

(解説)

微量ボロン添加による高強度スチールコードのデラミネーション抑制

Delamination Suppression in High Strength Steel Cord Filaments using Boron



長尾 護*
Mamoru Nagao



家口 浩** (Ph. D.)
Dr. Hiroshi Yaguchi



槇井浩一** (工博)
Dr. Koichi Makii



茨木信彦***
Nobuhiko Ibaraki

High carbon steel filaments containing small amount of micro alloying elements were studied to stop delamination caused by torsional deformations. For titanium and boron treated steel filaments, the secondary ferrite area fraction decreased, and delamination did not occur in filaments subjected up to drawing strain levels as high as 4.2.

まえがき = 高炭素鋼線材は伸線加工により容易に細径化、高強度化が可能であることから、タイヤゴム補強用のスチールコードによく利用されている。伸線加工技術開発^{1)~3)}とともに、高炭素鋼線を用いた実用材料の強度レベルは着実に向上している⁴⁾。しかし、高炭素鋼線の高強度化には、ねじり変形をかけたときに長手方向に割れが伝播し、トルクが低下するデラミネーションを抑制するという重要課題がつかまとう。

高炭素鋼線のデラミネーションの発生機構、防止策に関する技術開発もさまざまな角度から検討されている^{5)~8)}。著者たちの一部⁹⁾も、デラミネーションの起点が、伸線ワイヤ表層下部に位置する第2相フェライト界面で発生したポイドであることを見出し、熱処理条件の改良による組織制御によってデラミネーションを抑制することが可能であることを報告している。

ところで、高炭素鋼線に第2相フェライトが生成するという報告はきわめて少ない。本研究では、高炭素鋼線中の第2相フェライトの抑制を加工熱処理以外の手段、すなわち成分面からの検討を試み、第2相フェライトの抑制効果の確認と、スチールコードの高強度化を意識した極細鋼線でのデラミネーション抑制効果を確認した。

1. 実験方法

実験に用いた鋼材は高周波真空溶解にて製造した。表1に化学組成を示す。PCはベース鋼種となる0.99mass% C鋼、NBはPCにNbを、TBはPCにTiとBを微量添加した鋼種である。直径5.5mmの熱間圧延線材を、乾式伸線、パテンティング処理し、さらに拡散ブラسمつき後、直径0.18~0.2mmにまで湿式伸線を行い、加工硬化特性、ねじり特性を確認し、電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission-Scanning Electron Microscope) にて伸線材の組織を確認した。

表1 実験用鋼材の化学組成
Table 1 Chemical composition of tested steels (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Nb	Ti	B	Fe
PC	0.99	0.2	0.4	0.2	-	-	-	bal.
NB	0.99	0.2	0.4	0.2	0.04	-	-	bal.
TB	0.99	0.2	0.4	0.2	-	0.01	0.002	bal.

加熱条件による固溶ボロン量の変化を確認するための試料は、昇温速度 50 /s, 保持温度 960 にて 10s, あるいは 600s の熱処理を行い He ガスにて急冷し、組織を凍結したものを化学分析にかけた。第2相フェライトの生成挙動確認のための試料は、900 に 10min 加熱後、620 に急冷し、3s 保持後に水冷して組織を凍結し、組織を FE-SEM にて観察し、パーライト変態開始直後の第2相フェライトの発生状況を確認した。

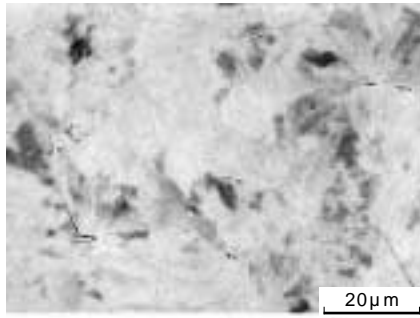
2. 実験結果

2.1 パテンティング処理材のパーライト組織

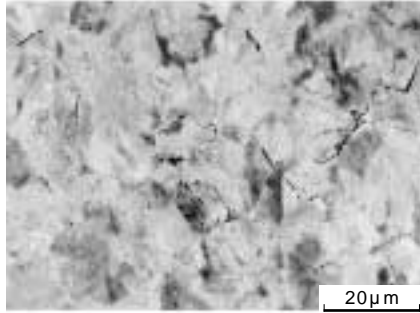
写真1に、パテンティング組織のFE-SEM像を示す。PCに比べ、NBでは粒界がフラットな第2相組織が多数観察される。TBでは逆に第2相組織が減少し、ほぼ全面がパーライト組織となった。写真2に、TB中の第2相組織のTEM像を示す。第2相組織は単結晶のフェライト粒であることがわかった。以後、この組織を第2相フェライトと呼ぶ。

図1に各試料の第2相フェライト量を示す。PCに比べて、NBで第2相フェライト分率が上昇している。遷移炭化物生成元素の微量添加により高炭素鋼中に第2相フェライトが生成しやすくなる本結果は、Hanら¹⁰⁾の結果と一致する。逆にTBは第2相フェライト量が減少している。遷移炭化物生成元素のTiを添加しているが、同時にボロンを添加しており、ボロン添加に第2相フェラ

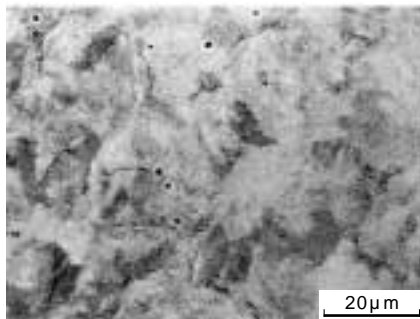
*技術開発本部 開発企画部 **技術開発本部 材料研究所 ***鉄鋼部門 神戸製鉄所 糸鋼開発部



(a) PC



(b) NB



(c) TB

写真1 パテンティング線のFE-SEM像
Photo 1 FE-SEM images of patented wires

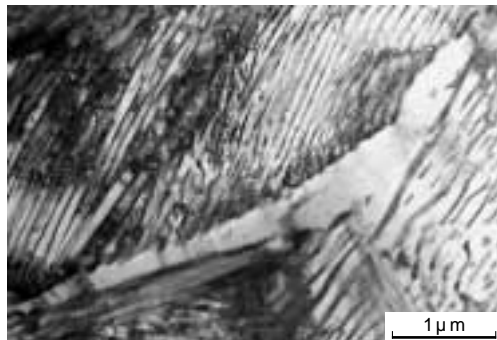


写真2 TB中の第2相フェライトTEM像
Photo 2 TEM image of secondary ferrite in TB

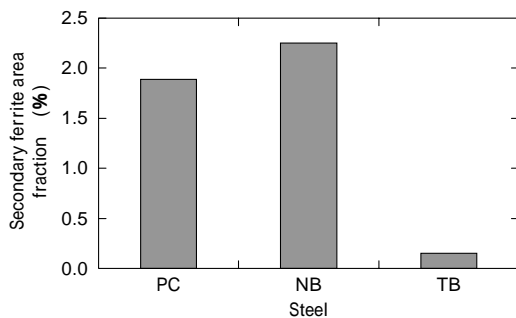


図1 各鋼中の第2相フェライト面積率
Fig. 1 Secondary ferrite area fraction in each steel

イトの生成頻度低減効果があることを示唆している。

2.2 第2相フェライトの生成サイトと時期

写真3は、620 に3s保持したTB鋼で観察されたパーライト変態開始直後のFE-SEM像である。オーステナイト界面には写真3に示すように初析セメントイトが認められ、初析セメントイトとオーステナイト粒の界面に沿って第2相フェライトが観察された。第2相フェライトは、初析セメントイトとオーステナイト粒の界面に、パーライト変態開始の初期に生成することが明らかとなった。

2.3 伸線加工材の加工硬化特性とねじり特性

図2に、各試料の湿式伸線での加工硬化特性を示す。グラフの傾きが加工硬化指数を示している。高炭素鋼線の伸線加工硬化率に及ぼす因子として、ラメラ間隔¹¹⁾、炭素量¹²⁾があると報告されている。PC, NB に比較してわずかにTBの伸線加工硬化指数、すなわち図2におい

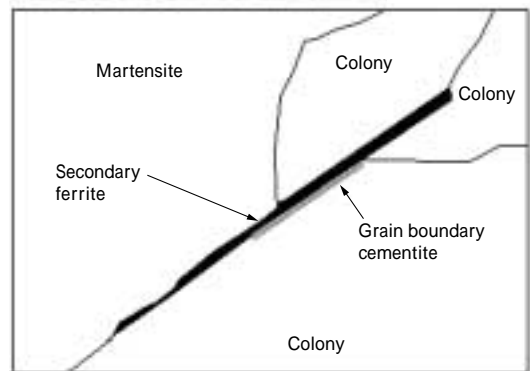
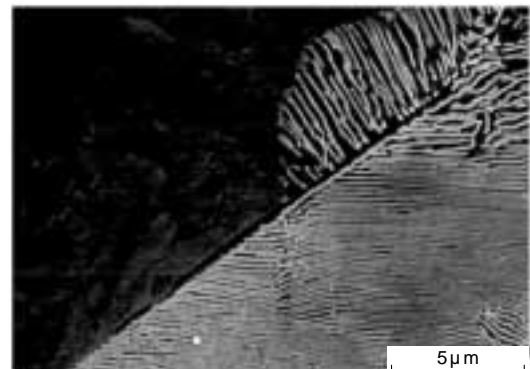


写真3 パーライト変態開始直後の第2相フェライトFE-SEM像
Photo 3 FE-SEM image of secondary ferrite at the beginning of pearlite transformation

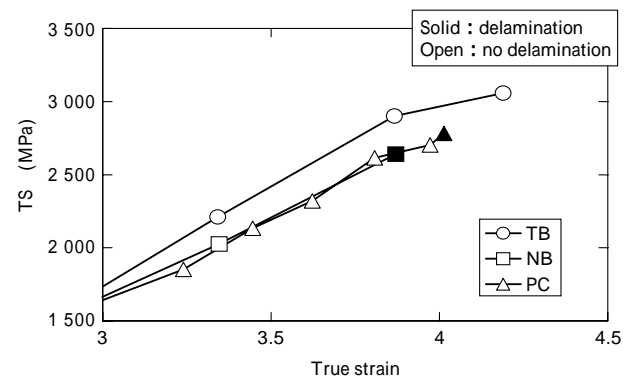


図2 各鋼フィラメントの加工硬化特性とねじり特性
Fig. 2 Work-hardening and torsional properties in each steel filament

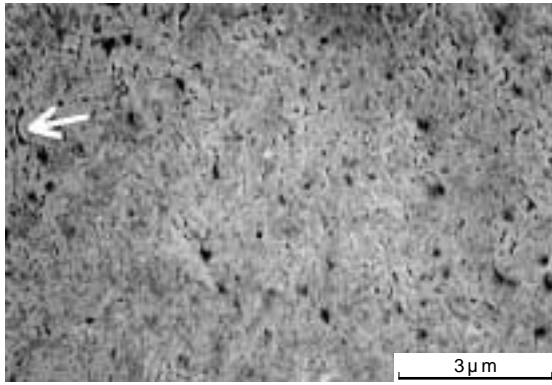


写真4 真ひずみ4.2のTB鋼の横断面FE-SEM像
Photo 4 Cross sectional FE-SEM image of TB (true strain4.2)

て同一伸線加工ひずみでのTSの値が大きくなっているのは、炭素含有量、伸線加工前のラメラ間隔が影響を及ぼしていると考えられる。

ねじり特性において、PC、NBは真ひずみ4.0前後でデラミネーションが発生したが、TBは4.2の伸線加工を行ってもデラミネーションは発生しない。ほかの2試料に比べて、TBではデラミネーション発生が抑制されていることがわかる。

写真4に、TBを真ひずみ4.2で径0.2mmまで伸線した鋼線の横断面組織を示す。著者たちの一部は、ボロン無添加鋼のデラミネーション発生起点近傍で、長さ3μmに達する巨大な第2相フェライトを観察し、その界面にポイドが生成していることを確認している⁹⁾。本研究の試料TBでは、写真4中の矢印で示すような微細な第2相フェライト以外は観察されなかった。以上のように、TBではデラミネーションの発生起点サイトである第2相フェライトがほとんど観察されず、しかもそのサイズが微細化しており、強加工伸線を行ってもデラミネーションが発生しなかったと考える。

3. 考察

3.1 炭素鋼線中に第2相フェライトが生成する機構

このように高炭素鋼線中の第2相フェライトは、ボロンを微量添加することで生成を抑制することができ、デラミネーション発生を抑制する効果があった。高炭素鋼中の第2相フェライトに類似した組織の観察の報告例はいくつかあるが^{13)~16)}、まだその定義が定まっていないため過去の報告例と比較してみる。

本研究の第2相フェライトは、写真2に示すように粒内に炭化物を含まないことから、擬似パーライトでも大藤ら¹⁴⁾の示すような特殊な加工熱処理によって生成したものではない。写真3に示す第2相フェライト生成初期には、第2相フェライトに沿って非常に薄い初析セメントライトも生成しており、局所的な炭素欠乏領域の生成によりフェライト生成の駆動力が働いたと考えるのが最も可能性の高いメカニズムと考える。

3.2 高炭素鋼線での添加ボロンの役割

写真3に示すように、第2相フェライトの生成サイトは初析セメントライトとオーステナイト粒の界面であり、しかもパーライト変態初期に生成開始していることがわ

かった。

低中炭素鋼において焼入性向上に作用するボロンは、オーステナイト粒界に偏析する固溶ボロンであり¹⁷⁾、粒界偏析して粒界エネルギーを低下する結果、初析フェライトの核生成を抑制するため¹⁸⁾とされている。そこで、パテンティング処理TB鋼中に固溶ボロンが存在するかを化学分析により求めたところ、トータルで13ppmのボロンのうち、3ppmが固溶ボロンとして残存していることがわかった。粒界フェライトの生成を抑制するために必要な固溶ボロン量は、低中炭素鋼では3~5ppm以上¹⁹⁾といわれており、本研究でも焼入性向上に必要な固溶ボロン量は確保できていると考えられる。

その一方で、ボロンによる焼入性向上効果は鋼材の炭素量が増加すると減少し、共析組成付近で効果が消失するとの報告がある²⁰⁾。この一因として、添加したボロンがB-constituentやBoron carbideを生成し、固溶ボロンを確保できなくなるという説がある。しかし従来の報告では、実験用に多量の炭素、ボロンを添加した3元系合金を、平衡状態に到達するまで100h以上加熱保持しており、マルテンサイトを得るための焼入れ焼戻し処理や、セメントライト球状化処理など、長時間加熱を基本とする熱処理条件となっている。本研究の対象である高炭素鋼の基本組織であるパーライトを得るパテンティング熱処理条件は、オーステナイト化処理での加熱時間がこれら過去の報告例に比べて短時間である特徴がある。TB鋼にてオーステナイト化時間と固溶ボロン量の関係を調べたところ、パテンティング処理を模した加熱時間10sでは9ppmあった固溶ボロン量が、焼入れ処理条件を想定した10minの加熱で6ppmにまで減少していた。高炭素鋼でボロンによる焼入性効果が減少するのは、マルテンサイトや炭化物球状化を想定した長時間加熱によって、熱力学的に安定な炭化物B-constituentを生成する条件での実験を行っていたためと考えられる。以上のように、パテンティング処理のような短時間で加熱冷却を行う高炭素鋼線の場合、第2相フェライト抑制を狙う固溶ボロンの確保に有利であると考えられる。

3.3 デラミネーションの発生メカニズム

本研究より、加工熱処理条件最適化だけでなく、成分面からも高炭素鋼線の第2相フェライトの生成を制御することが可能であり、デラミネーションの発生を抑制できることが明らかとなった。

式(1)は、Lefever⁷⁾、Ibarakiら⁹⁾が示したデラミネーション発生モデルである。

$$K_C \leq K_{eff} = \frac{1}{a_0} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 K_C : 臨界応力拡大係数

K_{eff} : 鋼線の有効応力拡大係数

: 定数

: デラミネーション発生時のせん断応力

a_0 : デラミネーション発生起点の臨界サイズ

このモデルによれば、ボロンによる第2相フェライトの制御は、 a_0 を支配しているものと考えることができ、過去に提案されたモデルも^{5),8)}含めて、さまざまなデラミネーション抑制手段が統一的解釈することが可能であ

る。少なくとも本研究で明らかとなった第2相フェライトの抑制は、従来あまり考慮されなかった起点サイズの制御が有効であることを示唆する結果と言える。

むすび=高強度スチールコード材料である高炭素鋼線のねじり変形におけるデラミネーション発生の起点となりうる第2相フェライト組織の抑制方法を検討し、以下の結論を得た。

- 1) 微量のボロン添加は、第2相フェライト生成を抑制し、真ひずみ4.2までの強伸線材でもデラミネーションの発生を防止できた。
- 2) 第2相フェライトは、パーライト変態初期に、パーライト/ジュールに隣接しつつ、初析セメントイトとオーステナイト粒の界面に沿って生成する。高炭素鋼中の第2相フェライト生成をボロンが抑制する機構が、従来報告例の多い亜共析鋼でのボロンによる初析フェライト生成抑制効果と類似であると考えられる。
- 3) 高炭素鋼線のデラミネーションは、伸線加工、熱処理条件で変化する鋼線自体の破壊靱性、鋼線強度レベルに左右されるせん断降伏応力と、第2相フェライトや表層のき裂発生起点サイズとの相関で決まると考えられる。き裂発生起点の無害化は、デラミネーション抑制を可能とする新しいアプローチであると考えられる。

本研究により、従来よりも一層デラミネーションの発生しがたいスチールコード用高炭素鋼線の金属組織制御

指針、ならびに微量成分設計の考え方を得ることができた。この知見を活かして、スチールコードやワイヤロープなど、高強度化が要望される製品に適応する高炭素鋼原料線材の開発に適用し、ユーザニーズ、社会ニーズに応えていきたい。

参考文献

- 1) 三村毅ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.39 (1989) p.77.
- 2) 落合征雄ほか：鉄と鋼，Vol.74 (1988) p.1625.
- 3) Y. Yamada：Trans. ISIJ，16 (1976) p.417.
- 4) 高橋稔彦：新日鉄技報，No.343 (1992) p.86.
- 5) 小川陸郎ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.35 (1985) p.63.
- 6) 高橋稔彦ほか：新日鉄技報，No.347 (1992) p.22.
- 7) I. Lefever et al.：Wire J. Int.，November (1998) p.90.
- 8) 樽井敏三ほか：材料とプロセス，Vol. 13 (2000) p.1247.
- 9) N. Ibaraki et al.：Wire J. Int.，March (2000) p.122.
- 10) K. Han et al.：Mater. Sci. Technol.，Vol.10 (1994) p.955.
- 11) 西田世紀ほか：材料とプロセス，Vol.4 (1991) p.2038.
- 12) 樽井敏三ほか：材料とプロセス，Vol.5 (1992) p.2062.
- 13) 西田世紀ほか：材料とプロセス，Vol.3 (1990) p.1811.
- 14) 大藤善弘ほか：鉄と鋼，Vol.83 (1997) p.581.
- 15) 清水健一ほか：ISIJ Int.，Vol.41 (2001) p.183.
- 16) 西田世紀ほか：材料とプロセス，Vol.5 (1992) p.2064.
- 17) T. Chairuang斯里 et al.：Acta Mater.，Vol.48 (2000) p.1581.
- 18) R. A. Grange et al.：Trans. Am. Soc. Met.，Vol.37 (1946) p.136.
- 19) J. C. Shyne et al.：Trans. Am. Soc. Met.，Vol.48 (1956) p.265.
- 20) 中里福和ほか：Metals Tech.，Vol.6 (1997) p.102.