



特集記事・4

地球環境に貢献する鉄鋼製品

スチールコードの組織制御と高強度化

Microstructure Control and Strengthening of Steel Tire Cord

樽井敏三
Toshimi Tarui

新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所
主幹研究員

1 はじめに

量産鋼種の中で最も強度が高い鉄鋼材料は、高炭素のパーライト鋼を伸線加工によって強化した高炭素鋼線である。高炭素鋼線は、ばね、PC鋼線、橋梁用鋼線、ワイヤロープ、タイヤ補強用スチールコード、ソーワイヤなど広範囲に使用され、工業的にも重要な地位を占めている。高炭素鋼線は古い素材ではあるが、近年の高強度化の進展は目覚ましく、鉄鋼材料の極限強度の追求という意味では最先端に行く素材である。本稿では、タイヤ補強用スチールコードの高強度化の背景、パーライト鋼の強度、伸線加工による組織と強度変化、高強度化の現状および今後の課題について述べる。

2 スチールコードの高強度化の背景

スチールコードは、高炭素鋼線の中で最も強度が高い材料であり、タイヤ、ベルトコンベア、ホースなどのゴム製品を補強するために使用されている。従来、タイヤ補強用コードとしてナイロン、ポリエステルなどの有機繊維が広く使用されてきた。ラジアルタイヤの登場以来、スチールコードの使用が進み、乗用車用タイヤではベルトに、トラック・バス用タイヤではベルトとカーカスに用いられている。この主な理由は、スチールラジアル構造がタイヤの耐久性、燃費、安全性などの点で優れているからである。スチールは有機繊維に比べ高い引張・圧縮剛性を有しており、剛性の高いスチールコードはタイヤゴムの無駄な動きを抑制し、タイヤの耐摩耗性、転がり抵抗の低下による燃費向上などの大きな効果を発揮する¹⁾。環境問題から自動車の大幅な燃費向上が課題となっているが、タイヤ側からのアプローチは、スチールコードの高強度化によるタイヤの軽量化である。1970年代のスチールコードの強度は2800 MPa程度であったが、鋼中の介在物制御技術、中心偏析制御技術に支えられて1980年代には

3400 MPaにまで増加し、現在では4000 MPaに到達するスチールコードが実用化されている。更に4500~5000 MPaスチールコードの実現を目指して開発が進められている。

3 パテンティング処理による組織変化とパーライト鋼の強度

スチールコードは、微細パーライト組織に調整冷却した0.7~0.9% Cの ϕ 5.5 mmピアノ線材をパテンティング処理と伸線加工を繰り返して ϕ 0.15~0.38 mmに仕上げた後、撚り線加工を行い最終製品となる。パテンティング処理とは、950℃程度に加熱した後、550~600℃の温度域に急冷・保定し、等温パーライト変態を行う処理である。パテンティングによって、フェライト(以下 α)とセメンタイト(以下 θ)からなる均一で微細なパーライト組織となり、強度の増加と強加工にも耐えられる伸線加工性を付与することができる。

パーライト組織は、ラメラ α が同じ結晶方位を有するブロック、ラメラの方向が同一のコロニー、 θ の層間隔であるラメラ間隔から構成されている²⁾。パテンティング処理条件や合金元素によってこれらの組織因子が変化し、パテンティング材や伸線加工後のスチールコードの機械的性質に大きな影響を与える。この中で、パーライト鋼の強度を支配する組織因子はラメラ間隔である。高炭素鋼線材の強度はパテンティング後で既に1200~1500 MPaにも達する。これはパテンティングによってラメラ間隔が100 nmオーダーに微細化されているためである。強度のラメラ間隔依存性として、Hall-Petchの関係が成り立つと報告している例が多いが、定数項が負の値になるためラメラ間隔の-1乗に比例するRowan型の式も提案されている。ラメラ間隔はパテンティング時のパーライト変態温度の低温下に伴い細粒化し、また、合金元素の影響も著しく受ける。実用的な元素ではCrが最もラメラ間隔を微細化させる効果があり、Mn

のようなオーステナイト (以下 γ) フォーマーの元素は共析温度を下げるため、ラメラ間隔を粗大化させる作用がある。パーライト鋼の強度は細粒強化以外にC含有量によって大きく変化し、更に、固溶強化、析出強化などの各種強化機構の利用も可能である。図1³⁾に0.8% Cをベースとした場合のパテンティング材強度増加量に及ぼす合金元素の影響を示す。Cは θ 分率の増加 (分散強化)、Siは α の固溶強化、Vは α の析出強化、Crはラメラ間隔の微細強化により、パテンティング材の強度を増加させる。このような各種強化機構は高炭素鋼線の用途に応じて使い分けられているが、スチールコードでは製造コスト、パテンティング処理性などの観点から高C化とCr添加によるラメラ微細強化が指向されている。

4 伸線加工による組織変化と強度

図2⁴⁾に伸線加工による加工硬化曲線を示す。パーライト鋼の加工硬化は他の組織に比べ非常に大きいことが特徴である。パーライト鋼の加工硬化特性は未だに解明されていないが、ラメラ間隔、転位密度など種々の組織変化に起因していると考えられている。以下に伸線加工によるスチールコードの組織変化に関して、これまでの考え方を整理するとともに、現在、活発に研究されている θ の分解挙動なども交えて最近の研究成果について述べる。

4.1 ラメラ間隔、転位密度、セメントタイトの変化

パテンティング材ではラメラの方向がランダムであるが、真歪で約1の伸線加工を行うと結晶回転が起きて、ほぼ伸線方向に配向したラメラ組織となる。ラメラ間隔は線径の減少に比例して細くなり、パテンティング後のラメラ間隔が100 nmであっても、真歪で4程度の伸線加工を行

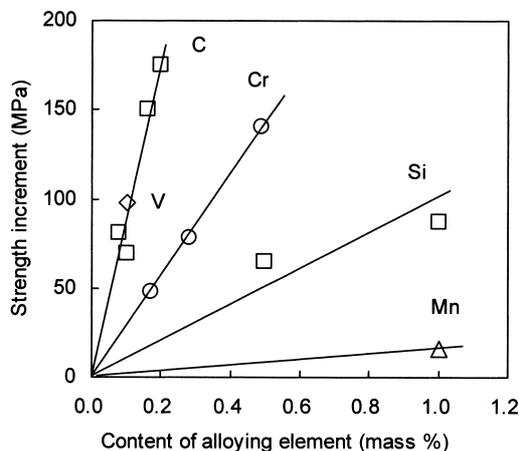


図1 パテンティング材の強度増加に及ぼす合金元素の影響

うと10 nmのオーダーに達する。平均的なラメラ間隔は伸線加工歪の増加に伴って細粒化するが、コロニー内のラメラの方向によって伸線過程でのコロニーの変形が不均一なために、加工歪の増加に伴ってラメラ間隔の分布幅が拡大することが知られている⁵⁾。

また、伸線加工によって、 α 中には微細なセル組織が形成され、微細ラメラ組織がセルサイズの微細化に寄与していると考えられている。図3⁶⁾にラメラ間隔が約10 nmに強加工した鋼線のTEM組織を示す。 α 中にはラメラ方向に沿った周期的なコントラストの変化があり、その幅はラメラ間隔とほぼ同じで約10 nmである。また、 α の回折スポットがコントラストの異なる領域で若干変化していることか

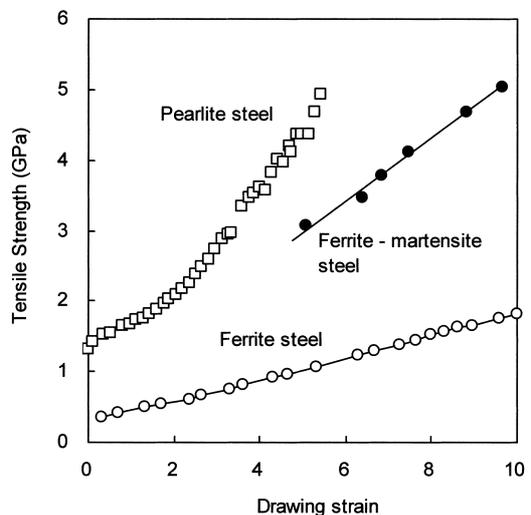


図2 伸線加工による加工硬化曲線

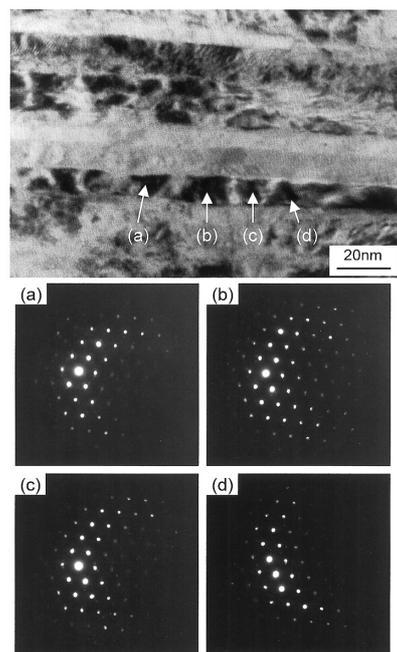


図3 スチールコードのTEM組織

ら、このコントラスト変化は結晶方位がわずかに異なるセル組織に起因して現れたものと考えられている。圧延によって強加工したパーライト鋼の隣接する α 間の方位差は最大で約 10° であり、方位差を担う幾何学的に必要なGN転位密度は、ラメラ間隔が20nmの場合、 $10^{16}/\text{m}^2$ のオーダーになることが報告されている⁷⁾。図4⁸⁾にラメラ間隔と転位密度の関係を示す。強加工によりラメラ間隔が10nmに到達した鋼線では、隣接する α 間およびセル間の方位差を 3° と少な目に見積もった場合でも、 α/θ 界面およびセル境界のGN転位密度は、トータルで $5 \times 10^{16}/\text{m}^2$ のオーダーになる。セルはGN転位以外に統計的に蓄積されたSS転位から構成されているため、SS転位密度も考慮すると強加工した鋼線では $10^{17}/\text{m}^2$ オーダーの高密度転位が存在していると考えられている。

硬く脆いと考えられている θ は、その厚みが薄ければ塑性変形することが知られている。伸線加工では、 θ 厚みが約10nm以下であれば十分に塑性変形する⁵⁾。この条件は、通常のパテンティング処理で実現できている。図5⁸⁾に強加工

した鋼線の格子像を示す。ラメラ間隔は10nmのオーダーに細粒化し、 θ は塑性変形により厚みが数nmレベルになっていることがわかる。また、 θ はマクロ的には分断することなく、ラメラ構造が保たれている。 θ はすべり変形すると報告されているが、詳細な変形メカニズムは未だに不明な点が多い。このメカニズムとして、パテンティング処理後に単結晶であった θ が伸線加工によってナノオーダーの多結晶になることから⁹⁾、ナノ結晶化によって θ の塑性変形が可能になることが提案されている。また、強加工された θ の一部は、局所的な歪の高い部分でアモルファス化していることが報告されている¹⁰⁾。一方、図5に示したマイクロディフラクションから明らかなように強加工された鋼線でも θ は結晶構造を維持しているとの報告例もある。 θ の変形メカニズムとあわせて、伸線加工に伴う θ の組織変化の解明が望まれている。

4.2 時効による組織変化とセメントイト分解

伸線加工では加工発熱によって鋼線温度が数百 $^\circ\text{C}$ に達することから、加工中に静的・動的歪時効が起きていると考えられており^{11,12)}、機械的性質は伸線加工歪が同じであっても伸線速度などの加工条件によって変化することが知られている。鋼線の歪時効は3段階で変化することが提案されている¹¹⁾。第1段階は約 150°C 以下の温度で起き、 α 格子間に固溶した微量Cが転位を固着(Cottrell雰囲気)する現象であるが、機械的性質の変化は小さい。第2段階は $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で起き、 θ の一部が分解し転位がCで固着される結果、強度の増加と延性の著しい低下が起きる。比抵抗測定の結果では、0.01 mass %程度のCが分解していると推定されている。第3段階は第2段階に引続いてより高温で起こり、時効硬化が低減し延性は回復する。しかし、最近の研究によれば、従来予想されていた以上に θ が分解し、伸線加工歪によってはC固溶限を大幅に上回るCが α 中に存在していること¹³⁾、強加工を行った高炭素鋼線では θ がほぼ完全に分解することなどが明らかになってきた¹⁴⁾。これに伴って、 θ の分解機構、 α 中のCの存在状態に関して新たな幾つかの提案がなされている。しかし、議論のベースとなる定量的な θ 分解量と伸線加工歪の関係、伸線条件の影響などの基礎データは少ないのが実状である。

図6⁶⁾に乾式伸線したSWRS82B(以下82B)および湿式伸線したSWRS92A(以下92A)の伸線加工歪に伴う α 中のC濃度変化をアトムプローブ電界イオン顕微鏡(AP)によって測定した結果を示す。伸線の比較的初期から θ 分解が進行し、 α 中には固溶限以上のCが存在することがわかる。最大のC濃度は加工歪の増加に伴って高くなり、加工歪が高い鋼線では1at.%を越える領域がある。同一の加工歪で比較すると、乾式伸線の82Bは湿式伸線の92AよりC濃度が高く、伸線中

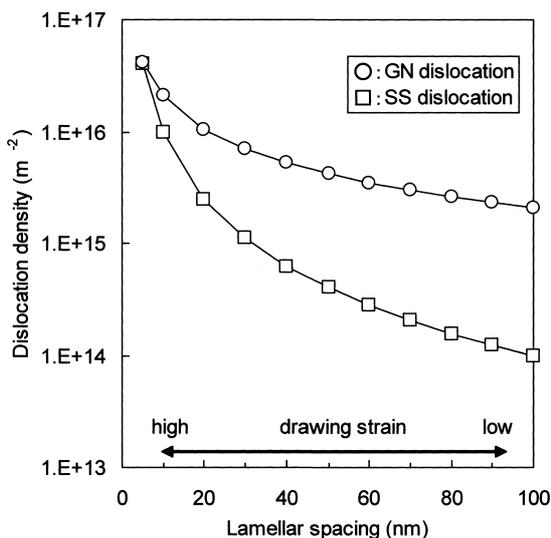


図4 ラメラ間隔と転位密度の関係

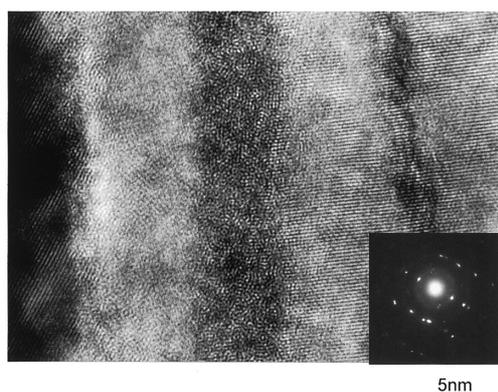


図5 スチールコードの高分解能TEM組織

に θ 分解が起りやすいことを示している。また、同一の加工歪でも測定領域によってC濃度はかなりばらついており、 θ 分解が不均一に起きていることがわかる。 θ 分解は、ラメラ間隔が細かい領域の方が進行しやすいと考えられている。図7⁶⁾に82Bの時効処理による降伏強度変化と α 中のC濃度変化を示す。時効温度250℃で降伏強度が1950MPaに増加し、400℃を越えると伸線加工まま材よりも強度が低下する。また、伸線加工直後ですでに α 中には0.5at.%前後のCが存在するが、著しい時効硬化が起きる250℃時効(歪時効の第2段階)では従来から報告されているように θ 分解が進行し、 α 中のC濃度は1at.%を超えることがわかる。この結果は、伸線時の加工発熱による鋼線の温度上昇によって θ の分解量が変化することを示唆している。また、 α 中のC量の増加に伴って降伏強度が増加していることから、鋼線の歪時効硬化の要因は θ 分解に起因したCの転位固着強化であることを示している。

従来、伸線加工中に生じる θ 分解は転位とCの弾性相互作用

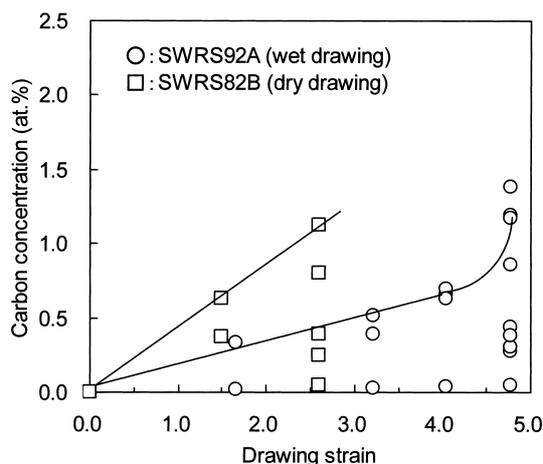


図6 伸線加工歪とフェライト中のC濃度の関係

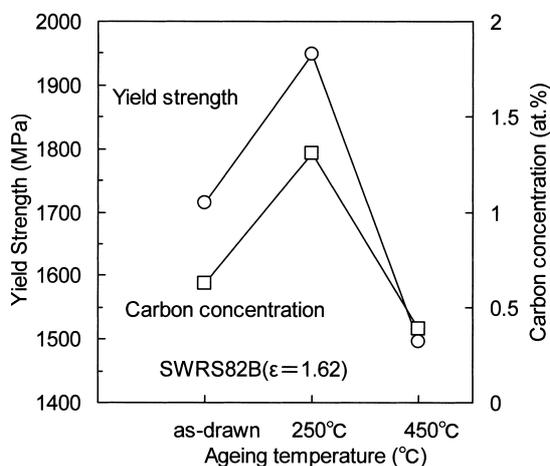


図7 時効処理による降伏強度とC濃度変化

用エネルギーの観点から議論されてきたが、伸線加工によって θ が薄片化するとともに θ にスリップステップが形成されるために界面自由エネルギーが増加し、Gibbs-Thomson効果によって θ 分解が起きるメカニズムも提案されている¹⁵⁾。 θ 分解機構と密接に関係する α 中のCの存在状態は、前者が転位に偏析、後者が過飽和固溶の考え方になる。これ以外に、Cが α/θ 界面に偏析、 α 中に微細炭化物として析出する考え方が提案され、最近では、真歪が1.5以上でCの過飽和固溶によって α の結晶構造が体心立方晶から体心正方晶に変態しているとの報告¹⁶⁾もある。鋼線の θ 分解機構を明確にするためには、Cの存在状態と強度・延性の機械的性質との関係も同時に議論する必要がある。例えば、歪時効の第2段階では θ 分解の進行によって降伏強度の著しい増加が起きるが、Cが転位に偏析しているのであれば歪時効の強化機構は転位固着強化であり、過飽和に固溶しているのであればCの固溶強化となる。 θ 分解機構から実験結果を考えると、加工歪が同一であっても乾式伸線と湿式伸線とでは θ 分解量が異なる結果(図6)や時効温度による θ 分解量の違い(図7)をGibbs-Thomson効果だけで説明することは困難と考えられる。Cの存在状態として界面偏析説は、これまでの3D-APによるC分析の結果¹³⁾では α 内部にもCが明瞭に存在していることが明らかにされており、 α/θ 界面にのみCが偏析している事実は確認されていない。従って、従来から提案されているように θ 分解したCの大部分は転位に偏析している考え方が妥当であると考えられている。更に、 θ 分解が起きるための条件は、Cの偏析サイトとなる高密度転位とCの拡散速度を高める加工発熱と考えられている⁶⁾。

4.3 伸線加工による機械的性質の変化

図8¹⁷⁾に湿式伸線での加工硬化特性に及ぼすC量およびCr, Mn, V添加の影響を示す。C量の増加に伴い粒界 α 量が低下しパーライト分率が増加するためパテンティング材強度が高くなるが、加工硬化量もC量が増加するほど大きくなる。また、ラメラ間隔を微細化させる効果のあるCr鋼の加工硬化率は特に高歪域で大きくなり、加工歪が同じであっても高強度の鋼線が得られる。これに対して、析出強化元素のV及びMnは加工硬化率に大きな影響を与えない。 α を固溶強化させるSiも加工硬化率に影響を与えないことが知られている。これまで、高炭素鋼線の加工硬化機構は、伸線加工歪に伴って変化するラメラ間隔、セルサイズ、転位密度の観点から議論されてきた⁴⁾。また、C量が増加すると強度が著しく異なるため、 α と θ 強度の複合則的な取り扱いもされているが、C量とラメラ間隔が異なるパーライト鋼の加工硬化挙動を説明するまでに至っていない。最近報告された中性子線回折による高炭素鋼線の引張変形中の格子面歪の変

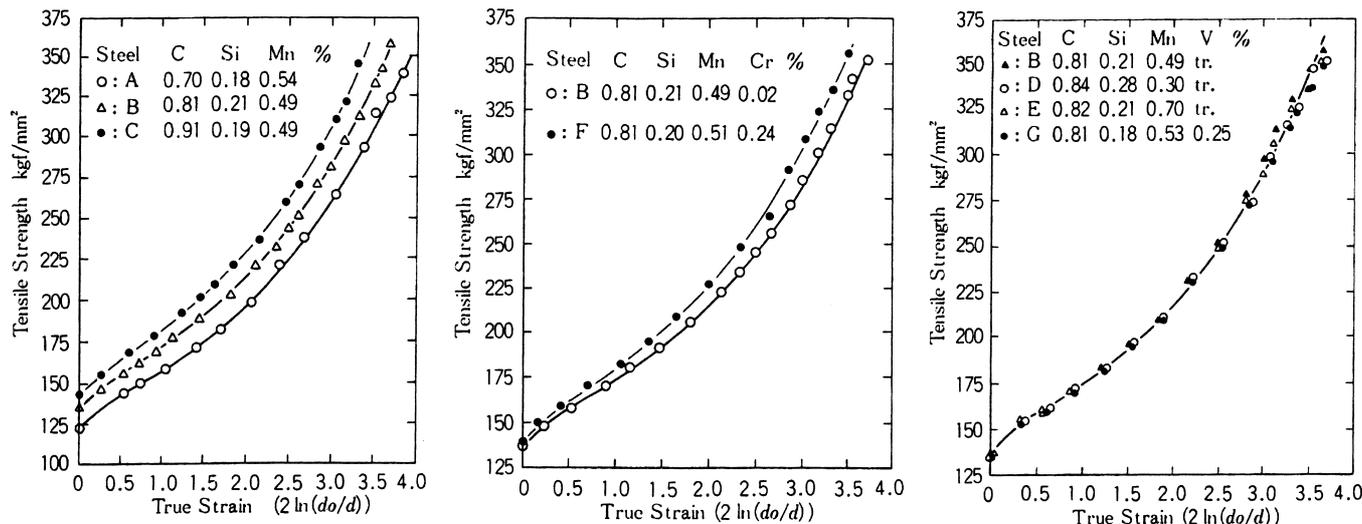


図8 加工硬化に及ぼすC, Cr, Mn, Vの影響

化によれば、 α 相が3400 MPaまで弾性変形していることがわかっている¹⁸⁾。極細鋼線の強度は5000 MPaまで進展しているが、 θ の強度が5000 MPa程度とされていることから、伸線による加工強化の主役は α であると考えられている。一方、強加工した鋼線の微視的な組織解明も進み、前述したように伸線加工歪の増加に伴い θ のナノ結晶化や θ の部分的なアモルファス化が起きていることから、鋼線強度に対して、 θ の細粒強化や組織変化の影響を取り入れる必要性も提案されている。また、伸線加工中に静的・動的歪時効が起きていることを考慮すれば、 θ 分解によるCの転位固着強化も重要な強化機構と考えられている。スチールコードの高強度化を更に進展させるためには、 θ の基本特性の解明とあわせて強化機構の解明が望まれている。

高強度スチールコードを実用化するためには延性の確保が必要である。通常、延性は、ねじり試験でのねじり回数とその破断形態で評価されている。延性が高い鋼線は均一にねじられ、ねじり回数が高く、また、最終的に鋼線の直角方向に破断する。延性が低下した鋼線では、ねじり変形の極初期にデラミネーションと呼ばれている伸線方向に沿った縦割れが発生し、ねじり回数が極端に低下する。デラミネーションの発生がスチールコードの高強度化を阻害する最大の要因となっている。これまで、デラミネーションの発生機構に関して幾つかのモデルが提案されているが¹⁹⁾、線径が太いほどデラミネーションが発生しやすい線径効果²⁰⁾を説明するまでに至っていない。一方、鋼線の乾式伸線中に生じる歪時効と機械的性質におよぼす影響に関して詳細な検討が行われており、延性低下の原因は伸線中に生じる θ 分解によるCの歪時効であると報告されている¹²⁾。その後、 θ 分解とデラミネーションの発生の関係および発生機構について検討がなされてきた。これによれば¹⁹⁾、図6に示した乾式伸線の太径鋼線、

湿式伸線の細径鋼線および図7の時効処理した鋼線のいずれも、 α 中の最大C濃度が1at.%を超えるとデラミネーションが発生することから、デラミネーション発生に対して θ 分解が重要な役割を果たしていると考えられるようになってきた。また、 θ 分解による α 中のC濃度で考えると、線径効果や低温時効でデラミネーションが発生し高温時効では発生しない現象を統一的に説明することができる。高炭素鋼線の θ 分解はマイクロ・マクロ的に不均一に起きていると考えられるため、 θ 分解の不均一性について着目し、デラミネーション発生機構に関して以下の考察が行われている¹⁹⁾。鋼線の強度は、ラメラ間隔、転位密度以外にCの転位固着強化によっても影響されると考えられるため、不均一な θ 分解はミクロ的な強度の不均一性を増加させることを意味している。更に、加工歪の増加に伴うラメラ間隔の分布幅の拡大も、ミクロ的な強度の不均一性を助長する。鋼線の強度は均一ではなく、加工歪の増加や伸線中の時効によって、強度の不均一性が増加すると考えられる。強度の不均一性が増加した鋼線では、ねじり試験においてねじり変形が伝播しにくく局在化しやすいため、強度の低い領域、つまり θ 分解が少ない領域にねじり変形が集中し亀裂が発生すると考えられている。

5 スチールコードの高強度化の進展

スチールコードの高強度化手段として、①パテンティング材強度の増加、②伸線加工歪の増加、③伸線加工での加工硬化率の増加がある。これらのいずれの方法によっても強度を増加させることが可能であるが、延性の低下を考慮する必要がある。図9⁴⁾にパテンティング材強度とデラミネーション発生強度の関係を示す。同一強度の鋼線において、伸線加工歪を大きくして強度を確保した鋼線よりも、パテンティング

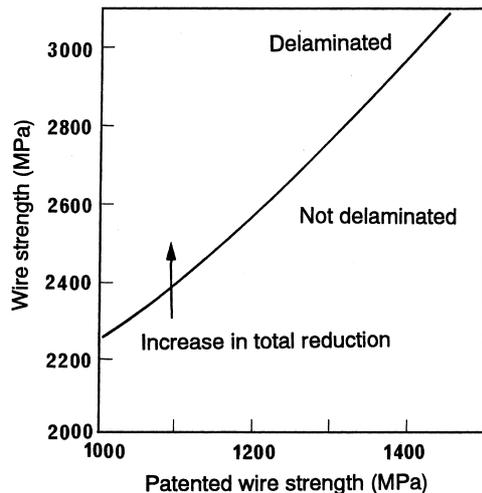


図9 デラミネーション発生強度に及ぼすパテンティング材強度の影響

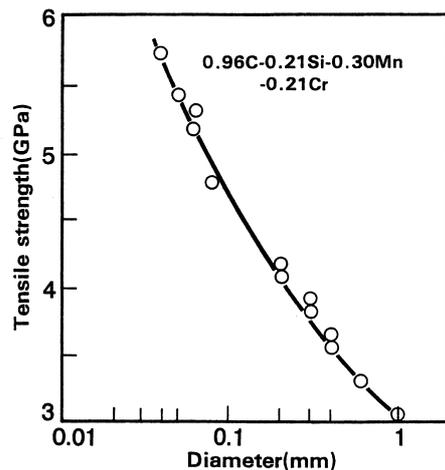


図10 過共析Cr添加鋼の線径と到達強度の関係

材強度を増加させて強化した鋼線ほど高強度域までデラミネーションが発生しないことがわかる。このことは、スチールコードの高強度化とデラミネーションの抑制を両立させる手段として、パテンティング材強度と加工硬化率を増加させる手法を指向すべきであることを示している。加工硬化率に対しては、ラメラ間隔の影響が支配的であり、初期ラメラ間隔が微細化するほど加工硬化率が大きく、特に加工歪が高い領域で著しい効果がある。 α の固溶強化、析出強化を利用してパテンティング材の強度を増加させても加工硬化率はほとんど変化せず、また伸線加工歪が高い領域では固溶強化、析出強化などの強度の加算則性が成り立たなくなる。以上のことから、スチールコードに代表されるような高い伸線加工歪を必要とする鋼線の強化手段として、ラメラ間隔を微細化させることがパテンティング材の強化と加工硬化率の増加の両者に対して有効となる。

C量の増加とCr添加によってラメラ間隔が微細化し、たとえば過共析のCr添加鋼では約60 nmと非常に微細なラメラ間隔となる²¹⁾。この結果、パテンティング材の強度として1500 MPaが得られ、現状の0.8% C鋼に比べると200 MPa以上も高い強度となる。CおよびCrは、ラメラ間隔の微細化により加工硬化率も著しく増加させる。このようなことから、従来の共析鋼よりもC量を大幅に増加した過共析のCr添加鋼が開発されている。また、粒界 α を抑制する観点から、過共析のB添加鋼²²⁾も提案されている。0.96% C-0.2% Cr鋼でデラミネーションが発生しないことを条件に実現できる強度と線径の関係を図10²¹⁾に示す。ラメラ間隔の超微細化によって、過共析鋼の到達強度は従来の共析鋼を大幅に上回り、0.2 mmで4070 MPa、0.06 mmで5170 MPa、更に0.04 mmでは5700 MPaにも達する。これらの強度レベルは、スチールコードの競合材料であるアラミ

ドや炭素繊維などの強度と比較しても高い値を実現している。

6 おわりに

現在、スチールコードではタイヤの軽量化・低コスト化を目的に4500～5000 MPaを視野に入れた開発が進められている。高強度化は工業的に重要であるばかりでなく、鉄鋼材料の極限強度の追求という側面もある。今後もスチールコードの高強度化を進展させるためには、阻害要因となっている延性低下機構を解明し、これを抑制する技術の確立が必要である。また、伸線加工過程でのセメントタイトの変形メカニズム、数ナノレベルになっているセメントタイトの分解抑制、加工硬化機構の解明など、開発を支える基盤研究の拡充も重要となる。更に、スチールコードの高強度化の進展に伴い、加工中の断線原因となる介在物サイズは一層厳しくなることが予想される。このため、高強度化に当たっては、鋼材開発もさることながら製鋼、圧延、熱処理、伸線の各要素技術の連携・一貫開発が今後ますます重要になると考えられる。

参考文献

- 1) 西川道夫：塑性と加工，39 (1998) 4，303.
- 2) 高橋稔彦，南雲道彦，浅野巖之：日本金属学会誌，42 (1978)，708.
- 3) 高橋稔彦，樽井敏三，今野信一：鋼構造論文集，1-4 (1994)，119.
- 4) 樽井敏三：第188・189回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(2006)，141.
- 5) G. Langford：Met. Trans.，8A (1977)，861.
- 6) 樽井敏三，丸山直紀，田代均：鉄と鋼，91 (2005)，265.
- 7) T. Mizoguchi， T. Furuhashi and T. Maki：

- Proc.Inter.Symp., Ultrafine Grained Steels, ISIJ, (2001), 198.
- 8) 樽井敏三, 丸山直紀, 高橋 淳, 西田世紀, 田代均: 新日鉄技報, 381 (2004), 51.
- 9) K. Makii, H. Yaguchi, M. Kaiso, N. Ibaraki, Y. Miyamoto and Y. Oki : Scripta Mater., 37 (1997), 1753.
- 10) 宝野和博: までりあ, 39 (2000), 230.
- 11) 山田凱朗: 鉄と鋼, 60 (1974), 1624.
- 12) 中村芳美, 川上平次郎, 藤田 達, 山田凱朗: 26-3 (1976), 65.
- 13) M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui and K. Hono : Metall. Mater. Trans. A, 30A (1999), 717.
- 14) K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie and T. Takahashi : Scr.Mater., 44 (2001), 977.
- 15) Languillaume, G. Kapelski and B. Baudelet : Acta Mater., 45 (1997), 1201.
- 16) A. Taniyama, T. Takayama, M. Arai and T. Hamada : Scr. Mater., 51 (2004), 53.
- 17) 山田凱朗, 隠岐保博, 水谷勝治, 嶋津真一: R&D神戸製鋼技報, 36-4 (1986), 71.
- 18) Y. Tomota, T. Suzuki, A. Kanie, Y. Shiota, M. Uno, A. Moriai, N. Minakawa and Y. Morii : Acta Mater., 53 (2005), 463.
- 19) 樽井敏三, 丸山直紀: 鉄と鋼, 90 (2004), 1031.
- 20) 田代 均: までりあ, 44 (2005), 495.
- 21) I. Ochiai, S. Nishida, H. Tashiro : Wire J. Int., 26 (1993) 12, 50.
- 22) 長尾 護, 家口 浩, 茨木信彦, 落合憲二: 鉄と鋼, 89 (2003), 329.

(2006年9月4日受付)