

討26 極低温用構造材料としての高マンガンオーステナイト鉄合金

金属材料技術研究所 石川 圭介, 平賀 浩二郎
緒形 俊夫

1. 緒言

今なぜかMn鋼が注目されているものの、根本的には万能金属材料ともいえるオーステナイトステンレス鋼における元素の組合せを変えようという試みではなからうか。その試みはいかなる結果に達しているのか述べてみたい。オーステナイトステンレス鋼のNiとMnに一部または全てを置換する試みは、経済的、資源的問題から端を発しているといわれている。しかしMn鋼なるものは古くから存在しているもののステンレス鋼と比べ使用量も少なくなにせ実績が少ないように見受けられる⁽¹⁾。また研究対象となる基礎技術的視角に立った論文は多数にのぼり、Mnの効果についてはほとんど出尽くしているといっても過言でなからう⁽²⁾。最近、極限科学技術の実用化の一部に強磁界の利用があり、特に超電導利用技術の周辺においては非磁性材料への関心が高まっている⁽³⁾。ここでいう非磁性というは全く磁気に対して反応しないということではない、いかなる物質も大なり小なり磁気的性質を有しており、強磁性元素の鉄、ニッケルを主成分とする合金が非磁性であることはありえない、従って狭義の意味で強磁性でないことと理解されている。しかし強磁性体でないことは全く強磁性成分を含んでいないのではないということの意味しているのではないことも合わせておかなければならない。

常温における非磁性、高Mn鋼(“高”の定義は定かでない)の組成的範囲に検討がなされておりこれに優れた特性を有する合金が提案されている⁽⁴⁾。また中には極低温(4K)においても試験が行われており材料特性の評価が明らかなるものも参見される⁽⁵⁾。著者らも強磁界のとくに極低温で使用を想定した構造材料の基礎的研究を続けてきておりその一部としてオーステナイト非磁性合金をとりあげてきた。中でも低炭素鉄合金を基にしてMnの影響、高Mn合金の強化機構に注目した実験の結果と問題点について述べられていただき討論の資料とした。

2. オーステナイト鉄合金の組成的検討

i. オーステナイト相の安定性について

極低温という使用環境のもとで熱的にも力学的にも安定な非磁性状態を維持しかつ強度的に優位性を示すオーステナイト鉄合金の組成を決める必要がある。ステンレス鋼の相の安定性については古くからシェフラーの状態図として知られているものがある。(Fig. 1. 参照)これはあくまでも高温域における状態を示したものであるが低温における状態を予測するにも便利なものである。鉄のオーステナイト相を安定化するにはCr当量¹が18%近くにあることが知られこれよりもCrを少なくしても多くしてもオーステナイト相を安定化するためのNi当量¹は増加することが判る。またNi当量の増加はオーステナイト相の安定化に最も有効な手段であることも周知の事である。ここにおいてMnの効果はNiの半分とされているが理由について論じられた例は見当たらない。また304のような比較的low Ni ステンレス鋼では極低温に冷却するとまたは低温で応力を負荷すると $\gamma \rightarrow \alpha'$ ($\epsilon \rightarrow \alpha'$)変態によって強磁性体になる。このような熱的、力学的なオーステナイト相の安定性はMs, Md点で表示されており経験的には次式で与えられている⁽⁶⁾。

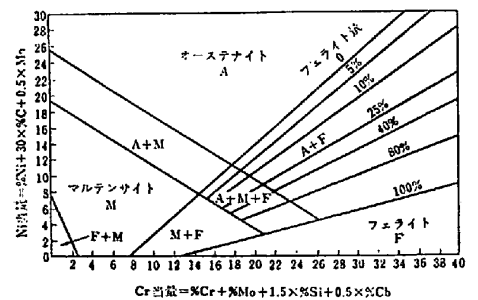


Fig. 1. シェフラーの状態図

$$M_s = 1482 - 41(Ni \text{当量}^2)(K), \dots (1), \quad M_d = 1382 - 41(Ni \text{当量}^3)(K) \dots (2).$$

ここでのNi当量²はシェフラーの状態図の場合と異なり次式で与えられている。

$$Ni \text{当量}^2 = Ni + 0.40Cr + 0.69Mn + 0.41Mo + 0.34Si + \dots (3).$$

$$Ni \text{当量}^3 = Ni + 0.80Cr + 0.92Mn + 0.94Mo + 0.63Si + \dots (4). \text{ (注)}$$

(注)各元素は重量%で表示ある。C, Nの効果は大きいがこのではC, Nを考えているので省略した。従ってオーステナイト相の安定性を確保するためにはM_s, M_d < 0とするような組成を選ばなければならぬ。このような組成に該当しているオーステナイト鉄合金はKromac 58, A-286, Incoloy 800, 310Sが実際に存在している。また経験的にはM_s, M_d 値をOK以下にするために必要なNi当量はおよそ30といわれている。さらにオーステナイト鉄合金の組成選択を困難にしているものとしてδフェライト(強磁性体)の出現がある。高温における状態図が判明しないため、平均フェライトナンバ(FN)として経験的な表示のあることが知られていてそれは次式で与えられている。

$$(FN) = -13.8 - 3.12 Ni \text{当量}^4 + 288 Cr \text{当量}^2 \dots (5)$$

$$Ni \text{当量}^4 = Ni + 0.11Mn - 0.0086(Mn)^2 + \dots (6),$$

$$Cr \text{当量}^2 = Cr + 1.2Mo + 0.48Si + 2.20Ti + \dots (7)$$

ここにおけるNi, Cr当量は前述のとまた異なっておりとくにMnの効果については注目すべき変化のあることを記しておく。δフェライト相の出現は非磁性ということにはマイナスではあるが溶接性を考慮すると必ずしも(FN) ≤ 0の組成が最適であるか問題となろう。ここでは母材を考慮することからδフェライト相は出現しないような組成の選択を行うものとした。以上の条件のもとでNi, Cr, Mnの基本組成を決定するのであるが結論のみを要約すると以下ようになる。

- (1) Cr当量に応じた最少量のNi, Mn量が決まる。
- (2) Cr当量を増すとNiを増しMnを減少させないと安定なオーステナイト相は得られない。
- (3) シェフラーのNi当量 (= Ni + 0.5Mn) はCr当量を変化させた場合のオーステナイト相安定域の良い尺度となっている。

以上の観点にもとづき選定した組成の一例を表1に示し、これらの合金について実施した実験結果について述べる。

Chemical analysis of materials tested (wt%)

| | Mn | Cr | Ni | Mo | Ni _{eq} | Cr _{eq} |
|----|-------|-------|-------|------|------------------|------------------|
| #1 | 13.36 | 15.30 | 5.33 | — | 11.85 | 15.30 |
| #2 | 17.79 | 15.54 | 5.20 | — | 14.14 | 15.54 |
| #3 | 23.41 | 15.10 | 5.29 | — | 17.00 | 15.10 |
| #4 | 28.61 | 15.12 | 5.26 | — | 19.57 | 15.12 |
| #5 | 19.97 | 15.02 | 9.96 | — | 19.95 | 15.02 |
| #6 | 20.34 | 14.59 | 10.56 | 3.05 | 20.73 | 17.64 |
| #7 | 10.07 | 15.59 | 14.95 | 5.18 | 19.99 | 20.77 |
| #8 | 9.85 | 10.18 | 15.48 | 9.19 | 20.41 | 19.37 |
| #9 | 20.00 | 14.77 | 15.38 | 5.00 | 25.38 | 19.77 |

表1. 実験に供した材料組成

ii. 磁気的特性について

超電導現象の利用によって発生した強い磁界にさらされると強磁性体ならば、それ自体に強い電磁力が作用すると同時に、自発磁界によっても障壁を起すことが予測され構造材料としてなるべく使用が避けられている。しかし強磁性体ではない常磁性体、反強磁性体でも強い磁界中では、 $\frac{1}{2} \cdot \mu H^2$ のマックスウェル応力が作用することになる。従って磁界による応力を極力小さくするためには低透磁率の材料が選択の基準になり工業的では非磁性材料としてはμに制限をつけている場合もある。Mn添加による磁気特性の変化は帯磁率を小さくしオーステナイト合金を常磁性体化または極低温において反強磁性体化する。従って極低温、強磁界において高Niの安定オーステナイト合金が飽和磁化の傾向を示す、弱強磁性体化するのは対象的といえよう。またMn添加合金ではネール温度が広い範囲に変えられるためそれに伴う体積膨張の組成も選択できる⁽⁷⁾。

iii. 強度と靱性について

オーステナイト鉄合金はMn添加によって一般には強度はほとんど変化しないか又は減少気味であることが報告されている。我々の結果もFig. 2に示すようにMn添加の効果はほとんど期待できないと云って

もよい。他方靱性(シャルピー値)に関してはMn添加によって減少する一方である。従ってMnのみの添加によってはオーステナイト鉄合金の強靱性の向上は望みがたい。結晶粒の微細化が考えられるがこの件に関しては明らかな実験結果は示されていないが、今まで提示された結果では問題点はあるものの否定的である。

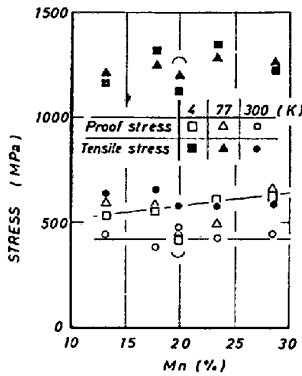


Fig. 2. Mnと引張強度. 安定化している310Sに代表される系は極低温、強磁界下では弱い磁性を示し磁化曲線が飽和する傾向を示し弱強磁性体としてのフェリー点を示す、Fig. 3 (b)。(注)

(注) 発生強磁性も似た挙動を示すが帯磁率の温度依存性に差異がある。

この原因については、冶金学的な理由は明らかにされていないがNi濃度のゆらぎにもとづく強磁性領域の出現による超常磁性体に極低温下で遷移しているものと理解されている⁽⁸⁾。Ni量が少ないかまたはその一部をMnで置換または高Mnを添加したオーステナイト鉄合金の磁気特性は、高温域では温度の影響を受けて常磁性体であり低温

域ではスピンの凍結による反強磁性体化またはスピングラス⁽⁹⁾とよばれる状態をとり帯磁率に最大値を示すことになり、Fig. 3 (a)この温度を従来の反強磁性遷移とみなしネール点とよんでいる。強磁界(数テスラ以上)下での磁化曲線を高Mn合金について測定した例は少ないため明らかなことは述べられないがFig. 4に示すようにMn添加により透磁率の低下および飽和磁化の著しい減少が認められ要求される磁気特性を組成面から選択できることになる。

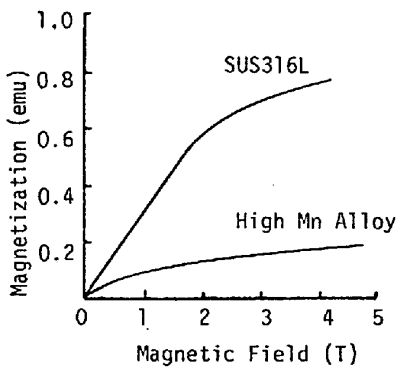


Fig. 4. 磁化曲線 (at 4 K)

る靱性低下の要因となっている。一方Nの添加は窒化物の析出による靱性の低下については明らかな結果は今のところ見当たらないようであるものの、多量添加においては別の問題も生じる。置換型元素では実用性からもMoが有力である。ただしMoの多量添加はCr当量の増大になりδフェライト相の出現が高まるとともに低温靱性の低下があり避けなければならない。

3. 高Mnオーステナイト鉄合金の今後の問題点

i. 非磁性について

オーステナイト鉄合金の極低温における磁化特性はFig. 3に示すように大別すると二種類あるといわれている。Mnが少なく又はほとんど含まずNiを多量にしてオーステナイト相を

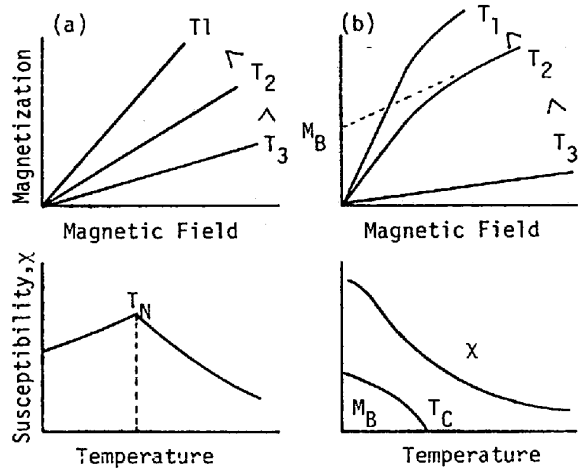


Fig. 3. オーステナイト合金の磁化挙動

安定化している310Sに代表される系は極低温、強磁界下では弱い磁性を示し磁化曲線が飽和する傾向を示し弱強磁性体としてのフェリー点を示す、Fig. 3 (b)。(注) 発生強磁性も似た挙動を示すが帯磁率の温度依存性に差異がある。

ii. 強化機構

オーステナイト鉄合金はMn添加によって強化することはほとんど期待されないことはすでに述べた。従って高Mnオーステナイト鉄合金を強化するためには別の手段を講じなければならない。考えられる手法としては固溶体強化、結晶粒微細強化、析出強化、加工強化等が考えられ、溶接性の観点から前二者が有力なもののみなされる。オーステナイト鉄合金を固溶強化するには侵入型元素としてC, Nがあり置換型元素としてはMo, W等がある。CはCr等との結合力が強く安定な炭化物を形成しなおかつ結晶粒界に出現し低温における靱性低下の要因となっている。

iii. その他の性質

以上の他に極低温用オーステナイト鉄合金において溶接性、溶接部の強度、極低温における疲労強度さらには、低熱収縮特性、低熱伝導率等が挙げられるが、これらのいくつかはMnによりまたはNの添加によって改善されるものもある。δフェライト相の出現を伴わないで完全オーステナイト鉄合金をMn, N添加した溶接棒の使用によって可能であるとも云われている。疲労強度もNを添加することによって降伏比(=降伏応力/引張応力)を上昇させることがとくに極低温において大きく従って疲労強度をも上昇させる。以上の観点からMn, N添加オーステナイト鉄合金においては組成の選択によって要求を満たすことが可能であるがその範囲等については総合的に検討する必要がある。

(参考文献)

- (1) Handbook of Stainless Steels (1969) McGraw-Hill, N.Y.
- (2) 例えば, T. Kato et al., Trans. ISIJ, 16 (1976), 673.
- (3) 例えば, ステンレス鋼の特殊用途について (1979) 日本機械学会.
- (4) 例えば, 熱処理, 28巻 (1979) 5月号.
- (5) 吉村也, 鉄と鋼, 65年 (1979), 681.
- (6) F. C. Hull, Weld. J., 53 (1973), 193-S.
- (7) H. Fujimori, J. Phys. Soc. Japan, 21, (1966), 1860.
- (8) L. A. A. Warnes and H. W. King, Cryogenics, 16, (1977), 659.
- (9) E. W. Collings and S. C. Harū, ibid., 19 (1979), 521.