fig.10が示すように、2時間経過した時点で0.4~0.7ppmであり、大気中での腐食で想定される値よりは高い値である。本実験で行った陰極チャージは、実際の腐食環境よりはやや厳しい評価を行っていることになるが、材料の優劣を判断するためには有効であると考えられる。

Fig.10では、水素の侵入挙動に及ぼす歪の影響が認められる。鋼に侵入する全水素のうち非拡散性水素は歪量によらずほぼ一定の値をとり、拡散性水素はフィックの法則に従って侵入することが確認されている¹²⁾。そこで今回の実験値から拡散性水素についてその拡散係数を求めてみると、Table 2に示す値となる。これは、水素がある飽和量 C_∞ に向かってフィックの法則に従って侵入すると仮定して、最小二乗法で実験値に合うように求めたものである。この値で計算した曲線をFig.10に示す。Table 2から、見かけの拡散係数 D は歪量の増加に伴い減少し、飽和量 C_∞ は歪量の増加

に伴い増加していることがわかる。歪が増加すると水素のトラップサイトが増加するので、飽和量 C_∞ は歪の増加とともに増加したものと考えられる。歪量が増えるほど、見かけの拡散係数 D は減少するといわれ、これは転位等の格子欠陥に一時的に補足されるトラップ効果によるものと考えられている¹³⁾。トラップ効果の影響を受けているときの拡散係数 D_t は、Oriani¹³⁾によれば次式で表される。

$$D_t = D_L \frac{C_L}{C_L + C_x(1 - \theta_x)} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 D_L 、 C_L は正常な格子中での拡散係数、水素濃度、 C_x 、 θ_x はトラップされている水素の濃度とトラップ位置の占有割合である。実験式としては、鈴木ら¹²⁾が求めており、

$$D_2 = \frac{D_1}{1 + 0.45\epsilon_p} \quad \dots \dots \dots (3)$$

を得ている。ここで D_1 は無歪材に水素が侵入する時の拡散係数、 D_2 は歪付与材の見かけの拡散係数、 ϵ_p は歪量である。本実験で求めた無歪状態での見かけの拡散係数 $8.12 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と曲げ半径10mmでの見かけの拡散係数 $5.34 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ との比は0.66である。曲げ加工時の板厚方向の平均歪量を表面の歪量の半分と考えると、曲げ半径10mmのときの平均歪量は3.5%となり、(3)式からこの比を求めると0.39となる。本実験で得られた値はこの値よりも大きく、これは、本実験では曲げ加工のため中立軸付近に歪量の少ない部分が存在すること、曲げ内側では圧縮歪が加えられていることなどから、引張で求められた(3)式には厳密には適合しないものと考えられる。しかし、オーダーとしては近い値が得られており、水素の拡散係数に及ぼす歪の影響は鈴木ら¹²⁾の結果と同じように、歪の増加とともに見かけの拡散係数を減少させるといえる。

Table 2の曲げ半径10mmの値を用いて、Fig. 9の割れが発生した時点での拡散性水素の侵入量を求め、これと負荷応力との関係を図示するとFig. 11のようになる。この図か

Table 2. Diffusion coefficient of hydrogen in the steel obtained by this work.

Bending radius r / mm	Diffusion coefficient $D / \text{m}^2/\text{s}$	Equilibrium hydrogen content C_∞ / ppm
No bending	8.12×10^{-11}	0.455
15.0	8.06 //	0.522
12.5	5.69 //	0.654
10.0	5.34 //	0.796

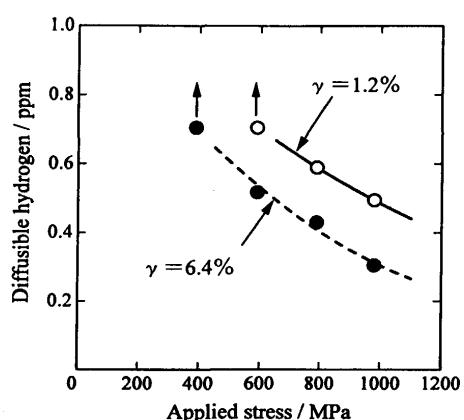


Fig. 11. Relationship between applied stress and diffusible hydrogen content on delayed fracture.

ら、 γ_R 量が1.2%と少ない材料では、曲げ半径10mmの加工を受けた後、負荷応力あるいは残留応力が590MPa以下であれば遅れ破壊が起きないことがわかる。 γ_R 量が6.4%と多い材料では、同様の加工を受けた後、応力が390MPa以下であれば遅れ破壊は起きないと考えられる。また、環境から侵入する水素量が0.2ppm以下であれば、この材料でも遅れ破壊は起きにくいといえる。

次に、焼鈍温度が低い場合に遅れ破壊発生傾向が高いことについて検討する。焼鈍温度が低い場合には、Fig. 5からわかるように、 γ_R 量が多くなっている。これは、2相域に加熱された場合には、 γ 相中へのCの濃化が高まり、急冷された場合に γ 相がマルテンサイトに変態せずに γ_R として存在するためである。焼戻し温度が低い場合にも、 γ_R が変態せずに残存するため、 γ_R 量が多くなる。Fig. 8からわかるように、 γ_R 量が多いほど、遅れ破壊の発生傾向は高い。これは、水素の集積個所が加工誘起変態によって生じたマルテンサイトと母相との界面であると考えると実験結果を良く説明できる。本実験の供試鋼では、加工を加えない場合には破壊が発生せず、加工を加えると破壊が発生するので、加工の影響が大きい。加工によって変化するのは、 γ_R と炭化物の周りにボイド等が発生することが考えられる。炭化物が生成しやすい300°Cでの焼戻しよりも、2相域からの冷却により γ_R 量が多くなる条件の方が遅れ破壊の発生傾向が高いことから、加工による影響は炭化物周りのボイドのよりも加工誘起変態する γ_R の影響の方が大きいと考えられる。 γ_R は加工によりマルテンサイトに変態し、このときの体積膨張は、 γ_R 中のC濃度によって異なるが、本供試鋼の場合、約2%の体積膨張が起きていると考えられる。 γ_R の周りの相の塑性変形能が高ければ、加工誘起変態した相との界面での整合性は十分に保たれるが、本供試鋼のように塑性変形能の低いベイナイトあるいはマルテンサイト相が存在する場合、その界面での整合性が保たれず、ボイドあるいは多くの転位が発生することになる。このような場所に水素が集積し、遅れ破壊が発生するものと考えられる。

γ_R を含む鋼における水素の拡散挙動についてはChanら⁷⁾が検討している。彼らは、 γ_R を含む鋼は、それを含まない鋼と同一条件で水素チャージを行った場合、水素の含有量が多くなり、見かけの拡散係数も小さくなることを実験的に確認し、水素のトラップサイトは γ_R とマルテンサイトの界面であると結論づけている。本実験では、水素チャージ以前に加工を行い、 γ_R をマルテンサイトに変態させているので、Chanら⁷⁾の場合と状況は異なる。本実験では、加工誘起変態により γ_R からマルテンサイトに変態した相と元から存在するマルテンサイト相との界面は整合性が保たれなくなるため、その界面はChanら⁷⁾の場合よりもより強い水素のトラップサイトになっているものと考えられる。

γ_R による遅れ破壊は、オーステナイト系ステンレスで良く知られている現象である^{6,14,15)}。これは、加工に伴いマル

テンサイト相が発生し、マルテンサイト相の水素の固溶量はオーステナイト相よりも小さいので、オーステナイト相とマルテンサイト相の界面に水素が集積、分子化して内圧を高めること¹⁴⁾、あるいは、水素が加工誘起変態を促進すること¹⁵⁾などが原因であると考えられている。本実験の場合、加工後に水素を侵入させる実験を行っているので、水素固溶量の大きいオーステナイト相から水素が排出されたとは考えられないが、加工誘起変態した相と母相との界面に水素が集積することは十分考えられる。したがって、本供試鋼でも部分的にはオーステナイト系ステンレスの場合と同じように変態した相の界面が影響しているものと考えられる。

以上から、遅れ破壊発生に及ぼす γ_R の影響は本供試鋼のように強度が1200MPa以上と高い場合に顕著になるとを考えられる。超高強度鋼板の遅れ破壊の防止には、高温での焼鈍により、 γ_R 量を減らすことが有効となる。

5. 結言

超高強度冷延鋼板の遅れ破壊特性に及ぼす残留オーステナイトと歪の関係について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 超高強度鋼板では、残留オーステナイト量が多いほど、歪が大きいほど遅れ破壊を起こしやすい。
- (2) 遅れ破壊の発生には、加工による残留オーステナイトの変態とともに、その後に残留応力あるいは外部応力が負荷された状態が必要である。
- (3) 残留オーステナイト量が多いほど、歪が加えられた後、小さい応力で破壊が発生する。
- (4) 超高強度鋼板の遅れ破壊発生の防止には、高温での焼鈍により残留オーステナイト量を減らすことが有効である。

文 献

- 1) M.S.Rashid : SAE Tech. Pap. Ser., #760206, (1976).
- 2) D.J.Baily : SAE Tech. Pap. Ser., #760715, (1976).
- 3) T.Fujita and Y.Yamada : SCC and HE of iron base alloys, NACE-5, (1977), 736.
- 4) 松山晋作：遅れ破壊、日刊工業新聞社、東京、(1989)。
- 5) 鈴木信一、石井伸幸、宮川敏夫、原田宏明：鉄と鋼、79 (1993), 227.
- 6) 荒川基彦、住友秀彦：塑性と加工、19 (1978), 148.
- 7) S.L.I.Chan, H.L.Lee and J.R.Yang : Metal.Trans.A, 22A (1991), 2579.
- 8) 岩田多加志、中山武典、泊里治夫、三村和弘、中島悟博、田中福禪：材料とプロセス、7 (1994), 1606.
- 9) J.Crank : The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, (1975), 47.
- 10) 柳田隆弘：遅れ破壊の新展開、日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会高強度鋼の遅れ破壊研究会編、東京、(1997), 153.
- 11) 山川宏二、西村六郎、池野欣成：材料とプロセス、7 (1994), 1610.
- 12) 鈴木信一、石井伸幸、土田 豊：鉄と鋼、80 (1994), 855.
- 13) R.A.Orlani : Acta Metall., 18 (1970), 147.
- 14) 野原清彦、渡辺健次、小野 豊、大橋延夫：鉄と鋼、68 (1982), 649.
- 15) 住友秀彦、荒川基彦、澤谷 精、大岡耕之：塑性と加工、17 (1976), 891.