

高強度薄鋼板の水素脆化メカニズム

北條智彦¹⁾ 柴山由樹^{**} 味戸沙耶^{*}
小山元道²⁾ 秋山英二³⁾

1. はじめに

自動車用鋼板では軽量化，衝突安全性向上のため2000年代以降，高強度化がすすんだ．自動車用高強度鋼板は強度上昇にともないプレス成形性が低下し，通常のプレス加工法で構造部材を製造することが困難になるため，引張強さ1500 MPa以上の部材の製造はオーステナイト域温度まで加熱した鋼板をプレス加工し，金型で急冷するホットスタンプ技術⁽¹⁾を用いて行われるようになった．一方，ホットスタンプの新たな設備導入をすることなく，従来の冷間プレス加工可能な1500 MPa級高強度鋼板の要求もあり，1500 MPaの超高強度，20%以上の高延性を有する高強度鋼板の開発が希求されている．

鋼は強度上昇すると水素脆化⁽²⁾⁽³⁾が問題となる．とくに，引張強さが1000 MPaを超えると水素脆化が顕著となることが知られており，1960年代より橋梁に用いられる高力ボルト用高強度鋼の水素脆化に関する研究⁽⁴⁾が行われてきた．1500 MPa級自動車用高強度鋼板も従来の構造用鋼と同様に水素脆化が懸念されるため，自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する研究が急がれている．

本稿では，近年の自動車用高強度鋼板の水素脆化に関する研究，および著者らが行ったU曲げ加工した高強度鋼板の水素脆化特性評価に関する結果を概説する．

2. 高強度鋼板の水素脆化

(1) 微細組織と水素脆化特性

これまでの高力ボルトの水素脆化に関する研究は，おもに

焼戻しマルテンサイト鋼を用いた研究報告が多く⁽⁵⁾，この焼戻しマルテンサイト鋼の耐水素脆化特性向上のため，炭化物析出による水素トラップサイトの導入⁽⁶⁾⁽⁷⁾や結晶粒微細化⁽⁸⁾の効果を検討した多数の研究報告がなされている．一方，自動車用高強度鋼板は冷間でプレス成形後に構造部材として自動車に適用するため，優れたプレス成形性を付与する必要がある．そのため，高強度と高延性，ならびに優れたプレス成形性のバランスの取れたフェライト-マルテンサイト複合組織(DP)鋼やフェライト-ベイナイト複合組織鋼などの複相組織を有する高強度鋼板が自動車用鋼板に採用されている．DP鋼は高強度をマルテンサイトが，高延性をフェライトが担って高強度，高延性の両立を達成する．新構造材料技術研究組合(ISMA)のプロジェクトにより開発された革新鋼板のひとつは，鋼中に残留オーステナイト(γ)を微細均一に分散させることにより残留 γ の変形誘起マルテンサイト変態を有効に利用して1500 MPaの超高強度と20%の延性を両立した高強度鋼板となっている⁽⁹⁾．

焼戻しマルテンサイト鋼では，水素脆化の破壊起点付近では粒界破壊を生ずる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾．この水素脆化による粒界破壊は水素脆化試験中の結晶粒界(旧オーステナイト粒界)への水素の拡散，水素トラップと結晶粒界の原子同士の結合力を弱めることにより生じる格子脆化(Hydrogen-Enhanced Decohesion: HEDE)機構⁽¹²⁾に基づいて生じると考えられる．これに対して，焼戻しマルテンサイト鋼のき裂の進展領域や，DP鋼に代表される複相組織鋼などの多くの鉄鋼材料の水素脆化は局所的な塑性変形を伴ってき裂が進展する擬へき開破壊を生じる．この擬へき開き裂の発生，進展は水素が転位の運動を助長してき裂先端の塑性変形を局所化する水素助長局所塑性変形(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity:

* 東北大学金属材料研究所；1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院工学研究科；大学院生(現 日本原子力研究開発機構)

Hydrogen Embrittlement of High-Strength Steel Sheets; Tomohiko Hojo*, Yuki Shibayama**, Saya Ajito*, Motomichi Koyama* and Eiji Akiyama* (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **JAEA, Ibaraki)

Keywords: high-strength steels, tempered martensitic steel, stress, plastic strain, hydrogen embrittlement, U-bending

2022年3月1日受理[doi:10.2320/materia.61.413]

HELP)機構⁽¹³⁾や塑性変形によって生じた空孔が水素によって安定化し、空孔がクラスター化して破壊を助長する水素助長ひずみ誘起空孔 (Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy: HESIV)機構⁽¹⁴⁾により説明されると考えられる。

従来の自動車用高強度鋼板である DP 鋼の水素脆化破壊挙動に関しては、多くの研究者によって詳細に検討された。Koyama ら⁽¹⁵⁾の報告では、DP 鋼は水素吸蔵して引張試験を行うと、旧オーステナイト粒界やマルテンサイト粒内でき裂が発生し、おもにフェライト粒内で停止、き裂先端が鈍化し、さらなる変形によってき裂先端が広がりながらフェライト/マルテンサイト界面やフェライト粒内を進展することを明らかにした。この DP 鋼の水素脆化は、HEDE 機構、および HELP 機構の両方が関与してき裂発生、進展すると説明されている。また、Asari ら⁽¹⁶⁾は低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Testing: SSRT)、および定荷重試験 (Constant Load Testing: CLT)によって DP 鋼の水素脆化特性と水素量、ひずみ速度、空孔型欠陥生成挙動の関係を検討し、高水素量、低ひずみ速度で水素脆化試験を行うと弾性変形領域においても空孔型欠陥の生成が促進されて水素脆化を生じること、および高水素濃度ではおもにフェライトの局所塑性変形、損傷形成を促進することを明らかにした。この DP 鋼の水素脆化挙動はおもに HESIV 機構に基づいて説明される。

1500 MPa 級革新鋼板のコンセプトと同様に、鋼中に存在する残留 γ の変形誘起変態によって生じる硬質マルテンサイトによる加工硬化率上昇と局部変形の抑制により高強度と高延性を両立させた変態誘起塑性 (Transformation-Induced Plasticity: TRIP)鋼⁽¹⁷⁾が自動車用高強度鋼板として適用されている。母相組織をフェライト、ベイナイト(またはベイニティックフェライト)、およびマルテンサイトとすることで強度レベルを大きく変化させることが可能で、これまでに実用化された TRIP 鋼はおもに母相をフェライト⁽¹⁸⁾、またはベイニティックフェライト⁽¹⁹⁾とした鋼で、強度レベルは 1300 MPa 以下となっている。母相をフェライト/マルテンサイト複合組織とした引張強さ 780 MPa 級 TRIP 鋼の水素脆化特性、および水素脆化破壊挙動に関して、Lovicu ら⁽²⁰⁾や Ronevich ら⁽²¹⁾は水素脆化き裂がマルテンサイト内で発生し、フェライト粒内を進展することを明らかにした。また、Laureys ら⁽²²⁾はノッチ付き引張試験片を用いて水素吸蔵後に引張試験を行い、水素脆化き裂発生、進展挙動を詳細に解析して、き裂はマルテンサイト/マルテンサイト界面で発生し、フェライト粒内を塑性変形を伴いながら進展、小さなき裂が連結して水素脆化破壊に至ることを明らかにした。以上のように、TRIP 鋼も DP 鋼と同様に水素脆化き裂進展に HEDE 機構と HELP 機構の両方が関与していると説明された。近年、自動車用高強度鋼板のさらなる高強度化、高延性化のため、母相をベイニティックフェライトとした TRIP 型ベイニティックフェライト鋼(TBF 鋼)⁽¹⁹⁾、マルテンサイトとした TRIP 型マルテンサイト鋼(TM 鋼)⁽²³⁾や Quenching and Partitioning 鋼(Q&P 鋼)⁽²⁴⁾、および中 Mn 鋼⁽²⁵⁾が第三世代先進高強度鋼板(Advanced High-Strength Steels:

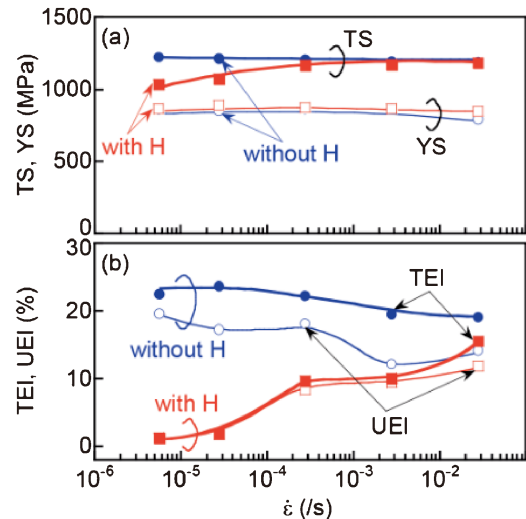


図1 水素吸蔵前後のTBF鋼の引張強さ(TS)、降伏強さ(YS)、全伸び(TEI)、一様伸び(UEI)とひずみ速度($\dot{\epsilon}$)の関係⁽²⁶⁾。(オンラインカラー)

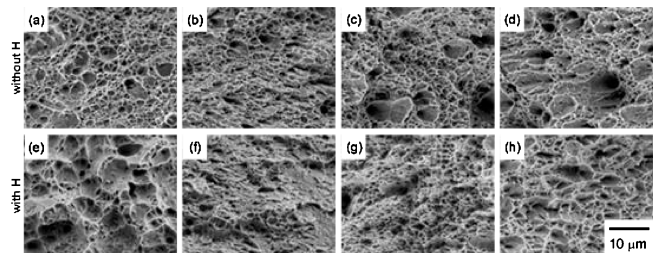


図2 TM鋼の水素脆化試験後の破面写真。(a, e)基本鋼、(b, f)0.5Cr鋼、(c, g)1.0Cr鋼、(d, h)Ni-Cr-Mo鋼。

AHSS)として期待され、これらの鋼の水素脆化に関する研究が行われている。Hojo ら⁽²⁶⁾は TBF 鋼の水素脆化特性に及ぼすひずみ速度の影響を調査し、引張試験を行うと TBF 鋼はひずみ速度が低下するにしたがって水素吸蔵による全伸びの低下が大きくなることを明らかにした(図1)。また、TBF 鋼における水素脆化き裂は変形誘起変態したマルテンサイト、またはマルテンサイト/ベイニティックフェライト界面で発生したことを示した。TM 鋼では、水素吸蔵して引張試験を行っても水素吸蔵しない場合と同様に破面はディンプルを呈するが、そのディンプル径が大きくなることを報告した⁽²⁷⁾(図2)。一方、Q&P 鋼は焼戻しマルテンサイト鋼と比較して短時間の水素チャージでは破断伸びの低下が小さく、破面は水素チャージ時間が長時間になるにしたがって通常のディンプル、大きく浅いディンプル、擬へき開破壊と粒界破壊の混合した形態へと変化したことが報告⁽²⁸⁾されており、残留 γ を含む鋼は水素吸蔵しても HEDE 機構よりも HELP 機構や HESIV 機構に基づく塑性変形が関与した破壊形態を示す傾向がみられる。表1にこれらの結果を簡単にまとめた。

(2) 高強度鋼板の水素脆化特性評価法

高力ボルト用高強度鋼の水素脆化特性評価は、ボルトを模

表1 高強度鋼板の水素脆化研究例.

著者	鋼種	結果
Matsumoto 他 ⁽¹⁰⁾ , Wang 他 ⁽¹¹⁾	焼戻しマルテンサイト鋼	水素脆化破壊起点で粒界破壊 (HEDE 機構)
Koyama ら ⁽¹⁵⁾	DP 鋼	HEDE 機構, および HELP 機構の両方が関与してき裂発生, 進展
Asari ら ⁽¹⁶⁾	DP 鋼	弾性変形領域においても空孔型欠陥の生成が促進 (HESIV 機構)
Lovicu ら ⁽²⁰⁾ , Ronevich ら ⁽²¹⁾	780 MPa 級 TRIP 鋼	き裂がマルテンサイト内で発生, フェライト粒内を進展 (HEDE 機構, HELP 機構の両方が関与)
Laureys ら ⁽²²⁾	780 MPa 級 TRIP 鋼	き裂はマルテンサイト/マルテンサイト界面で発生, フェライト粒内を進展 (HEDE 機構, HELP 機構の両方が関与)
Hojo ら ⁽²⁶⁾	TBF 鋼	き裂は変形誘起変態マルテンサイト, マルテンサイト/ベイニティックフェライト界面で発生 (HELP 機構, HESIV 機構が支配的)
Hojo ら ⁽²⁷⁾	TM 鋼	水素吸蔵により破面はディンプル径が拡大 (HELP 機構や HESIV 機構が支配的)
Yang 他 ⁽²⁸⁾	Q&P 鋼	破面は水素チャージ時間の長時間化でディンプル, 大きく浅いディンプル, 擬へき開破壊と粒界破壊の混合した形態に変化 (HELP 機構や HESIV 機構が支配的)

擬した切欠き付き丸棒試験片に予め鋼中に水素を導入, または水素チャージしながら定荷重試験⁽⁴⁾⁽²⁹⁾, または低ひずみ速度引張試験⁽⁵⁾⁽¹¹⁾⁽³⁰⁾を実施する方法で行われた. また, 水素チャージは酸浸漬⁽²⁾や陰極水素チャージ⁽⁴⁾⁽⁵⁾法により行われた. この高強度鋼の水素脆化特性評価法は, 水素脆化試験中の鋼中の水素の拡散を考慮した評価法であるため, 高力ボルトの水素脆化評価法として広く用いられた.

自動車用高強度鋼板も高力ボルトの水素脆化特性評価の場合と同様に定荷重試験や低ひずみ速度引張試験によって水素脆化特性を評価した多くの報告がある⁽³¹⁾⁽³²⁾. しかし, 自動車用高強度鋼板は曲げ, 穴広げなどのプレス成形後に構造部材として用いられる. 高力ボルトでは水素脆化の主な因子は“材料”, “応力”, “水素量”とされたが, 自動車用高強度鋼板では“材料”, “応力”, “水素量”に加えて“塑性ひずみ”の影響も考慮する必要がある. 自動車用高強度鋼板の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査した研究は, おもに残留 γ 鋼について検討したものが多く, Hojo ら⁽³³⁾⁽³⁴⁾は TBF 鋼の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査し, 3-10%の予ひずみ付与は TBF 鋼の水素脆化特性を向上するが, 12%を超える予ひずみを付与すると予ひずみ付与後の伸び

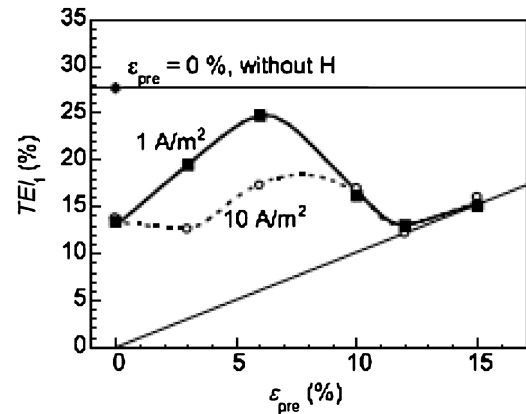


図3 TBF 鋼の破断伸び (TEI_f) と予ひずみ量 (ϵ_{pre}) の関係⁽³⁴⁾.

がみられなくなることを示し(図3), 3-10%の予ひずみ付与による水素脆化特性の向上は水素吸蔵時にき裂の起点となる残留 γ が予ひずみにより減少したことに起因したと説明した. また, Wang ら⁽³⁵⁾や Liu ら⁽³⁶⁾は中 Mn 鋼の水素脆化特性に及ぼす予ひずみの影響を調査し, 予ひずみ付与による耐水素脆化特性の低下を吸蔵する水素量の変化や水素拡散係数の変化と関連付けて考察を行っている.

実際の自動車用構造部材を模擬した高強度鋼板の水素脆化特性評価が提案されている. 田路ら⁽³⁷⁾は, U 曲げ加工, ボルト締め応力負荷した DP 鋼を塩酸浸漬して水素脆化特性評価を行い, 水素脆化き裂発生の限界 U 曲げ半径(塑性ひずみ量), 限界負荷応力, および限界水素量の関係を明確化した. また, Li ら⁽³⁸⁾は Q&P 鋼の限界応力と限界曲げ半径(塑性ひずみ)の関係を塩酸浸漬による U 曲げ試験により評価し, Q&P 鋼は応力が高く, 大きな相当塑性ひずみが付与される条件で水素脆化が生じることを明らかにした. さらに, Li らは Q&P 鋼の U 曲げ試験片表面の応力の測定, 相当塑性ひずみの解析, および水素脆化割れ挙動を詳細に検討し, それらの因子と水素脆化割れの関係を明確にした⁽³⁹⁾. Shibayama ら⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾は自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価法の確立を目的として, 引張強さが 1500 MPa 級の焼戻しマルテンサイト鋼に U 曲げ加工を施した試験片に陰極水素チャージすることによって水素を導入して水素脆化試験を行う方法を提案した. さらに, U 曲げ試験片の水素脆化破面観察, U 曲げ頂点部の板厚方向の応力, 塑性ひずみ分布の詳細な解析を行い, 高強度鋼板に U 曲げ加工を施すと最大引張応力は U 曲げ頂点部の板厚中央から少し外側で, 最大塑性ひずみは試験片表面付近で生じ, U 曲げ試験片内の応力と塑性ひずみ分布は異なること, および水素脆化き裂は最大引張応力が生じた, 板厚中央から少し外側で発生したことを明らかにした. Kim ら⁽⁴²⁾は深絞り加工した双晶誘起塑性 (Twinning-Induced Plasticity: TWIP) 鋼を塩酸浸漬して水素脆化挙動を調査し, 深絞り時に生じた残留応力によって水素脆化が生じたことを明らかにした. Hojo ら⁽⁴³⁾は張出し加工した TM 鋼に陰極水素チャージを行って水素脆化挙動

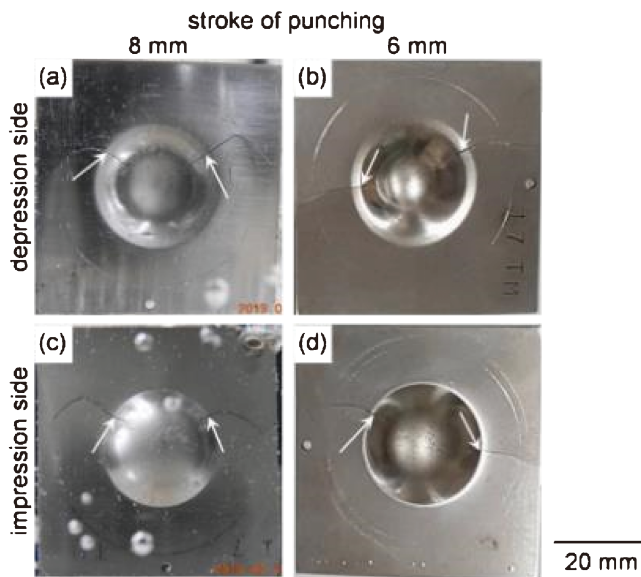


図4 張出し加工を施したTM鋼の水素脆化試験後の外観⁽⁴³⁾. 白矢印は水素脆化き裂を示す。(オンラインカラー)

表2 自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価法の報告例.

著者	鋼種	水素脆化特性評価法
田路ら ⁽³⁷⁾	DP鋼	U曲げボルト締めサンプルを塩酸浸漬
Liら ⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾	Q&P鋼	塩酸浸漬によるU曲げ試験
Shibayamaら ⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾	焼戻しマルテンサイト鋼	U曲げボルト締めサンプルを陰極水素チャージ
Kimら ⁽⁴²⁾	TWIP鋼	深絞り加工したサンプルを塩酸浸漬
Hoyoら ⁽⁴³⁾	TM鋼	張出し加工したサンプルに陰極水素チャージ

を調査した. また, 放射光 X 線回折により張出し加工試験片内の応力, 塑性ひずみ, 残留 γ 分布を明らかにし, 張出し加工によって発生した引張残留応力が高い領域で水素脆化き裂が発生したことを明らかにした(図4). 表2に高強度鋼板の水素脆化特性評価法に関するこれまでの報告をまとめた.

3. U曲げ試験による水素脆化特性評価

2(2)節で述べたように, 自動車用鋼板のプレス加工を模擬した試験片の水素脆化特性評価に関する研究が進んでいる. 著者らは自動車用鋼板の水素脆化に及ぼす応力, 塑性ひずみの影響を明確化すること, および自動車用鋼板の水素脆化特性評価法の確立を目指した系統的な研究を行っている. 本章では応力と塑性ひずみの影響を同時に検討することが可能なU曲げ加工を施した高強度鋼板の水素脆化特性評価に関する結果の一部を紹介する. U曲げボルト締め試験片の水素脆化特性評価はU曲げ加工により鋼板に塑性ひずみを付与し, ボルト締めにより応力を付与したU曲げボルト締め試

験片を作製し, この試験片に電解水素チャージすることによって水素脆化試験を行った. 電解水素チャージ法は電流密度を変化させることによって広範囲に水素量を変化させることが可能で, 試験片表面にさびが発生しないためき裂の発生, 進展挙動を観察できることから採用した. また, デジタルカメラを用いたインターバル撮影によりU曲げ試験片表面のき裂発生, 進展挙動を観察し, さらに水素チャージ中の試験片と対極間の電圧をモニタリングすることによって表面き裂発生時の電圧変化を検出した. 水素脆化を生じる限界水素量測定用の試料にはU曲げ頂点部の応力, および塑性ひずみが付与された部位ではなく, U曲げ試験片の端部の無ひずみ, 無負荷部から採取した. U曲げ加工部は塑性ひずみにより増加した転位に多くの水素がトラップすることにより限界水素量が高く見積もられてしまうため, 転位などの水素トラップ密度変化にかかわらない水素のフガシティーを反映した無ひずみ部の水素量で限界水素量を評価することとした. これより, 本水素脆化特性評価法を用いて自動車用高強度鋼板の水素脆化特性を評価した結果の一部を紹介する.

供試鋼には, 0.35C-0.29Si-0.69Mn-0.008P-0.004S-0.97Cr-0.18Mo-0.01Ni(mass%)の化学組成を有する市販のSCM435鋼(板厚6mm)を用い, この鋼板に800°C×1800sの焼きならし, 900°C×900sの焼入れ, 400°C×1800sの焼戻しを施したあと, 鋼板を1.6mmまで両面研削して焼戻しマルテンサイト鋼板とした. この鋼板から圧延方向に平行に100mm×30mm×1.6mmのサイズの試験片を切り出したあと, 頂点の曲げ半径(R)15mmでU曲げ加工を行った. その後, ボルト・ナットによって試験片端部を締め込み, U曲げ頂点部にU曲げ加工時の応力をゼロとして500~2500MPaの応力付与した. U曲げ試験片作製手順を図5に示す. U曲げ試験片への水素チャージは陰極チャージにより行った. 水素チャージ液は3mass% NaClに0, 0.3, および3g/L NH₄SCNを添加した水溶液を用い, 電流密度は0.6~10A/m²の範囲で変化させた. 水素脆化破壊したときのU曲げ試験片の水素量測定は昇温脱離分析(Thermal Desorption Spectrometry: TDS)により行った. 水素分析用試験片はU曲げ試験片端部の無ひずみ部から採取した.

図6に負荷応力と限界水素量の関係を示す. 曲げ半径15mmのU曲げ試験片は負荷応力が高くなるにしたがって水素脆化発生の限界水素量は低下した. 図7にU曲げ試験片の水素脆化試験後の代表的な破面写真を示す. 曲げ半径15mmのU曲げ試験片は板厚内部で粒界破壊, その領域外では擬へき開破壊, 試験片表面付近ではshear lipが観察され

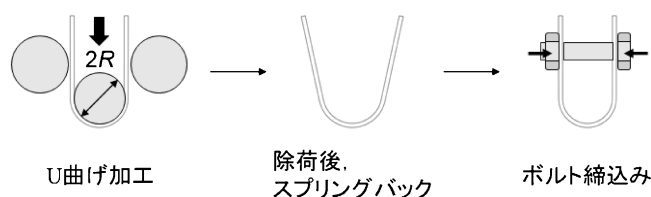


図5 U曲げ試験片作製手順.

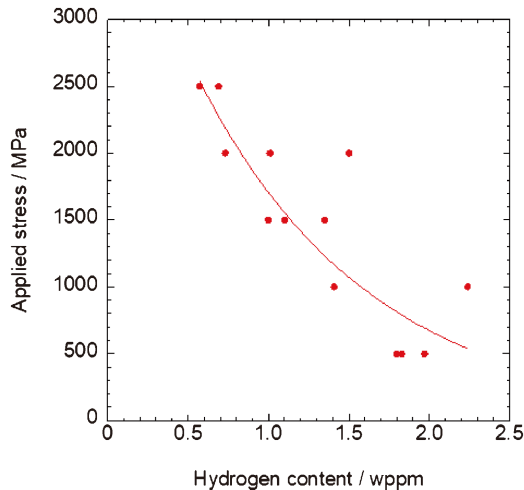


図6 負荷応力と限界水素量の関係. (オンラインカラー)

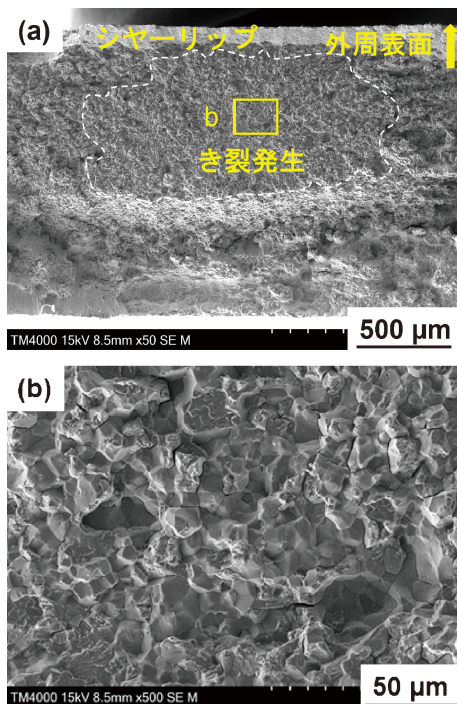


図7 U曲げ試験片の水素脆化試験後の代表的な破面写真(負荷応力1500 MPa). (オンラインカラー)

た。これまでの報告⁽⁵⁾では焼戻しマルテンサイト鋼の水素脆化き裂の発生位置では粒界破壊が発生し、き裂進展領域では擬へき開破壊が現れることが明らかになっている。本研究のU曲げ試験片においても、水素脆化き裂の発生は板厚内部で発生し、試験片表面に向かってき裂が進展したと考えられる。

U曲げ試験片のU曲げ頂点部の板厚方向の応力、塑性ひずみ分布を明らかにするため有限要素解析を行った。その結果を図8に示す。R=15 mmでのU曲げ加工時の板厚方向の相当塑性ひずみ分布はU曲げ外側、内側の試験片表面で高い塑性ひずみが発生し、板厚中央部付近では相当塑性ひず

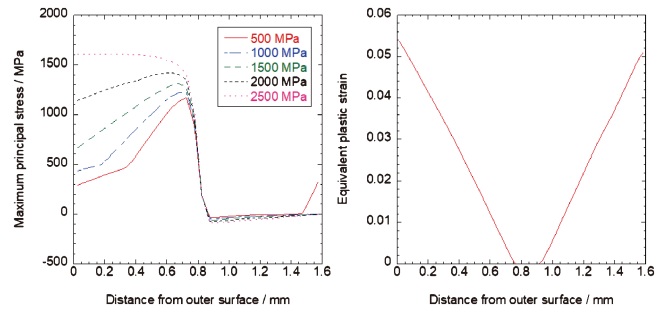


図8 U曲げ頂点部の板厚方向の最大主応力、塑性ひずみ分布. (オンラインカラー)

みは小さかった。一方、U曲げ加工時の板厚方向の最大主応力分布は、板厚中心からわずかに外側でもっとも高い最大主応力(引張応力)となり、U曲げ外側表面に向けて低くなった。また、板厚中央からU曲げ内側では、最大主応力はほぼゼロであった。ボルト締めしてU曲げ頂点部外側表面の負荷応力が高くなるにしたがって板厚中心からわずかに外側の最大主応力はわずかに上昇したが、U曲げ外側表面の最大主応力はおおきく上昇した。図6、図7、および図8より、U曲げ加工した高強度鋼板の水素脆化き裂発生位置は塑性ひずみ量のもっとも多いU曲げ外側、または内側表面ではなく、最大主応力(引張応力)のもっとも高い、板厚中心からわずかに外側であったと考えられた。

自動車用高強度鋼板はプレス成形後に構造部材に適用されるため、プレス成形後(塑性ひずみ付与後)の水素脆化特性評価が重要である。本報告のように、U曲げ加工を行った高強度鋼板には、複雑な応力、および塑性ひずみ分布が生じる。深絞り加工や張出し加工、穴広げ加工、せん断加工を施した高強度鋼板にはさらに複雑な残留応力、塑性ひずみ分布が生じると予想される。本報告では水素脆化き裂の発生の有無は応力に大きく影響されることを示したが、今後、塑性ひずみ量の影響も系統的に評価する必要があると考えられる。

4. おわりに

本稿では自動車用高強度鋼板の水素脆化研究の紹介、および著者らの最近の研究成果の紹介を行った。自動車用高強度鋼板は優れた延性やプレス成形性を確保するため、微細組織を鋼中に微細均一に残留 γ を存在させた複相組織とすることが検討されており、水素脆化挙動に及ぼす微細組織の影響をより複雑化する。また、曲げ加工、深絞り加工、穴広げ加工、せん断加工等のプレス成形様式によって変形様式が大きく異なり、高強度鋼板に付与される塑性ひずみ、残留応力が異なるため、プレス加工も高強度鋼板の水素脆化特性評価を複雑化する因子となっている。自動車用高強度鋼板の水素脆化特性評価、水素脆化挙動の詳細な解析は、微細組織の複相化の効果、応力、塑性ひずみの効果を複合的に考慮する必要があり、これまでの高力ボルトの水素脆化研究から得られた知見をもとに、今後、自動車用高強度鋼板の耐水素脆化特性

