

超高強度低合金 TRIP 鋼の機械的性質に及ぼすひずみ速度と水素の影響

研究代表者 岩手大学工学部システム創成工学科 助教 北條智彦

共同研究者 長野工業高等専門学校機械工学科 教授 長坂明彦

1. 緒言

近年、乗用車の衝突安全性の確保と軽量化による燃費向上のため、車体フレーム部材には 780, および 980 MPa 級の高強度鋼板が積極的に用いられるようになった。さらに、一部の自動車用構造部材にはホットスタンピング¹⁾技術を活用した 1470 MPa 級超高強度鋼板が適用されはじめ、超高強度鋼板への関心は高まっている。しかし、980 MPa を超える自動車用超高強度鋼板は一般の構造用鋼と同様に水素脆化の発生が懸念されており、超高強度鋼板の耐水素脆化特性に関する研究が積極的に行われている^{2,3)}。

自動車用超高強度鋼板のなかで、残留オーステナイト (γ_R) の変態誘起塑性 (Transformation Induced Plasticity : TRIP)⁴⁾により優れたプレス成形性、衝撃特性、および疲労特性を有する超高強度 TRIP 型ベイニティックフェライト鋼 (TBF 鋼)⁵⁻⁸⁾は、次世代の自動車用超高強度鋼板として期待される。さらに、TBF 鋼はこれまでに、鋼中の γ_R の高い水素吸蔵能により γ_R を含まないマルテンサイト鋼よりも優れた耐水素脆化特性を有したこと⁹⁾、および γ_R の安定性の向上により耐水素脆化特性が改善すること¹⁰⁾が報告されている。

また、高強度鋼の耐水素脆化特性はひずみ速度に大きく影響され、ひずみ速度が小さくなると、じん性が大きく低下することが報告されている^{11,12)}。とくに低合金 TRIP 鋼の γ_R のひずみ誘起マルテンサイト変態挙動はひずみ速度に依存することが知られており¹³⁾、多量の水素を吸蔵した γ_R がマルテンサイトに変態した場合、マルテンサイトに固溶しきれなくなった水素が破壊の起点へ拡散して耐水素脆化特性を低下させる可能性があるため、ひずみ速度によって低合金 TRIP 鋼の耐水素脆化特性は大きく変化することが懸念される。しかし、超高強度低合金 TRIP 鋼の耐水素脆化特性と γ_R の変態挙動、およびひずみ速度の関係を詳細に調査した研究はない。

本研究では、TBF 鋼の耐水素脆化特性と水素吸蔵後の γ_R のマルテンサイト変態挙動、鋼中の水素拡散挙動の関係を明らかにするために、水素吸蔵後の TBF 鋼の耐水素脆化特性に及ぼすひずみ速度の影響を詳細に調査した。

2. 実験方法

供試鋼には、0.39C-1.47Si-1.50Mn-0.014P-0.040Al-0.0008N-0.0006O (mass%) の化学組成を有する板厚 1.2 mm の冷延鋼板を用いた。この鋼板のマルテンサイト変態開始温度 (M_s)¹⁴⁾ は 350 °C であった。この供試鋼に Fig.1 に示すように 900 °C × 1200 s のオーステナイト域焼鈍後、400 °C × 500 s の等温変態処理を行い、母相をベイニティックフ

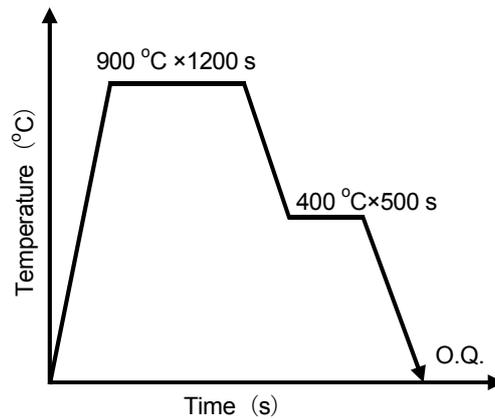


Fig.1 Heat treatment diagram of TBF steel. O.Q. represents quenching in oil.

エライトとした TRIP 型ベイニティックフェライト鋼 (TBF 鋼) を作製した。

微細組織観察は SEM-EBSD を用いて行った。残留オーステナイト体積率 (f_γ (vol%)) は Cu-K α 線によって測定された (200) $_\alpha$, (211) $_\alpha$, (200) $_\gamma$, (220) $_\gamma$, (311) $_\gamma$ 回折面ピークの積分強度により測定した¹⁵⁾。また, 残留オーステナイト炭素濃度 (C_γ (mass%)) は Cu-K α 線によって測定した (200) $_\gamma$, (220) $_\gamma$, および (311) $_\gamma$ 回折ピーク角度から求めた格子定数の平均値 a_γ ($\times 10^{-10}$ m) を次式¹⁶⁾ に代入して求めた。

$$a_\gamma = 3.5780 + 0.0330C_\gamma + 0.00095Mn_\gamma + 0.0056Al_\gamma + 0.0220N_\gamma \quad (1)$$

ここで, Mn_γ , Al_γ , および N_γ は γ 中の元素濃度 (mass%) を表す。本研究では便宜上, それぞれの合金元素の添加量を用いた。

水素脆化試験は標点距離 50 mm, 幅 12.5 mm, 板厚 1.2 mm の JIS13B 号引張試験片を用い, 精密万能試験機によってクロスヘッド速度を 0.02 から 100 mm/min (ひずみ速度 5.56×10^{-6} から 2.78×10^{-2} /s) まで変化させ, 試験温度 25 °C, 大気中で水素吸蔵前後に引張試験を行った。なお, 引張試験片平行部にはひずみゲージを貼付し, 標点距離 50 mm の位置には伸び計を装着して引張試験を行った。また, 引張試験後の破面観察, および縦断面観察は SEM を用いて行った。水素脆化特性は次式によって求めた水素脆化感受性 (HES) により評価した。

$$HES = (1 - \varepsilon_1 / \varepsilon_0) \times 100 \% \quad (2)$$

ここで, ε_0 は水素吸蔵前, ε_1 は水素吸蔵後の全伸びを示す。

引張試験片への水素チャージは陰極チャージ法により行った。陽極を白金棒, 陰極を引張試験片とし, 水素チャージ液には 3 %-NaCl + 3 g/L-NH₄SCN 水溶液を用い, 電流密度 1 A/m², 室温で 48 時間の条件で水素吸蔵を行った。

熱処理後、および引張試験後の破断部近傍の水素分析は四重極型質量分析計を水素検出器として用いた昇温脱離分析法 (TDS: Thermal Desorption Spectrometry Analysis) により測定した。なお、サンプルは引張試験後、直ちに液体窒素中に保管し、引張試験後から水素分析までの間の鋼中から大気中への水素放出を防止した。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に SEM-EBSD 解析による TBF 鋼の IPF map, Phase map, および IQ map を示す。TBF 鋼はベイニティックフェライト (α_{bf}) ラス母相を有し、 γ_R は主に α_{bf} ラス境界にフィルム状に存在した。また、TBF 鋼の残留オーステナイト初期体積率 ($f_{\gamma,0}$) は 12.5 vol%, その初期炭素濃度 ($C_{\gamma,0}$) は 1.18 mass% であった。

Table 1 に熱処理後の各ひずみ速度の TBF 鋼の引張特性を示す。TBF 鋼の引張強さ (TS) は 1187 から 1219 MPa の範囲にあり、耐力 (YS) は 792 から 862 MPa の範囲にあった。 YS はひずみ速度によって大きな差はなかったが、 TS はひずみ速度が大きくなるに従ってわずかに低下した。また、全伸び (TEI) は 19.0 から 23.7%, 一様伸び (UEI) は 12.1 から 19.6% の範囲にあり、ひずみ速度が大きいほど TEI , UEI は小さくなる傾向を示した。とくに、ひずみ速度が 2.78×10^{-4} から 2.78×10^{-3} /s に変化したとき、 TEI , および UEI が大きく低下した。一般にひずみ速度が大きくなると強度は上昇し、延性は低下することが知られているが、本 TBF 鋼はひずみ速度が上昇すると TS はわずかに低下した。これは引

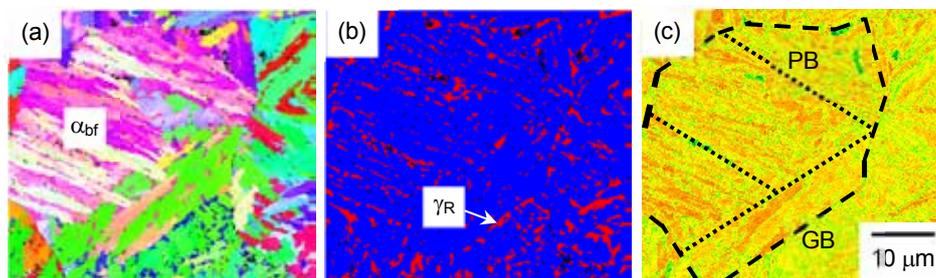


Fig.2 (a) Inverse pole figure (IPF) map, (b) phase map and (c) image quality (IQ) distribution map of TBF steel. α_{bf} and γ_R represent bainitic ferrite and retained austenite, and GB and PB denote prior austenitic grain and packet boundaries, respectively.

Table 1 Tensile properties of TBF steels.

$\dot{\epsilon}$	TS	YS	TEI	UEI	YR	RA
5.56×10^{-6}	1219	861	22.5	19.6	0.71	33.4
2.78×10^{-5}	1211	846	23.7	17.2	0.70	36.3
2.78×10^{-4}	1200	862	22.2	18.0	0.72	36.9
2.78×10^{-3}	1193	857	19.5	12.1	0.72	33.9
2.78×10^{-2}	1187	792	19.0	14.2	0.67	31.3

$\dot{\epsilon}$ (/s): strain rate, TS (MPa): tensile strength, YS (MPa): yield strength or 0.2% proof stress, TEI (%): total elongation, UEI (%): uniform elongation, YR : yield ratio, RA (%): reduction in area.

張変形時の試験片の加工発熱¹⁷⁾によって γ_R が熱的に安定化し¹⁸⁾, γ_R のひずみ誘起変態が抑制されたためにTBF鋼は十分なTRIP効果が得られず強度が低下したと考えられた。また, 土田ら¹³⁾は0.4C-TRIP鋼において, ひずみ速度 2.78×10^{-4} /s以下の加工誘起変態挙動はそれ以上のひずみ速度の場合より緩やかに進み, 一様伸びが大きくなったことを報告した。本鋼においてもこの報告と同様の γ_R の変態挙動を有したため, 2.78×10^{-4} /s以下のひずみ速度でTEI, およびUEIが増加したと考えられた。

Fig.3にTBF鋼のひずみ速度 5.56×10^{-6} から 2.78×10^{-2} /sの水素吸蔵前後の公称応力(σ)—公称ひずみ(ε)線図を示す。また, Fig.4にTBF鋼の引張強さ(TS), 耐力(YS), 全伸び(TEI), および一様伸び(UEI)とひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)の関係を示す。さらに, Fig.5にTBF鋼のひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)と水素脆化感受性(HES)の関係を示す。TBF鋼の水素吸蔵前後の引張特性は, いずれのひずみ速度でもYSに大きな差は見られなかったが, TSはひずみ速度の小さな範囲でわずかに低下した。また, TEI, およびUEIは水素吸蔵によ

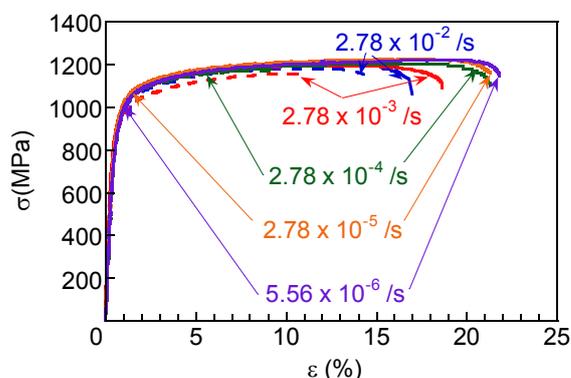


Fig.3 Stress-Strain curves of TBF steel with and without hydrogen.

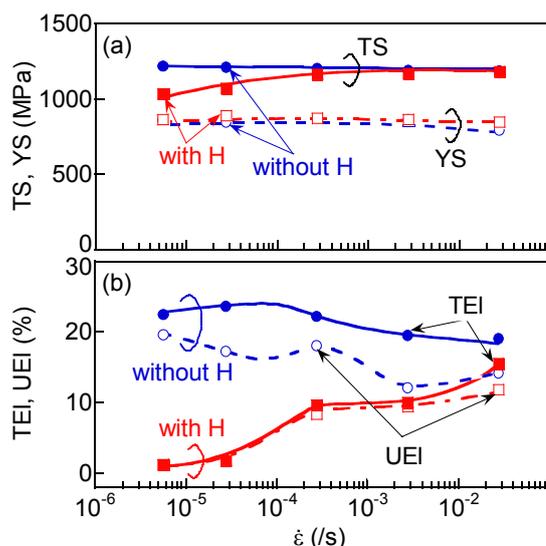


Fig.4 Variations in (a) tensile strength (TS), yield strength (YS), (b) total elongation (TEI) and uniform elongation (UEI) as a function of strain rate ($\dot{\varepsilon}$) in TBF steel without and with hydrogen.

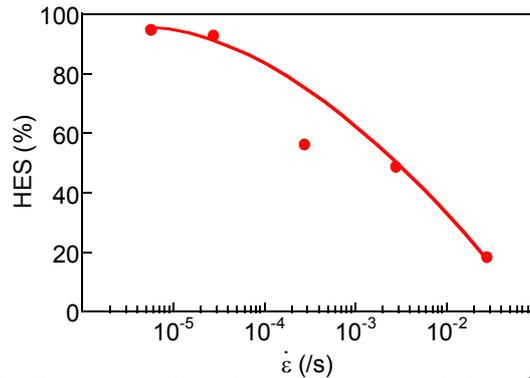


Fig.5 Variations in hydrogen embrittlement susceptibility (*HES*) as a function of strain rate ($\dot{\epsilon}$) in TBF steel without and with hydrogen.

って低下し、その低下量はひずみ速度が小さいほど増加した。TBF 鋼の *HES* はひずみ速度が小さくなるに従って高くなり、水素脆化が顕著となった。 2.78×10^{-3} から 2.78×10^{-4} /s のひずみ速度では、*HES* の上昇は緩やかになった。

Fig.6 に TBF 鋼の各ひずみ速度での引張試験後の破面観察結果を示す。TBF 鋼は水素吸蔵しない場合、 2.78×10^{-4} /s 以上のひずみ速度ではディンプル破面を形成したが、ひずみ速度が 2.78×10^{-5} 、および 5.56×10^{-6} /s では、ディンプル破面と擬へき開破面が混在していた。一方、水素を吸蔵して引張試験を行ったときの破面は、ひずみ速度が 2.78×10^{-2} /s では水素吸蔵しない場合と同様にディンプル破壊を示したが、水素吸蔵前と比較してディンプルの径が大きくなった。また、ひずみ速度 2.78×10^{-4} /s 以下の遅いひずみ速度で引張試験を行った場合、水素を吸蔵させた TBF 鋼で擬へき開破壊の中心に平坦部が観察された。

Fig.7 に TBF 鋼の γ_R 初期体積率 ($f_{\gamma 0}$)、および約 1~20% の塑性ひずみを付与した後の γ_R 体積率 (f_{γ}) と塑性ひずみ (ϵ) の関係を示す。TBF 鋼は 0~15% の範囲で塑性ひずみ量が増加するに従って f_{γ} は低下し、15% 以上の塑性ひずみでは f_{γ} は約 4 vol% でほぼ一定となった。また、TBF 鋼はひずみ速度、および水素吸蔵の有無によっても γ_R の変態挙

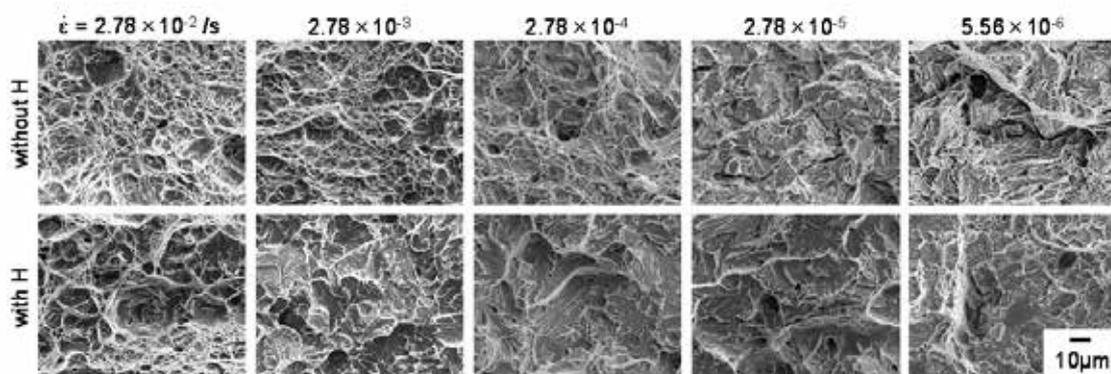


Fig.6 Fracture surfaces of TBF steel without and with hydrogen.

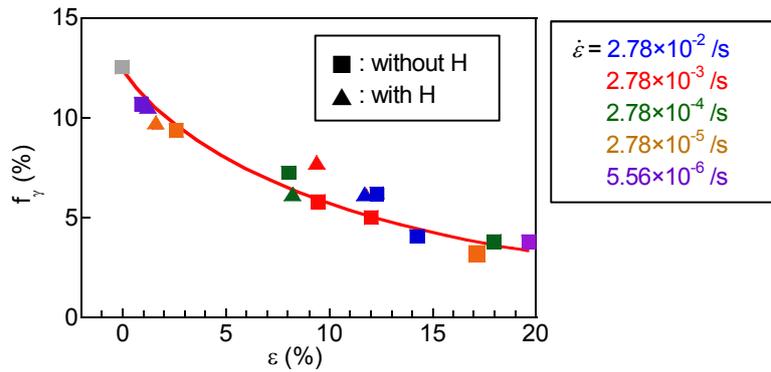


Fig.7 Variations in volume fraction of retained austenite (f_y) as a function of plastic strain (ϵ) in TBF steel without and with hydrogen.

動に大きな差はみられなかった。

Fig.8 に TBF 鋼の熱処理まま材、および引張試験後の破断部近傍の水素放出曲線を、また、Table 2 に各温度域での水素放出量を示す。熱処理ままの TBF 鋼は室温から 100℃の範囲で水素放出ピークが現れた。一方、引張試験後の破断部近傍の TBF 鋼の水素放出ピークは、ひずみ速度 5.56×10^{-6} 、 2.78×10^{-5} 、および 2.78×10^{-2} /s で約 50℃から 120℃の範囲で確認され、熱処理ままの水素放出ピークと比較して低温側の水素放出が減少し、高

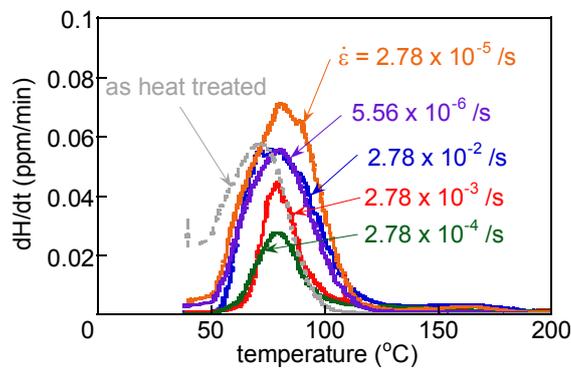


Fig.8 Hydrogen evolution curves of TBF steel near fracture region.

Table 2 Diffusible hydrogen concentrations of TBF steel.

ϵ	Hydrogen concentration		
	Total (ppm)	RT-200°C (ppm)	200-500°C (ppm)
As heat treated	1.37	1.27	0.10
5.56×10^{-6}	1.31	1.20	0.11
2.78×10^{-5}	1.89	1.63	0.26
2.78×10^{-4}	0.68	0.44	0.25
2.78×10^{-3}	0.85	0.58	0.26
2.78×10^{-2}	1.51	1.26	0.25

温側まで水素放出がみられた。また、 2.78×10^{-4} 、および 2.78×10^{-3} /s のひずみ速度では、水素放出ピークの低温側ではひずみ速度 5.56×10^{-6} 、 2.78×10^{-5} 、および 2.78×10^{-2} /s と同様に水素放出が減少したが、水素放出ピークが低くなり、ピーク後の立ち下り部分は熱処理ままの TBF 鋼とほぼ一致した。引張試験後の破断部近傍の拡散性水素量は、ひずみ速度が 2.78×10^{-2} 、および 5.56×10^{-6} /s で引張試験をしたとき、ほとんど変化しなかった。一方、 2.78×10^{-3} 、および 2.78×10^{-4} /s のひずみ速度のとき、拡散性水素量は減少した。

一般に水素放出曲線の水素放出温度は、鋼中の水素トラップサイトの違いによって変化すること、および室温から約 200°C までの水素放出ピークはおもに転位、結晶粒界、炭化物、 γ_{R} などから放出された水素であることが知られている¹⁹⁾。本 TBF 鋼は 5.56×10^{-6} 、および 2.78×10^{-5} /s の低ひずみ速度で引張試験を行うと水素放出ピークの高温側の水素放出量が増加し、 2.78×10^{-3} 、および 2.78×10^{-4} /s の比較的高ひずみ速度の場合は水素放出量が減少したことから、ひずみ速度の違いによって引張試験後の TBF 鋼中の水素存在状態が変化したと考えられる。

TBF 鋼は従来の TRIP 型複合組織鋼²⁰⁾、および TRIP 型焼鈍マルテンサイト鋼²¹⁾ よりも転位密度の高い、炭化物を含まない α_{bf} ラス母相を有しており、その α_{bf} ラス境界に 12.5 vol% のフィルム状 γ_{R} が存在した。そのため、TBF 鋼中に吸蔵された水素は主に α_{bf} 母相内の転位上、旧 γ 粒界、フィルム状 γ_{R} または α_{bf} 母相 / γ_{R} 界面にトラップしたため、Fig.8 の熱処理まま材の水素放出曲線が得られたと考えられた。TBF 鋼に引張塑性ひずみが付与されると、 α_{bf} 母相の転位密度が上昇し、転位の運動が生じて空孔、および空孔クラスターが生成するとともに、 γ_{R} はマルテンサイト変態して γ_{R} 体積率が低下する。また、 γ_{R} はマルテンサイトよりも多量の水素を吸蔵することが可能であるため、水素吸蔵した γ_{R} がマルテンサイト変態すると、 γ_{R} から多量の水素が放出されると考えられる。 5.56×10^{-6} /s の低ひずみ速度で引張試験を行った場合、水素の拡散速度は転位の運動速度よりも大きく、 γ_{R} から放出された水素は転位上にトラップして旧 γ 粒界やラス境界、および塑性ひずみ付与によって生成した空孔や空孔クラスターに輸送されたと考えられた。高井らは空孔や空孔クラスターから放出された水素は転位や結晶粒界などよりもより高温側で放出されることを報告している。そのため、低ひずみ速度で引張試験したときの破断部近傍の水素放出曲線の水素放出ピークの高温側の水素放出は主に空孔や空孔クラスターからのものと考えられた。一方、 2.78×10^{-3} 、および 2.78×10^{-4} /s の比較的高ひずみ速度で引張試験を行うと、 γ_{R} のマルテンサイト変態によって γ_{R} から水素が放出されるが、水素の拡散速度よりも転位の運動速度のほうが大きく、水素が転位にトラップされることなく、破断時に大気中に放出されたと考えられた。そのため、空孔や空孔クラスターへの水素トラップも生じず、水素放出ピークの高温側に新たな水素放出が現れずに水素放出ピークも熱処理まま材よりも低くなったと考えられた。

TBF 鋼はひずみ速度が小さくなるに従って水素吸蔵後の全伸びが小さくなり、水素脆化感受性が上昇した。水素吸蔵後の引張試験後の破面は、 2.78×10^{-2} /s の高ひずみ速度では

径の大きなディンプル破面を示し、それよりも小さなひずみ速度ではいずれも擬へき開破壊を生じた。高ひずみ速度での引張試験時には TBF 鋼に吸蔵された水素は転位や旧 γ 粒界、塑性ひずみ付与によって生成した空孔や空孔クラスターなどへの拡散、転位による輸送が行われず、旧 γ 粒界やラス境界への水素集積とボイド、き裂の発生が抑制され、水素脆化感受性の大きな低下は抑制されたと考えられた。一方、低ひずみ速度では、水素吸蔵後の塑性ひずみによって変態した γ_R から放出された水素は転位に拡散し、水素吸蔵時に転位上にトラップした水素とともに旧 γ 粒界やラス境界、および空孔や空孔クラスターに輸送され、旧 γ 粒界やラス境界などの水素濃度を上昇させてボイドやき裂の発生、成長、進展を促進し、水素脆化感受性を上昇させたと考えられた。

4. 結言

TBF 鋼の水素吸蔵後の γ_R のマルテンサイト変態挙動、耐水素脆化特性とひずみ速度の関係を明らかにするために、TBF 鋼の耐水素脆化特性に及ぼすひずみ速度の影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1) TBF 鋼の水素吸蔵後の全伸びはひずみ速度が小さくなるに従って低下し、水素脆化感受性は上昇した。また、TBF 鋼の水素吸蔵前後の γ_R の変態挙動は水素の有無やひずみ速度によっても顕著な変化は確認されなかった。
- (2) 水素吸蔵後の引張試験片の破断部近傍の水素放出曲線は、いずれの TBF 鋼も室温から約 130°C で水素放出が確認された。低ひずみ速度で引張試験をした場合は熱処理まま材と比較して水素放出ピークの高温側で多量の水素を放出した。また、高ひずみ速度の場合、水素放出の温度範囲は熱処理まま材と変わらなかったが、水素放出ピークが低くなった。

低ひずみ速度で引張試験をしたとき、水素放出ピークの高温側で多くの水素放出がみられたのは、鋼中に侵入した水素の拡散と転位による水素の輸送が起こり、空孔、または空孔クラスターに水素がトラップしたこと、高ひずみ速度の場合の水素放出ピークの低下は水素の拡散、および転位による水素の輸送が起こらず、破断時に水素が大気中に放出されたことに起因したと考えられた。

- (3) 低ひずみ速度域での TBF 鋼の水素脆化感受性の低下は、引張試験による水素の拡散、および水素をトラップした転位の旧 γ 粒界、ラス境界や空孔、および空孔クラスターなどへの水素の輸送が発生し、旧 γ 粒界、ラス境界などでのボイドやき裂の発生、成長、進展が促進されたことに起因したと考えられた。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2015 年度技術研究助成によって行われた。ここに深く感謝する。

参考文献

- 1) T. Senuma and Y. Takemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **100** (2014), 1481.
- 2) T. Hojo, H. Waki and F. Nishimura: *Tetsu-to-Hagané*, **100** (2014), 1306.
- 3) S. Takagi, Y. Toji, M. Yoshino and K. Hasegawa: *ISIJ Int.*, **52** (2012), 316.
- 4) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Bush: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 252.
- 5) K. Sugimoto, T. Iida, J. Sakaguchi and T. Kashima: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 902.
- 6) S. Song, K. Sugimoto, M. Kobayashi, H. Matsubara and T. Kashima: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 563.
- 7) K. Sugimoto, K. Nakano, S. Song and T. Kashima: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 450.
- 8) A. Nagasaka, Y. Kubota, K. Sugimoto, A. Mio, T. Hojo, K. Makii, M. Kawajiri and M. Kitayama: *ISIJ Int.*, **50** (2010), 1441.
- 9) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai, H. Akamizu and S. Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 83.
- 10) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai and S. Ikeda: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 824.
- 11) B. Bal, M. Koyama, G. Gerstein, H.J. Maier, K. Tsuzaki: *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016), 15362.
- 12) T. Doshida, K. Takai: *Acta Mater.*, **79** (2014), 93.
- 13) N. Tsuchida, T. Araki, Y. Yamaguchi and K. Fukaura: *Tetsu-to-Hagané*, **98** (2012), 558.
- 14) I. Tamura: *Strength of Steels, Nikkan-Kogyo Shinbun*, Tokyo, (1970), 40.
- 15) H. Maruyama: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **17** (1977), 198.
- 16) D. J. Dyson and B. Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, **208** (1970), 469.
- 17) K. Saito, S. Ikeda, K. Makii, H. Akamizu, Y. Tomita: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A.*, **71** (2005), 465.
- 18) K. Sugimoto, M. Tsunozawa, T. Hojo and S. Ikeda: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1608.
- 19) T. Hojo, S. Song, K. Sugimoto, A. Nagasaka, S. Ikeda, H. Akamizu and M. Mayuzumi: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 177.
- 20) O. Matsumura, Y. Sakuma, Y. Ishii, J. Zhao: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 1110.
- 21) K. Sugimoto, A. Kanda, R. Kikuchi, S. Hashimoto, T. Kashima, S. Ikeda: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 910.