

ウルトラハイテンスチールコードの開発

Ultra High Tensile Strength Steel Cord

田代 均⁽¹⁾

Hitoshi TASHIRO

佐々木 正司⁽³⁾

Shoji SASAKI

西田世紀⁽²⁾

Seiki NISHIDA

中村謙一⁽³⁾

Kenichi NAKAMURA

樽井敏三⁽³⁾

Toshimi TARUI

吉江淳彦⁽⁵⁾

Atsuhiko YOSHIE

大橋章一⁽⁴⁾

Shoichi OHASHI

出町仁⁽⁶⁾

Hitoshi DEMACHI

抄録

0.9% C過共析鋼線材をベースに、二次加工による延性改善技術により0.20mm/4 000MPa級ウルトラハイテンスチールコードが実用化された。トラック、バスのタイヤはベルト、カーカス部とともにスチールコードが使用されているが、乗用車タイヤのカーカス部はポリエステルであった。4 000MPa級スチールコードにより乗用車タイヤのカーカス部に初めてスチールが使用された。極細ワイヤの場合、パテンティング強化より伸線加工強化の比率が大きく、4 000MPa級では伸線加工強化比率が65%にも達する。中心偏析、非延性非金属介在物の少ない清浄な過共析鋼線材がベースであるが、極細伸線加工時の加工硬化とワイヤの均一変形が非常に重要になる。4 000MPa級スチールコードの実用化に大きく寄与した過共析鋼の高強度化メカニズムと二次加工による延性改善技術について述べた。

Abstract

0.20mm/4 000MPa ultra high tensile strength steel cord is commercialized by the improvement of ductility during wire drawing based on 0.9% C hypereutectoid steel wire rods. Although steel cord is used for belt and carcass parts of trucks and buses, the carcass parts of passenger car tire were made of polyester. For the first time, the 4000MPa steel cord has been used for the carcass parts of passenger car tire. In case of fine steel wire strengthening by drawing is more effective than strengthening by patenting, and for 4 000MPa, strengthening ratio by drawing reaches as much as 65%. Clean hypereutectoid steel wire rods with little center segregation and undeformable inclusion are fundamental, but it is very important to have work hardening and wire uniform deformation at the time of fine drawing. This report describes the strengthening mechanism and improvement of ductility during wire drawing of hypereutectoid steel which has greatly contributed to the commercialization of 4 000MPa steel cord.

1. 緒言

自動車業界の根強い軽量化ニーズにより、0.20mm/2 800MPa級から出発したスチールコードの引張強さは着実に上昇し、3 600 MPa級まで実用化されていた。更なる高強度化を目指して、4 000 MPa級の開発を進め¹⁻³⁾、中心偏析、非延性非金属介在物の少ない0.9% C過共析鋼線材と二次加工による延性改善技術により実用化した。4 000MPa級スチールコードは伸線加工強化比率が3 600MPa級より更に大きく65%を占めるので、極細伸線加工時の加工硬化とワイヤの均一変形が非常に重要である。本報では、4 000MPa級スチールコードの実用化に大きく寄与した過共析鋼の高強度化メカニズムと二次加工における延性改善技術について述べる。

2. 過共析鋼の高強度化メカニズム⁴⁾

伸線ワイヤの強度に及ぼすC量の影響を定量化するため、伸線加工による過共析鋼の加工硬化の定式化を試みた。このため伸線ワイヤの真応力-真歪曲線の解析と詳細な組織観察を行い、これらの結果から変形応力と歪の関係式を理論的に導いた。得られた加工硬化の予測式を用いて、過共析鋼の高強度化の機構について考察する。また、この式により伸線ワイヤの強度予測が可能となったので紹介する。

2.1 伸線加工による加工硬化の定式化

表1に示す成分の1.7mm径ワイヤを恒温変態温度570°Cでパテンティング処理し、0.3mm径まで伸線加工した。伸線加工する過程で得られるワイヤの真応力-真歪曲線を求め、そのワイヤの全歪量 ε_t (伸線加工による歪と引張試験による歪との和)と最大変形応力

*⁽¹⁾ 釜石製鐵所 製造部 主幹研究員 工博
岩手県釜石市鈴子町23-15 ☎026-8567 ☎0193-22-5554

*⁽²⁾ 君津技術研究部 主任研究員

*⁽³⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

*⁽⁴⁾ 釜石製鐵所 製造部 主任研究員

*⁽⁵⁾ 君津技術研究部 主幹研究員 工博

*⁽⁶⁾ 君津製鐵所 条鋼工場 マネジャー

表1 試験に用いた鋼の化学成分

| 鋼種 | 化学成分(mass%) | | | | | |
|-------|-------------|------|------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr |
| S82A | 0.83 | 0.20 | 0.52 | 0.005 | 0.013 | 0 |
| 92ACr | 0.92 | 0.21 | 0.30 | 0.005 | 0.007 | 0.20 |

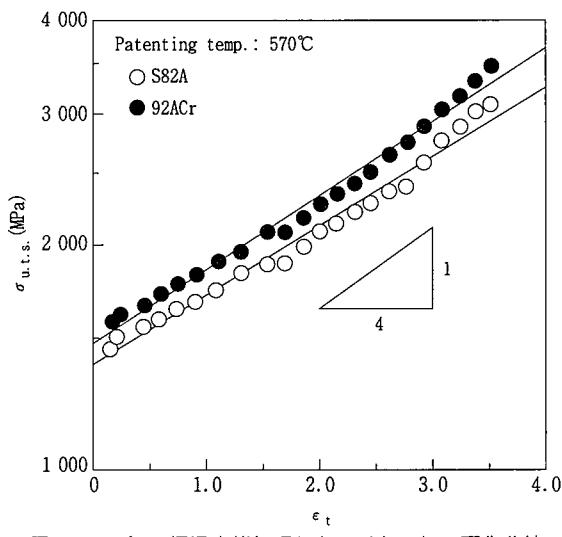


図1 570°Cで恒温変態処理したワイヤの加工硬化曲線

$\sigma_{u.t.s}$ を求めた。 ε_t と $\sigma_{u.t.s}$ の関係を図1に示す。従来の $\sigma_{u.t.s}$ が $\exp(\varepsilon_t/4)$ に比例するとした関係⁵⁾では、高歪域での加工硬化が大きくなる事やC量の効果を十分に説明できない。

そこで、パーライトの強度 σ がセメンタイトとフェライトのそれぞれの強度の加重平均⁶⁾で(1)式のように表されると考えた。

$$\sigma = V_\theta \sigma_\theta + V_\alpha \sigma_\alpha \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 V_θ はセメンタイトの体積分率、 σ_θ はセメンタイトの強度、 V_α はフェライトの体積分率、 σ_α はフェライトの強度である。Webbら⁷⁾がパーライトから抽出したセメンタイトより求めた破壊強度を用いてセメンタイトの変形応力 σ_θ を8000MPa一定と仮定した。

次にフェライトの変形応力 σ_α は(2)式⁸⁾で表される。

$$\sigma_\alpha = \sigma_{\alpha 0} + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで $\sigma_{\alpha 0}$ はフェライトの摩擦応力(59MPa⁹⁾)、 α は定数、 μ は弹性定数、 b はバーガスベクトルの大きさ、 ρ は転位密度である。(2)式を(1)式に代入して(3)式を得る。

$$\sigma = V_\theta \sigma_\theta + V_\alpha \sigma_{\alpha 0} + V_\alpha \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad \dots \dots \dots (3)$$

(3)式の右辺の第一項、第二項は定数となるので、左辺のパーライトの変形応力 σ から第一項、第二項を差し引けば、フェライトの加工硬化が求まる。つまり、(3)式を変形して左辺を $(\sigma - V_\theta \sigma_\theta - V_\alpha \sigma_{\alpha 0})/V_\alpha$ とすれば、 $\alpha \mu b \sqrt{\rho}$ が計算により簡単に求まる。

ε_t に対して図1の各々のデータから求めた $\ln(\alpha \mu b \sqrt{\rho})$ をプロットしたのが図2である。 $\ln(\alpha \mu b \sqrt{\rho})$ は ε_t に比例して大きくなる。この関係を(4)式で表す。

$$\alpha \mu b \sqrt{\rho} = K \exp(B \varepsilon_t) \quad \dots \dots \dots (4)$$

伸線加工中の転位密度は、ラメラ間隔に占めるフェライトの幅 S_α を用いて(5)式で表せる¹⁰⁾と仮定する。

$$\rho = 3/S_\alpha^2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

ラメラ間隔の変化は(6)式⁵⁾で表せる。

$$S_\alpha = S_{\alpha 0} \exp(\varepsilon_t/2) \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで $S_{\alpha 0}$ は、初期のラメラ間隔に占めるフェライトの幅である。

(5)式と(6)式を組み合わせれば(7)式を得る。

$$\alpha \mu b \sqrt{\rho} = (\sqrt{3} \alpha \mu b / S_{\alpha 0}) \exp(\varepsilon_t/2) \quad \dots \dots \dots (7)$$

(4)式と(7)式を比較すれば、Kはラメラ間隔の逆数に比例し、Bは0.5となることが導ける。

パーライトの体積分率を変えるため恒温変態温度を530°Cから590°Cまで変化させて(4)式のBの値を調べた結果を図3に示す。図3の V_p はパーライトの体積分率を表し、残りの $1-V_p$ は上部ベニアイトの体積分率である。Bの値はパーライトのみの場合すなわち $V_p=1$ では、先に導いた様に0.5となることが判る。以上の検討からパーライトの伸線加工による加工硬化を次式で表す。

$$\sigma = V_\theta \sigma_\theta + V_\alpha \{\sigma_{\alpha 0} + (\sqrt{3} \alpha \mu b / S_{\alpha 0}) \exp(0.5 \varepsilon_t)\} \quad (8)$$

フェライト体積分率とセメンタイト体積分率は平衡状態図から求まるので、(8)式に既知の値を代入すると(9)式を得る。

$$\sigma = 59 + 1253[C\%] + (2.228 \times 10^{-5}/S_{\alpha 0}) \exp(B \varepsilon_t) \quad (9)$$

[C%] : 炭素濃度(mass%)

$S_{\alpha 0}$: 初期のラメラ間隔に占めるフェライトの幅(nm)

ε_t : 総加工量(真歪)

B : 組織に依存した定数

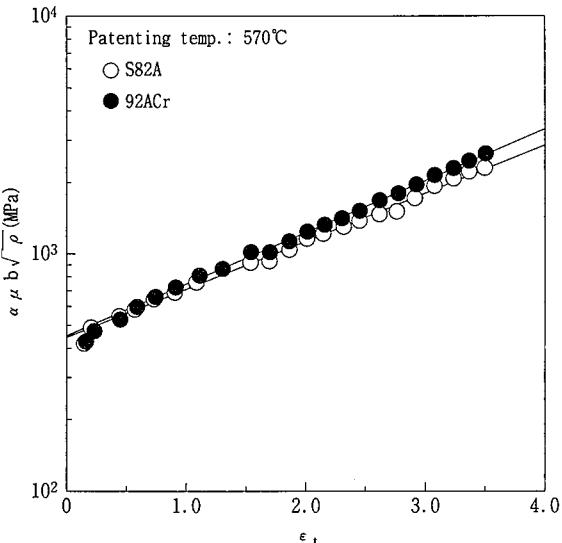


図2 加工歪とフェライトの加工硬化との関係

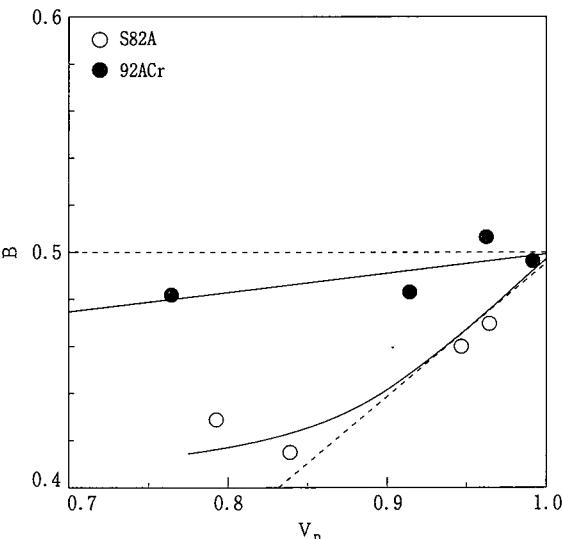


図3 パーライト体積分率とBの値との関係

但し、パーライトの場合は $B=0.5$ 、パーライトが上部ベイナイトを含む場合は $B<0.5$ となる。

2.2 予測式と実験結果の比較

恒温変態後の組織中のパーライトが95%以上となるバテンティング処理(恒温変態温度570°C)を行ったワイヤを伸線加工した。各段階の加工量に調整したワイヤの变形応力をSWRS82A(以降、S82Aと表記)は○印、92ACrは●印で図4に示す。また、(9)式にS82A、92ACrそれぞれのC量、測定されたラメラ間隔ならびにBの値0.5を代入して求めたそれぞれの加工硬化曲線を図4に実線で示す。パーライト分率が95%以上の場合は、実際のワイヤの变形応力と(9)式で求めた变形応力がS82A、92ACrどちらも良い一致を示す。

次に、恒温変態後の組織中のパーライトが95%以下となるバテンティング処理(恒温変態温度530°C)を行ったワイヤを伸線加工した。各段階の加工量に調整したワイヤの变形応力をS82Aは○印、92ACrは●印で図5に示す。また、(9)式にS82A、92ACrそれぞれのC量、測定されたラメラ間隔ならびにBの値0.5を代入して求めたそれぞれの加工硬化曲線を図5に実線で示す。パーライトの体積分率が95%以下の場合には、計算で得られる变形応力が実際のワイヤの变形応力より大きくなる。また、92ACrに比べS82Aの方が

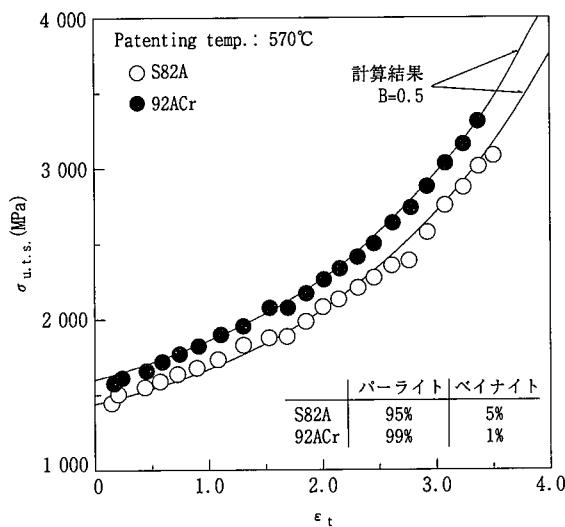


図4 パーライトの場合の実験値と計算値の比較

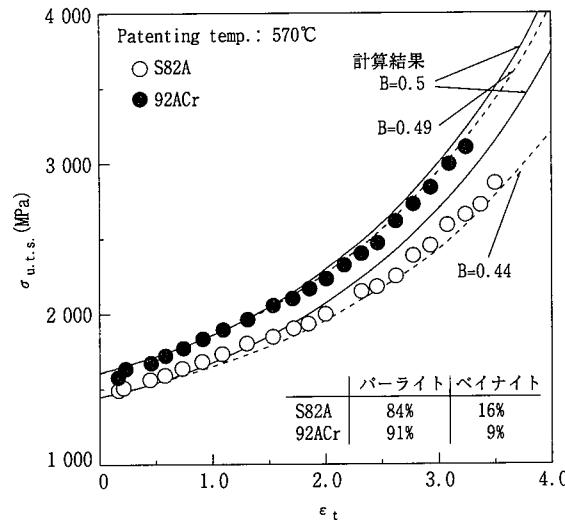


図5 上部ベイナイト体積分率が高い場合の実験値と計算結果の比較

実際のワイヤの变形応力と(9)式より求めた計算値の差が大きい。

そこで、図3に示したパーライト体積分率とBの値の関係を用いて、測定された各々のパーライト体積分率から推定される0.5より小さいBの値を使用して、(9)式から加工硬化曲線を求めるとき図5の破線となる。この場合は実験値と計算結果が良い一致を示す。

2.3 過共析鋼の強化機構

導かれた式を用いてS82Aと過共析鋼92ACrの加工硬化の比較により、92ACrには三つの強化機構が働くことが判る。すなわち、

(1) S82Aより92ACrの方がセメンタイトの体積分率が高いので、(9)式に表すようにC量に比例して強度が高くなる。この強度上昇分は加工硬化に影響を与えない。

(2) 図6に示すようにS82Aより92ACrの方が恒温変態後のラメラ間隔が小さくなるので、加工硬化が大きくなる。

(3) 図3に示したようにS82Aより92ACrの方が上部ベイナイト組織の出現によるBの値の低下が小さいので、実用的なバテンティングでは92ACrの加工硬化が大きくなる。

2.4 強度予測への適用

(9)式を用いてS82Aと92ACrの加工硬化曲線を計算した結果を図7に示す。この曲線から0.2mm/3,600MPaのワイヤを製造する

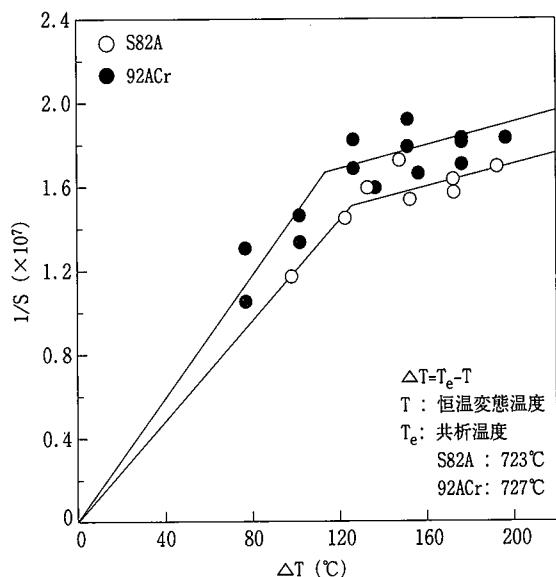


図6 過冷度ΔTとラメラ間隔Sの関係

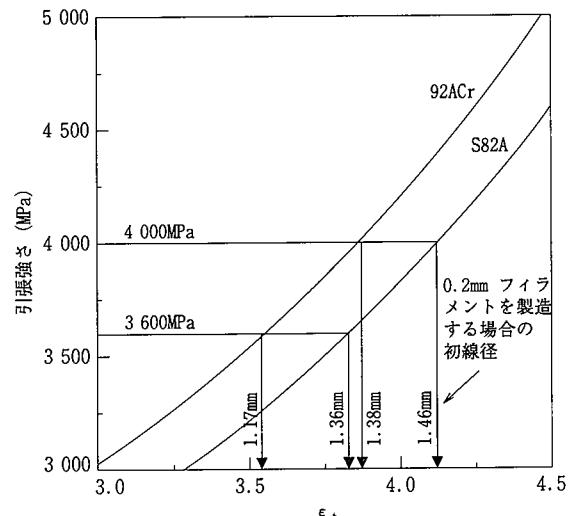


図7 伸線ワイヤの強度と加工歪の関係

バテンディング線径を、S82Aの場合は1.36mm, 92ACrは1.17mmと見積もれる。また、0.2mm/4 000MPaのワイヤを製造するバテンディング線径を、S82Aの場合は1.46mm, 92ACrの場合は1.38mmと見積もれる。

3. 二次加工による延性改善技術

3.1 極細伸線加工時の延性改善の考え方

スチールコードは超硬あるいはダイヤモンドダイスにより湿式潤滑極細伸線加工された0.15~0.38mmのプラスめっきワイヤを2~39本撚ったものである。極細ワイヤと太径ワイヤのバテンディング、伸線加工強化率を図8に示す。極細ワイヤの場合、伸線加工強化率が大きいので加工硬化率とワイヤの均一変形が重要である。

図9に示すようにダイス伸線の場合、ワイヤ表層と中心部で塑性変形が始まる位置が異なり、不均一変形が生じる¹¹⁾。表層部ほど大きく塑性変形するので加工硬化しやすい。不均一変形が大きくなるとワイヤのデラミネーション、捻回数、伸びなどの延性が低下する。極細伸線加工時の歪時効も延性を劣化させるが、湿式潤滑などで影響は小さいと仮定する。高強度化するにはバテンディング材のパーライトラメラ間隔を微細化し、強度、加工硬化率を大きくすると共に、伸線加工歪も増加させる必要がある³⁾。

まず、ダイス伸線時の引抜力の解析により二次加工における延性改善技術の考え方を示す。引抜力の式は種々あるが¹²⁾、最もよく使われているSiebelの式(10)を用いる。

$$Z = s \cdot \varepsilon \cdot R (1 + 2f/\theta + \theta/3\varepsilon) \quad \dots \dots \quad (10)$$

引抜力=有効変形仕事+外部摩擦仕事+せん断仕事

Z: 引抜力

R: 平均変形抵抗

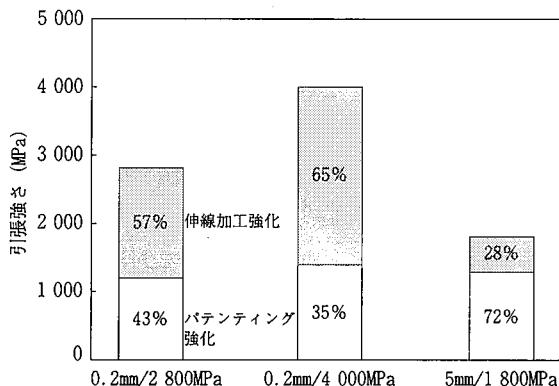


図8 ワイヤの引張強さに占めるバテンディング、伸線加工強化率の比較

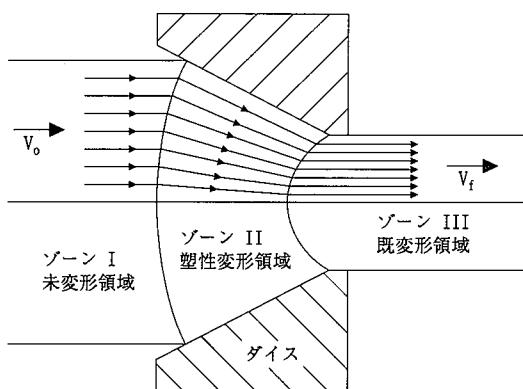


図9 ダイス伸線加工時のワイヤの塑性変形形態

s: 伸線後のワイヤ断面積

f: ダイス、ワイヤ間の摩擦係数

ε : 伸線加工歪 [$\ln(d_o/d_n)^2$]

θ : ダイスアプローチ角度(全角)

d_o: 伸線前のワイヤ直径

d_n: 伸線後のワイヤ直径

ダイスアプローチ角度によって各仕事の比率が変化し、引抜力が最小になるダイスアプローチ角度が存在する。従来は引抜力が最小となる伸線条件が最適であるとされていた¹³⁾。しかし、引抜力が最小となる伸線条件が必ずしも均一変形度が最大とはならない。ダイスアプローチ角度、摩擦係数の低減により均一変形が促進される。

0.30mm極細ワイヤの均一変形に及ぼす摩擦係数の影響の一例を図10に示す。均一変形指標としてワイヤ横断面の硬度分布を用いた。表層と中心の硬度差が小さいほど均一変形していることになる。ワイヤ横断面の硬度分布はV字型となり、表層ほど硬度が高くなるが、摩擦係数の低減により均一変形が促進され、硬度差が小さくなる。均一変形促進によりデラミネーション発生が防止される。均一変形を促進するためには極細伸線加工時の潤滑被膜、潤滑剤、ダイス材質、形状、各段減面率などに工夫が必要である。

3.2 プラスめっきの潤滑被膜作用

極細伸線加工時、均一変形にプラスめっきの潤滑被膜作用が大きく影響する。スチールコードの場合、プラスめっき後極細伸線加工を行うが、プラスめっきにはタイヤゴムとの接着作用の他に極細伸線加工時の潤滑被膜作用がある¹⁴⁾。めっきをしない場合、潤滑被膜として磷酸亜鉛がよく用いられるが、図11に示すようにプラスめっきのほうがデラミネーションが発生しない最大到達強度が高く、潤滑能が優れている。また、プラスめっき厚さの影響も見られ、伸線加工歪を大きくするにはめっきを厚くする必要がある。

ダイヤモンドダイスを用いた湿式潤滑極細伸線加工時のダイス、

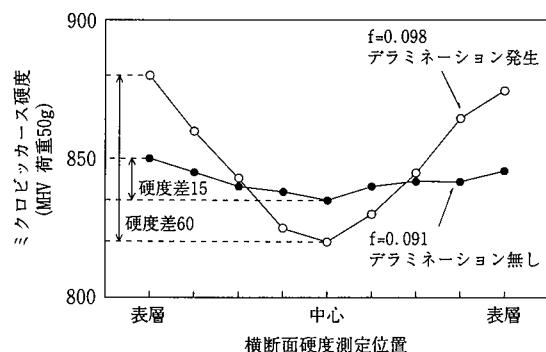


図10 0.30mm極細ワイヤの横断面硬度分布に及ぼす摩擦係数の影響

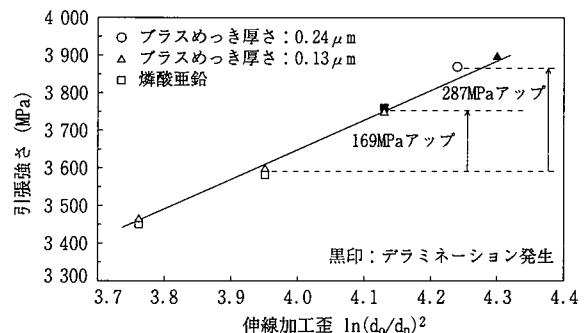


図11 0.30mm極細ワイヤの最大到達強度に及ぼす潤滑被膜の影響

ワイヤ間の摩擦係数はプラスめっきが0.093、磷酸亜鉛が0.11程度であり、プラスめっきのほうが明らかに小さくなっている。写真1に示すようにプラスめっきのほうが磷酸亜鉛よりも表面肌に微細な凹凸が多く、境界潤滑部が微細分散している。湿式潤滑剤成分の油性剤、極圧添加剤は金属に吸着し、吸着膜をつくって摩擦係数を低減させることができるので¹⁵⁾、プラスめっきはその点でも有利と考えられる。表2にプラスめっきと磷酸亜鉛の特徴を示す。

図12にプラスめっきワイヤのオージェによるデプスプロファイル分析、図13にプラスめっきワイヤの極細伸線加工時の表面Fe濃度の変化を示す。伸線加工歪が大きくなるにつれ表面Fe濃度が増加する。伸線加工に伴い線径が細くなるので、比表面積は増加する。そのため内部の原子が表面に出てくる必要がある。プラスめっき厚さは2~3μmと薄いので、内部のワイヤのFeが表面に出てくるためと考えられる。図12よりプラスめっき層には濃度勾配が見られ、内部ほどFe濃度が高くなる。表面Fe濃度が増加するとプラスめっきが硬くなり、潤滑被膜作用は劣化すると考えられる。高強度化する場合伸線加工歪を大きくするので、プラスめっき厚さを大きくし、表面Fe濃度の増加を抑制することが延性改善に有効である。

3.3 極細伸線加工時の延性改善技術

前述したように極細伸線加工時の均一変形促進の有効な手段の一つが、ダイスアプローチ角度の低角度化である。14度から10度へ低角度化することによりワイヤ横断面表層と中心の硬度差が小さくなり、硬度分布が均一化する。更に、均一変形を促進するには最終

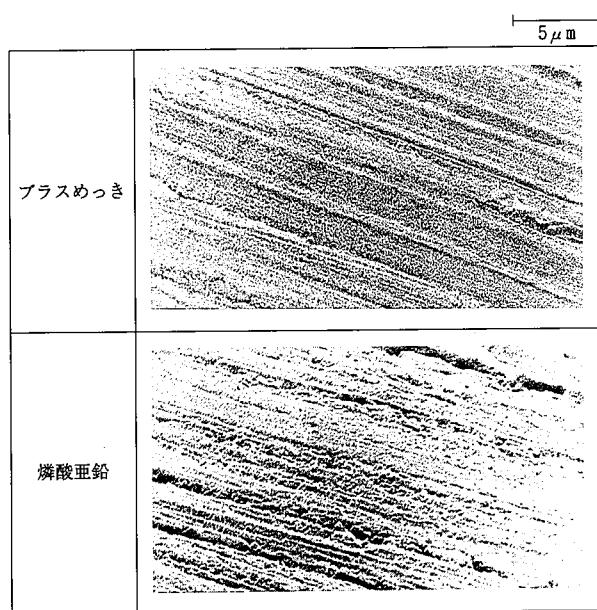


写真1 0.30mm極細ワイヤの表面肌に及ぼす潤滑被膜の影響

表2 潤滑被膜としてのプラスめっきと磷酸亜鉛の比較

| | プラスめっき | 磷酸亜鉛 |
|-----------------|---|--|
| 化学組成 | Cu70%-Zn30% | Zn ₃ (PO ₄) ₂ Zn分51% |
| 被膜表面形態 | 下地の鋼線表面形状を忠実に反映する | 下地の鋼線表面形状に影響を受けずに結晶が析出する |
| ミクロビッカース硬度(MHV) | 174 | 114 |
| その他 | 1. 油性剤、極圧添加剤と反応して吸着膜を生成する 2. 塑性変形能が大きい | 加水分解を伴った化学反応により析出し、強固な被膜を形成する |

段での10%以下の低減面率伸線が有効である。低アプローチ角度ダイスと最終段での低減面率伸線の組み合わせが効果的である(図14参照)。

低アプローチ角度ダイス、最終段での低減面率伸線以外に伸線加工後の延性改善技術がある。降伏応力の低下、表層軟化を促進する事により、均一変形促進と同一の効果を得ることが可能である¹⁶⁾。その一つとしてロール矯直加工技術がある。太径ワイヤばかりでなく極細ワイヤでも有効であり、極細ワイヤに付与する曲歪、バックテンションを制御すれば引張強さが低下すること無く延性を改善できる(図15参照)。

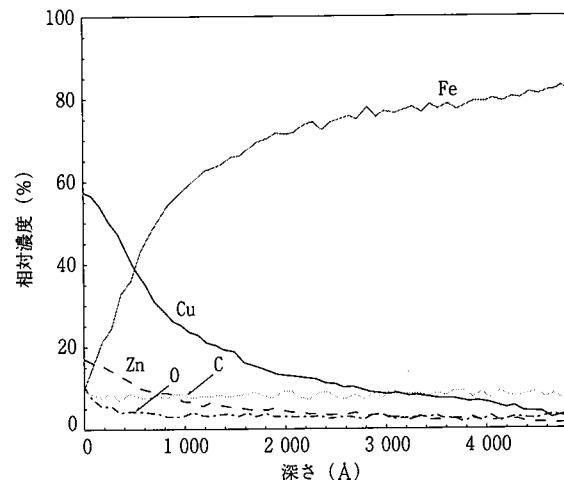


図12 0.30mmプラスめっきワイヤのオージェによるデプスプロファイル分析

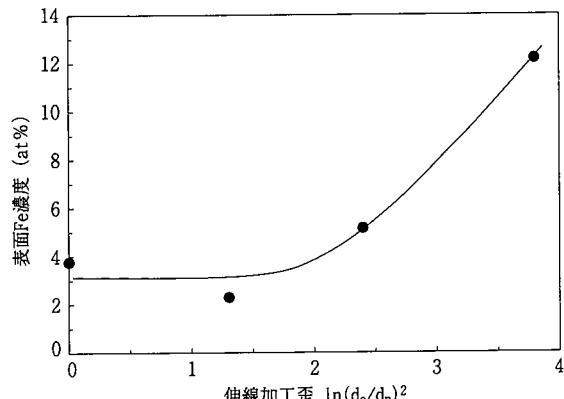


図13 0.30mmプラスめっきワイヤの表面Fe濃度に及ぼす伸線加工歪の影響

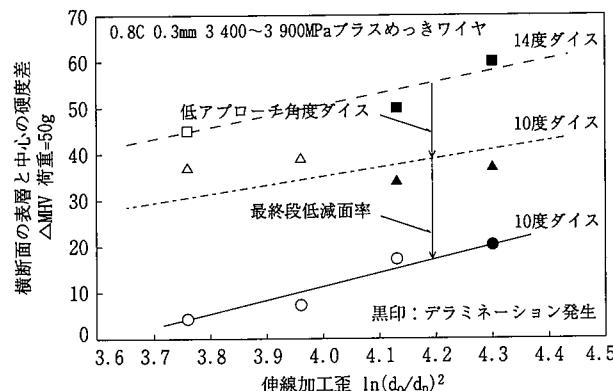


図14 極細ワイヤ横断面硬度分布に及ぼすダイスアプローチ角度、最終段低減面率の影響

3.4 0.9%C過共析鋼線材と二次加工による延性改善技術による高強度化

表3に示すように、中心偏析、非延性非金属介在物の少ない0.9%C過共析鋼線材と、プラスめっき、低アプローチ角度ダイス、最終段低減面率伸線などの二次加工による延性改善技術の組み合わせにより、デラミネーションの無い延性の高い0.20mm/4 000MPa級ワイヤが得られる。これにより4 000MPa級スチールコードが乗用車タイヤのカーカス部に初めて使用された。

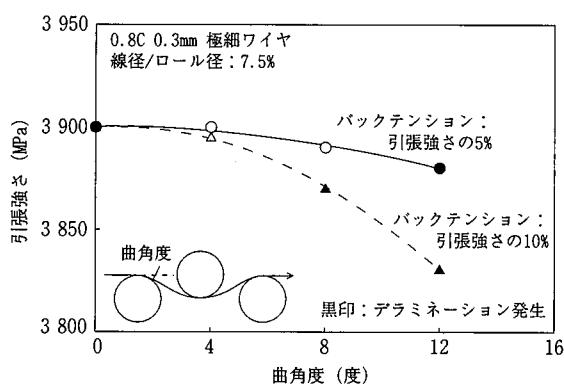


図15 極細ワイヤの引張強さ、デラミネーションに及ぼすロール矯直加工条件の影響

表3 0.20mm/4 000MPa級プラスめっきワイヤ特性

| 鋼種 | 化学成分(mass%) | | | | | |
|---------|-------------|------|------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr |
| SWRS92A | 0.92 | 0.22 | 0.48 | 0.014 | 0.008 | — |
| 92ACr | 0.91 | 0.20 | 0.31 | 0.006 | 0.007 | 0.20 |

| 5.5mm線材の品質 | | 0.20mmプラスめっき極細ワイヤの機械的特性 | | | | |
|------------|-------------|-------------------------|-----------------|----------|---------------|--|
| 偏析指数 | 非延性非金属介在物指数 | 引張強さ(MPa) | 捻回数(回, l=100d)* | デラミネーション | 横断面の表層と中心の硬度差 | |
| 0 | 1 | 4 012 | 27 | 無 | 15 | |
| 0 | 1 | 4 008 | 28 | 無 | 13 | |

* d: 線径

4. 結 言

中心偏析、非延性非金属介在物の少ない0.9%C過共析鋼線材と二次加工による延性改善技術により、0.20mm/4 000MPa級スチールコードが実用化された。これにより初めて乗用車タイヤのカーカス部にスチールが使用された。この4 000MPa級の実用化には過共析鋼の高強度化メカニズムと二次加工における延性改善技術が大きく貢献した。極細ワイヤでは伸線加工強化部分が大きいので、延性を高く保つには加工硬化率を大きくし、かつワイヤを均一変形させることが非常に重要である。自動車業界では、今後一層軽量化ニーズが強まると考えられるので、鋼材と二次加工技術の両面から開発を推進し、高強度化の極限に挑戦したい。

参考文献

- Ochiai, I., Nishida, S., Tashiro, H.: Wire J. Int. 26(12), 50(1993)
- 高橋稔彦、落合征雄、田代均、大橋章一、西田世紀、樽井敏三：新日鉄技報。(354), 39(1994)
- Tarui, T., Takahashi, T., Tashiro, H., Nishida, S.: Metallurgy, Processing and Applications of Metal Wires. TMS, 1996, p.87
- Nishida, S., Yoshie, A., Imagumbai, M.: ISIJ. 38(2), 177(1998)
- Langford, G.: Metall. Trans. 8A, 861(1977)
- 須藤一：日本金属学会会報. 9, 3(1970)
- Webb, W. W., Forgeng, W. D.: Acta Metall. 6, 462(1958)
- Bailey, J. E., Hirsch, P. B.: Philos. Mag. 5, 485(1960)
- Lacy, C. E., Gensamer, M.: Trans. Am. Soc. Met. 32, 88(1944)
- 高木節雄：鉄鋼材料の強化機構、強化理論. 第141回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 1992, p.1
- Avitzur, B.: Wire J. Int. 7(11), 77(1974)
- 五弓勇雄訳, Geleji, A.: 金属塑性加工の計算(下). コロナ社, 1994, p.25
- 日本塑性加工学会編：引抜き加工. コロナ社, 1990, p.17
- Sasaki S., Tashiro H.: Wire J. Int. 31(7), 104(1998)
- 日本油脂編：界面活性剤ハンドブック. 工学図書, 1987, p.326
- 高橋稔彦、大橋章一、樽井敏三、浅野徹之：新日鉄技報.(347), 22(1992)