

# 合金元素および化学的不働態化処理により耐孔食性を改善した自動車用ばね鋼の孔食起点水素脆化および腐食疲労特性

福住 達夫\*・駒崎 慎一\*<sup>2</sup>・三澤 俊平\*<sup>2</sup>

Hydrogen Embrittlement and Corrosion Fatigue Caused by Pitting Corrosion of Spring Steels for Automobile with Improved Pitting Corrosion Resistance by Alloying Elements and Chemical Passivation Treatment

Tatsuo FUKUZUMI, Shinichi KOMAZAKI and Toshihei MISAWA

**Synopsis :** The strengthening of spring steels has been carried out for weight reduction of automobile in recent years. However, the strengthening of the steel increases sensitivity to corrosion fatigue and hydrogen embrittlement through pitting corrosion in NaCl solution.

In previous report, authors have made clear that alloying and chemical passivation treatment improve the pitting corrosion resistance of the low alloy automobile spring steels. In this research, the effects of these two improving methods on the corrosion fatigue and hydrogen embrittlement were investigated.

The slow strain rate tensile (SSRT) test at  $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  of strain rate and two kinds of corrosion fatigue tests were carried out for the automobile spring steels, JIS SUP12 and a high pitting resistance spring steel (HDS13) after wet-dry cyclic corrosion in 5 mass% NaCl solution at 308K.

One of the fatigue tests was done under the corrosion condition with dropping 5 mass% NaCl solution on the surface of the specimens.

The results of this research are as follows.

- (1) The hydrogen embrittlement caused by the pitting corrosion producing hydrogen permeation into the steel was found from the intergranular brittle fracture surface propagated from around a corrosion pit of specimens.
- (2) It was found that the HDS13 having high pitting potential ( $V'_{\text{c}q100}$ ) with effective alloying elements showed superior hydrogen embrittlement resistance and corrosion fatigue strength.
- (3) It was found that the addition of alloying elements which inhibit the pitting corrosion and the chemical passivation treatment were effective to decrease corrosion fatigue and hydrogen embrittlement sensitivity of low alloy spring steels.

**Key words:** low alloy steel; spring steel; pitting corrosion resistance; corrosion fatigue; hydrogen embrittlement.

## 1. 緒言

近年、自動車用懸架ばねは軽量化を目的とした高応力化が図られ、最大捻り応力  $\tau_{\text{max}}$  が 1200~1300 MPa の鋼材も開発されている<sup>1-3)</sup>。しかし、高応力化を図るため素材を高硬化することは、孔食を起点とした腐食疲労破壊や腐食環境に起因する遅れ破壊感受性を増加させることが知られている<sup>4)</sup>。ボルト用鋼での研究<sup>5-7)</sup>に代表されるように、この遅れ破壊感受性は素材材質、負荷応力、環境条件の3種の要因が深く関係しており、とりわけ腐食環境からの侵入水素による脆化が主因であると指摘されている。これら高強度鋼の遅れ破壊現象と侵入水素との関係については多数の研究報告がある<sup>8-10)</sup>。さらに、一定の昇温速度で試験片を加熱し所定の温度で放出される水素量を測定する水素分析技術が開発され<sup>11)</sup>、遅れ破壊に關与する水素は、環境中

から侵入した水素の中でも 200℃ 付近の低温側温度域で放出される拡散性水素であることが明らかにされつつある<sup>12)</sup>。この拡散性水素は、炭化物、窒化物、硫化物などの析出物、ならびに結晶粒界や転位にトラップされる<sup>13)</sup>。したがって、鉄鋼材料の高応力化にあたって水素脆化を抑制するには、強い水素トラップサイトの増加が有効であることも知られている<sup>14)</sup>。一方、寒冷地において使用される自動車用懸架ばねは、融雪を目的として路上に散布され、冰雪中に溶解した塩化物水溶液との接触・乾燥を繰り返す厳しい腐食環境下で使用されることから、孔食を起点とした腐食疲労破壊や水素脆性が発現する。

筆者らは、前報<sup>15)</sup>において塩害耐久性に優れた自動車用懸架ばね鋼を開発することを目的として、5 mass% NaCl 水溶液中でのばね鋼の耐孔食性に及ぼす合金元素と濃硝酸による化学的不働態化処理の影響を調べ、耐孔食性を向上さ

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)

せる元素は、Si, Ni, Cr, Co, Cu, Sb, Bであることを見出し、化学的不働態化処理の付与効果を明らかにした。これらの結果から、さらなる耐孔食性付与を図る合金設計指針を明らかにした。本研究では、前報<sup>15)</sup>の耐孔食性高強度ばね鋼と従来の汎用ばね鋼を供試材として、低歪み速度引張(SSRT)試験と2種の腐食疲労試験を実施することにより、ばね鋼の孔食起点水素脆性と腐食疲労寿命特性に及ぼす合金成分および化学的不働態化処理の効果について調べ、検討を加えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本研究において使用した供試材は、汎用懸架ばね鋼の代表としてJIS SUP12と耐孔食性向上元素を多く含有するNi-Cr-Mo系高強度ばね鋼（以下HDS13と称す）の2種である。これら供試材の化学成分をTable 1に示す。

### 2.2 SSRT水素脆性試験

孔食を起点として生ずる遅れ破壊特性を評価する目的から、先の供試材を熱間圧延により製造された162mm角鋼材を素材として、熱間鍛造により20mm丸棒に鍛伸し、1173K×3.6ks→炉冷の条件にて焼鈍処理を施した後、1/2半径部よりFig. 1に示す形状・寸法の引張試験片を作製した。この試験片を平行部の直径を2mmにて粗加工を行い、次いで両鋼とも同じ硬度となるよう真空環状炉にて焼入れ、焼戻し処理を行った。熱処理条件は1173K×0.9ks→油焼入れ、648K (SUP12), 623K (HDS13)×1.8ks→空冷の焼戻しである。それぞれ硬度は、SUP12が626HV20, HDS13が625HV20である。その後、平行部の仕上げ直径が1.8mmとなるように研磨加工して脱炭層を除去した。破壊の起点となる孔食を発生させるには、ねじ部をシリコンシーラントゴムにより防食コーティングした後、308±0.5Kに制御した5mass% NaCl水溶液中へ、「10.8ks浸漬→75.6ks乾燥」を1サイクルとして、2, 6, 12, 20サイクル

Table 1. Chemical compositions of the materials used (mass%).

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb
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	0.024

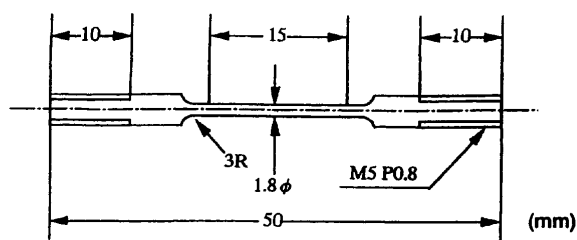


Fig. 1. Shape and size of SSRT test piece.

の処理を行った。低歪み速度引張(SSRT)試験は、小型歪み試験機を使用して歪み速度 $\dot{\epsilon}=6.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度にて室温大気中で実施した。

### 2.3 腐食疲労試験

耐孔食性の異なるSUP12とHDS13の孔食起点による疲労寿命特性を比較する目的で、試験片に所定の腐食サイクルを与えた後、小野式回転曲げ疲労試験を実施した。試験片は、先の20mm丸素材と同様の条件にて焼鈍処理した後平行部直径8mmの平滑試験片に粗加工し、同様の油焼入れをし、硬度が630HV20となるよう焼戻し処理を施した。その後、仕上げ加工を行い、308Kの5mass% NaCl水溶液による塩水噴霧を実施した。この塩水噴霧の条件は、「28.8ks噴霧 (RH98%以上)→57.6ks乾燥 (RH65%以下)」を1サイクルとして、5サイクルの処理を行った。

### 2.4 化学的不働態化処理試験片の腐食疲労試験

前報<sup>15)</sup>において、濃硝酸による化学的不働態化処理を施すとばね鋼の耐孔食性が向上することを見いだした。そこで、この処理が孔食起点腐食疲労特性に与える影響を調べる目的で、SUP12を供試材として不働態化処理有無の試験片を作製し、室温にて5mass% NaCl水溶液を滴下させながら湿潤環境下での回転曲げ疲労試験を実施した。回転中、腐食液が常に試験片に触れ、均等な薄水膜層が得られるよう、平行部径12mm, 切欠部径8mm, 切欠き半径を4mmと大きく採ったFig. 2に示すような試験片を作製した。水溶液の滴下速度は、0.5 cm<sup>3</sup>/sで試験温度は室温にて実施した。

### 2.5 銀デコレーション法による水素分布の可視化

金属中の水素分布を可視化するために提案されている銀デコレーション法<sup>16)</sup>を適用して、供試材の合金成分に対する水素吸蔵・放出特性の比較を行った。2.1節に示した条件で焼入れ・焼戻し処理した板状供試材より、5×5×2mmtの試料を切り出し、エメリー紙、ダイヤモンドペースト、アルミナにて研磨し鏡面とした。その後、アルコール、アセトンにより超音波洗浄し0.1 kmol/m<sup>3</sup>のNaOH水溶液を電解液として、対極にPtを使用して、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度にて14.4 ks陰極チャージした。この陰極チャージにより

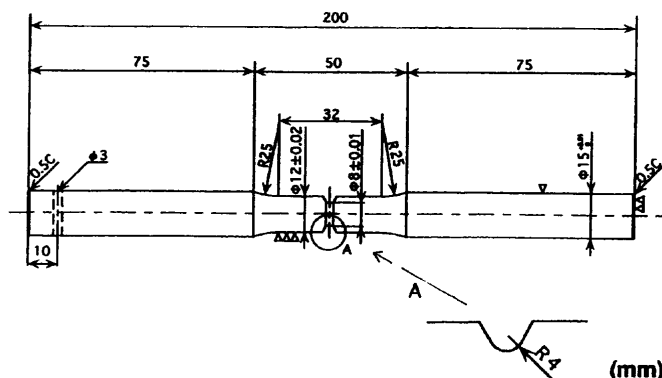


Fig. 2. Shape and size of the rotating bending corrosion fatigue test piece for solution dropping test.

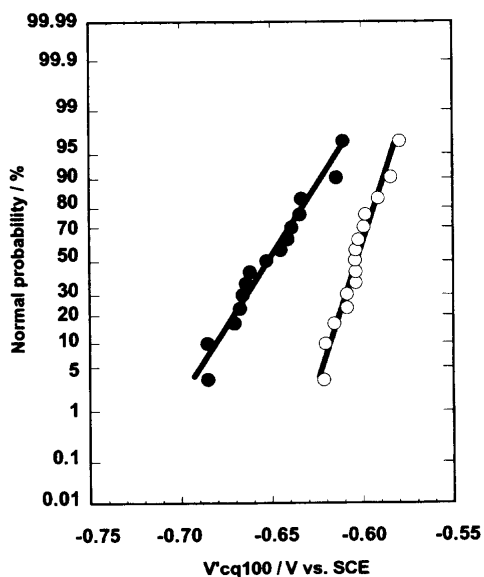


Fig. 3. Comparison of the quasi-pitting potential ( $V'cq100$ ) between SUP12 (●) and HDS13 (○) in 5 mass% NaCl solution at 308K.

試料内部に吸蔵された水素の放出挙動を知るためチャージ後は、室温にて真空デシケータ中に18.0ks真空保持した。

水素チャージ後の試料の銀デコレーションは、 $K[Ag(CN)_2]$ 粉末85mgをpH 11に調整した $100\text{ cm}^3$ のKOH水溶液に溶解したシアン化カリウム銀溶液に3.6ks浸漬して行った。デコレーション後はアルコールにて脱水し、乾燥させて、試料表面の銀粒子分布を走査電子顕微鏡により観察した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 SUP12およびHDS13ばね鋼の耐孔食性

JIS G0577のステンレス鋼の孔食電位測定法に準じた方法でアノード分極電位を測定し、電流密度 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位(擬似孔食電位、 $V'cq100$ と称す)を求め、この正規確率分布をFig. 3に示す。HDS13の擬似孔食電位分布は、SUP12に比べ貴側の高い電位にシフトしており、かつ回帰直線の傾きから明らかなようにばらつき小さい安定した耐孔食性を示す。

#### 3.2 合金元素添加による耐孔食性を向上させたばね鋼(HDS13)の水素脆化特性

「10.8ks浸漬→75.6ks乾燥」を1サイクルとして、無負荷で所定の繰り返し腐食を行うことによりさび生成と孔食発生を行い、その後、十分乾燥しSSRT破断試験を実施した。Fig. 4に破断応力をワイブル累積破損確率のプロットにより示す。腐食サイクルが、6サイクルまでは破断に要する最大引張応力に大きな変化は生じていないが、繰り返し数が増し20サイクルとなると、SUP12、HDS13の両供試材ともに試料全体に腐食が進行し試験片の直径の減少が生じ、6サイクル以下の場合に比べ破断に要する応力は低下

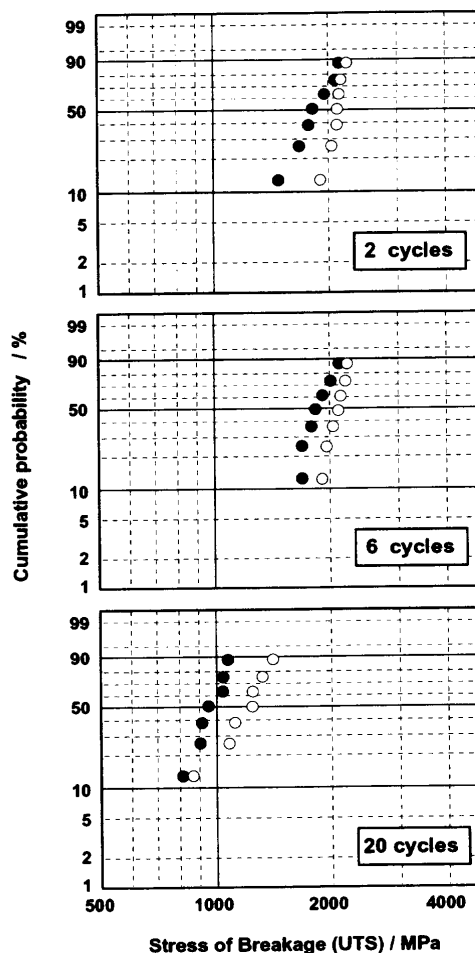


Fig. 4. Weibull plots of the breakage stress of SUP12 (●) and HDS13 (○) obtained from SSRT test, after different wet-dry cyclic corrosion treatment without loading.

したと考えられる。一方、いずれのサイクルにおいても耐孔食性の良好なHDS13は、SUP12に比べ高い破断応力を示した。

これらの試験片の破断面について走査電子顕微鏡により観察を行った。20サイクルの腐食サイクルを施した後、SSRT試験に供した試験片の破面写真をFig. 5に示す。SUP12は破断面の円周全体にわたり多数の孔食が観察され、ほぼ全面が粒界破面を呈している。一方、HDS13においては、孔食の発生は少なく、小さい孔食が合体した半楕円状のき裂を起点として破断が生じている。粒界割れ領域は小さく、最終破断部は延性破面となっており、典型的なシヤリップを呈している。孔食の大きさについては、HDS13は、SUP12に比べ直径も小さく、深さも浅い。これより、HDS13がSUP12より高い破断応力を呈した理由は、耐孔食性が優れていることから上記のように応力集中源となる孔食が少なく、小さかったことによる。同時にいずれの供試材も起点近傍は粒界割れの様相を呈している。本SSRT試験は腐食による孔食発生後、十分に乾燥させた状態で実施されており、したがって活性経路型応力腐食割

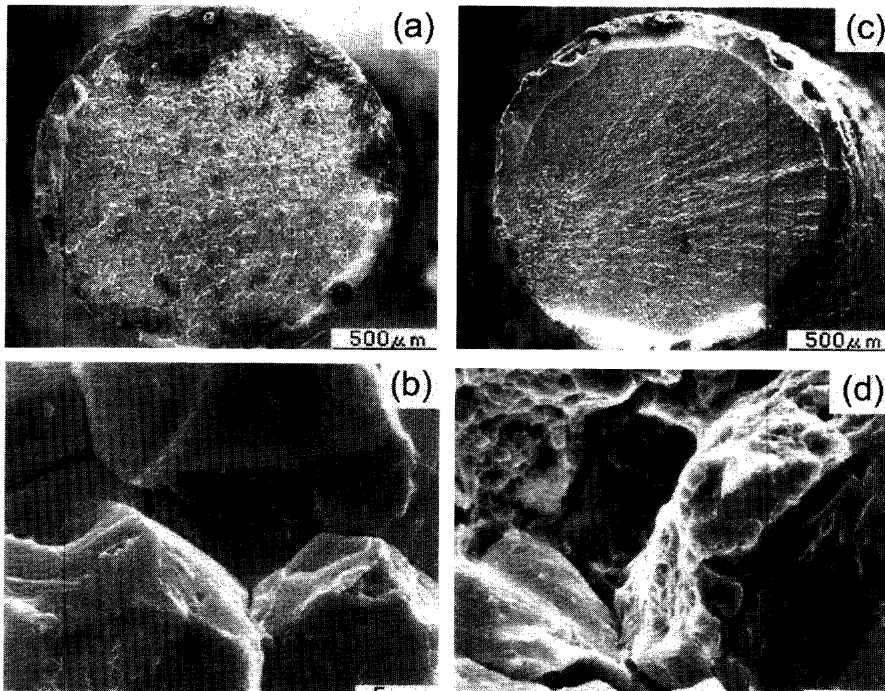


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the fracture surface of SUP12 (a, b) and HDS13 (c, d) failed by SSRT test, after 20 wet-dry cyclic corrosion treatment without loading.

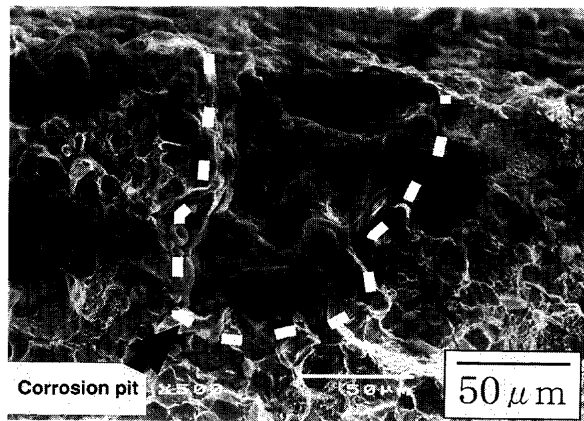


Fig. 6. Scanning electron micrograph of the corrosion pit (white dotted line zone) and intergranular fracture area around the corrosion pit formed after 20 wet-dry corrosion cycles without loading.

れ (APC型 SCC) を生ずる水溶液環境は存在しておらず、この脆化現象は、無負荷での腐食サイクル時にさび生成のカソード反応にともなって発生し吸着し、鋼中に侵入、拡散した残留水素による水素脆化が、孔食を起点とした破断を助長したと考えられる孔食起点腐食割れであると推察される。Fig. 6は、破断試験片(HDS13)の中で起点となった孔食の近傍を示している。破壊の起点となった腐食生成物に覆われた孔食とその下側にはさび生成時に発生し、鋼中に侵入した水素が結晶粒界に蓄積することにより助長され破断に至った粒界破面が観察され、孔食起点腐食割れの推察を裏づけている。

### 3.3 耐孔食性を改善したばね鋼(HDS13)の腐食疲労特性

Fig. 7に、無負荷で塩水噴霧により腐食サイクルを与えた試験片について実施した回転曲げ疲労試験のS-N図を示

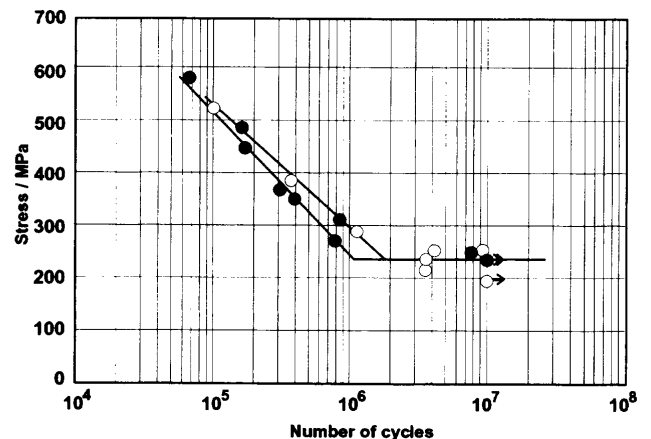


Fig. 7. S-N curves of SUP12 (●) and HDS13 (○) obtained by rotating bending fatigue test in air, after 5 wet-dry corrosion cycles using 5 mass% NaCl solution spray testing without loading.

す。SUP12およびHDS13の疲労限 (10<sup>7</sup>回) は、それぞれ 233 MPaおよび235 MPaとほぼ同レベルである。Fig. 8は、破断した試験片において観察された孔食をともなったき裂の断面写真である。無負荷状態での塩水噴霧により発生した孔食と、その後の疲労試験において、腐食時に生成し、鋼中に侵入した残留水素が助長したと推定される孔食底から生じた幅をもつき裂と、さらに繰り返し数の増加にしたがって成長した疲労き裂とを示す。

S-N図において疲労限がほぼ同等の値を示した理由は、負荷応力が低く、両鋼種の差を明確にするにはより長時間の試験が必要であったものと考えられる。一方、負荷応力が500 MPa以上の高応力側においても両供試材の寿命差は小さかった。これは、実施した塩水噴霧試験が加速試験の一種であり試験条件としてかなり過酷な環境であったため、

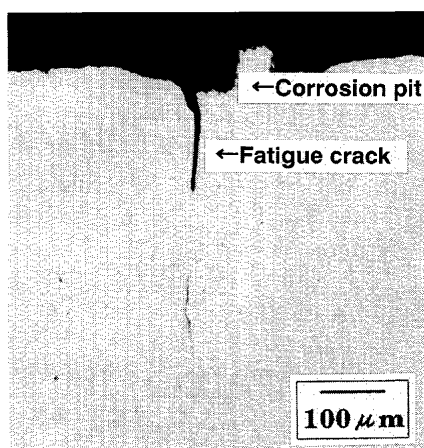


Fig. 8. Cross sectional micrograph of the corrosion pit and following fatigue cracking.

発生している孔食の形態や侵入水素による脆化作用が発現するより応力依存性が高く、き裂進展が支配因子となり、両供試材は短時間にて破壊したためと推定される。このような理由から、高応力側と疲労限に近い低応力側では材質的な差が現れなかったものと考えられる。しかし、中間の応力レベルにおいては含有する合金成分から耐孔食性に優れ、応力集中源となる孔食発生の少ないHDS13は、SUP12に比べ良好な疲労特性を示した。同時に、HDS13はSUP12に比べ、破断を助長する腐食時の侵入水素に対しトラップサイトとなる炭化物、窒化物、炭窒化物を形成するMo, V, Nb<sup>6,12)</sup>を多く含有していることも、水素脆化に対し好ましい条件となっている。

### 3.4 化学的不働態化処理により耐孔食性を向上させたばね鋼(SUP12)の腐食疲労特性

Fig. 9は、SUP12について濃硝酸により3.6ksの不働態化処理を実施したSUP12と、不働態化処理を実施しなかったSUP12を供試材として、室温にて5 mass% NaCl水溶液を試験片に滴下しながら実施した回転曲げ疲労試験のS-N図である。不働態化処理実施の効果は、負荷応力が高い場合の疲労寿命については、不働態皮膜の存在により期待される孔食発生抑制効果に比べ応力レベル依存性の方が大きく、疲労寿命に対する処理有無の差は小さくなったと考えられる。疲労限(10<sup>7</sup>回)近傍の低負荷応力下では、不働態化処理による耐孔食性に差は生ずるものの負荷応力が小さいため、疲労寿命の差を明らかにするにはさらなる長時間の試験が必要であると考えられる。中間の負荷応力下では不働態皮膜の有無により、疲労寿命は明らかな差を生じている。したがって、合金元素添加による耐孔食性の向上に加えて、方法は異なるものの化学的不働態化処理による耐孔食性の向上は、孔食を起点とする腐食疲労特性の改善に有効である。

Fig.10は、5 mass% NaCl水溶液を滴下しながら実施した回転曲げ疲労試験における破断試験片(応力: 200 MPa、

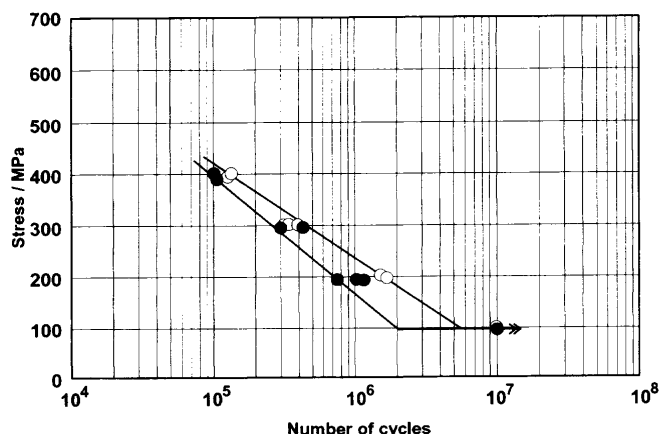


Fig. 9. S-N curves obtained by rotating bending fatigue test under 5 mass% NaCl solution dropping to SUP12 test piece with (○) and without (●) the passivation treatment for 3.6 ks in 63 mass% HNO<sub>3</sub> solution.

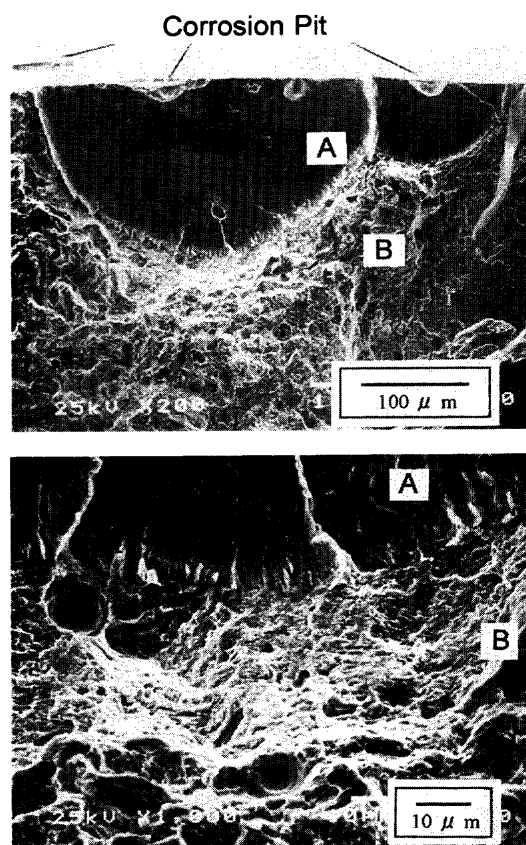


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the corrosion pits, followed by hemisphere quasi-cleavage fracture surface (A), and ductile fatigue fracture surface (B) of SUP12 failed by corrosion fatigue test after  $N=1.519 \times 10^6$  cycles under 200 MPa.

繰り返し数:  $1.519 \times 10^6$ 回)の破壊起点部の写真であり、水溶液滴下による湿潤腐食環境下で孔食発生とさび生成反応によりもたらされた水素が鋼中に侵入、拡散し、集積したと推定される孔食底を中心とした半円状の擬劈開脆性破面領域と、それに続く侵入水素の拡散が追従できない状態を反映している延性疲労状痕破面領域を示している。この

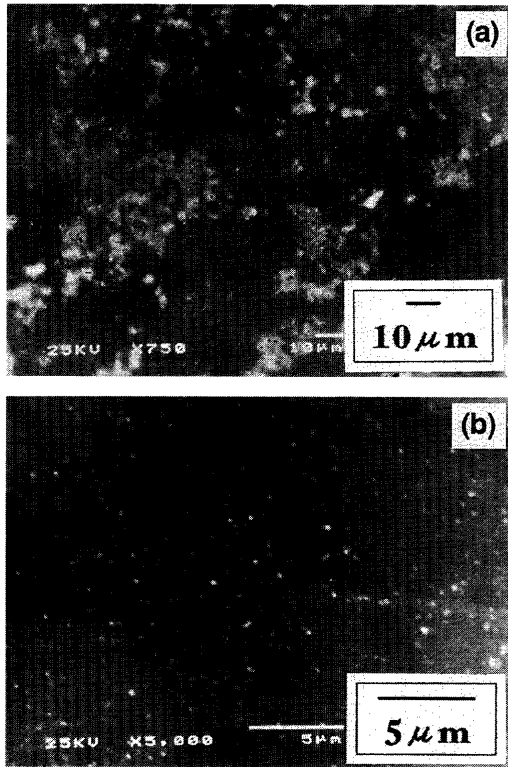


Fig. 11. Scanning electron microscopic observation of hydrogen distribution on SUP12 (a) and HDS13 (b) by the silver decoration method.

ように、つねに湿潤な腐食環境下において応力が負荷されている場合には、前述の Fig. 6 に示した無負荷で腐食を行った後 SSRT 試験に供し破断した試験片に見られる孔食ならびに水素脆化領域に比べ、孔食底における腐食反応により生成された水素の内部への拡散は、負荷応力により助長され、先端に水素が集積された脆性領域は大きくなる。

3.5 銀デコレーション法による水素感受性の比較

SSRT 試験後の試験片ならびに湿潤環境下での腐食疲労試験片の破面観察から、腐食反応により生成された水素による水素脆化の影響が観察された。そこで、遅れ破壊の要因となる腐食反応により発生し、内部に拡散、集積する水素に対する SUP12 ならびに HDS13 両供試材の拡散感受性を比較する目的から、銀デコレーション法<sup>16)</sup>を適用して両供試材の水素吸蔵と放出特性を比較した。Fig.11 は、SUP12 (a) と HDS13 (b) の代表的な銀デコレーション写真である。SUP12 は HDS13 に比して放出水素量が多いことが明らかである。すなわち、SUP12 は HDS13 より拡散性水素の量が多いことが認められる。これは、HDS13 が炭化物形成元素である Mo や炭化物、炭窒化物形成元素である V, Nb を含有していることに対し、SUP12 はこれらの元素を含有しておらず、これら析出化合物が侵入水素に対しトラップサイトとして有効に作用していることを示している。したがって、これらの元素は、孔食発生とそれに続く腐食反応により生成する水素に対してもトラップサイトとして作用することが推察され、HDS13 は、遅れ破壊に対

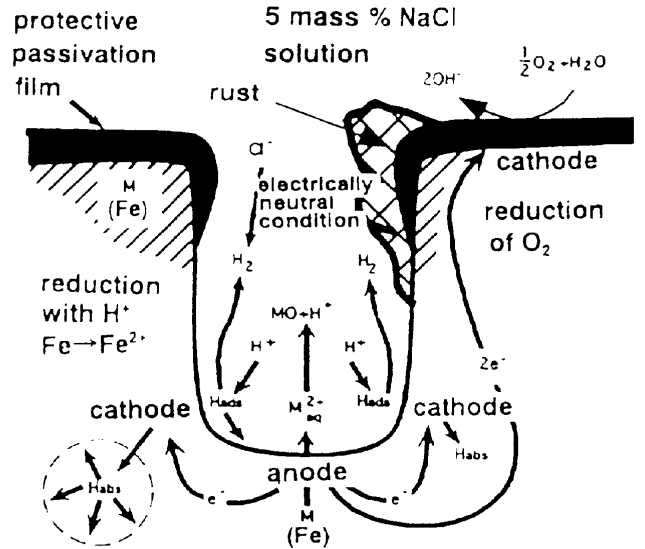
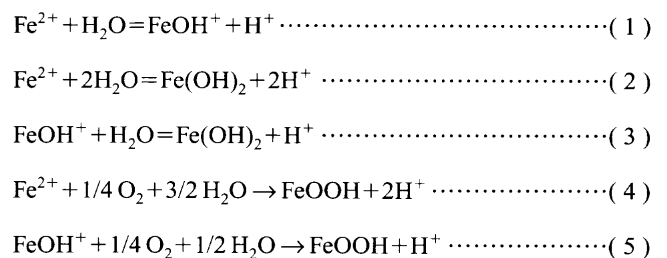


Fig. 12. Schematic model of anodic dissolution and cathodic hydrogen reaction causing hydrogen permeation into steel by pitting corrosion in 5 mass% NaCl solution.<sup>17)</sup>

する抵抗も SUP12 より大きいと考えられる。

4. 耐孔食性と孔食起点腐食損傷割れに関する考察

以上のように、5 mass% NaCl 水溶液中への浸漬と大気乾燥とを繰り返すことにより腐食を施した後に SSRT 試験を実施した場合と、塩水噴霧により腐食を行った後に疲労試験を実施した場合のように無負荷の状態での腐食の後に応力負荷されて破壊が生ずる場合と、5 mass% NaCl 水溶液の滴下によりつねに湿潤環境下に曝され腐食が進行しながら応力負荷され破壊に至る場合の2種類の腐食破壊試験を実施した。それぞれの試験により破壊した試験片の破面観察結果から、いずれの試験片からも、破壊の起点は、腐食による孔食であることが明らかになった。孔食の周りで発生する現象については、Fig.12<sup>17)</sup>に模式的に表されているように、発生した孔食と孔食底の腐食進行部においては、次式で示される一連の腐食反応が進行し、溶出第一鉄イオンの加水分解とさび生成時のプロトン放出、すなわち酸性化によって水素が発生する。この水素は、負荷応力の有無により拡散、集積の度合いは変わるものの鋼中に侵入、拡散し、その後の負荷応力に助長されて脆性破壊を生ずると考えられる。



無負荷で腐食された後実施した SSRT 試験結果において見られる、腐食サイクルの増加にともなった破断応力の低下は、応力集中源となる孔食の数、深さの増加と同時に、上記の反応から生成し、鋼中に侵入した蓄積水素量の差によるものと推定される。したがって、HDS13のように耐孔食性向上元素を多く含有する鋼は、孔食の発生が少なく、これらの反応で発生、侵入し水素脆化を引き起こす水素も少なくなる。同様の現象は、塩水噴霧により無負荷で腐食された後に実施した疲労試験の結果からも明らかで、耐孔食性に優れた HDS13 は、SUP12 に比べ良好な腐食疲労特性を示した。腐食疲労による破壊過程は、腐食による孔食発生、さび生成反応による水素の発生と侵入による水素脆化作用と、それによる疲労き裂の発生と成長とから構成される。したがって、疲労き裂発生に対しては耐孔食性の差が支配因子となり、耐孔食性に優れた材料は腐食疲労特性が良好となることが明らかとなった。これら 2 種の孔食起点腐食破壊は、応力付与の方法は異なるものの、いずれも無負荷状態での腐食化学作用による孔食発生にともなう鋼中への水素侵入なる化学的作用が主因となり、その後の機械的作用により脆化が引き起こされるケモメカニカル(chemo-mechanical)型脆化である。

一方、湿潤環境下で実施した疲労試験片の破面観察から、破壊の形態は腐食反応により発生した水素による水素脆化が主因であることが明らかになった。しかし、応力が負荷されている場合の腐食環境下では、無負荷の腐食の場合と異なり、孔食底で発生し、侵入した水素は、応力誘起拡散により深く侵入し、応力集中部に集積し水素脆化域を拡大するメカノケミカル(mechano-chemical)型脆化を発生させる。この脆化域が応力レベルと材料強度に従う臨界サイズに達した時、破壊が生ずる。

したがって、このような孔食を起点とする水素脆性破壊を抑制するためには、素材の耐孔食性を向上させることが重要であることが結論づけられる。耐孔食性の向上には、前報<sup>15)</sup>において筆者らが見出した、合金設計指針に基づいた合金化と、化学的不働態化処理が有効な方法である。さらに、銀デコレーション試験結果からも明らかのように、拡散性水素の移動を抑制することも必要であり、侵入した水素のトラップサイトを多くするため、炭化物、窒化物、炭窒化物形成元素の含有量を増すことも重要であると結論づけられる。

## 5. 結言

これまで腐食環境での疲労試験については多くの研究があるが、自動車用懸架ばねとして使用されている材料において実施された研究はない。そこで、本研究は汎用ばね鋼 JIS SUP12 と Ni-Cr-Mo 系高強度ばね鋼 HDS13 を供試材と

して孔食起点水素脆化および腐食疲労試験を実施した。その結果以下の結論が得られた。

(1) Ni, Cr, Mo, Si を多く含有し擬似孔食電位(V/cq100)の高い、耐孔食性が改善されたばね鋼の HDS13 は、腐食による孔食発生が少なく、耐水素脆化特性に優れている。

(2) 無負荷の状態で 5 mass% NaCl 水溶液中への浸漬と乾燥とを繰り返した後実施した SSRT 破断試験、ならびに塩水噴霧により湿潤と乾燥とを繰り返した後実施した回転曲げ疲労試験による破壊は、孔食を起点とし、腐食時に試料表面および孔食底で発生、内部に侵入、吸蔵された水素により助長される水素脆性破壊である。(ケモメカニカル型腐食損傷)

(3) 湿潤腐食環境に曝され、繰り返し応力が負荷される場合の疲労破壊は、孔食発生により引き起こされた腐食反応により生成された水素の侵入と応力集中部への拡散をともなった応力腐食割れである。化学的不働態化処理による耐孔食性の改善は、孔食起点腐食疲労寿命特性の改善に有効である。(メカノケミカル型腐食損傷)

(4) 銀デコレーション法による鋼中吸蔵水素の放出挙動から、水素のトラップサイトが多く存在する HDS13 は水素の拡散感受性が低い。

(5) 以上より、低合金鋼に属する自動車用ばね鋼においても、腐食損傷を防止するためには水素侵入の起点となる孔食の発生を抑制する必要がある、合金添加ならびに化学的不働態化処理による耐孔食性の改善が有効である。

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・高橋哲也氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) M.Yanase, Y.Koyasu, T.Takada, O.Nakano, H.Kurata and S.Kondo: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1800.
- 2) A.Sugimoto, M.Watanabe, T.Sakakibara, O.Nakano and S.Yasuda: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1993), 21.
- 3) A.Inada, M.Shimotsusa, N.Ibaraki and H.Tsuji: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1996), 1.
- 4) S.Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 679.
- 5) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, 東京, (1989), 25.
- 6) Y.Naminura, T.Hasegawa and Y.Oki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1494.
- 7) S.Yamazaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 8) T.Iwata, T.Nakayama, H.Tomari, K.Mimura, S.Nakajima and F.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1606.
- 9) T.Nakayama, T.Iwata, S.Miyauchi and M.Shimotsusa: *Zairyo-to-Kankyo*, **110** (1997), 193.
- 10) T.Kushida: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **37** (1997), 69.
- 11) N.Suzuki, T.Miyagawa, S.Goto and T.Takahashi: *Wire J. Int.*, **19** (1986), 36.
- 12) 山崎真吾, 高橋捻彦: 遅れ破壊解明の新展開, 材料の組織と特性部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 66.
- 13) R.Gibala and D.S.DeMiglio: *Hydrogen in Iron and Steels*, AIME, New York, (1981), 113.
- 14) 鉄鋼の高強度化の最前線, 材料の組織と特性部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1995).
- 15) T.Fukuzumi and T.Misawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 73.
- 16) H.Saitoh, T.Hishi and T.Misawa: *Mater. Trans., JIM*, **37** (1996), 373.
- 17) T.Misawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1985), 201.