

## ジルコニウム鋼に関する研究(II)

長谷川正義\*

## INFLUENCE OF ZIRCONIUM ON IRON AND STEEL (II)

Masayoshi Hasegawa

## Synopsis:

In sequence from the previous reports (Tetsu-to-Hagane, May 1951, p. 272—283), the experiment was made and summarized as follows:

- (5) Addition of zirconium refines the austenitic grain size of steel and retards the grain growth at high temperatures.
- (6) 0.5-0.9% of zirconium into steel has no remarkable effect on  $A_1$  point, but slightly lowers  $A_3$  point both in heating and cooling conditions. But in most cases these effects are covered by the action of the silicon.
- (7) In many cases zirconium refines the annealed and normalized structures of steel, but there is no remarkable effect in quenched and tempered structures.
- (8) Addition of zirconium more than 1% on carbon steel and low-alloyed steel can not expect the improvement of their mechanical properties, but addition of it up to 0.5% improves the mechanical properties of steels in normalized and high temperature tempering conditions.
- (9) Zirconium raises the toughness of steel at low temperature tempering and shows the temper-resistance at high temperature tempering.
- (10) Zirconium prevents the temper brittleness of low-alloyed structural steels.
- (11) The deoxidation with zirconium improves the low temperature brittleness of steel with the indirect effect by improvement of structure, as in the previous report.

## V. 鋼の組織に及ぼすジルコニウムの影響

Wallbaum<sup>9)</sup>による Fe-Zr 2 元系状態図, Vogel u. Löhberg<sup>10)</sup>による Fe-C-Zr 3 元系状態図を基として, Zr 鋼の平衡状態の組織を大略推定することが出来る. 鉄鋼の少量の Zr 添加の影響は, 従来の文献によれば<sup>11)12)</sup>, 1) 結晶粒度の微細化を促進すること, 2) 0.1%以上では臨界冷却速度を大とすること, 及び 3) これらに伴って焼入性の減少が見られること等が知られているが顕微鏡組織に対して與えるその他の効果は殆んど報告されていない.

状態図より判断すれば, 焼鈍状態の室温の組織は, 本研究に用いた範囲の低 Zr 鋼では,  $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \text{ZrC}$  より成り, 又焼入組織はマルテンサイトである. 又, Bain<sup>13)</sup>によれば Zr は炭化物として結合する能力は Fe よりやや低く, 鋼中での分布はすべてフェライト中に存在するという. なお, フェライト中への Zr の固溶度は微量で

最大 0.3% である.

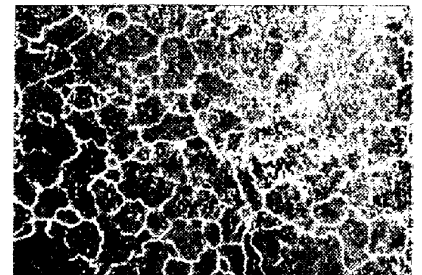
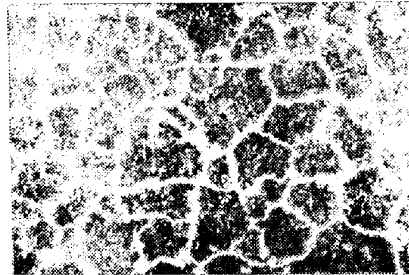
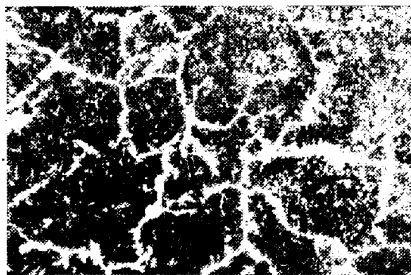
## (1) オーステナイト粒度に及ぼす影響

前記各試料の中より代表的な試料を用い, 又他の試験に使用した構造用鋼について, そのオーステナイト結晶粒度を測定した結果は第 10 表の通りである. 粒度の測定には學振法による滲炭法を採用した. この結果から明かな様に, 何れの場合も 0.15~0.5% Zr 処理は, 鋼のオーステナイト粒度の微細化に明瞭な効果がある. 而してこの効果は Zr の添加位置, 添加量及び使用母合金の種類によつては餘り明瞭な差異は認められなかつたが, テルミット製品の Al, Si を含む母合金は特に有効の様である. 寫眞第 5 に検鏡組織の一例を示した. 又, これに伴って過熱による結晶成長の程度を同じく滲炭法(但し, 處理時間は便宜上 3 時間とした)によつて測定した結果は第 3 圖に示した如く, 處理しない鋼に比し著しい粗

\* 早大理工學部冶金學科教室助教授

第 10 表 オーステナイト粒度に及ぼす Zr 脱酸の影響

試料番號	鋼 種	脱 酸 處 理			粒度番號 G
		脱 酸 剤	添 加 量 %	添加位置	
B-11	0.25% C	Al	Al 0.08	L	4.5
12		Fe-Si-Zr	Si 0.07, Zr 0.15	L	3~5
13		Fe-Zr	Zr 0.15	L	3~5
14		Fe-Si-Zr(Al)	Si 0.06, Zr 0.13	F	5~7
15		"	Si 0.11, Zr 0.25	F	6
B-31	0.51% C, 1% Cr	Al	Al 0.05	L	5.5
32		Al-Zr	Al 0.05, Zr 0.05	L	5.5
33		Fe-Si-Zr	Si 0.04, Zr 0.13	L	5.5
34		" (Al)	Si 0.06, Zr 0.19	L	4~6
D-11	0.3% C, 1.3% Cr, 0.25% Mo	—	—	—	3.5
12		Al	Al 0.09	L	6.5
13		Al, Fe-Zr	Al 0.03, Zr 0.5	L	6
14		"	Al 0.03, Zr 1.0	F	6~7
D-21	0.3% C, 2 % Ni	—	—	—	4.5
22		Al	Al 0.08	L	6.5
23		Al, Fe-Zr	Al 0.03, Zr 0.01	L	5~6
24		Fe-Zr	Zr 0.5	F	6~7
25		"	Zr 1.0	F	4.5
E-32	0.3% C, 1% Cr, 0.7% Cu	Fe-Si	Si 0.25	L	3~4
33		Fe-Zr	Zr 0.3	L	5~6
34		Fe-Si-Zr	Si 0.22, Zr 0.5	F	6~7

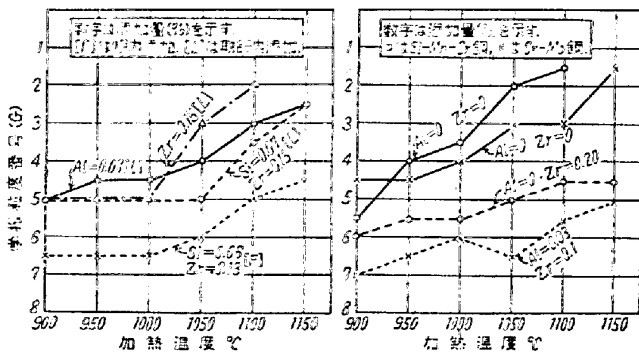


a) Fe-Si (Si 0.25%)  
添加 G 3~4

b) Fe-Zr (Zr 0.3%)  
添加 G 5~6

c) Fe-Si-Zr (Zr 0.5, Si  
0.22%) 添加 G 6~7

寫眞第 5 Cr-Cu 鋼 (0.3% C, 1% Cr, 0.7% Cu) のオーステナイト結晶粒度に及ぼす Zr 處理の影響 (粒度顯出法は學振法による)。×100



第 3 圖 加熱によるオーステナイト粒度の成長に及ぼす Zr 添加の影響. 左圖は 0.25% C 炭素鋼, 右圖は Si-Mn-Cr 鋼及び Cr-Mo 鋼

大化温度の上昇が認められた。而して、Zr のこの作用は Al と同程度であるが、添加量の差による影響はより少ない様に思われる。

なお、極軟鋼の滲炭の際しばしば現われる異状組織は Zr 處理のものには全く認められなかつたが、これは本間氏<sup>14)</sup>の研究で既に報告された事実と一致するものである。

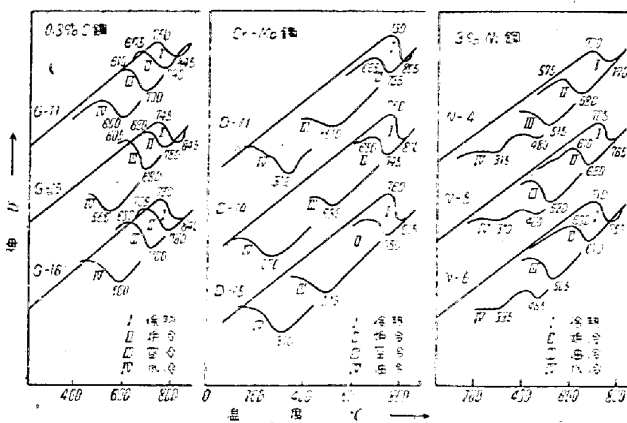
(2) 鋼の變態點及び顯微鏡組織に及ぼす影響

上記の各試料の内から代表的な成分の純鐵、炭素鋼、低合金鋼及び鑄鋼をとり、それらの變態點を熱膨脹によつて測定し、又焼鈍、調質を行つた場合の顯微鏡組織を檢查した。試料成分、變態點及び檢鏡結果を第 11 表に

第 11 表 鐵鋼の變態點, 熱處理組織に及ぼす Zr の影響

試料 番號	鋼種	試料化學成分, %									變態域溫度 °C	熱處理組織に及ぼす影響	
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	T.Zr	M.Zr		焼鈍, 焼準	焼入, 焼戻
G-21 F-33	純鐵	0.02 0.03	0.11 0.20	0.23 0.25	0.027 0.015	0.004 0.007			0.02 0.45	0.19	— —	フェライト 粒度小 G 6~8	—
E-41 E-43	軟鋼	0.13 0.12	0.14 0.16	0.28 0.35	0.011 0.016	0.004 0.009			— 0.01	tr	730~865 730~875	焼準組織をや ゝ微細化する	—
B-11 B-15	半軟鋼	0.23 0.25	0.24 0.24	0.48 0.47	0.015 0.016	0.011 0.009			— 0.05	tr	735~850 740~855	差異はない	
G-11 G-14 G-15 G-16	半硬鋼	0.31 0.28 0.33 0.31	0.31 0.25 0.45 0.63	0.43 0.37 0.45 0.49	0.019 0.020 0.026 0.029	0.020 0.013 0.007 0.009			— 0.07 0.29 0.87	0.01 0.19 0.57	750~845 745~840 745~820 750~830	焼準組織を微 細化する例が 多いが, 添加 量の多い場合 は異例	差異はない
M-4 M-5 M-7	最硬鋼	1.03 1.05 0.97	0.30 0.24 0.39	0.31 0.33 0.41	0.015 0.011 0.021	0.007 0.006 0.004			— 0.45 0.64	0.23 0.34	725~745 730~740 740~735	セメンタイト 網微細化する 球状セメンタ イトも小粒圓 形となる	残留オー ステナ イト量の變 化は不明
H-1 H-4 H-5	鑄鋼	0.18 0.17 0.20	0.25 0.22 0.27	0.57 0.43 0.53	0.011 0.013 0.017	0.009 0.012 0.008			— 0.03 0.16		— — —	鑄造及び焼準 状態でフェラ イト網の微細 化は顯著であ る。	—
N-4 N-5 N-6	Ni 鋼	0.29 0.34 0.26	0.37 0.41 0.48	0.44 0.53 0.48	0.017 0.020 0.024	0.013 0.012 0.014		2.69 2.74 2.68	0.43 0.71 0.91	0.26 0.50 0.69	710~770 715~765 710~750	差異はない	差異はない
A-11 A-13 A-14	Ni-Cr 鋼	0.27 0.31 0.29	0.17 0.24 0.29	0.48 0.46 0.46	0.018 0.024 0.026	0.014 0.011 0.013	0.74 0.68 0.80	1.81 1.66 2.02	0.03 0.14 0.19	tr 0.02 0.08	730~785 725~780 730~790	差異はない	マルテンサ イト及びソ ルバイトを やゝ微細化 する

\*  $Ac_1 \sim Ac_3$  の開始及び終了溫度. 加熱速度 3~5°C/min

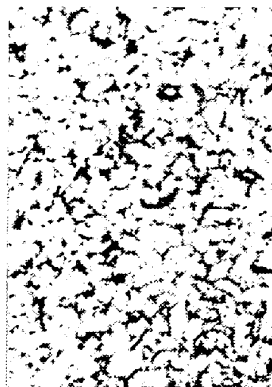
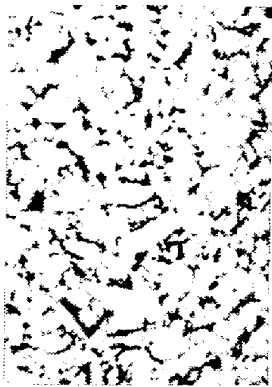


第 4 圖 冷却速度の變化による變態點の移動  
(試料成分は第 11 表参照)

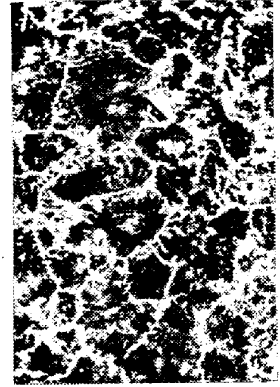
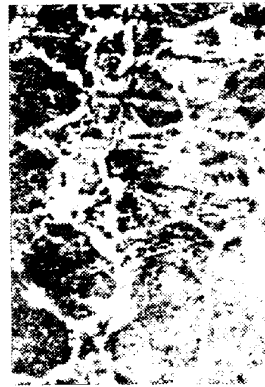
例示した. 又第 4 圖は冷却速度を變化した場合の變態點降下の一例である.

この測定の結果, 鋼の變態點, 組織に及ぼす Zr の影響は共存する Si の作用に妨げられて明瞭ではないが, 一般に, (1) T.Zr の含有量に應じて  $Ac_1 \sim Ac_2$  の開始

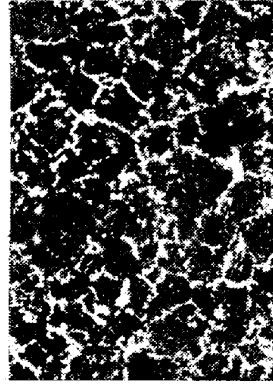
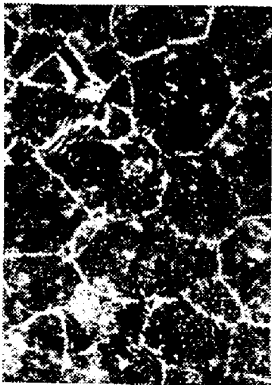
點には大差がないが, 終了點は T.Zr の含有量に應じてやゝ降下する. その程度は, 0.5% までは明かでないが 0.5~1.5% では 5~20°C の降下を示した. (2) 冷却の場合の變態點も爐冷 (10~15°C/min) では上と同程度の降下が認められ, 冷却速度を大とした場合の Ar' の移動は, 例えば 1% 前後で最大 30°C の降下を示した. (3) 炭素鋼の焼鈍, 焼準組織に對しては, 0.5% 以下の T.Zr は屢々フェライト粒, フェライト鋼及びセメンタイト鋼の微細化を促進し, 又球状セメンタイトを細粒とする. 特に鑄鋼の鑄造及び焼準組織は Zr 處理によつて顯著に微細化された. しかし, これらの効果は低合金鋼では餘り顯著でない. 85 試料の内, 微細化の例は 37%, 粗大化の例は 12% で, 約 50% は差異を認めないが, 炭素鋼のみについての統計では, 47% の微細化例を算した. (寫眞第 6 参照) (4) 焼入及び焼戻組織に對しては, 特に Zr 添加による明かな差異は認められなかつたが, 尠くも非處理鋼に比し粗大化する例は



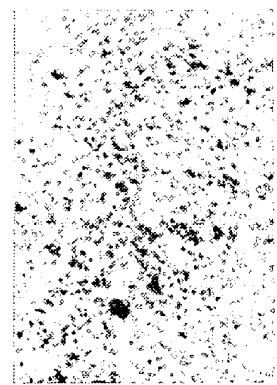
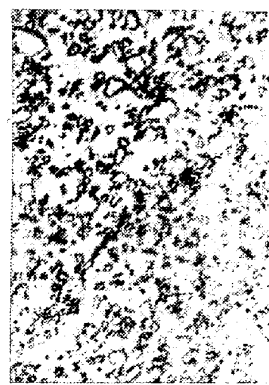
a) 極軟鋼の焼準組織  
左は Zr 処理しないもの (E-41), 右は 0.01%  
含有 (E-43) ×150



b) 鑄鋼 (C 0.47%) の鑄造組織  
左は (H-11), 右は (H-13) ×100



c) 鑄鋼の焼準組織  
試料番號は b) に同じ ×100  
寫眞第 6 Zr 処理による焼鈍, 焼準組織微細化の數例 (試料成分は第 11 表参照)



d) 球狀セメントイト組織  
左は (M-4), 右は (M-5) ×500

全くなかつた。なお、これら熱処理と組織の関係については、次章にのべる機械的性質の測定結果と對照することが必要であるが、これらの作用は Zr の固溶體又は炭化物の性質に基く原因と共に、種々の介在物の核作用もその一因をなしているものと豫想される。

## VI. ジルコニウム處理鋼の機械的性質

鋼の機械的性質に及ぼす Zr の影響については、すでに多數の文献があるが<sup>2)3)4)15)16)</sup>、斷片的な研究が多く、實驗結果は相互に相反している例が多い。又、比較的古い文献のみが多いから、構造用鋼に関する研究方法に不十分な點が多々ある。よつて著者は前項に記した多數の Zr 鋼試料について各種の熱処理と機械的性質との關係を求め、さらに代表的試料について、焼戻性能曲線をつくり、強度一靱性の變化、耐焼戻性、焼戻脆性感受性を測定した。なお、數種の試料について低温衝撃抵抗の變化をも測定した。

### (1) 熱処理と機械的性質

試料の製作はすでにのべた方法と同様である。即ち、主として 150kg 容量の高周波爐の熔湯を 3~5 個の取

鋼に分注し、夫々所定の取鋼内又は爐内處理を行つて、50~25kg 鋼塊をつくり、これを 20~25mm 角に鍛延(鍛延比 20~25)して試片を切削した。この試験に用いた試料の總數は 23 チャージ、鋼塊 85 本であるが、第 12 表にその代表例を掲げた。以上の如く同じ系列の試料は同一チャージであるから、添加元素の比較が容易である可きであるが、なお、母合金の種別、組織への影響等が重疊して現われ、結果の判定を困難にしている。本表によつて、同一熱處理による機械的性質の變化を觀れば次の如くである。

a) 第 I, II 系列は 6kg 鋼塊に關するもので Zr をやゝ多量に添加したものである。これによれば、Zr 約 1% では強度の増加に比し、伸、絞の減少が著しい。従つて低合金構造用鋼に對する 1% 以上の Zr の添加は無効であると思われる。

b) 第 III 系列以下の試料は主として Zr 0.5% 以下を含有するものである。個々の場合の影響については、表中の備考に記入してあるが、全般的にみて少量の Zr は焼準、又は高温調質處理に於て、強度一靱性を改善する例が多い。しかし、母合金の種別、添加法、或は共存成

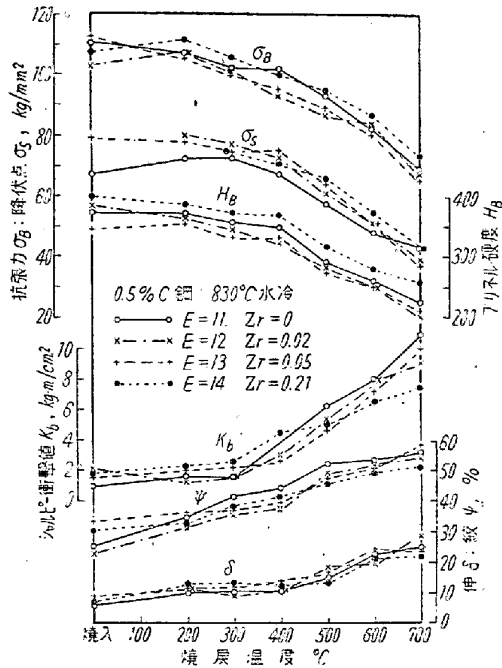
分が結果に大きく影響して現われている。統計的に見れば 85 個の試料に於て、改善例 32, 不良例 20, 大差なき例 27% となり, 残り 21% は明かに母合金の不良, 共存成分の影響とみられる除外例である。しかし, 熱処理, 及び鋼種については異なり, 高温焼戻の場合及び Ni-, Mn- 鋼に改善の例が多い。

c) この結果をさきの組織えの影響と比較すれば, 大

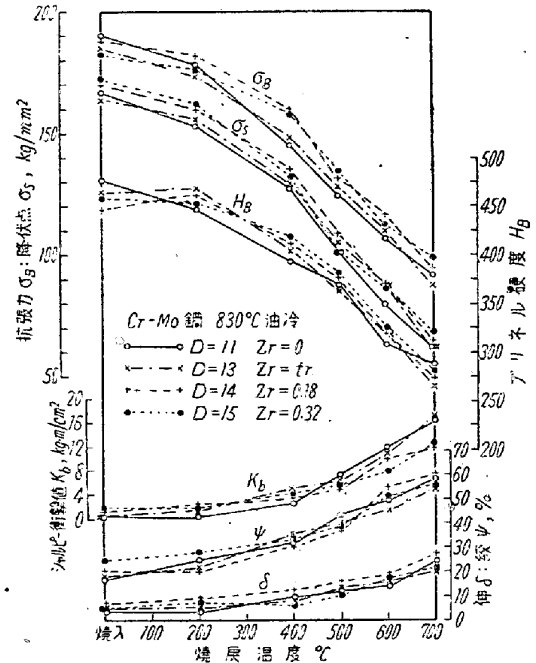
體清淨度, 粒度等と定性的に一致しているから, 以上の改善効果は, むしろ前項の金属組織の影響であると見做される。

(2) 焼戻性能曲線

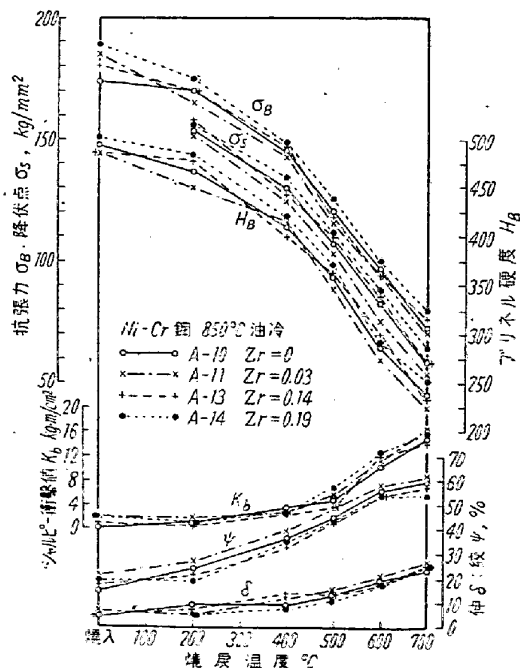
上記試料の内, 代表的なものについて, 同一温度より焼入を行い種々の温度に焼戻して, それらの焼戻性能曲線を求めた。実験結果の 4 例を第 5~8 圖に掲げたが,



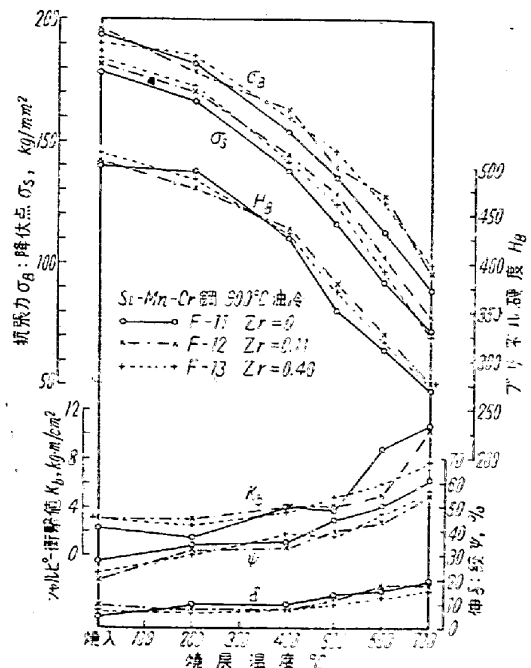
第5圖 0.5% C 鋼の焼戻性能曲線



第7圖 Cr-Mo 鋼の焼戻性能曲線



第6圖 Ni-Cr 鋼の焼戻性能曲線



第8圖 Si-Mn-Cr 鋼の焼戻性能曲線

第12表 炭素鋼, 低合金鋼の機械的性質

系列	鋼種	試料番號	化 學 成 分 %								添 加 處 理		
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	T.Zr	M.Zr	添加合金	Zr 添加量, %
I	0.25% C	K-1	0.27	0.21	0.34	0.016	0.010	—	—	—	—	Al	—
		K-3	0.25	0.26	0.38	0.020	0.008	—	—	0.43	0.34	met. Zr	1.0
		K-4	0.28	0.23	0.24	0.011	0.006	—	—	0.88	0.75	met. Zr	2.0
II	Ni-Si	S-1	0.34	1.44	0.48	—	—	—	2.71	—	—	Al	—
		S-2	0.36	1.81	0.50	—	—	—	2.65	0.30	—	Si-Zr	0.45
		S-4	0.34	1.77	0.48	—	—	—	2.70	0.92	—	Fe-Si-Zr	1.2
		S-6	0.35	1.93	0.44	—	—	—	2.68	1.48	—	Si-Zr	1.8
		S-7	0.34	1.64	0.43	—	—	—	2.63	1.31	—	Fe-Si-Zr	2.0
III	0.1% C	E-41	0.13	0.14	0.28	0.011	0.014	—	—	—	—	—	—
		E-42	0.13	0.16	0.14	0.013	0.007	—	—	0.04	0.01	Fe-Si-Zr	0.18
		E-43	0.12	0.16	0.15	0.016	0.009	—	—	0.01	tr	Fe-Zr	0.24
IV	0.25% C	B-11	0.23	0.24	0.43	0.015	0.011	—	—	—	—	—	—
		B-12	0.23	0.25	0.48	0.014	0.010	—	—	0.01	tr	Fe-Si-Zr	0.15
		B-13	0.24	0.22	0.49	0.020	0.012	—	—	tr	—	Fe-Zr	0.15
		B-15	0.25	0.24	0.47	0.016	0.009	—	—	0.05	tr	Fe-Si-Zr	0.25
V	0.3% C	G-11	0.31	0.31	0.43	0.019	0.020	—	—	—	—	Fe-Si	—
		G-14	0.28	0.25	0.37	0.020	0.013	—	—	0.07	0.01	Si-Zr	0.12
		G-15	0.33	0.45	0.45	0.026	0.007	—	—	0.29	0.19	Si-Zr	0.4
VI	0.5% C	E-11	0.50	0.41	0.53	0.026	0.019	—	—	—	—	—	—
		E-12	0.46	0.47	0.53	0.023	0.019	—	—	0.02	tr	Fe-Si-Zr	0.14
		E-13	0.48	0.46	0.53	0.024	0.015	—	—	0.05	tr	Fe-Zr	0.24
		E-11											
		E-12											
VII	1% Cr	B-31	0.48	0.41	0.56	0.018	0.011	—	—	tr	—	Al	—
		B-33	0.50	0.44	0.52	0.023	0.011	—	—	—	—	Fe-Si-Zr	0.13
		B-32	0.49	0.46	0.52	0.016	0.010	—	—	0.01	—	Al-Zr	0.05
VIII	1% Mn	E-21	0.29	0.40	0.83	0.017	0.014	—	—	—	—	Al	—
		E-22	0.28	0.32	0.87	0.020	0.015	—	—	0.02	—	Fe-Zr	0.5
		E-23	0.28	0.47	0.88	0.015	0.016	—	—	0.28	—	Fe-Si-Zr	0.5

備考: \* F.C.=爐冷, A.C.=空冷, O.C.=油冷, O.Q.=油焼入, W.Q.=水焼入

\*\* HB=ブリネル硬度,  $\sigma_s$ =降伏点(kg/mm<sup>2</sup>),  $\sigma_B$ =抗張力(kg/mm<sup>2</sup>),  $\delta$ =伸(50mm, %),

これらの結果は次の如く要約される。a) 0.5% 以下の Zr の機械的性質に及ぼす影響は一般に微細であるが、なお次の点が指摘される。即ち、b) 一般に抗張力、硬度には大差はないが、400°C 以下の焼戻に於て靱性の高い場合が多く認められる。c) それ以上の高温焼戻では、先づ抗張力、硬度の低下の遅れ、即ち耐焼戻性が現われ、且つ前項に述べたと同様、主として清浄作用に基づくと考えられる機械的性質の改善効果が認められる例がある。d) 以上の関係は、抗張力—衝撃値を圖示した第9圖の模様から、より明瞭に知ることが出来よう。

### (3) 焼戻脆性

さらに、2, 3 の鋼種について、焼戻脆性に及ぼす少量の Zr の影響を検討した。こゝには従来焼戻脆性の大きいと認められている Ni-Cr、及び Si-Mn-Cr 鋼に

についての2例を掲げた。(第13表) 即ち、一般の方法に従つて、油冷/爐冷の値を求め、これを焼戻脆性感受率とし、この値の大なる程、焼戻脆性の大きいことを示した。

この結果は、Ni-Cr 鋼では Zr 量が微量であるため、焼戻脆性の防止効果も少ないが、Si-Mn-Cr 鋼ではやゝ明瞭で、ほぼ T.Zr 量に比例して脆性を遷滅している。Zr 含有量さらに多くなれば、この焼戻脆性感受率を更に低下し得るものと思われるが、Mo の作用に比し、微細である。而して、この防止作用が炭化物の安定化にあるものとすれば、鋼中の Zr 炭化物の生成能は、Cr より強く、Mo より弱い程度と判定される。

### (4) 顕微鏡組織

上記各種の含 Zr 低合金鋼試料について、焼準、焼入

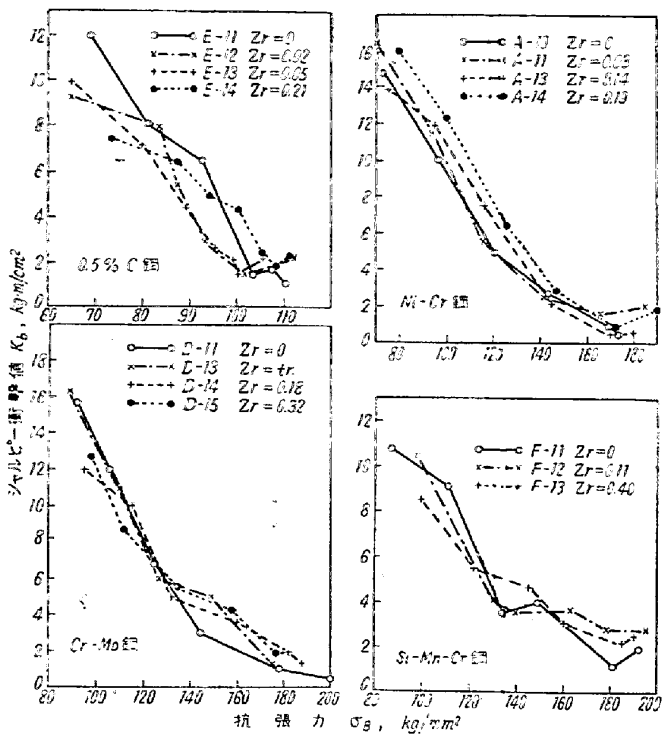
## に及ぼす Zr 添加の影響

熱処理*	機械的性質**						記 事
	HB	$\sigma_s$	$\sigma_B$	$\delta$	$\phi$	$K_b$	
880°/F.C	137 152 184	19.6 22.8 28.3	40.7 45.5 49.8	38.7 36.9 24.5	58.7 50.6 37.4	19.8 20.1 11.9	0.43%Zr では強度を増加し、靱性の減少は僅かである。0.88%Zr では強度の増加に比し、靱性の減少が急激に起る。
850°/O.Q 500°/O.C	345 371 360 384 390	96.3 104.7 — — 109.0	115.2 121.8 127.3 133.8 130.2	10.6 11.3 8.6 4.8 5.2	29.5 38.6 35.4 17.7 15.3	— — — — —	S-2, S-4, S-6 の比較に於て、やゝ多量の Zr の添加は、上の系列 I と同様の効果認めめる。 S-1, S-7 の比較に於ても同じ。
850°/F.C	91 99 96	22.3 23.6 23.7	35.6 36.6 37.5	43.7 41.3 41.7	66.7 62.1 64.3	16.2 11.2 17.2	この場合は Zr の微量添加が、機械的性質をやゝ改善する場合と、やゝ不良にする場合との両者が認められる。
920°/F.C	123 128 134 129	32.6 32.6 33.0 30.9	52.9 48.8 50.4 49.7	36.3 39.1 31.8 39.5	52.6 56.9 50.6 63.9	14.0 19.4 11.8 17.5	Zr 処理による改良の例。 但し、B-13 は不良母合金添加による衝撃値伸等の減少例。
900%A.C.	152 141 170	33.9 31.7 36.3	57.2 55.9 60.5	30.0 34.7 27.6	66.6 69.1 60.4	25.7 30.2 25.3	Zr 処理によつて、やゝ改良される例。焼準組織は G-14, G-15 が微細化しているからこの改良効果は主として組織に対する影響である。
880°/A.C. 830°/W.Q. 600°/A.C.	192 206 197 226 238 236	43.1 37.5 37.5 48.8 50.4 50.3	69.7 73.0 72.8 82.4 82.6 80.1	25.0 22.4 24.0 22.4 20.5 24.0	52.6 40.6 44.1 54.1 60.0 56.9	5.0 4.3 4.8 8.0 8.0 5.1	Si の影響が認められるが、Zr 処理による影響は少い。 焼戻性能については第 5 圖参照
880°/A.C.	283 283 280	59.7 60.3 56.9	102.0 99.5 99.4	20.9 17.8 19.6	50.0 49.5 51.7	7.6 2.4 2.8	不良母合金添加による機械的性質劣化の例。
850°/A.C.	164 153 165	— — —	63.7 59.0 62.5	27.4 32.6 32.2	51.0 59.0 59.0	10.8 19.9 11.1	改良効果がみられる。

$\phi$  = 絞(%),  $K_b$  = シャルピー-衝撃値 (kg·m/cm<sup>2</sup>)

第 13 表 低合金鋼の焼戻脆性に及ぼす Zr の影響

試 料		シャルピー-衝撃値 kg·m/cm <sup>2</sup>												
		400°C			500°C			600°C			700°C			
鋼種	番 號	T-Zr	油冷	爐冷	油冷 / 爐冷	油冷	爐冷	油冷 / 爐冷	油冷	爐冷	油冷 / 爐冷	油冷	爐冷	油冷 / 爐冷
Ni-Cr	A-10	0	2.9	2.5	1.16	5.0	4.1	1.22	10.1	7.7	1.31	14.8	13.3	1.11
	A-11	0.03	3.4	2.9	1.17	5.5	4.6	1.20	11.5	10.3	1.12	16.3	16.7	0.98
	A-13	0.14	3.2	3.6	0.89	—	4.9	—	11.9	9.8	1.21	14.0	13.7	1.02
	A-14	0.19	3.7	3.7	1.00	6.6	5.8	1.14	12.5	9.7	1.29	15.9	16.6	0.95
Si-Mn-Cr	F-11	0	—	—	—	3.1	1.6	1.94	9.2	4.6	2.00	10.8	5.2	2.08
	F-12	0.11	—	—	—	3.4	2.0	1.70	4.1	2.5	1.64	10.3	6.8	1.52
	F-13	0.40	—	—	—	4.7	3.0	1.55	5.6	3.5	1.61	7.5	5.3	1.41



第9圖 含 Zr 構造用鋼の抗張力—衝撃値の関係 (第5~8圖参照)

及び焼戻状態の顕微鏡組織を検査したが、その代表例は写真第7及び8に示した通りである。一般に少量の Zr 添加による差異は、殆んど認められないが、前報に報告した微細化を認め得るものもある。

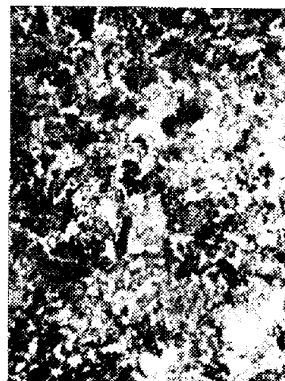
### VII. ジルコニウムで処理した鋼の低温度衝撃抵抗

Zr で脱酸した炭素鋼、低合金鋼は、しばしば零下温度に於ける脆化点を低温側に移行させる好影響を示すことは、すでに2, 3の文献<sup>(18)(19)</sup>によつて報告されているが、一方この作用を全く認めない報告もあり、且つその際の Zr の添加量、添加法等については全く明かにされていない。

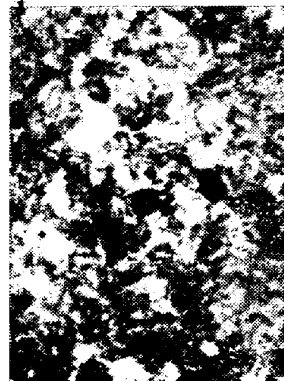
著者は嘗て低温用鉄鋼材料に関する一連の研究<sup>(20)(21)</sup>に於て、Zr で処理した鋼の低温衝撃抵抗について報告した。その結果は第1次試験では0.15~0.35% C 炭素鋼を Zr 及び Al で脱酸した場合が脆化点の低温側への移行が最大で、以下 V, Ti 脱酸の順に高温側へ上昇することを認めたが、第2次試験では、むしろ Zr の單獨添加は Al 脱酸より不良で、Al-Si、及び Al-Si-Zr の併用



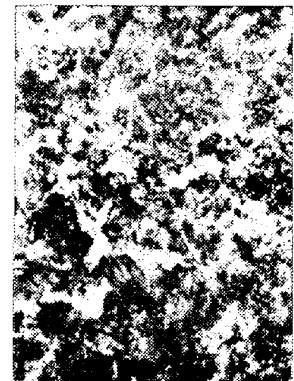
A-10, Zr=0%



A-13, Zr=0.14%



B-31, Zr=0%

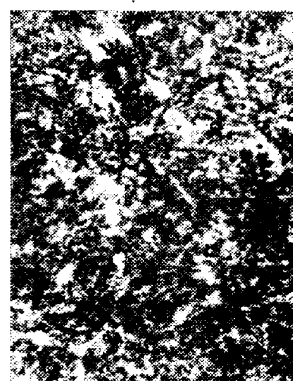


B-32, Zr=0.01%

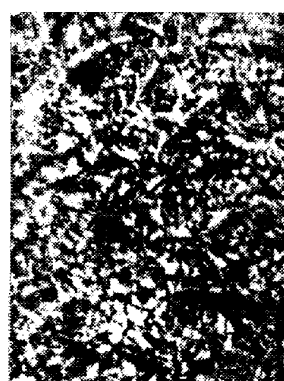
写真第7 含 Zr 低合金鋼の焼戻組織 ×150



A-10, Zr=0



A-13, Zr=0.14



F-11, Zr=0



F-13, Zr=0.40

写真第8 含 Zr 低合金鋼の調質組織 ×450



が良好であることを認めた。しかし、当時これら試料の溶解に使用した Zr 母合金は、何れも分析組成の不確実又は還元不十分の國産試作品であることがその後判明したため、上記の結果に疑問をもつに至つた。

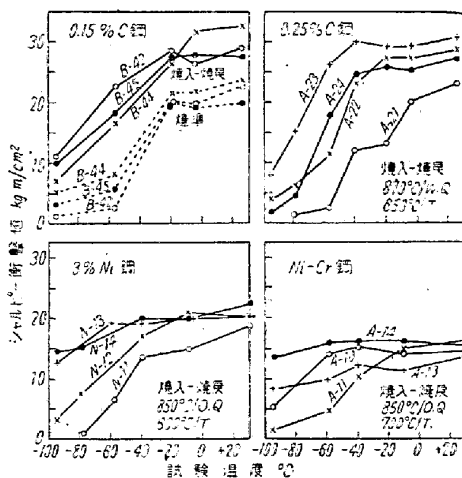
よつて著者はさらに、前項に記した Zr 鋼試料について、低温衝撃試験を行つたものである。

### (1) 試料及び実験方法

試料には前記各種の Zr 鋼試料を用いた。実験はすべて低温室(床面積約 30m<sup>2</sup>, 最低温度 -60°C)内に設けた 30kg・m シャルピー衝撃試験機によつて行つた。試験片は JES 標準 U ノッチのもので、何れも鍛延方向より採取したものである。なお、実験室の最低温度以下で試験する場合にはドライアイス、アセトン、又は液體酸素冷却も行つたが、この場合も室温は最低温度(-60°C)に保ち、可及的試片の温度の變化を防いだ。

### (2) 実験結果

以上の如くして行つた実験の内、その代表例を示せば第 10 圖の通りである。これら試料の化學成分、溶解法及びガス分析成績、清浄度、粒度等を参考のため第 14 表に一括再録してある。



第 10 圖 Zr で処理した鋼の低温度衝撃抵抗

この結果を総合的に判定すれば、次の各項の如くである。即ち、a) 鋼の低温脆性の傾向は、先づ脱酸の程度に影響され、完全に脱酸されたものが良好(即ち、脆化点の低温側への移行)であるから、脱酸剤の差異よりもむしろその程度に關係する。即ち Zr は Al と同程度であり、Si, Mn より遙に良好である。b) この点から清浄度粒度は間接的な影響がある、c) Zr がやゝ残留する場合には、常温衝撃抵抗と同様、種々の効果が認められるがこれは共存成分、ガス含有量、清浄度等の影響が重疊して現われる爲であろう。d) 試作の Ni-Zr 合金を添加した試料には、Zr 單獨の効果が現われているが、この場

合には衝撃値は不良でない。

## VIII. 小 括

この第 II 報に於ては、先づ少量の Zr (主として 1% 以下)が鋼の熱処理組織、オーステナイト粒度、變態點等に及ぼす影響について報告し、次いでそれらの試料の機械的性質を測定した結果を總括的に報告した。これらの各項を要約すれば次の如くである。

1) 少量の Zr は鋼のオーステナイト粒度をかなり顯著に微細化し、且つ過熱による結晶粗大化を防止する。

2) 0.5% 以上の Zr の含有は、鋼の加熱時の變態開始點には影響なく、終了点をやゝ降下する。冷却の場合も同様であり、急冷に伴い Ar' も降下する。

3) 0.5% 以下の Zr は、しばしば炭素鋼、低合金鋼の焼鈍、焼準組織及び球狀セメントサイトを微細化する。特に鑄鋼の鑄造及び焼準組織は顯著に微細化された。調質組織に對しては著しい差異は認められない。この原因は主として前報にのべた Zr 介在物の核作用によるものと考えられる。

4) Zr 鋼の熱処理と機械的性質についてみれば、1% 以上の Zr は強度の増加に比し靱性の減少が著しく、工學的性質を劣化させる。しかし、0.5% 以下の添加では焼準及び高温焼戻の機械的性質を改善する例が多い。従つて、これらの作用も、主として Zr の脱ガス、清浄及び微粒化作用に基くものと思われる。

5) 0.5~1% 程度の Zr を含む鋼は、低温焼戻時の靱性が非処理鋼に比し高い。高温焼戻では強度大で耐焼戻性を示す。

6) 又、少量の Zr は低合金鋼の焼戻脆性をやゝ防止する。

7) Zr で処理した鋼の低温度衝撃抵抗は、主として脱酸作用に基く改善効果が認められるが、やゝ Zr が鋼中に残留する場合は一定の傾向を認められなかつた。しかし母合金より入る他元素の混在がなく、Zr が單獨に含有される場合には、約 0.5% まではむしろ良好な作用を示した。

8) 以上の諸結果から、合金元素としての Zr の機能を判定すれば、既知の炭化物生成元素(Ti, Nb, V, Ta, W, Mo, Cr, Mn)に類似し、且つその生成能は定性的にこれらの中位ある。一方、金屬組織學的效果の點から脱酸性元素(Be, Al, Ti, V, Si, Mn)に屬する作用をも有し、その能力は Al にやゝ劣る程度である。その他、脱窒及び鋼中の N の安定化、脱硫及び非金属分散粒の作用を有することが特徴である。従つて構造用鋼

中の少量の Zr の挙動は以上の諸特性の重疊して現われ、例えば高速度鋼、Cu 鋼、不銹鋼及び高 Si 鑄鐵等につ  
るものと考えることが出来る。 (引用文献は次報に記載する)。

なお、第Ⅲ報には特殊の目的に對する Zr 添加の應用、

(昭和 25 年 12 月寄稿)

第 14 表 低温度衝撃試験用試料

試料番號	鋼種	化 學 成 分 %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	T.Zr	M.Zr
B-42	0.15% C 鋼	0.14	0.25	0.38					—	
B-44		0.14	0.50	0.36					0.18	
B-45		0.13	0.47	0.38					0.28	
A-21	0.25% C 鋼	0.26	0.26	0.50	0.019	0.008			—	—
A-22		0.26	0.35	0.50	0.023	0.008			—	—
A-23		0.25	0.30	0.48	0.020	0.006			0.03	0.03
A-24		0.25	0.38	0.53	0.017	0.006			0.11	0.09
N-11	3% Ni 鋼	0.29	0.38	0.39	0.020	0.011		3.31	—	
N-12		0.31	0.44	0.40	0.025	0.009		3.30	0.06	
N-13		0.29	0.30	0.39	0.026	0.010		3.28	0.19	
N-14		0.30	0.43	0.39	0.019	0.010		3.41	0.52	
A-10	Ni-Cr 鋼	0.30	0.21	0.48	0.019	0.013	0.74	1.83	—	—
A-11		0.27	0.17	0.48	0.018	0.014	0.74	1.81	0.03	tr
A-13		0.31	0.24	0.46	0.024	0.011	0.68	1.66	0.14	0.02
A-14		0.29	0.29	0.46	0.026	0.013	0.80	2.02	0.19	0.08

試料番號	脱酸又は添加處理		ガ ス 含 有 量		清 淨 度	オース テナイ ト粒G
	添加合金	添加量 %	T.O <sub>2</sub>	T.N <sub>2</sub>		
B-42	Al, Fe-Si (L)	Al Si	0.05 0.20	0.0047	0.0072	3.5
B-44	Si-Zr (L)	Si Zr	0.60 0.50	0.0035	0.0040	4
B-45	" (F)	Si Zr	0.66 0.55	0.0027	0.0038	3~4
A-21	Fe-Si, Mn (L) (F)	Si Mn	0.15 0.3			A 1.4, 3μ B 2.5, 6μ
A-22	Al, Fe-Si (L)	Al Si	0.1 0.1			A 2.8, 5μ B 2.6, 5μ
A-23	Al, Fe-Si-Zr(L)	Al Si Zr	0.05 0.10 0.12			A 1.3, 3μ B 2.0, 3μ
A-24	Si-Zr(F)	Si Zr	0.18 0.15			A 1.5, 2μ B 1.1, 2.5μ
N-11	Fe-Si-(F)	Si	0.2			A 0.5, 1.5μ B 3, 4μ
N-12	Fe-Si-Zr(F)	Zr	0.2			A 0.5, 3μ B 4, 3μ
N-13	" (F)	Zr	0.5			A 0, 5μ B 2, 5μ
N-14	Ni-Zr (F)	Zr	0.8			A 1, 1μ B 3, 4μ
A-10	Al, Fe-Si(L)	Al Si	0.05 0.13			A 2.0, 1.5μ B 3.9, 4μ
A-11	高C/ Fe-Si-Zr(L)	Zr	0.53			A 0.5, 2μ B 4.5, 5μ
A-13	低C/ Fe-Si-Zr(F)	Zr	0.5			A 1.0, 3μ B 2.8, 3μ
A-14	Al Fe-Si-Zr(F)	Al Zr	0.05 0.5			A 0.5, 1μ B 3.1, 6μ