

(解説)

# 高強度ボルト用非りん被膜剤

## Phosphorus Free Coating for High Strength Bolts



山根茂洋\*  
Shigehiro YAMANE

Phosphorus in a high-strength-steel bolt causes delayed fracture which may lead to hazardous issues. To prevent such issues, the conventional phosphate-treatment is being replaced by phosphorus-free coating in the manufacturing of steel wires for bolts. The present paper describes the recent trend of phosphorus-free coating and the performance of a phosphorus-free coating newly developed by Kobe Steel.

まえがき = 冷間圧造用線材や弁ばね用線材，高炭素鋼線材などは，用途に適した機械的性質，表面性状，寸法精度を得るために伸線加工（引抜き加工）が実施される。このとき，ダイスとの焼付き防止やその後の冷間圧造性確保のため潤滑被膜処理が必須の工程である。代表的な被膜であるりん酸塩被膜は，線材表面に強固な被膜を形成できるため永年にわたり多用されてきた。ところが近年になって，りんが高強度ボルトにおよぼす悪影響や環境負荷への影響に対する懸念から，りんを含まない被膜剤へのニーズが高まりつつある。これまで非りん被膜剤は種々提案されている<sup>1)~4)</sup>が，性能や実用性などにおいてさらなる改善の余地を残しており，りん酸塩被膜に代わって広く普及するには至っていない。当社はこれらの実情にかんがみ，潤滑性，耐焼付き性および耐食性に優れ，高強度ボルトをはじめ様々な用途への適用が可能な業界最高水準の被膜剤を目指し，処理時のスラッジレスや粉塵発生抑制，一工程処理などの処理性にも優れた非りん被膜剤を開発した。本稿では非りん被膜剤の必要性や動向について解説するとともに，当社の非りん被膜剤の性能について紹介する。

### 1. 非りん被膜剤の必要性

近年，自動車や土木・建築，産業機械などで多用されるボルトでは高強度化志向が高まっている。自動車を例にとれば「自動車の燃費向上」「車体の軽量化」「部品の高強度化」という図式で高強度ボルトの使用部位が増加してきた。一方でボルトの高強度化に際しては，遅れ破壊（Delayed fracture）という現象が切り離せない問題となっている。遅れ破壊とは，締付けられていた高強度ボルトが脆性的に突然破壊する現象である。遅れ破壊は材料・環境・応力の3要素が作用して生じる現象といわれており，遅れ破壊対策は表面処理からのアプ

ローチも必要となる<sup>5)</sup>。

#### 1.1 高強度ボルトにおける浸りん

従来の高強度ボルトの加工工程においては，りん酸亜鉛被膜に金属石けんを線材表面に形成させた被膜剤が多く用いられてきた。図1に一般的なボルトの製造工程を示す。りん酸亜鉛被膜は線材を酸洗した後，浸漬処理して線材表面に被膜潤滑層を形成させる。被膜処理した線材を伸線，圧造，ねじ転造してボルトを形成加工し，さらに熱処理が行われる。この熱処理工程において，りん酸亜鉛被膜に含まれるりんが鋼中に浸入する“浸りん現象”が発生し，遅れ破壊を促進させることが知られている。図2に示したように，浸りんしたボルトの耐遅れ破壊性は浸りんしていないボルトよりも低いことがわかる<sup>6)</sup>。

浸りんの規制は1988年にISO[898-1]に規定され，日本においても1991年2月からJISで規定されるようになった<sup>6)7)</sup>。JIS-B1051-2005「炭素鋼及び合金鋼製締結用部品の機械的性質 - 第1部：ボルト，ねじ及び植込みボルト」において「強度区分12.9のものは，引張応力が働く表面に，光学顕微鏡で確認できる白色のりん濃化層があってはならない。」と規定されている。強度区分の指定は図3のようにボルトの引張強さが1,200MPa以上にな

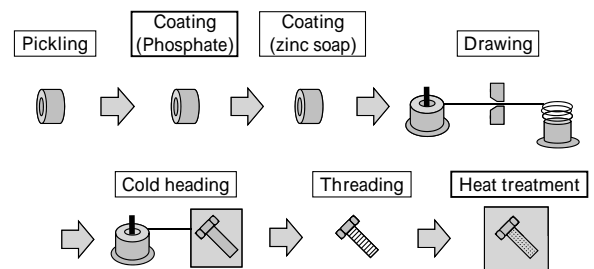


図1 一般的なボルトの製造工程  
Fig. 1 General manufacturing process of bolt

\* 鉄鋼部門 神戸製鉄所 糸鋼開発部

ると耐遅れ破壊強さが著しく低下することによる<sup>8)9)</sup>。浸りんした部分をナイトルまたはステッド試液により腐食させ、これを光学顕微鏡で組織観察すると白色のりん濃化層が観察できる。ボルトのねじ底部にみられたりん濃化層の例を図4に示す。

また10.9級ボルトにボロン鋼を用いる場合でも、ボルト焼入れ時にオーステナイト結晶粒が粗大化し、耐遅れ破壊性が低下することが懸念されるため、浸りん対策を行っているケースがある<sup>10)</sup>。

## 1.2 浸りんに対する対策

浸りん対策は、熱処理前に鋼材表面にりんを存在させないことである。具体的には、りん酸亜鉛を熱処理前に

表1 りんの総量規制における削減目標量  
Table 1 Reduction target for phosphorus emissions (t/day)

area	year	2009	2004
Tokyo bay		13.9	15.3
Ise bay		9.6	10.8
Seto inland sea		29.5	30.6

除去する方法や、りんを含まない被膜剤を使用する方法が用いられる。前者には酸やアルカリによる洗浄でりん酸亜鉛を除去する方法があり、欧州で広く用いられている。この方法は、酸やアルカリの管理面で安全上・環境上の問題を回避する必要があることや、除去が不完全であることなどから国内ではあまり普及していない<sup>6)</sup>。国内では、りんを含まない被膜剤を使用することによって根本的にりんを鋼材表面に付着させない方法が主流となっている。

## 1.3 りんの環境におよぼす影響

りん酸亜鉛は地鉄との反応によって被膜を形成するためスラッジが発生するが、このスラッジは産業廃棄物として処分される。今後、ゼロ・エミッションの推進などに伴って産業廃棄物の排出ルールがより厳格化していくと考えられ、スラッジの発生をできるだけ抑制することが望まれる。

りんの環境におよぼす影響としては、河川、海の富栄養化の問題が挙げられる。EU諸国や米国ではすでに厳しいりんの規制が設けられている。日本においても近年、りんに対する規制強化が図られている。水質汚濁法および瀬戸内海環境保全特別措置法に基づき、水質の総量削減基本方針が1979年以来5次にわたり策定されている。りんは2004年度の第5次から指定項目になっており、第6次となる2009年度の東京湾、伊勢湾、瀬戸内海におけるりん削減目標量は第5次(2004年度)の目標量よりさらに低い値となっている(表1)。このことから、今後さらに規制が強化され、りんを含有する廃棄物や排水の無害化技術や被膜剤の非りん化が重視されていくと考える。

## 2. 非りん被膜剤の開発

### 2.1 非りん被膜剤の動向

りんを含まない被膜剤の代表としては石灰石けんが挙げられる。石灰石けんは、りん酸亜鉛に金属石けんを反応させる処理(二工程処理)と異なり、1液にのみ浸漬させる一工程処理のため比較的容易に処理できるが、りん酸亜鉛被膜に比べると短所も多い。石灰石けんの短所としては、はく離しやすいため粉じんが発生し作業環境が悪化すること、加工性が低く加工金型の寿命が短いこと、さらには防せい性が低く被膜処理後の長期保管が難しいことが挙げられる。

一部のメーカーでは石灰石けん以外の非りん被膜剤としてほう酸塩、けい酸塩、硫酸塩などを主成分とした水溶性潤滑剤などが開発されており、潤滑性・耐食性の評価において優れた性能を有する被膜剤も報告されている<sup>4)</sup>。

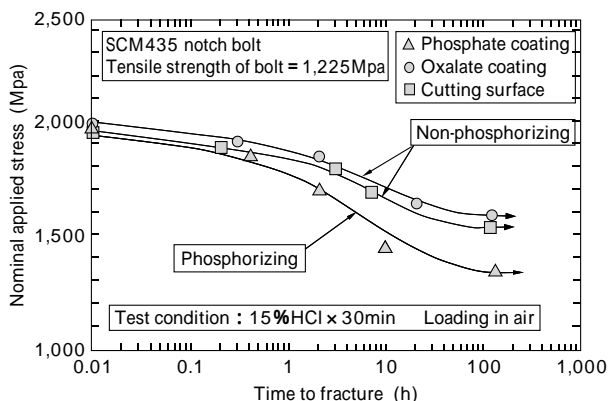


図2 耐遅れ破壊性に対する浸りんの影響<sup>2)</sup>

Fig. 2 Effect of phosphorizing on delayed fracture strength

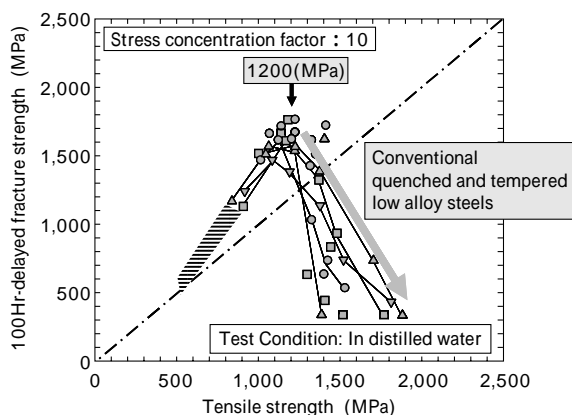


図3 耐遅れ破壊強さと引張強さの関係<sup>4), 5)</sup>

Fig. 3 Effect of tensile strength on delayed fracture strength

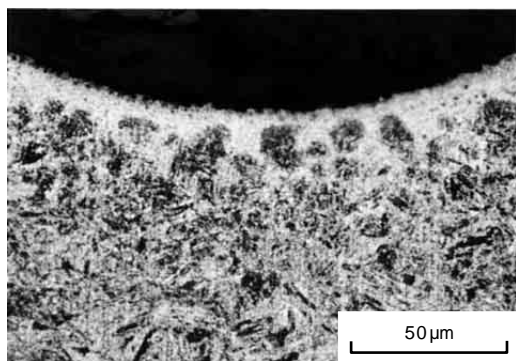


図4 浸りん層の光学顕微鏡組織(ステッド腐食)

Fig. 4 Cross sectional micrographs of phosphorized layer (stead etchant)

## 2.2 当社における非りん被膜剤開発

当社における非りん被膜剤の開発は、数種類の水溶性潤滑剤を試行しながら改良を加え、加工性・耐食性において、りん酸亜鉛被膜に匹敵する性能の被膜を目標としてきた。当社が開発した非りん被膜剤は、りん酸亜鉛被膜のような地鉄との化学反応がないためスラッジが発生せず、被膜機能と潤滑機能を一工程で処理することが可能で、被膜処理後は石灰石けんのような粉じん発生が極めて少ないことを特徴とする。

当社の非りん被膜剤の諸性能（伸線加工性、圧造加工性、防せい性、吸湿性）の評価を行ったので以下にその結果を紹介する。

### 2.2.1 伸線加工性

伸線加工はボルト圧造の前加工として必要な工程であり、被膜の延伸追従性を評価することができる。JIS-SCM440 球状化焼鈍材 10.3mmの表面を開発被膜、りん酸亜鉛処理 + 金属石けん被膜、および石灰石けん被膜で処理した線材を用いて伸線限界試験を行った。表2に示す伸線スケジュールに基づき、乾式潤滑剤を用いずに60m/minの速度で焼付きが発生する径まで伸線することを繰返し行い、各パスでの伸線荷重の平均値を求めた。図5に減面率と伸線荷重の関係を示す。開発被膜が最も伸線荷重が低く、13パスまで伸線できた。これに対してりん酸亜鉛処理 + 金属石けん被膜は9パス、石灰石けん被膜は5パスで焼付きが発生した。このことから、開発被膜の伸線における潤滑性および延伸追従性は他の被膜に比べて優れていると考える。

図6は、ウルトラハイテンスチールコード用鋼 KSC92-E<sup>11)</sup>の圧延材 5.5mmを用い、最終パスでの線速 250m/minで高速連続伸線機により9パス伸線したときの各パス通過直後に線材表面温度を測定したものである。従来のりん酸亜鉛被膜やほう砂被膜と比較し、開発被膜を用いたワイヤの線温は最大40の温度差で線温が低いことがわかった。これは、開発被膜の摩擦係数が低く潤滑

表2 伸線限界試験における伸線径

Table 2 Drawing diameters in wire drawing test

Pass No.	Base	1	2	3	4	5	6
Drawing dia.(mm)	10.3	9.5	8.3	7.45	6.3	5.6	4.9
Pass No.	7	8	9	10	11	12	13
Drawing dia.(mm)	4.2	3.6	3.2	2.8	2.5	2.2	1.96

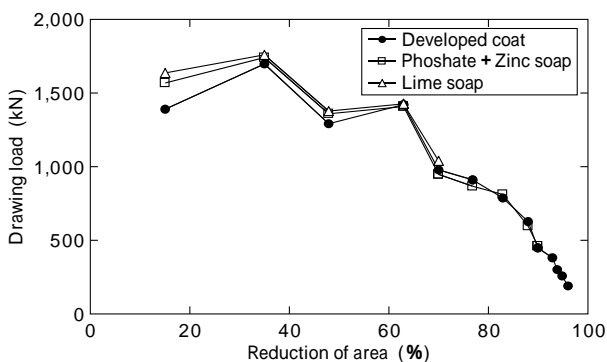


図5 伸線限界試験における減面率と伸線荷重の関係

Fig. 5 Relationship between reduction of area and load in wire drawing test

性に優れているためと考えられ、さらに高速での伸線が期待できる。以上より、開発被膜剤はボルト以外にスチールコードのような高強度材の高速伸線にも適用できる可能性が高いといえる。

### 2.2.2 圧造加工性

ボルト圧造における被膜性能の評価として、生産性に直結する金型寿命が挙げられるが、生産阻害のリスクがある実ラインでの試作は限界がある。また、ボルト形状による加工の難易度の違いから、実際の圧造加工をすべて再現可能な圧造評価方法も今のところ見当たらないのが実情である。そこでここでは、ボルト軸絞りの評価として実施した前方押し試験、および実際の高強度ボルトを量産圧造評価した結果を紹介する。

低炭素ポロン添加鋼 KCH21ATBA<sup>12)</sup>の球状化焼鈍材

17.0mmを伸線乾式潤滑剤を使用せずに 16.3mmに伸線し、図7に示すように減面率30%、50%、70%で圧造した。被膜剤には開発被膜、りん酸亜鉛被膜 + 金属石けん、石灰石けんを用いた。各減面率での圧造荷重を図8に示す。開発被膜の圧造荷重は、減面率30%ではりん酸亜鉛被膜 + 金属石けんと同等であるが、減面率50%および70%では石灰石けん被膜より低くなるものの、りん酸亜鉛被膜 + 金属石けんより高い結果となった。石灰石けんでは、減面率30%および50%で軸部に被膜切れが発生して金属光沢を呈し、減面率70%で焼付いた(図9)。開発被膜とりん酸亜鉛被膜 + 金属石けんは減面率70%で

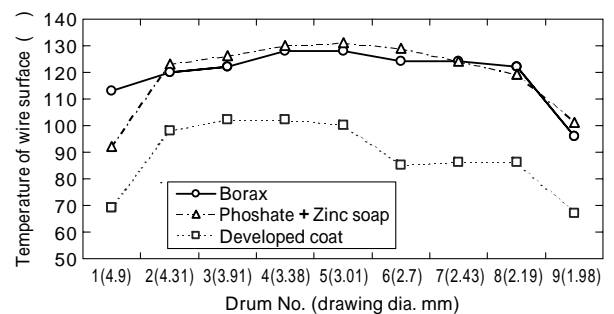


図6 連続伸線における線温

Fig. 6 Temperature of wire surface in continuous wire drawing

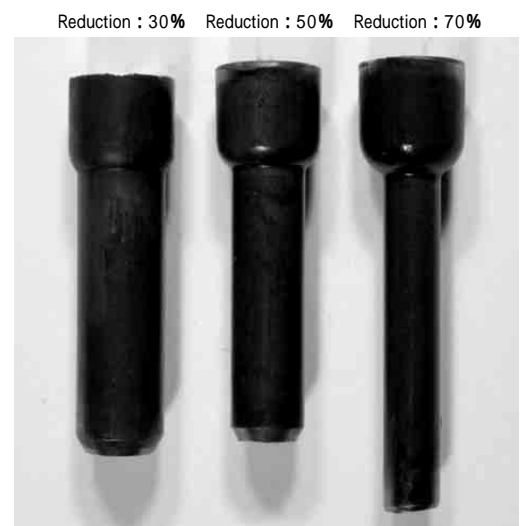


図7 前方押し試験のサンプル外形

Fig. 7 Appearances of samples for forward extrusion test



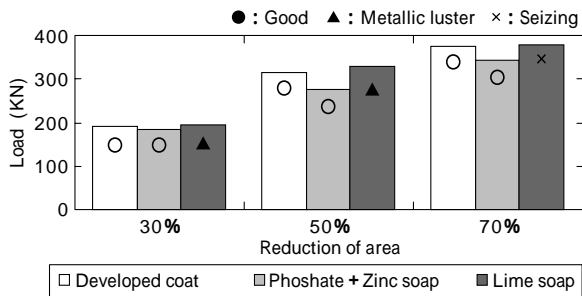


図8 前方押し試験における圧造荷重  
Fig. 8 Load in Forward extrusion test

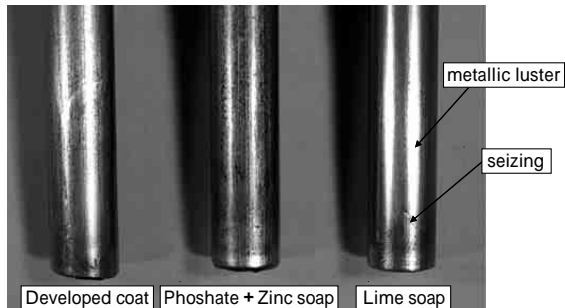


図9 前方押しサンプル(減面率70%)の表面状況  
Fig. 9 Surface condition of samples for forward extrusion test (Reduction : 70%)



図10 トルシア形高力ボルトの各工程の外形  
Fig.10 Shapes after each stage of torshear type high-strength bolt

も金属光沢はなく、被膜が残存していることが確認できた。

さらに上記試験と同じ供試材を用いて、主に橋梁・建築鋼構造に使用されるトルシア形高力ボルト<sup>12)</sup>(M16, 4段圧造)の量産試作を実施した(図10)。このボルトは軸先端部がスプライン形状になった加工難度の高いボルトである。開発被膜剤およびりん酸亜鉛被膜+金属石けんは約17,000本圧造できたのに対し、石灰石けん被膜は約2,500本圧造で軸先端のスプライン部が焼付いた。

以上より、開発被膜の圧造加工性はりん酸亜鉛被膜+金属石けんより劣るが、石灰石けん被膜よりはるかに優れていると判断できる。

### 2.2.3 防せい性

開発被膜、りん酸亜鉛被膜および石灰石けんで処理したJIS-SCM435球状化焼鈍材 10.3mmを長さ100mmに切断し、雰囲気温度40℃、湿度95%の湿潤環境下で14日間放置した。この時の表面に発生したさびの占有面積率を図11に示す。石灰石けん処理材は表面に斑点状のさびが発生したのに対し、開発被膜処理材はりん酸亜鉛被膜と同様に全くさびが発生しなかった。また大気暴露

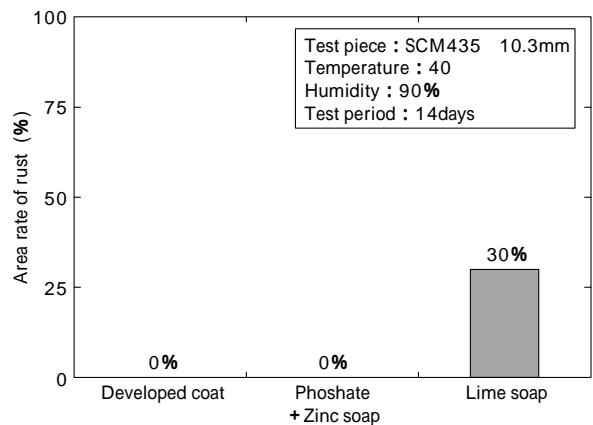


図11 湿潤試験における各被膜材のさび発生状況  
Fig.11 Area rate of rust of each coating wire in moist atmosphere test

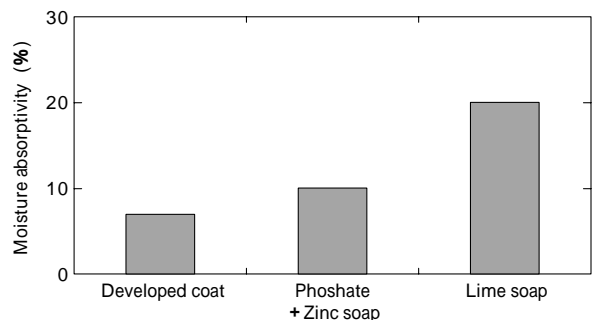


図12 各被膜の吸湿率  
Fig.12 Moisture absorptivity of each coat

試験(8~9月)においても1カ月間さびが発生しないことを確認した。

### 2.2.4 吸湿性

吸湿性が高いと被膜処理後に被膜が流れ落ちて脱落したり、さび発生要因になることから吸湿性の評価を実施した。各被膜を乾燥後、湿潤環境下(雰囲気温度40℃、湿度90%)で24時間放置し、被膜重量変化率(吸湿率)を求めた。図12に示すように、吸湿率は開発被膜が他の被膜に比べて最も低く、被膜の脱落なども見られなかった。

むすび=今後、環境や生産性に対する要求が厳しくなるにつれて非りん被膜剤のニーズも高まると予想される。非りん被膜剤はまだ開発途上であるが、性能においてりん酸塩被膜との差は確実に縮まっており、今後りん酸塩被膜を超越した被膜剤の開発が待望されている。

### 参考文献

- 1) 公開特許: 2003-49188.
- 2) 公開特許: 平10-8085.
- 3) 公開特許: 平10-36876.
- 4) 上田孝行ほか: 日本パーカラライジング技報, No.16 (2004) pp.9-19.
- 5) 中里福和: 熱処理, 35巻, 3号 (1995) p.133.
- 6) CH 懇談会: 線材とその製品, Vol.33, No.6 (1995) pp.22-25.
- 7) 並村裕一: 特殊鋼, 44巻, 12号 (1995) pp.34-35.
- 8) 松山晋作: 遅れ破壊, (1989), 日刊工業新聞社.
- 9) 山本俊二ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.18, No.3 (1968) p.93.
- 10) 並村裕一ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.1 (2000) p.43.
- 11) 隠岐博博ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.50, No.1 (2000) p.37.
- 12) 寺門三郎: R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.1 (2002) pp.35-36.