高窒素オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304N2 の疲労挙動[†]

中 島 正 貴* 植 松 美 彦**
戸 梶 恵 郎** 鄭 在 雄***

Fatigue Behavior of Type 304N2 High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel

by

Masaki NAKAJIMA*, Yoshihiko UEMATSU**, Keiro TOKAJI** and Jae-Woong JUNG***

This paper presents the fatigue behavior of a high-nitrogen austenitic stainless steel, type 304N2. Rotating bending fatigue tests have been performed in laboratory air and in 3%NaCl solution, and the results obtained were discussed through the comparison with those of type 304. Type 304N2 showed higher static strength and fatigue strength in both environments than those of type 304. Since the crack growth rates in both materials were almost similar, the resistance to crack initiation was the primary cause of the observed higher fatigue strength of type 304N2. In 3%NaCl solution, fatigue strength of both materials increased slightly compared with those in laboratory air due to the cooling effect of the solution. Under stress-incremental tests, failure stress did not increase significantly in type 304N2 compared with type 304, indicating a less pronounced coxing effect in type 304N2. The difference in the coxing effect between both materials seemed to be due to strain-induced martensite transformation that occurred significantly in type 304. No strain-induced martensite transformation took place in type 304N2 because of higher stability of austenitic phase, thus the coxing effect in type 304N2 was attributed to both work hardening and strain aging.

Key words : Fatigue, Crack initiation, Crack growth, High-nitrogen austenitic stainless steel, Coxing effect, Strain-induced martensite transformation

1 緒 言

18Cr-8Ni オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼は溶体化処理によって準安定 γ 組織が得られ、優れたじん性、延性、耐食性および非磁性であることから広く用いられている。Fe-Cr-Ni 系状態図において、18Cr-8Ni の組成は Cr-Ni 含有量が最も少なく、組織が γ 相となるものである。しかし、オーステナイト安定化元素である Ni 量が少ないため γ 相は不安定 (準安定) となる。Ni 量の増加によって γ 相を安定化できるが、Ni は高価であり、金属アレルギーなどの生体反応の原因にもなる。そこで、コストや生体材料としての使用の観点から、Ni 量を減らして窒素 (N) を添加した高窒素オーステナイト系ステンレス鋼が開発されている。鉄鋼材料に N を添加すると強度は上昇するが、ぜい化をもたらすことが知られている。¹⁾しかし、N 量の適切な添加はステンレス鋼の耐食性を改善することが知られるようになり、さらに N は Ni に替わるオーステナイト生成元素として注目されるようになってきた。¹⁾

このように高窒素オーステナイト系ステンレス鋼は、Ni 量を減らして N を添加した新しいオーステナイト系ステンレス鋼として注目されつつあるが、疲労挙動に関する研究はほとんど行われていない。^{2), 3)}また、従来型のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 ではひずみを付与すると、 γ 相がマルテンサイト (α) 相に変態する加工

誘起マルテンサイト変態を生じることが知られているが、高窒素オーステナイト系ステンレス鋼については不明である。さらに、ステンレス鋼は腐食環境下での使用が前提にあるため、腐食環境下における疲労特性を把握することが重要となる。

そこで本研究では、高窒素オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304N2 を用いて大気中および 3%NaCl 水溶液中において回転曲げ疲労試験を行い、その疲労挙動について検討するとともに、加工誘起マルテンサイト変態の観点から、従来型オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の結果とも比較を行った。

2 試 験 方 法

2・1 材料および試験片

供試材は高窒素オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304N2 (以下、SUS304N2) と従来型のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (以下、SUS304) である。それらの化学成分を Table 1 に示す。SUS304N2 は SUS304 よりも Ni の含有量が少なく、N と Nb が添加されてい

Table 1 Chemical composition (wt.%).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Nb
SUS304N2	0.05	0.72	1.67	0.04		8.02	18.1	0.23	0.08
SUS304	0.06	0.32	1.35	0.04	0.02	8.38	18.3		

[†] 原稿受理 平成 21 年 1 月 7 日 Received Jan. 7, 2009 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 豊田工業高等専門学校機械工学科 〒471-8525 豊田市栄生町, Dept. of Mech. Eng., Toyota National Coll. Tech., Eisei-cho, Toyota, 471-8525

** 正 会 員 岐阜大学工学部機械システム工学科 〒501-1193 岐阜市柳戸, Dept. of Mech. Systems Eng., Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-1193

*** L S Industrial Systems Co., Ltd., Songjeong-dong, Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 361-720, Korea

る。なお、Nb の添加は結晶粒微細化と高温クリープ特性の向上に寄与すると考えられている。⁴⁾

両材には 1080℃ で 5 分間保持後水冷の溶体化処理を施した。溶体化処理後の組織を Fig. 1 に示す。図から明らかなように、SUS304N2 の組織は SUS304 よりも微細であり、平均結晶粒径は前者では 18 μm 、後者では 71 μm である。熱処理後の機械的性質を Table 2 に示す。SUS304N2 の強度および硬さは SUS304 よりも 20–25% 高く、伸びは 26% 程度低い。

熱処理後、Fig. 2 に示す最小断面部直径 5.5mm の砂時計型試験片に機械加工した。加工後、試験部表面を 2000 番まで耐水ペーパーで研磨し、さらにバフ研磨により鏡面に仕上げ実験に供した。

2・2 実験方法

疲労試験には片持式回転曲げ疲労試験機を用い、繰返し速度 19Hz で室温大気中および 3%NaCl 水溶液中において実験を行った。3%NaCl 水溶液中における試験では、試験部にアクリル樹脂製の腐食槽を設置し、30℃一定に保たれた貯水タンクからポンプにより溶液を導き、試験片直上から連続的に滴下させた。

き裂発生およびき裂成長の観察にはレプリカ法を用いた。また、疲労試験後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破面を詳細に観察した。硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計、加工誘起マルテンサイトの確認には X 線回折法 (XRD) を用いた。⁵⁾

Fig. 1 Microstructures : (a) SUS304N2, (b) SUS304.

Table 2 Mechanical properties.

Material	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Tensile strength σ_B (MPa)	Elongation δ (%)	Vickers hardness HV
SUS304N2	373	714	51	212
SUS304	298	594	69	192

Fig. 2 Specimen configuration.

3 実験結果

3・1 疲労強度

室温大気中 (以下、大気中) および 3%NaCl 水溶液中 (以下、塩水中) における S-N 曲線を Fig. 3 に示す。静的強度の違いを反映して、大気中および塩水中ともに SUS304N2 の疲労強度は SUS304 よりも高い。また、両材の塩水中における結果は、有限寿命域において大気中の結果よりやや長寿命側に位置している。疲労限度 σ_w は SUS304N2 の場合、大気中では 360MPa、塩水中では 380MPa、SUS304 の場合、大気中では 300MPa、塩水中では約 320MPa であり、塩水中のほうが高い。こうした塩水中における高い疲労強度は塩水による冷却効果に起因すると考えられる。⁶⁾

Fig. 4 に疲労比 σ_a/σ_B (σ_B : 引張強さ) によって表した疲労強度を示す。図から明らかなように、SUS304N2 と SUS304 の相対的な疲労強度はほぼ一致する。なお、疲労限度に対する疲労比 σ_w/σ_B は約 0.5 であり、他の鋼材と同様の疲労比となっている。

3・2 き裂発生点近傍の破面様相

Fig. 5 (a) および (b) に SUS304N2 ($\sigma_a=400\text{MPa}$) と SUS304 ($\sigma_a=320\text{MPa}$) の大気中におけるき裂発生起点近傍の SEM 破面様相をそれぞれ示す。両材の大気中におけるき裂発生起点は比較的平坦であり、表面のすべり変形によ

Fig. 3 S-N diagram.

Fig. 4 Fatigue strength characterized in terms of fatigueratio.

てき裂が発生したことを示している。これは後述するき裂成長のレプリカ観察の結果からも確認された。その後、き裂は放射状に成長し、破面は延性的な様相を呈している。

Fig. 6 に塩水中における両材のき裂発生起点近傍の破面を示す。いずれの材料にもき裂発生起点には腐食ピットは認められず、大気中と同様に表面のすべり変形によりき裂が発生している。き裂発生起点近傍の破面様相も大気中と同様に延性的である。

3・3 微小き裂成長

疲労寿命 N_f が約 10^4 – 10^5 回の応力で疲労試験を行い、レプリカ法によりき裂成長様相を観察した。得られた表面き裂長さ全長 $2c$ と繰返し数 N の関係を Fig. 7 に示す。大気中における SUS304N2 のき裂発生は応力が高いにもかかわらず、SUS304 よりも非常に遅く、き裂発生抵抗が高いことがわかる。また、SUS304N2 の場合、塩水中ではき裂発生が大気中よりも早くなっている。なお、図から明らかなように、いずれの材料においても、き裂は発生後急速に成長する挙動を示す。

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surfaces in laboratory air: (a) SUS304N2 ($\sigma_a = 400\text{MPa}$, $N_f = 1.2 \times 10^4$), (b) SUS304 ($\sigma_a = 320\text{MPa}$, $N_f = 2.3 \times 10^4$).

Fig. 6 SEM micrographs of fracture surfaces in 3%NaCl solution: (a) SUS304N2 ($\sigma_a = 400\text{MPa}$, $N_f = 1.9 \times 10^4$), (b) SUS304 ($\sigma_a = 320\text{MPa}$, $N_f = 6.0 \times 10^6$).

Fig. 7 Crack length as a function of number of cycles.

Fig. 8 に $2c$ と繰返し数比 N/N_f の関係を示す。大気中におけるき裂発生繰返し数比は、SUS304N2 では約 74%、SUS304 では約 70% であり、SUS304N2 は相対的にもやや遅いき裂発生を示す。また、塩水中における SUS304N2 のき裂発生繰返し数比は約 60% であり、大気中と比べてき裂発生が相対的に早くなっている。また、いずれの材料、また環境中の結果も疲労寿命に占めるき裂発生寿命の割合が大きい。

き裂成長速度 da/dN と最大応力拡大係数 K_{max} の関係を Fig. 9 に示す。ここで a はき裂深さである。 a および K_{max} はアスペクト比 $a/c = 1$ を仮定して求められている。大気中の場合、SUS304N2 と SUS304 の da/dN - K_{max} 関係はほぼ一致しており、成長挙動の相違は見られない。また、塩水中における SUS304N2 の da/dN - K_{max} 関係は大気中の結果と一致しており、き裂成長に及ぼす塩水の影響も認められない。

Fig. 8 Crack length as a function of cycle ratio.

Fig. 9 Relationship between crack growth rate and maximum stress intensity factor.

3・4 応力漸増試験結果

著者らは前報で SUS316 のコーキシング効果について検討し、加工誘起マルテンサイト変態の関与を指摘した。⁷⁾ 本研究で用いた SUS304 は準安定オーステナイト系ステンレス鋼であり、加工誘起マルテンサイト変態を生じることは広く知られているが、SUS304N2 については不明である。そこで、前報と同様に、⁷⁾ 両材について応力漸増試験を行い、^{8), 9)} コーキシング効果の発現に及ぼす N 添加の影響について検討した。応力漸増試験では疲労限度より 20MPa 低い応力レベル (SUS304N2: 340MPa, SUS304: 280MPa) から試験を開始し、1 段当りの応力増分を 20MPa、繰返し数を 10^7 回としている。

Fig. 10 に応力漸増試験結果を示す。図より明らかに、SUS304N2 のコーキシング効果は SUS304 ほど顕著ではない。破断応力は SUS304N2 および SUS304 に対してそれぞれ 460MPa および 540MPa であり、疲労限度の上昇率は 22% および 73% である。なお、レプリカ法により各段の応力増加時にき裂の有無の確認を行ったが、両材とも最終段までき裂は観察されなかった。¹⁰⁾

4 考 察

4・1 窒素添加による疲労強度の向上

SUS304N2 では SUS304 よりも結晶粒は微細化しており (Fig. 1)、硬さも幾分高い。こうした結晶粒微細化や硬さ上昇は、Table 2 で示したように静的強度の増加をもたらしている。また、N 添加の SUS304N2 の疲労強度は N 無添加の SUS304 より大きく上昇した (Fig. 3)。微小き裂成長挙動は N 添加の影響を受けなかったことから (Fig. 9)、両材の疲労強度の相違は、Fig. 7 および Fig. 8 に見られたようにき裂発生に対する抵抗の違いに起因する。き裂は表面のすべり変形によって発生したことから、結晶粒微細化および硬さ上昇が高いき裂発生抵抗をもたらしたと考えられる。

ところで、SUS304N2 における結晶粒微細化は N 添加ではなく、Nb 添加に依るものと考えられる。⁴⁾ 一方、疲労強度の向上に及ぼす N 添加の影響として固溶強化と後述

するひずみ時効が挙げられる。²⁾ 特に N の固溶強化は疲労強度の上昇に対して有効であることが指摘されている³⁾ ことから、N 添加の効果は固溶強化から生じていると考えられる。

塩水中の疲労強度は N 添加の有無にかかわらず大気中よりも上昇した。一般に、オーステナイト系ステンレス鋼では疲労限度が耐力と同等、またはわずかに高くなる傾向があることから、疲労限度以上の応力では試験中に発熱することがある。前述したように、塩水がこの発熱を抑制する、すなわち冷却効果によって疲労強度が上昇したと考えられる。⁶⁾ なお、塩水中におけるき裂発生が大気中よりも早くなる結果が得られたが、き裂発生起点近傍の観察から腐食の痕跡は認められず、すべり変形によりき裂が発生したことから、観察された早期のき裂発生は結果のばらつきとも考えられる。

4・2 コーキシング効果に及ぼす窒素添加の影響

Fig. 10 に示したように、SUS304N2 と SUS304 ではコーキシング効果の発現の程度が異なった。このことについて検討するために、両材について硬さ試験、ひずみ時効能の確認および XRD 測定を行った。

Table 3 に SUS304N2 および SUS304 の応力漸増試験前後の硬さ測定結果を示す。両材とも試験後に硬さは大きく上昇しており、上昇率は SUS304N2 および SUS304 に対してそれぞれ 77%, 60% である。硬さの上昇率は両材において異なるが、応力漸増試験中に加工硬化が進行し、それによって破断応力が上昇したことが考えられる。⁹⁾

両材のひずみ時効能を調べた結果を Fig. 11 に示す。この結果は予め 10% 程度の引張ひずみを与えた後、110℃で 5 時間加熱し、その後再び引張試験を行ったものである。SUS304N2 の場合 (Fig. 11 (a))、最初の引張ひずみ付与時の応力 (654MPa) より、再負荷時の耐力 (725MPa) は約 11% 上昇していることから、ひずみ時効能を有することがわかる。これに対して、SUS304 の場合、再負荷時の耐力の上昇は見られず、ひずみ時効をほとんど示さない。こうした静的なひずみ時効能の有無のみからコーキシング効果の発現におけるひずみ時効の寄与を判断することはできないが、少なくともひずみ時効能を示さない SUS304 ではコーキシング効果の発現にひずみ時効は寄与していないと考えられる。

準安定オーステナイト系ステンレス鋼では、ひずみの付与により加工誘起マルテンサイト変態を生じることが知られている。そこで XRD によりフェライト (α) 相の有無を確認した。⁵⁾ 測定結果を Fig. 12 に示す。これらの結果は、いずれも応力漸増試験の途中の段階 ($\sigma_a = 420\text{MPa}$ で 10^7 回の繰返し後) で測定したものであり、SUS304N2 で

Fig. 10 Stress-incremental test results.

Table 3 Vickers hardness before and after stress-incremental test.

Material	SUS304N2	SUS304
Before experiment	212	192
After experiment	376	307
Increasing ratio	77	60

Fig. 11 Strain aging ability : (a) SUS304N2, (b) SUS304.

は (Fig. 12 (a)), α 相 ($\alpha 211$) の存在を示す $2\theta = 156^\circ$ のピークは認められないのに対して, SUS304 では (Fig. 12 (b)), α 相のピークが明瞭に検出されている。また, 応力漸増試験に伴う各応力段階におけるマルテンサイト変態量の変化を Fig. 13 に示す。図から明らかなように, SUS304 の場合, 420MPa で加工誘起マルテンサイト変態が認められ, 応力段階の上昇とともにマルテンサイト相の体積割合は増加している。一方, SUS304N2 の場合, マルテンサイト変態は $\sigma_a = 420\text{MPa}$ までの測定において検出されない ($\sigma_a = 460\text{MPa}$ で破断)。

以上の結果から, コーキング効果に及ぼす加工硬化の影響は両材において同様であり, SUS304N2 のコーキング効果には加工硬化が大きく寄与するとともにひずみ時効も関与していると考えられる。しかし, マルテンサイト変態は認められなかったことから, γ 相が N 添加により安定化しており, SUS304 とは異なり, コーキング効果の発現にマルテンサイト変態は関与していないと考えられる。

4・3 窒素添加によるオーステナイト相の安定化

前述の加工誘起マルテンサイト変態に関する XRD 測定結果から, SUS304N2 の γ 相は SUS304 と比べて安定であることが示唆された。ここでは両材に対する Ni 当量から, γ 相の安定化における N の寄与を検討する。一般的なシェフラー線図 (Schaeffler diagram) における Ni 当量は次式により求められる。¹¹⁾

$$\text{Ni (eq)} = \% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0.5 \times \% \text{Mn} \quad (1)$$

Fig. 12 X-ray diffraction patterns during stress-incremental test ($\sigma_a = 420\text{MPa}$) : (a) SUS304N2, (b) SUS304.

Fig. 13 Martensitic volume fraction as a function of stress amplitude during stress-incremental test.

この式を本研究で用いた SUS304N2 と SUS304 の化学組成 (Table 1) に適用すると,

$$\text{SUS304N2} : 8.02 + 30 \times 0.05 + 0.5 \times 1.67 = 10.355$$

$$\text{SUS304} : 8.38 + 30 \times 0.06 + 0.5 \times 1.35 = 10.855$$

となる。この結果では SUS304 のほうが SUS304N2 よりも Ni 当量が高く, γ 相の安定度が高いと判断されること

になるが、式 (1)には γ 生成元素としての N の項が含まれていない。このように、シェフラー線図では γ 相の安定化に対する N の寄与は評価できない。そこで、Ni 当量の計算において N の項を含むデロング (DeLong) の式を用いると¹²⁾

$$\text{Ni}(\text{eq}) = \% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0.5 \times \% \text{Mn} + 30 \times \% \text{N} \quad (2)$$

となり、式 (2)はシェフラーによる Ni 当量の計算式に N の項を付け足したものとなっている。そこで、改めて SUS304N2 の Ni 当量を計算すると、

SUS304N2: $8.02 + 30 \times 0.05 + 0.5 \times 1.67 + 30 \times 0.23 = 17.255$ となる。Table 1 の化学組成に基づいてデロング線図における SUS304N2 の Cr 当量 (シェフラー線図と同様) も計算すると、

$$\text{Cr}(\text{eq}) = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5 \times \% \text{Si} + 0.5 \times \% \text{Nb} \quad (3)$$

より、Cr 当量 19.22 が得られる。これらの値をデロング線図に当てはめると、 γ 単相の安定領域にあることがわかる。以上の検討から、 γ 生成元素としての N の寄与によって、SUS304N2 の γ 相は SUS304 と比べてより安定であり、その結果、加工誘起マルテンサイト変態が生じなかったと判断される。

5 結 言

高窒素オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼 SUS304N2 を用いて大気中および塩水中において疲労試験を行い、その疲労挙動について検討するとともに、従来型のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の結果とも比較を行った。得られた主な結論は以下の通りである。

(1) SUS304N2 は SUS304 と比べてより高い静的強度をもつとともに、大気中および塩水中において高い疲労強度を示した。一方、大気中の疲労強度を疲労比で表わすと両材の結果は一致した。

(2) SUS304N2 のき裂発生は SUS304 よりも遅く、微小き裂成長挙動は両材間で一致したことから、SUS304 よりも高い SUS304N2 の疲労強度は、優れたき裂発生抵抗に起因するものであった。

(3) SUS304N2 のコーキシング効果は SUS304 ほど顕著ではなかった。これは SUS304N2 ではコーキシング効果の発現に寄与すると考えられる加工誘起マルテンサイト変態を生じなかったためであり、加工硬化とひずみ時効が SUS304N2 のコーキシング効果の発現要因であった。一方、SUS304 のコーキシング効果は加工硬化と加工誘起マルテンサイト変態に起因していた。

(4) X 線回折による加工誘起マルテンサイト変態の測定を通じて、SUS304N2 の γ 相の安定度は SUS304 と比べて高いと判断された。

(5) デロング線図における SUS304N2 の Ni 当量および Cr 当量を計算し、これらの値を同線図に当てはめたと

ころ、 γ 単相の安定領域にあることが確認された。これより γ 生成元素としての N の寄与によって、SUS304N2 の γ 相は SUS304 よりも安定であると考えられた。

参 考 文 献

- 1) K. Sugiyama, "Kochisso-sutenresuko-no-shintenkaï", Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan, Vol.12, No.9, pp.564-568 (2007).
- 2) N. Hattori, S. Nishida and A. Takahashi, "Effect of Structure Stability on Fatigue Properties of Austenite Stainless Steels", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.65, No.630, pp.340-344 (1999).
- 3) S. Nishida, N. Hattori, T. Nishioka and A. Yamamoto, "High-Cycle Fatigue Properties of Austenite Stainless Steels with Different Nitrogen Content", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.65, No.632, pp.816-820 (1999).
- 4) "Wakai-gijyutusha-no-tameno-kikai kinnzokuzairyo", Second edition, pp.181 (2002) Maruzen Co. Ltd..
- 5) H. Maruyama, "Zannryu-osutenaito-no-Xsen-sokutei-houhou", Heat Treatment, Vol.17, No.4, pp.198-204 (1977).
- 6) K. Tokaji, Z. Ando and H. Mizutani, "Fatigue Strength of Austenite Stainless Steel in Various Environments: Initiation, Density and Distribution, and Growth of Small Fatigue Cracks", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.34, No.382, pp.816-822 (1985).
- 7) M. Nakajima, M. Akita, Y. Uematsu and K. Tokaji, "Effect of Prestrain on Fatigue Behaviour in Type 316 Stainless Steel", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A-73, 731, pp.796-802 (2007).
- 8) A. Oda, "The Effect of Coaxing in 18Cr-8Ni Austenitic Stainless Steel", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.23, No.247, pp.279-285 (1974).
- 9) T. Ogawa, K. Tokaji and D. Kinpara, "High Cycle Fatigue Properties of SUS304 Stainless Steel under Load-Increasing Conditions", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.65, No.636, pp.1684-1689 (1999).
- 10) J. Awatani, K. Katagiri, T. Shiraishi and T. Matsuyama, "Fatigue Character of Stainless Steel Related to Nonpropagating Cracks", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.25, No.269, pp.151-156 (1976).
- 11) A. L. Schaeffler, "Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal", Metal Progress, Vol.56, No.11, pp.680-680B (1949).
- 12) W. T. DeLong, "Ferrite in Austenitic Weld Metal", Welding Journal, Vol.53, No.7, pp.273s-286s (1974).