

超電導磁石用 V 添加オーステナイトステンレス鋼の極低温特性^{*1}

川崎製鉄技報

17 (1985) 3, 323-330

野原 清彦^{*2} 江島 彬夫^{*3}

Cryogenic Properties of Vanadium Bearing Austenitic Stainless Steel for Superconducting Magnet

Kiyohiko Nohara, Akio Ejima

要旨

超電導磁石用極低温構造材料として期待される新しいタイプの 316 系のオーステナイトステンレス鋼を開発した。この鋼は、低 C 高 N の 316 LN に V を添加したもので、4K において十分なる強度とじん性を有し、かつ安定な非磁性状態を呈する。これは ① 溶体化状態においてと、② それに続く Nb₃Sn を析出させるための時効硬化熱処理を行った状態のいずれにもあてはまる。とくに ② の現象は、Wind-and-React 法による超電導磁石の製作に応用しうる。この現象は Cr₂₃C₆ の粒界析出に先立って VC が粒内に析出して、Cr₂₃C₆ 析出が抑制されることによるものである。

Synopsis:

A new AISI-316 type austenitic stainless steel has been developed which is promising as a cryogenic structural material for superconducting magnets. This steel, featuring the addition of vanadium to low carbon and nitrogen bearing AISI-316LN, offers remarkable strength, toughness, and also non-magnetism at cryogenic temperatures. This is realized under the condition of either solution heat treatment or subsequent heat treatment (aging) for precipitating Nb₃Sn intermetallic compound to be used as a superconducting coil.

The results obtained from both the heat treatments are connected to the following metallurgical effects: (1) solution hardening due to vanadium and nitrogen additions for strength; and (2) reduction in chromium carbide precipitates along grain boundaries by lowering carbon content and precipitating vanadium carbide within grains prior to chromium carbide precipitation for notch toughness after aging.

1 緒 言

核融合や超電導発電機等に使用される超電導磁石用構造材料の具備すべき特性としては極低温 (液化 He 温度, 4 K) における強度とじん性が重要で、同時に非磁性状態を保つことが必須要件である。高 N の 316 LN 型のオーステナイトステンレス鋼は、磁気安定性、耐食性、生産コスト等の点で有望な材料であるが、極低温耐力の低い点が問題である。加えて、この材料は Nb₃Sn 超電導化合物を析出させるための「Wind-and-React 法」(すなわち、可塑性のある金属 Nb と CuSn 合金フィラメントをコイルとして巻き上げ (wind)、構造材料をアセンブリしたのち、全体を 700°C 程度の長時間熱処理することにより、Nb₃Sn 超電導体が析出形成される (react)) を適用した場合、極低温じん性が著しく劣化する。

これらの難点を解決するために、V 添加の 316 LN ステンレス鋼の極低温性質に及ぼす ① V 及び N の濃度、② 溶体化熱処理条件 (オーステナイト組織の結晶粒度との関連において)、および ③ Nb₃Sn 化合物の析出熱処理 (時効) 条件の影響を検討した。そして次の 2 点を実験の目標とした。

- (1) 溶体化熱処理状態において、4K における 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) が 1200 MPa 以上、シャルピー衝撃吸収エネルギー (vE) が 100 J 以上を同時に満たしうるか否か (これは核融合用超電導

磁石に使用される構造材料が備えるべき特性として日本原子力研究所から提示されている tentative criterion (当面の目標値) である¹⁾)。

- (2) Nb₃Sn の析出処理後においても、できるだけじん性の低下が少ないこと。

2 実験方法

316 LN 型の試料を作製するために、100 kg の小型実験鋼塊を溶製し、分塊および熱間圧延によって板厚 15 mm の圧延板を準備した。V および N 含有率の変化範囲とこれら以外の化学成分は Table 1 に示すとおりである。熱延板の一部は、(950~1250°C) × 5 min の溶体化処理 (焼鈍) を行い、溶体化状態における化学成分と焼鈍条件の影響を調べた。残りの熱延板は、Wind-and-React 法に相当する (650~750°C) × (20~100 h) の Nb₃Sn 析出処理 (時効) を行い、時効状態における V 添加と時効条件の影響を調べた。Table 2 にこれらの条件を示す。

焼鈍およびそれに続く時効後の試料を 4K において引張試験 (クロスヘッド速度 2 mm/min 一定) および 2 mm V ノッチシャルピー衝撃試験等の機械的性質の測定に供した。極低温引張試験片の形状寸法は、Fig. 1 に示すように、平行部直径 5 mm の丸棒型で、15 mm 厚の板から加工した。Fig. 2 は、10 mm × 10 mm の角形断面

*1 昭和60年4月27日原稿受付

*2 ハイテク研究所新素材研究センター主任研究員 (部長補)・工博

*3 鉄鋼研究所水島研究部主任研究員 (部長)

Table 1 Chemical compositions of specimens used

(wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	V	Al	O
0.03	0.5	1.0	0.02	0.006	12.0	17.5	2.5	0.02~0.31	0~2.5	0.01	0.006

Table 2 Heat treatment conditions of hot rolled specimens

Heat treatment	Temperature	Time
Solution annealing	950~1250°C	5 min
Nb ₃ Sn treatment	650~750°C	20~100 h

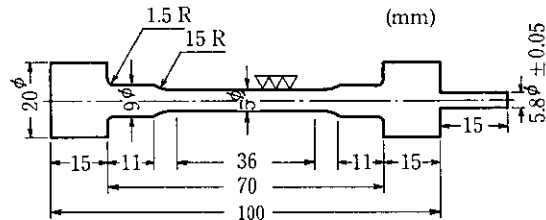


Fig. 1 Shape and dimension of tensile test specimen for testing at 4 K

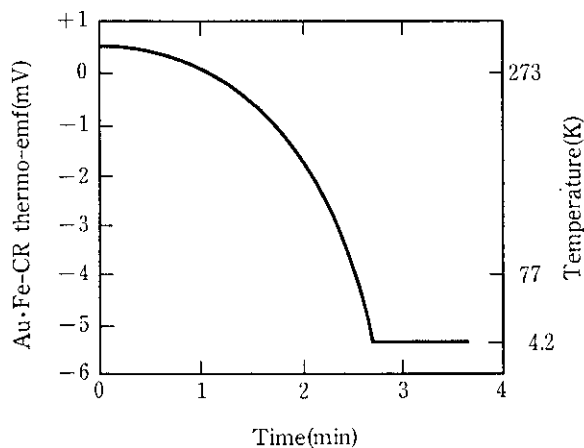


Fig. 2 Example of cooling curve of V-notch charpy impact specimen before testing

を有するシャルピー衝撃試験片を液化 He で冷却したときの冷却曲線で、試験片は 3 分たらずで所定の試験温度 (4 K) に達する。同時に試料振動型の磁力計 (VSM) を用いて磁気測定を行った。最大印加磁化は 5 kOe で、4~300 K の間の磁化の温度依存性を測定した。また、微視組織観察を光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いて行った。後者について次の諸手法を適用した。すなわち走査電顕観察、透過電顕観察、抽出レプリカ観察、電子線分散型 X 線マイクロ分析 (EDX) 等である。

3 結 果

3.1 V および N の影響

N はオーステナイトステンレス鋼において低温強度の増加に効果的な元素なので²⁾、4 K における 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) とシャルピー衝撃エネルギー (vE) に及ぼす V の影響を N との関連において検討した。

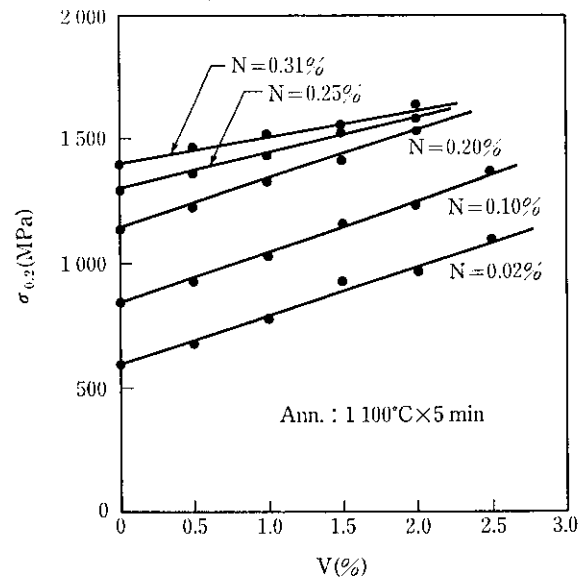
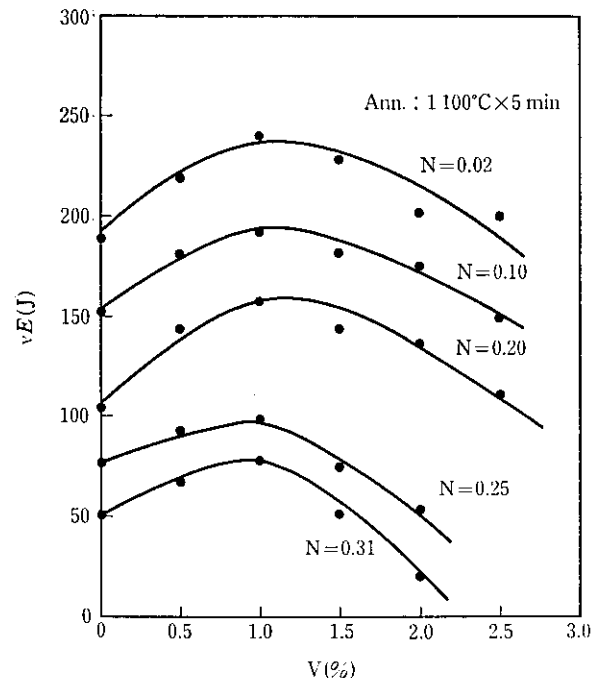
Fig. 3 Change in 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) of annealed materials at 4 K with vanadium contentFig. 4 Change in charpy impact energy (vE) of annealed materials at 4 K with vanadium content

Fig. 3 および 4 は溶体化状態の 4 K の $\sigma_{0.2}$ と vE の V および N 含有量による変化を示したもので、両特性値とも V および N 量によって大きな影響を受ける。すなわち V および N 量の増加につれて $\sigma_{0.2}$ は増大し、 vE は減少する。ただし、約 1.0% までの V の添加は N 含有量のいかんにかかわらず vE を増加させる。これは、 $V > 1.0\%$ ではシャルピー破面に粒界破壊モードが含まれることか

ら、V の固溶強化の粒内と粒界のバランスが $V=1.0\%$ 付近で逆転するためではないかと推察される。また、N 含有量が 0.2% 程度を越えると、V もしくは N の増加による $\sigma_{0.2}$ の増加傾向が減少し、同時に vE の減少傾向（ただし $V>1.0\%$ における）が増大する点が注目される。

Fig. 5 および 6 は、それぞれ V および N 含有量を関数とした等 $\sigma_{0.2}$ および等 vE 曲線を示したもので、Fig. 3 および 4 から算出した。Fig. 5 によれば、等 $\sigma_{0.2}$ 曲線は 1500 および 1600 MPa の場合を除くと直線で表され、V および N のいずれが増大しても等 $\sigma_{0.2}$ 曲線は増大傾向を示す。Fig. 6 によれば、等 vE 曲線はすべて上に凸の曲線形状を呈しており、 $V>1.0\%$ の領域では V もしくは N のいずれが増大してもこの曲線は減少方向にシフトする ($V<1.0\%$

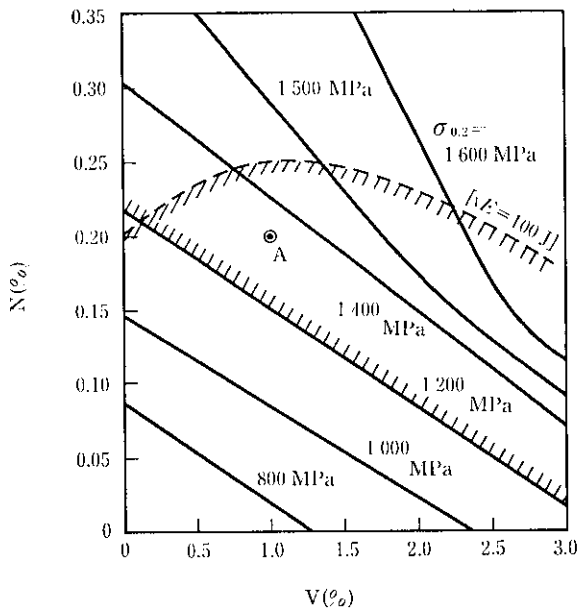


Fig. 5 Equivalent curves of $\sigma_{0.2}$ of annealed materials ($1100^{\circ}\text{C} \times 5$ min) at 4 K with vanadium and nitrogen contents as variables

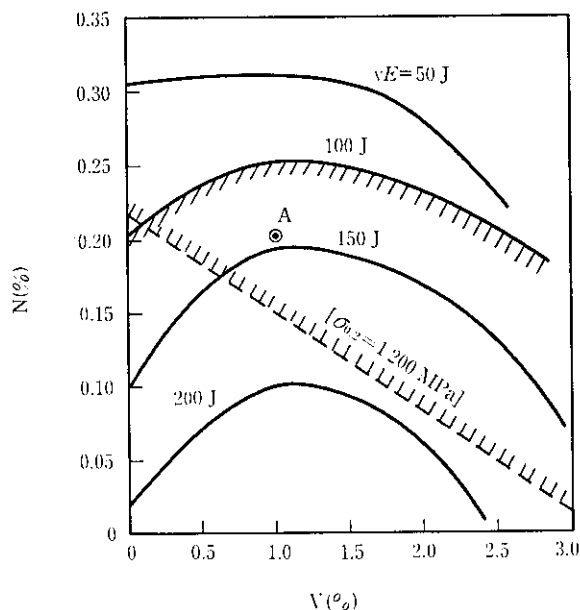


Fig. 6 Equivalent curves of vE of annealed materials ($1100^{\circ}\text{C} \times 5$ min) at 4 K with vanadium and nitrogen contents as variables

では V の増大で、より大きい等 vE 域に推移する)。両図において、前記した 4 K での $\sigma_{0.2}$ および vE の目標値 ($\sigma_{0.2} \geq 1200$ MPa, $vE \geq 100$ J) は斜線領域で示される。これから、この目標値を満足する V と N 含有量に関する条件の組合せが種々ありうることがわかる。本実験では、図中にマーク A (2 重丸印) で示した $V=1.0\%$, $N=0.20\%$ を最適成分系の 1 つとして以降の調査検討のための標準材とした。

3.2 溶体化および析出時効処理の影響

上述の標準材 ($V=1.0\%$, $N=0.20\%$ で steel A とする) および比較材 ($V=0\%$, $N=0.20\%$ で steel B とする) の 2 鋼種につき溶体化処理 (焼鈍) および Nb₃Sn 超電導体析出熱処理 (時効) の影響を検討した。

Fig. 7 は 4 K の $\sigma_{0.2}$ と vE の焼鈍温度による変化を示したもので (保持時間は 5 min 一定)、両特性値とも焼鈍温度によらず V 含有の steel A のほうが steel B より大きな値を有している。焼鈍温度の上昇につれて steel A の $\sigma_{0.2}$ は若干の低下を示したのち飽和傾向を示すのに対し、steel B では漸減傾向を示す。一方、 vE は焼鈍温度の上昇につれて両鋼種とも類似の定性的かつ定量的傾向を示す。核融合用超電導磁石構造材料に対して日本原子力研究所から提示されている前記のごときスペック (4 K において $\sigma_{0.2} \geq 1200$ MPa, $vE \geq 100$ J) を考慮すると、316 LN 型のステンレス鋼の成分の選定と焼鈍温度の選択が条件をクリアするのに重要であることが知られる。

焼鈍温度は材料の微視組織すなわち結晶粒組織を左右する主因なので、4 K の $\sigma_{0.2}$ と vE の変化を結晶粒度 (ASTM 法で測定) に対してプロットした (Fig. 8)。steel A は同一焼鈍条件で常に steel B よりも細粒であり、 $\sigma_{0.2}$ の粒度依存性をみると両 steel の間に差異が認められる。すなわち、V 入りの steel A の $\sigma_{0.2}$ は粗粒域にお

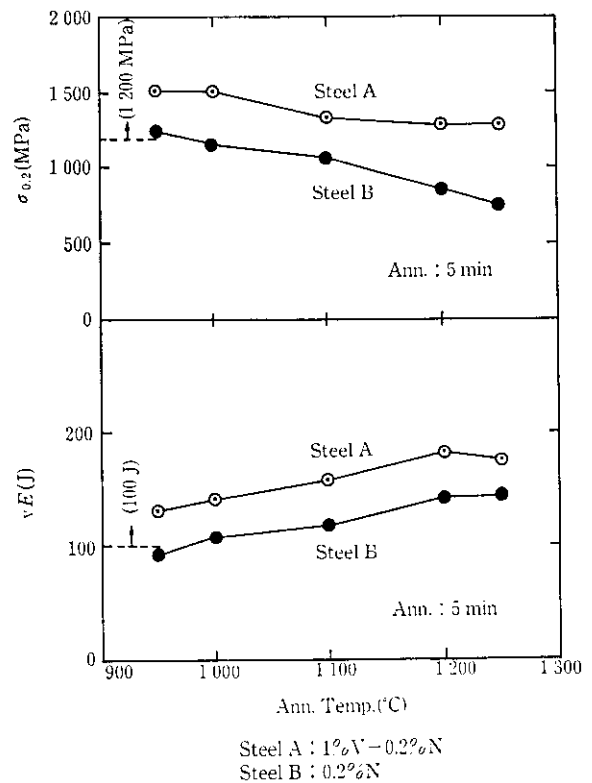


Fig. 7 Change in $\sigma_{0.2}$ and vE at 4 K with annealing (solution heat treatment) temperature

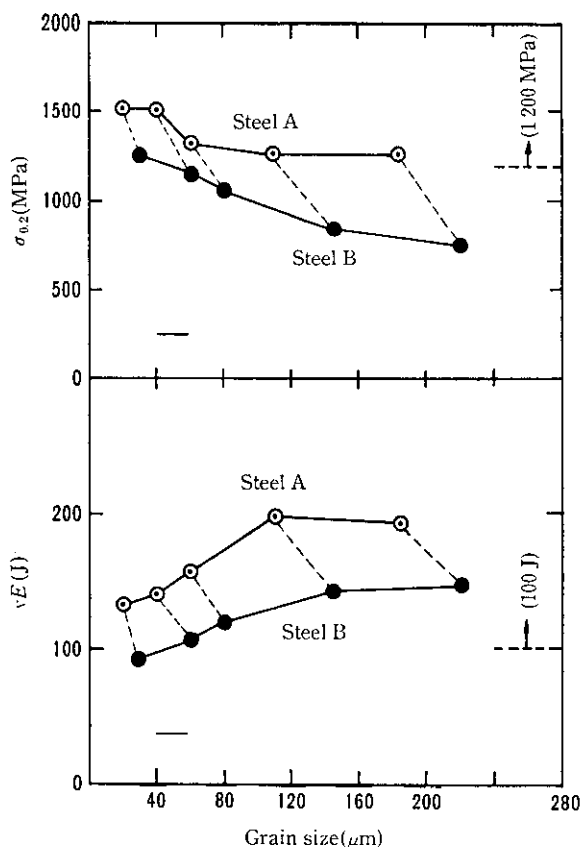


Fig. 8 Change in $\sigma_{0.2}$ and vE at 4 K with grain size

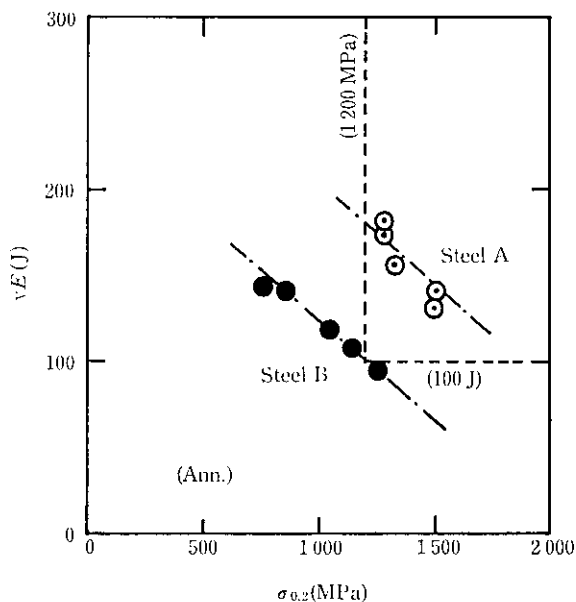


Fig. 9 Relation between $\sigma_{0.2}$ and vE at 4 K of steel A and steel B (Area given by the condition, $\sigma_{0.2} \geq 1200$ MPa and $vE \geq 100$ J, is proposed by JAERI for fusion furnace superconducting magnet.)

いて steel B におけるような低下傾向を示さない。

Fig. 7 のデータを 4 K の $\sigma_{0.2}$ と vE の関係図として、日本原子力研究所が提示した目標値 (JAERI target) 領域とともに Fig. 9 に示す。V 添加高 N の steel A は両特性値とも JAERI target をクリアしており、この点で steel B と著しい対照をなしている。この特徴的な結果は V 添加によってもたらされたじん性低下を生ずること

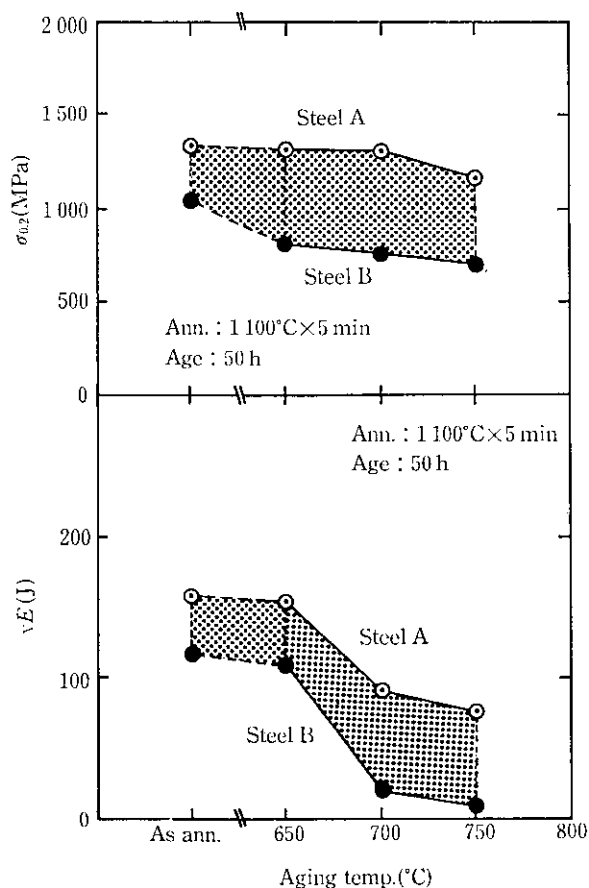


Fig. 10 Change in $\sigma_{0.2}$ and vE at 4 K with aging (Nb_3Sn precipitation heat treatment) temperature, where specimens were annealed and then aged

なく作用する固溶強化と細粒化効果に関連していると考えられる。

溶体化処理効果とともに、 Nb_3Sn 超電導材の析出熱処理 (時効) 効果について実験した。これは、加工性に劣る Nb_3Sn を使用する超電導磁石の製作法の 1 つである「Wind-and-React 法」に適用可能な構造材料の開発にかかわるものである。

Fig. 10 および 11 は、それぞれ時効温度および時効時間による 4 K の $\sigma_{0.2}$ と vE の変化を示す。 $\sigma_{0.2}$ は時効温度および時間の変化に対して steel A および B とも若干の低下を示すにすぎないが、 vE はとくに steel B の場合に大幅に低下し、その結果じん性がほとんど失われてしまう。後述するように、これは時効処理中の Cr および V の炭化物析出に関係している。steel A (V 添加高 N) は steel B と大幅に異なり、高温長時間時効においても vE の低下の程度は少なく、かなりのじん性が保持されることが知見された。

3.3 磁気測定結果

磁気特性、なかんずく透磁率 (μ) は極低温構造材料の重要な属性の 1 つである。極低温と室温間における μ の変化を磁化測定データから算出した結果を Fig. 12 に示す。steel A および B ともに 20 K 近傍にネール点 (T_N 、反強磁性状態と常磁性状態との磁気遷移温度) を有し、 T_N において μ は極大を示す (ただしその値は両鋼とも 1.02 以下である。一般に $\mu < 1.02$ の材料は非磁性材料と呼ばれている)。

steel A および B の μ の温度依存性は焼鈍状態もしくは時効状態のいずれにおいても類似の傾向を示している。このことは V が添加され、かつ時効処理が施されて微視組織の変化 (V および Cr の炭

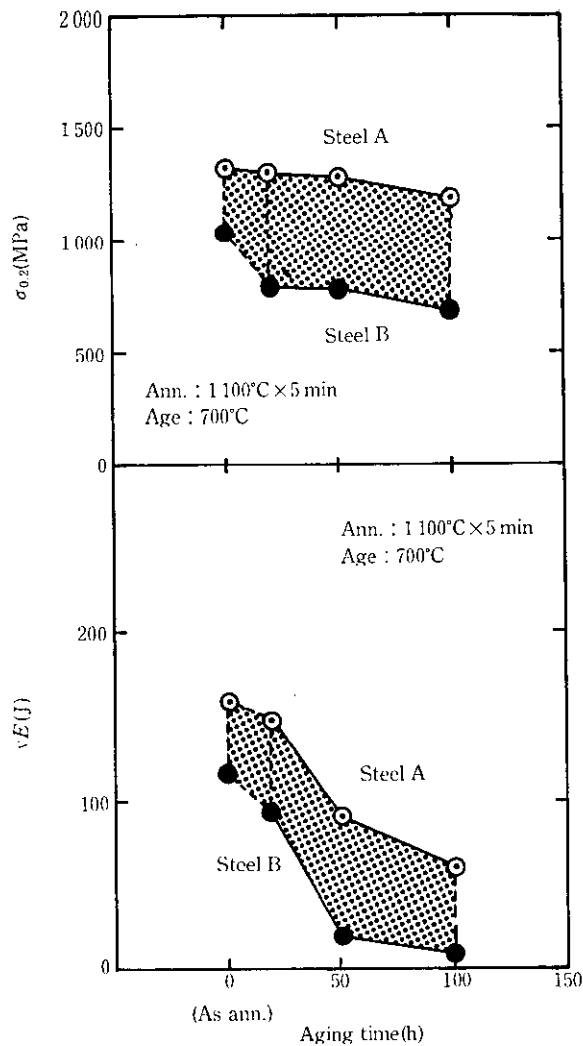


Fig. 11 Change in $\sigma_{0.2}$ and νE at 4 K with aging time

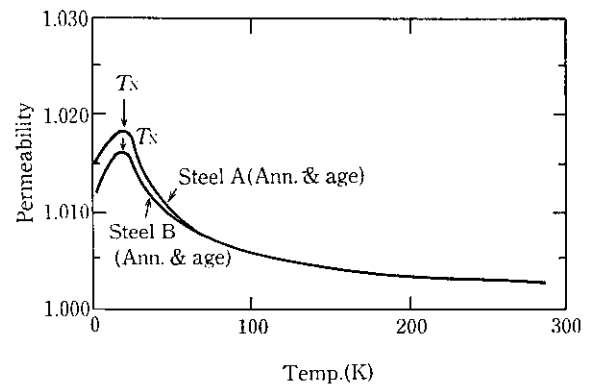


Fig. 12 Temperature dependence of magnetic permeability at 5 kOe

化物の析出を含む)が生じて、磁気特性に影響がないことを表している。

図示のごとく、steel A の 4 K における μ は約 1.015 (焼鈍および時効状態のいずれにおいても)で、上述の 1.02 を下まわっているため、この材料は極低温において非磁性であるとしてよい。

Fig. 12 に示した磁気測定結果は 5 kOe の磁場の下で得られたものであるが、さらに高磁場下においても結果は変わらない。

4 考 察

4.1 極低温応力-歪曲線

液化 He 温度近傍で Cu を引張変形するとセレーション現象が生ずることが知られている⁹⁾。本実験においても 4 K で得られた引張応力-歪曲線にセレーションが発生することが確かめられた。

Fig. 13 は、引張歪速度 $1.6 \times 10^{-3}/s$ で得られた焼鈍後および時効

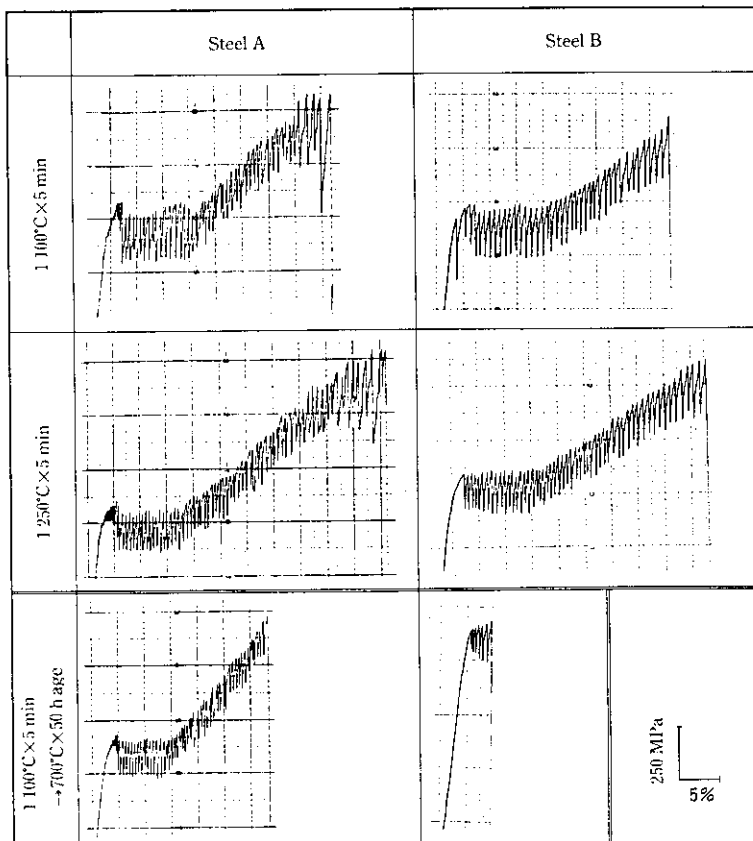


Fig. 13 Serrated flows on stress-strain curves of annealed or aged steels A and B obtained from tensile test at 4 K

後の応力-歪曲線の例を示したものである。

セレーションの幅と周期は、steel B よりも V 入りの steel A のほうが、また焼鈍状態よりも時効状態のほうが、いずれも小さいことがわかる。加工硬化速度も同時に steel B よりも V 入りの steel A のほうが、また焼鈍状態よりも時効状態のほうが、いずれも大きいことがわかる。steel A と B の間で、セレーション現象に着目した場合の相違点として、前者では降伏点近傍において非常にこまかい serrated flow が発生するのに後者ではそれがみられないことがあげられる。

さらに、降伏後に加工硬化の遅滞現象が各々の応力-歪曲線上に観察される。これらは一見至時効発生時にみられる降伏伸びに類似しているが、液化 He 温度のような極低温において歪時効が生ずる可能性はきわめて小さいことを考慮すると、この遅滞現象の原因は現時点では不詳である。

セレーション現象の発生原因については次のように推察される^{3,4)}。材料の比熱が極低温で減少することによって試験片上に局部的な断熱変形部位が生ずると、試験片温度、比熱、熱伝導率の変化および液化 He の低比熱等の影響を受けて不連続変形を伴った serrated flow が誘発される。

4.2 破断試片の破面の検討

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 10 等にしたように、V 添加 steel A は V 無添加の steel B よりも、焼鈍状態もしくは時効状態のいずれにおいても同一結晶粒度で、シャルピー衝撃エネルギーの値が大きかった。そこで破断後試片について組織検討を行った。

Photo 1 は、4 K でのシャルピー衝撃試験後の 4 種類の異なる試験片の破面の走査電顕観察結果である。いずれの試験片も脆性破面は示していないが、steel B の時効後試片は粒界破断の徴候を示す（粒内は相当程度の塑性変形が進んでいる）。これに対し steel A の焼鈍後試片は明瞭な延性破壊の破面形態をもった粒内破壊の徴候を示す。このように両試片間には破壊モードの著しいコントラストがみられ、これが両鋼のシャルピー衝撃エネルギーの大きな差異をもたらしたものと考えられる。steel B の焼鈍後試片はディンプルパターンからなる粒内割れモードを呈する。そしてこのディンプルパターンは steel A の焼鈍試片にみられたものに比較してかなり粗い。さらに steel A の時効後試片は粒界破壊と粒内破壊の両者が混在した破断形態を示している。

以上のように、4 K でのシャルピー試験結果は、ある程度の含有率（1% 程度）までの V の添加がシャルピー試験時の破面組織に対し極低温じん性を良好ならしめるような作用効果をもたらす（とく

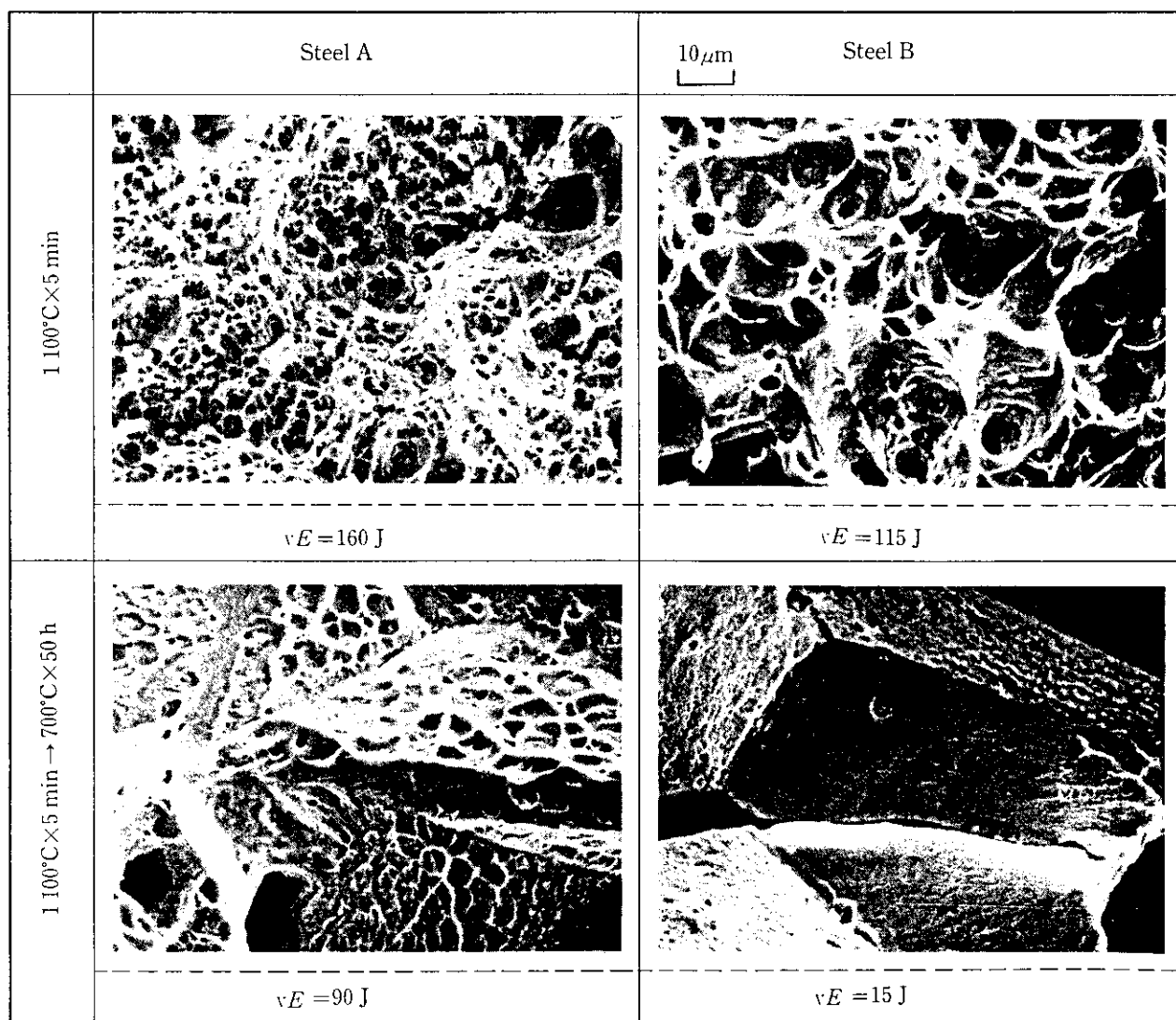


Photo 1 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of charpy impact specimens at 4 K

に時効後の材料において) という事実によって説明することができる。このような組織形態上の結果をもたらす金属学的要因については次節で検討する。

4.3 組織観察

Nb₃Sn 析出時効熱処理後の極低温じん性に及ぼす V の積極的な効果について検討するため、組織観察を光学顕微鏡、透過電顕観察、抽出レプリカ電顕解析、ならびに電顕による X 線マイクロ分析 (EDX) などによって行った。

Photo 2 は変形前の steel A および B の時効後試片の光学顕微

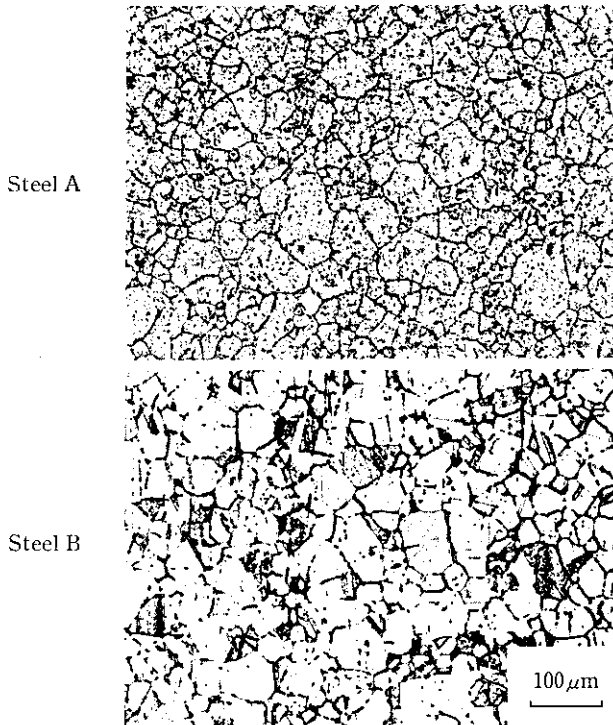


Photo 2 Optical micrographs of V-bearing steel A and V-free steel B after aging at 700°C for 50 h

鏡観察結果を示したものである (原倍率は 100 倍)。両鋼の試片において組織上の相違がいくつか認められる。第 1 に V 添加 steel A のほうがかなりこまかい結晶粒組織を有しており、強度の上昇に寄与することとなる。これは V の細粒化作用に起因している。第 2 に析出物の形態上に差が認められる。すなわち, steel A の場合はこまかい析出物が主として結晶粒内に分散しているのに対し, steel B の場合はやや粗大化した析出物が結晶粒界に偏在している。この析出物の存在形態の差が両鋼の著しいじん性 (および延性) の差 (時効後の 4K での差) をもたらす主因であると考えられる。

Photo 2 と同じ試験片から得られた透過電顕観察像を Photo 3 に示す。析出物の寸法と分布状態の差が両鋼の間で明瞭に認められるが, これは上述の光学顕微鏡による観察結果に対応している。steel A においては比較的小寸の析出物が粒内および双晶内に分散分布しているのに対し, steel B においてはかなり凝集成長した析出物が結晶粒界と双晶境界に偏析しており, 粒内や双晶内に微細分散した析出物の存在は認められない。

時効後の steel A および B の抽出レプリカによる電顕内での X 線マイクロアナリシスを行い, これらの析出物の同定を試みた。結果を Photo 4 に示す。この結果から, steel A 中の微細析出物は V, Cr, Mo および Fe から構成され, steel B 中の粗大析出物は Cr, Mo および Fe からなっていることが判明した。この分析法では C の分析に難点があって完全な同定はなされていないが, 得られたデータから微細析出物は V 炭化物, 粗大析出物は Cr 炭化物である可能性が強い。

以上から, V 添加 steel A の時効後の良好な極低温じん性ならびに延性は, V が添加されない場合は Cr 炭化物の凝集成長によって結晶粒界が脆化するのに対し, V が添加された場合は Cr 炭化物の析出に先んじて粒内に V 炭化物が析出するために Cr 炭化物の粒界析出が抑制され, ひいては粒界脆化が阻止されることによるものと考えられる⁴⁾。

5 結 論

低炭素の 316 系ステンレス鋼の極低温実験により次の結果が得ら

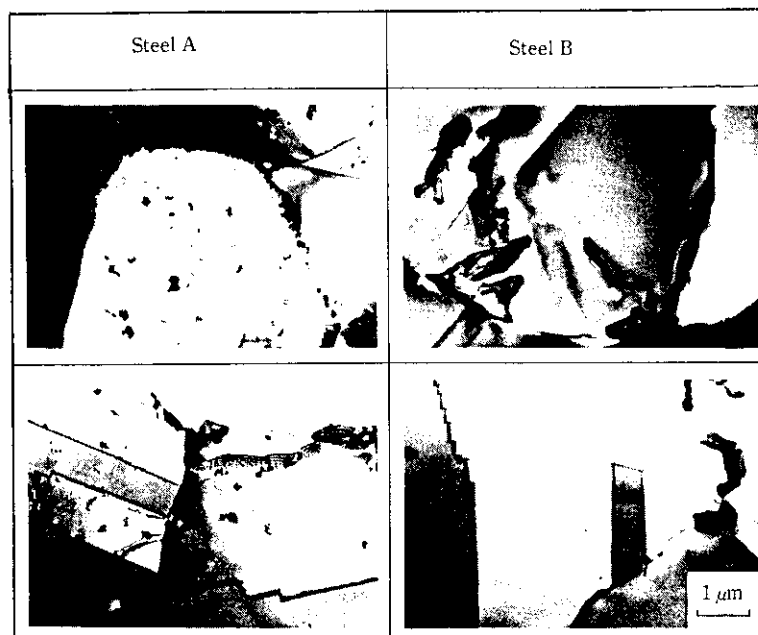


Photo 3 Transmission electron micrographs obtained from the same specimens as in Photo 2

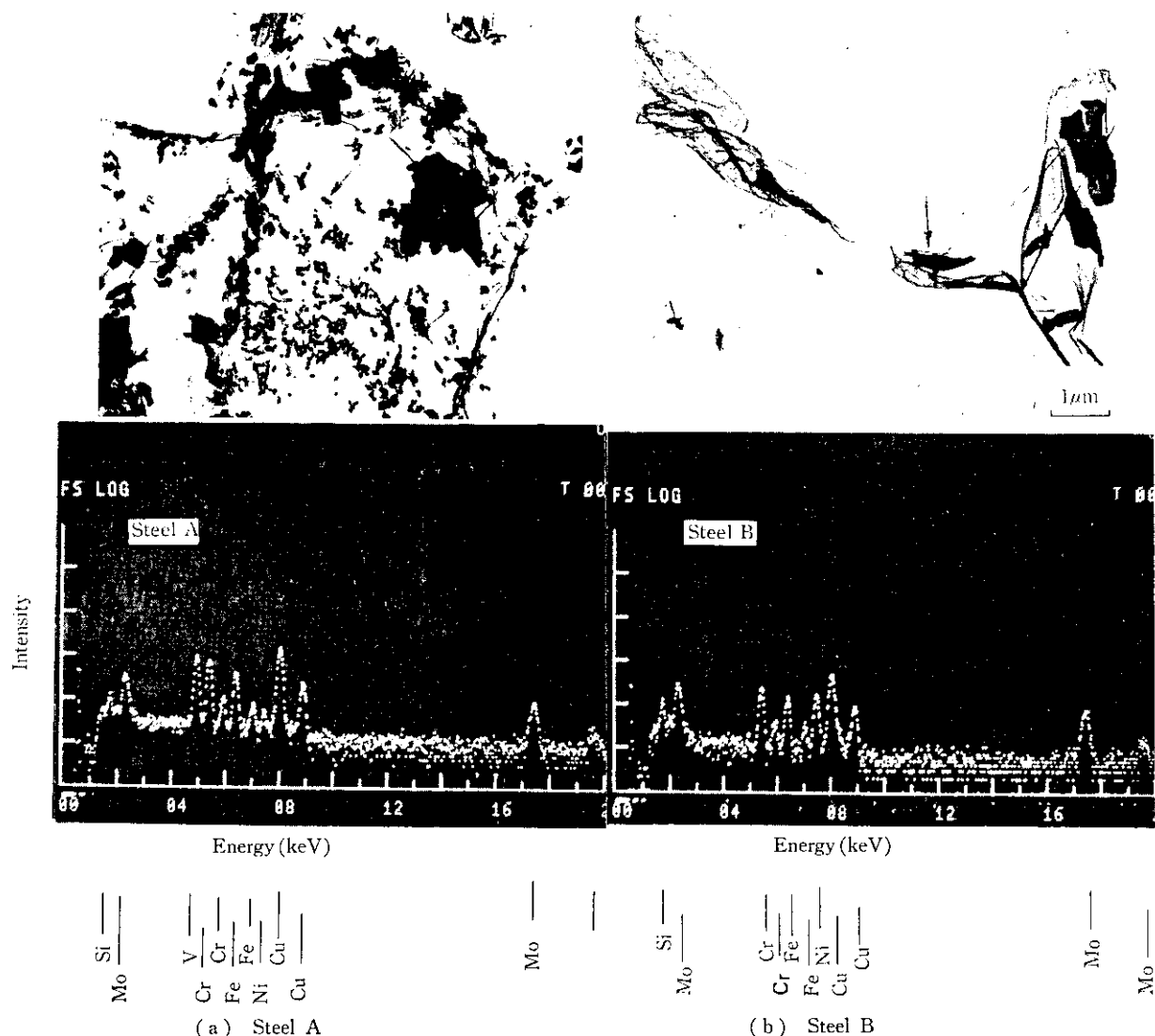


Photo 4 X-ray micro-analysis on electron microscopy with extrusion replicas of aged specimens with or without V

れた。

- (1) VもしくはNの添加および溶体化熱処理によって、液化 He 温度 (4K) における 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) およびシャルピー衝撃吸収エネルギー ($\sqrt{E}$) は大きく変化する。約 1% までの V 含有量の増加によって $\sqrt{E}$ が増加することが知見された。
- (2) 日本原子力研究所から提示された 4K における強度とじん性のクライテリオン ($\sigma_{0.2} \geq 1200 \text{ MPa}$ および $\sqrt{E} \geq 100 \text{ J}$) を、適正量の V および N の添加と的確な溶体化熱処理条件の選定によって満たすことができた (例: V=1.0%, N=0.2%, 1100°C × 5min)。

- (3) この新しいタイプの V および N 含有 316LN ステンレス鋼は、Nb₃Sn 超電導体を形成させるための特定の熱処理を受けたのちも良好な極低温じん性および延性を示す。これは V を含まない通常の 316LN ステンレス鋼と著しい対照をなす。
- (4) Nb₃Sn 析出処理後の有用な効果に関し金属組織的な検討を行った結果、V 添加鋼では V 炭化物がいち早く粒内に微細析出分散し、粒界での Cr 炭化物の析出・凝集を抑制することによって 4K におけるじん性、延性の劣化が大幅に回避されるものと推察された。

参考文献

- 1) H. Nakajima and S. Shimamoto: Cryogenic Eng. Conf./Intl. Cryogenic Materials Conf., Colorado Springs, (1983)
- 2) K. Nohara, T. Kato, T. Sasaki, S. Suzuki and Y. Ono: "Austenitic Steels at Low Temperatures", (1983) 117-133, [Prenum Press, New York]
- 3) H. Fröschel and F. Stangler: Zeit. für Metallk., **66** (1975), 311-314
- 4) K. Nohara, T. Kato, T. Sasaki, S. Suzuki, and A. Ejima: "Advances in Cryogenic Engineering (Materials)" (1984) 193-201, [Plenum Pub. Corp., New York]