

自動車用ばね鋼の合金元素添加および化学的不働態化処理による耐孔食性の改善

福住 達夫*・三澤 俊平*²

Improvement of Pitting Corrosion Resistance of Spring Steels for Automobile by Alloying and Chemical Passivation Treatment

Tatsuo FUKUZUMI and Toshihei MISAWA

Synopsis : In order to reduce an exhaust gas, it has been necessary to reduce a weight of automobile. One of the most effective method for the weight reduction of cars is the strengthening of parts. Therefore, in order to reduce the weight of suspension coil springs, the strengthening of spring steels has been carried out in recent years. However, the strengthening of steels brings increase in sensitivity for corrosion fatigue caused by pitting corrosion.

Improvement of the pitting corrosion resistance by alloying and chemical passivation treatment was investigated in this research. Measurements of anodic polarization curves were carried out for four commercial production low alloy spring steels and 22 laboratory steels modified on JIS SUP10 in 5 mass% NaCl solution at 308±0.5K.

Furthermore, the effect of chemical passivation treatment on the pitting potential was evaluated for the specimens treated in 63 mass% conc. HNO₃ solution at 308K. The quasi-pitting potential of V'cq100 corresponding to V'c100 of stainless steels, has been adopted to evaluate the pitting corrosion resistance of low Cr-bearing spring steels.

The major results of this research are as follows.

- (1) The effective alloying elements to improve the pitting corrosion resistance of the low alloy spring steels are Si, Ni, Cr, Cu, Co, Sb, and B.
- (2) The chemical passivation treatment for 3.6 ks on the practical spring steels containing less above-mentioned alloying elements, is also effective to improve the pitting corrosion resistance.
- (3) The quantitative alloying design guide based on regression analysis between V'cq100 and content of alloying elements was proposed.

Key words : low alloy steel; spring steel; pitting potential; pitting corrosion resistance; alloying element; chemical passivation.

1. 緒言

近年、地球温暖化の抑制から二酸化炭素ガスの排出量削減が課題となっており、このため自動車の燃費向上対策は今まで以上に重要となり燃料の転換、エンジンの改良など種々の新技術が採用されている。一方、自動車用材料については車体の軽量化をより促進するためエンジン部品、歯車等の小形・軽量化を目的とした高強度化が図られている。さらに懸架用ばねにおいても、軽量化を図る必要から種々の高応力ばね鋼が開発されている。しかし、懸架ばねの高応力化は、腐食環境での孔食を起点とした疲労破壊や水素脆化割れに対する感受性を増加させることが知られている。とくに、寒冷地において使用される自動車用懸架ばねは、融雪促進のため路上に散布される塩化物と氷雪とが融解した塩化物イオン含有水溶液に触れ、その後の乾湿繰り返し実用環境下で発生した孔食を起点とした疲労強度の低下が懸念される。

これら腐食疲労や遅れ破壊特性に影響する要因には、素材の化学成分はもとより、硬度、残留応力、使用環境などさまざまな因子が複雑に関与しており、とりわけ腐食環境の影響は大きい。したがって、このような腐食環境下において高応力化を達成させるためには、塩化物イオン含有水溶液環境下でも孔食発生を抑制するばね鋼の開発が要求される。これにはばね鋼の耐孔食性改善技術に関する知見が必要となる。鋼の耐孔食性に及ぼす合金元素の影響については、ステンレス鋼において数多く報告されているが、ばね鋼の耐孔食性改善においては、素材成分と孔食のアスペクト比の関係を調査し低炭素化と Si, Cr, Co, P, Cu の添加効果を報告した中山ら¹⁾の報告があるのみである。しかし、この報告は、耐塩害性を有する高応力ばね鋼を開発する上から系統的知見を得るには十分ではない。

そこで、本研究ではばね鋼の耐孔食性改善を目的として、ステンレス鋼の孔食電位評価法を適用し、ばね鋼の孔食電位に及ぼす合金元素の影響について系統的な研究を実施し

平成 13 年 7 月 24 日受付 平成 13 年 11 月 5 日受理 (Received on July 24, 2001; Accepted on Nov. 5, 2001)

* 三菱製鋼(株) 素材開発部 (Material Development Dept., Mitsubishi Steel Mfg., Co., Ltd., 1 Hiraide-Kougyodanchi Utsunomiya 321-0905)

* 2 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

た。さらに、耐孔食性を表面処理によりさらに改善する目的から、化学的不働態化処理効果についても研究を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

はじめに合金元素による耐孔食性の改善効果を調べる目的で工業規模の溶解炉によって製造されている4種の実用ばね鋼 (JIS SUP9, SUP10, SUP12 ならびに高応力使用のための開発鋼 (以下 HDS13 と称す)) を供試材として、孔食電位の測定を行った。Table 1 に、供試材とした実用ばね鋼の化学成分を示す。孔食電位測定用試験片としては、熱間圧延により製造された162mm角鋼材を熱間鍛造により直径20mmの丸棒に鍛伸し、1173K×3.6ks→炉冷の焼鈍処理を施した後、この1/2半径部から切り出した直径5mmの丸棒素材を使用した。この試験片素材をそれぞれ実用ばねの硬度 (SUP9:495HV20, SUP10:601HV20, SUP12:626HV20, HDS13:625HV20) となるよう真空管状炉を使用して1173K×0.9ks→油焼入れし、(623~673K)×1.8ks→空冷の焼戻し処理を行った。この熱処理により生じた脱炭層をエメリー紙による研磨で完全に除去した後、孔食電位測定試験に供した。

これら実用ばね鋼の耐孔食性を調べた後、次に耐孔食性をより改善する目的から合金元素の添加効果を系統的に調

Table 1. Chemical compositions of commercial spring steels used (mass%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
SUP9	0.54	0.26	0.72	0.017	0.001	0.05	0.71	0.01	0.10	
SUP10	0.55	0.35	0.94	0.017	0.004	0.02	1.00	0.01	0.06	0.17
SUP12	0.54	1.50	0.68	0.017	0.002	0.04	0.67	0.01	0.12	
HDS13	0.52	1.49	0.60	0.012	0.001	1.47	0.99	0.77	0.10	0.21

査する供試材を作製した。供試材は実用ばね鋼のSUP10を基本成分として耐候性鋼板など²⁾で実績があり、且つ構造用低合金鋼において主要な成分元素である実用的な合金元素を選定し、実用的な組成範囲で含有量を変化させた。Table 2 に、それら供試材の化学成分を示す。これらの供試材は、真空高周波誘導溶解炉により溶製した20kg鋼塊で、供試材は実用鋼と同様にこの鋼塊を直径20mmの丸棒に鍛伸し、同様の熱処理を施し直径5mmの供試材とした。

2.2 擬似孔食電位の測定

耐孔食性評価用の試験片は、直径5mmの試験片素材を約10mmの長さに切断後、背面にリード線をスポット溶接しエポキシ樹脂でガラス管に埋め込み、測定面を鏡面研磨した。隙間腐食を防止するためサイドエッジ部を、エポキシ樹脂で電極面を残し被覆し作製した。これら試験片は大気中での酸化を防ぐためデシケータ中に保存し、測定の都度、直前にエタノール中で超音波洗浄を施した。

代表的耐孔食性向上元素であるCr含有量の少ない低合金鋼ではあるが孔食電位の測定は、JIS G0577に定められているステンレス鋼の孔食電位測定法に準拠して行った。腐食用の試験溶液は、実用ばねの腐食特性の評価において使用されている塩水噴霧試験水溶液と同様³⁾の5mass% NaCl水溶液 (pH 5.4) を使用した。参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を、対極には白金線を使用してアノード分極曲線を測定することにより孔食電位測定を実施した。試験溶液の温度は、塩水噴霧試験同様に308±0.5Kとし、1.8ks窒素流通して溶存酸素を除去した。電位走査は0.6ks自然電位に保持した後、掃引速度20mV/minの動電位法によりアノード電流密度が150μA/cm²に達するまで行った。測定に先立ち試験片の測定面は前記のように洗浄し、試験片を試験溶液に浸漬してから掃引を開始するまでの時間は

Table 2. Chemical compositions of laboratory melted spring steels used (mass%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Co	Sb	Bsol.
1	0.55	0.27	0.90	0.017	0.007	0.06	1.04	0.02	0.08	0.15			
2	0.55	0.54	0.90	0.017	0.007	0.05	1.05	0.02	0.07	0.15			
3	0.56	1.02	0.91	0.018	0.007	0.06	1.06	0.02	0.06	0.15			
4	0.57	2.02	0.93	0.019	0.006	0.05	1.08	0.02	0.07	0.16			
5	0.55	0.26	0.90	0.018	0.007	1.01	1.04	0.02	0.07	0.15			
6	0.55	0.24	0.90	0.018	0.007	2.14	1.05	0.02	0.08	0.16			
7	0.56	0.27	0.91	0.019	0.007	3.04	1.05	0.02	0.08	0.16			
8	0.55	0.26	0.90	0.017	0.007	0.06	2.06	0.02	0.07	0.16			
9	0.56	0.27	0.92	0.018	0.007	0.06	3.12	0.02	0.09	0.16			
10	0.55	0.27	0.90	0.017	0.007	0.05	1.05	0.35	0.07	0.15			
11	0.55	0.27	0.90	0.016	0.008	0.05	1.04	0.83	0.08	0.16			
12	0.57	0.24	0.89	0.024	0.006	0.05	1.04	0.02	0.24	0.15			
13	0.56	0.26	0.90	0.020	0.006	0.05	1.05	0.02	0.41	0.15			
14	0.55	0.26	0.90	0.032	0.007	0.05	1.04	0.02	0.07	0.15			
15	0.55	0.26	0.90	0.059	0.007	0.06	1.05	0.02	0.07	0.15			
16	0.56	0.26	0.90	0.017	0.007	0.05	1.05	0.02	0.07	0.15	0.48		
17	0.55	0.28	0.91	0.018	0.007	0.06	1.06	0.02	0.07	0.16	0.96		
18	0.57	0.26	0.90	0.024	0.006	0.05	1.05	0.02	0.07	0.15		0.16	
19	0.56	0.26	0.94	0.021	0.007	0.06	1.07	0.02	0.06	0.15		0.40	
20	0.56	0.28	0.94	0.015	0.007	0.05	1.08	0.02	0.07	0.16		0.76	
21	0.55	0.27	0.90	0.025	0.006	0.05	1.04	0.02	0.27	0.15			0.0028
22	0.56	0.27	0.89	0.018	0.007	0.05	1.05	0.02	0.06	0.15			0.0060

Bsol. means content of the acid soluble B.

120s 以内となるよう努めた。この方法で各供試材についての孔食電位を測定したが、測定回数は SUP9, および SUP10 については10回, SUP12 および HDS13 については15回実施し、結果を統計的処理した。

本研究では以上のような方法で測定した低合金鋼の孔食電位を 11.5 mass% 以上の Cr を含有し良好な不働態皮膜を形成するステンレス鋼のそれ ($V'c$) と厳密には区別すべきであることから、擬似孔食電位 ($V'cq$) と称することとした。

2.3 化学的不働態化処理

化学的不働態化処理には、強酸化剤である 63 mass% の濃硝酸を使用した。試験片を研磨、エタノール洗浄した後、濃硝酸中に所定の時間浸漬した。処理温度は室温 (293K) とし、浸漬保持後は速やかに引き上げ、蒸留水にて洗浄し乾燥させた。処理時間は、3.6, 43.2, 86.4 ks とし処理時間の影響を調査した。不働態化処理後の試験片表面皮膜の知見を得るために、顕微レーザーラマン分光法による解析を行った。

3. 実験結果

3.1 アノード分極曲線に及ぼす合金元素の影響

Fig. 1 に、本試験において発生した孔食の代表的な外観および断面の写真を示す。Fig. 2 に、5 mass% NaCl 水溶液の塩水噴霧試験 (28.8 ks 噴霧 → 47.6 ks 乾燥) により 55 回腐食した後、疲労試験に供した実ばね (SUP12) の損傷面において観察される孔食とその断面写真を示す。これらより、本試験において発生した孔食は、腐食疲労で損傷した実用ばねにおいて観察される孔食と類似した形態を呈している。Fig. 3 は、4 種の実用ばね鋼について測定したアノード分極曲線である。Cr 含有量約 1 mass% の低合金ばね鋼の分極曲線においては、ステンレス鋼のように明瞭な不働態領域の出現は観察されないため、不働態皮膜の確認と同等は困難であるが孔食電位の形状から、狭い擬似不働態域を経て孔食が発生したことを反映する急激な電流の立ち上がりを示している。この擬似孔食電位には、鋼種すなわち含有する合金成分により明瞭な差が認められる。HDS13 の擬似孔食電位は、最も貴側の高い電位に位置しており、ばらつきも小さく、他の 3 鋼種に比して耐孔食性が優れている。

これら分極曲線の測定結果から、耐孔食性の比較を統計的処理により行った。電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位 (ステンレス鋼の $V'c100$ に倣って $V'cq100$ と称す) を求め、それらを正規確率紙にプロットした。代表例として、Fig. 4 に先の実用ばね鋼 4 種について実施した $V'cq100$ の正規確率プロットを示す。測定結果は、直線性を有しており、擬似孔食電位は正規分布にしたがっていることが明らかとなった。これらの比較から実用ばね鋼の $V'cq100$ の順

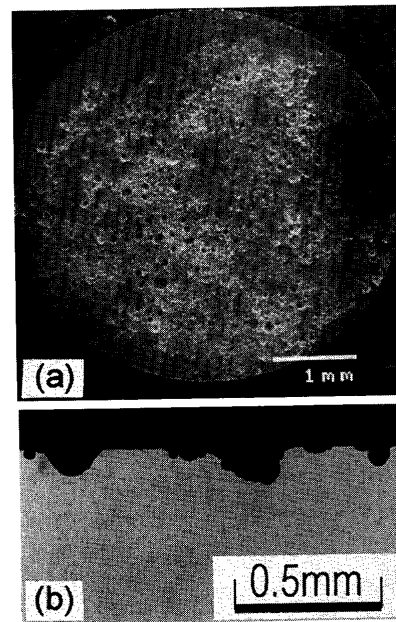


Fig. 1. Examples of the corrosion pits observed on the electrode specimen surface (a) and cross section (b).

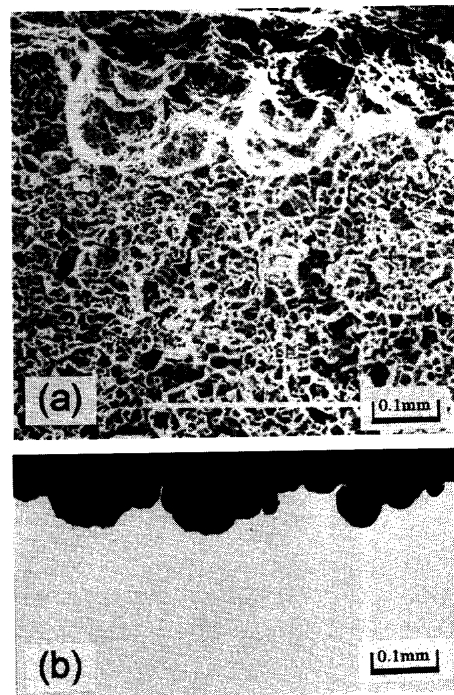


Fig. 2. Examples of the corrosion pits observed on the fractured surface (a) and cross section (b) of the coil spring tested by 5 mass% NaCl solution cycle corrosion (28.8 ks wet → 47.6 ks dry) fatigue test at 308K. Number of the test cycles is 55 times.

序は以下のとおりであり、HDS13 鋼が最も貴側の電位に位置しており、耐孔食性に優れている。

HDS13 > SUP10 > SUP9 > SUP12

Fig. 5 に各供試材の $V'cq100$ における代表的孔食の走査電子顕微鏡写真を示す。観察される孔食の大きさはほぼ同

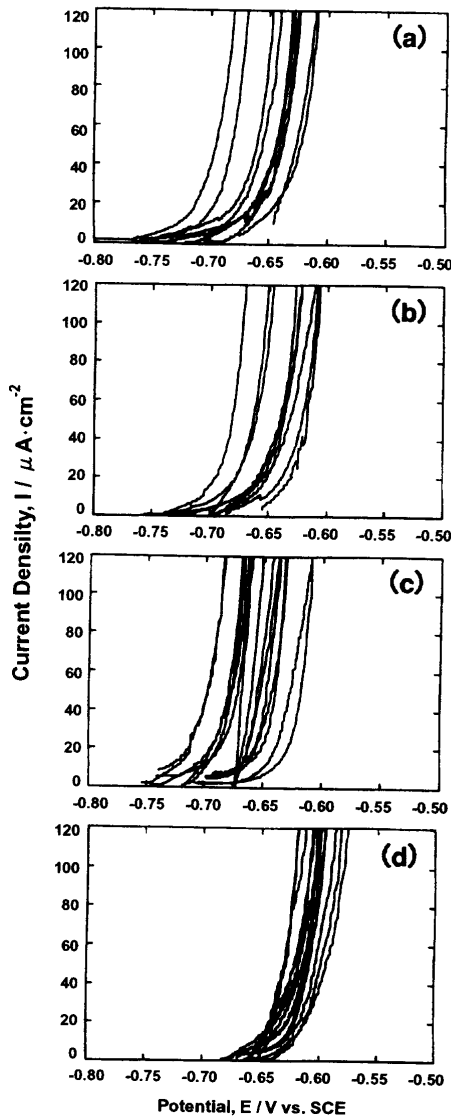


Fig. 3. Anodic polarization curves of the commercial spring steels for automobiles in 5 mass% NaCl solution at 308K. (a) SUP9, (b) SUP10, (c) SUP12, (d) HDS13

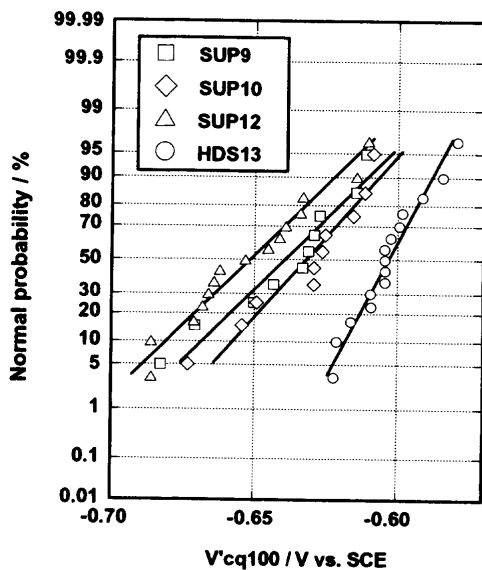


Fig. 4. Comparison of the quasi-pitting potential (V'_{cq100}) plotted in the normal probability distribution for the commercial spring steels.

じであるが、孔食電位の低い鋼は、発生した孔食の数が多く、深さが深くなっているようであり、逆に孔食電位が高い鋼は、孔食の数は少なく、深さも浅くなっているようである。

実用ばね鋼の耐孔食性がこのような順序を呈した理由は、低合金鋼成分においても耐食性を付与する Cr, Ni, Mo の合金元素の含有量に起因していることが推定され、これら成分を多く含有する HDS13 が最も良好な耐孔食性を示したと理解される。

3.2 擬似孔食電位に及ぼす合金元素の影響

ばね鋼におけるこれら合金元素の耐孔食性向上作用を定量的に評価する指数は、まだ報告されておらず、これらが明らかになれば、耐孔食性に優れたばね鋼の合金設計においてたいへん有効となる。そこで、次に Table 2 に示した低合金鋼供試材を作製し、実用ばね鋼と同様の試験条件にてそれぞれの分極特性を測定した。測定した孔食電位から先の統計的処理を用いて確率 50% における、 V'_{cq100} を求めた。代表例として Cr, Ni の含有量を変化させた場合の擬似孔食電位の変化を Fig. 6 に示す。Cr, Ni の増加は、耐孔食性を増加させることが明らかとなった。Ni は添加量が増すにつれて、 V'_{cq100} を貴側にシフトし、且つ耐孔食性のばらつきを小さくする。

3.3 擬似孔食電位に及ぼす化学的不働態化処理の影響

以上のように、合金成分量の調整により耐孔食性の向上が可能となった。これに加え、化学的不働態化処理を付与することによるさらなる耐孔食性向上と合金成分の影響を調べるために、Table 2 に示す供試材に化学的不働態化処理を施し、擬似孔食電位を測定した。Fig. 7 に、SUP12 について無処理の場合と、43.2ks の不働態化処理を実施した後の擬似孔食電位の測定結果を示す。これらより明らかなように、化学的不働態化処理を施した供試材の方が、無処理の供試材に比べ電位は貴側へシフトしていることが見出された。このように化学的不働態化処理を施すことによる耐孔食性の向上効果が明らかとなったことから、次に処理時間の影響を調査した。

Fig.8 に、処理時間と V'_{cq100} の関係を示す。これより処理時間を変化させた場合の効果は、材質すなわち合金成分により異なることが明らかとなった。無処理でも良好な耐孔食性を有する HDS13 の擬似孔食電位は、不働態化処理によりむしろ低下し、その後処理時間を増加することにより、電位は僅かに回復するものの無処理材のレベルには至らない。一方、無処理では耐孔食性が低い SUP12 では、処理時間の増加とともに耐孔食性が向上する。しかし、この鋼種の場合も処理時間をさらに増加すると、逆に電位は低下し、無処理の場合とほぼ同程度となる。

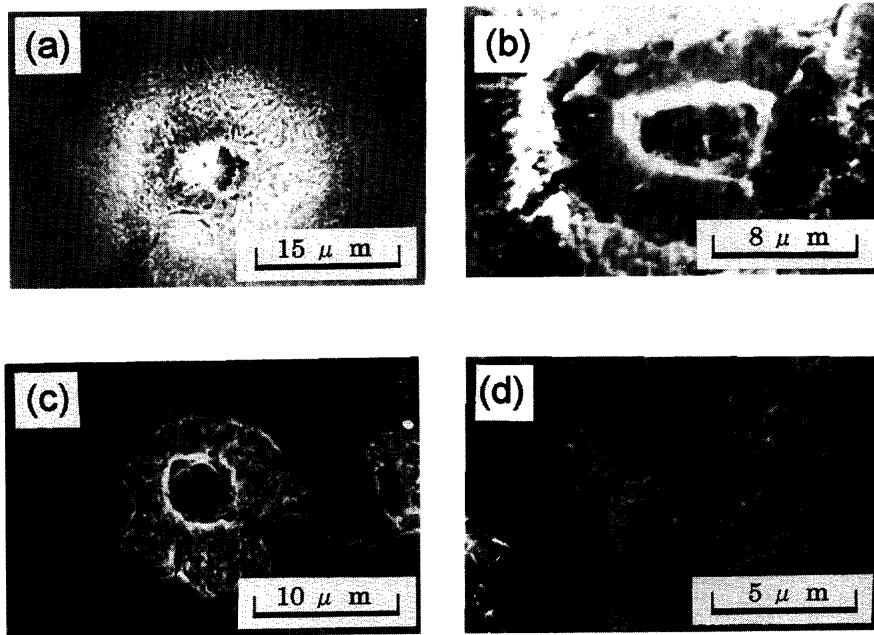


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the typical corrosion pits observed on the electrode specimens surface corroded with $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 3.6 ks in 5 mass% NaCl solution at 308K. (a) SUP9, (b) SUP12, (c) SUP10, (d) HDS13.

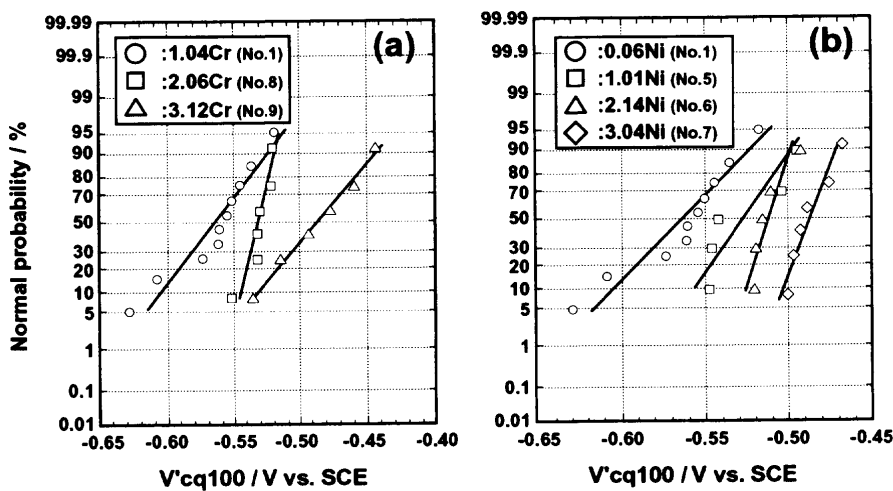


Fig. 6. Effect of Cr (a) and Ni (b) additions on the quasi-pitting potential (V'_{cq100}).

4. 考察

4.1 合金元素および化学的不働態化処理による耐孔食性の改善

耐孔食性に及ぼす合金元素の影響を定量的に評価するために Table 2 の化学成分を有する供試材の擬似孔食電位 V'_{cq100} をそれぞれの合金元素の含有量との関係において比較した結果を, Fig. 9 示す。この図には化学的不働態化処理材 (3.6ks浸漬) の V'_{cq100} についても併せて示した。無処理材についてみると, 合金元素含有量の増加とともに耐孔食性が改善される元素は, Cr, Cu, Ni, Co である。Sb, B は含有量が増すにつれて改善されるものの過剰な添加は, 耐孔食性効果が飽和, もしくは低下する傾向を示す元素である。一方, 添加量が増すにつれて耐孔食性が低下す

る元素は, Mo と P である。これらの元素の添加効果について, 電位-pH 図に基づいて考察してみる。電位-pH 図には, Pourbix による熱力学データから算出された電位-pH 平衡図⁴⁾ と実測電位-pH 図^{5,6)} とがある。

これらの実測電位-pH 図から, Cr は不働態域を拡大し, Cu, Ni は Fe より広い安定域を有する元素であることがわかる。その他の元素について報告されている実測電位-pH 図は見つけることができなかったので Pourbix の電位-pH 平衡図から考察した。これより Co も, Cu と同様に Fe より広い安定域を有することが示唆されている。しかし, Mo は Fe より広い安定域を有するにもかかわらず, 添加量が増加するにしたがって耐孔食性は低下する。これは, ばね鋼のように比較的高い C 含有量の鋼中で Mo は, 焼入れ, 焼戻しの際に炭化物として析出し, 添加 Mo のすべては固

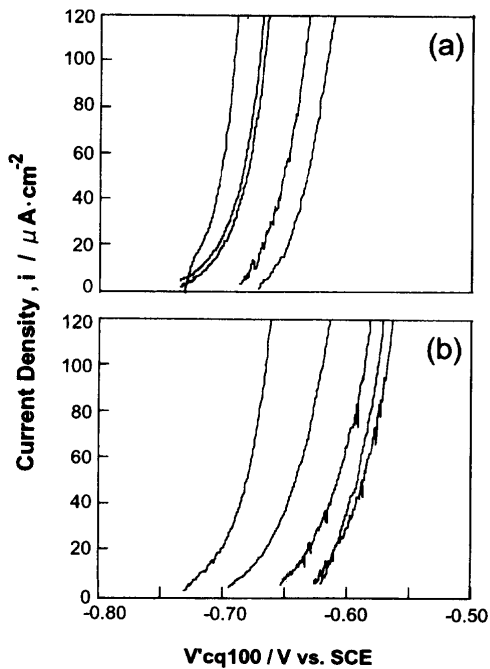


Fig. 7. Comparison of anodic polarization curves in 5 mass% NaCl solution at 308K between without (a) and with (b) the passivation treatment of SUP12 immersed in 63 mass% HNO₃ solution for 43.2 ks at 293K.

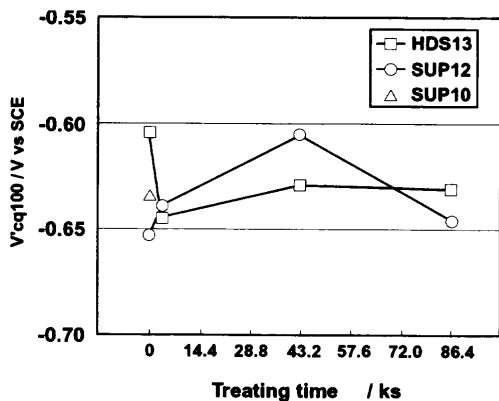


Fig. 8. Influence of the passivation treatment time on the quasi-pitting potential (V'_{cq100}).

溶しない。この固溶 Mo 量が減少する副次的効果から、予想された耐孔食性が発現されなかったと推定される。P は、後述の B ほどではないが結晶粒界に偏析しやすい元素であり、酸性溶液に対して溶出しやすい元素であると推定されることから孔食発生の起点を増し、その結果として耐孔食性を低下させると考えられる。一方、同じように結晶粒界に偏析しやすい元素である B は、粒界にあって溶出時緩衝作用を有するホウ酸塩となることによって局所的な pH 低下（酸性化）を緩衝して耐孔食性の向上に寄与していると推定される。本試験結果の中で予想に反する結果を呈した元素は B と同様に粒界偏析しやすい Sb である。Sb は、電位-pH 平衡図上からは、Fe より安定域は狭いが、添加量の増加にともない耐孔食性が増すことが見出されたことは

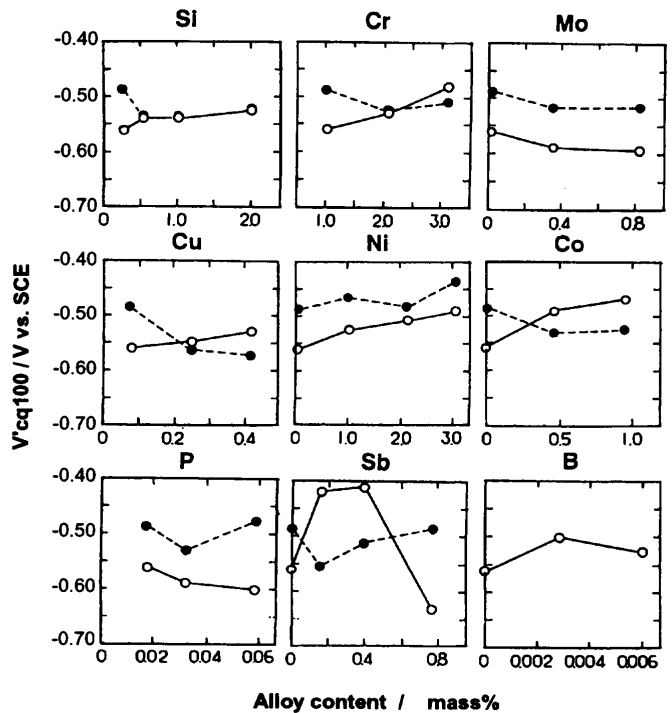


Fig. 9. Effects of various alloy elements content and the passivation treatment on the quasi-pitting potential (V'_{cq100}).
○: without the passivation treatment
●: with the passivation treatment for 3.6 ks.

興味ある点である。

Sb は、60°C の 40 mass% H₂SO₄ 中でアノード反応抑制を強化する作用を有し腐食を軽減することが報告⁷⁾されており、同様の効果を呈しているかもしれないが、今後さらなる調査が必要と考える。

次に、化学的不働態化処理について考察する。耐孔食性に及ぼす効果は、2種のグループに分類される、(1) Mo, Ni, P のように含有量が同じであれば不働態化処理を施すことによって耐孔食性を向上させる元素グループと、(2) 含有量の増加にともない耐孔食性が低下する元素グループである。

先に Fig. 8 示したように無処理で良好な耐孔食性を呈する HDS13 は、不働態化処理によって耐孔食性はむしろ劣化する。一方、耐孔食性向上元素 Cr, Ni, Mo の含有量の少ない SUP12 は、処理時間の増加にともなって耐孔食性は改善される。しかし、さらに長時間処理を施すと、逆に耐孔食性は低下した。そこで、処理時間の異なる試料表面を顕微レーザーラマン分光測定法による生成皮膜の状態分析を実施して検討を加えた。代表的な結果として SUP12 の測定結果を Fig. 10 に示す。この図から、3.6 ks 処理材の表面には硝酸イオンとの水とイオンと推定される小さなピークが見られる。処理時間の増加とともに H₂O に帰属される波数 1550 cm⁻¹ 付近の結合水のピークと、濃硝酸溶液のスペクトルとの対比から濃硝酸イオンのピークと推定される 1350 cm⁻¹ 付近のピークが明瞭に現れている。不働態皮

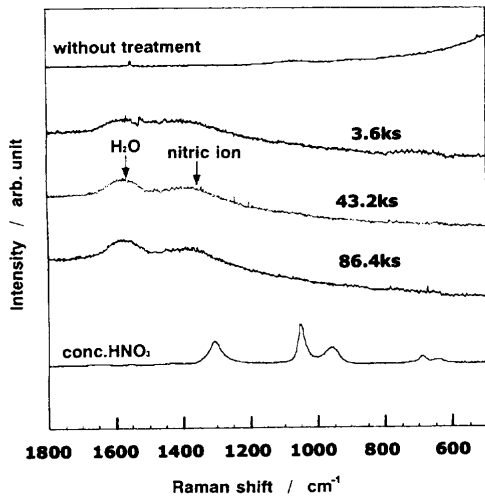


Fig. 10. Change of Raman spectra with the passivation treatment time on the SUP12 and conc. HNO₃ reference solution.

膜の破壊については種々のモデルが提案されているが、岡田⁸⁾が提案しているハロゲンイオン濃縮モデルを参考に考察を試みる。短時間処理により形成された薄い不働態皮膜の場合には、その後の塩化物イオン含有水溶液との界面反応は、皮膜を通して均一な金属イオン溶解反応が進行する。しかし、不働態化处理時間の増加により不働態皮膜の内部に結合水や濃硝酸イオンの増加が生じると、不働態皮膜に不均一性が生まれる。この不均一な不働態皮膜は、処理後の塩化物イオン含有水溶液との界面反応において局部的なアノード電流の増大を促し、塩化物イオンの濃縮が生ずると推察される。この塩化物イオンの濃縮が、不働態皮膜を破壊する要因となると考えられる。その結果、長時間処理は、不働態皮膜の効果を低減したものと推定される。この現象は、Cr, Ni, Moのような不働態化皮膜形成助長元素を含有する場合のように処理早期に不働態皮膜が形成され、それゆえ皮膜の不均一性も発生しやすい場合にも、同様の現象を生ずるものと推定される。このため、SUP12よりCr, Ni, Mo含有量の多いHDS13では、3.6ks以内の短時間処理で不働態化皮膜が形成され、処理時間の増加にしたがって、この皮膜中での不均一性が耐孔食性を劣化させると推定される。

Fig. 9に示す不働態化处理した場合の耐孔食性に及ぼす合金元素の影響については、Ni, Mo, Pは、含有量の増減にかかわらず無処理の場合より耐孔食性を改善する元素である。一方、無処理で耐孔食性を向上させる元素であるCr, Cu, Co, Sbは、不働態化处理を施すことにより無処理材に比べ耐孔食性をむしろ劣化させる傾向を示す。この原因は、これらの合金元素を含有する場合には化学的不働態化处理による不働態化皮膜の形成が容易に行われ、短時間の処理で皮膜内に不均一性が生ずるためであると推定される。これらの結果から、Ni, Mo, Pを含有する場合には3.6ks程度の短時間での処理の場合にのみ耐孔食性の改善

Table 3. Results of the regression analysis for the alloying effect on V'cq100.

Alloying Element	Regression Coefficient
Si	+ 0.02
Ni	+ 0.03
Cr	+ 0.06
Mo	- 0.01
Cu	+ 0.06
Co	+ 0.07
P	- 0.60
Sb	+ 0.13
B	+ 8.43
Numbers	48
Reliability	0.82

が見出された。

4.2 統計的処理による耐孔食合金設計

耐孔食性に及ぼす合金元素の影響についてはFig. 7に示す結果から、それぞれの元素の影響度は定量的に評価できる。しかしながら、本来の材料工学的目的である耐孔食性を有する自動車懸架ばね用の実用合金を開発するにあたっては捻り強度特性、衝撃特性を付与するMn, Ni, Cr, Mo, V, B等の元素⁹⁾が、一方、耐へたり性を付与する元素としてSi, Moの添加¹⁰⁾が不可避である。したがってこれらの元素を使用して耐孔食性に優れたばね鋼の合金設計を行う観点から、それぞれの合金元素の相互作用を明らかにする必要がある。これまで比較評価してきた無処理材の擬似孔食電位V'cq100の値について統計的解析処理の一つである重回帰分析を実施し、各元素の耐孔食性向上指数を算出することとした。得られたそれぞれの元素に対する回帰係数を、Table 3に示す。添加量の少ない一部の元素を除き、Fig. 9に示す合金元素含有量と擬似孔食電位V'cq100の関係と同様の傾向を示している。これらの係数を使用することにより耐孔食性と機械的特性を両立させる合金設計を行うことが可能となる。耐孔食性を向上させる元素は、+の記号を付したCr, Ni, Cu, Co, Bの元素であり、一方、耐孔食性を低下させる元素は、-の記号を付したMo, Pである。Bは微量添加で大きな効果が期待できる元素であることが見出された。

5. 結言

4種の実用ばね鋼とSUP10を基本鋼として実用可能な元素を種々の含有量で調整し作製した22種の試験鋼を供試材とし、5mass% NaCl水溶液中でのアノード分極電位測定から、擬似孔食電位(V'cq100)により耐孔食性に及ぼす合金元素の影響を定量的に評価した。耐孔食性をさらに向上させる目的から、濃硝酸を使用した化学的不働態化处理技術を適用し合金元素の影響について調べた。得られた結果を要約し、下記の結論を得た。

(1) 実用ばね鋼とSUP10を基本鋼としてSi, Ni, Cr, Mo,

Cu, Co, Sb, B の含有量を種々変化させた供試材の擬似孔食電位は正規確率分布に従う。B は微量の添加により最も耐孔食性を向上させ、Si, Ni, Cr, Cu, Co, Sb, は添加量の増加にしたがって耐孔食性を増す元素である。一方, Mo, P は低合金ばね鋼の耐孔食性を低下させる。

(2) 濃硝酸による化学的不動態化処理の結果 3.6 ks の短時間処理により, 耐孔食性は向上する。しかし, Ni, Mo, P 以外の元素が多量に添加されている場合には, 効果はほとんど見られず, 長時間の処理によっても効果が低下する。これは不動態化しやすい元素を多く含有すると初期に形成された不動態皮膜が皮膜内部において生ずる結合水と濃硝酸イオンの濃化による不均一性を助長することにより, 効果が低下したものと考察した。

(3) 耐孔食性に及ぼす合金元素の影響を, 重回帰分析することにより耐孔食性を改善したばね鋼の定量的合金設計指針を得た。

(4) 以上の結果から, 自動車用ばね鋼の耐孔食性を改善するためには, Ni, Cr, Co, Cu, Sb と微量のBの添加が有

効であることが明らかとなった。

おわりに, 本研究の遂行にあたり支援頂いた室蘭工業大学卒論学生・津幡雅敏氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) T.Nakayama, S.Miyauchi, H.Sato, M.Shimotsusa and M.Toyama: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 838.
- 2) 松島 巖: 低合金耐食鋼, 地人書館, 東京, (1995), 23.
- 3) Committee for Investigation of Corrosion on Suspension Springs: *Trans. JSSR*, **40** (1995), 103.
- 4) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, (1966), 80.
- 5) G.Wranglen: An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Institut for Metallskydd, Sweden, (1972).
- 6) T.Hisamatsu: *J. Inst. Marine Eng.*, **12** (1972), 252.
- 7) A.Teramae, S.Mon, Y.Otoguro and R.Todoroki: *Tech. Rep. Fuji Steel*, **17** (1968), 103.
- 8) T.Okada: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **36** (1987), 787.
- 9) A.Sugimoto, M.Watanabe, T.Sakakibara, O.Nakano and S.Yasuda: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1993), 21.
- 10) T.Kobayashi, H.Kawakami, A.Yamada and T.Kawaguchi: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1983), 1.