

高濃度Si添加ピアノ線の熱処理によるセメンタイトの挙動

山口浩司*・河部 望・村井照幸

Cementite Reaction inside of Si-Enriched Hard-Drawn Wire under Heat Treatment — by Koji Yamaguchi, Nozomu Kawabe and Teruyuki Murai — An increase in silicon (Si) additive amount to hard-drawn steel wire has successfully improved material characteristics such as tensile strength, fatigue limit and heat resistance. Enriched Si has also realized thinner spring wire and application for engine valve springs. We have already reported on heat-resistance mechanism in the wire, which was improved by Si solid solution strengthening and strain relaxation resulting from high-temperature annealing. This report describes a minute analysis on the reaction of cementite in heat-treated hard-drawn steel wire, which wasn't covered in our previous report. The reaction was examined by microstructural observation with transmission electron microscopy and crystalline states quantitatively evaluated by synchrotron radiation X-ray diffraction measurement. This study has revealed that with conventional wire equivalent to piano wire B (JIS SWP-B), strain created in wire-drawing process is relaxed under heat treatment and the cementite starts spheroidizing at 350 to 400 degrees Celsius. With our Si-enriched wire, however, cementite didn't start spheroidizing below approximately 450 degrees Celsius, maintaining lamellar structure compromised of 10-nm-order microcrystal. Thus, along with our previous report, this paper demonstrates the advantages of Si-enriched hard-drawn wire from microstructural perspectives.

Keywords: transmission electron microscopy, X-ray diffraction, synchrotron radiation, hard drawn wire and cementite

1. 緒 言

携帯電話や自動車など多くの機器には、様々な形状や大きさのばねが用いられている。これらの機器に対しては、小型化や環境負荷低減などの強い要請があり、構成部品であるばねについても小型軽量化のニーズに応える必要がある。このため、ばね線に対しては細線化、即ち高強度化が求められている。更に、自動車のエンジン等の用途では、耐熱特性の向上への要請もある。これらに応えるため、ピアノ線の高強度品であるSWP-Bに対して、シリコンの添加量を増加させ、熱処理条件を最適化することにより、引張強度で10%、疲労限を20%、さらに耐熱性を50℃向上させることに成功している⁽¹⁾。この材料の特性向上のメカニズムは、①フェライト中のシリコンによる固溶強化、②高温での焼きなましが可能となったことによる歪の低減の2点であることを線材の諸特性と併せて、以前に報告している⁽²⁾。本報告では、前報では詳細な解析を実施できていなかったセメンタイトの挙動について報告を行なう。

2. 実験方法

2-1 供試材 評価をおこなった線材の化学成分を表1に示す。ピアノ線B種 (JIS SWP-B) に相当する材料を従来材、これをベースにシリコン濃度を高くしたものを開発材と以下称する。何れの材料も3.6mmφの伸線材にパ

表1 評価に供した材料の組成 (% m/m)

	C	Si	Mn	P	S
開発材	0.82	0.88	0.51	0.011	0.005
従来材	0.82	0.21	0.50	0.013	0.008

テンティングを行ない、パーライト組織に調整した後、1.2mmφまで伸線加工を行なっている。これらについて、300℃から600℃まで50℃刻みで7水準、各々20分間の熱処理を行なった。これら熱処理品に加え、熱処理前、伸線前の、合計18種の材料を対象とした。これらに対し、組織観察は熱処理温度450℃までの材料について、X線回折については、全材料について評価を実施した。

2-2 透過電子顕微鏡による組織観察 組織観察の手段としては、透過電子顕微鏡 (以下、TEM: Transmission Electron Microscopy) による観察を実施した。ピアノ線の特徴づけているパーライト組織のラメラ構造を構成するセメンタイトとフェライトのサイズがそれぞれ数nmと数十nm、観察には高分解能が必要となること、組織の形態だけではなく、セメンタイトやフェライトの結晶性にまで踏み込んだ議論を行なう必要があることから、空間分解能に優れ、かつ材料の結晶情報が得られるTEM法を採用した。一方でTEM観察には、材料中の極微小な領域し

か観察していないという短所があり、これについては後述するX線回折法で情報を補うこととした。

更に、TEMによる観察を行なうためには、電子が透過できるように試料を厚さ100nm以下に薄片化する必要がある。本研究では、この前処理として、試料組織に与える損傷を最小限とするため、電解研磨法を採用した^{(3)、(4)}。具体的には、先ずSiCを砥粒とする研磨紙を用いて、試料を厚さ約100 μ mの薄板状に湿式で機械研磨する。この薄板状の試料を電解液として酢酸-5%過塩素酸を用いて液温約12 $^{\circ}$ Cで電解研磨を行なった。試料表面が光沢を持ち、極微小な穴が開いたところで電解研磨を止め、できた穴の周辺の薄くなった領域をTEM観察した。

観察には加速電圧が300kVの高分解能電子顕微鏡を使用し、明視野法・暗視野法・高分解能法を用いた観察を実施した。

2-3 放射光X線回折によるセメンタイトの評価 X線回折測定は、TEM法の欠点である、①破壊評価であるため試料作製中に組織が変化する恐れがある、②評価している領域が μ mレベルの極めて微小な領域である、③定性的なデータである、を補うことができる手法である。一方で、直感的な解釈ができない、平均的な情報しか得られないという欠点があり、TEM法とは互いに相補う手法である。評価用の試料は、熱や機械的な負荷を試料にかけないように、各々の線材を測定装置の試料台に搭載するために、約20mmにクリッパー等で切断したのみであり、他に一切の加工は施していない。

図1に600 $^{\circ}$ Cで熱処理した開発材のセメンタイトの回折ピークを異なる測定法で測定した結果を示す。なお、波長の異なるX線での測定を比較するため、横軸は一般的に用いられる回折角度ではなく、面間隔としている。図1(a)

は、粉末X線回折で用いられる集中法光学系(Bragg-Brentano法)により測定した結果である。この手法は、粉末試料や各種試験片のように平坦な測定面に対しては、角度分解能に優れかつ強度もとれるという優れた手法であり、実験室系の装置では多用されているものである。しかし、試料面に凹凸がある場合には、その高さに応じてピーク位置が変化することから、結果として分解能の低下を招くことが知られている。図1(a)の結果もそれを示しており、試料表面の形状が線材のように曲率を持つ場合には、集中法光学系の回折装置では測定が不可能であることがわかる。次に図1(b)は試料に凹凸がある場合でもピーク位置が変わらない平行ビーム光学系で測定したものである。測定の結果、セメンタイトの回折ピークは認められるものの、強度は弱く、角度分解能も十分ではない。本法においては、光源の輝度が測定データの分解能や強度を支配する最大の要因である。したがって、これ以上の質で測定を行うためには、大幅に良質なX線源を用いる必要がある。図1(c)は、これを解決するためにX線源として、放射光を用いた測定結果である。(a)や(b)と比較して、S/Nやバックグラウンド、分解能のいずれにおいても良好な結果が得られている。この放射光X線回折を用いることにより、線材のような平坦でない試料においてもセメンタイトのマクロな挙動を評価することが可能となった。表2に放射光X線回折の測定条件を記す。

表2 放射光X線回折測定条件

使用施設	SPring-8 BL16XU (サンビームID)
X線エネルギー	20keV, $\lambda=0.062$ nm
ビームサイズ	0.5mm \times 0.5mm
入射角	10 $^{\circ}$
検出光学系	Si 111モノクロ+NaIシンチレータ
測定範囲(2 θ)	18.5 $^{\circ}$ ~ 21.5 $^{\circ}$

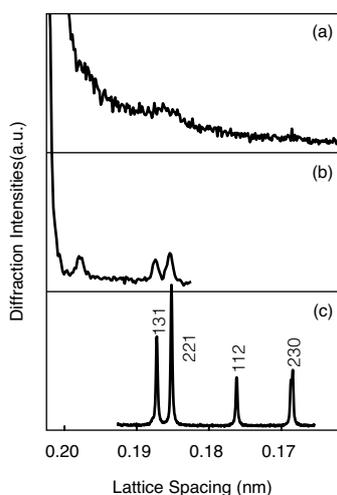


図1 1.2mm ϕ のピアノ線のX線回折測定結果
(a) 集中法光学系(Bragg-Brentano法)
(b) 平行法光学系、(c) 放射光-X線回折

3. 評価結果および考察

3-1 組織評価 図2に組織観察を行なった試料の代表的な組織写真を示す。熱処理前品(As Drawn)では、従来材、開発材の何れにおいても、層状の組織であるパーライト組織が明瞭に観察されている。ここで、層の厚い方がフェライト(α -Fe)、薄い方がセメンタイト(Fe_3C)である。これらを熱処理してゆくと、この構造に変化が生じ、層状構造が崩れ、最終的にはセメンタイトが球状化してゆく様子がわかる。

従来材と開発材を比較すると、開発材では、組織が変化してゆく温度が50 $^{\circ}$ C程度高温側にシフトしているように見える。これを明確にするため、図2で示した幾つかの試料について、拡大したものを図3と4に示す。

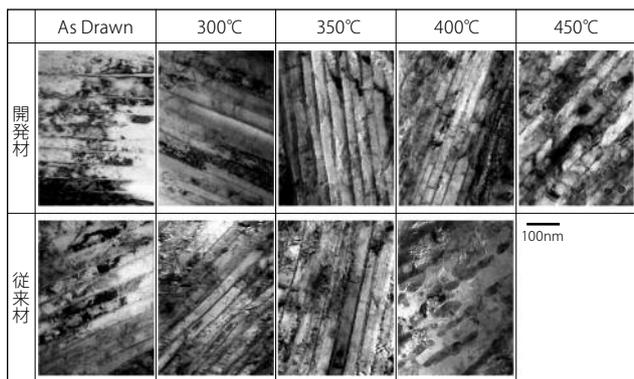


図2 1.2mmφに伸線後、各温度で20分間の熱処理を行なった試料の組織観察結果

図3には、従来材を350°Cおよび400°Cで熱処理したものの組織写真を示す。このように、従来材では概ね350°Cまでは層状の組織を保ち、セメンタイトは元の薄板状の形態を保持している。しかし、400°Cで熱処理すると、薄板状であったセメンタイトが切れて、元の層状構造の名残のように粗大化したセメンタイトが並んで点在している様子が見られており、球状化が開始していることがわかる。一方、開発材では、図4に示すように、400°Cまでは薄板状のセメンタイトの形態および層状構造を保っており、450°Cの熱処理では、セメンタイトの一部は薄板状の形態で残存し、一部が数十nmの大きさの球状に形態が変化していることがわかる。

このように、熱処理によるセメンタイトの形状が球状化する様子がシリコン濃度により異なることがわかったが、

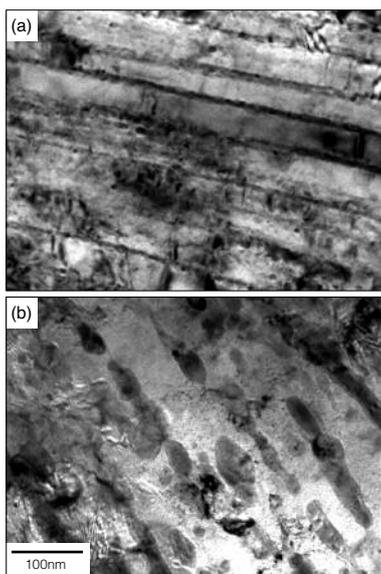


図3 従来材を熱処理した時の組織変化 (a) 350°C×20分、(b) 400°C×20分

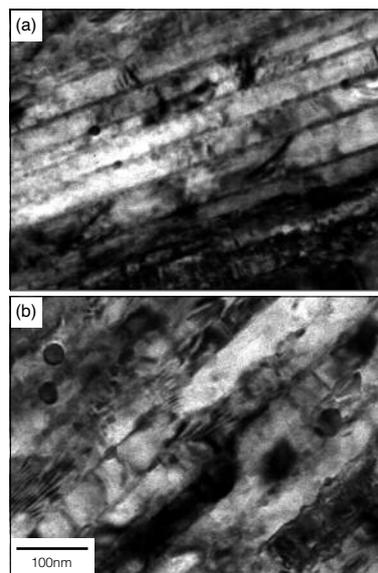


図4 開発材を熱処理した時の組織変化 (a) 400°C×20分、(b) 450°C×20分

ここに至るまでのセメンタイトにどのような変化や違いがあるのかを評価するため、セメンタイトの高分解能観察を行なった結果の一例を図5に示す。セメンタイトはパーライト組織が形成される際に板状に結晶成長するとされており、単結晶或いはそれに近いものと考えられる。図5(a)は熱処理前品の高分解能観察結果であるが、視野の範囲内でセメンタイトの結晶格子像は同一の縞を呈しており、一つの結晶粒である可能性を示している。一方、図5(b)は、開発材を350°Cで熱処理したものであり、マクロには薄板状の形態を保持していたように見えたセメンタイトは、ミクロに見ると一様ではなく、十nmレベルの微結晶になり、これがつながることにより、マクロにはパーライト組織が保持されているものと考えられる。

高分解能観察を行なうためには、試料の厚さや結晶方位など様々な制約条件があり、広い視野の観察を行うことや多数の材料を同一条件で比較することが難しいため、暗視野法を用いてセメンタイトの微結晶化の評価を実施した。暗視野像は、同一の結晶で同じ方向を向いた結晶が同じコントラストを示すものであり、単一の結晶では一様のコントラストを呈し、微結晶であればそれに応じた明暗の模様となって見られるものである。図6(a)は開発材の熱処理前品の観察結果であり、セメンタイトの内部で若干の明暗はあるが、ほぼ一様に明るい部分が連続して存在しており、セメンタイトはほぼ同一の結晶方位を持つことがわかる。図6(b)は従来材を300°Cで熱処理した材料の観察結果であるが、(a)と同様にセメンタイトの内部で若干の明暗はあるものの、連続して見えており、やはりほぼ同一の結晶方位を有するものと考えられる。一方、図6(c)は開発材を300°Cで熱処理した材料の観察結果であるが、明視野

像では連続した薄板状に見えるセメンタイトであるが、暗視野像では不連続な像となっている。これはセメンタイトが図5 (b)に見られたような微結晶の集合体になっていることを示している。

以上のように、シリコン濃度を高くすることで、熱処理を行なった際の組織変化が大きく異なっていることが明らかとなった。即ち、従来材では、薄板状のセメンタイトが350°C程度から、球状化を開始し、パーライト組織が崩れてゆく。一方の開発材では、板状のセメンタイトは、その内部で微結晶化が進んでいるが、マクロには薄板状の形態を保ってマクロな球状化が始まる温度が高温になり、結果としてパーライト組織が崩れる温度が高温側にシフトしているものと考えられる。

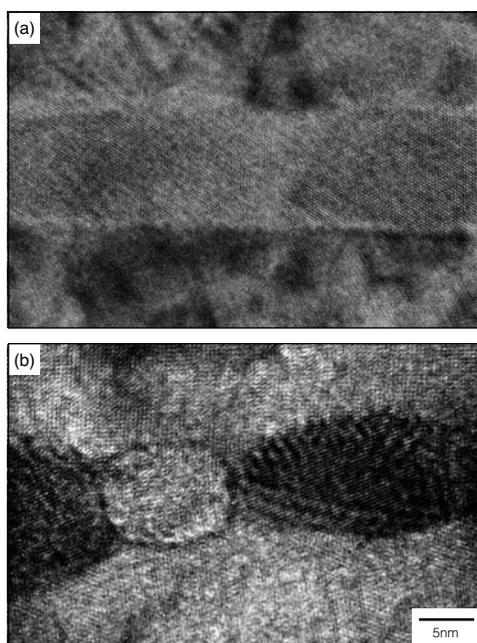


図5 開発材のセメンタイトの微結晶化
(a) 伸線後、(b) 350°C×20分

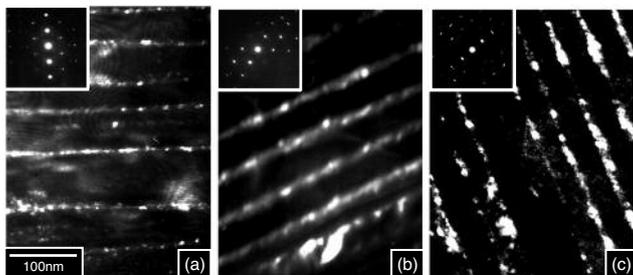


図6 暗視野法によるセメンタイトの微結晶化評価
(a) 開発材・熱処理前、(b) 従来材・300°C×20分
(c) 開発材・300°C×20分

3-2 セメンタイトの結晶性 TEM観察で見られたセメンタイトの挙動をマクロにまた、定量的に把握するため放射光X線回折による評価を実施した。表2に示した測定条件で測定した結果を図7に示す。この測定範囲には、セメンタイトの131、221、112、230の4本のピークが出現する。伸線前には、ブロードで一部が重畳しているが、4本のピークが認められている。伸線加工後は更にブロードなピークとなり、熱処理を行なうことでピークがシャープになり、550°C以上の熱処理では明瞭に4本のピークを分離して測定することが可能である。回折ピークは伸線加工等により付与される歪により半値全幅が大きくなること、また結晶が小さくなることでも同様に半値全幅が大きくなることが知られている⁽⁵⁾。図7を見ると、従来材のほうがピークが明瞭になる温度が低温側であることがわかる。これは伸線による歪が熱処理により除去されること及びセメンタイトが球状化、粗大化することで回折ピークの半値全幅が小さくなっているものと考えられる。これを定量的に示すため、112ピークについて、擬フォークト(Pseudo-Voigt)関数でピークフィッティングを行ない、その半値全幅を求めた。

図8に図7の各測定結果から求めた半値全幅の変化を示す。伸線前は凡そ0.2°であった半値全幅は伸線加工により、0.4°程度まで大きくなっている。これは結晶サイズ(セメンタイトの厚さ)が小さくなった効果と伸線加工による歪付与の効果の両方によるものと考えられる。これを熱処理すると、従来材と開発材でその挙動は大きく異なってくる。従来材では、熱処理とともに半値全幅は漸減してゆき、TEM観察でセメンタイトが明確に球状化していることが観察された400°Cの熱処理でほぼ伸線前の半値全幅になり、更に球状化が進展するそれ以上の温度領域では0.07°に漸

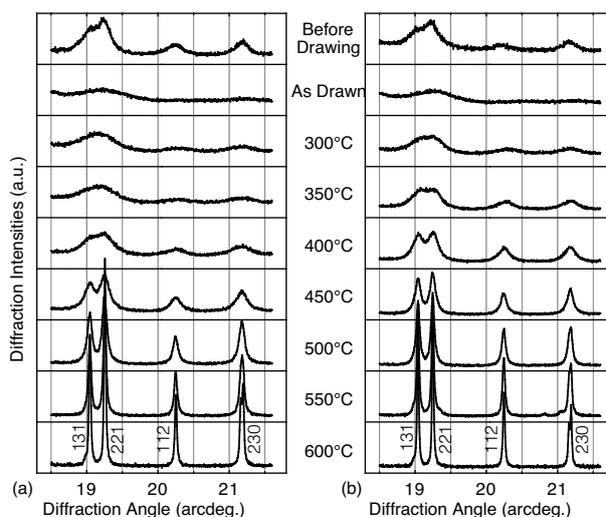


図7 放射光X線回折法による測定結果
(a) 開発材、(b) 従来材

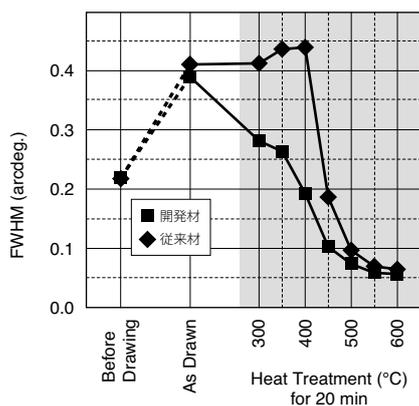


図8 セメンタイト (Fe₃C) 112回折ピークの半値全幅 (FWHM) の変化

減している。これは、熱処理により最初は歪の開放が起り、更に400°C以上の領域では結晶粒の粗大化が生じ、夫々の効果で半値全幅が小さくなっているものと考えられる。一方の開発材では、熱処理により半値全幅が大きくなっている。これは、セメンタイトが微結晶化することによる半値全幅の増大の効果が、歪の開放による半値全幅の減少を上回ることにより、全体として半値全幅が大きくなっているものと考えられる。即ち、TEMを用いた高分解能観察や暗視野像観察で見られた微結晶化が確かに生じていることを示している。更にTEM観察で球状化の開始が認められた450°Cでは半値全幅が伸線前の値に戻り、以降は従来材と同様の挙動を示している。

以上のように、放射光X線回折測定と回折ピークの半値全幅の評価により、TEM観察で見られた開発材でのセメンタイトの微結晶化が局所的な特異な現象でも試料前処理による損傷でもなく本来持ち合わせている組織であることが明らかとなり、従来材との大きな違いであることがあきらかとなった。

4. 結 言

TEM観察と放射光X線回折を用いることで、高濃度にシリコン添加したピアノ線中のセメンタイトの挙動を評価した。この結果、従来材 (SWP-B) では、伸線加工により導入された歪が開放され、その後にセメンタイトの球状化とそれに伴うパーライト構造の崩壊が進むのに対して、シリコンを高濃度に添加した開発材では、熱処理により、セメンタイトが10nm程度の粒径の微結晶となり、マクロに球状化する温度が約50°C高温側にシフトしていることが明らかとなった。

これにより、前報で報告したマクロな組織およびフェライトに関する議論とあわせて高濃度にシリコンを添加したピアノ線の熱処理による挙動を明らかにすることができた。

5. 謝 辞

本研究で実施した放射光X線回折測定は、SPring-8 サンビームID (BL16XU) を用いて実施したものであり、(財)高輝度光科学研究センターおよびサンビームを運営する産業用専用ビームライン建設利用共同体各位に感謝します。

参 考 文 献

- (1) 河部望、村井照幸、山口浩司、「ばね論文集44」、p1 (1999)
- (2) 河部望、泉田寛、村井照幸、山尾憲人、松本断、山口浩司、松本純一、「SEIテクニカルレビュー157」、110 (2000)
- (3) P.B.Hirschら "Electron Microscopy of Thin Crystals" Butterworths London (1965)
- (4) 山口浩司、山口章、河部望、村井照幸、「CAMP-ISIJ11」、348 (1998)
- (5) カリティ、「X線回折要論」、アグネ (1980)

執 筆 者

山口 浩司* : 解析技術研究センター グループ長
博士 (工学)
電子顕微鏡・放射光等を用いた材料分析
技術の開発と応用研究に従事



河部 望 : エレクトロニクス・材料研究所 プロジェクトリーダー
村井 照幸 : 住友電工スチールワイヤー(株) 取締役 技師長

*主執筆者