

①

Nb₃Sn 超伝導磁石用オーステナイト系
ステンレス鋼の開発に関する研究

嶋 田 雅 生

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 極低温構造材料研究の端緒	1
1.2 研究の歴史	2
1.2.1 1980年代前半までの研究動向	2
1.2.2 JAERI BOXへの挑戦	7
1.2.3 Nb ₃ Sn用構造材料の研究開発	8
1.3 研究の目的	11
第2章 極低温用実験装置の試作と実験方法の検討	13
2.1 緒 言	13
2.2 極低温下での引張試験	14
2.2.1 ターレットディスク型試験装置	14
2.2.2 引張試験方法	16
2.3 極低温下でのシャルピー試験	20
2.4 極低温下での破壊靱性試験	20
2.4.1 装置の試作と除荷コンプライアンス法の検討	20
2.4.1.1 設計と試作	20
2.4.1.2 試運転結果	23
2.4.2 K_{IC} に及ぼす試験片寸法、サイドグループ、 疲労余亀裂の影響	26
2.4.2.1 22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を用いた実験	26
2.4.2.2 SUS304を用いた実験	29
2.5 金属組織観察	31
2.6 結 言	32
第3章 低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の極低温での 機械的性質に及ぼす粒界炭化物の影響	33
3.1 緒 言	33
3.2 実験方法	34

3.2.1 試験材	3 4
3.2.2 実験方法	3 4
3.3 実験結果	3 5
3.3.1 組織	3 5
3.3.2 引張特性	3 5
3.3.3 シャルビー特性	3 9
3.3.4 破壊靱性値	4 1
3.4 考察	4 2
3.4.1 時効による組織変化	4 2
3.4.2 時効による4Kでの機械的特性の変化	4 3
3.4.2.1 引張特性	4 3
3.4.2.2 靱性	4 5
3.5 結 言	4 7
第4章 時効したオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での	
機械的性質に及ぼすニオブおよびチタンの影響	4 9
4.1 緒 言	4 9
4.2 実験方法	5 0
4.2.1 試験材	5 0
4.2.2 引張試験	5 1
4.2.3 シャルビー試験	5 1
4.2.4 破壊靱性試験	5 1
4.2.5 組織と破面観察	5 2
4.3 実験結果	5 2
4.3.1 組織	5 2
4.3.2 引張特性	5 3
4.3.3 シャルビー特性	5 4
4.3.4 破壊靱性値	5 6
4.4 考 察	5 9
4.4.1 時効による析出物	5 9
4.4.2 時効による4Kでの機械的性質の変化	6 0
4.4.2.1 引張特性	6 0
4.4.2.2 靱性値	6 1
4.5 結 言	6 2

第5章 時効したオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での	
機械的性質に及ぼすニッケルの影響	6 4
5.1 緒 言	6 4
5.2 実験方法	6 5
5.2.1 試験材	6 5
5.2.2 引張試験	6 5
5.2.3 破壊靱性試験	6 5
5.2.4 組織観察	6 6
5.3 実験結果	6 6
5.3.1 時効による組織変化と析出物	6 6
5.3.2 時効による機械的性質の変化	6 8
5.3.2.1 引張特性	6 8
5.3.2.2 破壊靱性値	7 1
5.4 考 察	7 5
5.4.1 時効の影響	7 5
5.4.2 ニッケルの影響	7 5
5.4.2.1 変態への影響	7 5
5.4.2.2 機械的性質への影響	7 8
5.5 結 言	8 1
第6章 窒素およびニオブ添加オーステナイト系ステンレス鋼の	
時効析出挙動と極低温での機械的性質	8 3
6.1 緒 言	8 3
6.2 ニオブ添加の効果	8 4
6.2.1 実験 I	8 4
6.2.1.1 試験材	8 4
6.2.1.2 実験方法	8 4
6.2.2 実験結果 II	8 5
6.2.2.1 析出物	8 5
6.2.2.2 引張特性と破壊靱性値	8 8
6.2.2.3 SUS316LN系鋼の4Kでの変形挙動	9 2
6.2.3 考 察 I	9 6
6.2.3.1 ニオブと窒素の効果	9 6
6.2.3.2 SUS316LN系鋼の機械的性質	9 7

6.3	リンとボロンの影響	98
6.3.1	実験 II	98
6.3.1.1	試験材	98
6.3.1.2	実験方法	98
6.3.2	実験結果 II	99
6.3.2.1	時効による組織変化と析出物	99
6.3.2.2	引張特性	104
6.3.2.3	破壊靱性値	108
6.3.3	考察 II	112
6.3.3.1	析出に及ぼす時効の影響	112
6.3.3.2	機械的性質への時効の影響	113
6.4	結 言	117
第7章	本研究成果の応用例	119
7.1	緒 言	119
7.2	ターレットディスク型試験装置の応用例	119
7.2.1	MFTF用極低温構造材料の特性評価	120
7.2.2	そ の 他	123
7.3	開発鋼の応用例	124
7.3.1	実証トロイダルコイル (DPCコイル)	124
7.3.2	NETトロイダルコイル	127
7.4	結 言	128
第8章	総 括	129
8.1	研究結果の要約	129
8.1.1	極低温下での測定方法	129
8.1.2	時効後のオーステナイト系ステンレス鋼の 極低温での機械的特性	129
8.2	本研究成果の意義	132
謝 辞		133
参 考 文 献		134
本研究に関連した研究発表論文		143

第 1 章 緒 論

1.1 極低温用構造材料の研究の端緒

セラミックス高温超伝導物質の発見により超伝導技術がかつてないほど注目を浴びているが¹⁾⁻²⁾、従来からのNbTi、Nb₃Sn等の合金系、金属間化合物系の超伝導マグネット技術も着実に進歩を遂げ、実用化されつつある。例えば、国内においてはトカマク型核融合炉のトロイダル配置を模擬した大型NbTiマグネットであるクラスターテストコイルの製作、励磁実験の成功³⁾、および、このクラスターテストコイルに組み込まれたNb₃Snマグネットのテストモジュールコイルの実験的成功⁴⁾⁻⁵⁾、国際協力のLarge Coil Task(LCT)計画の一環として重量40トンのLCTコイルの日本での実験成功⁶⁾⁻⁸⁾、MHD発電用のコイルの製作⁹⁾等が挙げられる。海外では、米国Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL)のミラー型核融合炉の実験装置(MFTF)で約200トンの超伝導マグネットの製作・運転に成功している¹⁰⁾⁻¹¹⁾。また、先述のLCT計画の国際実験が、米国、ユーラトム、スイス、日本のコイル計6個を組み合わせて米国Oak Ridge National Laboratory (ORNL)で行われた。その成果が報告され始めている¹²⁾⁻¹³⁾。

これらの超伝導マグネットは、実用化に向かって大型化、高磁界化が重要課題となっている。電磁力は、コイルの寸法×磁界×運転電流に比例するため、大型化、高磁界化を図ると、それにとまなう巨大な電磁力を支える極低温構造材料の役割が重要となる¹⁴⁾⁻¹⁵⁾。日本における核融合実験炉(FER)、欧州における次期核融合炉(NET)および国際協力による核融合炉(ITER)が1990年代建設に向けて具体的な設計および実証研究が開始されているが、これに適した超伝導マグネット用の極低温構造材料として満足なものは見あたらない。液体ヘリウムで冷却する冷却重量を下げ、冷凍負荷を軽減する要請があること、および大型とはいえ複雑な装置になるため空間的に制約され十分な断面積が得られないためなどにより、高強度材が必要不可欠となる。したがって、極低温・強磁界下で、高強度・高靱性かつ溶接性のすぐれた構造材料の研究開発の要請がでてくる。とくに、高磁界Nb₃Snマグネット用の構造材料は、長時間にわたる700℃近くのNb₃Sn生成熱処理の影響で機械的性質が劣化する場合があるため、この劣化の無い、またはその程度の低い材料の開発要請が強くなっている。本研究は、これに応じて、Nb₃Sn生成熱処理の影響の少ないオーステナイト系ステンレス鋼に関する研究開発を行ったものである。

1.2 研究の歴史

本節では、最近の約10年間に活発となった金属系極低温構造材料の研究・開発の経緯を概観し、本研究の位置づけを明らかにする。なお、本研究では超伝導応用機器への適用を目指した構造用鋼を対象とするので、実用的な超伝導体の臨界温度(約23K)以下の低温を重要な温度と考える。なかでも、超伝導マグネットの運転温度となる液体ヘリウムの沸点(4K)近傍を、特に重要な温度域と考える。したがって、最も広義には液体窒素の沸点(77K)以下、狭義には4K付近の温度を極低温と呼ぶことにする。

1.2.1 1980年代前半までの研究動向

極低温構造材料が、極低温・超伝導技術を支える不可欠の基盤技術として強く認識され始めたのは、核融合炉のための大型超伝導マグネットであるLCTコイル、MFTFコイルの製作が始められた時と言える。力学的な設計の必要性から既存材料の極低温特性の調査から開始されたが、その経緯を関係国別に概観する。なお、本章で引用する既存材料の化学組成の例を表1.1に示す。

表1.1 第1章で引用している各種既存合金の化学組成例 (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	B	N
SUS304LN	0.02	0.5	1.2	0.03	0.01	9.0	18.0	---	---	---	---	---	0.15
SUS316LN	0.02	0.5	1.2	0.03	0.01	12.5	17.0	2.0	---	---	---	---	0.15
A286	0.05	0.5	1.2	0.02	0.01	25.0	15.0	1.2	0.3	2.3	0.3	0.005	---
JBK-75	0.01	0.1	0.2	0.02	0.01	30.0	15.0	1.2	0.3	2.3	0.3	0.001	---
Nitronic 40	0.04	0.03	9.0	0.003	0.005	6.0	21.0	---	---	---	---	---	0.20
22Mn Steel	0.04	0.5	22.0	0.002	0.01	5.0	13.0	---	---	---	---	---	0.220
Inconel 706	0.05	0.1	0.2	0.005	0.005	41.0	15.0	---	---	1.6	0.3	0.003	Nb/2.8
Inconel 718	0.06	0.1	0.1	0.009	0.007	51.0	18.5	3.0	---	1.0	0.4	0.003	Nb/5.2
Incoloy 903	0.03	---	---	---	---	38.0	---	0.5	---	1.4	0.9	Co/15	Nb/3.0
Incoloy 905	0.01	---	---	---	---	49.0	---	0.5	---	1.6	0.4	Co/0.3	Nb/4.7
Incoloy 909	0.03	---	---	---	---	38.0	---	0.5	---	1.5	0.4	Co/13	Nb/4.7
Ti-5Al-2.5Sn	0.04	---	0.06	---	---	---	---	---	---	Bal	5.0	Sn/2.5	0.03
9% Ni Steel	0.10	0.2	0.5	0.01	0.01	9.0	---	---	---	---	---	---	---

(米国)

米国のNational Institute of Standards and Technology(NIST)〔前の、National Bureau of Standards (NBS)〕が、1978年よりエネルギー省(DoE)と共同して磁気核融合炉用低温材料に関する研究を開始している。金属系材料としては、オーステナイト系ステンレス鋼を中心にして高マンガン鋼、アルミニウム合金等がとりあげられ、極低温での物理的性質、機械的性質などが詳細に調査されて、毎年報告書が出されている^{21)~23)}。NISTでの研究は、既存および新しく開発された材料のなかで極低温で使用可能と推定されるものを、極低温にて評価し、そのデータ蓄積をもとに材料の標準化を目指したものである。この一連の作業により、4Kでの応力-歪曲線が鋸歯状になること、4Kでの耐力が炭素と窒素の固溶量に大きく依存すること、破壊靱性値(K_{Ic})は耐力増加に比例して減少すること等オーステナイト系ステンレス鋼の極低温における一般的な振舞いが明らかにされた²⁴⁾。さらにNISTは、極低温での材料試験方法、特に引張試験および破壊靱性試験の方法についての調査研究を進め²⁵⁾、測定方法の標準化研究を続けている²⁶⁾。

MFTF用の巨大な陰陽コイルを製作したLLNLでは、Dalderらが製作に先行してコイルケースに用いられたAISI304LNの溶接部の4Kでの特性調査を行い、316L系の溶材を用いると目標の耐力690MPa、 K_{Ic} 132MPa \sqrt{m} が実現できるとしている²⁷⁾。さらに、コイル支持材のTurnbuckleに用いるA286の4Kでの機械的性質に及ぼす鍛造および熱処理条件の影響調査を行い、Fe₂Tiの融点1121°C以下で鍛造し899~927°Cで仕上げた後、899°C×2hの加熱後油冷の溶体化と718°C(原論文では718Kとなっているが、誤りと考えられる)×16hの時効処理材が強度靱性バランスが優れているとしている²⁸⁾。また、高野らはMFTF支持材の実製造に当り、A286に対し最適製作条件探索の一環として、鍛造での最終加熱温度と加工度が極低温特性へ及ぼす影響を調査し、加熱温度が高く加工度が低いほど粗粒となり粒界析出物が増加するため破壊靱性値の低下を生じるとしている²⁹⁾。

米国の3台のLCTコイルの一つを製作したGeneral Dynamics(GD)は、AISI304LNの溶接部の4Kでの特性調査を行い、溶接効率向上を図った³⁰⁾。別のLCTコイル製作を担当(途中で中断、ORNL引継)したGeneral Electric(GE)も、AISI316LNの溶接に関する研究を行い、溶材のマンガン量を高めシリコン量を低減すると4Kでの靱性が改善されると報告している³¹⁾。最後のコイルはNbSnを導体にした挑戦的な設計でWestinghouse(WH)が製作した。強制冷凍型超伝導体のシース材(パイプ材)として新しい高マンガン鋼のNitronic 40を採用したが、NbSn生成熱処理(700°C×30h)により溶接部の4Kでの延性が大幅に劣化した。原因は、溶接金属に含まれる δ フェライトが、700°Cの熱処理中に σ 相に変化したためとされ、

材料選択のやり直しを余儀なくされた³⁶⁾。最終的には、A286と比較して炭素を0.05%から0.01%、シリコンを0.6%から0.1%、マンガンを1.2%から0.2%、ボロンを0.007%から0.001%へと低くするとともにニッケルを25%から30%まで高めて溶接性を改善したJBK-75と呼ばれる鉄基超合金が採用された³⁷⁾。その溶接部の4Kでの疲労亀裂伝播速度の調査も引続き行われ、A286と比較すると ΔK が $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以下では伝播速度が小さいとしている³⁸⁾。

(欧州)

ユーラトムでは西独のKernforschungszentrum Karlsruhe (KfK)がLCTコイルを担当したが、SUS316LN相当の材料番号1.4429の50mmの厚板を用いて溶接部の4Kでの機械的特性を調査している。溶接時に発生するマイクロ亀裂と融合不良を抑制すると靱性が高められるとし、マイクロ亀裂を防止する δ フェライト量を制御するための溶材のニッケル当量とクロム当量のバランスが重要と指摘し、また融合不良防止には約5%のマンガン添加が有効としている³⁹⁾。さらに、各種のオーステナイト系ステンレス鋼の4Kでの機械的性質を調査した結果では、316LN鋼が最も破壊靱性値が良好であり、結晶粒径を細かくすると強度、破壊靱性値とも向上するとしている⁴⁰⁾。

(日本)

日本では日本原子力研究所(原研)がLCTコイルを担当した。極低温用鋼の選定に当たっては、SUS304と316の炭素と窒素含有量を変化させた一連の実験を実施して、4Kでの強度と靱性への影響を詳細に調べ、目標の耐力 700MPa 以上を得るためにSUS304Lの窒素含有量を0.15%と決定している⁴¹⁾。また、溶接方法と溶材が溶接部の極低温特性に及ぼす影響も調べ、5~6%のマンガンを含むしたSUS316LN系の溶材を用いた被覆溶接にて良好な結果が得られたとしている⁴²⁾。

MFTFとLCT計画では、1982年頃までオーステナイト系ステンレス鋼を中心とした既存の材料の中から候補材料を選び、極低温での特性確認実験を進めたと言える。この結果から既存オーステナイト系ステンレス鋼の4Kでの耐力、破壊靱性値の限界が予想されたことと、Nb₃Sn用のシース材は今後の開発が必要との認識が生まれたことが、極低温構造材料の研究開発を促す大きな契機となった。なかでも、核融合炉用超伝導マグネットに用いる構造材料の開発目標を、FERマグネットの応力解析の結果から具体的に示した原研の発表は¹⁹⁾、国内外に大きな影響を与えた。その強度と靱性の目標は、4Kでの耐力が 1200MPa 以上かつ破壊靱性値(K_{IC})が $200\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上というものであった。

当時のNIST(前NBS)のオーステナイト系ステンレス鋼のデータから、4Kでの耐

力(YS)と破壊靱性値(K_{IC})の関係は図1.1に示すように、

$$K_{IC} = 500 - 0.3 \times YS$$

と考えられていた²¹⁾。したがって、耐力 1200MPa から予想される K_{IC} は $140\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となり、 $200\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 実現のためには破壊靱性値の大幅な改善が必要であった。4Kでの破壊靱性値(K_{IC})を耐力に対してプロットすると、図1.1に示すように従来材よりも高強度かつ高靱性な右上の四角形領域が開発目標となる。この目標は原研の英文名(Japan Atomic Energy Research Institute)の頭文字をとってJAERI BOXと呼ばれるようになった⁴³⁾。

1980年前後は、極低温鋼に関する研究は核融合とは別の観点からも行われていた。一つは、当時開発されていた高マンガン鋼を⁴⁴⁾⁻⁴⁷⁾、さらに極低温用に改善する研究であり⁴⁸⁾⁻⁵³⁾、二番目は低温用の9%ニッケル鋼にたいし⁴⁴⁾、延性脆性遷移温度を低下させ、低温靱性の改善を図る研究であり⁵⁴⁾⁻⁷⁸⁾、その他には、超伝導発電機の回転子構造材料に関する研究が上げられる⁷⁹⁾⁻⁸⁴⁾。以下、順に説明する。

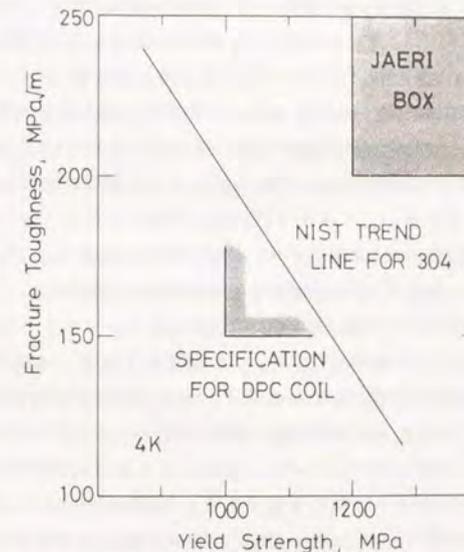


図1.1 オーステナイト系ステンレス鋼の4Kでの耐力と破壊靱性値の相関関係²¹⁾および日本原子力研究所の開発目標

(高マンガン鋼)

高マンガン鋼は非磁性鋼とも呼ばれている。普通、非磁性とは常磁性または反強磁性を意味するが、厳密な定義はないようである。実用上は、比透磁率が1.02以下の場合を非磁性と呼ぶことが多い。高マンガン鋼は、加工に対しても安定な非磁性を示すが、これは α' マルテンサイトを誘起しにくいことを意味している。

大谷らは9%ニッケル鋼と同等な低温靱性を有する高マンガン鋼の化学成分を検討し、低温用の鉄筋として0.45C-18Mn系を開発している⁸¹⁾⁸²⁾。石川らは、Mn-15%Cr-Ni鋼へのマンガン多量添加(13~28%)の極低温特性への影響を調べ、マンガンはオーステナイトの安定化に有効であるが強度と靱性の改善には効果ないと報告している⁸³⁾。彼らはさらに研究を進め、新しい極低温鋼として、マンガンとニッケルでオーステナイトを安定化し、ニッケルにより靱性向上を、モリブデンにより強度向上を図った15Cr-15Ni-10Mn-5Mo鋼を提案している⁸⁴⁾。行方らは、Fe-Mn-Cr系合金の77Kと4Kの組織図を明らかにした⁸⁵⁾。また、Fe-Mn合金ではオーステナイト単相のFe-30%Mnで低温靱性が高くなり、マンガンをさらに添加すると完全オーステナイト相にもかかわらず低温靱性は低下するが、クロムの添加により靱性が改善されることを報告している⁸²⁾。この頃に開発された新しい極低温用のオーステナイト系の高マンガン鋼として、吉村らは25Mn-5Cr-1Ni鋼を⁸⁴⁾⁸⁵⁾、吉田らは32Mn-7Cr鋼を⁸⁶⁾、堀内らは18Mn-13Cr-5Ni鋼を提案した⁸⁷⁾⁸⁸⁾。これらの研究は、結果的にはJAERI BOX達成のための予備的検討と位置づけられよう。

オーステナイト系以外の高マンガン鋼についても、低温での研究も行われており、組織と関連させて破壊形態等が調べられている⁸⁹⁾⁹⁰⁾⁹¹⁾⁹²⁾。しかし、これらは4Kでの応用を目指した開発には至っていない。

(高ニッケル鋼)

従来、代表的低温構造材料は液化ガスの貯蔵容器用材料であった。産業上では液化天然ガス(沸点113K)、空気分離による液体酸素(沸点90K)、液体窒素の大量取扱がすでになされている。室温以下から77Kまではマルテンサイト系の9%ニッケル鋼も使用されている⁸⁴⁾。9%ニッケル鋼は以下に述べるような熱処理により、靱性が高められている。その熱処理は、焼き入れにより組織の細粒化を施し、焼き戻しによりニッケル含有量の高いオーステナイトを数%の析出させるものである。焼き戻しの間にオーステナイトがフェライト中の炭素等侵入型元素を固溶させるので、フェライトは靱性を増すと同時にオーステナイトはさらに安定化するとされている⁸⁵⁾。リン、イオウ等の不純物を減少させるとさらに靱性が向上すると報告されている⁸⁶⁾。これらをppmオーダーまで減少すると4~20Kでのシャルビー吸収エネルギーが200J程度に改善されるとの報告もある⁸⁷⁾。しかし、

靱性を破壊靱性値(K_{IC})で評価すると、シャルビー試験では現れなかった K_{IC} の延性脆性遷移(K_{IC} -温度曲線における温度低下による急激な K_{IC} の低下で、延性破面から脆性破面への破面の変化を伴う)が50K付近に見られ⁸⁸⁾、この遷移は従来の9%ニッケル鋼の K_{IC} の報告と同等である⁸⁹⁾。

上記の K_{IC} の遷移温度はニッケルの増加とともに低下するので、ニッケルを11~13%とした鋼が実験的に研究開発された。Jinらは、12%ニッケル鋼の侵入型元素の固溶量を低減するために0.25%のチタンを加えるとともに、オーステナイトとフェライトの2相域とオーステナイト単相域間の繰り返し熱処理により細粒化を図り、4Kでの脆化を抑制することに成功している⁹³⁾⁹⁴⁾。石川らは、18%ニッケル鋼にたいし強化元素として3%のモリブデンおよび細粒化と炭素窒素固定用の微量のチタン、ニオブ、アルミニウム等を添加した合金を開発し、4Kにても K_{IC} の延性脆性遷移が現れないとしている⁹⁵⁾⁹⁶⁾。長井らは、11%ニッケル鋼にたいし低温靱性の劣化なしに強化するために1%モリブデンを、低温靱性を改善するために0.5%マンガンを添加した合金を開発し、この鋼の低温靱性は焼き戻しマルテンサイトの優れた靱性と連結分布した微細なオーステナイトによるとしている⁹⁷⁾⁹⁸⁾。これらの高ニッケル鋼は、極低温での耐力が高く靱性も優れているが、高純度の要請と複雑な熱処理を必要とするため工業的にはまだ実用化されていない。また、非磁性でないことも超伝導マグネットへの応用を妨げる一因となっている。(その他)

核融合炉以外的大型超伝導マグネットでは、構造材料が重要視された例として、超伝導発電機用回転子があげられる。通常の超伝導マグネットと異なる点は、回転運動する中空円筒内に置かれるため、電磁力以外に遠心力が作用することである。回転子は冷却・励磁する前から高速回転するので、常温から極低温にわたる範囲で温度に依らない強度・靱性バランスが必要となる。回転子の直径とともに遠心力が大きくなるので、大型化とともに要求耐力が高くなる。要求耐力の高くない範囲ではオーステナイト系ステンレス鋼が候補とされ、強度の高い場合には鉄基超合金(A286)、ニッケル基合金(インコネル706,718)、チタン合金(Ti-5Al-2.5Sn)などが検討されている⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾¹⁰¹⁾。この分野での構造材料の研究は、既存材料の極低温での評価とデータの収集が主流であり、新たな開発を目指したものは少ない。

1.2.2 JAERI BOXへの挑戦

前述の原研の要請したJAERI BOXに対する開発は¹⁰²⁾、日本において開始された。その成果は、1984年のInternational Cryogenic Materials Conference(ICMC)にて発表された。登根と筆者らは共同で高マンガン鋼の成分検討⁸⁷⁾と各種の鋼の

極低温特性を比較検討した後⁸³⁾、窒素の固溶強化を利用した高マンガン鋼として22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を開発した⁸⁴⁾。22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼は、細粒化にともない4K耐力はPetchの関係に従い増加するが⁸⁵⁾、フェライト鋼と異なりシャルピー吸収エネルギーと破壊靱性値は劣化する。この結果から、加工熱処理により結晶粒径を制御することにより4Kでの耐力と破壊靱性値のバランスを制御し、JAERI BOXを実現出来ることを工業規模で示した。梶本らは、すでに開発されていた25Mn鋼⁸⁶⁾を改善して、25Mn-15Ni-1Cu-1Ni-0.2N鋼を提案した⁸⁷⁾。この鋼の4K耐力は1200MPa以上であるが、靱性改善のためには非金属介在物の減少が必要とされた。坂本らは、4K耐力を窒素の固溶強化で1200MPaとするため0.3%以上の窒素添加をした25Cr-13Ni-1Mo-0.35N鋼を提案した⁸⁸⁾。彼らはこの鋼の低温靱性は添加した窒素量、すなわち耐力には依存せず非金属介在物等の第二相粒子の密度に依存しているとして、製鋼技術の重要性を指摘している。原研の中嶋らは、前記以外の27Cr-18Ni-0.35N鋼と12Cr-12Ni-10Mn-5Mo-0.2N鋼も、候補材料として4K耐力は満足していると報告している⁸⁹⁾。

これらの鋼についてさらに研究開発が進められた。登根らは、22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼の電子ビーム溶接部の極低温特性を調査し、溶接部の固溶窒素量の減少はわずかで強度低下は小さいのたいして、破壊靱性値は母材より高い240MPa \sqrt{m} であると報告している⁹¹⁾。この原因としては、真空中の電子ビーム溶接時にガス成分の窒素がわずかに蒸発するが、同時に微量の不純物元素も蒸発したためと考えられている。末宗らは、25Mn-13Cr鋼の成分を再検討し、カルシウム添加による介在物制御とイオウム量を低減すると低温靱性が改善されることを示した⁹²⁾。坂本らは、25Cr-13Ni-0.35N鋼の極低温特性にたいしてイオウムとマンガンの影響を調べ、ともに靱性を劣化させるとしている⁹³⁾。その後成分の最適化を図った工場試作材によりJAERI BOXを実現できたと報告している⁹⁴⁾。山本らは、Cr-Ni系とMn-Cr系のオーステナイト系ステンレス鋼にたいする各種元素の4K耐力に及ぼす影響を調べ、22Mn-13Cr-7.5Ni-0.2N鋼と18Cr-12Ni-3.5Mo-0.2N鋼を提案している⁹⁵⁾。

この一連の開発研究によりJAERI BOXを満たす鋼が各種提案されるに至った⁹⁶⁾。この成果は国際的にも注目を集め、日米間の国際共同研究(日米核融合協定に基づくUS-Japan Workshop on Low Temperature Materials and Standards)へと発展している。

1.2.3 Nb₃Sn用構造材料の研究開発

JAERI BOXを開発目標に掲げた時点では⁹⁷⁾、大型の超伝導コイルケースを想定した開発であったため、鋼は溶体化処理または加工熱処理による最適状態で使用されるとの前提があった。しかし、大型・高磁界の超伝導マグネットの実現の

ためには臨界磁界の高いNb₃Snを用いる必要があり、極低温構造材料の開発に新たな問題が生じた。その理由は以下の通りである。

Nb₃Snは脆いため超伝導線に伸線加工ができない。この対策として、一般に次のような工程が取られる。Cu-Sn合金(ブロンズ)に多数のニオブ線を埋め込んで伸線を施し、直径がマイクロオーダーのニオブ線とする。これを、650~750°Cの温度範囲で、50~200hの熱処理を施し、スズをニオブ線表面へ拡散させ、反応によりNb₃Snフィラメントを生成する。熱処理条件はNb₃Sn超伝導体の設計に依存するが、この方法はブロンズ法と呼ばれる。ブロンズではなく銅中にニオブを埋め込んだ後スズをメッキして拡散反応させる外部拡散法等いくつかの方法も提案されているが、極低温構造材料にとり問題となるのは、このNb₃Sn生成熱処理を構造材料も一緒に受ける場合があることである。代表的な極低温用鋼のオーステナイト系ステンレス鋼にとっては、700°Cでの熱処理はクロムを主体とするM₂₃C₄炭化物を粒界に析出させて耐食性および靱性を劣化させる鋭敏化処理に相当する⁹⁸⁾。WHのLCTコイルの例で述べたように、熱処理中に脆い金属間化合物を析出し、延性・靱性の劣化につながる場合もあるので、オーステナイト系の析出硬化型耐熱鋼、ニッケル基合金等が極低温用に転用が検討されることがあった⁹⁹⁾。しかし、強度・靱性がすぐれている反面、加工性が低く溶接が困難で価格が高いことなどのため、一般には受け入れられにくい状況であった。

Nb₃Sn超伝導体が大型マグネットに使用され始めたのは最近であり¹⁰⁰⁾、このための構造材料の研究開発例は少ないが、JAERI BOX達成の研究に刺激されて一部では研究が進められている。

米国では、1984年にNb₃Sn用シース材の開発目標を、4K耐力700MPa、破壊靱性値(K_{IC})100MPa \sqrt{m} 、伸び10%と設定した⁹⁷⁾。この観点から、Summersらは、Nb₃Sn用シース材としてA286、JBK-75と熱膨張率の小さいインコロイ 903,905,909を取り上げて調査している。A286は熱処理後に溶接部の耐力が低下する問題があり、その原因をチタンの偏析に伴う γ' 相の無析出帯(PFZ)の形成にあるとした⁹⁸⁾。その改善のためには、溶接時にチタンを添加してチタン濃度を3%とすることを提案している⁹⁹⁾。インコロイ 909は700°C×96hおよび730°C×48hの2段階効にたいして破壊靱性値(K_{IC})が約40MPa \sqrt{m} と目標以下であり、903とA286は溶接部の伸びが9%とやや低いほぼ目標を満足し、905は溶接部の伸びと破壊靱性値がやや低いとしている¹⁰⁰⁾。

Massachusetts Institute of Technology (MIT)のHoenigらは、Summersらの結果をもとに開発目標を修正して、低熱膨張率で、4Kの耐力1000MPa、破壊靱性値(K_{IC})100MPa \sqrt{m} のシース材の開発を試み、その結果、インコロイ905を改良した9XAの

700°C×100hと750°C×50h時効材が、それぞれの4Kの耐力と K_{IC} が1150MPa, 94MPa \sqrt{m} と980MPa, 110MPa \sqrt{m} であり目標値に近いことを示した¹⁰¹⁾。この時の成分の考え方は、誘導放射能の問題のあるコバルトを含まない低熱膨張率合金としてインコロイ905を基本とし、粒界酸化を抑制するためにクロムを4%添加している。クロム添加量が多いと熱膨張率がCurie点の低下により増大する。強化は γ' 相の析出硬化を利用しているが、そのためアルミニウムとニオブの含有量を検討した結果、アルミニウムを1%添加によりTi/Alの比を低減して η 相に対して γ' 相の安定を図り、ニオブを5%から3%に減少して(Al+Ti)/Nbの比を大きくして γ'' 相にたいし γ' 相の安定を図ったとしている¹⁰²⁾。

野原らは、バナジウムのクロム炭化物析出の抑制効果に注目してSUS316LNの改良を試みている。700°C×50hの熱処理に対して、バナジウムは窒化物を析出することなく粒内にバナジウム炭化物を微細に分散析出するためにクロム炭化物の粒界析出を防止し、低温靱性の劣化が回避されるとしている¹⁰³⁾。彼らはさらに高マンガン鋼の28Mn-7Cr-1Ni鋼にたいしてもバナジウム添加の影響を調べ、同様な効果を確認したと報告している¹⁰⁴⁾。

平賀らは、700°C付近で時効処理をする析出硬化型のFe-16Cr-Ni系超合金に注目して開発を試みている。 γ' 相を析出させるためにチタンのみ2.4%を添加した場合は、 η 相が析出物が粒界に沿って析出し靱性を劣化させるが、マンガンとモリブデンの添加により改善可能であるとしている¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾。さらに、冷間加工と時効を組み合わせることで強度・靱性バランスの改善を試み、24%未満のニッケル量では、加工誘起 α' マルテンサイトを誘起することと40%以上の冷間加工は α 相の析出を招くことから、高ニッケル鋼で20-40%の冷間加工が有効としている¹⁰⁷⁾。また、30Ni-13Cr-2.4Ti-1.2Mo鋼にたいしてマンガンを加えると、 γ' 相にマンガンは置換元素として入るため γ' 相の極低温での強磁性化を抑制することと溶接時の高温割れ防止の効果があることを指摘し、ニッケルとマンガンのバランスで価電子濃度(e/a)を7.7以上として γ' 相の安定化を図ると強度・靱性バランスの優れた極低温鋼が得られると報告している¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾。

柴田らは、32Mn-7Cr鋼を用いて700°C×48hの熱処理後の4K耐力と77Kシャルピー吸収エネルギーを測定し、熱処理の影響を検討した¹¹¹⁾。時効による靱性劣化材ではリンの粒界偏析を伴った粒界破壊を示すので、低温靱性改善にはリンの粒界偏析を促進するシリコンを低減すべきとしている。結論として、シリコンを0.06%まで低減することと析出物を制御するためのバナジウム添加および900°C程度の低温溶体化を組み合わせること提案している。

以上のような研究例がみられるが、その数は少なく、代表的オーステナイト系ステンレス鋼を取り上げてNb₃Sn生成熱処理（それに相当する時効処理）の極低温下の機械的性質に及ぼす影響を系統的に研究した例は見あたらない。たとえば、粒界炭化物の低温靱性への影響、低温靱性の評価法、安定化元素の影響、耐力向上のための窒素添加の影響、微量元素の影響等の基礎的な検討がなされていない。

しかし、核融合炉用マグネットにはNb₃Snを用いる計画があり、原研ではそのための実証ポロイダルコイル(DPC: Demonstration Poloidal Coil)に、冷間加工および700°C×200hの時効後、4Kの耐力1000MPa・伸び10%・破壊靱性値(K_{IC})150MPa \sqrt{m} 以上の構造材料を採用する旨を発表した¹¹²⁾。この構造材料に対する4Kの耐力と破壊靱性値の要求値は図1.1にも示している。

1.3 研究の目的

超伝導マグネットを中心とする極低温分野は、実用化され始めて日の浅い技術分野である。したがって、極低温構造材料も研究開発の歴史が浅く、多くの極低温機器では転用された既存材料がそのまま用いられている。鋼に関していえば、本来耐食性・耐熱性を目的とするオーステナイト系ステンレス鋼が極低温でも用いられているのが現状である。しかし、極低温用鋼としては耐食性などは過剰品質とも考えられ、必ずしも最適な構造材料とはいえない面がある。さらに、前節に述べたような長時間のNb₃Sn生成熱処理に耐える極低温構造材料は、従来には無い用い方であり、既存のオーステナイト系ステンレス鋼では、充分に対応できない。原研が具体的に必要特性を700°C×200hの時効後、4Kの耐力1000MPa・伸び10%・破壊靱性値(K_{IC})150MPa \sqrt{m} 以上と発表した理由も¹¹²⁾、具体的な候補材料が実用的な既存材料の中に見いだせず、新材料の開発を促すためであった。

新材料の開発は、従来に無い機能を有する材料を追求するタイプと機能的には新しくなくとも優れた経済性（生産コストの低減）を追求するタイプに大別される。通常は、機能を最優先にした開発が先行して、その後経済性が追求される。

Nb₃Sn用の構造材料も、新機能を最優先させた考えでは、耐熱用超合金をもとにNb₃Sn生成熱処理を γ' 相の析出熱処理に相当させるか、またはNb₃Sn生成熱処理温度以上での析出熱処理を施す材料を開発するアイデアがある。実際に超合金を基にNb₃Sn用の構造材料開発を試みた例は、前節にて紹介した⁸⁷⁾¹⁰²⁾¹⁰⁵⁾¹⁰⁹⁾。しかし、超合金の開発に成功したとしても、超合金はコストが高いだけでなく加工性・溶接性が悪いと言う使用上の問題も存在する。これらの点を技術的に解決することは必ずしも容易ではない⁸²⁾。

したがって、実用的な観点からは、可能ならば一般的に使用されているオース

テナイト系ステンレス鋼に近い材料が望ましいといえる。この方が経済性に優れるのみならず、これまでに蓄積された多くの設計データが利用可能となり実際に採用されやすいと考えられる。

本研究の目的は、以上のような背景のもとで、Nb₃Sn生成熟処理に相当する時効がオーステナイト系Cr-Ni鋼の極低温での機械的性質に及ぼす影響を明らかにしつつ、Nb₃Snマグネット用の新しいオーステナイト系ステンレス鋼を開発することにある。すなわち、機能と経済性をバランスさせ、両者を同時に狙った開発を行うことにある。具体的な開発目標としては、図1.1に示したDPCコイルの要求値としている。

第 2 章 極低温用実験装置の試作と実験方法の検討

2.1 緒 言

4Kでの機械的性質を測定するには、通常、高価な液体ヘリウムを使用し、長時間を要する。その大半は準備、冷却、昇温、乾燥に費やされるため効率が低く、試験が高価になるという問題があった。そのため、4Kでの実験数が限られていることと各研究者がそれぞれ独自の手法を用いている。したがって、4Kのデータが一般に不足しているとともに標準的な測定方法が確立していないのが現状である。本研究の中心となる4Kでの引張試験と破壊靱性試験にたいしても、実用的で効率的な測定方法および装置は完成されてはいなかった。

引張試験装置については、Keyらは複数板状試験片を扇状に配置し、その下端を固定ピンに上端をチェーンで連結して、チェーンを引き上げると試験片が順次引っ張られて連続試験が可能な装置を提案している¹¹³⁾。また、Watsonらは板状試験片を重ねた状態で、下端を共通ピンで固定し上端のピン穴をレーストラック状に順次長くして被試験材以外には荷重がかからないが、破断後はそのまま次の試験片が連続的に試験が可能な装置を開発している¹¹⁴⁾。堀内と筆者らは、回転円盤上に12個の試験片を装着して、円盤の回転によりクライオスタット内で試験片交換可能なターレットディスク型試験機を考案している¹¹⁵⁾。この方式では、試験片形状が板状・棒状を問わず測定可能であるという特徴があった。

しかし、破壊靱性試験にたいしては、こうした工夫がなく試験片毎の冷却昇温乾燥の繰り返しが必要であり、データの蓄積そのものもできにくい状況であった。このため、4Kでの破壊靱性試験を効率よく実施できる試験システムの検討を行い、前述のターレットディスク型の試験機を応用した破壊靱性試験装置を新たに設計試作した。

このターレットディスク型の試験装置を利用して、4Kでの引張試験と破壊靱性試験の試験条件の影響を検討した。4Kでの引張試験においては、セレーションと呼ばれる多重降伏現象（鋸歯状応力-歪曲線）が観察される¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾。この原因についてはまだ異論があるが¹¹⁹⁾¹²⁰⁾、マルテンサイト変態や双晶変形のない場合でも観察されるため、塑性変形に伴う発熱の影響と一般に考えられている¹²⁰⁾¹²²⁾。極低温においては比熱の減少と熱伝導率の低下のため塑性変形に伴う断熱的発熱により変形部分の温度が局所的に急激に上昇する¹²³⁾¹²⁴⁾。したがって、引張試験においては、歪速度の影響が現れやすいと考えられるので、この面での

検討を行った。

また、最近重要視されている破壊靱性値の測定に関する検討も行った。極低温用鋼は一般に高靱性を有するために、小型試験片では有効な K_{Ic} を直接に測定できない¹²⁵⁾。小形試験片による J_{Ic} 試験結果からの換算による $K_{Ic}(J)$ を、破壊靱性値 K_{Ic} とするのが現状である¹²⁶⁾¹²⁷⁾。 K_{Ic} 試験が単一試験片法であるのに対し、 J_{Ic} 試験は数個の試験片により J 積分-R曲線(J- Δa 線図)を作成して J_{Ic} を求める¹²⁸⁾。この J_{Ic} 試験を4Kで適用すれば、多くの試料と多量の液体ヘリウムと長時間を要し、試験が非現実的なものになる。このため、極低温用に適したと考えられる、単一試験片法の除荷コンプライアンス法をとりあげた。本方法は、本来フェライト鋼の常温試験用に開発されたものである¹²⁴⁾¹²⁸⁾¹²⁹⁾。相変態、セレーション、断熱的発熱等の常温でのフェライト鋼と異なった挙動を示す極低温でのオーステナイト鋼に適用するには、いくつかの点で研究が必要と考えられる。ここでは極低温用鋼として代表的なオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304と新しい高マンガン非磁性鋼の22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を主に用いて、試験片準備の影響、すなわちコンパクトテンション試験片の寸法、サイドグループ、予亀裂導入の温度と荷重の影響を検討した。

2.2 極低温下での引張試験

2.2.1 ターレットディスク型試験装置

4Kでの引張試験は図2.1に示すターレットディスク型の試験装置を用いた。

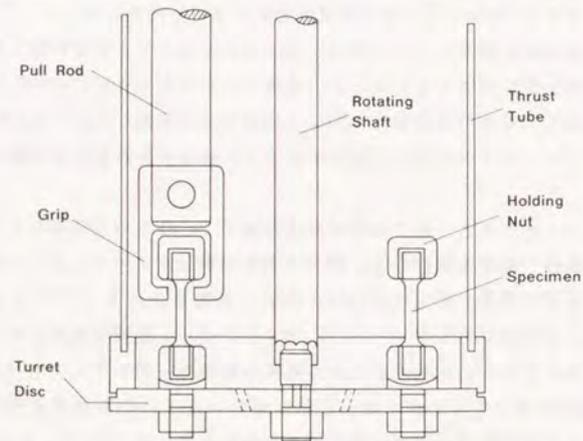


図2.1 引張試験用ターレットディスク型試験装置の構成。

本装置は2.5トン容量で円盤(ターレットディスク)上に12本の試験片が装着できるものと¹¹⁾、10トン容量で10本の試験片が装着できるものの2種類がある。引張試験は、プルロッドを引き上げると上部グリップが試験片を持ち上げて引っ張ることにより行われる。試験終了後は上部グリップを元の位置に戻した後ターレットディスクを一定角度回転させると自動的に試験片交換ができる。試験片を装着したターレットディスクはクライオスタットの外から回転できるため、昇温乾燥過程を省略して順次試験片交換を行い、引張試験を連続して実施できる。一回の試験に必要な液体ヘリウムは2.5トンタイプで約15ℓ、10トンタイプで約40ℓである。一回の試験で12または10本の試験が可能のため、高価な液体ヘリウムの節約ができ、引張試験のデータが大幅に増加した。本装置により、最大36本/日の測定も4Kで可能となった。図2.2に用いた試験片の形状を示す。試験片は板状試験片と丸棒状試験片の両方を使用したが、主に丸棒状試験片を用いた。10トン用の7mmφ試験片では平行部に極低温用歪ゲージを180度離して2枚接着して、2アクティブ・2ガミーの4ゲージ法で歪の精密測定を実施した。写真2.1に引張試験片を円盤

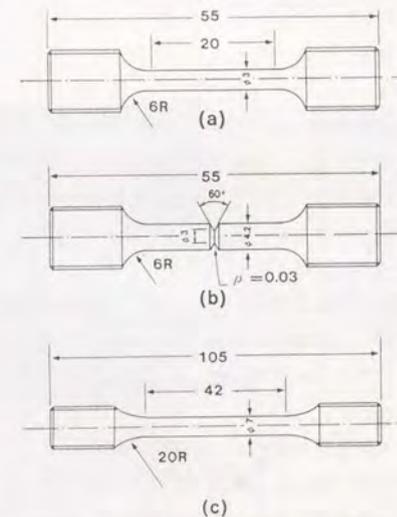


図2.2 丸棒引張試験片の形状と寸法。



写真2.1 ターレットディスク上に装着された引張試験片外観。

上に装着した様子をを示す。

2.2.2 引張試験方法

引張試験はモーター駆動方式のインストロン試験機に前述のターレットディスク試験装置を組み込んで行った。試験時の歪速度 $\dot{\epsilon}$ は、変形発熱速度に比例するため試料温度に影響を与える¹²⁾⁽¹³⁾。4Kでの材料特性を評価するには、少なくとも引張特性が歪速度に影響しない範囲での歪速度でなければならない。図2.3に、SUS304、22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼とA286の液体ヘリウム中での耐力と引張強さと全伸び（以下伸びと略す）の歪速度依存性を示す。試験片は7mmφの丸棒試験片とした。図2.4に、SUS304の0.2%耐力の測定のために拡大された応力-歪曲線の例を示す。歪はストレインゲージにより計測されているが、1.2%まで剥離することなく歪に追従できている。

歪速度に対する耐力の依存性は材料により差がみられ、SUS304ではわずかに歪速度にたいして増加するがDobsonらの報告¹³⁾と異なり歪速度の影響は小さい。22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼では歪速度とともに耐力が減少する傾向がみられる。A286はこのデータの範囲では明瞭でないが歪速度が $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上で増加するようである。全体的にみると、3鋼種に耐力の歪速度依存性に差があっても、その依存性は強くないといえる。

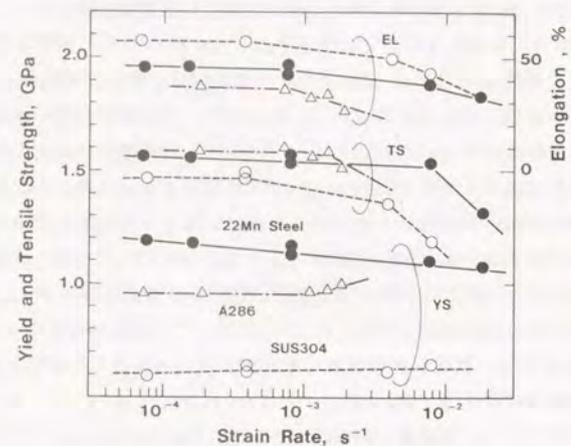


図2.3 SUS304、22Mn-13Cr-5Ni鋼、A286の4Kでの、耐力、引張強さと破断伸びに及ぼす歪速度の影響。

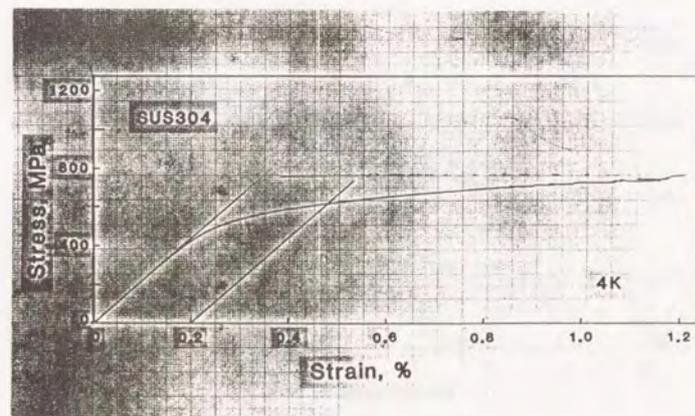


図2.4 SUS304の応力-歪曲線の変形初期の拡大図。歪は試験片に貼付けられたストレインゲージにより測定されている。

引張強さは、3鋼種ともおよそ $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以下の歪速度ではほぼ一定の値となるが、 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を越える範囲では歪速度とともに減少する。伸びは引張強さと同様に歪速度がほぼ $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上になると減少する。ここでは示していないが、絞りは伸びの減少に対応して増加する。すなわち、歪速度が大きい場合には時間当りの変形発熱量が大きいため、ネッキングを生じた場所では温度上昇が大きくなり変形抵抗が低下してますますネッキングが進行する。このため、伸びとくに均一伸びが減少し、引張強さも減少するが絞りは増加することになる。

歪速度を変えた場合のSUS304の荷重-伸び線図を図2.5に示すが、変形挙動が歪速度に影響されていることが知れる。 $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の歪速度では、セレーションの発生まで約10%の変形を要しているが、 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では約2%と減少している。 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上では、荷重-伸び曲線の形状が変化して非常に不規則となりセレーションが不明瞭になっている。

緒形らの報告では、歪速度が $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ においてはセレーションに伴う数十度の温度上昇の4Kへの復帰が遅くなり、 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ではもはや4Kに回復しない¹³⁰⁾。したがって、概略ではあるが、 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上の歪速度では、変形発熱速度が冷却速度を越えるため試料温度が4K以上になる可能性が高く、4Kの引張試験には適

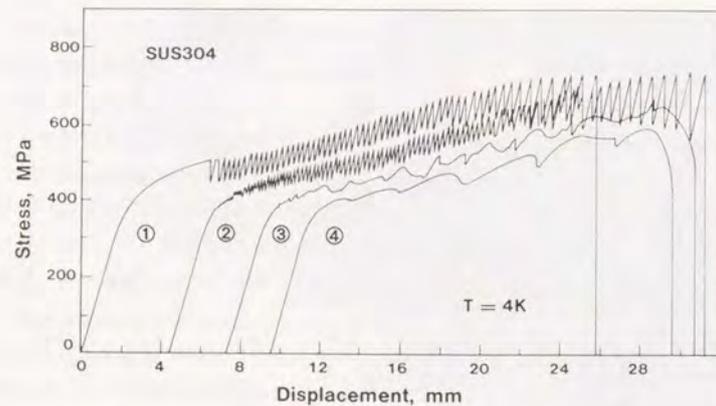


図2.5 SUS304の4Kにおける応力-クロスヘッド変位曲線の歪速度依存性。
①②③④は、それぞれ公称歪速度が、 8×10^{-3} , 4×10^{-4} , 4×10^{-3} , $8 \times 10^{-3} (\text{s}^{-1})$ の場合である。

さない。以上から、本研究では、 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以下の、 $2 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪速度で測定を行った。

2.5トン試験機用の試験片は小形でストレインゲージによる歪測定ができないため、0.2%歪を荷重-クロスヘッド変位曲線から推定した。平行部の0.2%の伸びに相当するクロスヘッド変位を、0.2%歪と仮定して耐力を求めた。この方法の精度を確認するために、SUS304,316の10トン用7mmφ試験片を用いて、歪ゲージにより測定した歪から0.2%耐力を求めた場合とクロスヘッド変位から推定した場合の比較データを図2.6に示す。クロスヘッド変位から推定した値が高耐力域でわずかに高めの傾向になっているが、その差は3%以下と小さく材料間のばらつきと同等かそれ以下であり有意差は無いと言えよう。

伸び率測定については破断起点となることが多いケガキマークの使用を避けたので、破断伸び（以下伸びと呼ぶ）は試験片全長の変化を平行部長さで除した値で表した。この時の誤差は実験的に4%以下と確認されている。

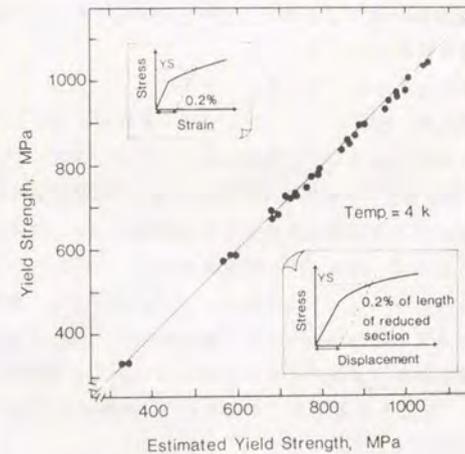


図2.6 4Kでの0.2%耐力測定のための歪を、歪ゲージとクロスヘッド変位から求めた場合の耐力の比較。クロスヘッド変位の場合は試験片平行部のみが塑性変形すると仮定している。

2.3 極低温下でのシャルピー試験

4Kのシャルピー試験は大別すると2種類の 방법이提案されている。第一は試験片を挿入したマイクロデュワーに液体ヘリウムを満たした状態のまま、デュワーごと衝撃を加える方法である^{131,132}。第二は、試験片を断熱材で包み試験機にセットした状態で、その筒状の包の中へ液体ヘリウムを強制的に流し込み4Kに冷却しながら衝撃を与える方法である¹³³。本研究では、第二の方法を採用し、内面に溝を付けた3mm厚さの発泡スチロールでJIS4号試験片を¹³⁴包み込み実験に供した。液体ヘリウム注入後の温度変化を、試験片中央部に挿入したAu-0.07Fe・クロメル熱電対により事前に測定し、注液後30~40秒で常温から4Kに冷却されることを確認したが、4Kをより確実にするために注液後60秒経過した後に打撃を加えた。断熱材の発泡スチロールを用いたことによる吸収エネルギーの補正は無視できるとのことから¹³³、本研究でも補正は施していない。

2.4 極低温下での破壊靱性試験

2.4.1 装置の試作と除荷コンプライアンス法の検討

2.4.1.1 設計と試作

4Kでの J_{IC} 試験を効率的に行なうために、次の3点を組み合わせる検討をした。

- ① 単一試験片法を採用すること。
- ② 4K下での試験片交換を行なうこと。
- ③ 測定データの収集・解析に、コンピューターを利用すること。

J_{IC} 試験における単一試験片法として、除荷コンプライアンス法¹²⁶、超音波法¹²⁷、AE法¹²⁷、電位差法¹²⁷およびキーカーブ法¹²⁵が知られている。実用的な面から、試験方法は簡単で信頼性を有するものが望ましい。前述の方法のうち、計測系が最も単純なものは、荷重(P)と荷重線変位(V)の測定だけで十分な、除荷コンプライアンス法とキーカーブ法である。キーカーブ法は、亀裂寸法を破面観察によって測定するため、効率という点で難点がある。これに対し、除荷コンプライアンス法は、破面観察を直接的には必要としないことと米国NIST(前NBS)等で実績があるため¹²⁶、これを採用することとした。試験片は、図2.7に示すコンパクトテンション試験片とした。

除荷コンプライアンス法の特長は、図2.8に示すようにV-P線図を測定中に部分除荷を施し、除荷直線の傾き(コンプライアンスの逆数)から、亀裂寸法aを求める点にある。コンプライアンスと試験片幅Wで無次元化した亀裂寸法(a/W)との間には、次の関係がある¹²⁷。

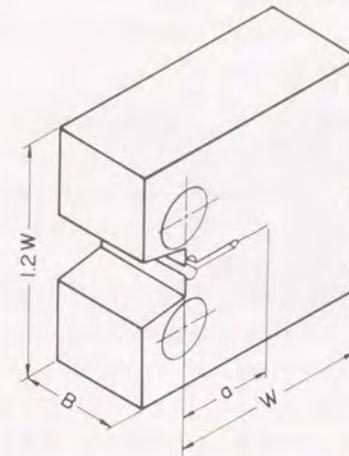


図2.7 破壊靱性試験用コンパクトテンション試験片. B=25mmまたは25.4mm、 $a/W=0.6$ を標準とした。

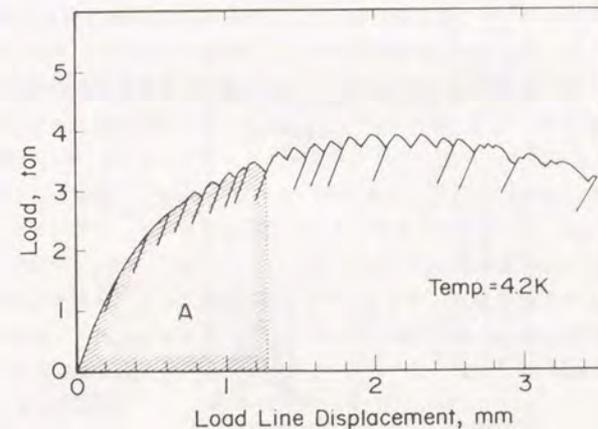


図2.8 4Kでの破壊靱性試験における荷重-荷重線変位曲線(V-P線図)。負荷途中に部分除荷を施したものの。AはV-P曲線下の面積である。

$$a/W = 1.0002 - 4.0632 \chi + 11.242 \chi^2 - 106.04 \chi^3 + 464.33 \chi^4 - 650.68 \chi^5 \text{ -----(1)}$$

ただし、 $\chi \equiv 1 / [\{ BE(V/P) \}^{0.5} + 1]$

ここで、 a は亀裂の長さ、 W は試験片の幅、 B は試験片の厚さ、 E はヤング率で引張試験により求めた値を使用する、 (V/P) はコンプライアンスである。

コンプライアンスは、引張りによる試験片の回転の影響を受けるが、Clarkeらにしたがって補正をしている¹³⁾。(1)式を基本式として、除荷ごとに亀裂寸法を測定することとした。

4Kでの試験片交換を可能としたターレットディスク型の引張試験装置を開発しているが、この方法を図2.9に示すように破壊靱性試験装置へ応用した。試験機の容量は、10トンとして、25mm厚さの標準試験片を、円盤上に5個装着できる設計とした。これは、装置寸法が過大とならないことと一冷却サイクルで複数試験片法による J_{IC} 試験も可能とすることを考慮したためである。試験片は支持具によって垂直に装着されている。写真2.2に、その様子を示す。各試験片には、上部にノブを有するクレヴィスをとりつけてある。このノブをグリップによって引き上げて、試験片に変位を与える。試験片の交換は、円盤を一定の角度だけ回転することによって行なう。

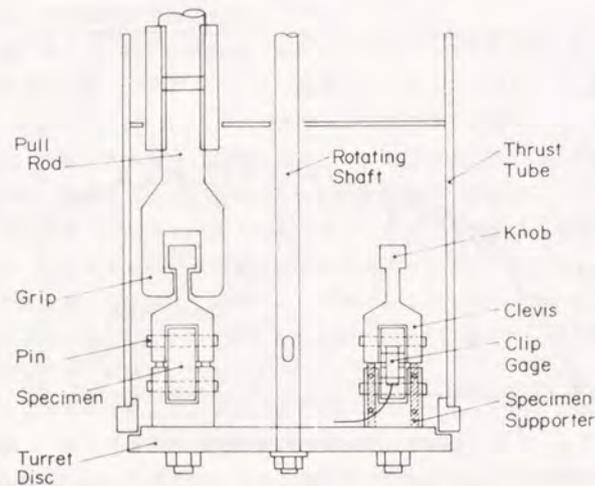


図2.9 破壊靱性試験用ターレットディスク型試験装置の構成。

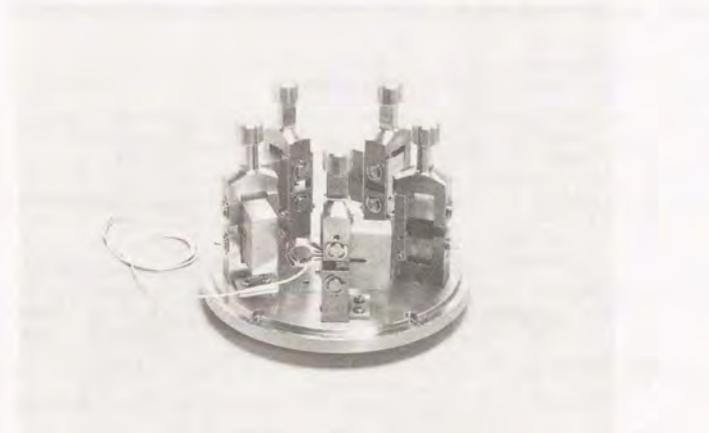


写真2.2 ターレットディスク上に装着されたコンパクトテンション試験片外観。

除荷コンプライアンス法において、部分除荷ごとのコンプライアンスの測定と(1)式による亀裂寸法の計算をリアルタイムに実施するために、計測と解析の両方にコンピュータを利用した。図2.10に、計測系のブロック図を示す。測定すべき荷重(P)と荷重線変位(V)の信号は、A-D変換器を経てコンピュータに取り込まれる。試験片に荷重または除荷を指令する信号は、コンピュータからリレーを経て試験機に伝えられる。図2.11にコンピュータ動作の流れ図を示す。測定開始とともに、荷重状態に入り、(V, P)のデータ収集と荷重-荷重線変位線図下の面積(図2.8のAに相当する)を台形則によって計算する。部分除荷中は、(V, P)のデータを400組まで収集する。ついで再荷重中に最小二乗法によりコンプライアンスを計算し、亀裂進展量(以下 Δa と略す)を求め、さらに J 積分を面積Aから求めて、($\Delta a, J$)のプロットを行なう。部分除荷開始点まで荷重または荷重線変位が復帰すると、再び(V, P)のデータ収集・面積計算を始めて、以下同様の繰り返しとなる。測定終了後は、 $J-\Delta a$ 線図の鈍化直線とR直線の交点から J_{IC} を計算する。

2.4.1.2 試運転結果

試作した J_{IC} 試験装置の性能を確認するために、22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を用いて4Kでの試運転を行なった。必要な液体ヘリウム量は、約40ℓであった。測定方法は可能な限りASTM E813-81¹²⁾に従うことを原則とした。クロスヘッド速度は、

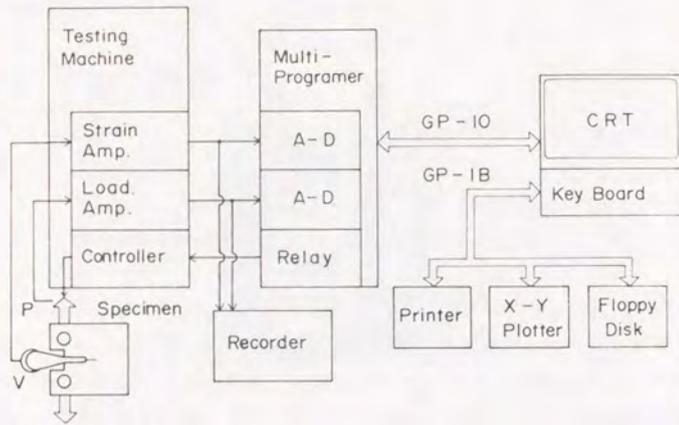


図2.10 破壊靱性試験における計測システムのブロック図。

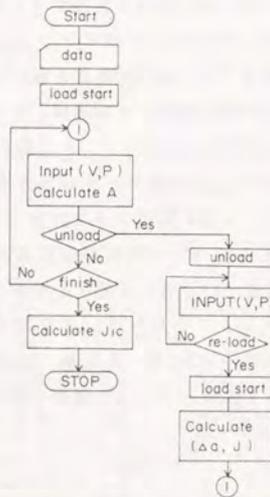


図2.11 破壊靱性試験の計測データ処理の流れ図。

表2.1 各研究機関での22Mn-13Cr-5Ni鋼の4Kでの強度と破壊靱性値の測定結果比較

	This Work	NIST(NBS)	UCB/LBL
Yield Strength MPa	1248 1259	1249 1257	1253 1247
Tensile Strength MPa	1662 1667	1624 1653	1664 --
Fracture Toughness MPa√m	189 195	185 191	186 190

0.5~1.0mm/minを採用したが、セレーションまたはポップインが発生し始めると、変形発熱の影響を小さくするために¹³⁾⁹⁾、0.5mm/minとした。

測定された J_{Ic} または $K_{Ic}(J)$ を定量的に調べるために、他研究機関の測定値との比較および通常の複数試験片法の測定結果との比較を行なった。4Kでの破壊靱性試験を依頼した先は、NISTとカリフォルニア大学ローレンス・バークレー研究所(LBL)であり、両機関とも除荷コンプライアンス法を採用している。表2.1に、三者で別々に測定された耐力と $K_{Ic}(J)$ の結果を示すが、非常に良好な一致が得られた¹⁴⁾⁹⁾¹⁴⁾。また、除荷コンプライアンス法と複数試験片法と比較したのが図2.12である。図中、白丸は複数試験片法の結果を、黒丸は除荷コンプライアンス法の

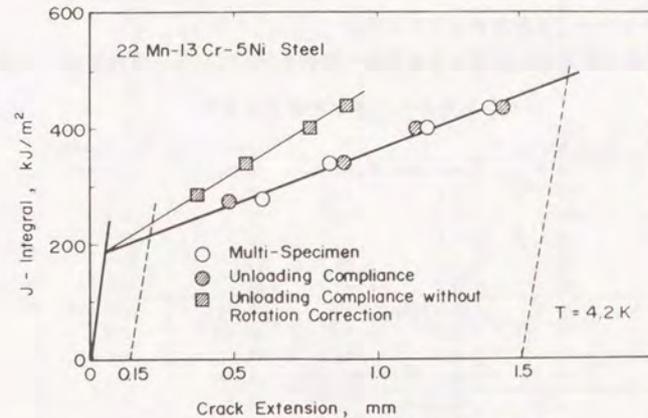


図2.12 4Kでの除荷コンプライアンス法と複数試験片法の比較。
■は除荷コンプライアンス法のデータで、●はそれに回転補正を施したもの、○は複数試験片法のデータである。

結果を示している。両者は良い一致を示している。四角の記号は回転補正¹³⁾を無視した場合の除荷コンプライアンス法の結果である。この場合は Δa を過小評価して、傾きの大きいR曲線を与える。正確なJ- Δa 線図を得るには、回転補正が必要であるが、回転補正が無くとも J_{IC} に及ぼす影響は小さいと考えられる。これはReedらの報告と一致している¹³⁾。したがって、試作したターレットディスク型試験装置は、正しく作動していると考えられた。

本研究ではこの試作した試験装置を用いて4Kでの破壊靱性試験を実施した。

2.4.2 K_{IC} に及ぼす試験片寸法、サイドグループ、疲労予亀裂の影響

破壊靱性試験片の予亀裂は、疲労亀裂とするため導入に時間を要する。4Kでの測定に対して常温での予亀裂導入は亀裂先端の塑性域が大きくなり、加工の影響を受ける可能性がある。また、4Kでの導入は専用装置と時間を要するという実際上の問題がある。このため22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼とSUS304を用いて、試験片の準備方法が4Kの K_{IC} に及ぼす影響を検討した。

2.4.2.1 22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を用いた実験

22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼を用いてコンパクトテンション試験片に予亀裂導入時の温度と応力拡大係数幅(ΔK_I)が K_{IC} に及ぼす影響を調べた。本実験鋼は4Kでも体積膨張を伴う α' マルテンサイト変態を起こさないが、極低温には ϵ マルテンサイト変態を起こす材料である。疲労予亀裂の破面上のマルテンサイト量を、4Kでの破壊靱性試験後にX線にて定量化したところ、 $\Delta K_I = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の条件にては常温での疲労破面はオーステナイト単相であったが、4Kでの疲労破面は25~30%の ϵ マルテンサイトが認められている。

表2.2に15個の試験片に対する予亀裂導入条件を示している。予亀裂導入温度は

表2.2 試験片への予亀裂導入の条件

No.	Temperature	K_I	R	Frequency	Crack Size
1	298 K	20.4 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	0.1	20 Hz	31.9 mm
2	298	35.2	0.1	20	31.0
3	298	33.5	0.1	20	31.5
4	298	41.5	0.1	20	31.2
5	298	45.9	0.1	20	32.7
6	298	32.2	0.1	20	31.4
7	77 K	30.1 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	0.1	20 Hz	31.1 mm
8	77	41.0	0.1	20	31.9
9	77	56.3	0.1	10	31.6
0	77	56.6	0.1	10	31.1
11	4 K	40.1 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	0.1	10 Hz	30.7 mm
12	4	30.6	0.1	10	30.6
13	4	36.4	0.1	10	30.7
14	4	59.3	0.1	5	31.9
15	4	52.3	0.1	5	31.3

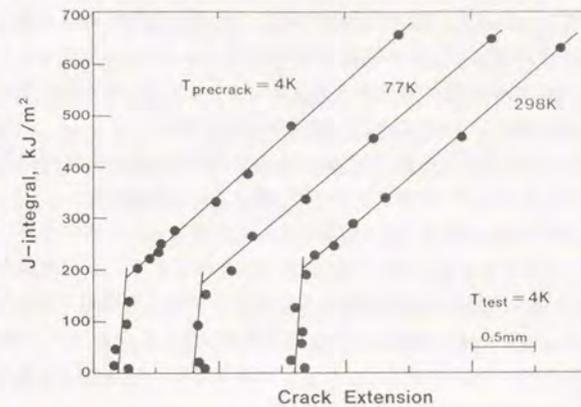


図2.13 22Mn-13Cr-5Ni鋼の4KでのJ- Δa 線図(R曲線)に及ぼす疲労予亀裂導入温度の影響。予亀裂導入時の ΔK_I は約 $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。

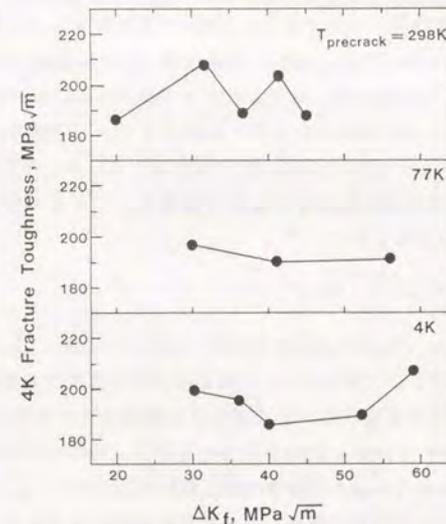


図2.14 22Mn-13Cr-5Ni鋼の4Kでの K_{IC} に及ぼす疲労予亀裂導入時の応力拡大係数幅の影響

常温、77K、4Kの3点である。4Kでの疲労亀裂は、専用の疲労試験機を試作して実験を行った¹⁴⁾。応力比R（最小荷重/最大荷重）は、0.1と一定のもとで、 ΔK_I は20から59MPa \sqrt{m} の範囲に変化させた。ASTMでは¹³⁾、実質的な ΔK_I の制限はヤング率(E)による、 $\Delta K_I \leq E \times 0.005 \text{ mm}^{0.5}$ である。

$E=22,000 \text{ kg/mm}^2$ とすると $R=0.1$ のとき、 $\Delta K_I \leq 34.6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の条件が実際的な荷重制限となる。したがって、本実験では一部を除いてこの条件を満足していない。

図2.13に、4KでのJ- Δa 線図の測定例を示す。この図は、 ΔK_I が各温度で約30MPa \sqrt{m} の場合である。 J_{IC} は $190 \pm 10 \text{ kJ/m}^2$ のばらつきがあるが、R曲線の傾きは予亀裂導入温度に依らずほぼ一定の値となり、温度の影響は見受けられない。

ΔK_I が大きくなっても同様に予亀裂導入温度の影響は見られなかった。図2.14に K_{IC} を各温度での ΔK_I にたいしてプロットした結果を示す。ここで、 K_{IC} は次の変換式から計算したものである。

$$K_{IC}^2 = E \times J_{IC} \quad \text{----- (2)}$$

常温で予亀裂導入したデータは、ばらつきがあるが K_{IC} は平均が194MPa \sqrt{m} で ΔK_I に対する明瞭な依存性は無いようである。77Kにて予亀裂導入した場合は、平均が193MPa \sqrt{m} でほぼ一定値を示す。4Kにて予亀裂導入した場合は、平均が195MPa \sqrt{m} で、常温と同様ばらつきが見られた。 ΔK_I が約50から60MPa \sqrt{m} に増加するにともない K_{IC} が増加する傾向がみられるが、明瞭でない。各温度で予亀裂導入した K_{IC} の平均値は、193~195MPa \sqrt{m} で一定の値を示している。多重回帰分析により、 K_{IC} にたいする予亀裂導入温度Tと ΔK_I の影響を、Tと ΔK_I の一次式で近似すると、 $\pm 9 \text{ MPa}\sqrt{m}$ の標準偏差で

$$K_{IC} = 191 + 0.08 \Delta K_I + 0.0003T \quad \text{----- (3)}$$

となる。ここで、 $\Delta K_I, T$ の単位はそれぞれMPa \sqrt{m} 、Kである。(3)式によると、温度の影響は非常に小さい。すなわち、予亀裂導入時の常温での塑性域または低温での ϵ マルテンサイト変態の K_{IC} への影響は本実験範囲では無視できる。また、(3)式から ΔK_I は増大するに従って K_{IC} を増大させるが、10MPa \sqrt{m} の ΔK_I 増加で0.8MPa \sqrt{m} の K_{IC} 増加をもたらすのみで標準偏差の範囲を出ない。

本実験ではASTMの ΔK_I 制限を満足した疲労予亀裂導入条件とそうでない場合とで、4Kにおける K_{IC} の測定結果には有意差は見られなかった。Toblerは4Kでへき開破壊を示す17Cr-3Ni-13Mn-0.33N鋼では、予亀裂導入時の塑性変形の影響が顕著であり、少なくとも77Kでの予亀裂導入が望ましいと報告している¹⁵⁾。この

差の理由として、予亀裂導入時に亀裂先端から放出される転位は K_I の遮閉効果を示すが、その遮閉の大きさが脆性的な材料では K_{IC} と比較して無視できないが靱性の高い材料では無視できるためと考えられた。すなわち、靱性の高い22Mn-13Cr-5Ni-0.2N鋼では、4Kでの破壊靱性試験時に形成される応力場に比較して予亀裂導入時の導入転位による応力場は小さいためと考えられた。

2.4.2.2 SUS304を用いた実験

α' マルテンサイト変態を示すが靱性の高いSUS304を用いて、予亀裂導入条件と試験片寸法、サイドグループ、除荷時の応力緩和の影響をあわせて調べた。表2.3に予亀裂導入条件を示す。予亀裂導入温度は常温と77Kの2点、 ΔK_I は25から38MPa \sqrt{m} である。試験片厚さは25、12.5 mmの2種類とし、一部の25mm試験片には予亀裂導入後に深さ2mm、ノッチ半径0.5mmのサイドグループを加工した。サイドグループ付き試験片では、コンプライアンス計算にASTM E813による有効板厚 B_{eff} を用いた¹²⁾。試験の部分除荷中における応力緩和の有無を調べるために、いくつかの試験片は一定のクロスヘッド変位で10分間保持して荷重と開口変位の出力変化を監視した。

表2.3に測定された破壊靱性値を併せて示している。図2.15には、クロスヘッド

表2.3 SUS304試験片への予亀裂導入条件とその4Kでの破壊靱性値

Specimen Descriptions Type Number	Fatigue Precracking Conditions					Fracture Toughness	
	Temp. [K]	P_{max} [kN]	P_{min}/P_1	K_{max} [MPa \sqrt{m}]	a/W	J_{IC} [kJ/m 2]	K_{IC} [MPa \sqrt{m}]
0.5CT A1*	295	4.9	0.70	34.2	0.603	343 ^a	272 ^a
	295	5.4	0.77	37.7	0.605	453	314
Plain A3	77	4.9	0.33	35.1	0.610	434	307
	77	5.9	0.41	42.8	0.613	415	300
					Average	434	307
1CT B1	295	11.8	0.42	29.3	0.605	386	298
Side B2*	295	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Grooved B3	77	13.7	0.17	29.5	0.571	397	294
					Average	392	291
1CT B4	295	13.7	0.48	32.8	0.598	392	292
	295	10.8	0.37	25.7	0.595	373	285
Plain B6	295	16.7	0.57	39.4	0.594	392	292
	77	13.7	0.22	34.1	0.606	---	---
	77	11.8	0.18	27.5	0.591	412	299
					Average	392	290

Notes:

- a - skewed crack front development.
- b - failure due to machine malfunction.
- c - incomplete resistance curve.
- d - not used in average.

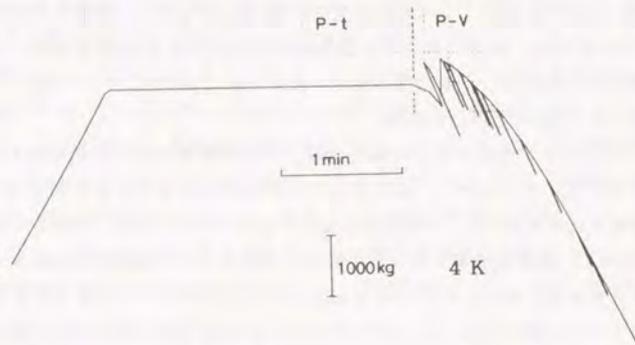


図2.15 4Kでの破壊靱性試験中のクロスヘッド停止中の荷重変化。図で時間軸は右から左へ向かう。破線の右側では荷重-変位曲線となっているが、左側では時間送りに変更されている。

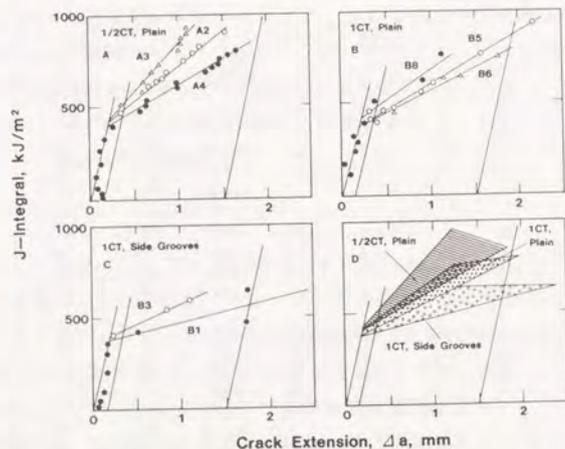


図2.16 SUS304の4KでのJ- Δa 線図(R曲線)。
A) 12.5mm厚さ試験片、B) 25mm厚さ試験片、C) サイドグループ付25mm厚さ試験片、D) A~Cの重ね合わせ

停止中の荷重測定例を示すが、応力の低下は見られなかった。開口変位も応力緩和の影響は現れなかった。耐力が高くない600MPa程度のSUS304が、クリープのような時間に依存した変形を試験中は示さないことから、より高強度鋼では時間依存性の変形は起こらないと考えられる。したがって、部分除荷中に変形または亀裂の進展が無いと推定された。図2.16に、J- Δa 線図の測定例を示す。R曲線の傾きは試験片間のばらつきが見られるが、 J_{IC} はほぼ同じ値を示している。図2.16-Dに比較のためにA、B、Cを重ねている。板厚が減少するとわずかであるが J_{IC} は増加し、R曲線の傾きは大きくなる傾向がみられた。この傾きはサイドグループ付試験片では低下するが、 J_{IC} そのものは影響を受けないようである。試験片寸法の影響については吉田らの報告によると、12Cr-12Ni-10Mn-5Mo鋼を用いた実験では100mm厚と25mm厚の試験片では4Kでの K_{IC} に差がないが、12.5mm厚さでは10%高い K_{IC} を与える。しかし、25Cr-15Ni-4Mn鋼では12.5mmから75mm厚さで全く K_{IC} に差はなかったとしている¹⁴⁾。本実験と吉田らのデータでは、厚さ12.5mmはASTMの厚さ制限の式

$$B, b \geq 25J_{IC} / \sigma_Y \quad (4)$$

を満足するが、試験片厚さとしては避けるべきと考えられた。サイドグループの影響については、AISI316LNを用いた実験で、 J_{IC} を低下させるとの報告も有り¹⁴⁾、まだ統一した見解が得られていない。このため、サイドグループの採用には今後の研究が必要である。

以上の結果から、本研究で対象としている高強度・高靱性材料の4Kでの破壊靱性値を測定するには、25mm(または1インチ)厚さのコンパクトテンション試験片を用い、常温で疲労予亀裂をASTM E813に従って導入すると、板厚の影響、塑性域の影響が無視できると考えられた。さらに除荷コンプライアンス法とターレットディスク型試験装置を利用すると、極めて実用的であると言えよう。本研究では、25mm厚試験片(サイドグループ無し)を標準として常温にて20~60Hzで、応力比0.1、 $\Delta K_I \leq 30MPa\sqrt{m}$ で予亀裂を導入した。 J_{IC} 試験でのクロスヘッド速度は0.5mmと一定とし、除荷開始時の待ち時間は考慮しなかった。

2.5 金属組織観察

供試鋼のマイクロ組織は、王水で腐食あるいは10%しょう酸の電解腐食後、光学顕微鏡により観察した。さらに詳細に組織を調査するためには0.2mm厚さで3mm

φ試料を、5%過塩素酸-氷酢酸を用いてジェット式電解研磨により薄膜を作製し、加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡にて観察を行った。

時効による析出物の寸法、形状、分布の観察は、薄膜とともに抽出レプリカを用いて行った。レプリカ膜は飽和ピクリン酸-メタノール液で腐食された試料表面にカーボンを蒸着し、10%アセチルアセトン-メタノール液で地鉄を溶解して作製した。析出物の同定は、局所的には分析電子顕微鏡でEDXと制限視野回折を利用して行った。また、銅のK α 線を用いたX線回折から、抽出残渣による析出物の同定も行った。

引張試験、シャルピー試験後の試験片の破面観察は、アセトンまたはメタノールの超音波洗浄のち走査型電子顕微鏡を用いて行った。4Kでの破壊靱性試験片は、破面の変形を避けるために常温で疲労破壊させた後、超音波洗浄・金蒸着を施して走査電顕観察に供した。破面での α' マルテンサイト量を推定するために、永久磁石との引力を標準試料との大小比較方式の簡易透磁率計を利用して0.01の精度で比透磁率を測定した。

2.6 結 言

本研究での主な実験手法を述べた。その中で、極低温での機械的性質を測定するための実験方法の検討結果も説明した。引張試験では歪速度が試料温度上昇に関係し、特性に影響することを示した。この影響を避けるためには、歪速度を $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以下にする必要があることを明らかにした。破壊靱性試験では、単一試験片法の除荷コンプライアンス法の検討を行い、その有用性を確認した。試験効率の向上を計るため、コンピューターを組み込んだ極低温用のターレットディスク型破壊靱性試験装置を試作した。本装置により1冷却サイクルで5回の J_{IC} 試験が、消費液体ヘリウム量が40ℓで実施することが可能となった。この装置を用いて、試験片寸法、予亀裂導入温度等の4Kでの K_{IC} (J)に及ぼす影響を調べた結果、25mm厚さのコンパクトテンション試験片を用いて予亀裂を極低温でなく常温で導入しても J_{IC} 測定に問題ないことが判明した。

第3章 低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の極低温での機械的性質に及ぼす粒界炭化物の影響

3.1 緒 言

18Cr-8Ni鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、極低温にて優れた延性と靱性を有するため、超伝導マグネットの構造材料として広く使用されている。オーステナイト系ステンレス鋼は、溶体化状態で使用されるのが普通である。しかし、Nb₃Sn導体を使用したマグネットにおいては、構造材料が導体とともにNb₃Sn生成熱処理を受ける場合がある。その理由はNb₃Sn導体の製造方法にある。Nb₃Snは脆いため、超伝導々体またはマグネットの形を完成させるまでは加工性良好なニオブフィラメントのままにしておき、形状完成後にニオブとスズの拡散反応熱処理によりNb₃Snフィラメントを生成する。この時、導体またはマグネットの構造材料はこの熱処理と一緒に受けることになる。

この熱処理温度は700°C前後で、時間は50~200hであるが、オーステナイト系ステンレス鋼にとっては粒界を弱体化させる鋭敏化処理に相当する。したがって、極低温での延性と靱性が著しく低下することが予想される。しかし、この点についての報告例は多くない。中嶋らは、700°C×100hの時効を施したSUS304Lの4Kでの延性は溶体化材と同等との結果を得ている¹⁾²⁾。また、5%の予歪を与えたSUS304とSUS304Lの650°C×2hの時効材のシャルピー吸収エネルギーを測定し、常温から77Kの範囲での低下は非常に小さいとする報告もある¹⁾³⁾。一方、野原らは、700°C×50hの時効を施したSUS304NとSUS316LNの77K以下での伸びとシャルピー吸収エネルギーはともに著しく劣化すると報告している¹⁾³⁾。すなわち、時効の影響について必ずしも一致した結果が報告されていない。しかも、4Kでの破壊靱性値まで含めた影響を研究した例はまだ報告されていない。

鋭敏化が問題になる溶接熱影響部、応力除去熱処理材では、鋭敏化を軽減するために低炭素鋼が使われることが多いことを考慮して¹⁾⁴⁾、本章では、耐鋭敏化特性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼とされている、SUS304LとSUS316Lをとりあげて4Kを中心とした極低温での機械的性質に及ぼす時効（ここではNb₃Sn生成熱処理相当熱処理を意味する）の影響を調べたものである。

3.2 実験方法

3.2.1 試験材

試験材のSUS304LとSUS316Lの化学成分を表3.1に示す。両鋼とも30mm厚さの市販の熱延板を用いた。日本工業規格(JIS)では、SUS304LとSUS316Lの炭素量を0.03%以下と規定しているが¹⁾⁹⁾、両鋼ともこれを満たしている。試験材は、入手時に1050°C×1hの溶体化済みであったが、念のため1050°C×2hの加熱後水冷の溶体化処理を施した。両鋼の溶体化材を二分割して、一部は700°C×75hのNb₅Sn生成熱処理を模擬した時効処理を施した。実験には時効材と、比較用の溶体化材を用いた。

3.2.2 実験方法

引張試験片は、図2.2に示した平滑および切欠付きの小形丸棒試験片を板厚1/4の位置より、圧延方向直角に切り出した。常温、77Kと4Kにて、インストロン試験機に装着した容量2.5トンのターレットディスク形試験装置を用いて¹⁾⁸⁾、歪速度 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張り試験を行った。

シャルピー衝撃試験片は4号試験片(2mmVノッチ)を¹⁾⁴⁾、引張り試験片と同様に採取した。273Kと77Kは50kg-m容量の試験機を用い、4Kでは30kg-mの試験機を用いた。4Kでのシャルピー試験は、緒形らの方法に従い3mm厚の発泡スチロールで試験片を筒状に包み、その筒の中へ寒剤の液体ヘリウムを流した状態で破断する方法を採用した¹⁾³⁾。

破壊靱性試験片は、25mm厚さのコンパクトテンション(CT)試験片を板厚中心部より、荷重方向を圧延方向と垂直に、亀裂進展方向を圧延方向(T-L)に採取した。試験温度は4Kと77Kである。試験片への予亀裂導入条件、測定条件は第2章2節で述べた通りである。

試験材を4Kにて約5h冷却後、10%蔭酸で電解腐食しマイクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。また4Kに冷却後の試料から作製した薄膜を用いて、透過形電子顕微鏡にて結晶粒界部を中心に観察を行った。一方、引張り試験、シャルピー試験およびJ_{IC}試験後の試験片破面は走査形電子顕微鏡にて観察した。

表3.1 試験材の化学成分 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
304L	0.014	0.46	0.84	0.029	0.007	9.52	18.78	---	0.055
316L	0.020	0.77	1.04	0.027	0.002	12.01	17.33	2.07	0.034

3.3 実験結果

3.3.1 組織

溶体化材と時効材のマイクロ組織を写真3.1に示す。結晶粒度は、両鋼とも約6であるがやや混粒であった。時効材は溶体化材に比較して、粒界が腐食されやすくやや丸みを帯び、鋭敏化の影響がうかがわれた。写真3.2に透過型電子顕微鏡による観察例を示す。両鋼とも溶体化材では、粒内、粒界とも析出物は観察されなかった。時効材では、粒界に沿って断続的に分布した、薄片状の析出物が認められた。粒界析出物は、制限視野電子線回折により、両鋼ともCrを主成分とする炭化物(M₂₃C₆)と同定された。M₂₃C₆以外の析出物は、認められなかった。また、溶体化材と時効材の両者とも、部分的には写真3.3に示すようにα'マルテンサイト変態を生じている。写真3.3は溶体化材の例である。変態組織の定量化はできていないが電子顕微鏡内で1~2例が観察される程度である。

3.3.2 引張特性

4Kにて測定された平滑材の応力-変位曲線を図3.1に示す。極低温特有の断熱発熱によるセレーションが認められる。両鋼とも時効により数%程度の破断伸びの低下がみられるが、十分な延性を保ち、劣化の程度はわずかである。

SUS304Lは、溶体化材と時効材とも3段階の加工硬化率変化を示すS字形の応力-

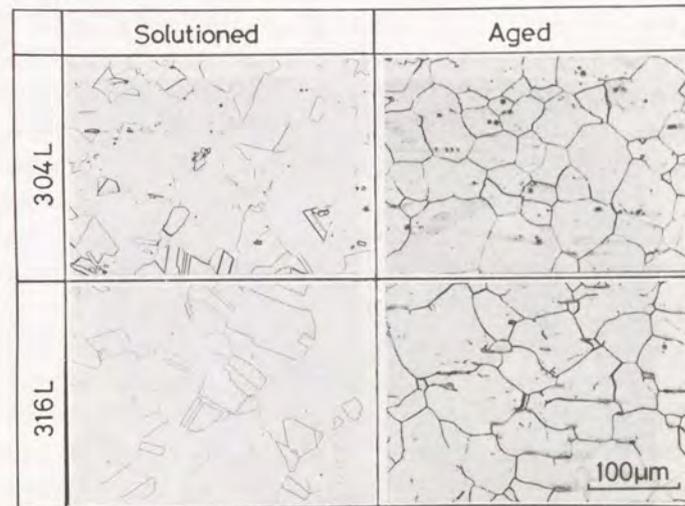


写真3.1 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材のマイクロ組織。

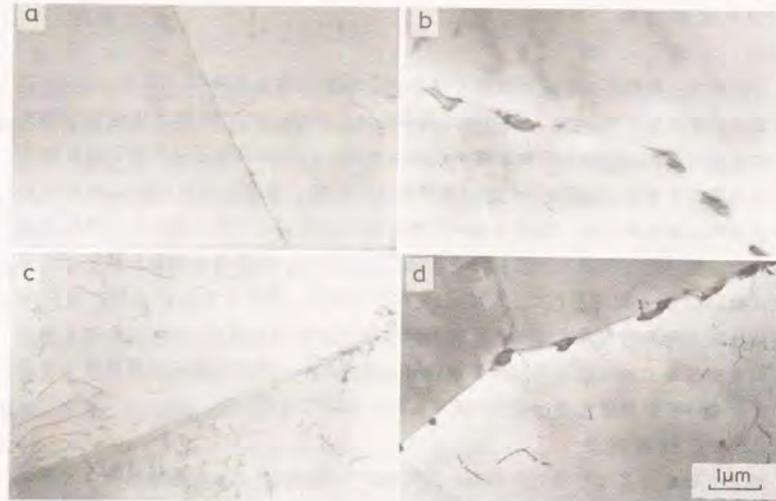


写真3.2 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の透過電子顕微鏡写真。
a) 304L溶体化材、b) 304L時効材、c) 316L溶体化材、d) 316L時効材



写真3.3 4Kへの冷却により生じた溶体化材の α' マルテンサイト。

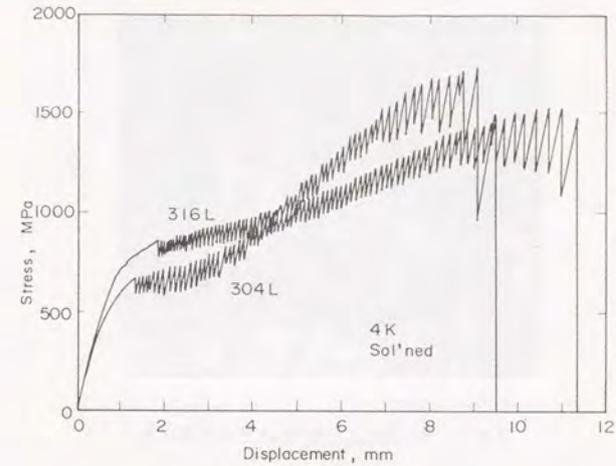


図3.1 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の4Kでの引張試験の応力-変位曲線。

変位曲線を呈し加工誘起マルテンサイトの影響が見られ、SUS316Lと比較して、高い平均加工硬化率と高い引張り強さを有している。SUS316Lは、明瞭なS字形の応力-変位曲線を示さないがSUS304Lより高い耐力と大きい破断伸びを有している。4Kでの破面形態は、両鋼とも、溶体化材は粒内ディンプルであるが、時効材では粒内ディンプルと粒界割れの混合パターンであった。写真3.4にはSUS304Lの4K引張破面を示すが、粒内延性破壊を示すディンプル以外に粒界上にも微小なディンプルがみられ、粒界延性破壊が混在していることが知られる。

図3.2に耐力と引張り強さの温度依存性を示す。SUS304Lの耐力は常温にて、時効により低下するが77Kと4Kでは低下がみられない。SUS316Lの耐力は、時効による低下が各温度で認められ、4Kでは、499MPaから479MPaへと20MPaだけ低くなっている。引張り強さは、溶体化材と時効材の差に系統的な傾向が見られず、時効による変化は明瞭ではない。図3.3に破断伸びと絞りの温度依存性を示す。両鋼とも時効材は、溶体化材に比較して、伸びは小さくなり、4KでのSUS304LとSUS316Lの伸びは、時効により、41%から32%、54%から49%へとそれぞれ減少している。

絞りも、時効による低下が認められる。その程度は、SUS316LよりもSUS304Lのほうが大きく、SUS304L時効材は溶体化材に比べて、77Kと4Kで約30%、35%の減少を示した。

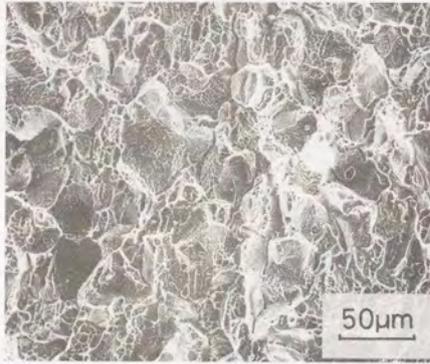


写真3.4 SUS304L時効材の4Kでの引張破面。

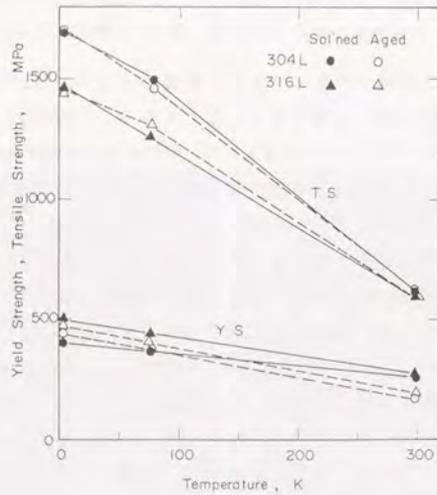


図3.2 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の耐力と引張強さの温度依存性。

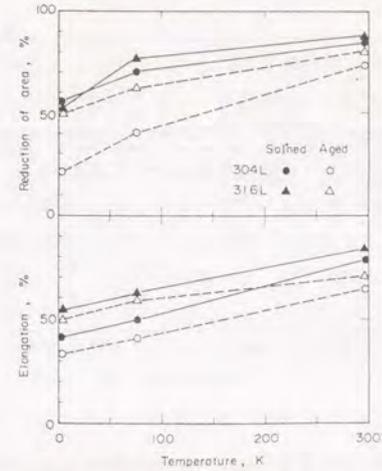


図3.3 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の伸びと絞りの温度依存性。

切欠引張り試験の結果を、切欠強度比(切欠材引張り強さ/平滑材引張り強さ)として、図3.4に示す。溶体化材は、両鋼とも、温度によらずほぼ一定(約1.3)の切欠強度比を示すが、時効材は、温度の低下とともに切欠強度比は緩やかに減少する。時効材の4Kでの切欠強度比は溶体化材の1.3から、SUS304Lは0.68と半減するが、SUS316Lは1.01となっている。SUS316Lの時効材は、4Kでも切欠強度比は1以上と高い耐切欠感受性を示している。

3.3.3 シャルビー特性

図3.5に、シャルビー吸収エネルギーの温度依存性を示す。両鋼の時効材とも延性-脆性遷移は示さないが、溶体化材と比較すると大幅に吸収エネルギーが低下している。とくに、SUS316Lの低下量が200J以上と大きくなっている。しかし、吸収エネルギーの絶対値は、SUS316Lの方がSUS304Lより大きい。両鋼に共通するが、溶体化材も時効材も、温度の低下にともない吸収エネルギーは、緩やかに減少する。そして、77Kと4Kの吸収エネルギーの差は小さい。SUS304Lは、時効により4Kの吸収エネルギーが160Jから65Jへと低下する。SUS316Lの溶体化材は、4Kのシャルビー試験では破断するにいたらず、300J以上の吸収エネルギーを有するが、時効材は93Jと1/3以下に減少する。しかし、この吸収エネルギーの値自体は、通常のSUS304の溶体化材と同程度である⁽¹⁾。溶体化材の破面は、全温度でディンプルを呈したが、時効材は77Kと4Kで粒界破面が混在していた。

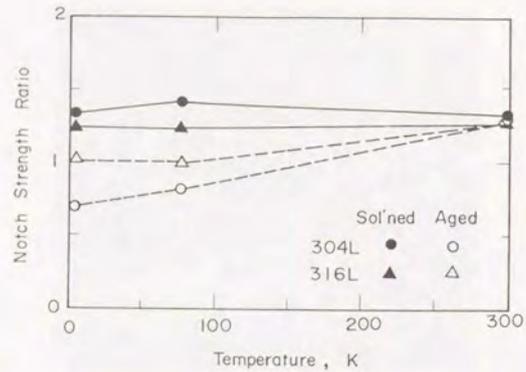


図3.4 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の切欠強度比の温度依存性。

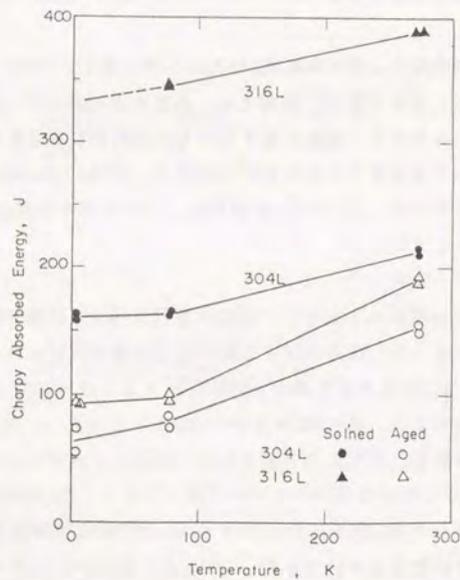


図3.5 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材のシャルピー吸収エネルギーの温度依存性

3.3.4 破壊靱性値

4Kでの荷重-変位曲線は、引張り試験と同様な断続的な荷重降下を示した。得られたJ- Δ a線図の例を図3.6に示す。SUS304Lは、時効により、 J_{IC} が397kN/m(K_{IC} = 286MPa \sqrt{m})から103kN/m(149MPa \sqrt{m})へと大きく減少している。SUS316Lの溶体化材は、図3.6から知れるように、鈍化直線からR曲線への移行が、 $J < 600$ kN/m(360MPa \sqrt{m})では、認められないほどの高い J_{IC} を有する。しかし、時効材の J_{IC} は104kN/m(150MPa \sqrt{m})とSUS304Lの時効材と同程度まで減少する。

77Kの K_{IC} のデータは図には示されていないが、以下の様であった。304Lは時効により K_{IC} が溶体化材の284MPa \sqrt{m} から208MPa \sqrt{m} へと減少した。SUS316Lの溶体化材は、R曲線への移行がみられず K_{IC} が430MPa \sqrt{m} 以上と考えられたが、時効により303MPa \sqrt{m} へと低下した。

時効による K_{IC} の低下量は、77Kより4Kのほうが大きくなっている。溶体化材の破面は、すべて粒内ディンプルであったが、時効材は全面にわたり、写真3.5に示すような粒界割れを呈した。SUS304Lでは粒界上での微少なディンプルが明瞭に観察される。SUS316Lでは、高倍率の観察で同様なディンプルが確認された。

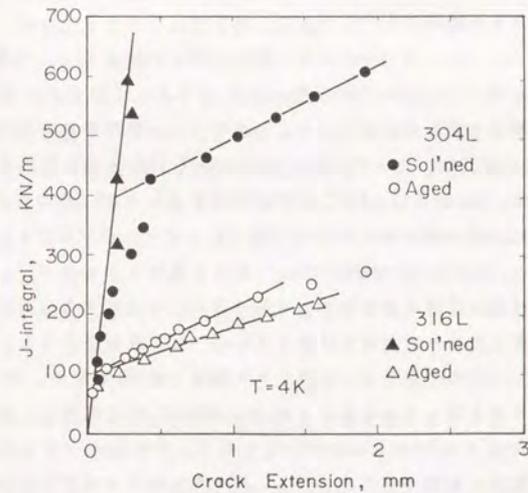


図3.6 SUS304L、316Lの溶体化材と時効材の4Kでの破壊靱性試験のJ- Δ a線図。

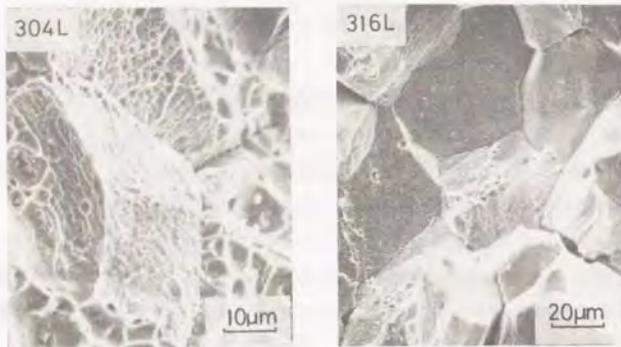


写真3.5 SUS304L、316L時効材の4Kでの破壊靱性試験片の破面。

3.4 考 察

3.4.1 時効による組織変化

写真3.2に示したように、時効中には炭化物が粒界に析出する。この炭化物は、鋭敏化で生じるものと同じCrを主体とする $M_{23}C_6$ である。これ以外の析出物は電顕観察、X線回折でも検出されなかった。したがって、低炭素含有鋼であるが、 $M_{23}C_6$ が析出した粒界近傍においてクロム濃度が低下したクロム欠乏層が生じていると考えられる。Butlerらは、675°C×72hの時効を施したAISI304の粒界付近のクロム濃度を0.05μmの分解能を有するEDXで測定し、クロム濃度が18%以下の領域の幅は約0.2μmで、最低クロム濃度は10%であると報告している¹⁸⁾。また、新井らは炭化物が母相と局所平衡を保ち、拡散律速により成長すると仮定したモデルに基づき、粒界でのクロム濃度を計算している¹⁹⁾。彼らによると、17.7Cr-9.4Ni-0.03C鋼の700°C×75hの時効では、粒界クロム濃度は約8%であり、10000h以上経過後にマトリックスと同レベルになる。また、 $M_{23}C_6$ の析出が進むと固溶炭素量が減少するが、700°Cでは75h後には約0.014%となる。計算結果が析出量の経時変化のデータを定量的に説明できることから、炭化物析出による固溶炭素量は減少するが炭素の拡散が速いため粒界粒内を問わず炭素の活量は均一になり、クロムの拡散が析出の律速と考えてよいとしている。したがって、700°C×75hの時効ではHillertも指摘しているように¹⁸⁾炭素活量差が炭素拡散の駆動力となる局所平

衡の状態にあると考えられる。

本実験の時効材のクロム濃度分布をビーム径1μmの電子ビームマイクロアナライザーで測定したが、粒界近くでの濃度変化は検出できなかった。また、オージェ分光により破面分析を試みたところ、装置内の最低温度170Kでは粒界破面が得られなかったことおよび4K破面は汚染が避けられないために信頼できるデータが得られなかったが、前述の報告を考慮すると¹⁸⁾、本実験で生じたクロム欠乏層の幅は1μm以下と推察されよう。

時効中の炭化物析出によりマトリックス中の固溶炭素が減少するとともに、粒界近傍ではクロム濃度が低いため、クロム欠乏層でマルテンサイト変態開始温度(M_s 点)が上昇し、極低温では α' マルテンサイトが生じやすくなると考えられる。Butlerらは¹⁸⁾、-150°Cにてこの欠乏層に α' マルテンサイトを認めている。しかし、測定した組成から計算される M_s 点以下に冷却しても変態を生じる確率は低いため、クロム欠乏層は変態にとり必要条件であるが充分条件でないとしている。本実験では、粒界に沿う微小な α' マルテンサイトは観察されなかった。しかし、写真3.3に示したようなラス状マルテンサイトが部分的に生じている様にオーステナイトが不安定であり、マトリックスに比較して粒界がさらに不安定なため、加工が加わると粒界から優先的に α' マルテンサイト変態を生じると考えられる。

3.4.2 時効による4Kでの機械的性質の変化

3.4.2.1 引張特性

SUS316Lの4K耐力は、時効により約20MPaの減少を生じたが、炭化物析出による固溶炭素量の低下が主要原因と予想された。抽出残査の化学分析から、析出物中の炭素と窒素の量を測定した結果を表3.2に示した。窒素量は0.5ppm以下であり、窒化物はほとんど析出していない。従って、析出物を炭化物の $M_{23}C_6$ と考えた場合の、組成も合わせて示している。表3.2の炭化物中の炭素量はマトリックス中の固溶炭素の減少量に対応する。SUS316Lの固溶炭素量は0.011%の減少を示している。高橋らの報告によれば¹¹⁾、20MPaの耐力低下は、約0.008%の固溶炭素の減少に対応するが、実測値はこれに近い。したがって、固溶強化に寄与する炭素量の

表3.2 時効による炭化物中の炭素量と窒化物中の窒素量 (mass%)

Steel	Carbide	C in Carbide	N in Nitride
304L	$(Cr_{18}Fe_4)C_6$	0.006 %	<0.005 %
316L	$(Cr_{14}Fe_5Mo_4)C_6$	0.011	<0.005

減少が原因と考えてよさそうである。さらに、固溶炭素の減少は M_2 点の上昇を引き起こすが、加工誘起 α' マルテンサイト変態が転位の迂りに優先すると耐力の減少が起きることが報告されているので¹⁵⁴⁾、この加工誘起 α' マルテンサイトの影響も加わっている筈である。一方、SUS304Lの4K耐力に及ぼす時効の影響は、SUS316Lほど明瞭ではなかった。高橋らがSUS304系とSUS316系の4Kでの耐力を固溶炭素と窒素量に直線的にプロットしたデータによると、炭素と窒素量が0.1%以下になると耐力の大きな低下がSUS304系のみに見られる。彼らはこの原因はマルテンサイト変態と考えられると述べるにとどまり、その内容については詳細な考察を行っていない。図3.7には彼らのデータを、摩擦硬化理論に従い¹⁵⁵⁾耐力を炭素と窒素の濃度の1/2乗で整理したものを示した。SUS304系では低濃度側で耐力の低下がやはり観察される。4Kでの耐力の炭素と窒素量依存性を調べたReedらも、炭素と窒素含有量が0.15%以下では高橋らと同様な耐力の低下を観測し、誘起マルテンサイトの影響であろうとしている¹⁵⁶⁾。また彼らは、炭素と窒素量が0.15%以上の50以上のデータをもとに、4Kでの耐力を両者の濃度のべき乗の和で表現を試みたが、その指数が1/3~1の範囲ではいずれも数%の誤差であったため、

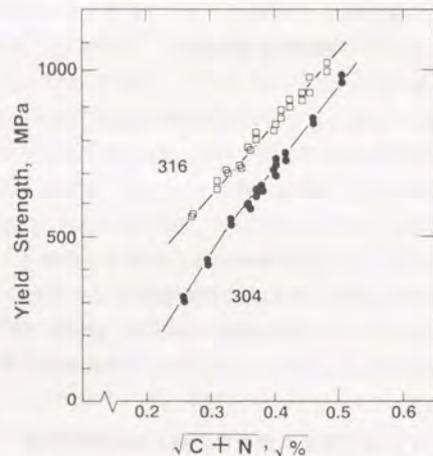


図3.7 SUS304, 316の溶体化材の4Kでの耐力に及ぼす固溶炭素と窒素量の影響¹⁵¹⁾。
(炭素+窒素)量の1/2乗で整理したものである。

最適指数を見いだすことはできなかった。Reedらは侵入型原子による固溶硬化の原因を、濃度依存性をもとにした推定はできなかったが、温度の低下とともに急激な硬化を示すことを寸法効果・剛性率効果に基づく固溶硬化理論では説明しにくい。現状ではこの炭素と窒素の固溶硬化の理論的説明が不十分であるが、炭素量の低いSUS304Lの4Kでの耐力が高濃度側からの外推よりも低いという事実は、マルテンサイト変態の影響が溶体化材と同様に時効材でも生じていたと考えてよいであろう。このために、時効による耐力低下と重なり合い各々の影響が検知できなかったと考えられる。

引張強さにたいしては、時効の影響は両鋼とも明確には現れていない。堀内らによると、準安定オーステナイト鋼の変形応力のレベルは変形とともに誘起された全 α' マルテンサイト量に強く依存する¹⁵⁷⁾¹⁵⁸⁾。一方、時効が、粒界に沿うクロム欠乏層のような局所的な場合を除くと、変態挙動に大きな影響を及ぼすことは考えにくいことと、図3.1に見られるように伸びへの影響も大きくないことから、破断までの加工硬化、すなわち、引張強さに及ぼす影響は小さいと考えられる。

SUS304LとSUS316Lを比較すると、時効による破断伸びや絞りの劣化はSUS316Lのほうが小さい。堀内らの報告で明らかにされているように、4Kでの変形中に生じる α' マルテンサイトはともにラス状で量はSUS304よりSUS316が少ない¹⁵⁷⁾¹⁵⁸⁾。すなわち、オーステナイト安定化元素のニッケルが約2%多いSUS316Lは、同一加工度ではSUS304Lと比較して α' マルテンサイトが少なく延性に富んだオーステナイトが多く残留している。同じことが、時効したSUS304LやSUS316Lにも成り立つと考えられ、SUS316Lのほうが延性が高いと言えよう。オーステナイトの安定性の影響については、第5章で改めて論じることとする。ニッケルは積層欠陥エネルギーを増加させるため、SUS316LはSUS304Lに比較して転位の交差迂りが起こりやすく、歪の集中を緩和しやすいものと思われる。これらの効果により、SUS316Lは時効による延性の劣化がSUS304Lより小さいと推定される。

図3.4に示したように、溶体化材の切欠強度比は温度依存性がほとんどないが、SUS304Lの切欠材の低温の切欠強度比がSUS316Lより大きく劣化する。この理由は、延性における両鋼の差と同様と考えられる。

3.4.2.2 靱性

シャルピー吸収エネルギーに及ぼす時効の影響は、4Kの切欠強度比と似た結果が得られているが、常温の切欠強度比は変化がないのに対してシャルピー吸収エネルギーは明瞭な劣化を示す。また、シャルピー試験の方が時効の影響が顕著である。両試験は歪速度が大きく異なるとともに測定量が異なっているため、直接



写真3.6 SUS304L時効材の4Kでのシャルピー破面。矢印位置は機械加工ノッチ部で亀裂は矢印方向に進展している。

的な比較は困難である。切欠強度では破断直前の、すなわち、急速亀裂伝播前の最大荷重を測定するが、シャルピー吸収エネルギーは亀裂の発生と伝播に必要なエネルギーの和を測定する。時効による亀裂発生のエネルギー低下よりも亀裂伝播のエネルギー低下のほうが大きいと考えるとシャルピー吸収エネルギーと切欠強度の差を定性的に説明できる。写真3.6に、4KでのSUS304L時効材のシャルピー破面を示す。写真上部の機械加工による切欠底から200 μ m程度の領域ではディンプルを示し、その先から引張破面と同様な粒界破面が混在し始めている。これは、亀裂発生時にはかなりの塑性変形を伴うが、それ以後の伝播時は塑性変形量が少ないことを示している。すなわち、亀裂発生エネルギーへの時効の影響が、伝播に比較して小さいことを示している。したがって、亀裂伝播特性を含まない切欠強度比への時効による影響が、シャルピー吸収エネルギーより小さいと言える。また、SUS316LはSUS304Lに比較して、時効によるシャルピー吸収エネルギーの劣化が大きい。吉田らの4Kでの計装化シャルピーの結果では、SUS316は荷重-時間線図の降伏荷重点以後の加工硬化域が長いため吸収エネルギーが高いとされている¹⁵⁹⁾。降伏荷重点は亀裂の進展開始点に相当すると考えられるが、この点については小林らが計装化シャルピーで亀裂発生点を検出し、降伏荷重点から亀裂進展が開始していることを報告している¹⁶⁰⁾。したがって、SUS316Lの溶体化材は

吉田らの結果から、亀裂伝播抵抗が非常に高いため吸収エネルギーが高いと考えられる。一方、時効材は析出物の存在する粒界に沿って亀裂が伝播しやすいため、伝播抵抗が低下し吸収エネルギーが減少したものと考えられる。これは、破壊靱性試験の結果の示すところと一致している。

一方、 J_{IC} 試験は切欠の存在する場合に、静的な三軸応力のもとで亀裂の伝播を測定する。このため J_{IC} とシャルピー吸収エネルギーに及ぼす時効の影響は異なると考えられる。SUS316L時効材の77Kと4Kの吸収エネルギーは、それぞれ98, 93Jであり差は小さい。しかし、対応する K_{IC} は、それぞれ303MPa \sqrt{m} 、150MPa \sqrt{m} と大差を示し、良好な相関は認められなかった。 J_{IC} 試験片の亀裂先端では、シャルピー試験片より応力の三軸度が高く塑性変形が拘束される。したがって、塑性変形による応力緩和が働きにくく、前述のSUS304LとSUS316Lの延性の差は効果を示さず両鋼とも分離形破断を生じやすくなる。このため、時効材では、写真3.2に示したようなポイト発生の核となる析出物が分布した粒界に沿ったポイドの成長と合体が優先し、写真3.5に示した様な粒界破壊を示し、破壊靱性値が低下すると考えられる。第5章で示すが、オーステナイトの安定度が低いと4Kでの破壊靱性値が低下するので、粒界に沿ったオーステナイトの不安定なクロム欠乏層の存在も、粒界破壊を示す本実験材の破壊靱性値劣化の一因になっている可能性がある。

時効の影響が現れやすい亀裂伝播特性は、応力の三軸度が高くなるほどその影響が顕著に現れると考えられる。したがって、時効による極低温特性の変化を破壊靱性値ではなく、伸びやシャルピー吸収エネルギーで評価しているこれまでの報告は¹⁶¹⁾¹⁶²⁾¹⁶³⁾、時効の影響について考え方に差があったが、評価特性に着目してみると必ずしも本実験結果とは矛盾していない。極低温での破壊靱性値に及ぼす時効の影響は、引張特性や衝撃特性よりも大きく、破壊靱性値の劣化が実験的に明瞭に検出される。したがって、破壊靱性値まで含めた研究により、時効の影響がより明らかになるものと考えられる。

3.5 結 言

低炭素のSUS304LとSUS316Lをとりあげて、Nb₅Sn生成熱処理を模擬した700°C×75hの時効処理による析出挙動と極低温での機械的性質を調べ、これらの結果に基づいて、時効と極低温特性に関して次の結論を得た。

- 1) 両鋼とも低炭素含有鋼であるが、時効によりCrを主体とする炭化物M₂₃C₆が粒界に断続的に析出した。極低温での機械的特性に悪影響のある粒界炭化物M₂₃C₆の析出は、単に炭素量を低減するだけでは抑制できない。
- 2) 4Kでの機械的特性は、時効により劣化する。常温より極低温の方が劣化が顕

著になっている。また、劣化の程度は、特性値により差が見られる。SUS304LとSUS316Lを比較すると、時効後の特性はSUS316Lの方が良好であり、ニッケル量の多寡の影響が大きいと考えられた。

- 3) 4Kでの各特性の劣化について見ると、以下の通りである。両鋼とも耐力、引張強さへの時効の影響は大きくなく、伸びも数%の低下を示すのみである。絞りは、SUS304Lは半減するがSUS316Lは数%の低下にとどまる。切欠強度比はSUS304Lは1.3から0.7と劣化するがSUS316Lは1.2から1.0の低下になっている。シャルピー吸収エネルギーは両鋼とも半減するが、SUS316LはSUS304Lより良好で100J近い値を示す。破壊靱性値は、両鋼の差がほとんど無くなり K_{Ic} は150MPa \sqrt{m} 程度と大幅な低下を示す。

すなわち、時効による特性劣化は塑性変形拘束の強いほど大きくなる。引張特性では劣化は目だたぬが、破壊靱性値は顕著な劣化を示した。

- 4) 時効材の4Kでの破壊靱性破面は、粒界延性破面である。したがって、破壊靱性値には粒界における析出炭化物の微小ボイド発生作用とその近傍での局所的変形状態が強く関係していると考えられる。

第4章 時効したオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での機械的性質に及ぼすニオブおよびチタンの影響

4.1 緒言

極低温構造材料として、SUS304L、SUS316Lに代表されるオーステナイト系ステンレス鋼が、最も一般的に使用されている。これは溶体化状態で極低温にて優れた延性と靱性を有するためであり、超伝導マグネットにとっても代表的な構造材料となっている。しかし、Nb₃Snを使用するマグネットにおいては、構造材料が導体とともにNb₃Sn生成熱処理を受ける場合がある。その理由については、第3章の緒言に述べた通りである。この熱処理は700°C前後で50~200hの加熱のため、炭化物が粒界析出して、4Kでの延性と靱性が低下すると考えられている。しかし、この点に関しては研究例が少なく、必ずしも一致した見解が得られてはいない^{1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11) 12)}。前章では、炭化物の析出が生じにくい低炭素型のSUS304LとSUS316Lについて調べた。そこでは、両鋼とも700°C×75hの時効後の4Kでの機械的性質は、時効による炭化物の粒界析出に伴う低温での劣化が見られることと、劣化の程度は特性により差があり、平滑引張特性はその程度がわずかであり、切欠引張、シャルピー試験、破壊靱性試験の順に、時効による劣化が顕著であることを明らかにした。

炭化物析出を抑制した別のタイプの鋼が、安定化型のSUS321とSUS347であるが、これらの鋼種についての時効の影響を極低温で調べた研究報告例としては、SUS321に5%の予歪を加えたのち650°C×2hの時効をすると、77Kでのシャルピー吸収エネルギーの低下はほとんど無いとの報告と^{14) 15) 16) 17)}、SUS347の溶接部に750°C×2hの時効を施すと77Kでのシャルピー吸収エネルギーは顕著な低下を示すとの報告があり^{18) 19)}、安定化元素の効果について一致していない。また従来は、液体空気が液化天然ガス貯蔵容器を考慮した研究であったため、77K以下の検討はなされていない。したがって、Nb₃Sn生成熱処理のような長時間時効後の影響を4Kにおいて調べた研究は見あたらない。また、時効の影響が顕著になる極低温での破壊靱性試験による研究例も見あたらない。

そこで本章は、前章に続き耐時効特性に優れると予想されるオーステナイト系ステンレス鋼として、安定化元素のチタンとニオブをそれぞれ含有するSUS321とSUS347を取り上げ、4Kを中心とした極低温での破壊靱性値を含む機械的性質に及

ばすNb₂Sn生成熱処理の影響を調べ、ニオブとチタンの安定化の効果を明らかにしたものである。

4.2 実験方法

4.2.1 試験材

試験材は、市販のSUS321とSUS347の熱延板を用いた。鋼板の厚さは40mmである。表4.1に試験材の化学成分を示す。炭素量はJIS規格¹⁴⁾の0.03~0.08%内にあるが、SUS347の方が下限に近い量となっている。SUS321のチタン量は、炭素の5.1倍、SUS347のニオブ量は、10.6倍であり、それぞれ規格の5倍以上、10倍以上の要請を満

表4.1 試験材の化学成分 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Ti	N
321	0.051	0.52	1.78	0.012	0.007	9.52	18.44	--	0.26	0.025
347	0.032	0.46	1.75	0.011	0.005	9.64	19.25	0.34	--	0.042

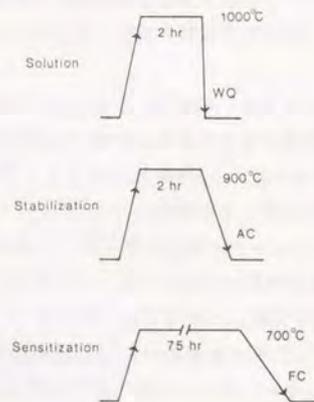


図4.1 熱処理パターン。

たしている。

この鋼板を図4.1に示す溶体化処理、安定化処理、時効処理を組み合わせ、次の4種類の熱処理材を準備した。

- ①溶体化材
- ②溶体化後時効材 (直接時効材と呼ぶ)
- ③溶体化後安定化材 (安定化材と呼ぶ)
- ④溶体化及び安定化後時効材 (安定化後時効材と呼ぶ)

ここで、溶体化処理は1,000°C×2hの加熱後、水冷の処理である。溶体化温度はチタン、ニオブによる炭素の安定化効果を考慮して、やや低温としている¹⁴⁾。安定化処理は900°C×2h加熱後、空冷である。時効処理は700°C×75hの加熱後、炉冷で、Nb₂Sn生成熱処理を模擬したものである。

実験には、溶体化材を標準として、この4種類の熱処理材を用い、時効前の安定化処理の影響もあわせて検討した。

4.2.2 引張試験

図2.2に示した平滑丸棒試験片(平行部径3mm、平行部長20mm)および切欠付丸棒試験片(平行部径4.2mm、切欠部径3mm、切欠底曲率半径0.03mm、K_t=6)を板厚1/4の位置より、圧延方向に直角に採取した。常温、77Kと4Kにて、インストロン試験機に装着されたターレットディスク形試験装置を用いて¹⁵⁾、歪速度 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験を行った。

4.2.3 シャルピー試験

4号試験片(10×10×55, 2mm Vノッチ)を¹⁵⁾、引張試験片と同方向に切り出した。273Kと77Kは50kg-m容量のシャルピー試験機を用い、4Kでは30kg-mの試験機を用いた。4Kでのシャルピー衝撃試験は、緒形らの方法に従い¹³⁾、3mm厚さの溝付発泡スチロールで試験片を筒状に包み、その筒の中へ液体ヘリウムを流して強制冷却しつつ破断する方法を採用した。予備実験にて試験片中心部の温度を測定し、液体ヘリウム注入開始後1min.以内に4Kとなることを確認した。打撃は、4Kを30s以上保持した後に行った。

4.2.4 破壊靱性試験

ASTM E813にもとづく、25mm厚さのコンパクトテンション試験片を、板厚中心部より、荷重方向を圧延方向と垂直に、亀裂進展方向を圧延方向(T-L)に採取した。試験片への予亀裂導入は、応力拡大係数を $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以下、20Hzで常温にて行った。破壊靱性試験は、4Kにてターレットディスク型装置を用いコンピューター制御除荷コンプライアンス法に依るJ_{IC}試験を行った。測定時のクロスヘッド速度は $0.5 \text{ mm}\text{s}^{-1}$ とした。J_{IC}からK_{IC}への換算は、ASTM規格に従い次式により行った。

$$K_{IC}^2 = E \times J_{IC}$$

ここでEはヤング率であり、4Kの引張試験の結果から216GPaとした。

4.2.5 組織と破面観察

試験材を4Kにてサブゼロ後、王水で腐食しマイクロ組織を光学顕微鏡にて観察した。また、抽出レプリカを用いて、透過型電子顕微鏡にて析出物の観察を行った。一方、引張試験、シャルピー試験および J_{IC} 試験後の試験片破面を、走査型電子顕微鏡にて観察した。

4.3 実験結果

4.3.1 組織

写真4.1に、SUS321とSUS347の溶体化材と直接時効材のマイクロ組織を示す。結晶粒度は、SUS321は約5、SUS347は約6である。溶体化材においては、双晶境界以外も直線的な粒界を呈しているが、直接時効材では粒界が腐食を受け易くなって丸みを帯びている。この傾向はSUS347よりSUS321に明瞭にみられる。

抽出レプリカによるSUS321のTEM観察例を写真4.2に示す。溶体化材には一部未固溶の析出物が見られた。これらは写真4.2-aに示した粗大なTiNが主であり、他



写真4.1 SUS321,347の溶体化材と直接時効材のマイクロ組織。

- a) SUS321溶体化材、b) SUS321直接時効材、
c) SUS347溶体化材、d) SUS347直接時効材

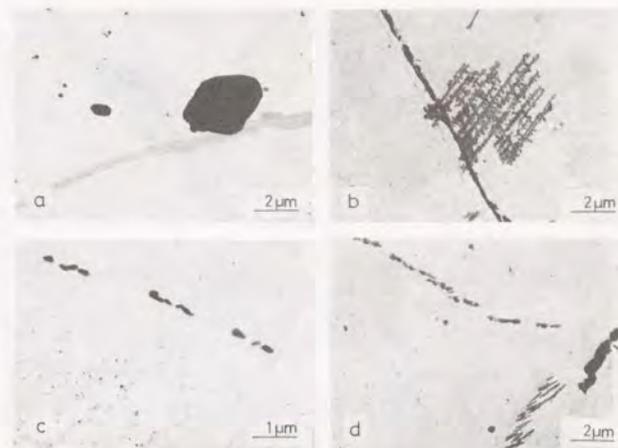


写真4.2 SUS321の抽出レプリカ写真。a) 溶体化材、b) 直接時効材、
c) 安定化材、d) 安定化後時効材

にTiSも存在していた。粒界には $0.1\mu\text{m}$ 程度の点状のクロムを主成分とする炭化物 $M_{23}C_6$ が部分的に観察された。直接時効材は、写真4.2-bに示す様なネット状または連続した点状の $M_{23}C_6$ 、さらに羽毛状の $M_{23}C_6$ が粒界に析出していた。写真4.2-cに示すが、安定化材には粒内および粒界にTi(CN)とが認められた。粒界に近い領域には析出物が少なくなっている。安定化後時効材には写真4.2-dに示すように粒界に点状、棒状の $M_{23}C_6$ と羽毛状の $M_{23}C_6$ が析出していた。

SUS347の析出物についての観察結果を写真4.3に示す。溶体化材には粒内に未固溶のNb(CN)が認められたが粒界にはほとんど析出物は認められなかった。直接時効材には、粒界に写真4.3-bにあるような羽毛状 $M_{23}C_6$ または連続した点状の $M_{23}C_6$ が見られるとともにNb(CN)も一部見られた。安定化材にはNb(CN)が粒内に認められるとともに粒界にも認められた。安定化後時効材には、写真4.3-dに示すように粒界に塊状のNb(CN)と $M_{23}C_6$ の両者が分散した状態で認められた。写真4.3-c-dに示すように、安定化材と安定化後時効材には粒界のごく近傍を除いて、微細なNb(CN)が粒内にはほぼ均一に分布していた。SUS321に比較して無析出帯の幅が狭くなっている。

4.3.2 引張特性

4Kにて測定された平滑材の応力-変位曲線には、極低温特有の断熱発熱による

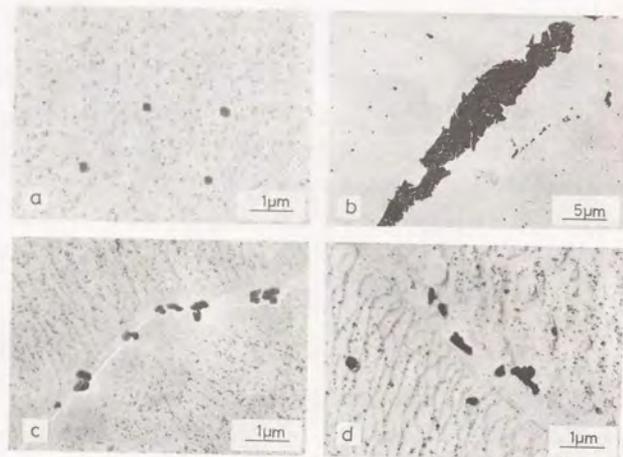


写真4.3 SUS347の抽出レプリカ写真。a) 溶体化材、b) 直接時効材、c) 安定化材、d) 安定化後時効材

セレーションが認められた。両鋼とも時効により数%程度の破断伸びの低下が4Kでみられたが、30%以上の良好な伸びを示し、応力-変位曲線の大きな変化は見られなかった。

4Kでの破面形態は、両鋼とも、溶体化材と安定化材はディンプルであるが、直接および安定化後時効材（以後時効材と総称する）ではディンプルに粒界割れが一部混合した破面形態を示した。粒界上には、前章の時効した304Lと同様に微少なディンプルが見られた。

図4.2に耐力と引張強さの温度依存性を示す。両鋼とも耐力と引張強さは、時効による低下が各温度で認められ、その傾向は引張強さにおいて明瞭であった。また安定化によっても強度の低下が観測された。

図4.3に絞りと切欠強度比（切欠材引張強さ/平滑材引張強さ）の温度依存性を示す。両鋼とも時効材は、溶体化材と安定化材と比較して、絞り、切欠強度比ともに小さくなっている。この時効による劣化の程度は、SUS347よりもSUS321の方が大きい。また安定化後時効材よりも直接時効材のほうが劣化が大きくなっている。

4.3.3 シャルビー特性

図4.4に両鋼のシャルビー吸収エネルギーの温度依存性を示す。両鋼とも熱処理

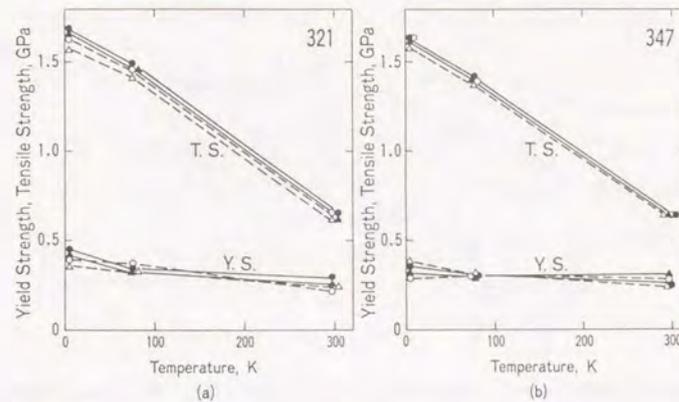


図4.2 SUS321,347の耐力と引張強さの温度依存性。●、○、▲、△はそれぞれ、溶体化材、直接時効材、安定化材、安定化後時効材のデータを表す。

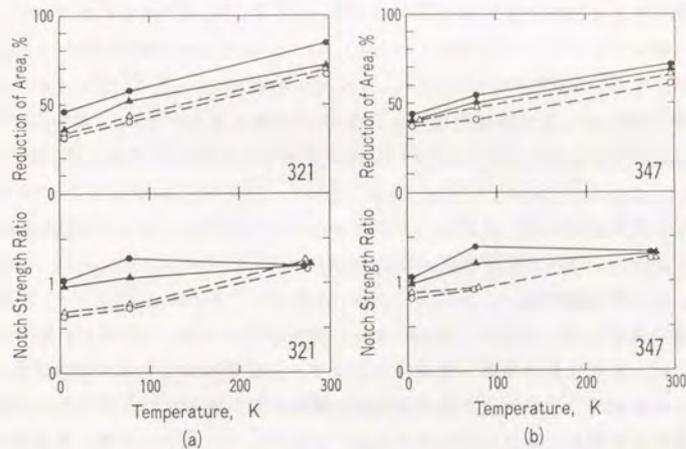


図4.3 SUS321,347の絞りと切欠強度比の温度依存性。●、○、▲、△はそれぞれ、溶体化材、直接時効材、安定化材、安定化後時効材のデータを表す。

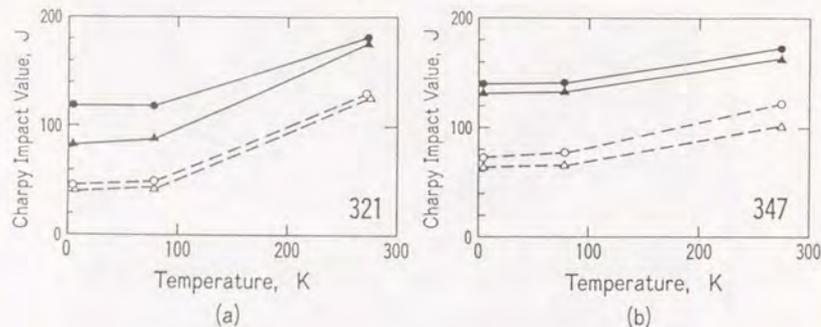


図4.4 SUS321,347のシャルピー吸収エネルギーの温度依存性。●、○、▲、△はそれぞれ、溶体化材、直接時効材、安定化材、安定化後時効材のデータを表す。

にかかわらず延性-脆性遷移は示さない。温度の低下にともない吸収エネルギーは、緩やかに減少するが、77Kと4Kのシャルピー吸収エネルギーの差は小さい。両鋼ともシャルピー吸収エネルギーは、安定化後時効材が最も低く、直接時効材、安定化材そして溶体化材の順に高くなっている。SUS321は、時効により4Kのシャルピー吸収エネルギーが溶体化材の118Jから46J、安定化材の84Jから41Jへと1/2以下に低下する。SUS347の安定化材のシャルピー吸収エネルギーは溶体化材と比較して約10J低いが、この差は温度によらない。4Kのシャルピー吸収エネルギーは時効により溶体化材の140Jから73J、安定化材の122Jから67Jへと約1/2に低下している。

溶体化材と安定化材の破面は、全温度でディンプルを呈したが、時効材は77Kと4Kではディンプルと粒界破面が混在していた。

4.3.4 破壊靱性値

4Kでの荷重-変位曲線を、図4.5に示す。図中の①~④は、それぞれ、溶体化材、安定化材、安定化後時効材、直接時効材のデータを意味している。引張試験と同様に、不連続的な荷重降下が観察される。図4.5中の矢印は、コンプライアンスから亀裂の進展開始が認められた点である。したがってこの矢印以前の荷重低下は亀裂鈍化に伴うセレーションであり、それ以後は亀裂進展によりリガメントが減少したための荷重低下である。両鋼とも時効により、荷重-変位曲線における最大荷重の低下がみられる。また、SUS321は時効により、亀裂進展に伴う荷重の低下が顕著に認められ、亀裂進展に対する抵抗が低いことを示している。 両鋼の

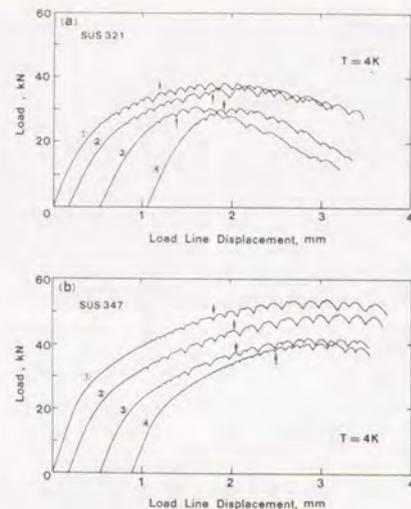


図4.5 SUS321,347の4Kでの破壊靱性試験における荷重-荷重線変位曲線。

①、②、③、④はそれぞれ溶体化材、安定化材、安定化後時効材、直接時効材のデータである。図中の矢印は亀裂の進展開始点を表す。

4Kで得られたJ- Δ a曲線の例を図4.6に示す。SUS321は時効により、 J_{IC} が溶体化材の142kN/m($K_{IC} = 175\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)から63kN/m($117\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)、安定化材の169kN/m($191\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)から66kN/m($119\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)へと大きく減少している。SUS347も時効により、 J_{IC} は、溶体化材の343kN/m($272\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)から200kN/m($208\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)、安定化材の289kN/m($250\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)から216kN/m($216\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)と減少する。4Kでの K_{IC} は、SUS347のほうがSUS321よりも高い値を示し、時効による K_{IC} の低下量も、SUS347がSUS321より小さくなっている。また、両鋼とも最も低い K_{IC} を示したのは直接時効材で、安定化後時効材、安定化材そして溶体化材の順に高くなる。写真4.4~4.5に、4Kでの J_{IC} 試験片の破面の走査電子顕微鏡写真を示す。各写真の下部は予疲労亀裂部であり、亀裂は下から上に進展している。写真4.4に示すように、SUS321の溶体化材と安定化材はディンプルを示すが、大きなディンプルの底にはTINと推定される立方体状の介在物が認められる。時効材は安定化処理の有無にかかわらずほとんど全面に粒界割れを生じている。一方、写真4.5に示すようにSUS347は、溶体化材と安定化材はSUS321と同様な破面を示すが、直接時効材ではSUS321と異な

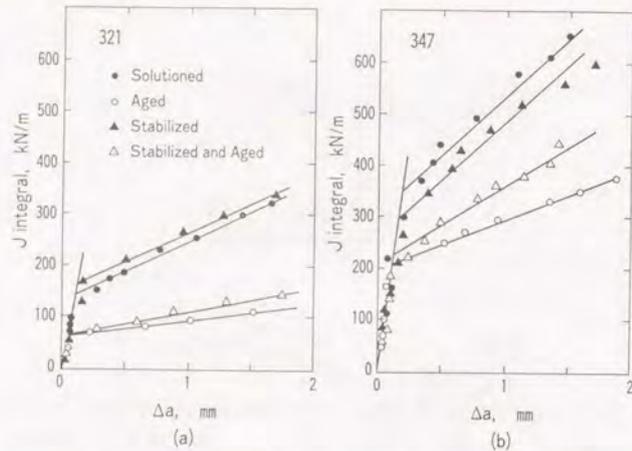


図4.6 SUS321, 347の4KでのJ- Δa 線図。●、○、▲、△はそれぞれ、溶体化材、直接時効材、安定化材、安定化後時効材のデータを表す。

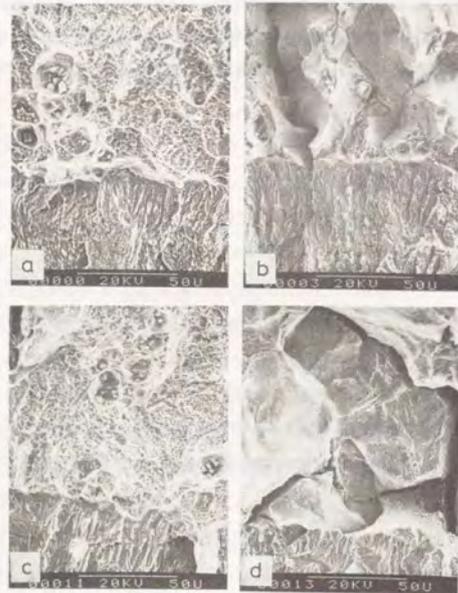


写真4.4 SUS321の4Kでの破壊靱性試験片の破面。a) 溶体化材、b) 直接時効材、c) 安定化材、d) 安定化後時効材

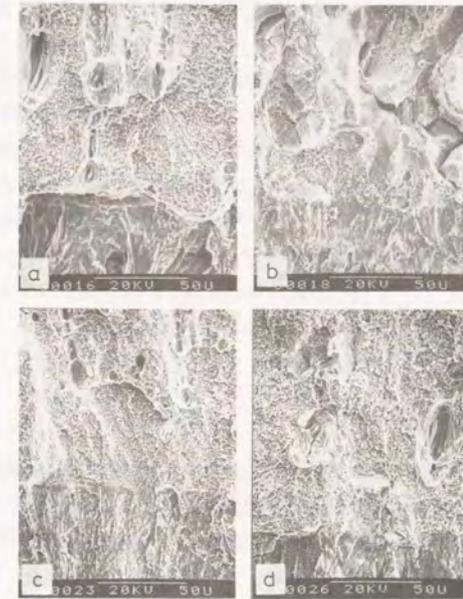


写真4.5 SUS347の4Kでの破壊靱性試験片の破面。a) 溶体化材、b) 直接時効材、c) 安定化材、d) 安定化後時効材

り粒界割れが全面ではなく約60%であるとともに、安定化後時効材は粒界割れではなくディンプル破面を示す。

4.4 考察

4.4.1 時効による析出物

チタンおよびニオブは安定化処理により固溶炭素をTiC、NbCとして固定するため炭素固溶量を低下させる。添加チタンとニオブが全てMC炭化物を形成すると仮定すると、チタン、ニオブと炭素の原子量がそれぞれ47.9, 92.9, 12であるので、チタンおよびニオブは炭素にたいしてそれぞれ、 $48/12=4$ 倍、 $93/12=7.7$ 倍の重量を必要とする。実際には、一部が固溶するため、それぞれ5倍、10倍の量が必要とされている¹⁴⁾。試験材のチタン、ニオブと炭素の重量比はSUS321ではTi/C=5.1、SUS347ではNb/C=10.6であり、固溶炭素のほとんどがMC炭化物として固定されると予想されたが、写真4.2~4.3に示したように安定化後の時効により $M_{23}C_6$ が粒界

に析出している。すなわち、炭素が完全に固定されていないことを示している。

この理由として、SUS321では、溶体化材においても立方体状のTiNの存在が認められていることからチタンが窒素により消費されて有効なチタン量が減少したためと考えられる。表4.1から知れるように窒素（原子量14）を完全に固定するには $(42.9/14) \times 0.025 = 0.077\%$ のチタンが必要である。したがって、炭素固定に有効なチタン量は0.183%となり、Ti/Cは3.6となり、5以下に低下する。このため固溶炭素の完全な固定が不可能となり、0.015%程度の固溶炭素が残ったと推定された。

一方、SUS347においては明瞭な窒化物は認められていないが、Nb(CN)として窒素が炭素に置換する。耐食性の観点からBinderらは、18Cr-(10~12.5)Ni鋼にたいし650°C×24hの時効における粒界炭窒化物の析出抑制に必要なニオブ量を、炭素と窒素量から次式のように報告している¹⁸³⁾。

$$\text{Nb} = 0.093 + 7.7(\text{C} - 0.013) + 6.6(\text{N} - 0.022)$$

時効温度が本研究の700°Cとは異なるが、仮に上式に従うと、試験材のSUS347では実際のニオブ量の0.34%より多い0.37%が必要となる。このことから、窒素が炭素と置換するためニオブが不足し、炭素を完全には安定化できず、0.003%程度の固溶炭素が残ったと考えられる。したがって、炭素量だけを考慮してチタン、ニオブ添加量を規定した本実験でのSUS321とSUS347にあっては M_{23}C_6 の粒界析出を抑制できなかったと考えられる。

4.4.2 時効による4Kでの機械的性質の変化

4.4.2.1 引張特性

両鋼の引張強さは、時効により低下したが、第3章にすでにSUS304Lと316Lにおいて同様な傾向を観察し、固溶炭素量の減少がその原因であると報告している。

SUS321とSUS347においては窒化物あるいは炭窒化物析出による固溶窒素量の減少も引張強さの低下の原因と考えられる。

一方、耐力に及ぼす時効の影響は、明瞭ではなかった。高橋らの報告には¹¹⁾、SUS304系鋼の4Kでの耐力は固溶炭素と窒素量の和が0.1%以下であるとマルテンサイト変態の影響と推定される異常が見られる。したがって、SUS304系鋼にチタンまたはニオブを添加したSUS321とSUS347の耐力は、マルテンサイト変態による耐力低下と¹⁸⁴⁾、析出硬化の影響が重なったため、時効の影響が検知できなかったと考えられる。

時効による絞りの劣化をSUS321とSUS347と比較すると、劣化はSUS347の方が小さい。写真4.2~4.3に示したようにSUS347時効材では微細な析出物が均一に分布しているのに対して、SUS321時効材ではSUS347より粗大な析出物TiNが粒内に存在

している。また、粒界析出物はSUS347では不連続的に分布しているが、SUS321ではほぼ連続して分布し、粒界脆化が大きくなっている。この分布状況の差が絞りの劣化の差に反映されたものと考えられる。

4.4.2.2 靱性値

シャルピー吸収エネルギーに及ぼす時効の影響は4Kの切欠強度比と似た結果が得られているが、常温の切欠強度比は時効による変化がないのに対してシャルピー吸収エネルギーは明瞭な劣化を示す。すでに第3章にて述べたように、切欠強度比では破断直前の、すなわち、急速亀裂伝播直前の最大荷重を測定するが、シャルピー吸収エネルギーは亀裂の発生と伝播に必要なエネルギーの和を測定するという差がある。これから、伝播と発生エネルギーを比較して、時効による亀裂伝播のエネルギー低下が亀裂発生よりも大きいと考えるとシャルピー吸収エネルギーと切欠強度比の時効依存性の差を定性的に説明できる。

SUS321が、SUS347と比較して、時効によるシャルピー吸収エネルギーの劣化が大きいのは、炭窒化物が粒界に連続的に析出するため、応力集中によるボイドからの亀裂発生がより容易であったことが原因と推定される。

一方、 J_{IC} 試験は亀裂の存在する場合に、静的な三軸応力のもとで亀裂の伝播を測定するため、シャルピー吸収エネルギーと J_{IC} に及ぼす時効の影響は異なると考えられる。 J_{IC} 試験片の亀裂先端では、シャルピー試験片より応力の三軸度が高く塑性変形が拘束されて分離形破断を生じ易くなる。このため、写真4.2~4.3に示すように時効材では、ボイド発生の核となり易い析出物が分布した粒界に沿った破断が優先すると予想された。

SUS321の時効材では、予想どおりに全面粒界破面を呈した。しかし、SUS347の安定化後時効材では、粒界析出物がSUS304Lや316Lの時効材と同様に存在するにもかかわらず、粒内延性破壊を示すディンプルを呈し、 K_{IC} も200MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上と高い値を示した。また直接時効材でもSUS347はSUS321に比較して粒界破面率が大幅に減少している。SUS347の安定化材には写真4.3-cに示したようにNb(CN)が粒界析出するが、破面は写真4.5-cのように粒界破壊ではなく、粒内ディンプルである。これらのことは、時効による粒界析出物がボイド発生の核として作用するには、析出物の存在による応力集中以外に、さらに必要な条件が存在することを暗示している。SUS347の粒界析出物の形態・分布状態は、第3章で示したSUS304L、316Lと M_{23}C_6 が塊状・分散的であると言う点で一致している。したがって、析出物の影響については、応力集中以外にその析出物が微小ボイドの起点として作用し、そのボイドが亀裂発生に到る可能性を考える必要がある。延性破壊であるので、応力集中による析出物の破壊またはマトリックスとの相界面の剥離が微小ボイド

を発生し、微小ボイドの成長合体が亀裂進展に到ると考えると、微小ボイドの発生には析出物が関係するが、成長にはその近傍の塑性変形も関係する。安定化したSUS347には、SUS304L,316Lとは異なり、時効後も粒界の $M_{23}C_6$ が少なく粒界および粒内にNb(CN)が存在し、粒界破壊が抑制されている。したがって、 $M_{23}C_6$ と比較して、Nb(CN)は微小ボイドの起点になり難いと考えられる。もし、微小ボイドの発生があっても、Nb(CN)によるマトリックスの析出硬化によりボイド成長に対する抵抗が高くなると推定される。ただし、準安定オーステナイト鋼の本試験材ではマルテンサイト変態による影響があるためNb(CN)の効果の程度は不明である。

一方、SUS321は、SUS347に比較して安定化後も固溶炭素が多いため粒界にほぼ連続的に $M_{23}C_6$ を析出し粒界脆化が著しいことと、無析出帯が広い粒界近傍での析出硬化が小さいことから粒界でのボイド発生と成長が容易であり、全面的な粒界破壊に到ったと考えられた。

以上から、少量の分散した粒界析出物が存在しても、析出物の種類を制御すると4Kにおける粒界破壊を抑制し破壊靱性値の劣化を低く抑制できることが判明した。このためにはニオブ炭窒化物を $M_{23}C_6$ に先立ち析出させることが有効であると言えよう。また、均一分布した微細析出物による粒界近傍の強化も有効であると推定されたが、マルテンサイト変態のため明確にならなかった。

4.5 結 言

SUS321と347を700°C×75hの時効処理後、低温特に4Kでの機械的性質を調べた結果、以下の事が判明した。

- 1) 両鋼とも安定化元素を含有する鋼であるが、900°Cの安定化処理の有無にかかわらず時効により、微細炭窒化物Ti(CN)またはNb(CN)とともに、クロムを主体とする炭化物($M_{23}C_6$)が粒界に析出する。これは、窒化物・炭窒化物の析出により、炭素固定に有効な固溶チタンあるいはニオブが減少して不足したためと考えられた。また、SUS321では、 $M_{23}C_6$ は粒界上に連続して析出したが、SUS347では粒界に離散的に析出した。
- 2) 安定化処理によって、SUS321はTi(CN)を粒内に析出し、SUS347はNb(CN)を粒内に析出する。この粒内析出物は、粒界近傍では少なくなるが、SUS321がその傾向が顕著であった。
- 3) 両鋼とも4Kでの機械的特性は、時効により劣化する。劣化の現れ方は、特性値により異なるが、平滑引張特性では小さく、切欠引張、シャルピー特性の順に大きくなり、破壊靱性値はさらに顕著な劣化を示した。

- 4) 4Kでの時効材の機械的性質をSUS321とSUS347と比較すると、SUS321のほうがSUS347より時効による特性劣化の程度が顕著であった。これは粒界における析出物の形態・分布状態とその種類に関係していると考えられる。SUS321の時効材は、粒界にほぼ連続して $M_{23}C_6$ を析出しボイドの起点になりやすいため、粒界脆化が大きく機械的特性の劣化が顕著であった。SUS347の時効材の特性劣化が小幅にとどまったのは、析出したNb(CN)がボイドの発生核になりにくく粒界破壊に到らなかったためと考えられた。

第 5 章 時効したオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での 機械的性質に及ぼすニッケルの影響

5.1 緒 言

溶体化されたオーステナイト系ステンレス鋼は極低温にて優れた強度・靱性バランスを有し、極低温用構造材料として用いられている。したがって、NbTiを中心とする超伝導マグネットの構造材料として多用されている。しかし、Nb₃Snを用いた超伝導マグネットにおいては構造材料もNb₃Sn生成熱処理を受け、溶体化状態でなくなる場合がある。Nb₃Snは、650~750°C×50~200hの時効処理によりスズをニオブフィラメントに拡散反応させて析出させるため、オーステナイト系ステンレス鋼にとっては鋭敏化処理を受けることに相当する。この時効の影響について、第3章ではSUS304Lと316Lの低炭素含有鋼の場合について調査し、次のような結果を得ている。両鋼とも700°C×75hの時効により粒界にM₂₃C₆が析出し、4Kの機械的特性は劣化するが、その程度は平滑引張特性、切欠引張特性、シャルピー衝撃特性、破壊靱性値の順に顕著となってくる。特に破壊靱性値の低下は粒界破壊と結び付くこと、その原因が、クロムを主成分とするM₂₃C₆の粒界析出とクロム欠乏層の加工誘起変態による耐力低下が関係している可能性を指摘した。さらに第4章では、安定化元素のチタンとニオブを含むSUS321と347について調査し、SUS347のニオブ含有鋼の場合には、安定化処理により粒界にNb(CN)が析出するが、粒界破壊を近傍がNb(CN)の析出により補強され、粒界破壊が抑制される可能性を示した。

これらの結果より、時効による粒界近傍での強度低下を防止できれば、粒界破壊の抑制または低温靱性の劣下低減が可能と予想された。この観点から、18-8ステンレス鋼にたいし、オーステナイトをより安定化させると粒界近傍の加工誘起変態による変形応力低下を防止して、時効後の極低温での靱性改善が図れる可能性があると予想される。しかし、この観点からの研究報告例は見あたらない。そこで、本章ではオーステナイト安定化元素として代表的なニッケルを選び、700°C×75hの時効を施したオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での機械的性質に及ぼすニッケル量、すなわちオーステナイトの安定度の影響を調査し、時効材の特性改善のための検討を行った結果を述べる。

表5.1 試験材の化学成分 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	M ₄₃₀ [K]*
N1	0.021	0.110	0.47	0.003	0.0014	17.69	10.02	258
N2	0.017	0.093	0.49	0.003	0.0014	18.12	12.60	177
N3	0.021	0.098	0.48	0.003	0.0009	18.04	15.03	108
N4	0.020	0.098	0.49	0.003	0.0010	17.34	20.35	-37
N5	0.021	0.110	0.48	0.003	0.0009	18.07	25.11	-185
N6	0.020	0.120	0.48	0.003	0.0010	18.11	30.16	-332

Note:

* $M_{430} = 824 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 29.6Ni - 13.7Cr - 1.42(GSNO - 8.0)$ (168)
where GSNO stands for a grain size number.

5.2 実験方法

5.2.1 試験材

表5.1に、本研究に用いた試験材の化学成分を示す。

試験材は、0.02C-18Cr鋼を基本として、ニッケル量を10~30%の範囲で変化させた6種類の鋼である。また、表5.1にオーステナイトの安定度としてM₄₃₀(30%の歪を与えた時に50%のマルテンサイトを生ぜしめる温度)を野原らの報告により計算した値を(負の場合もそのままの値で)示している(164)。以後、表5.1に従い、N1~N6の記号にて試験材を区別することにする。試験材は、それぞれ20kgを真空溶製し、熱間鍛造で80mm厚さの鋼片とした後、1000~1200℃の温度にて熱間圧延により26mm厚さの鋼板に仕上げた。その後、1050℃×1h→水冷の溶体化処理を施し、各鋼板とも半分はさらに、Nb₅Sn生成熱処理を模擬した700℃×75h→炉冷の時効処理を施した。この溶体化材と時効材の両者について実験を行った。

5.2.2 引張試験

引張試験片は、圧延方向と垂直(T方向)に切りだし、図2.2に示した平行部の直径3mm、長さ20mmの丸棒試験片と板厚1mmで平行部の幅が4mmで長さが16mmの板状試験片を用いた。歪速度は $8 \times 10^{-4} s^{-1}$ にて、室温(300K)、液体窒素温度(77K)および液体ヘリウム温度(4K)にて実施した。低温での引張試験は、インストロン型試験機に装着された極低温用ターレットディスク型試験装置を用いた(163)、77Kは液体窒素中で、4Kは液体ヘリウム中で実施した。

5.2.3 破壊靱性試験

破壊靱性試験片として、25mm厚さのコンパクトテンション試験片をASTM E813に従って採用した(128)。試験片の方向は、荷重方向が圧延と垂直、亀裂進展方向が圧延と平行になる方向(TL)に切り出した。疲労予亀裂は室温にて、応力

比が0.1で、応力拡大係数幅(ΔK_I)が $30 MPa\sqrt{m}$ 以下の条件で導入した。破壊靱性値としてはJ_{IC}を測定することとし、計算機制御による除荷コンプライアンス法を用いた(126)。測定温度は4Kであり、第2章で詳述した荷重容量100kNの破壊靱性試験用のターレットディスク型試験装置を用いた。コンプライアンスから亀裂長さの計算はASTM E813に基づいて行った。ヤング率の値は引張試験結果から206 GPaを採用した。またJ_{IC}からK_{IC}への換算は次式により計算した。ここでEはヤング率である。

$$K_{IC}^2 = E \times J_{IC}$$

5.2.4 組織観察

各試験材の溶体化材と時効材の両者を4Kに冷却後、マイクロ組織観察を行った。また、カーボン抽出レプリカを透過型電子顕微鏡にて観察し、時効による析出物の種類、形状、分布を調査を行った。板状引張試験片を4Kで一定量(8%)の変形後、薄膜作成して透過型電子顕微鏡による変形と変態挙動の観察も行った。破壊靱性試験片は4Kでの試験後に、走査型電子顕微鏡による破面観察を行った。また、4K破面の比透磁率を永久磁石との引力を標準試料と比較する形式の簡易透磁率計にて測定した。

5.3 実験結果

5.3.1 時効による組織変化と析出物

写真5.1に、N1鋼からN6鋼の時効材のマイクロ組織を示す。オーステナイト粒度は4~5である。溶体化材に比べて、時効材は粒界がやや丸みを帯び腐食され易くなっている。4Kに約1~2分間冷却するとN1鋼とN2鋼は部分的に α' マルテンサイトを生じるが、他の鋼はオーステナイトのままで、マルテンサイトは生じなかった。

溶体化材は、抽出レプリカによる析出物の透過電顕観察によると、粒内に微細な未固溶析出物がわずかに見られたのみであり、時効処理前には固溶状態にあることが確認された。時効材については、N1, N3, N5鋼の観察結果を写真5.2に示す。各鋼とも細粒状、薄片状の析出物が、粒界に沿って断続的に分布している。粒内には溶体化材と同様にほとんど析出物が見られなかった。析出物の量はN1鋼からN6鋼へとニッケル量の増加するにしたがって増加する傾向が見られたが、写真5.2からも、この傾向はうかがわれる。制限視野電子線回折と抽出残査のX線回折の結果から、析出物はすべてクロムを主体とするM₂₃C₆炭化物であった。これは従来からの報告と一致している(165)(166)。また、表5.2に示すように、抽出残査の化学分析から、炭化物はクロムを主体とする(Cr₁₈Fe₄)C₆と確認された。窒化物に

については抽出レプリカ観察および抽出残渣の分析でもほとんど検出されなかった。

表5.2 抽出残渣の化学成分 (mass%)

Steel	Fe	Mn	Cr	N
N1	0.029	0.002	0.128	Tr
N2	0.014	0.002	0.069	Tr
N3	0.022	0.003	0.105	Tr
N4	0.023	0.006	0.108	Tr
N5	0.025	0.006	0.124	Tr
N6	0.029	0.006	0.168	Tr

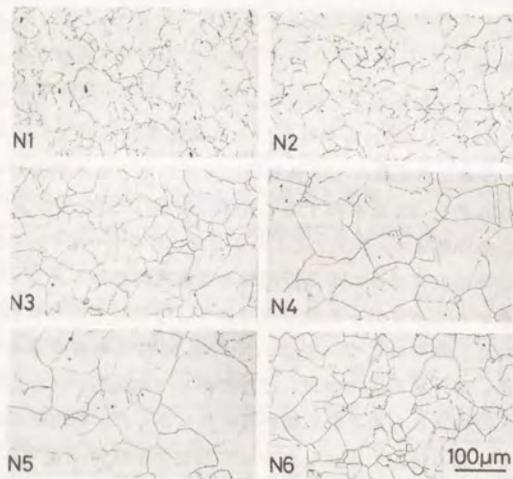


写真5.1 試験材の時効後のマイクロ組織。



写真5.2 N1、N3、N5鋼の時効後の抽出レプリカ写真。

5.3.2 時効による機械的性質の変化

5.3.2.1 引張特性

図5.1に、時効したN1鋼、N3鋼とN5鋼の4Kにおける荷重-変位曲線を示す。全ての鋼について極低温特有の多重降伏現象（セレーション）が生じている。セレーション開始歪についてみると、ニッケル含有量が多い鋼ほど開始歪が大きくなっている。77Kと300Kでは、セレーションは観察されていない。荷重-変位曲線の形には、時効材と溶体化材の差は明瞭には見られないが、ニッケル量の影響は観察される。N1鋼はオーステナイトが不安定なため加工硬化率が大きくなっている。N5鋼では荷重-変位曲線の包絡線が、安定オーステナイトの様相を呈した放物線

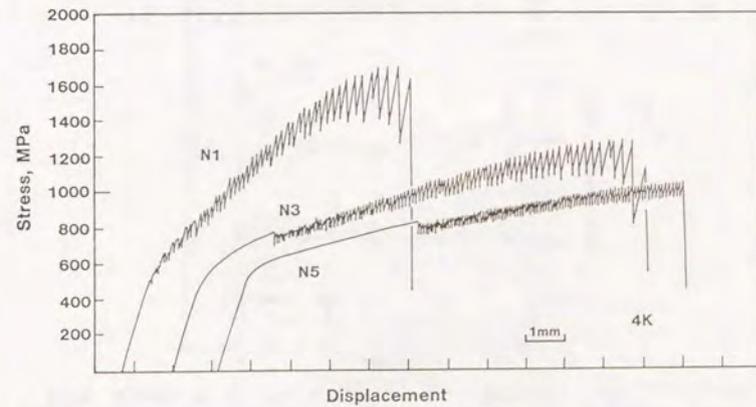


図5.1 4Kでの引張試験におけるN1、N3、N5鋼の荷重-変位曲線。

状となって加工硬化が小さい。N3鋼はその中間と言える。

破断面の走査電顕観察によると、溶体化材はディンプル破面であり、時効材はディンプル破面と粒界延性破面の混合であった。

図5.2に各温度での耐力をニッケル量にたいして整理した結果を示す。300Kでは溶体化材と時効材の差は小さく、かつ耐力のニッケル量依存性はほとんど見られない。77Kと4Kでは溶体化材と時効材に差が見られた。77Kと4Kの溶体化材においてはニッケル量が10%から12.5%に増加すると耐力が低下するがさらにニッケル量が増すと耐力は増大する。25%Niで最大値に達した後、30%Niではやや低下するが大きな変化はない。77Kおよび4Kの時効材については、ニッケル量が10%から15%に増加すると耐力が低下する傾向が明瞭に見られた。15%NiのN3鋼での耐力が最小となり、溶体化材の耐力より低くなっている。ニッケル量が20%以上では溶体化材と同様な傾向を示した。

図5.3に各温度での引張強さのニッケル量依存性を示す。各温度とも溶体化材と時効材の差がほとんど見られない。300Kでの引張強さは、15%以下のニッケル量依存性が大きく、ニッケル量とともに低下している。15%以上では、ニッケル量依存性はほとんどなく、引張強さはほぼ一定となっている。77Kと4Kでは、ニッケル量の増加にしたがい引張強さの減少する傾向が明瞭になっている。15%以下のニッケル量依存性は300Kの場合と同様に大きい。この範囲では、時効材が溶体化材よりもやや低い引張強さを示している。

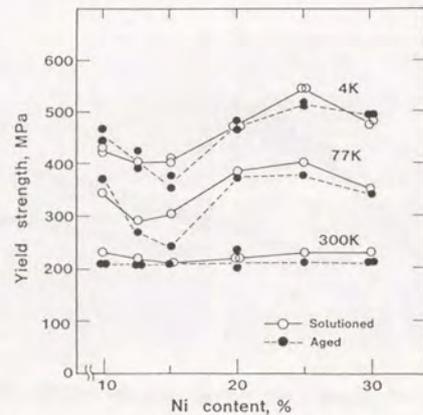


図5.2 試験材の4K,77K,300Kでの耐力のニッケル量依存性。○、●はそれぞれ溶体化材と時効材のデータを表す。

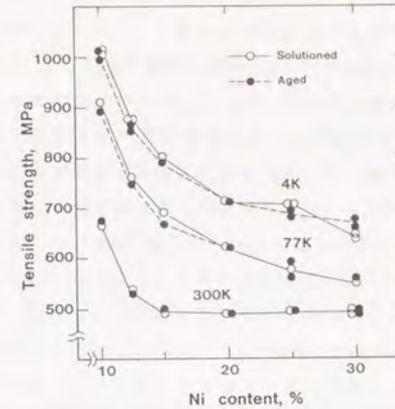


図5.3 試験材の4K,77K,300Kでの引張強さのニッケル量依存性。○、●はそれぞれ溶体化材と時効材のデータを表す。

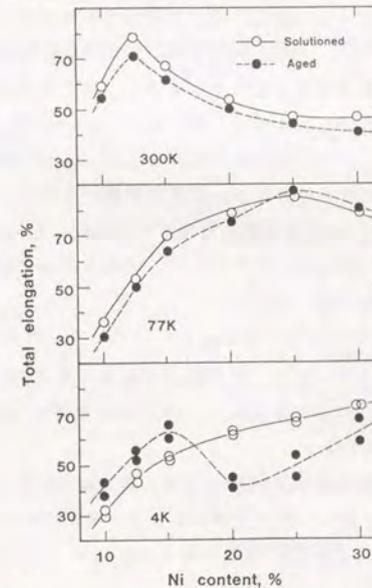


図5.4 試験材の4K,77K,300Kでの伸びのニッケル量依存性。○、●はそれぞれ溶体化材と時効材のデータを表す。

全伸び（以下伸びと略す）をニッケル量に対してプロットした結果を図5.4に示す。伸びのニッケル量依存性は試験温度により異なっている。300Kでは溶体化材と時効材は同じ傾向を示し、時効材が約5%低い程度である。12.5%NiのN2鋼が最大の伸び（溶体化材78%、時効材71%）を示し、ニッケル量が増すと伸びが減少する。77Kでは、300Kの場合と同様に、溶体化材に比べて時効材がわずかに低い伸びを示す。しかし、最大伸びを示すニッケル量が25%と温度の低下とともに高ニッケル側に移行し、最大値も（溶体化材85%、時効材88%）と高くなっている。このため15%Ni以上では77Kの方が300Kよりも伸びが増加している。4Kでの伸びは、溶体化材と時効材でニッケル量依存性が異なる。溶体化材はニッケル量とともに伸びは増加し、30%以下の範囲では最大値を示さない。一方、時効材は15%Niにて極大値を、20%Niにて極小値を示す。15%Ni以下では時効材の方が約10%高い伸びを示し、20%以上では逆に溶体化材にほうが高い伸びを示している。

5.3.2.2 破壊靱性値

溶体化材の破壊靱性試験において、N1鋼とN2鋼以外の高Ni鋼はJ- Δ a曲線の鈍化直線からR曲線への明瞭な移行が、600kJ/m² ($K_{IC} = 350\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) 以下のJ積分の範囲では確認できなかった。図5.5に4Kにて測定された時効材（N1,N3,N5鋼）の荷重-変位曲線の例を示す。N1鋼とN5鋼では、断続的な荷重低下が観察された。図5.5中の矢印より右では亀裂進展が観察されるので、荷重低下はこれに伴うポップインであり左側では亀裂鈍化に起因するセレーションと考えられる。N3鋼は、図5.5から知れるようにポップインが発生しにくく、3mm以上の荷重線変位の後に、小さなポップインが見られたのみである。荷重は単調に増加し、クリップゲージ型変位計の測定限界の4.5mmの荷重線変位を加えても亀裂は0.3mm程度しか進展せず、R曲線を確定できなかった。したがって、N3鋼は溶体化材と同様に破壊靱性値を求めることは不可能であった。

図5.6に破壊靱性値の K_{IC} をニッケル量に対してプロットした結果を示す。図5.6中のニッケル量が9.5%のデータは、第3章にて報告されたSUS304Lの結果を引用したものである。N1鋼とN2鋼の結果から、時効材は溶体化材に比べて K_{IC} が大幅に低下していることが知れる。

時効材の K_{IC} はニッケル量とともに増加するが、約15%Niを境として、ニッケル量依存性に差がみられる。低ニッケル側ではニッケル量依存性が大きく1%のニッケル量増加に対して約30MPa $\sqrt{\text{m}}$ の K_{IC} の増加がある。高ニッケル側では増加率はその約1/10である。

N1, N3, N5鋼の溶体化材と時効材の破壊靱性試験片の、走査電顕による破面観察結果を写真5.3に示す。写真左側は溶体化材、右側は時効材の破面である。溶

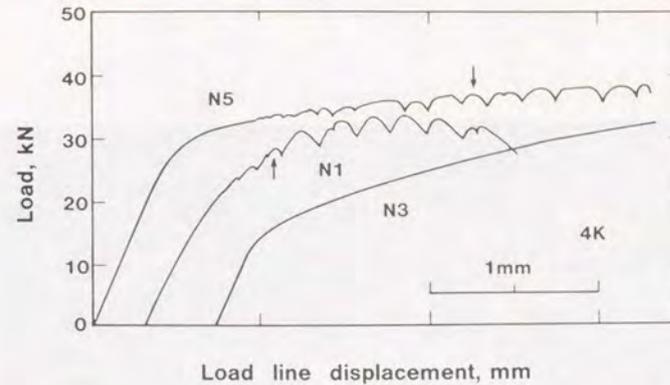


図5.5 4Kでの破壊靱性試験におけるN1,N3,N5鋼の荷重-荷重線変位曲線。図中の矢印は亀裂進展開始を示す。

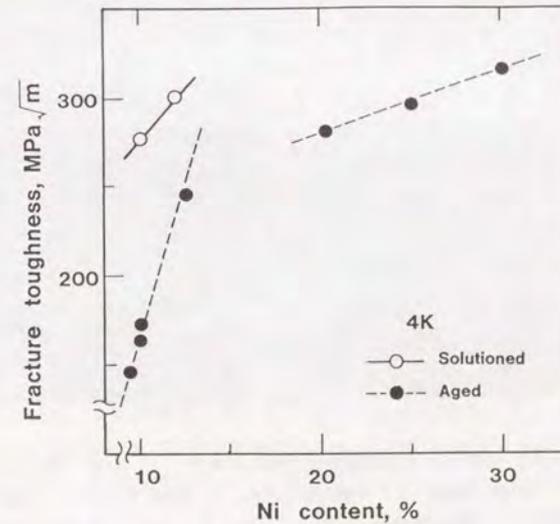


図5.6 試験材の4Kでの K_{IC} のニッケル量依存性。○、●はそれぞれ溶体化材と時効材のデータを表す。

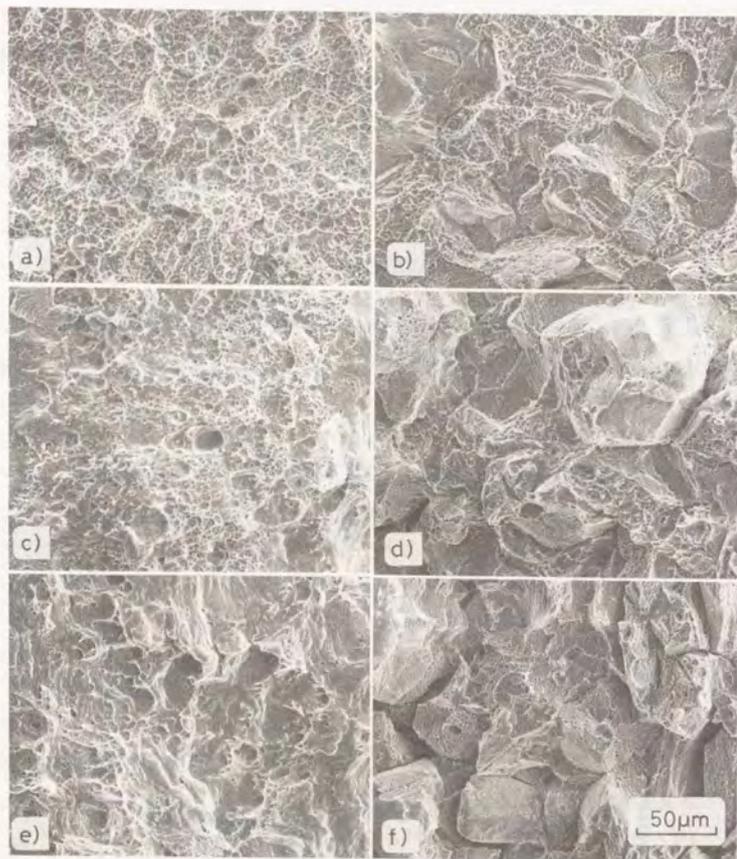


写真5.3 N1, N3, N5鋼の4Kでの破壊靱性試験片の破面。a) N1鋼 溶体化材、b) N1鋼 時効材、c) N3鋼 溶体化材、d) N3鋼 時効材 e)、N5鋼 溶体化材、f) N5鋼 時効材

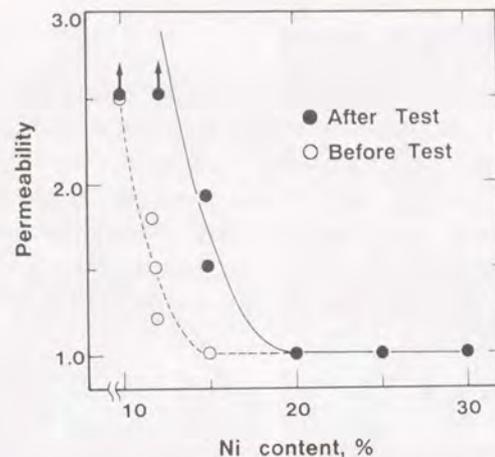


図5.7 4Kでの破壊靱性試験片破面の比透磁率。図中、矢印は比透磁率が2.5より大きいことを示し、また○は4K冷却後試験前の比透磁率を示す。

体化材は全て粒内延性破断を示すディンプル破面であるのに対し、時効材の破面は全ての鋼で粒界延性破面が観察された。粒界上には、溶体化材のものに比べると微小なディンプルが観察される。また、N1, N3, N5鋼の順にニッケル量が増すにしたがって粒内ディンプル破面が減少し、粒界に沿う2次亀裂が顕著になってくる傾向がみられた。

4Kでの試験材の破面での比透磁率 μ の測定値を、ニッケル量について整理した結果を図5.7に示す。4K冷却後試験前の比透磁率も併せて示すが、N1鋼で約2.5、N2鋼で約1.5、N3~N6鋼で1.01以下であった。溶体化材と時効材は ± 0.005 のばらつきでほぼ同じ比透磁率 μ を示し、明瞭な差は見られなかった。試験後はニッケル量が10%~12.5%では比透磁率は測定限界の2.5以上であるが、ニッケル量の増加にとまぬ比透磁率は減少し、20%以上のニッケル量では1.01と一定値を示した。したがって、N1, N2鋼は4K冷却により α' マルテンサイトを含まれていたが破壊靱性試験中にさらに α' マルテンサイトが誘起されたこと、15%NiのN3鋼では試験中にのみ α' マルテンサイトが誘起されたと言える。

5.4 考 察

5.4.1 時効の影響

700°C×75hの時効により各試験材ともクロムを主体とする炭化物 $M_{23}C_6$ が粒界に析出している。ニッケル量が10~30%の範囲では $M_{23}C_6$ 以外の析出物は認められない。すなわち、時効による機械的性質の変化は $M_{23}C_6$ の粒界析出に起因していると考えられる。析出にともなう現象としては、まず第1に、析出炭化物によりマトリックスの強度低下に加えて粒界析出物の周囲に応力集中が起こり易くなることが挙げられる。第2に、粒界に沿うクロム欠乏層が生じてオーステナイトが不安定となることが考えられる。この点についてはニッケルの影響と関連するので次項で論じることとする。

変形とともに粒界に歪が蓄積されるが、粒界に析出物が存在すると母相との界面にも歪が集中するはずである。この点に関して、小倉は、時効したNiCr鋼の亀裂先端領域の電顕観察で、塑性変形が著しい領域内の粒界およびフェライト-炭化物界面には斑状の歪模様とそれに結び付いた転位を観察している¹⁶⁷⁾。また、この歪模様は亀裂が進展すると観察されないとしている。本実験では、亀裂を含んだ時効材の電顕用薄膜作成が困難であったため確認できなかったが、同様なことが成り立っていると考えられる。したがって、亀裂先端では粒界炭化物 $M_{23}C_6$ の界面への歪集中がおこり、このため粒界での微小ボイド発生の促進につながったと考えられる。すなわち、4Kの K_{IC} が時効により低下する理由は、粒界の $M_{23}C_6$ が歪の集中をまねき、応力の3軸度の高い破壊靱性試験ではボイドの発生を容易にするためと考えられる。ただし、各鋼とも図5.4に示したように、4Kでも延性が高いため、脆性的な粒界破面ではなく写真5.3に示したようなボイドの成長合体による粒界延性破面を呈する。

5.4.2 ニッケルの影響

5.4.2.1 変態への影響

図5.2~5.4, 5.6機械的性質のニッケル量依存性を示したが、15%を境として依存性に差がみられた。

表5.1にオーステナイトの安定度の尺度としてとして、 M_{23} を示している。星野らはオーステナイト系ステンレス鋼の繰り返し変形中に α' マルテンサイトが生じる上限は、 $M_{23}+70K$ であると報告している¹⁶⁸⁾。星野らに従うと、N4鋼は4Kで α' マルテンサイトを誘起することになるが、単純引張変形と繰り返し変形では差があると考えられることと比透磁率 μ の測定結果の図5.7も合わせて考慮すると、15%Ni以下のN1,N2,N3鋼は α' マルテンサイトが4Kでの引張試験、破壊靱性試験により誘起されるが、20%Ni以上のN4,N5,N6鋼は α' マルテンサイトは誘起され

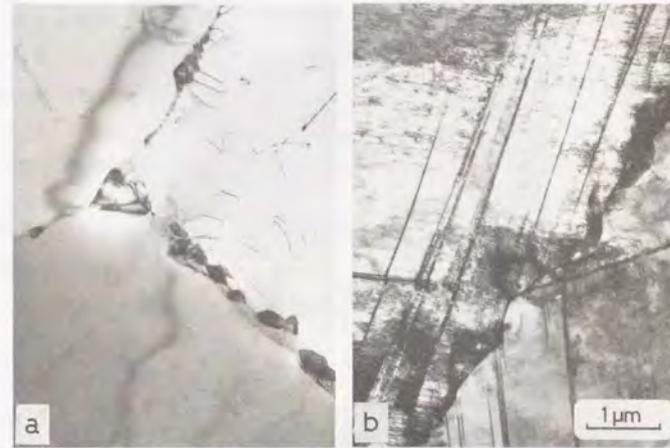


写真5.4 N6鋼時効材の透過電顕写真。a) 未変形材、b) 8%変形材

ないと言える。写真5.4にニッケル量の多いN6鋼時効材の未変形および変形材の透過電顕観察例を示す。未変形材では粒界析出物と転位が観察されるのみであるが、変形材では転位以外に粒界から粒内に伸びた細い変形帯が見られる。この変形帯は、詳細観察の結果写真5.5に示したように変形双晶であり、 α' マルテンサイトは認められなかった。したがって、マルテンサイト変態の有無によりニッケル量依存性の効果に差が現れたと考えられる。

写真5.6に α' マルテンサイト変態のあるN1鋼とN3鋼時効材の4Kでの未変形および8%変形材の透過電顕による観察結果を示す。写真5.4のN6鋼と比較すると、両鋼ともニッケル量が少ないため積層欠陥エネルギーが低く¹⁶⁹⁾、拡張転位が変形により導入されている。

N1鋼では4Kに冷却すると一部はラス状 α' マルテンサイトが生じる。 α' マルテンサイトの量は変形とともに急激に増加する。また、制限視野電子線回折によって確認できているが、変形により導入された積層欠陥は ϵ マルテンサイトへと変化するとともに ϵ マルテンサイトの交点には α' マルテンサイトが生成し始めている。このN1鋼の4Kでの変形初期のマルテンサイト変態の挙動は、堀内らの報告と同様である¹⁶⁷⁾。

N3鋼ではオーステナイトがN1鋼よりも安定なため、図5.7に示したように4Kへ

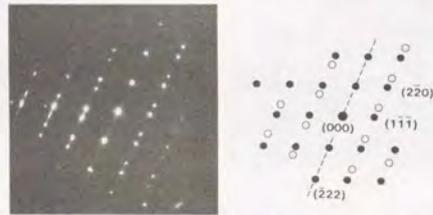
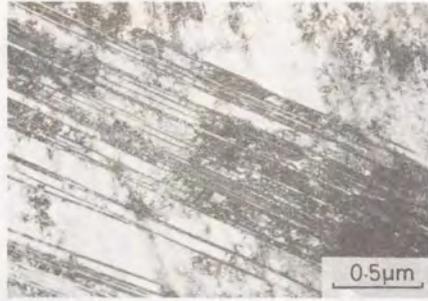


写真5.5 N6鋼の4Kでの変形材で観察される変形双晶。電子線は[110]に平行に入射している。●と○からなる一対の双晶が観察される。面指数は●のパターンに対するものである。

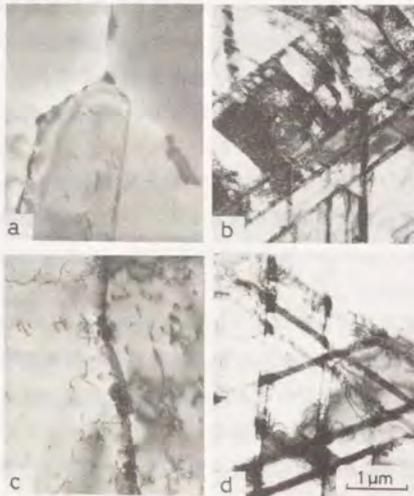


写真5.6 N1, N3鋼時効材の透過電顕写真 a) N1鋼 未変形材、b) N1鋼 8%変形材 c) N3鋼 未変形材、d) N3鋼 8%変形材

の冷却のみでは α' マルテンサイトは生じないが、4Kでの変形にともない拡張転位が導入されて ϵ マルテンサイトが生成され、その交点に α' マルテンサイトが誘起されている。すなわち、本試験材のなかでは、加工誘起マルテンサイトのみが加工量に応じて生じるための最適のニッケル量は約15%であると考えられる。

5.4.2.2 機械的性質への影響

(1) 加工硬化挙動

Tamuraらが報告しているように¹⁵⁴⁾、粒内において適度に分布する α' マルテンサイトが少しずつ破断に到るまで生成して、常に加工硬化を適度に保つ効果のあるTRIP(変態誘起塑性)がN3鋼では実現していると言えよう。加工硬化率はマルテンサイト生成率とともに増加する¹⁷³⁾。したがって、図5.1のN3鋼の荷重-伸び線図の加工硬化率が完全オーステナイトのN5鋼に比べて大きく、マルテンサイトを生じ易いN1鋼と比較して小さくなっているのは適度な変態の起る変態誘起塑性によるものと言えよう。

堀内らが示したように¹⁵⁷⁾、準安定オーステナイト系ステンレス鋼は4Kでの加工とともに、急激にラス α' マルテンサイトを増加し変形応力も増大する。したがって図5.3に示したように引張強さはオーステナイトの加工誘起変態の容易さ、すなわちニッケル量に強く依存することとなる。

ニッケル量の多い安定オーステナイトの場合は、オーステナイトの平均加工硬化率と伸びの積によって引張強さを考えることができる。ニッケルの増加により積層欠陥エネルギーが増加して、図5.1に示したように加工硬化率は減少する。伸びは図5.4に示したようにニッケル量とともに増加する。4K、77Kの引張強さはニッケル量とともに減少するので、加工硬化率の影響が引張強さには伸びの影響よりも大きいことになる。

(2) 伸び

三浦らの報告によると¹⁷¹⁾、準オーステナイト系ステンレス鋼の低温での伸びについてはオーステナイトの安定性によって決まり、 M_{420} により整理できるとされている。彼らに従い、伸びと $T - M_{420}$ (T : 試験温度)の関係を図5.8にプロットした。星野ら報告¹⁶⁸⁾および図5.7の比透磁率のデータから、 $M_{420} + 100K$ の以下の温度範囲が準安定領域と粗く推定している。準安定領域では溶体化材と時効材はそれぞれ異なったピークを示す。溶体化材は三浦らの結果と同様に $T - M_{420} = 0$ の付近にピークを有する。これは、均一伸びを増大させるTRIP効果が最も顕著になる条件を意味していると考えられる。すなわち、ネッキングを生じ始めた箇所の変形量に応じた量の α' マルテンサイトが生じて硬化し、一様変形部と強度がバランスするのにふさわしい条件が、 $T - M_{420} = 0$ であろう。言い替えると

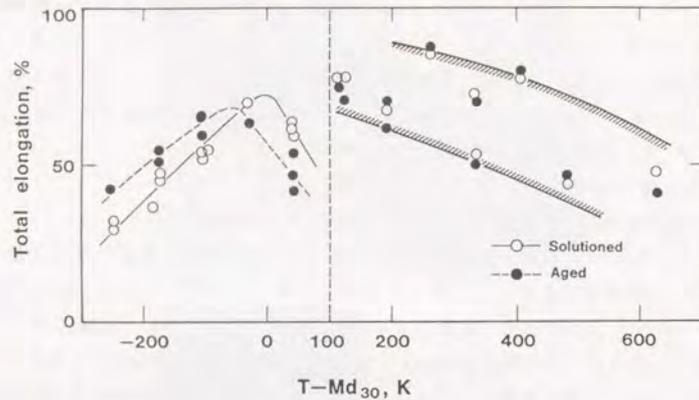


図5.8 伸びと $T-M_{d30}$ の関係。Tは引張試験温度である。○、●はそれぞれ溶体化材と時効材のデータを表す。

「30%の変形時に50%の α' マルテンサイトを生じる」時にネッキングが生じ難く一様伸びが増大するということであろう。この条件よりも加工誘起変態量が多い場合は、一様変形部の変態量が多くなりネッキング部の硬化が相対的に低くなる。また逆に、誘起変態量が少ない場合はネッキングの硬化が不十分となる。いずれにしても、一様伸びは減少し全伸びも減少すると言えよう。

時効材は、溶体化材に比べて低い温度で伸びはピークを示している。このことは、ピーク温度の低下からオーステナイトの安定化(M_{d30} の低下)が時効により生じたと推定される。 M_{d30} については化学成分と結晶粒径から決定されているが、これらに対する時効の影響は、 $M_{23}C_6$ 析出によるクロムと炭素の固溶量減少だけである。この減少は計算上では逆に M_{d30} の上昇をもたらすので、 M_{d30} の低下を説明できない。しかし、4Kの引張試験における引張変形挙動を検討すると、図5.3~5.4から、N1~N3鋼は時効材の方が溶体化材に比較して伸びは大きく、引張強さはわずかだが低いことが知れる。引張強さは主に α' マルテンサイト量により決まると考えられるので、時効材は変形量に対するマルテンサイトの生成割合が低くなっていると言える。すなわち、 α' マルテンサイトが生成された時の歪場が次の α' マルテンサイトを誘発する自触媒作用が、時効材では弱められたため、 M_{d30} が低温側へ移行したと考えられる。この自触媒作用についてReedは、平面的な欠陥・歪場は α' マルテンサイト変態を促進するが、3次元的になると母相の強度が高くなるため加工安定化による抑制作用が現れると述べている^{17,21,23}。

変形の進行とともに多くの迂り系が働くので、平面的な応力・歪場は3次元的に変化する。この時、析出物は平面的な応力・歪場を乱すために、 α' マルテンサイトの自触媒作用を低下させたと考えられる。したがって、時効材の M_{d30} が低温側に移行したものと考えられた。

一方、 $T-M_{d30}$ が100K以上の安定オーステナイト域では準安定な場合と異なる傾向を示す。明瞭ではないが、 $T-M_{d30}$ が大きくなるに伴い伸びは緩やかに減少する。 $T-M_{d30}$ が大きいと、 α' マルテンサイト変態が起きないこととニッケル量の増加により積層欠陥幅が小さくなるため加工硬化率が減少する。したがって、生じたネッキング部の応力集中を加工硬化により支えることができず伸びの減少を招くものと考えられる。オーステナイト安定領域で時効材の4Kでの伸びが、図5.4に示したように溶体化材に比較して低くなっている。4Kではセレーションを示すが、セレーション毎にネッキングを伴う。ネッキングが進行すると応力の3軸度が高まるため、時効材では粒界析出物が微小ポイドを発生し易くなる。したがって、溶体化材より低い伸びを示すと考えられる。

(3) 耐力

図5.2の4Kと77Kのデータにおいて、耐力の最小値がニッケル量に対して存在する。これは引張荷重に対して転位の迂り変形に優先してマルテンサイト変態による変形が起きるためと考えられる。また、図5.2の4Kと77Kの結果から、N3鋼の溶体化材と時効材を比較すると、より変態しやすい時効材の耐力が低くなっているが、N1鋼ではこの大小が逆になっている。N1とN3の両鋼とも、写真5.5に示したように、加工によりマルテンサイトを生じる。しかし、未変形時には、N1鋼では4Kにおいては図5.7に示したように α' マルテンサイト変態が生じているのに対し、N3鋼では生じていない。したがって、変形によってのみ変態が生じるN3鋼では誘起されたマルテンサイト変態による耐力低下が顕著に見られる。しかし、すでに非等温 α' マルテンサイトを含有N1鋼では、存在する α' マルテンサイトによる耐力増加と加工誘起変態による耐力低下が同時に起きているため、耐力は両者のバランスに依存し、耐力低下は顕著ではない。すなわち、準安定オーステナイトの場合は、その安定度によって耐力は増加または低下することになる。

(4) 破壊靱性

図5.6に明らかなように K_{IC} のニッケル量依存性は2領域に分けられる。

低ニッケル側は α' マルテンサイト変態の影響が現れていると考えられる。N1鋼やN2鋼のように4Kで α' マルテンサイトを含有鋼では、低温脆化を示す α' マルテンサイトの量が少ないほど K_{IC} が高くなると考えられる。

N3鋼は4K冷却時は、オーステナイト単相であるが、前述のように変形により変

態を生じる。亀裂先端の塑性域では、応力集中に応じた適度な応力緩和が変態膨張・変態誘起塑性によって生じるため、常に亀裂先端の有効な K_I 値は低下する。また、マルテンサイト生成による加工硬化が局所的な延性を有効に高めるためボイドの発生成長が抑制されていると推定された。したがって、亀裂進展を開始し難く、高い K_{IC} を示すと言える。

高ニッケル側では、安定オーステナイトであり、積層欠陥エネルギーが高く加工硬化率が低いことから応力集中度が低いと考えられる。このため溶体化材ではボイドを発生しにくく亀裂進展が起り難くて、高い靱性を示す。一方、時効材では粒界が粒内に比較して相対的に応力集中を招き易く炭化物を核としてボイド発生が行われる。このために粒界破壊を示す。すなわち、オーステナイトを安定にして、粒界近傍の加工誘起変態を抑制しても粒界破壊を防止できなかった。しかし、高ニッケル側は時効後も延性に富んだオーステナイトが安定なため、図5.6に示したように K_{IC} の値としては高いレベルを維持している。

したがって、極低温での K_{IC} を向上させるためには、破壊形態は別にして、オーステナイトを安定化させるか、または、N3鋼のように変態誘起塑性を利用することが、18Cr-Ni系鋼の時効材では有効と考えられる。

5.5 結 言

オーステナイトの安定度を变化させた0.02C-18Cr-(10~30)Ni鋼の極低温における強度・延性と破壊靱性値に及ぼす700°C×75hの時効の影響を調査し、次の結論を得た。

- 1)時効によりクロムを主とする $M_{23}C_6$ が粒界に優先的に析出する。析出量はニッケル量とともに増加する。また、 $M_{23}C_6$ 以外の析出はみられなかった。
- 2)引張強さに及ぼすニッケル量の影響は大きい。これは加工誘起マルテンサイト量とともに引張強さが増大するするために、オーステナイトの安定性に強く影響するニッケルの効果が現れたものと考えられる。しかし、この傾向に及ぼす時効の影響は小さい。
- 3)4Kと77Kでの耐力は、加工誘起マルテンサイト変態による変形が転位の迂りに優先して低下する。時効により、この傾向が強調される。
- 4)準安定オーステナイトの場合は、溶体化材と時効材とともに M_{43} により、伸びが整理できる。時効により、マルテンサイトの誘起される率が減少して M_{43} が低下する。伸びの最大値は M_{43} の温度で現れる。
- 5)ニッケル量とともに4Kでの K_{IC} は増加するが、ニッケル量にかかわらず、破壊形態が時効により粒内破壊から粒界破壊に変化し、 K_{IC} は劣化する。準安定オー

ステナイトではニッケル依存性が非常に強く、非等温 α' マルテンサイトの存在が靱性の劣化を招いている。15%NiのN3鋼では、非等温マルテンサイトは存在しないで、かつ加工誘起マルテンサイト変態のために、亀裂先端にて有効な応力緩和が作用して非常に高い K_{IC} を示す。

- 6)時効材の4Kでの K_{IC} を改善するには、粒界析出物が存在する場合でも、その近傍の応力集中を抑制し延性を向上させることで可能と考えられる。そのためには、オーステナイトを安定にすること、加工誘起変態塑性を利用することが有効な手法と考えられる。

第 6 章 窒素およびニオブ添加オーステナイト系ステンレス鋼の 時効析出挙動と極低温での機械的性質

6.1 緒 言

極低温にて使用される超伝導マグネットには、現在NbTiの金属系超伝導線が多く利用されているが、磁界を12~16Tと高くするためには金属間化合物のNb₃Snが用いられる。核融合炉用の高磁界用超伝導マグネットは外径が10m以上に及ぶと言われており、寸法×磁界×運転電流に比例する電磁力は非常に大きくなる。このため、大形の高磁界超伝導マグネットの構造材料には高強度・高靱性が極低温で必要とされる¹⁾²⁾。

すでに前章で述べたように、Nb₃Snを用いた超伝導マグネットでは極低温用構造材料がNb₃Sn生成熱処理を受ける場合がある。この熱処理は650~750°Cで50~200hの時効に相当する。第3章から第5章に示したように、代表的な極低温用オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304L, 316L, 321, 347と18Cr-(10~30)Ni鋼に対してこの時効が極低温での機械的性質に及ぼす影響を検討して、溶体化材に対して靱性の劣化を生じることとその原因が時効中の粒界析出に起因した粒界破壊にあることを指摘している。このため、耐時効性に優れた極低温用構造材料としてオーステナイト系ステンレス鋼を用いることは困難として耐熱用超合金を転用する動きがある³⁾⁻¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。しかし、超合金の特性は優れているが、高価なことと加工性と溶接性に劣ることが問題とされている。

オーステナイト系ステンレス鋼をNb₃Sn生成熱処理に耐える極低温用鋼として改良を試みた例としては、SUS316LNにバナジウムを添加して炭素をVCとして粒内析出させ粒界へのM₂₃C₆を抑制したとの報告のみである¹³⁾¹⁴⁾。

一方、第4章での結果からニオブ添加鋼では粒界破壊が抑制される傾向がみられること、および、未発表であるが22Mn-13Cr-5Ni鋼にバナジウム、ニオブ、チタンを添加した場合の結果では¹⁵⁾、冷間加工後の時効によりバナジウム添加材は延性が劣化することまたチタン添加材は強化元素の固溶窒素と反応し凝固時に一次析出物の粗大なTiNが形成される。このことから強度低下と靱性低下をもたらすことが判明しているため、ニオブ添加が有効であろうと推定された。さらに、第5章に示した18Cr-Ni鋼の時効後の極低温での延性が加工誘起マルテンサイト変態により改善されることなど延性と靱性を改善する方法を暗示する結果が得られ

ている。以上を考慮して、具体的要求が提示された700°C×200hの時効後4Kでの耐力1000MPa、伸び10%、破壊靱性値150MPa√mという機械的特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼の開発を試みた¹¹⁾。

実験は2段階に実施した。まず、実験Iでは、マトリックスの強化は窒素による固溶硬化とし、粒界強化のためにはニオブを添加するとの考えで、SUS304LNと316LNを基にニオブの効果を検討した。SUS304LN,316LN系を選んだ理由は、実用鋼に近い方が産業上利用されやすいと考えたためである。

さらに実験IIでは、結果的に優れた特性を示したSUS316LN系の鋼に対して、時効中の析出挙動に大きな影響を及ぼし、極低温での機械的特性にも影響の大きいと考えられるリンとボロンの効果について検討した。

6.2 ニオブ添加の効果

6.2.1 実験I

6.2.1.1 試験材

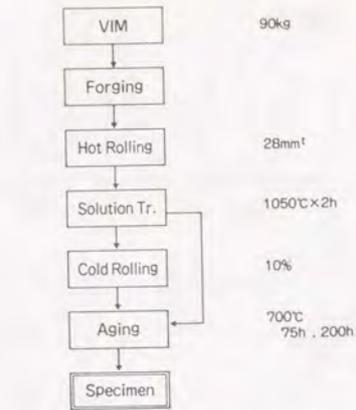
表6.1に試験材の化学成分を示す。全鋼とも実験室での90kgの真空溶製を行った。SUS304LN,316LNを基本とした鋼にそれぞれニオブを0.05%と0.2%添加している。表6.1から知れるように、低温での強度確保のため窒素が0.2%添加されている。また、本実験ではリンの影響を避けるためリン含有量は0.003%と低いレベルに抑えている。各インゴットは図6.1に示したように、1050~1200°Cで熱間鍛造、熱間圧延により28mm厚さの鋼板とし、1050°C×2h加熱後水冷の溶体化処理を行った。この後、700°Cにて75,200hの時効を施した。また、時効前に10%の冷間圧延を加えた鋼も実験に供している。

6.2.1.2 実験方法

引張試験片は、図2.2に示した小形丸棒試験片を板厚1/4の位置より圧延方向と直角に採取した。常温、77Kと4Kにて、インストロン試験機に装着した容量2.5ト

表6.1 実験に用いたSUS304LN系鋼とSUS316LN系鋼の化学成分 (mass%)

Steel, Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	N	Nb/C	
304LN	AL	0.017	0.10	1.49	0.003	0.0020	17.10	9.99	--	0.055	0.210	5.50
	AH	0.011	0.09	1.50	0.003	0.0013	16.92	10.05	--	0.210	0.205	19.10
316LN	BL	0.010	0.10	1.48	0.003	0.0014	17.17	12.14	2.03	0.055	0.190	5.50
	BH	0.010	0.12	1.44	0.003	0.0013	17.10	12.12	2.03	0.210	0.189	21.00



Preparation process of Specimen

図6.1 試験材の準備工程。

ンのターレットディスク型試験装置を用いて¹¹⁾、歪速度 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験を行った。

破壊靱性試験片は、25.4mm厚さのコンパクト試験片とし、荷重方向を圧延方向と直角に、亀裂進展方向を圧延方向に採取した。試験温度は4Kである。予亀裂導入条件、測定条件は第2章2節で述べた通りである。

試験材は4Kに冷却後、王水による腐食でマイクロ観察を行った。時効析出物は、抽出レプリカの透過型電子顕微鏡観察と抽出残渣のX線回折により調査した。X線としては銅のK α 線を用いた。引張試験と破壊靱性試験後の試験片破面は走査型電子顕微鏡で観察した。さらに、4Kでの変形様式を調べるために、板状引張試験を4Kにて一定量変形あるいは破断後、薄膜作製して透過型電子顕微鏡にて観察を行った。

6.2.2 実験結果I

6.2.2.1 析出物

ニオブの多い鋼(AH,BH)の75h時効材から抽出された残渣のX線回折の結果を図6.2に示す。ニオブの少ない鋼(AL,BL)の場合もピーク位置は同じであった。図6.2に明らかなように、CrNbNのピークが最も明瞭に観察された。Cr₂Nのピークも明瞭であり、Nb(CN)とCr₂₃C₆も認められた。ただし、SUS304LN系の鋼では

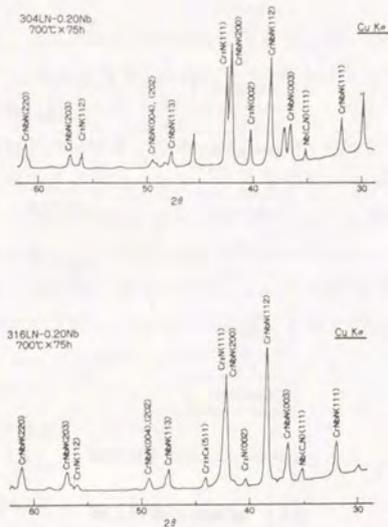


図6.2 700°C×75h時効材からの抽出残渣のX線回折ピーク。

Cr_2N のピークは明瞭ではない。両鋼とも $CrNbN$ と Cr_2N が主として析出しているが、SUS304LN系の方が Cr_2N が多いようである。また、第5章の単純なCr-Ni鋼と比較して、炭化物の M_2C_6 が少なく窒化物が多いことが特徴的である。

写真6.1に、700°C×75h時効材の析出物の抽出レプリカ観察結果を示す。粒内に析出している微小な析出物は、回折パターンが得られなかったがEDX分析ではCrとNbを検出している。また、やや粗大な棒状の析出物は同様にCrとNbを含み、回折パターンから $CrNbN$ と同定されるので、粒内の微小な析出物は $CrNbN$ と考えられた。ニオブ添加量が多いほど粒内析出物が多かつ大きい傾向がうかがわれた。粒界析出物は、SUS304LN系は Cr_2N が多く $CrNbN$ も認められた。SUS316LN系では粒界析出物は $CrNbN$ が主体で Cr_2N も観察された。 Cr_2C_6 は量は少ないが粒界析出物が両鋼ともに認められた。写真6.2に冷間加工後700°Cで75h時効を施した場合の析出物を示す。冷間加工のない場合と比較すると粒内析出物が小さくなり粒界析出物が大きくなっている傾向が見られたが、その差は大きくなかった。SUS304LN系の鋼では粒界に M_2C_6 の析出が観察された。写真6.2-aは、粒界析出した Cr_2C_6 である。SUS316LN系の鋼での粒界析出物は $CrNbN$ が主であり、 Cr_2N も認められている。

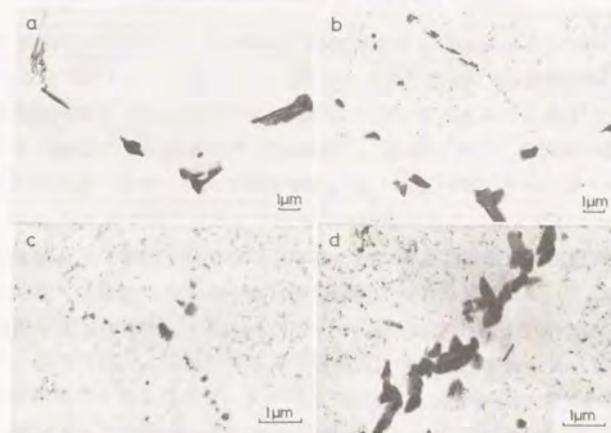


写真6.1 700°C×75h時効材の抽出レプリカ写真。a) AL鋼、b) AH鋼、c) BL鋼、d) BH鋼

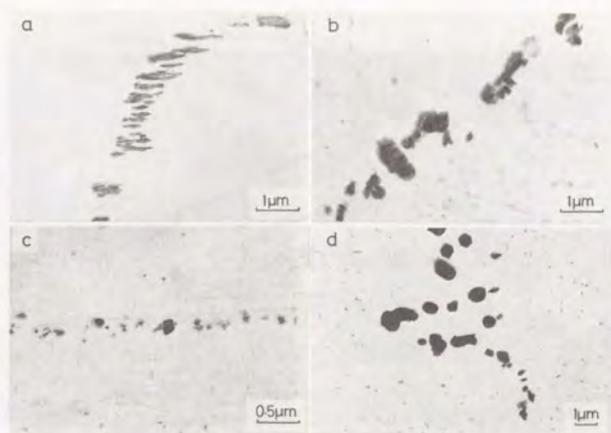


写真6.2 冷間加工後700°C×75h時効材の抽出レプリカ写真。a) AL鋼、b) AH鋼、c) BL鋼、d) BH鋼

表6.2 700°C×75h時効による固溶窒素の減少量 (mass%)

Steel	Symbol	Not Cold Rolled	Cold Rolled
304LN-0.05Nb	AL	0.013	0.014
-0.20Nb	AH	0.038	0.037
316LN-0.05Nb	BL	0.008	0.008
-0.20Nb	BH	0.028	0.028

窒化物の析出による固溶窒素の減少量を化学分析にて測定した結果を、表6.2にまとめている。ニオブ量が多いと固溶窒素の減少量が多くなるが、SUS316LN系の鋼の方が304LN系と比較して減少量が小さい。また、冷間加工による固溶窒素の減少量の変化は、両鋼とも認められなかった。

6.2.2.2 引張特性と破壊靱性値

引張特性については、前章までと同様に時効材(700°C×75h)と溶体化材には大きな差は見られなかった。時効材の4Kでの破壊靱性値をニオブ量にたいしてプロットした結果を図6.3に示す。図中の黒丸は冷間加工のない場合の平均データで、白丸は10%の冷間加工を施した場合のデータである。またニオブ無添加の比較データとして第3章のSUS304L、316Lの測定値をあわせて示した。SUS304LN系の鋼で

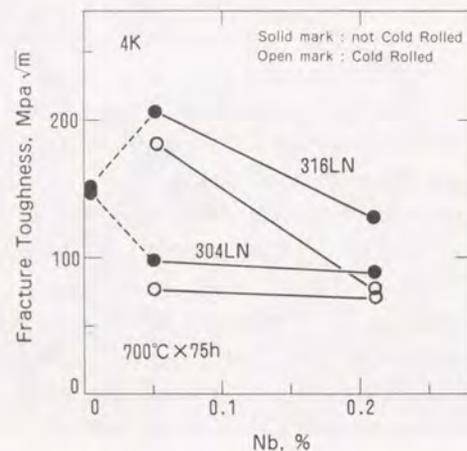


図6.3 700°C×75h時効材の4Kでの破壊靱性値のニオブ量依存性。
●、○はそれぞれ冷間加工率0%、10%の場合のデータである。

は、ニオブ添加の改善効果は認められず、むしろニオブ量の増加にともない破壊靱性値は低下する傾向がうかがわれた。冷間加工は4Kでの破壊靱性値を約20MPa√mの劣化させている。これに対して、SUS316LN系の鋼では0.05%のニオブ添加材は高い破壊靱性値を示し、ニオブ添加の改善効果が認められた。しかし、添加量が0.2%と多くなるとその改善効果が失われる。冷間加工は、SUS304LN系と同様に破壊靱性値を低下させ、ニオブ量が多いと低下の度も大きくなる。

写真6.3に、75hの時効材の破壊靱性試験片の破面を示す。破面は、0.05%ニオブ添加で冷間加工なしの試験片のものである。SUS304LN系の鋼では粒界破壊が観察される。ただし、粒界にディンプルをもつ延性的な破面となっている。一方、SUS316LN系の鋼では粒内ディンプルパターンを呈している。

図6.4に、4Kでの耐力と破壊靱性値との相関関係をまとめたものを示す。白抜き記号は冷間加工を施した場合、黒の記号は冷間加工のない場合のデータである。図中の直線は、NISTが発表しているAISI304系の溶体化材の平均値である²²⁾。冷間加工材は一般に、耐力は増加するが破壊靱性値が低下する。4Kでの耐力と破壊靱性のバランスを比較すると、SUS316LN系が304LN系より優れていることが知れる。特に、0.05%ニオブ添加のSUS316LN系の鋼(BL)は、溶体化材と同レベルかそ

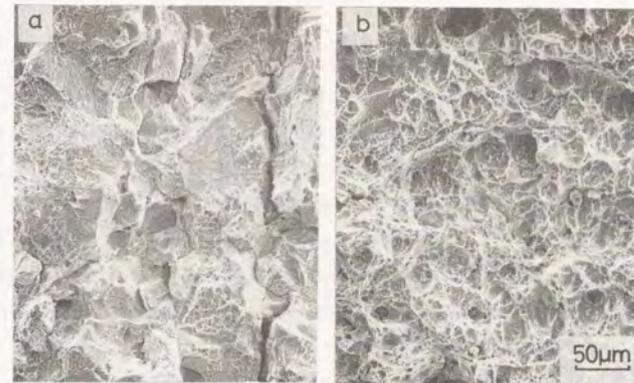


写真6.3 700°C×75h時効材の4Kでの破壊靱性試験片の破面。a) AL鋼、
b) BH鋼

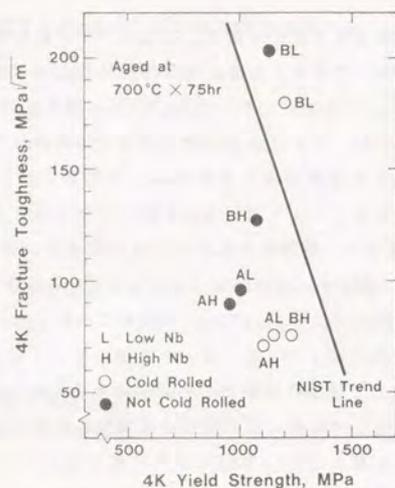


図6.4 時効材の4Kでの耐力と破壊靱性値との相関関係。
 図中の直線はオーステナイト系ステンレス鋼溶体化材の平均値^{2,7)}
 ●、○はそれぞれ冷間加工率0%、10%の場合のデータである。
 文字A,B,L,Hは表6.1の記号と対応している。

れ以上の耐力・破壊靱性バランスを示している。

この良好な特性を示したSUS316LN系の鋼 (BL) について、700°Cの時効では粒内、粒界の微細なCrNbNは約25hの時効で観察され、約50hで微細なCr₂Nの粒界析出開始が認められた。700°Cの時効による4Kでの機械的性質を時効時間にたいしてプロットした結果を図6.5~6.7に示した。図6.5~6.6には、耐力・引張強さ・伸び・絞りの引張特性を示しているが、これらに対する時効時間の影響は非常に小さい。すなわち、引張特性に対する時効の影響はほとんどないと言える。図6.7では、測定された破壊靱性値の最大と最小を示し、その間の斜線の範囲にデータがあるが、75hの時効では破壊靱性値の劣化は明瞭でなかった。200hでは160~190MPa√mまでに劣化していることが知れる。しかし、破壊靱性試験片の破面はディンプルを示していた。

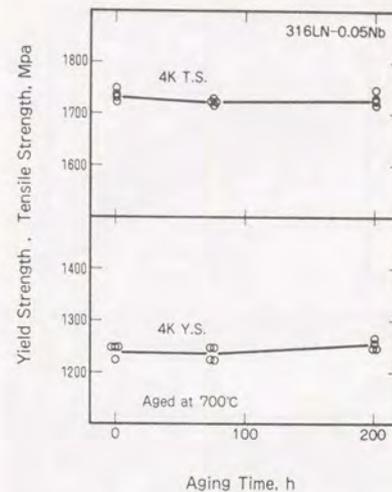


図6.5 BL鋼の4Kでの耐力と引張強さの時効時間依存性。時効温度は700°Cである。

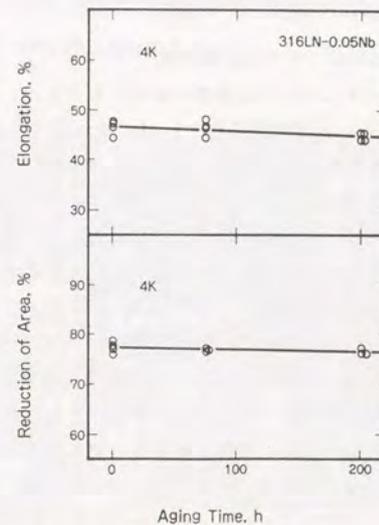


図6.6 BL鋼の4Kでの伸びと絞りの時効時間依存性。時効温度は700°Cである。

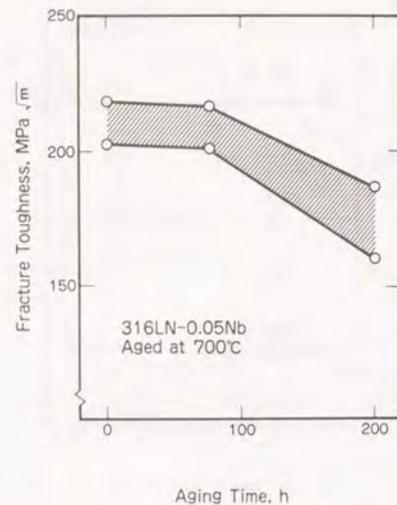


図6.7 BL鋼の4Kでの破壊靱性値の時効時間依存性。測定値の最大と最小を示す。時効温度は700°Cである。

6.2.2.3 SUS316LN系鋼の4Kでの変形挙動

4Kでの変形様式を調べるために、組織観察を行ったところ、4Kで12%までの引張変形では α' マルテンサイトは誘起されないが、それ以上の変形では誘起されていた。45%変形後の破断試験片をX線による組織の定量化を実施した結果では、 α' マルテンサイトが約80%を占め、 ϵ マルテンサイトはほとんど検出されず残部はオーステナイトであった。写真6.4に、溶体化材の4Kでの引張破断後のマイクロ組織を示す。写真6.4-aは、弾性変形のみを加えたつかみ部の組織であり負荷による塑性変形や変態の痕跡は見られないが、写真6.4-bは試験片平行部の組織で、各結晶粒内で直線的な変形帯が認められる。700°C×75hの時効材で未変形と3.4%、9.3%の引張変形を加えた試験片の透過電顕写真を写真6.5に示す。未変形の写真6.5-aには、粒界にわずかな析出物が見られるのみである。また、焼鈍双晶も観察されている。3.4%変形の写真6.5-bでは、積層欠陥が多く見られ、一部の縞模様の不明瞭な ϵ マルテンサイトが観察される。写真6.5-cの9.3%変形材では、積層欠陥以外に多数の ϵ マルテンサイトが生じている。この3~9%での変形様式は、溶体化材でもほぼ同様であった。写真6.6~6.7に溶体化材の4Kにて45%の引張変形で破断した試験片の電子顕微鏡写真を示す。写真6.6は代表的な視野であるが、ラス状の α'



写真6.4 BL鋼の4Kでの引張試験材のマイクロ組織。a) 弾性変形部、b) 45%変形部

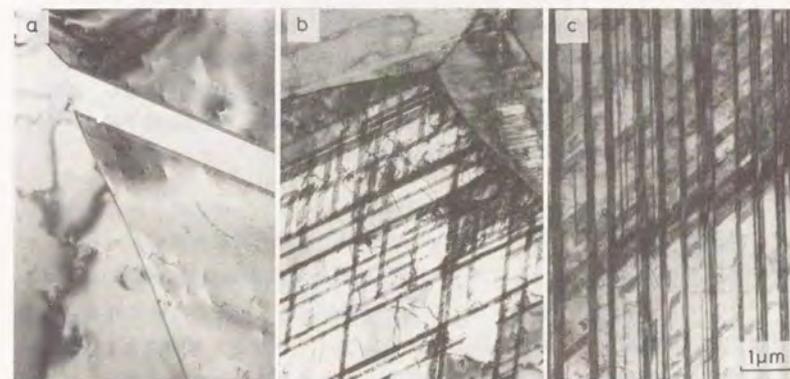


写真6.5 BL鋼時効材の透過電顕写真。a) 未変形材、b) 3.4%変形材、c) 9.3%変形材

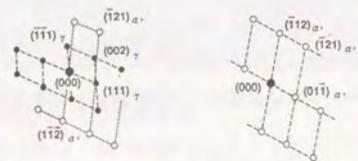
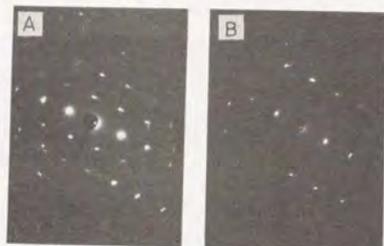
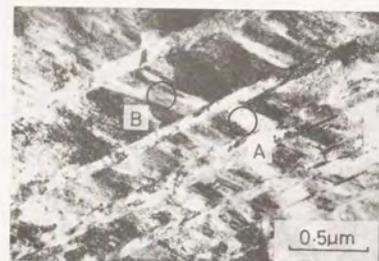


写真6.6 BL鋼の4Kでの45%変形部の透過電顕写真（代表的視野）。

A部は未変態オーステナイトと α' マルテンサイトの混合組織で、面指数はオーステナイトのものである。B部は α' マルテンサイトであり、回折パターンはA部の α' マルテンサイトのものと同一である。電子線はオーステナイトの $[110]$ と α' の $[311]$ に平行である。

マルテンサイトが観察される。写真6.6のA部は下の電子線回折のパターンから α' マルテンサイト以外にオーステナイトの存在も確認できるので、A部は α' マルテンサイトと未変態オーステナイトの2相組織になっていることが知れる。B部は電子線回折結果から、A部と同じ方位の α' マルテンサイト単相である。

写真6.7には量的には少ないが未変態のオーステナイト域の組織を示す。斜めの帯状のB部は、回折パターンよりA、C部との境界が $\{111\}$ のオーステナイトであると判明しており、焼鈍双晶と考えられる。帯状組織（B部）の左右の領域（A、

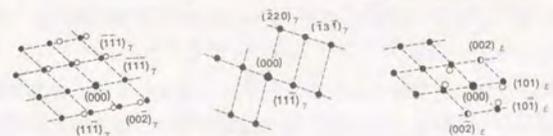
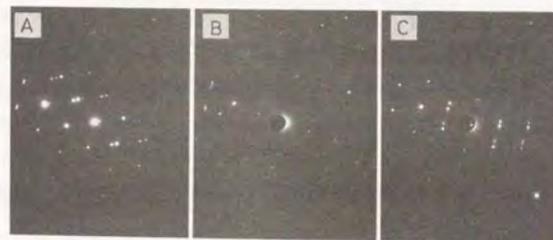


写真6.7 BL鋼の4Kでの45%変形部の透過電顕写真（未変態オーステナイト部）。

A部は双晶を含み、黒丸で示し指数付けした回折パターンはC部と同一方位である。電子線はオーステナイトの $[110]$ に平行に入射している。B部は電子線が $[112]$ に平行に入射している。C部には ϵ マルテンサイトが認められ、その面指数を示す。

C部）は、電子線回折パターン（解析図の黒丸）の示すように同一方位を有するオーステナイトである。ただし、電子線回折パターン（解析図の白丸）から知れるように、A部は双晶を含んでいるが、 ϵ マルテンサイトの回折斑点は観察されなかった。一方、C部には双晶ではなく ϵ マルテンサイトの回折斑点が確認されている。

6.2.3 考察 I

6.2.3.1 ニオブと窒素の効果

第3～5章で示したように、Cr-Ni系オーステナイト系ステンレス鋼では、時効による析出は粒界での $M_{23}C_6$ が主体で、ニオブ添加のSUS347では $M_{23}C_6$ とNbCが主体と考えられているが、窒素を0.2%と多量に含有する本試験材では炭化物よりむしろ窒化物(CrNbNと Cr_2N)が主に析出していた。したがって、ニオブの効果をSUS347と同じ炭素をNbCとして固定する安定化とは考え難い。

表6.2に示したように、SUS316LN系の0.05%Nb添加材の固溶窒素の減少は0.008%である。窒素とニオブの原子量を14, 93とすると、 $0.008/14=5.7\times 10^{-4}$ であるので窒素がCrNbNとして析出すると仮定すると $5.7\times 10^{-4}\times 93=0.053(\%)$ のニオブを必要とする。これはニオブ添加量とほぼ一致する。0.2%Nb添加の場合も同様である。現実には、固溶ニオブや Cr_2N の析出があるが、SUS316LN系ではニオブのほとんどはCrNbNとして析出しているものと推定される。これに対し、SUS304LN系の鋼では、固溶窒素の減少量がSUS316LN系よりも多い。これは、図6.2でSUS304LN系ではCrNbN以外に Cr_2N のピークが高いことから知れるように Cr_2N の析出が多いためであろう。ニオブについては、SUS316LN系と同様にCrNbNとしてほとんどが析出すると考えられる。

冷間加工による格子欠陥導入は優先析出サイトと転位に沿った高速拡散路の増加をもたらすため、冷間加工材は析出物が増加すると予想された。しかし、写真6.1、6.2の抽出レプリカ観察からはそうした顕著な増加は認められず、わずかに粒界析出物の粗大化と粒内析出物の微細化の傾向が見られたのみである。したがって、その程度は大きくないが、冷間加工によりクロムとニオブの粒界への拡散促進効果があり、粒界析出物の粗大化が起き、粒内ではニオブの枯渇によりCrNbNの成長が停止したものと考えられる。

ニオブは時効中に窒素を消費してCrNbNを析出させるので、多量のニオブ添加は強化元素としての固溶窒素を減少させ、耐力の低下を引き起こす。実際図6.4にも、ニオブ量の多い鋼が耐力が低いことが示されている。また、ニオブの多量添加は析出物の増加と粗大化さらには連続化を招くことから図6.3のように破壊靱性値の低下を招くものと推定される。

固溶窒素量は、ニオブ量に応じた窒化物析出により減少するが、なお高いレベルにとどまっている。固溶窒素は炭素と同じく侵入型元素であるため、炭素の拡散路を占領することで炭素の拡散を抑制する効果がある^{18,19}。クロムの拡散にたいして窒素は抑制効果があるとの報告もある^{17,19}。すなわち、固溶窒素には、 $M_{23}C_6$ の粒界析出を遅らせるか抑制する効果が期待できる。

ニオブと窒素の添加により、CrNbNが粒界析出して $M_{23}C_6$ の粒界析出を抑制しているSUS316LN系の鋼では写真6.3に示すように粒界破壊を示さない。このことから、CrNbNは粒界破壊の起点になり難いといえる。一方、SUS304LN系では部分的に粒界破壊を示すが、これは Cr_2N が多いためと考えられる^{17,18}。

6.2.3.2 SUS316LN系鋼の機械的性質

SUS304LN系と316LN系では、時効後の4Kでの破壊靱性値に及ぼすニオブの効果に差がみられた。両者の組成の大きな違いとしてSUS316LNにはモリブデンが含まれている。Briantは、鋭敏化抑制にたいしてモリブデンは単独では効果がないが、窒素と共存すると窒素の鋭敏化抑制効果を高めると報告している^{17,21,22}。したがって、窒素の拡散抑制効果がSUS316LN系の鋼に比較して弱いため、SUS304LN系の鋼のほうがクロム化合物 Cr_2N が多い。 Cr_2N は靱性に悪影響を及ぼすとされているので^{17,19}、開発鋼のベースとしては、SUS316LN系が優れていると言える。

注目すべきは、SUS316LN系の鋼は粒界に主にCrNbNが析出しているが、4Kでの破壊靱性試験でも粒界破壊を示さず、破壊靱性値が高いことである。第3章の写真3.5では、粒界に $M_{23}C_6$ が析出したSUS316Lが粒界破壊を呈することを示したが、この破壊様式の差を考慮すると $M_{23}C_6$ に比較してCrNbNは粒界破壊の起点になり難いと言えよう。しかし、ニオブが0.2%添加された鋼では、0.05%ニオブの場合に比較してCrNbNが粒界および粒内で粗大化し K_{IC} が劣化するため、開発目標に対してニオブ量を最適化する必要がある。700℃×200hの時効後4Kでの耐力1000MPa、伸び10%、破壊靱性値150MPa \sqrt{m} という本開発目標を達成するには、図6.5～6.7の結果から知れるようにSUS316LN系の鋼に0.05%程度のニオブ添加が有望である。

0.05%のニオブを含有したSUS316LN系鋼(BL)は M_{23} は110Kであり、4Kでは写真6.4～6.7に示したように、約12%迄の引張変形に対しては積層欠陥および ϵ マルテンサイトを伴った変形を示すが、強磁性の α' マルテンサイトは生じない。すなわち、本鋼は4Kでの通常の使用中に α' マルテンサイトが誘起して強磁性化する虞はない。また、第5章でのN3鋼($M_{23}=108K$)と同様に、本鋼は加工誘起 α' 変態を適度に生じて高い破壊靱性値を有することが期待できる。

以上の考察から、Nb₃Sn生成熱処理後も4Kにて非磁性・高強度・高靱性な構造材料の開発要請に応えられる材料として、SUS316LNをもとにニオブ・窒素を適量添加した改良鋼を提案できる見通しが得られた。本鋼の特徴としては、SUS347のような安定化熱処理を必要とせずに粒界破壊を防止でき、優れた耐力・破壊靱性値バランスが4Kで得られることである。しかし、試験材は通常のオーステナイト系ステンレス鋼と比較するとリン量が低いため、リンの影響を調べておく必要がある。これについては次節で述べる。

6.3 リンとボロンの影響

SUS316LN系の鋼に適量のニオブを添加することにより、Nb₃Sn生成熱処理に耐える高強度・高靱性の極低温鋼が得られることを前節で述べた。この熱処理相当の時効の影響に対しては微量元素が大きな効果を及ぼす場合がある。マルテンサイト鋼の報告から¹⁷⁾、時効による特性劣化を促進すると予想されるリンは特に注意すべき元素である。前節の試験材はリン含有量を0.003%まで下げて、その影響を避けて実験を行ったが、実用材料として安定した耐時効特性を得るにはリン含有量の限界を明らかにしてその量的制御が重要であると考えられる。この観点より、リンの極低温での機械的性質に及ぼす影響を調べるとともに、リンの影響を抑制すると考えられるボロンの影響についても検討した。

6.3.1 実験 II

6.3.1.1 試験材

表6.3に示す組成のSUS316LN系の鋼を、90kg鋼塊にて真空溶製した。基本成分は、前節で述べたFe-0.01C-12.5Ni-17Cr-2Mo-0.2N-0.05Nbであるが、A~D鋼はリン量を0.003%以下から0.036%まで変化させ、E、F鋼はボロンをそれぞれ28ppm,41ppm添加したものである。試験材のM₄₅₀は¹⁸⁾、約110Kである。各試験材は1200℃にて2hの加熱後、85mm厚さのスラブに鍛造した。続いて1200℃から1000℃の間で圧延により28mm厚さの鋼板としたのち、1100℃で2hの加熱・水冷の溶体化処理を施した。この後、各鋼板を分割して650℃、700℃、725℃にて75hまたは200hの時効を施して、溶体化材とともに実験に供した。

6.3.1.2 実験方法

前節§6.2と試験片準備と観察・測定の方法は基本的には同一である。ただし、冷間加工の検討は行わなかった。また、ボロンの偏析調査のためにα線のフィッシュントラック法による観察を行った。

表6.3 実験材の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Nb	B
A	0.008	0.12	1.29	<0.003	0.0057	12.40	17.05	2.03	0.210	0.053	—
B	0.009	0.11	1.27	0.008	0.0059	12.42	17.24	2.02	0.218	0.048	—
C	0.010	0.12	1.27	0.016	0.0041	12.42	17.16	2.01	0.203	0.047	—
D	0.009	0.13	1.29	0.036	0.0052	12.44	17.31	2.01	0.199	0.049	—
E	0.008	0.14	1.26	0.007	0.0056	12.70	16.91	1.96	0.202	0.050	0.0028
F	0.009	0.12	1.28	0.007	0.0051	12.72	16.96	1.97	0.205	0.050	0.0041

6.3.2 実験結果 II

6.3.2.1 時効による組織変化と析出物

写真6.8に溶体化状態での光顕によるマイクロ組織を示す。A~D鋼はやや混粒であるが粒度番号は約5、E、F鋼は約4である。時効による光顕組織の変化は明瞭には観察されないが、時効により粒界が腐食され易くなり粒界が丸みを帯びる傾向がリン量の多いC~D鋼にうかがわれた。

A鋼の700℃時効中のピッカース硬度変化を200hまで測定した結果を図6.8に示すが、硬度は180±3の範囲で、変化は小さかった。すなわち、析出に伴う硬化は観察されなかった。

析出物の抽出レプリカ観察については、溶体化材ではわずかな未固溶の析出物が見られるのみであった。これらは、EDXでクロムとニオブが検出されることから前節と同様にCrNbNと考えられた。

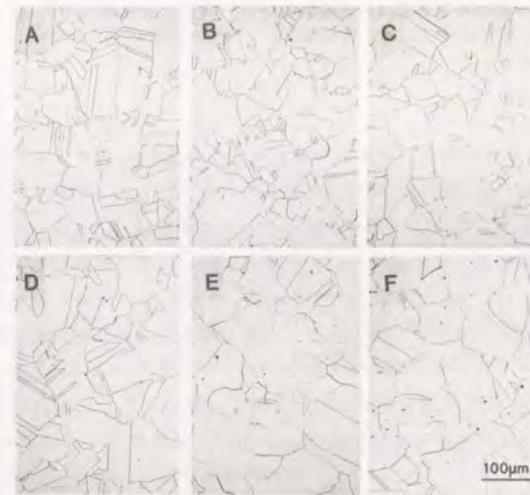


写真6.8 A~F鋼溶体化材のマイクロ組織。

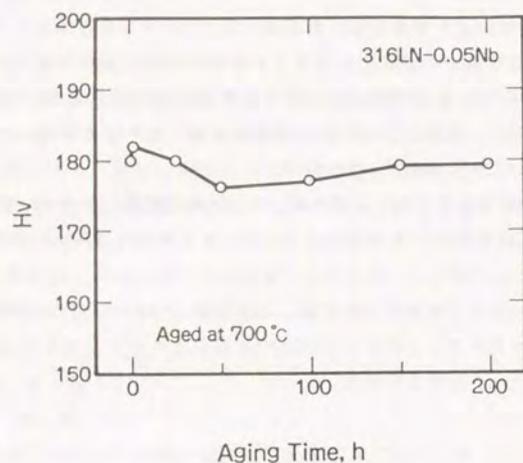


図6.8 A鋼の時効時間に対する硬度変化。時効温度は700°Cである。

700°Cで75h時効材の抽出レプリカの電顕写真を写真6.9に示す。全試験材において粒内には微細な析出物がほぼ均一に観察された。これは、前節と同様に電子線回折パターンが得られなかったがクロムとニオブを含むこととX線回折の結果も考慮すると、CrNbNと考えられた。リン量の少ないA鋼の粒界には析出物がほとんど見あたらない。B, C鋼では析出物の見られる粒界が散見されたが、C鋼のほうがその割合が大きい。すなわち、リン量の増加とともに粒界析出物が多くなる傾向がうかがわれ、リン量の最も多いD鋼では大半の粒界に析出物がみられた。ボロンを含むE, F鋼はリン量の少ないA鋼と同様に粒界析出物は少なく、リン量が同じB鋼と比較しても粒界析出物が少ない。粒界析出物の種類は、 $M_{23}C_6$ は少なくCrNbNが主体であったが、リンの多いD鋼では Cr_2N が多く、また少量ながら Fe_2Mo が観察された。

700°Cで200h時効材の抽出レプリカによる析出物の観察結果を写真6.10に示す。粒内にはCrNbNが75hの場合と同様に析出している。一方、粒界析出物は時間とともに量が増加しているが $M_{23}C_6$ は相対的に減少している。A鋼からD鋼へとリン量増加とともに析出量が多くなり、CrNbNと比較して Cr_2N が多くなる傾向が観察

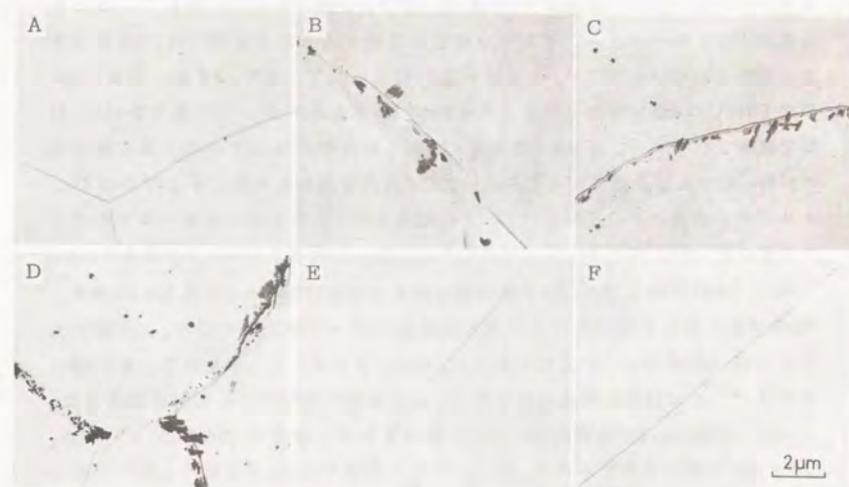


写真6.9 A~F鋼の700°C×75h時効材の抽出レプリカ写真。

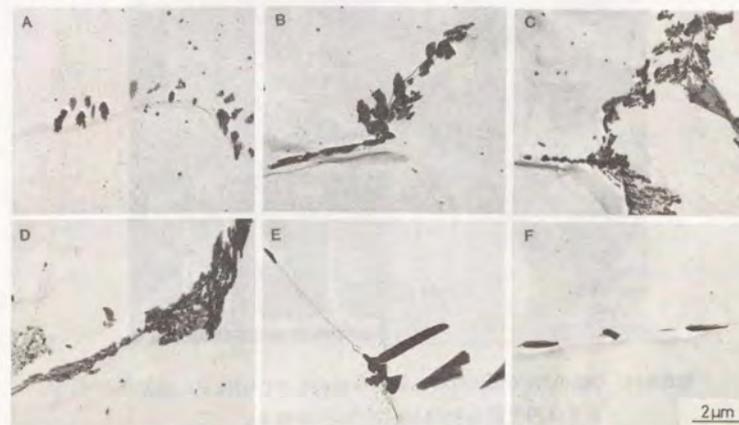


写真6.10 A~F鋼の700°C×200h時効材の抽出レプリカ写真。

された。一方、ボロン添加のE, F鋼は、同じリン量のB鋼に比較して、粒界析出物が少なく小さい。ボロンと窒素が存在すると低合金鋼ではBNを析出すると報告されているが¹⁸⁾、本実験ではBNを検出していない。また、写真6.11にD鋼を700°Cで200h時効材で観察されたFe₂Moの例を示すが、リン量の多いC, D鋼で観察されている。写真6.11の灰色に見える析出物はCr₂Nであり、黒く見えるのがFe₂Moである。円で囲んだFe₂MoのEDX分析結果をあわせて示しているが、モリブデンのピークの左に低いピークが観察された。このピークはニオブのピーク位置に近いが、高エネルギー側のピークも調べた結果リンのものと同定された。

700°Cで200h時効したA, D, F鋼の抽出残渣のX線回折パターンを図6.9に示す。75h時効材に対する図6.2のパターンとA鋼のパターンを比較すると、CrNbNにたいしてCr₂Nが増加していることとCr₂₃C₆のピークがないことが知れる。また2θ = 34.3°のピークは図6.2には見られなかったが、今回の測定では全試料に見られた。このピークはMo₂Cの強度比20の{100}に相当するが、強度比100の{101}ピークが2θ = 39.5°に認められていない。抽出レプリカ観察でもMo₂Cは認められていない

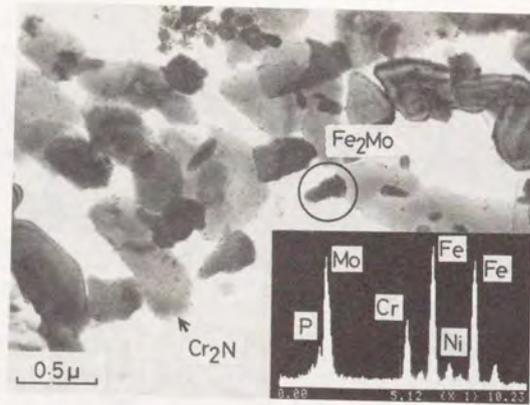


写真6.11 D鋼の700°C×200h時効材から抽出したCr₂NとFe₂Mo。
右下は円で囲んだFe₂MoのEDX分析結果。

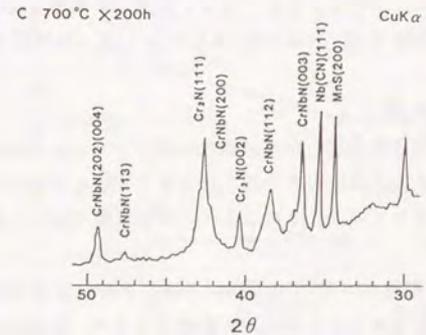
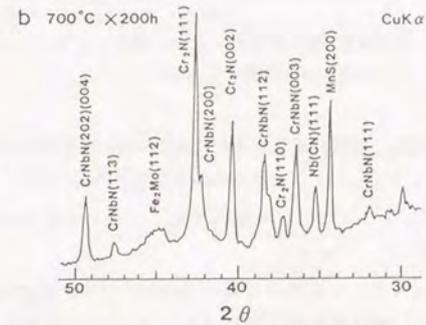
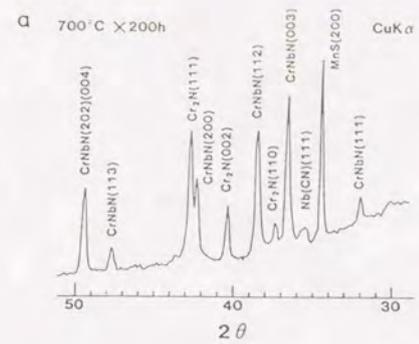


図6.9 A, D, F鋼の700°C×200h時効材からの抽出残渣のX線回折ピーク。
a) A鋼, b) D鋼, c) F鋼

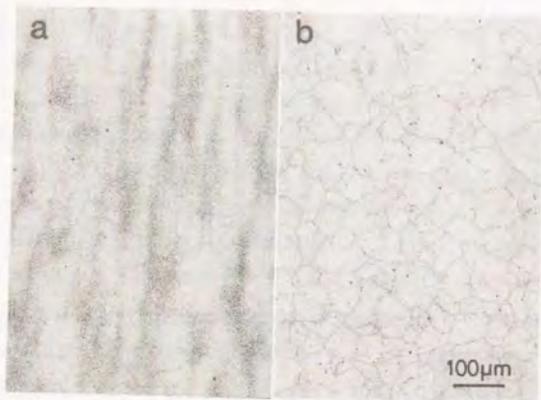


写真6.12 D, E鋼75h時効材のボロンの α 線フィッシュントラック像。
a) D鋼、b) E鋼

ため、むしろ存在が認められているMnSの{200}ピークと考えられる。リンの多いD鋼はFe₂Moの広がった{112}ピークが $2\theta = 45^\circ$ に現れていることとCr₂NがCrNbNより高いピークを示していることが特徴的である。ボロン添加のF鋼ではA鋼と同様にCrNbNとCr₂Nのピークを示す。

リン量の多いD鋼と、ボロン添加のE鋼の700°Cで75hの時効材のボロンの偏析状態を写真6.12に示す。D鋼ではボロンの粒界偏析は当然見みられないが、E鋼では粒界偏析が明瞭に観察される。また、ボロン添加のE鋼では溶体化材でもボロンが粒界には偏析していたが、写真6.12に示したように、時効後もなお粒界にボロンが偏析している。

6.3.2.2 引張特性

4Kでの引張試験における応力-変位曲線にはセレーションが観察されたが、溶体化材と時効材では応力-変位曲線の形には大きな差はみられなかった。これは前章までの報告と一致している。また、リン、ボロン量の応力-変位曲線への影響も見られなかった。

図6.10に溶体化材と時効材(700°Cにて75hと200h)の4Kにおける耐力をリン量に対してプロットした結果を示す。黒丸が実験値であるが、窒素量の差の影響があるため、溶体化材では高橋らの結果から補正して⁴¹⁾、0.21%Nと仮定した値を白丸で示してある。図6.11には、4Kでの耐力に及ぼすボロンの影響を同様にプロットした結果を示す。比較用のボロン無添加鋼としてはリン量が等しいB鋼を選ん

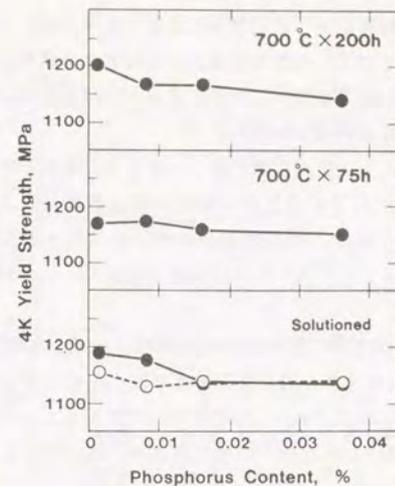


図6.10 溶体化材と時効材の4Kでの耐力のリン量依存性。図中の白丸は窒素量の影響を考慮して補正したデータである。

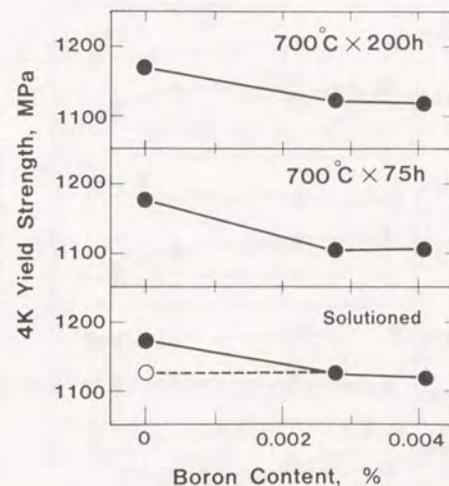


図6.11 溶体化材と時効材の4Kでの耐力のボロン量依存性。図中の白丸は窒素量の影響を考慮して補正したデータである。

でいる（以下同じ）。溶体化材に対しては窒素量をE～F鋼の平均値0.203%に補正した値を白丸で示している。溶体化状態では補正值を考慮すると、リンとボロンの耐力に及ぼす影響はみられない。時効材も溶体化材と同様な傾向を示し、リンとボロンの耐力への影響は見られない。

図6.12に、75h時効したA、E、F鋼の4Kでの耐力を、時効温度に対してプロットした結果を示す。700℃以下の温度では時効温度の影響はほとんどみられないが、ボロン含有のE、F鋼は、725℃時効材が他の温度のものに比較して4Kの耐力は約50MPaの低下を示した。B～D鋼はA鋼と同様に、4Kの耐力は時効温度依存性を示さなかった。

図6.13に、溶体化材と時効材（700℃にて75hと200h）の4Kでの破断伸び（以後伸びと呼ぶ）のリン量依存性を示す。試験材ごとにみると4Kの伸びは時効により最大4%程度の低下を示すが、伸びは44～49%でほぼ一定でありリン量に対する依存性は小さいようである。図6.14に、4Kでの伸びのボロン量依存性を示すが、 $46 \pm 2\%$ の範囲でほぼ一定でありボロン依存性も明確ではない。

4Kでの引張試験の破面について見ると、ボロン添加のE、F鋼では、熱処理条件にかかわらず全て粒内破壊のディンプルを示した。一方、A～D鋼では、溶体

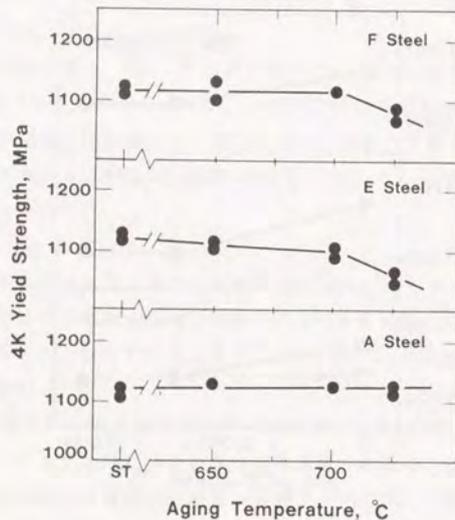


図6.12 A、E、F鋼の75h時効材の4Kでの耐力に及ぼす時効温度の影響。

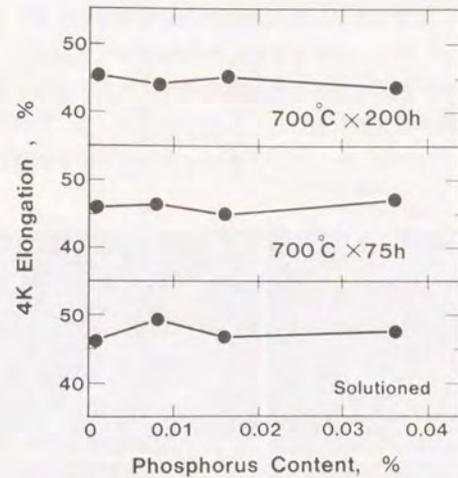


図6.13 溶体化材と時効材の4Kでの破断伸びに及ぼすリン量の影響。

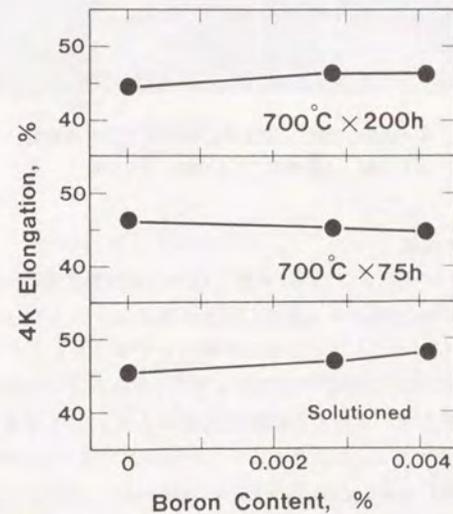


図6.14 溶体化材と時効材の4Kでの破断伸びに及ぼすボロン量の影響。

化材は全てディンプルを呈したが、時効材は時効温度が高くほど、また時効時間が長いほどディンプルパターン中の粒界破面割合が増加していた。写真6.13に、A～D鋼の700℃にて200h時効材の4Kでの引張破面を示す。A鋼では粒界に沿ったと考えられる2次亀裂が部分的に見られるのみであるが、B、D鋼とリン量が増すとその割合が増加している。そして、D鋼はほぼ全面が粒界破面を示した。

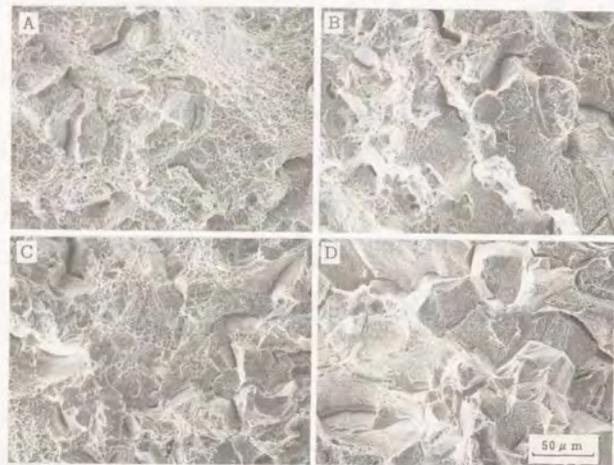


写真6.13 A～D鋼の700℃×200h時効材の4Kでの引張破面。

a) A鋼、b) B鋼、c) C鋼、d) D鋼

6.3.2.3 破壊靱性値

溶体化材と700℃での75hおよび200h時効材の4Kでの破壊靱性値 K_{IC} のリン量依存性を、図6.15に示す。溶体化材はリン量が0.015%を越えるとリン量とともに K_{IC} が緩やかに低下する傾向がみられるが、その程度はわずかであり、リンの影響は小さい。75hの時効では、B～D鋼は溶体化材より約30MPa \sqrt{m} の K_{IC} 劣化が生じ、リン量とともに K_{IC} が緩やかに低下する傾向がうかがえる。さらに長時間の200hの時効材ではリン量とともに K_{IC} が顕著に低下し、0.036%のリンを含有するD鋼の K_{IC} は、75h時効の185MPa \sqrt{m} から120MPa \sqrt{m} へと65MPa \sqrt{m} の減少を示している。図6.16には図6.15と同様に4Kでの K_{IC} のボロン量依存性を示す。溶体化材はボロン添加により K_{IC} の減少を示している。しかし、時効材では75hおよび200h時効の両方に対してボロン添加による K_{IC} の改善がみられ、28ppmボロン添加により K_{IC} が

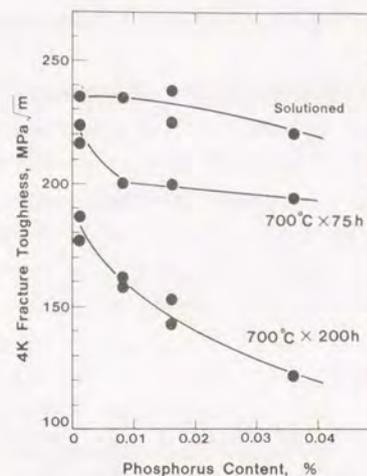


図6.15 溶体化材と時効材の4Kでの破壊靱性値に及ぼすリン量の影響。

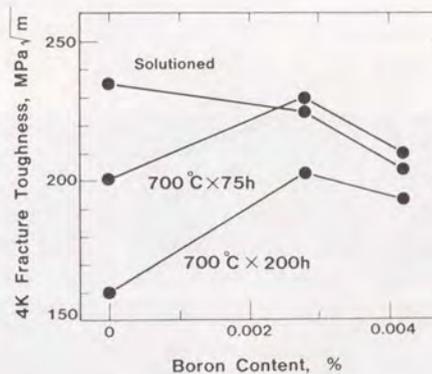


図6.16 溶体化材と時効材の4Kでの破壊靱性値に及ぼすボロン量の影響。

30~40MPa \sqrt{m} だけ向上している。また、ボロンの過剰添加は K_{IC} を低下させる傾向が観察された。

写真6.14に、700°Cにて200hの時効材の4Kでの破壊靱性試験片の破面を示す。A鋼はディンプルを示すが、B鋼ではディンプル以外にわずかだが部分的に粒界破面が現れ、C、D鋼ではほぼ全面に粒界破壊を示している。すなわち、A~D鋼とリン量が増すにしたがって粒内破壊から粒界破壊へと変化している。一方、ボロン添加のE、F鋼は全面にわたり典型的な粒内ディンプル破面を呈している。また、これらの破面での比透磁率は、全試験材で 1.10 ± 0.05 であり、第5章のN3鋼と同様に変形により α' マルテンサイトが誘起されている。

図6.17に、75h時効したB~F鋼の4Kでの K_{IC} に及ぼす時効温度の影響を示す。B~D鋼は時効温度が高くなると K_{IC} は低下し、特にリンの多いC、D鋼は725°Cで大きく低下している。リンの少ないB鋼はC、D鋼ほど時効温度による K_{IC} の差はみられない。一方、ボロン添加のE、F鋼は時効温度による K_{IC} への影響はB~D鋼に比較して小さい。E鋼の K_{IC} は時効材が溶体化材より高くなっているデータも見られるが、時効温度の影響は大きくない。このE鋼が時効材の中では最も高い K_{IC} を示している。

図6.18にA~F鋼の700°C時効材の4Kでの K_{IC} を時効時間に対して整理した結果を示す。A~D鋼は時効時間とともに K_{IC} が減少してゆくが、その程度はリン量が多いほど顕著である。一方、ボロン添加のE、F鋼は75hで溶体化材と同等かそれ以上の K_{IC} を示し、200hでは溶体化材以下の K_{IC} となっている。この時効時間に

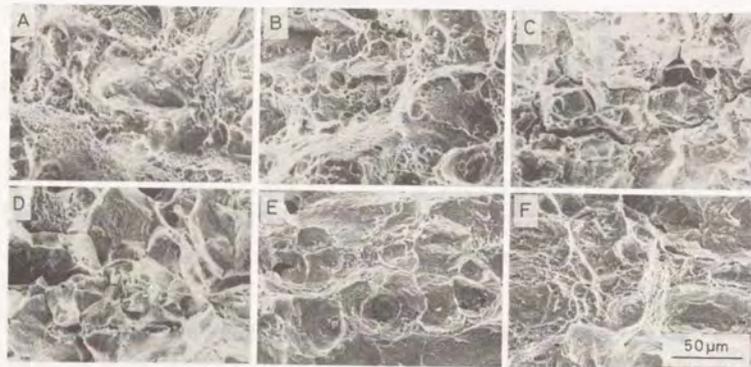


写真6.14 A~F鋼の700°C×200h時効材の4Kでの破壊靱性試験片の破面。

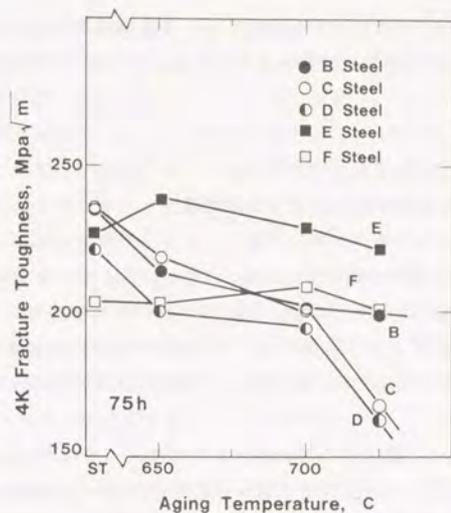


図6.17 75h時効材の4Kでの破壊靱性値に及ぼす時効温度の影響。

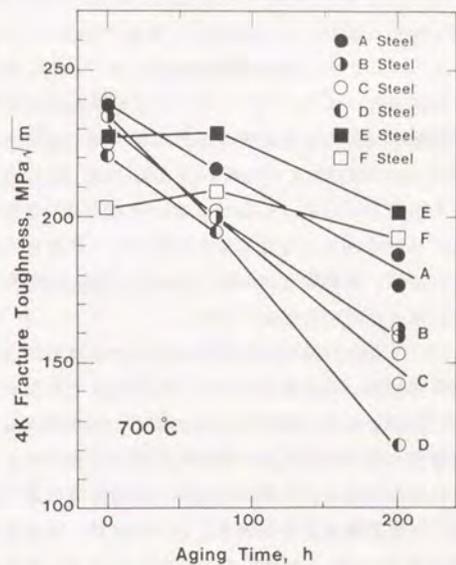


図6.18 700°C時効材の4Kでの破壊靱性値に及ぼす時効時間の影響。

たいする依存性は図6.17に示した時効温度に対する依存性と類似しており、リン量の多いほど時効温度依存性が顕著であり、ボロン含有鋼では依存性が小さい結果となっている。

6.3.3 考察 II

6.3.3.1 析出に及ぼすリンとボロンの影響

(a) リンの影響

リンは時効により粒界に偏析することがSUS304L, 316L, 321でも報告されている¹⁸¹⁾⁻¹⁸³⁾。炭化物 $M_{23}C_6$ については偏析したリンが析出物の核発生を促進するといわれている¹⁸⁴⁾⁻¹⁸⁵⁾。しかし、本実験では $M_{23}C_6$ の粒界析出は少なく、主な析出物は窒化物のCrNbNと Cr_2N である。これらの析出に及ぼすリンの影響を報告した例は見あたらない。

リン量を変えたA~D鋼の析出物観察結果を比較すると、写真6.9~6.10に見られたようにリン量が多いほど粒界析出物の大きさや量がともに増加する傾向がみられた。この傾向は時効時間および時効温度とともに顕著になっている。粒内析出したCrNbNは固溶ニオブの枯渇のため時効時間による量的変化は本実験の範囲では見られないが、粒界析出したCrNbNは時効時間とともに相対的に減少して、 Cr_2N が増加する傾向がある。また、リン量の多い場合は写真6.11のように Fe_2Mo がさらに粒界析出する。すなわち、本試験鋼においてはリンは粒界析出を助長すると言える。リンは粒界偏析するので¹⁸¹⁾⁻¹⁸³⁾、リンは拡散を促進するよりも粒界での析出物生成に影響を与えるものと考えられる。特に、写真6.11に示したように粒界析出した Fe_2Mo にリンが含まれる事実は、 Fe_2Mo の核生成・成長にリンが関与していることを示唆している。したがって、 Cr_2N と Fe_2Mo にたいしても、 $M_{23}C_6$ の場合と同様に¹⁸⁶⁾⁻¹⁸⁸⁾、リンは粒界での析出サイトを提供し析出物成生を容易にすると推察されるが、現段階ではまだ、そのメカニズムを明かにできていない。詳細な検討にはさらに研究が必要である。

実用的な観点からは、リンが17Cr-12Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼での窒化物の析出挙動に影響を与えるが、その結果、粒内析出ではなく粒界析出を助長することが本実験から明確になった。後述するが、粒界析出物が4Kでの機械的性質を劣化させるため、開発鋼の目標特性を達成するには、粒界析出物の影響すなわちリンの影響を考慮する必要性が確認された。したがって、リンの悪影響を避けるためには不純物レベルとしてのリン含有量を低く制限するか、または、リンの効果を抑制する他の元素の添加が必要であると言える。

(b) ボロンの影響

ボロンが粒界に偏析しやすいことは、よく知られている¹⁷⁹⁾⁻¹⁸⁷⁾⁻¹⁸⁹⁾。Karlssonらは、2次イオン質量分析器を用いた詳細な観察を行い、SUS316の溶体化材でもボロンが粒界に非平衡偏析することを報告している¹⁸⁷⁾。彼らによると、ボロンは空孔と結合し、冷却中に空孔がシンクとなる粒界に吸収されるためボロンも粒界に拡散する。このとき、ボロンは空孔のシンクとならない双晶境界には偏析しない。また、ボロンの偏析場所にはリンの偏析が観察されないとしている。

本試験材を溶体化後水冷すると30℃/s程度の冷却速度が予想されるが¹⁹⁰⁾、Karlssonらは、この程度の冷却速度のときにボロン偏析が顕著であるとしている。本実験でもボロン添加のE, F鋼ではボロンが粒界に偏析していることがフィッシュトラック法により確認されている。したがって、Karlssonらのリンとボロンは共存しないという結果を考慮すると、ボロン添加のE, F鋼ではボロンがリンに先立ち粒界偏析することになる。このためリンの粒界偏析が制限されるか、抑制されることになる。

写真6.9~6.10に示したように、E, F鋼ではBNの析出はなく、同程度のリン含有量のB鋼と比較しても粒界析出物が少ないことから、ボロンによる粒界析出抑制効果が見られる。したがって、ボロンはリン偏析による粒界析出促進効果を抑制したと言える。このため、ボロン添加のE, F鋼は、写真6.9~6.10に示したようにリンをほとんど含有しないA鋼と同様に Cr_2N の粒界析出が少なく、 Fe_2Mo の析出も抑制されている。

すなわち、ボロンはリンよりも速く粒界偏析するが、偏析に伴いほう化物や他の析出物の粒界析出を助長しない。むしろ、リンの粒界偏析を抑制する効果が大きいことが、実験的に確認できたことになる。したがって、リンの粒界析出促進を抑制する元素として、ボロンを利用することが有効であると言える。

6.3.3.2 機械的性質への時効の影響

(a) 引張特性

リンとボロンは時効中の析出に影響を及ぼす。SUS316ではリン添加による炭化物の粒内析出、特に転位上への析出が生じ、クリープ強度の向上が認められている¹⁹¹⁾。しかし、図6.10に示す様に、リンによる4Kでの耐力の増加は認められていない。これは本試験材の粒内析出物が写真6.9~6.10に示したように、転位上に析出していないので、リンによる強化は実現しなかったと考えられる。また、析出物が炭化物でなく窒化物であることで、窒化物析出に伴う析出硬化と固溶窒素の減少による固溶硬化の低下が考えられるが、図6.10~6.11に示したように700℃時効材の4Kでの耐力に及ぼすリンとボロンの影響は、時効前の固溶窒素量を勘案

するとほとんど見られない。さらに、図6.8に示したように時効による硬度の経時変化もほとんど見られない。固溶窒素減少による軟化については、表6.2に示した結果をTakahashiらの耐力予想式にあてはめると¹¹⁾、30MPa以上の低下となるはずである。この軟化が観測されないのは窒化物析出による硬化が同時に起きていると考えざるをえない。すなわち、時効中に固溶窒素減少による軟化と窒化物析出による硬化がつりあうため、析出物の量にかかわらず溶体化材と同程度の耐力を維持すると言える。このため、リンとボロンが析出挙動に影響があるにもかかわらず、両者が4Kでの耐力に及ぼす影響は小さいと考えられる。

一方、実用上は、4Kでの耐力を窒素の固溶硬化によりかなりの精度で予想できる簡便さがあり、合金設計が容易となる利点がある。ただし、図6.12においてボロン添加のE、F鋼の725℃時効材の耐力が低い点については、新たな窒化物析出による固溶窒素量の減少が原因と予想されたが、窒化物の定量分析、抽出残渣のX線解析、抽出レプリカ観察では、耐力低下のない700℃時効材との差がみられず、原因究明には至らなかった。この点についてはさらに研究が必要である。

準安定オーステナイト鋼の時効材の伸びが野原らの M_{430} により¹⁴⁾整理できることを第5章で報告した。この M_{430} の推定式は窒素が0.038%以下のデータから作成されているが、高窒素含有の本試験材にも適用できるとすると、 M_{430} は約110Kとなる。図5.8の結果をそのまま適用すると、時効材の伸びが変態誘起塑性のため溶体化材の伸びを数%程度上回ることとなる。ところが、図6.13、6.14に示したように、4Kでの伸びに及ぼす時効とリン、ボロンの影響を、約5%のばらつきを有するデータから明確に見出すことはできなかった。すなわち、データ誤差の問題が高窒素含有鋼には推定そのものが成立しないのか現状では区別できていない。

また写真6.13に700℃で200h時効材の4Kでの引張破面を示したが、リン量の多いD鋼で粒界破壊を示している。しかし、この場合でも伸びは減少していない。この時のA～D鋼の絞りを調べると約75%と大きい。このため破断時には応力の3軸度が高くなり、D鋼は粒界析出物を起点とした粒界破壊を呈したと推定される。この効果はネッキング後の破断直前において現れるため伸びに及ぼす影響は大きくない。したがって、リンの増加は200h程度の時効中に粒界析出へ影響を及ぼし時効材で Cr_2N や Fe_2Mo の析出を促進するものの、粒界破壊を原因とする早期破断・伸びの低下を起こさないと考える。

(b) 破壊靱性値

溶体化材ではリン量とともに K_{IC} がわずかに減少する傾向がみられるが、その程度は小さくリンの影響は明かでない。一方、図6.15に示すように、700℃で200h時効材は75h時効材と比較してリン量とともに K_{IC} は顕著に劣化している。図6.17

からは時効温度が高くなるとリンによる K_{IC} の劣化が顕著になることが知れる。すなわち、リン量の増加するほど、時効時間が長いほど、時効温度が高いほど K_{IC} の顕著な低下が生じている。すでに述べたようにリン含有量が増加すると、粒界析出が促進され粒界析出物が増加することと、写真6.14に示したように粒界破壊が生じていることから、粒界析出物が破壊形態そして破壊靱性値に大きく影響しているといえる。粒界析出物としては、 $CrNbN$ と $M_{23}C_6$ と Cr_2N と Fe_2Mo が観察されているが、リン量が多く時効時間が長いC、D鋼の時効材の特徴は Cr_2N が増加・粗大化することと Fe_2Mo が析出し始めることである。リンの少ないA、B、E、F鋼でも $CrNbN$ と Cr_2N と $M_{23}C_6$ が観察されるが、C、D鋼と比べて粒界析出物が少なくかつ小さいという違いが見られる。

引張試験では応力が主として1軸であるため、分離型の破壊が生じ難く粒界析出物の相界面剥離を起点とした破壊を起こしにくい。しかし、ネッキングが生じて3軸度が高くなると、写真6.13のD鋼の例で示すように粒界破壊を呈することがある。この点、破壊靱性試験は応力の3軸度が高いため粒界破壊が発生しやすい条件になっている。このため粒界析出物は、微小ボイドの起点となりやすいといえる。

そこで、各析出物について破壊様式との関連を簡単に考えてみる。 $CrNbN$ は700℃×75hの時効材でも粒界に存在しているが粒界破壊をもたらしてはいない。また、添加ニオブのほぼ全量がすでに析出しているため200hの時効時間では粗大化しないことから、 $CrNbN$ が粒界破壊の原因になっているとは考え難い。 $M_{23}C_6$ は第3～5章で示したように通常は粒界破壊を生じさせるが、第4章のSUS347安定化材の例で示したようにNbCと共存して量的に少ないと粒界破壊は起こさない。したがって、本試験鋼でもSUS347の場合と同様に量が少いため粒界破壊の原因ではないと考えられる。 Cr_2N は、700℃×75hの時効材でも観察されるが、A、B、E、F鋼では粒界破壊をもたらしていない。ところが200h時効材では量的にも寸法的にも増大している。この傾向はリン量とともに著しくなりC、D鋼では粒界破壊が見られることから、粗大な Cr_2N が粒界破壊の起点となる可能性が考えられる。 Fe_2Mo はリン量の多いC、D鋼で観察され、写真6.11に示したように粗大ではないがリンを含んでいる。また、 Fe_2Mo が認められない時効材は粒界破壊をほとんど示さないことと、 Fe_2Mo は時効時間とともに増加していることから、 Fe_2Mo も粒界破壊の起点になる可能性が考えられる。すなわち、粒界破壊そして K_{IC} 劣化の原因と考えられる析出物は、 Fe_2Mo と Cr_2N の2種類である。

析出物での微小ボイドの発生は、析出物へ3軸応力がの集中する状況で母相との相界面が剥離して生じると考えられる。したがって、ある程度粗大化した析出

物は応力集中源となり、また析出物の種類によっては界面結合力が低下するために微小ポイド発生が容易になると考えられる。この観点でのリンの影響については、 $M_{23}C_6$ の粒界析出による粒界脆化は核生成で取り込まれたリンが成長に伴い排出されて炭化物と母相の相界面結合力が低下するためとの報告がある^{18, 21, 22)}。また、高純度鉄ではリンの偏析により鉄とリンが共有的な結合をするため隣接する鉄間の結合が弱くなると言われている^{18, 23)}。写真6.11にあるように Fe_2Mo がリンを含むことと Fe_2Mo が析出すると粒界破壊を生じることから、相界面結合力にリンが影響しているように推察される。ただし、 Fe_2Mo とリンの具体的なメカニズムを論じるには、また Cr_2N についても同様であるが、さらに詳細な研究が必要である。

破壊靱性値に Fe_2Mo と Cr_2N が及ぼす作用のメカニズムは現在明らかにできないが、実験的にはリン量の増加にともない両析出物が増加し、4Kでの K_{IC} を劣化させることは明らかであろう。したがって、リンの含有量をできるだけ低減することが高い K_{IC} を維持するためには必要である。しかし、実用的には、要求される破壊靱性値に応じて許容できるリン含有量が推定できたことが重要な意味を持つ。具体的に言うと、17Cr-12Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼においては700°Cで200h時効後の4Kでの K_{IC} を150MPa \sqrt{m} 以上にするためには、図6.15をもとにリン量を0.01%程度に制限すれば充分であると判定できる。

ボロンはリンの粒界偏析を抑制するため、リンにより促進される Fe_2Mo と Cr_2N の粒界析出を遅らせる。したがって、ボロンは粒界破壊による K_{IC} の低下を防止する作用を示す。事実、写真6.9~6.10の抽出レプリカ観察で、ボロン添加のE、F鋼は200hの時効の範囲で Fe_2Mo の析出が起らず、リン量が同程度のB鋼と比較して、 Cr_2N は析出しても量が少ないことが判明している。このため、E、F鋼は図6.17~6.18に示したように、時効温度、時間時間に対して K_{IC} の劣化はほとんど見られない。また、写真6.14に示したように粒界破壊は生じていない。一方、図6.16に示したように、溶体化材では200MPa \sqrt{m} 以上の高いレベルであるがボロン量とともに劣化し、ボロンは K_{IC} を劣化させる傾向がある。これにたいして、時効材ではボロンによる K_{IC} の向上がみられる。ただし、ボロン量が28ppmから41ppmに増加するとその改善効果の大きさが低下している。以上の、ボロン含有鋼の4Kでの K_{IC} にたいするボロン量依存性と時効温度・時間依存性を考慮すると、ボロン添加により破壊靱性値は低下するが、時効中に粒界破壊の原因となる析出物を析出させないため破壊靱性値の劣化を抑止すると考えられる。この析出抑制効果はボロンの優先的な粒界偏析のためリンの粒界偏析が生じ難いためと言える。

したがって、要求される破壊靱性値にたいして前述のリンの最高許容値を設定する際にボロンの効果を考慮にいれると、リンの許容値を高くすることができる。言い替えると、製鋼において脱リン工程が容易になる利点を得られる。また、時効時間が長い用途については、ボロンの耐時効性改善効果を利用することも可能である。

6.4 結 言

Nb₃Sn生成熱処理相当の時効処理後の、極低温での機械的性質に優れた鋼の開発のために、SUS304LNとSUS316LNを基にした鋼にニオブを添加して特性改善を試みた。その結果、SUS316LN系の鋼に、0.05%のニオブを加えることで4Kでの破壊靱性値の劣化の少ない極低温用鋼が得られる可能性を見いだした。そして、0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼が、開発目標の「時効後4Kにて耐力1000MPa以上、破壊靱性値150MPa \sqrt{m} 以上」の値を満足することを示した。また、時効による極低温での破壊靱性値劣化が粒界析出に起因するため、析出挙動への影響が大きいリンとボロンの含有量を变化させた上記の開発鋼を溶製して、リンとボロンの影響を調べた。以上の実験により、以下のことが明らかとなった。

- 1) ニオブ添加により、 $M_{23}C_6$ の析出は少なくなり $CrNbN$ が主に析出する。 $CrNbN$ は粒内にほぼ均一に析出するとともに粒界にも析出する。 $CrNbN$ は破壊の起点になり難く、他のポイド発生核になり易い析出物に先立って粒界析出すると考えられた。
- 2) ニオブ添加の破壊靱性値改善効果は、SUS304LN系の鋼よりもSUS316LN系の鋼に顕著に現れた。前者は Cr_2N の析出が多いことと、オーステナイトの安定度が低いことが原因と推定された。したがって、SUS316LN系の鋼でニオブ添加による改良が望ましいと言える。
- 3) SUS316LN系の鋼に対して、粒界には時効初期には $CrNbN$ が析出するが、時間とともに Cr_2N が現れ、次いでリン量が多いと Fe_2Mo が析出する。リンにより粒界析出が促進されるが、ボロン添加によりリンの粒界偏析が抑制される結果、粒界析出が抑制されると考えられる。
- 4) 溶体化材および時効材とも引張特性の耐力、伸びにはリンとボロンの影響は小さい。4Kでの引張変形挙動は、次のようであった。初期には拡張転位のりにより変形するが、しだいに ϵ マルテンサイト変態を生じる。さらに変形が進み12%以上の歪で ϵ マルテンサイトは α' マルテンサイトへと変化する。未変態オーステナイトは変形により双晶を生じる。したがって、通常の4Kでの使用中に強磁性化する可能性のない非磁性鋼と言える。

- 5) リン量増加は溶体化材の4Kでの K_{IC} にたいしては、わずかに劣化させる傾向がある。時効材にたいしては、リンの増加は4Kでの K_{IC} の劣化をもたらす。この劣化は時効の温度と時間とともに顕著になり、特に Cr_2N が粗大化し Fe_2Mo が析出すると粒界破壊を示す。
- 6) ボロン添加は溶体化材にたいして、4Kでの K_{IC} の劣化をもたらす。しかし、時効材にたいしては、4Kでの K_{IC} の改善をもたらす。ボロン添加材では K_{IC} の時効温度と時間にたいする依存性は小さい。また、粒界破壊は示さない。
- 7) 約700°Cで200hの時効後に4Kにて高強度・高靱性の鋼を得る考え方として以下の基本指針が得られた。
 - ① SUS316LN系の鋼を基本とする。
 - ② 窒素による固溶硬化で高強度化を図る。
 - ③ 高靱性化を図るために、適量のニオブを添加して Mn_2C_6 の析出を抑え、 Cr_2N の粗大化と Fe_2Mo の析出を抑制するためにリンを制限あるいはボロンを添加する。
- 8) 開発目標の、700°C×200hの時効後4Kでの耐力1000MPa、伸び10%、破壊靱性値 $150MPa\sqrt{m}$ という機械的特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼の基本成分として、 $Fe-0.01C-0.01P-12.5Ni-17Cr-2Mo-0.2N-0.05Nb$ が提案できる。

第7章 本研究成果の応用例

7.1 緒言

本研究の目的は、 Nb_3Sn 超伝導体のシースに代表される650~750°Cの Nb_3Sn 生成熟処理を受ける構造材料の開発をめざしたものである。第6章で示したように $Fe-0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N$ を基本とする鋼が前述の目的に適していることを明らかにした。また、研究遂行上、新しく開発試作したターレットディスク型の極低温試験装置は、実験装置として利用あるいは販売されるとともに極低温構造材料の4Kでの品質保証用に実用化されている。

本章では、ターレットディスク型の極低温試験装置を品質保証のために用いた例として、米国LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)で実験が行われたミラー型核融合実験炉(MFTF)の超伝導コイルの支持材料の測定例を示す。また、 Nb_3Sn 超伝導コイルである核融合用実証ポロイダルコイル(DPCコイル)の製作に、本研究で開発された新鋼種が Nb_3Sn 超伝導体のシース材およびコイルの支持用ボルト・ナットとして適用されているので、試作鋼の予備テストで得られた機械的・物理的特性についても紹介する。さらに、日本の次期核融合炉FER(Fusion Experimental Reactor)、欧州のNET(Next European Torus)および国際協力ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)の極低温構造材料の候補材料の一つに挙げられている。これらにおける今後の応用可能性についても簡単に述べる。

7.2 ターレットディスク型試験装置の応用例

第2章で述べたターレットディスク型の試験装置は、試験効率を向上することに主眼が置かれて開発された。最初は荷重容量2.5トンの小型引張試験装置であったが¹¹⁵⁾、10トンに設計し直すとともに破壊靱性試験装置としても利用可能とした。これにより、7mmφの丸棒状試験片と1インチ厚さのコンパクトテンション(1CT)が標準試験片として採用され、1冷却サイクルにおいて引張試験は10回まで、破壊靱性試験は5回までの測定が可能となった。

極低温用構造材料は低温靱性の確保がユーザーから強く求められことが多い。なかでも、破壊靱性値の保証要求が強いのが現状である。製品とともに測定データをつけて出荷するには、現実的な測定装置が望まれていたが、上述の試験装置

はこれに適していると考えられ、いくつかの極低温用材料（オーステナイト系ステンレス鋼、超合金、高マンガン鋼、アルミニウム合金、チタン合金、超伝導体等）の測定が実施されている。ここでは、米国LLNL向けにSUS304LNとA286の鍛造品を製作した時の品質保証データを全ロットについて採取した例を紹介する。

7.2.1 MFTF用極低温構造材料の特性評価

MFTFとは実験用の核融合炉であった。写真7.1に示すような巨大なベースボール型の陰陽コイル2組と他にソレノイドコイル等約20台の超伝導マグネット（全重量1200トン）を、真空容器内に図7.1のような配置に固定支持されている。真空容器壁から各コイルを固定支持するための支持材一式を神戸製鋼所・高砂製作所にて製造した。用いられた材料はSUS304LNとA286であり、鍛造により製品名でTurnbuckle Tubeを80本、Axial Linkを44個、Rod Endを160個、Pinを248本製造し、組立・実負荷テストと材料の特性評価を全ロットにたいして行った。この時の4Kでの機械的特性にたいする最小要求値は試験片方位に依らず、表7.1に示す通りであった¹⁹⁴⁾。

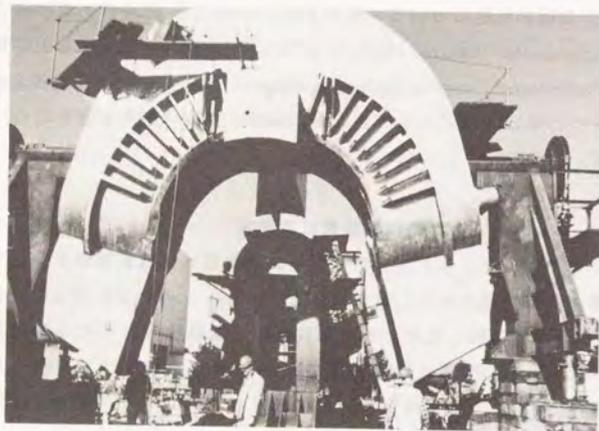


写真7.1 Mirror Fusion Test Facility用の陰陽コイル（組み込み前）。

Legend

- M1 & M2 : Yin-yang coils
- T1 & T2 : Transition coils
- A1 & A2 : Axisymmetric mirror coils
- S1 Thru S6: Solenoids

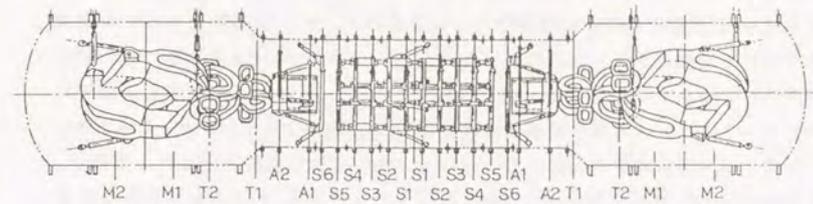


図7.1 Mirror Fusion Test Facilityの超伝導コイルの配置

表 7.1 SUS304LNとA286に要求された機械的性質

	Yield Strength	Tensile Strength	Total Elongation	Reduction of Area	Fracture Toughness
304LN 4K	686 MPa	1373 MPa	16 %	20 %	132 MPa√m
RT	240	583	30	40	-
A286 4K	858 MPa	1304 MPa	12 %	15 %	99 MPa√m
RT	618	995	12	15	-

材料については、実製作に先立ち予備実験を実施し製作可能性の確認を行っている¹⁹²⁾。全システムの製造評価については別に報告されている¹⁹³⁾。

SUS304LNとA286の化学成分を表7.2に示す。

表 7.2 SUS304LNとA286の化学成分 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Mo	Ti	Al	V	B
304LN	0.03	0.61	1.7	0.021	0.001	11.5	19.0	1.4	-	-	-	-	-
A286	0.04	0.44	1.6	0.017	0.001	25.2	15.1	-	1.3	2.3	0.25	0.30	0.004

SUS304LNは真空脱炭材で鍛造後は1050°C×18hの溶体化を施している。結晶粒度番号は約5であった。A286はESR溶製材で鍛造後900°C×2hの溶体化および720°C×16hの時効処理を施している。結晶粒度番号は約4であった。溶解、鍛造、熱処理の工程が異なるロット(約30)の各々にたいして4Kでの引張試験と破壊靱性試験をN数2で測定を実施した。SUS304LNとA286はともに靱性が高いので破壊靱性試験としては K_{Ic} 試験ではなく J_{Ic} 試験を行う必要がある。もし J_{Ic} 試験をかつての多試験片によるR曲線法を4Kにて実施すれば、1データの測定に1週間必要としたので、60データを得るのは1年以上を必要とし現実的でなかった。この期間を、除荷コンプライアンスによる単一試験片法により2ヶ月に短縮できるが、ターレットディスク型の試験装置を組み合わせさらに5分の1の2週間に短縮が出来た。実際は、R曲線法との比較対応を行いつつ測定を行ったので実質1ヶ月をかけて評価を終えた。

この時のA286の破壊靱性試験において測定され、コンピューターから出力されたJ-R曲線図を図7.2に示す。また、測定された4Kでの耐力と破壊靱性値 K_{Ic} とのバランスを図7.3に示す。図中SUS304LNとA286の最小要求値とオーステナイト系ステンレス鋼の標準的なバランスをバンドで示す。バンドは米国NIST(National Institute of Standards and Technology, 前のNational Bureau of Standards)が市販

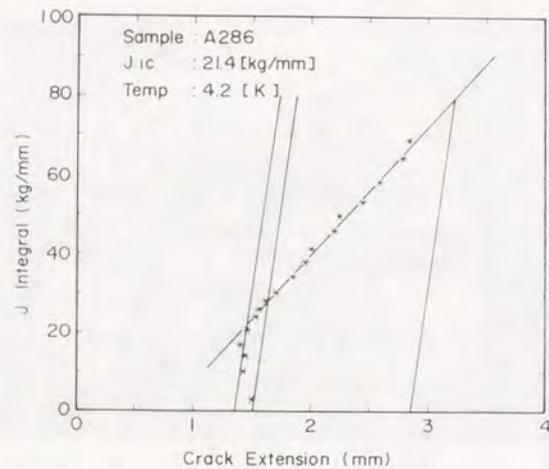


図7.2 極低温用破壊靱性試験装置から出力されたA286のJ-R曲線図

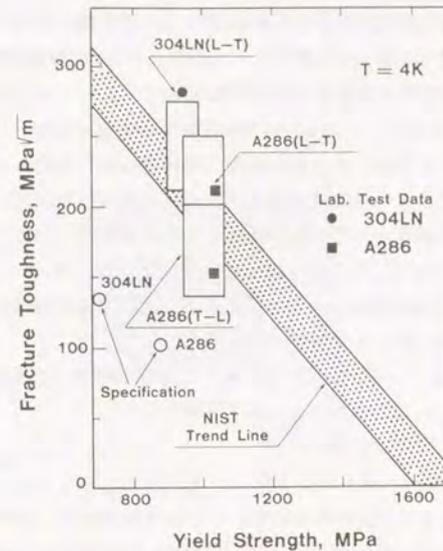


図7.3 Mirror Fusion Test Facility用支持材の4Kにおける耐力と破壊靱性値の要求値と測定値。図中の斜めの帯はNISTのオーステナイト系ステンレス鋼にたいする測定結果である²³⁾。

のAISI304,316を調査した結果をまとめたものである²³⁾。図中の黒記号は予備実験のデータであるが²³⁾、SUS304LNではわずかに K_{Ic} が実製品より高めの値で、A286では実製品並となっている。工場にて製造された実製品は図に示され範囲内にデータが入っている。したがって、4Kの耐力で100MPa、 K_{Ic} で50MPa \sqrt{m} 程度のばらつきがみられたが、全て要求値を満たしていることが確認できた。

以上から、全ロットにデータ添付で4Kでの品質保証付の製品出荷が実現できた。なお、MFTFは設備完成後、超伝導コイルの励磁実験を成功裡に終了している。

7.2.2 その他

4Kでの引張試験や破壊靱性試験については標準的な規格が存在していない。そのため研究の必要上、第2章で簡単な予備実験により実験条件を探っている。この点については標準化の必要性が各方面から望まれていたが、最近、標準化・規格化の動きが現れている。例えば、日米核融合協定の一環として極低温構造材料の標準化が検討され、試験方法についてもデータが累積されつつある。日本代表機関である日本原子力研究所に納入されたターレットディスク型試験装置は標準

化のためのデータ採取に役だっている。筆者達もこの日米協力の中で引張、破壊靱性、疲労等の測定例を発表しているが、ターレットディスク型の試験装置を利用したデータの多くが役だっている¹⁹⁸³⁻¹⁹⁹³。

VANAS(Versailles Project on Advanced Materials and Standards)と呼ばれる新材料とその標準にかんするサミット参加国間の国際協力のなかでも、極低温構造材料がとりあげられ、日本(代表機関は科学技術庁金属材料研究所)を中心にラウンドロビンテストが続けられている。筆者もこれに参加しているが、ターレットディスク型試験装置はここでも積極的に用いられている。さらに、通産省も4Kでの引張試験方法のJIS規格化を推進し始めたが、上記の国際協力にて得られたデータが基礎データの一部として検討されている。

これらの動きにたいし、かつては得られ難かった4Kでのデータが効率よく数多く得られるようになった効果が寄与していると言えよう。

7.3 開発鋼の応用例

Nb₃Snを用いた超伝導コイルの構造材料として第6章で紹介した鋼を開発した。本鋼の基本成分は、Fe-0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2Nである。この鋼の最初の適用コイルとして、日本原子力研究所で開発中の核融合炉用の実証ポロイダルコイルを挙げることができる。このコイルはトカマク型核融合炉において、プラズマの加熱と位置制御を目的としたパルスコイル開発のための実験コイルである。現在、設計製作の途中にあるが、構造材料に関する事前評価と選択について紹介する。また、欧州次期核融合炉NETの極低温構造材料としてのスイスのEMPA(Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt)での予備評価結果についても言及する。表7.3に評価を受けた開発鋼の化学成分を示す。

表7.3 予備試験用鋼の化学成分 (wt%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	N
D P C	0.010	0.11	1.30	0.004	0.004	12.44	17.25	1.99	0.052	0.204
N E T	0.010	0.12	1.23	0.003	0.004	12.29	17.20	1.96	0.051	0.172

7.3.1 実証ポロイダルコイル (DPCコイル)

図7.4にDPCコイルの完成予想図を示す。このコイルシステムは3台の超伝導コイルから構成され、その内2台はNbTi合金を用いたDPC-Uと呼ばれるコイルで残り1台はNb₃Snを用いたDPC-EXと呼ばれるコイルである。コイルの冷凍方式とし

ては強制冷却が採用されている。DPC-EXの試作された导体断面を写真7.2に示す²⁰⁰。矩形断面を持ちNb₃Sn超伝導線を包む外側のシースとその内側のサブチャンネルと呼ばれる2本のパイプが開発鋼により製作される。Nb₃Sn生成熱処理は725

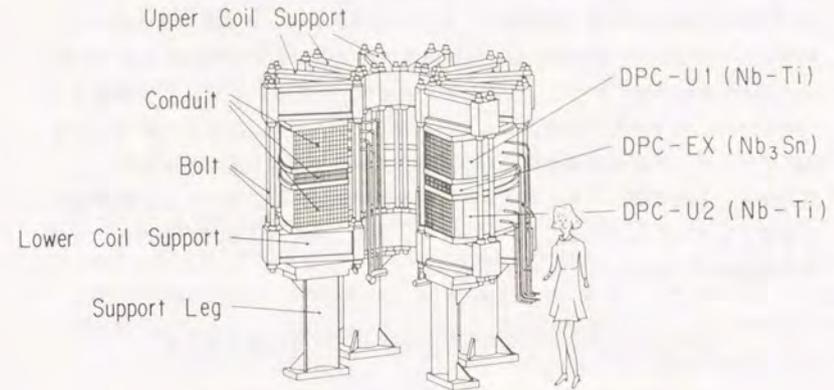


図7.4 Demonstration Poloidal Coilの完成予想図

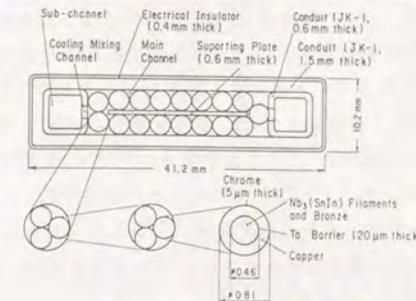
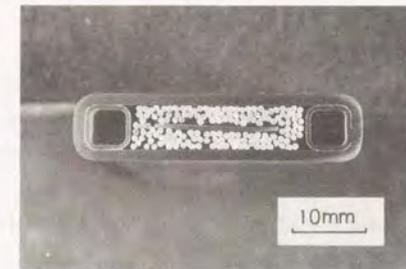


写真7.2 Demonstration Poloidal Coil用強制冷凍型超伝導体の断面写真。

℃×100hの加熱と言われており、写真に見えるサブチャンネル、シースはともにこの熱処理を受ける²⁰⁾²⁾。

シースは機密性を持つと同時に電磁力を支える役割を持つため高強度・高延性・高靱性の材料が要求されている。DPC-EXのシース材料は10%の冷間加工後650~700℃×200hの熱処理を施した状態で、表7.4に示されたような機械的特性が4Kにて要求されている¹⁾²⁾。特性評価は、溶体化材ではなく10%の冷間圧延加工の後700℃×200hの熱処理材に対して、日本原子力研究所にて実施された。その結果を表7.4に示すが、要求特性を満足することが判明している¹⁾²⁾。注目すべきは、溶体化処理のみで、安定化熱処理等を施す必要がないため使用し易いことである。以上から、本開発鋼は日本における次期核融合炉FERの超伝導コイルの構造材料の候補としてとして考えることができよう。また、国際協力炉ITERの設計にも極低温構造材料の候補として検討されている。

表7.4 DPC-EXのシース材料に要求された4Kでの機械的性質

Properties at 4K	Yield Strength	Total Elongation	Joint Efficiency*
Requirement	1000 MPa	10 %	90 %
Experiment	1235	32	96

$$* \text{ Joint Efficiency} = \frac{\text{Tensile strength of welded joint}}{\text{Tensile strength of base metal}}$$

また、図7.4に示してあるように3台のコイルを上下の支持金具で挟み込み、コイル間の電磁力を支える構造となっている。上下の金具はボルト・ナットにより結合される。ボルト・ナットはNb₃Sn生成熱処理を受けることはないが、材料としてはシース材と同じものが使用された。ボルトは冷間転造により製造されるが、冷間加工によるα'マルテンサイトの発生と高強度化にともなう靱性劣化、特に4Kでの靱性が低下することが懸念された。本開発鋼をこの観点から調査したところ、冷間加工によるα'マルテンサイトは誘起されずまた4Kでの破壊靱性値の低下も大きくないことからボルトとして利用できることが判明した。このボルトに対する要求特性²⁰⁾²⁾と予備テストの結果を表7.5にまとめて示す。

予備実験は、1180℃×2hの溶体化後水冷さらに12%冷間圧延加工を施して、転造による加工の影響を模擬した条件で行った。

表7.5 ボルト材への要求値と実測値

Properties at 4K and RT	Yield Strength	Tensile Strength	Total Elongation	Fracture Toughness
Requirement 4K	1200 MPa	1500 MPa	25%	180 MPa√m
RT	440	755	35	---
Experiment 4K	1285,1285	1687,1697	47,42	290 MPa√m
RT	686,686,676	755,755,765	44,43,44	---

7.3.2 NET (NEXT EUROPEAN TORUS)ポロイダルコイル

欧州において、次期核融合炉NETの具体的設計が開始されている。プラズマ閉じ込めには超伝導コイルを使用する。トロイダルコイルとポロイダルコイルの構成状況を図7.5に示す。磁界を高くするために日本と同様にNb₃Sn超伝導導体を用いる²⁰⁾³⁾。NETのポロイダルコイルはDPCコイルと同様に強制冷凍型導体であり、

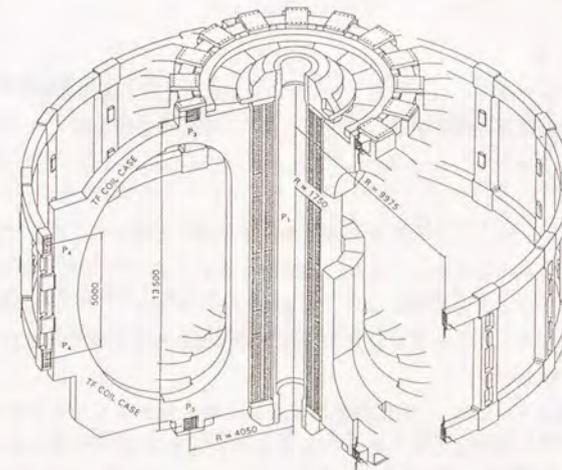


図7.5 Next European Torusの超伝導マグネットの構成と配置

その構造材料については同様な要求が出されている。Nb₃Sn生成熱処理（700℃×50h）を施した場合の要求値とEMPAでの予備評価結果の一部を表7.6に示す²⁸⁴⁾。測定値のBは母材、Wは溶接部の結果である。破壊靱性値と疲労に関する測定はまだ行われていないが、77Kでのシャルピー試験結果を参考に示している。ただし、熱処理条件は今後の研究開発により変更される可能性がある。

本開発鋼をNETプロジェクトグループ内での予備評価結果は、耐力がやや低い全体として良好とされている。今後は要求に応じた成分修正を加えて、導体試験テストを含んだ評価試験に進む予定である。したがって、NETの超伝導コイルの構造材料に開発鋼が用いられる可能性が高いと言えよう。

表7.6 NETポロイダルコイルシース材料に必要な4Kでの特性と測定値

Properties at 4K	Yield Strength	Total Elongation	Fracture Toughness	Threshold ΔK_a	Life Cycle at 600 MPa
Requirement	1000 MPa	10 %	130 MPa \sqrt{m}	10 MPa \sqrt{m}	2×10 ⁵
Experiment B	997,991	52,51	($vE=213,208$ J)	---	----
" W	1006,999	29,24	($vE=160,118$ J)	---	----

7.4 結 言

本章では、本研究遂行に依って得られた実用的な成果として極低温用のターレットディスク型試験装置の利用例と、開発したNb₃Sn生成熱処理に耐える極低温用オーステナイト系ステンレス鋼(Fe-0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N)の適用例を示した。

前者のターレットディスク型装置の効用は、その高い実験効率にあると言える。このため、研究効率の向上はもとより、商取引における4Kでの材質確認・品質保証が可能となっていることを紹介した。さらに、これまで不足していた4Kでの機械的特性に関するデータの蓄積に役立ち、4Kでの測定方法の標準化作業にも寄与していることも示した。

後者の新鋼種については、Nb₃Sn超伝導コイルの構造材料としてその特性が認められつつあることを紹介した。特に、日本原子力研究所向けのDPC-EXコイルへは採用が決定し、構造材料面での設計データも得られている。現在、DPC-EXコイルの製作は完了して、今後の実験成果が待たれるところである。

さらに、開発鋼は次世代の核融合炉FER,NET,ITERなどの候補材料として検討が開始されており今後さらに適用されていくものと期待される。

第 8 章 総 括

8.1 研究結果の要約

8.1.1 極低温下での測定方法

液体ヘリウム中(4K)での機械的性質のなかで重要な強度と靱性について、測定方法の検討を実用的な面から検討し、次の結果を得た。

- (1) 4Kでの引張試験の歪速度は、 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 以下であれば、変形発熱速度が液体ヘリウムによる冷却速度以下になり、荷重-伸び曲線、耐力、引張強さ、伸びと絞り等の引張特性にたいする歪速度の影響は小さいことを示した。
- (2) 破壊靱性試験として除荷コンプライアンス法の有用性を確認し、計算機を組み込んだ極低温用破壊靱性試験装置を試作した。この結果、従来に比較して測定効率の大幅な向上が実現した。
- (3) 4Kでの破壊靱性試験における、試験片への疲労予亀裂の導入温度の影響は、靱性の高いSUS304や22Mn-13Cr-5Ni鋼では小さく、予亀裂導入を常温で行うことに問題のないことが明らかになった。
- (4) 4Kでの破壊靱性試験における、試験片への疲労予亀裂の導入時の応力拡大係数幅 (ΔK_I) の影響は靱性の高いSUS304や22Mn-13Cr-5Ni鋼では小さい。実用的な $\Delta K_I \leq 30 MPa\sqrt{m}$ の条件であれば問題のないことを明らかにした。
- (5) 4Kでの破壊靱性試験において、12.5mm厚さと25mm厚さのSUS304の試験片の結果比較すると、12.5mmの方が J_{IC} が高く抵抗直線の傾きも大きくなる傾向があることを示した。
- (6) 4Kでの破壊靱性試験において、25mm厚さの試験片にサイドグループをつけるると J_{IC} は影響を受けないが抵抗直線の傾きが小さくなることを示した。

8.1.2 時効後のオーステナイト系ステンレス鋼の極低温での機械的特性

大型・高磁界用超伝導マグネットの導体となるNb₃Snを実用化するには、これにふさわしい構造材料が必要であった。このため、Nb₃Sn生成熱処理に相当する700℃×200hの時効を受けた後も、極低温にて十分な強度と靱性を有するCr-Ni系鋼の開発を実施した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 既存のSUS304Lと316Lは、炭素含有量は低い、時効により粒界にクロムを主体とする $M_{23}C_6$ を析出し、4Kでの破壊靱性値が劣化することを明らかにした。
- (2) 既存のSUS321と347は、炭素を安定化させるチタンとニオブを含有するが、現在の成分規格では必ずしも炭素の固定が充分でなく、粒界に $M_{23}C_6$ を析出する。
- (3) SUS304L、316L、321、347の4Kでの機械的特性の調査から、時効による影響は特性により差がみられることが明らかになった。粒界に $M_{23}C_6$ が時効析出した場合でも耐力、引張強さ、伸び、絞り等の引張特性は、粒界破壊をほとんど示さず、わずかな影響しか受けない。切欠引張強度、シャルピー吸収エネルギー、破壊靱性値と応力の三軸度が高くなるにつれて、時効析出の影響が顕著となり、破壊靱性試験では粒界破壊を呈し K_{IC} の大きな劣化が起きることを明らかにした。ただし、ニオブを含んだSUS347はNbCが粒界析出した状態では、粒界破壊を示さず K_{IC} の劣化も小さいことが判明した。これから、機械的性質は粒界析出物の種類に依存することが示された。
- (4) ニッケル量によりオーステナイトの安定度を変化させた18Cr-Ni鋼の実験から、加工誘起 α' マルテンサイトが、時効後の4Kでの機械的性質に影響を及ぼすことを明らかにした。
- (6) 単安定鋼では、4Kでの引張強さに及ぼすニッケル量の影響は大きい。これは加工誘起 α' マルテンサイト量とともに引張強さが増大するため、オーステナイトの安定化元素のニッケルが減少すると引張強さが高くなると考えられることを示した。
- (7) 単安定鋼では、加工誘起 α' マルテンサイト変態による変形が転位の迂りに優先すると、4Kと77Kの耐力は低下することと、時効によりこの傾向が強調されることを明らかにした。
- (8) 単安定鋼では、溶体化材と時効材はともに、 M_{23} により伸びが整理できる。時効により、 α' マルテンサイトの誘起される率が減少して M_{23} が低下し、伸びの最大値は M_{23} 近くの温度で得られることを示した。
- (9) ニッケル量とともに4Kでの K_{IC} は増加するが、ニッケル量にかかわらず、破面形態が時効により粒内破壊から粒界破壊に変化し、 K_{IC} は劣化する。単安定鋼ではニッケル量依存性が非常に強く、非等温 α' マルテンサイトの存在が靱性の劣化を招いている。18Cr-15%Ni鋼では、非等温マルテンサイトは存在しない、かつ加工誘起 α' マルテンサイト変態を適度に生じるために、亀裂先端にて有効な応力緩和が作用して非常に高い K_{IC} を示すことを明らかにした。

- (10) 時効材の4Kでの K_{IC} を改善するには、粒界析出物が存在する場合でも、その近傍の応力集中を抑制し延性を向上させることで可能と考えられる。そのためには、オーステナイトを安定にすることと加工誘起変態塑性を利用することが有効な手法であることを明らかにした。
- (11) SUS304LNとSUS316LNを基にした鋼にニオブを添加した研究から、ニオブ添加により $M_{23}C_6$ の析出は少なく代わりにCrNbNが主に析出すること、このCrNbNは粒内にほぼ均一に析出するとともに粒界にも析出するが、CrNbNは粒界破壊の起点になり難いことを示した。またCrNbNはボイド発生核になり易い $M_{23}C_6$ 等の析出物に先立って析出し、粒界破壊を抑制すると考えられることを示した。したがって、必要以上のニオブ添加はCrNbNの粗大化のためかえって破壊靱性値の低下を生じることを示した。
- (12) ニオブ添加の破壊靱性値改善効果は、SUS304LN系の鋼よりもSUS316LN系の鋼に顕著に現れる。この理由として前者は Cr_2N の析出が多いこととオーステナイトの安定度が低いことがあげられることを示した。したがって、SUS316LN系の鋼がニオブ添加による改良に適していることを明らかにした。
- (13) ニオブ添加したSUS316LN系の鋼では、時効初期は粒界にCrNbNと少量の $M_{23}C_6$ が析出するが、時間とともに Cr_2N が現れ、次いでリン量が多いと Fe_2Mo が析出する。リンにより Cr_2N と Fe_2Mo の粒界析出が促進されるが、ボロン添加によりリンの粒界偏析が抑制されるため粒界析出が抑制されることを明らかにした。
- (14) 4Kでの引張変形挙動は、次のようであった。変形初期には拡張転位の迂りにより変形するが、しだいに ϵ マルテンサイト変態を生じる。さらに変形が進み、12%以上の歪では ϵ マルテンサイトは α' マルテンサイトへと変化し、残留オーステナイトは変形により双晶を生じる。
- (15) SUS316LN系の鋼の4Kでの機械的性質に及ぼすリンとボロンの影響を検討した結果では、特性により差があることを明らかにした。引張特性の耐力、伸びにはリンとボロンの影響が、溶体化材および時効材ともに小さいことを示した。
- (16) リン添加は溶体化材の4Kでの K_{IC} にたいしては、わずかだが劣化させる傾向がある。時効材にたいしては、リンの添加は4Kでの K_{IC} の劣化をもたらす。この劣化は時効の温度と時間とともに顕著になり、特に Cr_2N が粗大化し Fe_2Mo が析出すると粒界破壊を示すことを明らかにした。
- (17) ボロン添加は溶体化材にたいして、4Kでの K_{IC} の劣化をもたらす。しかし、時効材にたいしては、4Kでの K_{IC} の改善をもたらす、 K_{IC} の時効温度と時効時間

にたいする依存性は小さく、また粒界破壊は示さないことを明らかにした。

(18) Nb₃Sn生成熱処理相当の時効処理後の極低温での機械的性質に優れた鋼としては、SUS316LNを基にした、0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼を見いだした。リンとボロン量を制御すると、開発目標の時効後の4Kにて耐力1000MPa以上、破壊靱性値150MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上の要求を満足することを明らかにした。

8.2 本研究成果の意義

Nb₃Snが大型・高磁界用の超伝導マグネットに使用されようとしているが、この金属間化合物特有の熱処理の問題から、鉄基あるいはニッケル基超合金がマグネットの構造材料として候補にあげられていた。しかし、超合金は特殊な熱処理を必要としかつ難加工性で高価なことが、実用化に際して障害になっていた。

本研究の結果得られた0.01C-17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼は、通常の溶体化処理のみで安定化処理を必要とせず耐時効性に優れ、かつ、既存のSUS316LNに近い組成のため設計に必要な物理的なデータも推定でき、価格も超合金に比較して高くはないという利点を有している。このため、本鋼はNb₃Snを用いた新しい超伝導マグネット（核融合用実証ポロイダルコイル）にまず適用された。さらに、日本の次期核融合炉FER、欧州のNETおよび国際協力のITERの極低温構造材料の候補材料に挙げられ、評価試験と試作試験が進められようとしている。したがって、本開発鋼は超伝導応用技術を中心とした極低温技術を支える基礎材料として、当分野の今後の発展に寄与するものと考えられる。

また、本研究を遂行するにあたって、極低温下での機械的性質の各種の測定技術は研究のためだけでなく、工業的な意味での材料試験にも適用されている。なかでも、4Kにおける破壊靱性値の品質保証は、従来は試験そのものが長時間を要し実質的に不可能であったが、ターレットディスク型試験装置の開発により初めて可能となったと言えよう。したがって、従来はユーザー側が極低温での材質確認していたが、今後はメーカー側で極低温用での品質保証を行う契機になるものと考えられる。

一方、本研究において4Kでのオーステナイト系ステンレス鋼の変形と破壊に関する基礎的な知見は、極低温における変形挙動を基礎的に理解するためにも、材料品質をさらに向上させるためにも、または新しい材料を開発するためにも貴重な情報となり、今後の極低温材料の研究開発に寄与するものと考えられる。

謝 辞

本研究論文を完成するにあたり、その当初より懇切なる御指導と御助言を戴きました東京大学工学部佐久間健人教授と柴田浩司助教授に謹んで感謝の意を表します。また、論文の細部にわたる御検討を戴きました東京大学工学部梅田高照教授と伊藤邦夫助教授、および東京大学先端科学技術研究センター岸輝雄教授には心から感謝の意を表します。

本研究推進にあたり御指導と御鞭達を戴いた㈱神戸製鋼所・太田定雄博士、堀内健文博士、および日本原子力研究所・核融合研究部・島本進博士に深く御礼申し上げます。また研究実施に御協力と御助言を戴きました東北大学工学部・高橋秀明教授と庄子哲雄助教授、米国商務省 National Institute of Standards and Technology の Mr. L. RALPH TOBLER、㈱神戸製鋼所・超伝導低温技術センター主任研究員・小川陸郎博士、加古川製鉄所主任研究員・登根正二氏に深く感謝いたします。

さらに、各種の情報・データを提供して頂きました金属材料技術研究所筑波支所・長井寿博士と緒形俊夫博士および日本原子力研究所・超伝導磁石研究室の皆様にも感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z.Phys.B 64 (1986) 189
- 2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Trong, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- 3) 島本進, 安藤俊就, 檜山忠雄, 辻博史, 高橋良和, 多田栄介, 西正孝, 吉田清, 奥野清, 小泉興一, 中嶋秀夫, 加藤崇, 高橋修: 低温工学 19 (1984) 105
- 4) 安藤俊就, 高橋良和, 西正孝, 吉田清, 小泉興一, 中嶋秀夫, 押切雅幸, 服部泰秀, 大金康夫, 島本進, 安河内昂: 低温工学 20 (1985) 196
- 5) 多田栄介, 檜山忠雄, 辻博史, 奥野清, 加藤崇, 河野勝巳, 高橋龍吉, 神谷祥二, 山口方士, 島本進: 低温工学 20 (1985) 203
- 6) 多田栄介, 檜山忠雄, 加藤崇, 高橋修, 島本進: 低温工学 19 (1984) 153
- 7) 西正孝, 奥野清, 高橋良和, 辻博史, 安藤俊就, 島本進: 低温工学 19 (1984) 163
- 8) 小泉興一, 吉田清, 中嶋秀夫, 飯田文雄, 島本進: 低温工学 19 (1984) 170
- 9) 岡村哲至, 塩田進, 椛島成治, 真田芳直: 低温工学 20 (1985) 332
- 10) T.Kozman, D.Shimer, J.VanSant and J.Zbasnik: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1448
- 11) J.P.Zbasnik, T.A.Kozman, D.W.Shimer and D.R.Hathaway: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1706
- 12) 辻博史, 島本進, A.Ulbricht, P.Komarek, H.Katheder, F.Wüchner and G.R.Zahn: 低温工学 20 (1985) 337
- 13) S.S.Shen, L.R.Baylor, J.A.Clinard, F.D.Cogswell, L.Dresner, J.F.Ellis, W.A.Fietz, W.M.Fletcher, P.N.Haubenreich, W.Hertz, Y.Iwasa, B.Jakob, S.Kamiya, T.Kato, M.S.Lubell, J.W.Lue, J.N.Luton, T.J.McManamy, H.Mukai, K.Okuno, S.W.Schwenterly, L.O.Siewerdt, R.E.Stamps, A.R.Ulbricht, C.T.Wilson, R.E. Wintenberg, R.J.Wood, F.Wüchner and J.A.Zichy: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1678
- 14) K.Okuno, T.Kato, K.Koizumi, H.Tsuji, T.Hiyama, S.Shimamoto, Y.Hattori, S.Kamiya, H.Mukai and F.Iida: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1683
- 15) J.W.Lue, L.Dresner, M.S.Lubell, J.N.Luton, T.J.McManamy and S.S.Shen: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1687
- 16) W.Hertz, H.Katheder, P.Komarek, W.Maurer, G.Nother, S.S.Shen, L.Siewerdt, M.Susser, A.Ulbricht, F.Wüchner and G.Zahn: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987)

- 17) G. Vecsey, I. Horvath, B. Jakob, P. Weymuth and J.A. Zichy: IEEE Trans. Mag. Mag-23 (1987) 1697
- 18) 島本進, 奥野清: 日本原子力学会誌 30 (1988) 488
- 19) K. Yoshida, H. Nakajima, K. Koizumi, M. Shimada, Y. Sanada, Y. Takahashi, E. Tada, H. Tsuji and S. Shimamoto: "Austenitic Steels at Low Temperatures", (Plenum Press, 1983) 29
- 20) 中嶋秀夫, 吉田清, 島本進: 低温工学 21 (1986) 197
- 21) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-I" F.R. Fickett et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1978)
- 22) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-II" F.R. Fickett et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1979)
- 23) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-III" F.R. Fickett et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1980)
- 24) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-IV" R.P. Reed et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1981)
- 25) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-V" R.P. Reed et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1982)
- 26) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-VI" R.P. Reed et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1983)
- 27) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-VII" R.P. Reed et al ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1984)
- 28) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-VIII" R.P. Reed ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1985)
- 29) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-IX" R.P. Reed ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1986)
- 30) "Materials Studies for Magnetic Fusion Energy Applications at Low Temperatures-X" R.P. Reed ed. (Nat. Tech. Inf. Service, 1987)
- 31) E.N.C. Dalder, O.W. Seth and T.A. Whipple: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 839
- 32) E.N.C. Dalder and M. Greenlee: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 883
- 33) 高野正義, 森山俊哉, 嶋田雅生, 鈴木章: 鉄と鋼 71 (1985) 122
- 34) F.R. Schneider, Jr.: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 865
- 35) F.N. Mazandarany, D.M. Parker, R.F. Koenig and D.T. Read: Adv. Cry. Eng. 26 (1980) 158

- 36) R.E. Gold, W.A. Logsdon, G.E. Grotke and B. Lustman: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 759
- 37) W.A. Logsdon, G.E. Grotke, R.E. Gold and B. Lustman: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 771
- 38) W.A. Logsdon, P.K. Liaw and M.H. Attar: Adv. Cry. Eng. 30 (1984) 349
- 39) A. Nyilas and H. Krauth: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 853
- 40) H. Krauth and A. Nyilas: "Austenitic Steels at Low Temperatures", R.P. Reed et al ed. (Plenum Press, 1983) 159
- 41) Y. Takahashi, K. Yoshida, M. Shimada, E. Tada, R. Miura and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 73
- 42) K. Yoshida, E. Tada, K. Koizumi, T. Ando, S. Shimamoto, N. Tada, T. Mori and K. Yasuchouchi: Presented Paper at NBS/DoE Workshop on Materials at Low Temperatures, Vail (1980)
- 43) J.W. Morris, Jr.: Presented Paper at 7th NBS/DoE Workshop on Materials at Low Temperatures, Vail (1984)
- 44) 高田寿, 須藤正俊, 大木継秋: 鉄と鋼 65 (1979) S366
- 45) 笠松裕, 石岡千里, 山香誠, 平野宏通, 井原均, 清水真人: 鉄と鋼 65 (1979) S367
- 46) 大内千秋, 高坂洋司, 上田正博: 鉄と鋼 69 (1983) 694
- 47) 佐伯修, 高田寿, 須藤正俊, 大木継秋: 鉄と鋼 69 (1983) 1312
- 48) 大谷泰夫, 岡田康孝: 鉄と鋼 65 (1979) S916
- 49) 相原賢治, 高橋政司, 岡田康孝, 大野鉄, 中村正直: 鉄と鋼 65 (1979) S917
- 50) 石川圭介, 丸山典夫: 鉄と鋼 65 (1979) 219
- 51) 金材技研ニュース 12 (1980) 1
- 52) 行方二郎, 東耕一郎: 鉄と鋼 66 (1980) S355
- 53) 行方二郎, 東耕一郎: 防衛大学校理工学研究報告 19 (1981) 399
- 54) 吉村博文, 清水高治, 北島一徳: 鉄と鋼 67 (1981) 2010
- 55) 吉田清, 多田栄介, 高梁良和, 島本進, 三浦立, 大西敬三: 低温工学 17 (1982) 158
- 56) M. Murakami, K. Shibata and T. Hujita: "Austenitic Steels at Low Temperatures" (Plenum Press, 1983) 355
- 57) T. Horiuchi, R. Ogawa, M. Shimada, S. Tone, M. Yamaga and Y. Kasamatsu: Adv. Cry. Eng. 28 (1983) 93
- 58) J. Charles, A. Lutts and A. Berghezan: Adv. Cry. Eng. 28 (1983) 105
- 59) H. Yoshimura, H. Masumoto and T. Inoue: Adv. Cry. Eng. 28 (1983) 115
- 60) S.K. Hwang and J.W. Morris, Jr.: Adv. Cry. Eng. 24 (1979) 137

- 61) H.J. Lee and J.W. Morris, Jr.: Metall. Trans. A 14 (1983) 913
- 62) 堀内健文, 小川陸郎, 嶋田雅生: 神戸製鋼技報 34 (1984) 53
- 63) 友田陽, J.W. Morris, Jr.: 鉄と鋼 70 (1984) S503, S504, S505
- 64) 国武隼人: 特殊鋼 30 (1981) 8
- 65) C.W. Marshall, R.H. Heheman and A.R. Troiano: Trans. ASM 55 (1962) 135
- 66) I. Watanabe and H. Matsubara: "Fracture Toughness Testing Methods, Interpretation and Application" (The Welding Institute, 1982) Paper 34
- 67) 小林清二, 福原幸雄, 石岡千里, 早川初男, 矢野和彦, 細谷隆司: 鉄と鋼 69 (1983) S526
- 68) 小川陸郎, 嶋田雅生, 堀内健文: 鉄と鋼 72 (1984) 133
- 69) R.L. Tobler, R.P. Mikesell and R.P. Reed: ASTM STP 677 (American Society for Testing and Materials, 1979) 85
- 70) S. Jin, J.W. Morris, Jr. and V.F. Zackay: Metall. Trans. 6A (1975) 141
- 71) S. Jin, S.K. Hwang and J.W. Morris, Jr.: Metall. Trans. 6A (1975) 1721
- 72) 石川圭介, 丸山典夫, 津谷和男: 鉄と鋼 64 (1978) 1031
- 73) 石川圭介, 津谷和男, 丸山典夫: 鉄と鋼 64 (1978) 1038
- 74) 石川圭介, 津谷和男: 鉄と鋼 64 (1978) 1730
- 75) 長井寿, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼 64 (1978) 749
- 76) 長井寿, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼 65 (1979) 1896
- 77) 長井寿, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼 67 (1981) 2162
- 78) 長井寿, 高橋博喜, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼 68 (1982) 799
- 79) K.A. Yushchenko, V.I. Belotzerkovetz, O.G. Kvasnevskii and A.V. Shavel: Adv. Cry. Eng. 28 (1983) 833
- 80) O. Grundler, W. Schwartz and M. Koren: Berg. Heuttenmaenn Monatsh 126 (1981) 392
- 81) G.D. Hooper, W.G. Moore, T.T. Shih and W.A. Logsdon: Adv. Cry. Eng. 30 (1984) 359
- 82) 超電導関連機器・材料技術のフィージビリティ調査研究 昭和60年度報告書 機器WG編 (テクノバ, 1986)
- 83) 荻野治: チタニウム・ジルコニウム 32 (1984) 2
- 84) 西村孝, 溝口孝遠, 伊藤喜昌: 神戸製鋼技報 34, 3 (1984) 63
- 85) S. Tone, R. Ogawa, M. Yamaga, H. Kaji, T. Horiuchi, Y. Kasamatsu, H. Nakajima, Y. Takahashi and M. Shimada: "Austenitic Steels at Low Temperatures" (Plenum Press, 1983) 263

- 86) S. Tone, M. Shimada, T. Horiuchi, Y. Kasamatsu, H. Nakajima and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 30 (1984)
- 87) N.J. Petch: J. Iron and Steel Inst. 173 (1953) 25
- 88) H. Masumoto, K. Suemune, H. Nakajima and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 30 (1985) 169
- 89) T. Sakamoto, Y. Nakagawa, I. Yamauchi, T. Zaizen, H. Nakajima and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 30 (1985) 137
- 90) H. Nakajima, K. Yoshida, Y. Takahashi, E. Tada, M. Oshikiri, K. Koizumi, S. Shimamoto, R. Miura, M. Shimada, S. Tone, H. Masumoto and T. Sakamoto: Adv. Cry. Eng. 30 (1985) 219
- 91) S. Tone, M. Hiromatsu, J. Murata, T. Horiuchi: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 89
- 92) K. Suemune, K. Sugino, H. Masumoto, H. Nakajima and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 51
- 93) T. Sakamoto, Y. Nakagawa and I. Yamauchi: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 65
- 94) K. Suemune, T. Sakamoto, T. Ogawa, T. Okazaki, S. Maehara, H. Nakajima and S. Shimamoto: Adv. Cry. Eng. 34 (1988) 123
- 95) S. Yamamoto, N. Yamagami and C. Ouchi: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 57
- 96) E.H. Schmidt: Metal Prog. 54 (1948) 698
- 97) Task Group on Conductor Sheath Alloy: NBS/DoE Workshop on Materials at Low Temperatures, Vail Colorado (1984)
- 98) L.T. Summers, M.J. Strum and J.W. Morris, Jr.: Adv. Cry. Eng. 30 (1984) 291
- 99) L.T. Summers and J.W. Morris, Jr.: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 103
- 100) L.T. Summers and E.N.C. Dalder: Adv. Cry. Eng. 32 (1986) 73
- 101) M.M. Morra, R.G. Ballinger, J.L. Martin, M.O. Hoenig and M.M. Steeves: Adv. Cry. Eng. 34 (1988) 157
- 102) J.L. Martin, R.G. Ballinger, M.M. Morra, M.O. Hoenig and M.M. Steeves: Adv. Cry. Eng. 34 (1988) 149
- 103) K. Nohara, T. Kato, T. Sasaki, S. Suzuki and Y. Ono: "Austenitic Steels at Low Temperatures", R.P. Reed et al ed. (Plenum Press, 1983) 117
- 104) K. Nohara, T. Kato, T. Sasaki, S. Suzuki and A. Ejima: Adv. Cry. Eng. 30 (1984) 193
- 105) K. Hiraga, K. Ishikawa, T. Ogata and K. Nagai: "Austenitic Steels at Low Temperatures", R.P. Reed et al ed. (Plenum Press, 1983) 277
- 106) K. Hiraga and K. Ishikawa: J. Jap. Inst. Met. 48 (1984) 957

- 107) K.Hiraga, K.Ishikawa, K.Nagai and T.Ogata: *Adv. Cry. Eng.* 30 (1984) 203
- 108) K.Hiraga, K.Nagai, T.Ogata, Y.Nakasone, T.Yuri and K.Ishikawa: *Adv. Cry. Eng.* 32 (1986) 111
- 109) K.Hiraga and K.Ishikawa: *Adv. Cry. Eng.* 34 (1988) 141
- 110) K.Hiraga: *Adv. Cry. Eng.* 34 (1988) 427
- 111) K.Shibata, Y.Kobiki, Y.Kishimoto and T.Fujita: *Adv. Cry. Eng.* 30 (1984) 153
- 112) H.Nakajima, K.Yoshida, M.Oshikiri, Y.Takahashi, K.Koizumi, S.Shimamoto, M.Shimada, S.Tone, S.Sakamoto, K.Suemune, K.Nohara: *Adv. Cry. Eng.* 34 (1988) 173
- 113) K.D.Keys: *Adv. Cry. Eng.* 7 (1962) 455
- 114) J.F.Watson et al: ERR-EN-85 General Dynamics, 1961
- 115) T.Horiuchi, M.Shimada, T.Fukutsuka and S.Tokuda: *Proc. Fifth Int. Cry. Eng. Conf. (IPC Science and Technology Press Ltd, 1975)* 465
- 116) Z.S.Basinski: *Proc. Roy. Soc. A* 240 (1957) 229
- 117) D.T.Read and R.P.Reed: *Adv. Cry. Eng.* 26 (1980) 81
- 118) B.Obst and D.Pattanayak: *Adv. Cry. Eng.* 28 (1982) 57
- 119) T.H.Blewitt, R.R.Coltman and J.K.Redman: "Defects in Crystalline Solids", (*Phys. Soc. London, 1955*)
- 120) A.Seeger: "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals", (Wiley, New York, 1957)
- 121) P.Haasen: *Phil. Mag.* 3 (1958) 384
- 122) K.Shibata and T. Fujita: *Trans. ISIJ* 26 (1986) 1065
- 123) 福島英二, 後藤昭: *日本金属学会誌* 39 (1975) 182
- 124) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井寿: *鉄と鋼* 71 (1985) 1390
- 125) ASTM Designation E399-78 (*Amer. Soc. Test. Maters., Philadelphia, 1978*)
- 126) ASTM Designation E813-81 (*Amer. Soc. Test. Maters., Philadelphia, 1981*)
- 127) 日本機械学会: "弾塑性破壊靱性 J_{IC} 試験方法" (*JSME S001-1981*) (1981)
- 128) G.A.Clarke, W.R.Andrews, P.C.Paris and D.W.Schmidt: *ASTM STP 590* (*Amer. Soc. Test. Maters., Philadelphia, 1976*) 27
- 129) G.A.Clarke: *ASTM STP 743* (*Amer. Soc. Test. Maters., Philadelphia, 1983*) 553
- 130) 緒形俊夫, 石川圭介: *低温工学* 21 (1986) 99
- 131) W.G.Dobson and D.L.Johnson: *Adv. Cry. Eng.* 30 (1984) 185
- 132) 森誉延, 黒田哲朗: *低温工学* 18 (1983) 287
- 133) 緒形俊夫, 平賀啓二郎, 長井寿, 石川圭介: *鉄と鋼* 69 (1983) 641
- 134) 日本工業規格(JIS) Z 2202 「金属材料衝撃試験片」

- 135) H.Takahashi, M.A.Khan and M.Suzuki: *J. Test. and Eval.* 8 (1980) 63
- 136) D.T.Read and R.L.Tobler: *Adv. Cry. Eng.* 28 (1982) 17
- 137) A.Saxena and S.J.Hudak: *Int. J. Fract.* 14 (1978) 453
- 138) G.A.Clarke and J.D.Landes: "Toughness Characterization and Specifications for HSLA and Structural Steels", (*Met.Soc.AIME, 1979*)
- 139) H.Takahashi, T.Shoji and R.L.Tobler: Presented Paper at second US-JAPAN workshop on Low Temperature Structural Materials and Standards, Reno, 1986
- 140) J.W.Morris, Jr. and R.Ogawa (University of California Berkeley): Private Communication
- 141) R.P.Reed (National Institute of Technology and Standards; formerly National Bureau of Standards): Private Communication
- 142) 嶋田雅生: 第32回低温工学研究発表会予稿集 (1984) 126
- 143) R.L.Tobler: Presented Paper at Third US-JAPAN Workshop on Low Temperature Structural Materials and Standards, Tokai, 1988
- 144) K.Yoshida, H.Nakajima, M.Oshikiri, R.Miura and J.Ishizaki: *Adv. Cry. Eng.* 34 (1988) 225
- 145) T.Ogata, K.Ishikawa, T.Yuri, R.L.Tobler, P.T.Purtscher, R.P.Reed, T.Shoji, K.Nakano and H.Takahashi: *Adv. Cry. Eng.* 34 (1988) 259
- 146) 和田山芳英, 松本俊美, 佐藤宏, 高橋秀明: *低温工学* 23 (1988) 78
- 147) 中嶋秀夫, 吉田清 (日本原子力研究所): 私信
- 148) Japan Stainless Steel Association: *JSSA-SC-MT Report No.17* (1973)
- 149) 特殊鋼倶楽部: *特殊鋼ガイド 第4編 熱処理* (1977) 257
- 150) 日本工業規格(JIS) G 4304 「熱間圧延ステンレス鋼板」
- 151) E.P.Butler and M.G.Burke: *Act. Met.* 34 (1986) 557
- 152) 新井宏, 竹田誠一: *鉄と鋼* 72 (1986) 831
- 153) M. Hillert: Lecture Note presented at The Darken Conference Monroeville, Pa (1976)
- 154) 田村今男: *鉄と鋼* 56 (1970) 429
- 155) 鈴木秀次: 「金属の強さ」 (*アグネ, 1972*) 96
- 156) R.P.Reed and N.J.Simon: *Adv. Cry. Eng.* 30 (1983) 127
- 157) 堀内健文, 小川陸郎, 平井洋, 園井栄一, 川手剛雄: *低温工学* 16 (1981) 342
- 158) 小川陸郎: 大阪府立大学学位論文「極低温用構造材料に関する研究」(1985)
- 159) H.Yoshida, T.Kozuka, K.Miyata and H.Kodaka: "Austenitic Steels at Low

- Temperatures", R.P.Reed et al ed., (Plenum Press, 1983) 349
- 160)小林俊郎,山本勇,新家光雄:鉄と鋼 71 (1985) 1934
- 161)佐藤主計,深瀬幸重:ステンレス 7 (1963) 4
- 162)JPVRC REPORT "Cryogenic Application of Ferrous Materials in Japan",
(The Iron and Steel Institute of Japan,1979)
- 163)W.O.Binder, C.M.Brown and R.Franks: Trans. ASM 41 (1949) 1301
- 164)野原清彦,小野寛,大橋延夫:鉄と鋼 63 (1977) 212
- 165)耐熱鋼の高温無負荷時効材の室温脆化と諸物性 (日本鉄鋼協会) (1986)
- 166)Edward A.Loria: J. Test. and Eval. 14 (1986) 81
- 167)小倉次夫:日本金属学会報 22 (1983) 143
- 168)星野和夫,向井孝慈:鉄と鋼 69 (1983) 125
- 169)P.R.Swann: Corrosion 19 (1963) 102
- 170)I.Tamura,T.Maki,H.Hato,Y.Tomota and M.Okada: 2nd Int.Conf. on Strength
of Metals and Alloys, ASM (1970) 900
- 171)三浦立,大西敬三,中嶋秀夫,島本進:鉄と鋼 73 (1987) 715
- 172)R.P.Reed: "Austenitic Steels at Low Temperatures", R.P.Reed et al ed.
(Plenum Press,1983) 41
- 173)R.P.Reed: "Martensitic Phase Transformations" in "Materials at Low
Temperatures", R.P.Reed and A.F.Clark ed. (ASM,1983) 295
- 174)嶋田雅生:未発表データ
- 175)H.S.Betrabet,B.E.Wilde and W.A.T.Clark: Corrosion 43 (1987) 77
- 176)H.C.Holm,P.J.Uggowitzer and M.O.Speidel: Scr. Metall 21 (1987) 513
- 177)C.L.Briant: Corrosion 38 (1982) 468
- 178)C.L.Briant: Corrosion 39 (1983) 132
- 179)T.Inoue and Y.Namba: Proc. 6th Int. Conf. Strength of Metals and Alloys,
Melbourne, Australia (1982) 787
- 180)上野正勝,伊藤亀太郎:鉄と鋼 74 (1988) 910
- 181)C.L.Briant: Met. Trans. A 16 (1985) 2061
- 182)C.L.Briant: Met. Trans. A 18 (1987) 691
- 183)H.Hanninen and E. Minni: Met. Trans. A 13 (1982) 2281
- 184)G.R.Kegg,J.M.Silcock and D.R.F.West: Met. Sci. 8 (1974) 337
- 185)B.R.Banerjee,E.J.Dulis and J.J.Hauser: Trans. ASM 61 (1968) 103
- 186)岩淵義孝,畔越喜代治,波多野隆司:鉄と鋼 74 (1988) 1846
- 187)L.Karlsson,H.Norden and H.Odelius: Acta Metall 36 (1988) 1

- 188)T.M.Williams,D.R.Harries and J.Furnival: JISI 210 (1972) 351
- 189)T.M.Williams,A.M.Stoneham and D.R.Harris: Metal Sci. 10 (1976) 14
- 190)A.Kulmburg: Härtereit.-Tech. Mitt. 35 (1980) 52
- 191)太田定雄,藤原優行,内田博幸:神戸製鋼技報 37, 1 (1987) 39
- 192)S.K.Banerji,C.J.McMshon,Jr. and H.C.Feng: Met. Trans. A 9 (1978) 237
- 193)安彦兼次,鈴木茂,木村宏:鉄と鋼 69 (1983) 625
- 194)E.N.C.Dalder,R.M.Scanlan,J.O.Myall and J.P.Zbasnik: Presented Paper at the
Joint Meeting of ninth Cryogenic Structural Materials Workshop and second
US-Japan Workshop on Low Temperature Materials and Standards, Reno,
(1986)
- 195)T.Abe,M.Kohno,A.Suzuki and R.M.Scanlan: Presented Paper at ASTM
Symposium on Forgings, Williamsburg (1984)
- 196)M.Shimada,R.Ogawa,T.Horiuchi: Presented Paper at First US-Japan
Workshop on Low Temperature Materials and Standards, Tokyo (1984)
- 197)M.Shimada and S.Tone: Presented Paper at Eighth Cryogenic Structural
Materials Workshop, Berkeley (1985)
- 198)M.Shimada and T.Mizoguchi: Presented Paper at the Joint Meeting of
Ninth Cryogenic Structural Materials Workshop and Second US-Japan
Workshop on Low Temperature Materials and Standards, Reno (1986)
- 199)M.Shimada: Presented Paper at Third US-Japan Workshop on Low
Temperature Materials and Standards, Tokai (1988)
- 200)核融合研究開発の現状 1988年 (日本原子力研究所) 73
- 201)高橋良和,佐藤昌彦,河野勝巳,加藤崇,中嶋秀夫,吉田純,檜山忠雄,安藤俊就
: 第40回低温工学・超電導学会予稿集 (1988) 158
- 202)中嶋秀夫 (日本原子力研究所): 私信
- 203)E.Salpietro,F.Casci,F.Farfaletti-Casali,F.Fausser,H.Gorenflo,L.Ingala,T.Kaltner,
G.Malavasi,J.Minervini,N.Mitchell and R.Pohlchen: Fusion Technology 14
(1988) 58
- 204)J.Kübler and W.J.Müster (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchs-
anstalt): Private Communications (1988)

本研究に関連した研究発表論文

第2章に関連した論文

① 嶋田雅生, 小川陸郎, 森山隆, 堀内健文:

「極低温用破壊靱性試験装置の開発」 低温工学 21 (1986) 269

② M. Shimada, R.L. Tobler, T. Shoji and H. Takahashi:

「SIZE, SIDE-GROOVING AND PRECRACKING EFFECT ON J_{IC} DATA FOR SUS304 STAINLESS STEEL AT 4K」 ADVANCES IN CRYOGENIC ENGINEERING 34 (1988) 251

③ 嶋田雅生:

「22Mn-13Cr-5Ni鋼の4Kでの破壊靱性値に及ぼす予亀裂導入温度と荷重の影響」 低温工学 23 (1988) 261

第3章に関連した論文

④ 嶋田雅生, 小川陸郎, 堀内健文:

「低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の極低温での機械的性質に及ぼす時効の影響」 低温工学 22 (1987) 265

第4章に関連した論文

⑤ 嶋田雅生, 小川陸郎, 堀内健文:

「極低温におけるオーステナイトステンレス鋼 (SUS321と347) の機械的特性に及ぼす時効の影響」 低温工学 23 (1988) 183

第5章に関連した論文

⑥ 嶋田雅生:

「オーステナイト系ステンレス鋼の極低温における機械的性質に及ぼす時効とNiの影響」 鉄と鋼 75 (1989) 988

第6章に関連した論文

⑦ M. Shimada and S. Tone:

「EFFECTS OF NIOBIUM ON CRYOGENIC MECHANICAL PROPERTIES OF AGED STAINLESS STEELS」 ADVANCES IN CRYOGENIC ENGINEERING 34 (1988) 131

⑧ 嶋田雅生:

「鋭敏化した17Cr-12.5Ni-2Mo-0.05Nb-0.2N鋼の極低温での機械的性質に及ぼすリンとボロン影響」 鉄と鋼 75 (1989) 2226

第7章に関連した論文

⑨ 嶋田雅生, 小川陸郎, 堀内健文:

「大型超電導マグネット支持材料の破壊靱性評価」

文部省科学研究費補助金研究成果報告書 「核融合炉における低温構造材料の現状と問題点」研究会 エネルギー特別研究(核融合)総合総括班 (1985) 51

