

## 論 文

UDC 669.15'74'782-194 : 539.4.014 : 620.192.45 : 669.046.558.28

## 低炭素 Si-Mn 鋼の機械的性質におよぼす Ca 処理の影響\*

宮 下 芳 雄\*\*・西 川 勝 彦\*\*

## The Influence of the Calcium Treatment on the Mechanical Properties of Low Carbon Si-Mn Steel

Yoshio MIYASHITA and Katsuhiko NISHIKAWA

## Synopsis:

In order to investigate the influence of shape and distribution of nonmetallic inclusions on the mechanical properties of weldable structural steels, some mechanical properties of ordinary steels and calcium treated steels were studied.

The shape and distribution of inclusions of the untreated steels were well distinguished from those of the calcium treated steels; the microcracks seem to nucleate more easily around the stringer inclusions observed in the untreated steels than the oval inclusions observed in the calcium treated steels.

In connection with this phenomenon, various mechanical properties of the calcium treated steel were better than that of the untreated steel.

(Received Oct. 22, 1971)

## 1. 緒 言

鋼材の使われ方がきびしくなるにつれて、鋼の機械的性質におよぼす非金属介在物（以下介在物とする）の影響を的確に把握し、可能な範囲で介在物がおよぼす悪い影響を除くようにすることは重要なことになってきている。

鋼の機械的性質におよぼす介在物量の影響については、古くより非常に多くの研究がなされているが<sup>1)~7)</sup>、介在物の形状、分散状況の影響についてはほとんど解明されていないといつてよい。

最近になつて、人工介在物を鋼中にうめ込む方法<sup>8)</sup>、脱酸法を調整して介在物の形態を変える方法<sup>9)</sup>などにより、鋼の機械的性質におよぼす介在物の形状、分散状況の影響を解明しようとする研究がなされている。しかし前者の方法の場合、鋼中に人工介在物をうめ込むため、どうしても大きな介在物となり、実際の場合の介在物の影響を的確に把握するのにかかなりの無理が生ずるようになる。また後者の場合にも脱酸法を調整すると、必然的にマトリックスの強度が変わり、同一強度レベルで介在物の影響を検討することは不可能となるため、必ずしも適当な方法とはいいがたい。

Ca を溶鋼中に添加すると、鋼中の介在物の形状は加工

後もほとんど球状となり、しかも分散するようになる。そのうえ、筆者らは Ca を添加してもマトリックスの強度、すなわち引張強さ、降伏点などの値はほとんど変わらないことを確認してきた。したがって同一強度レベルで介在物の形態を変えて検討することが可能となる。

本研究では溶接性機械構造用鋼である SM 50 を対象鋼種に選び、Ca を添加して介在物の形態が変わった鋼と通常鋼の機械的性質を調べかつそれらを比較することにより、鋼の機械的性質におよぼす介在物の形態(形状、大きさ、分散)の影響について検討した。

## 2. 試 験 方 法

供試材として、SM 50 を基本成分とし、Ca を添加したものと添加しないものを 50 kg 高周波炉で溶製した。Ca 処理鋼塊の溶製にあたっては炉中で Al により脱酸した後、Ca-Si 合金 (Ca=32%, Si=56%, C=0.5%) を Ca にして 0.1% の割合で溶鋼中に添加した。この際、Ca-Si 合金添加時の溶鋼の空気酸化を防ぐため、溶鋼表面に Ar ガスを吹きつけて溶製した。

各鋼塊を 1 250°C に加熱した後、板厚 20 mm の鋼板に圧延した。その際の仕上り温度は 1 000°C であり、鍛

\* 昭和 46 年 10 月 22 日受付

\*\* 日本鋼管(株)技術研究所

造比は約 6・0 であった。925°C に 30 min 保持した後空冷という条件で焼準した鋼板より試料を採取し、チェック分析、介在物の観察を行なった。C, Si, Mn, P, S などの元素についてはカントバックで分析し、酸可溶 Al (以下 sol. Al とする) については湿式方式により分析した。また O については真空溶融法で分析し、Ca については固体試料直接発光法により精度よく分析できることが確認されているため<sup>10)</sup>、この方法によった。また鋼板の圧延方向 (以下 L 方向とする) および圧延方向に対し直角な方向 (以下 T 方向とする) より ASTM 引張試験片 (平行部 9 mm φ), JIS 4 号衝撃試験片, 小野式回転曲げ試験片を採取し、それぞれの試験を行なった。

### 3. 試験結果と考察

#### 3.1 供試材の化学成分ならびに鋼中介在物

本試験に用いた代表的な供試材の化学成分値を Table 1 に示すが、Ca 処理鋼には 0.0040~0.0080% 程度の Ca が含まれており、また Ca 処理鋼の O, S 量は通常鋼のそれらよりも若干少なくなっている。

また通常鋼, Ca 処理鋼に見られた代表的な酸化物系介在物について組成を XMA により分析し、その組成値とともに形態を Photo. 1, 2 に示す。

通常鋼に含まれている酸化物系介在物はクラスター状

の B 系介在物 ( $Al_2O_3=100\%$ ) となつているが、Ca 処理鋼に含まれている酸化物系介在物は CaO- $Al_2O_3$  相 ( $Al_2O_3=80\%$ , CaO=20%) の回りに CaS-MnS 相 (CaS=60~100%, MnS=0~40%) が析出している C 系介在物となつている。しかも Ca 処理鋼の介在物は比較的小さく、またかなり分散したものとなつている。なお硫化物系介在物については、通常鋼, Ca 処理鋼間において、大きさ、形状的な差は認められず、いずれも A 系の MnS となつていた。

このように、通常鋼, Ca 処理鋼の酸化物系介在物について着目した場合、介在物の形状, 大きさ, 分散状況に関しては両鋼種間でかなりの差が認められる。一般的に介在物にもとづくマイクロクラックの発生しやすさは介在物の形状, 大きさ, 分散状況などによって異なつてくることを考慮すると、両鋼種間で介在物にもとづく割れやすさはかなり異なつてくることが予想される。

#### 3.2 引張試験

各鋼板に対して行なった引張試験値を Ca 含有量で整理して Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 より、引張強さ, 降伏点などは Ca 量にほとんど関係していないが、Fig. 2 より T 方向の絞り値は Ca の添加によりかなり向上していることがわかる。

通常鋼, Ca 処理鋼について、各引張特性値の平均値の差の検定を行ない、その結果を Table 2 に示す。こ

Table 1. Chemical composition of untreated and calcium-treated steel.

	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	O	Ca
Untreated steel	0.17	0.45	1.23	0.019	0.019	0.038	0.0054	tr.
Calcium treated steel	0.16	0.47	1.26	0.020	0.016	0.040	0.0046	0.0047

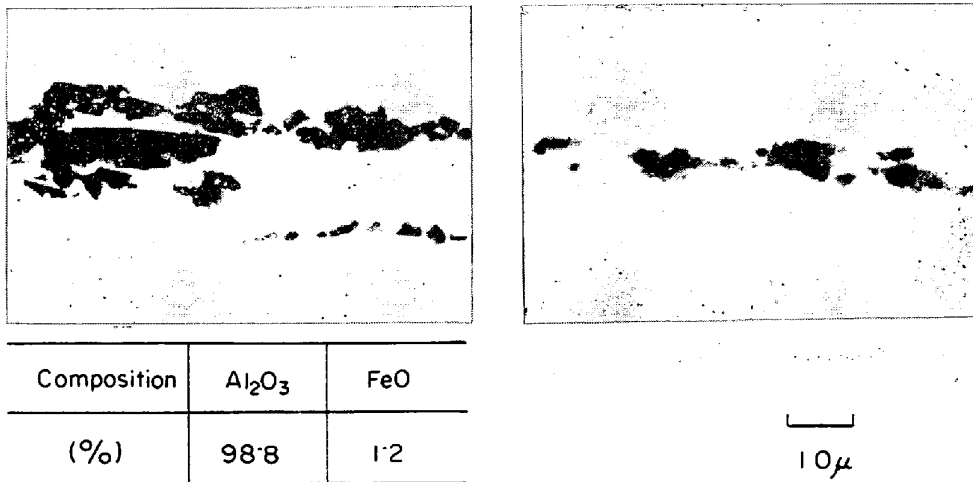


Photo. 1. Oxide inclusions observed in untreated steel.

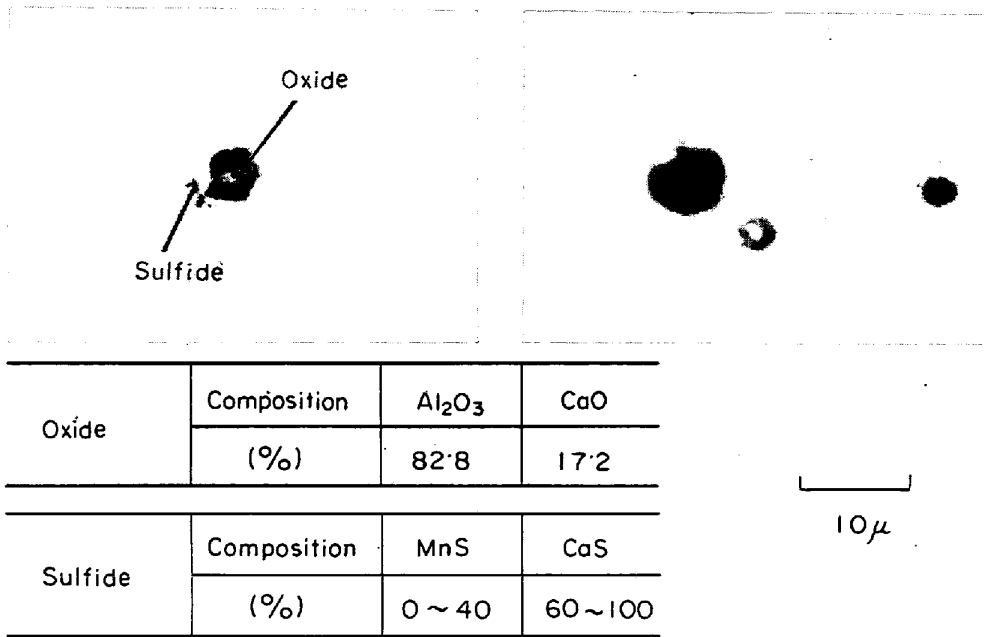


Photo. 2. Oxide inclusions observed in calcium treated steel.

Table 2. Significance test of difference between the two population means of mechanical properties.

	T. S (kg/mm <sup>2</sup> )	Y. P (kg/mm <sup>2</sup> )	R. A (L) (%)	R. A (T) (%)	El (L) (%)	El (T) (%)
Untreated steel	55.6	37.4	72.8	64.3	40.1	35.2
Calcium treated steel	56.0	37.3	73.2	67.2	40.9	35.9
Test				**		

\*\* : Level of significance is five percent.

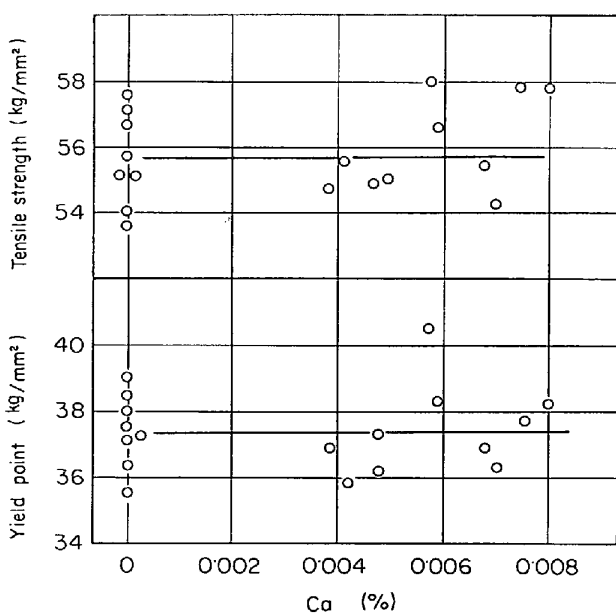


Fig. 1. Effect of calcium content on tensile strength and yield point of steel.

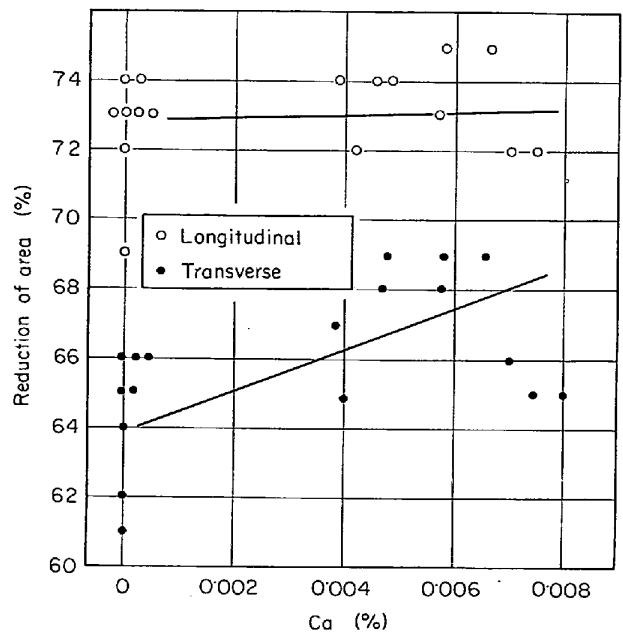


Fig. 2. Effect of calcium content on reduction of area of steel.

の結果を見ても、引長強さ、降伏点、伸びなどについては両者間の差は認められないが、T方向の紋りについてはかなり高い水準で有意となっている。

以上のように、Photo. 2に見られるような球状の酸化物系介在物が分散している Ca 処理鋼の T 方向の紋り特性値は Photo. 1に見られたような B 系の  $Al_2O_3$  介在物が含有されている通常鋼のそれに比べかなり向上していることがわかる。

この紋り特性の向上におよぼす Ca 処理の影響についてはいろいろ考えられるが、通常鋼、Ca 処理鋼間で介在物の形態が著しく変わっていること、および Ca 処理の効果が L 方向よりも T 方向においてより顕著であることを考慮すると、介在物量の減少や酸化物系介在物の形状、大きさの変化によるものが大いに影響していると考えられる。

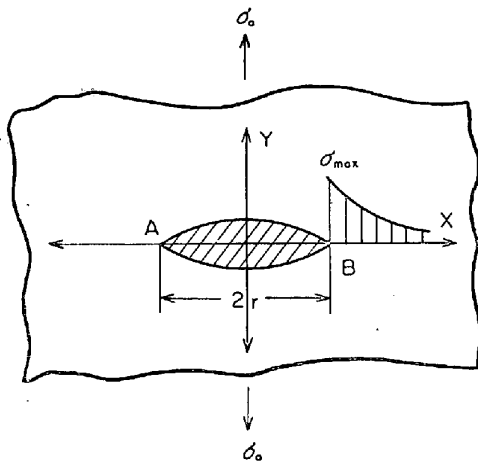


Fig. 3. Stress concentration at a tip of spheroidal inclusion.

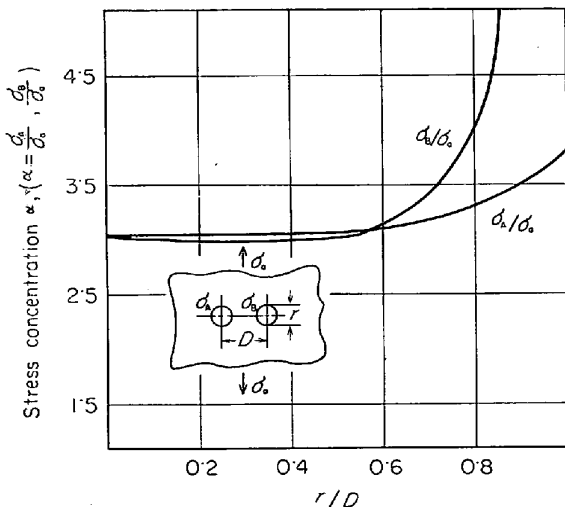


Fig. 4. Relation between value of stress concentration and distribution of spherical inclusions.

介在物が含有されている鋼材に応力をかけた場合、介在物にもとづくマイクロクラックが発生し、このマイクロクラックの成長により破壊に導かれるものと考えられている。マイクロクラックの発生しやすい、あるいはマイクロクラックの成長速度は介在物の形状、介在物の大きさ、介在物とマトリックスとの接合状態、あるいは介在物の分散状況などに関係しており、かなり複雑な問題となっている。たとえば、Fig. 3 に示したような場合の最大応力集中率  $\alpha$  は (1) 式によつて与えられており<sup>11)</sup>、また Fig. 4 に示してあるような介在物が隣接している場合には

$$\alpha = (\sigma_{\max} / \sigma_a) = 2 (r / \rho)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

$\alpha$  : 最大応力集中率

$\sigma_a$  : 外部応力

$\sigma_{\max}$  : 最大集中応力

$2r$  : 介在物の長径

$\rho$  : 介在物の先端の曲率半径

かなり大きな応力集中が発生することも報告されている<sup>12)</sup>。しかしこれらの場合、応力の集中にともなう塑性挙動は、まったく無視されているため、この応力集中により鋼の破壊におよぼす介在物の影響をすべて説明することは必ずしもできないが、定性的にはこの事実に関連して、応力に対して直角方向に長い介在物の場合や先端のシャープな介在物の場合、あるいは B 型に介在物が隣接してつづいているような場合は比較的小さな球状の介在物が分散している場合に比べ内部的なネックとして作用するクラックを発生しやすく、最終破断の時期を早め、結果的に紋りの減少につながると考えられる。

ここで Photo. 1, 2 を見てみると、Photo. 1に見られるような介在物によるクラックの発生しやすさは、Photo. 2に見られるような介在物によるクラックの発生しやすさに比べ前述の関係から大きくなることは十分考えられる。とくに T 方向で考えると、その差はかなり顕著になると考えてよい。

このような理由により、Photo. 2に見られるような介在物が含有されている Ca 処理鋼の紋り値は Photo. 1に見られるような介在物が含有されている通常鋼のそれに比べ、Fig. 2に見られるようによくなり、とくに T 方向における値で 5~6% 程度の向上が認められるようになったものと考えられる。

### 3.3 衝撃試験

衝撃特性値であるシェルフエネルギー  $vEs$  と鋼中 Ca 量との関係を Fig. 5 に示すが、Ca 処理鋼の  $vEs$  の値は通常鋼のそれに比べかなり高い値を示している。また通常鋼ならびに Ca 処理鋼の各衝撃特性値に対し、それぞ

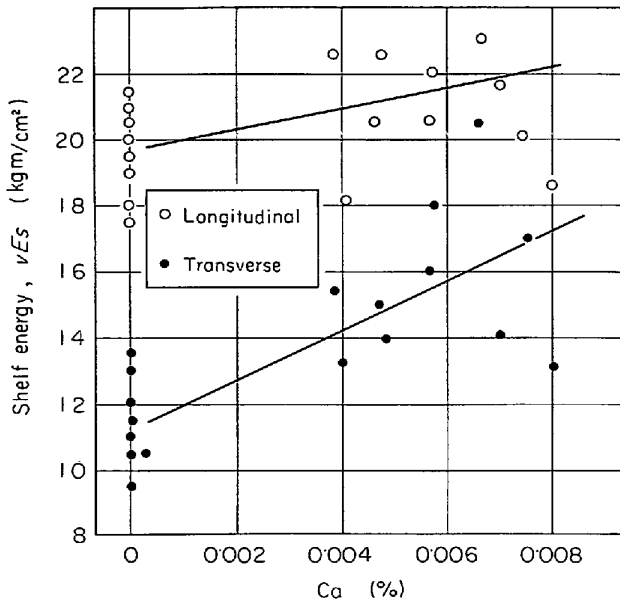


Fig. 5. Effect of calcium content on shelf energy of steel.

Table 3. Significance test of difference between the two population means of shelf energy values.

	$vEs(L)$	$vEs(T)$	$vEs(T)/vEs(L)$
Untreated steel	19.7	11.4	0.57
Calcium treated steel	20.9	15.7	0.74
Test		**	**

\*\* : Level of significance is five percent.

れの平均値の差の検定をし、その結果を Table 3 に示す。この場合にも T 方向のシェルフエネルギーである  $vEs(T)$ 、また異方性の指数である  $vEs(T)/vEs(L)$  などの値はかなり高い水準で有意となっている。

このように、Ca 処理鋼の衝撃値は通常鋼のそれに比べかなりよい値を示している。この衝撃特性値の向上はさきに説明してあるように、Table 1 あるいは Photo. 1, 2 に見られるような通常鋼と Ca 処理鋼に見られる介在物の量、介在物の形状、介在物の大きさ、介在物の分散状況の差にもとづいているものと考えられる。

$$\epsilon_R = k \frac{1-f}{f} \dots\dots\dots (2)$$

- $\epsilon_R$  : 延性破断伸び
- $k$  : 比例定数
- $f$  : 介在物の面積率

介在物が含有されている鋼材の延性破断伸び  $\epsilon_R$  については、(2)式のような関係式が報告されている<sup>4)</sup>。すなわち  $\epsilon_R$  と  $f$  とは双曲線的な関係にあるといわれてい

る。この場合、シェルフエネルギー  $vEs$  は  $\epsilon_R$  と同質のものと考えてよいから、O あるいは S の減少とともに  $vEs$  は向上すると考えられる。

ここで  $vEs(T)$  の値と O, S 量との関係を Fig. 6, 7 に示す。Fig. 6 は  $vEs(T)$  と O 量との関係を示しているものだが、全体的には(2)式の関係を満たしながらも、Ca 処理鋼の値は通常鋼のそれよりもほぼ 7~8% ほどよい方に図示されていることがわかる。

同様に Fig. 7 は  $vEs(T)$  と S 量との関係を示しているものだが、この場合も全体的には(2)式を満たしているものの、Ca 処理鋼の値は通常鋼の値よりも 7~8% ほどよい方に図示されている。

Ca の添加により O あるいは S 量が減少し、その減少量にもとづいてシェルフエネルギーが向上する効果を考慮しても、なおかつ Ca 処理鋼の  $vEs(T)$  の値は通常鋼のそれよりもかなりよい方に図示されている。このことは

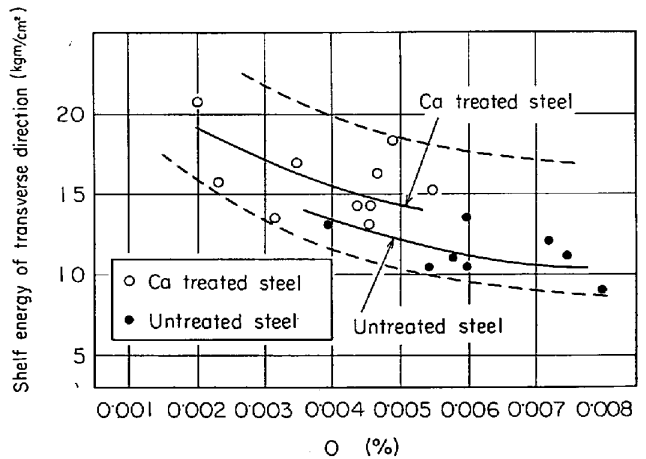


Fig. 6. Effect of oxygen content on shelf energy of transverse direction of steel.

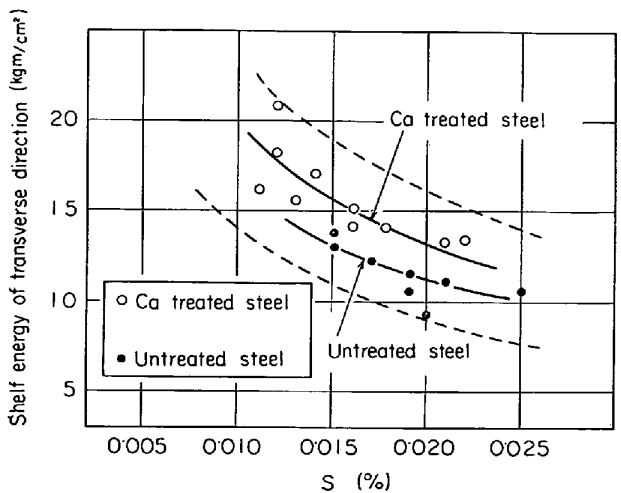


Fig. 7. Effect of sulfur content on shelf energy of transverse direction of steel.

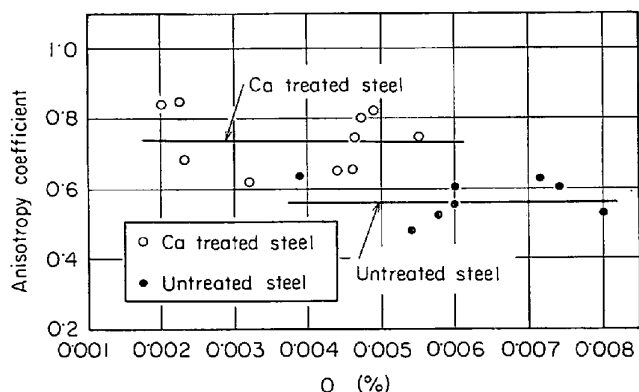


Fig. 8. Effect of oxygen content on anisotropy of steel.

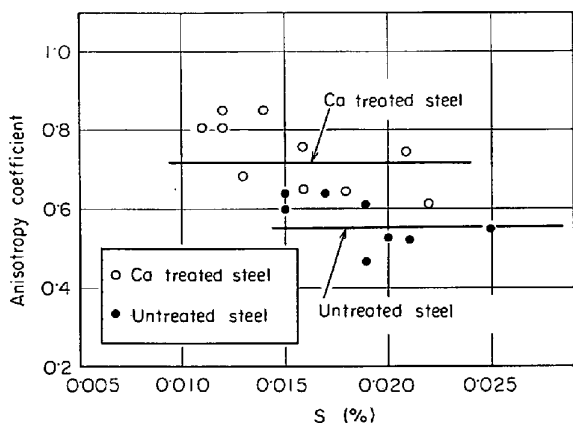


Fig. 9. Effect of sulfur content on anisotropy of steel.

OあるいはS量の影響のほかに、他の要素、たとえばCa処理鋼の基本的な変化である氧化物系介在物の形状、大きさ、分散状況が大いに関係していることを暗示しているものと考えられる。

鋼の異方性を評価する指数として、 $vEs(T)/vEs(L)$ の値を考え、この値とO、S量との関係をFig. 8, 9に示す。これらの図よりわかるように、本実験の範囲である0.002~0.008%のO量、0.01~0.025%のS量の領域においては、 $vEs(T)/vEs(L)$ の値は鋼中のO量、S量とほとんど関係しておらず、通常鋼の値に比べCa処理鋼の値はほぼ20~30%高い値を示している。すなわち同一O量、あるいは同一S量でもCa処理鋼の異方性は通常鋼のそれよりもかなりよくなっていることがわかる。

一般に内部ノッチとしての介在物が含まれている鋼材に衝撃を与えた場合、介在物の形状、大きさ、分散状況により、介在物にもとづくマイクロクラックの発生しやすさは異なり、介在物を起点とした破断されやすさが異なってくることはいうまでもない。さきに説明したが、Photo.

2に見られるような介在物が含まれているCa処理鋼においては、Photo. 1に見られるような介在物が含まれている通常鋼に比べ、介在物にもとづくマイクロクラックの発生率は少なくなることが推察されるため、衝撃値、とくにT方向での衝撃値の向上が期待され、Fig. 6~9に見られるような結果が得られたものといえよう。

### 3.4 疲労試験

通常鋼、Ca処理鋼の疲労特性を把握するため、ステアケース法により行なつた小野式回転曲げ疲労試験の結果をFig. 10に示す。これより、L方向における値については、通常鋼、Ca処理鋼間での差は見られないが、T方向では通常鋼の疲労限に比べCa処理鋼のそれはほぼ7%ほどよい値を示している。

疲労現象に関するメカニズムについては必ずしも解明されているとはいえないが、一般的には局所的な応力分布の変化により疲労核すなわちマイクロクラックが発生し、成長しながら伝播して破断に導かれるものと考えられている。

マイクロクラックの発生については、繰返し応力によって発生した転位の集積によるもの、あるいは介在物自身の影状にもとづく応力集中によるものなど、いろいろの原因が考えられているが、一般的には介在物あるいは粒界に堆積した転位による応力集中を考え、集中応力が鋼の破壊強度に達した場合にマイクロクラックが発生するとされている。

ここでFig. 10に見られているように、T方向におけるCa処理鋼の値は通常鋼のそれよりもかなり高くなっていることを考えると、疲労現象には介在物の形状、大きさや分散状況がかなり関係していると考えられる。

すなわち、マイクロクラックの発生に対しては転位の集積による応力集中のほかに、介在物自身の形態にもとづくマイクロクラックの発生しやすさをも考慮した方が合理

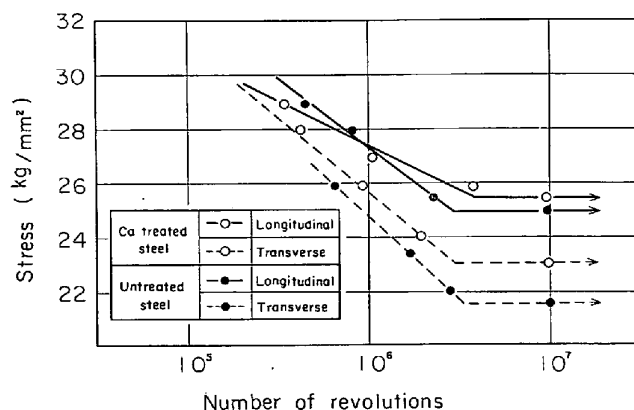


Fig. 10. S-N curve of untreated and calcium treated steels.

のである。転位の応力集中については、Ca が固体鉄中に固溶しないと考えられるため、通常鋼、Ca 処理鋼間で本質的な差はないと考えられるが、介在物によるマイクロクラックの発生しやすさについてはすでに論じてあるように、通常鋼の場合に比べ Ca 処理鋼の場合のほうがかなり発生しやすくなると考えてよい。したがって、Ca 処理鋼中の介在物を起点としてマイクロクラックの発生する確率は通常鋼の場合に比べて低く、その結果疲労限にして  $1\sim 2 \text{ kg/mm}^2$  ていど Ca 処理鋼のほうが高い値を示すようになったものと考えられる。この場合、本実験のように比較的強度が低い鋼の場合には介在物による切欠効果が現われがたいとされているが、Fig. 10に見られるように明確に差が現われたのは介在物の形状、大きさ、分散状況などが通常鋼、Ca 処理鋼においてかなり異なっているためと考えられる。

なおクラックの伝播過程におよぼす介在物の形状、大きさ、分散状況の影響については、本実験に関する限り通常鋼、Ca 処理鋼間で差を認めることはできなかったが、今後とも研究を続けていきたいと考えている。

#### 4. 結 論

溶接性構造用鋼である SM 50 をベースにして、Ca を添加して鋼中の介在物の形態を変えた鋼と通常鋼の機械的性質を調査し、鋼の機械的性質におよぼす介在物の形状、大きさ、分散状況の影響について検討した結果、つぎの結論を得た。

(1) Ca 処理鋼の O, S 量は通常鋼のそれに比べ若干少なくなっている。

(2) Ca 処理鋼の酸化物系介在物は比較的小さな球状の C 系介在物となつて鋼中に分散しており、その組成

は  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO}=20\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=80\%$ ) の酸化物相の回りに  $\text{CaS-MnS}$  ( $\text{CaS}=60\sim 100\%$ ,  $\text{MnS}=0\sim 40\%$ ) の硫化物相が析出しているものとなつている。

(3) Ca 処理鋼の T 方向の紋り値、シユルフエネルギーである  $vEs$  値、また異方性を示す指数 ( $vEs(T)/vEs(L)$ ) の値や疲労限の値は通常鋼のそれらよりも 6~30% ていどよい値となつている。

これらの諸特性値の向上については、Ca の添加により鋼中の介在物は比較的小さな球状の介在物になり、かつ分散するようになるため、Ca 処理鋼の介在物にもとづくマイクロクラックの発生率は通常鋼のそれに比べ低くなつていることによるものと考えられる。

#### 文 献

- 1) H. D. SHEPHARD and E. A. LORIA: Trans. ASM, 41 (1949), p. 376
- 2) F. de KAZINCZY and W. A. BACKOFEN: Trans. ASM, 53 (1961), p. 55
- 3) S. YUKAWA: Trans. ASME, 82 (1960), p. 411
- 4) J. GURLAND and J. PLATEAU: Trans. ASM, 56 (1963), p. 442
- 5) C. E. SIMS and F. B. DAHLE: Trans. Am. Foundrymen's Assoc., 46 (1938), p. 482
- 6) H. N. CUMMINGS, F. B. STOLEN, and W. C. SCHULTE: Trans. ASM, 49 (1957), p. 482
- 7) M. ATKINSON: JISI, 195 (1960), p. 64
- 8) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 887
- 9) 角田, 内山, 荒木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 73
- 10) 井樋田, 永井, 河井: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1280
- 11) NEUEBER (磯辺訳): 切欠応力論, (1944), p. 6
- 12) 石橋: 金属の疲労と破壊の防止, 養賢堂, (1958) p. 47