

亜鉛めっき鋼線の機械的性質に及ぼすラメラセメントタイトの ナノスケール内部構造の影響

槇井 浩一*・家口 浩*・南田 高明*²・鹿磯 正人*²・茨木 信彦*²・隠岐 保博*²

Influence of Nano Substructure of Cementite Lamellae on the Mechanical Properties of Galvanized Pearlitic Steel Wires

Koichi MAKII, Hiroshi YAGUCHI, Takaaki MINAMIDA, Masato KAISO, Nobuhiko IBARAKI, and Yasuhiro OKI

Synopsis : It is well known that Si improves the mechanical properties of hot dip Zn-galvanized pearlitic steel wires. However, the improving mechanism is still not clear. Thus, hot dip galvanized pearlitic steel wires were investigated by TEM observation from the viewpoint of the sub-structure of cementite lamellae. The presence of nano sized substructure was observed in electrolytically extracted cementite lamellae after hot dip Zn-galvanization process. The mean diameter of cementite sub-structure in the high tensile strength Si-containing pearlitic steel is much finer than that in a conventional low Si steel. Hence, it is concluded that Si improves the mechanical properties of galvanized pearlitic steel wires by refining the substructure of cementite lamellae.

Key words : hot dip Zn-galvanized pearlitic steel wire; tensile strength; ductility; blueing; nano-structure; FE(Field Emission)-SEM; FE-TEM; GIF(Gatan Imaging Filter); electrolytical extrusion.

1. 緒言

5.0mmφ亜鉛めっき鋼線で従来到達できていた最高強度の160kgf/mm²級を、長年ブレークスルーすることができなかった。しかし、近年、吊り橋の大型化が進み、より高強度な鋼線が必要となり、明石海峡大橋(世界最長の吊り橋)のメインケーブル用鋼線(引張強度で180kgf/mm²級)として、Si添加型高強度亜鉛めっき鋼線が開発、実用化された。亜鉛めっき鋼線の高強度高延性化手法としてSi添加が有効であるということはこれまでも実験事実¹⁾として良く知られていた。しかし、Si添加型高強度亜鉛めっき鋼線においては、機械的性質を支配するとされる既存のどの組織因子をもってしてもSi添加による焼戻し軟化抵抗改善機構を説明することが²⁾出来ていない²⁾。

近年、樽井ら³⁾、高橋ら³⁾によりナノスケール(10⁻⁹m)での物理解析技術を駆使し、本鋼線の高強度高延性化機構の解明が始められた。著者らはこのSi添加による高強度化機構を、定量的に説明できる組織因子を発見するために、ナノオーダーレベルでの組織観察⁵⁻⁸⁾を行った。

本報告では、ラメラセメントタイトに着目し、TEMを用いて、その超微細内部構造(以降、これをナノ構造と呼ぶ)を観察し、鋼線の機械的性質に及ぼすラメラセメントタイトのナノ構造の影響、および、そのナノ構造微細化に及ぼすSiの

存在形態の影響について調査を行った。

2. 供試材と実験方法

2・1 試料作製と機械的性質評価方法

亜鉛めっき時の焼戻し軟化特性について基礎的検討を行うために、ブルーイングにより亜鉛めっき処理を模擬し、機械的性質とラメラセメントタイトのナノ構造との関連性を調査した。これには、Table 1に記載の1.2%Si鋼と0.2%Si鋼を用いた。この両鋼種を11.0mmφへと熱間圧延を行い、その後、鉛パテンティング処理(950°Cγ化→550°C等温変態)を行い、さらに、4.9mmφまで伸線を行った。溶融亜鉛めっき工程をシミュレートするために、このワイヤにブルーイング(在炉時間:15分、ブルーイング温度:573K~773K)処理を施した。

この様にして得られた鋼線の機械的性質を引張試験、捻回試験(線材の長さを線径の100倍、つまり、長さで500mm

Table 1. Chemical Compositions.

| Specimen | C | Si | Mn | P | S | Remarks |
|--------------|------|------|------|-------|-------|--------------|
| 0.2%Si-Steel | 0.90 | 0.22 | 0.35 | 0.014 | 0.006 | Conventional |
| 1.2%Si-Steel | 0.87 | 1.21 | 0.73 | 0.006 | 0.004 | Modified |

平成9年1月13日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Jan. 13, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)

* 2 (株)神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel Ltd.)

材を使用)によって評価し、また、組織観察用サンプルとした。

2.2 組織観察方法

鋼線の電解抽出により、ラメラセメンタイトを得、これを用いてTEM観察によりその内部構造を評価した。

次に、Siによるラメラ構造とその内部構造に与える影響を調査するために、フェライト/セメンタイト界面、ラメラセメンタイト内のナノ構造界面の組織観察をFE-TEM(日立製作所製 型式HF-2000, 最大加速電圧200KeV, 分析モードにおけるビーム系1.0nm)を用いて行った。また、それらの界面の局所分析をSiに着目して、EDX点分析とGIF(ガタン社製 Gatan Imaging Filter)を用いて行った。

GIFとはパラレルEELS(電子線エネルギー吸収スペクトル)とSSCCD(スロースキャンCCD)を組み合わせたマッピング装置で、Siの局所偏析のような軽元素の局所マッピングに有効な装置である。ちなみにSiの局所偏析評価をEDXで試みた結果、点分析は可能であったが、STEM/EDXでSiのマッピングを行うことは困難であった。

3. 実験結果

3.1 亜鉛めっき鋼線の焼戻し軟化抵抗に及ぼすSiの影響

Yamaokaら²⁾によってSi添加型亜鉛めっき鋼線の優れた焼戻し軟化特性について実験的に報告されているが、そのSi添加の影響をより詳細に調査するために、1.2%Si鋼と0.2%Si鋼のブルーイング特性を比較した。その結果をFig. 1に示す。ここでは式(1)で定義する焼戻し軟化量、 ΔTS (焼

戻し軟化量)でもって両鋼種の比較を行った。

$$\Delta TS = TS(\text{伸線まま材}) - TS(\text{ブルーイング材}) \dots (1)$$

TS(伸線まま材)：伸線まま材の引張強度

TS(ブルーイング材)：各温度での引張強度

両鋼種とも、527Kで歪み時効が最大となり、その後、673Kまで緩やかに軟化していく。そして、698K以上では0.2%Si鋼は急激に軟化していくが、1.2%Si鋼は0.2%Si鋼よりも緩やかに軟化していく。

つまり、Si添加による焼戻し軟化抵抗が向上するのは698K以上で何らかの内部組織変化にSiが多大な影響を与えていると考えられる。しかし、この温度域でTEM薄膜試料を用

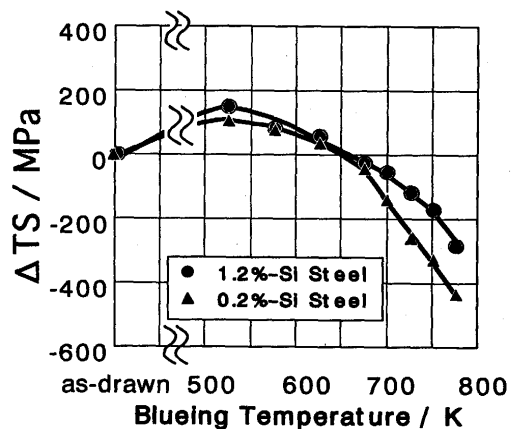


Fig. 1. Comparison in the change of tensile strength ΔTS as a function of blueing temperature between 0.2%Si steel and 1.2%Si steel. $\Delta TS = TS$ of as-drawn wire - TS of wire after Blueing.

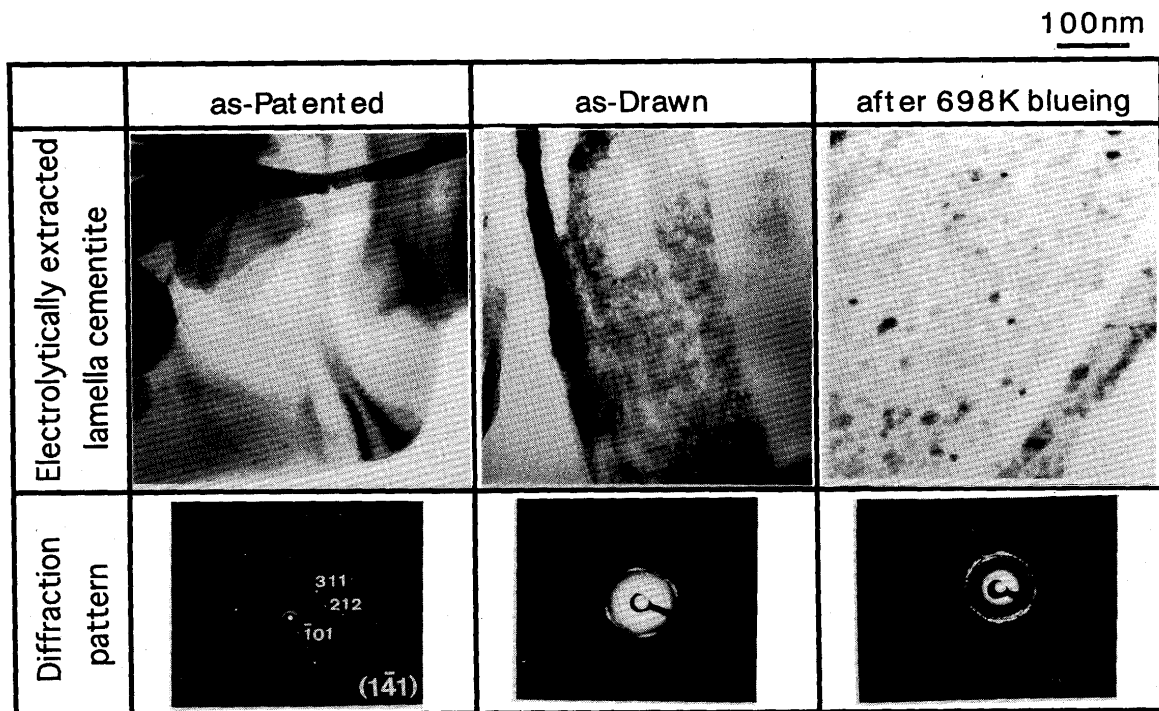


Fig. 2. TEM observations in electrolytically extracted cementite. left) as-patented, center) as-drawn right) after blueing at 698K

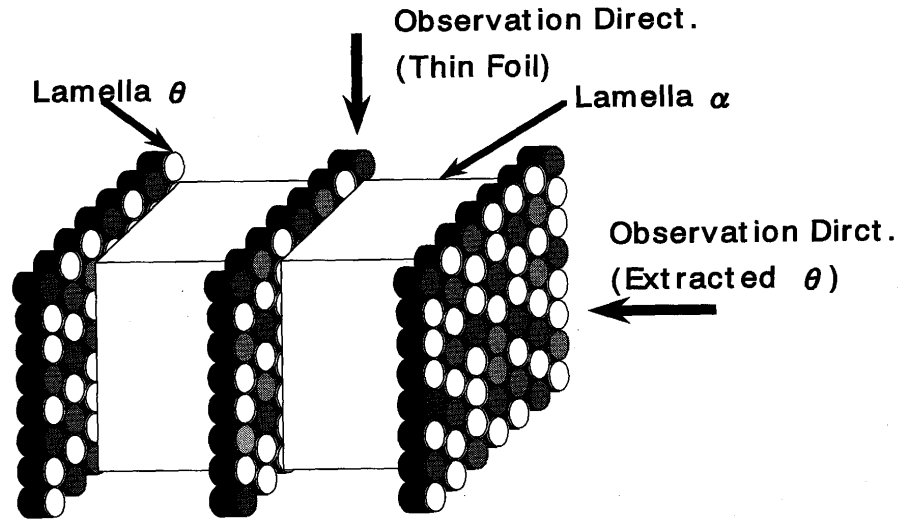


Fig. 3. 3D Schematic illustration for lamellar structure and nano substructure of the lamellar cementite.

いてのラメラ構造の変化を調査⁵⁾したが、ラメラ間隔の変化にSiは何ら影響しないことが分かっており、他の因子を検討する必要がある。

3・2 Siの焼戻し軟化抑制効果に及ぼすラメラセメンタイト内部構造変化

3・2・1 伸線、ブルーイング時におけるラメラセメンタイト内部構造変化

前述のように⁵⁾、ラメラ構造、特にラメラ間隔の変化からSiの焼戻し軟化抑制効果を説明することは不可能であることが分かっている。従って、1.2%Si鋼を使って、より微細な組織形態の変化に着目し、パテンティング材、伸線材、ブルーイング材の3つの電解抽出残渣から得たラメラセメンタイトのTEM観察を行い、その下部構造変化を調査した。

Fig. 2に示すように、ラメラセメンタイトのTEM観察の結果、パテンティング材のラメラセメンタイトは単結晶であり、パーライト変態中に成長したラメラセメンタイトがそのまま維持されている。一方、伸線まま材のディフラクションパターンがブロードニングしていることより、ラメラセメンタイト中には強冷間伸線により、多数の格子欠陥が導入され、内部歪が存在していることが分かった。また、673Kブルーイング材中のラメラセメンタイトは20nm程度の大きさの結晶粒の集合体となっている。ディフラクションパターンのブロードニングが消失していることより、伸線中に導入された内部歪がこの時点で消失していることが分かった。

ブルーイング後の鋼線のラメラセメンタイトの内部構造がナノ粒子化を示していることが近年⁶⁻⁸⁾明らかになってきた。そのラメラ構造とナノ構造との関係をFig. 3に模式的に示す。これまではラメラ構造を側面(図中では上方)からしか観察されていなかったため、ラメラセメンタイトのナノ構造をとらえることができなかった。今回、電解抽出残渣を用いることで、ラメラ構造の法線方向(図中の横方

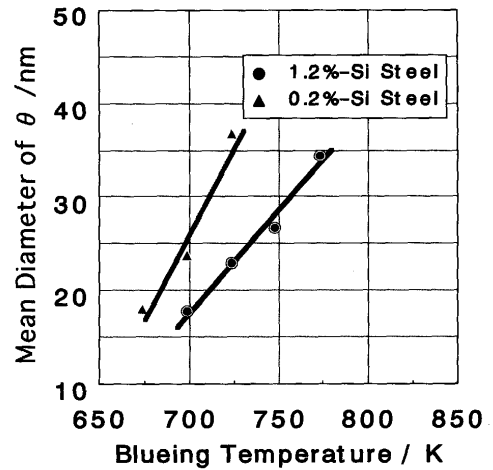


Fig. 4. Relation between blueing temperature and the diameter of nano cementite(θ) in 0.2%Si steel and 1.2%Si steel.

向)からの観察が可能になり、ラメラセメンタイトのナノ構造をとらえることができた。

3・2・2 Siの焼戻し軟化抑制効果とラメラセメンタイト内部構造変化との関係

Fig. 4に0.2%Si鋼と1.2%Si鋼のラメラセメンタイトの構造をナノ粒子径を用いて比較した。同一温度の698Kでブルーイングした場合、1.2%Si鋼の方がナノ構造の粒子径(以降、ナノ粒子径と呼ぶ)がより微細化している。また、より高温の723Kで1.2%Si鋼をブルーイングした場合でも、0.2%Si鋼の698Kでのブルーイング材並みのナノ粒子径にしか成長していない。つまり、Si添加によりナノ構造が微細化することが分かった。

3・2・3 ラメラセメンタイトの内部構造と機械的性質との関係

ブルーイング温度を変化させた場合のラメラセメンタイトのナノ構造と機械的性質の関係を1.2%Si鋼を用いて調査した。ラメラセメンタイト内部のナノ粒子径を用いて、

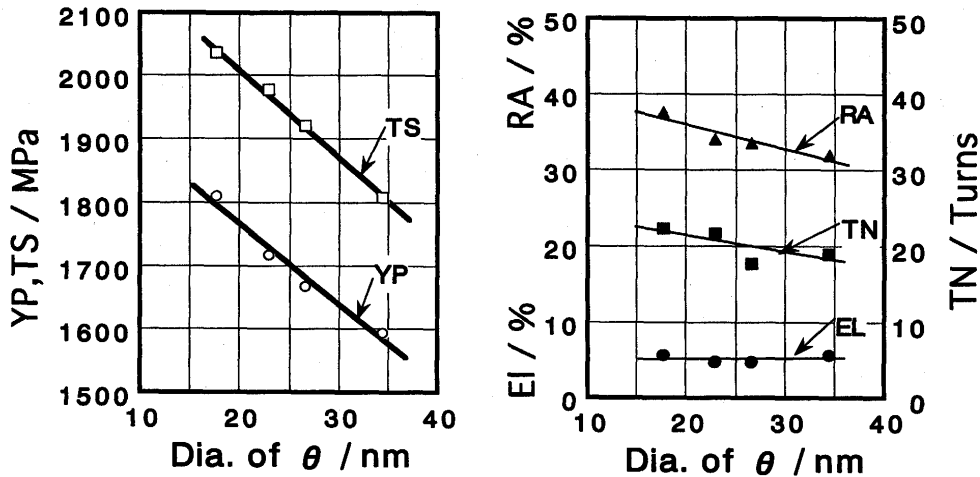


Fig. 5. Relation between mechanical properties of wires and the diameter of nano cementite(θ).

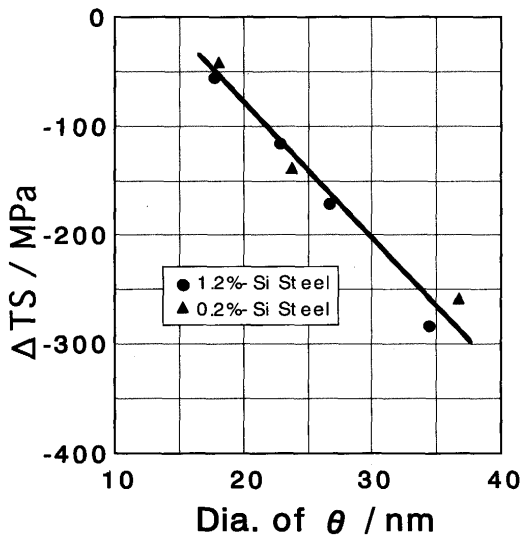


Fig. 6. Relation between the change of tensile strength ΔTS and diameter of the nano cementite.
 $\Delta TS = TS$ of as-drawn wire
 $- TS$ of wire after Blueing treatment.

機械的性質とナノ構造の関係を整理した結果をFig. 5に示す。ナノ粒子径の微細化により、YP(降伏応力)、TS(引張応力)、RA(絞り)、TN(捻回値)が向上し、高強度かつ高延性化することが分かった。しかし、EI(伸び)はナノ粒子径に依存しない。

Fig. 6には、ナノ粒子径と焼戻し軟化抵抗との関係を前述の ΔTS で評価した結果を示す。Si量の違いによらず、焼戻し軟化量 ΔTS とラメラセメンタイトの内部の構造には良い直線相関がある。

3.3 ナノ粒子微細化におよぼすSiの存在形態の影響

以上までの結果で、Siによる亜鉛めっき鋼線の機械的性質が、ラメラセメンタイトのナノ構造微細化に影響を受けていることが分かってきた。しかし、非炭化物形成元素であるSiがどのようにしてラメラセメンタイトのナノ構造を微細化するかという機構について不明な点が多い。この点

に関して、FE-TEMのナノスケールEDX点分析とGIFを用いて調査した。

Fig. 7に1.2%Si鋼から電解抽出残渣によって得られたラメラセメンタイト中のナノ粒子界面におけるSiの存在形態をEDXを用いてナノスケールで多点分析した結果を示す。Fig. 7左図には電解抽出残渣によって得られたラメラセメンタイトの観察結果を示している。この図中に示した線上をナノスケールでEDX分析を行った。この分析線は中央でラメラセメンタイトのナノ粒子界面と交差している。この分析結果をFig. 7右図に示す。その結果、ナノ粒子界面にSiの濃化層が存在していることを発見した。

次に、Fig. 8に1.2%Si鋼のTEM薄膜試料から得られたフェライト/セメンタイト界面におけるSiの存在形態をGIFを用いて観察した。そのゼロロス像をFig. 8左図に、Siマッピング像をFig. 8右図に示す。ゼロロス像はほぼ明視野と同じ像が得られ、黒く平行に並んだ像がラメラセメンタイトであり、その間にある白い像がラメラフェライトである。Fig. 8左図ラメラフェライトとラメラセメンタイト界面に沿ってSi濃化層が存在しているのが観察される。特に、その界面の右側にSi濃化層が存在している。フェライト/セメンタイト界面の右側界面にSi濃化が顕著に見られるという結果はAP-FIM⁹⁾で報告されているフェライト/セメンタイト界面におけるSiの局所偏析と同様の事実を示している。

また、ラメラセメンタイト内部にもSiが局所的に存在している部分がある。これは、前述のFig. 7のナノ粒子界面のEDX点分析で得られたSiの界面での濃化と関連していると推測される。

4. 考察

4.1 セメンタイトの塑性変形能とナノ粒子の形成過程

セメンタイトは炭化物の中では比較的軟質な炭化物であり⁹⁾、初析セメンタイトは冷間圧延によりかなりの転位(初

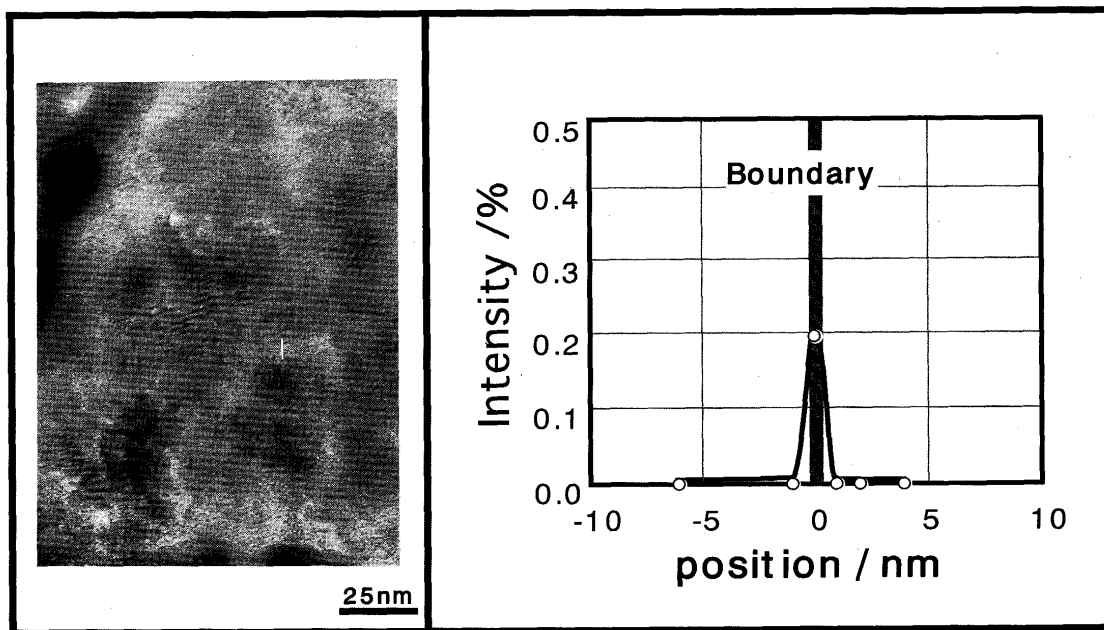


Fig. 7. Segregation of Si at the boundary of nano cementite particles in 1.2%Si Steel.
 (Left) Bright Field image of lamellar cementite. The white line is boundary of nano cementite, where is analyzed line by EDX
 (Right) EDX analysis on Si at boundary of nano cementite.

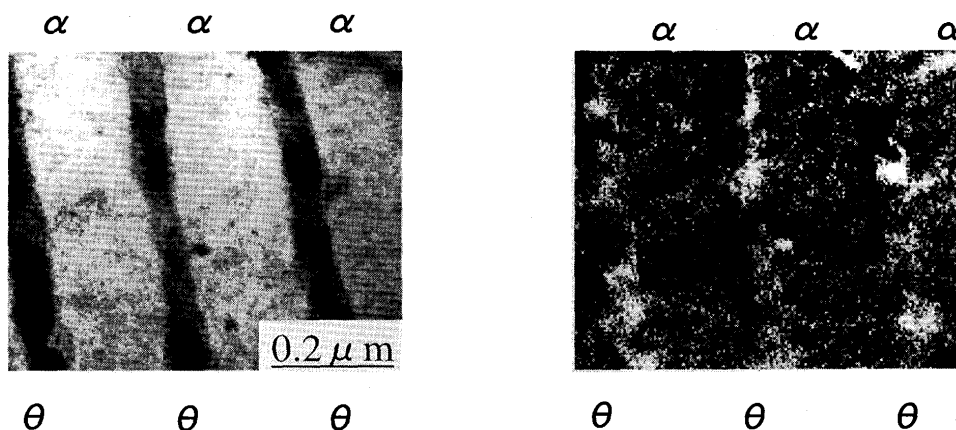


Fig. 8. Segregation of Si at the boundary between lamellar ferrite and lamellar cementite in 1.2%Si Steel.
 α : ferrite θ : cementite
 (Left) Zero Loss image
 (Right) Si Mapping Image

期転位密度 10^8 が 10^{10} ；単位は cm^{-2} ）が導入されるという現象¹⁰⁾も報告されており、セメンタイトは塑性変形能を有していることが実験的にも確認されている。また、ラメラセメンタイトを薄膜化すると高い延性が現れるとの報告¹¹⁾もある。

これまでに行われたセメンタイトの下部組織および、塑性変形過程に関する研究の殆どは冷間圧延を用いて行われている。今回我々が用いた冷間伸線は、冷間圧延では到達できないような高歪み域までの加工が可能である。そのため、冷間圧延では導入することが出来なかった高濃度な格子欠陥をセメンタイトに導入することが可能となり、Fig. 2 中図に示したようなコントラストとなったと考えら

れる。

698Kというブルーイング温度はセメンタイト中の転位の回復が始まる温度域¹²⁾にあたる。698Kブルーイングにより冷間伸線中に導入された高密度な格子欠陥が回復・再結晶を起し、Fig. 2 右図に示すような再結晶化したナノ構造が形成された。佐藤¹²⁾の報告によれば、873Kでラメラセメンタイトは再結晶する。本研究での試験条件は佐藤の条件¹²⁾に対して、熱処理温度が100K以上も低いため、より微細な再結晶組織が得られたものと考えられる。

4・2 ナノ粒子の微細化に及ぼすSiの存在形態の影響

Fig. 7 右図, 8 右図の結果等⁴⁻⁷⁾を総合すると、ナノ粒子は3次元的にSiの濃化層に囲まれていることが分かる。井上

ら¹⁰⁾は既にAl合金において、添加元素がナノ結晶の安定化に寄与するという本研究と同様の実験結果を得ている。本研究の結果は、アモルファス状態からの再結晶化ではないが、井上¹¹⁾の結果と同様に、再結晶ナノ粒界における偏析層が粒界エネルギーを低下、安定化させ、粒界の移動度が低下し、昇温に対して粒成長が抑制されたものと考えられる。

ラメラセメンタイト内部、ナノ粒子界面での非炭化物形成元素であるSiの濃化を佐藤¹²⁾のモデルでもって説明することが出来る。佐藤¹²⁾は、本実験で用いた1.2%Si鋼と同等のSi濃度である0.58%C-1.25%Si-0.87%Mn鋼を用いて、以下のような結論を得ている。変態直後のセメンタイトはpara平衡状態にあり、焼戻し中に徐々にortho-セメンタイトに移行していく。この過程でSiがフェライト側に移動するというものである。パテンティングまま材、あるいは、伸線まま材の段階でラメラセメンタイト中に過飽和に固溶したSiが、ブルーイング中に起きるラメラセメンタイトの再結晶化過程でそのナノ粒子の界面に濃化したものと考えられる。

5. まとめ

Siによる垂鉛めっき鋼線の機械的性質に及ぼすラメラセメンタイトの下部構造の影響について検討を行い以下のような結論を得た。

(1)ラメラセメンタイトは伸線によって大きな内部ひず

みを持つようになり、最終的にブルーイング処理により、ナノ粒子化することを発見した。

(2)Siがラメラセメンタイトのナノ構造を微細化することが分かった。Siはナノ粒子粒界、および、ラメラフェライト/ラメラセメンタイト界面に偏析し、垂鉛めっき工程のナノ粒子の粗大化を抑制する。

(3)Si添加によりラメラセメンタイトのナノ構造が微細化すると、焼戻し軟化特性が向上し、高強度高延性化する。

文 献

- 1) 本州四国連絡橋公団, 新日本製鐵(株), (株)神戸製鋼所, 明石海峡ケーブル工事パンフレット, (1996).
- 2) Y.Yamaoka, K.Hamada, H.Tsubono, H.Kawasaki, Y.Oki and Y.Kawaguchi: Trans. Iron Steel Inst. Jpn. **26** (1986), 1059.
- 3) 高橋稔彦, 大橋章一, 樽井敏三, 植森龍治, 森川博文: 材料とプロセス, **5**(1992), 881.
- 4) 樽井敏三: JIM Seminar 「ナノ・メゾ組織制御と高機能材料の開発」, 日本金属学会編, (1995), 29.
- 5) K. Makii: Scripta Met. (to be published)
- 6) 鹿磯正人, 茨木信彦, 隠岐保博, 槇井浩一: 材料とプロセス, **7** (1994), 1804.
- 7) 槇井浩一, 宮本淳之, 隠岐保博, 茨木信彦, 鹿磯正人: 材料とプロセス, **8**(1995), 663.
- 8) 隠岐保博, 茨木信彦, 鹿磯正人, 宮本淳之, 槇井浩一, 笹谷京作, 工藤克敏: までりあ, **34**(1995), 551.
- 9) P.B. Pickering著(藤田利夫, 柴田浩司, 谷野 満訳): 鉄鋼材料の設計と理論, 丸善, 東京, (1981).
- 10) 井上明久, 小倉次夫, 増本 建: 日本金属学会誌, **37** (1973), 876.
- 11) 井上明久: JIM Seminar, 「ナノ・メゾ組織制御と高機能材料の開発」, 日本金属学会編, 仙台, (1995), 1.
- 12) 佐藤知雄: 日本金属学会報, **25** (1986), 363.