



超高強度低合金TRIP鋼の水素脆性

北條 智彦^{*}・宋 星武^{*2}・杉本 公一^{*3}・長坂 明彦^{*4}
池田 周之^{*5}・赤水 宏^{*5}・黛 正巳^{*6}

Hydrogen Embrittlement of Ultra High Strength Low Alloy TRIP-aided Steels

Tomohiko HOJO, Sung-Moo SONG, Koh-ichi SUGIMOTO, Akihiko NAGASAKA, Shushi IKEDA, Hiroshi AKAMIZU and Masami MAYUZUMI

Synopsis : The amount of charged hydrogen and its effect on ductility in three kinds of ultra high strength low alloy TRIP-aided steels with different matrix structure were investigated. These TRIP-aided steels, especially the TRIP-aided steels with bainitic ferrite matrix, were charged hydrogen more than the conventional tempered martensitic steel. This was principally associated with retained austenite trapped so much hydrogen in solute. Hydrogen embrittlement was considerably suppressed in the TRIP-aided steels, especially in the TRIP-aided steel with annealed martensite matrix. It was considered that the scanty hydrogen embrittlement of the steel was caused by trapping of much hydrogen into retained austenite, uniform fine structure, TRIP effect of retained austenite and appearance of quasi-dimple fracture.

Key words : TRIP-aided steel; ultra high strength steel; hydrogen embrittlement; retained austenite.

1. 緒言

近年の乗用車には、車体軽量化による燃費向上と排気ガス低減に加え、衝突安全性の改善が強く求められている。これらは、高強度鋼板の積極的な適用により達成される。中でも、残留オーステナイト(γ_R)の変態誘起塑性(TRIP)¹⁾を有効に利用した高強度および超高強度低合金TRIP鋼は極めて優れたプレス成形性を有する²⁻⁹⁾ため、衝撃吸収部材への適用が期待されている。

現在のところ、低合金TRIP鋼として母相組織をそれぞれポリゴナルフェライト²⁻⁷⁾、ペイニティックフェライト⁸⁾または焼鈍マルテンサイト⁹⁾としたTRIP型複合組織鋼(PF鋼)、TRIP型ペイニティックフェライト鋼(BF鋼)およびTRIP型焼鈍マルテンサイト鋼(AM鋼)の3種類が開発されている。引張強さが1000 MPaを超す超高強度レベルでは、これら低合金TRIP鋼でも一般の超強度鋼板と同様に水素脆性が生ずることが懸念されるが¹⁰⁻¹²⁾、低合金TRIP鋼に関して水素脆化特性を調査した研究は見当たらない。

そこで本研究では、上述の3種類の超高強度低合金TRIP鋼の水素吸蔵特性と水素吸蔵後の引張延性の変化を詳細に調査した。また、 γ_R の変態挙動に及ぼす水素の影響を調査することにより、それらに及ぼす γ_R 特性および母相組織の影響を検討した。

2. 実験方法

供試鋼にはTable 1に示す組成を有する真空溶製材を用いた。まず、Fig. 1(a)の条件で厚さ30 mmのスラブを厚さ3.2 mmまで熱間圧延後、室温で冷間圧延を施し厚さ1.2 mmとした。つぎに、塩浴中でFig. 1(b)～(d)の2相域焼鈍とオーステンパー処理を施し、母相組織を変化させた3種類の低合金TRIP鋼を製造した。なお、BF鋼では2相域焼鈍の代わりに γ 域焼鈍を施している。また、AM鋼では、2相域焼鈍処理の前に γ 域焼鈍と油冷の処理を施し、前組織をマルテンサイト(α_m)単相組織としている。いずれの低合金TRIP鋼も衝撃韌性が最良となるオーステンパー処理条件を採用した¹³⁾。

比較材としてTable 1のM鋼(冷延まま鋼板)を用い、950°Cで1200 s保持後油冷、400°Cで1時間の焼戻しを施し、焼戻しマルテンサイト鋼(M鋼)とした。

熱処理後の微細組織の構成相の種類はナイタール腐食液とレペラ腐食液¹⁴⁾を用いて判別した。両腐食液では、 γ_R と α_m の区別をつけることは困難であるので、 γ_R の初期体積率(f_{γ_0})はMo-K α 線によって測定された(200) α 、(211) α 、

Table 1. Chemical composition (mass%) of steels used.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
PF, BF, AM	0.40	1.49	1.50	0.015	0.0012	0.045	0.0014	0.0021
M	0.14	0.19	1.69	0.010	0.0040	0.031	0.0020	0.0050

平成15年10月15日受付 平成15年12月18日受理 (Received on Oct. 15, 2003; Accepted on Dec. 18, 2003)

* 信州大学大学院生 (Graduate Student, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato Nagano 380-8553)

* 2 信州大学大学院生 (現:(株)ミズノ工業) (Graduate Student, Shinshu University, now Misuzu Industries Corp.)

* 3 信州大学工学部 (Faculty of Engineering Shinshu University)

* 4 長野工業高等専門学校 (Nagano National College of Technology)

* 5 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Lab., Kobe Steel, Ltd.)

* 6 (財)電力中央研究所泊江研究所 (Komae Research Lab., Central Research Institute of Electric Power Industry)

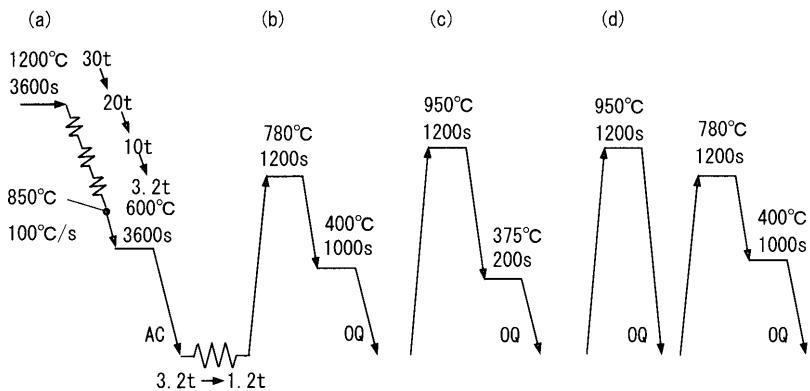


Fig. 1. Hot and cold rolling process (a) and heat treatment diagram of (b) PF, (c) BF and (d) AM steels.

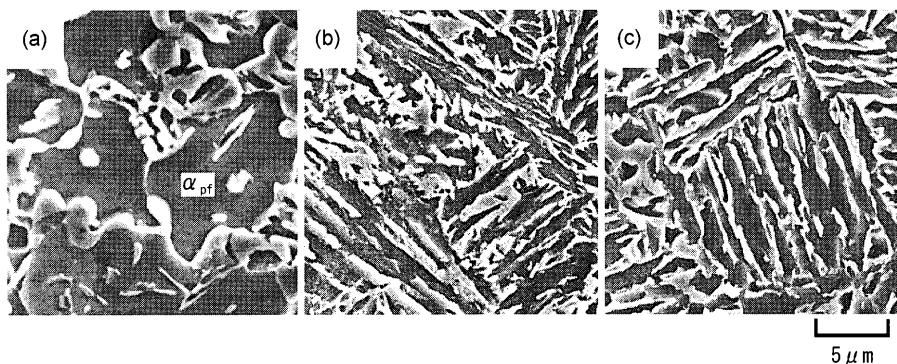


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) PF, (b) BF and (c) AM steels, in which " α_{pf} " represents polygonal ferrite.

Table 2. Hydrogen charging conditions.

H_2SO_4	4% / l
$NaAsO_2$	12mg / l
pH	1.3
Current density	0.01A/cm ²

(200) γ , (220) γ , (311) γ 回折ピークの積分強度より計算した¹⁵⁾。また、 γ_R の炭素濃度 C_{γ} (mass%) は Cu-K α 線によって測定した(200) γ , (220) γ , (311) γ 回折ピーク角度から求めた格子定数 a_{γ} ($\times 10^{-1}$ nm) を次式¹⁶⁾に代入して求めた。

引張試験には圧延方向に平行に切り出した平行部長さ 18 mm、幅 4 mm、板厚 1.2 mm の引張試験片を用い、試験温度 25°C、クロスヘッド速度 1 mm/min で試験を行った。

水素チャージ試験には引張試験片の平行部と同じサイズの試験片を用いた。まず、湿式研磨した試験片の加工変質層を電解研磨により除去した後、陰極チャージ法（陽極：白金）によって水素を吸収させた。チャージ浴の組成¹⁷⁾および吸収条件をTable 2に示す。チャージ後の全固溶水素量は、水素を不活性ガス中-インパルス加熱溶融法により抽出し、カラムによる分離後、熱伝導度法により定量を行った。拡散性水素量は昇温脱離分析法(Thermal Desorption Spectrometry Analysis)を用いて測定した。水素チャージから水素量測定までの間、試料からの水素放出を防ぐた

め、試料は液体窒素中で保存した。また、水素の侵入位置を明らかにするため、水素マイクロプリント法¹⁸⁾により水素の可視化を試みた。

3. 実験結果

3.1 微細組織と引張特性

各種低合金TRIP鋼の熱処理後の組織のSEM像（ナイタル腐食）をFig. 2に示す。また、それらの γ_R 特性をTable 3に示す。各鋼の微細組織は以下のように特徴づけられる。すなわち、PF鋼の組織はポリゴナルフェライト(α_{pf})母相と約46 vol%の第2相〔ベイナイト(α_b) $+\gamma_R$ +マルテンサイト(α_m)〕からなる。 γ_R は島状で、 α_b 相に隣接または離れて α_{pf} 粒界に沿って存在する。 γ_R の体積率は17.4 vol%であり、その炭素濃度は1.12 mass%である。

AM鋼とBF鋼の場合、第2相がラス境界に存在し、類似した組織を有するが、Fig. 3に示されるように、AM鋼では母相の焼鈍マルテンサイト(α_{am})の転位密度は低く、BF鋼では母相のペイニティックフェライト(α_{bf})は高い転位密度を有する。第2相は両鋼とも主に γ_R である。前者では γ_R の体積率は13.8 vol%であり、その炭素濃度は1.23 mass%である。後者では、 γ_R の体積率は8.7 vol%，その炭素濃度は1.31 mass%である。

Table 3に各種供試鋼の熱処理後の引張特性を示す。各種

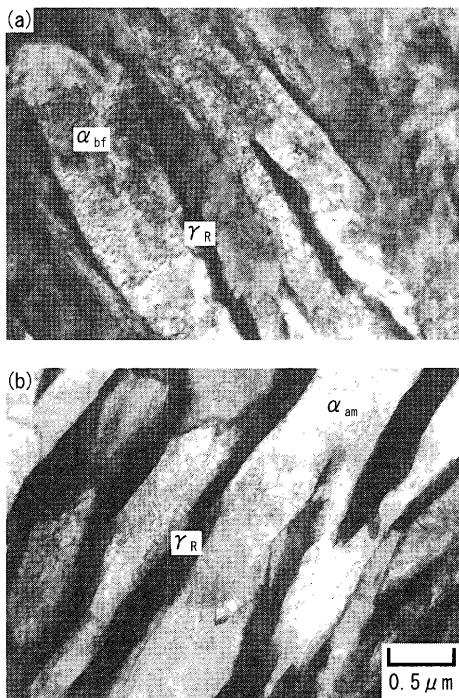


Fig. 3. Transmission electron micrographs of (a) BF and (b) AM steels, in which “ α_{bf} ”, “ α_{am} ” and “ γ_R ” represent bainitic ferrite, annealed martensite and retained austenite, respectively.

Table 3. Retained austenite characteristics and tensile properties of steels used.

steel	f_{γ_0}	C_{γ_0}	YS	TS	TEI
PF	17.4	1.12	678	1026	46.0
BF	8.7	1.31	990	1387	11.6
AM	13.8	1.23	750	1030	41.2
M	-	-	964	1046	9.3

f_{γ_0} (vol%): volume fraction of γ_R , C_{γ_0} (mass%): carbon concentration of γ_R , YS (MPa): yield stress, TS (MPa): tensile strength, TEI (%): total elongation

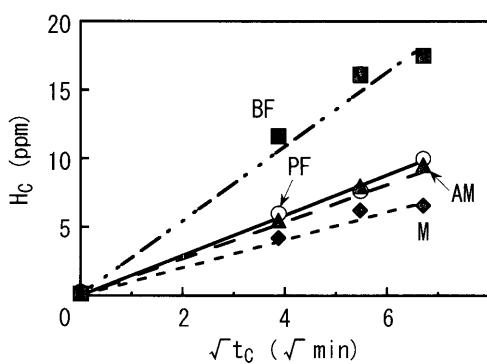


Fig. 4. Relation between hydrogen concentration (H_c) and charging time (t_c) in PF, BF, AM and M steels.

低合金TRIP鋼の引張強さはいずれも1000 MPaを超える。これら低合金TRIP鋼の全伸びはM鋼より大きいが、BF鋼のみ他の低合金TRIP鋼に比較して伸びは小さい。

3・2 水素吸蔵特性

Fig. 4に各鋼の水素チャージ時間(t_c)と水素吸蔵量(H_c)の

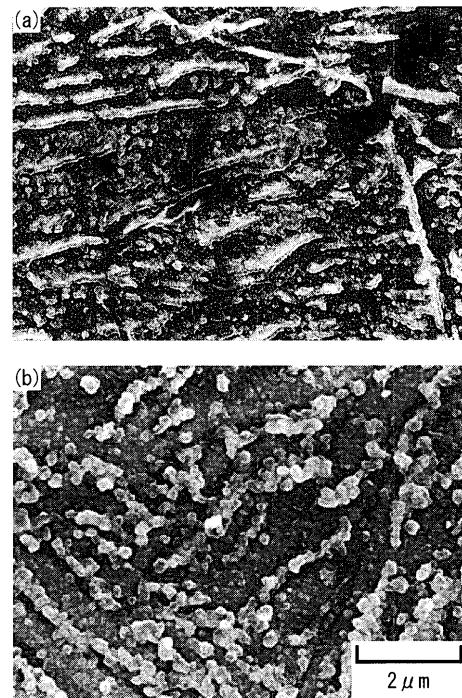


Fig. 5. Visualization of hydrogen site in (a) BF and (b) AM steels.

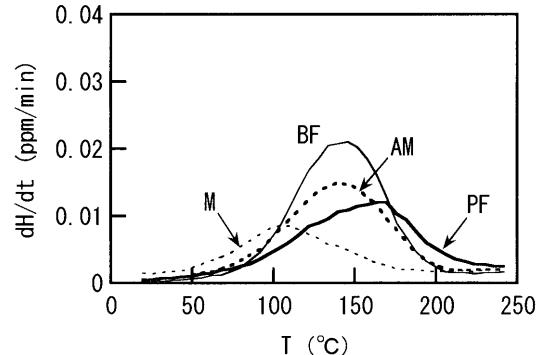


Fig. 6. Comparison of hydrogen evolution curve of PF, BF, AM and M steels.

関係を示す。いずれの鋼においても、水素吸蔵量と水素吸蔵時間の1/2乗の間には比例関係が認められる。また、いずれの低合金TRIP鋼もM鋼よりは水素吸蔵量は多く、中でもBF鋼が多量の水素を吸蔵していることがわかる。

Fig. 5に水素可視化処理を施した後のBF鋼とAM鋼のSEM写真を示す。両低合金TRIP鋼において、水素は γ_R や母相と第2相の界面に多く存在する。Fig. 3(a)のように、BF鋼は母相内の転位密度は極めて高い特徴を有するため、転位上への水素トラップも予想されるが、写真では明瞭ではない。

昇温脱離分析法で測定した室温から250°Cの範囲での水素放出曲線をFig. 6に示す。図より、単位時間当りの水素放出量(dH/dt)のピーク温度が低合金TRIP鋼の種類によって異なること、および100~200°Cの範囲でBF鋼が他の鋼に比べてより多量の水素を放出することがわかる。

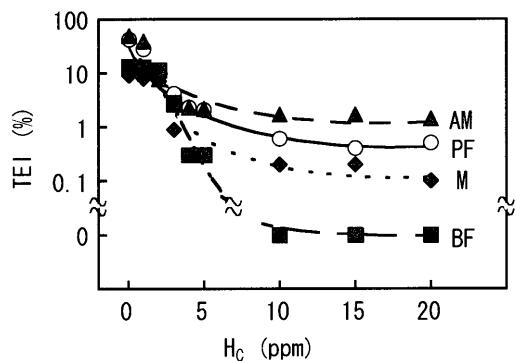


Fig. 7. Variations in total elongation (TEI) as a function of hydrogen concentration (H_c) in PF, BF, AM and M steels.

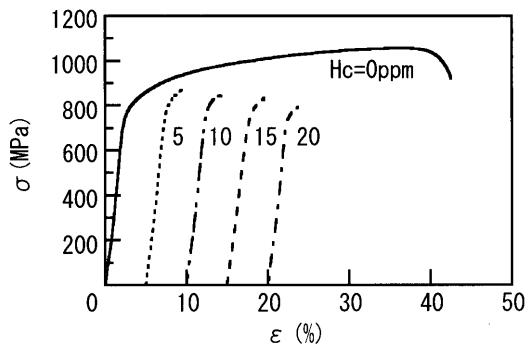


Fig. 8. Change in flow curve of AM steels charged different amount of hydrogen.

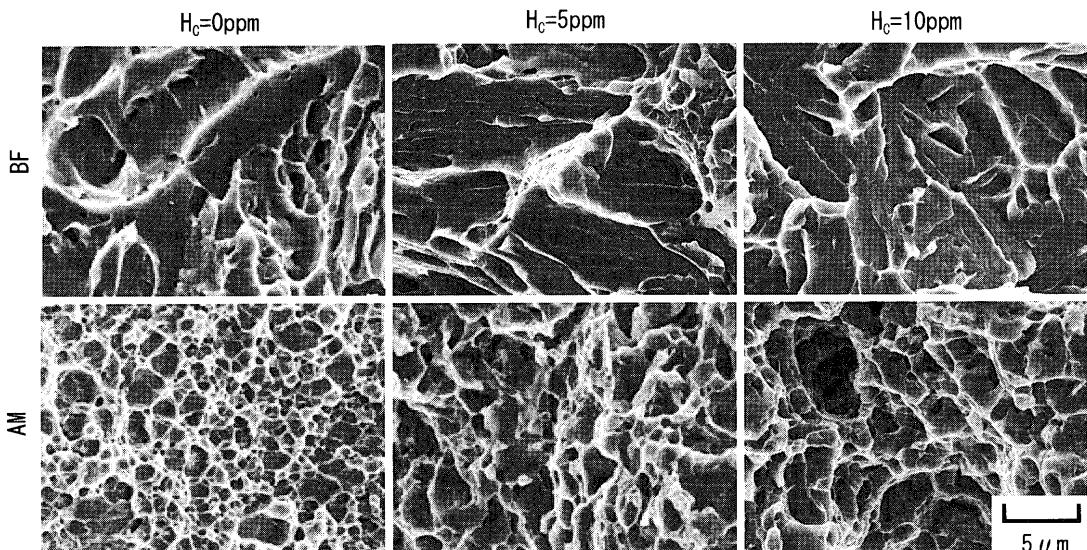


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of BF and AM steels with hydrogen concentration of $H_c=0$, 5 or 10 ppm.

3・3 延性特性

Fig. 7に最大20 ppmまでの水素を吸収させた後の各鋼の全伸び(TEI)の変化を示す。また、水素吸収量に伴う引張曲線の変化の代表例をFig. 8に示す。いずれの鋼でも、 $H_c < 10$ ppmの範囲で全伸びは急減し、それ以上では全伸びはほぼ飽和する傾向が認められる。全伸びの低下はPF鋼とAM鋼で小さく、BF鋼で大きく現れる。しかし、 $H_c = 5$ ppmでは全伸びはM鋼と同程度である。なお、Fig. 8において、水素吸収後の降伏応力が大きく変化することは認められない(Fig. 8)。

Fig. 9に引張試験後の低合金TRIP鋼の代表的な破面写真を示す。AM鋼およびPF鋼では5 ppm以下の水素吸収範囲では、ディンプル破壊からへき開破壊または擬へき開破壊へ遷移するが、それ以上の水素吸収量では擬へき開破面は増加せず、粗大なディンプル(以下では便宜上、擬ディンプルと呼ぶ)の破面率が増加する。このような水素吸収量にともなうAM鋼の破面率の変化をFig. 10に示す。

一方、BF鋼ではM鋼と同様に、水素吸収量の増加にと

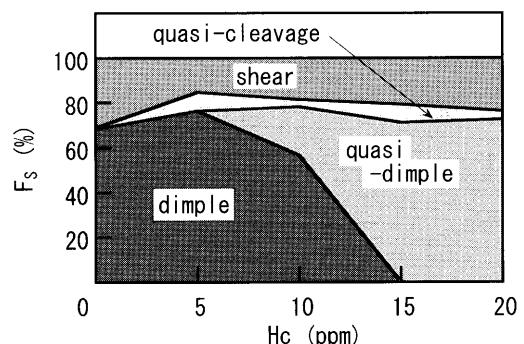


Fig. 10. Fraction of fracture surface (F_s) as a function of hydrogen concentration (H_c) in AM steel.

もないディンプル破壊からへき開破壊または擬へき開破壊へ遷移し、 $H_c > 15$ ppmでは全面擬へき開破面となっている。

Fig. 11に水素吸収後に引張塑性ひずみ(ε_p)を付与した後の γ_R 体積率の変化(AM鋼)を示す。水素を吸収させない鋼でも引張塑性ひずみの増加に伴い γ_R 体積率は減少する

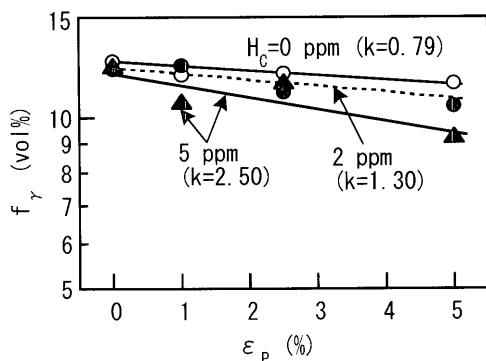


Fig. 11. Variations in volume fraction of retained austenite (f_γ) as a function of plastic strain (ε_p) in AM steel charged hydrogen between 0 and 5 ppm, in which k is strain-induced transformation factor defined in Eq. (2).

(ひずみ誘起マルテンサイト変態を生ずる)が、水素を吸蔵させることにより γ_R は変態しやすくなることがわかる。いま、次式で定義されるひずみ誘起変態係数 k を求めるとき、図中の数値のように水素を5 ppm吸蔵させることにより k の値は0.79から2.50へ増加する。

ここで、 f_r, f_{γ_0} はそれぞれ塑性ひずみ(ε_p)を付与した後の γ_R 体積率、初期 γ_R 体積率である。

4. 考察

4.1 水素吸蔵特性への組織の影響

本研究では、低合金TRIP鋼の水素吸蔵量はM鋼より多いことが示された。一般に、水素吸蔵量は転位、粒界、界面などの格子欠陥の種類¹⁹⁾、母相または第2相の結晶構造の種類²⁰⁾に支配される。並村ら²¹⁾はベイナイト鋼と焼戻しマルテンサイト鋼を用いて水素チャージ後の水素量を調査し、ベイナイト鋼の方が相対的にその量が多いことを報告している。これは、マルテンサイトが炭素原子を過飽和に固溶しているため、水素の侵入が防がれたものと説明されている²²⁾。一方、椿野ら¹¹⁾は引張強さ1200 MPa以上のベイナイト鋼と γ_R を含むベイナイト鋼を用いてチャージ後の水素吸蔵量を調査し、 γ_R が著しく多量の水素を吸蔵すること、およびこれは γ_R 中の水素固溶量がbcc構造のフェライトに比較して多いためであると説明している。また、著者らは別の研究においてBF鋼では、 γ_R 量が多い場合ほど水素吸蔵量が多く、両者の間には正の相関があることを見出している²³⁾。

本研究でも拡散性水素の放出ピーク²⁴⁾に対応する100~200°Cの範囲で水素が放出され、その量は低合金TRIP鋼において多いことが認められた(Fig. 6)。中でも、BF鋼の水素放出量がより多いことが認められた。これらの結果と上述の報告^{11,21-23)}を参考にすると、M鋼と比較して3種類

の低合金TRIP鋼の水素吸蔵量が多くなった理由は、マルテンサイトより比較的多量の水素を吸蔵することのできるペイナイトとフェライトを母相とし、より多量の水素を固溶できる γ_R を有することに起因すると説明される。

AM鋼と比較的よく似た組織をもつBF鋼は γ_R 体積率がAM鋼と比較して低いにも関わらず水素吸蔵量は高い値を示した。さきの研究によれば、BF鋼の水素吸蔵量はオーステンパー温度に大きく影響され、オーステンパー温度が375°C~425°Cのときにほぼ最大となつた²³⁾。この理由は現在検討中であるが、このような現象に加え、ペイニティックフェライト母相の高密度の転位上に水素が多量にトラップしたことが、BF鋼の高い水素吸蔵量の原因となつたと考えられる。

4・2 AM鋼の優れた耐水素脆性

本研究では、AM鋼において水素吸蔵後の全伸びの低下が最も抑制された(Fig. 7)。水素のトラップサイトの観察結果(Fig. 5(b))および破面観察結果(Fig. 9)より、この理由は以下のように考えられる。

(1) γ_R が主に水素をトラップし、母相／第2相界面または旧オーステナイト粒界でのき裂またはボイドの発生を抑制する。

(2) AM鋼自身の特徴である微細均一組織と多量かつ安定な γ_k によるTRIP効果が局所的応力集中を低減し、き裂およびボイドの発生を抑制する。

(3) AM鋼では水素吸蔵量が増加するにともないディンプル破面が擬ディンプル破面に遷移し、擬へき開破面の増加を抑制する。

上記(3)はこれまで報告例のない興味深い破壊現象である。そこで以下では、(3)が生じたメカニズムについて考察する。

一般にディンプル破面の寸法は第2相粒子サイズおよびその間隔に支配される²⁵⁾。AM鋼の熱処理状態では、破面のディンプル間隔（約0.5~1.2 μm）は γ_R の間隔（約0.2~1 μm）とよく一致した。しかし、水素吸蔵後では、ディンプル間隔およびディンプル径はかなり大きくなっていた。なお、いずれの場合もボイドは母相と γ_R の界面で発生し、これらのボイドが合体・連結して破壊が生じていた。4.1で述べたように、 γ_R と焼鈍マルテンサイト母相の水素吸蔵能は大きく異なり、 γ_R は焼鈍マルテンサイトに比較してより多量の水素を吸蔵する²⁶⁾。また、Fig.11に示すように、水素を吸蔵したとき、 γ_R のひずみ誘起マルテンサイト変態は促進された。これは、水素吸蔵によってオーステナイト格子がひずみ、高い引張応力が発生したため²⁷⁾と考えることができる。したがって、延性に対する水素の影響は以下のように考えられる。いま、水素を吸蔵した低合金TRIP鋼が引張変形を受けたとき、 γ_R の安定性は吸蔵水素により低下させられるため、変形初期にマルテンサイトに変態する。このとき、 γ_R 中の多量の水素はト

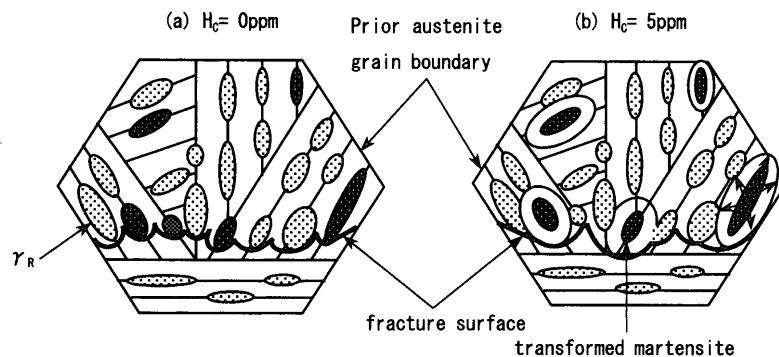


Fig. 12. Illustration of quasi-dimple fracture in AM steel charged a large amount of hydrogen.

ラップサイトを失い、変態したマルテンサイトから放出される。放出された水素は周辺に引張の応力を発生させ²⁸⁾、旧 γ_R を核としてディンプルを発生・成長させ、擬ディンプルを形成した。この擬ディンプルの発生が擬へき開き裂の発生も抑制し、結果的に水素脆化（全伸びの低下）を小さくした。この概念図をFig.12に模式的に示す。

5. 結言

異なる母相組織を有する3種類の超高強度低合金TRIP鋼板の水素吸蔵特性と水素吸蔵後の全伸びの変化を調査した。得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) 低合金TRIP鋼の水素吸蔵量は吸蔵時間の1/2乗と直線関係を示した。3種類の低合金TRIP鋼はいずれも焼戻しマルテンサイト鋼よりは多量の水素を吸蔵することが認められた。これは主に、 γ_R が水素を多量に固溶することに起因すると考えられた。BF鋼では特に多量の水素を吸蔵したが、これは γ_R の存在に加えて、母相の高い転位密度が水素のトラップに寄与したと考えられた。

(2) 水素を吸蔵した低合金TRIP鋼の全伸びは、 $H_c < 10 \text{ ppm}$ の範囲で急減し、それ以上では飽和した。この水素吸蔵後の全伸びの低下はAM鋼において最も小さく、PF鋼がこれに次いだ。水素吸蔵されたAM鋼の全伸びの小さな低下は、微細均一組織、安定かつ多量の γ_R によるTRIP効果に起因するとともに、 γ_R を起点とする擬ディンプル破壊の発生により、擬へき開き裂が抑制されたためであると考えられた。

文 献

1) 佐野 実：自動車用材料シンポジウム、日本鉄鋼協会編、東

- 京、(1993), 13.
 2) K.Sugimoto, N.Uzui, M.Kobayashi and S.Hashimoto: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 1311.
 3) K.Sugimoto, M.Kobayashi and S.Hashimoto: *Metall. Trans. A*, **23A** (1992), 3085.
 4) O.Matsumura, Y.Sakuma, Y.Ishii and J.Zhao: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 1110.
 5) Z.Hanzaki, P.D.Hodgson and S.Yue: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 79.
 6) P.Jacques, K.Eberle, P.Harlet and F.Delannay: Proc. 40th Mech. Work. Steel Proc. Conf., ISS, PA, (1998), 239.
 7) K.Sugimoto, A.Nagasaki, M.Kobayashi and S.Hashimoto: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 56.
 8) K.Sugimoto, J.Sakaguchi, T.Iida and T.Kashima: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 920.
 9) K.Sugimoto, A.Kanda, R.Kikuchi, S.Hashimoto, T.Kashima and S.Ikeda: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 910.
 10) 松山晋作：遅れ破壊、日刊工業新聞社、東京、(1989), 18.
 11) 植野晴繁、原田 久：遅れ破壊解明の新展開、日本鉄鋼協会編、東京、(1997), 138.
 12) T.Tarui and S.Yamasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 612.
 13) S.Song, K.Sugimoto, M.Kobayashi, H.Matsubara and T.Kashima: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 563.
 14) F.S.LePera: *Metallography*, **12** (1979), 268.
 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) H.Takaku and H.Kayano: *J. Nucl. Mater.*, **78** (1978), 299.
 18) T.E.Perez and J.O.Garcia: *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
 19) K.Kusabiraki, T.Kubo, K.Oooka, M.Matsuyama and K.Watanabe: *J. Jpn. Inst. Met.*, **51** (1987), 174.
 20) Y.Fukai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1985), 671.
 21) Y.Namimura, T.Hasegawa, M.Nakamura and M.Katsumata: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1638.
 22) R.M.Hudson and G.L.Strangford: *Corrosion*, **16** (1960), 253.
 23) T.Hojo, S.Song, K.Sugimoto and S.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 568.
 24) K.Takai and R.Watanuki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 520.
 25) J.F.Knott著、宮本 博訳：破壊力学の基礎、培風館、東京、(1977), 213.
 26) S.L.I.Chan, H.L.Lee and J.R.Yang: *Metall. Trans. A*, **22A** (1997), 2579.
 27) K.Onishi: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **9** (1970), 576.
 28) K.Nohara, K.Watanabe, H.Ono and N.Oohashi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 649.