

多重スキンプラス伸線による過共析鋼線の デラミネーション抑制

長尾 護*・黒田 武司*2

Suppression of Delamination in Hyper-eutectoid Steel Wires by Multi Skin-pass Drawing

Mamoru NAGAO and Takeshi KURODA

Synopsis : The effect of multi skin-pass drawing on mechanical properties of high carbon steel wires are investigated. 1.0mass%C-0.2mass%Si-0.4mass%Mn-20ppmB steel was used in this study. The tensile strength change in wet drawing was not different between the filament with single skin pass draft condition and that of multi skin-pass draft condition. However torsion property was drastically changed. Delamination did not occur between 0.287 mm and 0.213 mm in diameter under the multi skin-pass draft, which strength was over 4200 MPa. From DSC curve, the first peak (70~100°C peak) was observed only in multi skin-passed filament. By analysing Kissinger plot, the activation energy of the first peak was about 90kJ/mol which was close to that of carbon atoms lattice diffusion in ferritic iron. The effect of multi skin-pass on torsion property change is considered originating from alleviation of dynamic strain aging by carbon atoms desorption from dislocation located ferrite/cementite boundaries.

Key words : high carbon steel wire; pearlite; drawing; delamination; skin-pass; DSC; strain aging.

1. 緒言

パーライト組織を有する共析あるいは過共析組成の鋼線材に伸線加工を加えていくと著しい加工硬化を示す。この特性を利用してワイヤーロープやスチールコードのような高強度鋼線が製造されている。パーライト組織の強化機構はラメラ間隔の微細化によるもので、パテンティングと呼ばれる短時間の恒温変態処理によってラメラ間隔の微細化を実現し、高強度鋼線を実用化している。しかしこのパーライト組織を伸線加工したときの組織と機械的性質の関係は、従来は単に塑性変形によってラメラ間隔が微細になる効果だけで解釈されていた¹⁾が、伸線加工によってナノ粒子化するセメントタイトの径や²⁾、セメントタイトが分解してしまつて排出される炭素原子と転位の相互作用すなわちひずみ時効が影響すること^{3,4)}も一方では知られており、これらの役割についての議論が活発化し始めている。

一方で、実用高炭素鋼線の高強度化限界はデラミネーションと呼ばれるねじり変形での不安定破壊の発生限界強度で規定されている。デラミネーションの発生機構はいまだ完全に解明されていないが、ひずみ時効による鋼線自体の延性劣化が大きな要因になると考えられている⁵⁾。また表層あるいは表層直下に破壊発生起点が存在する^{6,7)}といわれており、同じ延性劣化状況なら、発生起点が微細なほど破壊しにくいというモデルも提唱されている⁸⁻¹⁰⁾。さら

にデラミネーション発生限界強度が線径によって大きく変化するという線径依存性が確認されており、この原因としてたとえば Shimizu ら⁹⁾は、加熱炉の設定温度、処理時間を固定すると太径になるほど加熱不足によって未溶解炭化物が残り、伸線加工中に欠陥を生成しやすくなり、デラミネーションが発生すると考え、樽井ら¹¹⁾は線径そのものに起因する熱容量差によって伸線加工時の発熱量が異なることなどが影響していると考えている。伸線加工条件の影響としては、伸線工程の最終ダイスでの減面率を小さくしていく、すなわちスキンプラス化することでデラミネーションを防止できるという報告¹²⁾もある。本研究ではこのスキンプラス伸線を最終ダイスだけでなく、途中の伸線パスにも適用した場合の極細鋼線の機械的性質への影響、下部構造への影響を示差走査熱分析 DSC (Differential Scanning Calorimetry) にて検討した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究に用いた鋼材の化学組成を Table 1 に示す。炭素量 1.0 mass% の炭素鋼に微量のボロンを添加した鋼材である。ボロンはデラミネーションの発生起点となる第 2 相フェライトの生成を抑制し、組織不均一によるデラミネーション発生を回避する効果がある¹⁰⁾。高周波真空溶解炉にて溶製したインゴットを熱間鍛造にて角型ピレットに成形

平成 16 年 3 月 30 日受付 平成 16 年 5 月 25 日受理 (Received on Mar. 30, 2004; Accepted on May 25, 2004)

* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Labs., Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsuka-dai Nishi-ku Kobe 651-2271)

* 2 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of tested steel.

(mass%)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B	N
0.99	0.18	0.38	<0.003	<0.0007	0.29	<0.003	0.0020	0.0018

Table 2. Drawing draft in tested conditions.

Condition	draft	F-11	F-10	F-9	F-8	F-7	F-6	F-5	F-4	F-3	F-2	F-1	F
A	diameter(mm)	0.313		0.287		0.260		0.237		0.216		0.203	0.200
	Reduction (%)	16.7		15.9		17.9		16.9		16.9		11.7	2.9
B	diameter(mm)	0.317	0.313	0.291	0.287	0.263	0.260	0.240	0.237	0.219	0.216	0.203	0.200
	Reduction (%)	14.6	2.5	13.6	2.7	16.0	2.3	14.8	2.5	14.6	2.7	11.7	2.9

Skin pass was applied at the hatched dies.

し、熱間圧延にて直径5.5 mmの線材を得た。得られた線材の表層酸化スケールを除去後、磷酸亜鉛潤滑皮膜処理を施したのち、乾式伸線と中間熱処理を繰り返して直径1.65 mmの鋼線を得た。得られた鋼線を加熱炉設定温度950°C、鉛浴設定温度575°Cにてパテンティング処理を行い、微細パーライト組織を得た。パテンティング線はさらに拡散プラスめっき後、潤滑性の水溶液に穴ダイスを埋没させる連続多段の湿式伸線を行い、直径0.2 mmのフィラメントを得た。伸線速度200 m/minとし、最終ダイスのみスキンプラス伸線を実施した条件Aと最終の6ダイスにおいて通常の減面とスキンプラスを交互に適用した条件Bを設定して伸線を実施した。Table 2に各パスでの減面率を示す。最終径の鋼線、ならびに伸線パス途中の数箇所各線径の鋼線を採取し、伸線後ただちに冷凍庫(-15°C)にて保管して測定に供した。フィラメントの機械的性質は冷凍庫から取り出したサンプルを室温にて引張強さTS、ねじり回数を求めた。

フィラメント中の炭素原子の存在状態を解析するためにセイコーインスツルメンツ社製DSC測定装置DSC220Cにて示差熱分析を行った。装置の試料設置チャンバをあらかじめ室温以下の16°C以下に冷却しておき、測定に用いる20 mg分の冷凍保存したサンプルから室温に上げずに冷凍庫内で必要量を採取し、アルミ製容器に挿入してDSC装置に試料設置後ただちに測定を開始した。測定は0~500°Cまでとし、キャリアArガス流量30 mL/min、昇温速度は15°C/minとした。また、測定ピークの活性化エネルギーを算出する方法として、Kissingerプロット¹³⁾を採用した。このプロットは昇温速度を変えたときに認められる反応ピーク温度のシフトを解析するものである。昇温分析で検出される発熱ピークが、単一の素過程で律速されるものと考え、反応率を x 、時刻を t 、 A 、 r を定数、 T を絶対温度、 R をガス定数、 Ea を反応の活性化エネルギーとし、その反応が

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^r \exp\left[-\frac{Ea}{RT}\right] \dots\dots\dots (1)$$

であらわされると仮定したとき、昇温速度を Φ 、ピーク温度を T_m とすると、

$$\frac{d \ln[\Phi/T_m^2]}{d[1/T_m]} = -\frac{Ea}{R} \dots\dots\dots (2)$$

となる。本研究では昇温速度 $\Phi = 5, 10, 20, 40^\circ\text{C}/\text{min}$ のDSCデータを取り、活性化エネルギー Ea を求めた。

ラメラ間隔は倍率10000倍のSEM像5視野より、できるだけラメラ間隔の狭いコロニーを30箇所選んでそれらの平均間隔値を求めた。

3. 実験結果

Fig. 1はパテンティング状態の鋼線中のラメラ構造である。この時点での平均ラメラ間隔は61 nmである。Fig. 2に湿式伸線による引張強さTSの変化を示す。最終パスで1回だけスキンプラスを適用した条件Aと、最終パスよりも6パス上流側からスキンプラスを繰り返し適用した条件Bを比較しても伸線加工による加工硬化指数は変化がなかった。

Table 3にスキンプラス回数とねじり特性の関係を示す。条件Aと条件Bでのねじり特性をTable 3にて上下で比較することで、伸線径ごとのスキンプラス伸線によるデラミネーション抑制効果を確認することができる。最終線径0.2 mmではデラミネーションが発生しているものの、多重スキンプラス伸線を行なうことで、0.313 mmから0.216 mm径でのデラミネーションを抑制できた。

Fig. 3にスキンプラス回数が1回の条件Aと、スキンプラス回数が6回の条件Bの鋼線でのDSCカーブを示す。デラミネーションの発生しない条件Bの鋼線では、70~100°C(以後Iピーク)、100~200°C付近(以後IIピーク)、300°C付近(以後IIIピーク)に発熱ピークが確認された。デラミネーションの発生した条件Aの鋼線ではIピークが見られず、IIピーク、IIIピークだけが観察された。この傾向はFig. 3(b)に示すように伸線径の異なる0.237 mmフィラメントでも確認された。Iピークの有無とデラミネーションの発生に対応が取れることが理解できた。

過去にも高強度鋼炭素鋼線をDSCで測定した報告はなされている¹⁴⁻¹⁶⁾。これらの実験データと今回の実験データ

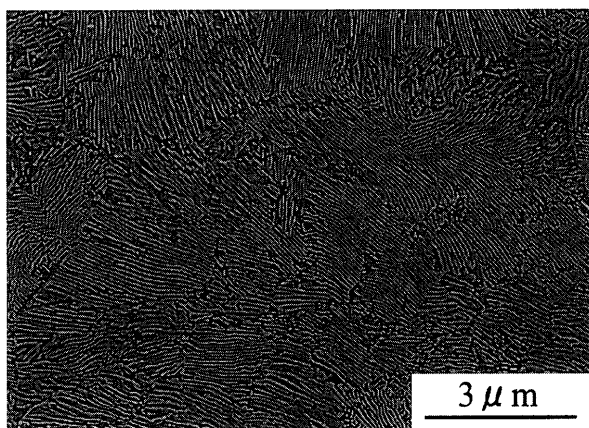


Fig. 1. FE-SEM image of as-patented wire.

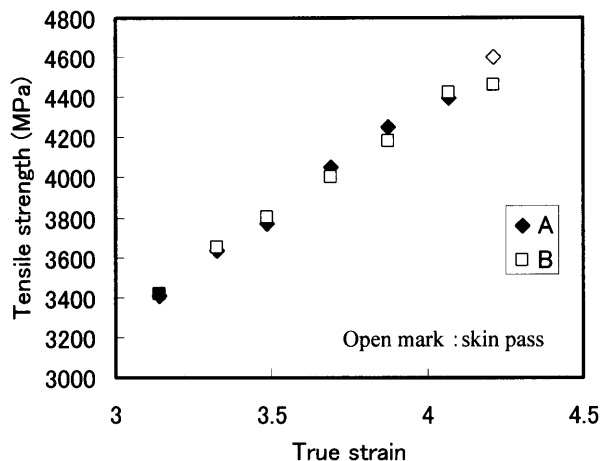


Fig. 2. Work hardening property of patented wires.

Table 3. Changes in Tensile strength and torsion property during final wet drawing.

		Wire diameter (mm)					
Condition		0.313	0.287	0.26	0.237	0.216	0.2
A	Torsion	x	x	x	x	x	x
	TS(MPa)	3636	3772	4052	4252	4394	4601
B	Torsion	○	○	○	○	x	x
	TS(MPa)	3652	3803	4005	4182	4421	4652

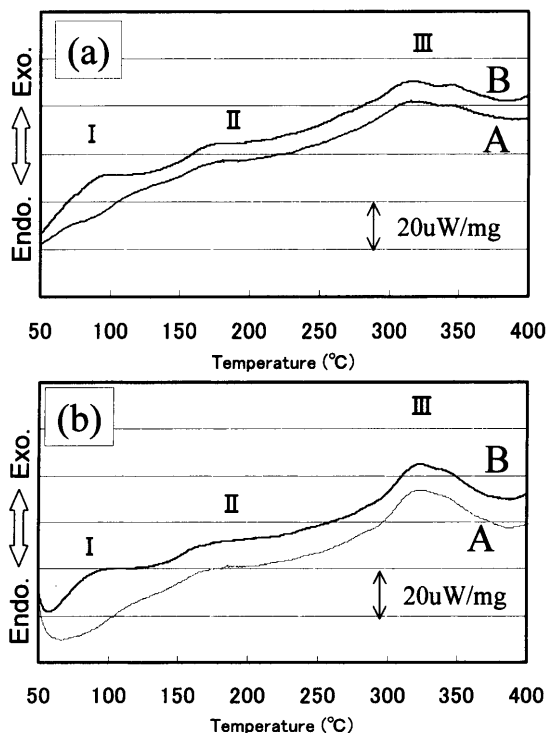


Fig. 3. DSC curves. (a) diameter 0.287 mm, (b) diameter 0.237 mm.

では、IIピーク、IIIピークの結果が一致するが、Iピークは本実験結果のみに認められた。我々がIピークを測定することができたのは、測定試料を冷凍保存していたこと、ならびに測定開始温度を室温以下としたことで、DSCカーブのバックグラウンドとはっきり区別することができたためと考えている。

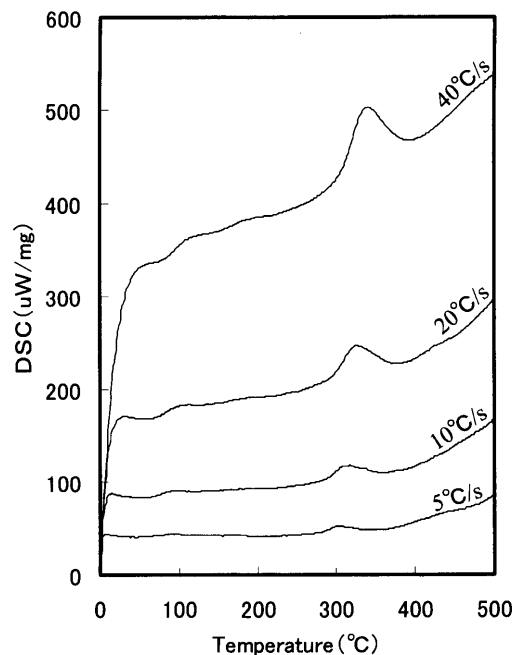


Fig. 4. Effect of heating ratio on DSC curve peaks.

Fig. 4 に昇温速度を変更して測定したDSCカーブを示す。I, II, III ピークそれぞれが昇温速度の上昇とともに高温側にシフトすることが確認できた。それぞれの発熱ピーク温度のシフトから得たKissingerプロットをFig. 5 に示す。Table 4 にFig. 5 から求めたそれぞれのピークの活性化エネルギーを示す。100°C以下という低温での反応をなので侵入型原子である炭素、窒素の拡散が関与していると考え、文献¹⁷⁾にある炭素原子、窒素原子の活性化エネルギーとEaの値を比較したところ、Table 4 に示すようにI, II

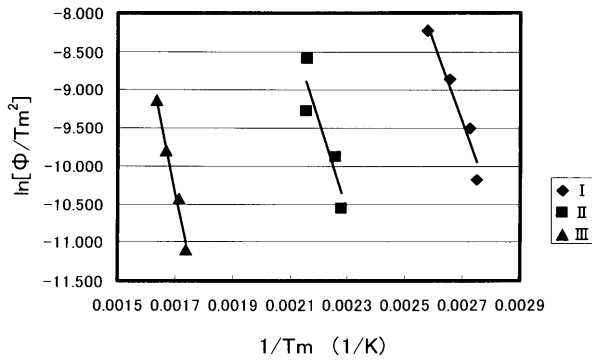


Fig. 5. Kissinger plot.

Table 4. Analysed activation energy in each peaks.

Peak	I	II	III
Temperature(°C)	70-100	150-200	300
Analysed Ea(kJ/mol)	88.3	99	151.7
Ea (C atom) (kJ/mol)	91.3	92.6	94.1
Ea (N atom) (kJ/mol)	79.9	80.4	81

ピークそれぞれは窒素原子の拡散は影響ではなくフェライト中の炭素原子拡散に近いという結果が得られた。このことから、Iピーク、IIピークの反応は、フェライト中を炭素原子が拡散するプロセスが律速する反応と考えられる。IIIピークは調査範囲で合致する反応が見つからず、解析できなかった。Kissingerプロットは発熱ピークが単一素過程の活性化エネルギーを元にしてしていると仮定していることから、IIIピークには2つ以上の反応過程が重複していると考えられる。

4. 考察

熱分析による高炭素鋼線の物性評価はYamada³⁾が精力的に研究し、恒温保持した鋼線の電気抵抗測定結果を解析し、ひずみ時効第1段階、第2段階、第3段階として整理している。DSCで得られた反応ピークと対比させると、今回確認できたIピークはひずみ時効第1段階すなわちフェライト中に固溶する炭素原子が転位に移動し固着されていくプロセス、IIピークは第2段階、セメンタイトが分解して炭素原子をフェライトに放出し、第1段階と同じように、次々と転位を固着していくプロセス、IIIピークは第3段階、すなわち固溶炭素がふたたびセメンタイトとして再析出する反応に対応していると考えられる。したがって多重スキンプラス伸線によってデラミネーションの発生を防止できる事実は、フェライト中の炭素原子が転位に固着されているかいないかの状態と密接な関係にあると考えられる。このとき考えなくてはならないのは、固着される転位の存在位置、転位を固着する物質の固着前の存在位置である。Fig. 6に1.0%C鋼にて本実験鋼とほぼ同じ伸線加工ひずみを与えた鋼線のFE-TEM像を示すが、ラメラ間隔はおよそ10nmオーダまで狭くなっている。フェライト中の

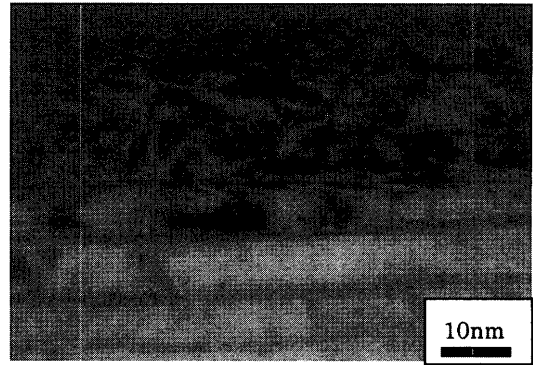


Fig. 6. FE-TEM image of heavily drawn 1.0 mass% C steel filament.

炭素原子は転位周囲の応力場あるいは転位芯そのものに向かって移動して転位を固着することになるが、ラメラ間隔が10nm前後まで微細になると、強加工伸線フェライト中の転位は、ラメラ間隔が狭くなったフェライト内に単独で存在することがエネルギー的に困難となる。したがって伸線加工で導入される転位は、ラメラフェライト/ラメラセメンタイト界面に偏在して構造転位となっている可能性がある。Iピークとして確認される炭素原子は、ラメラフェライト中を拡散して、フェライト/セメンタイト界面の構造転位へ向かって拡散していると考えるのが妥当であろう。

スキンプラス伸線を行なわない条件Aの場合、Iピークが見られなくなることから伸線中に動的ひずみ時効が進行し、加工により導入された転位を固溶炭素原子が順次固着しているのに対し、スキンプラス伸線を行った条件B場合、鋼線の表層近傍に塑性変形を導入させているので鋼線表層近傍で炭素原子を構造転位から離脱させていると解釈できる。この結果、スキンプラス伸線を多用することで表層近傍の塑性変形能が改善し、デラミネーションの発生を抑制していると考えられる。

式(3)は線形破壊力学的考え方に基づくデラミネーション発生モデルである^{8,9,18)}。

$$K_c \leq K_{eff} = \alpha \sigma \sqrt{\pi a_0} \quad \dots \dots \dots (3)$$

K_c は鋼線の組織、伸線加工条件で決まる臨界応力大係数、 K_{eff} は鋼線の有効応力拡大係数、 α は定数、 σ はデラミネーション発生時のねじり応力、 a_0 はデラミネーション発生起点の臨界サイズである。 K_{eff} が臨界値 K_c を超えるとデラミネーションが発生する。たとえば樽井らの示す固溶炭素原子量がデラミネーション発生を支配する説¹¹⁾や、さらに伸線加工度を高めるとデラミネーションが発生しやすくなるという現象は、 K_c の低下を示唆している。デラミネーション発生に線径依存性がある事実や、矯直加工により捻回降伏応力を制御する考え⁷⁾は、ねじり応力を示す σ を支配する現象ととらえることができる。本研究で示したスキンプラスの多用は、DSCピークで確認されたように

フェライト中の炭素原子拡散が関与しており、ひずみ時効現象を緩和する現象すなわち K_c 値の低下に関与する因子であると整理できる。

式(3)から、高炭素鋼線のデラミネーションの根本的な発生原因は伸線加工量、線径や強度によって変化していると考えられる。一番初歩的な発生原因は伸線加工によって生じる表面疵とその深さであろうし、その次にはいわゆる伸線加工発熱によるひずみ時効、特に加工発熱に伴うセメントタイトの分解進行による炭素原子の放出である。本研究で示したIピークとデラミネーションの関係は、これまでIIピークの抑制だけで考えてきたデラミネーション防止の考え方が、TSが4000MPaを超えるような超高強度の材料では、Iピークの影響も考えざるを得ないことを示唆している。

5. 結言

高強度極細高炭素鋼線のねじり延性に与える伸線条件の影響を検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) スキンパス伸線を多用することで、4200MPaフィラメントのデラミネーション抑制が可能となった。

(2) DSCにてフィラメントの特性を確認したところ、100°C付近の発熱ピークの有無とデラミネーション発生に対応が認められた。

(3) 活性化エネルギーから、100°C付近ピークはフェライト中の炭素原子の拡散が関与する反応と考えられる

(4) 100°C付近ピークは、固溶炭素が転位を固着するプロセスであるひずみ時効第1段階に相当し、フェライ

ト/セメントタイト界面に偏在すると思われる構造転位を固着していると考えられる。

(5) 湿式伸線中のスキンパスの多用は、鋼線表層近傍で構造転位を固着する炭素原子数を減少させる効果を有していると考えられる。

文 献

- 1) J.P. Embury and R.M. Fisher: *Acta Metall.*, **14** (1966), 147.
- 2) K. Makii, H. Yaguchi, T. Minamida, M. Kaiso, N. Ibaraki and Y. Oki: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 514.
- 3) Y. Yamada: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16** (1976), 417.
- 4) M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui and K. Hono: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 717.
- 5) T. Fujita, Y. Yamada and H. Kawakami: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **23** (1974), 44.
- 6) M. Ogawa, K. Kanetsuki and H. Hirai: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **35** (1985), 63.
- 7) T. Takahashi, S. Ohashi, T. Tarui and Y. Asano: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **347** (1992), 22.
- 8) I. Lefever, U.D'Haene, W.V. Reamdonck, E. Aernoudt, P.V. Houtte and J.G. Sevillano: *Wire J. Int.*, Nov. (1998), 90.
- 9) K. Shimizu and N. Kawabe: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 183.
- 10) M. Nagao, H. Yaguchi, K. Ochiai and N. Ibaraki: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 329.
- 11) T. Tarui, N. Maruyama and H. Tashiro: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 490.
- 12) Y. Oki, K. Katsube and N. Ibaraki: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1687.
- 13) H.E. Kissinger: *J. of Res. of the Nat. Bureau of Standards*, **57** (1956), 2712.
- 14) E. Aernoudt, J.G. Sevillano, H. Delrue, J.V. Humbeeck, P. Watte, I. Lefever: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 434 (1996), 196.
- 15) Y. Daitoh and T. Hamada: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 105.
- 16) M. Zelin: *Acta Mater.*, **50** (2002), 4431.
- 17) 改定3版金属データブック, 日本金属学会, 丸善, 東京, (1993), 20.
- 18) N. Ibaraki, K. Makii, K. Ochiai and Y. Oki: *Wire J. Int.*, March (2000), 122.