

980MPa 級複相鋼の変形および破壊挙動に及ぼす水素の影響

高橋明宏・山元直行・豊廣利信・戸高義一¹・堤紀子²

Influence of Hydrogen on Fracture Behavior of Dual Phase Steel with 980MPa

Akihiro TAKAHASHI, Naoyuki YAMAMOTO, Toshinobu TOYOHIRO,
Yoshikazu TODAKA¹ and Noriko TSUTSUMI²

(Accepted October 1, 2013)

Abstract We investigated the influence of hydrogen on deformation and fracture surface morphology of dual phase steel with 980MPa class. Tensile specimens were prepared with various pre-strain plastic deformation and then immersed in a 20 mass% aqueous solution of ammonium thiocyanate (NH₄SCN) at 313 K (40 °C) for 48 hours. Hydrogen charging method is represented in this paper. The cross head speed in a testing machine was ranged from 0.05 to 500 mm/min (corresponding with strain rate at 1.28×10^{-4} to 1.28 [1/s]). The result of tensile strength, σ_b for hydrogen charged specimen were similar to those for the uncharged specimens, whereas the stress-strain curves and ductility with charged specimen were much different from the uncharged. To clarify hydrogen entry, hardness inspection was not effective. Undulation fracture morphology not only normally coarse dimples but deep appeared on the surface of hydrogen charged specimen. Therefore, it is obvious that early formation and coalescence of dimples promote a low ductility for including hydrogen in steel.

Keywords [Dual phase steel, Hydrogen, Mechanical properties, Fracture surface]

1 序論

金属加工の分野において、大型コンピュータを駆使した要素設計技術ならびに生産技術の高度化が推し進められている¹⁾。そのような技術の確立には、信頼性の高い基本入力データが必須であり、特に金属の強度・変形の根幹データである応力-ひずみ曲線は重要視される。とりわけ国内外で大量に使用されている鉄系合金は、ひずみ速度が異なれば力学的性質は大きく変化する²⁾ため、本質的に様々なひずみ速度下での基礎実験データが必要となる。通常、汎用鍛造やプレス加工においては、単発な工程作業で最終形状にすることはなく、幾度も金型を変更させて所定の成形まで実施している。すなわち、初期の加工工程で予ひずみを与えられた材料に対して、その

後連続して繰り返しひずみが導入されてから最終製品形状に至るわけである。しかしながら、高速度荷重入力を受ける塑性加工法の高効率化を目指したコンピュータ構造解析に対して、現在でも準静的な応力-ひずみ応答特性を入力されているケースが多い。そのような解析結果に基づいて製作された部材が実機に組み付けられ、有限要素解析等を経て機械類全体の設計および安全指針を得ており、それらが問題視されている。例えば自動車衝突に対しての確度の高い「安全」を求めるには、予ひずみを導入した材料の高速引張特性を用いた CAE 構造解析が必要条件になるといえる。

近年、自動車用部材にはハイテンと呼ばれる高張力鋼板が多用されている。生産技術の進歩に伴い、自動車以外の交通輸送機器用部材として、さらに他

1 豊橋技術科学大学
2 大分大学

Toyohashi University of Technology
Oita University

にも建築構造用部材としての適用が期待されている。そのため、材料特性のひずみ速度感受性や腐食などの使用雰囲気の影響を詳細に調査しなければならない。特に水素に起因して発生する遅れ破壊は、腐食を抑制するために施されるめっき工程により水素が材料に導入されるために発生すると言われている。今後のハイテン需要と高強度化が進行するにつれて、水素との関連性が着目される。

本研究では、980MPa 級の高張力鋼板(ハイテン)を供試材とし、予ひずみを与えた試験片を用いて準静的および動的ひずみ速度範囲下での応力-ひずみ曲線を取得することを目的として実験を行った。さらに、最近簡易的な湿式水素添加法として開発された浸漬チャージ法³⁾を用いてハイテンに水素を導入し、供試材に対する引張変形時の変形応力および破壊挙動を、水素、予ひずみそしてひずみ速度の三要素の観点から調査した。

2 実験方法

2.1 供試材

供試材は、新日本住金株式会社(当時新日本製鐵株式会社)で製造された、厚さ $t=1.8\text{mm}$ の 980MPa 級 JSC980Y 圧延材(自動車技術会(SAE)規格)である。これはフェライトとマルテンサイトの複相組織で、低降伏強度と高い引張強さを示す材料であり、一般的に Dual Phase 鋼と呼ばれている。表 1 はこの材料の化学成分を示したものである。供試材を入手後、JIS 1 号引張試験片(JIS Z2201)に機械加工し、予ひずみを導入した。予ひずみは材料万能試験機(島津製作所製 AG-I 容量 250kN)を用いて行い、負荷速度 1mm/min として行った。その際、試験片の中央に大ひずみゲージ(共和電業製 KFEM-5-120-C1)を貼付し、ゲージ値が公称 3%および 10%のひずみを指したところで導入作業を停止した。図 1 は公称応力-ひずみ曲線である。公称 3%および 10%ひずみは、応力ひずみ応答の均一変形領域の範囲内にあることがわかる。除荷した後は弾性回復を生じたため、除荷後の実際のひずみは、公称 3%の予ひずみで 2.96~2.98%の範囲、公称 10% の予ひずみで 9.93~9.95%の

Table1 Composition of the JSC980Y used in the study (in ppm)

C	Si	Mn	P	S	Cr	
0.13	1.01	2.23	0.006	0.003	0.019	
Ti	Mo	Cu	Sn	Ni	Al	Nb
0.037	0.005	0.021	0.003	0.014	0.046	0.003

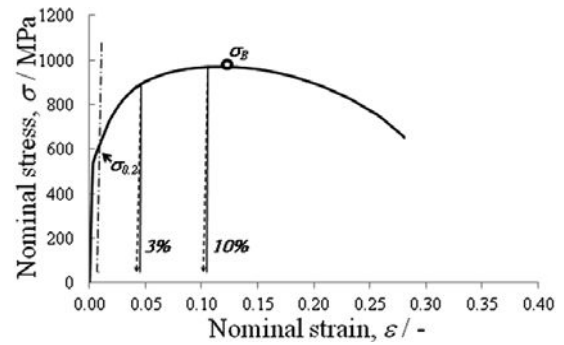


Fig.1 Nominal stress-strain curve of virgin specimen (JSC980Y, $t=1.8\text{mm}$) and indication of pre-strain values of 3% and 10%. Dashed lines represent slope of elastic component

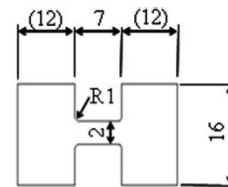


Fig.2 Schematic illustration of the specimen cut from JIS Z2201 specimen

範囲であった。以降、予ひずみを導入していない試験片を 0%予ひずみ材とし、予ひずみを導入した試験片を 3%予ひずみ材および 10%予ひずみ材と呼ぶことにする。図 2 は、予ひずみを導入した JIS 1 号引張試験片から切り出した試験片の寸法と形状である。

なお特に断らない限り、すべて引張試験片は圧延方向が試験片の長手方向になるように採取した。

2.2 準静的および動的引張試験

すべての引張試験は前述した材料万能試験機にて実施した。負荷速度は 0.05mm/min 、 1mm/min および 500mm/min とした。標点間距離 GL が 6.5mm であるため、それぞれひずみ速度は、 1.28×10^{-4} [1/s]、 2.56×10^{-3} [1/s] および 1.28 [1/s] となる。Frost および Ashby⁴⁾は、ひずみ速度が 1.0 [1/s] 以上の場合は高速変形の域であると主張している。高能力の電気油圧サーボ式高速負荷試験機であれば負荷速度 $6 \times 10^5 \text{mm/min}$ の試験が可能ではあるが、著者の経験⁵⁾から、試験機に取り付けられているロードセルを利用して荷重検出を行う場合に、ある負荷速度以上で荷重信号に重畳する振動波の影響を抑制することが困難だと判断している。ただし本研究で実施する 500mm/min の場合、予備実験の結果からロードセルが応力波の伝播や反射

の影響をおおよそ受けないことがわかったため、荷重検出には試験機に付属しているロードセルを使用した。

試験中の標点間距離の変位は、試験片肩部にレーザー変位計(キーエンス製 IL - 030)を上下二つ設置して計測した。また標点間の中央に微小ひずみゲージ(東京測器研究所製 FLK - 1 - 11)を一枚貼付し、1ゲージ法にて荷重開始初期の微小ひずみ値を検出した。なお、変位計の電圧出力およびひずみゲージ出力は、サンプリング速度が 20kHz の計測器(横河電機製 PC ベース WE7000 - WE7245)を用いて記録した。

すべての引張試験の試験片は同一条件で 3 本準備して実施した。また簡易的な顕微鏡を用いて試験後の破断状況を観察した。観察は破面および破断面に対して直交する方向から行った。

2. 3 水素導入方法および硬さ試験方法

堤らの方法⁶⁾に準拠して、図 2 の試験片を 313 K(40 °C)の 20 mass%チオシアン酸アンモニウム(NH₄SCN)水溶液に 48 時間浸漬する浸漬チャージ法を用いた。今後、浸漬しなかった試験片を未チャージ材、浸漬した試験片を水素チャージ材と呼ぶことにする。図 3 は浸漬チャージ法を模式的に示したものである。0%予ひずみ材、3%予ひずみ材および 10%予ひずみ材をそれぞれ個別の試験管に入れ、溶液重量を試験片重量の 3 倍以上になるように統一した。浸漬チャージ前、試験片表面を 1000 番までの耐水ペーパーで研磨した。研磨方向は試験片長手方向と一致させるようにした。水素チャージ材の試験片表面に対しては、特に表面の研磨処理は行っていない。松尾ら⁷⁾は SCM435 低合金鋼に引張負荷によって公称 10%予ひずみを与えた後、本研究と同様な浸漬チャージ法を適用し、導入した水素の量を昇温脱離分析装置(TDA)で測定した。その結果 0.60ppm まで導入できたと報告している。その際、未チャージ材の SCM435 の水素量は 0.01ppm であったとしている。西口ら⁸⁾は 0.19 mass%の炭素を有する STPG370 炭素鋼

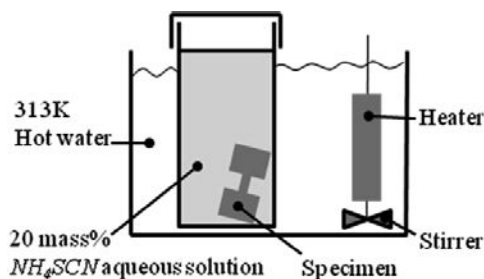


Fig.3 Schematic illustration of the hydrogen pre-charge method

に 20%予ひずみを与えた後に浸漬チャージ法を施し、水素を 2.0ppm 導入できたと報告している。本研究では定量的な水素量分析を行っていないが、水素チャージ材は未チャージ材に比べて 10 から 100 倍のオーダーの水素量を導入できていると考えている。

すべての未チャージ材および水素チャージ材の硬度試験は、ビッカース硬度計(AKASHI 製)を用いて、押込荷重 9.8N、保持時間 15 秒にて行った。試験点数はそれぞれ 30 点とした。

なお、水素チャージ材の引張試験と硬度試験は浸漬チャージ終了後、10 時間以内にすべて実施した。

3 実験結果および考察

3. 1 応力ひずみ応答のひずみ速度依存性

図 4 は予ひずみを施した未チャージ材に対する各ひずみ速度下における引張応力 - ひずみ曲線である。各図中に示した F 点は試験片の破断点を意味している。高速での変形試験を行った場合、応力波の発生とその波動の分散や反射によって、ロードセルが見かけ上の荷重を計測しているようになってしまう。そこで、試験後に試験片の突き合わせ伸びを測定し、弾性回復を考慮して F 点を定めた。図 4(a)の 0%予ひずみ材から(c)の 10%予ひずみ材まで、導入した予ひずみレベルが同一の場合、応力ひずみ応答に及ぼすひずみ速度の影響はほとんど認められないと言ってよい。予ひずみに対する影響では、導入した予ひずみのオーダーが高いほど引張強さおよび降伏応力が増大するが、逆に延性は低下するという結果を得た。Dual Phase 鋼は低降伏応力型の鋼材であり、例えば図 4(a)に示す線図からわかるように、低応力で塑性加工が可能な加工硬化挙動を現す。そのため良好な塑性加工性を示すと考えられている。しかし予ひずみ 3%加工後になると、図 4(b)のような加工硬化挙動となり、低降伏応力型の応力ひずみ応答とは言い難い。それは図 4(c)も同様である。すなわち、本供試材の加工ひずみ履歴に対する検討は、低降伏強度型であるが故に重視されなければならないと言える。なお、図 4 の結果から、予ひずみレベルが同一であれば、ひずみ速度に関わらず破断ひずみはおおよそ一定であることがわかった。

3. 2 引張特性と硬度に及ぼす水素の影響

図 5(a)は、水素チャージ材に対して 2.56×10^{-3} [1/s] および 1.28 [1/s] のひずみ速度で試験した 0%予ひずみ材の応力 - ひずみ線図を示し、(b)は 10%予ひずみ材のそれらを示したものである。参考として、(a)には 2.56×10^{-3} [1/s] で試験した未チャージの 0%予ひずみ材、

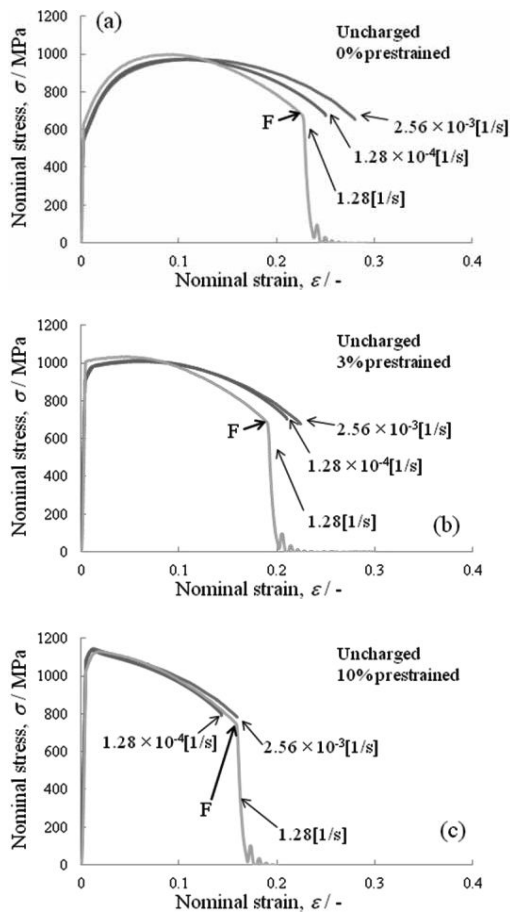


Fig.4 Typical stress-strain curves of the 0%, 3% and 10% pre-straining specimens at various strain rate without pre-charged hydrogen

および(b)には同様のひずみ速度で未チャージの10%予ひずみ材の応力-ひずみ線図を掲載した。水素をチャージすることで引張強さおよび降伏応力はほぼ変わらないものの、破断ひずみが顕著に低下した。水素チャージした10%予ひずみ材の破断ひずみは、未チャージ材に比べ30%以下に留まり、極端に脆化していた。その反面、水素チャージ材に限って、ひずみ速度の影響を比較したところ、強度に関する差異は認められないが、ひずみ速度が高くなると破断までの延性が向上した。この傾向は導入した予ひずみのオーダーにかかわらず一致した。また、同図(a)および(b)中にI点で示したが、ひずみ速度 2.56×10^{-3} [1/s]の水素チャージ材における破断点近傍に応力-ひずみ挙動の著しい変曲点が存在した。しかしながら、それは未チャージ材には観察されなかった。

様々なひずみ速度下での引張試験によって得られる結果は、各実験装置が異なることや試験片の再現

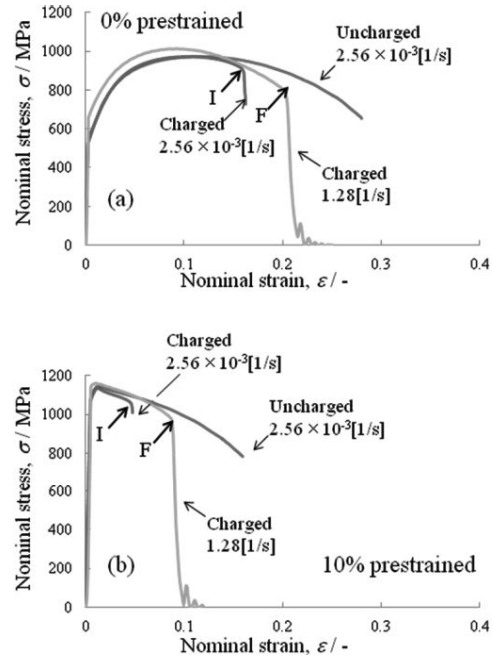


Fig.5 Typical stress-strain curves of the 0% and 10% pre-straining specimen at strain rate of 1.28×10^{-3} , (a) and 1.28 [1/s], (b), respectively with pre-charged hydrogen

性が絶えず懸念事項として残存する。真のひずみ速度依存性は同一条件下で比較されたものでなければならない⁹⁾。そこでひずみ速度急変試験を実施し、同一の試験片から引張特性のひずみ速度依存性を考察した。図6は、共に0%予ひずみである未チャージ材および水素チャージ材のひずみ速度急変試験の結果である。真ひずみが0.10から0.16の範囲において、弾性波の影響と考えられる急変後の真応力のオーバーシュート現象¹⁰⁾を除くと、ひずみ速度を 7.7×10^{-7} [1/s]から 6.4×10^{-5} [1/s]に増加させたとき、お互い供試材の流動応力は若干ではあるが増加した。その後ひずみ速度を低下させると流動応力も低下した。従って、本研究で扱った供試材は、水素をチャージしたかどうかに関わらず、予ひずみが存在しない場合は正のひずみ速度依存性を示すことが明らかとなった。ところで両グラフに丸く破線で囲った部分であるが、ひずみ速度を高く急変させたときに限って真応力のオーバーシュート現象に違いが見られた。水素チャージ材では降伏しているような状況が観察された。図5の結果より、ひずみ速度が高くなれば、未チャージ材の破断ひずみよりも水素チャージ材のそれが増加することがわかっている。このことから、ひずみ速度急変試験でも、破断延性増加の定性的な判断ができることを示唆すると言える。

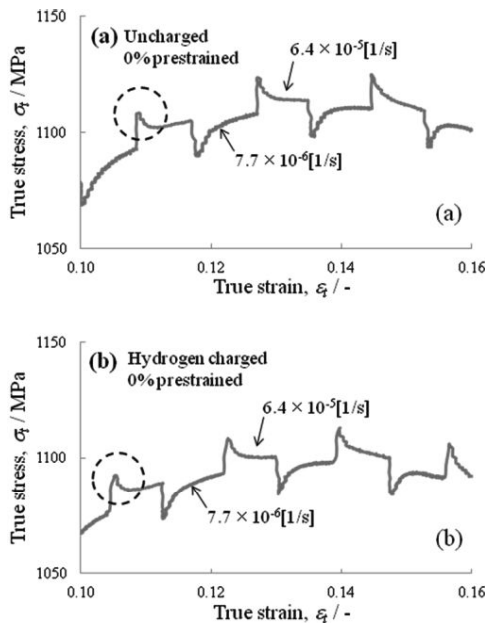


Fig.6 Change in flow stress with change in strain rate of hydrogen uncharged, (a) and charged, (b) of 0% pre-strained specimen, respectively

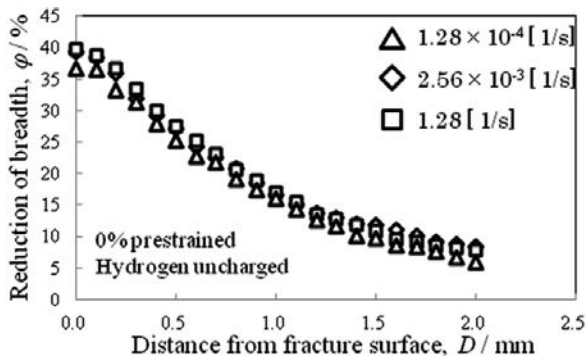


Fig.7 Reduction of breadth as a function of distance from fracture surface at several strain rates of the 0% pre-strained specimen with hydrogen uncharged

図 7 は、0%予ひずみの未チャージ材を各ひずみ速度で試験した後、破面横断面の試験片幅を破断部から軸方向に向かって計測した結果である。この結果から、水素が未チャージの場合では破断部近傍の絞りには大きな有意差はないと判断できる。

一方、図 8 は、0%および 10%予ひずみの水素チャージ材と未チャージ材の変化である。これにより、水素チャージ材は、絞りを低下させることや、予ひずみレベルが高くなるとその低下が顕著になることが認められた。

表 2 は未チャージ材および水素チャージ材のピッ

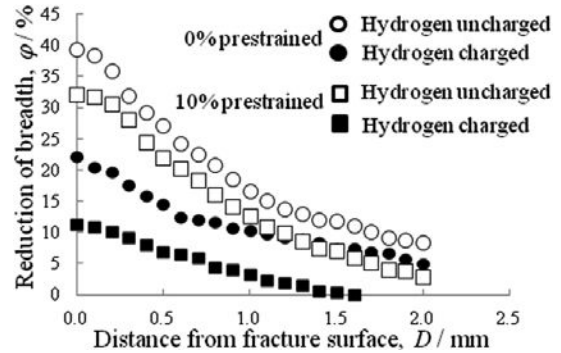


Fig.8 Reduction of breadth as a function of distance from fracture surface of the 0% and 10% pre-strained specimen with hydrogen charged and uncharged

Table2 Vickers hardness for hydrogen entry and their pre-strain level

Pre-strained	0%	3%	10%
Uncharged	288	303	326
Hydrogen Charged	280	301	318

カーブ硬度の平均値を示したものである。すべての硬度結果は、ばらつきが±4%以内であった。水素チャージ材は未チャージ材に比べ、どの予ひずみ材においても硬度が低下した。しかしながら、±4%のばらつきを考慮すれば、両者の硬度に対する有意差はないと考えられる。そのため、硬度試験からは水素をチャージすることによる力学的性質の差異は評価できないことがわかった。

3. 3 破壊形態に及ぼす水素の影響

図 9 は各予ひずみ材における未チャージ材および水素チャージ材に対し、準静的ひずみ速度 $2.56 \times 10^{-3} [1/s]$ で試験したときの破面観察結果である。未チャージ材は、予ひずみのオーダーにかかわらず試験片の角部が稜状に留まっており、稜部間が試験片中央に向かって凹状に絞られた破面を形成していた。また試験片横断面からの観察と併せ、カップコーン型の破壊形態を示すことも確認された。一方、水素チャージ材は大幅な絞り変形が認められず、せん断的な破壊形態を成していた。さらに特徴的なのは、破面上に現れる球形状の凹凸である。これは 0%予ひずみ材が最も大きく、導入した予ひずみのオーダーが高くなれば、それらの球形サイズが低減するといった傾向を示した。また各予ひずみ材の中央部で球形サイズが比較的大きくなり外表面に向かうに

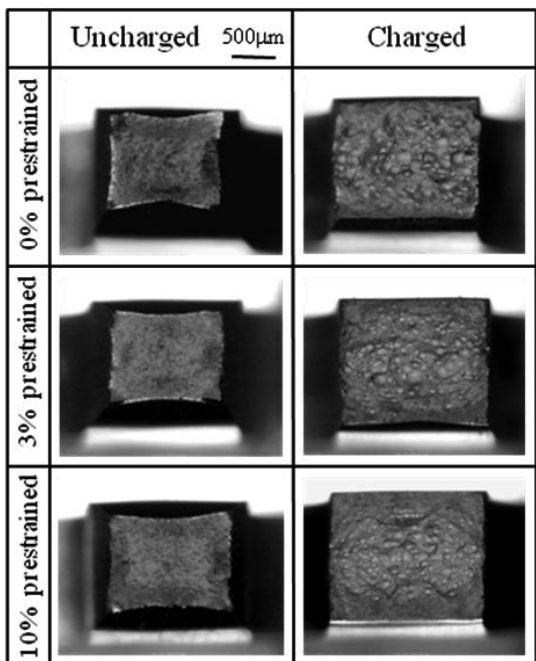


Fig.9 Fracture surfaces of the pre-strained specimen at strain rate of 2.56×10^{-3} [1/s] with pre-charged and uncharged hydrogen

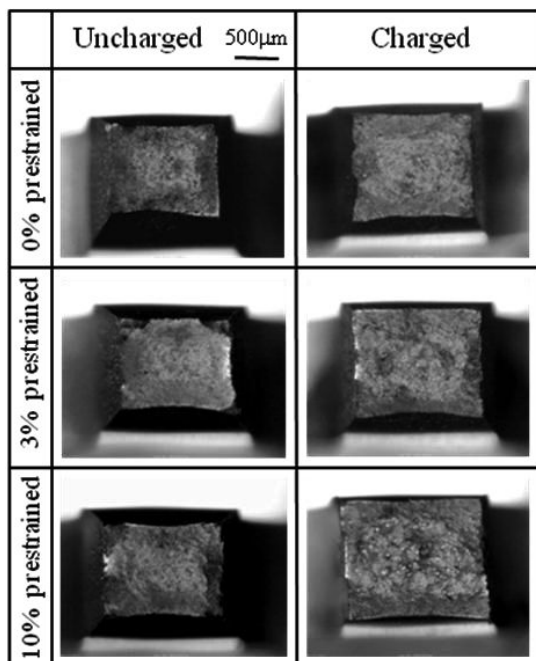


Fig.10 Fracture surfaces of the pre-strained specimen at strain rate of 1.28 [1/s] with pre-charged and uncharged hydrogen

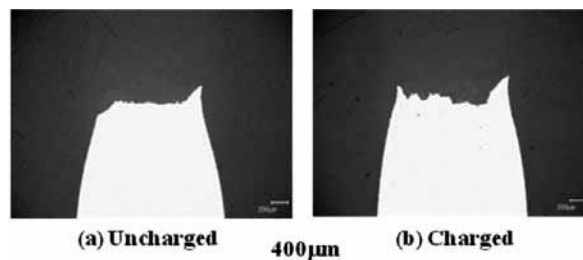


Fig.11 Microstructure on longitudinal section at the tip of fractured specimen uncharged and charged hydrogen tested at quasi-static strain rate of 2.56×10^{-3} [1/s]

したがって、サイズが小さくなっていった。さらに 10% 予ひずみ材に限っては、球形の凹凸が試験片の中央部に集積していた。

図 10 は各予ひずみ材における未チャージ材および水素チャージ材に対し、ひずみ速度 1.28[1/s]で試験したときの破面観察結果である。未チャージ材は準静的なひずみ速度で試験したときと同様、稜部が明確で稜部間が凹んだ破面であり、カップコーン型の破壊形態であった。一方、水素チャージ材はひずみ速度が高くなると、絞り変形がより発達しており、図 5 の結果と対応していた。さらに図 9 で観察された球形状の凹凸も確認されたが、未チャージ材と比べて球形サイズが大幅に低下していた。図 9 とは逆に、試験のひずみ速度が高くなった場合、0%予ひずみ材よりも 10%予ひずみ材の方が球形状の凹凸の存在が際だっていることがわかる。とはいえ水素チャージ材の 10%予ひずみ材の破面の凹凸の性状は、ひずみ速度に依存しておらず、おおよそ同等な破面だと考えられる。堤らは⁶⁾、予ひずみを導入した SS400 に浸漬チャージ法を用いて水素をチャージし、準静的ひずみ速度にて引張試験を行っている。その結果、試験片破断後の破面近傍の横断面観察から、未チャージ材に比べてディンプルが広く形成され、ディンプルが合体してできるポイドが軸直交方向に成長していく状況を報告している。Morris ら¹¹⁾も水素チャージした 5.5%Ni 鋼のディンプル形状を調査し、水素添加したものはディンプル深さが浅いことを報告している。図 11 は、準静的ひずみ速度 2.56×10^{-3} [1/s]で試験した後の破面近傍の横断面を観察したものである。水素チャージ材には未チャージ材に比べてディンプルが深くなって形成していた。これは Morris らの研究と異なる結果である。

今後、特に予ひずみを与えた水素チャージ材に関する知見は、将来的な水素ステーションの構造設計に関連する塑性加工の現場で大変興味深い結果を含

んでいる。本研究で観察された球形状の凹凸の深部について、走査電顕等を用いて、特に変形初期のところで詳細に観察し、引張延性や絞りの低下に対するディンプルの生成と合体に関する定量的解析が今後の課題であると考えられる。

5 結論

980MPa 級複相鋼を供試材とし、予ひずみを与えた試験片を用いて 1.28×10^{-4} から $1.28[1/s]$ までのひずみ速度範囲にて引張試験を行い、応力 - ひずみ線図を取得した。また、浸漬チャージ法を用いて試験片に水素を添加し、変形応力に及ぼす予ひずみやひずみ速度の影響の調査を試みた。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 本研究のひずみ速度範囲において、水素を導入していないとき、各予ひずみの応力ひずみ線図の挙動にひずみ速度依存性は認められなかった。
- (2) 水素チャージ材の引張強さと降伏応力は未チャージ材と同等であった。しかし、引張破断ひずみおよび絞りは大幅に低下した。
- (3) 硬度調査からは水素を添加することによる力学的性質の差異は現れない。
- (4) 水素チャージ材では、特徴的な球形状の凹凸を成した破面が観察された。この破面は予ひずみおよびひずみ速度によって変化することを明確にした。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団(当時天田金属加工機械技術振興財団)の研究開発助成(AF-2003004)から継続した研究成果であります。また、同財団の国際会議等参加助成(AF-2012034)により、2nd JTSTE2012 国際ワークショップにて本成果に関する研究発表を行うことができました。ここに付記し、財団および関係の皆様へ深甚なる感謝の意を表します。

参考文献

- 1) R. L. Norton: Machine Design, Pearson, 4th Edition, pp. 509-548, 2011
- 2) A. Nadai: Theory of Flow and Fracture of Solids, pp. 309-316, 1950
- 3) 例えば、松岡三郎: 水素の物性および材料 HYDROGENIUS プロジェクトにおける水素脆化研究 水素脆化は脆性破壊か延性破壊か, 伝熱, Vol. 48, pp. 7-19, 2009

- 4) H. J. Frost and M. F. Ashby: Deformation Mechanism Maps, Pergamon Press, Oxford, 1982
- 5) A. Takahashi, T. Kobayashi and H. Toda: Impact Tension Properties in 2091 Aluminum Alloy, 6th International Conference on Aluminum Alloys, Proceedings of ICAA-6, Vol. 1, pp. 505-510, 1998
- 6) 金子祥太郎, 堤紀子: 炭素鋼の引張試験の破面形成に及ぼす水素の影響, 日本機械学会宮崎講演会論文集, No. 118-3, pp. 83-84, 2011
- 7) 松尾尚, 山辺純一郎, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜: 35MPa 水素ステーション蓄圧器用 SCM435 鋼のシャルピー衝撃特性に及ぼす組織の影響と LBB 評価, 材料, Vol. 59, pp. 924-391, 2010
- 8) 西口廣志, 福島良博, 松岡三郎, 村上敬宜: 1MPa 水素ガスパイプライン用炭素鋼 STPG370 (0.19C-0.21Si-0.56Mn, mass%) の引張特性に及ぼす水素と予ひずみの影響, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 74, pp. 1083-1025, 2010
- 9) 増田智一, 小林俊郎, 戸田裕之, 王磊: 5000 系アルミニウム合金の動的変形挙動およびマイクロ組織変化, 材料, Vol. 52, pp. 981-987, 2003
- 10) 小林俊郎: 計装化シャルピー試験法による金属材料の低温下における衝撃破壊特性の評価について, 日本金属学会会報, Vol. 12, pp. 546-556, 1973
- 11) Y. H. Kim and J. W. Morris, Jr: The Influence of Precipitated Austenite on Hydrogen Embrittlement in 5.5Ni Steel, Metall. Trans. A, 14A, pp. 1883-1888, 1983
- 12) A. Takahashi, N. Yamamoto, T. Toshinobu, Y. Todaka and N. Tsutsumi: Influence of hydrogen on deformation and fracture behavior of dual phase steel, Proceedings of the 2st Japan-Thailand-Lao. P.D.R. Joint Friendship International Conference on Applied Electrical and Mechanical Engineering 2013, JTL-AEME2013, Vol. 2, pp. 17-20, 2012