

オーステナイト系ステンレス鋼の ECAP 加工によるナノ双晶形成

大阪市立大学 工学研究科 機械物理系専攻

教授 兼子 佳久

(平成26年度一般研究開発助成 AF-2014005)

キーワード：強ひずみ加工，ECAP 法，ステンレス鋼，引張強度

1. 研究の目的と背景

強塑性加工法 (Severe Plastic Deformation: SPD 法) は優れた機械的特性を有する超微細結晶 (Ultrafine Grain: UFG) 材料を作製できる加工法として近年注目されている。SPD 法の一つである，Equal Channel Angular Pressing (ECAP) 法は，図 1 に示すように， 90° で交差した経路を持つ金型に試料を通過させることで，結晶粒を微細化し，強度を高める加工法である。

UFG 材では機械的強度は高い一方，低い温度でも結晶粒が異常粒成長し強度が低下する⁽¹⁻³⁾ことが報告されており，耐熱性の低下という問題が指摘されている。一方で，原子配列構造が安定で低エネルギーな双晶境界を多く含むスパッタリング法で成膜された SUS330 鋼では，773K の焼鈍後も双晶境界が安定して存在することが確認されている⁽⁴⁾。

SUS316L ステンレス鋼の ECAP 加工では，1 回 (1pass) の加工によりナノ双晶が約 6 割の領域に形成されることが確認された⁽⁵⁾。また，ビッカース硬さ試験の熱処理温度依存性の結果から，673K までの熱処理では，熱処理なしと同等の結果が得られることが分かっている⁽⁶⁾。

UFG 材の問題の一つとして，延性の低下が挙げられる。Wang ら⁽⁷⁾は，UFG 材に対して，適切な熱処理を施すことで，粗大結晶粒と微細結晶粒を持つ Bimodal 構造材料を作製した。この Bimodal 構造化の目的は，微細結晶粒部分で高い強度を保ちつつ，熱処理によって発生した粗大結晶粒によって延性を向上させるというものである。実際，Wang らの Bimodal 構造材料は高い強度を保ちつつ，高い延性を兼ね備えていた。

本課題では，ECAP 加工された SUS316L 鋼に種々の温度で熱処理を施し，超微細結晶粒やナノ双晶，再結晶粒などの複数の構造を持つ Multimodal 構造材料を作製し，高強

度・高延性材料の作製を目標とした。また，引張試験と TEM 観察を行うことで，ECAP 加工によって形成されるナノ双晶と，加工後の熱処理が機械的特性と微視的構造にどのような影響を及ぼすのかを調査した。

さらに，より一般的なステンレス鋼である SUS304L 鋼を用いても ECAP 加工を行った。ECAP 加工は最大 2 回行うが，その加工間に中間的な熱処理を施すことで，微視的構造の最適化を目指した。

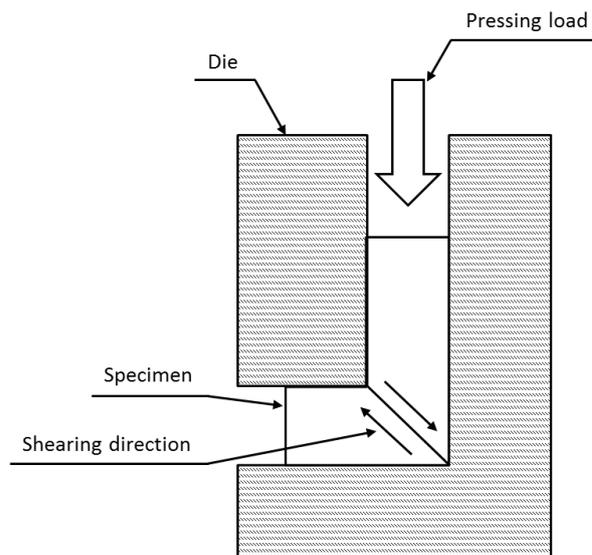


図1 ECAP 加工法の模式図

2. 実験方法

表 1 に化学組成を示す SUS316L 鋼と SUS304L 鋼を用いて ECAP を実施した。ECAP 加工中はダイス温度は 423K に保った。2pass の ECAP 加工する場合，Route Bc と呼ばれる加工前に 90° 材料を軸周りに回転させる加工経路を用いた。1pass 加工材の熱処理温度依存性を調査するために，1 時間の真空焼鈍を種々の温度で実施した。また，2pass 加工した SUS304L 鋼に対しては，図 2 に示すような条件で ECAP 加

工間で中間熱処理を施した。

ECAP 加工およびその後の熱処理を施した試料は、まず図 3 に示すように、押出方向に対して垂直な面に沿って薄膜を切り出し、その微視的構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM 観察には JEM-2100 を使用した。さらに、加工後の材料から平滑引張試験片を切り出した。平滑試験片ゲージ部長さは 5mm、ゲージ部断面は $1.5 \times 1.5 \text{mm}^2$ である。試験片の引張軸方向は、押出方向と平行とした。引張試験は、室温・大気中の条件で、初期ひずみ速度は 10^{-3}s^{-1} で行った。

表1 SUS316L 鋼と SUS304L 鋼の化学組成(wt.%)

	C	Si	Mn	P	S
316L	0.007	0.68	1.15	0.032	0.001
304L	0.013	0.72	1.42	0.039	0.002
	Ni	Cr	Mo	Fe	
316L	12.1	17.42	2.05	bal.	
304L	10.11	18.23	-	bal.	

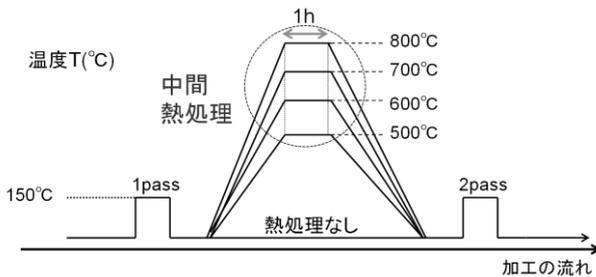


図 2 ECAP 加工された SUS304L 鋼の中間熱処理

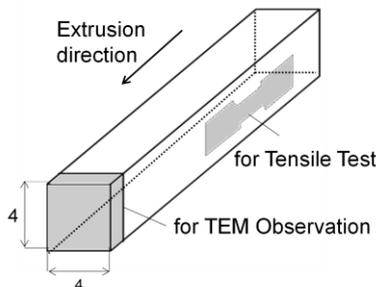


図 3 TEM 観察用および引張試験用サンプルの切り出し

3. 実験結果

3-1 SUS316L 鋼

SUS316L 鋼の未加工材、1pass 材および 2pass 材の応力-ひずみ線図を図 4 に示す。1 回の加工で、0.2% 耐力は

921MPa、最大引張強さ 968MPa、破断までのひずみは 0.26 となった。ECAP 加工前と比べると、破断までのひずみは小さくなったが、0.2% 耐力と最大引張強さはそれぞれ約 3 倍と 2 倍に向上した。また、2 回の ECAP 加工で、0.2% 耐力は 1102MPa、最大引張強さ 1192MPa にまでそれぞれ向上した。

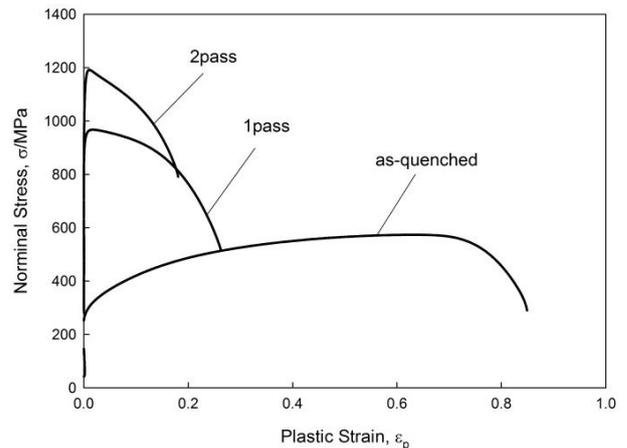


図 4 ECAP 加工直後の SUS316L 鋼の応力-ひずみ線図

図 5 に、1pass 加工した SUS316L 鋼に対し、種々の温度で熱処理を施した材料の TEM 観察結果を示す。1pass 加工された状態の SUS316L 鋼では、非常に微細な変形双晶が形成されていた (図 5a)。Qu ら⁽⁸⁾のステンレス鋼に対する ECAP 加工では 973K という高温で ECAP 加工しているため、変形双晶は確認されず、等軸状の結晶粒が得られた。本研究で変形双晶が確認されたことは、423K という比較的低温で加工したためであると考えられる。

873K で熱処理を施した試料では、1pass 材と比較すると、ひずみや転位密度が緩和したような領域が確認された (図 5 b)。しかし、変形双晶は引き続き存在することが確認された。すなわち、ECAP 加工後に 873K で熱処理を施した試料では、ECAP 加工によって加工組織領域、それらが回復した領域、および変形双晶領域から構成される Tri-modal 構造になっているといえる。

973K で熱処理を施した試料では、部分的な再結晶化が起こっていた (図 5 c)。また、変形双晶も確認された。つまり 973K で熱処理を施した試料は、ひずみや転位が緩和した領域、変形双晶領域、そして再結晶粒領域から構成される Tri-modal 構造材料であるといえる。

図 5d から明らかのように、1073K での熱処理では回復・

再結晶が顕著で、ECAPによる加工組織はもはや存在していないことが確認された。

熱処理にともなう SUS316L 鋼 1pass 材の微視的構造の変化を模式的に表すと図 6 のようになる。加工直後は Bi-modal 構造であるが、熱処理によって Bi-modal 構造→Tri-modal 構造→Bi-modal 構造→完全再結晶組織均一組織へと変遷した。

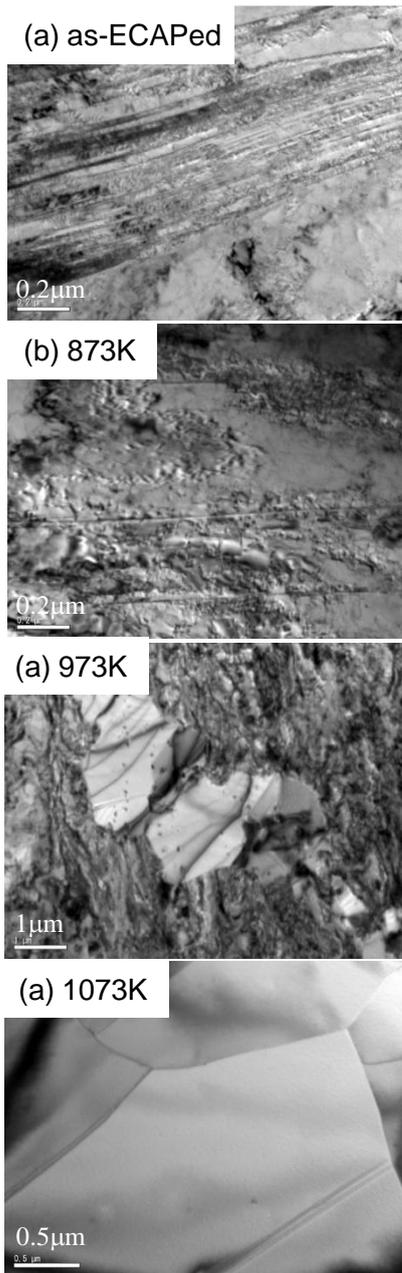


図5 1pass 加工後に種々の温度で熱処理を施した SUS316L 鋼の微視的構造。

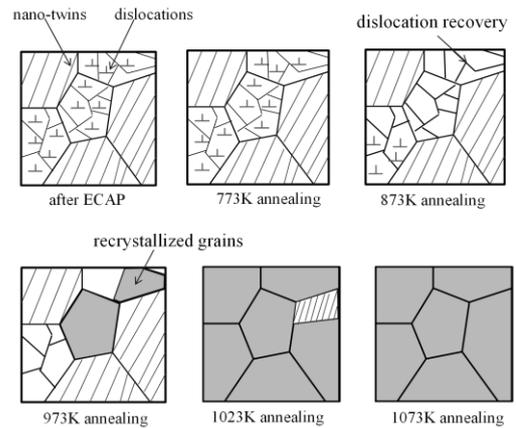


図6 熱処理にともなう微視的構造変化の模式図

図 7 に、1pass の ECAP 加工後に 873~1073K で熱処理を施した SUS316L 鋼の応力-ひずみ線図を示す。例えば、873K で熱処理を施した試料では、ECAP 加工後熱処理を施していない試料と比べると、降伏応力には低下がみられたが、最大引張強さに大きな違いは見られなかった。また、破断までのひずみは明らかに増加した。これは、試料内の転位やひずみが図 5b で示されたように、熱処理によって回復したためであると考えられる。973K で熱処理を施した試料では、部分的に再結晶化が始まったため、降伏応力と最大引張強さは低下し、破断までのひずみは大きくなったと考えられる。1023K では、引き続き部分的な再結晶化が進行し、ほとんどの領域で再結晶化していると考えられるので、降伏応力と最大引張強さは低下し、破断までのひずみは大きくなったと考えられる。1073K で熱処理を施した試料では、完全再結晶化されたため、未加工材とほぼ同程度の強度と延性を示したと言える。

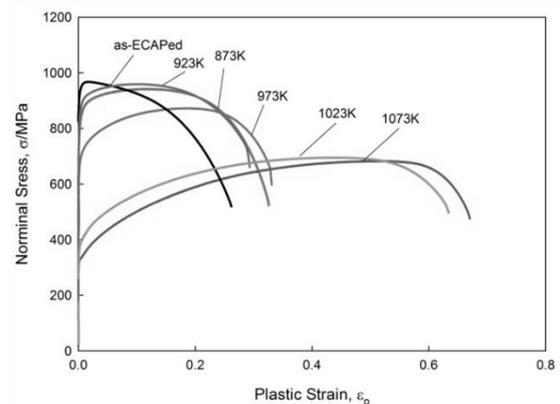


図7 種々の温度で熱処理を施した 1pass 加工した SUS316L 鋼の応力-ひずみ線図

図8は、熱処理を施した1pass材の引張試験で得られた最大引張強さ、0.2%耐力、および均一変形ひずみを熱処理温度に対してプロットしたものである。823Kで熱処理をした試料までは、単なる1passに比べ最大引張強さや0.2%耐力の低下が確認されなかった。純アルミニウムのUFG材料では、融点の約23%の温度で応力低下が起こっているが⁽³⁾、ECAPしたSUS316L鋼の場合は融点の約45%の温度で強度低下が起こったことになる。これは、ECAP加工によってSUS316L鋼内にできるナノ双晶が、耐熱性を高めていると考えられる。873K以上では、最大引張強さと0.2%耐力が低下し、均一変形ひずみが大きくなっていった。したがって、高い強度を有するが延性に乏しい1pass加工したSUS316L鋼に対しては、適切な熱処理を施すことで、強度と延性とのバランスに優れた材料を創製できることが分かった。

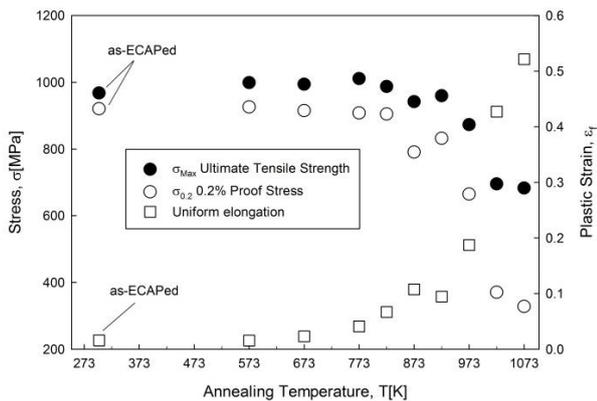


図8 種々の温度で熱処理を施した1pass加工したSUS316L鋼の最大引張強さ、0.2%耐力、および均一伸びの熱処理温度依存性

図9にTEM画像から求めた再結晶化率の熱処理温度依存性を示す。また、最大引張応力と均一伸びの変化も同様に示す。923Kで熱処理を施した試料までは、再結晶化率は0%であったが、973Kで熱処理を施した試料では約40%の領域で再結晶化していた。1023Kでは約90%、そして1073Kでは100%の割合で再結晶化していた。973K以上では、均一伸びは再結晶率と強い相関を示しており、均一伸びを確保するためには再結晶粒の導入が効率的であることがわかる。ただし、再結晶率が0%である923K以下の場合でも、均一伸びは増加しており、加工組織の回復だけでも強度を下げる

ことなく、均一伸びはある程度改善できる。

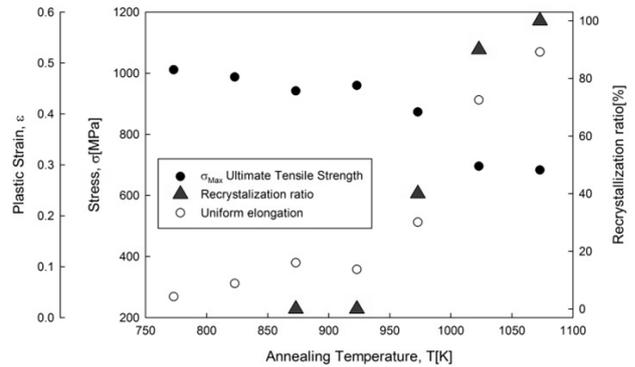


図9 1pass加工したSUS316L鋼の再結晶化率の熱処理温度依存性

3・2 SUS304L鋼

図10に1passのECAP加工を施したSUS304L鋼に対し、種々の温度で熱処理を施した後に実施した引張試験での応力-ひずみ線図である。SUS316L鋼と比較すると、NiやMoの含有量が低いために、同一の熱処理条件では強度は低下している。しかしながら、破断までの延性は改善されており、熱処理なしでも40%に近い値を示している。これはSUS304L鋼は316L鋼に比べオーステナイト相が不安定であり、ひずみ誘起マルテンサイトが生じたためと考えられる。

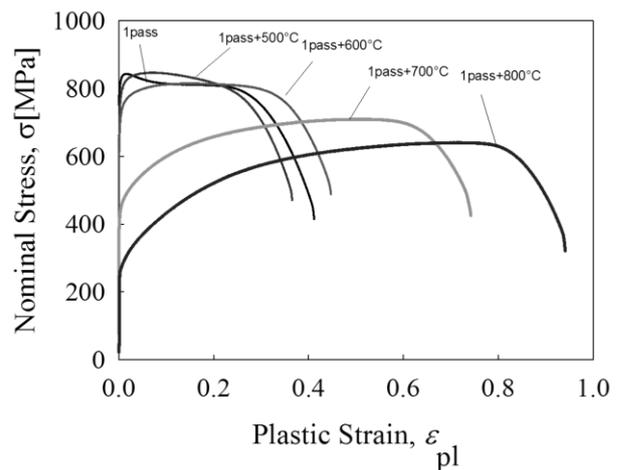


図10 種々の温度で熱処理した1pass加工したSUS304L鋼の応力-ひずみ線図

SUS304L鋼については、内部の微視的構造の最適化を目指して、1pass加工後に熱処理を施し、さらに1回のECAP加工を行った。図11は中間熱処理無し(単なる2pass加工材)、

600°Cおよび 700°Cの中間熱処理を施したものである。中間熱処理無しでは、2 回の ECAP 加工で形成されたと考えられる 2 種類の双晶が見られる。双晶形成領域の比率は 43%であった。600°Cの中間熱処理では、同様な構造が観察されたが、双晶領域比率は 47%に向上した。これは、中間熱処理によって回復した変形領域で、2 回目の ECAP 加工時に双晶変形が生じたためと考えることができる。700°Cの中間熱処理では、しかしながら、双晶比率は 38%に低下した。図 10 の応力-ひずみ線図からも分かるように、1pass 後の 700°Cの熱処理ではおそらく再結晶が開始している。再結晶によって 1pass 時に形成された双晶も消滅したために、700°Cの中間熱処理では双晶比率は低下したと考えられる。

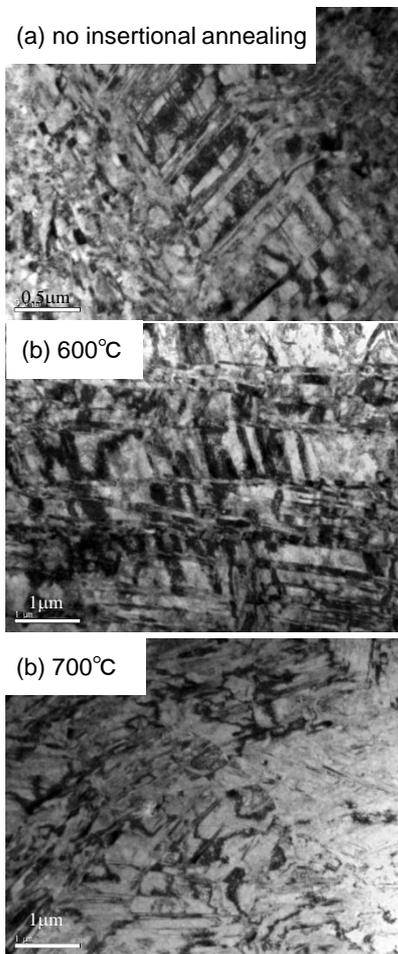


図 11 中間熱処理を施した 2pass 加工した SUS304L 鋼の微視的構造

図 12 は中間熱処理を施した SUS304L 鋼 2pass 材の最大引張強さの中間熱処理温度依存性を示している。単に 1pass 後に熱処理を施したものでは、600°Cで引張強度が低下しているのに対し、中間熱処理を施した 2pass 材では 600°Cで逆

に強度は増加しており、中間熱処理の有効性がかくにんされた。

引張強さと双晶比率との関係を図 13 に示す。引張強さは双晶密度が増加するにしたがって増加していることが分かる。したがって、何らかのプロセスで双晶密度をさらに増加させることができれば、より強度特性に優れたステンレス鋼が得られると期待される。

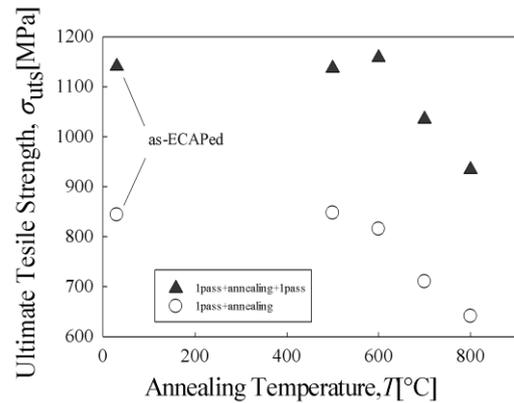


図 12 中間熱処理を施した 2pass 加工した SUS304L 鋼の引張試験で得られた最大引張強さ

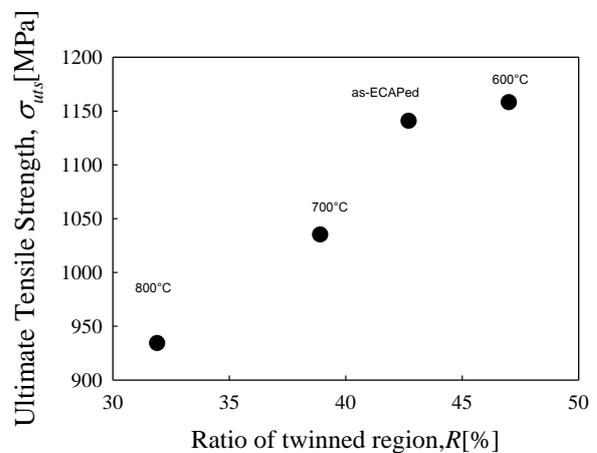


図 13 中間熱処理を施した SUS304L 鋼 2pass 材における最大引張強さと双晶領域比率との関係

中間熱処理を施した 2pass 材では、高い強度は得られたが、均一伸びは単なる 1pass 材と同じく非常に低い値となった。この延性低下を改善することを目的として、中間熱処理した 2pass 材に対し、さらに最終熱処理を施した。図 15 は、600°Cの中間熱処理を施した 2pass 材にさらに 600°Cの熱処理を施した SUS304L 鋼の応力ひずみ線図である。最大引張強さは中間熱処理材に比べ低下したが、それでも 1GPa を超える値

を示した。さらに、均一伸びは 10%付近に達しており、実用的な延性に近づいている。よって、このように ECAP 加工と熱処理とを組み合わせることによって強度と延性とのバランスに優れたステンレス鋼が作製できる可能性がある。

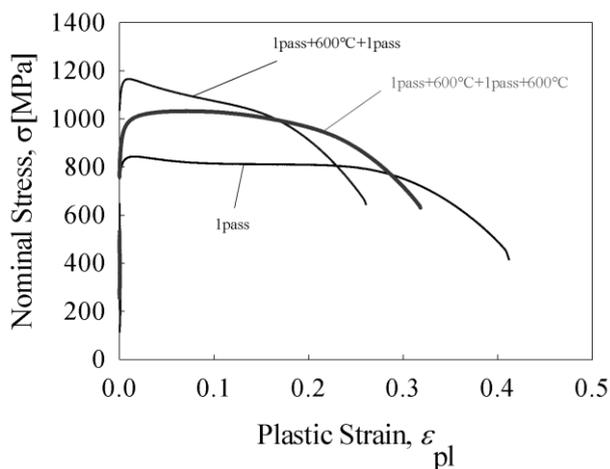


図 14 最終熱処理を施した SUS304L 鋼の応力-ひずみ線図

4. まとめ

SUS316L 鋼および SUS304L 鋼に対して ECAP 加工と熱処理とを組み合わせさせた微視的組織の最適化を目指した結果、以下のような結論が得られた。

(1) 1pass 加工を施した SUS316L 鋼に対し、種々の温度で熱処理を施した結果、823K(550°C)までの熱処理では強度低下は見られなかったが、873K(600°C)以上では単なる ECAP 加工材に比べ強度低下が生じた。一方、引張試験における均一伸びは 723K から増加し始めた。したがって、823K~873K 付近の熱処理によって 1pass 加工材は強度と延性のよいバランスを示すことが分かった。

(2) 1pass 加工した後種々の温度で熱処理を施した SUS316L 鋼の微視的組織を TEM で観察した結果、加工直後では双晶領域と加工領域の Bi-modal 構造であったが、熱処理温度が上がるにつれ、双晶領域+加工領域+回復領域(または再結晶領域)の Trimodal 構造、双晶領域+再結晶領域の Bi-Modal 構造、完全再結晶領域へと変遷することが分かった。強度や延性には微視的構造が深く関連していることが判明した。

(3) 中間熱処理を施した SUS304L 鋼 2pass 材の引張特性を測定した結果、873K(600°C)の中間熱処理では単なる 2pass 材に比べて強度が増加することが確認された。微視的組織を観察した結果、最大引張強さと双晶領域比率には相関があり、双晶密度が高い材料では強度も優れていた。

(4) 中間熱処理後にさらに 873K(600°C)で最終熱処理を施すことによって、引張強さは 1GPa 以上で、均一伸びが 10%程度の SUS304L を得ることができた。

謝辞

本課題は、公益財団法人天田財団の平成 26 年度一般研究開発助成の補助により実施されたものであり、厚く謝意を表す。

参考文献

- (1) G.D. Hibbard, J.L. McCrea, G. Palumbo, K.T. Aust and U. Erb: Scripta Mater. 47(2002) 83-87.
- (2) Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev and Y.T. Zhu: Acta Mater. 52(2004) 4589-4599.
- (3) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: Scripta Mater. 47(2002) 893-899.
- (4) X. Zhang, A. Misra, H. Wang, A. L. Lima, M. F. Hundley, and R. G. Hoagland, J. Appl. Phys. 97, 094302(2005)1-5.
- (5) H. Ueno, K. Kakihata, Y. Kaneko, S. Hashimoto and A. Vinogradov: Acta Mater. 59(2011) 7060-7069.
- (6) Y. Kaneko, N. Tabata, H. Ueno and A. Vinogradov: Proc. International Workshop on Bulk Nanostructured Metals (2012) 137-140.
- (7) Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and E. Ma: Nature 419(2002) 912-915.
- (8) Qu.S., Huang.C.X., Yang.G., Wu.S.D., Zang.Q.S. and Zhang.Z.F.: Mater.Sci.Eng.A 475(2008) 207-216.