



T. Hojo

C-Si-Mn 系超高強度低合金 TRIP 鋼の 遅れ破壊特性に及ぼす γ_R 特性の影響

北條 智彦*

1. 緒言

近年、自動車の衝突安全性と車体軽量化による燃費向上を目的にピラー類やメンバー類、シートフレームには 590~980MPa 級の高強度鋼板が用いられている。しかし、将来的にはこれらの部材には 980MPa 超級の超高強度鋼板の適用が予想され、980MPa 超級においても優れたプレス成形性を有する超高強度鋼板の開発が要求されている。

残留オーステナイト (γ_R) の変態誘起塑性 (TRIP)¹⁾ を有効に利用した低合金 TRIP 鋼は極めて優れたプレス成形性^{2), 3), 4), 5), 6) 7)} を有する。この低合金 TRIP 鋼としては、これまでに母相組織をそれぞれポリゴナルフェライト、ベイニティックフェライトおよび焼鈍マルテンサイトとした TRIP 型複合組織鋼 (TDP 鋼)^{2), 3)}、TRIP 型ベイニティックフェライト鋼 (TBF 鋼)^{4), 5)} および TRIP 型焼鈍マルテンサイト鋼 (TAM 鋼)^{6), 7)} が開発されているが、980MPa 超級の引張強さは TBF 鋼でのみ期待ができる。このような超高強度範囲では、遅れ破壊の発生^{8), 9), 10), 11), 12)} が懸念され、TBF 鋼についても遅れ破壊特性を調査する必要がある。著者ら¹¹⁾ はさきに、低ひずみ速度引張試験法 (ひずみ速度 1.1×10^{-5} /s) および一定荷重法によって 0.4%C-TBF 鋼の水素脆化特性および遅れ破壊特性を調査し、TBF 鋼は水素吸蔵後も大きな全伸びと高い遅れ破壊強度を示すこと、およびこれは γ_R が多くの水素をトラップし、旧 γ 粒界でのき裂の発生、進展を抑制したことに起因したためと報告した。TBF 鋼の遅れ破壊特性は γ_R 特性に大きく影響されるが、TBF

鋼の遅れ破壊特性に及ぼす γ_R 特性の影響を調査した報告はない。

そこで本研究では、0.2%C-1.5%Si-1.5%Mn の化学組成を有する鋼板に γ 域焼鈍とオーステンパー処理温度およびオーステンパー処理時間を変化させた熱処理を施して γ_R 特性の大きく異なる超高強度 TBF 鋼を作製し、超高強度 TBF 鋼の水素吸蔵特性および遅れ破壊特性を調査した。また、これら特性と金属学的組織因子との関係を検討した。

2. 実験方法

供試鋼には 0.20C-1.50Si-1.50Mn-0.015P-0.0024S-0.039Al (mass%) の化学組成を有する冷延まま鋼板 (板厚 1.2 mm) を用いた。これらの鋼板に、図 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、室温で厚さ 1.2 mm まで冷間圧延を施した。次に 900 °C の塩浴中で γ 域焼鈍後、250~350 °C、0~10000 s のオーステンパー処理を施し (図 1 (b))、TBF 鋼を製造した。ここで、 M_S 点は式 (1)¹³⁾ により求めた。

$$M_S (^\circ\text{C}) = 550 - 361 \times (\%C) - 39 \times (\%Mn) - 0 \times (\%Si) + 30 \times (\%Al) \quad (1)$$

ここで、%C、%Mn、%Si、%Al はそれぞれの合金元素の添加量 (mass%) である。

γ_R 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 、(200) γ 、(220) γ 、(311) γ 回折面ピークの積分強度より計算した¹⁴⁾。また、 γ_R 初期炭素濃度 (C_{γ_0}) は Cu-K α 線によって測定した (200) γ 、(220) γ 、(311) γ ピーク角度から求めた格子定数 a_γ ($\times 10^{-1}$ nm) を式 (2)¹⁵⁾ に代入して求めた。

$$a_\gamma = 3.5780 + 0.033C_\gamma + 0.00095Mn_\gamma + 0.005Al_\gamma + 0.0220N_\gamma \quad (2)$$

ただし、 Mn_γ 、 Al_γ 、 N_γ は γ_R 中のそれぞれの元素濃度 (mass%) である。本研究では便宜上、添加量を用いた。

引張試験には圧延方向に平行に切り出した JIS14B 号試験片 (ゲージ長さ 15 mm、幅 6 mm、厚さ 1.2 mm) を用い、試験温度 25 °C、クロスヘッド速度 1 mm/min (ひずみ速度 8.3×10^{-4} /s) で試験を行った。

水素チャージは陰極チャージ法 (陰極: 白金)¹⁶⁾ により行った。チャージ浴の組成および吸蔵条件を表 1 に示す。チャージ後の全吸蔵水素量は、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

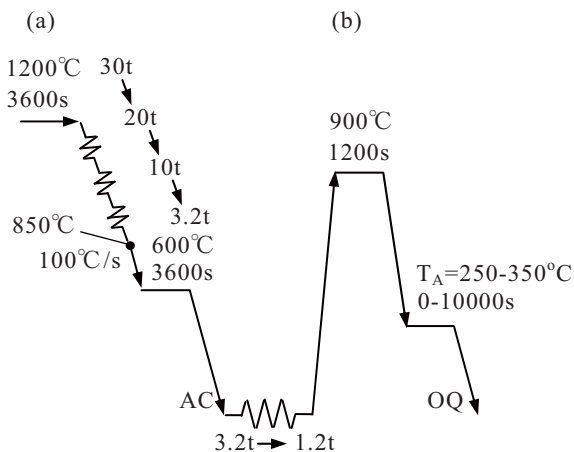


図 1 熱処理線図

離後，熱伝導度法により定量した．また，拡散性水素量は昇温脱離法を用いて測定した．なお，全吸蔵水素量測定および拡散性水素量測定の際には水素チャージから水素量測定までの間，試料からの水素の放出を防ぐため，試料を液体窒素中で保存した．

遅れ破壊試験は水素チャージ 4 点曲げ試験¹⁶⁾により行った．試験には長さ 65 mm，幅 10 mm，板厚 1.2 mm の長方形試験片を用い，試験温度は 25 °C とした．遅れ破壊特性の評価は，5 時間破断しない最大の応力を遅れ破壊強度 (DFL) として評価した．

3. 実験結果

3.1 微細組織と引張特性

図 2 に TBF 鋼の熱処理後の組織の SEM 写真 (ナイトール腐食) を示す．いずれの TBF 鋼も M_s 点以下でオーステンパー処理されているため，母相組織は基本的には

表 1 水素吸蔵条件

Charge solution	H ₂ SO ₄ 0.5mol/L KSCN 0.01mol/L
Current density	500A/m ²

表 2 TBF 鋼の引張特性および γ_R 特性

T_A	t_A	YS	TS	TEI	f_{γ_0}	C_{γ_0}
-	0	1277	1565	13.9	2.8	0.55
250	10	1237	1537	14.9	3.5	0.27
	100	1192	1511	15.7	3.9	0.46
	1000	1232	1457	16.2	3.3	0.64
	10000	1241	1445	13.5	2.3	0.68
300	10	1172	1534	15.1	3.8	0.61
	100	1125	1473	16.9	3.5	0.56
	1000	1179	1380	15.7	2.4	0.84
	10000	1248	1405	15.0	1.5	0.63
350	10	1075	1412	10.1	4.2	0.67
	100	1147	1362	15.2	3.5	0.95
	1000	1132	1323	13.9	2.6	1.00
	10000	1084	1222	15.2	2.1	1.01

T_A (°C): austempering temperature, t_A (s): austempering time, YS (MPa): yield stress or 0.2% offset proof stress, TS (MPa): tensile strength, TEI (%): total elongation, f_{γ_0} (vol%): volume fraction of γ_R , C_{γ_0} (mass%): carbon concentration of γ_R

転位密度が極めて高いベイニティックフェライト (α_{bf}) ラスとマルテンサイト (α_m) ラスからなり， γ_R はそれらのラス境界に沿ってフィルム状に存在している．オーステンパー処理温度の違いによる微細組織の大きな差はみられないが，オーステンパー処理時間が長くなるにしたがってラス母相は若干粗大化したようにみられる．

表 2 に TBF 鋼の熱処理後の引張特性および γ_R 特性を示す．TBF 鋼の γ_R 初期体積率 (f_{γ_0}) は 1.5~4.2 vol% の範囲にあり，その初期炭素濃度 (C_{γ_0}) は 0.27~1.01 mass% の範囲にある．オーステンパー処理温度 (T_A) が高くなると f_{γ_0} , C_{γ_0} とも上昇し，オーステンパー処理時間 (t_A) が長くなると f_{γ_0} は低下し， C_{γ_0} は上昇する傾向がある．

TBF 鋼の引張強さ (TS) は 1222~1565 MPa の範囲にある．また，全伸び (TEI) は 10.1~16.9 % の範囲にある．

3.2 水素吸蔵特性

図 3 に TBF 鋼の全吸蔵水素量 (H_T) と引張強さ (TS) の関係を示す．TBF 鋼は，引張強さが上昇するにしたがって全吸蔵水素量は増加する傾向が認められる．

昇温脱離分析法によって測定した室温から 300 °C までの範囲の水素放出曲線を図 4 に示す．いずれの TBF 鋼も 50 °C から 200 °C 付近で多くの水素を放出している． $T_A=350$ °C, $t_A=10$ s の TBF 鋼は他の TBF 鋼と比較して水素放出のピークが高く，ピーク温度は高温側にシフトしている．

3.3 遅れ破壊強度

図 5 に曲げ応力 (σ_A) と破断時間 (t_f) 曲線の代表例を示す．また，TBF 鋼の遅れ破壊強度 (DFL) を引張強

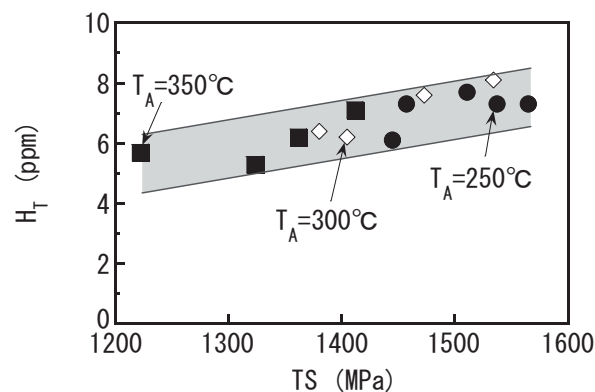


図 3 TBF 鋼の全吸蔵水素量 (H_T) と引張強さ (TS) の関係

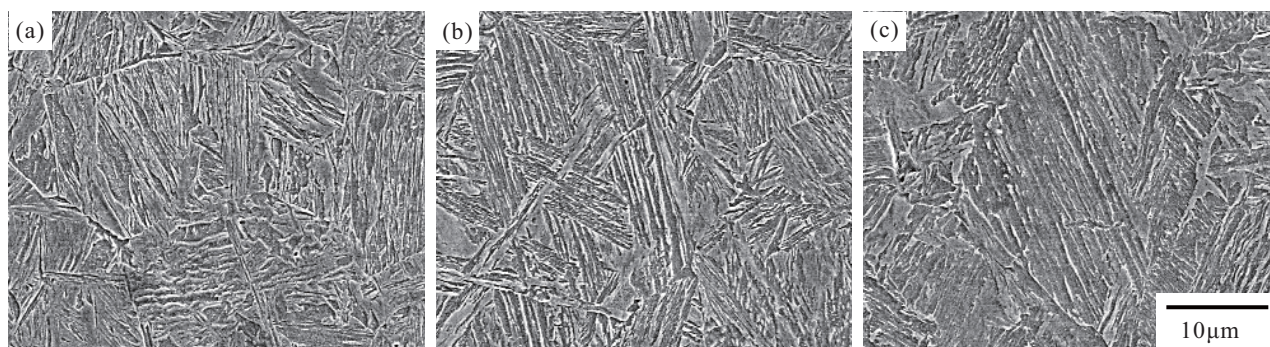


図 2 (a) $T_A=250$ °C $\times$ 10 s, (b) $T_A=350$ °C $\times$ 10 s および (c) $T_A=350$ °C $\times$ 10000 s のオーステンパー処理を施した TBF 鋼の微細組織写真

さ (TS) で整理して図 6 に示す。TBF 鋼の遅れ破壊強度は、引張強さが高くなるにしたがって低下する傾向がみられ、 $TS \geq 1400$ MPa の範囲で顕著となる。

TBF 鋼の遅れ破壊試験後の破面および縦断面の SEM 写真の代表例を図 7 に示す。 $T_A=250$ °C, $t_A=10$ s の TBF 鋼は粒界破壊を示し、き裂は結晶粒界を進展する。一方、 $T_A=350$ °C, $t_A=10$ s および $t_A=10000$ s の TBF 鋼は粒界破壊が抑制され、擬へき開破壊を示す。

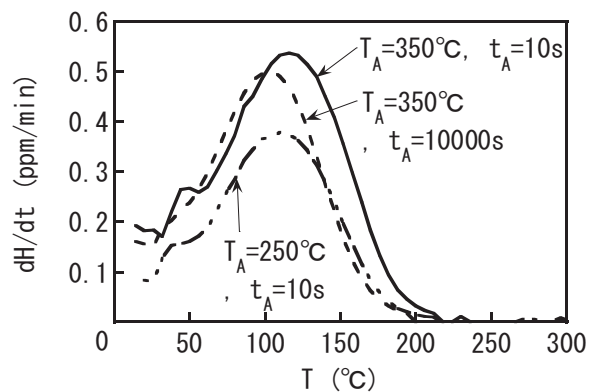


図 4 TBF 鋼の水素放出曲線

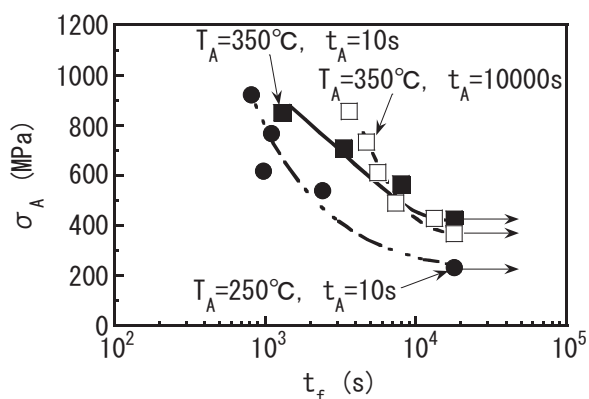


図 5 TBF 鋼の遅れ破壊曲線

4. 考察

4.1 水素吸蔵特性に及ぼす γ_R 特性の影響

一般に、鋼中に侵入した水素は炭化物^{16), 17)}、格子欠陥⁹⁾、結晶粒界¹⁷⁾、ラス境界¹⁸⁾や転位¹⁹⁾などにトラップされる。高強度鋼板は、炭化物の析出、母相の転位密度の上昇や結晶粒微細化によってその強度が得られるため、強度レベルが上昇するにしたがって吸蔵する水素量は増加する。しかし、TBF 鋼のベイニティックフェライト母相には炭化物は存在しない。また、オーステンパー処理条件によって、微細組織に大きな差はみられない(図 2)。本 TBF 鋼は、ベイニティックフェライトラス境界に 1.5~4.2 vol% の γ_R が存在している。椿野ら⁹⁾は、 γ_R はフェライトなどと比較して多量の水素を吸蔵することを報告している。これは、fcc 構造の γ_R は bcc 構造のフェライトよりも結晶格子の隙間が大きいことによると考えられる。さらに、Chan ら²⁰⁾は γ_R を含むマルテンサイト鋼と含まないマルテンサイト鋼に水素チャージすると、 γ_R を含むマルテンサイト鋼は含まないマルテンサ

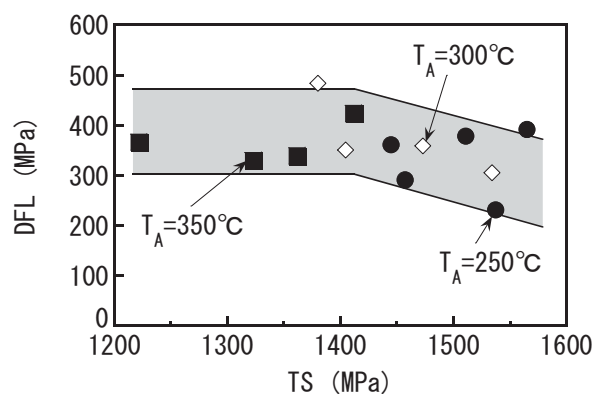


図 6 TBF 鋼の遅れ破壊強度 (DFL) と引張強さ (TS) の関係

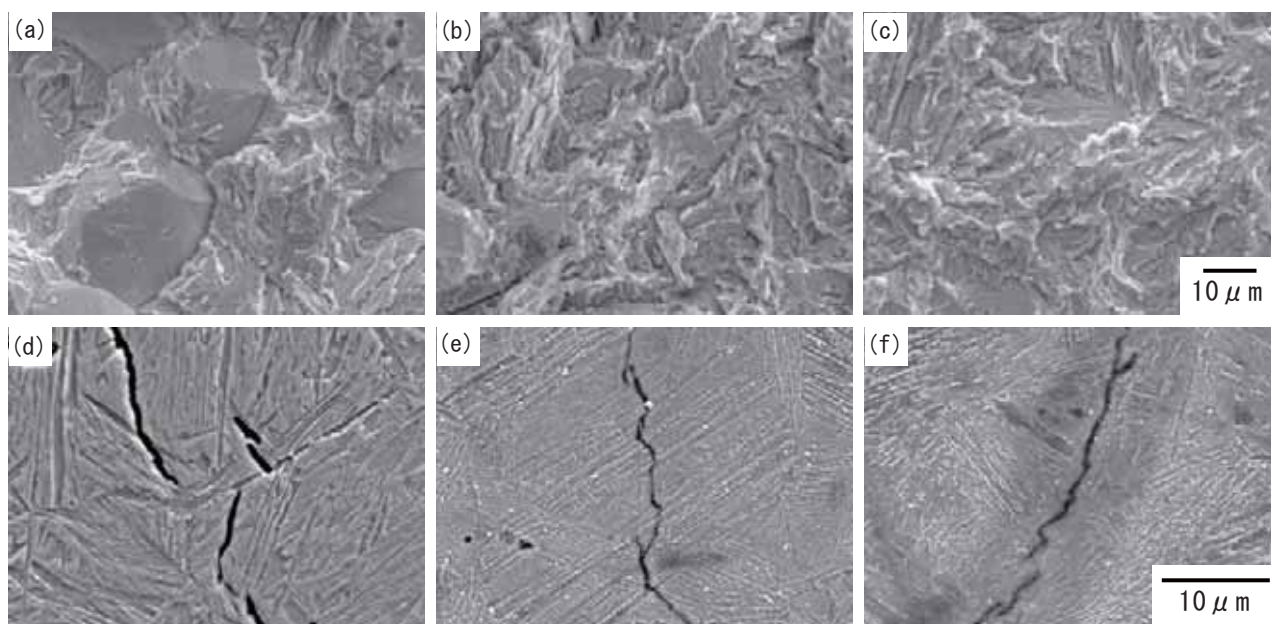


図 7 $T_A=250$ °C $\times$ 10 s (a and d), $T_A=350$ °C $\times$ 10 s (b and e) および $T_A=350$ °C $\times$ 10000 s (c and f) を施した TBF 鋼の破面 (a, b and c) および破面近傍の縦断面 (d, e and f) の電子顕微鏡写真

イト鋼よりも多くの水素を吸蔵すること、およびこれは多量の水素が γ_R /マルテンサイト界面にトラップしたためと報告している。図 8 に TBF 鋼の γ_R 初期体積率($f_{\gamma 0}$)と全吸蔵水素量(H_T)の関係を示す。TBF 鋼の全吸蔵水素量は γ_R 初期体積率が高くなるにしたがって増加した。さきの研究^{11), 12)}においても、超高強度低合金 TRIP 鋼の全吸蔵水素量は γ_R 初期体積率と正の相関があることが報告されており、本研究でも同様の結果を示している。

本研究では、オーステンパー処理条件の違いによって水素放出曲線が変化した。すなわち、 $T_A=350^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼は他の TBF 鋼と比較して水素放出のピークが高く、とくに高温側で多くの水素を放出している。椿野ら⁹⁾によると、昇温速度 $1.67^\circ\text{C}/\text{min}$ で水素分析を行ったとき、 $87\sim 92^\circ\text{C}$ のピークは粒界、セメンタイト界面、転位または原子空孔などから放出された水素、 127°C 付近のピークは γ_R から放出された水素であり、 γ_R からの水素は、他の水素トラップサイトからのものよりも高温で放出されると報告している。本研究においても、昇温速度は異なる(昇温速度 $12^\circ\text{C}/\text{min}$)が、 γ_R 初期体積率の高い TBF 鋼の方が高温で水素を多く放出していた。これらのことより、TBF 鋼はラス境界に存在する γ_R または γ_R /ベイニティックフェライト界面に多くの水素がトラップしたために、オーステンパー処理によって高 γ_R 初期体積率の TBF 鋼の水素吸蔵量が増加したと考えられる。

4.2 遅れ破壊特性に及ぼす γ_R 特性の影響

オーステナイト系ステンレス鋼は、他のフェライト系やマルテンサイト系ステンレス鋼と比較して高い耐遅れ破壊特性を有している。しかし、水素を吸蔵すると γ の安定性は低下してマルテンサイト変態しやすくなり(水素誘起マルテンサイト変態)、遅れ破壊が発生しやすくなる。本 TBF 鋼においても、鋼中に $1.5\sim 4.2\text{ vol}\%$ の γ_R 初期体積率を有している。この γ_R は多くの水素を吸蔵することができるが、その水素に誘起されてマルテンサイト変態すると、 γ から放出されてマルテンサイトに固溶しきれなかった水素は旧 γ 粒界などにトラップされ、旧 γ 粒界からき裂が発生・進展して遅れ破壊強度を低下させると考えられる。そこで、代表的な TBF 鋼の各応力での遅れ破壊試験前後の γ_R 体積率の変化を図 9 に示

す。また、図 10 に TBF 鋼の遅れ破壊強度(DFL)を γ_R 初期炭素濃度($C_{\gamma 0}$)で整理して示す。図 9 より、いずれの TBF 鋼も応力が高くなるにしたがって γ_R 体積率は低下したことがわかる。しかし、 γ_R 初期炭素濃度の比較的高い TBF 鋼は水素吸蔵による γ_R のマルテンサイト変態は抑制され、遅れ破壊試験による γ_R の体積率低下も小さい。さらに、TBF 鋼の遅れ破壊強度は、 γ_R 初期炭素濃度と正の相関がみられる(図 10)。この結果は、TBF 鋼の遅れ破壊強度が γ_R の安定性に大きく影響を受けることを示唆する。超高強度低合金 TRIP 鋼の遅れ破壊特性と γ_R の安定性の関係は、図 11 に示すマルテンサイト変態のメカニズムと自由エネルギーの変化の模式図²¹⁾から以下のように説明することができる。

γ_R 初期炭素濃度の低い、 $T_A=250^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼は、式(1)より求めた γ_R の M_S 点が $T_A=350^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼よりも高い。いずれの TBF 鋼も、水素を吸蔵すると γ_R は不安定となり、オーステナイトの自由エネルギーは上昇して M_S 点は上昇する(図 11(b))。 $T_A=250^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼は、 γ_R が非常に不安定となり、水素吸蔵や応力によってマルテンサイト変態しやすくなる(水素+応力誘起マルテンサイト変態)。一方、 $T_A=350^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼は、 γ_R の安定性が比較的高いため、水素によって M_S 点は若干上昇するが、 $T_A=250^\circ\text{C}$, $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼よりも低い M_S 点を維持すると考えられる。そのため、高 γ_R 初期炭素濃度を有する TBF 鋼の遅れ破壊試験中の水素および応力誘起マル

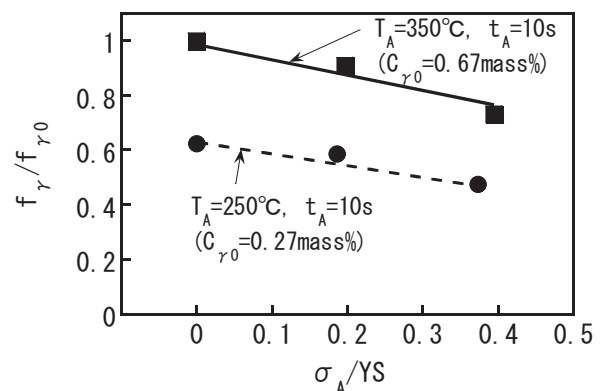


図 9 TBF 鋼の応力/降伏応力比 (σ_A/Y_S) と残留オーステナイト体積率比 ($f_\gamma/f_{\gamma 0}$) の関係

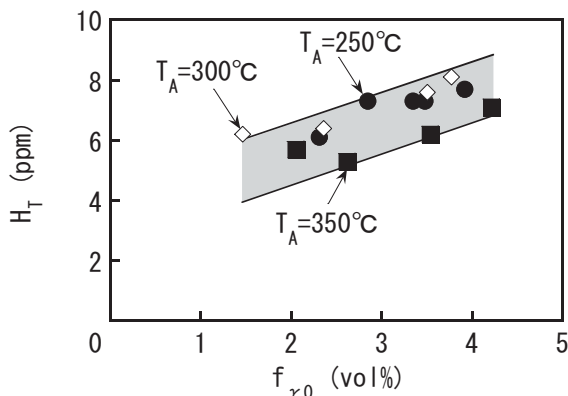


図 8 TBF 鋼の全吸蔵水素量 (H_T) と残留オーステナイト初期体積率 ($f_{\gamma 0}$) の関係

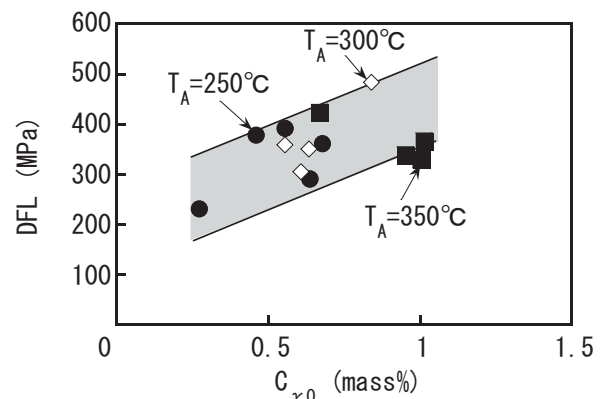


図 10 TBF 鋼の全吸蔵水素量 (H_T) と残留オーステナイト初期体積率 ($f_{\gamma 0}$) の関係

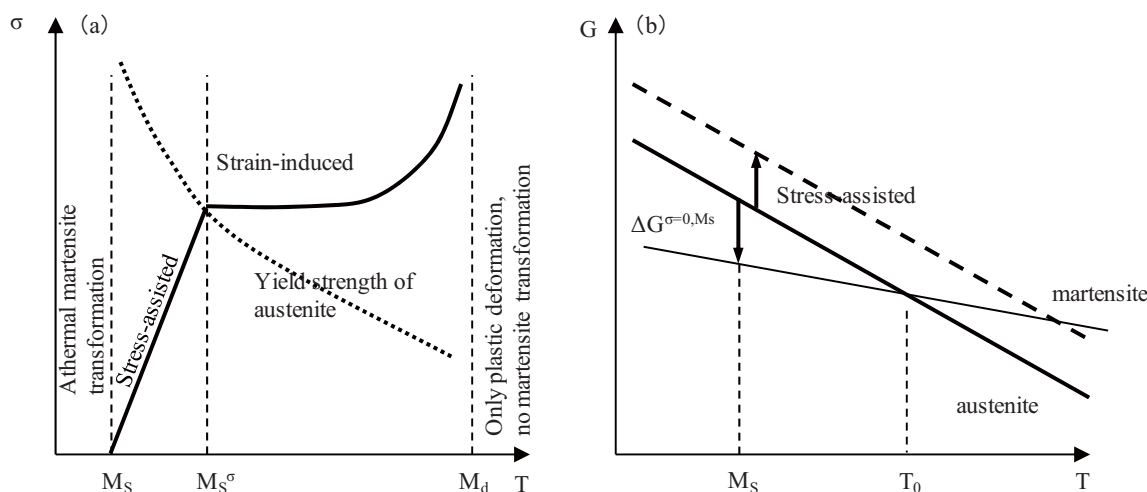


図 11 (a) マルテンサイト変態のメカニズムと (b) 自由エネルギーの変化

テンサイト変態は低 γ_R 初期炭素濃度の TBF 鋼ほど起こらないと考えられる。

以上のように、高 γ_R 初期炭素濃度を有する TBF 鋼は、ラス境界および鋼中に微細均一に存在する γ_R が水素を吸蔵することによって旧 γ 粒界などへの水素トラップを抑制し、旧 γ 粒界からのき裂が発生・進展を抑制したと考えられる。また、安定な γ_R がマルテンサイト変態を抑制して遅れ破壊試験中の γ_R からの水素の放出を抑制したことによって高い遅れ破壊強度を示したと考えられる。さらに、 γ_R のひずみ誘起変態が局所的応力集中を緩和し、き裂の進展を抑制したことも遅れ破壊強度の上昇に寄与したと考えられる。

5. 結言

超高強度 TBF 鋼の遅れ破壊特性を改善することを目的として、 γ_R 特性を変化させた超高強度 TBF の水素吸蔵特性および遅れ破壊特性を調査した。得られた主な結果は以下のとおりである。

(1) TBF 鋼の全吸蔵水素量は、引張強さが上昇するにしたがって増加した。また、拡散性水素は、 $T_A=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_A=10\text{ s}$ の TBF 鋼が他の TBF 鋼よりも高温側で多く放出していた。これは、ラス境界に存在する γ_R または γ_R /ベイニティックフェライト界面に多くの水素がトラップしたことに起因したと考えられた。

(2) TBF 鋼は、 $TS\geq 1400\text{ MPa}$ の範囲で引張強さが高くなるにしたがって遅れ破壊強度が低下した。これは、鋼中に微細均一かつ安定に存在する γ_R が水素を吸蔵したこと、および γ_R のマルテンサイト変態が抑制され、遅れ破壊試験中の γ_R からの水素の放出が抑制されたことに起因したと考えられた。

謝辞

本研究をご支援いただきました、(財)天田金属加工機械技術振興財団ならびに供試鋼を提供していただいた信州大学工学部教授杉本公一先生に深く感謝の意を表するとともに、津山工業高等専門学校卒業研究生の酒本晃希氏に併せてお礼いたします。

参考文献

- 1) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Bush: The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels, Trans. Am. Soc. Met., 60 (1967), 252-259.
- 2) K. Sugimoto, M. Kobayashi and S. Hashimoto: Ductility and Strain-Induced Transformation in a High-Strength Transformation-Induced Plasticity-Aided Dual-Phase Steel, Metall. Trans. A, 23A (1992), 3085-3091.
- 3) O. Matsumura, Y. Sakuma, Y. Ishii and J. Zhao: Effect of Retained Austenite on Formability of High Strength Sheet Steels, ISIJ Int., 32 (1992), 1110-1116.
- 4) K. Sugimoto, J. Sakaguchi, T. Iida and T. Kashima: Stretch-flangeability of a High-strength TRIP Type Bainitic Sheet Steel, ISIJ Int., 40 (2000), 920-926.
- 5) K. Sugimoto, M. Tsunazawa, T. Hojo and S. Ikeda: Ductility of 0.1-0.6C-1.5Si-1.5Mn Ultra High-strength TRIP-aided Sheet Steels with Bainitic Ferrite Matrix, ISIJ Int., 44 (2004), 1608-1614.
- 6) K. Sugimoto, R. Kikuchi, M. Tsunazawa, S. Hashimoto, T. Kashima and S. Ikeda: The Effects of Heattreatment Conditions on Stretch-flangeability and Bendability of High-strength Low Alloy TRIP-aided Sheet Steels with Annealed Martensitic Matrix, Tetsu-to-Hagane, 89 (2003), 1065-1070.
- 7) K. Sugimoto, A. Kanda, R. Kikuchi, S. Hashimoto, T. Kashima and S. Ikeda: Ductility and formability of Newly Developed High Strength Low Alloy TRIP-aided Sheet Steels with Annealed Martensite Matrix, ISIJ Int., 42 (2002), 910-915.
- 8) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989), 18.
- 9) 椿野晴繁, 原田 久: 鋼中水素透過挙動に対する残留オーステナイトの影響, 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, (1997), 138.
- 10) T. Hojo, S. Song, K. Sugimoto, A. Nagasaka, S. Ikeda, H. Akamizu and M. Mayuzumi: Hydrogen Embrittlement of Ultra High Strength Low Alloy TRIP-aided Steels, Tetsu-to-Hagane, 90 (2004),

- 177-182.
- 11) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai, H. Akamizu and S. Ikeda: Hydrogen Embrittlement Properties of Ultra High-Strength Low Alloy TRIP-Aided Steels with Bainitic Ferrite Matrix, *Tetsu-to-Hagane*, 92 (2006), 83-89.
 - 12) T. Hojo, K. Sugimoto, Y. Mukai and S. Ikeda: Effects of Aluminum on Delayed Fracture Properties of Ultra High-strength Low Alloy TRIP-aided Steels, *Tetsu-to-Hagane*, 93 (2007), 234-239.
 - 13) 田村 今男: 鉄鋼材料強度学, 日刊工業新聞社, (1970), 40.
 - 14) H. Maruyama: 残留オーステナイトの X 線測定方法, *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, 17 (1977), 198-204.
 - 15) D. J. Dyson and B. Holmes: Effect of Alloying Additions on the Lattice Parameter of Austenite, *J. Iron Steel Inst.*, 208 (1970), 469-474.
 - 16) T. Tsuchida, T. Hara and K. Tsuzaki: Relationship between Microstructure and Hydrogen Absorption Behavior in a V-bearing High Strength Steel, *Tetsu-to-Hagane*, 88 (2002), 771-778.
 - 17) A. Kimura and H. Kimura: Effect of Carbon on the Hydrogen Induced Grain Boundary Fracture in Iron, *J. Jpn. Inst. Met.*, 47 (1983), 807-813.
 - 18) J. L. Gu, K. D. Chang, H. S. Fang and B. Z. Bai: Delayed Fracture Properties of 1500MPa Bainite/Martensite Dual-phase High Strength Steel and Its Hydrogen Traps, *ISIJ Int.*, 42 (2002), 1560-1564.
 - 19) 櫛田隆弘: 昇温分析法で観察される鋼中からの水素放出挙動と水素脆化の相関, 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, (1997), 35-40.
 - 20) S. L. I. Chan, H. L. Lee and J. R. Yang: Effect of Retained Austenite on the Hydrogen Content and Effective Diffusivity of Martensitic Structure, *Metal. Trans. A*, 22A (1997), 2579-2586.
 - 21) G. B. Olson and M. Arzin: Transformation Behavior of TRIP Steels, *Metall. Trans. A*, 9A (1978), 713-721.