

時効処理 316LN ステンレス鋼の 4K での機械的特性に 及ぼす N, Nb, P, C の影響

石尾 光太郎*・濱田 一弥*²・中嶋 秀夫*²

Effects of Nitrogen, Niobium, Phosphorous and Carbon on the Mechanical Properties of
Aged 316LN Stainless Steels at the Cryogenic Temperature, 4K

Kotaro ISHIO, Kazuya HAMADA and Hideo NAKAJIMA

Synopsis : Type 316LN stainless steel is a candidate material for jacketing materials of Toroidal Field (TF) coil for International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). It was known very well that superconducting reaction heat treatment, i.e., aging caused intergranular sensitization and decreasing of ductility and toughness of stainless steels at 4K. In this paper, the effect of N, Nb, P and C on the 4K mechanical properties of aged 316LN stainless steels was discussed. In order to prevent decreasing of 4K ductility and toughness of aged 316LN stainless steels with P content of an industrial level, Nb free, C content less than 0.01 mass% and N content less than 0.18 mass% were recommended.

Key words : 316LN; 4K; ITER; stainless steel; superconducting reaction heat treatment.

1. はじめに

トロイダル磁場(TF)モデルコイルのジャケット材には、316LN ステンレス鋼が使用されており¹⁾、国際熱核融合実験炉(ITER: International Thermonuclear Experimental Reactor)のTFコイルでも316LN ステンレス鋼の使用が予定されている。超電導線はNb₃Snを予定しており、その撚線をジャケットした導体には、923K×240hの超電導生成熱処理が施される。一般的にステンレス鋼が923K×240hの超電導生成熱処理(以下、時効処理と略す)を施される場合、結晶粒界が鋭敏化し、低温靱性が低下する²⁾。その靱性低下を抑制するために、過去に様々な試みがなされている。嶋田は高純度鋼レベル(P量: 0.003 mass%)の316LN ステンレス鋼にニオブ(Nb)を0.05 mass%添加し、973K×75hの時効処理を施しても、破壊靱性 K_{IC} (J)が低下しないことを示している³⁾。また、0.05 mass% Nb含有316LN ステンレス鋼の燐(P)を0.008 mass%以上添加すると、時効処理後の破壊靱性 K_{IC} (J)が低下することを示している⁴⁾。しかしながら、引用前者のNbを添加した際の比較材はNb無添加のP量が不明でN量が低い316L ステンレス鋼であり、時効処理後にNb添加材の破壊靱性 K_{IC} (J)が低下しない理由として純粋にNbの影響なのか、Pの影響なのか不明な点が多い。また、Nb₃Sn超電導生成熱処理条件は923K×240hに変わっており、その条件での機械的特性に及ぼすNb, P等の影響を確認する必要がある。また将来に向けて、React and Wind法が適用可能なNb₃Al超電導

生成熱処理条件(1023K×55h)についても検討する必要がある。一方、熱間圧延板であるSUS316LN ステンレス鋼のN成分範囲は0.12~0.22 mass%であり、超電導生成熱処理後の4Kにおける強度および靱性は、そのN量の影響を顕著に受けるため、それらの4K機械的特性を把握することは、316LN ステンレス鋼を使用する上で非常に重要である。また、粒界鋭敏化の際、炭窒化物が粒界に生成されるが、その元となる炭素(C)の影響を把握することも重要である。

そこで本研究では、超電導生成熱処理を施された316LN ステンレス鋼の4Kにおける機械的特性に及ぼすN, Nb, PおよびCの影響について調査した。

2. 供試材および試験片形状

N, Nb, PおよびCをそれぞれ変化させたSUS316LN ステンレス鋼の50kg鋼塊を真空誘導溶解(VIM)法で溶製した。これらの鋼塊を熱間鍛造により厚さ35mmの鍛造板とした後、1323Kに加熱し1時間保持した後、水冷(固溶化処理)を施したものを、固溶化処理+923K×240hの時効処理を施したものを、および固溶化処理+1023K×55hの時効処理を施したものを供試材とした。供試材の化学成分をTable 1に示す。Pを変化させる供試材以外は基本的にP量を工業レベル(0.024 mass%)に統一した。供試材の板厚中心部から、それぞれ引張試験片をT方向、破壊靱性試験片をT-L方向に採取した。ただし、Tは板幅方向、Lは主鍛造方向である。それぞれの試験片形状および寸法をFig. 1(a)および

平成17年6月17日受付 平成17年10月7日受理 (Received on June 17, 2005; Accepted on Oct. 7, 2005)

* (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-machi Muroran Hokkaido 051-8505)

*² 日本原子力研究所那珂研究所 (Naka Research Institute, Japan Atomic Energy Research Institute)

Table 1. Chemical compositions of test materials. (mass%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Nb	N
1	0.010	0.41	1.53	0.024	0.003	12.28	17.37	0.13	2.50	0.02	—	0.125
2	0.009	0.44	1.56	0.024	0.004	12.33	17.65	0.13	2.50	0.02	—	0.132
3	0.008	0.42	1.52	0.023	0.004	12.28	17.50	0.12	2.52	0.02	—	0.174
4	0.008	0.42	1.57	0.024	0.004	12.34	17.58	0.12	2.53	0.02	—	0.180
5	0.008	0.43	1.52	0.024	0.004	12.30	17.60	0.12	2.55	0.02	—	0.190
6	0.010	0.42	1.54	0.024	0.003	12.28	17.39	0.12	2.48	0.02	—	0.194
7	0.012	0.43	1.53	0.023	0.003	12.28	17.34	0.13	2.53	0.02	—	0.209
8	0.007	0.42	1.52	0.023	0.004	12.25	17.52	0.13	2.54	0.02	—	0.221
9	0.010	0.43	1.60	0.024	0.004	12.32	17.59	0.13	2.54	0.02	—	0.237
10	0.014	0.44	1.51	0.024	0.003	12.22	17.37	0.12	2.52	0.02	0.02	0.185
11	0.015	0.44	1.51	0.024	0.003	12.20	17.36	0.12	2.51	0.02	0.04	0.198
12	0.014	0.42	1.56	0.024	0.003	12.28	17.44	0.12	2.50	0.02	0.05	0.197
13	0.015	0.44	1.52	0.024	0.003	12.19	17.37	0.12	2.50	0.02	0.07	0.195
14	0.016	0.43	1.56	0.012	0.003	12.35	17.40	0.12	2.49	0.02	0.05	0.190
15	0.022	0.43	1.55	0.005	0.002	12.34	17.34	0.12	2.50	0.02	0.05	0.191
16	0.020	0.42	1.56	0.025	0.004	12.28	17.32	0.12	2.47	0.02	—	0.186

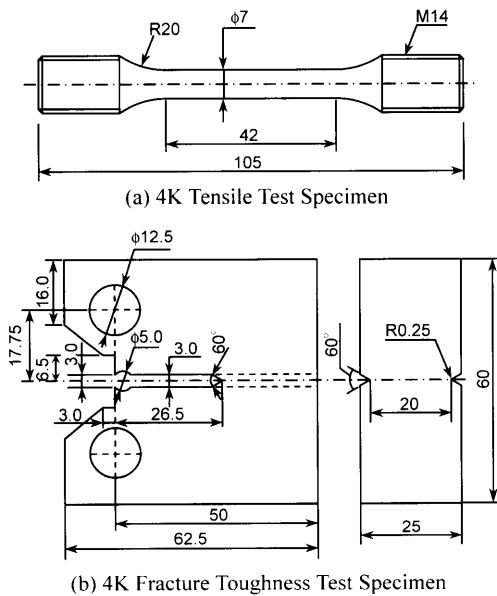


Fig. 1. Shapes and dimensions of test specimens.

び(b)に示す。破壊靱性試験片のサイドグループ付与は疲労予き裂導入後に実施した。破壊靱性試験片への疲労予き裂導入条件は、室温、初期き裂長さと試験片幅の比 $a_0/W=0.6$ 、応力比0.1、周波数10Hz、応力拡大係数範囲 $\Delta K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。

3. 実験方法

極低温引張試験は、コンピュータ制御装置を備えたねじ駆動式100kN引張試験機にクライオスタットを組み込んで実施した。ここで、極低温とは液体ヘリウム温度(4K)のことである。なお、本試験機には一度のヘリウム液送で、10本まとめて試験できるターレットディスクと、ヘリウム液面を監視するための液面計が付属している。4Kにおける試験は試験片を液体ヘリウムに浸漬して行った。0.2%耐力を測定するために、試験片平行部には歪ゲージを貼り、温度の影響を打ち消すために、アクティブ・ダ

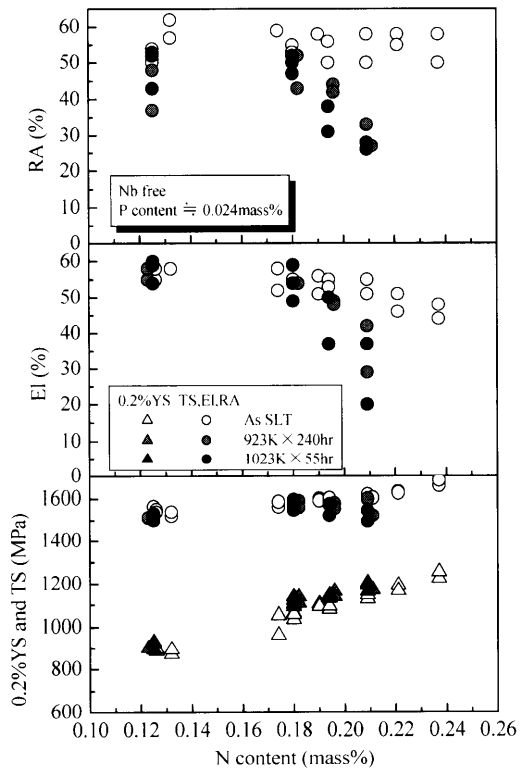


Fig. 2. Effect of N content on the tensile properties of solution heat-treated and aged 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 1-9)

ミー2ゲージ法を採用した。極低温引張試験はJIS Z 2277に準拠した。

極低温破壊靱性 J_{IC} 試験は、コンピュータ制御装置を備えた油圧サーボ式100kN疲労試験機にクライオスタットを組み込んで実施した。破壊靱性 J_{IC} 試験は除荷コンプライアンス法を採用し、荷重点変位測定はクリップゲージを用いて行った。その他の部分はJIS Z 2284に準拠した。

4. 実験結果

4.1 窒素(N)の影響

Fig. 2に固溶化処理のまま、923K×240h時効処理後および

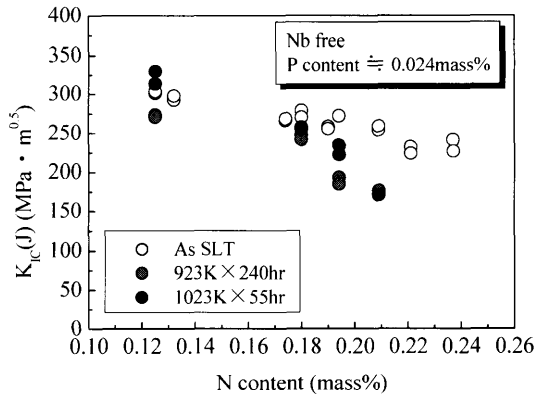


Fig. 3. Effect of N content on the fracture toughness K_{IC} (J) of solution heat-treated and aged 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 1–9)

1023K×55h時効処理後の316LNステンレス鋼の4K引張特性におよぼすN量の影響を示す。(図中の0.2%YSは0.2%耐力, TSは引張強さ, EIは伸び, RAは絞りを表す。)Nbは無添加で, P量は0.024 mass%レベルに統一した。N量を変化させた316LNステンレス鋼の内, No. 1, 4, 6, 7の4鋼種に時効処理を施した。時効処理後の0.2%耐力は, 923K×240hおよび1023K×55hの両条件において, N量: 0.18 mass%以上で, 固溶化処理まより若干増加した。一方, 時効処理後の引張強さはN量: 0.19 mass%以上で, 固溶化処理まより若干低下した。伸びおよび絞りも同様の挙動を示したが, 時効処理後の絞りがN量: 0.12~0.18 mass%においても相対的に低い値を示した。

Fig. 3に固溶化処理ま, 923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後の316LNステンレス鋼の4K破壊靱性 K_{IC} (J)におよぼすN量の影響を示す。固溶化処理まの破壊靱性 K_{IC} (J)はN量の増加とともに低下した。一方, 時効処理後では923K×240hおよび1023K×55h両条件において, N量: 0.18 mass%以上で, 固溶化処理まより低い値を示した。

4・2 ニオブ(Nb)の影響

Fig. 4に固溶化処理ま, 923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後のNb添加316LNステンレス鋼の4K引張特性におよぼすNb量の影響を示す。N量は0.19 mass%レベル, P量は0.024 mass%レベルに統一した。Nb量を変化させた316LNステンレス鋼の内, Nb無添加材を含めて2鋼種にのみ時効処理を施した。時効処理後の0.2%耐力は, 923K×240hおよび1023K×55hの両条件において, 固溶化処理まと同レベルの値を示した。一方, 時効処理後の引張強さはNb量: 0.05 mass%の添加により, 固溶化処理まより若干低下した。時効処理後の伸びおよび絞りは, 923K×240hおよび1023K×55hの両条件において, Nb無添加状態ですでに固溶化処理まより低く, Nbを0.05 mass%添加することでさらに低い値を示した。その低下程度は1023K×55hの方が大きかった。

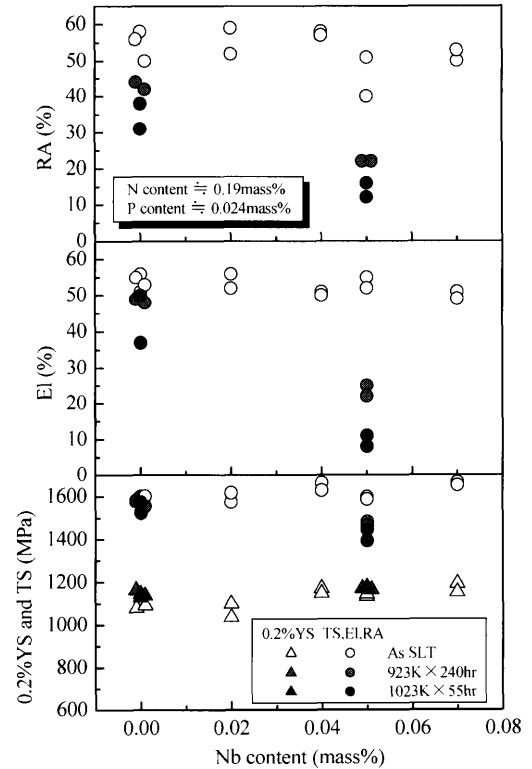


Fig. 4. Effect of Nb content on the tensile properties of solution heat-treated and aged Nb added 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 6, 10–13)

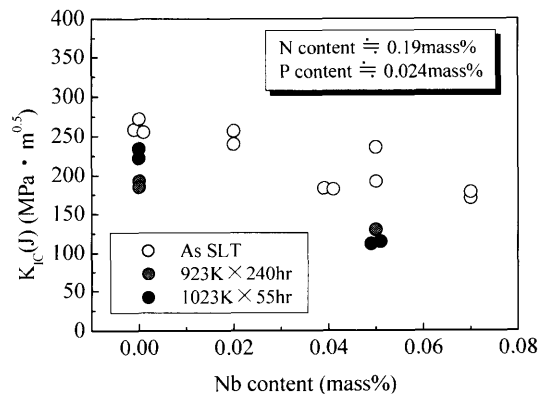


Fig. 5. Effect of Nb content on the fracture toughness K_{IC} (J) of solution heat-treated and aged Nb added 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 6, 10–13)

Fig. 5に固溶化処理ま, 923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後のNb添加316LNステンレス鋼の4K破壊靱性 K_{IC} (J)におよぼすNb量の影響を示す。固溶化処理まの破壊靱性 K_{IC} (J)はNb量の増加とともに減少した。一方, 時効処理後では伸びおよび絞りと同様に923K×240hおよび1023K×55h両条件において, Nb無添加状態ですでに固溶化処理まより低く, Nbを0.05 mass%添加することでさらに低い値を示した。

4・3 磷(P)の影響

Fig. 6に固溶化処理ま, 923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後のNb添加316LNステンレス鋼の

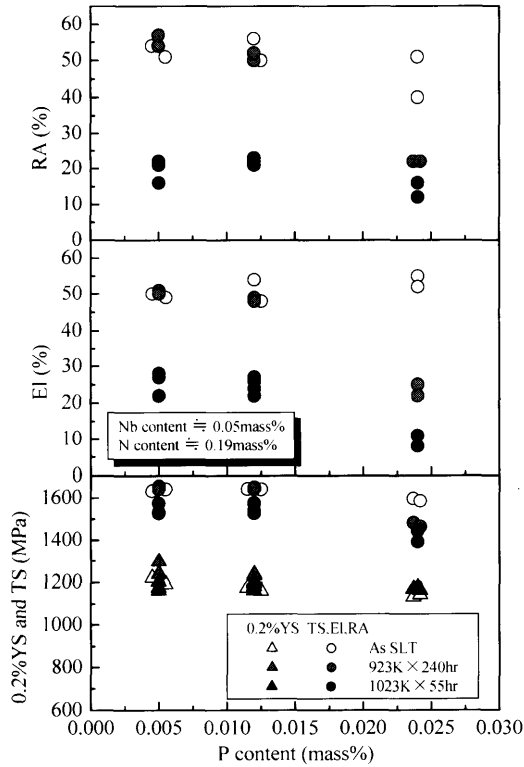


Fig. 6. Effect of P content on the tensile properties of solution heat-treated and aged Nb added 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 12, 14, 15)

4K引張特性におよぼすP量の影響を示す。N量およびNb量はそれぞれ0.19 mass%および0.05 mass%レベルに統一し、P量を変化させた316LNステンレス鋼3鋼種全てに時効処理を施した。時効処理後の0.2%耐力は、923K×240hおよび1023K×55hの両条件において、固溶化処理ままと同レベルであった。一方、時効処理後の引張強さは、P量：0.024 mass%で両条件とも固溶化処理ままとより低い値を示しているが、P量：0.012 mass%以下では1023K×55h時効処理後のみ固溶化処理ままとより若干低い値を示した。時効処理後の伸びおよび絞りも引張強さと同様に、P量：0.024 mass%で両条件とも固溶化処理ままとより低い値を示しているが、P量：0.012 mass%以下では1023K×55h時効処理後のみ固溶化処理ままとより大幅に低い値を示した。

Fig. 7に固溶化処理ままと、923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後のNb添加316LNステンレス鋼の4K破壊靱性 K_{IC} (J)におよぼすP量の影響を示す。固溶化処理まもの破壊靱性 K_{IC} (J)はP量に依らずほぼ一定の値を示したが、923K×240h時効処理後ではP量の増加とともに破壊靱性 K_{IC} (J)が低下し、1023K×55h時効処理後ではP量に依存せずに固溶化処理ままとより低い値を示した。

4・4 炭素(C)の影響

Fig. 8に固溶化処理ままと、923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後の316LNステンレス鋼の4K引張特性におよぼすC量の影響を示す。N量およびP量はそれぞれ0.18 mass%および0.024 mass%レベルに統一し、Nbは無

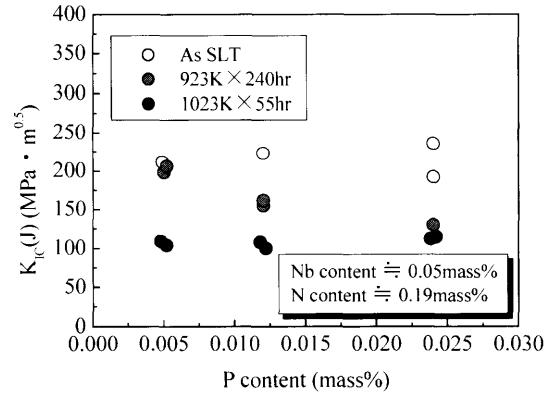


Fig. 7. Effect of P content on the fracture toughness K_{IC} (J) of solution heat-treated and aged Nb added 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 12, 14, 15)

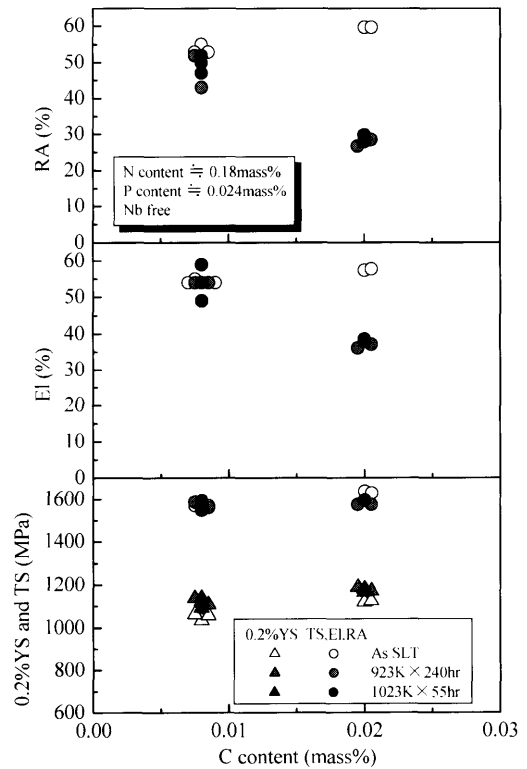


Fig. 8. Effect of C content on the tensile properties of solution heat-treated and aged 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 4, 16)

添加とし、C量を変化させた316LNステンレス鋼2鋼種全てに時効処理を施した。時効処理後の0.2%耐力は、923K×240hおよび1023K×55hの両条件において、固溶化処理ままとより若干高い値を示した。一方、時効処理後の引張強さは、C量：0.020 mass%で両条件とも固溶化処理ままとより若干低い値を示した。時効処理後の伸びおよび絞りは、C量：0.020 mass%で両条件とも固溶化処理ままとより大幅に低い値を示した。

Fig. 9に固溶化処理ままと、923K×240h時効処理後および1023K×55h時効処理後の316LNステンレス鋼の4K破壊靱性 K_{IC} (J)におよぼすC量の影響を示す。固溶化処理まもの

破壊靱性 K_{IC} (J)はC量に依らず高い値を示したが、時効処理後では両条件ともC量：0.020 mass%で固溶化処理まより大幅に低い値を示した。これらの結果から923K×240hおよび1023K×55h時効処理後の4K延性および靱性へ及ぼす各元素(N, Nb, P, C)の影響をまとめると以下のようになる。

◎Nb無添加材

両時効処理条件において、工業レベルのP量(0.024 mass%)では、およそN量：0.18 mass%以上で延性および靱性が低下する。またC量：0.02 mass%の添加により延性および靱性が低下する。

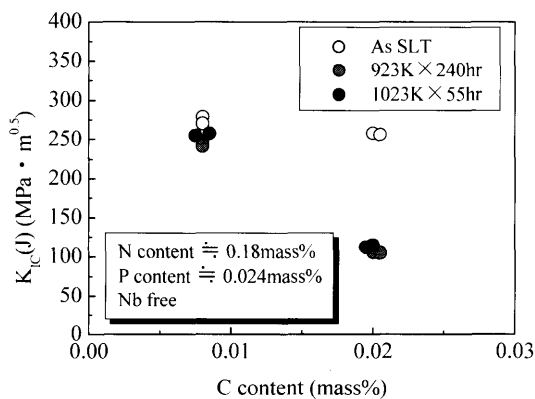


Fig. 9. Effect of C content on the fracture toughness K_{IC} (J) of solution heat-treated and aged 316LN stainless steels at 4K. (Specimen Nos. 4, 16)

◎Nb添加材

両時効処理条件において、工業レベルのP量(0.024 mass%)では、Nb量：0.05 mass%添加により、延性および靱性が低下する。923K×240h時効処理後では、P量：0.024 mass%添加により延性が低下し、P量：0.012 mass%以上で靱性が低下する。また、1023K×55h時効処理後ではP量を0.005 mass%まで低下させても、低下した延性および靱性を改善させるまでには至らない。

5. 考察

T. A. Mozhiら⁵⁾は、N量：0.04~0.25%の304ステンレス鋼において、N量：0.16 mass%以下ではN量の増加とともに粒界付近のCr濃度を上昇させ、粒界腐食感受性を低減させるが、それ以上のN量では粒界付近のCr濃度を低下させ、逆に粒界腐食感受性を増加させると報告している。したがって、Fig. 2およびFig. 3におけるN量：0.18 mass%以上での時効処理材の急激な延性および靱性低下は、前述の粒界鋭敏化しきい値を越えたことによるものと推察される。

また、阿部ら⁶⁾は、Pが時効処理により粒界に偏析して、粒界腐食感受性を増大させると報告している。ここで、P量を変化させたNb添加供試材のマイクロ組織を観察した。Fig.10にP量を変化させた0.05 mass%Nb添加316LNステン

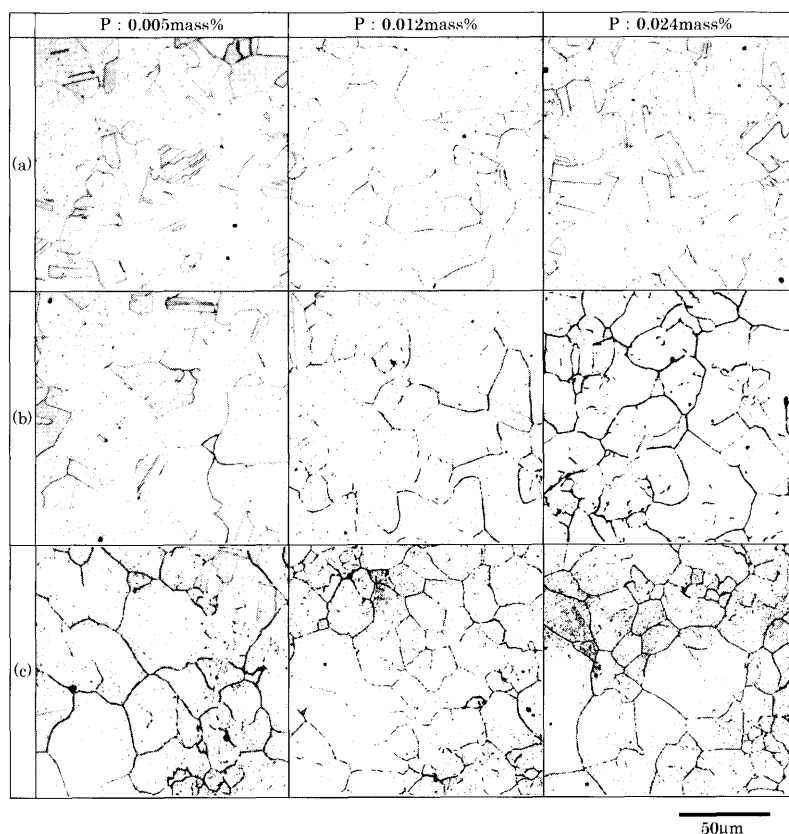


Fig. 10. Microstructure of solution heat-treated and aged Nb added 316LN stainless steels. (Specimen Nos. 12, 14, 15) (a) As solution heat treatment, (b) after 923K×240 h heat treatment, (c) after 1023K×55 h heat treatment.

レス鋼の(a)固溶化処理まま、(b) 923K×240h時効処理後および(c) 1023K×55h時効処理後の同一腐食条件でのミクロ組織を示す。固溶化処理ままのミクロ組織において粒界の強腐食は認められないが、923K×240h時効処理後ではP量の増加とともに粒界腐食が進んでおり、1023K×55h時効処理後ではP量が0.005 mass%であっても粒界の強腐食が認められた。これらの結果と延・韌性挙動がほぼ一致していることから、延性および韌性低下と粒界鋭敏化は密接な関係があることが判る。

一方、梅村⁷⁾はEPR (Electrochemical Potentiokinetic Re-activation)法により、SUS 316LおよびSUS 316 ステンレス鋼のT-T-S (Time-Temperature-Sensitization)線図を作成した結果、粒界鋭敏化度が高くなるのは1023K近傍であると報告しており、本試験結果と一致する。

また、嶋田³⁾は973K×75h時効処理後のNb添加316LN鋼の抽出レプリカを実施した結果、粒界析出物は $M_{23}C_6$ および Cr_2N であると報告しており、同様にNb添加した本研究の供試材にも時効処理後には同様の析出物が生成していたと推察されるが、今後確認されることが望まれる。そのNb添加の目的はNb炭窒化物を生成させ、 $M_{23}C_6$ などの析出物を粒界に生成させずに、粒界鋭敏化を抑制することである。しかしながら、Fig. 6およびFig. 7の結果より、P量が0.005 mass%以下であれば、923K×240h時効処理後の延性および韌性改善にNb添加は害が無いが、1023K×55h時効処理後では延性および韌性は回復しないことから、Nbの効果は低いことが判る。一方、Fig. 8およびFig. 9の結果より、Nbを添加せず、C量を0.01 mass%以下に抑えられるのであれば、P量が工業レベルの0.024 mass%であっても、923K×240hおよび1023K×55h時効処理後の延性および韌性低下は最小限に抑制できる。これらの結果からP量を高純度鋼レベル(0.003 mass%)に低減させないのであれば、Nb添加は避けるべきである。特に Nb_3Al 超電導生成熱処理条件である1023K×55h時効処理に対しては、Nb無添加とし、C量を0.01 mass%以下とする成分系を推奨する。

6. 結論

超電導生成熱処理を施された316LN ステンレス鋼の4K

における機械的特性に及ぼすN, Nb, PおよびCの影響を調査した。その結果を以下にまとめる。

(1) Nb無添加316LN ステンレス鋼の923K×240hおよび1023K×55h両時効処理条件において、工業レベルのP量(0.024 mass%)を有する316LNでは、N量：0.18 mass%以上、C量：0.02 mass%以上で延性および韌性が低下する。

(2) Nb添加(0.05 mass%) 316LN ステンレス鋼の923K×240h時効処理後では、P量：0.024 mass%添加により延性が低下し、P量：0.012 mass%以上で韌性が低下する。また、1023K×55h時効処理後ではP量を0.005 mass%まで低下させても、低下した延性および韌性を改善させるには至らない。

(3) Nb添加(0.05 mass%) 316LN ステンレス鋼のP量を変化させた試験の結果、時効処理後の延・韌性挙動は粒界鋭敏化挙動と相関がある。

これらの結果から、工業レベルのP量(0.024 mass%)を有する316LNにおいて、 Nb_3Sn および Nb_3Al 超電導生成熱処理(923K×240hおよび1023K×55h)後の延性および韌性の低下を最小限に抑えるためには、C量を0.01 mass%以下、N量を0.18 mass%以下に抑え、Nb無添加とする成分系が推奨される。

最後に本研究の推進にご尽力いただいた日本原子力研究所、関昌弘研究所長、関省吾工学部長に深く感謝いたします。また、実験を援助していただいた土屋佳則研究員、試験鋼塊製作に協力してくださった(株)日本製鋼所、知的財産部楠橋幹雄部長、原子力Gr. 小山庸一氏ならびに材料開発Gr. 曾川恒彦氏に深謝致します。

文 献

- 1) N.Mitchell and E.Salpietro: *Fusion Eng. Des.*, **55** (2001), 171.
- 2) K.Nohara, T.Kato, T.Sasaki, S.Suzuki and Y.Ono: Proceedings of the Joint ICEC and ICMC, United States (US), (1983), 117.
- 3) M.Shimada and S.Tone: *Adv. Cryo. Eng.*, **34** (1988), 131.
- 4) M.Shimada: *Fusion Eng. Des.*, **20** (1993), 437.
- 5) T.A.Mozhi, W.A.T.Clark, K.Nishimoto, W.B.Johnson and D.D.Macdonald: *Corrosion*, **41** (1985), 555.
- 6) S.Abe, T.Mizunuma, M.Kojima and K.Sakakibara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 287.
- 7) F.Umemura, Y.Hanai and T.Kawamoto: *Ishikawajima-Harima Eng. Rev.*, **22** (1982), 303.