



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I521069 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101148075

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C22C38/50 (2006.01)

C22C38/02 (2006.01)

C21D8/06 (2006.01)

C21D9/52 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/11 日本

2012-003606

(71)申請人：神戶製鋼所股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBESTEEL, LTD.) (JP)

日本

(72)發明人：松本洋介 MATSUMOTO, YOUSUKE (JP)；稻田淳 INADA, ATSUSHI (JP)；千葉政道 CHIBA, MASAMICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-291295A

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

螺栓用鋼、螺栓及螺栓之製造方法

STEEL FOR BOLT, BOLT AND MANUFACTURING METHOD OF BOLT

(57)摘要

為了實現即使是高強度也能發揮優異的耐氫脆化特性的螺栓所使用的螺栓用鋼，其所具有的特徵點為：含有 C：0.30~0.50%、Si：1.0~2.5%、Mn：0.1~1.5%、P：0.015%以下(不包含 0%)、S：0.015%以下(不包含 0%)、Cr：0.15~2.4%、Al：0.010~0.10%及 N：0.001~0.10%，並含有 Cu：0.1~0.50%及 Ni：0.1~1.0%以滿足 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$ ，同時含有 Ti：0.05~0.2%及 V：0.2%以下(包含 0%)以滿足 $[Ti]+[V]：0.085\sim0.30\%$ ，剩餘部分為鐵及無法避免的雜質。

A steel from which a bolt having a high strength and an improved hydrogen embrittlement resistant characteristics can be made is characterized in that the steel includes C: 0.30~0.50%, Si: 1.0~2.5%, Mn: 0.1~1.5%, P: less than 0.015% (excluding 0%), S: less than 0.015% (excluding 0%), Cr: 0.15~2.4%, Al: 0.010~0.10% and N: 0.001~0.10%, as well as Cu: 0.1~0.50% and Ni: 0.1~1.0% so as to satisfy $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$, Ti: 0.05~0.2% and V: less than 0.2% (including 0%) so as to satisfy $[Ti]+[V]: 0.085\sim0.30\%$, and remnants consisting of iron and unavoidable impurities.

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101148075

※申請日：101 年 12 月 18 日

※IPC 分類：

C22C 38/50 (2006.01)

38/02 (2006.01)

C21D 8/06 (2006.01)

9/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

螺栓用鋼、螺栓及螺栓之製造方法

Steel for bolt, bolt and manufacturing method of bolt

二、中文發明摘要：

爲了實現即使是高強度也能發揮優異的耐氫脆化特性的螺栓所使用的螺栓用鋼，其所具有的特徵點爲：含有 C：0.30～0.50%、Si：1.0～2.5%、Mn：0.1～1.5%、P：0.015%以下（不包含 0%）、S：0.015%以下（不包含 0%）、Cr：0.15～2.4%、Al：0.010～0.10%及 N：0.001～0.10%，並含有 Cu：0.1～0.50%及 Ni：0.1～1.0%以滿足 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$ ，同時含有 Ti：0.05～0.2%及 V：0.2%以下（包含 0%）以滿足 $[Ti]+[V]：0.085 \sim 0.30\%$ ，剩餘部分爲鐵及無法避免的雜質。

三、英文發明摘要：

A steel from which a bolt having a high strength and an improved hydrogen embrittlement resistant characteristics can be made is characterized in that the steel includes C: 0.30~0.50%, Si: 1.0~2.5%, Mn: 0.1~1.5%, P: less than 0.015% (excluding 0%), S: less than 0.015% (excluding 0%), Cr: 0.15~2.4%, Al: 0.010~0.10% and N: 0.001~0.10%, as well as Cu: 0.1~0.50% and Ni: 0.1~1.0% so as to satisfy $[\text{Ni}]/[\text{Cu}] \geq 0.5$, Ti: 0.05~0.2% and V: less than 0.2% (including 0%) so as to satisfy $[\text{Ti}]+[\text{V}]: 0.085\sim0.30\%$, and remnants consisting of iron and unavoidable impurities.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種係自動車或各種產業機械等所使用的螺栓、用以實現該螺栓的螺栓用鋼、及該螺栓之製造方法，特別是關於一種即使是高強度也能發揮優異的耐氫脆化特性的高強度螺栓、該螺栓之製造所使用的螺栓用鋼、及該螺栓之製造方法。

【先前技術】

對鐵鋼材料造成應力之後，經過一段時間後所發生的延遲破壞，被認為有各種因素複雜地互相牽扯而發生。所以，其原因難以確定。但是一般而言，在與氫脆化現象有相關性的這點有了共識。另一方面，影響氫脆化現象的因素，大致認為有回火溫度、組織、材料硬度、結晶粒度、各種合金元素的影響等，然而氫脆化的防止手段仍未確立，實際上各種方法只是試誤性地被提出來。

關於提高螺栓的耐氫脆化特性的技術，例如在專利文獻 1～3 中揭示了各種合金元素的調整，以及揭示了藉由此各種合金元素的調整，即使是高強度也可得到耐延遲破壞特性優異的高強度螺栓的要旨。另外，在日本專利文獻 4 中，揭示了藉由將合金鋼淬火之後進行高溫回火，而使微細的合金系化合物大量析出，使此析出物捕捉在鋼中四處活動的氫（擴散性氫），藉此可改善耐氫脆化特性的要旨。

如專利文獻 1～4 所示般，添加多量合金元素的技術，在氫量較少的環境會表現出優異的耐氫脆化特性（耐延遲破壞性），然而被碳化物捕集的氫，會因為環境的溫度變化或鋼材的應力變動而由捕集位（trapping sites）被釋放，因此在氫量多而使氫捕集位全部被消耗的環境或鋼材發生劇烈腐蝕的環境下，氫會由捕集位釋放出來而擴散性氫的量增加，延遲破壞反而變得容易發生。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開昭 60-114551 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 2-267243 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 3-243745 號公報

[專利文獻 4]日本特許第 4031068 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明鑑於如上述般的狀況而完成，其目的在於提供一種，即使是高強度也能發揮優異的耐氫脆化特性的螺栓（特別是即使在氫量的多環境或鋼材發生劇烈腐蝕的環境也能發揮優異的耐氫脆化特性的螺栓）、可用於製造該螺栓的螺栓用鋼、及該螺栓之製造方法。

[用於解決課題之手段]

可解決上述課題的本發明之螺栓用鋼，具有下述特

徵：

含有

C：0.30～0.50%（「質量%」的意思，以下相同）、

Si：1.0～2.5%、

Mn：0.1～1.5%、

P：0.015%以下（不包含0%）、

S：0.015%以下（不包含0%）、

Cr：0.15～2.40%、

Al：0.010～0.10%、及

N：0.001～0.10%；

並含有 Cu：0.1～0.50%及 Ni：0.1～1.0%以滿足
 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$

（前述[Ni]表示鋼中的 Ni 量（質量%），前述[Cu]表示鋼中的 Cu 量（質量%）），

同時含有 Ti：0.05～0.2%及 V：0.2%以下（包含0%）以滿足 $[Ti]+[V]：0.085 \sim 0.30\%$

（前述[Ti]表示鋼中的 Ti 量（質量%），前述[V]表示鋼中的 V 量（質量%）），

剩餘部分為鐵及無法避免的雜質。

前述螺栓用鋼亦可進一步含有 Mo：0.1%以下（不包含0%）。

本發明亦包括一種螺栓，其係具有下述特徵：

具有前述化學成分，

螺栓軸部之沃斯田體結晶粒度號數為 9.0 以上，

表示螺栓軸部之沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的比例之 G 值 (%) 滿足下述式 (1) :

$$G \text{ 值} : (L/L_0) \times 100 \leq 60 \quad \cdots (1)$$

(式 (1) 之中 ,

L : 表示沃斯田體結晶粒界上析出的厚度 50nm 以上的碳化物的合計長度、

L₀ : 表示沃斯田體結晶粒界的長度) 。

前述螺栓在前述螺栓軸部表面具有含有 Si 及 Cu 的 Fe 氧化層, 該氧化層的厚度係以 2.0 ~ 100nm 為佳。另外, 前述螺栓的拉伸強度係以 1400MPa 以上為佳。

本發明進一步還包含一種螺栓之製造方法, 該製造方法係具有下述特徵:

使用具有前述化學成分的鋼, 在加熱至 1050℃ 以上之後進行熱壓延, 且將完工壓延溫度定為 1000℃ 以下, 進一步在螺栓成形後進行的淬火回火之中, 在 400℃ 以上、以下述式 (2) 所示的 T℃ 以下的溫度進行回火:

$$T (^\circ \text{C}) = 68.2 \text{Ln}[\text{Si}] + 480 \quad \cdots (2)$$

(式 (2) 之中, Ln 表示自然對數, [Si] 表示鋼中的 Si 量 (質量 %)) 。

在製造前述具有 Fe 氧化層的螺栓時, 前述回火係以使用螺栓軸部表面的 Fe 氧化層被抑制在 0 ~ 100nm 的螺栓, 並將氣體環境定為氧濃度為 10ppm (體積基準) 以下的惰性氣體環境為佳。

[發明之效果]

依據本發明，藉由適當地控制鋼的化學成分並且適當地調整製造條件，可提高成為延遲破壞的起點的沃斯田體結晶粒界的強度，且減低碳化物等的氫捕集位，因此可實現一種高強度螺栓，無論在氫量較少的環境下或是在氫量多而使氫捕集位全部消耗的環境下，都能發揮出優異的耐氫脆化特性。

進一步藉由適當地調整製造條件，可在螺栓的表面形成可抑制氫的侵入的緻密的 Fe 氧化層，因此可實現即使在嚴苛的腐蝕環境下也能發揮出優異的耐氫脆化特性的螺栓。

另外，本發明之螺栓用鋼的熱間延性或冷間加工性（冷間鍛造性，特別是螺栓壓造性）優異，因此可生產性良好地製造上述螺栓。

【實施方式】

本發明人針對高強度螺栓的延遲破壞現象的主要原因之一的氫脆化現象，對於各種合金成分的含量或鋼材的組織，尤其是以往被認為有效使氫無害化的碳氮化物所產生的氫捕集位的效果進行重新檢驗。結果判明了碳氮化物造成的氫捕集位雖然確實有將氫脆化的主要原因的擴散性氫加以固定而使其無害化的效果，然而如前述般，被固定於這些氫捕集位的氫，會因為鋼材的溫度變化或所受到的應力發生變動而容易由捕集位釋放出來，再度成為擴散性

氫，成為引起氫脆化的原因。另外還確認了由氫捕集位釋放出的氫的周圍如果有其他的氫捕集位，則會再度被固定而無害化，然而在氫量多的環境下，鋼中的氫捕集位成為飽和狀態，所釋放出的氫不會再被固定，因此容易引起氫脆化。

於是，本發明人針對即使在像是鋼中的氫捕集位成為飽和狀態這樣氫量多的環境也能提升耐氫脆化特性的方法潛心反覆研究。結果判明了在上述環境下，沃斯田體結晶粒界（以下會有簡稱為「結晶粒界」的情形）會成為氫脆化的起點，而提高沃斯田體結晶粒界的強度是最有效的手段。另外，關於提高沃斯田體結晶粒界的強度的方法，以往是採用提高回火溫度而將結晶粒界上析出的碳化物分開的手段，然而在本發明中，發現了盡可能不使碳化物在沃斯田體結晶粒界上析出是有效的，並且為了達到此目的，在螺栓成形後進行淬火回火時，在較低溫的區域進行回火最為有效。

此外，一般而言，若前述回火溫度未達 400°C ，則降伏應力與拉伸強度的比（降伏比）降低，而難以提高螺栓締結時的軸力，此外還會有弛緩特性亦降低的顧慮。於是，前提是將回火溫度定為 400°C 以上，針對即使回火溫度為 400°C 以上，在沃斯田體結晶粒界也不易有碳化鐵等的碳化物析出的鋼的成分組成進行檢討。

其結果，發現如果添加 1.0% 以上的 Si，即可使碳化物的析出溫度移至高溫側。這被推測是因為在固溶於淬火

後的鐵中的碳的周圍有 Si 存在，在回火時碳的擴散會受到阻礙，碳化物變得不易析出。以這種方式，在本發明中，藉由含有一定量以上的 Si，能夠使碳化物的析出溫度移至高溫側。其結果，在本發明中，設定在 400℃ 以上進行回火可達成高降伏比，並且在如後述式（2）般由鋼中的 Si 量決定的回火溫度以下進行回火，藉此碳化物在沃斯田體結晶粒界上的析出會受到抑制，可提升耐氫脆化特性。

特別是藉由抑制碳化物的析出， ϵ 碳化物或 η 碳化物等的過渡碳化物會安定化，該等過渡碳化物亦具有遲延鋼中的氫擴散的效果，因此本發明之螺栓，亦具有藉由氫滲透測試所求得氫的表觀擴散係數低達 $9.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 以下的特徵。前述氫擴散係數低，氫在沃斯田體結晶粒界的累積為緩慢的，此現象被認為亦有提升耐氫脆化特性的作用。

在本發明中，如上述般，盡可能抑制碳化物在沃斯田體結晶粒界上析出。詳細而言，螺栓軸部之表示沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的比例之 G 值 $[(L/L_0) \times 100]$ (%) 滿足下述式（1）：

$$(L/L_0) \times 100 \leq 60 \quad \cdots (1)$$

（式（1）之中，

L：表示沃斯田體結晶粒界上析出的厚度 50nm 以上的碳化物的合計長度，

L_0 ：表示沃斯田體結晶粒界的長度）。

亦即，本發明之螺栓中，在沃斯田體結晶粒界並不存在球狀碳化物或膜狀碳化物，或者即使前述碳化物存在，其相對於結晶粒界的長度也被抑制在 60% 以下。另外，即使是在結晶粒界上存在前述碳化物的情況，碳化物的厚度（與結晶粒界垂直方向的長度）為 50nm 以下時，對耐氫脆化特性的不良影響程度低，因此可忽視。上述 G 值宜為 45% 以下，較佳為 35% 以下。由於沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的量愈少愈好，因此下限並未受到特別限定，而通常約為 5% 以上。

另外，本發明之螺栓，其螺栓軸部的沃斯田體結晶粒度號數為 9.0 以上。藉由使沃斯田體結晶粒微細化，韌性會提升，可提升耐氫脆化特性及降伏比。該沃斯田體結晶粒度號數宜為 9.5 以上，較佳為 10.0 以上。該沃斯田體結晶粒度號數愈大愈好，其上限並未受到特別限定，而通常為 15 以下。

此外，本發明人為了提升嚴苛的腐蝕環境下的耐氫脆化特性，發現只要控制在螺栓製造時的淬火回火步驟所產生的螺栓表層部的氧化層的種類與厚度即可。這是因為上述氧化層的種類與厚度顯著影響氫侵入至鋼中的侵入特性。具體而言，判明了上述螺栓表層部的氧化層係含有 Si 及 Cu 且厚度為 2.0~100nm 的 Fe 氧化層為耐蝕性優異的緻密的層，具有非常高的抑制氫侵入至鋼中的效果。

以下針對本發明之 Fe 氧化層作說明。本發明之 Fe 氧化層係含有 Si 及 Cu，主要含有 $(\text{Fe} \cdot \text{Si})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_3\text{O}_4$

等（此外，Cu 被認為主要單獨存在於 Fe 氧化層內）。另外，本發明之 Fe 氧化層所含有的 Si、Cu 量，可使得在藉由 EDX（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）進行分析時，在加速電壓 20kV 下的 Si、Cu 的光譜能夠與雜訊成分明顯區別。

本發明之 Fe 氧化層為緻密的層，且具有抑制氫侵入的作用。為了充分發揮出此作用，上述氧化層的厚度係以 2.0nm 以上為佳。較佳為 5nm 以上，更佳為 10nm 以上。本發明所關連之緻密的 Fe 氧化層為非常薄的層，其上限為 100nm 以下。

接下來針對本發明所關連之螺栓用鋼（螺栓）的化學成分組成作敘述。

C：0.30～0.50%

C 是為了確保鋼的拉伸強度而必須添加。為了確保高強度（特別是拉伸強度 1400MPa 以上），將 C 量定為 0.30%以上。C 量宜為 0.35%以上，較佳為 0.39%以上。另一方面，若 C 量過剩，則導致韌性的降低，並且在沃斯田體結晶粒界容易產生碳化物，粒界強度會降低，耐氫脆化特性劣化。甚至冷間加工性（冷間鍛造性，特別是螺栓壓造性）也會降低。另外，在腐蝕環境下，若 C 量過剩，則耐蝕性惡化。於是將 C 量定為 0.50%以下。C 量宜為 0.48%以下，較佳為 0.45%以下。

Si：1.0～2.5%

Si 為溶製時作為脫酸劑的作用，同時作為使鋼強化的

固溶元素所必要的元素。此外在本發明中，如上述般，是用來抑制碳化物在沃斯田體結晶粒界上析出，提高該結晶粒界的強度，並且使過渡碳化物安定化，降低鋼中的氫擴散係數的重要元素。爲了發揮出這種作用，將 Si 量定爲 1.0% 以上。Si 量宜爲 1.2% 以上，較佳爲 1.5% 以上。另一方面，若 Si 量過剩，則鋼材的冷間加工性降低，並且助長淬火時的粒界氧化，而使耐氫脆化特性降低。於是將 Si 量定爲 2.5% 以下。Si 量宜爲 2.3% 以下，較佳爲 2.0% 以下。

Mn：0.1～1.5%

Mn 爲提升淬火性的元素，對於達成高強度化而言是重要的元素。另外，Mn 容易與 S 形成化合物，因此藉由添加至一定以上也會有抑制 FeS 生成的效果，該 FeS 會在結晶粒界析出而導致粒界強度降低。爲了有效地發揮出這種作用，將 Mn 量定爲 0.1% 以上。Mn 量宜爲 0.13% 以上，較佳爲 0.15% 以上。另一方面，若 Mn 量過剩，則會助長 MnS 的偏析至粒界，粒界強度降低，耐氫脆化特性降低。於是將 Mn 量定爲 1.5% 以下。Mn 量宜爲 1.0% 以下，較佳爲 0.5% 以下。

P：0.015% 以下（不包含 0%）

P 會引起粒界偏析，使粒界強度降低，而使耐氫脆化特性降低。於是將 P 量定爲 0.015% 以下。P 量宜爲 0.010% 以下，較佳爲 0.008% 以下。P 量愈少愈好，然而會導致鋼材的製造成本增加，因此難以定爲 0%，可容許殘

存 0.001% 左右。

S：0.015% 以下（不包含 0%）

S 為形成硫化物（ MnS ）的元素。若 S 量過剩，則前述 MnS 會形成粗大的 MnS ，此粗大的 MnS 會成為應力集中的場所，而導致耐氫脆化特性的降低。於是將 S 量定在 0.015% 以下。S 量宜為 0.010% 以下，較佳為 0.005% 以下。S 與 P 同樣地愈少愈好，然而導致鋼材的製造成本增加，因此難以定為 0%，可容許殘存 0.001% 左右。

Cr：0.15 ~ 2.4%

Cr 在球狀化燒鈍時會成為形成球狀碳化物的核，可促進軟化，因此對於提升冷間鍛造性（特別是螺栓壓造性）而言是重要的元素。另外也是有助於提升在腐蝕環境下的鋼的耐蝕性的元素。為了有效地發揮這種作用，Cr 量定在 0.15% 以上。Cr 量宜為 0.5% 以上，較佳為 0.8% 以上。另一方面，若 Cr 量過剩，則形成粗大的碳氮化物，韌性劣化，其結果，耐氫脆化特性劣化。於是將 Cr 量定為 2.4% 以下。Cr 量宜為 1.5% 以下，較佳為 1.3% 以下，更佳為 1.2% 以下。

Al：0.010 ~ 0.10%

Al 與 Si 同樣地，在溶製時可發揮脫酸劑的機能，同時與鋼中的 N 結合而產生 AlN ，藉此可抑制結晶粒成長，就結果而言，藉由結晶粒的微細化，可提升耐氫脆化特性的元素。所以必須將 Al 量定為 0.010% 以上，較佳為 0.015% 以上。另一方面，若 Al 量過剩，則產生 Al_2O_3 等

的氧化物系夾雜物，而成爲應力集中源，使耐氫脆化特性降低。另外還會產生粗大的 AlN ，而無法達成結晶粒的微細化，韌性降低，耐氫脆化特性也會降低。於是將 Al 量定爲 0.10% 以下。 Al 量宜爲 0.07% 以下，較佳爲 0.05% 以下。

N ：0.001 ~ 0.10%

N 會形成氮化物而使結晶粒微細化，進一步而言是提升耐氫脆化特性的元素。爲了有效地發揮出這種作用，必須將 N 量定爲 0.001% 以上，較佳爲 0.002% 以上，更佳爲 0.004% 以上。另一方面，若 N 量過剩，則固溶於鋼中的 N 量增加，而使冷間加工性及耐氫脆化特性降低。所以將 N 量定爲 0.015% 以下。 N 量宜爲 0.007% 以下，較佳爲 0.006% 以下。

含有 Cu ：0.1 ~ 0.50% 及 Ni ：0.1 ~ 1.0% 且 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$

Cu 係有效確保在過渡碳化物析出的低溫回火時之強度的元素。另外還可提升在腐蝕環境下的鋼的耐蝕性。爲了有效地發揮這種作用， Cu 量定在 0.1% 以上。 Cu 量宜爲 0.15% 以上，較佳爲 0.20% 以上。另一方面，若 Cu 量過剩，則前述效果飽和，同時熱間延性降低，鋼的生產性降低。另外，導致冷間加工性的降低或韌性的降低、耐氫脆化特性的降低。甚至，螺栓加工時的鋼材硬度增加，而造成金屬模具壽命的降低。於是，將 Cu 量定爲 0.50% 以下。 Cu 量宜爲 0.4% 以下，較佳爲 0.3% 以下。

Ni 與 Cu 同樣地，為有效確保在過渡碳化物析出的低溫回火時之強度的元素。另外還有提高韌性的作用，以及彌補 Cu 增量導致的熱間延性降低的作用。進一步還可提升在腐蝕環境下的鋼的耐蝕性。為了有效地發揮這些作用，將 Ni 量定為 0.1% 以上。Ni 量宜為 0.30% 以上，較佳為 0.35% 以上。另一方面，即使 Ni 量過剩，上述效果也已達飽和，然而會導致製造成本的增加，因此將 Ni 量定為 1.0% 以下。Ni 量宜為 0.6% 以下，較佳為 0.45% 以下。

進一步使 Cu 量與 Ni 量分別滿足前述範圍，同時使 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$ （前述 [Ni] 表示鋼中的 Ni 量（質量%），前述 [Cu] 表示鋼中的 Cu 量（質量%））。藉由添加相對於 Cu 量為既定量以上的 Ni 量，如上述般，可彌補 Cu 增量導致的熱間延性的降低。 $[Ni]/[Cu]$ 宜為 1.0 以上，較佳為 1.5 以上。

含有 Ti：0.05～0.2% 及 V：0.2% 以下（包含 0%），且 $[Ti] + [V] : 0.085 \sim 0.30\%$

Ti 及 V 任一者皆會產生微細的碳化物，而為具有藉由使結晶粒微細化以提升韌性的效果的元素。為了有效地發揮出這樣的效果，將 Ti 量定為 0.05% 以上。Ti 量宜為 0.060% 以上，較佳為 0.065% 以上。另外，V 量宜為 0.1% 以上，較佳為 0.14% 以上。另一方面，若過量含有 Ti 及 V 的任一者，則會形成粗大的碳氮化物，冷間鍛造性（特別是螺栓壓造性）劣化。另外，若過量含有 Ti 及 V 的任一者，則氫捕集位會增加，鋼中的氫量增加，因為溫度變化

或應力變動等而使氫由捕集位釋放出來時，容易發生氫脆化。所以，在本發明中，將 Ti 及 V 的上限各定為 0.2% 以下。Ti 量宜為 0.15% 以下，較佳為 0.1% 以下。另外，V 量宜為 0.18% 以下，較佳為 0.17% 以下。進一步為了有效地發揮出 Ti 與 V 的結晶粒微細化的效果，在本發明中，將 Ti 量與 V 量的合計量 ($[Ti]+[V]$) 定為 0.085% 以上。宜為 0.1% 以上，較佳為 0.2% 以上。另一方面，為了減低由 Ti 與 V 所產生的氫捕集位的效果，將前述 Ti 量與 V 量的合計量 ($[Ti]+[V]$) 定為 0.30% 以下。宜為 0.26% 以下，較佳為 0.24% 以下。此外，Ti 的結晶粒微細化效果會大於 V，因此在本發明中只有 Ti 是必須的。

本發明所關連之螺栓用鋼（螺栓）的基本成分如上述般，剩餘部分實質上為鐵。但是，因為原料、資材、製造設備等狀況而在鋼中含有無法避免混入的雜質是當然容許的。本發明所關連之螺栓用鋼亦可因應必要含有下述 Mo。

Mo：0.1% 以下（不包含 0%）

Mo 為提升淬火性的元素，且為有效達成高強度的元素。另外還具有粒界氧化抑制效果，因此對於如本發明般 Si 的添加量多的鋼材而言為有效的元素。為了有效地發揮這種效果，Mo 含量係以 0.01% 以上為佳，較佳為 0.03% 以上。另一方面，若 Mo 量過剩，則造成鋼材成本及螺栓的製造成本的增加，因此 Mo 量係以定為 0.1% 以下為佳，較佳為 0.08% 以下，更佳為 0.07% 以下。

本發明之螺栓，可藉由將具有上述化學成分的鋼依照通常的溶製法進行溶製，鑄造、熱壓延、伸線之後，進行球狀化燒鈍等的軟質化處理，在除銹與完工伸線之後，藉由冷間壓造或冷間鍛造等進行螺栓成型，進一步實施淬火回火處理來製造。藉由使用具有上述化學成分組成的鋼材，可得到高強度與耐氫脆化特性優異的螺栓，而為了得到即使是高強度，耐氫脆化特性更優異的螺栓，重要的是在上述一連串的步驟中，適當地控制熱壓延與淬火回火處理的條件而進行製造。另外，控制淬火條件亦為適合。以下針對螺栓用鋼及螺栓之製造方法作說明。

為了減少沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物，必須在淬火時使碳化物充分固溶，而為了達到此目的，必須使原組織的碳化物均勻地析出。原組織一般而言為球狀化組織，而為了使球狀化組織中的碳化物均勻地分散，重要的是適當地控制熱壓延前的加熱溫度（鋼坯的再加熱溫度）及熱壓延條件，以使成為球狀化碳化物的核的 Cr、Ti、V 等的碳化物微細地析出、或增加沃斯田體結晶粒界的三重點（3 個沃斯田體結晶粒相接的點）的數目，亦即使沃斯田體結晶粒微細化。

首先，必須將熱壓延前的加熱溫度（鋼坯的再加熱溫度）定為 1050℃ 以上，使 Cr、Ti、V 等固溶於沃斯田體域。若該加熱溫度低，則 Cr、Ti、V 等不會在沃斯田體中充分固溶，因此難以藉由熱壓延使微細的碳化物析出。另外，後續的球狀化燒鈍變得不足，冷間加工性降低。上述

加熱溫度宜定為 1100°C 以上，較佳為 1150°C 以上。此外，製造成本的觀點看來上限溫度為 1300°C 左右。

接下來，在熱壓延中，為了使沃斯田體結晶粒微細化，必須降低完工壓延溫度。另外，藉由降低完工壓延溫度，在鋼材亦可殘留有形變，因此可使球狀化碳化物較均勻地分散。從這樣的觀點看來，完工壓延溫度的上限有必要定為 1000°C 。在超過 1000°C 的溫度下，沃斯田體結晶粒粗大化，且形變也不會殘留，因此球狀化碳化物的分散變得不均勻。完工壓延溫度宜為 950°C 以下，較佳為 900°C 以下。然而，若完工壓延溫度過低，則會有壓延荷重增加，或表面瑕疵的發生增加的情形，而並不實際，因此其下限係以定為 700°C 為佳。此處，完工壓延溫度是指在最終壓延路徑前或壓延輥群前能夠以放射溫度計所測得的表面平均溫度。

接下來針對淬火回火處理的條件依照步驟的順序作敘述。首先，淬火時的加熱溫度係以定在 $860\sim 930^{\circ}\text{C}$ 為佳。若淬火時的加熱溫度過低，則藉由熱壓延或軟質化處理所產生的碳化物不會充分固溶，因此強度降低，同時，在沃斯田體結晶粒界中有粗大的碳化物殘留的情況，會成為氫脆化的起點，因此耐氫脆化特性劣化。較佳的加熱溫度為 880°C 以上，更佳為 890°C 以上。另一方面，若淬火溫度過高，則結晶粒粗大化，耐氫脆化特性降低。較佳為 920°C 以下，更佳為 910°C 以下。

淬火時的氣體環境並未受到特別限定，而從製造成本

的觀點看來，希望在通常的大氣環境進行處理。

此外，在後述回火步驟中，藉由在螺栓軸部的表層形成緻密的 Fe 氧化層以提升耐蝕性的情況，重要的是達到回火前的螺栓軸部不存在 Fe 氧化層或者即使存在 Fe 氧化層也被抑制在 100nm 以下的狀態。這是因為若在回火前存在超過 100nm 這樣的疏鬆的 Fe 氧化層，則在回火時會妨礙本發明之緻密的氧化層的形成。在淬火時，為了抑制上述 Fe 氧化層的形成，例如可將淬火時的氣體環境設定為不會形成疏鬆的 Fe 氧化層的條件，亦即氧濃度降低的惰性氣體環境。

此外，在大氣環境下進行淬火的情況下，會形成疏鬆的氧化層，而此情況只要將所形成的疏鬆的氧化層除去即可。除去疏鬆的氧化層的方法並未受到特別限定，可利用例如酸洗或機械的方式除去。另外，加熱方法並未受到特別限定，亦可藉由通常的電爐・瓦斯爐來實施，或可藉由高頻加熱來實施。

在回火時，回火溫度定為 400℃ 以上，下述式 (2) 所示的 T℃ 以下。

$$T (\text{℃}) = 68.2 \text{Ln}[\text{Si}] + 480 \quad \cdots (2)$$

(式 (2) 之中，Ln 表示自然對數，[Si] 表示鋼中的 Si 量 (質量%))。

回火時的碳化物的析出溫度會依照鋼中 Si 量而變，由 $(68.2 \text{Ln}[\text{Si}] + 480)$ ℃ 所表示。若高於此溫度，則因為碳化物在結晶粒界上析出，粒界強度的降低，耐氫脆化特

性劣化。所以，回火是在 $(68.2\text{Ln}[\text{Si}]+480)$ °C 以下的溫度進行。宜為 $(T-20)$ °C 以下，亦即 $(68.2\text{Ln}[\text{Si}]+460)$ °C 以下，較佳為 $(T-40)$ °C 以下，亦即 $(68.2\text{Ln}[\text{Si}]+440)$ °C 以下。另一方面，若回火溫度過低，則如前述般，降伏比會降低，變得難以將螺栓以高軸力締結。因此在 400 °C 以上進行回火處理。宜為 420 °C 以上，較佳為 425 °C 以上。

回火時的氣體環境亦並未受到特別限定，而從製造成本的觀點看來，希望在通常的大氣環境進行處理。但是，藉由形成緻密的 Fe 氧化層來提升耐蝕性的情況，只要將氣體環境設定為氧濃度為 10ppm（體積基準）以下的惰性氣體環境即可。若在氧濃度超過 10ppm 的氣體環境下進行回火，則會形成疏鬆的氧化層。惰性氣體可使用例如 N_2 或氬等。關於加熱方法並未受到特別限定，可藉由通常的電爐・瓦斯爐來實施，或可藉由高頻加熱來實施。

另外，淬火回火的其他條件可考慮上述溫度範圍而適當地設定，例如可由以下的範圍來選擇。

[淬火條件]

加熱後的保持時間：5 分鐘以上（較佳為 15 分鐘以上）、60 分鐘以下（較佳為 30 分鐘以下）

冷卻條件：油冷或水冷

[回火條件]

加熱後的保持時間：10 分鐘以上（較佳為 20 分鐘以上）、90 分鐘以下（較佳為 45 分鐘以下）

冷卻條件：油冷或水冷

本發明之螺栓尤其是具有拉伸強度為 1400MPa 以上的高強度，如此一來，即使是高強度也能發揮優異的耐氫脆化特性。

[實施例]

以下列舉實施例對本發明作較具體的說明，而本發明根本不受下述實施例所限制，理所當然地可在符合前或後述趣旨的範圍適當地加上變更而實施，該等任一者皆包括在本發明之技術範圍內。

[實施例 1]

在實施例 1 中，對於在陰極極化環境調查耐氫脆化特性的結果作說明。

將表 1 所示的化學成分（剩餘部分為鐵及無法避免的雜質）的鋼依照通常的溶製法溶製鑄造之後，以表 2 及表 3 所示的條件進行熱壓延，而得到 $\phi 14\text{mm}$ 的壓延材。將前述壓延材除銹・被膜處理後，實施伸線・球狀化燒鈍，進一步進行除銹・被膜處理後，實施完工伸線。由所得到的鋼線，使用零件成型機（阪村機械製作所製：NBP550），以冷間壓造製作出 M12×1.25P、長度 200mmL

的凸緣螺栓，藉由凸緣部的破裂的有無，對於螺栓壓造性（冷間壓造性）進行評估（在下述表 2 及表 3 之中，在凸緣部有破裂的情況表示螺栓壓造性為「×」，凸緣部沒有破裂的情況表示螺栓壓造性為「○」）。然後，使用下述表 2 或表 3 所示的條件實施淬火回火。關於其他淬火回火條件設定為淬火的加熱時間：30 分鐘、淬火的爐內氣體環境：大氣、淬火的冷卻條件：油冷（70℃）、回火的加熱時間：45 分鐘、回火的爐內氣體環境：大氣、回火的冷卻條件：油冷（25℃）。

【表 1】

鋼材 No.	化學成分 [mass%] 剩餘部分為鐵及無法避免的雜質													Ni/Cu	Ti+V
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N		
A1	0.41	1.76	0.17	0.004	0.002	0.27	0.43	1.10	—	0.159	0.067	0.024	0.0044	1.59	0.226
A2	0.38	1.75	0.16	0.012	0.007	0.21	0.51	1.07	—	0.167	0.066	0.020	0.0048	2.43	0.233
A3	0.36	1.71	0.15	0.009	0.008	0.21	0.47	1.04	—	0.156	0.063	0.020	0.0045	2.24	0.219
A4	0.47	1.75	0.18	0.002	0.006	0.27	0.49	1.14	—	0.159	0.073	0.017	0.0023	1.81	0.232
A5	0.43	1.69	0.18	0.005	0.004	0.25	0.41	1.01	0.05	0.151	0.070	0.023	0.0042	1.64	0.221
A6	0.47	1.98	0.76	0.006	0.003	0.17	0.29	0.19	—	0.144	0.080	0.021	0.0055	1.71	0.224
A7	0.42	2.12	1.04	0.011	0.005	0.23	0.26	0.41	—	—	0.089	0.021	0.0055	1.13	0.089
A8	0.33	1.12	0.15	0.010	0.010	0.13	0.25	0.75	0.07	0.175	0.058	0.025	0.0049	1.92	0.233
A9	0.44	1.99	0.45	0.006	0.003	0.20	0.25	0.64	—	—	0.105	0.020	0.0041	1.25	0.105
E1	0.35	0.19	0.66	0.010	0.009	0.01	0.03	1.04	0.17	0.009	0.006	0.026	0.0034	3.00	0.015
E2	0.39	0.05	0.45	0.005	0.005	0.01	0.55	1.00	1.00	0.070	0.050	0.038	0.0051	55.00	0.120
E3	0.27	1.78	0.16	0.002	0.006	0.29	0.47	1.12	—	0.157	0.072	0.019	0.0033	1.62	0.229
E4	0.39	0.11	0.18	0.008	0.011	0.26	0.47	1.11	—	0.166	0.061	0.023	0.0030	1.81	0.227
E5	0.38	1.75	0.04	0.005	0.013	0.24	0.39	1.12	—	0.168	0.070	0.022	0.0034	1.63	0.238
E6	0.37	1.73	1.55	0.003	0.006	0.25	0.46	1.07	—	0.164	0.071	0.023	0.0045	1.84	0.235
E7	0.32	1.73	0.15	0.003	0.006	0.03	0.46	1.09	—	0.162	0.072	0.026	0.0036	15.33	0.234
E8	0.37	1.77	0.16	0.001	0.006	0.53	0.40	1.08	—	0.156	0.073	0.019	0.0030	0.85	0.229
E9	0.38	1.76	0.15	0.001	0.006	0.40	0.12	1.10	—	0.166	0.075	0.022	0.0038	0.30	0.241
E10	0.37	1.74	0.16	0.005	0.006	0.28	0.42	0.05	—	0.165	0.069	0.025	0.0038	1.50	0.234
E11	0.37	1.75	0.15	0.002	0.006	0.29	0.45	2.46	—	0.157	0.072	0.024	0.0042	1.55	0.229
E12	0.38	1.74	0.16	0.005	0.005	0.27	0.45	1.09	—	0.231	0.052	0.026	0.0045	1.67	0.283
E13	0.38	1.75	0.17	0.006	0.006	0.26	0.44	1.12	—	0.165	0.185	0.021	0.0047	1.69	0.350
E14	0.38	1.75	0.16	0.006	0.004	0.25	0.45	1.05	—	0.165	0.065	0.200	0.0055	1.80	0.230
E15	0.38	1.74	0.17	0.005	0.006	0.27	0.46	1.11	—	0.166	0.067	0.004	0.0170	1.70	0.233

對於進行淬火回火的螺栓依照以下的要領，進行軸部的沃斯田體結晶粒度、拉伸強度、及降伏比的測定、沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的觀察，以及氫擴散係數的測定及耐氫脆化特性的評估。

（1）沃斯田體結晶粒度的測定

將螺栓的軸部往橫切面（與螺栓的軸垂直的截面，以下相同）切斷後，對於 $D/4$ 位置（ D 為軸部的直徑）的任意的 0.039mm^2 的區域以光學顯微鏡進行觀察（倍率：400 倍），依據 JIS G0551 測定結晶粒度號數。針對 4 個視野進行測定，將這些平均值定為沃斯田體結晶粒度。

（2）拉伸強度及降伏比的測定

螺栓的拉伸強度是依據 JIS B1051 進行拉伸測試而求得。另外，降伏比可藉由將 0.2% 耐力除以拉伸強度而求得。

（3）在沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的觀察

以上述拉伸測試所得到的拉伸強度為 1400MPa 以上且降伏比為 0.90 以上者為對象，觀察沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物。此外，表 3 中的 No.15 與 No.19 為拉伸強度未達 1400MPa 的例子，而亦觀察此沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物以作為參考。

關於沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物，將上述螺栓

的軸部往橫切面切斷後，藉由聚焦離子束加工裝置（FIB：Focused Ion Beam Process、日立製作所製；FB-2000A）製作出薄膜測試片，使用穿透式電子顯微鏡（日立製作所製，JEMS-2100F），以 15 萬倍的倍率拍攝沃斯田體結晶粒界，每個試樣拍攝 3 張，藉由影像解析計算出結晶粒界上析出的碳化物的長度與厚度（厚度為與沃斯田體結晶粒界垂直方向的長度）。然後，藉由將沃斯田體結晶粒界上析出的厚度 50nm 以上的碳化物的長度（ L ）除以沃斯田體結晶粒界的長度（ L_0 ），以百分率表示，而求得沃斯田體粒界上的碳化物的占有率（ G 值），將 3 張照片的平均值記載於表 2 及表 3。但是， L_0 為所取得的影像所含有的全部的沃斯田體結晶粒界的長度總和， L 為所取得的影像所含有的全部的「沃斯田體結晶粒界上析出的厚度 50nm 以上的碳化物」的長度總和。

（4）氫擴散係數的測定

氫擴散係數是將上述螺栓的軸部往橫切面切斷後，實施機械研磨，然後實施電解研磨，加工成厚度 0.1mm 的薄板材之後，藉由電化學的氫滲透測試作測定。具體而言，以板材的兩個表面作為氫產生/氫吸引面，對於藉由酸溶液的電解所產生的氫原子滲透板材的速度（逐時變化）進行評估。滲透氫流束的偵測是藉由氫吸引面・鹼溶液中的氧化電流的測定。測試是在室溫條件下實施，並且藉由取得氫產生～定常滲透（Build Up）、氫停止產生～氫停止

滲透 (Decay) 的各過程曲線 3 次，擴散係數是利用擴散方程式的理論解而將測定結果曲線擬合。將所得到的 Build Up、Decay 各 3 次，合計 6 次的測定結果取平均，定為氫擴散係數。此外，將實驗所使用的溶液、電解條件、測試面積揭示如下：

測試液：	氫偵測側	1N-NaOH
	氫發生側	0.5mol/L H ₂ SO ₄ +0.01mol/L KSCN
電解條件：	氫偵測側	150mV vs Ag/AgCl
	氫發生側	Build Up 5mA/cm ² 、Decay 1mA/cm ²
測試面積：		0.18cm ²

(5) 耐氫脆化特性的評估

耐氫脆化特性的評估是在上述螺栓的軸部藉由機械加工製作出應力集中係數成為 3 的刻痕，對於刻痕的底面施加 1500MPa 的固定荷重之後，立刻在刻痕部實施陰極極化。另外，最初的 3 小時是在室溫 (25℃) 實施測試，接下來的 3 小時以加熱器將溶液部加熱而在 50℃ 下實施測試，然後每 3 小時反覆在室溫與 50℃ 實施測試。藉由測定破裂發生為止的時間對於結果作評估，破裂並未發生的情況則是在 120 小時停止測試。測試結果，將破裂發生為止的時間除以 120，將此值定為耐氫脆化值，將此耐氫脆化值為 0.60 以上的情況評為耐氫脆化特性優異。此外，實

驗所使用的溶液、電解條件如以下所述。

測試液： $\text{pH}3\text{-H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{mol/L KSCN}$

電解電流密度： 0.01mA/cm^2

將這些結果揭示於表 2 及表 3。

【表 2】

實驗 No.	鋼材 No.	再加熱 溫度 (°C)	完工 壓延溫度 (°C)	淬火 溫度 (°C)	T 值 (°C)	回火 溫度 (°C)	γ 結晶 粒度 號數	G 值 (%)	拉伸 強度 (MPa)	降伏比	氮擴散 係數× (cm ² /s)	耐氮 脆化值	結果		
													螺栓 壓造性	機械 特性	耐氮 脆化特性
1	A1	1100	930	910	519	500	10.8	41.2	1423	0.96	8.03E-07	0.65	○	○	○
2	A1	1100	930	910	519	450	10.8	25.8	1547	0.94	3.84E-07	0.79	○	○	○
3	A1	1100	930	910	519	400	10.8	8.1	1754	0.93	3.71E-07	1.00	○	○	○
4	A2	1100	930	910	518	450	10.5	24.1	1522	0.94	7.18E-07	0.77	○	○	○
5	A2	1100	930	910	518	400	10.5	7.7	1730	0.94	3.14E-07	0.91	○	○	○
6	A3	1100	930	910	517	425	10.4	15.9	1641	0.93	4.43E-07	0.80	○	○	○
7	A4	1100	930	910	518	490	10.5	52.3	1438	0.94	9.41E-07	0.64	○	○	○
8	A5	1100	930	910	516	450	10.2	22.4	1598	0.96	5.59E-07	1.00	○	○	○
9	A6	1050	900	910	527	450	10.2	29.9	1583	0.94	7.31E-07	0.71	○	○	○
10	A7	1100	930	910	531	430	9.2	27.8	1556	0.92	8.21E-07	0.75	○	○	○
11	A8	1050	980	910	488	430	9.2	47.1	1415	0.90	8.51E-07	0.64	○	○	○
12	A9	1100	930	910	527	430	9.4	18.9	2043	0.93	5.59E-07	0.89	○	○	○

※ AE-0B 表示 $A \times 10^{-B}$ 。

5

【表 3】

實驗 No.	鋼材 No.	再加熱 溫度 (°C)	完工 壓延溫度 (°C)	淬火 溫度 (°C)	T 值 (°C)	回火 溫度 (°C)	γ 結晶 粒度 號數	G 值 (%)	拉伸 強度 (MPa)	降伏比	氫擴散 係數※ (cm ² /s)	耐氫 脆化值	結果		
													螺栓 壓造性	機械 特性	耐氫 脆化特性
13	A1	980	900	—	519	—	—	—	—	—	—	—	×	×	×
14	A1	1100	930	910	519	350	10.4	—	1976	0.85	—	—	○	×	—
15	A1	1100	930	910	519	580	10.4	79.7	1325	0.97	1.36E-06	0.38	○	○	×
16	A5	1100	930	910	516	530	10.2	65.8	1421	0.97	1.02E-06	0.52	○	○	×
17	A7	1100	930	910	531	540	9.5	64.8	1431	0.96	1.21E-06	0.55	○	○	×
18	A9	1100	930	910	527	550	9.4	69.5	1538	0.97	1.21E-06	0.52	○	○	×
19	E1	1150	900	890	367	480	7.5	92.5	1211	0.94	—	—	○	×	×
20	E2	1200	900	910	276	580	10.0	78.9	1417	0.93	1.23E-06	0.35	○	○	×
21	E2	1200	900	910	276	400	10.0	61.4	1600	0.92	1.09E-06	0.55	○	○	×
22	E3	1100	930	910	519	400	10.5	—	1396	0.91	—	—	○	×	—
23	E4	1100	930	910	329	400	10.4	62.3	1557	0.90	2.10E-06	0.43	○	○	×
24	E5	1100	930	910	518	425	10.5	21.5	1662	0.91	4.97E-07	0.41	○	○	×
25	E6	1100	930	910	517	475	10.5	40.3	1531	0.92	7.75E-07	0.22	○	○	×
26	E7	1100	930	910	517	400	10.5	—	1383	0.91	—	—	○	×	—
27	E8	1100	950	—	519	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—
28	E9	1100	950	925	519	450	10.5	29.8	1610	0.93	6.20E-07	0.14	○	○	×
29	E10	1100	930	—	518	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—
30	E11	1100	930	925	518	500	10.5	49.2	1480	0.94	9.07E-07	0.39	○	○	×
31	E12	1100	930	—	518	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—
32	E13	1150	900	950	518	450	11.5	29.8	1564	0.93	6.20E-07	0.53	○	○	×
33	E14	1100	950	950	518	500	8.0	49.2	1612	0.91	9.07E-07	0.41	○	○	×
34	E15	1100	950	—	518	—	—	—	—	—	—	—	×	—	—

※ AE-0B 表示 $A \times 10^{-B}$ 。

由表 1~3 可如下述般進行考察（以下的 No.表示表 2 及表 3 的「實驗 No.」）。亦即，No.1~12 中，鋼的成分組成以及製造條件皆經過適當地控制，因此任一者皆達成 1400MPa 以上的高強度，且實現優異的耐氫脆化特性。

另一方面，No.13~34 中，鋼的化學成分組成及製造條件之至少一者為不適當，因此結果為強度或耐氫脆化特性不佳。

No.13 為再加熱溫度低的例子，Cr、Ti、V 等的粗大的碳氮化物殘留在鋼中，因此後續的球狀化燒鈍變得不足，螺栓壓造性降低。

No.14 為回火溫度低於 400℃ 的例子，降伏比變低，因此無法滿足作為螺栓應有的特性。

No.15~18 為回火溫度高於 T 值的例子，在結晶粒界上有許多碳化物析出，因此粒界強度降低，耐氫脆化特性降低。

No.19~21 為多個添加元素不滿足本發明要件，因此難以同時滿足拉伸強度、降伏比、耐氫脆化特性的例子。No.19 為使用 JIS 規格鋼的 SCM435 的例子，然而 Si 量不足，因此 T 值低於 400℃，無法同時滿足降伏比與耐氫脆化特性。此外，在 No.19 中，雖然在 480℃ 下實施回火，然而拉伸強度低於 1400MPa。

No.20、21 的 Mo 量多，因此即使提高回火溫度，藉由 Mo 的硬化作用，也可確保拉伸強度與降伏比。然而 No.20、21 的 Si 量不足，T 值低於 400℃，因此無法同時

滿足降伏比與耐氫脆化特性。在 No.20、21 中，分別在 580℃、400℃ 進行回火，而任一者皆在沃斯田體結晶粒界上產生許多碳化物，因此耐氫脆化特性惡化。

No.22 為 C 少的例子，即使在 400℃ 下回火，拉伸強度也未達 1400MPa。

No.23 為 Si 少的例子，T 值低於 400℃，無法同時滿足降伏比與耐氫脆化特性。在本實施例中，雖然在 400℃ 下實施回火，然而在沃斯田體結晶粒界析出許多碳化物，因此無法滿足耐氫脆化特性。

No.24 為 Mn 少的例子，No.25 為 Mn 多的例子。在 No.24 中，在結晶粒界的一部分產生 FeS，粒界強度降低，因此耐氫脆化特性降低。另外，在 No.25 中，MnS 的粒界偏析造成粒界強度的降低，耐氫脆化特性降低。

No.26 為 Cu 少的例子，No.27 為 Cu 多的例子。在 No.26 中，即使在 400℃ 下回火，拉伸強度也未達 1400 MPa，因此無法同時滿足拉伸強度與降伏比。另外，在 No.27 中，因為韌性降低，螺栓壓造性降低。

No.28 為 Ni/Cu 之值小的例子，認為因為連續鑄造時產生熱間脆性，在內部殘存微小龜裂等，耐氫脆化特性降低。

No.29 為 Cr 少的例子，No.30 為 Cr 多的例子。在 No.29 中，螺栓壓造前的球狀化燒鈍變得不足，因此螺栓壓造性降低。在 No.30 中，在回火後形成粗大的碳氮化物，韌性劣化，因此耐氫脆化特性劣化。

No.31 爲 V 多的例子，形成粗大的 V 碳氮化物，螺栓壓造性劣化，因此無法進行螺栓壓造。

No.32 爲 V 與 Ti 的合計量多的例子，認爲因爲回火會使氫捕集位大量產生，大量的氫被固定於捕集位，在測試過程中，在溫度改變時氫被釋放出來，而使耐氫脆化特性劣化。

No.33 爲 Al 多的例子，產生粗大的 AlN，因此在淬火時結晶粒粗大化，韌性降低，耐氫脆化特性降低。

No.34 爲 N 多的例子，固溶至鋼中的 N 量增加，因此螺栓壓造性劣化。

圖 1 係使用實施例 1 的結果，表示耐氫脆化值（耐氫脆化特性的評估結果）與 G 值的關係圖。由此圖 1 可知，耐氫脆化值（耐氫脆化特性的評估結果）與 G 值有相關性，G 值愈低，耐氫脆化特性愈爲提升，尤其是爲了使耐氫脆化值成爲 0.60 以上只要使 G 值成爲 60 以下即可。

圖 2 係分別拍攝實驗 No.1 與實驗 No.20 的沃斯田體結晶粒界而得的照片。若比較此實驗 No.1 與實驗 No.20 的照片，則可知實驗 No.20 的情況結晶粒界上析出的碳化物量較多。

[實施例 2]

在實施例 2 中，對於在腐蝕環境下的耐氫脆化特性的調查結果作說明。

將表 4 所示的化學成分（剩餘部分爲鐵及無法避免的

雜質)的鋼，依照通常的溶製法進行溶製鑄造之後，進行熱壓延（在實施例 2 之中，任一例子皆為再加熱溫度：1050℃以上，完工壓延溫度：1000℃以下），而得到 $\phi 14\text{mm}$ 的壓延材。由前述壓延材藉由切削加工取得延遲破壞測試片與拉伸測試片，並以表 5 及表 6 所示的條件進行淬火回火。其他淬火回火條件，設定為淬火的加熱時間：30 分鐘、淬火的爐內氣體環境 N_2 、淬火的冷卻條件：油冷（70℃）、回火時間：1 小時、回火的冷卻條件：空冷。此外，關於在淬火回火之中使爐內氣體環境為 N_2 ，藉由以下的步驟來控制氣體環境。首先，使 $\phi 400\text{mm} \times \text{L}400\text{mm}$ 的圓筒形的爐內（ $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 的大氣）藉由旋轉幫浦減壓至 0.4Pa 。接下來，以 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 N_2 氣體置換。若大氣中的氧濃度約為 21 體積%，則置換後的 N_2 氣體環境中的氧濃度為 $0.4 / (1.013 \times 10^5) \times 0.21 = 0.8 \times 10^{-6}$ ，計算出氧濃度為 0.8ppm（體積基準）。

【表 4】

鋼材 No.	化學成分[mass%] 剩餘部分為鐵及無法避免的雜質													Ni/Cu	Ti+V
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N		
D1	0.39	1.75	0.16	0.005	0.004	0.27	0.43	1.07	-	0.167	0.066	0.020	0.0048	1.59	0.233
D2	0.36	1.76	0.18	0.004	0.002	0.27	0.43	1.10	-	0.159	0.066	0.024	0.0037	1.59	0.225
D3	0.42	2.12	1.04	0.011	0.005	0.23	0.26	0.41	-	-	0.089	0.021	0.0055	1.13	0.089
D4	0.47	1.98	0.76	0.006	0.003	0.17	0.29	0.19	-	0.144	0.080	0.019	0.0032	1.71	0.224
D5	0.38	1.74	0.15	0.004	0.004	0.24	0.41	1.05	0.04	0.167	0.066	0.020	0.0048	1.71	0.233
C1	0.35	0.19	0.66	0.010	0.009	0.01	0.03	1.04	0.17	0.009	0.006	0.026	0.0034	3.00	0.015
C2	0.54	1.39	0.72	0.005	0.005	0.01	0.02	0.68	-	0.009	0.003	0.002	0.0038	2.00	0.012
C3	0.60	1.91	0.95	0.013	0.003	-	0.01	0.17	-	0.003	0.008	0.024	0.0034	-	0.011
C4	0.39	0.05	0.45	0.005	0.005	0.01	0.55	1.00	1.00	0.070	0.050	0.038	0.0051	55.00	0.120
C5	0.37	1.74	0.15	0.005	0.004	0.05	0.21	1.09	-	0.164	0.066	0.023	0.0045	4.20	0.230
C6	0.37	1.77	0.16	0.001	0.006	0.53	0.40	1.08	-	0.156	0.073	0.020	0.0041	0.75	0.229
C7	0.38	1.76	0.15	0.001	0.006	0.40	0.12	1.10	-	0.166	0.075	0.022	0.0038	0.30	0.241
C8	0.36	0.21	0.17	0.004	0.002	0.27	0.43	1.10	-	0.161	0.066	0.024	0.0041	1.59	0.227
C9	0.55	1.65	0.18	0.002	0.006	0.27	0.49	1.14	-	0.159	0.073	0.017	0.0030	1.81	0.232
C10	0.38	1.75	0.04	0.005	0.013	0.24	0.39	1.12	-	0.168	0.070	0.022	0.0034	1.63	0.238
C11	0.37	1.75	2.00	0.005	0.006	0.25	0.38	1.10	-	0.165	0.072	0.023	0.0035	1.52	0.237
C12	0.37	1.74	0.16	0.005	0.006	0.28	0.42	0.05	-	0.165	0.069	0.025	0.0038	1.50	0.234
C13	0.37	1.75	0.15	0.002	0.006	0.29	0.45	2.46	-	0.157	0.072	0.024	0.0042	1.55	0.229
C14	0.38	1.75	0.16	0.006	0.004	0.25	0.45	1.05	-	0.165	0.065	0.200	0.0055	1.80	0.230
C15	0.38	1.74	0.17	0.005	0.006	0.27	0.46	1.11	-	0.166	0.067	0.004	0.0170	1.70	0.233

（1）沃斯田體結晶粒度的測定

將拉伸測試片（JIS 14A 號）往與測試片的長邊方向垂直的切面（橫切面）切斷後，對於 $D/4$ 位置（ D 為軸部的直徑）的任意 0.039mm^2 的區域以光學顯微鏡進行觀察（倍率：400 倍），依據 JIS G0551 測定結晶粒度號數。對 4 個視野進行測定，將該等的平均值定為沃斯田體結晶粒度。

（2）拉伸強度及硬度的測定

拉伸測試是使用拉伸測試片（JIS 14A 號），依據上述 JIS Z2241 測定拉伸強度。另外，在與前述沃斯田體結晶粒度測定相同的區域，以維氏硬度計測定硬度（荷重：10kg）。在 4 處進行測定，將該等的平均值定為螺栓軸部的硬度。

（3）表面氧化層的分析

軸部表面氧化層的分析是將上述測試片往橫切面（與軸心垂直的截面）切斷，並包埋於樹脂，首先，使用電場放射型掃描電子顯微鏡（日立製作所製，S-4500），以倍率 500 倍觀察表面全周，確認熱處理後的軸部沒有異常之處以及沒有超過 100nm 的氧化層產生。然後，藉由穿透式電子顯微鏡（日立製作所製，JEMS-2100F），以 30 萬倍與 150 萬倍的倍率觀察，每 90° 在 2 處拍攝照片（150 萬倍），藉由影像解析計算出表面氧化層的面積。將計算出

的氧化層的面積除以氧化層正下方的基材鐵層的長度，求得 2 處的平均值，定為氧化層的平均厚度。進一步針對氧化物層的組成進行 EDX 分析，並對氧化物層所含有的元素進行分析。在表 5 及表 6 之中，「含有 Si、Cu」表示為「○」的情況，是指所含 Si、Cu 的量可使得在加速電壓 20kV 下的 Si、Cu 的光譜能夠與雜訊成分明顯區別。

（4）冷間鍛造性的評估

在本實施例 2 中，模擬螺栓加工進行下述冷間壓縮加工，評估冷間鍛造性。亦即，對於前述壓延材實施球狀化燒鈍（在 780℃ 下保持 6 小時，冷卻速度 10℃/小時），而製作出冷間壓縮測試片（ $\phi 10\text{mm} \times L15\text{mm}$ ），藉由 70% 壓縮時有無發生破裂來評估冷間鍛造性。此外，冷間壓縮時的形變速度定為 10s^{-1} 。

（5）在腐蝕環境下的耐氫脆化特性的測定

在腐蝕環境下的耐氫脆化特性的測定所使用的測試片，係設有如圖 3 所示般的刻痕以模擬螺紋部的應力集中。將前述測試片浸漬於 15% HCl 溶液 30 分鐘，水洗並使其乾燥之後，施加一定的荷重，測定 100 小時以上並未破裂的最大荷重。然後，將酸浸漬後 100 小時以上並未破裂的最大荷重除以酸浸漬前拉伸測試時的破裂荷重，將此值定為延遲破壞強度比，評估在腐蝕環境下的耐氫脆化特性。另外，測定酸浸漬前後的測試片重量變化量，將重量

的變化量除以酸浸漬前的測試片的重量，將此值乘以 100 的值定為腐蝕損失量（%）。然後特別將前述延遲破壞強度比為 0.70 以上的情況評為在腐蝕環境下的耐氫脆化特性優異。

將這些結果揭示於表 5 及表 6。

【表 5】

實驗 No.	鋼材 No.	精煉條件			γ 結晶 粒度 號數	表面氧化被膜		強度 區分	拉伸 強度 (MPa)	截面 硬度 (HV)	腐蝕 損失量 (%)	延遲 破壞 強度 比	評估		
		淬火 溫度 (°C)	回火 溫度 (°C)	氣體 環境		厚度 (nm)	含有Si,Cu						冷間 鍛造性	強度	在腐蝕環境下 的耐氫脆化特性
1	D1	925	475	N ₂	10.0	15	○	15T	1567	477	0.0106	0.90	○	○	○
2		925	455	N ₂	10.0	15	○	16T	1640	492	0.0100	0.78	○	○	○
3		925	430	N ₂	10.0	12	○	17T	1725	488	0.0090	0.72	○	○	○
4		925	370	大氣	10.0	220	○	18T	1850	509	0.0361	0.55	○	○	×
5	D2	1100	370	N ₂	8.5	17	○	17T	1700	484	0.0095	0.66	○	○	×
6		930	450	N ₂	10.5	16	○	15T	1570	478	0.0100	0.91	○	○	○
7		925	430	N ₂	9.0	13	○	15T	1556	466	0.0104	0.75	○	○	○
8		925	480	N ₂	10.5	11	○	14T	1420	428	0.0121	0.79	○	○	○
9	D4	925	450	N ₂	10.5	11	○	15T	1583	475	0.0123	0.75	○	○	○
10		940	480	N ₂	10.5	14	○	15T	1570	480	0.0095	0.92	○	○	○
11		890	480	N ₂	7.5	無	無 Cu	12T	1211	380	0.0326	0.88	○	×	○
12		890	410	N ₂	7.5	無	無 Cu	15T	1570	459	0.0375	0.47	○	○	×
13	C2	925	465	N ₂	7.5	無	無 Cu	15T	1574	465	0.1077	0.40	×	○	×
14	C3	925	460	N ₂	7.5	無	無 Cu	15T	1601	473	0.0947	0.63	×	○	×
15	C4	910	400	N ₂	11.0	1.5	無 Si,Cu	15T	1625	483	0.0212	0.66	○	○	×
16	C5	925	520	N ₂	10.0	6	無 Cu	15T	1580	461	0.0318	0.67	○	○	×
17	C6	925	530	N ₂	10.0	14	○	15T	1595	464	0.0117	0.80	×	○	○
18	C7	925	505	N ₂	10.5	13	○	15T	1580	480	0.0156	0.67	×	○	×

S

【表 6】

實驗 No.	鋼材 No.	精煉條件			γ 結晶 粒度 號數	表面氧化被膜		強度 區分	拉伸 強度 (MPa)	截面 硬度 (HV)	腐蝕 損失量 (%)	延遲 破壞 強度 比	評估		
		淬火 溫度 (°C)	回火 溫度 (°C)	氣體 環境		厚度 (nm)	含有Si,Cu						冷間 鍛造性	強度	在腐蝕環境下 的耐氫脆化特性
19	C8	930	425	N ₂	10.5	8	無 Si	13T	1301	392	0.0074	0.81	○	×	○
20	C9	925	500	N ₂	10.0	12	○	15T	1578	486	0.1023	0.54	×	○	×
21	C10	925	425	N ₂	9.5	8	○	15T	1662	488	0.0291	0.58	×	○	×
22	C11	925	575	N ₂	11.0	10	○	15T	1638	483	0.0424	0.42	○	○	×
23	C12	925	400	N ₂	10.0	1.8	○	15T	1560	480	0.0593	0.44	○	○	×
24	C13	925	505	N ₂	10.5	17	○	15T	1612	477	0.0212	0.65	○	○	×
25	C14	950	475	N ₂	8.0	15	○	15T	1730	481	0.0198	0.60	○	○	×
26	C15	950	475	N ₂	10.0	14	○	15T	1640	483	0.0185	0.67	○	○	×

由表 4~6 可如下述般進行考察（以下的 No.表示表 5 及表 6 之「實驗 No.」）。亦即，No.1~3、6~10 中，鋼的成分組成以及製造條件皆經過適當地調整，因此任一者皆達成 1400MPa 以上的高強度，且延遲破壞強度比為 0.70 以上，在腐蝕環境下的耐氫脆化特性亦優異。

另一方面，No.4~5、11~26 中，鋼的化學成分組成及製造條件之至少任一者為不適當，因此結果為強度或在腐蝕環境下的耐氫脆化特性不佳。

在 No.4 中，可觀察到回火時的氣體環境的影響。由 No.4 的結果可知，為了在嚴苛的腐蝕環境下發揮出優異的耐氫脆化特性，只要使用既定的條件進行回火，亦即，表面的 Fe 氧化層被抑制在 0~100nm 的螺栓，且在氧濃度為 10ppm（體積基準）以下的惰性氣體環境下進行，在螺栓軸部表面形成既定的 Fe 氧化層即可。

在 No.5 中，可觀察到淬火時的加熱溫度的影響。在 No.5 中，淬火時的加熱溫度高，因此結晶粒粗大化，韌性降低，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.11 的成分組成並不滿足本發明要件，結晶粒度數變小，強度降低。

No.12~16 的成分組成並不滿足本發明要件，因此結晶粒度、Fe 氧化層的厚度及 Fe 氧化層的組成的至少任一者皆不滿足本發明要件，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.17 為 Cu 量多的例子，因為韌性降低，冷間鍛造

性降低。

No.18 爲 Ni/Cu 之值小的例子，認爲因爲熱間延性降低，在內部有微小龜裂等殘存，在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.19 爲 Si 量少的例子，在回火溫度 425℃ 無法確保所希望的拉伸強度。

No.20 爲 C 量多的例子，耐蝕性降低，供給至鋼中的氫增加，加上延遲破壞敏感性提高，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。另外，冷間鍛造性亦降低。

No.21 爲 Mn 量少的例子，No.22 爲 Mn 量多的例子。在 No.21 中，在結晶粒界的一部分產生 FeS，粒界強度降低，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。另外，冷間鍛造性亦降低。再者，在 No.22 中，MnS 的粒界偏析造成粒界強度的降低，在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.23 爲 Cr 量少的例子，Fe 氧化層的厚度不足，耐蝕性降低，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.24 爲 Cr 量多的例子，在回火後形成粗大的碳氮化物，韌性降低，因此在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.25 爲 Al 量多且淬火溫度亦過高的例子，產生粗大的 AlN，因此成爲應力集中源，在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

No.26 爲 N 量多的例子，固溶至鋼中的 N 量增加，因此結果爲在腐蝕環境下的耐氫脆化特性降低。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示耐氫脆化值（耐氫脆化特性的評估結果）與 G 值的關係圖。

圖 2 係拍攝本發明鋼與比較鋼的沃斯田體結晶粒界之照片。

圖 3 係表示在腐蝕環境下進行耐氫脆化特性的測定所使用的測試片的形狀之概略圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種螺栓，其特徵為：

C：0.30～0.50%（「質量%」的意思，以下相同）、

Si：1.0～2.5%、

Mn：0.1～1.5%、

P：0.015%以下（不包含0%）、

S：0.015%以下（不包含0%）、

Cr：0.15～2.4%、

Al：0.010～0.10%、及

N：0.001～0.10%、

並含有 Cu：0.1～0.50%及 Ni：0.1～1.0%以滿足 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$ （前述[Ni]表示鋼中的 Ni 量（質量%），前述[Cu]表示鋼中的 Cu 量（質量%）），

同時含有 Ti：0.05～0.2%及 V：0.2%以下（包含0%）以滿足 $[Ti]+[V]：0.085 \sim 0.30\%$ （前述[Ti]表示鋼中的 Ti 量（質量%），前述[V]表示鋼中的 V 量（質量%）），

剩餘部分由鐵及無法避免的雜質之螺栓用鋼所成，且螺栓軸部之沃斯田體結晶粒度號數為 9.0 以上，

表示螺栓軸部之沃斯田體結晶粒界上析出的碳化物的比例之 G 值（%）滿足下述式（1）：

$$G \text{ 值}：(L/L_0) \times 100 \leq 60 \cdots (1)$$

（式（1）之中，

L：表示沃斯田體結晶粒界上析出的厚度 50nm 以上的碳化物的合計長度、

L0：表示沃斯田體結晶粒界的長度）。

2.如請求項 1 之螺栓，其中前述螺栓用鋼進一步含有 Mo：0.1%以下（不包含 0%）。

3.如請求項 1 或 2 之螺栓，其中在前述螺栓軸部表面具有含 Si 及 Cu 的 Fe 氧化層，該氧化層的厚度為 2.0～100 nm。

4.如請求項 1 或 2 之螺栓，其中拉伸強度為 1400MPa 以上。

5.一種螺栓之製造方法，其特徵為：

C：0.30～0.50%（「質量%」的意思，以下相同）、

Si：1.0～2.5%、

Mn：0.1～1.5%、

P：0.015%以下（不包含 0%）、

S：0.015%以下（不包含 0%）、

Cr：0.15～2.4%、

Al：0.010～0.10%、及

N：0.001～0.10%，

並含有 Cu：0.1～0.50%及 Ni：0.1～1.0%以滿足 $[Ni]/[Cu] \geq 0.5$ （前述 [Ni]表示鋼中的 Ni 量（質量%），前述 [Cu]表示鋼中的 Cu 量（質量%）），

同時含有 Ti：0.05～0.2%及 V：0.2%以下（包含 0%）以滿足 $[Ti]+[V]：0.085 \sim 0.30\%$ （前述 [Ti]表示鋼中的 Ti 量（質量%），前述 [V]表示鋼中的 V 量（質量%）），

剩餘部分使用鐵及無法避免的雜質之螺栓用鋼，

在加熱至 1050℃ 以上之後進行熱壓延，且將完工壓延溫度定為 1000℃ 以下，進一步

在螺栓成形後進行的淬火回火之中，在 400℃ 以上、以下述式（2）所示的 T℃ 以下的溫度進行回火，

$$T(^\circ\text{C}) = 68.2 \text{Ln}[\text{Si}] + 480 \quad \cdots (2)$$

（式（2）之中，Ln 表示自然對數，[Si]表示鋼中的 Si 量（質量%））。

6.如請求項 5 之螺栓之製造方法，其中前述螺栓用鋼進一步含有 Mo：0.1%以下（不包含 0%）。

7.如請求項 5 或 6 之螺栓之製造方法，其中前述回火係使用螺栓軸部表面的 Fe 氧化層被抑制在 0～100nm 的螺栓，並將氣體環境定為氧濃度為 10ppm（體積基準）以下的惰性氣體環境。

圖 1

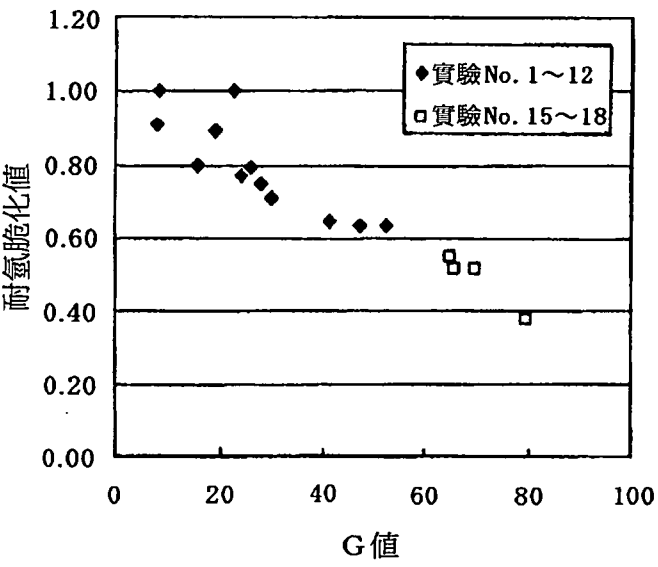
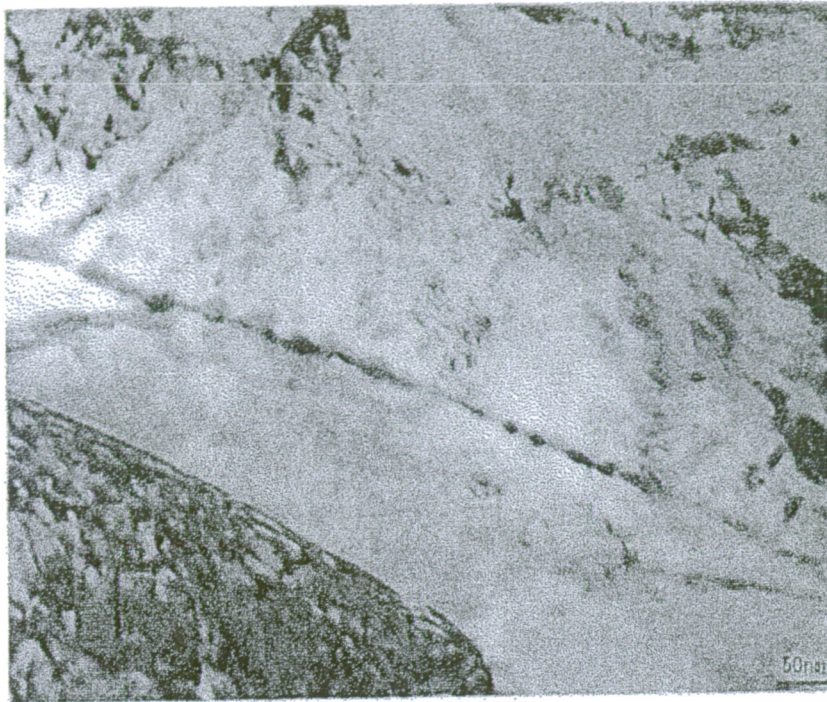
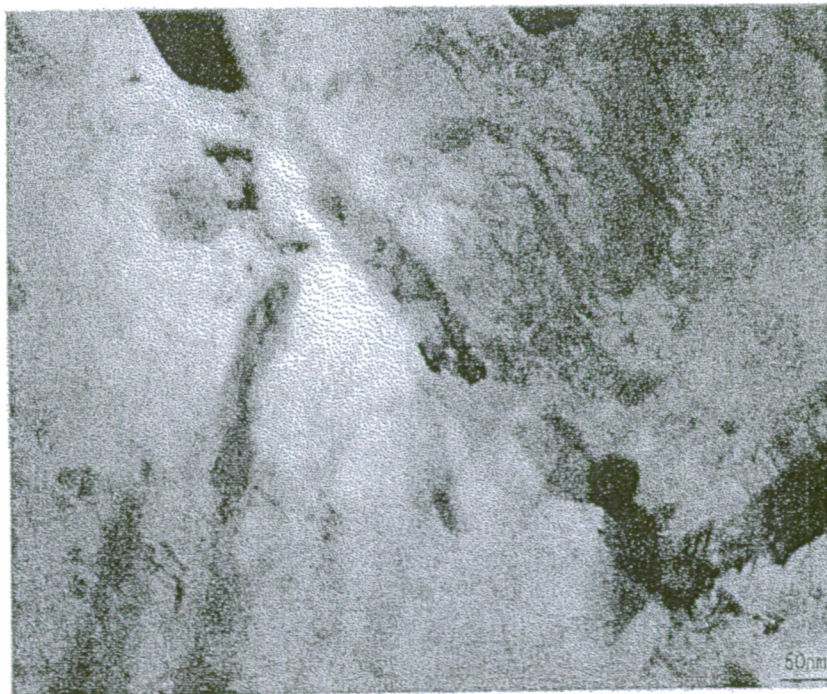


圖2

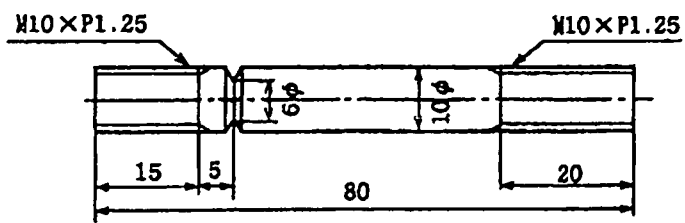


(a) 實驗No. 1



(b) 實驗No. 20

圖 3



刻痕部的細節

$K_t=9$

