ばね腐食疲労におよぼすTi, V合金元素の影響*

吉原 直**, 茨木信彦**, 杉山充弘***, 丹下 彰***

Effects of Titanium and Vanadium on the Spring Corrosion Fatigue

Nao YOSHIHARA, Nobuhiko IBARAKI, Mitsuhiro SUGIYAMA, Akira TANGE

0.4%C-Ti-V steel can enhance the suspension spring design stress comparing the common steel grades such as SAE 9260 or 9254 and has been increasingly applied to automobiles. Titanium and vanadium addition to this steel grade have the two significant features for improving spring corrosion fatigue property. Titanium and vanadium system precipitations lead to the fine austenite grain size with their pinning action. Furthermore titanium and vanadium system precipitations can trap the diffusible hydrogen in the steel during corrosion fatigue. Hydrogen trapping effect and austenite grain size refining can contribute to delay the fatigue crack propagation under the corrosion pit. It is cleared that titanium has the larger effect than vanadium on the corrosion fatigue property, hydrogen embrittlement, and fracture toughness from this study and there is room for optimizing titanium and vanadium contents.

Key Words: Suspension spring steel, Corrosion fatigue, Hydrogen embrittlement, Fracture toughness, Titanium

1. 緒 言

近年の自動車の低燃費化や性能向上を目的とした懸架ばねの高応力化に対応して、高強度懸架ばね用鋼の採用はますます増加している。SUP7鋼より合金元素をさらに添加した各種の鋼材が高強度材として考案されており、その中で合金元素の添加量の最適化は重要な鋼材開発要素の一つである。また懸架ばねでは高応力下における腐食疲労寿命の確保は重要な課題であり、高応力下において腐食疲労寿命を確保しながら合金元素の添加量を最適化することが望まれる。現在、腐食疲労寿命を高応力下で確保するために耐水素脆性や破壊靱性の向上策として炭素含有量0.4%程度とし、Ti, Vを積極的に添加した0.4%C-Ti-V添加鋼¹⁾は、ばねの最大せん断設計応力1200MPa級懸架ばね用鋼として採用されている。Ti, V添加の効果として、微細分散したそれらの炭化物によるばね腐食疲労中に発生する水素のトラップ作用²⁾および結晶粒微細化による腐食ピット下におけるき裂の伝播速度の遅延作用の二点が考えられている (Fig. 1)。このような考え方にもとづき、0.4%C-Ti-V添加鋼をベースとして耐水素脆性および破壊靱性へのTi, Vの単独の効果について検証を試みた。

2. 実験方法

Table 1に供試材の化学成分を示す。0.4%C-Ti-V鋼としてE, H鋼をそれぞれ小型真空溶解 (VIF) および転炉溶製した。また0.4%C-Ti-V鋼をベースにV, Tiともに無添加のA鋼, さらにA鋼にTiを0.05%添加したB, F鋼, Tiを0.07%添加したC鋼, Vを0.17%添加したD鋼をVIFにより溶製した。E, F鋼の中間のV添加量の影響をみるため、Vを0.1%添加したG鋼を溶製した。C, D, E鋼は破壊靱性試験に供するため、溶製材の一部を切り出し30mm厚さまで熱間鍛造した。破壊靱性試験以外の各種試験用にA~E鋼はφ16mmまで熱間鍛造し、試験片を削りだした。F, G鋼は小型真空溶解にて150kgを溶製し、熱間圧延にてφ13.5mmの線材を作製し、種々評価に供した。Hは転炉溶製材を熱間圧延にてφ13.5mmの線材を作製し、種々評価に供した。調質処理は850~1050℃×10min.加熱後70℃に油焼入れし、250~450℃で1hr焼戻した。破壊靱性の評価にはJIS G 0564号に準じた50mmWの試験片を用いて、30Hzにて10万回程度引張荷重を負荷し初期き裂を導入した後、破壊靱性試験を実施した。水素感受性の評価には同様に調質した65mmL×15mmW×1.5mmT平板の試験片を用いてFig. 2に示す陰極チャージ4点曲げ試験を行っ

原稿受付日 2006年1月26日

* 日本ばね学会2005年度春季講演会にて発表

** (株)神戸製鋼所 KOBE STEEL, LTD.

*** 日本発条(株) NHK SPRING CO., LTD.

Fig. 1 Mechanism of spring corrosion fatigue fracture

Table 1 Chemical composition of tested steels [mass%]

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	Ti	Cu	P	S	Al	N	Manufacturing process
A	0.41	1.76	0.18	0.53	1.07	tr.	tr.	0.23	0.003	0.005	0.032	0.0045	VIF(50KG)→Hot forging(φ16mm)
B	0.40	1.72	0.19	0.53	1.08	tr.	0.052	0.23	0.003	0.006	0.030	0.0043	
C	0.41	1.75	0.17	0.54	1.09	tr.	0.071	0.21	0.004	0.004	0.030	0.0042	
D	0.38	1.79	0.19	0.55	1.11	0.177	tr.	0.23	0.005	0.005	0.032	0.0052	
E	0.39	1.79	0.17	0.53	1.06	0.170	0.068	0.22	0.002	0.006	0.027	0.0050	VIF(150KG)→Hot forging(□155mm) →Hot rolling(φ13.5mm)
F	0.41	1.71	0.20	0.31	1.03	tr.	0.052	0.22	0.003	0.005	0.030	0.0034	
G	0.40	1.71	0.20	0.31	1.02	0.104	0.052	0.21	0.002	0.004	0.029	0.0038	Continuous casting→Billet→Hot rolling(φ13.5mm)
H	0.41	1.79	0.16	0.44	1.06	0.154	0.063	0.26	0.007	0.003	0.018	0.0020

Sample : 65mmL × 1.5mmT × 10mmW
 Solution : 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.01 mol/L KSCN
 Stress : 1400 MPa
 Potential : - 700 mV

Fig. 2 Schematic image of 4-point bending test under cathodic hydrogen charge

た。サンプルは調質後に機械加工にて切り出し、さらに表面を800番のエメリー紙で仕上げた。これを初期最大曲げ応力が1400MPaとなるように4点曲げ治具にて固定し、そのまま溶液中で水素をチャージして破断までの寿命を測定した。溶液は0.5mol/l H₂SO₄と0.01mol/l KSCNの混合液で陰極電位は-700mVとした。腐食後に銅中に浸入した水素の影響をみるため、腐食後小野式回転曲げ疲労試験を行った。サンプルは925℃×10minで加熱し油焼入れした後、350℃×60minにて焼戻し、機械加工にて試験片JIS Z 2274の形状にし、平行部を研磨した。複合サイクル試験(CCT)機にて[塩水噴霧(雰囲気35℃, 5% NaCl, 8hrs)→乾燥(35℃, 60%湿度, 16hrs)]を10サイクル繰り返し、脱水素を目的とした200℃×24hrsのベーキング処理を施したサンプルとCCTままのサンプルで評価した。小野式回転曲げ疲労試験は3,500rpmで回転させ、中止回数1,000万回までの破断寿命を各応力にて測定した。炭化物の固溶については熱力学計算ソフトを用い、鋼種、加熱温度によるTiおよびV系炭化物の形成量を計算した。ばね性能評価にあたっては、Table 2に示す工程によりTable 3に示した諸元の実体ばねを作成し、腐食疲労試験に供した。疲労試験は、[塩水噴霧30min.→3000回加振(100rpm)→26℃, 湿度95%に23hrs.放置]を破断まで繰り返し、加振回数の合計にて評価した。

Table 2 Manufacturing process of spring samples

Billet → Hot Rolling (13.5mm dia.) → Drawing (12.5mm dia.)
 → Hot Coiling → Quenching → Tempering → Shot peening → Setting
 → Painting

Table 3 Dimensions of spring samples

Wire Diameter	12.5mm
Average Coil Diameter	110mm
Active Number of Coils	5.39
Free Height	382mm
Spring Constant	33.4N/mm

Fig. 3 Austenitic grain size with austenitizing temperature

Fig. 4 Regression between Ti,V and austenitic grain size number
 $GS\# = 5(1.8Ti+V) - 0.0244(AT) + 31.4$, Reliability=0.902
 AT: Austenitizing Temperature [deg.C]

3. 実験結果

3.1 材料特性

Fig. 3に各鋼種における調質時の加熱温度と結晶粒径の関係を示す。850～950℃の加熱温度範囲にてTi, Vをもっとも多く複合添加したE鋼がオーステナイト結晶粒が微細であり、Ti, V無添加のA鋼および0.05%Ti単独添加のB, F鋼がオーステナイト結晶粒度9番以下と粗大化する傾向がある。また0.07%Ti単独添加のC鋼はTiを0.07%, Vを0.17%とをもっとも多く複合添加したE鋼と同程度の結晶粒度を示し、0.17%V単独添加のD鋼は900℃から他鋼種に比較して極端に粗大化する傾向がみられる。これらの結果より850～950℃の加

Fig. 5 Hardness as tempered

Fig. 6 Fracture toughness K_{IC} as tempered

熱温度範囲にて0.07%のTi添加がV添加よりもオーステナイト結晶粒の微細化に有効であるものと考えられる。この結果を基にFig. 4にTi, Vおよび加熱温度と結晶粒度を整理した。A～G鋼における加熱温度850～1050℃の範囲で、Ti, V添加量および加熱温度とオーステナイト結晶粒度の関係を回帰分析した結果、重相関係数0.902にて高い相関が得られた。Fig. 4に示す式によりTiはVの添加量比で1.8倍の結晶粒微細化効果があることが判明した。Fig. 5に各鋼種の焼戻温度による硬さの変化を示す。400℃以下の焼戻温度ではTi, Vの影響はみられないが、450℃の焼戻しではVを添加していないA, B, C, F鋼がそれ以外の鋼種に比較して低い硬さとなる傾向がみられた。Fig. 6にC, D, E鋼の破壊靱性値K_{IC}

と焼戻し温度との関係を示すが、Ti, Vを複合添加したE鋼がもっとも靱性値が高く、0.17%V単独添加のD鋼がもっとも低い。また350~450℃の焼戻し温度域にて、0.40%程度のCを含有したC, D, E鋼は破壊靱性値 K_{Ic} は下がる傾向にあり、450℃近傍に焼戻し脆化温度があると考えられ、J. L. Youngbloodら³⁾の300M鋼の焼戻し脆化特性と一致する。Fig. 7にA~G鋼の水素脆性評価のために実施した陰極チャージ4点曲げ試験の結果を示す。350~450℃の焼戻し温度範囲にてオーステナイト結晶粒度と陰極チャージ4点曲げ試験における破断時間で整理すると、400℃の焼戻しがもっとも耐水素脆性が下がり、350, 400℃の焼戻し温度では結晶粒が細かいほど破断時間が長くなる相関がみられ、耐水素脆性が向上することがわかる。450℃の焼戻し温度では結晶粒度が変わっても1,000秒程度の破断時間であり、結晶粒度にほとんど依存せずにもっとも良好な耐水素脆性を示した。Fig. 8に350℃焼戻しにおいてC, D, E各鋼種のオーステナイト結晶粒度と破断時間の関係を示す。0.17%V単独添加のD鋼よりも0.07%Ti単独添加のC鋼が同等の結晶粒度にてわずかに破断時間が長く、同様にTi, V複合添加のE鋼は0.07%Ti単独添加のC鋼よりもわずかに破断時間が長く耐水素脆性

Fig. 7 Relationship between hydrogen embrittlement, austenitic grain size number, and tempering temperature

Fig. 8 Relationship between hydrogen embrittlement, austenitic grain size number, and Ti, V alloying elements

に優れる。Ti, V複合添加によって炭化物の個数が増え、耐水素脆性が向上したことが一要因であると考えられた。C鋼とD鋼との比較により、0.07%Ti含有と0.17%V含有ではTi添加が耐水素脆性に有効であることがわかった。Fig. 9にTi, Vを複合添加したH鋼の腐食後小野式回転曲げ疲労試験によるSN線図を示す。1,000万回疲労強度はCCTままで360MPa, CCT後ベーキングありで340MPaとなり、200℃のベーキングあり、なしによる疲労強度の差がみられなかった。

3.2 ばね性能

Fig. 10にE, F, G鋼のばね腐食疲労試験結果を示す。E, F, G鋼ともほぼ同等の疲労寿命を示し、E鋼よりもV, Tiを低減したG鋼やさらにVを無添加としたF鋼でも同等の腐食寿命を確保できることにより、VよりもTi添加がばね腐食疲労に有効であることが分かる。

4. 考 察

4.1 オーステナイト結晶粒度

TiはVよりも同等の添加量では結晶粒微細化効果が高いことが確認された。以下、その理由について考察する。サーモカルク社製の熱力学計算ソフトTCW3により、データベースTTLLFEを用いて計算したTi, Vの炭化物形成量をFig. 11に示すが、0.177%V添加では加熱温度970℃にて完全にV系炭化物が消失するのに対して、0.071%Ti添加におけるTi系

Fig. 9 S-N diagram of Ono-type rotating bending fatigue test after corrosion

Fig. 10 Spring corrosion fatigue life

Fig. 11 Variation in undissolved carbides amount as a function of austenitizing temperature by calculating with thermodynamic simulation software

Fig. 12 Ti, V mass% composing carbides with Ti, V variations by calculating with thermodynamic simulation software

炭化物は加熱温度1300℃まで消失しない。またFig. 12にTi単独添加のC鋼およびV単独添加のD鋼をベースにTi, Vの添加量を変化させた組成において、900℃および1000℃における炭化物を形成するTi, V量を計算した結果を示す。Vは添加すればするほど炭化物を形成する量も増加するが、Tiは900℃および1000℃でも炭化物を形成するTi量に変化はない。実際のTi添加量と炭化物の析出形態および水素脆性への影響については今後の研究課題である。Ti, Vの炭化物の析出挙動には違いがあり、加熱温度が上昇するにつれてVは消失するのに対しTiは加熱温度1300℃まで消失しないことがわかるが、それらの実際の析出挙動についてFE-TEMを用いて観察した結果をFig. 13, 14に示す。Fig. 13のTi, V複合添加のE鋼を925℃で加熱した場合、50nm以下のTi, V系炭化物が観察された。それに対しFig. 14のE鋼を1,000℃で加熱した場合、50nm以下のTi, V系炭化物が存在するものの100nmを超えるものも観察され、EPMA回折結果では、100nmを超える炭化物は50nm以下の炭化物と比較してTiのピークが

Fig. 13 Ti, V-system precipitates observed through FE-TEM, Steel E, GS#11.0, austenitizing temp.=925deg.C, tempering temp.=350 deg.C

Fig. 14 Ti, V-system precipitates observed through FE-TEM, Steel E, GS#8.0, austenitizing temp.=1,000deg.C, tempering temp.=350 deg.C

Vのピークよりも高くなっていることが確認された。V系炭化物は溶け込むがTi系炭化物はCの凝集により粗大化する可能性があり、橋本⁴⁾の示す加熱保持温度が高くなるとTiCの平均粒子径が大きくなる結果とよく合う。Ti系炭化物は溶け込まずとも凝集してオストワルド成長するために結晶粒のピンギング効果として有効とされるナノスケールの大きさを維持できず、結晶粒の粗大化をまねくことも考慮に入れる必要がある。

4.2 破壊靱性値 K_{IC} と水素脆性

TiもしくはV単独添加よりもTi, V複合添加が破壊靱性値 K_{IC} および耐水素脆性ともに優れることが確認された。以下、その機構について考察する。Fig. 6の結果においてD鋼がC, E鋼に比較して K_{IC} が低いのは、オーステナイト結晶粒が大きいためと考えられる。C鋼とE鋼では0.17%Vの添加の有無の差があり、0.1%以上のV添加は靱性を向上するといわれている³⁾、それはオーステナイト結晶粒を微細にするためであり、今回のオーステナイト結晶粒度がほぼ同等であるC鋼とE鋼の K_{IC} の差の説明にならない。C含有量でみるとE鋼はC鋼に比較して0.02%含有量が低く、このC含有量の差が K_{IC} を上げているものと考えられる。水素脆性に及ぼす破壊靱性値と水素トラップ作用の影響を分離するため、Fig. 15に加熱温度が925,1000℃、焼戻温度が350℃の際の K_{IC} と水素脆性の評価とした陰極チャージ4点曲げ試験の破断時間との関係を示す。同等の破壊靱性値でもTi, V複合添加がTiも

Fig. 15 Relationship between fracture toughness K_{Ic} and hydrogen embrittlement

Fig. 16 Relationship between ΔK_{Ih} of corrosion pit as fatigue fracture initiation and fatigue life

しくはV単独添加鋼よりも優れる．V単独添加のD鋼よりもTi添加であるC，E鋼が同等の K_{Ic} でも耐水素脆性が優れる．またE鋼がC鋼よりも同等の K_{Ic} でも耐水素脆性が優れ，Ti，Vの複合添加により水素のトラップサイトとなる炭化物の個数が多いことによる可能性が高い⁶⁾．またFig. 6における破壊靱性値 K_{Ic} の焼戻し特性においては，焼戻し脆化域が450℃近傍にあることが推察できたのに対し，Fig. 7における水素脆性評価では400℃近傍に脆化域がありそうである．粒界と粒内のき裂進展を伴う破壊形態⁷⁾により数値化される破壊靱性値 K_{Ic} は粒界や粒内の双方の炭化物の析出形態や残留オーステナイト量に依存するとされている⁸⁾．それに対して今回の水素脆性評価として採用した陰極チャージ4点曲げ試験は水素を吸蔵させて破断させる加速試験であり，粒界を主体とした破壊形態であるため結晶粒度との相関が高い．焼戻し温度400℃あたりにてオーステナイト結晶粒界，粒内に析出すると思われるセメンタイト³⁾の水素脆性への影響も考えられる．

4.3 水素脆性と腐食疲労

鈴木らはHRC54.1に調質したSAE9254を用いてCCT後に脱水素処理あり，なしのサンプルでねじり疲労試験による耐

Fig. 17 Origin of spring corrosion fatigue fracture, Steel E, GS#=11.0, shear stress=735±441MPa, fatigue life=65,083 [cycles]

久回数に違いがないことを確認している⁹⁾．CCTのようなマイルドな腐食環境下で発生した水素が腐食ピットを起点としたき裂進展に影響するかどうかをみているが，0.4%C-Ti-V鋼ベースのH鋼を用いた今回の試験でも違いはみられなかった．下記 (A) 式に示す村上の式¹⁰⁾を用いて破壊起点となった腐食ピット底の応力拡大係数範囲 ΔK_{Ih} を計算し，疲労寿命との関係で整理した結果をFig. 16に示す．

$$\Delta K_{Ih} = 0.65 \sigma (\pi (\text{area})^{1/2})^{1/2} \dots (A)$$

疲労寿命と ΔK_{Ih} との関係は同様のプロットとなり，脱水素処理をしてもしなくても同等の応力拡大係数範囲で破断したことがわかる．Ti，Vの複合添加による水素トラップ効果によってStevensら¹¹⁾の報告と同様にサブミクロンサイズのTi系炭化物が水素をトラップし非拡散性とすることによって，脱水素処理をしなくても，もともと拡散性水素の吸蔵量が低く，拡散性水素による影響が反映されなかったとも考えられる．CCTのサイクル数を延ばした条件で吸蔵水素量を増加させ，さらにSAE9260やTi-freeの鋼材との比較をすれば，腐食疲労におよぼす吸蔵水素量の影響と0.4%C-Ti-V鋼の優位性の検証が可能である．オーステナイト結晶粒径を11番としたE鋼のばね腐食疲労での破面をFig. 17に示すが，腐食ピット底からのき裂発生と進展は粒界ではなく粒内が大半を占めており，結晶粒微細化により破壊靱性が向上したことはもちろんであるが，腐食中に発生する水素の鋼材への浸入に対して，Ti添加による結晶粒微細化と水素トラップ効果により高い疲労寿命が得られたものと考えられる．

5. 結 言

設計応力1200MPa級で使用されている懸架ばね用0.4%C-Ti-V添加鋼のTi，V合金元素がばね腐食疲労におよぼす影響を調査した結果，以下のことが明らかになった．

- (1) TiはVよりもオーステナイト結晶粒の微細化効果が高く，添加質量%比で1.8倍である．
- (2) 耐水素脆性は同等のオーステナイト結晶粒度においてTi, Vの複合添加が有効である．
- (3) ばね腐食疲労試験の結果により，0.4%C-Ti-V添加鋼のTi, Vの効果を考慮し，V添加量を低減できる可能性がある．

参考文献

- 1) 稲田淳，下津佐正貴，茨木信彦，辻博人，杉山充弘：ばね論文集 (2001)，p.33
- 2) 中山武典，岩田多加志，宮内重明，下津佐正貴，茨木信彦，稲田淳：材料と環境 '97C-110 (1997)，p.193
- 3) J.L.Youngblood, M.Raghavan : Met. Trans. 8A (1977)

SEPTEMBER, p.1439

- 4) 橋本和弥:塑性と加工, 46巻 (2005), p.32
- 5) 日本学術振興会製鋼第19委員会編：鉄鋼と合金元素 (下)，誠文堂新光社，p725
- 6) 下郡一利，鳥井康司，北畑浩二郎：神戸製鋼技報, Vol.34 (1984)，p.20
- 7) 小山博，北村朗，丹下彰：ばね論文集，29号 (1984)，p.30
- 8) R.Padmanabhan, W.E.Wood : Met. Trans. 14A (1983) NOVEMBER, p.2347
- 9) 鈴木健，小野芳樹，綾田倫彦：ばね技術研究会春季講演会講演論文集 (2004)，p.13
- 10) 村上敬宜：金属疲労 微小欠陥と介在物の影響 (1993)，養賢堂
- 11) M.F.Stevens, I.M.Bernstein : Met. Trans. 20A (1989) JUNE, p.909