

# 高強度ボルト用鋼の開発

## Development of High Tensile Strength Steel for Bolts

久保田 学<sup>\*(1)</sup> 樽井 敏三<sup>\*(2)</sup> 山崎 真吾<sup>\*(3)</sup> 越智 達朗<sup>\*(4)</sup>  
 Manabu KUBOTA Toshimi TARUI Shingo YAMASAKI Tatsuro OCHI

### 抄 録

高強度鋼の耐遅れ破壊特性を向上するため開発した、ナノサイズの析出物を利用した水素無害化技術、及び組織制御技術について述べた。また、上記技術によって開発した耐遅れ破壊特性に優れた12-16Tボルトについて述べた。開発鋼は水素トラップにより限界拡散性水素量が大きく、また組織制御により粒界割れが抑制されるため、優れた耐遅れ破壊特性を有している。

### Abstract

The technology which makes hydrogen harmless and microstructure control technology, which developed for the purpose of improvement of delayed fracture property of high strength steel, were described. Moreover, the high tensile strength bolt (12-16T) with high delayed fracture property, which developed with the above-mentioned technologies, was described. Since the content of critical diffusible hydrogen is high by the hydrogen trap and a grain boundary fracture is prevented by microstructure control, developed steel has the outstanding delayed fracture property.

## 1. 緒 言

自動車の軽量化、高性能化、あるいは建築物の大規模化、超高層化に伴う接合部の品質向上、施工省力化への要求から、ボルトの高強度化が要求されている<sup>1,2)</sup>。一般に高強度ボルトは焼入れ、焼戻しによって強度を付与され、その組織は焼戻しマルテンサイトである。このような焼戻しマルテンサイト鋼は、引張強さが1200MPaを超えると、微量の水素によって旧粒界が脆化し、使用中に破壊に至る“遅れ破壊”の発生が顕著になる。このため、ボルトの高強度化は10T(1000~1200MPa)程度に留まっていた。高強度鋼の耐遅れ破壊特性を向上させるためには、1)水素を無害化すること、2)水素に対して強い組織にすることが有効である。

本報告では上記の観点から、1)ナノサイズの析出物を利用した水素無害化技術、及び2)組織制御技術について述べる。また、上記技術を利用し、ボルトの高強度化の要求に応えるため開発した12T(引張強さ1200~1400MPa)、14T(引張強さ1400~1600MPa)、16T(引張強さ1600~1800MPa)の耐遅れ破壊特性に優れた高強度ボルト用鋼について述べる。

## 2. ナノサイズの析出物による水素無害化技術

遅れ破壊は、腐食やめっき等によって外部から鋼中に侵入する水素によって引き起こされる。従って、鋼中に侵入した水素を無害化することができれば、耐遅れ破壊特性を向上することができると思

えられる。鋼にMo、Vのような炭化物を形成する元素を添加すると、焼入れ加熱時にマトリックスに固溶した合金元素が、焼戻し時に微細なナノサイズの炭化物として整合析出することによって大きな析出強化が得られることは良く知られている。また近年、Mo、V、Ti、Nbの炭化物が鋼中の水素をトラップする性質があることが見出されている<sup>3-7)</sup>。合金炭化物による水素トラップの性質を明らかにするため、SCM440をベースとしたV添加鋼に焼入れ、焼戻しを行って引張強さ1500MPa前後に調整し、鋼中水素の挙動を調査した。

図1に、V添加鋼に水素チャージを行い、Cdめっきを施した後の室温放置時間と昇温分析による水素放出曲線の関係を示す<sup>4)</sup>。水素チャージ直後の状態で、通常の焼戻しマルテンサイト鋼で現れる373K近傍の第1ピークの水素に加えて、約473Kに第2ピークの水素が存在していることがわかる。また、室温放置時間とともに、水素の放出ピークは373Kから473Kにシフトしており、水素が拡散する過程において、よりトラップエネルギーの大きいサイトにトラップされることが示されている。さらにV添加鋼では、数ナノメートルオーダーの微細なV炭化物が析出する873K近傍で焼戻した場合に水素吸蔵量が増大することが明確にされている<sup>5)</sup>。

図2に焼戻し時に析出したナノサイズのV炭化物を示す。このようなことから、V、Mo、Ti添加鋼で現れる第2ピークの水素は、これらの炭化物の整合界面付近にトラップされた水素であると考えられている。図3<sup>4)</sup>に、水素チャージ後Cdめっきを施して室温で5

<sup>\*(1)</sup> 室蘭技術研究部 主任研究員  
 北海道室蘭市仲町12番地 〒050-8550 TEL:(0143)47-2662

<sup>\*(2)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員

<sup>\*(3)</sup> 君津技術研究部 主任研究員

<sup>\*(4)</sup> 室蘭技術研究部 主幹研究員 工博

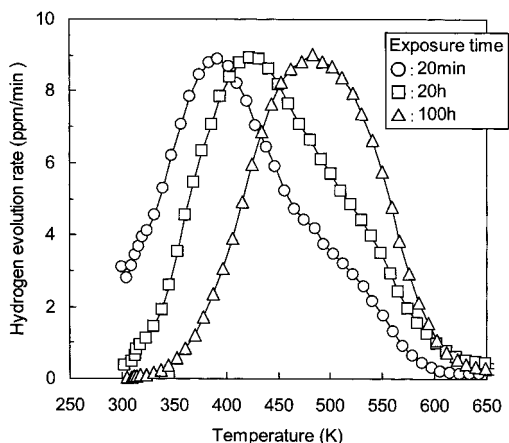


図1 V添加鋼の水素チャージ - Cdめっき後の水素放出曲線に及ぼす大気中放置時間の影響

Dependence of hydrogen evolution rate curves on atmospheric exposure time after hydrogen charging and Cd plating for V added steel

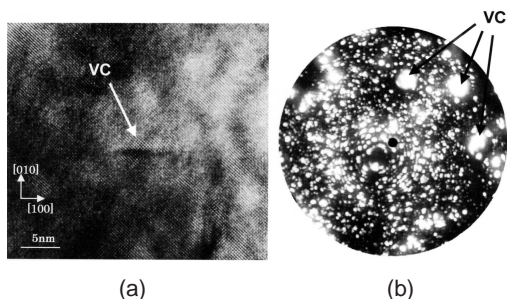


図2 焼戻しにより析出したナノサイズのV炭化物 (a)高分解能透過型電子顕微鏡写真 (b)電界イオン顕微鏡像

Micrographs of VC which precipitates during tempering (a) TEM, (b) FIM

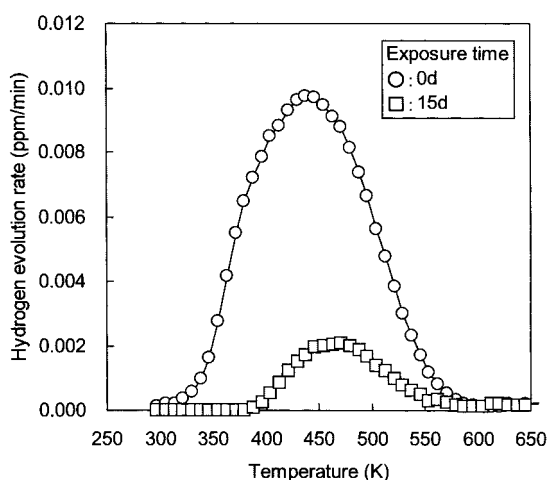


図3 V添加鋼の水素放出曲線に及ぼす大気中放置時間の影響 Dependence of hydrogen evolution rate curves on atmospheric exposure time after hydrogen charging for V added steel

日間保持し、めっき除去直後(0d)とめっき除去後室温で15日間放置した試料の水素放出曲線を示す。室温放置で473Kピークの水素は低下しており、室温で拡散し、放出されたことを示している。また、榎田<sup>8)</sup>は電気化学的水素透過法を用いてV添加鋼の水素拡散係

数が1桁以上低下することを報告している。これらの結果から、V等の炭化物にトラップされた第2ピークの水素は、第1ピークの水素に比べ、水素拡散係数は低いものの、拡散性水素であると考えられる。

次に、第2ピークの水素と遅れ破壊特性の関係を明らかにするため遅れ破壊試験を行った。遅れ破壊試験は山口<sup>4)</sup>が提案した限界拡散性水素量法を用いた。鋼材が遅れ破壊を起こさない上限の拡散性水素量(限界拡散性水素量[Hc])と、環境から鋼材中に侵入する水素量(侵入水素量[He])の両者を比較する方法である。図4<sup>9)</sup>にV添加鋼の遅れ破壊破面形態に及ぼす水素の存在状態の影響を示す。陰極水素チャージ直後に遅れ破壊試験を行った場合、すなわち、第1ピークの水素が主体の場合は典型的な旧粒界割れが起き、[Hc]も低い。

これに対して、水素チャージ後に室温で96h放置し第2ピークの水素にシフトさせた後に、遅れ破壊試験を行うと擬剪開割れとなり、[Hc]が高くなる。このことから、V炭化物にトラップされた第2ピークの水素は、拡散性であるものの拡散係数が低いため、遅れ破壊に対して著しい影響を与えないと考えられている。通常、自然環境における水素の侵入速度は、陰極水素チャージに比べ極めて遅いため、これらの炭化物を有する鋼材に侵入した水素は、そのほとんどが第2ピークの水素として存在している。この結果を基に、第2ピークの水素にシフトさせた状態で1500MPa級のV添加鋼の[Hc]を評価すると、数ppmにも達する。SCM440の1500MPa級鋼の[Hc]が0.1ppmオーダーであることを考えれば、V添加鋼の耐遅れ破壊特性が優れていることが理解できよう。一方、環境からの侵入水素量[He]は水素トラップ効果のため、通常の焼戻しマルテンサイト鋼よりも多いことが確認されている<sup>4)</sup>。

沖縄で実ボルトの暴露試験を行い、[He]の変化を測定した結果を図5<sup>9)</sup>に示す。[He]の最大値は0.8ppm前後であり通常鋼に比べて高いものの、[Hc]以下であり、水素量を基準とした評価方法では遅れ破壊の可能性が極めて低いことになる。実際、数千本に及ぶ実ボルトの暴露試験を開始して9年を経過しているが、未だに1本も遅れ破壊が発生していない。以上の結果から、ナノサイズのV炭化物を用いた水素トラップ鋼は、腐食が進行する場合(雨天時等)は遅れ破壊に対して有害な第1ピークの水素を第2ピークの水素として無害化し、腐食が停止する場合(晴天時等)に第2ピークの水素を大気中に放出する機能を有しており、析出強化以外に水素を無害化するインテリジェントな機能を有していると言える。

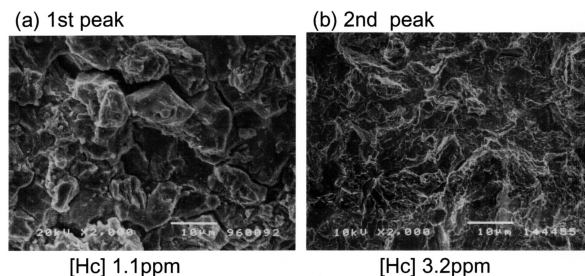


図4 V添加鋼の遅れ破壊破面形態に及ぼす水素の存在状態の影響 (a)373K (第1)ピーク水素 (b)473K (第2)ピーク水素 Typical fracture surface of V added steel for which the peak temperature in the hydrogen evolution rate curve are (a) 373K (the first peak), and (b) 473K (the second peak)

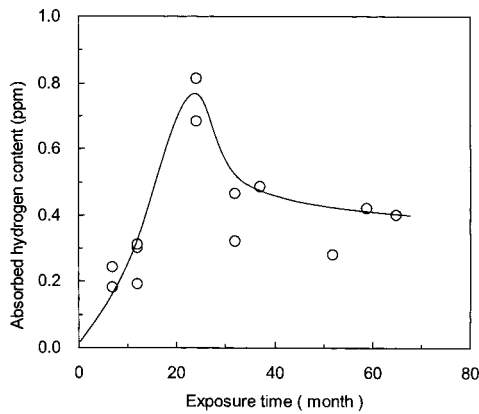


図5 大気暴露中における吸蔵水素濃度の変化  
Variation of absorbed hydrogen content during atmospheric exposure

### 3. ナノサイズの析出物による組織制御技術

焼戻し温度を高くするほど遅れ破壊特性が向上することが経験的に知られている。このため、Mo, Vを添加し、焼戻し時に析出するナノサイズの炭化物による析出強化、いわゆる焼戻し二次硬化を利用し、焼戻し温度の高温化と高強度化を両立することが行われている<sup>10,11)</sup>。しかしながら、焼戻し温度の高温化による遅れ破壊特性の向上メカニズムは必ずしも明らかではなく、調査例も少ない。この理由は、焼戻し温度の影響を調査する場合、同一鋼種で焼戻し温度を変えると強度が変化して強度の影響の分離ができず、一方、合金元素を添加して同一強度にする場合は成分の影響が分離できなくなるためである。加えて、析出物による水素トラップの影響があるため、焼戻し温度単独の影響を評価するのは困難である。

そこで、従来よりも大きな析出硬化能が得られるMo, V複合添加鋼を用い、同一成分、同一鋼種での遅れ破壊特性の比較を試みた<sup>12)</sup>。Mo, V複合添加鋼の焼戻し性能を図6に示す。本成分は873K近傍に二次硬化のピークがあり、前後の焼戻し温度域で同一の引張強さが得られる。すなわち、同一鋼種、同一強度において遅れ破壊特性に及ぼす焼戻し温度の影響を評価することが可能である。遅れ破壊試験は切欠き付きの試験片に対してpH3.0のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で電流密度1 mA/cm<sup>2</sup>の陰極水素チャージを行いながら定荷重を負荷する方法で

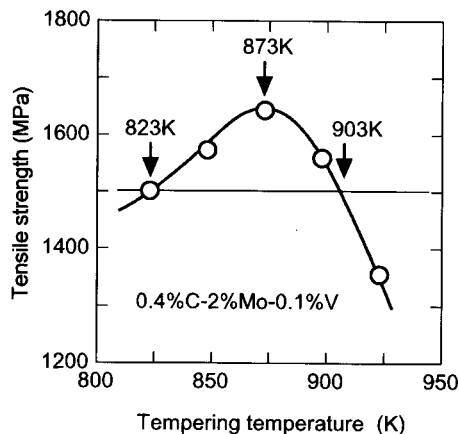


図6 Mo-V添加鋼の焼戻し性能曲線  
Variation in tensile strength with tempering temperature of Mo-V added steel

行った。200時間で破断しない限界の負荷応力と大気中での破断応力との比を遅れ破壊強度比と定義し、遅れ破壊特性の指標とした。前章で述べたように、このような試験環境では陰極チャージによって常に第1ピークへ水素が供給されるため、遅れ破壊特性に及ぼす水素トラップの影響は比較的小さいと考えられる。

遅れ破壊試験結果を図7に示す。比較のため、SCM440の遅れ破壊試験結果も合わせて示している。SCM440は引張強さが高くなるほど遅れ破壊特性が単調に低下しているのに対して、Mo, V複合添加鋼の遅れ破壊特性は引張強さでは整理できず、焼戻し温度が高いほど遅れ破壊特性が上昇している。従って、本成分系の遅れ破壊特性には引張強さよりも焼戻し温度の影響の方が大きいことが分かる。

823K焼戻し材、903K焼戻し材の遅れ破壊の破面を図8に示す。823K焼戻し材の起点部が明瞭な粒界割れを呈しているのに対して、903K焼戻し材の起点部は粒内割れである擬劈開割れを呈している。従って、水素トラップの影響が少ない環境下においても、焼戻し温度が上がると粒界割れが抑制されていると言える。焼戻し温度の上昇に伴う遅れ破壊特性の向上は、粒界強度が増加するためと考えられる。焼戻し温度の上昇に伴う粒界強度の上昇が焼戻し温度の上昇に伴う組織変化に起因している可能性があるため、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で組織観察を行った。観察結果を図9に示す。823K焼戻し材、903K焼戻し材ともに焼戻しマルテンサイト地にセメントライトが分散している組織であるが、セメントライトの分散状態に差が認められる。823K焼戻し材は旧粒界、粒内を問わず微細な針状のセメントライトが分散している。これに対して903K

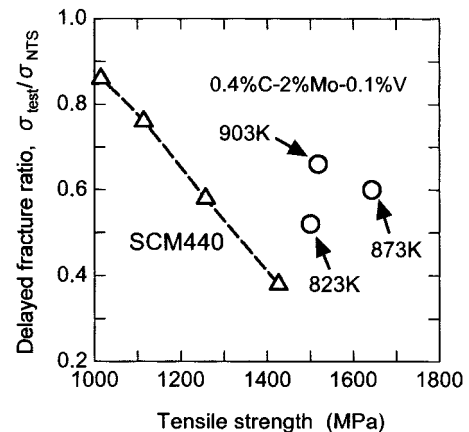


図7 Mo-V添加鋼の遅れ破壊特性に及ぼす焼戻し温度の影響  
Effect of tempering temperature on delayed fracture properties of Mo-V added steel

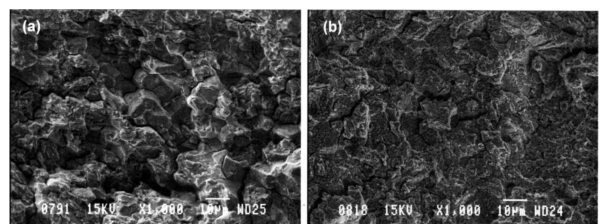


図8 Mo-V添加鋼の遅れ破壊破面形態に及ぼす焼戻し温度の影響  
(a) 823K焼戻し材 (b) 903K焼戻し材  
Effect of tempering temperature on delayed fracture surfaces of Mo-V added steel  
(a) 823K tempered, (b) 903K tempered



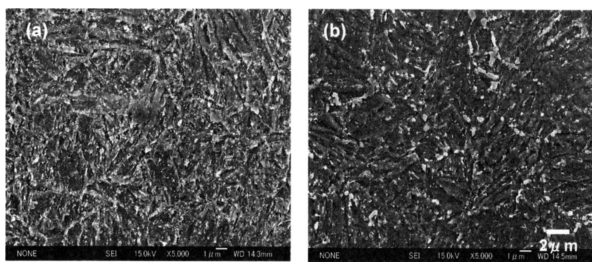


図9 セメンタイトの分散状態に及ぼす焼戻し温度の影響(ナイタル腐食) (a) 823K焼戻し材 (b) 903K焼戻し材  
Effect of tempering temperature on dispersion of cementite  
(a) 823K tempered, (b) 903K tempered

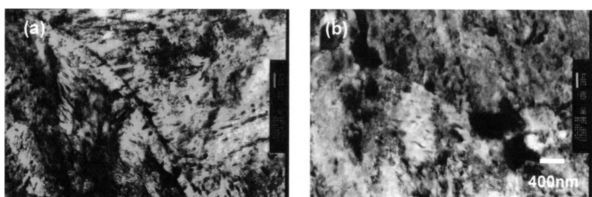


図10 旧 粒界のTEM観察例 (a) 823K焼戻し材 (b) 903K焼戻し材  
TEM micrographs of pre-austenite grain boundaries  
(a) 823K tempered, (b) 903K tempered

焼戻し材は旧 粒界上に比較的大きな、球状のセメンタイトが存在しているのが特徴である。セメンタイトの分散状態の差を更に詳細に調査するため、薄膜法により旧 粒界の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。観察結果を図10に示す。823K焼戻し材の粒界には微細なセメンタイトが密に存在している。これは中里ら<sup>13)</sup>がSCM3の300K焼戻し材で観察した粒界上のフィルム状セメンタイトに類似したものと思われる。これに対して903K焼戻し材の旧 粒界にはFE-SEM観察で認められたような粗大なセメンタイトが存在しているもの、比較的粗く分散しており、粒界におけるセメンタイトの被覆率という観点では823K焼戻し材よりも少ない。

以上より、焼戻し温度の上昇に伴って旧 粒界におけるセメンタイトの被覆率が減少し、粒界の結合力が増加することによって粒界割れが抑制された可能性がある。以上の結果から、Mo、Vの添加量を最適化し、ナノサイズの炭化物による大きな析出硬化を利用し、焼戻し温度を高温化することは、高強度化と耐遅れ破壊特性の向上という相反する特性の両立に対して有効と考えられる。

#### 4. 高強度ボルト用鋼

新日本製鐵では、従来の遅れ破壊特性を向上する手法である(1) P、S等の粒界偏析する不純物元素の低減、(2) 細粒化による不純物

元素の粒界偏析量の低減に加え、(3) ナノサイズの析出物による水素トラップによる水素無害化技術、(4) 析出強化の利用(高温焼戻し)による組織改善技術によって、12~16Tの高強度ボルト用鋼を開発している。

成分例を表1に示す。開発鋼はMo、Vを比較的多量に添加しているのが特徴である。この理由は、耐遅れ破壊特性の向上に対して、Vは細粒化、V、Moは析出強化(高温焼戻し)、炭化物による水素トラップ等の複数の効果が得られるためと、類似の効果のあるNb、Ti等の炭化物に比べて 中への溶解度が大きく、通常のボルトの焼入れ加熱温度(850~950K)で溶体化が容易であるためである。上記の効果をj得るため、強度レベル、及び焼入れ加熱温度に応じてMo、V添加量、及び添加バランスを調整している。MB12(12T)は自動車のエンジンボルト用として、MB14(14T)は土木・建築用のF14T超強度ボルト(SHTB: Super High-Tension Bolt)<sup>9)</sup>としてそれぞれ実用化されている。

#### 5. 結 言

- (1) V炭化物を利用した水素トラップ鋼はいずれも限界拡散性水素量 [Hc] が高く、優れた耐遅れ破壊特性を有している。また、侵入水素量 [He] は限界拡散性水素量以下であることから、実環境でも優れた耐遅れ破壊特性を発揮すると考えられる。
- (2) Mo、V複合添加鋼において同一鋼種、同一強度で遅れ破壊特性を比較すると、焼戻し温度が高いほど耐遅れ破壊特性が上昇する。焼戻し温度の上昇に従って粒界割れが抑制される。
- (3) 上記の遅れ破壊特性向上技術により、耐遅れ破壊特性に優れた12T、14T、16Tの高強度ボルト用鋼を開発した。

#### 参考文献

- 1) 田中淳夫:鉄と鋼 88(10), 578 (2002)
- 2) 岡田義夫:特殊鋼 51(12), 7 (2003)
- 3) 戸塚信夫, 中井揚一:鉄と鋼 69, A113 (1983)
- 4) 山崎真吾, 高橋稔彦:鉄と鋼 83(7), 454 (1997)
- 5) 土田武広, 原徹, 津崎兼彰:鉄と鋼 88(11), 771 (2002)
- 6) Stevens, M.F., Bernstein, I.M.: Metall. Trans. A. 20A, 909 (1989)
- 7) 大村朋彦ほか:鉄と鋼 90(2), 106 (2004)
- 8) 榎田隆弘ほか:鉄と鋼 82(4), 297 (1996)
- 9) 樽井敏三ほか:CAMP-ISIJ. 15, 1045 (2002)
- 10) 久保田学, 蟹澤秀雄:CAMP-ISIJ. 9, 511 (1996)
- 11) 山崎真吾, 久保田学, 樽井敏三:新日鉄技報 (370), 51 (1999)
- 12) 久保田学, 越智達朗:CAMP-ISIJ. 16, 1540 (2003)
- 13) 中里福和, 寺崎富久長:鉄と鋼 61, 841 (1975)
- 14) 宇野暢芳:建築と社会 81(4), 51 (2000)

表1 高強度ボルト用鋼の成分例  
Examples of chemical composition of high strength steel for bolts

Steel	Level	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
MB12	12T	0.37	Decrease	0.50	Decrease	Decrease	1.20	0.25	0.30
MB14	14T	0.40	Decrease	0.50	Decrease	Decrease	1.20	0.70	0.35
MB16	16T	0.40	Decrease	0.50	Decrease	Decrease	-	2.00	0.15