

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04743

研究課題名(和文) 鍛造熱処理による超高強度TRIP鋼の耐水素脆化特性改善機構の解明

研究課題名(英文) Improvement of hydrogen embrittlement resistance by thermomechanical processing in ultrahigh-strength TRIP-aided steels

研究代表者

北條 智彦 (Hojo, Tomohiko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50442463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：自動車用構造部材として期待される超高強度低合金TRIP鋼の機械的特性、および水素脆化特性に及ぼす熱間鍛造熱処理影響を調査した。いずれの超高強度低合金TRIP鋼も熱間鍛造熱処理を施すことによって強度、伸びが向上し、耐水素脆化特性が改善した。これらは熱間鍛造熱処理による組織微細化、および残留オーステナイト特性向上に起因したと考えられた。熱間鍛造熱処理を施した超高強度低合金TRIP鋼は従来の焼戻しマルテンサイト鋼と比較して優れた耐水素脆化特性を有した。超高強度低合金TRIP鋼は熱間鍛造熱処理時の動的再結晶による組織微細化により耐水素脆化特性が改善したと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超高強度鋼に熱間鍛造熱処理を施したときの微細組織形成挙動を明らかにすることによって、熱間鍛造熱処理時の動的再結晶挙動、オーステナイトのベイナイト変態挙動、炭素濃化挙動を明らかにできると期待される。また、超高強度鋼の水素脆化に及ぼす微細組織、および残留オーステナイト特性の影響を明確にすることにより、超高強度鋼の水素脆化メカニズム解明の一助となることが期待される。また、自動車用超高強度鋼の水素脆化を抑制し、さらなる高強度化を達成することによって、次世代の自動車用構造材料となると期待され、自動車の軽量化、小型化が達成され、燃費向上、温室効果ガス排出量削減が達成されると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Effects of thermomechanical processing on mechanical properties and hydrogen embrittlement resistance of the TRIP-aided steels were investigated.

Mechanical properties and hydrogen embrittlement properties of TRIP-aided steels were improved by the thermomechanical processing. These might be caused by the microstructure refinement and improvement of retained austenite characteristics due to the combination of hot forging and heat treatment.

The hot-forged TRIP-aided steels possessed excellent hydrogen embrittlement resistance in comparison with the conventional tempered martensitic steels. The excellent hydrogen embrittlement resistance of TRIP-aided steels was attributed to the refinement of microstructure because of the dynamic recrystallization during hot forging.

研究分野：構造材料および機能材料関連

キーワード：水素脆化 残留オーステナイト 熱間鍛造 超微細粒 機械的特性 超高強度鋼 変態誘起塑性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自動車の衝突安全性と燃費向上による CO₂ ガス排出量削減は世界的な技術課題となっている。この問題に対して自動車メーカー、鉄鋼メーカーは一部の自動車用衝突安全部材、および鍛造部材に引張強さが 980MPa 超級の超高強度鋼を適用している。これらの超高強度鋼は遅れ破壊、水素脆化が大きな問題となるため、超高強度鋼の水素脆化に関する研究は積極的に行われている。これまでに残留 γ の変態誘起塑性 (TRIP) と高い水素吸蔵能を利用した超高強度低合金 TRIP 鋼は 980MPa 超級で従来の焼戻マルテンサイト鋼板よりも優れた水素脆化特性を有することが報告された¹⁾。また、 γ 域焼鈍と M_s 点以下の等温変態処理によって母相をマルテンサイトとした TRIP 型マルテンサイト (TM) 鋼は 1470 MPa 級の超高強度と優れたプレス成形性、衝撃特性、疲労特性を達成できることが確認されている²⁾。しかし、超高強度低合金 TRIP 鋼の水素脆化メカニズムの解明、および水素脆化の発生を抑制する組織制御、残留オーステナイト (γ) 特性の提案は行われていない。

過去の報告より、熱間、または温間鍛造と等温変態処理を施して製造された超高強度低合金 TRIP 鋼は、組織の超微細化と残留 γ 特性が向上することが明らかとなっている³⁾。残留 γ は鋼中に侵入した水素を吸蔵し、効果的なひずみ誘起変態することによって旧 γ 粒界のボイドやき裂の発生を抑制するため、TM 鋼の遅れ破壊特性、水素脆化特性を向上すると期待される。また、残留 γ の変態挙動とボイド、き裂の発生挙動の関係を明らかにすることにより、TM 鋼の水素脆化発生を抑制するメカニズムを解明できると期待される。しかし、超高強度低合金 TRIP 鋼の耐水素脆化特性に及ぼす熱間鍛造熱処理の影響を系統的に調査した研究はない。

2. 研究の目的

本研究では、次世代の自動車用鍛造部品 (エンジン部品、動力伝達部品) に適用が期待される超高強度 TRIP 型マルテンサイト鋼板 (TM 鋼) に熱間鍛造熱処理を施して、TM 鋼の耐水素脆化特性、および耐遅れ破壊を詳細に調査した。さらに、熱間鍛造熱処理による TM 鋼の耐水素脆化特性、耐遅れ破壊特性向上のため、① 熱間鍛造熱処理の組織超微細化、および残留 γ 特性向上による TM 鋼の遅れ破壊、水素脆化破壊抑制メカニズムの解明、および② TM 鋼の水素脆化破壊挙動の解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼の水素脆化特性評価

0.4C-1.5Si-1.5Mn-0.05Nb-0.02Ti-0.0018B (mass%) の熱延丸棒を用いて γ 域焼鈍 + 熱間鍛造と等温変態処理、炭素分配処理によって結晶粒超微細化、および残留 γ 体積率を向上させた TM 鋼を作製し、引張試験によって水素脆化特性を評価するとともに、TM 鋼の水素脆化特性に及ぼす結晶粒超微細化、および残留 γ 体積率向上の効果を検討した。

(2) 熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼中の水素存在状態の分析

四重極質量分析計を水素の検出器とした昇温脱離分析法 (TDS) によって TM 鋼の水素分析を行い、結晶粒超微細化、および残留 γ 体積率向上による TM 鋼中の水素存在状態の変化を明らかにした。

(3) 熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼の水素脆化破壊挙動の解析

TM 鋼の水素脆化試験後の破面観察、および縦断面観察により、組織超微細化、残留 γ 特性 (量、質、形態) と水素誘起欠陥 (ボイド、き裂) の生成挙動、水素脆化挙動の関係を明確にした。

(4) 熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼の水素脆化メカニズム解明

上記の (1) ~ (3) によって熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼の水素脆化挙動に及ぼす結晶粒超微細化、および残留 γ 特性向上の役割を明らかにし、超高強度鋼の水素脆化メカニズムを解明して、熱間鍛造熱処理を施すことによる TM 鋼の耐水素脆化特性の改善機構を提案した。

4. 研究成果

(1) 熱間鍛造熱処理を施した TM 鋼の微細組織

図 1 に SEM 観察、および EBSD 解析による TM 鋼の微細組織を示す。SEM 観察、および Phase map より TM 鋼はラスマルテンサイト母相と第二相として非常に微細な残留 γ からなる微細組織を有した。Inverse Pole Figure (IPF) map より、TM 鋼は熱間鍛造熱処理を施すことによって旧 γ 粒は非常に微細になり、ラスマルテンサイトのブロックが短くなったことが確認された。また、X 線回折により測定した残留 γ 初期体積率は未鍛造材で 4.9 vol%、鍛造材で 8.0 vol% で、熱間鍛造熱処理により残留 γ 体積率は上昇した。さらに、Kernel Average Misorientation (KAM) map より TM 鋼は熱間鍛造熱処理を施すことによって KAM 値が上昇したことが確認された。

従来の TM 鋼は γ 域焼鈍後、 M_s 点以下に急冷して微細なマルテンサイト母相となる。一方、熱間鍛造熱処理を施した場合、熱間鍛造熱処理直後の静的、および動的再結晶により新たな γ 粒が生じ、その新たな γ 粒内でマルテンサイトラス、パケット、ブロックが形成したため、熱間鍛造

熱処理を施さない場合よりもさらに微細均一な母相組織が得られたと考えられた。また、冷却中に残存している γ は硬質のマルテンサイトに囲まれて非常に微細に存在したため、冷却の再集団化においてもマルテンサイト変態が抑制されて従来のTM鋼よりも残留 γ 初期体積率が高くなったと考えられた。

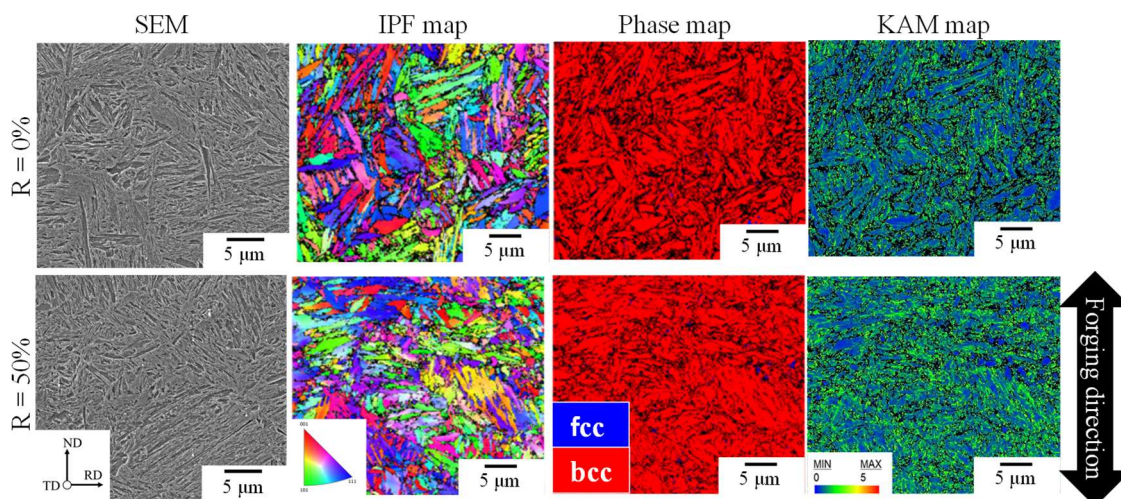


図1 TM鋼の微細組織

(2) 熱間鍛造熱処理を施したTM鋼の水素脆化特性

① 引張特性

図2にTM鋼の応力ひずみ線図を示す。図中の R は熱間鍛造の圧下率、水素チャージ液に3% NaClを用いた場合をwith H、3% NaCl + 5 g/L NH_4SCN としたものをwith H (containing NH_4SCN)とした。また、これらの引張特性を表1に示す。従来のTM鋼(未鍛造材)は水素チャージしない場合、2000 MPa級の超高強度を有するにもかかわらず、15%を超える大きな破断伸びを有した。熱間鍛造熱処理を施しても応力ひずみ線図に大きな変化はみられなかった。3% NaClの水素チャージ液で水素吸蔵(with H)すると、未鍛造材は破断伸びが大きく低下したが、鍛造材は破断伸びの低下が小さかった。3% NaCl + 5 g/L NH_4SCN の水素チャージ液でさらに厳しい条件で水素チャージすると、いずれのTM鋼も破断伸びは大きく低下したが、鍛造材のほうが破断伸びの低下は抑制された。

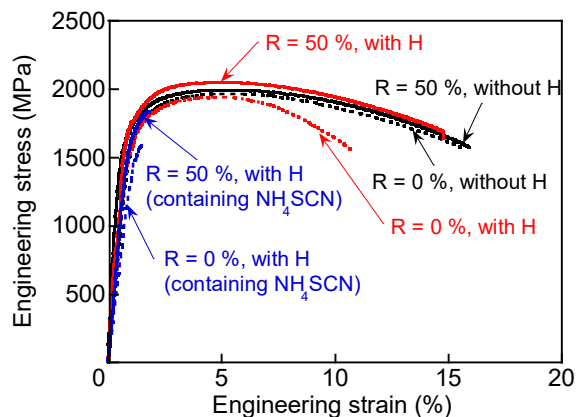


図2 TM鋼の応力ひずみ線図

表1 TM鋼の引張特性

TM steel	R (%)	TS (MPa)	YS (MPa)	TEI (%)	UEI (%)	RA (%)
Without H	0	1967	1591	14.7	4.2	27.0
	50	1993	1557	15.5	4.4	26.4
With H	0	1940	1555	10.0	3.8	18.5
	50	2048	1651	14.1	3.9	23.4
(Containing NH_4SCN)	0	1626	1580	0.4	0.4	2.0
	50	1759	1650	0.6	0.6	0

R : reduction rate, YS : yield stress, TS : tensile strength, TEI : total elongation, UEI : uniform elongation, RA : reduction in area

表2 TM鋼の拡散性水素量

TM steel	R (%)	Diffusible hydrogen concentration (mass ppm)
With H	0	0.31
	50	0.39
(Containing NH_4SCN)	0	3.05
	50	3.16

② 水素分析

図3にTM鋼の引張試験後の引張試験片破断部近傍の水素分析結果を示す。表2に水素放出曲線から得られた拡散性水素量を示す。TM鋼は室温から200°C付近で水素放出がみられた。いずれの水素チャージ条件でも熱間鍛造熱処理したTM鋼のほうが水素放出ピークが高く、拡散性水素量が増加した。また、3% NaCl + 5 g/L NH_4SCN の水溶液で水素チャージした場合、3% NaClの場合よりも水素放出量(拡散性水素量)がかなり多くなった。さらに、水素放出ピークは低温側にシフトした。熱間鍛造熱処理により水素放出量が増加したのは、組織微細化によりマルテンサイトラス、パケット、ブロック境界等が増加したこと、および残留 γ 体積率が上昇したこと、および起因したと考えられた。また、TM鋼は3% NaCl水溶液を用いたマイルドな条件で水素チャ

ージを行うと高温側で水素放出がみられ、3% NaCl + 5 g/L NH₄SCN の水溶液を用いて厳しい条件で水素チャージすると低温側から水素放出がみられたことから、水素はトラップエネルギーの高い水素トラップサイトから満たされていくと考えられた。

③ 水素脆化破壊挙動の解析

図4にTM鋼の引張試験後の破面写真を示す。水素チャージしない場合、熱間鍛造熱処理の有無にかかわらずTM鋼はディンプル破面が観察された。3% NaCl のマイルドな条件で水素チャージした場合、ディンプル径は大きくなり、擬へき開破面も観察されるようになった。この擬へき開破面は熱間鍛造熱処理を施していない従来のTM鋼のほうが多く観察された。さらに、3% NaCl + 5 g/L NH₄SCN の水溶液で水素チャージした場合、擬へき開破面は増加し、ディンプル破面の割合は大きく減少した。

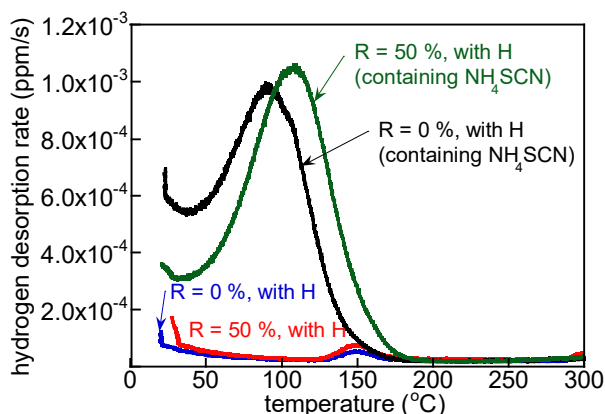


図3 TM鋼の水素放出曲線

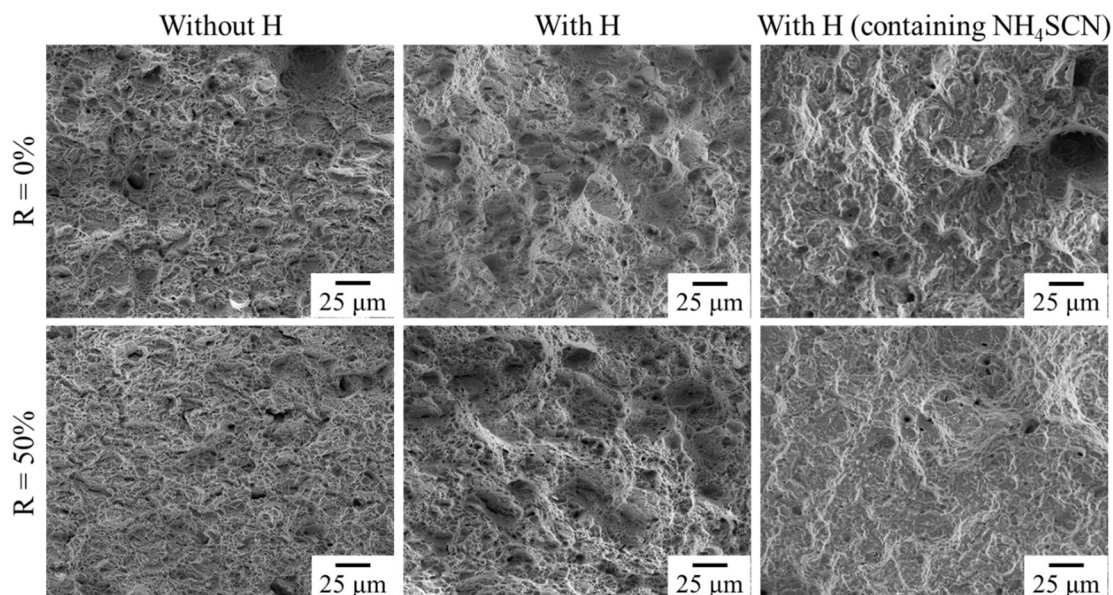


図4 TM鋼の破面

④ TM鋼の水素脆化メカニズム

水素吸蔵したTM鋼の引張試験を行うと、残留γのマルテンサイト変態にもなって残留γから放出された水素によって変態したマルテンサイト、または母相/変態したマルテンサイト界面で水素脆化き裂が発生することが報告されている⁴⁾。TM鋼は熱間鍛造熱処理により残留γが微細に存在するため、マルテンサイト変態にもなう水素脆化き裂サイズが非常に小さく、ほとんどき裂進展せず停止したと考えられる。そのため、水素吸蔵後も破面は主にディンプルを有し、破断伸びの低下は抑制されたと考えられた。また、水素チャージ条件が厳しくなった場合、鋼中に侵入した拡散性水素量が増加した。図3に示したように、水素チャージが緩い条件と厳しい条件では水素放出ピーク温度が異なったため、厳しい水素チャージ条件では緩い条件で水素をトラップしたトラップサイトの水素量が増加したのに加えて、新たな水素トラップサイトに水素がトラップしたことが予想される。そのため、厳しい条件で水素チャージした場合、変態したマルテンサイト付近で発生した水素脆化き裂の進展が促進され、さらにマルテンサイトラス、パケット、ブロック境界での水素脆化き裂発生、進展を促進し、擬へき開破壊を生じたと考えられた。

引用文献

- 1) T. Hojo et al.: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 84.
- 2) K. Sugimoto et al.: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 1.
- 3) T. Hojo et al.: *Iron & Steel Technology*, **12** (2015), 102.
- 4) T. Hojo et al.: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 751.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hojo Tomohiko, Kumai Bakuya, Koyama Motomichi, Akiyama Eiji, Waki Hiroyuki, Saitoh Hiroyuki, Shiro Ayumi, Yasuda Ryo, Shobu Takahisa, Nagasaka Akihiko	4. 巻 224
2. 論文標題 Hydrogen embrittlement resistance of pre-strained ultra-high-strength low alloy TRIP-aided steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Fracture	6. 最初と最後の頁 253 ~ 260
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10704-020-00451-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumai Bakuya, Hojo Tomohiko, Koyama Motomichi, Akiyama Eiji, Waki Hiroyuki, Nagasaka Akihiko	4. 巻 45
2. 論文標題 Pre-strain effects on critical stress and hydrogen content for hydrogen-induced quasi-cleavage fracture in a TRIP-aided bainitic ferrite steel: Martensitic transformation, matrix damage, and strain aging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 27920 ~ 27928
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.07.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Verma Virendra Kumar, Koyama Motomichi, Kumai Bakuya, Hojo Tomohiko, Akiyama Eiji	4. 巻 61
2. 論文標題 Roles of Hydrogen Content and Pre-strain on Damage Evolution of TRIP-aided Bainitic Ferrite Steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1309 ~ 1314
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-514	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Zhou Yutao, Hojo Tomohiko, Koyama Motomichi, Akiyama Eiji	4. 巻 819
2. 論文標題 Effect of austempering treatment on the microstructure and mechanical properties of 0.4C-1.5Si-1.5Mn TRIP-aided bainitic ferrite steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 141479 ~ 141479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.msea.2021.141479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊井麦弥, 北條智彦, 小山元道, 秋山英二
2. 発表標題 熱間鍛造 TRIP 型マルテンサイト鋼の水素脆化特性評価
3. 学会等名 腐食防食学会東北支部講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊井麦弥, 北條智彦, 小山元道, 秋山英二
2. 発表標題 熱間鍛造TRIP型マルテンサイト鋼の水素脆化特性
3. 学会等名 鉄鋼協会179回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊井麦弥, 北條智彦, 小山元道, 秋山英二
2. 発表標題 熱間鍛造を施したTRIP型マルテンサイト鋼の水素脆化特性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊井麦弥, 北條智彦, 小山元道, 秋山英二
2. 発表標題 TRIP型マルテンサイト鋼の水素脆化特性に及ぼす熱間鍛造の影響
3. 学会等名 日本塑性加工学会 第71回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	秋山 英二 (Akiyama Eiji) (70231834)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------