

# 合金元素添加による自動車用ばね鋼の 孔食起点遅れ破壊感受性の改善

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

Improvement of Sensitivity to Delayed Fracture from Pitting Corrosion of Spring Steels for Automobile by Alloying  
Tatsuo FUKUZUMI, Kazuya KOBAYASHI, Shin-ichi KOMAZAKI and Toshihei MISAWA

**Synopsis :** In order to strengthen the spring steels of suspension for automobile, it is necessary to reduce sensitivity to delayed fracture caused by the hydrogen from corrosion environment. In this research, influence of the pitting corrosion resistance on the sensitivity to delayed fracture caused by wet-dry cyclic corrosion in 5 mass% NaCl solution at 308K, was investigated with SSRT test, thermal hydrogen analysis and silver decoration method. The results of this research are as follows.

- (1) The spring steel containing Ni, Mo and small quantity of B has superior pitting corrosion resistance ( $V'cq100$ ) to the spring steel containing Ni and Mo.
- (2) Normalized maximum load and time to failure calculated from SSRT test results representing the sensitivity to delayed fracture, were improved as the  $V'cq100$  was increased with addition of the effective alloying elements.
- (3) The thermal hydrogen analysis to the test piece with rust and without rust showed the unique hydrogen peak between 673K and 773K.
- (4) It was found the hydrogen of this peak was the hydrogen generated and condensed at rust/steel interface during corrosion reaction, by the silver decoration method.
- (5) The normalized time to failure was decreased with increasing of the condensed hydrogen at the rust/steel interface.
- (6) It was concluded the enhancement of  $V'cq100$  by addition of the effective alloying elements, was effective to reduce the sensitivity to delayed fracture of the high strength spring steel through decreasing of the hydrogen generated in the wet-dry cyclic corrosion reaction.

**Key words:** low alloy steel; spring steel; pitting corrosion resistance; delayed fracture; thermal hydrogen analysis; alloying element.

## 1. 緒言

地球環境保全の一環としてCO<sub>2</sub>排出量の削減が各産業分野において求められている。中でも自動車メーカーは、自動車のライフサイクルにおいて最もCO<sub>2</sub>排出比率が高い走行時の排出量を削減するために、一層の燃費改善に取り組んでいる。走行時の燃費改善のためには、フリクションロスの低減とエンジン単体での燃焼効率向上の効果が最も大きく、次いで車体重量の低減となっている。このため、部品の軽量化を目的とした材料の高強度化が強く要望され、このニーズに対応するため鋼材メーカーは、各種の高強度鋼を開発し、実用化を図ってきた。自動車用懸架ばねにおいても、軽量化を目的とした高応力化が図られており、最大振り応力( $\tau_{max}$ )が1200~1300 MPa級の高強度ばね鋼が開発、使用されている<sup>1-3)</sup>。

一方、鋼材の高強度化は、使用環境から侵入する水素に起因した遅れ破壊への感受性を増すことが知られており<sup>4)</sup>、特に、高強度ボルト用鋼や高強度PC棒鋼の実用化に向け、遅れ破壊特性に影響を及ぼす冶金的因子に関する多く

の研究が行われてきた<sup>5-7)</sup>。遅れ破壊の発生機構については、これまで諸説が提唱されてきたが、近年南雲がこれまでの広範な知見に基づいて鋼中水素と鋼の力学的挙動に視点を置き、材料設計を念頭に置いた解説を行っている<sup>8,9)</sup>。一方、遅れ破壊特性の評価方法についても、未だに標準化された方法はないが、水素分析技術の改良により鋼中水素の存在状態と含有量について詳細な知見を得ることが可能となった。その結果、鋼中水素を拡散性水素と非拡散性水素とに分類し、これらの定量的情報に基づいて遅れ破壊特性を議論することが行われている。そこで、環境から侵入する拡散性水素量と陰極チャージ試験により求められる限界拡散性水素量との比較から鋼材の遅れ破壊特性を評価する方法が鈴木ら<sup>10)</sup>により提案された。これは、更に山崎ら<sup>11)</sup>により改良が加えられ、ボルト用鋼の評価方法として定着しつつある。また、櫛田ら<sup>12)</sup>は電気化学的透過法を用いて測定した割れ発生臨界水素透過係数を指標として遅れ破壊特性を評価する方法を提案した。材料設計を行う上で指針となる遅れ破壊特性と合金元素の関係については、並村ら<sup>13)</sup>によるボルト用鋼でのSi, Ni, Mo, V, Ti添加効果、大和

平成17年7月29日受付 平成17年11月21日受理 (Received on July 29, 2005; Accepted on Nov. 21, 2005)

\* 三菱製鋼(株) (Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd., 2-22 Harumi 3-chome Chuo-ku Tokyo)

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

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

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Ti	B
JIS SUP12	0.59	1.44	0.75	0.017	0.004	0.04	0.75	0.09	0.01	—	—	—
HDS13	0.49	1.47	0.61	0.013	0.003	1.46	0.98	0.10	0.77	0.11	—	—
HDS13M-1	0.50	1.57	0.40	0.007	0.004	0.49	1.49	0.26	0.35	0.08	0.027	0.0027
HDS13M-2	0.48	1.58	0.40	0.009	0.008	0.52	1.55	0.23	0.34	0.09	0.035	0.0022
HDS13M-3	0.46	1.57	0.41	0.009	0.006	0.53	1.61	0.22	0.36	0.10	0.036	0.0029
HDS13M-4	0.44	1.46	0.40	0.009	0.003	0.50	1.51	0.27	0.37	0.08	0.028	0.0025

田ら<sup>14)</sup>によるSCM435を基本鋼としたSi, Mn, Cr, Mo, Ti, V, Nbの添加効果などが報告されている。その他、遅れ破壊特性の改善を目的としたMo, V添加と高温焼戻し処理、ミクロ組織調整<sup>15,16)</sup>についての報告などがある。

一方、自動車用懸架ばねの高強度化においても、遅れ破壊現象は無縁の存在ではない。とりわけ寒冷地において使用される自動車の懸架ばねは、路上に散布される融雪剤の塩化物イオンを含有する水溶液により、走行中には繰り返し応力の下で湿潤状態に曝され、その後の停車中には静的荷重の下で乾燥されるという、乾湿繰り返し腐食環境に曝される。通常の懸架ばねは、このような環境に対処するために十分な塗装がなされるが、走行中、石などの衝突によるチッピングと称する剥離が生ずる。そのため、この塗装剥離部において前記の乾湿繰り返し腐食による孔食が発生し、これを起点として折損や疲労破壊が生ずるとともに、孔食発生と成長における腐食反応に伴って発生する水素が鋼中に侵入し遅れ破壊を誘発する。そこで、このような使用環境条件からばね鋼の高強度化においても、遅れ破壊特性について明確にする必要がある。自動車用懸架ばね鋼の遅れ破壊特性に関しては、コイル成形された実ばねに水素チャージを行い評価する方法を研究した青木ら<sup>17)</sup>の報告、ばね用鋼線を高周波熱処理することにより結晶粒を微細化した場合のねじり応力下での遅れ破壊特性への効果を報告した岡村ら<sup>18)</sup>の報告や、耐水素脆性改善の観点から高強度ばね鋼でのTi添加による結晶粒微細化と拡散性水素トラップの効果について研究した中山ら<sup>19)</sup>の報告がある。このような中、筆者らは、自動車用懸架ばねの高強度化と耐塩水腐食特性向上の両立を図ることを目的として、先ず合金元素添加と化学的不働態化処理による自動車用ばね鋼の耐孔食性改善<sup>20)</sup>と耐孔食性を改善したばね鋼の孔食起点腐食疲労寿命特性および水素脆性の改善について研究し、報告<sup>21)</sup>した(以下「前報」)。

ここでは、Ni, Cr, Cu, Mo, Bの添加が耐孔食性向上元素として効果を有すること、また濃硝酸による化学的不働態化処理により腐食疲労強度が向上することなどについて報告した。

一方、前報の耐孔食性と水素脆性の研究では侵入水素による強度の低下ばかりではなく、最終破断に到るまでの時間と耐孔食性との間にも相関が認められた。そこで、本研究においては、前報の結果に基づいて新たに合金設計した

耐孔食性改善ばね鋼を供試材に加え、耐孔食性と孔食に起因する強度低下並びに最終破断までの時間の短縮が遅れ破壊発生の影響性を表す因子と考え、合金元素の添加による耐孔食性の改善、孔食の寸法、腐食反応により発生する水素の挙動の観点から調査し、検討を行った。

## 2. 実験方法

塩化物イオンを含有した腐食環境での遅れ破壊感受性は、5 mass% NaCl水溶液中への浸漬と大気中での自然乾燥とを繰り返し「乾湿繰り返し腐食」試験を施した試験片について、低ひずみ速度引張試験(以下「SSRT試験」)を実施し、得られた荷重-変位曲線から評価した。

以下に実験条件を記す。

### 2.1 供試材

本研究において使用した供試材の化学成分をTable 1に示す。供試材は、前報同様自動車用ばね鋼として汎用されているJIS SUP12と耐孔食性を向上する元素、Ni, Cr, Moを多く含有する、最大振り応力( $\tau_{max}$ )1300 MPa級のNi-Cr-Mo系高強度ばね鋼HDS13、そして、前報で得られた成果をもとに新たに合金設計されたNi-Cr-Mo-B系高強度ばね鋼、HDS13Mである。なお、HDS13M系のHDS13M-1からHDS13M-4は、それぞれC含有量を0.50~0.44 mass%と変化させた。これらの供試材は、熱間圧延により製造された162 mm角鋼材を熱間鍛造により直径20 mm丸棒に鍛伸し、1173K×3.6ks→炉冷の焼鈍処理を施した。その後、この1/2半径部から直径5 mmの丸棒素材を切り出し、Table 2に示す条件にて焼き入れ・焼戻し処理を実施した。また、熱処理後の硬度は、Table 2に示すように550~625HV20であった。

### 2.2 擬似孔食電位の測定

供試材の耐孔食性を表す指標には、前報同様ステンレス鋼の孔食電位 $V'_{c100}$ に準じて $V'_{cq100}$ と命名した擬似孔食電位(以下「 $V'_{cq100}$ 」)を適用した。測定は、直径5 mmの試験片素材を使用して、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、308±0.5Kに調整された5 mass% NaCl水溶液(pH 5.4)中において行った。参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を、対極に白金線を使用してアノード分極曲線の測定を行い統計的処理により $V'_{cq100}$ を算出した。アノード分極曲線の測定は、各供試

Table 2. Heat treatment conditions and hardness of test pieces.

Steel No.	Quenching	Tempering	Hardness, HV20
JIS SUP12	1173K×900s → O. Q.	648K×1800s → A. C.	617
HDS13		623K×1800s → A. C.	625
HDS13M-1	1173K×1800s → O. Q.	623K×1800s → A. C.	627
HDS13M-2		723K×3600s → A. C.	548
HDS13M-3		673K×3600s → A. C.	592
HDS13M-4		673K×3600s → A. C.	600

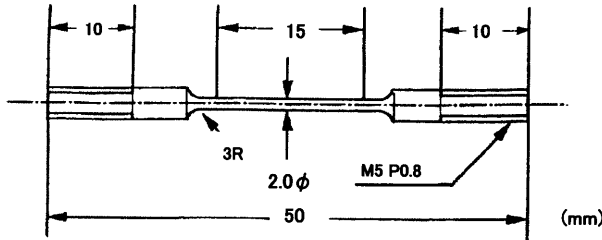


Fig. 1. Shape and size of SSRT test piece.

材共7回実施した。

### 2・3 乾湿繰り返し腐食条件

乾湿繰り返し腐食試験片は、所定の熱処理を施した5 mm丸棒素材から作製したFig. 1に示す平行部直径2 mm、平行部長さ15 mmのSSRT試験片である。

乾湿繰り返し腐食は、試験片のねじ部をシリコンシーラントゴムにて防食処理し、 $308 \pm 0.5\text{K}$ に制御した5 mass% NaCl水溶液中への浸漬(10.8 ks)とその後の大気中での乾燥(75.6 ks)を1サイクルとして20サイクル実施した。なお、繰り返し腐食は無負荷の状態にて実施した。

### 2・4 SSRT試験

乾湿繰り返し腐食試験に供した後、試験片を洗浄、乾燥し、直ちに低ひずみ速度引張試験機を使用し、 $\dot{\epsilon} = 6.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度にて、室温大気中で引張試験を実施した。なお、試験数は各供試材共5回実施した。

### 2・5 孔食の寸法測定

乾湿繰り返し腐食により発生した孔食の生成挙動と機械的影響を評価するために、試験片に存在する孔食の寸法分布を測定した。測定前に、乾湿繰り返し腐食試験に供したSSRT試験片を強アルカリ除錆液により錆を除去した。その後、観察面が試験片長手方向と平行になるよう平行部のみを樹脂へ埋め込み、中心が露出するまで研磨した。その断面において光学顕微鏡により観察される孔食を10視野写真撮影し、全ての孔食について半径(最大幅の1/2)と深さを測定した。

### 2・6 昇温水素分析法による侵入水素の挙動調査

乾湿繰り返し腐食試験後、腐食反応により発生、鋼中に侵入した水素の挙動を調べるため、錆付着ままと、エメリー紙により錆を機械的に除去した状態のSSRT試験片について、昇温加熱機構付ガスクロマトグラフによる水素放出曲線の測定を行った。昇温放出曲線の測定は、100K/h

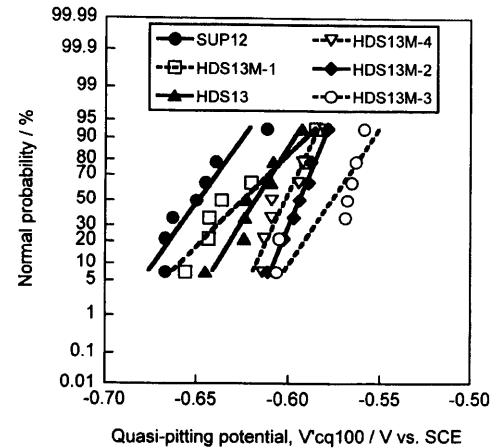


Fig. 2. Comparison of the quasi-pitting potential ( $V_{cq100}$ ) of tested spring steels in 5 mass% NaCl solution at 308K.

の昇温速度で室温から1073Kまでの温度範囲で実施した。また、別途エメリー紙により機械的に剥離した錆中の水素分析も行った。

### 2・7 銀デコレーション法による水素の存在状態の観察

乾湿繰り返し腐食反応により発生し、鋼中に侵入・拡散した水素の存在状態を可視化するために、腐食試験後の試験片に対し銀デコレーション法<sup>22)</sup>を適用した。銀デコレーション処理は、錆付着ままの腐食試験片を長手方向に二分割した後、その切断面を鏡面研磨し観察面として実施した。観察用試料をシアン化カリウム銀水溶液(pH=9.5、室温)に14.4 ks浸漬し、その後、アルコールにて脱水し、乾燥させた。水素の存在を示す定着銀の分布については、EPMAを用いAgの定性面分析を行うと同時に錆層を構成するO、マトリックスのFeの定性面分析を実施した。

## 3. 実験結果

### 3・1 孔食電位測定結果と耐孔食性の比較

Fig. 2は、各供試材のアノード分極曲線より求めた $V_{cq100}$ の正規確率プロットである。これより、孔食電位の測定結果は、前報と同様に正規確率に従うこと、並びに耐孔食性は以下の順であることが明らかになった。

$$\text{SUP12} < \text{HDS13M-1} < \text{HDS13} < \text{HDS13M-4} \\ < \text{HDS13M-2} < \text{HDS13M-3}$$

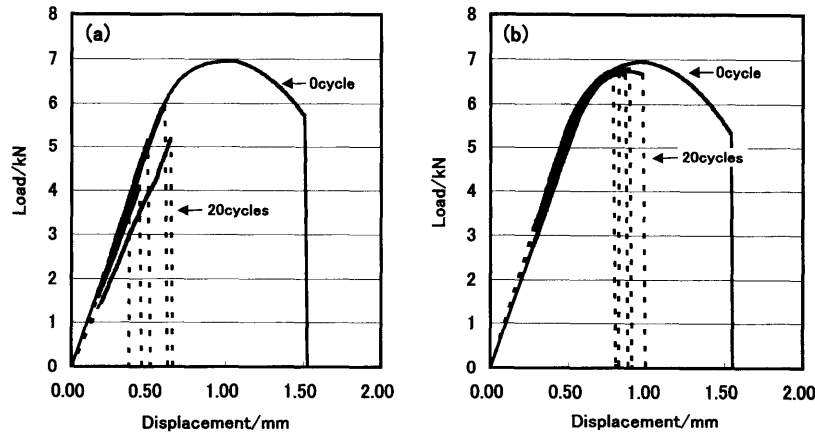


Fig. 3. Typical load-displacement curves of SSRT test before corrosion (0 cycle) and after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments in 5 mass% NaCl solution at 308K (20 cycles). (a) SUP12, (b) HDS13.

一方、耐孔食性については電気化学的評価方法のひとつとして、腐食電位と孔食電位との差をもって孔食の発生・成長について判断、評価する方法<sup>23)</sup>が提案されている。腐食電位が孔食電位より高ければ孔食は発生し、そうでなくとも、両電位の差が小さくなればなるほど孔食が発生しやすくなるというものである。このような観点から、本研究においても、孔食電位の測定に先立ち0.6 ks間自然（腐食）電位を測定し、腐食電位との関係を検討した。その結果、もっとも耐孔食性に劣ることが乾湿繰返し腐食試験により示唆されたSUP12の腐食電位が一番低く、鋼種間でのその順位は孔食発生電位( $V'_{cq100}$ )のそれと定性的に良く対応していた。そのため、腐食電位と孔食電位の差については鋼種間で大きな差異は認められず、後述する乾湿繰返し腐食試験での耐孔食性の違いをこの差で説明することができなかった。しかし、両電位の差ではなく、孔食電位の値そのもの( $V'_{cq100}$ )と孔食寸法との間には良好な相関関係が認められたので、本研究においては、前報と同様に、この $V'_{cq100}$ をもって耐孔食性を評価することとした。今回の結果から、Ni, Cr, Cu, MoのようなFeに比べ貴な合金元素を多く含有すると同時に前報にて耐孔食性付与効果が明らかになったBを加えたHDS13M系は、HDS13に比べNi, Moの含有量が少ないにもかかわらずその $V'_{cq100}$ は貴側にシフトしており、前報の耐孔食性に及ぼす合金元素の効果が確認された。また、C含有量の異なるHDS13M系の結果から、Cr, Ni, Mo含有量が同等であれば、低C含有量の供試材ほど耐孔食性に優れることも明らかとなった。

この正規確率プロットから50%確率における $V'_{cq100}$ を求め、前報同様、各供試材の耐孔食性を表す指標とした。

### 3・2 腐食に伴うSSRT試験特性の変化

Fig. 3は、SUP12並びにHDS13でのSSRT試験の荷重-変位曲線である。図中には、腐食を施さなかった試験片（0サイクル）と20サイクルの乾湿繰返し腐食を施した試験片について得られた荷重-変位曲線を重ね合わせて示している。これらの図から明らかなように、腐食した場合の

最大荷重はいずれの供試材とも腐食していない場合に比べ低下した。また、変位も腐食の有無により変化し、腐食した場合の変位は腐食しない場合のそれに比べ少なくなった。

さらに、図から最大荷重の低下並びに変位の減少は、共にSUP12の方がHDS13に比べ大きいことが判るが、他の供試材についても異なった結果が得られた。

### 3・3 耐孔食性と孔食の寸法分布

Fig. 4は、20サイクルの乾湿繰返し腐食が施されたSSRT試験片の錆除去後の表面とその断面を示す写真である。これより、SUP12に観られる孔食は最大幅並びに深さともに最も大きい。一方、SUP12より $V'_{cq100}$ が貴側に位置していたHDS13、HDS13M-1やHDS13M-3に形成されている孔食は、最大幅、深さ共に小さいことが判る。

Fig. 5は、SUP12、HDS13、HDS13M-1並びにHDS13M-3の測定結果に基づいて、深さと半径（最大幅の1/2）との関係でプロットした図である。これらより、擬似孔食電位測定の結果、その優れた耐孔食性が明らかになったHDS13M-3の寸法分布は、深さ、半径共に最も小さく、またばらつきも少ない。一方、耐孔食性が劣ることが示されたSUP12には、深いもので約100  $\mu\text{m}$ の深さ、あるいは大きいもので約140  $\mu\text{m}$ の半径を有する孔食が観察される。加えて、SUP12は深さと半径の分布のいずれにおいてもばらつきが最も大きく、供試材の耐孔食性と寸法分布との間に相関があることが明瞭に認められる。

### 3・4 乾湿繰返し腐食試験後の昇温水素放出曲線

Fig. 6は、20サイクルの乾湿繰返し腐食を行った試験片について、錆が付いたままの状態ですべて計測された昇温水素放出曲線である。多くの供試材において523K付近に第1ピーク、673~773Kに第2ピーク、そして823~1000Kに第3ピークと3箇所ピークが観察される。また、これら3つのピークの温度や高さは、供試材の種類に依存し異なっている。

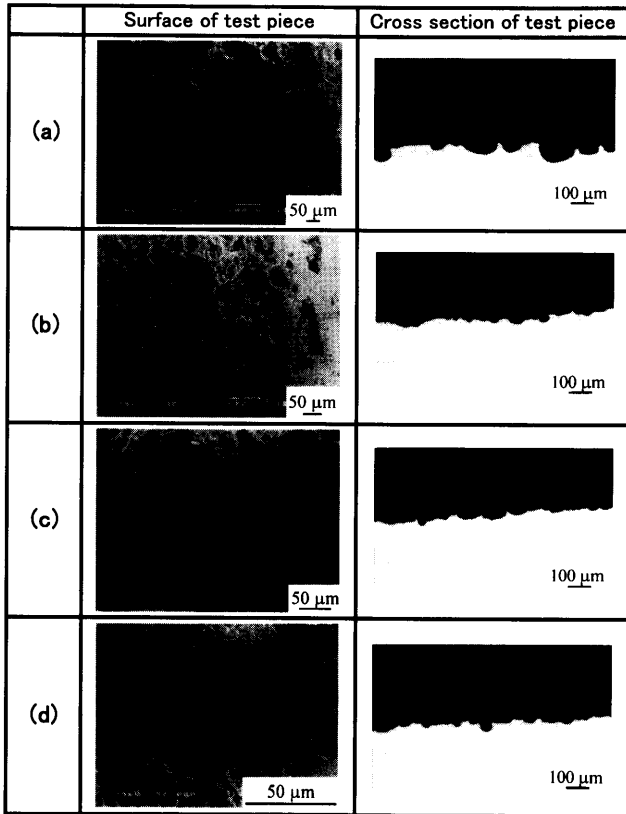


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the corroded surface and optical micrographs of cross section of SSRT test piece after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments. (a) SUP12, (b) HDS13, (c) HDS13M-1, (d) HDS13M-3.

#### 4. 考察

以上の実験結果に基づき、合金元素による耐孔食性の改善と試験片表面並びに孔食内部での腐食反応に起因した水素による遅れ破壊感受性との関係、遅れ破壊感受性の要因の解析、並びに腐食反応により発生する水素の存在状態とその影響等について検討と考察を行った。

##### 4・1 耐孔食性改善の合金設計指針の検証

本研究に供試材として加えたHDS13M系は、Fig. 2のVcq100の比較から明らかのように、HDS13より耐孔食性向上元素であるNiやMoの含有量が少ないにもかかわらず、HDS13に勝るとも劣らない耐孔食性を呈している。これは、前報の成果のひとつである耐孔食性向上の合金設計指針に基づいてなされたNi, Cr, Mo, Cuの添加に加え、微量の含有でも耐孔食性を著しく向上させることが示唆されたBを添加したことによる結果と考える。このように、前報で提案した耐孔食性付与を目的とした合金設計指針の有効性が検証された。一方、前報では検討しなかったC含有量の影響については、C含有量の異なるHDS13M系の結果からNi, Cr, Mo含有量が同等であれば低C化は耐孔食性の改善に有効であることが明らかになった。

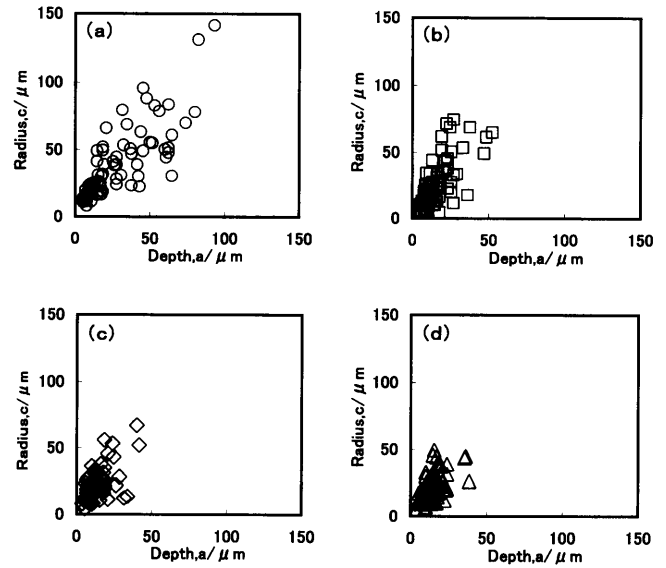


Fig. 5. Distribution of the depth and radius of the corrosion pits observed in the micrographs of cross section of test piece. (a) SUP12, (b) HDS13, (c) HDS13M-1, (d) HDS13M-3.

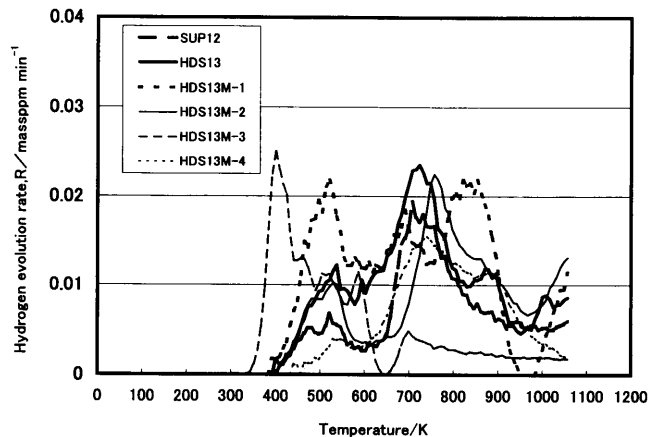


Fig. 6. Profiles of thermal hydrogen analysis for the specimens with rust after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments.

##### 4・2 遅れ破壊感受性の要因解析

SSRT試験における最大荷重と変位の腐食前後での変化が供試材によって異なったことについて、先ず供試材の耐孔食性との関係から比較検討した。Table 2に示したように、各供試材の硬度が異なっていることから、それぞれが持つもともとの引張強さ、即ち腐食試験に供していない試験片の最大荷重は異なった値を呈した。そこで、各供試材の遅れ破壊感受性を比較する上から、腐食していない試験片の最大荷重並びに変位の値で腐食後の試験片について得られた最大荷重並びに変位の値を除いた「規格化した最大荷重」と「規格化した破断変位」を算出した。特に、規格化した破断変位は破断までに要する時間因子を含んでおり、遅れ破壊感受性の観点からより適切な指標になると考えられた。そこで、これを「規格化破断時間」と呼び遅れ破壊感受性を表す指標とした。そして、これらの規格化された特

性と耐孔食性の指標である  $V'_{cq100}$  との関係と比較することにより、遅れ破壊感受性に及ぼす耐孔食性の影響について検討した。Fig. 7は、供試材の  $V'_{cq100}$  と規格化最大荷重の関係である。また、Fig. 8は、変位から求めた規格化破断時間と  $V'_{cq100}$  の関係を示した図である。Fig. 7から明らかのように、規格化最大荷重は  $V'_{cq100}$  が卑側になるほど大きく低下し、逆に貴側になるにしたがって改善され1に近づく。また、そのばらつきも  $V'_{cq100}$  が貴側になるにしたがって小さくなっている。同様に、Fig. 8に示す  $V'_{cq100}$  と規格化破断時間との関係においても、 $V'_{cq100}$  が貴側になるにしたがって、破断時間の短縮は大幅に改善

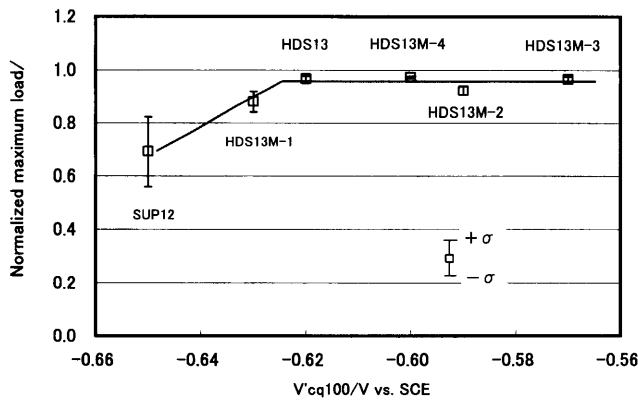


Fig. 7. Influence of the quasi-pitting potential ( $V'_{cq100}$ ) on the normalized maximum load of SSRT test, after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments.

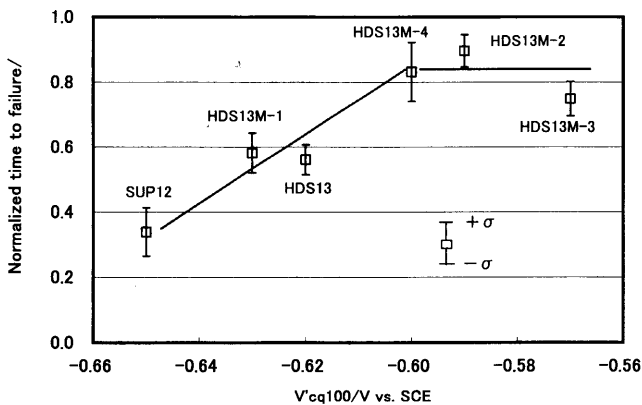


Fig. 8. Influence of the quasi-pitting potential ( $V'_{cq100}$ ) on the normalized time to failure of SSRT test, after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments.

されることが明らかである。このように、有効な合金元素の添加による  $V'_{cq100}$  の向上、すなわち供試材が有する耐孔食性の改善は、乾湿繰り返し腐食環境での遅れ破壊感受性を向上させることが明らかになった。

前報では破面観察の結果から、5 mass% NaCl 水溶液の乾湿繰り返し腐食環境における孔食を起点とした破壊が、孔食内部での腐食反応により発生した後鋼中へ侵入・拡散した水素により助長された水素脆性破壊現象であると推察した。本研究の結果は、この前報での考察を裏付けるものであり、 $V'_{cq100}$  の改善によって遅れ破壊感受性が向上した理由は、耐孔食性を改善し腐食反応を抑えることにより水素の発生とその鋼中への侵入・拡散が抑制されたからであると考えられる。

Fig. 9は、測定された孔食の平均深さ並びに平均半径と  $V'_{cq100}$  との関係を示す図である。孔食の深さと半径は共に  $V'_{cq100}$  が貴側になるほど浅く、小さくなるのがわかる。したがって、耐孔食性の差は、腐食反応による水素生成という観点からのみではなく、孔食の寸法を介して幾何学的欠陥として強度特性に影響を及ぼすと考えられる。すなわち、孔食深さの増加は試験片の断面積を減少させるとともに、半径および深さの変化がアスペクト比（深さ/半径）を変え、孔食底における応力集中係数に影響を及ぼすと考えられる。そこで、遅れ破壊感受性に及ぼす要因についてさらに検討を加えた。検討した要因は、Table 3に示す

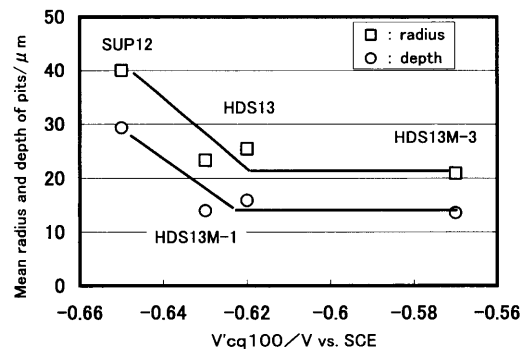


Fig. 9. Influence of the quasi-pitting potential ( $V'_{cq100}$ ) on the mean radius and depth of corrosion pits observed on test piece, after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments.

Table 3. Analysis of typical influencing factors on sensitivity of delayed fracture.

Steel No.	Sensitivity of delayed fracture		Typical influencing factors to sensitivity of delayed fracture					
	Normalized time to failure	Normalized maximum load	$V'_{cq100}$ , V vs. SCE	Hydrogen released from the steel with rust at R.T. ~ 573K, massppm	Maximum depth of corrosion pit observed, $\mu\text{m}$	Maximum diameter of corrosion pit observed, $\mu\text{m}$	Aspect ratio calculated from maximum depth and diameter	Stress concentration coefficient*
SUP12	0.338	0.691	-0.65	0.4498	93.08	283.3	0.66	2.62
HDS13	0.560	0.968	-0.62	0.7812	52.31	136.9	0.76	2.74
HDS13M-1	0.580	0.879	-0.63	1.451	41.54	41.5	0.78	2.77
HDS13M-3	0.748	0.967	-0.57	1.639	38.46	91.5	0.84	2.83

\*Stress concentration coefficient ( $\alpha$ ) =  $1 + 2 \times (\text{aspect ratio})^{1/2}$

Table 4. Assessment of influencing factors to sensitivity of delayed fracture.

Influencing factor	Normalized time to failure		Normalized maximum load	
	Correlation coefficient	Reliability	Correlation coefficient	Reliability
V'cq100	4.57	0.93	2.90	0.76
Hydrogen content at R.T.~523K	0.27	0.89	0.15	0.65
Maximum depth	-6.23	0.93	-4.64	0.90
Maximum diameter	-1.32	0.82	-0.97	0.77
Stress concentration	1.03	0.88	1.89	0.99

ように、V'cq100、錆付着ままの試験片の室温拡散性水素量（水素放出曲線上で室温から573Kまでの低温領域で放出される水素量）、孔食の最大深さ、最大直径、これより求まるアスペクト比そして応力集中係数である。なお、応力集中係数( $\alpha$ )は、観察された孔食の最大深さ( $a$ )と半径( $c$ )とから算出されるアスペクト比を元に次式<sup>24)</sup>により算出した。

$$\alpha = 1 + 2 \times (a/c)^{1/2}$$

それぞれの因子が及ぼす影響度については、多変量解析を行うにはデータ数が少ないことから、規格化された最大荷重並びに破断時間と前記の各因子との間の直線回帰分析を行い、得られた相関係数とR値をもって評価した。解析結果をまとめたものがTable 4である。規格化最大荷重と破断時間への影響が最も大きい因子は、相関係数とR値とから孔食の最大深さであり、つぎにV'cq100が大きな相関係数を示している。一方、応力集中係数と錆付着ままの試験片から低温域で放出された水素量に関する相関係数は、符号が「正」となり現象としては逆の相関を示した。

以上の結果から、耐孔食性を改善する合金元素の添加は、孔食の深さ並びに半径の分布状態を介して、遅れ破壊感受性に影響を及ぼすことを示唆している。しかし、本来遅れ破壊現象に直接関与すると考えられている低温域での放出水素量との関係が明瞭に現われていないことから、次節ではこの水素との関係をさらに詳細に調査することとした。

#### 4.3 鋼中侵入水素の存在状態

前節で比較した低温域放出水素量が錆付着まま試験片より昇温放出された水素であったことから、20サイクルの乾湿繰り返し腐食を実施した後、速やかにエメリー紙により錆を除去して昇温分析を実施した。Fig.10は、錆を除去した試験片にて測定された水素放出曲線である。この分析結果から明らかなように、錆除去試験片の場合、Fig. 6の錆付着試験片の放出曲線で観察された523K付近の第1ピークは消え、673~773Kの温度域の第2ピークと823~1000Kの高温域の第3ピークのみが観察される。この消失した第1ピークの水素源を調べるために、エメリー紙により剥離した錆自体の昇温水素分析を実施した。Fig.11

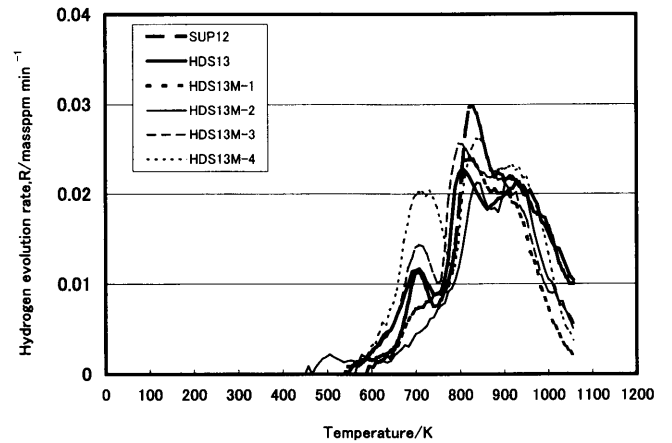


Fig. 10. Profiles of thermal hydrogen analysis for the de-rusted specimens after 20 wet-dry cyclic corrosion treatments.

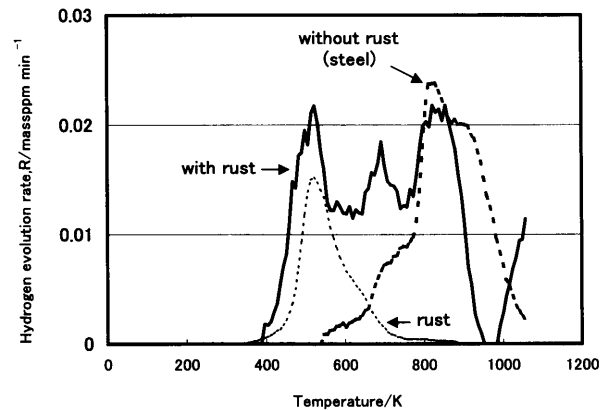


Fig. 11. Superimposed profile of thermal hydrogen analysis of HDS13M-1 test piece with rust, without rust and the intact rust peeled mechanically by emery paper.

は、HDS13M-1の錆自体で計測された水素放出曲線を、錆付着ままおよび錆除去後の試験片の放出曲線と重ね合わせて示した図である。これより、室温から600Kまでに放出される第1ピーク水素の大部分は錆に起因した水素であり、823Kから1000Kの間で放出される第3ピーク水素は鋼に起因した水素であると考えられる。一方、673Kから773Kの温度域で観察される第2ピークは、錆を除去した状態では錆付着の時に比べ量的には低下しているものの未

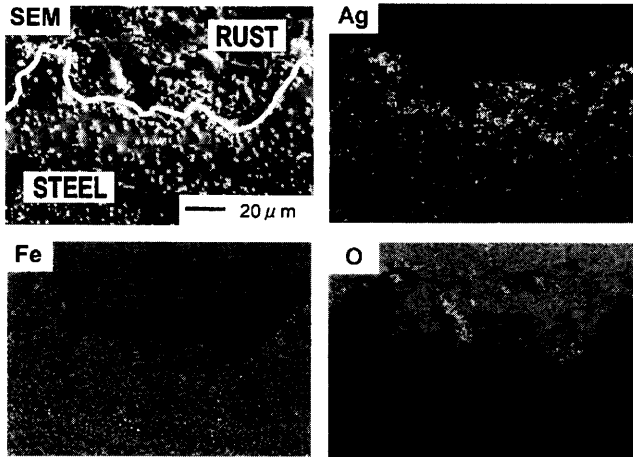


Fig. 12. Result of X-ray micro-analysis to the cross section of the test piece (HDS13M-1) corroded by 20 wet-dry cyclic corrosion treatments and then treated by silver decoration treatment.

だ観察された。また、同様の現象が他の供試材の水素分析結果においても観察されたことから、この第2ピークは錆層と鋼との界面に存在していた水素の放出に対応したものと推察した。

そこで、つぎに試験片断面内の錆層、錆層／鋼界面近傍、並びに鋼内部の吸蔵水素の存在状態を知るため銀デコレーション法により可視化して観察した。Fig.12は、20サイクルの乾湿繰り返し腐食試験に供したHDS13M-1に対して実施した銀デコレーション処理面のEPMA面分析写真である。錆層と錆層／鋼界面近傍における、Ag, Fe, Oの存在を示す特性X線像及び二次電子像である。Ag及びOの検出状況から、水素が存在している領域は、錆層自体と錆層／鋼界面近傍の鋼中であることがわかる。特に、錆層／鋼界面近傍では、錆層自体に比べ水素が多く存在しており、界面が強力な水素集積サイトになっていると推察される。さらに、錆層ばかりではなく、同時に鋼中にも水素が存在していることから、孔食底部の腐食最前線において水素が鋼内部に侵入していることが伺える。これらの状態分析結果より、前記の673~773Kの温度域で放出された水素は、この錆層／鋼界面における鋼側に濃化した水素であると推定される。そして、孔食起点の脆性破壊現象が、錆層の存在下で、腐食反応によって生成し、鋼中に侵入・拡散した水素による水素脆性であると推察した前報の破面観察結果に対しても、この錆層／鋼界面の鋼側に存在する水素の観察は重要な意味を持つと考える。もっとも、腐食反応によって発生する水素が、このように錆層と鋼の界面に濃化する理由については、界面での非晶質錆層の存在や、錆層中の水素との局所的平衡関係、鋼中トラップサイトの分布、Ni, Siの濃化層の存在などによる鋼内部への水素の拡散挙動に対する影響などが考えられるが、特定し結論づける明確なデータはなく、今後の課題と考える。

つぎに、この673~773Kの温度範囲にて放出された水素

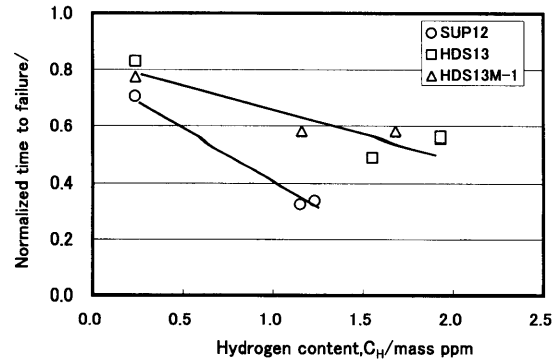


Fig. 13. Influence of hydrogen content released at temperature region of 573~773K on the normalized time to failure in SSRT test.

量と規格化破断時間との関係を調べた。得られた結果をFig.13に示す。なお、水素量は、SSRT試験片とは別の新たに乾湿繰り返し腐食試験に供した試験片より別途求めたものである。遅れ破壊感受性は、この温度域の水素すなわち界面濃化水素量が増すとしたがって増加する傾向がある。また、供試材の中では耐孔食性が良好なHDS13やHDS13M-1は、SUP12に比して感受性が低くなっている。このように耐孔食性を向上させ、発生する孔食の寸法を小さくすると共に腐食反応により発生する水素量を減じ、錆層と鋼界面において濃化する水素を低減させることが、孔食起点による遅れ破壊感受性を改善する上で有効であることが示唆された。この錆層／鋼界面濃化水素について、前節と同様に直線回帰分析を試みた。その結果、放出水素量そのものが小さい値であることから、相関係数は $-0.14$  ( $R$ 値 $=0.58$ )と孔食寸法や $V_{cq100}$ のそれに比して小さくなったものの、この界面濃化水素量が増すと感受性も増加することが確認された。また、要因解析において相関係数が最も大きかった孔食の最大深さは、断面積減少や応力集中に関係すると共に腐食反応による孔食の形成、成長の過程で発生する水素の量を介して脆化に関与していることが改めて示唆された。

#### 4・4 界面濃化水素の放散による耐遅れ破壊感受性の改善

以上の知見から、乾湿繰り返し腐食により生ずる孔食起点遅れ破壊感受性の増加は、前述の錆層／鋼界面濃化水素の存在に起因していることが推察された。そこで、この濃化水素の影響をさらに検証するため試験片を再加熱処理し、この水素を放散除去した上で、再度SSRT試験を実施した。再加熱処理は、20サイクルの乾湿繰り返し腐食試験を施したSUP12とHDS13について、「573K×10.8ks→空冷」の低温加熱処理と再度「焼入れ・焼きもどし」処理する高温加熱処理の2条件である。SSRT試験に先立ち、再加熱による試験片硬度の変化を確認した。熱処理前後の硬度は、SUP12においては640HV20とほとんど変化は見られず、HDS13では熱処理により639HV20から662HV20と、むしろ僅かに高くなっており再加熱処理による強度そのもの



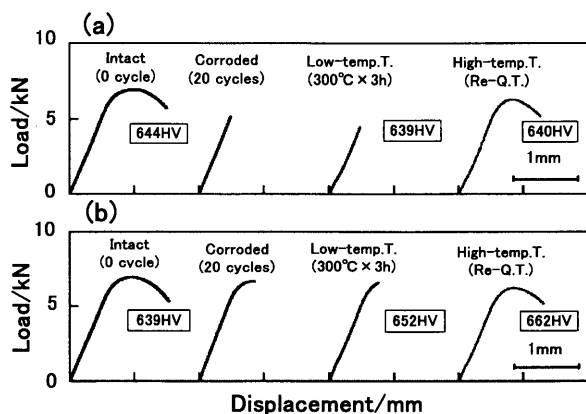


Fig. 14. Change in load-displacement curve of SSRT test carried out with test pieces before and after re-heat treatment to release absorbed hydrogen. (a) SUP12, (b) HDS13.

の低下は生じていないことが確認された。

Fig.14は、SUP12並びにHDS13の試験片について、再熱処理後に実施したSSRT試験の荷重-変位曲線である。同図には、腐食を施さなかった試験片と乾湿繰り返し腐食試験に供した試験片の荷重-変位曲線も併せて示してある。573Kの低温加熱処理では回復しなかった最大荷重と変位が、高温加熱処理によって大きく回復していることがわかる。つまり、673K以上の温度による再加熱処理によって、この温度以下では安定な界面濃化水素を放散する方法の有効性が確かめられた。このような結果から、乾湿繰り返し腐食後の最大荷重の低下や変位の減少即ち破断時間の短縮は、腐食反応により孔食底部で発生した後、鍍層/鋼界面の鋼側に濃化し、その後、鋼中へと容易に拡散することが可能な水素に起因して発生する孔食起点遅れ破壊現象であると結論される。

以上今回の一連の結果から合金元素による耐孔食性の改善が遅れ破壊感受性を改善するメカニズムは次のように整理される。すなわち、耐孔食性を向上させる合金元素の添加は、5 mass% NaCl水溶液中での乾湿繰り返し腐食、特に乾燥過程で発生する孔食内部において進行する腐食反応を抑制し、溶出第一鉄イオンの加水分解と鍍生成時のプロトン放出によって発生する水素の量を低減する。この発生水素は、鍍層と鋼界面に濃化し、その後応力負荷の下鋼中に侵入、拡散し遅れ破壊を引き起こすと考えられるが、前記の発生水素量の低減は、同じ応力場にあってはき裂先端へ移動し濃化する水素量を低減し、強度の低下と最終破断時間の短縮を抑制し、結果的に遅れ破壊の感受性は低減される。

また、前報と本研究の知見より、塩化物イオン含有水溶液による乾湿繰り返し腐食環境に曝される自動車用懸架ばね鋼の遅れ破壊特性を向上させるためには、合金元素の配合を適切に行い耐孔食性を高め、孔食寸法の影響を軽減するとともにこれら腐食反応により発生する水素を低減する

ことが重要であることが改めて明らかとなった。

## 5. 結言

前報に引き続き、合金元素の添加により耐孔食性の異なるばね鋼、すなわち汎用ばね鋼JIS SUP12と高強度ばね鋼HDS13、そして前報の研究成果から新たに耐孔食性付与の合金設計を行った高強度ばね鋼HDS13M系を用いて、5 mass% NaCl水溶液中での乾湿繰り返し腐食後のSSRT試験を行い、腐食反応によって発生し、鋼中に侵入する水素の挙動とSSRT試験特性から耐孔食性と遅れ破壊感受性との関係について検討した。得られた結果は、以下の通りである。

(1) 耐孔食性を向上させる元素Ni, Cr, Cu, Mo並びにBを加え新たに合金設計したHDS13M系は、Ni, Moをより多く含有するHDS13と同等以上の耐孔食性を有する。

(2) Vcq100で表される耐孔食性に優れたばね鋼に、生成される孔食の半径、深さは共に小さく、そのばらつきも小さい。

(3) 乾湿繰り返し腐食前後のSSRT試験結果をもとに規格化した最大荷重並びに破断時間は、Vcq100が真側になるほど低下しなくなる。

(4) 乾湿繰り返し腐食試験後に行った昇温水素分析結果から、673~773Kの温度域に特異なピークが観察された。このピークは、腐食反応に伴って発生し、鍍層と鋼の界面近傍に濃化した水素の放出に対応していることが銀デコレーション法による水素の可視化から明らかとなった。

(5) この界面濃化水素量の増加とともに、規格化破断時間も減少し、遅れ破壊感受性が増加する。

(6) 乾湿繰り返し腐食により増加した遅れ破壊感受性は、界面濃化水素を673K以上での再加熱で放散することによって回復する。

(7) 耐孔食性向上に有効な合金元素の添加は、乾湿繰り返し腐食により発生する水素の低減をとおせばね鋼の耐遅れ破壊特性を改善する。

おわりに、本研究の遂行にあたり支援いただいた室蘭工業大学卒論学生・山口 瞬氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) A.Inada, M.Shimotsusa, N.Ibaraki and H.Tsuji: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1996), 1.
- 2) M.Shimotsusa, N.Ibaraki, T.Nakayama and S.Miyauchi: *Tech. Rep. JSSR Meeting*, (1996), 33.
- 3) T.Koumoto and S.Murata: *TOYOTA Tech. Rev.*, **52** (2002), 12.
- 4) S. Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 679.
- 5) K.Hirai and N.Uno: *Bull. Nishinoh Inst. Technol.*, **24** (1994), 53.
- 6) Y.Namimura, T.Hasegawa, M.Nakamura and M.Katsumata: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1638.
- 7) T.Fujita, A.Matsuzaki and K.Amano: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1813.
- 8) M.Nagumo: *Bull. ISIJ*, **8** (2003), 12.
- 9) M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 766.
- 10) N.Suzuki, N.Ishii, T.Miyakawa and H.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **79**

- (1993), 227.
- 11) S.Yamazaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **3** (1997), 454.
  - 12) T.Kushida and T.Kudo: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 932.
  - 13) Y.Namimura, N.Ibaraki, T.Hasegawa and Y.Oki: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **50** (2000), 41.
  - 14) 大和田能由, 江口豊明: 遅れ破壊の新展開, 材料の組織と特性部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 111.
  - 15) 木村利光, 中村貞行: 遅れ破壊の新展開, 材料の組織と特性部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 115.
  - 16) 加藤智也, 山本典久, 野村一衛: 遅れ破壊の新展開, 材料の組織と特性部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 125.
  - 17) T.Aoki, M.Wakita and T.Ozone: *Trans. JSSR*, **43** (1998), 43.
  - 18) T.Okamura, Y.Murayama, K.Kawasaki and E.Yamashita: *Trans. JSSR*, **45** (2000), 9.
  - 19) T.Nakayama, T.Iwata, S.Moyauchi, M.Shimotsusa, N.Ibaraki and A.Inada: *Zairyo-to-Kankyo*, **110** (1997), 193.
  - 20) T.Fukuzumi and T.Misawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 73.
  - 21) T.Fukuzumi, S.Komazaki and T.Misawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 81.
  - 22) H.Saitoh, T.Hishi and T.Misawa: *Mater. Trans., JIM*, **37** (1996), 373.
  - 23) H.Baba, T.Kodama, T.Fujii, T.Hisamatsu and S.Ishikawa: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **30** (1981), 113.
  - 24) F.H.Keating: Symposium of Internal Stress in Metals and Alloys, (1948), 11.