

# 討26

脱炭脱窒焼鈍した極低炭素鋼板の粒界破壊

川崎製鉄 技術研究所 ○小西元幸 小原隆史 工博 田中智夫  
工博 大橋延夫 大橋善治

## 1. 緒言

脱炭脱窒焼鈍した極低炭素鋼板がプレス加工後の2次加工の際、プレス加工時に強度の圧縮変形を受けた部分から破壊する現象は、オープン焼鈍による脱炭脱窒焼鈍法の開発当初から認められていた<sup>1)</sup>。けれどもその詳細が明確になったのは比較的最近である<sup>2,3)</sup>。脱炭脱窒焼鈍した鋼板の脆性破壊は通常の低炭素鋼の破壊と異なり粒界破壊であり、粒界強度の低いことが原因と考えられる。リムド鋼を脱炭脱窒焼鈍した場合、粒界強度は通常の化学分析はもちろん内耗測定でも検出できない極微量のC量の変化によって顕著に変化し、C量がある値以上になると粒界破壊は起こらなくなる。C量が低くなると粒界破壊が起こりやすくなる理由として内部酸化あるいは純鉄の粒界強度が本質的に弱い<sup>4)</sup>という考えが提案されたが、ゾーンメルトを行なった純鉄は極低Cでも粒界破壊が起こらないこと<sup>5)</sup>から、鋼中不純物として存在する微量元素が粒界強度を著しく低下させるが、Cの存在はこのような不純物の粒界偏析を抑制するあるいは粒界でこれら不純物元素と共存することによって粒界強度を高めると考えられる<sup>2)</sup>。鋼中P含有量の増加とともに粒界破壊防止に必要な臨界C量が増加する現象は粒界強度に対するPとCの上述の寄与を示している。本報告は上述の実験結果およびPおよびC量の異なる試料の粒界破面についてAES分析を行なった結果をまとめたものである。

## 2. 2次加工脆性と低温脆性

図1は2次加工脆化感受性の異なる脱炭脱窒焼鈍鋼板試料を室温でカップに絞り加工後、落重で衝撃破壊させたときの破壊状態、破面の走査電子顕微鏡組織、および1次加工を加えない原板そのままを液体N<sub>2</sub>中で引張り破壊させたときの破面の走査電子顕微鏡組織と引張り時の応力-歪曲線をまとめて示す。2次加工脆性をもつとも起こし難い試料Aは、カップを室温で破壊させた場合も、また原板を液体N<sub>2</sub>中で引張った場合もともに結晶粒内でへき開破壊を示しており、引張りではかなりの伸びを示している。一方もつとも2次加工脆化しやすい試料Cはカップを室温で破壊させた場合も、原板を液体N<sub>2</sub>中で引張って破壊させた場合もともに粒界で破壊しており、液体N<sub>2</sub>中で引張った時の伸びはゼロで降伏点以下の応力で破壊している。中間の試料Bでは破面は一部粒界一部へき開であり、伸びも多少現われて試料AとCの中間にあることがわかる。この試料では粒界破壊の占める面積率は原板を液体N<sub>2</sub>中で引張破壊した方が2次加工破壊の場合より大である。これは1次加工の程度あるいは引張温度によって変化すると考えられる。試料Cの破面に認められる結晶粒径はカップを破壊させた場合のほうが原板を液体N<sub>2</sub>中で引張って破壊させた場合より著しく大きい。これはカップ絞りによる1次加工の際の結晶粒の変形によるものである。これらのことから室温で2次加工時に粒界破壊しやすい鋼板は、加工前の原板を液体N<sub>2</sub>中で引張った場合にも粒界破壊しやすく、両者は同一の機構で起こることがわかった。粒界破壊が起こるか否かは、粒界強度と結晶粒内の変形抵抗あるいはへき開強度との相対的な関係で決まり、粒界強度が弱い場合、加工硬化あるいは温度低下により粒内の塑性変形抵抗が増すと粒界で破壊するようになると考えられる。

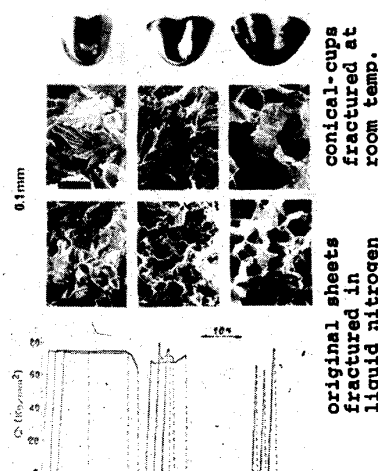


図1 脱炭脱窒焼鈍鋼板の破壊挙動と破面状況

3. 極微量炭素含有量の変化と諸特性の関係

通常の化学分析では P P m オーダーあるいはそれ以下の C 量を正確に分析することは不可能である。またそのような極低温度の C 量を目標通り正確に調整することは通常の方法では非常に困難である。そこで焼鈍雰囲気と平衡させることによって極微量範囲の C 量を正確に制御する方法を開発し、鋼板の諸特性に及ぼす微量 C 量の効果を検討した。極微量 C 量の調整は以下の方法で行なった。今鋼中 C の活量 (a<sub>c</sub>) が鋼中の固溶炭素量に比例すると考えると、固溶限以下の C を含む α 鉄と平衡する焼鈍雰囲気組成の関係は次のように求められる。704 °C において Fe<sub>3</sub>C を含む α 鉄と平衡する雰囲気組成は Hudson<sup>6)</sup> の報告より  $\bar{K}' = 2.69$  であり、一方、同温度において Fe<sub>3</sub>C と平衡する α Fe 中の C の溶解度は 0.0176%<sup>7)</sup> である。したがってこの温度で固溶限以下の鋼中 C と平衡する雰囲気組成との関係は次式で表わされる。

$$C_{th} (\%) = \frac{0.0176 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{2.69 \cdot P_{H_2O}} = 0.0065 \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

リムド鋼冷延板を湿水素中で 720 °C で十分脱炭脱窒焼鈍した後、CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 混合雰囲気中で 700 °C で焼鈍して上式で表わされる理論 C 量 (C<sub>th</sub>) の異なる試料を作成した。720 °C で長時間焼鈍した後、より低温の 700 °C で浸炭焼鈍しているので、得られた試料の結晶粒径、集合組織、C 以外の不純物の含有量およびその存在状態は同じであり C<sub>th</sub> のみ異なるものである。

図 2 はこれらの試料について求めた液体 N<sub>2</sub> 中での伸び、歪時効指数 (予歪 7.5%, 100 °C × 1 h 時効) および内耗 Snoek peak と C<sub>th</sub> の関係を示す。伸びは C<sub>th</sub> が 0.4 ppm 附近から増加しはじめ、2 ppm

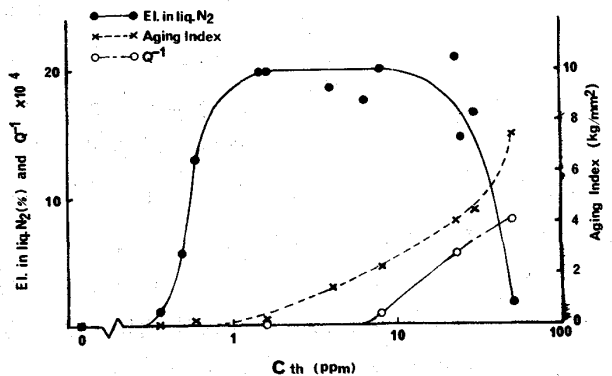


図 2 理論 C 含有量 (C<sub>th</sub>) と液体 N<sub>2</sub> 中における伸び、歪時効指数および内耗 Snoek peak (Q<sup>-1</sup>) との関係

で約 20% に達する。この過程で破面は粒界破面からへき開破面に遷移する。C<sub>th</sub> = 2~20 ppm の範囲では伸びはほぼ一定値 (約 20%) を示し、それ以上になると再び低下するがゼロにはならず破面はへき開破面である。時効指数は C<sub>th</sub> = 4 ppm 附近から急激に増加し、Q<sup>-1</sup> は C<sub>th</sub> = 8 ppm 附近から認められるようになる。以上の結果から粒界強度は通常の化学分析はもちろん Snoek peak でも検出できない範囲の極微量 C 含有量の変化によって著しく変化することが明らかである。

4. P 含有量と臨界 C 含有量の関係

純鉄の粒界強度は本質的に低いのではなく、P のごとき不純物元素の存在によって著しく低下しており、C の共存によってそのような不純物の影響が抑制されると考えることができる。そこで P 含有量の異なる鋼板について C 量と鋼板諸特性の関係を調査した。

表 1 に示す P 含有量の異なる試料を用意し、図 3 に示す条件で焼鈍して C<sub>th</sub> の異なる試料を調整した。図 4 は室温および液体 N<sub>2</sub> 中引張時の応力-歪曲線の一例を示す。C<sub>th</sub> = 0 の試料は室温引張で上降伏点を示さないが、液体 N<sub>2</sub> 中ではすべての試料が降伏点までに破断し、破面は粒界破壊である。

C<sub>th</sub> = 0.58 ppm の試料を液体 N<sub>2</sub> 中で引張ると、P 量の低い V 1 は塑性変形後へ

表 1 試料分析値 (wt %)

		C	Mn	P	S	O
Commercial steel	R1	0.045	0.32	0.007	0.008	0.0138
	R2	0.046	0.20	0.010	0.012	0.0243
	R3	0.080	0.36	0.018	0.020	0.0253
	R4	0.031	0.27	0.127	0.025	0.0327
Vacuum melted steel	V1	0.060	0.30	0.006	0.004	—
	V2	0.056	0.30	0.034	0.005	—
	V3	0.055	0.30	0.057	0.005	—

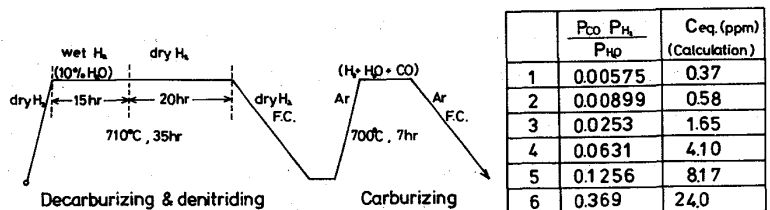


図 3 脱炭脱窒焼鈍および浸炭焼鈍条件

き開破壊するが、V2、V3は降伏点到達前に破壊する。C<sub>th</sub> = 1.65 ppm ではV1とV2は塑性変形するがV3は降伏点までに破断し、C<sub>th</sub> = 24 ppm になるとすべての試料が液体N<sub>2</sub>中で伸びを示すようになる。P含有量に関係なく降伏点到達前に破断したものは粒界破断であり、ある程度塑性変形後破壊したものはへき開破壊しており両者の中間では粒界破面とへき開破面が混在する。

これらの結果から液体N<sub>2</sub>中で引張った時降伏点到達までに粒界で破壊するか、塑性変形後へき開破壊するかはPおよびC両者の含有量に依存することが判る。図5は液体N<sub>2</sub>中引張時の伸びとPおよびC含有量の関係を示す。液体N<sub>2</sub>中引張において粒界破壊からへき開破壊に移る臨界C含有量(粒界強度が急激に増加する臨界C含有量)はP含有量の増加とともに増加することが認められる。参考までにこの臨界C含有量とP含有量の関係を図5の点線から求めると、C<sub>th</sub> = 0.006Pとなる。

P量が増すと粒内のすべり変形抵抗が増すことも粒界で破壊しやすくなる原因と考えられるが、図4に見られるように液体N<sub>2</sub>中での変形抵抗はP量の変化しても室温引張の場合程顕著な変化は示さず、またP量が高くてC量が比較的高くまで粒界破壊する試料の粒界破壊応力が高くないことから、粒内の変形抵抗変化の影響は小さいと考えられる。Pの存在による粒界強度低下を防止するにはP量が増すほど多くのCが必要と考えられる。

5. 粒界破面のA E Sによる分析

鋼の粒界強度は鋼中のPとC含有量の相対比とともに変化するが鋼中のPおよびC量が変化した時粒界におけるこれらの濃度がどのように変化するかを確認することは粒界破壊現象の機構を明らかにする上で重要と考えられる。そこでA E Sを用いて破面粒界の分析を行なった。A E S分析は加速電圧1.6KV 電流10・μA、ビーム径約150μφで行なった。試料はノッチをつけた0.8×5×50mmの試片をA E S装置内で3×10<sup>-9</sup> Torr以上の高真空中で液体N<sub>2</sub>を通した冷却装置で冷却後衝撃破断し直ちに分析に供した。破断後1回目の測定終了までの所要時間は約15分で2回目以後は5分間隔で順次測定位置を移動して分析した。試料としてはC<sub>th</sub>の異なるV1、V2、V3の液体N<sub>2</sub>中で粒界破壊するもの(図5○印)を用いた。

図6はV2-0(C<sub>th</sub>=0)試片のA E S分析結果の測定回数による変化を示す。第1回目の測定ではFe、他にP、Oのピークが認められるが他の元素は認められない。2回目以降になるとOのピークが認められるようになり、またOのピークも大きくなるが、FeおよびPのピークは減少する。この傾向は測定回数が遅くなるほど、すなわち破断後の時間の経過とともに著しくなる。このことは3×10<sup>-9</sup> Torr以上の高真空中でも測定中にCおよびOによる汚染が起っていることを示している。図7はPおよびC<sub>th</sub>量の異なる試料の第1回目の測定結果を示し、図8はFe、P、OおよびCのピーク高さの測定回数による変化を示す。測定値の変化は時間による変化と測定位置による変化の両方の影響をうけており、図の曲線からt = 0における各元素の濃度を正確に推定することは困難である。とくにC濃度はC<sub>th</sub>が大きい

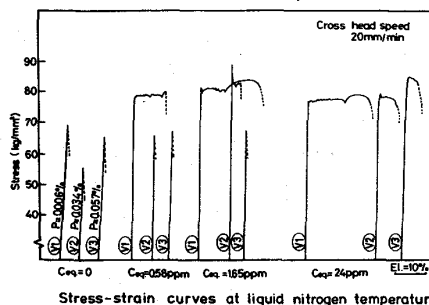
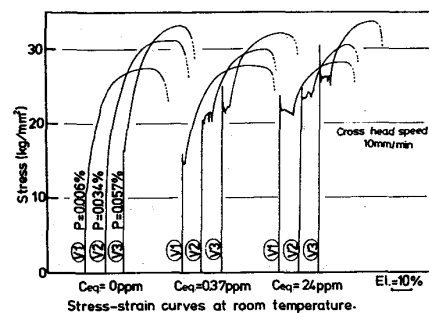
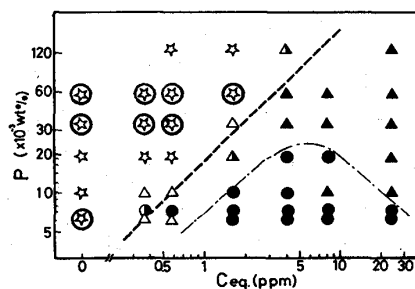


図4 常温および液体N<sub>2</sub>中引張時の応力-歪曲線



Elongation	0 %	0 < Ei ≤ 7%	17% ≤ Ei
Fractography	○	△	—
Intergranular fracture	☆	△	—
Transgranular fracture	—	△	●

図5 液体N<sub>2</sub>中伸びとPおよびC含有量の関係

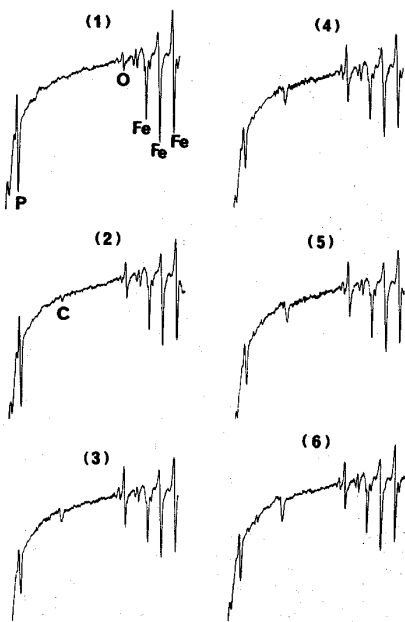


図6 AES分析結果の繰り返し測定回数による変化

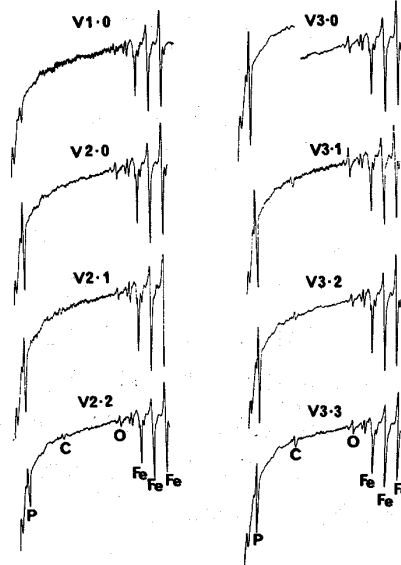


図7 PおよびC含有量の異なる試料のAES分析結果

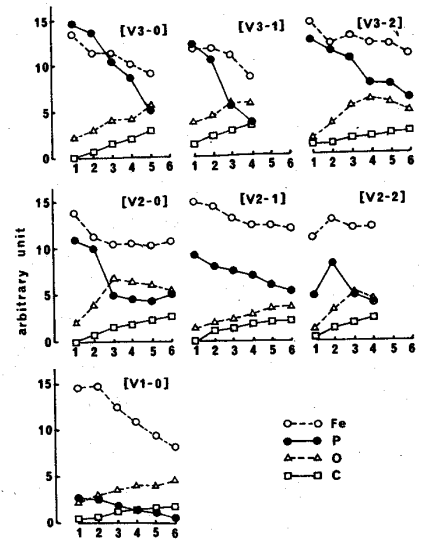


図8 Fe、P、OおよびCピーク高さの測定回数による変化

程高くなる傾向は認められるものの汚染による影響が大きいので正確な評価は困難である。そこで1回目と2回目の測定値をもってそれぞれの試料の分析値を代表させた。図7および8の結果から粒界P濃度は鋼中のP量が高い程高くなるが、同一P量ではC<sub>th</sub>の増加とともに減少する傾向が認められる。AES分析後の試片を走査型電子顕微鏡で拡大観察すると大部分は粒界で破壊しているが、一部粒内で破壊している粒があり、しかもC<sub>th</sub>の増加とともにその割合が増す傾向がある。そこで各試料について粒界破面率を測定し補正したP濃度とC<sub>th</sub>の関係を図9に示す。粒界破面率による補正を行っても粒界のP濃度はC<sub>th</sub>の増加とともに減少することが認められる。

6. まとめ

脱炭脱窒焼鈍した極低C鋼の粒界強度は鋼中P量の増加とともに低下し、C量の増加(通常の化学分析や内耗測定では検出できない低濃度域における変化)とともに上昇すると考えられる。粒界破断面をAESで分析した結果、鋼中P量の増加とともに粒界P濃度が増加し、鋼中C量の増加とともに粒界P濃度が減少する傾向が認められた。

7. 参考文献

(1) D. J. Blickwede: J. Metals, 13(1961), 548. (2) 小西、吉田、大橋: 鉄と鋼, 59(1973) s 625, 川鉄技報, 6(1974)365, 8th IDDRG Congress Report(1974). (3) 小西、小原、田中: 鉄と鋼, 63(1977)s874 (4) 塚原、吉川: 金材技研研究報告, 15(1972), 61, Proceedings ICSTICS(1971) (5) 松井、高木、木村: 日本金属学会講演概要, 27(1975)167. (6) R. M. Hudson et al: Trans. AIME, 233(1965)879. (7) C. A. Wert: Trans. AIME, 188(1950), 1242.

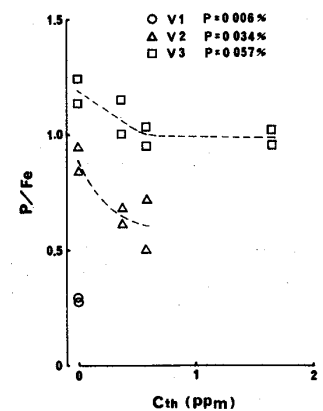


図9 Pピーク高さのC<sub>th</sub>による変化