SUS304L および SUS316L ステンレス鋼の 極低温引張性質に及ぼす窒素の影響†

森 誉 延* 矢 内 吉 美** 福 井 寛**

Influence of Nitrogen Content on Tensile Properties of SUS304L and SUS316L Stainless Steel at Cryogenic Temperatures

by

Takanobu MORI*, Yoshimi YANAI** and Yutaka FUKUI**

The effect of nitrogen content on tensile properties of SUS304L with N content less than 0.21% and SUS316L less than 0.23% have been investigated at cryogenic temperatures and the following conclusions were obtained.

- (1) Complicated temperature dependence of 0.2% proof stress appeared in the range of lower N content in the temperature range from 220K to 77K. This phenomenon is probably caused by the stress induced ϵ martensitic transformation.
- (2) The increase of 0.2% proof stress with N content at 4K was larger than that with C content.
- (3) Work hardening was prominent in steels with lower N content and at lower temperatures. This is attributed to instability of austenite.
- (4) An elongation peak appeared slightly below the upper limit temperature of stress induced α' martensitic transformation.

Key words : Austenitic stainless steels, Stress induced martensite, Work hardening, Tensile properties, Cryogenic temperatures

1 緒 言

近年、超電導磁石容器等の極低温構造材料として SUS304L もしくは SUS316L ステンレス鋼を多く使用する傾向がみられる。しかし、304L と 316L は C 量が少ないため極低温での降伏強度が低い。降伏強度を高めるために N の添加が有効と考えられるが、極低温での降伏強度と N 量との関係を調べた報告は少ない^{1),2)}。また、304L と 316L のオーステナイトは低温での塑性変形によってマルテンサイト変態することが知られているが³⁾⁻⁵⁾、マルテンサイト変態に及ぼす N の影響は不明な点が多い⁷⁾。

本研究では 0.21% までの N を含む 304L と 0.23% までの N を含む 316L について、引張性質とマルテンサイト変態との関係を室温から 4K の温度域において検討した。

2 実験方法

2.1 供試材

供試材として Table I に示す化学成分の 304 および 316 を用いた。供試材は鍛伸加工後、1323K 以上での溶体化処理を与えて実験に供した。溶体化処理後の結

晶粒度番号は約 5 であった。

供試材の $M_s(\alpha')$ 温度、すなわちオーステナイト (FCC) が冷却されたとき α' マルテンサイト (BCC) に変態し始める温度は Larbalestier 等が提案した次式から求められる。Table I の右欄にこの値を示す。

$$M_s(\alpha') [K] = 1032 - 61.1Ni - 41.7Cr - 33.3Mn \\ - 27.8Si - 1667(C+N) - 36.1Mo \quad (1)$$

引張試験片の採取方向は鍛伸方向とした。試験片寸法は Fig. 1 に示すように、平行部長さ 20 mm、平行部直径 4.5 mm、標点間距離 18 mm とした。引張試験温度は 300K、77K、4K の 3 温度とした。一部の試験

Fig. 1. Geometry of tensile specimen.

† 原稿受理 平成元年 3 月 27 日 Received Mar. 27, 1989

* 正 会 員 (株)日立製作所日立研究所 日立市幸町, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Saiwai-cho, Hitachi

** (株)日立製作所日立研究所 日立市幸町, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Saiwai-cho, Hitachi

Table I. Chemical compositions and calculated $M_s(\alpha')$ of materials tested.

Material	Heat No.	Chemical composition (wt%)							$M_s(\alpha')$ (K)
		C	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	
SUS304	1	0.08	0.02	1.47	0.84	18.57	8.60		39
	2	0.02	0.02	1.68	0.56	18.44	10.54		24
	3	0.03	0.05	1.51	0.52	18.27	9.89		14
	4	0.02	0.08	1.50	0.42	18.90	10.00		—
	5	0.02	0.13	1.23	0.56	18.75	10.13		—
	6	0.02	0.15	1.07	0.53	18.05	10.10		—
	7	0.02	0.15	1.07	0.52	19.29	10.62		—
	8	0.02	0.21	1.79	0.70	19.37	10.38		—
SUS316	1	0.04	0.01	1.63	0.64	17.58	12.60	2.46	—
	2	0.07	0.01	1.62	0.68	17.38	12.48	2.50	—
	3	0.08	0.02	1.40	0.67	17.50	11.90	2.30	—
	4	0.02	0.01	1.56	0.66	17.28	12.48	2.47	—
	5	0.03	0.02	1.53	0.65	16.84	12.42	2.17	—
	6	0.02	0.03	1.17	0.56	16.16	13.15	2.34	—
	7	0.03	0.05	1.55	0.70	17.78	13.65	2.32	—
	8	0.03	0.10	1.48	0.35	17.25	12.25	2.45	—
	9	0.02	0.12	1.18	0.45	16.37	11.78	2.38	—
	10	0.03	0.23	1.89	0.72	17.81	12.60	2.55	—

片では冷媒に液体窒素で冷却したエチルアルコールを用い 223K と 173K で試験した。試験機はインストロン型引張試験機を用い、ひずみ速度は 0.05/min とした。

比透磁率は引張試験で破断した試料の均一伸び部について測定した。装置は簡易比透磁率計を用い、室温での値を測定した。本計器による測定値は試料寸法(体積)の影響を受けるため引張試験片から求めた値は真の値よりも低い。しかし、本研究では試料間の相対的な大小が知られば十分と考え測定値を補正せずそのまま示した。

3 実験結果およびその検討

3・1 0.2% 耐力の逆温度依存性と応力誘起 ϵ マル

Fig. 2. Relationship between logarithm of 0.2% proof stress and temperature, SUS304L.

テンサイト変態

Fig. 2 および Fig. 3 は N 添加量の異なる 304L および 316L について 0.2% 耐力の対数と温度の関係を示す。N 量が 0.13% 以上の 304L と N 量が 0.12% 以上の 316L では 300K から 4K まで直線関係が認められる。しかし N 量が 0.08% 以下の 304L と N 量が 0.05% 以下の 316L では約 200K 以下において直線関係に異常が認められる。特に N 量が 0.02% の 304L では 0.2% 耐力が逆温度依存する温度域が認められる。このような異常現象を Ogawa 等は N 量が 0.04% の 304L および N 量が 0.15% の 304L において、それぞれ 24K 以下および 38K 以下で報告¹¹⁾しており、その原因として熱活性化過程における転位の慣性効果が考

Fig. 3. Relationship between logarithm of 0.2% proof stress and temperature, SUS316L.

Fig. 4. Schematic illustration showing reverse temperature dependence of 0.2% proof stress, and $M_s(\epsilon)$, $M_d(\epsilon)$, $M_s(\alpha')$ and $M_d(\alpha')$.

えられている。しかし本研究で見られる 77K から 220K の温度域での異常は Tobler 等が報告³⁾しているように、オーステナイト (γ , FCC) の一部が応力の影響で ϵ マルテンサイト (HCP) に相変態する現象と関係していると思われる。Sato 等が 304 で調べた結果⁹⁾によれば、0.2% 耐力の逆温度依存性が発生する温度域の下限温度は $M_s(\epsilon)$ 温度すなわち冷却によって ϵ マルテンサイトが自発的に生成し始める温度である。この関係を Fig. 4 に示す。ところで Fig. 2 の N 量 0.02% の 304L に示すような逆温度依存性の発生温度域 (Fig. 4 の領域 II) より低温 (Fig. 4 の領域 III) では 0.2% 耐力が温度低下とともに再び増加する。その増加の勾配は、逆温度依存性の発生温度域より高い温度域 (Fig. 4 の領域 I) における勾配に近い。これは領域 III での 0.2% 耐力が主としてオーステナイトの降伏強度に支配されるためであろう。また、Fig. 2 および Fig. 3 において N 量が増すと直線関係の成立しない温度域 (図中、破線の温度域) はより低温側に移行している。これは N 量が増すとオーステナイトがより安定になり、応力誘起の ϵ マルテンサイト変態が抑制されるためであろう。

3・2 0.2% 耐力に及ぼす C と N の影響

Fig. 5 および Fig. 6 は 304 と 316 の 0.2% 耐力に及ぼす C 量の影響を、また Fig. 7 および Fig. 8 は 304L と 316L の 0.2% 耐力に及ぼす N 量の影響を示す。0.2% 耐力は C 量または N 量とともに増加し、増加の程度は低温になるほど著しい。この傾向は Cottrell 効果¹⁰⁾から予想される傾向と一致している。

極低温構造材料に 304 あるいは 316 を使用する場合、4K での 0.2% 耐力値を C および N 量から予測できると便利である。このため 4K のデータをもとに 0.2% 耐力と C および N 量との関係を重回帰分析で求めた。この結果、オーステナイト結晶粒度番号が約 5 の場合について次の関係式を得た。

$$304 \text{ の } 0.2\% \text{ 耐力 } [\text{MPa}] = 216 + 2467C + 4316N \quad (2)$$

$$316 \text{ の } 0.2\% \text{ 耐力 } [\text{MPa}] = 357 + 2458C + 3890N \quad (3)$$

ここで、 C および N はそれぞれの元素の質量 % である。式 (2), (3) で N の係数は C の係数より大きい。これは 0.2% 耐力に対して N が C よりも影響の大きいことを意味している。なお 316 の N の係数値は

Fig. 5. Influence of carbon content on 0.2% proof stress, SUS304.

Fig. 6. Influence of carbon content on 0.2% proof stress, SUS316.

Fig. 7. Influence of nitrogen content on 0.2% proof stress, SUS304L.

Fig. 8. Influence of nitrogen content on 0.2% proof stress, SUS316L.

Simon 等²⁾によれば 2500 であり、本研究の値よりも小さい。この理由は Simon 等が重回帰分析の際 C の影響を考慮しなかったためであろう。

3・3 応力誘起 α' マルテンサイト変態と加工硬化

N 添加 304L と N 添加 316L について引張破断後の比透磁率と引張温度との関係を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。比透磁率は低温になるほど増加する傾向がある。この増加は強磁性体である α' マルテンサイトの生成に起因している。冷却によって α' マルテンサイトが生成する温度 $M_s(\alpha')$ は Fig. 9 および Fig. 10 の供試材の中で最も高いもの (304 の No. 2) でも 24K であるから、24K 以上での比透磁率の増加は応力の影響で誘起された α' マルテンサイトの増加に起因すると考えられる。したがって比透磁率が温度の低下とともに増加し始める温度は応力誘起 α' マルテンサイトの生成する上限温度である。この温度を $M_d(\alpha')$ で表示すると、 $M_d(\alpha')$ 温度は Fig. 11 に示すように N 量とともに低下する傾向がみられる。これは N が 304L と 316L のオーステナイトを安定にし、応力誘

Fig. 9. Relationship between specific permeability of ruptured specimen and test temperature, SUS304L.

Fig. 10. Relationship between specific permeability of ruptured specimen and test temperature, SUS316L.

起 α' マルテンサイトの生成を抑制する効果をもつことを意味している。なお Fig. 11 で、 N 量を一定としたときの $M_d(\alpha')$ 温度は 316L の方が 304L よりも低い。したがって N の添加量が同じであれば、316L のオーステナイトは 304L のオーステナイトよりも安定であ

Fig. 11. Influence of nitrogen content on $M_d(\alpha')$ temperature, SUS304L and SUS316L.

Fig. 12. Influence of nitrogen content on work hardening, SUS304L.

Fig. 13. Influence of nitrogen content on work hardening, SUS316L.

Fig. 14. Influence of nitrogen content on specific permeability of ruptured specimen, SUS304L.

る。

つぎに加工硬化量, すなわち引張強さから 0.2% 耐力を引いた値に及ぼす N 量の影響を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。低温での加工硬化量は N 量が多くなるにつれて減少する。一方, Fig. 14 および Fig. 15 は 304L と 316L の破断後の比透磁率(応力誘起 α' マルテンサイト量にほぼ比例する)に及ぼす N 量の影響を示す。低温での比透磁率は N 量が多くなるにつれて減少する傾向がある。したがって N は低温での加工硬化量と比透磁率を共に減少させる作用がある。このことから低温での加工硬化は応力誘起 α' マルテンサイト変態と密接な関係があると考えられる。しかし加工硬化量の変化は必ずしも比透磁率の変化と 1 対 1 に対応していない。これは加工硬化に対して他の要因, 例えば応力誘起 ε マルテンサイト変態や転位密度の増加なども影響しているためであろう。

以上のことから N はオーステナイトを安定化し, 応力誘起 α' マルテンサイト変態を抑制することにより $M_a(\alpha')$ 温度の低下および加工硬化の減少をもたら

Fig. 15. Influence of nitrogen content on specific permeability of ruptured specimen, SUS316L.

Fig. 16. Relationship between $M_a(\alpha')$ temperature and work hardening at 4K, SUS304L and SUS316L.

すと考えられる。 $M_a(\alpha')$ 温度と 4K での加工硬化量との関係を Fig. 16 に示すが, 両者はよい対応を示している。

3・4 応力誘起 α' マルテンサイト変態と伸びの温度依存性

Fig. 17 および Fig. 18 は N 添加 304L と N 添加 316L における伸びと温度の関係を示す。ここで特徴的なことは, 一部の例外を除いてある温度域において伸びのピークがみられることである。ピーク温度は $M_a(\alpha')$ 温度よりわずかに低く, $M_a(\varepsilon)$ 温度より高い。すなわち伸びのピークは Fig. 4 における領域 I の温度域内の高温側で発生している。304 について調べた報告⁵⁾によれば, 領域 I 内の高温側では加工硬化の後期に応力誘起 α' マルテンサイトが検出されている。 α' マルテンサイトのバリエント(兄弟晶)は 24 あるが, 応力誘起によるバリエントはこの中で生成エネルギーの小さい特定方位のものが選ばれる。このため α' マルテンサイト生成に付随する変態ひずみ(正)も方向性

Fig. 17. Relationship between elongation and temperature, SUS304L.

を有する。この結果、領域Ⅰの温度域では、引張伸びとして、通常の塑性変形による伸びの他に、この変態ひずみによる伸びが加わるため、他の温度域よりも大きな伸びが見られると考えられる。

4 結 言

304L と 316L について低温での引張性質および応力誘起マルテンサイト変態に及ぼす N の影響を検討した。その結果、以下のことがわかった。

(1) 0.2% 耐力の対数と温度との関係において N 量が 0.08% 以下の 304 と N 量が 0.05% 以下の 316L は約 200K 以下において直線関係からの逸脱が生じる。この現象の発生する上限温度は N 量の増加とともに低温側に移行する傾向がみられる。

(2) 4K における 0.2% 耐力は C 量または N 量の増加とともに増大する。0.2% 耐力への影響は C より N の方が大きい。

(3) N 量が少ないほど、また低温になるほど、引張変形中の加工硬化量および応力誘起 α' マルテンサイト量が増加する。

(4) 応力誘起 α' マルテンサイトの生成する上限温度は N 量の増加とともに低下する。またこの温度よりわずかに低い温度で引張伸びのピークが見られる。

おわりに、本研究の実験に協力された日立研究所の伊師 功氏、樫村哲夫氏ならびに坂本征彦氏に感謝いたします。

Fig. 18. Relationship between elongation and temperature, SUS316L.

参 考 文 献

- 1) 三浦 立, 大西敬三, 中嶋秀夫, 島本 進, 鉄と鋼, **73**, 715 (1987).
- 2) N. J. Simon and R. P. Reed, "Advances in Cryogenic Engineering — Materials", Vol. **34**, p. 165 (1988) Plenum Press, New York
- 3) 北田正弘, 低温工学, **7**, 68 (1972).
- 4) 北田正弘, 低温工学, **7**, 133 (1972).
- 5) 福島英二, 後藤 昭, 伏見光造, 金属学会誌, **36**, 195 (1972).
- 6) D. C. Larbalestier and H. W. King, "Proc. 4th ICEC", p. 338 (1972).
- 7) B. Fultz, G. M. Chang and J. W. Morris, Jr., "Austenitic Steels at Low Temperatures", p. 199 (1983) Plenum Press, New York
- 8) R. L. Tobler, R. P. Reed and D. S. Burkhalter, "Advances in Cryogenic Engineering", Vol. **26**, p. 107 (1980) Plenum Press, New York
- 9) A. Sato, Y. Sunaga and T. Mori, Acta Met., **25**, 627 (1977).
- 10) A. H. Cottrell, "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", p. 147 (1965) Oxford University Press
- 11) R. Ogawa, M. Shimada and T. Horiuchi, Trans. JIM, **27**, 5 (1986).