

調質型高強度ボルトの開発

Development of Quenching and Tempering Type High Tensile Bolt

真鍋 敏之* 宮越 有祐
Toshiyuki MANABE Yusuke MIYAKOSHI

抄 録

自動車の軽量化やユニットの性能向上による燃費向上の観点から、ボルトの高強度化が求められている。しかしながら、高強度化に伴い、引張強度が1200MPaを超えると水素脆化感受性が高まるため、その適用にあたっては耐水素脆化特性に優れた鋼材の開発と共に、最適な水素脆化感受性の評価手法の選定が不可欠である。日本製鉄(株)の調質型のボルト用高強度鋼種ならびにナノサイズの炭化物を活用した水素トラップに関する基礎検討、また水素脆化感受性の評価方法とその考え方に関して述べた。MoやVなどのNaCl型のナノサイズの炭化物の水素トラップ能はMoやVの複合化によって向上し、また重水素チャージを用いた3DAPによる観察によって板状VC炭化物とマトリックスの界面のC空孔に水素がトラップされていることが示唆された。

Abstract

There is a strong need for high-tensile fasteners from the viewpoint of the improvement of fuel efficiency by weight-saving bodies of the automobile and improving of the unit performance. However, hydrogen embrittlement susceptibility of steel increases with strengthening over 1200 MPa. Applying high-tensile steels, there are necessary to develop high-tensile steel having excellent hydrogen embrittlement resistance and to judge optimal evaluation methods. This paper describes the high strength steel we developed for heat-treated fastener, basic study about hydrogen trapping by nano-sized carbide and methods of hydrogen embrittlement sensitivity evaluation. Hydrogen trapping ability of NaCl-type nano-sized alloyed carbides improves by combined addition of Mo and V. Direct observation of hydrogen trapping site of VC were conducted by 3DAP (three-dimensional atom probe), it was suggested that C vacancy located in plate surface of VC is the hydrogen trapping sites.

1. はじめに

自動車分野での部品の軽量化やユニットの性能向上による燃費向上などの観点から、ボルトに対する高強度化のニーズは高い。しかしながら、高強度化に伴い引張強さが1200MPaを超えると水素脆化感受性が高まることから、高強度化の阻害要因の一つとなっている。ボルトの水素脆化は、締結後から数日から数年のオーダーの時間が経過後突然破断に至る現象で、遅れ破壊として知られている。遅れ破壊は、腐食などで発生、鋼材中に侵入した水素が、応力集中部に集積して、微小なき裂を発生させ、これが伝播して最終的な部材の破壊に至る現象である。この現象の取り扱う上で難しいのは、疲労特性のように寿命が予測できない点にある。

遅れ破壊は、一般的に焼戻しマルテンサイトであれば旧オーステナイト粒界で割れが発生し、旧オーステナイト粒界に沿ってき裂が伝播する、いわゆる粒界破壊の形態として現れる。これは、水素脆化による破壊に対して粒界が最も弱点であるためと理解され、粒界を強化した材料では耐水素脆化感受性が向上し、擬へき界破壊と言われる粒内の破壊形態へと変化することが知られている²⁾。

これまでの鉄鋼メーカー、ボルトメーカー、自動車メーカーでの各社の取り組みとして、旧オーステナイト粒界をいかに強化するか、または金属組織自体を伸線パーライトにして粒界自体を無くするかに主眼が置かれ開発が進められてきた^{3,4)}。本報では、焼戻しマルテンサイト鋼での水素脆化抑制、あるいは水素の無害化技術について報告する。また、前述の通り寿命予想のできない遅れ破壊に対する評

* 棒線研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

価技術と遅れ破壊防止の考え方についても合わせて報告する。

2. 鋼材開発とその考え方

2.1 鋼種開発における成分設計

前述の通り、焼戻しマルテンサイトの水素脆化では、旧オーステナイト粒界でのき裂発生のコントロールが重要である。図1に旧オーステナイト粒界に基づいた耐水素脆化感受性向上の考え方を示すが、大きく2つに分類される。1つ目は直接的に粒界を強化すること、2つ目は粒界に存在する水素濃度を低減することである。

粒界を強化する手法としては、①旧オーステナイト粒界に偏析して粒界を脆化させるP, Sを低減する、②Pの粒界偏析を促進するMnを低減する、③オーステナイト域でピン止め粒子として働く炭窒化物を形成するTi, Nb, Vなどの元素を添加することでオーステナイト粒径を微細化して粒界を強化する、④高温焼戻しを行うことで、旧オーステナイト粒界上に形成して粒界強度を低下させるフィルム状のセメンタイト生成を抑制することなどが挙げられる。

一方、粒界に存在する水素濃度を低減する手法としては、VやMoが添加された鋼を高温焼戻しすることで旧オーステナイト粒内にナノサイズの炭化物を析出させ、この炭化物に水素をトラップさせることで粒界の水素を低減することが挙げられる^{5,6)}。

2.2 高強度ボルト用鋼種

これらの考え方を活用して開発された日本製鉄(株)の1200MPa以上の強度レベルの高強度ボルト用鋼の鋼種を

表1に示す。これまで、12T (1200～1400MPa), 14T (1400～1600MPa), 16T (1600～1800MPa) クラスが開発されている。以下にその特性を示す。

2.2.1 ADS-2 (旧オーステナイト粒界の強化)⁷⁾

ADS-2では、粒界強化に着目してP, S, Mnの低減と共に、Nbを添加することで焼入れ時にNb(C, N)をピン止め粒子として効かせることでオーステナイト粒を微細化している。従来鋼との旧オーステナイト粒径の差を図2に示す。また、MoをSCM鋼よりも増量することで、焼戻し温度を上昇させフィルム状セメンタイト生成を抑制している。

焼戻し温度を変更して引張強さを種々変化させた当該鋼材に対し、25℃のpH2±0.5のワルポール緩衝液で連続的に水素をチャージしながら定荷重試験を行った結果を図3に示す。試験片形状は6mm径に切欠き部径4mmの環状切欠き丸棒で、応力条件は切欠き引張強度の1/2である。比較鋼のSCM435と比べ、1300MPa以上での破断時間が向上しており、水素脆化感受性に優れることが分かる。

2.2.2 MBシリーズ(ナノサイズ炭化物の水素トラップ)⁸⁾

当該鋼種は、前述のP, Sの低減に加え、V, Moを複合添加した上で、更に高温焼戻しを行って用いる。これにより、V(C, N)をピン止め粒子としたオーステナイト粒の微細化、高温焼戻しによる粒界強化、高温焼戻し時に析出するナノサイズのV, Mo炭化物による水素トラップを活用している。前述の通り、高温焼戻しの効果はフィルム状のセメンタイト抑制による粒界強化であり、一例として久保田らの0.4% C-2.0% Mo-0.1% V鋼を用いた高温焼戻しの効果と従来鋼と

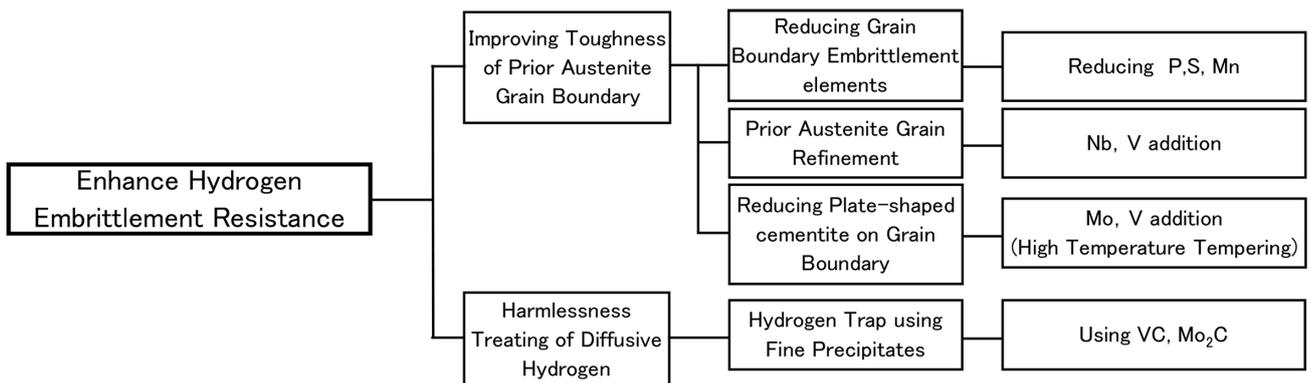


図1 耐水素脆化感受性向上の考え方
Methods for improvement of hydrogen embrittlement sensitivity

表1 高強度ボルト用鋼の成分
Chemical compositions of high strength steel for fasteners

Steel	Grade	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb
SCM435	10T	0.35	0.20	0.65	<0.03	<0.03	0.95	0.20	-	-
ADS-2	12T	0.35	0.20	0.35	Reduce	Reduce	1.25	0.40	-	Add
MB14	14T	0.40	Reduce	0.50	Reduce	Reduce	1.20	0.70	0.35	-
MB16	16T	0.40	Reduce	0.50	Reduce	Reduce	-	2.00	0.15	-

(mass%)

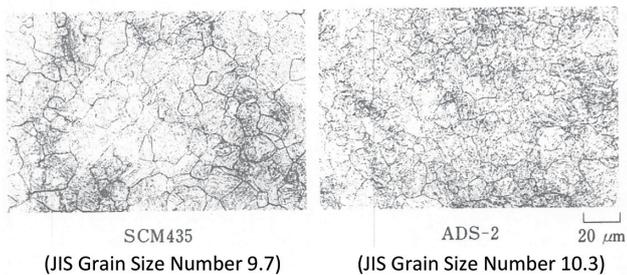


図2 開発鋼 ADS-2 の旧オーステナイト粒径
Comparison of pre-austenite grain size between developed steel and conventional steel

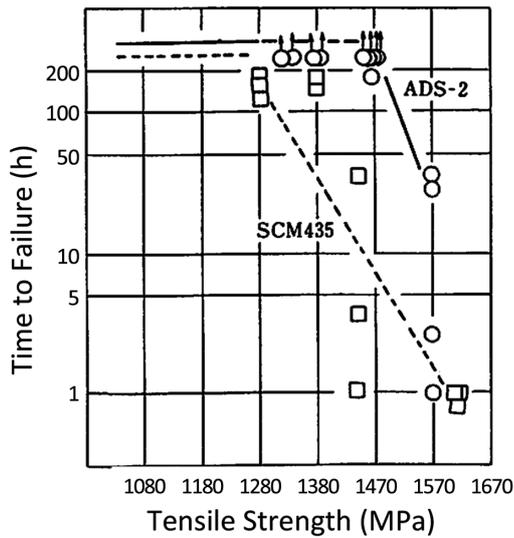


図3 開発鋼 ADS-2 の水素脆化感受性評価
Evaluation of developed steel related to hydrogen embrittlement sensitivity

の水素脆化感受性の比較をそれぞれ図4に示す。

試験条件は、試験片に環状切欠き丸棒試験片を用い、pH3のH₂SO₄中で陰極電解チャージにより水素を添加しながら種々の荷重を負荷する定荷重試験である。図中のプロットは200hで破断しない応力と水素を添加しない場合の破断応力との比である。SCM435に比べ、当該鋼種は水素脆化感受性に優れると共に、焼戻し温度が823Kに比べ、高温焼戻しの873K、903Kで水素脆化感受性が更に向上している。図5に戻し温度823Kと903Kの金属組織のTEM(透過型電子顕微鏡)像を示す。823Kでは粒界にフィルム状に似たセメントが析出しているのに対し、903Kではセメントの粒状化が進んでおり、高温焼戻しにより粒界が強化されたと考えられる。

2.3 ナノサイズ炭化物による水素トラップ

V, Mo等を添加し、焼戻し時にナノサイズの炭化物を析出させると、鋼材中に侵入した水素を炭化物がトラップし、粒界における濃度を低減させることで水素による粒界脆化を抑制できる。

これらの炭化物はNaCl型のMC系炭化物である。図6

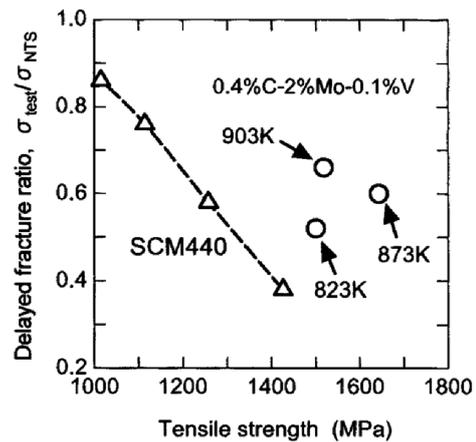


図4 開発鋼 MB シリーズの水素脆化感受性評価
Evaluation of developed steel related to hydrogen embrittlement sensitivity

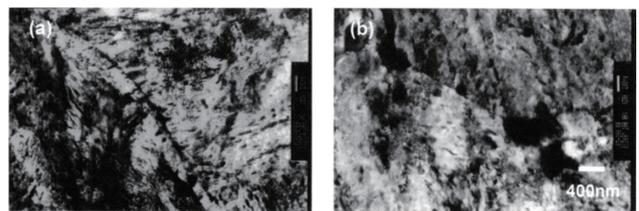


図5 旧オーステナイト粒界のTEM観察例
(a) 823K 焼戻し材, (b) 903K 焼戻し材
TEM micrographs of pre-austenite grain boundaries
(a) 823K tempered, (b) 903K tempered

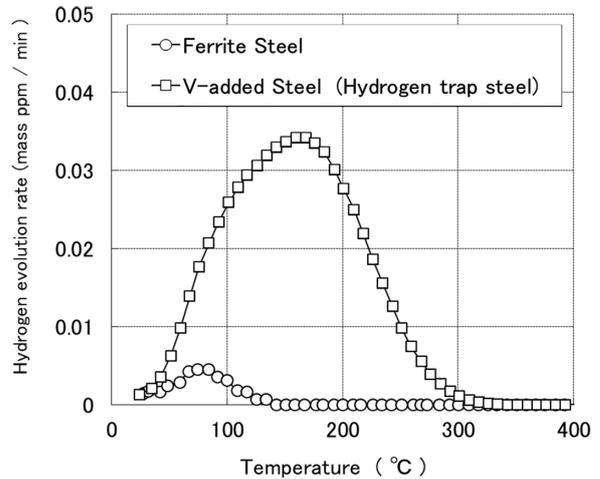


図6 水素トラップ鋼の水素放出曲線
Hydrogen thermal desorption analysis (TDA) curves for hydrogen trap steel

に山崎らによるフェライト鋼とMC炭化物を析出させた鋼に水素チャージを行ったのち昇温脱離法により水素分析を行った際の水素放出プロファイルを示す⁹⁾。MC炭化物は鉄マトリックス中よりも高い温度のピークを有することから、水素をより高いエネルギーでトラップしていることが分かる。山崎らは、更に0.1%C鋼をベースに、MC系炭化物のみが析出するようにVとMoを添加した種々の鋼材を

用い、MC炭化物の成分と析出条件が水素トラップ容量に及ぼす影響を検討した。

図7に、600°Cにて種々の時間で焼戻した鋼材の水素トラップ容量を示す¹⁰⁾。水素トラップ量は、同一チャージ条件で陰極電解水素チャージを行い、室温保持をしたものを昇温脱離水素分析に供し、400°C以下で放出される水素量(いわゆる拡散性水素)と定義している。水素トラップ容量は10~20hでピークを示す傾向にあり、MCの平衡析出量はほぼ等しいにも関わらず、トラップ容量の最大値には鋼種による差が大きい。更に図8に示すように、10h焼戻した鋼材では、MC炭化物中のMサイトにおけるMoの分率の増加に伴い炭化物1個当たりの水素トラップ容量は増加する。

MC炭化物はフェライト中ではフェライトマトリックスとBaker-Nuttingの関係を有しており、 $(001)_{VC}$ が平面を有し、 $(001)_{VC}/(001)_a$ の方位関係を持った板状析出物となる。水素がこのMC炭化物と鉄マトリックスの界面において、ど

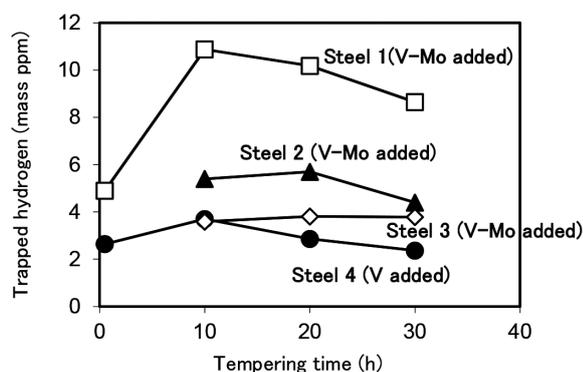


図7 0.1%Cベース鋼にV添加, V-Mo複合添加した鋼の水素トラップ容量

Hydrogen trapping capacity of V-Mo added steels for various tempering time

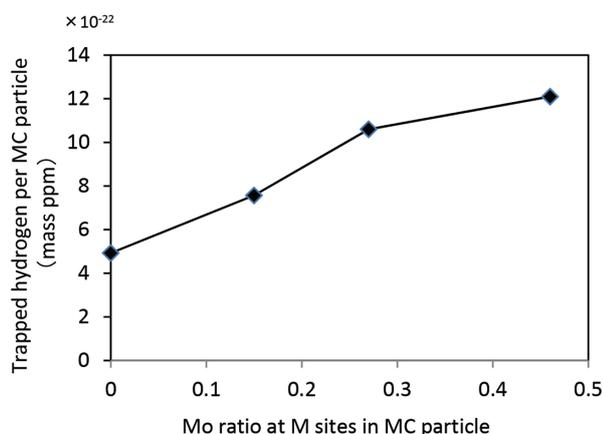


図8 0.1%C-2.0%Mn鋼をベースにV, Mo添加した鋼を600°C, 10h焼戻した際のMC炭化物の水素トラップ容量とMC炭化物中のMo量の関係¹⁶⁾

Relationship between fraction of Mo in 'M' of MC and hydrogen trapping capacity per MC particle in V-Mo added 0.1%C-2.0%Mn steels

こにトラップされているかは議論の余地があり、炭化物と鉄マトリックス界面における整合界面や整合ひずみ場、炭化物中、ミスフィット転位、MC炭化物中のC空孔などが考えられている¹¹⁻¹⁵⁾。

Takahashiらは直接的にナノサイズの炭化物に水素がトラップされている状態を観察するため、種々の時効条件でVCを析出させた鋼材に重水素チャージを行い、3DAP (Three-dimensional Atom Probe)で観察を行っている¹⁶⁻¹⁸⁾。TakahashiはVC析出の時効とピーク時効条件での重水素の存在位置に着目し、ピーク時効、過時効では $(001)_{VC}$ の板面に重水素がトラップされるが時効ではトラップされないこと、ピーク時効、過時効での鋼材の水素トラップエネルギーが時効に比べ高くなることを見出した。更に、高分解能TEMによる観察の結果ミスフィット転位は部分的にしか存在しないこと、時効からピーク時効にかけてVC炭化物のC/V原子比が、0.9~1.0から0.7~0.8に変化することから、水素のトラップサイトはミスフィット転位ではなくVC炭化物の板面上のC空孔であると推定している。

一方、小坂ら¹²⁾の炭化物析出元素の複合添加による検討で、整合ひずみを増加させる元素(VCへのMo添加)は水素トラップ量を増加させ、低下させる元素(TiCへのV添加)は水素トラップ量を低下させることを報告している。MC析出物の元素の複合添加による整合ひずみの変化と、C空孔密度の関係性については、今後の検討課題である。

3. 水素脆化感受性評価手法

水素脆化感受性の評価方法としては、従来から定荷重試験により2.2項に示すようなある一定の水素チャージ条件下での破断時間や限界応力を求める試験方法や、SSRT試験法(Slow Strain Rate Technique)により、同じく一定の水素チャージ条件下における低ひずみ速度での引張試験により破断応力を求める試験方法などがある。これらの種々の手法を用いて各機関が鋼種間の比較評価を行っている。水素脆化のメカニズムは、現在までも種々提案されているが、一般的な破壊のメカニズムとしては、応力集中部に水素が集積して、ある水素量に達するとき裂が発生、伝播して破断に至ると考えられている。

そこで、鈴木ら¹⁹⁾は水素量を基準とし、円周切欠き丸棒試験片を用いて100hを上限とする定荷重試験を行う遅れ破壊評価方法を提案した。更に山崎ら²⁰⁾が鋼材への水素チャージ後にCdめっきを施すことにより水素を鋼材中に封入する手法を導入し、更にめっき後24h室温放置することで鋼材内の水素分布を均一化させる改良を加えることで、試験後の分析水素量を鋼材中の平均水素濃度として捉えることが可能となった。山崎らの提唱する評価方法の基本的な考え方では、鋼材が遅れ破壊を引き起こさない上限の拡散性水素量[Hc](限界拡散性水素量)と、環境から鋼

材中に侵入する拡散性水素量 [He] (侵入水素量) を測定して, [Hc] が [He] よりも大きければ, 遅れ破壊が発生しないと判定する。この水素量基準の遅れ破壊評価法は, ボルトの曝露試験結果と対応する。

この評価法は, 限界拡散性水素量が平均的な水素濃度で取り扱えることに大きな意義がある。通常応力集中部における局所水素量 H^* は, 下記式のように鋼中水素の部分モル体積 V_m と局所の最大静水圧応力 σ_m^* , 平均水素量 H を用いて表すことが可能であり, 平均の水素量で局所の水素量の議論ができるためである²¹⁾。

$$H^* = H \exp \left[\frac{V_m \sigma_m^*}{RT} \right] \quad (R: \text{気体定数}, T: \text{絶対温度})$$

一方で, 当該手法を用いた評価における妥当性を検証すべく, 水素脆化による破壊過程についても検討がなされている。山崎ら²²⁾は, アコースティックエミッション (AE) によって当該手法による試験時の水素性のき裂の発生, 伝播を捉える検討を行った。AE により初期き裂の発生を捉えたのち, 試料を脱水素したのちに引張試験を行い, 破面を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察した。その結果, き裂が切欠き底から 200 μm 内部の粒界破壊であること, そのサイズは AE 原波形解析によるき裂サイズと一致することを明らかとしている (図 9)。

また, 図 10 に水素量と初期き裂発生・破断時間の関係を示す。限界拡散性水素量 [Hc] 以上では, ある潜伏期間を経てき裂が発生し, 数 100 分以内にき裂が不連続的に伝播して破断に至ること, [Hc] 以下ではき裂が発生しないことが分かる。従って 100h 耐久した鋼材ではき裂の発生の可能性は低い。更に, [Hc] 以上の水素添加量で定荷重試験を開始し, 初期き裂が発生した段階で試験を止め, 脱水素後に [Hc] 以下の水素チャージを行って再度定荷重試験を開始すると, ある潜伏期間を経てき裂が進展するようになり破断に至ることも明らかとなっている。すなわち, 水素脆化による破壊過程はき裂の発生が支配的であると考えられる。

山崎ら²³⁾は, 実際に遅れ破壊したボルトの破面と, 定荷重試験片の破面の双方で, き裂発生, 伝播過程を視覚的に捉えるために, FRASTA (Fracture Surface Tomography Analysis) 解析による破面形成過程の推定を行った。前述の AE の結果と同様, 遅れ破壊したボルトも定荷重試験片も [Hc] 起点がノッチ底内部の応力 3 軸度の最大点近傍であり, き裂前方で新たなき裂が形成される不連続なき裂の伝播形態をとることから, 本評価法がき裂の発生, 破面の形成過程の観点からも妥当であると考えられる。

[He] については, 一般に腐食環境に曝露したサンプルでの水素分析が行われているが, 更に詳細な水素侵入の調査もなされている。大村ら²⁴⁾は, 電気化学的水素透過法を用いて大気環境における水素侵入の促進因子とその作用機構について検討した。大気環境での測定において, 夏期や

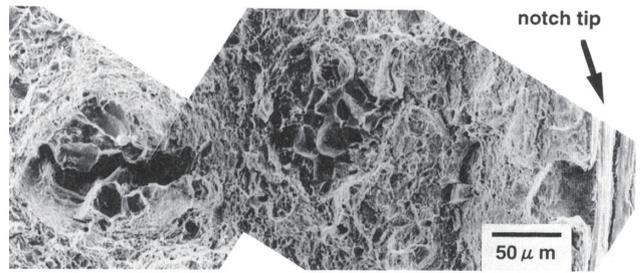


図 9 環状切欠き丸棒試験片の水素脆化によるき裂発生起点 Initial crack of round notch specimen due to hydrogen embrittlement

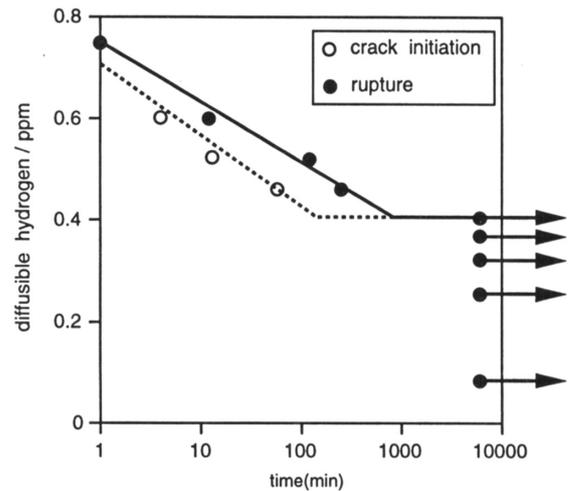


図 10 限界水素量測定試験におけるき裂発生と破断時間の関係

Relationship between initial crack and rupture time in the test of Hc evaluation

飛来塩分の多い地域では水素侵入量が多いことを示し, 実環境を再現した CCT (Cyclic Corrosion Test) での測定で, 腐食速度と水膜中で濃化する Cl^- イオンと鉄イオンとの加水分解バランスにより, 相対湿度 50 ~ 60% の時に水素侵入が極大値を持つことを示している。

これらの考え方や評価法をベースに, 今後は自動車の種々の使用環境における [He] の評価がますます重要となってくると考えられる。

4. おわりに

日本製鉄における調質型の 1200MPa 級以上のボルト用鋼と, 水素トラップ鋼に関する基礎検討, 水素量基準の水素脆化評価法について述べた。

- (1) NaCl 型の炭化物による水素トラップ能は, Mo, V の複合添加により向上し, 3DAP による観察から VC の C 空孔にトラップされている可能性が示唆された。
- (2) 水素脆化の評価法は局所水素の推定が容易である, 平均水素量下での水素量を基準とした評価方法が, 水素脆化のき裂発生・伝播の過程の観点からも妥当である。

参考文献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊。日刊工業新聞社，1989
- 2) 松本優，高井健一，市場幹之，鈴木崇久，岡村司，溝口茂：鉄と鋼。99，236 (2013)
- 3) 高田健太郎，高島光男，森誠治，飯田善次：Honda R&D Technical Review。15 (2)，183 (2003)
- 4) 並村裕一，藤田学，茨木信彦，隠岐保博：R&D 神戸製鋼所技報。54 (3)，16 (2004)
- 5) 松本斎，中里福和，倉富直行，櫛田隆弘，津村輝隆：材料とプロセス。7，1602 (1994)
- 6) 山崎真吾，高橋稔彦：鉄と鋼。83，454 (1997)
- 7) 津村輝隆，中里福和，植田孝行，村井暢宏：住友金属。40 (1)，19 (1988)
- 8) 久保田学，樽井敏三，山崎真吾，越智達朗：新日鉄技報。(381)，57 (2004)
- 9) 山崎真吾，平上大輔，真鍋敏之：新日鉄住金技報。(406)，37 (2016)
- 10) Yamasaki, S., Bhadeshia, H.K.D.H.: Proc. 17th IFHTSE Congress, 2008, p.434
- 11) Wei, F.G., Tsuzaki, K.: Metall. Trans. A. 37A, 331 (2006)
- 12) 小坂誠，吉田卓，樽井敏三：CAMP-ISIJ。17，1371 (2003)
- 13) Wei, F.G., Hara, T., Tsuchida, T., Tsuzaki, K.: ISIJ Int. 43, 539 (2003)
- 14) Malard, B., Remy, B., Scott, C., Deschamps, A., Chene, J., Dieudonne, T., Mathon, M.H.: Mater. Sci. Eng. A. 36, 110 (2012)
- 15) Kawakami, K., Matsumiya, T.: ISIJ Int. 52 (9), 1692 (2012)
- 16) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y., Tarui, T.: Scr. Mater. 63, 261 (2010)
- 17) Takahashi, J., Kawakami, K., Tarui, T.: Scr. Mater. 67, 213 (2012)
- 18) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y.: Acta Mater. 153, 193 (2018)
- 19) 鈴木信一，石井伸幸，宮川敏夫，原田宏明：鉄と鋼。79，227 (1993)
- 20) 山崎真吾，高橋稔彦：鉄と鋼。83，454 (1997)
- 21) 野末章：遅れ破壊解明の新展開。日本鉄鋼協会，1997，p.197
- 22) 山崎真吾，高橋稔彦：鉄と鋼。83，460 (1997)
- 23) 山崎真吾，高橋稔彦，小林隆夫：鉄と鋼。83，526 (1997)
- 24) 大村朋彦，櫛田隆弘，工藤越夫，中里福和，渡部了：材料と環境。54，61 (2005)



真鍋敏之 Toshiyuki MANABE
棒線研究部 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



宮越有祐 Yusuke MIYAKOSHI
八幡製鉄所 品質管理室
棒線品質管理第一室 主査
(兼務)八幡技術研究部 主任研究員