オーステナイト系スレンレス鋼の 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 の一種である,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⁽⁶⁾. 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1.5×1.5mm²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 10⁻³s⁻¹で行 った.

表1 SUS316L 鋼とSUS304L 鋼の化学組成(wt.%)

	С	Si	Mn	Р	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 材の応カー 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5c).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 Trimodal 構造材料であるといえる.

図 5d からも明らかなように, 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 カーひずみ線図である. 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 SUS304 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℃および 700℃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℃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℃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 カーひずみ線図からも分かるように, 1pass 後の 700℃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℃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℃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℃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℃ の中間熱処理を施した 2pass 材にさらに 600℃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℃)までの熱処理では強度低下は見られなかったが, 873K(600℃)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 (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℃)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℃)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 表する.

参考文献

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.

た.