

UDC 669.14-122.4-415 : 539.4.011 : 669.26 : 669.296 : 621.771.016.3 :
621.983.3.01

論 文

アルミキルド軟鋼の降伏強度におよぼす Cr および Zr の影響*

小林 洋**・白沢 秀則***・自在丸二郎***

Effects of Cr and Zr on Yield Strength of Al-killed Steel

Hiroshi KOBAYASHI, Hidenori SHIRASAWA, and Jiro JIZAIMARU

Synopsis:

A systematic study has been made of the effects of Cr and Zr on the yield strength of steels in order to develop super mild steels. The steels studied have almost the same chemical composition as commercial Al-killed mild steels except for the addition of Cr and Zr.

The yield strength of the hot rolled steels decreases with Cr content and becomes the lowest at about 0.35wt%Cr. It also decreases with Zr content up to 0.12wt%.

The relation of grain size and yield strength (σ_y) of the steels has been investigated in order to determine the parameters of σ_0 and K_y in Hall-Petch relation expressed as $\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}$, where σ_0 , K_y and d have usual meanings. σ_0 and K_y have been discussed in terms of Cr and Zr contents.

Cr addition continuously increases K_y but decreases σ_0 . In contrast, Zr addition decreases K_y and provides little effect on σ_0 . The variations of σ_0 and K_y can be attributed to the carbon and nitrogen contents in solution and to the area fraction of pearlite formed at the grain boundaries, respectively.

It has been concluded that the proper combination of Cr and Zr decreases both σ_0 and K_y and results in a super mild steel with an extremely low yield strength of about 10 kg/mm².

1. 結 言

軟鋼薄板の成形加工性は降伏強度の低下あるいは延性の増加とともに向上する。またきわめて軽度の成形加工をする際にはその形状がスプリングバックによつてくずれることが問題となるが、降伏強度の低い鋼板を使用するほどそれは少なくなり、形状の凍結性が向上する。このように軟鋼板では降伏強度が低いことが重要な意味をもつ。

一般に金属材料の降伏強度は純度が高いほど低下する。鋼においても、その降伏強度の低下のためには不純物元素の混入を極力避けることが必要と考えられるが、製鋼上の困難が伴い容易ではない。

Fe にある添加元素を固溶させると、固溶軟化¹⁾²⁾と称し一般的傾向とは逆に降伏強度が低下する現象がある。従来この現象が実用的に利用されたことはない。鋼に微量の Cr を添加すると降伏強度は低下することがあるのはよく知られている^{2)~4)}。ただし、その機構は明らかにはされていない。Zr のような強力な炭窒化物形成元素は転位の運動の障害となる侵入型に固溶する C および

N の固溶量を減少させることが考えられる。また Zr は引張試験で見られる降伏伸びを減少させることも知られている⁵⁾。これは粒界でのすべりの伝播を容易にしたと解釈することも可能である。このように Cr および Zr は常温における鋼の降伏強度を低下させる可能性を有する。従来、鋼の降伏強度を低下せしめるために製鋼技術の駆使あるいは薄鋼板の脱炭、脱窒処理等によつて合金元素量を極力低減させることはなされていても、特殊な合金元素の添加によつて鋼の降伏強度を意図的に低下せよとした試みはほとんどない。

本研究では降伏強度の低い鋼を開発しようとしたもので、製鋼過程で困難をきたさない通常の化学組成を有する普通軟鋼に Cr あるいは Zr を添加し、その際の降伏強度への影響を調べた。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

本研究に用いた試料鋼の化学成分を Table 1 に示す。試料はいずれも 10⁻³mmHg の真空中で高周波誘導炉にて溶解および合金化した後、鋼製鑄型に鑄込んで 90 kg

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 6 月 4 日受付 (Received June 4, 1979)

** (株)神戸製鋼所 加古川製鉄所 工博 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 673-01)

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

Table 1. Chemical composition of the steels studied (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Zr	Cr
1	0.04	0.02	0.33	0.012	0.014	0.0065	0.017	—	0.29
2	0.04	tr.	0.30	0.012	0.014	0.0062	0.023	—	0.55
3	0.04	tr.	0.30	0.012	0.014	0.0055	0.020	—	0.88
4	0.04	tr.	0.30	0.012	0.014	0.0066	0.028	—	1.13
5	0.03	tr.	0.30	0.008	0.006	0.0037	0.022	0.12	—
6	0.03	0.03	0.28	0.013	0.014	0.0060	0.032	0.06	—
7	0.03	0.03	0.30	0.014	0.013	0.0060	0.026	0.05	0.35
8	0.03	0.03	0.28	0.015	0.015	0.0060	0.036	0.12	0.35
A*	0.04	0.03	0.34	0.015	0.015	0.0056	0.042	—	—

A* Commercial scale production

の鋼塊とした。Zrの添加に際しては、鋼中でのZrの酸化を防ぐため、あらかじめ溶鋼をAlで十分脱酸した。鋼塊は、1200°Cで1hの均熱処理を行い、熱間にて50 mm t × 240 mm w × 500 mm l の鋼板に鍛造した。これをさらに1250°Cに再加熱し、その温度から連続5回の熱間圧延により、厚さ4.5 mmの鋼板とした。その際の仕上がり温度は860°Cである。鋼板はその後550°Cになるまでシャワー水冷し、この温度に設定した炉に挿入し、炉冷した。このようにして得た鋼板を素材とし、実験試料を作製した。

2.2 結晶粒径の調整

降伏強度は結晶粒径によつて変化するので、合金元素の影響を調べるためには降伏強度の結晶粒径依存性をまず調べることが必要である。上述の熱延鋼板を25 mm w × 150 mm l に切断し、アルゴン雰囲気中で700°Cから1100°Cの間で温度をかえて、2h焼なまし後炉冷することによつて結晶粒を粗大化し、粒径が種々異なる鋼を作成した。結晶粒径は光学顕微鏡にて100倍から400倍に組織を拡大し、長さ100 mmの直線と交わる結晶粒の数から算出し、それを場所をかえて10回くりかえし、その平均値を求めた。

2.3 引張試験

降伏強度は試験温度および歪み速度に敏感なのでそれらを一定にして測定する必要がある。本研究ではJIS 13号B型引張試験片を用い、インストロン型引張試験機により、室温(23°C)で20 mm/minのクロスヘッド速度で引張試験を行つた。

3. 実験結果

3.1 熱間圧延薄鋼板の降伏強度におよぼすCrおよびZrの影響

Cr量およびZr量をTable 1に示すよう変化させた熱間圧延のままの鋼板(4.5 mm厚)の降伏強度を調べた。Fig. 1には降伏強度をCr量に対してプロットした。この図から微量のCrの添加は鋼板の降伏強度を低

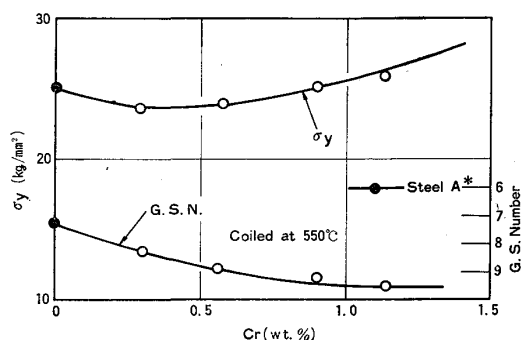


Fig. 1. Effect of chromium content on yield strength of as hot-rolled steels.

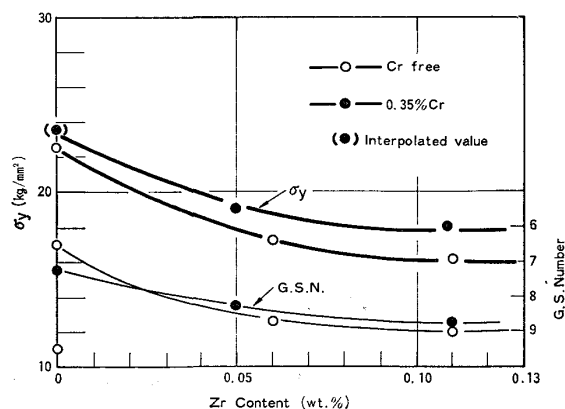


Fig. 2. Effect of zirconium content on yield strength of as hot-rolled steels.

下させることがわかる。しかしCr量をさらに増加すると降伏強度は上昇する。一方、結晶粒径はCr量の増加とともに単調に減少している。Fig. 2は降伏強度におよぼすZr添加の影響を示したものである。この場合には降伏強度はZr量の増加とともに単調に低下するが、結晶粒径はわずかに減少するにすぎない。Zrと同時に0.35%Crを添加した熱間圧延鋼板の降伏強度もFig. 2に示した。この場合もZr量とともに降伏強度は低下する。しかし降伏強度はZrを単独に添加した場合より高い。すなわち、熱間圧延のままではCrとZrを組み合わせで添加しても降伏強度の低下は小さい。

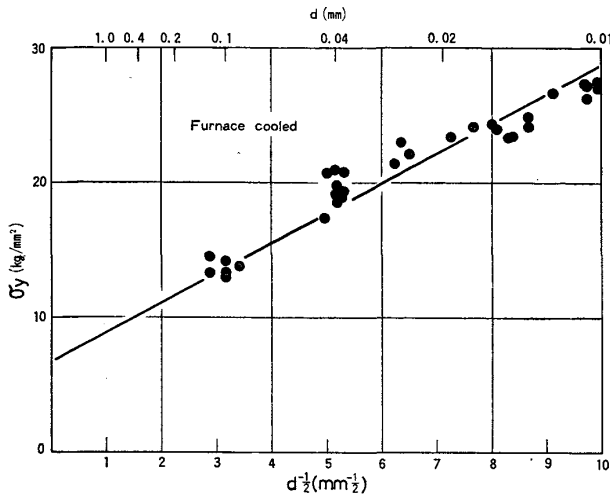


Fig. 3. Relation between grain size and yield strength of the steel A* produced in commercial scale.

3.2 Cr および Zr を添加した鋼の降伏強度の結晶粒度依存性

工場ラインの連続式熱間圧延機で製造された Steel A* について、熱処理によつて結晶粒径を変えたものを試料として降伏強度の結晶粒度依存性を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。結晶粒の粗大化にともない降伏強度は低下し、降伏強度と結晶粒径とは次式で示される Hall-Petch⁶⁾⁷⁾ の関係式 [(1) 式] に従うことがわかる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで σ_y は観測される降伏強度であり、 σ_0 は転位の摩擦力であり、 d は結晶粒径である。 K_y は物質に依存する定数であり、粒界を横切るすべりの伝播の難易度を示すものと考えられている。Fig. 4(a)~(d) は Cr の添加量を変えた Steel 1 から Steel 4 についての σ_y と d との関係性を調べた結果を示す。いずれの場合でも σ_y と $d^{-1/2}$ とはよい直線関係が認められる。また、 $d^{-1/2} \approx 5$ を境にして結晶粒が大きいところでは、Cr 添加鋼の降伏強度は Steel A* のそれに比べ低くなるが、結晶粒が小さい場合は逆に高くなっている。Fig. 5 は Zr を添加した鋼の σ_y と $d^{-1/2}$ との関係性を示す。この場合も両者の間にはほぼ直線関係が存在する。Zr の添加により降伏強度はあらゆる結晶粒径に対して Steel A* より下まわることが示された。ただし、その低下効果は結晶粒が微細である場合に顕著であり、結晶粒が大きい場合にはきわめてわずかとなる。Fig. 6 は Cr と Zr を同時に添加した鋼についての σ_y と $d^{-1/2}$ との関係性を示す。Cr を単独添加した鋼に比べ、Zr を組み合わせ添加することにより、結晶粒が細い場合の降伏強度が低下する。また Zr を単独に添加した鋼に比べると、結晶粒が大きい

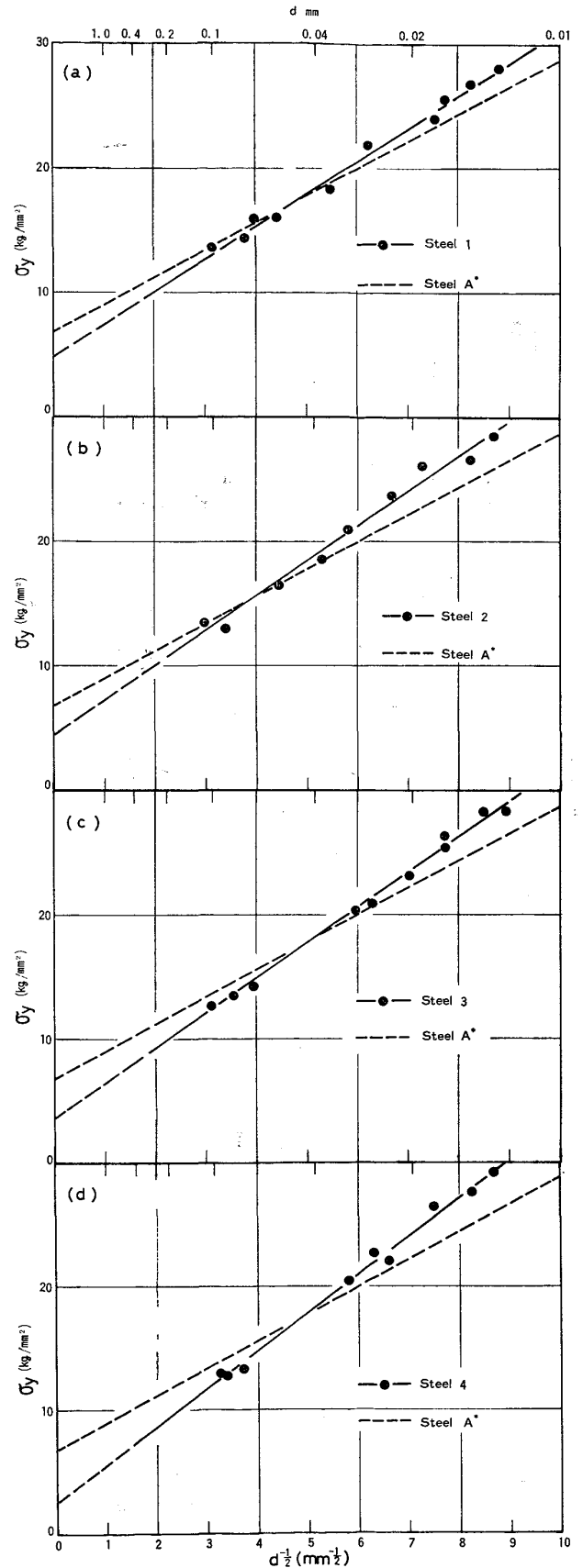


Fig. 4. Relation between grain size and yield strength of chromium bearing steels.

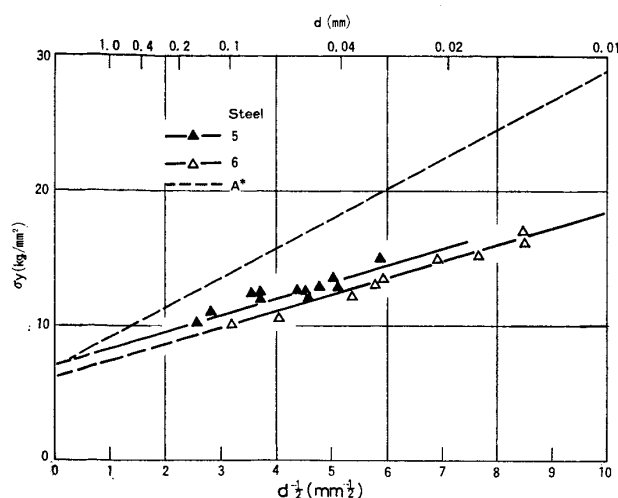


Fig. 5. Relation between grain size and yield strength of zirconium bearing steels.

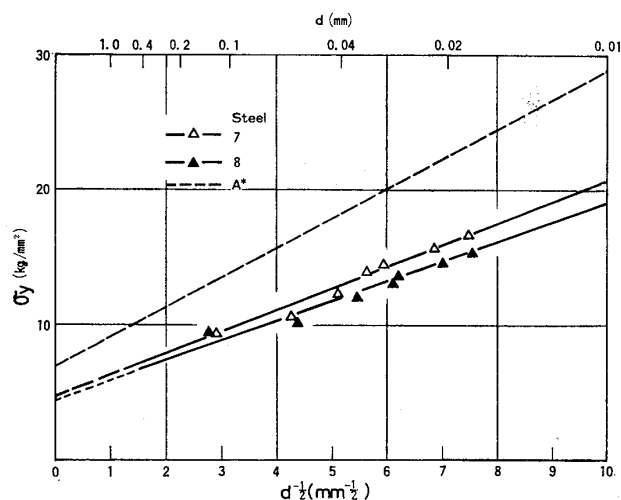


Fig. 6. Relation between grain size and yield strength of chromium and zirconium bearing steels.

場合にのみ組み合わせ添加鋼の降伏強度が低下している。Fig. 7 は降伏強度におよぼす Cr および Zr の影響を比較するため Fig. 3 ないし Fig. 6 からの抜粋を示した。0.29%Cr を含む降伏強度は商用の Al キルド鋼に比べ、結晶粒が大きいところで低くなるようである。Zr を添加した鋼はあらゆる結晶粒径において Al キルド鋼より低い降伏強度を有し、とくに結晶粒が細かい場合にその差が顕著となる。Cr と Zr を同時に添加した鋼では結晶粒が大きい場合それぞれの単独添加鋼よりも降伏強度は低下し、組み合わせ添加の効果が著しい。しかし結晶粒が微細になると降伏強度は熱間圧延鋼板でみられたように、Cr 単独添加鋼よりは低い Zr 単独添加鋼よりも高くなっている。

3.3 組織観察

Photo. 1 は Steel 1~8 を 1000°C で 1 h 加熱後

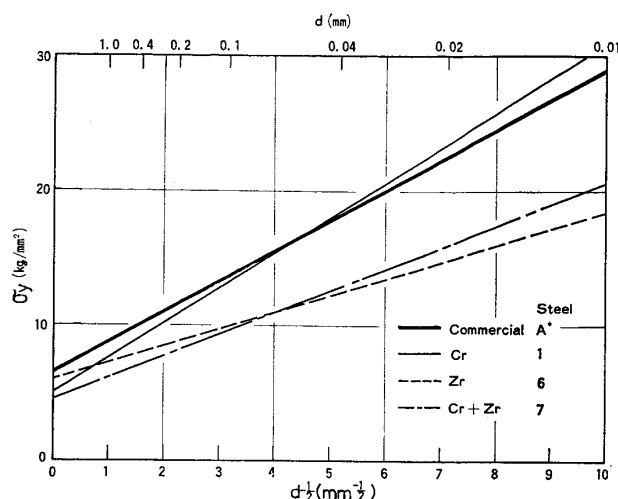


Fig. 7. Comparison of grain size dependence of yield strength of chromium, zirconium and chromium-zirconium bearing steels.

徐冷した場合の光学顕微鏡組織写真である。通常の軟鋼板である Steel A* では粒界上にパーライトがみられる。このパーライトの量は Steel 1 および 2 で示したように Cr 量とともに増加するようである。一方、Zr を添加した Steel 6 では C 量が Steel A* にほぼ等しいにもかかわらず、このような粒界上のパーライトはほとんど存在しなくなり、粒内に微細な析出物が観察されるようになる。Zr と Cr を組み合わせて添加した Steel 7 は粒界上にパーライトが出現する。しかし、さらに Zr 量を増加させた Steel 8 では粒界上のパーライトは消滅する。

4. 考 察

4.1 熱間圧延薄鋼板の降伏強度におよぼす Cr および Zr 添加の影響

Fig. 1 に示したように、熱間圧延鋼板の降伏強度は微量の Cr の添加によつて低下するが、Cr 量をさらに増すと再び上昇する。この現象は従来の研究²⁾による結果と一致している。ここでは軟鋼の降伏強度が Cr 量に対して極小値を示す理由を考えてみる。Fig. 1 は熱間圧延鋼板の結晶粒が Cr 量の増加にともなつて微細化することも示している。すなわち、Cr の固溶による降伏強度の低下と細粒化による上昇を同時に考慮しなければならない。Fig. 4(a)~(d) において Cr 量が多くなるほど直線のこう配は増加することを示した。この結果にもとづいて Fig. 8 には Cr の量を変化させた場合の Hall-Petch の関係式を模式的に示した。すなわち、図中で C1 から C5 となるにつれて Cr 量が増加しているものである。Cr 量とともに結晶粒が図中の黒丸印で示したよ

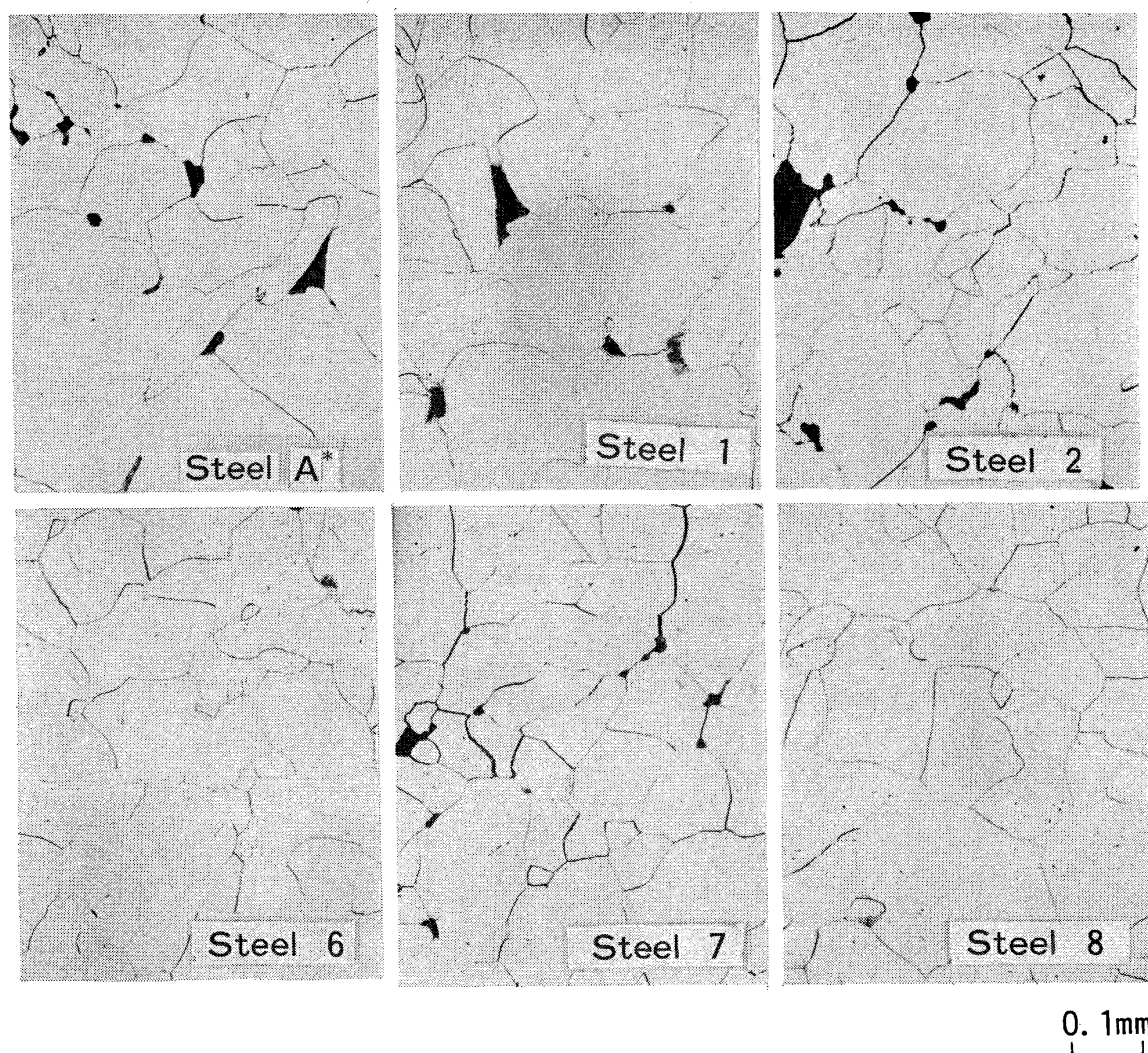


Photo. 1. Microstructures of the steels annealed at 1000°C.

うに微細化するものとすれば、降伏強度は図中点線で示したような変化をするであろう。すなわち Steel C2 の降伏強度が最も低いであろう。このようにして熱間圧延鋼板での降伏強度は Cr 量の増加に対して極小値をもつて変化するものであり、単に Cr の固溶効果のみによる変化とは考えられない挙動を示す。

4.2 σ_0 および K_y におよぼす Cr 添加の影響

(1)式の σ_0 および K_y は σ_y と $d^{-1/2}$ との関係をプロットして得られる直線から、それぞれ $d^{-1/2}=0$ での切片およびその直線のこう配として与えられる。 σ_0 は $d=\infty$ すなわち単結晶の降伏応力に等しい。 K_y は粒界への集積転位による応力集中が隣接する結晶粒の転位源を作用させるに必要な剪断力とみなすことができる。 σ_0 は不純物、ここではとくに侵入型固溶元素である C, N あるいは析出物の存在によつて影響される。 K_y は交差すべりの難易度や粒界上の第 2 相の存在によつて影響される⁸⁾。すなわち交差すべりが容易になると一つの結

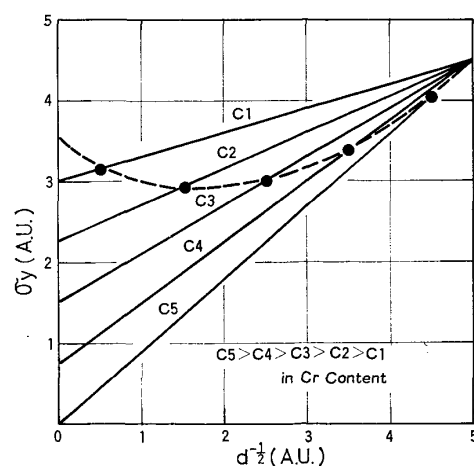


Fig. 8. Schematic variation of yield strength with the increase of chromium content.

晶粒から他の結晶粒へのすべりの伝播がスムーズになり、 K_y は減少する。また粒界上にフィルム状のセメントタイトのような第 2 相が存在すると粒界がすべりの伝播

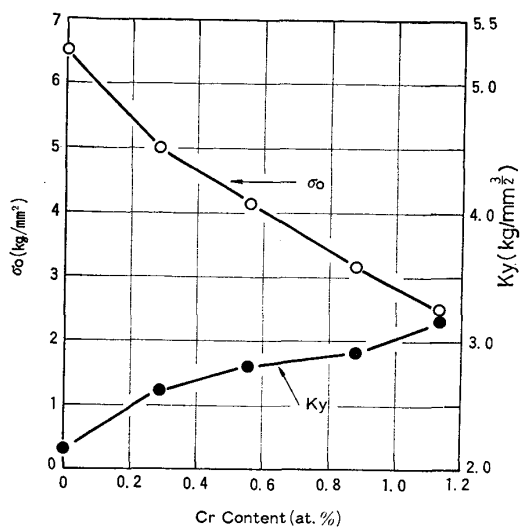


Fig. 9. Effect of chromium content on σ_0 and K_Y .

を困難にし、 K_Y を増加させる。Fig. 9 は Fig. 4(a)～(d) から求められたものであり、軟鋼の σ_0 と K_Y におよぼす Cr 添加の影響を示す。 σ_0 は Cr 添加量の増加とともに直線的に減少するが、 K_Y は逆に増加している。室温でのこのような挙動は従来報告されていなかったものである。しかし、このような σ_0 の減少は Cr による固溶軟化現象と解釈することは困難であろう。なぜならば高純度の Fe を用いた実験では Cr による室温での固溶軟化現象は認められていないからである²⁾。本研究の場合、侵入型に固溶した C および N の挙動を通して σ_0 に影響をおよぼしたものと考えられる。本研究で使った鋼では Al が添加されており、粒調整の熱処理は徐冷しているので、固溶状態の N はほとんど存在しないものと考えられる。Cr は C との親和力が強く、炭化物形成元素として知られている。また、Cr はフェライト中への C の固溶限を減少させ、パーライトの量を増加させる元素としても知られている⁹⁾。このように Cr による σ_0 の低下は、フェライト中の固溶 C 量の減少に帰せられるものと考えられる。Fig. 9 には、 K_Y が Cr 量とともに増加することが示されている。Cr は加工硬化率を低下させる元素として知られており¹⁰⁾、交差すべりをむしろ容易にすると考えられ、 K_Y は減少することが予想される。したがって Cr 添加による K_Y の増加は別の原因によらねばならない。Photo. 1 では、Cr 量が増加するほど粒界上のパーライト量の増加が認められる。粒界上にパーライトがマッシュに存在することは一つの結晶粒から、それに隣接する結晶粒へすべりが伝播する際の障害となることが考えられる。そこで本研究では粒界上のパーライト量と K_Y の値の関係を調べてみた。Fig. 10

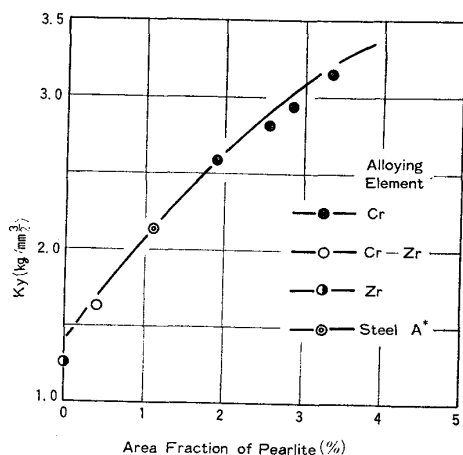


Fig. 10. Variation of K_Y as a function of area fraction of pearlite on grain boundaries.

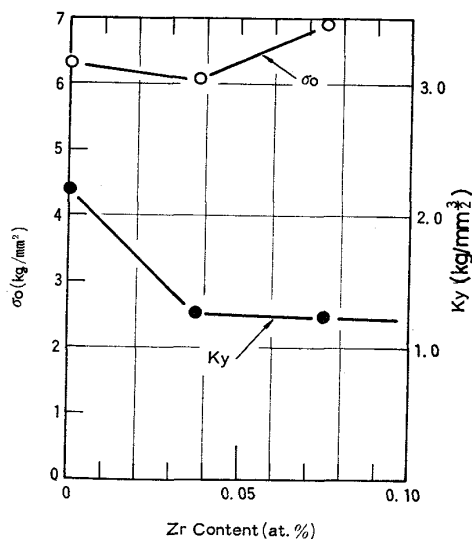


Fig. 11. Effect of zirconium content on σ_0 and K_Y .

にその結果を示す。 K_Y の値は Al キルド鋼、Cr 添加鋼あるいは Zr 添加鋼のいかにかわらず、パーライト量とともに増加している。このことから、Cr 添加による K_Y の増加は粒界上のパーライト量の増加に起因するものであることがわかる。

4.3 σ_0 および K_Y におよぼす Zr 添加の影響

Fig. 11 は σ_0 および K_Y と Zr 添加量の間関係を示す。Zr の添加は σ_0 には大きな影響を与えず、 K_Y のみを著しく減少させることが示されている。Zr は N ばかりでなく C との親和力も大きく、熱間圧延においてはスラブの加熱温度である 1250°C の高温でもすでに安定な炭化物を形成する。このため、オーステナイト中の固溶 C 量は、添加した Zr に対応する化学量論的な量だけ減少することになる。このことを反映して Photo. 1 に示したように Zr の添加によつて粒界上のパーライトが著しく減少し、粒内に微小の析出物が認められるよう

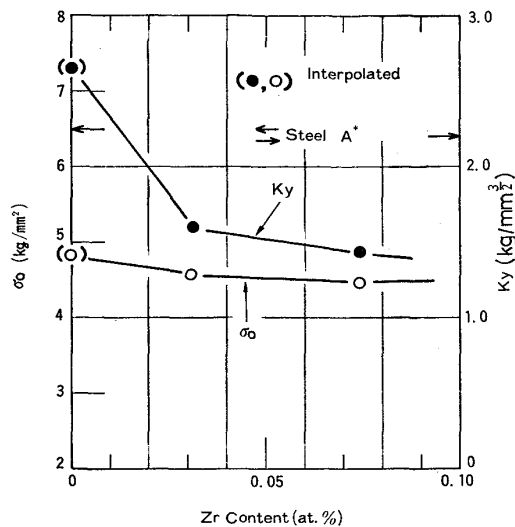


Fig. 12. Effect of zirconium content on σ_0 and K_y of 0.35Cr bearing steels.

になる。このように Zr はパーライト形成に対しては Cr とは全く逆の効果をもち、Fig. 10 から明らかなように、Zr を添加することによる K_y の減少は粒界上のパーライト量の減少に起因するものである。

σ_0 は前述のようにフェライト中に固溶する C 量に依存するものである。フェライトに固溶する C 量はパーライトとして存在するすべての C 量を ZrC としない限り変化しない。Cr の添加はフェライト中の C の固溶限そのものを減少させるので、事実上 Zr より Cr の方が固溶 C 量を減少させることになる。したがって、Zr を添加しても Cr のように σ_0 が減少しないものである。

4.4 σ_0 および K_y におよぼす Cr および Zr の組み合わせ添加の影響

Fig. 12 は 0.35% の Cr 量を含む場合の σ_0 と K_y におよぼす Zr 量の影響を調べた結果である。Zr の添加によつて K_y は著しく低下するが、 σ_0 はほとんど変化しない。これは Cr を含有しない鋼の傾向に類似している。ただし、Cr の影響によつて σ_0 は減少し、 K_y の値は増加している。Photo. 1 に示すように、Zr のみを添加した Steel 6 では粒界上にはパーライトはほとんど認められないが、これに Cr を 0.35% 添加した Steel 7 では粒界上にパーライトが再び認められるようになる。このように Cr は Zr が共存する場合においてもパーライトを増加させ、その結果 K_y を増加させる。しかし Zr 量をさらに多くした Steel 8 では、Cr が存在しても粒界上のパーライトは著しく減少する。このことを反映して、Zr 単独添加の場合とは異なり、 K_y は Zr 量に依存し、その増加により減少するのである。言い換

えれば、Cr の存在によつて σ_0 は減少するが、 K_y の低下に必要な Zr 量は増加することになる。

以上の結果により、Zr は K_y を減少させるので、あらゆる結晶粒の大きさに対して鋼の降伏強度を低下させる効果を有するが、Cr は σ_0 を減少させるが K_y を増加させるので、結晶粒の粗大化処理を組み合わせただけの場合にのみ降伏強度を低下させる効果があることが明らかになった。また、Cr と Zr を組み合わせて添加することは、それぞれ独自の効果を加えさせた結果をもたらす、粒界上にパーライトが形成しないように Cr および Zr を組み合わせて添加すれば、降伏強度の著しく低い鋼とすることが可能である。

5. 結 言

軟鋼の降伏強度を低下させ、冷間成形加工性の優れた極軟鋼板を開発することを目的として研究を行い、炭化物あるいは窒化物形成元素である Cr および Zr の軟鋼の降伏強度におよぼす影響を調べ、その機構を明らかにするとともに、これら元素を組み合わせることで、以下に得られた結果を要約する。

(1) 熱間圧延鋼板の降伏強度は微量 ($\approx 0.35\%$) の Cr を添加すると低下するが、さらに Cr 量を増加すると上昇する。これは Cr の固溶効果のみでなく、Cr による結晶粒微細化が組み合わされるためである。

(2) Zr の添加はいかなる結晶粒の大きさの場合においても鋼の降伏強度を低下させるが、Cr の添加は結晶粒の粗大化処理を行つた場合のみ降伏強度を低下させる。

(3) Hall-Petch プロットから求められる軟鋼の σ_0 は Cr 量とともに減少する。これは Cr の固溶軟化ではなく、Cr によるフェライト中の C の固溶量の減少によるものである。

Zr は σ_0 には顕著な影響を与えない。

(4) 軟鋼の K_y は Cr の添加によつて増加するが、Zr の添加によつて減少する。これらは Cr によつて粒界上のパーライト量が増加すること、および Zr によつてそれが減少することに起因する。

(5) 粒界上のパーライトの形成を抑制するように Zr および Cr を組み合わせて添加することにより、 σ_0 と K_y を同時に減少させることが可能であり、さらに結晶粒を大きくさせることによつて降伏強度が著しく低い鋼を得ることができた。

文 献

- 1) A. SATO and M. MESHII: Acta Met., 21

-
- (1973) p. 753
- 2) W. C. LESLIE: Met. Trans., 3 (1972), p. 5
- 3) C. R. AUSTIN: Trans. ASM, 31 (1943), p. 321
- 4) M. GENSAMER: Trans. ASM, 36 (1946), p. 30
- 5) 泉 総一, 三国 修, 貝田邦義: 製鉄研究, (1972) 276, p. 1
- 6) O. E. HALL: Proc. Phys. Soc., Lond. B64 (1951), p. 747
- 7) N. J. PETCH: JISI, 173 (1953), p. 25
- 8) N. S. STOLOFF: "Fracture" 4 (1969), p. 1 [Academic Press.]
- 9) 吉松史郎, 荒木 透, 中川龍一, 三井達郎: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1075
- 10) G. T. HORNE, R. B. ROY, and H. W. PAXTON: JISI, 183 (1963), p. 161
-