

論 文

UDC 669.14.018.41 : 669.15'24'26'74-194.56 : 539.422 : 539.551

極低温用高 Mn-Cr-Ni オーステナイト鋼の強度と低温靱性*

石川 圭介**・丸山 典夫**

Strength and Low Temperature Toughness of High Manganese Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys for Cryogenic Service

Keisuke ISHIKAWA and Norio MARUYAMA

Synopsis:

Mechanical tests were carried out on high manganese austenitic iron alloys for cryogenic service to study the effect on the strength and the toughness at lower temperatures. Addition of manganese to austenitic Fe-Cr-Ni alloy can improve neither the strength nor the toughness. Impact energy decreases as manganese content increases. Although homogenization at 1000°C (1273K) for 24 hours gives rise to coarsening of the grain size, the proof stress and the toughness are remarkably improved. The improvement would be attributed to solution of carbides, which would be nucleation sites for void formation in ductile fracture. In this experiment, 30%Mn-5%Ni-15%Cr and 20%Mn-10%Ni-15%Cr iron alloys are recommended as cryogenic structural materials from the view point of the stability of austenitic phase at 4 K. However, the higher nickel alloy results in the better balance of strength and low temperature toughness than the higher manganese alloy.

1. 序 論

極低温技術は LNG に始まり超電導利用の端緒につこうとしている。超電導技術に関連する構造材料は現在のところ液体ヘリウム温度に近い環境で使用されるものと考えられている。室温において靱性にすぐれた BCC 系の構造材料は低温脆性とよばれる現象があるため、LNG の -162°C を境にして現在のところそれ以下の温度においての使用は考えられていない。したがって極低温においては低温脆性が顕著に現れないアルミニウム合金、チタニウム合金、オーステナイト系鉄およびニッケル合金が候補材料となつている。これらの中でとくにオーステナイト・ステンレス鋼に代表されるオーステナイト鉄合金は加工性にすぐれていることと、入手の容易さから有望視されている。しかしオーステナイト・ステンレス鋼は元来、耐熱・耐食材料として開発されたため極低温における使用条件を必ずしも満していない点がある。いくつかの点をあげれば、低温においても強度（とくに耐力）の上昇が見られない。SUS 304 におけるようにマルテンサイト変態により極低温において強磁性体となつてしまうなどがある。とくに極低温における強磁性体化は高磁場中に材料がさらされる超電導利用においては回避されなければならない。

超電導利用最大の技術と考えられている核融合炉の概念設計²⁾においては、オーステナイト・ステンレス鋼の耐力を越える部材が存在する。したがって安価な高強度、高靱性の安定な非磁性構造材料の要求は高まりつつあると考えられる。現在、多種多様なオーステナイト・ステンレス鋼が存在するがやはり Fe-Ni-Cr を基本組成とする SUS 304 に代表されるものが中心である³⁾。Fe-Ni-Cr オーステナイト合金のとくに高温、室温における強靱化法についての研究は多くある⁴⁾⁵⁾⁶⁾。また負荷時および低温におけるオーステナイト相の安定性についても同様である⁷⁾⁸⁾。

本実験においては極低温用構造材料としての合金組成に関する基本的な検討を加えるため、Fe-Ni-Cr 合金をとりあげた。Fe-Ni-Cr 合金は Ni, Mn の添加により M_s , M_d は低下し、オーステナイト相は安定化する。しかし Ni は Mn より高価なことと、さらに Fig. 1.⁶⁾ に示されるようにオーステナイト合金に Mn を添加した場合室温における耐力の上昇は Ni にまさる。そこで Fe-Ni-Cr 合金に Mn を添加した場合の極低温における強靱性におよぼす影響を調べた。実用的な見地をはなれるが、オーステナイト・ステンレス鋼における Mn の影響はとくに窒素添加鋼において多くの研究⁹⁾があるが、極低 C, N 合金において検討されたものは見当ら

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 5 月 29 日受付 (Received May 29, 1978)

** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro Tokyo)

Table 1. Chemical composition of materials used (wt%) and their symbols used in figures.

Specimen Number	Mn	Ni	Cr	Ni _{Eq}	C	P	S	N	Fe	Used symbols
#1	13.26	5.22	15.30	11.85	0.006	0.003	0.0010	0.0049	Bal	□ ■ □
#2	17.79	5.24	15.54	14.14	0.005	0.003	0.0010	0.0038	Bal	◇ ◆ ◇
#3	23.41	5.29	15.10	17.00	0.008	0.003	0.0011	0.0046	Bal	▽ ▼ ▽
#4	28.61	5.26	15.12	19.57	0.008	0.004	0.0010	0.0044	Bal	△ ▲ △
#5	19.97	9.96	15.02	19.95	0.003	0.003	0.0010	0.0048	Bal	○ ● ○

Chemical composition of materials used and symbols for them

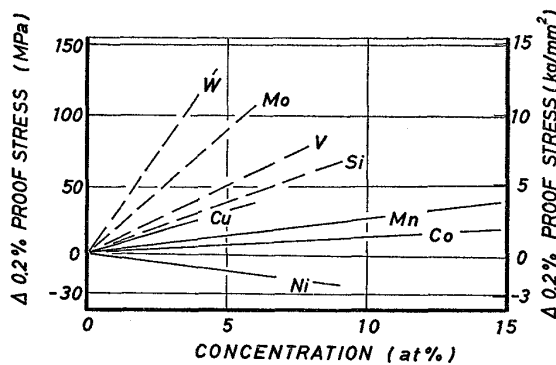


Fig. 1. Change in proof stress (at 300K) of austenitic stainless steels with added amounts of respective elements.

Table 2. Transformation temperatures of materials tested (K).

Specimen Number	Calculated		Experimental	
	M _d	M _s	M _d	M _s
#1	384	-446	>300	4.2 < < 77
#2	4	-908	>300	<4.2
#3	-393	-1424	77 < < 300	<4.2
#4	-771	-1930	<4.2	<4.2
#5	-633	-1577	<4.2	<4.2

M_d = 1382 - 41(Ni + 0.40Cr + 0.69Mn)
 M_s = 1482 - 41(Ni + 0.80Cr + 0.92Mn)

点を作ることにより靱性を低下させると考えられるため極低C, Nとした. 使用した合金の化学分析値はTable 1に示す. #5は#4とNi等量が等しくなるようにNiを増量したものである.

本合金の各変態点をTable 2に示す. 比較のため計算値はHULL¹²⁾によつて求められた式にしたがつて算出した. 実験値は各温度で破断した試料の破断部の磁気測定からM_d点を推定した. M_s点も未試験材について同様に求めた. 試験材は真空溶解を行ない, 17kgインゴットに铸造した後, 1100°Cで2hの均質化後同一温度で鍛造, 圧延により16□の棒材にした. 試料は熱間圧延空冷のまま(I. As Rolled, A. R. 材と略す.)と, 1000°Cで2hの再加熱後水冷したもの(II. Water Quenched, W. Q. 材と略す.)および1000°Cで24h加熱後水冷したもの(III. Homogenized, H. 材と略す.)を使用した(Fig. 3).

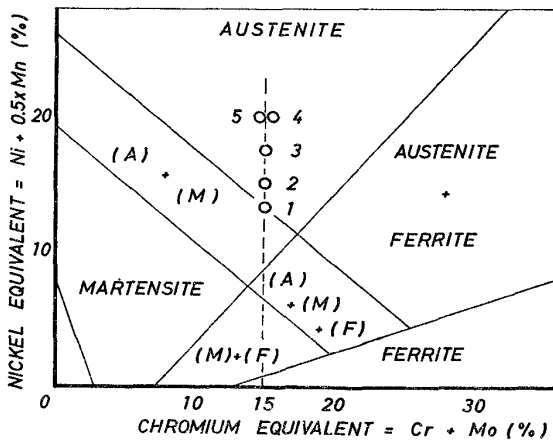


Fig. 2. Schaeffler diagram and composition of materials used.

ない. これもここでとりあげた理由の一つである.

2. 実験方法

2.1 試料

Fe-Cr¹⁰⁾, Fe-Cr-Ni¹¹⁾合金の相の安定性および強靱性におよぼすMnの影響は詳細に調べられている. 本研究においてはオーステナイト鉄合金の選択はシェフラーの状態図(Fig. 2)を参考にしてNi, Crを5%, 15%と固定しMn量の増加によりオーステナイト相の安定化をめざした. 炭化物および介在物の存在は延性破壊の起

2.2 試験方法

強度の測定は直径3.5φ, 平行部20mmの試験片を使用しインストロン型試験機により行つた. 引張試験における初期ひずみ速度は1.67 × 10⁻³ sec⁻¹で試験温度は室温(300K), 液体窒素温度(77K)および液体ヘリウム温度(4K)である. 靱性は標準の2mmVノッチ・シャルピー試験片により300Kおよび77Kにて衝撃試験を行ない, 衝撃エネルギー(CVN)により評価した.

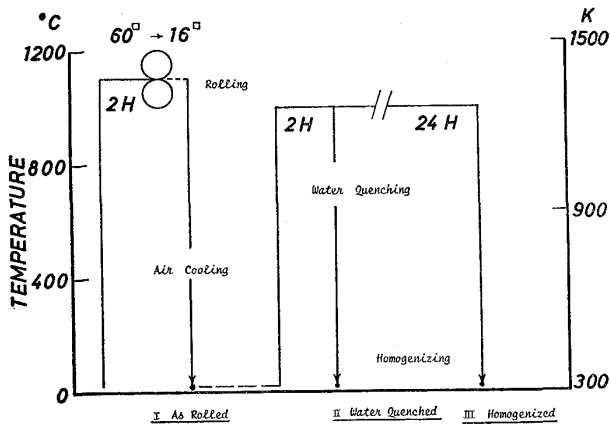


Fig. 3. Heat treatment sequences applied to this experiment.

3. 実験結果

3.1 Mn 濃度と強度と靱性の関係

強度と靱性にもつともすぐれているH材（理由については後述する.）における結果について示すことにする*.

#1 および #5 の各温度における荷重-変位曲線はFig. 4 および 5 に示す. 大きな変化は試験温度によるものと組成によるものがある. すべての試料において4K では不連続変形が現れる. 組成による引張挙動の変化は変態点との関連で定性的に説明される. すなわち M_d 点が4K 以下の #4, 5 の試料は試験温度が低下するほど伸びは増加するのに対して4K 以上に M_d 点をもつ #1, 2, 3 の試料は逆に伸びは減少している. 各試験温度における耐力 (0.2% ひずみに対応する変形応力) および引張応力 Mn の濃度依存性は Fig. 6 に示してある. #5 の試料は Ni 量が異なるため括弧でくくつてある. 耐力引張応力とも Mn による変化はほとんどなく, 4K の耐力において Mn の増量により上昇が多少あるのを除いて Mn 添加によるオーステナイト相の強化はないものといえよう. 衝撃値への Mn の影響は Fig. 7 に示されるように強度に比べ顕著である. 両試験温度において Mn の増量は靱性を低下させている. 25%程度までの Mn の増加による靱性の低下率は試験温度によらないようである.

3.2 結晶粒径の影響

Fig. 3 に示すような三種類の処理によつて明りよりに変化する金属組織として結晶粒径が考えられる. 確かに結晶粒径は A. R. 材が一番小さく, W. Q. 材, H. 材と順に増大している. それぞれの平均結晶粒径を d として 300K における耐力の変化を示した結果が Fig. 8 である. 耐力は結晶粒の成長によりいつたん低下するが,

* 他の試料の場合においても同様な傾向がみられる.

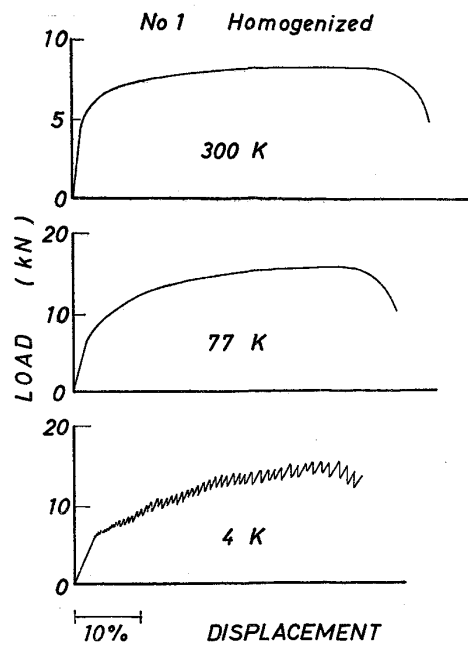


Fig. 4. Load-displacement curves of homogenized #1 materials at various temperatures.

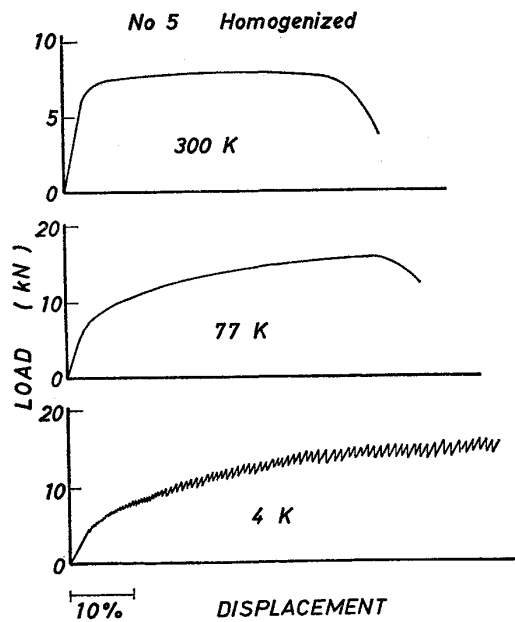


Fig. 5. Load-displacement curves of homogenized #5 materials at various temperatures.

さらに結晶粒の大きくなる H. 材においてふたたび上昇している. しかし引張応力は Fig. 9 に示すように結晶粒径の影響はほとんどなく, 多少結晶粒の粗大化により増加の傾向にある. 77K における靱性に対する結晶粒径の影響を Fig. 10 に示す. 靱性においては結晶粒の粗大化はむしろ好ましい影響をもつといえよう.

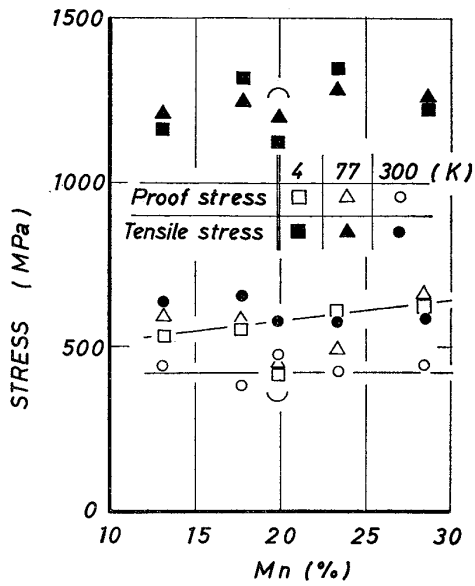


Fig. 6. Effect of manganese on proof stresses and tensile stresses of homogenized materials tested at various temperatures.

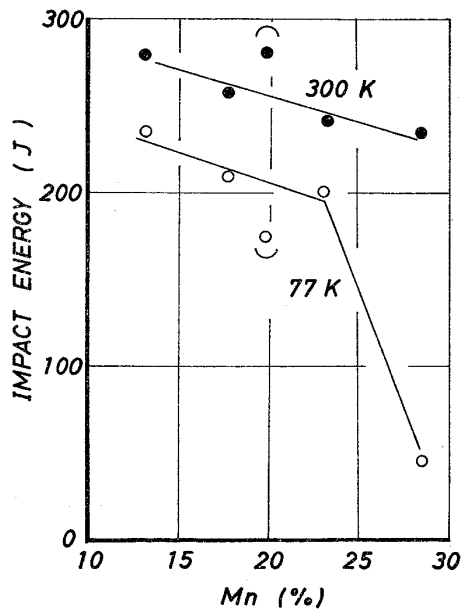


Fig. 7. Effect of manganese on impact energy of homogenized materials tested at 77 and 300K.

4. 考 察

4.1 Mn の影響

4.1.1 強度におよぼす影響

Fig. 1 に示したように、Mn は中程度ではあるが、Ni と比べオーステナイト相を強化する添加元素である。しかし本実験の結果は Fig. 6 に示したように13~28% の Mn 添加によつて Fe-Cr-Ni のオーステナイト相を強化していない。同様な結果は Fe-5%Cr-Mn¹⁰⁾,

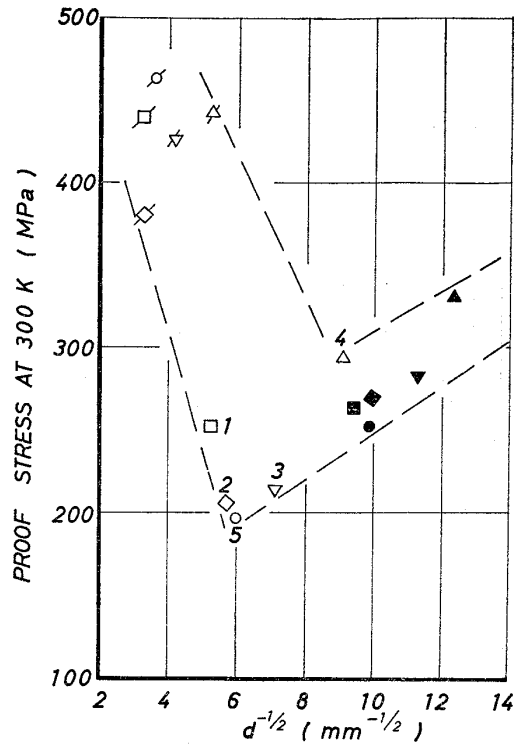


Fig. 8. Grain size dependence of proof stresses at 300K. Solid marks are for A. R. (As rolled), open for W. Q. (Water quenched) and those with barbels for H. (homogenized). Numbers correspond to those of specimen in Table 1.

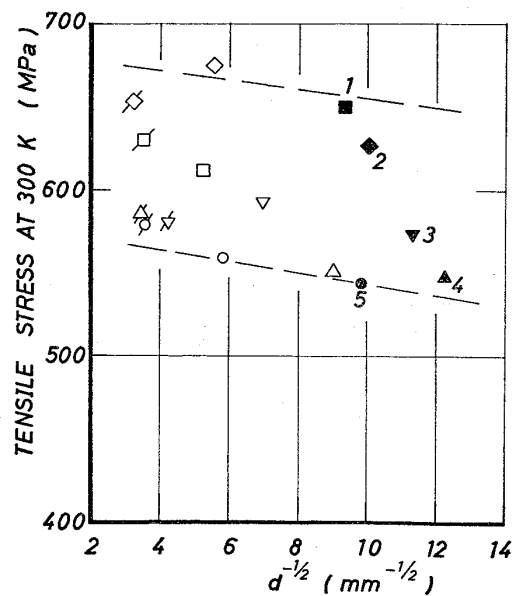


Fig. 9. Grain size dependence of tensile stresses at 33K. Solid marks are for A. R., open for W. Q., and those with barbels for H.. Numbers correspond to specimen's ones in Table 1.

Fe-18%Cr-10%Ni¹¹⁾ 合金についても得られている。低温 (-180°C) および 20°C における引張応力は Mn 添加によつて軟化さえている¹⁰⁾。Mn 添加によりオーステナイト相の格子定数は増加するにもかかわらず、対応した強化が得られないため、他の因子との関連を検討しているが、明解な結論は引き出されていない。オーステナイト鉄合金における固溶 Mn の強度におよぼす影響について、その機構の詳細を論じることはできないが、Mn 添加のみによつてオーステナイト相の固溶強化をはかることは困難といえよう。

4.1.2 靱性におよぼす影響

Mn 添加によりオーステナイト相の積層欠陥エネルギーは増大し靱性が向上すると考えられている¹³⁾。しかし本実験においては Fig. 7 に示したように、Mn の添加は、室温、低温とも衝撃値を低下させている。やはり Fe-18%Cr-10%Ni-0.3%N 合金においても同様な結果が得られている¹⁴⁾。Mn の添加は、Mn を添加しない場合と比した積層欠陥エネルギーの差にもとづくマルテンサイト変態の容易さ、またはまったく変態しないマルテンサイト単相の場合にも靱性を単調に低下させている。しかし #4 と #5 の試料については同じ Ni 等量にもかかわらず、Mn よりも積層欠陥エネルギーを増大させると考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾ Ni 量の多い場合には靱性の上昇がみられる。オーステナイト相の延性破壊においても Ni の添加はフェライト相における脆性破壊の場合と同様靱性値そのものを上昇させる働きがある¹⁶⁾。Mn 量と衝撃値との関係についても強度と同様その支配因子は明らかにされていない。しかしここでの結論としては Mn 量の増加によるオーステナイト相の安定化は、直接靱性を向上させることなく各試験温度において低下させている。

4.2 熱処理の影響

Mn 添加そのものはオーステナイト相の強度も靱性も向上させることはなかつた。しかし Fig. 3 に示されるような 1000°C で 24h 均質化処理した H. 材において、耐力、引張応力、77K の衝撃値が改善されることは Fig. 8, 9 および 10 においてうかがわれる。このような処理による顕著な組織変化は結晶粒径の粗大化がある。その他には結晶粒内の変化であるが、転位密度、分布形態の変化、析出物の溶解、集合が考えられる。しかしこれらの変化は電顕、X線マイクロアナライザー等によつて明りような差異は認められなかつた。しかし Fig. 8 に示される衝撃値の変化に対応した破面のフラクトグラフィには顕著な差が認められた。#3 の破面の比較を示したものが Photo. 1 である*。

H. 材においてはデンプルの直径が大きく、深くなつている。各デンプルが析出物を含む第二相粒子を核として発生したものと考えるならば、H材において第二相粒子の体積率の減少および第二相粒子の大きさの変化を考慮した次式から定性的に理解される¹⁷⁾。

$$CVN = \alpha \sigma_{0.2} D V_f^{-1/3} \cdot \varphi / (1 - \varphi) \dots \dots \dots (1)$$

α は比例定数、 $\sigma_{0.2}$ は耐力、 D と V_f はボイドの核となる第二相粒子の平均直径および体積率、 φ は絞りである。実際に熱処理によつて変化する因子として Fig. 8 より $\sigma_{0.2}$ の寄与もうかがえるが、Fig. 10 における H. 材と W. Q. 材の差がさほど大きくないことから $\sigma_{0.2}$ の変化のみでは説明は困難である。また Fig. 8 の変化については炭化物 ($Cr_{23}C_6$ と推定) の固溶によつて説明されよう。すなわち、18%Cr-10%Ni ステンレス鋼の 1000

* 破面はシャルピーの中心部を走査電顕によつて観察した。破面はすべての試料において延性デンプルでおおわれていた。

Fractured a 77 K

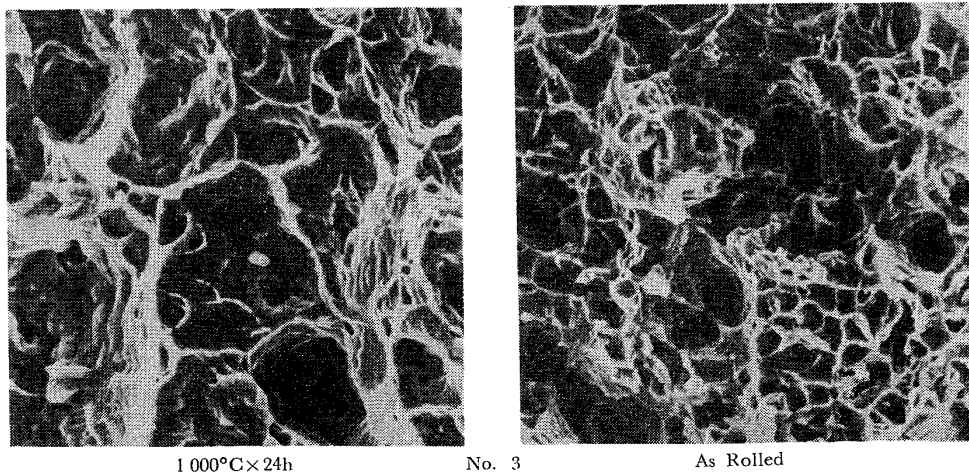


Photo. 1. Microfractography of fracture surfaces of as rolled and homogenized #3 specimens fractured at 77K.

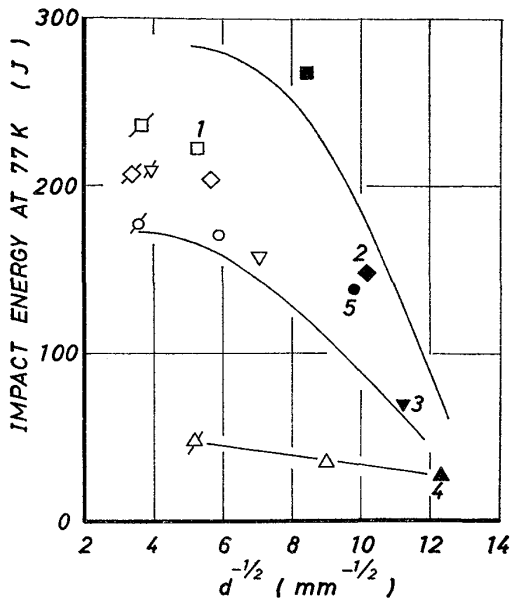


Fig. 10. Grain size dependence of impact energy at 77K. Solid marks are for A.R., open for W.Q. and those with barbels for H. Numbers correspond to specimen's ones in Table 1.

°C の加熱において 2h 程度の保持では炭化物の固溶量は 40% 程度にすぎないが 24h では 85% 近くになると報告されている¹⁸⁾。したがって、耐力を次式のように書くならば

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \sigma(d) \dots\dots\dots (2)$$

(σ_0 結晶粒によらない項, $\sigma(d)$ は結晶粒径のみによる項), 炭化物の溶解によって固溶状態になった炭素は σ_0 を固溶体強化にもとづき上昇させる。他方同時に結晶粒径 d の増大にともない $\sigma(d)$ は減少するが、その程度は比較的小さく、結果として結晶粒の粗大化にもかかわらず、H. 材においては耐力は上昇することになる。しかし炭化物が十分に溶解していない W. Q. 材においては結晶粒の粗大化の寄与の方が大きく耐力は低下している。他方引張応力においては熱処理の影響はほとんどかわれない (Fig. 9)。その理由は引張応力は、耐力、加工硬化挙動 (変態挙動も含む)、伸びなどで決まっていると考えられるので、それらの相互作用の結果として顕著な差異が現れないためといえよう。

Fig. 10 に示される衝撃価の変化は V_f と耐力との関連で決まっているといえる。1000°C, 2h の熱処理では 40% 程度の炭化物が溶解する。この場合粒径の小さい方から分解が始まると考えるならば、 V_f は少なくなると同時に D が大きい方に移動し、耐力の減少にもかかわらず衝撃値は上昇する。さらに H. 材においては炭化物の量は減少する、しかし結晶粒径の粗大化により絞り ϕ の

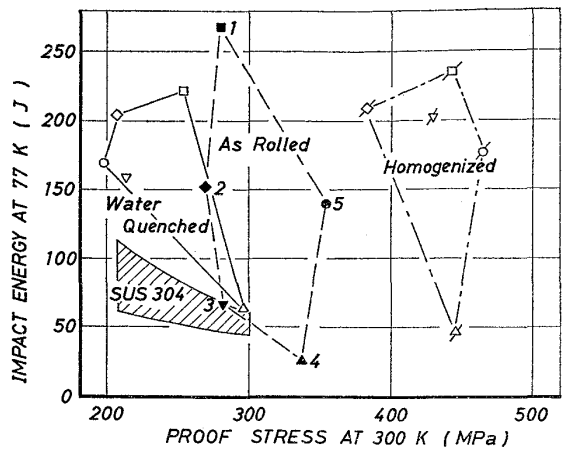


Fig. 11. Relation between the proof stress at 300K and the toughness at 77K of the present materials and of SUS 304 stainless steel. Numbers correspond to specimen's ones in Table 1.

減少が顕著になる。定量的な検討は D, V_f の実測がなされていないので行なえないが、定性的には (1) 式により理解される。高 Mn オーステナイト鋼において低温衝撃値の結晶粒依存性が Fig. 10 同様になることが報告されている¹⁹⁾。それは結晶粒界が破壊の起点となると考え、結晶粒の粗大化はそのような欠陥の数を減少させるものと推論している。本実験との関係はデンプルの核がクロム炭化物 ($Cr_{23}C_6$) であるならば、これらはオーステナイト相中では結晶粒界に析出することがよく知られていること、したがって結晶粒の粗大化は粒界移動を容易にさせる炭化物の溶解が先に起つたと仮定し、それが衝撃値の上昇にむすびついているとするならば理解される。しかし延性デンプル破壊においては、ポイドの発生に要するエネルギーはむしろ少なく、ポイドの成長、合体に要する方が多くの塑性変形を伴うため大きなエネルギーを要するとみなされることから、衝撃値はほとんど後者によるものと考えられる。一見粒界そのものが欠陥として破壊と直接関連するような結果ではあるが、結晶粒界の構造等粒界そのものの性質によって Fig. 10 の結果を説明することは難しい。さらに結晶粒界が欠陥であることを明りように示唆するような粒界破壊の様相はまったく見られなかつた。

4.3 強靱性の相対評価

SUS 304 に代表されるオーステナイト・ステンレス鋼を改良することによって極低温において安定な構造材料を開発するための基礎的研究として、強度と靱性を評価基準として高 Mn オーステナイト合金を検討した。各処理によって室温の耐力 (設計応力) と 77K における衝撃値の相対的評価を表示した結果が Fig. 11 である。

SUS 304 の結果²⁰⁾ も併せて示してある。オーステナイト相の安定性から #4 および 5 のみが極低温下で非磁性という条件を満たしている。Ni 量の少ない #4 は SUS 304 と比べても H. 材を除き、強靱性においてすぐれているとはいえない。他方 Ni 量の多い #5 はすべての処理においてすぐれた靱性を有しかつ熱処理により強度も改善することが可能である。

5. 結 論

オーステナイト系極低温用構造材料開発に関する基礎的研究として高 Mn-Cr-Ni 合金について実験を行ない以下の結論を得た。

- (1) Fe-Cr-Ni オーステナイト相は Mn の添加によつて強度 (耐力, 引張応力) は増加しない。
- (2) 衝撃値は Mn の添加によつて減少する。
- (3) 1000°C の加熱により結晶粒は粗大化していくが、耐力は単純に対応した変化はしない。
- (4) 低温靱性は結晶粒の粗大化により改善されているように見えるが、延性破壊の起点となる第二相粒子の体積率の減少が主要因と考えられる。
- (5) オーステナイト相の安定化には、Mn の添加は有効であるが、強靱性の向上には Ni の効果に劣る。

本実験を行なうに当り試料の作製、分析、加工および低温試験に対して金属材料技術研究所工業化研究部溶圧室、化学分析室、技術課工作室および低温室の方々に御協力いただいたことを感謝いたします。本研究は科学技術庁極限科学領域における研究開発の一部として行なわれたものである。

文 献

- 1) 極限科学技術領域における研究開発, 昭和 50 年科学技術庁計画局
- 2) W. M. STACEY, JR., et al: Nuclear Technology, 30(1976), p. 261
- 3) F. B. PICKERING: Int. Met. Rev., 21(1976), p. 227
- 4) K. J. IRVINE, et al: JISI 207 (1969), p. 1017
- 5) D. T. LLEWELLYN and V. J. MCNEELY: Sheet Metal Ind., 51(1974), p. 219
- 6) K. J. IRVINE, et al: JISI 199 (1961), p. 153
- 7) R. P. REED and C. J. GUNTNER: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1713
- 8) D. C. LARBALESTER and H. W. KING: Cryogenics, 13 (1973), p. 160
- 9) J. J. ECKENROD and C. W. KOVACH: Met. Eng. Quart., 12 (1972), p. 5
- 10) T. KATO, et al.: Trans. IISJ 16 (1976), p. 673
- 11) M. FUJIKURA, et al.: Trans. IISJ (1975), p. 464
- 12) F. C. HUI: Weld. J, (1973), p.193s
- 13) J. D. DEFILIPPI, et al.: Trans. AIME, 245 (1936), p. 2141
- 14) R. FAWLER, et al: Trans. AIME, (1968), d. 771
- 15) D. DULIEN and J. NUTTING: Met. Devel. High-alloy Steels, ISI SP No. 86, London (1964), p. 140
- 16) 石川圭介, 津谷和男, 丸山典夫: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1038
- 17) K. ISHIKAWA and M. FUJITA: To be published in Int. J. Fracture.
- 18) W. T. COOK and L. DAVIES: Metallurgia, 10 (1965), p. 59
- 19) 吉村博文, 山田直臣, 矢田 浩, 本間弘之, 伊藤悌二: 鉄と鋼, 61(1975), p. 321
- 20) Mechanical and Physical prop. Austenitic Chromium-Nickel Stainless Steels at Subzero Temp. Inter. Nickel Ltd., (1966)