

# 予ひずみ付与された超高強度低合金 TRIP 鋼の水素脆化特性と 水素吸蔵後の $\gamma_R$ のマルテンサイト変態挙動の解析

東北大学 金属材料研究所

助教 北條 智彦

(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014015)

キーワード：超高強度鋼板，残留オーステナイト，TRIP，水素脆化，予ひずみ

## 1. 諸言

現在，自動車用鋼板は衝突安全性の向上と車体軽量化による燃費向上のため，超高強度化がすすめられている．自動車用フレーム部材には主に引張強さが 780~980 MPa 級の高強度鋼板が用いられているが，一部の衝突安全部材にはホットスタンピング技術<sup>1)</sup>を用いて鋼板に 1470 MPa 超級の強度を付与した超高強度鋼板も用いられている．しかし，ホットスタンピング鋼板は専用の設備導入が必要なこと，およびホットスタンピング後に鋼板表面のスケール除去等の作業が必要なことから，980 MPa 超級でも従来のプレス成形（コールドスタンピング）技術で自動車用衝突安全部材を製造することも検討されている．

通常のコールドスタンピング鋼板は 980 MPa を超えるとプレス成形性が低下し，従来の冷間プレス成形技術では加工ができない．近年，980 MPa 超級コールドスタンピング鋼板として開発された TRIP 型ベイニティックフェライト鋼（TBF 鋼）<sup>2,5)</sup>は残留オーステナイト（ $\gamma_R$ ）の変態誘起塑性<sup>6)</sup>（TRIP：TRansformation Induced Plasticity）を利用することによってプレス成形性を大幅に向上し，次世代の自動車用超高強度鋼板として期待されている．

一般に自動車用高強度鋼板も 980 MPa を超えると鋼中に侵入した水素によってじん性が著しく低下する水素脆化が問題となる．著者らは，TBF 鋼は  $\gamma_R$  の高い水素吸蔵能によって破壊の起点への水素トラップを抑制し，優れた耐水素脆化特性を有することを報告した<sup>7,8)</sup>．しかし，TBF 鋼が自動車用フレーム部材として組み込まれるとき，鋼板にはプレス加工が施される．そのため，実際の TBF 鋼の耐水素脆化特性はひずみが付与された状態で評価する必要がある．

本研究では，予ひずみ付与された TBF 鋼の耐水素脆化特性を調査した．また，TBF 鋼の  $\gamma_R$  変態挙動を調査した．

## 2. 実験方法

### 2.1 供試鋼

本研究では，0.4C-0.5Si-1.5Mn-1.0Al-0.05Nb-0.2Mo（mass%）の化学組成を有する冷延鋼板（板厚 1.2 mm）を用いた．この冷延鋼板のマルテンサイト変態開始温度（ $M_s$ ：°C）<sup>9)</sup>は 376°C と計算された．この冷延鋼板に Fig. 1 に示すように 915°C × 1200 s の  $\gamma$  域焼鈍と 425°C × 500 s のオーステンパー処理を施し，母相をベイニティックフェライトとした TBF 鋼を作製した．

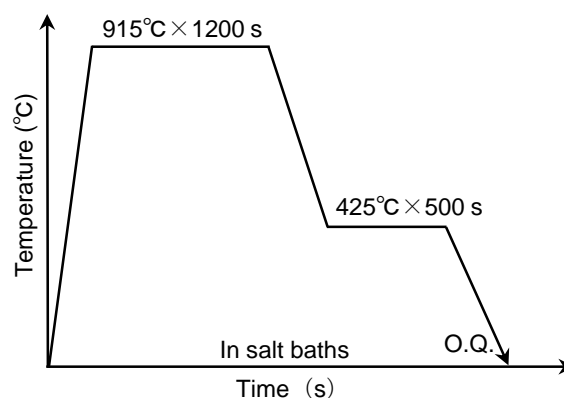


Fig. 1 Heat treatment diagram of TBF steel.

### 2.2 残留オーステナイト特性

$\gamma_R$  特性は x 線回折法により測定した． $\gamma_R$  体積率（ $f_\gamma$ ）は Cu-K $\alpha$  線によって測定した (200) $_\alpha$ ，(211) $_\alpha$ ，(200) $_\gamma$ ，(220) $_\gamma$ ，および (311) $_\gamma$  ピークから定量した<sup>10)</sup>． $\gamma_R$  炭素濃度は Cu-K $\alpha$  線を用いて測定した (200) $_\gamma$ ，(220) $_\gamma$ ，および (311) $_\gamma$  ピークから測定したオーステナイトの格子定数（ $a_\gamma$ ：×10<sup>-10</sup> m）を次式に代入して求めた<sup>11)</sup>．

$$a_\gamma = 3.5780 + 0.0330C_\gamma + 0.00095Mn_\gamma + 0.0056Al_\gamma + 0.0220N_\gamma + 0.0031Mo_\gamma + 0.0051Nb_\gamma \quad (1)$$

ここで， $Mn_\gamma$ ， $Al_\gamma$ ， $N_\gamma$ ， $Mo_\gamma$ ，および  $Nb_\gamma$  は  $\gamma$  中の元素濃度を示す．本研究では冷延鋼板の元素濃度を用いた．

### 2.3 水素脆化試験

水素脆化試験は，水素吸蔵前後の引張試験によって行った．引張試験片には標点距離 50 mm，平行部幅 12.5 mm，板厚 1.2 mm の JIS13B 号引張試験片を用いた．水素吸蔵していない引張試験片にクロスヘッド速度 1 mm/min，25°C で予ひずみ量  $\epsilon_{pre} = 0, 3, 6, 10, 15$  % を付与し，除荷した．その後，引張試験片に水素チャージを行ったあと，再びクロスヘッド速度 1 mm/min，25°C で引張試験を行った．水素チャージは陰極チャージ法を用いて行った．水素チャージ液には 3 % NaCl + 3 g/L NH<sub>4</sub>SCN 水溶液を用い，電流密度 1 A/m<sup>2</sup>，25°C で 48 時間行った．

### 2.4 水素分析

予ひずみ付与後，水素脆化試験のときと同様の条件で水

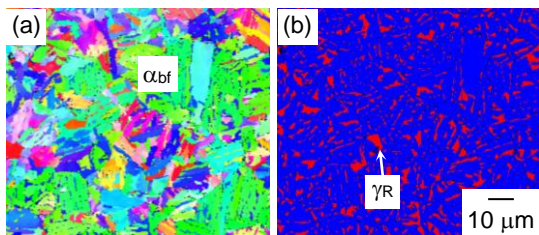


Fig. 2 (a) Inverse pole figure (IPF) map and (b) phase map of TBF steel.  $\alpha_{bf}$  and  $\gamma_R$  represent bainitic ferrite and retained austenite, respectively.

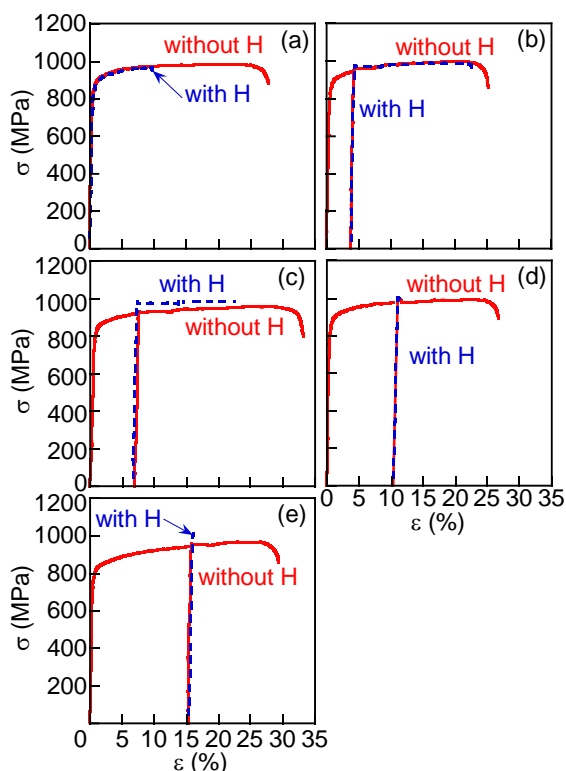


Fig. 3 Engineering stress-strain curves of TBF steel pre-strained at (a) 0 %, (b) 3 %, (c) 6 %, (d) 10 % and (e) 15 % and tensile tested without and with hydrogen.

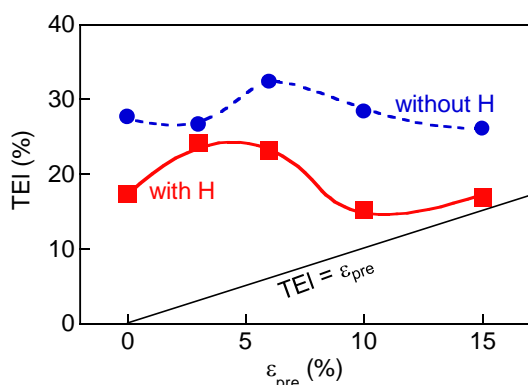


Fig. 4 Variations in total elongation ( $TEI$ ) as a function of pre-strain in TBF steel without and with hydrogen.

素チャージを行い、引張試験片の平行部から水素分析用試験片を切り出した。また、引張試験終了後の試験片の破断部から約 5 mm の位置を切断し、水素分析用試験片とした。水素分析は昇温脱離分析法 (TDS : Thermal Desorption Spectrometry Analysis) により行った。試料

は 100°C/h の昇温速度で 40~500°C の範囲で昇温され、このときに放出された水素を四重極型質量分析計によって検出した。拡散性素量は水素放出曲線の 25~200°C で放出された水素の合計とした。

### 3. 実験結果

#### 3・1 微細組織

Fig. 2 に TBF 鋼の EBSD (Electron Backscatter Diffraction) 解析による IPF (Inverse Pole Figure) マップ、および phase マップを示す。TBF 鋼は微細均一なベイニティックフェライト ( $\alpha_{bf}$ ) ラス母相を有し、そのラス境界にフィルム状の  $\gamma_R$  が存在した。TBF 鋼の残留オーステナイト初期体積率 ( $f_{\gamma 0}$ ) は 9.6 vol%、その初期炭素濃度 ( $C_{\gamma 0}$ ) は 1.20 mass% であった。

#### 3・2 水素脆化特性

Fig. 3 に TBF 鋼の応力ひずみ線図を示す。また、Fig. 4 に TBF 鋼の全伸び ( $TEI$ ) と予ひずみ量 ( $\epsilon_{pre}$ ) の関係を示す。予ひずみ量 0 % の通常の引張試験を行った場合、TBF 鋼の引張強さ ( $TS$ ) は 977 MPa、全伸びは 27.7 % であった。3~15 % の予ひずみ付与後、水素吸蔵しないで引張試験を行っても予ひずみ量 0 % の場合と同様の引張強さ、全伸びを有したことが確認された。一方、予ひずみ付与後、水素吸蔵して引張試験を行うと、いずれの予ひずみ量でも水素吸蔵しない場合と比較して全伸びが低下した。 $\epsilon_{pre} = 3$ 、および 6 % では全伸びが  $\epsilon_{pre} = 0$  % のときよりも上昇した。また、 $\epsilon_{pre} = 10$ 、および 15 % では水素吸蔵後の伸びはほとんどみられず、 $\epsilon_{pre} = 0$  % のときと同程度の全伸びを有した。Fig. 5 に TBF 鋼の引張試験後の破面写真を示す。TBF 鋼は水素吸蔵の有無、予ひずみ量にかかわらずディンプル破面を示した。予ひずみ付与後、水素吸蔵して引張試験を行うと、ディンプルの径は大きくなる傾向がみられた。

Fig. 6 に TBF 鋼の予ひずみ付与後、および引張試験後の  $\gamma_R$  体積率 ( $f_{\gamma}$ ) と予ひずみ量 ( $\epsilon_{pre}$ ) の関係を示す。TBF 鋼は予ひずみ付与によって  $\gamma_R$  体積率は低下し、予ひずみ量が増加するにしたがって  $\gamma_R$  体積率は低下した。いずれの予ひずみ量でも、TBF 鋼は予ひずみ付与後に引張試験をすることによって  $\gamma_R$  体積率はさらに低下した。 $\epsilon_{pre} = 0, 10$  および 15 % の予ひずみ付与後、水素吸蔵して引張試験を行った場合、水素吸蔵なしで引張試験を行ったときと比較して  $\gamma_R$  体積率の低下量が少なかった。一方、 $\epsilon_{pre} = 3$  および 6 % のとき、水素吸蔵して引張試験したあとの  $\gamma_R$  体積率は水素吸蔵しない場合よりも低下した。

Fig. 7 に TBF 鋼の予ひずみ付与後の EBSD 解析による KAM (Kernel Average Misorientation) マップを示す。TBF 鋼は 3 % の予ひずみ付与によっても KAM 値の上昇はみられなかった。予ひずみ量が 6 % 以上になると、KAM 値が上昇し、 $\alpha_{bf}$  ラス母相内の転位密度が上昇したと考えられた。とくに  $\epsilon_{pre} = 15$  % では、 $\alpha_{bf}$  ラス母相に付与された塑性ひずみが大きく、その塑性ひずみがラス境界な

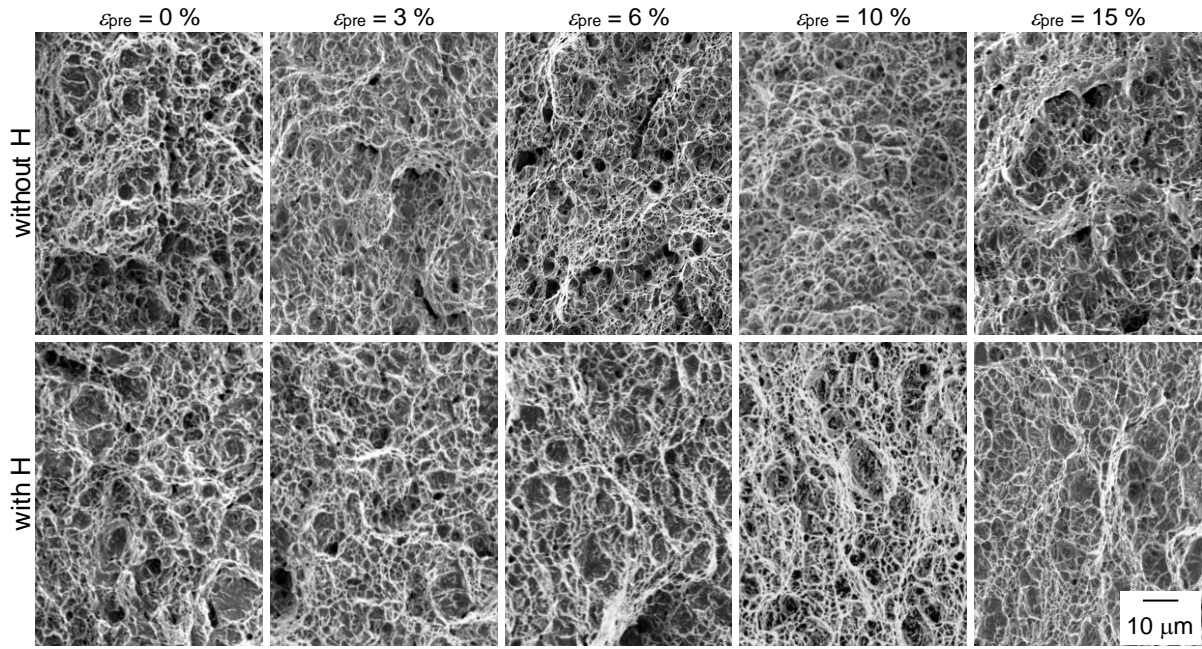


Fig. 5 Scanning electron micrographs of fracture surface of pre-strained TBF steel without and with hydrogen.

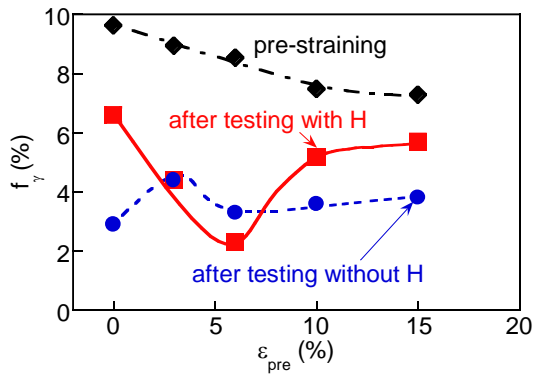


Fig. 6 Variations in volume fraction of retained austenite after pre-straining and testing without and with hydrogen as a function of pre-strain in TBF steel.

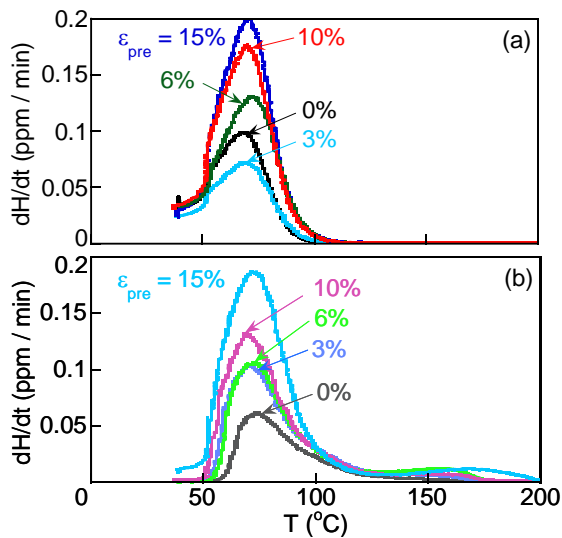


Fig. 8 Hydrogen evolution curves of TBF steel (a) after pre-straining and (b) after tensile testing.

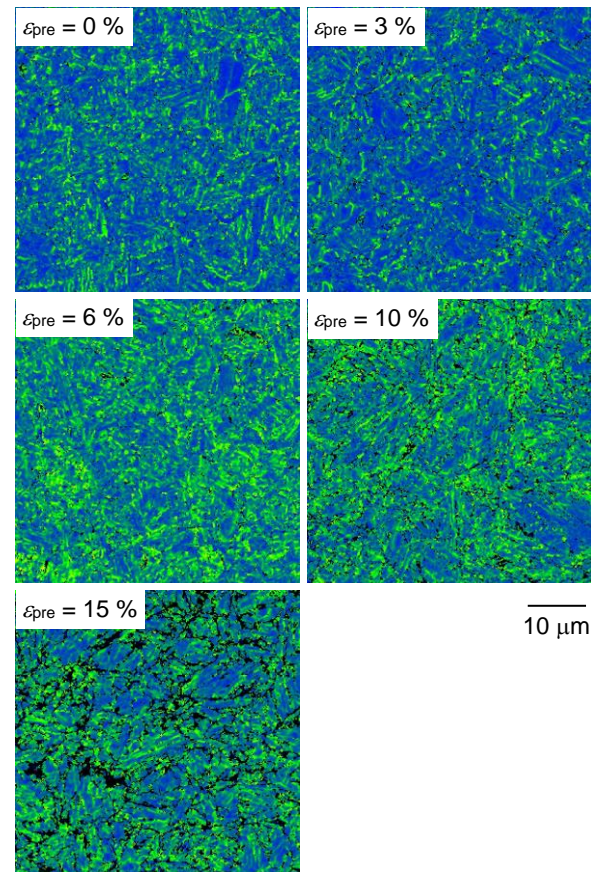


Fig. 7 Kernel average misorientation (KAM) maps of TBF steel pre-strained at 0, 3, 6, 10 and 15 %.

どで局所的に集中するようになった。

### 3・3 水素放出特性

Fig. 8 に予ひずみ付与後、および引張試験終了後の TBF 鋼の水素放出曲線を示す。予ひずみ付与後の TBF 鋼は、いずれの予ひずみ量でも約 50°C～110°C で水素が放出さ

れることが確認された。  $\epsilon_{pre} = 6 \sim 15 \%$  の範囲で予ひずみ量が増加すると、水素放出ピークは上昇した。一方、引張試験後の破面近傍の水素放出曲線も約  $50 \sim 110^\circ\text{C}$  で確認され、  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲でも水素放出が確認された。引張試験後の破面近傍の水素放出曲線も予ひずみ付与後のものと同様に予ひずみ量が増加するにしたがって水素放出ピークは上昇した。なお、いずれの予ひずみ量でも引張試験後の破面近傍の拡散性水素量は予ひずみ付与後の試料の拡散性水素量と同程度であった。

#### 4. 考察

##### 4.1 水素吸蔵特性

鋼中に侵入した水素は一般に、旧  $\gamma$  粒界<sup>12)</sup> やラス境界、母相/炭化物界面<sup>13, 14)</sup>、転位<sup>15)</sup>、 $\gamma_R$ <sup>16)</sup>、または母相/ $\gamma_R$  界面にトラップされることが知られている。本 TBF 鋼は炭化物フリーの  $\alpha_{bf}$  ラス母相を有し、 $\alpha_{bf}$  母相には転位が存在する。さらに、 $\alpha_{bf}$  ラス境界には 9.6 vol% のフィルム状  $\gamma_R$  が存在する。したがって、熱処理ままの TBF 鋼が水素を吸蔵すると、水素は主に旧  $\gamma$  粒界や  $\alpha_{bf}$  ラス境界、転位、および  $\gamma_R$  にトラップされたと考えられた。

TBF 鋼に予ひずみを付与すると鋼中の  $\gamma_R$  はひずみ誘起マルテンサイト変態して減少し、予ひずみ量が増加するにしたがって  $\gamma_R$  体積率は低下した (Fig. 6)。また、 $\alpha_{bf}$  ラス母相には転位が生成して転位密度が上昇した。さらに、

Fig. 7 (a) に示したように  $\epsilon_{pre} = 6 \sim 15 \%$  の範囲で TBF 鋼の水素放出ピークは予ひずみ量が増加するにしたがって増加した。これらのことから、予ひずみ付与した TBF 鋼は  $\gamma_R$  の減少により  $\gamma_R$  への水素トラップ量が減少したが、 $\alpha_{bf}$  ラス母相の転位密度が上昇して転位への水素トラップ量が増加したため、結果的に水素放出ピークが高くなったと考えられた。なお、 $\epsilon_{pre} = 3 \%$  では、 $\gamma_R$  体積率がわずかに低下し、転位密度の上昇がみられなかったために鋼中の水素トラップサイトが減少し、水素放出ピークの上昇がみられなかったと考えられた。

##### 4.2 水素脆化特性

TBF 鋼は  $\epsilon_{pre} = 3 \sim 6 \%$  の予ひずみ付与後、水素吸蔵して引張試験することによって  $\epsilon_{pre} = 0 \%$  の場合と比較して全伸びが増加した。一方、予ひずみ付与量が  $\epsilon_{pre} = 10 \sim 15 \%$  では、水素チャージ後の引張試験での伸びはほとんど見られず、 $\epsilon_{pre} = 0 \%$  と同程度の全伸びを有した。Fig. 9 に各予ひずみ量での TBF 鋼の水素脆化破壊メカニズムを示す。

(1) さきの研究により  $\epsilon_{pre} = 0 \%$  の低合金 TRIP 鋼の水素脆化は塑性変形初期に水素吸蔵した  $\gamma_R$  がマルテンサイトに変態後、変態したマルテンサイトでき裂が発生<sup>17, 18)</sup> し、引張試験中に鋼中の水素がき裂の先端に拡散してき裂が進展する<sup>17)</sup> ことによって破壊に至ることが報告されている。本研究の TBF 鋼も水素吸蔵後の引張試験によって

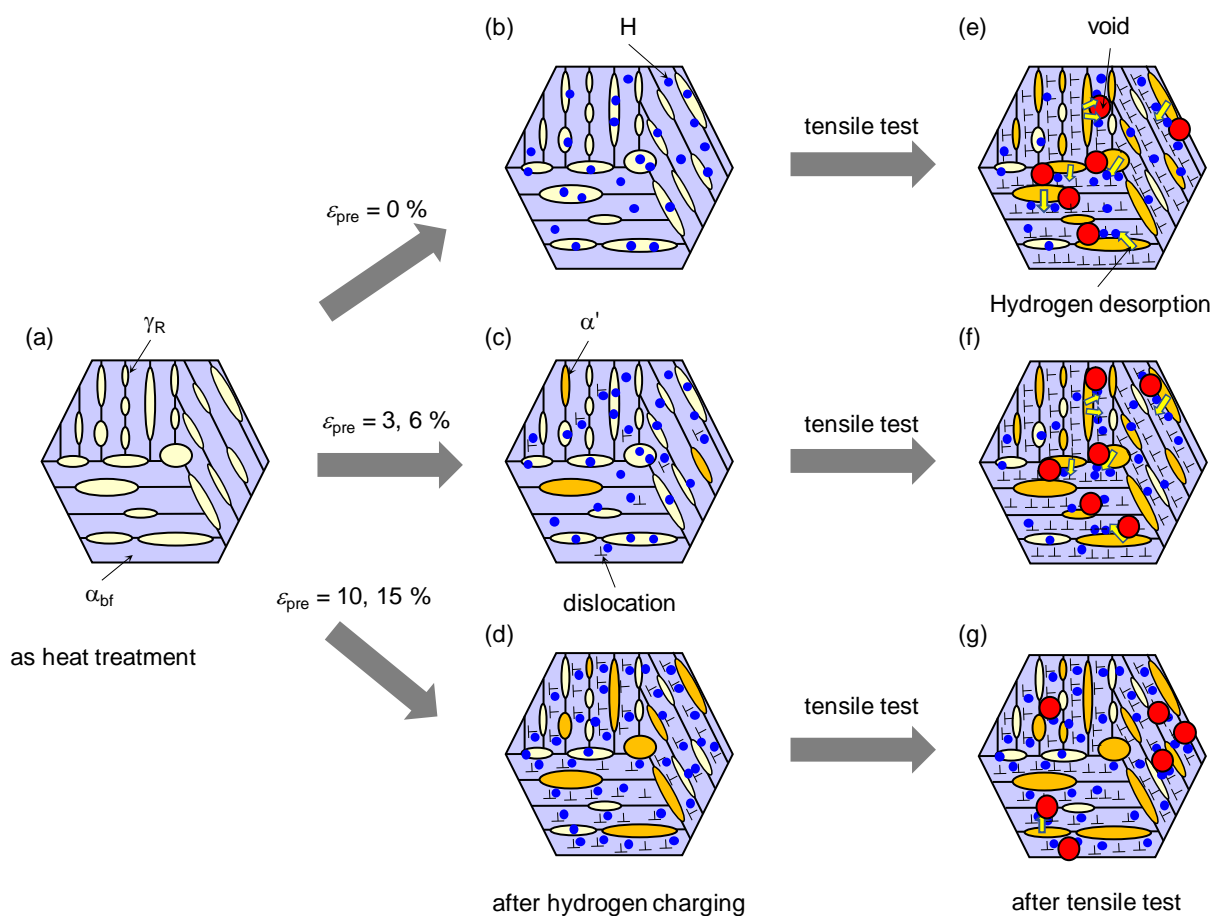


Fig. 9 Illustration of microstructure of (a) as heat treated, (b, c, d) after pre-straining and hydrogen charging and (e, f, g) after tensile testing of TBF steel pre-strained at (b, e) 0 %, (c, f) 3 and 6 % and (d, g) 10 and 15 %.

$\gamma_R$ がマルテンサイトに変態した際に放出された水素によってマルテンサイト自体,または母相/マルテンサイト界面でき裂が発生し,き裂の先端に水素が拡散してき裂が進展し,水素脆化破壊が発生したと考えられた.

(2)  $\epsilon_{pre} = 3\sim 6\%$ では,予ひずみ付与によって0.7~1.1 vol%の $\gamma_R$ がマルテンサイト変態した(Fig. 6)が, TBF 鋼中には予ひずみ付与後も多くの $\gamma_R$ が残存した. また,  $\epsilon_{pre} = 3\%$ では予ひずみ付与によっても KAM 値の上昇がみられなかったが,  $\epsilon_{pre} = 6\%$ では高 KAM 値の領域が一樣に分布(Fig. 7)し,予ひずみ付与によって $\alpha_{bf}$ ラス母相内に転位は一樣に増加したと考えられた. 低合金 TRIP 鋼は水素を吸蔵しないで塑性変形を付与されると,変形初期にも $\gamma_R$ はマルテンサイト変態するが, $\alpha_{bf}$ ラス母相/マルテンサイト界面でき裂が発生することはないと考えられる. したがって,予ひずみ付与時には水素脆化破壊の元となる欠陥は生じていなかったと考えられた. また,3~6%の予ひずみ付与後, TBF 鋼に水素吸蔵すると,水素は主に未変態の $\gamma_R$ ,および $\alpha_{bf}$ ラス母相内に一樣に存在する転位にトラップされたと考えられ,鋼中で水素の局在化は生じなかったと考えられた. そのため, $\epsilon_{pre} = 3\sim 6\%$ では予ひずみ付与後に $\epsilon_{pre} = 0\%$ の TBF 鋼と同様の水素脆化破壊挙動を示し, $\epsilon_{pre} = 0\%$ よりも大きな全伸びを有したと考えられた.

(3) 予ひずみ量10~15%の TBF 鋼は,予ひずみ付与によって約2 vol%の $\gamma_R$ がマルテンサイト変態した. また, $\alpha_{bf}$ ラス母相の KAM 値は大きく上昇し,ラス境界の KAM 値は非常に高かったため, $\alpha_{bf}$ ラス母相内の転位密度が著しく上昇したと考えられた. Fig. 8に示したように, TBF 鋼は予ひずみ量が増加するにしたがって水素放出ピークが上昇し,水素吸蔵量が増加した. よって,この TBF 鋼に水素チャージを行うと,水素は主に $\alpha_{bf}$ ラス母相中に多量に生成した転位上にトラップしたと予想され,この多量の水素によってラス境界などでのき裂の発生が促進され,水素吸蔵後の伸びが小さくなって全伸びが小さくなったと考えられた.

## 5. 結言

予ひずみ付与された TBF 鋼の耐水素脆化特性を調査し,水素脆化破壊挙動を検討した. 得られた結果を以下に示す.

(1) TBF 鋼はいずれの予ひずみ量でも水素吸蔵して引張試験を行うと,水素吸蔵しない場合と比較して全伸びが低下した.

(2) 予ひずみ量( $\epsilon_{pre}$ )3~6%では,全伸び(予ひずみ量+水素吸蔵後の伸び)が $\epsilon_{pre} = 0\%$ のときよりも上昇し, $\epsilon_{pre} = 10\sim 15\%$ では水素吸蔵後の伸びはほとんどみられず, $\epsilon_{pre} = 0\%$ のときと同程度の全伸びを有した.

(3)  $\epsilon_{pre} = 3\sim 6\%$ で全伸びが上昇したのは,予ひずみ付与後も多量の $\gamma_R$ が残存したこと,および予ひずみ付与によって一樣に転位が生成し,水素の局在化が抑制されたことに起因したと考えられた.

(4)  $\epsilon_{pre} = 10\sim 15\%$ で水素吸蔵後の伸びが小さかったのは,予ひずみ付与によって母相内に生成した多量の転位に水素がトラップされ,引張試験時に鋼中に多量の水素が存在してラス境界でのき裂の発生が促進されたことに起因したと考えられた.

## 謝 辞

本研究は(公財)天田財団一般研究開発助成によって行われた.ここに深く感謝いたします.

## 参考文献

- 1) K. Hidaka, Y. Takemoto, T. Senuma: *ISIJ Int.*, **52** (2012), 688.
- 2) K. Sugimoto, N. Usui, M. Kobayashi, S. Hashimoto: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 1311.
- 3) K. Sugimoto, J. Sakaguchi, T. Iida, T. Kashima: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 920.
- 4) K. Sugimoto, M. Kobayashi, K. Inoue, X. Sun and T. Soshiroda: *Tetsu-to-Hagane*, **84**(1998), 559.
- 5) S. Song, K. Sugimoto, M. Kobayashi, H. Matsubara, T. Kashima: *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 563.
- 6) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr, R. Bush: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 252.
- 7) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai, S. Ikeda: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 824.
- 8) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai, H. Akamizu, S. Ikeda: *Tetsu-to-Hagane*, **92** (2006), 83.
- 9) I. Tamura: *Steel Material Study on the Strength*, Nikkan Kogyo Shinbun Ltd., Tokyo, (1970), 40.
- 10) H. Maruyama: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **17** (1977), 198.
- 11) D. J. Dyson, B. Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, **208** (1970), 469.
- 12) A. Kimura, H. Kimura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), 807.
- 13) T. Tsuchida, T. Hara, K. Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagane*, **88** (2002), 771.
- 14) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, T. Tarui: *Scr. Mater.*, **63** (2010), 261.
- 15) T. Kushida: *Advances in Delayed Fracture Solution*, ISIJ, Tokyo, (1997), 40.
- 16) S. L. I. Chan, H. L. Lee, J. R. Yang: *Metal. Trans. A*, **22A** (1997), 2579.
- 17) T. Hojo, R. Kikuchi, H. Waki, R. Okuma, Y. Ukai, E. Akiyama: *Proc. of SCT2017*, Steel Institute VDEh, the Netherlands, (2017).
- 18) J.A. Ronevich, B.C. De Cooman, J.G. Speer, E. De Moor, D.K. Matlok: *Metall. Mater. Trans. A*, **43A** (2012), 2293.