金材研における低温用構造材料の研究

石川圭介, 平賀啓二郎, 緒形俊夫, 長井 寿

金属材料技術研究所, 筑波支所, 極低温グループ 茨城県新治郡桜村千現1-2-1

(1982年11月9日受理)

Study on Structural Materials for Cryogenic Use at NRIM

Keisuke ISHIKAWA, Keijiro HIRAGA, Toshio OGATA and Kotobu NAGAI

National Research Institute for Metals
1-2-1, Sengen, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, Japan 305

(Received November 9, 1982)

Synopsis:

Research and development at National Research Institute for Metals on structural materials for cryogenic use are described. The R & D are made up of development of new structural materials, testing technology at cryogenic temperatures and production and evaluation of materials data.

Newly developed ferrous materials are 13% Nickel ferritic iron alloys and precipitation strengthened austenitic iron alloys. The strength of these materials is higher than that of the usual ones at lower temperatures. Several suitable materials are also found among titanium alloys.

A simplified method for Charpy impact testing near liquid helium temperature was devised. At present, fatigue test facilities at liquid helium temperature are under construction and in the near future, the evaluation of life of materials will be started.

Materials data base is regarded as a key for cryogenic technology and the study is recently undertaken as one of important projects. These basic research on structural materials are carried out comprehensively in order to make extensive contribution to cryogenic science the technology.

1. はじめに

人類が火に関する技術を修得してから熱を利用することが開始され、熱機関等の発明には華々しいものがある。高温については、熱機関の効率に深くかかわっているため、材料についても精力的な研究が進められてきた。しかし低温に関しては、せいぜい我々が地上で感じる最低温度近くで起こる鋼の低温脆性は今世紀になって多くの研究が行われた程度で、その成果が

9%Ni鋼の開発に活かされ、今日、LNG等の低温機器に使われている。さらに低い温度では、液水・液酸ロケットの開発に必要なとされる材料として、液体水素温度までの研究がNASAを中心に1960年代に行われた。最近になって、超電導線材の開発に長足の進歩が見られ、先端技術分野において、その実用化が現実の段階に入ってきたため、液体ヘリウム温度を中心とした極低温における、構造材料の研究が活発化してきた。当研究所においても昭和50年度から、将来におけ

る極低温材料の重要性を認識し、基礎的研究に着手してきた。研究の基本的な考え方は、極低温、液体ヘリウム温度を中心とした温度域における構造材料としての材料特性を調べることと、新材料開発のための指針を得ることを目的としてきた。従って極低温下での効率の良い材料試験技術の確立と、極低温下で要請される諸特性を満たすための材料選択、新材料の提案等の基礎的研究を進めてきた。

2. 材料特性と材料試験

2.1 鉄鋼材料

鉄鋼材料は大別すると BCC 格子のフェライト系と FCC 格子のオーステナイト系がある。前者は室温における強度が高く、合金元素、熱処理によって靱性なども広範囲に選択できるという利点を有しているものの、BCC 格子であることに起因する低温脆性がある。低温脆性域に材料を冷却すると全く延性を失い、降伏応力以下の応力で急速な破断が起り、装置、構造物の安全性を損うことになる。低温脆性に関する研究の起源は古いが、詳細な研究が行われたのは最近である。低温脆性を阻止するためには、金属材料の延性が消失する遷移温度を低下させる必要がある。実際的手段としては、合金元素の調合、微視組織の調整がとられ、その結果として LNG 用として 9% Ni 鋼が開発された。さらに低い温度域でのフェライト鋼の使用に対する検討は今まで少なかった。当研究所においては、4 K 付近でもフェライト系鉄鋼材料の高強度を活かせないものかと、極低温用フェライト系鉄合金の研究に着手した。原理的には、脆性-延性遷移温度を 0 K まで下げることが可能であればと考えた。遷移温度の低下機構²⁾、及び添加元素の効果³⁾について検討した結果、基本組成としては Fe-13%Ni-3%Mo-Ti 合金が 4 K においても巨視的にも微視的にも脆性破壊を呈さないことを明らかにした⁴⁾。上記合金の引張曲線及び諸特性を図 1 及び図 2 に示す。4 K においても極低温特有のセレーションを示すものの延びは 10% 以上を有し決して脆性破壊は現れない。また本合金の特徴は 9% Ni 鋼と比べ炭素量を少くしているため、組織も諸特性も熱処理によって敏感に変化することはないゆえ、溶接の影響等をあまり受けない。さらに耐破壊特性である破壊靱性値 (K_{Ic})、吸収エネルギー (CVN) 及び開口変位 (COD) を図 3 に示す。COD 値が 4 K 近くで低下しているものの、 K_{Ic} 値、CVN 値とも高く、極低温で脆性遷移を示していない。このように巨視

図 1 13% Ni 鋼の各温度における引張試験における荷重-変位曲線

図 2 13% Ni 鋼の引張特性の温度依存性

図 3 13% Ni 鋼の靱性値、破壊靱性値 (K_{Ic})、吸収エネルギー (CVN)、開口変位 (COD) の温度依存性

図4 13% Ni 鋼の4 Kでの引張破断面(A)及び破壊靱性破面(B)の走査電子顕微鏡写真

図5 13%Ni 鋼の溶接部の破断状態

的な材料試験において極低温下で脆化現象を示さないことは破面の微視組織とも対応しており図4に示すよ

うに、4 Kにおける引張及び破壊靱性破面においても完全な延性破壊様式を示すディンプル状の組織であ

る。本合金の溶接性を調べる目的で、9% Ni 鋼に対して実施されているとはほぼ同じ条件でミグ溶接を INCO 625 のワイヤを使って施し、強度・靱性の試験を行った⁵⁾。溶接部には欠陥は全く発生せず、引張試験後の破断は図5に示すように強度の低い溶着金属で起こり、母材、熱影響部、ボンド部で亀裂の発生は認められなかった。さらに溶接ボンド部に切欠を入れた際の靱性値と強度の変化を母材と比較したものが図6である。強度の低下は母材に比べ溶着金属によって決められているため、さらに高強度の共金溶接に改善することによって十分高い強靱性が期待できる。このように BCC 格子である鉄合金であっても、組成、組織を調整することによって、極低温下で脆性破壊を起さない高強度材料を得ることができる。しかし、フェライト系の鉄鋼材料は強磁性体であるという宿命がある。

超電導利用機器は強い磁界を利用するため、その構造材料に強磁性体の使用を避ける傾向にある。このような条件を満たす材料として、元来は耐食、耐熱材料として開発されたオーステナイト・ステンレス鋼が適合するため、今日まで広く極低温構造材料として使われてきた。しかし本来の用途が異っているため実際上の適用に当たって問題点が生じ、材料の改良または新材料の開発が要請されている。1つは、オーステナイト・ステンレス鋼のとくに低炭素材は極低温においても強度上昇が見られず、耐力が低い、また Ni 量の少ないオーステナイト鋼は低温下または応力負荷によりマルテンサイト変態を生じ、強磁性相の α' マルテンサイトに変化する。 α' マルテンサイト相は強磁性であるばかりでなく BCC 格子であるため Ni 量の少ないときは低温脆性を生ずるなどの難点がある。さらにオーステナイト相の安定化をはかるために Ni 量を増加すると極低温下で磁気変態し強磁性相が出現するなど新たな問題が発生する⁶⁾。これらの問題を解決するためにオーステナイト相安定化元素としての Ni に代えて Mn を添加している。Mn を添加してオーステナイト相を安定化した合金の強度は図7に示すように耐力及び引張強さをほとんど変化させない。Mn の効果については、従来、炭素、窒素を比較的多く含んだ合金を使用して研究が進められていたため、炭化物等の影響と重複して、Mn のみの影響を抽出できなかった。図7に示すと同様な結果は他でも得られており⁷⁾、Mn の強度の向上に及ぼす効果は少ない。しかし Mn を添加することによって炭素、窒素のオーステナイト相への固溶限が拡大することによる影響は、オーステナイ

図6 13% Ni 鋼に溶接を施すことによる強度及び破壊靱性値 (K_{IC}) の変化

図7 Fe-Ni-Cr オーステナイト鉄合金の耐力及び引張応力に及ぼす Mn の影響

ト相の強化法として炭素、窒素の添加により極低温下で靱性を損うことなく有望な手段であり、この種の合金は Nitronic 系をはじめとして高 Mn 窒素添加合金が開発されている⁸⁾。Mn 添加による靱性の変化は図8に示す。25%程度までの添加では、衝撃エネルギーを著しく低下させることはない。また77Kから6 Kに温度を低下させても減少の少ないことが認められる。従って低温靱性の観点からは Mn の添加は25%近くに

図8 衝撃エネルギーに及ぼす Mn の影響

図9 Fe-Ni-Cr-Mn 合金の衝撃エネルギーに及ぼす結晶粒径 (d) の影響

境があり、今日研究開発が進められている高 Mn 鋼の組成もほぼそれに近いものである^{9,10)}。オーステナイト鋼も組織により特性が変化する。結晶粒径と靱性との間に特徴的な関係があり、図9に示すように結晶粒

図10 Fe-Ni-Cr-Mn 合金へ Mo を添加した際の耐力及び引張応力の変化

の微細化は靱性の低下をもたらす。理由は明らかにされているとは言い難いが、強度を改善するために結晶粒を微細化すると靱性を損うことがあり注意する必要がある。以上の結果から高 Mn オーステナイト鋼の強度を向上させるためには別途の手段を構じなければならない。その一つとして溶接を考慮した場合、熱の履歴の影響が少ないと予想される固溶体強化を調べた。オーステナイト合金を強化する固溶元素としては、炭化物、窒化物を形成する炭素、窒素を除くと W と Mo がある。W は重量偏析を生じさせ、固溶量も少ないため Mo を選んだ。Mo 添加の強度変化は図10に示すように向上する。とくに耐力への寄与は大きくまた低温になるほど大きいことが認められる。しかし低温靱性については逆に減少していくため Mo の添加量についてはおのずと限界が存在する。Fe-10Ni-15Cr-(10~20) Mn オーステナイト合金への Mo 添加による極低温での耐力及び吸収エネルギーの変化を図11に示す。この結果から Mo の添加は5%程度が望ましいものといえる。固溶体強化よりも強さの向上が著しい析出強化については、耐熱鋼等の高温材料としての広範な研究がある。それらの合金の中には、低温材料としての使用を考慮されたものもあるが、本来は高温材料として開発されたため、合金組成や熱処理から最適な低温

図11 Fe-Ni-Cr-Mn 合金へ Mo 添加した際の極低温における耐力と吸収エネルギーの変化

図12 Fe-Ni-Cr-Mn 合金中に均一に析出した γ' 相 (Ni_3Ti) の電子顕微鏡写真

図13 析出硬化反応に及ぼす Mn 及び Ni の影響

図14 試験片破断部に生成した α' -マルテンサイト量とニッケル当量の関係

図15 析出強化したオーステナイト鉄合金の引張特性の温度依存性

材料とはいえない。オーステナイトステンレス鋼と類似した基本組成を有する A286 合金については基本的なデータは得られている¹¹⁾。しかし元来が耐熱材料であるため、極低温下の特性についてオーステナイトステンレス鋼と同様な問題がある。金属間化合物をオーステナイト地に均一に析出させることによって極低温下の強度、靱性の向上を目的として研究を行った。金属間化合物として整合性が良く破壊時にボイドの起点とならない γ' 相をとりあげた。Fe-Ni-Cr オーステナイト地に γ' 相として Ni_3Ti を析出させる目的で Ti の

図16 析出強化したオーステナイト鉄合金の強度に及ぼす Mn の影響

図17 析出強化したオーステナイト鉄合金の極低温の破断面走査電子顕微鏡写真

みを添加すると γ' 相と同時に η 相が粒界に析出して靱性を損うことが基礎実験の結果明らかとなった¹²⁾。 η 相の粒界析出を阻止しかつ γ' 相を微細均一に粒内へ析出させるためには、Mo の添加は効果があり、低

図18 冷間圧延したオーステナイトステンレス鋼の吸収エネルギーとその異方性。Lは圧延と平行、Tは直角に試験片を採取。

温靱性も改善される¹³⁾。Fe-Ni-Cr-Mn 合金中に Ni、Ti、 γ 相が均一に析出した場合の電子顕微鏡組織を図

図19 4 Kにおける冷間圧延及び溶接したオーステナイトステンレス鋼の強度及び延性

図20 4 Kにおける冷間圧延及び溶接したオーステナイトステンレス鋼の吸収エネルギー

12に示す。 γ' 相の大きさは約10nm とほぼ一定の寸法であり、時効硬化の主因となっている。図13に示すように Mn 量を変化させても到達する最高硬度及び硬化速度も不変である。オーステナイト鉄合金は、応力並びに低温下でオーステナイト相の不安定化が起る。機械的、熱的に不安定なオーステナイト相は変態によりマルテンサイト相に変る。マルテンサイト相はオーステナイト相より体積が膨張するため、永久変化による歪が発生することもあり精密構造の機器などには使用できないこともある。図14は各温度で破断させた試験片の破面近くでのマルテンサイト相 (α' 相) の存在を Ni 等量に対して描いたものである。Ni 当量が24以下になると極低温下ではマルテンサイト相が形成される、すなわち変態しない安定なオーステナイト相を得るための組成に課せられた必要条件是 Ni 当量を24以

図21 極低温における 50 KOe における磁化量に及ぼす Ni 当量の影響

上にする必要がある。安定なオーステナイト鉄合金を γ' 相によって強化した場合の引張特性及び靱性の温度依存性を図15に示す。耐力は通常のオーステナイトステンレス鋼と比べ室温で3倍強、4 Kでもほぼ3倍高く高強度化の目的は達成されている。伸び、絞りも

低温下で減少することはない。従って靱性を表示する吸収エネルギーも、低温において強度が上昇しているにもかかわらず低下することなくオーステナイトステンレス鋼と遜色ない値が得られている。同じ Ni 当量でも Mn は Ni の半分の働きをするが、強度に対する影響は図16に示すように Ni を Mn で置換していくと耐力及び引張応力は若干低下していく。Mn はオーステナイト系鉄合金の強度を、固溶体及び析出強化マトリックスのどちらの場合にも改善しない。6 Kで破断させた破面の走査電子顕微鏡写真を図17に示す。破面は延性破壊であるディンプル状の形態をとり極低温下で微視的にも低温靱性の高いことと一致する証拠といえる。実用的観点からは既存のオーステナイトステンレス鋼を冷間加工を施し強化する方法がある。その際、問題となるのは靱性の劣化であるが、図18に示すように40%の冷間圧延によっても6 Kにおける吸収エネルギーは圧延直角方向においても4 kg-m 以下になることはない。このように強化した材料は溶接等の熱履歴を受けると元の状態に復元またはさらに劣化が生じることがある。図19及び20は、冷間圧延材に電子ビームのビードを施した溶接部の4 Kにおける引張特性及び靱性の变化を母材と比較したものである。強度、靱性ともに著しい低下は認められない。

オーステナイト鉄合金へ Mn を添加することによって強度、靱性は改善されないが、図21に示すように、Ni 当量を増しオーステナイト相を安定化すると、Ni のみによるより極低温下の磁化量を減少させる効果がある。Ni を多量に含むオーステナイト相は極低温下で弱強磁性体に変態するのに対して Mn を含む場合には、反強磁性体に変態するといわれているのに対応している¹⁴⁾。

2.2 非鉄合金

非鉄合金の中でも強度、熱伝導率とも優れているチタン合金について基礎的研究を進めている。チタン合金の問題点は極低温において高い強度を有するにもかかわらず、靱性が低いことにある。極低温の靱性を支配している因子として、侵入型の非金属元素の量がある¹⁵⁾。しかし金属組織については、室温さらに高温における特性との関係は良く調べられているものの、低温下のデータはほとんどない。そこで結晶構造及び熱処理によって生じる組織の差が極低温下の強靱性にいかなる影響を及ぼすかを調べた。図22は、実験室的に同じ条件のもとで製造した Ti-5% Al-X (X は Ni, Sn, Cu) 合金の4 Kにおける耐力と破壊靱性値を、 α

図22 α 及び $\alpha + \beta$ チタン合金の極低温における破壊靱性値と耐力の関係

単相及び $\alpha + \beta$ 二相に分けて示したものである。4 Kにおける破面の様相を図23に示す。両組織とも延性破面で、チタン合金は極低温においても低温脆化現象を示さない。さらに広く耐熱材料として使用実績を有する高強度である二相合金 Ti-6Al-4V について、熱処理と強靱性の関係を調べた結果が図24である。二相の $\alpha + \beta$ 域及びさらに高温の β 域に加熱・冷却して得られた材料の室温及び4 Kにおける強度と靱性の变化を示す。 β 処理することによって極低温の靱性が改善される。さらに図25に破壊靱性値の温度依存性を示す。低温では加熱後の冷却速度(時間で示す)による差が大きく現れる。結論として β 処理によって極低温の靱性を室温レベルと変らない値に維持できる。チタン合金の極低温特性については、実験例が鉄鋼などに比べると非常に少なく今後基礎的データを積み重ねていくことにより、9 Ni 鋼や高 Mn 鋼のような極低温を主な用途とした新しいチタン合金の開発に向けて研究を進めていく必要がある。

2.3 材料試験

極低温の材料試験法、とくに4 K近くのそれについては現在国内外とも確立した方法はない。極低温維持の困難さと超電導技術等の開発に伴うニーズの増大がなかったため、つい最近まで大きな関心は寄せられることは少なかった。極低温下の試験法で考慮すべき点は極力少ない冷媒(冷凍能力)で最大のデータを得る

4 K

α

$\alpha + \beta$

図23 α 単相及び $\alpha + \beta$ 二相チタン合金の 4 K における破面の走査電子顕微鏡写真

図24 $\alpha + \beta$ 及び β 域で熱処理した Ti-6Al-4V 合金の降伏強度と破壊靱性値 (K_0)
(酸素1,710ppm, 窒素80ppm, 水素10ppm)

図25 β 処理した Ti-6Al-4V 合金の破壊靱性値 (K_0) に及ぼす冷却時間の影響

ことにある。そのため引張試験においてはマルチ化¹⁶⁾が必要となるのは当然である。静的試験に比べ衝撃試験は冷却方法が容易に解決されなかったため、長いこ

と放置されていたが、Berkeley グループにより簡便な方法が考案され前進をみた¹⁷⁾。著者らはさらに改良を加え 4 K における衝撃試験に成功を収めた¹⁸⁾。溝を彫った発泡スチロール板をシャルピー試験片に巻きつけ、液体ヘリウムを流したトランスファーチューブに

図26 シャルピー試験片を液体ヘリウムで冷却しているところ

図27 シャルピー試験片の冷却曲線

図28 極低温における引張試験時の試験片の温度変化
(a) ひずみ速度の速い場合
(b) ひずみ速度の遅い場合

一端を挿入、固定するだけである。図26は液体ヘリウムを流している状態で、その際の試験片中心部の冷却曲線を図27に示す。冷却速度は測定位置により多少異なるが最終到達温度は、ほぼ4.2Kとなり所要時間は60秒と非常に短い。この方法によると試験一回当りの液体ヘリウムの消費量は1 l以下でかつ、発泡スチロールの吸収エネルギーに及ぼす付加誤差は0.15kg-mと非常に小さく充分測定誤差内に入ってしまう。極低温下の材料試験に関するもう一つの問題点は試験片の温度表示である。試験中クライオスタット内の雰囲気温度は一定であっても、試験片の温度は必ずしも同一ではない。金属材料は低温になると比熱が小さくなり、それに反し変形応力が上昇するため、とくに熱伝導率の悪いステンレス鋼などは塑性仕事が断熱的に熱に変化し試験片の温度上昇をもたらす。図28は引張試験においてひずみ速度を変化させた場合の試験片内部の温度変化を示している。速いひずみ速度では試験片が断熱的に加熱され試験片表面で液体ヘリウムとの間に充分な冷却が行われないため温度は連続的に上昇していく。冷却がある程度行われ始めると試験片の温度は変形の生じた部分のみ上昇するため突発的な温度変

化を示し、それが応力—ひずみ曲線のセレーションに対応してくる。しかしこの場合には試験片全体の平均温度は液体ヘリウム温度に保たれている。このような現象は極低温下の材料の疲れ特性に顕著に反映してくる¹⁵⁾。すなわち極低温下ではくり返し周波数により材料の疲れ寿命が変化することになる¹⁵⁾。極低温機器の寿命、長時間使用における安全性を決めている疲れ寿命を調べることの重要性は広く認識されているものの、長時間の疲れ試験を極低温下で実施することの問題が残されていた。冷凍機と疲れ試験機を結合することにより、長時間データを取得するための装置を、科学技術庁の特別研究促進調整費によって開発した。その成果に基づいて長時間疲れ試験を実施すべく装置の設置を現在行っており昭和58年度から材料試験を開始する予定で準備を進めている。冷凍方式はクロードサイクルによる液体ヘリウムの液化—再凝縮方式を採用しており、最大荷重動の±5トンの材料試験が4.4Kで行える。装置の全景は図29に示す。

3. 今後の計画

極低温で使用することを目的として開発された材料

図29 極低温疲れ試験装置

の少ないことはすでに述べた。またこの分野のニーズが最近まで大きくなかったため、基礎的研究も少なく最適材料の選択に関しても基本的指針はないといってもよい状態であった。新しいニーズに応える新材料を開発するための基礎的情報を明らかにしておかなければならない。かかる観点にたって新しい極低温材料を開発するために必要な基礎的研究を金属材料全般にわたって進めている。

さらに極低温特有な材料挙動を精密にかつ簡単に測定し、材料評価に役立てる必要がある。極低温下の強度、延性、靱性を評価するための試験法は高温における場合と比べ確立してない。以上の研究に加え極低温下の疲れの基本特性である、低サイクル疲れ、亀裂伝播特性等の計測の準備も進めている。さらにこれらの技術、装置を活用することによって、極低温材料データの集積、整備も並行して進めていく予定である。

4. おわりに

極低温材料の開発、材料試験技術の研究は最近活発になってきたものの、我が国の現状は充実したものとは言い難い。しかし超電導機器の開発が進むにつれてその重要性が認識されてきており、科学技術庁においても極限科学技術の重要開発分野として今年度から科学技術振興調整費により積極的に推進されており、その成果が期待されている。

5. 謝 辞

本解説の基礎となる我々の研究に対し積極的な支援をいただいた、金属材料技術研究所の荒木透前所長、中川龍一所長、津谷和男科学研究官ならびに太刀川恭治総合研究官に謝意を表します。また、極限科学技術の一環として我々の研究を取り上げていただいた科学技術庁、研究調整局、振興局の諸氏に感謝いたします。

す。さらに本実験を実施するに当って協力いただいた金材研の職員の皆様方にも感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 富塚 清：動力物語 岩波書店 1980年
- 2) K. Ishikawa: Proc. 20th. Jap. Cong. Mat. Sci. **19** (1977) 108.
- 3) K. Ishikawa & K. Tsuya: *ibid* **18** (1976) 57.
- 4) 石川圭介他：鉄と鋼 **64** (1978) 210
- 5) K. Ishikawa & N. Maruyama: Cryogenics **18** (1978) 585.
- 6) L.A.A. Warnes & H.W. King: *ibid* **16** (1976) 473.
- 7) T. Kato et al.: Trans ISIJ **16** (1976) 673.
- 8) J.A. Douthett: Metal Progress **82** (1975) 50
- 9) 吉田清他：低温工学 **17** (1982) 158.
- 10) 吉村博文他：鉄と鋼 **67** (1981) 2010.
- 11) Research in Support of Superconducting Machinery—V NBS, Boulder, (1976).
- 12) 平賀啓二郎, 石川圭介：日本金属学会誌 **46** (1982) 892.
- 13) 平賀啓二郎他：日本金属学講演予稿集 (1982) 395.
- 14) Materials Studies Magnetic Fusion Energy Application at low Temperature—III, NBS, Boulder (1980) 91.
- 15) 石川圭介, 平賀啓二郎：日本金属学会報 **20** (1981) 692.
- 16) K. Ishikawa & K. Tsuya: Cryogenics **17** (1977) 295.
- 17) S. Jin et al.: Adv. Cry. Eng. **19** (1974) 373.
- 18) T. Ogata et al.: Cryogenics **22** (1982) 481.