

(論文)

# 耐遅れ破壊特性に優れた高強度ボルト用鋼

並村裕一・茨木信彦・長谷川豊文・隠岐保博

鉄鋼カンパニー・神戸製鉄所・条鋼技術部

## Steels for High Strength Bolts with High Delayed Fracture Resistance

Yuichi Namimura・Nobuhiko Ibaraki・Toyofumi Hasegawa・Yasuhiro Oki

The occurrence of delayed fractures is the biggest obstacle preventing the strengthening of quenched and tempered bolts. Our studies on delayed fractures revealed that Ti, V and Mo carbides improve delayed fracture resistance, and that Ni improves fracture toughness. In order to improve delayed fracture resistance, these carbides were applied to 10.9 strength class bolts, and strength classes over 12.9 bolts.

まえがき = ボルトの高強度化に際し、留意しなければならない特性として遅れ破壊現象が挙げられる<sup>1)</sup>。ボルトは高強度化するほど遅れ破壊発生の危険性が高くなるため、耐遅れ破壊特性を改善することがもっとも重要である。

本稿では、焼入れ焼戻し鋼の遅れ破壊特性に及ぼす化学成分および析出炭化物の影響について報告するとともに、当社の耐遅れ破壊性に優れた高強度ボルト用鋼(10.9級ボルト用ボロン鋼, KNDS シリーズ)の特性について報告する。

### 1. 耐遅れ破壊特性に及ぼす化学成分の影響

遅れ破壊には水素が関与していることが知られているが、合金元素、ミクロ組織、材料硬さ、結晶粒度などの要因が複雑にからみあって起こるので発生原因を特定することは難しい。ここでは、焼入れ焼戻し鋼において遅れ破壊を引き起こすと考えられている鋼中の拡散性水素量を測定し、水素量と合金元素との関係を調査した<sup>2)</sup>。

#### 1.1 実験方法

試験材の化学成分を第1表に示す。鋼Aをベース鋼とし、Si, Ni, Mo, V, Ti量を変化させた鋼をそれぞれ鋼B~鋼Fとした。焼入れ焼戻し処理したボルトの軸部に環状切欠き(応力集中係数: 7.8)を付与し試験片とした。塩酸濃度・浸漬時間を変化させて水素チャージ量を調整し拡散性水素量を測定した。なお100 × 1時間加熱・保持後に抽出される水素を拡散性水素量と定義した。また、水素チャージした試験片に引張強さの70%応力を負荷する方法により、耐遅れ破壊特性を評価した。このとき拡散性水素量(水素チャージ量)を変化させて試験をおこない、50時間で破断しなかった最大の拡散性水素量を限界水素量と定義した。

水素チャージ後の拡散性水素量が多い鋼材は、耐遅れ

破壊特性に有害な水素を吸収しやすく、限界水素量が高い鋼材は、耐遅れ破壊性に優れた鋼材であることを意味する。

### 1.2 実験結果

#### 1.2.1 機械的性質

鋼A~鋼Fをもちいて焼入れ焼戻し処理をおこなったときの機械的性質を第2表に示す。焼入れは900 × 30分加熱後油焼入れし、焼戻しは引張強さがいずれも1500 N/mm<sup>2</sup>前後になるように温度を変化させておこなった(350~500 × 90分加熱後水冷)。オーステナイト結晶粒径はTi添加されていない鋼Fが20.0 μmであったのに対し、Ti添加された鋼A~鋼Eの粒径は12.0 μm以下の微細粒であった。

第2表 試験材の機械的性質

Table 2 Mechanical properties

Steel	TS N/mm <sup>2</sup>	YS N/mm <sup>2</sup>	YS/TS ratio	Gs μm
A	1 494	1 404	0.94	10.0
B	1 492	1 395	0.93	9.3
C	1 495	1 406	0.94	9.1
D	1 491	1 421	0.95	11.9
E	1 515	1 410	0.93	9.3
F	1 525	1 380	0.90	20.0

TS: Tensile Strength, YS: Yield Strength, Gs: Grain Size

#### 1.2.2 拡散性水素量

各試験材について水素チャージ条件を変化させたときに測定した拡散性水素量の結果を第3表に示す。15%塩酸に30分浸漬した場合の拡散性水素量は、鋼D(Mo無添加)で0.20ppm、そのほかの鋼では0.01~0.02ppmであった。また35%塩酸に30分浸漬した場合の拡散性水素量は、鋼D(Mo無添加)が2.00ppm以上でもっとも多く、次に鋼F(Ti無添加)の0.58ppmであり、鋼

第1表 試験材の化学成分組成

Table 1 Chemical compositions of test pieces

Steels	mass%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti
A	0.35	0.05	0.51	0.004	0.005	0.54	0.97	1.00	0.073	0.043
B	0.35	0.24	0.51	0.003	0.006	0.48	0.97	1.01	0.071	0.043
C	0.36	0.05	0.50	0.002	0.005	—	0.98	1.02	0.074	0.042
D	0.35	0.06	0.51	0.003	0.006	0.49	0.99	—	0.072	0.037
E	0.35	0.05	0.51	0.003	0.005	0.48	0.98	1.02	—	0.043
F	0.36	0.05	0.51	0.004	0.007	0.49	1.02	1.04	0.070	—

第3表 各試験材の拡散性水素量と限界水素量

Table 3 Diffusible hydrogen contents and critical hydrogen contents

Steels	Diffusible Hydrogen Contents ppm					Critical Hydrogen Contents ppm
	15% HCl			25% HCl	35% HCl	
	10min	30min	75min	30min	30min	
A	0.01	0.02	0.03	0.05	0.21	0.21
B	<0.01	0.01	0.04	0.03	0.22	0.18
C	<0.01	0.01	0.03	0.04	0.30	0.16
D	0.11	0.20	0.30	1.12	>2.00	0.02
E	<0.01	0.01	0.02	0.04	0.37	0.12
F	0.01	0.02	0.03	0.04	0.58	0.01

E (V無添加) が0.37ppmの順であった。拡散性水素量は塩酸濃度が高いほど、また浸漬時間が長いほど多くなった。

### 1.2.3 限界水素量

第3表に示すように限界水素量は鋼A(ベース鋼)がもっとも高く0.21ppmであったのに対し、鋼F(Ti無添加)は0.01ppmでもっとも低かった。また、限界水素量におよぼす合金元素の影響を第1図に示す。Ti, V, Mo, Niは限界水素量を高め、逆にSiは低下させる元素であった。とくに、Ti, Vは微量添加にもかかわらず限界水素量を高める効果が大きいことが認められた。

### 1.2.4 合金元素と水素量の関係

拡散性水素量を低減させ、限界水素量を高めるには、Ti, V, Mo添加が有効であった。そこでTi, V, Moが添加され、もっとも限界水素量が高かった鋼Aについて、析出炭化物を調査した。写真1に析出物を観察したTEM像を示す。写真に示す炭化物1, 2および3の大きさは、それぞれ25nm, 15nm, 10nmであった。また、これらの炭化物をEDXにより分析した結果、Mo, Ti, Vが多く検出された。鋼Aには極微細(50nm以下)なMo-Ti-V系複合炭化物が多く析出しており、これら炭化物が鋼中の水素をトラップすることにより、限界水素量を高めたと考えられる。また、鋼Aはこれら炭化物の析出硬化により、マルテンサイト母相のC量が低くても、高い引張強さがえられる。C量の低いマルテンサイトは靱性が高いため、その効果により限界水素量が高くなったとも考えられる。

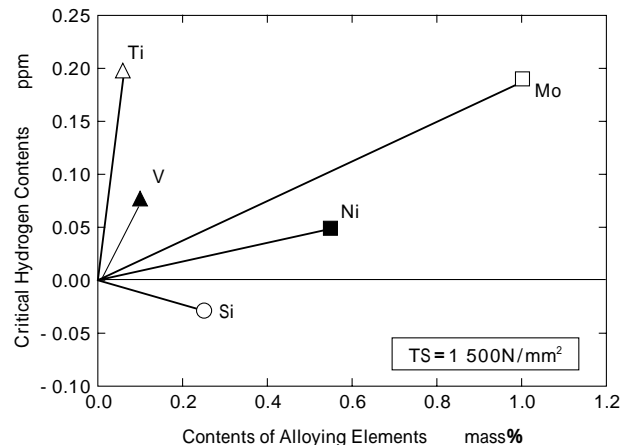
Tiは、オーステナイト結晶粒度を微細化するとともに、Ti系炭化物の水素トラップ能力が高いため<sup>3)</sup>、遅れ破壊特性の改善に大きく寄与したと考えられる。

Niは焼戻しマルテンサイト鋼の切欠靱性値を改善させる効果があり<sup>4)</sup>、鋼のマトリックスそのものの靱性が高まり、限界水素量を向上させるものと考えられる。

## 2. 適用例

耐遅れ破壊特性の改善がもっとも望まれるボルトは、重要な締結部品であり、自動車用、土木・建築用、産業機械用などさまざまな分野に使用されている。そのため、使用される場所や目的、ボルト強度、締付け方法などは多種多様であり、鋼種は炭素鋼や合金鋼などの広範囲の中から選択され、使い分けされている。

ボルトの製造工程に目を向けると、球状化焼なまし処理や焼入れ焼戻し処理などの熱処理工程をへてボルト加工されているものが多い。そのため、これらの工程の省



第1図 限界水素量に及ぼす化学成分の影響

Fig. 1 Effect of alloying element on critical hydrogen contents

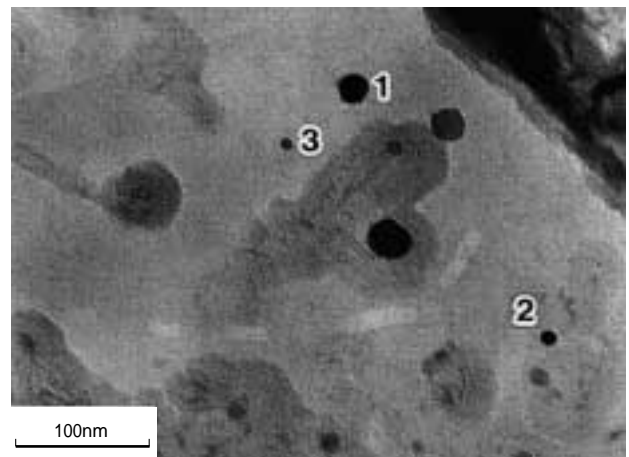


写真1 鋼Aの微細析出物(Mo-Ti-V複合炭化物)のTEM像

Photo 1 TEM micrograph of micro-carbides in steel A

略・簡略化によるコスト削減への関心は非常に高い。

また近年《地球環境対策》がクローズアップされ、自動車用部品において《自動車の燃費向上》《車体重量の軽量化》《部品の高強度化》という要望が強まった。そのため、ボルトの高強度化への関心も以前にも増して高くなってきている。

そこで本章では、製造工程の省略・簡略化の観点から、10.9級ボルト用ボロン鋼について報告する。また、さらなる高強度化の観点から、12.9級以上の高強度ボルト用鋼について報告する。

### 2.1 耐遅れ破壊特性に優れた10.9級ボルト用ボロン鋼

従来の10.9級のボルトにはSCr440やSCM435などの低合金鋼が使用され、冷間圧造性を確保するため、ボルト成形前に軟化熱処理が施こされていた。

いっぽう、優れた焼入性を確保することが可能なボロン鋼を使用した場合、低C化および合金添加量の低減が可能である。つまり、素材の冷間圧造性が向上し、製造工程を簡略化できる。しかし、従来のボロン鋼では、ボルトとしての品質面で耐遅れ破壊性の低下およびオーステナイト結晶粒粗大化による靱性低下の問題があった。そこで、これら問題点を解決した新しい10.9級ボルト用ボロン鋼について報告する<sup>5)</sup>。

### 2.1.1 冷間圧造性

主要元素の添加量を増加させると圧造時の変形抵抗は高くなる傾向にあり、とくにCの影響がもっとも大きく、次いでSiの影響が大きい<sup>6)</sup>。そこで本鋼材ではSCM435に対し、C, Si, Cr, Moなどの添加量を抑制することにより冷間圧造性を改善し、軟化工程の省略・簡略化を可能にした。

### 2.1.2 耐遅れ破壊性

従来のボロン鋼では、ボルト焼入れ時にオーステナイト結晶粒が粗大化し、耐遅れ破壊性を低下させる原因となっていた。そこで、従来のボロン鋼よりもTi添加量を増加させ、制御圧延することにより、鋼中に微細なTi化合物を析出させた。その化合物のピンニング作用により、焼入れ時の結晶粒粗大化を防止する。

さらに、C, P, S低減、Ti添加の効果により耐遅れ破壊性改善を図った。第2図に示すように従来のボロン鋼およびSCM435にくらべ、耐遅れ破壊性が優れていることがわかる。

### 2.2 耐遅れ破壊特性に優れた12.9級以上の高強度ボルト用鋼

通常の低合金調質鋼では、引張強さが1200N/mm<sup>2</sup>以上になると遅れ破壊感受性が強くなることが認められている<sup>1)</sup>。そのためJISの「鋼製のボルト・小ねじの機械的性質(JIS B 1051)」には、強度区分12.9として規格化されているものの、耐遅れ破壊特性の観点から、浸りんの規制が設けられたり<sup>7)</sup>、実際の使用時においても、締付け方法や使用環境などを制約している場合が多い。そこで高強度ボルト用鋼材では、以下のような手段で耐遅れ破壊特性の改善を図ることが一般的である<sup>8)</sup>。

#### 1) 不純物元素の低減

不純物P, Sを極力減らすとともに、P, Sの粒界偏析を促すMnを減らすことにより、粒界強化を図る。

#### 2) 結晶粒の微細化

Ti, Nb, Vなどの添加により結晶粒を微細化し、粒界強化を図るとともに鋼材の靱延性を向上させる。

#### 3) 微細炭窒化物の析出

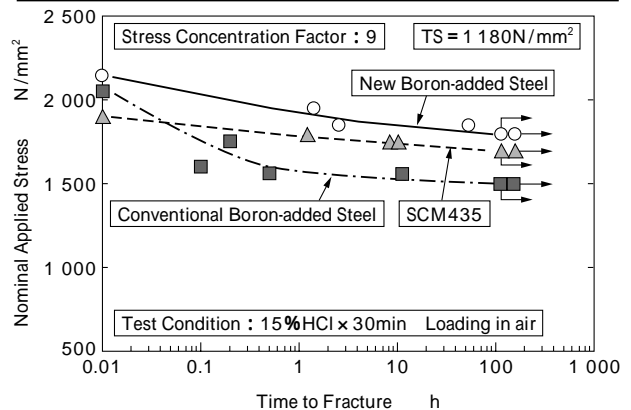
析出硬化型の元素Mo, V, Tiなどを添加し、高温焼戻し処理をおこなうことにより、微細な炭窒化物を析出させる。それらの化合物が、拡散性水素をトラップし、有害な水素を低減する。

本節では以上の観点を考慮にいれ、開発した高強度ボ

第4表 試験材の化学成分組成  
Table 4 Chemical compositions

Steels	mass%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti
KNDS3	0.40	0.06	0.52	0.007	0.005	0.30	1.00	0.62	—	0.050
KNDS4	0.42	0.06	0.53	0.007	0.004	0.54	1.00	0.97	0.070	0.050
SCM440	0.41	0.20	0.72	0.013	0.010	—	1.01	0.18	—	—

Steels	Symbol	Chemical Compositions									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Optimum Amount	Added
New Boron-added Steel	○	0.25	0.08	1.07	0.009	0.006	0.27	-	-	-	-
SCM435	△	0.35	0.24	0.79	0.015	0.022	1.03	0.16	-	-	-
Conventional Boron-added Steel	■	0.26	0.20	1.04	0.017	0.010	0.16	-	Conventional Amount	Added	-



第2図 新ボロン鋼の遅れ破壊試験結果

Fig. 2 Results of delayed fracture of new boron-added steel

ルト用鋼(KNDSシリーズ)について報告する<sup>9)~11)</sup>。

### 2.2.1 化学成分および機械的性質

第4表に開発鋼であるKNDS3, KNDS4および比較鋼としてもちいたSCM440の化学成分を示す。KNDS3はSCM440に対し、Si, Mn, P, Sを低減し、Ni, Mo, Tiを増量または添加した鋼である。KNDS4はさらにKNDS3に対し、Ni, Moを増量し、Vを添加した鋼である。第5表に焼入れ焼戻し処理したときの機械的性質を示す。KNDS3, KNDS4はSCM440にくらべ、同一の焼戻し温度において高い引張強さがえられた。これはMo, V, Tiなどの析出硬化により焼戻し軟化抵抗が増加したことによるものと考えられる。また、オーステナイト結晶粒度はSCM440が18.9μmに対し、KNDS3, KNDS4はTi, Vなどの結晶粒微細化の効果により約8.0μmまで細粒化された。

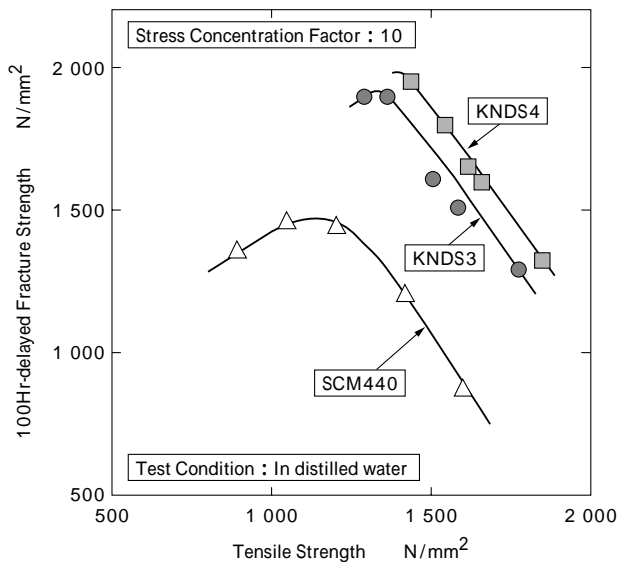
### 2.2.2 耐遅れ破壊特性

第3図にKNDS3, KNDS4およびSCM440における引張強さと水中遅れ破壊強さの関係を示す。同図より遅れ破壊強さが低下し始める臨界の引張強さはSCM440が約1180N/mm<sup>2</sup>であるのに対し、KNDS3で1370N/mm<sup>2</sup>, KNDS4で1420N/mm<sup>2</sup>となり、KNDS3, KNDS4はSCM440にくらべ遅れ破壊強さが高くなっているこ

第5表 試験材の機械的性質

Table 5 Mechanical properties

Steels	Temper	TS N/mm <sup>2</sup>	YS N/mm <sup>2</sup>	YS/TS ratio	Gs μm
	550	1 364	1 319	0.97	
KNDS4	450	1 657	1 590	0.96	8.0
	550	1 544	1 491	0.97	
SCM440	450	1 422	1 314	0.92	18.9
	550	1 205	1 127	0.94	



第3図 KNDS3, KNDS4, SCM440の遅れ破壊特性  
Fig. 3 Delayed fracture resistance of KNDS3, KNDS4, and SCM440

とがわかる。

遅れ破壊試験をおこなったのち、破断した試験材の破壊起点近傍の破面を調査した。写真2に引張強さを約1400 N/mm<sup>2</sup>に焼入れ焼戻し処理したSCM440およびKNDS4の遅れ破壊試験後のSEM破面を示す。SCM440では粒界破壊が観察されたが、KNDS4では粒界破壊は観察されず、全域粒内破壊であった。また、オージェ分析装置を使用し供試鋼を-100の真空中で破壊させた結果、KNDS4は粒内で破断したのに対し、SCM440では粒界破壊を起こし、その粒界表面にP, Cが偏析しているのが観察された。

また、1.章と同じ試験方法によりSCM440およびKNDS4をもちいて限界水素量を測定した。その結果を第4図に示す。SCM440の場合、引張強さが1200N/mm<sup>2</sup>のとき、限界水素量は約0.19ppmであるのに対し、1500 N/mm<sup>2</sup>まで引張強さが上昇すると約0.01ppmまで低下した。引張強さが高くなったことにより水素脆化感受性が高くなり、限界水素量が大幅に低下した。KNDS4の場合、引張強さが1500N/mm<sup>2</sup>においても限界水素量は0.20ppm以上であり、高強度にもかかわらず、SCM440の1200N/mm<sup>2</sup>よりも水素脆化感受性が低い結果となった。

KNDS4の炭化物をTEMにより観察した結果、写真1と同様にKNDS4にも50nm以下の極微細なMo-Ti-V系複合炭化物が多く析出していることが認められた。

このようにKNDS3, KNDS4は従来12.9級強度レベルで使用されているSCM440よりも耐遅れ破壊性が良好であり、とくにKNDS4の引張強さ1500N/mm<sup>2</sup>材は、SCM440の1200N/mm<sup>2</sup>材と同等以上の耐遅れ破壊特性を有していることが明らかになった。

むすび=焼入れ焼戻し鋼の耐遅れ破壊特性に及ぼす合金元素の影響について調査した結果、Ti, V, Mo, Niの添加は限界水素量を高めるのに有効であった。また上記

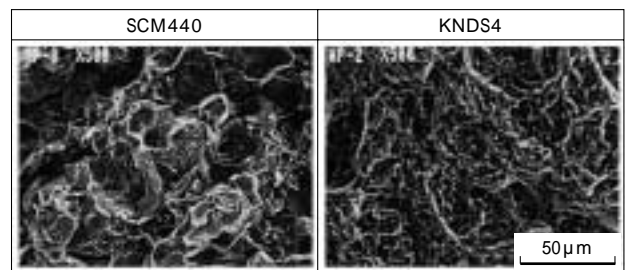
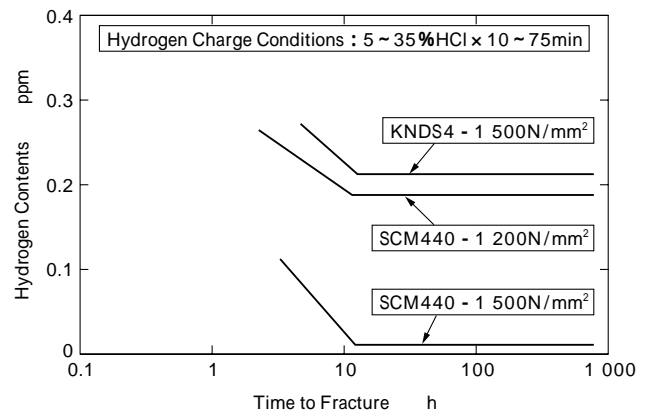


写真2 遅れ破壊試験後のSEM破面  
Photo 2 SEM micrograph of delayed fracture surface (TS=1400N/mm<sup>2</sup>)



第4図 KNDS4およびSCM440の限界水素量  
Fig. 4 Critical hydrogen contents of KNDS4 and SCM440

概念を適用し、開発した新しい10.9級ボルト用ボロン鋼や12.9級以上の高強度ボルト用鋼(KNDSシリーズ)は従来鋼にくらべ、優れた耐遅れ破壊特性を示した。

遅れ破壊に関する研究は、現在も盛んにおこなわれているが<sup>(12),(13)</sup>、いまだ遅れ破壊発生機構が完全に解明されておらず、根本的な解決がなされていないのが実状である。いっぽう、ボルトのサイズダウン、性能アップなどの要望は相変わらず強く、ボルトの高強度化ニーズは今後ますます高まってくると予想される。

今後、遅れ破壊発生機構の解明はもとより、遅れ破壊発生の有無を明確に判断できる評価法を確立し、高強度ボルトが安心して使用できる基準を設けることが必要と考える。

#### 参考文献

- 1) 松山晋作:遅れ破壊,(1989),日刊工業新聞社.
- 2) 並村裕一ほか:CAMP-ISIJ, Vol.9, No.6 (1996), p.1494.
- 3) J. P. Hirth: Met. Trans. Vol.11A, No.6 (1980), p.861.
- 4) C. H. Lorrige: Behavior of Metals at Low Temperature, ASM (1953), p.71.
- 5) 並村裕一:R&D 神戸製鋼所技報, Vol.46, No.2 (1996), p.79.
- 6) 阿南吾郎ほか:R&D 神戸製鋼所技報, Vol.48, No.1 (1998), p.38.
- 7) CH懇談会:線材とその製品, Vol.33, No.6 (1995), p.22.
- 8) 松山晋作:鉄と鋼, Vol.80, No.9 (1994), p.679.
- 9) 長谷川豊文:特殊鋼, Vol.38, No.6 (1989), p.56.
- 10) T. Hasegawa et al: Wire J. Int., Vol.25, No.8 (1992), p.49.
- 11) 並村裕一ほか:CAMP-ISIJ, Vol.7, No.6 (1994), p.1638.
- 12) 日本鉄鋼協会:遅れ破壊解明の新展開,(1997).
- 13) 日本鉄鋼協会:構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究,(1998).