

# 強加工した高炭素鋼線の微細組織

大藤 善弘\*・浜田 貴成\*2

Microstructures of Heavily-deformed High Carbon Steel Wires

Yoshihiro DAITOH and Takanari HAMADA

**Synopsis :** The influence of heavy drawing (true strain  $\sim 4.0$ ) on the structures of pearlitic steel wires containing 0.9 mass% of carbon has been investigated. As for ferrite region, typical dislocation structures are observed in the lightly deformed wires and cell structures are observed in the heavily deformed wires. After heavy drawing, cementite has polycrystal structures and are decomposed partially. The diameter of the cementite particles are less than 5 nm and the amount of the decomposition is strongly affected by strain and half of the cementite is decomposed when true strain is 4.0.

The free carbon which comes from cementite decomposition is insoluble in ferrite and it might be segregated at dislocations both in ferrite and at cementite/ferrite boundaries.

**Key words :** high carbon steel; wire; pearlite; microstructure; heavy deformation; drawing; dislocation; cementite decomposition.

## 1. 緒言

高炭素パーライト組織の細径鋼線を冷間伸線して製造するスチールコードは、鉄鋼材料の中で最も高強度な材料の一つである。例えば0.9%（特に断らない限りmass%は、%と表記する）を越える炭素量の鋼において、4000 MPaを越える引張強さが達成されている<sup>1,2)</sup>。このような高強度が得られるのは、熱処理後の引張強さが高いことに加えて、冷間伸線による強化量が極めて大きいためである。例えば、熱処理後の引張強さが1500 MPaである直径1.75 mmのパーライト組織の線材を、直径0.30 mmまで冷間伸線（真歪み3.53）した鋼線の引張強さは3910 MPaである<sup>1)</sup>。すなわち真歪み1当たりの引張強さ増加量は680 MPaにも達しており、フェライト単相鋼の150 MPaと比較すれば<sup>3)</sup>、パーライト組織の加工硬化量は際立って大きい。

このように加工硬化量が大きくなる原因については、理論計算によって検討されており<sup>4,5)</sup>、熱処理ままで微細なパーライトのラメラ間隔が、冷間伸線によりさらに小さくなること、フェライトの転位による強化などが要因と考えられているが、最近の研究から、冷間伸線による微細組織の変化も、強化要因の一つであると考えられている。例えばTEM、AP-FIMなどを用いた研究により、パーライト組織中のセメントタイトの微細化および分解<sup>6,7)</sup>、フェライト中の炭素濃度の増加<sup>8)</sup>、などの興味深い結果が報告されている。しかしながら、これらの組織変化について、明確な定説を得るには至っていない。そこで今回はミクロスコ

ピクな測定手段であるTEM観察と、マクロスコピックな測定手段であるX線回折および熱分析を組合わせて、強冷間伸線によるパーライト組織変化の解明を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

Table 1に示す化学成分の鋼を150 kg真空溶解炉で溶製した。この150 kgインゴットを熱間鍛造、熱間圧延、パテンティング、冷間伸線などにより直径1.50 mmにした後、流動層パテンティング装置を用いて、オーステナイト化温度1223K、流動層温度853Kで熱処理した。次にこの直径1.50 mmの鋼線を直径0.20 mmまで伸線した。なお伸線は湿式で行い、伸線速度は巻取り部で0.25 m/sとした。また各ダイス間から直径1.10 mm, 0.72 mm, 0.43 mm, 0.27 mmの線材も採取し、これも供試材とした。

### 2.2 測定方法

直径1.5 mmおよび0.20 mmの鋼線の機械的性質は引張試験によって調査した。なお0.20 mmの鋼線については冷間伸線後に473K×5 minで熱処理した鋼線も引張試験を行った。

TEM観察に用いる試料は機械研磨後、液体窒素で試料台を冷却しながらイオンミリングによって薄片化して作成

Table 1. Chemical composition of steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	N
0.90	0.18	0.52	0.009	0.005	0.01	0.003

平成11年10月6日受付 平成11年11月10日受理 (Received on Oct. 6, 1999; Accepted on Nov. 10, 1999)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所(Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki, 660-0891)

\*2 住友金属工業(株)小倉製鉄所(Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

した。次にX線回折に用いる試験片は鋼線を15mm長さに切断したものを隙間無く並べて15mm角にした後、樹脂埋め、機械研磨、電解研磨により作成した。また熱分析には示差走査熱量計(DSC)を用いた。DSC測定用の試料は、各線径の鋼線を切断し、約0.1gをアルミ製の試料ホルダーに挿入して作成した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 機械的性質

Table 2に1.5mmパテンティング材と0.20mm冷間伸線材の引張試験結果を示す。0.20mm材は引張強さが3900MPaを超える高強度で、絞りも40%以上と良好な値を有している。またこれを473Kで熱処理すると引張強さがわずかであるが上昇し、絞りが低下した。

#### 3.2 TEM観察

パーライト組織を構成するフェライト中の転位や歪みに注目するため、なるべく二波近似に近い電子線の入射方位で明視野像、暗視野像を観察した。Fig. 1(a)~(c)に直径1.1mm材、(d)~(f)に直径0.43mm材、(g)~(i)に直径0.20mm材の縦断面方向のTEM写真を示す。なお暗視野像は、電子回折中に矢印で示したスポットを用いて、結像させている。二波近似の条件では、明視野像で暗いコントラスト、暗視野像で明るいコントラストを呈する部分が、歪みの存在する場所と考えることができる。

Fig.1(a), (b), (d), (e)に示すように、低加工度材である直径0.72mm, 0.43mm材では、矢印のところにフェライト中の転位と考えられる部分が明瞭に存在している。また転位は、セメント板でパイルアップしていることが分かる。さらに写真の広い範囲にわたって、像にコントラストがついていることから、フェライトは弾性的に歪んでいると解釈できる。一方、高加工度材である直径0.20mm材では、一見、転位があまり存在せず、主にフェライトが弾性的に歪んでいるだけのように見えるが、Fig. 1(g), (h)の矢印の部分に注意深く見ると、フェライト中に転位によるセル構造と思われる組織が存在する。したがって、パーライト組織に真歪み4.0という強加工を加えても、フェライト中には転位が存在していると判断できる。

次に制限視野回折によって、パーライト組織中のフェライトの結晶方位がどのようになっているかを調査した。Fig. 2は、各線径の試料の縦断面方向から、電子線を<110>または<100>から入射した場合の電子回折である。なお制

限視野の範囲は300nmφである。Fig.2(a)の1.10mmφ, Fig. 2(b)の0.27mmφではフェライトの回折スポットが、僅かであるがブロードになっている。これは主にフェライトの格子が転位などにより歪んでいることに起因すると考えられ

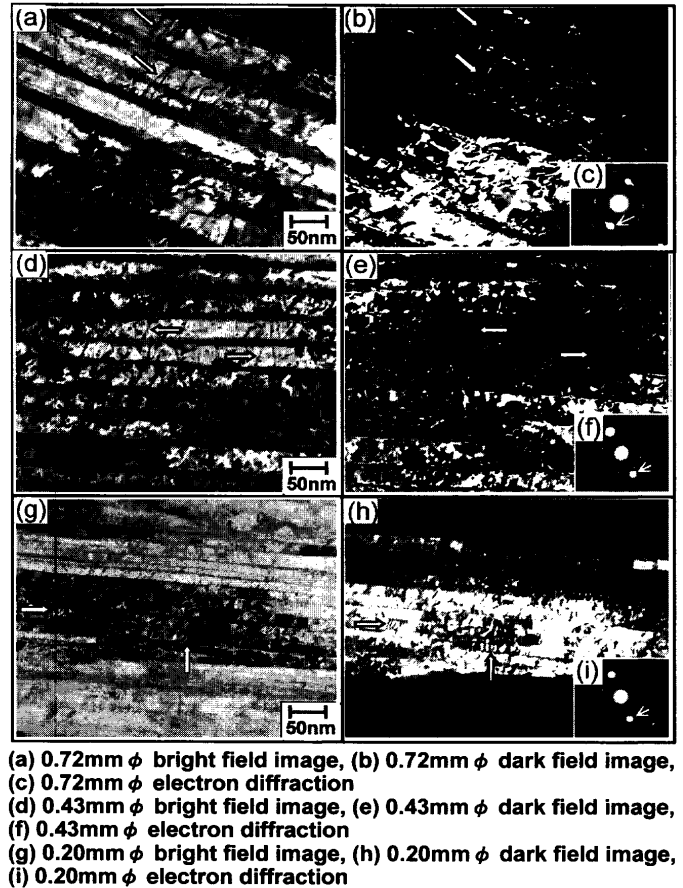


Fig. 1. TEM photographs of the drawn wires (longitudinal section). The incident beam direction is close to the two beam condition.

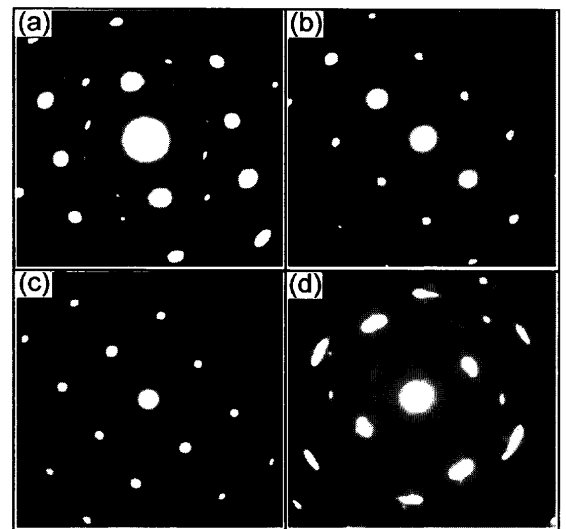
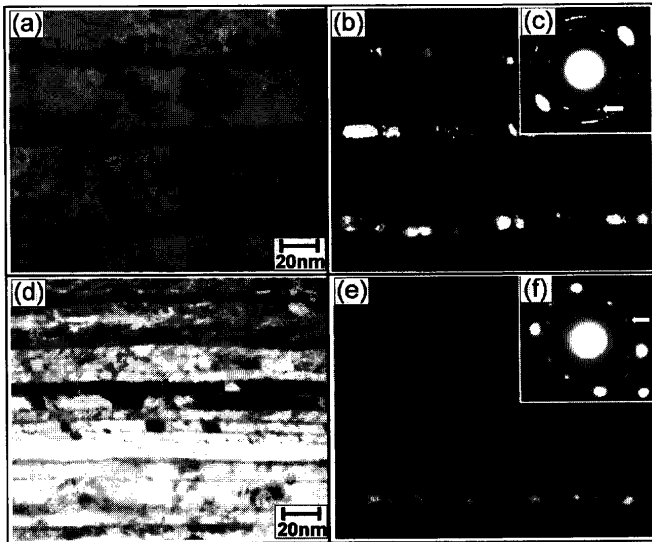


Fig. 2. Selected area (300nmφ) diffraction patterns of the drawn wires (longitudinal section). The incident beam is parallel to <100> or <110>.

Table 2. Mechanical properties of patented wire and drawn wires.

1.5mm φ patented wire		0.20mm φ drawn wire		0.20mm φ drawn + heat treated wire	
T.S.(MPa)	R. A. (%)	T.S.(MPa)	R. A. (%)	T.S.(MPa)	R. A. (%)
1379	42.3	3909	42.1	3954	39.2

\*heat treatment condition : 473K × 5min



(a) 0.72mm  $\phi$  bright field image, (b) 0.72mm  $\phi$  dark field image, (c) 0.72mm  $\phi$  electron diffraction  
 (d) 0.20mm  $\phi$  bright field image, (e) 0.20mm  $\phi$  dark field image, (f) 0.20mm  $\phi$  electron diffraction

Fig. 3. TEM photographs of the drawn wires (longitudinal section). Dark field image using  $Fe_3C$  reflections, indicated by arrows.

る。また Fig. 2(c), (d) は 0.20 mm  $\phi$  の同一試料の異なる視野での結果であるが、(c) に較べ (d) はフェライトの回折スポットがさらにブロードになっている。これは冷間伸線によるパーライト組織の変形が、伸線前のパーライトラメラの向きに影響されて不均一なため、転位によって形成されるセル構造の分布などが不均一であるためと考えられる。

次にパーライト組織中のセメンタイトの冷間伸線による変化を TEM 観察によって調査した。Fig. 3(a)~(c) に直径 0.72 mm 材、(d)~(f) に直径 0.20 mm 材の縦断面方向の TEM 写真を示す。各暗視野像はセメンタイトの回折スポットを用いて結像させているので、暗視野像で明るいコントラストを呈している部分がセメンタイトと考えられる。この暗視野像から、直径 0.72 mm で既にセメンタイトは粒径 10 nm 以下に分断されていて、直径 0.20 mm 材ではさらに微細化し、5 nm 以下になっていることが分かる。

### 3.3 X線回折

セメンタイトの微細化、非晶質化、フェライトへの炭素の過飽和固溶があれば X 線回折で検出できる可能性がある。そこで直径 1.50 mm, 0.72 mm, 0.20 mm 材を X 線回折によって測定した。X 線回折の測定結果からセメンタイトのピークが出ると予想される部分を拡大して、Fig. 4 に示した。この図から 1.50 mm 材ではセメンタイトのピークが確認できる。これを冷間伸線した 0.72 mm 材ではセメンタイトのピークが小さくなり、0.20 mm 材ではまったく確認できない。TEM の観察結果と考え合わせると、セメンタイトが伸線によって極めて微細に分断されるために X 線回折強度が測定限界以下になったと考えられる。

次にフェライトへの炭素の過飽和固溶があるか確認する

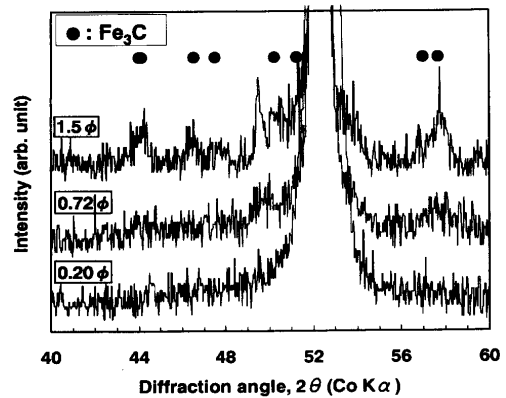


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of drawn wires.

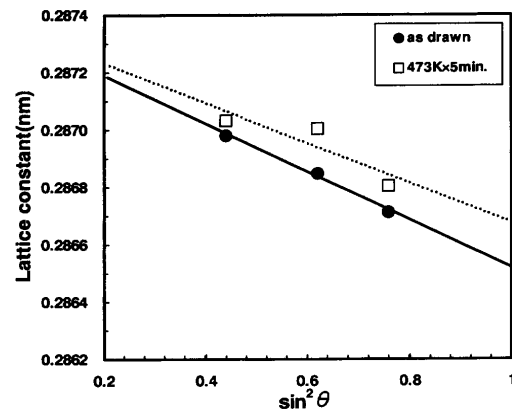


Fig. 5. Lattice constant of  $\alpha$ -Fe{100} determined by extrapolation.

ため、X 線回折の結果からフェライトの格子定数を見積もった。Fig. 5 は、0.20 mm 材の X 線回折の結果から、 $\sin^2\theta$  を横軸に取った外挿法の図である ( $\sin^2\theta=1$  に対応する値がフェライトの格子定数である)。固溶炭素の無いフェライトの格子定数は 0.2866 nm であり、炭素が固溶したマルテンサイトの格子定数の変化は、0.1% C 当たり 0.0012 nm であるので<sup>9)</sup>、もし 0.1% C が固溶していれば、格子定数は 0.2878 nm になるはずである。しかし冷間伸線まま、および 473K で熱処理した鋼線のフェライトの格子定数は 0.2866~0.2868 nm であることから、フェライト中には大幅に過剰な炭素の固溶はないと考えられる。

### 3.4 示差走査熱量測定 (DSC)

DSC を用いて発熱/吸熱反応を測定した。測定には線径 1.5 mm, 0.72 mm, 0.43 mm, 0.27 mm, 0.20 mm の冷間伸線材を用いた。測定結果を Fig. 6 に示す。なお Fig. 6 および Fig. 7 中の単位重さ当たりの発熱量 (J/g) は、各々のピーク面積から発熱量を求め、それを単位重さ当たりに換算した。この図から真歪み量の増加に伴い、375~500K と 525~650K に発熱ピークが現れてくることが分かる。各ピークをもう少し詳しく見てみると、375~500K での発熱量は真歪み量にほぼ比例して大きくなるが、525~650K での発熱量は真歪み量が 3 を越えてから急激に増加している。

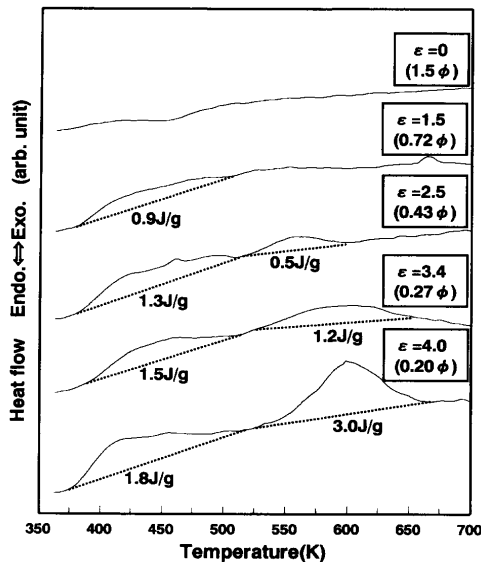


Fig. 6. DSC curves of various strain wires (heating rate: 20°C/min).

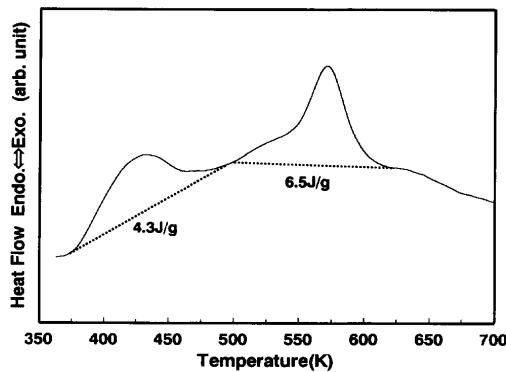


Fig. 7. DSC curve of 0.90%C martensite steel (heating rate: 20°C/min). The specimen was quenched to 77K from 1373K before DSC measurement.

Fig. 7に今回用いた鋼と同成分の高炭素鋼マルテンサイト組織をDSCで測定した結果を示す。Fig. 7での発熱反応は、高炭素鋼マルテンサイトの焼戻し過程であるから、375~500Kのピークは遷移炭化物の生成、525~650Kのピークはセメンタイトの生成と考えられる<sup>10,11)</sup>。

Fig. 7との比較から、Fig. 6における525~650Kのピークは、セメンタイトの生成であると考えるのが妥当であろう。Fig. 7での発熱量が0.9%相当の炭素によるセメンタイトの生成と考えれば、Fig. 6の0.20 mm材での発熱量は、炭素量約0.4%相当のセメンタイトが生成したと考えることができる。DSCでの昇温中にセメンタイトが生成するためには、セメンタイト以外の場所に炭素が存在する必要があるため、この炭素は冷間伸線中にセメンタイトが分解して供給されたものと考えられることができる。

一方Fig. 6での375~500Kの発熱ピークは、単純にFig. 7と比較すれば、遷移炭化物の生成と考えられる。しかし遷

移炭化物が生成すれば、必ず525~650Kでセメンタイトに変化すると考えられるが、Fig. 6のε=1.5, ε=2.5では、375~500Kでの発熱量に対して、525~650Kの発熱量が小さい。またパーライト組織を強冷間伸線した鋼線を373K~523Kで焼戻した試料をTEMで観察しても、微細炭化物は確認できないとの報告がある<sup>12)</sup>。すなわち375~500Kで生じている現象は、遷移炭化物の生成が主ではなく、転位のポリゴン化や空孔の消滅などと考えられることができるが、これを特定するにはさらなる調査が必要である。

#### 4. 考察

DSCの測定結果から、真歪み3を越える加工度でパーライト組織を冷間加工すると、セメンタイトの一部が分解することが判明した。この分解したセメンタイトから排出される炭素の存在形態について考察する。

Fig. 5に示したように、X線回折によるフェライトの格子定数の測定結果から、強冷間伸線を行っても、格子定数が明瞭に変化するほどには、フェライト相に炭素は過剰に固溶していない。さらに伸線材を473Kで熱処理しても、フェライトへの炭素の固溶量はほとんど増加しない。また機械的性質についてもTable 2に示したように、0.20 mm材を473Kで熱処理しても引張強さ、絞りともにあまり変化しない。

しかし、AP-FIMによる測定から、パーライト組織を強伸線すると、フェライト中には2 atomic% (≒0.4 mass%)を超える炭素が存在するとの報告があるため<sup>8)</sup>、計算によってフェライト中にセメンタイトがどの程度固溶できるか見積もった。すなわちセメンタイトが冷間伸線により微細化することが観察されたので、その効果について考える。一般に粒子が小さくなれば単位体積当たりの表面積が増えるため、その粒子の化学ポテンシャルが上がり、溶解度が上昇する。これはThomson-Freundlichの式と呼ばれ、(1)式のように表される<sup>13)</sup>。

$$C_r/C_{r=\infty} = \exp\{(2\sigma V/RT) \cdot (m+n)/n \cdot 1/r\} \dots \dots \dots (1)$$

- ここで  $C_r$  : 求めたい固溶量
- $C_{r=\infty}$  : 析出物径が無窮大の場合の固溶量
- $\sigma$  : 界面張力(0.7 J/m<sup>2</sup>)
- $V$  : 析出物 1 mol あたりの体積 (但し 1 原子当たり†)
- $T$  : 温度 (K)
- $m, n$  : 析出物を  $AmBn$  とする
- $r$  : 析出物の半径

(1)式を使って、セメンタイトが微細化した場合の固溶量を計算した。結果をFig. 8に示す。なお  $C_{r=\infty}$  は(2)式か

† 例えば Fe<sub>3</sub>C の場合は 4 原子からなるため、“Fe<sub>3</sub>C 1 mol 当たりの体積/4”になる。

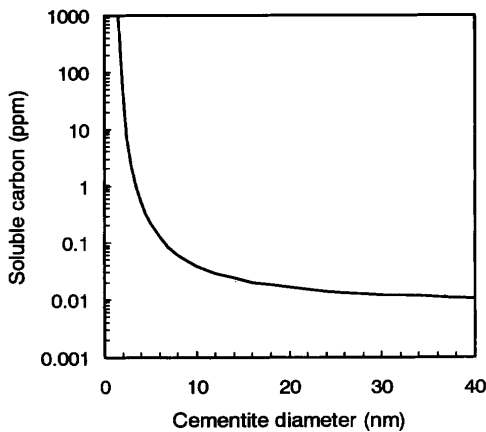


Fig. 8. Relationship between cementite diameter and soluble carbon. It was calculated by Thomson-Freundlich's equation.

ら求めた<sup>14)</sup>。ここで  $T$  は伸線中の加工発熱を考慮して 473K とすると、 $[C]$  ppm は  $6.9 \times 10^{-3}$  となる。よって  $C_{r=\infty}$  は  $6.9 \times 10^{-9}$  とした。

$$\log[C] \text{ ppm} = 6.38 - (4040/T) \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 8 からセメンタイト粒径が約 5 nm 以下になると、炭素固溶量は著しく増加することが分かる。今回の TEM 観察から、セメンタイトの大きさは 5 nm 以下であったので、セメンタイトの微細化によって、フェライトへの炭素固溶量が増加する可能性はある。しかし格子定数の変化が明瞭に測定可能と思われる固溶 C 量 0.1% (1000 ppm) 以上にするためには、セメンタイト粒径が 1.5 nm 未満になる必要がある。しかし今回の X 線回折の測定では、フェライト格子定数はほとんど変化していないので、セメンタイトの微細化がそこまで及んでいないと考えられる。

計算からもフェライト中への炭素の大幅に過剰な固溶はないことが推定されたため、フェライト中の転位に偏析できる炭素量を見積もった。パーライト組織を冷間伸線したときの転位密度は明らかでないが便宜上、フェライトの転位密度を用いて考えてみる。転位上には切れ目なく 1 個ずつ炭素原子が並んでおり、転位はすべて刃状転位と仮定した場合に、転位上に偏析できる炭素量を計算した。計算結果を Fig. 9 に示す。フェライト中に導入できる転位の上限は  $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$  程度と言われているので、各転位上に C 原子が 1 個ずつ並ぶのであれば、0.01% C しか転位上に偏析できない。

上記の見積もりでは各転位上に炭素原子が 1 個ずつ並ぶと仮定したが、その妥当性について考えてみる。例えば Fe-0.1% C マルテンサイト鋼の転位密度は  $1.55 \times 10^{15}/\text{m}^2$  という測定値がある<sup>15)</sup>。また C 濃度が 0.2% 以下のマルテンサイト鋼では、200°C 以下の焼戻しで炭化物は生成しないとされている<sup>16)</sup>。これは転位部分に偏析 (コッレル雰囲気) する方が、安定なためである。したがって、上記 Fe-0.1% C マルテンサイト鋼では、転位 1 本あたり 60 個以

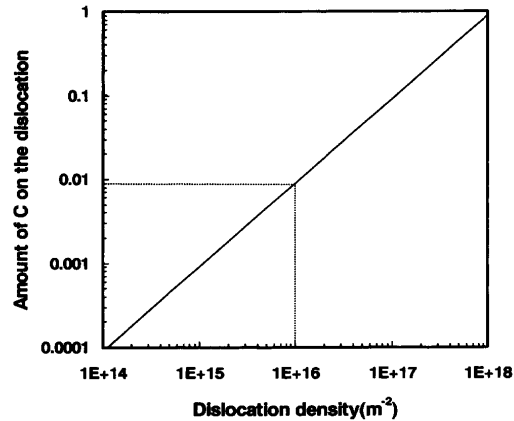


Fig. 9. Relationship between dislocation density and amount of C on the dislocations. 1E+14 means  $10^{14}$ .

上の炭素原子が偏析していることになる。また Imaging atom probe を用いた測定では、0.2% C マルテンサイト鋼で、転位 1 本あたり 5~15 個の C 原子が検出されている<sup>17)</sup>。したがって、転位 1 本あたり C 原子 1 個というのは、過小評価している可能性が高く、例えば転位密度  $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$ 、転位 1 本あたり 10 個の C 原子が偏析するとすれば、0.1% C 相当がフェライト中の転位に存在することになる。しかしながらパーライト組織を冷間伸線した場合の転位密度が未だに不明なため、今後、さらなる調査が必要である。

以上の考察からではフェライト中での C の存在形態は結論付けられないが、三次元 AP-FIM によってフェライト中に 2 atomic% ( $\approx 0.4$  mass%) を越える C が存在する領域が測定されている<sup>8)</sup> ことから考えて、絶対値はともかくとして、転位近傍に C が偏在していると考えるのが妥当であろう。

転位以外の炭素の存在場所として、フェライト/セメンタイトの界面が考えられる。ここでフェライト/セメンタイト界面の体積分率を概算してみる。冷間伸線によって、セメンタイトが微細化することを無視して、ラメラ間隔が冷間伸線によって 20 nm になると仮定する。また界面の厚さを 1 nm (4 原子層) とすると、フェライト/セメンタイトの界面の体積分率は、(3) 式から計算すると 10% になる。

$$\begin{aligned} &\text{界面の体積分率(\%)} \\ &= [(\text{界面の厚さ} \times 2) / \text{ラメラ間隔}] \times 100 \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

このようにセメンタイトの微細化を無視しても、界面の体積分率は 10% にも達する。一般に粒界相が最も安定化する炭素濃度は、アモルファス化が最も起こりやすい共晶組成 (4.3% C) と言われているので<sup>18)</sup>、これをフェライト/セメンタイト界面でも成り立つとすれば、フェライト/セメンタイト界面には、0.43% もの炭素が存在できることになる。したがってフェライト/セメンタイト界面に、炭素の多くが存在している可能性がある。

以上の結果だけでは、冷間伸線後の微細組織および過剰

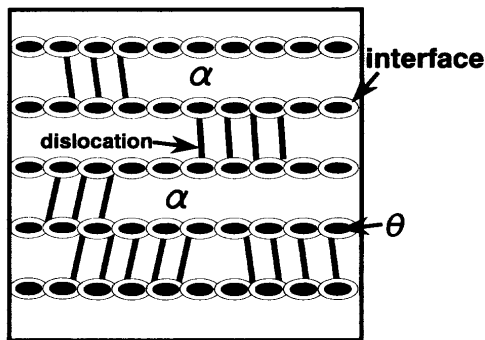


Fig. 10. Schematic picture of microstructure of heavily deformed high carbon steel wire.

炭素の存在形態を断定的に結論付けることは困難であるが、推測も含めてFig.10に冷間伸線後の微細組織を模式的に示す。つまりセメンタイトは微細化すると同時に、一部分分解している。そしてフェライト中の転位、およびフェライト/セメンタイト界面に分解したセメンタイトから排出された炭素が存在している。

## 5. 結言

パーライト組織を有する線径1.5 mmφの高炭素鋼線を0.20 mmまで伸線した鋼線を調査した結果、以下の点が判明した。

(1) 真歪み4.0の冷間伸線を行っても、パーライト組織中のフェライトには転位が存在し、セル構造を形成している領域がある。

(2) パーライト組織中のセメンタイトは、低加工度で既に分断されており、真歪み4.0の冷間伸線では粒径5 nm

以下になる。

(3) DSCの測定結果から、冷間伸線中にセメンタイトの一部が分解すると考えられ、真歪み4.0の冷間伸線では0.4% C相当のセメンタイトが分解すると考えられる。

(4) 分解したセメンタイトから排出された炭素は、フェライト中には固溶せず、フェライト中の転位近傍、およびフェライト/セメンタイト界面に偏在している可能性が高い。

## 文 献

- 1) I.Ochiai, S.Nishida, H.Ohba and A.Kawana: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1101.
- 2) H.Tashiro and H.Sato: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 1232.
- 3) G.Langford, P.K.Nagata, R.J.Sober and W.C.Leslie: *Met. Trans.*, **3** (1972), 1843.
- 4) J.D.Embury and R.M.Fisher: *Acta Metall.*, **14** (1966), 147.
- 5) S.Nishida and A.Yoshie: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1285.
- 6) J.Languillaume, G.Kapelski and B.Baudelet: *Acta. Metall.*, **45** (1997), 1201.
- 7) K.Makii, H.Taguchi, T.Minamida, N.Ibaraki and Y.Oki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1486.
- 8) M.H.Hong, W.T.Reynolds Jr., T.Tarui and K.Hono: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 717.
- 9) K.Honda and Z.Nishiyama: *Kinzoku-no-Kenkyuu*, **10** (1933), 1.
- 10) Y.Hirotsu and S.Nagakura: *Acta Metall.*, **20** (1972), 645.
- 11) D.L.Williamson, K.Nakazawa and G.Krauss: *Metall. Trans. A.*, **10A** (1979), 1351.
- 12) T.Tarui, N.Maruyama and H.Tashiro: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1303.
- 13) R.A.Swalin 著, 上原邦夫ら訳: 固体の熱力学, コロナ社, 東京, (1965), 151.
- 14) J.Chipmann: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 15) P.M.Kelly and M.Kehoe: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **77** (1976), 399.
- 16) G.R.Speich: *Trans. AIME*, **245** (1969), 2553.
- 17) L.Chang, S.J.Barnard and G.D.W.Smith: 1992 Speich Symposium Proc., ISS, Warrendale, PA, (1992), 19.
- 18) S.Takaki and Y.Kimura: *Mater. Technol.*, **15** (1997), 69.