極低温における構造材料の強度*

栗 林 一 彦**・岸 輝 雄**
砂 川 恵**

1. 緒 言

近年、超伝導技術の発展や液酸／液水ロケットの実用化に伴い、0K から 20K 程度の極低温下での使用に耐える構造材料の選択、あるいは開発、改良およびそれらの材料の材料評価の必要性が高まってきている。米国においては、超伝導利用に伴う極低温材料に関しては商務省の NBS（規格標準局）を中心として¹⁾、液酸／液水ロケット用構造材料に関しては国防総省および NASA（航空宇宙局）を中心として大きなプロジェクト研究が行なわれてきている。ソ連においても 1960 年にカルコフに設立された低温科学技術研究所を中心にして、宇宙航空用、貯蔵タンク用、超伝導技術用等の極低温構造材料の研究が行われてきている²⁾。一方、わが国においても、液酸／液水ロケットの国産化をめざして、極低温構造材料の研究がすすめられており^{3), 4)}、近い将来、すぐれた極低温用金属材料が選択開発されるものと期待されている。

極低温下の構造材料の力学的性質としては σ_Y (降伏応力)、 σ_B (引張り応力)、 ϵ_B (一様伸び)、 ϕ (絞り)、 K_{Ic} (平面ひずみ破壊靱性値)、 da/dN (き裂進展速度) などが調べられているが、 σ_Y , σ_B はほとんどの材料においては温度の低下とともに上昇する傾向を示している。 ϵ_B , ϕ は延性から脆性に遷移するフェライト鋼ではもちろん、それ以外の材料においても低下の傾向を示しており、全体として塑性変形成能の低下の傾向が認められている。したがって低温用材料としての適否を判定する基準としては、これらの平滑材の力学的パラメータよりも、とくに、塑性変形成能の低下を直接的に反映し、構造物の設計基準値にもなりうる破壊力学パラメータ (K_{Ic} , 弾塑性破壊靱性値 J_{Ic} , da/dN 等) のほうがより適切と考えられる⁵⁾。これらのことを前提として本論文では、これまでに開発、研究されて

きた低温用金属材料の、とくに 20K 以下の極低温下での使用を目的とした(破壊力学的)強度の概観、および将来の方向の予想を行なうことを目的としている。

極低温用構造材料については 1960 年代から 1970 年代の前半にかけて、宇宙開発の華やかな時代に NASA を中心に膨大な研究が行われ、その多くは NASA の TR および CR にまとめられている。しかし不幸なことにそれらの多くは ASTM の K_{Ic} 試験法⁶⁾すら確立される以前の研究であり、薄板の破壊試験、低サイクル疲労試験など破壊力学的な取扱いを行うにはきわめて不適当なものが多い。本報告は破壊力学的観点からみての強度および靱性にすぐれた低温用構造材料の概観であるため、これらの研究結果の大部分については、残念ながら無視せざるをえない点を付言しておく。

2. 鉄 鋼 材 料

2.1 フェライト系 鉄は人類の歴史とともにあり、安価で、強度と加工性にとすぐれた材料として広く用いられてきている。低温用金属材料としても、これらの鉄鋼材料が考えられるのは当然の流れであるとしても、フェライト系 (bcc) は室温強度にはすぐれているが、延性⇄脆性遷移のため、使用温度範囲には制限がつく。フェライト系低温用鋼は、他の低温用金属材料に比して十分な降伏強度を有しており、上部棚 (upper shelf) での使用においては高い破壊強度を示すので、問題はいかにして延性⇄脆性遷移温度を下げるかという点に集約されている。現在までのところ、液体ヘリウム温度 (4.2K) で安定して使用できるフェライト系材料は開発されていない。鉄に対する添加元素において、遷移温度を下げる効果を有しているものとしては Ni と Mn が有名であり⁷⁾、とくに Ni 鋼は低温用鋼として一般に使用されている。Fe-Ni の状態図 (第 1 図) では、Ni 量の増加とともに $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点は下降し、その結果、高 Ni 鋼において γ から急冷するとかかなりの量の残留オーステナイトを含むようになる⁸⁾。この残留オーステナイトは不安定であるが、($\alpha + \gamma$) 領域で焼き戻すことにより、77K (液体窒素温度) においても安定なオーステナイトが析出する¹⁰⁾。低温用

* 昭和 56 年 3 月 27 日原稿受理 Strength and Toughness of Structural Materials at Cryogenic Temperature

** 東京大学工学部境界領域研究施設 Kazuhiko KURI-BAYASHI, Teruo KISHI and Megumi SUNAKAWA

第1図 Fe-Ni の状態図と熱サイクル処理¹⁾ 第2図 9% Ni 鋼の4.2 Kと77 Kにおける荷重・変位曲線¹⁾
2BT: 熱サイクル処理の行われたもの
NNT: 通常の焼ならし処理の行われたもの

鋼として典型的な 9% Ni 鋼 (A553-1) の靱性の原因としてこの残留オーステナイトがフェライト地の不純物元素のシンク (sink) となり、衝撃時におけるクラックアレスター (crack arrester) として働くという考え方¹¹⁾が一般に受け入れられているが、破面観察では、析出オーステナイトがき裂伝播の抵抗として働いた形跡は見当たらないという意見¹²⁾もあり、またマルテンサイトやベイナイトの適度に回復軟化したフェライトが靱性の因子という考え方¹³⁾もあり、定まっていない。実際最近の透過電顕による破面の観察結果、およびメスパウワー (Möusbauer) スペクトルの測定結果は残留オーステナイトの力学的な安定性が低温靱性を直接に支配する因子ではなく、破壊に伴って残留オーステナイトから力学的に変態した延性マルテンサイト (α') が靱性をささえていることを示している¹⁴⁾。一方、オーグ電子分光器 (Auger electron spectroscopy) による破面観察によると、き裂の進展は残留オーステナイトから変態した α' マルテンサイトの分布とは基本的には無関係であることが認められている¹⁵⁾。結局、本材料の靱性は、析出過程の微細組織観察¹⁶⁾からも理解されるように、炭化物の析出、マルテ

ンサイトの回復軟化、析出オーステナイトの生成、加工誘起変態による延性マルテンサイトの形成等の複雑な影響を受けることを示している。フェライト系鉄鋼材料の低温靱性を改良する方法としては、Ni 添加のほかに、マルテンサイトパケットの微細化¹⁷⁾や、結晶粒の細粒化が知られており、 γ から急冷後 $\gamma \leftrightarrow (\gamma + \alpha)$ 変態を数回繰り返すいわゆる熱サイクル処理 (thermal cycle technique)¹⁸⁾によって数 μm 程度の微細粒組織を形成すると、77 K 以下での靱性が大幅に改良されることが報告されている¹⁹⁾。冷間加工と熱処理を組み合わせることにより 0.3~1 μm 程度の超微細粒組織を得る技術も確立されており²⁰⁾、9% Ni 鋼をはじめとするフェライト系低温用鋼の低温靱性は急速に改善されてきているが、基本的には、フェライト系鉄鋼材料の宿命である延性 $\leftrightarrow$ 脆性遷移は完全には除去されえず、9% Ni 鋼においては LNG (液化天然ガス) 温度 (111 K) が、安全に使用できる下限の温度として理解されている。

77 K における力学的パラメータ (σ_y , σ_B , ϵ_B , ϕ , K_{IC} , da/dN 等) は低温用鋼に限らず、種々の鉄鋼材料に対して十分な研究がなされているが、20 K 以下の極低

温においては、極端にすくなくなり、とくに破壊力学的パラメータは、試験片寸法に制約のつく極低温下の実験では、高靱性の材料に対しては ASTM E-399 に規定された試験片の幾何学的寸法条件を必ずしも満足しておらず、等価エネルギー (equivalent energy)²¹⁾ あるいは J 積分^{22), 23)} を不安定破壊開始点に対して適用する簡略化された方法がとられていることが多い。

第2図は前述の 9% Ni 鋼の 77K および 4.2K における荷重-変位曲線であり、細粒化された材料は、通常の焼入れ、焼戻し材に比して、4.2K の K_{Ic} が約 2.2 倍 ($79 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}} \rightarrow 183 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$) に増加し、破面も擬へき開からディンプルに遷移することが知られている⁸⁾。フェライト系鉄鋼材料の低温靱性を改良するには、上述のように Ni 量を増加させて残留オーステナイトの量をふやすこと²⁴⁾、微細粒組織を得ること、さらに低温靱性に有害な C, O, N などの不純物格子間原子のフェライト中の濃度を減少させることが必要と考えられる。Fe-Ni 系状態図から理解されるように 12~13% の Ni 量を含むと室温において平衡なオーステナイトが存在することになり、低温靱性は大幅に改善されることが期待される。石川ら²⁵⁾は体心立方格子が極低温においてもへき開による脆性を示さないためにはおよそ 13% の Ni が必要なことを見だし (第3図)、Fe-13Ni を基本として、不純物ゲッター、および細粒化元素として Al, Cr, Nb, Ti, V を添加し、さらに Ni の増加によるマトリックスの軟化を補う目的で、マトリックス強化元素の Mo を添加した合金を設計し、9% Ni 鋼に比して 77K 以下の低温靱性が大幅に改良されることを示した (第4図)²⁶⁾。同種の研究は California 大学の Berkeley 校のグループによっても行われており、 $1 \mu\text{m}$ 程度に細粒化された Fe-12Ni-0.25Ti は、液体ヘリウム温度において、SUS 304 鋼よりもすぐれた靱性を示すことが報告されている¹⁹⁾。Fe-12Ni 系においては、不純物ゲ

第3図 Ni 濃度と延性⇄脆性遷移温度との関係¹⁴⁾

第4図 種々の Ni 濃度のフェライト系低温用鋼の破壊靱性の温度依存性²⁶⁾

第5図 Fe-12Ni における添加元素の影響²⁸⁾

ッターおよび細粒化元素の影響は著しく、これらの元素を添加すると、添加しない場合に比して 77K において破壊靱性値が最大 7.5 倍になるという報告もある²⁷⁾。とくに、不純物ゲッターとして Al を添加したものは添加しないものに比して破壊靱性が大幅に向上し、さらにマトリックス強化の目的で Cu を添加したものは、破壊靱性を変化させずに降伏応力を増加させるなどすぐれた特質を有していることが知られている (第5図)²⁸⁾。第6図は Fe-12Ni-0.25Ti について、細粒化の効果と他の鋼種 (A553-1, SUS 304) との比較を行ったものであり、細粒化された Fe-12Ni-0.25Ti の K_{Ic} は SUS 304 鋼の K_{Ic} ($=183 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$) よりも大きく、 $253 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ を示している。Fe-11Ni 系についても同様の研究が行われており、77K においてすぐれた靱性を示すことが報告されている²⁹⁾。

Fe 基のフェライト鋼において Ni 添加は延性⇄脆性遷移温度を下げる効果を有し、 γ から焼入れ後、($\alpha + \gamma$) 領域で焼き戻すことにより、すぐれた低温靱性を示すことが認められているが、経済性に難があり、Ni 鋼に代わる安全で低価格の新しい鋼種の開発がの

第6図 Fe-Ni-Ti, Fe-9 Ni SUS 304 の6Kにおける荷重・変位曲線
2B: 熱サイクル処理の行われたもの
1A: 通常の焼ならし処理の行われたもの

ぞまれてきている³⁰⁾。この要求に応えるために、Ni 量を減少させ、Ni とともに遷移温度の低下、オーステナイトの安定化に効果のある Mn を添加させた鋼が開発され、従来の 9% Ni 鋼にほとんど等しい低温靱性を有する Fe-6 Ni-Mn³¹⁾をはじめとした Ni 量の減少を Mn で補った Fe-Ni-Mn 系³²⁾、あるいは、さらに Ni 量を減少させ 8~12% の Mn を含む Fe-Mn 系などが従来の Ni 鋼に代わる新しい低温用鋼として研究されてきている^{33)~35)}。とくに Mn の増量はオーステナイトの安定化に著しい効果があり³⁶⁾、SUS 304 に代わる安価なオーステナイト系非磁性構造材料として注目されている³⁷⁾。

77K以下での構造材料としての鉄鋼材料の使用は、従来は超伝導技術の利用に関するものに限られており極低温で高靱性を有し、非磁性材料であることが必須条件であった。したがって、顕著な延性←脆性遷移を示さない Fe-Ni-Cr 系のオーステナイトステンレス鋼あるいは Ni 基のインコネル等が典型的な極低温用構造材料と考えられてきたが、LNG (液化天然ガス) および LPG (液化石油ガス) に代わる石油に依存しないクリーンエネルギー源としての液体水素の利用の発達などに伴い、Fe-Ni-Cr 系のオーステナイトステンレス鋼に代わる安価で 20K においても安定して使用できる低温用鋼の開発が急務とされてきている。しかも、前述のように、液体ヘリウム温度でも靱性を失わないフェライト系 Ni 鋼や、安価な Mn 鋼の開発によって、近い将来には Fe-Ni-Cr 系のオーステナイトステンレス鋼やインコネル等は、その用途がしだいに限られていくものと考えられるが、現状ではいまだ

低温用構造材料としての意義は失われていないといわざるをえない。

2.2 オーステナイト系 オーステナイト系 (fcc) 低温用鋼としては、Fe-Ni-Cr 系のオーステナイトステンレス鋼が有望視されており、いずれの鋼種もさほど低温靱性に差はないので、一般的な SUS 304 が代表的な低温用鋼として使用されている。しかし、オーステナイトステンレス鋼は、本来、耐熱、耐候材料として開発されたものであり、必ずしも低温用材料としての条件を満足しているわけではない。とくにオーステナイト相の安定性については問題が多く、SUS 304 は極低温においてはマルテンサイト変態により強磁性となるため、超伝導利用における使用は避けなければならない。さらに SUS 304 には熱間加工溶接、応力除去焼鈍などに際し、粒界炭化物が析出して低温での靱性低下が著しくなるなどの問題があるので、そのような場合には低炭素系 (SUS 304 L) あるいは炭化物安定化元素の添加された鋼種 (SUS 316) が用いられねばならない。さらに、極低温において安定なオーステナイト相を得るには SUS 304 に代わって 310 系か、Ni 濃度が高く不純物ゲッターとして Al, Ti 等の添加された Kromarc 58 あるいは A-286 (ASTM A 453, AISI 660 等)、マンガンによってオーステナイトが安定にされた Pyromet 538 が適当と考えられている³⁸⁾。

極低温における破壊力学的パラメータはフェライト系低温用鋼よりも十分に調べられている。第7図¹⁾は種々のオーステナイト系低温用鋼の液体ヘリウム温度における破壊靱性値 (K_{Ic}) を、降伏応力と関係づけて

第7図 種々のオーステナイト系低温用鋼およびチタン合金の破壊靱性と降伏応力との関係¹⁾

示したものである。降伏応力の低下に伴って破壊靱性値の増加が示されている。これらはいずれも J_{IC} 試験から換算された K 値である。

Ni 基のインコネル X-750³⁹⁾, ⁴⁰⁾, インコネル 718⁴¹⁾ については結晶粒径の影響や、熱処理条件への依存性が詳細に調べられている。これらの合金では粒径は極低温の強度には大きな影響はなく、製造過程で生じた網目状に分布した金属炭化物が低温靱性に悪影響を及ぼしていることが知られている。これらの網目状の金属炭化物は、とくにインコネル 718 においては、通常の溶体化温度 (1225K) よりも高い 1339K で溶体化処理することによって分解し、したがって破壊靱性も向上することが示されている。

これらの低温用鋼の疲労強度も極低温下においては重要な問題であり、種々の低温用鋼に対して調べられている。疲労き裂進展の第 II 状態の b 過程においては、いずれの鋼種も、疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK との間には Paris 則

第9図 304 ステンレス鋼における疲労き裂進展速度と応力拡大係数範囲との関係⁴²⁾

$$da/dN = c(\Delta K)^n$$

が成立し、指数 n は 2.7~7.0 である。第 8 図に示されているようにフェライト鋼およびオーステナイト鋼のいずれも、上部棚では温度の低下とともに疲労き裂進展抵抗の上昇の傾向が認められるが、フェライト鋼においては、遷移温度において疲労き裂進展抵抗の急激な減少が認められる。Paris 則の指数 n もまた、温度低下とともにわずかながら増加の傾向を示している^{42), 43)}。オーステナイト鋼においてはとくに低温においてオーステナイトの不安定な 304 系での、マルテンサイト変態の効果が、他の安定なオーステナイト鋼の場合とは異なり、疲労き裂進展抵抗の増加を妨げる作用を示している (第 9 図)⁴²⁾。

これらの低温用鋼の強度は、極低温にさらされた実

(a) フェライト系 9% Ni 鋼

(b) オーステナイト系 Ni 基超合金

第8図 疲労き裂進展速度と応力拡大係数範囲との関係⁴⁴⁾

構造物においては、母材部よりも溶接部において問題となることが多い。溶接方法は十分に研究されたとはいいがたいが、フェライト系低温用鋼、オーステナイト系低温用鋼のいずれにおいても、インコネル系のオーステナイト溶接棒を用いた MIG 溶接（金属不活性ガス溶接）、VEB 溶接（真空電子ビーム溶接）では VEB 溶接のほうがわずかに大きな $K_{Ic}(J_{Ic})$ を示すほか、強度に大きな差はない。しかしながらフェライト系低温用鋼および Ni 基を除くオーステナイト系低温用鋼 (AISI 310 S, Kromarc 58) では、溶接部は as-weld の状態では母材部に比して明らかに靱性が低下することが認められている⁴⁰⁾。Ni 基では溶着部の網目状の金属炭化物が分解するため、靱性はむしろ増大することが報告されている⁴⁵⁾。これら溶接に関する問題は、溶接棒の選択、改良、溶接性のよい低温用鋼の開発、後熱処理 (postweld heat treatment) 等を含めて、今後の課題であり、現在、鋭意研究が行われている^{46), 47)}。

3. 非鉄金属材料

3.1 アルミニウム合金 低温用構造材料は、近年の宇宙航空技術の進歩に伴い、液酸/液水ロケットの開発にとって重要な問題となっている。とくに宇宙航空用として要求されるものは絶対的な強度ではなく、いわゆる軽くて強いことを意味する比強度である。アルミニウム合金は、軽くて強い金属の典型として第二次大戦中から急速に開発、改良されてきた材料であり、低温でも延性を失わないことが知られている。宇宙航空用のアルミニウム合金としては、2000 番台 (2014, 2024, 2219) と 7000 番台 (7007, 7039, 7049, 7075, 7175) が対象となっている。アルミニウム合金

の力学的性質については 1960 年代から 70 年代の前半にかけて宇宙開発技術の進歩の著しい時期に多くの研究が行なわれている。極低温における破壊靱性のデータは 2000 番台の合金、とくに 2014-T 6 と 2219-T 87 について ASTM E 399 に基づいた方法により調べられており、比較検討されている (第 10 図)⁴⁸⁾。サターンロケットの液体水素燃料のタンクに用いられている 2014-T 6 は σ_y, σ_B は 2219-T 87 を上回っているが K_{Ic} については劣ることが知られており、極低温においては 2219-T 87 が強度、靱性、溶接性に関して最も調和のとれた材料と考えられている⁴⁹⁾。溶接継手の強度はいずれの材料も母材より劣ることが報告されている^{50), 51)}。

いわゆる超々ジュラルミンと一般に呼称されている 7000 番台のアルミニウム合金、とくに 7075 は室温においては 2024 に比して σ_y, σ_B は 20~30% すぐれているが、 $da/dn, K_{Ic}$ は 30~40% 劣る⁵²⁾ため、民間航空機では桁、金具類に用いられており、Fail Safe 性の高い外板等には主として 2024 に代表される 2000 番台の合金が用いられているのが実状である。極低温においても 7000 番台の合金は σ_y, K_{Ic} にそれほどの上昇はみられず、2000 番台の合金と競合するにはいたっていないようである。

その他、宇宙航空用ではないが、Al-Mg 系の 5000 番台のアルミニウム合金 (5083, 5183, 5056) が LNG のタンクに用いられており、2000 番台と異なり、溶接部の強度が母材部の強度からほとんど変化しないので、極低温の溶接構造物用の材料として検討されている^{53), 54)}。

低温用アルミニウム合金の疲労挙動も重要な問題であり、2219-T 87 および前述の LNG タンク用の 5083,

第 10 図 アルミニウム合金とチタン合金の破壊靱性の温度依存性⁴⁸⁾

5183 に関して詳細に調べられている。2219-T 87 については、鋼の場合と同様に温度の低下とともに疲労き裂進展抵抗はわずかに増加する傾向を示し、Paris 則の指数 n も増加の傾向を示している⁵⁵⁾。5083 と 5183 の溶接材の疲労き裂進展抵抗はほとんど同じであることが報告されている⁵⁹⁾。

3.2 チタン合金 チタンは鋼よりも約 40% 軽く、しかも比強度においては鋼と十分に肩をならべられる強度が 2 GPa 級のチタン合金も開発されている。アルミニウム合金と比較すると、約 60% 重い、比強度、高温強度、疲労強度、さらに硬度のいずれにおいてもアルミニウム合金を凌ぐものも開発されている。したがって今日では、チタンおよびチタン合金は軽量で力学的性質と耐食性にすぐれた最も調和のとれた材料として、航空機、ロケットのみならず広く工業的に用いられるようになってきている。これらのすぐれた性質から低温用材料としても検討されてきており、靱性に悪影響を与える C, O, N 等の格子間不純物原子の濃度を極端に低くした ELI 級の Ti-6 Al-4 V⁵⁶⁾、(Ti-6 Al-6 V-2.5 Sn)⁵⁷⁾、Ti-5 Al-2.5 Sn⁵⁸⁾ が低温用チタン合金として有望視されている。(α+β) 領域で加工後、溶体化処理と時効処理の施された Ti-6 Al-4 V はもちろん、β 領域で加工された Ti-6 Al-4 V も強度、靱性の調和のとれた合金として知られているが、低温では Ti-5 Al-2.5 Sn のほうが靱性にすぐれている⁵⁹⁾。ただし Ti-5 Al-2.5 Sn は加工性に難があるため、極低温下でも Ti-6 Al-4 V (とくに時効処理材に比してわずかに低温靱性のすぐれた焼鈍材) が用いられることが多い。スペースシャトルの液酸、液水タンク用に Ti-5 Al-2.5 Sn の鍛造材が検討されており、

ELI 級 Ti-5 Al-2.5 Sn の鍛造材に比して、粗大粒になるが、破壊靱性、疲労き裂進展速度ともほとんど変化しないことが報告されている⁶⁰⁾。Ti-5 Al-2.5 Sn の低温靱性を改善するには、格子間不純物原子の濃度を低くすること、規則化変態を阻止するために焼鈍温度から急冷すること、置換型不純物原子のうち、とくに靱性に悪影響のある Fe 濃度を低くすること、双晶変形を抑えるように α 粒径を小さくすることなどが知られている^{61), 62)}。Ti-6 Al-4 V (ELI)、Ti-5 Al-2.5 Sn (ELI) のいずれも、アルミニウム合金の場合とは異なり、破壊靱性値そのものは温度低下とともに低下し、100 K 前後において、鋼の場合ほど明瞭ではないが、延性←脆性の遷移が生ずる。興味深いことにこれら二つの合金は液体ヘリウム温度における降伏応力は室温の降伏応力の約 2 倍に上昇し、かつ脆性遷移後も液体ヘリウム温度において十分な靱性を保っている点である。

これらの二つの実用的なチタン合金の極低温下における疲労挙動も調べられており、第 11 図に示されているように Ti-5 Al-2.5 Sn においては、normal purity ($da/dN=5.1 \times 10^{-11} (\Delta K)^{4.8}$) も ELI ($da/dN=4.9 \times 10^{-10} (\Delta K)^4$) においても、疲労き裂進展挙動は温度の影響をほとんど受けないことが報告されている⁴²⁾。Ti-6 Al-4 V についても normal purity の圧延材、ELI の時効処理材のいずれも、疲労き裂進展挙動は温度の影響をほとんど受けないことが報告されている。Ti-5 Al-2.5 Sn と Ti-6 Al-4 V の比較では Ti-5 Al-2.5 Sn がわずかに大きな疲労き裂進展抵抗を示すことが知られている⁴²⁾。

宇宙航空用としてはもちろん、一般の極低温用構造

第 11 図 Ti-5Al-2.5 Sn における疲労き裂進展速度と応力拡大係数範囲との関係⁴²⁾

材料としても、軽量、高強度、高靱性という点でアルミニウム合金、チタン合金のすぐれていることが容易に理解されるが、両者の比較はむずかしい問題であり、一概に論ずることはできない。しかし極低温下の強度、靱性だけに限るならば、一般的には 2219-T 87 がすぐれていると考えられる。それは破壊靱性は 2219-T 87 においては温度の低下に伴って増加する傾向を示しているが、Ti-5 Al-2.5 Sn (ELI) においては逆に低下するからである。したがって Ti-5 Al-2.5 Sn (ELI) によって設計された構造物では、安全性試験を実際の使用温度以下で実施しなければならないという欠点が存在することになる⁶³⁾。同様の問題はフェライト系低温用鋼でももちろん、ニッケル基を除くほとんどのオーステナイト系低温用鋼でも多かれ少なかれ留意しなければならない点である。

4. 結 言

本稿では極低温下での使用に耐える構造用金属材料に関して破壊力学的な強度に焦点を絞って解説を試みた。現実には、フェライト系低温用鋼以外では、極低温下での使用のみを前提とした材料の開発は行なわれておらず、むしろ既存の材料から極低温下の使用に耐える材料の選択という色彩が濃い。しかしながら、非磁性のオーステナイト系低温用鋼として注目されている Fe-Mn 系や、宇宙航空用構造材料の本命として脚光を浴びているチタン合金など、次代の切札と目される材料の研究も相次いでおり、近い将来には、完全な意味での低温用金属材料という術語が定着するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) REED, R. P. and CLARK, A. F.: A Research Program on the Properties of Structural Materials at 4K, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22, Plenum Press, New York (1977), pp. 1-8.
- 2) VERKIN, B. I.: The Development of Cryogenic Materials Science in USSR, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1978), pp. 37-51.
- 3) 河田幸三, 小林 昭, 福田 博, 橋本彰三, 本堂 明: 第6回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1976), pp. 21-30.
- 4) 河田幸三, 黒川邦彦: 第7回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1977), pp. 51-56.
- 5) McHENRY, H. I.: Fracture Mechanics and Its Application to Cryogenic Structure, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22 (1977), pp. 9-26.
- 6) 1947 Annual Book of ASTM Standard, Part 10, ASTM, Philadelphia (1974), p. 432.
- 7) SCHANFEIN, M. J., YOKOTA M. J., ZACKAY, V. F., PARKER, E. R. and MORRIS, J. W.: Cryogenic Properties of Iron-Manganese and Iron-Manganese-Chromium Alloys: ASTM STP 579 (1975), pp. 361-377.
- 8) SYN, C. K., JIN, S. and MORRIS, J. W.: Cryogenic Fracture Toughness of 9Ni Steel Enhanced Through Grain Refinement, *Met. Trans. A*, Vol. 7 A (1976), p. 1827.
- 9) STRIFE, J. R. and PASSOJA, D. E.: The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5Ni and 9Ni Steel, *Met. Trans. A*, Vol. 11 A (1980), p. 1341.
- 10) HARDWICK, D.: *Iron and Steel*, Vol. 34 (1961), p. 414.
- 11) MARSHALL, C. W., HEHEMANN, R. F. and TROIANO, A. R.: The Characteristics of 9% Nickel Low Carbon Steel, *Trans. ASM*, Vol. 55 (1962), p. 135.
- 12) KRON, M., CONSTANT, A., CLERC, A., PLATEAU, J., HENRY, G., ROBERT, M. and CRUSSARD, C.: *Mem. Sci. Rev. Met.*, Vol. 58 (1961), p. 901.
- 13) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 杉野和男, 樋泉 武: 9% Ni 鋼における析出オーステナイトと機械的性質の関連性について, *日本金属学会誌*, Vol. 30 (1966), p. 442.
- 14) SYN, C. K., FULTZ, B. and MORRIS, J. W.: Mechanical Stability of Retained Austenite in Tempered 9Ni Steel, *Met. Trans. A*, Vol. 9 A (1978), p. 1635.
- 15) CHOI, H. J. and SCHWARTZ, L. H.: Characterization of the Fracture Path of Intercritically Overtempered Fe-9Ni-0.1C Steel by Microbeam Auger Electron Spectroscopy, *Mat. Sci. Eng.*, Vol. 45 (1980), p. 281.
- 16) 大岡耕之, 杉野和男: 9% Ni 鋼におけるオーステナイトの析出および微細組織, *日本金属学会誌*, Vol. 30 (1966), p. 435.
- 17) NORSTROM, L.-A. and VINGSBO, O.: Influence of Nickel on Toughness and Ductile-Brittle Transition in Low-Carbon Martensite Steels, *Metal Science*, Vol. 13 (1979), p. 677.
- 18) JIN, S., MORRIS, J. M. and ZACKAY, V. F.: Grain Refinement through Thermal Cycling in an Fe-Ni-Ti Cryogenic Alloy, *Met. Trans. A*, Vol. 6 A (1975), p. 141.
- 19) JIN, S., HWANG, S. K. and MORRIS, J. W.: Comparative Fracture Toughness of an Ultrafine Grained Fe-Ni Alloy at Liquid Helium Temperature, *Met. Trans. A*, Vol. 6 A (1975), p. 1569.
- 20) MILLER, R. L.: Ultrafine-Grained Microstructures and Mechanical Properties of Alloy Steels, *Met. Trans.*, Vol. 3 (1972), p. 905.
- 21) BEGLEY, J. A. and LANDES, J. D.: A Comparison of the *J*-Integral Fracture Criterion with the Equivalent Energy Concept, *ASTM STP 536* (1973), pp. 246-263.
- 22) RICE, J. R.: A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks, *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, Vol. 35 (1968), p. 379.
- 23) MERKLE, J. G.: Analytical Applications of the *J*-Integral, *ASTM STP 536* (1973), pp. 264-280.
- 24) YOKOTA, M. J., SASAKI, G. and HORNWOOD, W. A.: Developing High Impact Toughness in Fe-Ni Alloys at Liquid Nitrogen Temperature, *Mat. Sci. Eng.*, Vol. 19 (1975), p. 129.
- 25) 石川圭介, 丸山典夫, 津谷和男: Fe-13% Ni-Mo 合金の強度と低温靱性, 鉄と鋼, Vol. 64 (1978), p. 1031.
- 26) 石川圭介, 津谷和男, 丸山典夫: Fe-13% Ni-0.2% Ti 合金の低温における破壊靱性, 鉄と鋼, Vol. 64 (1978), p. 1038.

- 27) WITZKE, W. R. and STEPHENS, J. R.: Development of Strong and Tough Cryogenic Fe-12 Ni Alloys Containing Reactive Metal Additions, *Cryogenics*, Vol. 17 (1977), p. 681.
- 28) STEPHENS, J. R. and WITZKE, W. R.: Cryogenic Properties of a New Tough-Strong Iron Alloy, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1978), pp. 129-136.
- 29) 長井 寿, 柴田浩司, 藤田利夫: $\alpha+\gamma$ 域加熱でえられる微視組織を有する 11% Ni 鋼の低温靱性, 鉄と鋼, Vol. 64 (1978), p. 749.
- 30) 長島晋一, 大岡耕之, 関野昌蔵, 三村 宏, 藤島敏行, 矢野清之助, 桜井 浩: 低温用 6% Ni 鋼に関する研究, 鉄と鋼, Vol. 58 (1972), p. 128.
- 31) 矢野清之助, 桜井 浩, 三村 宏, 脇田信雄, 小沢勉, 青木 宏: 6% Ni 鋼の低温靱性に及ぼす $\alpha+\gamma$ 2 相共存域熱処理の影響, 鉄と鋼, Vol. 59 (1973), p. 752.
- 32) NIKURA, M. and MORRIS, J. W.: Thermal Processing of Ferritic 5 Mn Steel for Toughness at Cryogenic Temperatures, *Met. Trans. A*, Vol. 11 A (1980), p. 1531.
- 33) HWANG, S. K. and MORRIS, J. M.: The Improvement of Cryogenic Mechanical Properties of Fe-12Mn and Fe-8Mn Alloy Steels Through Thermal/Mechanical Treatments, *Met. Trans. A*, Vol. 10 A (1979), p. 545.
- 34) NASIM, M. and WILSON, E. A.: Discussion of the Improvement of Cryogenic Mechanical Properties of Fe-12Mn and Fe-8Mn Alloy Steels Through Thermal/Mechanical Treatment, *Met. Trans. A*, Vol. 11 A (1980), p. 1625.
- 35) HWANG, S. K. and MORRIS, J. W.: Author's Reply, *Met. Trans. A*, Vol. 11 A (1980), p. 1626.
- 36) SCHANFEIN, M. J., YOKOTA, M. J., ZACKAY, V. F., PARKER, E. R. and MORRIS, J. W.: Cryogenic Properties of Iron-Manganese and Iron-Manganese-Chromium Alloys, *ASTM STP 579* (1975), pp. 361-377.
- 37) 石川圭介, 丸山典夫: 極低温用高 Mn-Cr-Ni オーステナイト鋼の強度と低温靱性, 鉄と鋼, Vol. 65 (1979), p. 219.
- 38) WELLS, J. M., LOGSDON, W. A. and KOSSOWSKY, R.: Evaluation of Weldments in Austenitic Stainless Steels for Cryogenic Applications, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1978), pp. 150-160.
- 39) LONGSDON, W. A.: Cryogenic Fracture Mechanics Properties of Several Manufacturing Process/Heat Treatment Combinations of Inconel X 750, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22, Plenum Press, New York (1977), pp. 47-58.
- 40) KOSSOWSKY, R.: Microstructures of Inconel X 750, for Cryogenic Structural Applications, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22, Plenum Press, New York (1977), pp. 59-67.
- 41) LONGSDON, W. A., KOSSOWSKY, R. and WELLS, J. M.: The Influence of Processing and Heat Treatment on the Cryogenic Fracture Mechanics Properties of Inconel 718, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22, Plenum Press, New York (1977), pp. 197-209.
- 42) TOBLER, R. L. and REED, R. P.: Fatigue Crack Growth Resistance of Structural Alloys at Cryogenic Temperatures, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1978), pp. 82-90.
- 43) TOBLER, R. L., MIKSELL, R. P. and REED, R. P.: Cryogenic Effects on the Fracture Mechanics Parameters of Ferritic Nickel Alloy Steels, *ASTM STP 677* (1979), pp. 85-105.
- 44) WELLS, J. M., LOGSDON, W. A. and KOSSOWSKY, R.: Evaluation of Weldments in Austenitic Stainless Steels for Cryogenic Application, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1977), pp. 150-160.
- 45) WELLS, J. M.: Evaluation of Inconel X 750 Weldments for Cryogenic Applications, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 22, Plenum Press, New York (1977), pp. 80-90.
- 46) ISHIKAWA, K. and MARUYAMA, N.: Fracture and Strength of Mig Welded Fe-13% Ni-3% Mo Alloy for Cryogenic Service, *Cryogenics*, Vol. 18 (1978), pp. 585-589.
- 47) 平 忠明, 平林清照, 市之瀬弘之, 大須賀立美, 武藤賢治: LNG 用 9% Ni 調質熱処理鋼管の性能, 鉄と鋼, Vol. 66 (1980), p. 1689.
- 48) CAMPBELL, J. E.: Fracture Toughness of High-Strength Alloys at Low Temperature, *ASTM STP 556* (1974), pp. 3-25.
- 49) 中井映一, 堀 武敏, 飯田宗四郎, 寺田博之, 浜口泰正, 角田義秋: 第 8 回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1978), pp. 16-21.
- 50) 栗林一彦, 岸 輝雄, 堀内 良, 名取通弘, 砂川 恵: 極低温におけるアルミニウム合金の力学的性質, 日本航空宇宙学会誌, Vol. 26 (1978), p. 158.
- 51) 河田幸三, 黒河邦彦, 橋本彰三, 本堂 明, 小林 明, 森大吉郎: 第 8 回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1978), pp. 8-12.
- 52) 石田 誠, 寺田博之, 角田義秋: 航空機用金属板材における疲れき裂進展の研究, 日本機械学会論文集, Vol. 40 (1974), p. 897.
- 53) KAUFMAN, J. G. and KELSEY, R. A.: Fracture Toughness and Fatigue Properties of 5083-0 Plate and 5183 Welds for Liquefied Natural Gas Applications, *ASTM STP 570* (1975), pp. 138-158.
- 54) IKEDA, K., MIYAJIMA, Y., AOKI, M. and SHIRAKURA, T.: Fracture Strength of Thick 5083-0 Aluminum Alloys for LNG Storage Tanks, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 24, Plenum Press, New York (1978), pp. 166-174.
- 55) HALL, L. R. and BIXLER, W. D.: NASA CR-120834, The Boeing Company, Seattle, Wash., Contract NAS 3-12044 (Dec. 1972).
- 56) TOBLER, R. L.: Fatigue Crack Growth and J -Integral Fracture Parameters of Ti-6Al-4V at Ambient and Cryogenic Temperature, *ASTM STP 601* (1976), pp. 346-370.
- 57) DeSisto, T. S. and Hickey, C. F.: Low Temperature Mechanical Properties and Fracture Toughness of Ti-6Al-6V-2Sn, *Proc., ASTM*, Vol. 65 (1965), pp. 641-653.
- 58) HALL, L. R. and FINGER, R. W.: NASA CR-72659, The Boeing Company Seattle, Wash., Contract NAS 3-12026 (18 Dec. 1971).
- 59) 角田義秋, 寺田博之, 中井映一, 飯田宗四郎, 高松英男: 第 10 回宇宙航空材料シンポジウム予稿集 (1980), pp. 24-29.
- 60) FIFTAL, C. F., BOLSTAD, D. A. and MISRA, M. S.: Fracture Resistance of Ti-5Al-2.5Sn Extra-Low

- Interstitial Castings, ASTM STP 651 (1978), pp. 3-16.
- 61) STONE, R. H. Van, SHANNON, J. L., PIERCE, W. S. and Low, J. R.: Influence of Composition, Annealing Treatment, and Texture on the Fracture Toughness of Ti-5Al-2.5Sn Plate at Cryogenic Temperatures, ASTM STP 651 (1978), pp. 154-179.
- 62) STONE, R. J. Van, Low, J. R. and SHANNON, J. L.: Investigation of the Fracture Mechanism of Ti-5Al-2.5Sn at Cryogenic Temperature, Met., Trans. A, Vol. 9A (1978), pp. 539-552.
- 63) TIFFANY, C. F., LORENZ, P. M. and SHAH, R. C.: NASA CR-72252, The Boeing Company, Seattle, Wash., Contract NAS 3-6290 (July 1967).