研 究

SUS316L 高ひずみ付加 PM プロセス材の熱処理による組織変化

松野 進^{☆1}, 梅川 聖^{☆2}, 飴山 恵^{☆3}^{☆1} 株栗本鐵工所, 〒559-0021 大阪市住之江区柴谷 2-8-45.^{☆2} 立命館大学理工学部機械工学, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1.^{☆3} 立命館大学機械工学科, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1.

Change in Structure by Heat Treatment of SUS316L HS-PM Process Material

Susumu Matsuno^{☆1}, Sei Umekawa^{☆2} and Kei Ameyama^{☆3}^{☆1} KURIMOTO, LTD., Suminoe-ku, Osaka 559-0021.^{☆2} Ritsumeikan University, Kusatsu, 525-8577.^{☆3} Department of Mechanical Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu, 525-8577.

Received November 2, 2001

SYNOPSIS

The high strain powder metallurgy (HS-PM) process was applied to an SUS316L gas atomized powder by 360 ks mechanical milling (MM) with a planetary ball mill under an Ar atmosphere. The MM powder was annealed at 1073 K, 1173 K, 1273 K. Each structure was investigated using XRD and TEM/EDS. It was confirmed that as-MM powder consisted of an ultra fine ($\alpha + \gamma$) microduplex structure. It was supposed that the α phase was formed as the HS-PM process by increasing free energy of the austenitic phase. Fine grain structure with its grain size of $2.3 \mu\text{m}$ composed of fine carbides and γ phase was obtained when MM powder was annealed at 1073 K for 3.6 ks. It was also confirmed that these fine carbides restrain the grain growth. But at 1173 K and 1273 K, the fine carbides were not seen, so that grain size increased drastically.

KEY WORDS

MM, SUS316L powder, heat treatment, fine grain structure, HS-PM process

1 緒 言

金属材料の強化方法には、加工硬化、結晶粒微細化、固溶強化、析出および分散強化、などがあるが、特に結晶粒微細化は、延性や靱性をあまり低下させずに強度を向上させることができ、かつ耐腐食性の改善も期待できるので、非常に効果的な手法である。

鉄鋼材料の場合、結晶粒微細化には、制御圧延などの加工熱処理法を利用した方法がある¹⁻³⁾が、圧延や線引きなどによる加工は主として一方向からのみであるため、強加工には限界がある。一方、混合した素粉末や合金粉末にアトライターやボールミルを用いてミリングし、大きなひずみエネルギーを与え非平衡化するメカニカルアロイング (MA: mechanical alloying) やメカニカルミリング (MM: mechanical milling) などの高ひずみ付加粉末冶金 (PM/Powder Metallurgy) プロセスでは、あらゆる方向から粉末に対して強加工を与えることができるため、バルク材料では実現できないような強ひずみを材料に与えることが可能である。したがって、このプロセスにより結晶粒を微細化し、強度の向上、ならびに組織の均質化

による腐食等の化学的な性質の改善が期待できる⁴⁻⁷⁾。しかしながら、高ひずみ付加 PM プロセスにおける組織形成の詳細については不明点が多い。そこで、本研究では、オーステナイト系ステンレス SUS316L 鋼粉末に対して MM を施し、得られた MM 粉末を種々の温度で熱処理を行い、超微細組織が得られる熱処理条件について詳細に検討した。

2 実験方法

出発原料として、Table 1 の上段に示すような化学組成の、平均粉末粒子径約 $76 \mu\text{m}$ の市販の SUS316L 鋼ガスアトマイズ粉末を用い、この粉末に対して遊星型ボールミルにより MM 処理を行った。ポットは SUS304 製で容量は 500 ml、ボールは SUS304 製で直径は 10 mm であり、粉末:ボール重量比を 1:1.8、ボールミル公転回転数を 4.2 s^{-1} (250 rpm) として、ヘプタンやステアリン酸等のミリング助剤なしで、アルゴン雰囲気中にて 360 ks ミリングした。Table 1 下段に示すように、360 ks の MM 処理によっても酸化等による顕著な粉末の汚染は認められなかった。さらに、ミリング粉末を高さ約 10 mm の SUS304

Table 1 Chemical composition of the SUS316L powder before and after mechanical milling (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	O
Before MM	0.02	0.85	1.13	0.044	0.020	17.3	12.1	2.14	0.032
MM360ks	0.03	0.77	1.20	0.030	0.019	17.6	11.8	1.87	0.041

製の管(外径6mm, 内径3.5mm)に充填し, 30tonfの荷重をかけ円盤状に冷間圧縮成形した後, 種々の条件にて熱処理を行った。熱処理は管状炉を用いアルゴン雰囲気で行い, 温度は円盤状試験片に熱電対を溶接することで測定した。熱処理条件は1073~1273Kで3.6ks保持後空冷である。

空冷後, 円盤状試験片中央の粉末部分をワイヤー放電加工機にて $\phi 3$ mmの円柱形に切り抜き, 光学顕微鏡, TEM/EDSによる組織観察, X線回折(XRD)および硬度測定を行った。平均結晶粒径は, ハイン法⁹⁾により測定した。著者の一人らがすでに報告したように⁴⁻⁶⁾, SUS316L粉末のミリングによりフェライト(α)相が粉末内部に生成する。本研究では, ミリング中に生成する α 量を定量的に評価するために, α 単一組織であるSUS430L水アトマイズ粉末(平均粒径22 μ m)と γ 単一組織であるSUS310S水アトマイズ粉末(平均粒径12 μ m)を, 質量による換算体積比でSUS430L:SUS310S=5:95~95:5の範囲で種々の配合比に粉末を混合した。これらの混合粉末3gのX線回折を行い, XRDピークと α 量について検量線を作成した。

3 実験結果および考察

3.1 ミリングと熱処理による組織変化

Fig.1に, SUS430L:SUS310S=50:50vol%の混合粉末のXRD結果を示す。 $\alpha(110)/\gamma(111)$ 回折ピーク比から α vol%を求めた。他の回折ピークでも検討したが, α , γ 量が少なくなると回折ピークを確認することができなくなったため, 最も強度の高い $\alpha(110)$, $\gamma(111)$ からの回折ピークを用いた。Fig.2に, SUS310SとSUS430Lを種々の配合比で混合した粉末のXRDピーク比と α vol%との関係を示す。これから $\alpha(110)/\gamma(111)$ ピーク比と

α vol%とが明瞭な相関を持っていることがわかる。Fig.2の検量線より, $V\alpha=16.7 \times \ln(\alpha/\gamma)+59.2$ の式が得られた。 $\alpha(110)/\gamma(111)$ ピーク比とこの式を用いて組織中の α vol%を求めた。Fig.3に, 360ksミリングしたSUS316L粉末の断面のXRD結果を示す。Fig.2の検量線から求めた α 量は19.7vol%であった。

Fig.4に, SUS316L粉末の外観を示す。(a)はMM前, (b)は360ksMM粉末である。MM前の粉末の平均粒径は約76 μ mであるが, MMを施すことで, 粒径が2~6mmの粉末に造粒した。これは, ガスアトマイズ粉末の表面が比較的清浄であるため, MM過程で冷間圧接が容易に起こり, このような造粒が起きたものと考えられる。

Fig.5に, Fig.4(b)に示した360ksMM粉末の断面の光学顕微鏡組織写真を示す。元の粉末同士の界面や結晶粒界は確認

Fig.2 Relationship between α vol% and $\alpha(110)/\gamma(111)$ peak ratio.

Fig.1 XRD result of the mixture of 50vol% SUS316L and 50vol% SUS430L powders.

Fig.3 XRD results of the SUS316L powder MM for 360 ks.

Fig.4 Appearance of the SUS316L powders (a) before MM and (b) 360 ks MM, respectively.

Fig.5 Cross-sectional structure of the SUS316L powder MM for 360 ks.

できず、ミリングによる縞状の加工組織が確認された。Fig.6は、この360 ksMM粉末の(a) TEM組織と、(b) TEM写真の中央部分の直径約1.6 μm の領域からの制限視野電子回折(SADP)像である。非常に高密度の転位と、直径が数百nmの寸法のセル状組織が観察された。Fig.6(b)のSADP像は、FCC相、すなわちオーステナイト(γ)相からの回折斑点がほぼ均一に分散したリング状を呈しており、様々な結晶方位の γ 粒が存在していることがわかる。したがって、 γ 相は常温での強加工(MM処理)のみにより数百nmの粒径の大角粒組織を形成することがわかる。また、このSADP像には、矢印で示すようにBCC相からの回折斑点もわずかながら確認できた。

Fig.7に、360 ksMM粉末のTEM組織を示す。(a)はTEM像、(b)は(a)の四角で囲った領域の拡大像である。Fig.7(a),(b)に示すように、転位密度の高い γ 粒組織の中にモアレ干渉縞をともなった微細粒が観察された。モアレ干渉縞は、2つの結晶格子がある角度を持って重なることにより生じる。Fig.7(b)からわかるように、 γ 粒界部分には約20 nm程度の粒状をしたモ

Fig.6 TEM micrograph of the SUS316L powder MM for 360 ks. (a) TEM micrograph, (b) SADP.

アレ干渉縞が確認できることから、ここには微細結晶粒が存在していると判断される。

以上のFig.6および7の観察結果から明らかなように、MMにより超強加工された材料は通常の冷間加工材とは異なる加工組織を示す。このような超強加工された結晶粒の粒界構造は、通常とは異なり、湾曲やねじれが生じているために粒界

Fig.7 TEM micrographs of the SUS316L powder MM for 360 ks. (a) TEM micrograph, (b) Enlargement of the squared area indicated in (a).

エネルギー自体が高い⁹⁾。著者の一人らがこれまでに報告したように、SUS316Lステンレス鋼粉末をMM処理すると、 γ 相の微細な大角粒組織が形成されるだけでなく、大きく分類して2通りの加工組織を呈し、同時に加工誘起マルテンサイト(α')変態とは異なるフェライト(α)変態を示すことが明らかとなっている。一つは、粉末粒子径が数百 μm 以上の比較的大きな粉末に対して粉末表面近傍にのみ加工を行った際に、粉末表面からおよそ20 μm 程度の領域で平均粒径15nm程度の超微細 α 組織が形成される場合である^{9,10)}。もう一つは、粉末粒子径が比較的小さいか、あるいは粉末全体に大きな塑性加工が常に生じるような条件で加工を行った際に、粉末内部に粒径がおよそ数十nmの α 微結晶粒が点在して生成し、超微細な($\alpha+\gamma$)microduplex組織を形成する場合である^{5,6)}。これらの α 相変態の駆動力は、前者では γ 粒の超微細化にともなう粒界が全体積に占める割合の増加や界面エネルギーの増加により生じ、後者では塑性加工にともなう格子欠陥の著しい蓄積によるものと推定される。実際に、結晶粒径が15nmの γ 粒では、粒界の幅を1nmと見積もっても粒界だけでおよそ18vol%以上の体積を占めるまでになり、粒界を別の新たな相として見なさなければならない。さらに、この寸法の γ 粒の単位面積あたりの粒界エネルギーを 0.9Jm^{-2} ¹¹⁾として計算すると、1mol中の粒界エネルギーだけでも 1.2kJmol^{-2} 以上に達し、この値は初析フェライト変態やマルテンサイト変態の駆動力に相当する¹²⁾。また、加工による格子欠陥の蓄積の例として、SUS316L粉末をMM処理後、常温に近い333K(60 $^{\circ}\text{C}$)で加温するだけでも転位が回復して軟化することが明らかとなっており、MM処理によって著しい量の格子欠陥、特に原子空孔が蓄積されていることが確認されている^{4,6,13)}。

以上の強加工されたSUS316Lステンレス鋼粉末の微視的組織の特徴と、Fig.6および7に示した組織観察結果とから、本実験では格子欠陥の蓄積による α 変態が生じた可能性が高い。すなわち、本合金は準安定 γ 系ステンレス鋼であるものの、SUS304ステンレス鋼とは異なり γ 安定度が非常に高いこと、

そして、Fig.6や7に示したように、加工誘起 α' 相に特有なラス形状のBCC相が観察されず、また、 γ 相中に超微細結晶粒が点在して分布していることから、MMによる強加工によりひずみ誘起 α 変態を起こし、($\alpha+\gamma$)microduplex組織が形成されたと推測される。

次に、($\alpha+\gamma$)microduplex組織の熱処理による組織変化について検討した。Fig.8に、熱処理温度と粒径の関係を示す。一般的には、温度上昇とともに、粒成長の駆動力が増加し結晶粒径が増大するが、本合金の場合、1073Kまでは比較的粒成長が抑えられ、1173K以上では粒成長が著しくなる。この原因を明らかにするため、TEMによる詳細な組織観察を行った。

Fig.9に、360ksMM粉末を1073Kで3.6ks保持したときの、TEM組織、TEM/EDS結果、SADP(組織の詳細)を示す。(a)はTEM組織、(b)は同試料の別視野の拡大像、(c)は(b)に示したA, BからのEDS結果、(d)は(a)とは同一試料別視野の直径約1.6 μm の領域からのSADPである。Fig.9(a)からわかるよう

Fig.8 Relationship between the annealing temperature and the grain size.

Fig.9 TEM micrographs of the SUS316L powder MM for 360ks and followed by heat treatment at 1073K for 3.6ks. (a), (b) TEM micrographs, (c) EDS results of A and B indicated in (b), and (d) SADP.

に、熱処理されたMM粉末の平均粒径は約 $2.3\mu\text{m}$ であり、さらに一部には、粒径が約200nmの微細粒子も観察された。Fig.9(b)にAで示した粒はこのような微細粒子の1つであり、Bは母相の γ 粒である。Fig.9(c)のEDS結果から、Aは母相Bに比べC, Cr, Moが多いことがわかる。さらに、Fig.9(d)に示したSADP像には、 Cr_{23}C_6 の(222)面からの回折斑点が確認された。 Cr_{23}C_6 の結晶構造においてCr原子の占める位置は、Crより原子半径の大きなMo原子と一部置換が可能のため¹⁴⁾、Fig.9(a), (b)に観察されるような微細粒子は、Moを固溶した $(\text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ と推定される。したがって、これらの炭化物粒子

により粒成長が抑制された結果、1073Kでの熱処理後も組織は微細に保持されていることがわかる。なお、1073K熱処理材では他の析出粒子は確認できなかった。

ところで、冷間圧延されたSUS316Lバルク材の熱処理では、炭化物や σ 相の生成は極めて遅いにもかかわらず、MM材では $(\text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ 炭化物の生成が確認された。Table 1に示すように、MM前後の粉末中の炭素量にはほとんど変化がなく、炭素の増加による炭化物の生成促進は考えられない。したがって、MM処理によって炭化物の生成が促進されたと考えられる。このような炭化物の生成促進の要因として次のことがあ

げられる。前述したように、常温近傍で転位の回復を起こすほど著しい格子欠陥の導入によって、炭素のような浸入型元素のみならずCr, Ni, Mo等の置換型元素の低温からの拡散がバルク材に比較するとはるかに容易になっていると考えられる。さらに、Fig.6に示したようなMMにより生成した α 相の存在があげられる。熱処理(昇温過程)初期の低温域から元素の拡散が活発となり、同時に、 α 相が存在することによってCr, Ni, Mo等の分配が促進され、しかも、 α/γ 界面が炭化物の核生成場所として有効にはたらいた結果、炭化物の生成が促進されたのであろう。言い換えれば、熱処理前にできるだけ微細に α 相を分散させておくことにより、熱処理によって微細な炭化物を分散させることができ、これらの微細分散炭化物のピンニング効果により、さらに微細な組織形成が可能となると考えられる。

Fig.10に、1173 Kで3.6ks保持した360 ksMM粉末のTEM組織を示す。1073 K加熱よりもさらに粒成長しており、結晶粒径が約 $5.1\mu\text{m}$ の粗大粒組織が観察された。また、粒径約40 nmの粒子も γ 粒界に観察された。しかしながら、Fig.9に示したようなCr炭化物は観察されなかった。さらに高温の1273 Kで3.6ks保持したときの360 ksMM粉末のTEM組織を、Fig.11に示す。Fig.11(a)はTEM明視野像であり、 γ 粒内および粒界に微細な粒子が多数観察される。Fig.11(b)はこれらの粒子のうち、 γ 粒界に観察された粒径約200 nmの粒子のEDS分析結果である。 γ 粒の粗大化が一層進行しており、平均結晶粒径は約 $6.6\mu\text{m}$ となっていた。(b)のEDS結果から、粒子には γ 相に比べSi, Oが富化していることがわかる。同様の結果が、Fig.10に示したTEM組織中の微細粒子においても認められた。したがって、これらの粒子はSi酸化物であると考えられる。しかしながら、Cr炭化物は、Fig.10に示した1173 K熱処理材と同様に観察されなかった。

このようなFig.10, 11で確認されたSi酸化物は、アトマイズ時に粉末表面に形成された酸化層がMMにより γ 粒界等に一旦固溶し、その後の高温での熱処理によりSi酸化物として生成

したものと推測される。1073 Kでの標準生成自由エネルギーは、 Cr_{23}C_6 で -75 kJ/mol C 、 SiO_2 で -690 kJ/mol O_2 であり¹⁵⁾、本実験の熱処理温度範囲では、 SiO_2 の方が標準生成自由エネルギーは低く生成しやすいと考えられる。しかしながら、1073 KでのTEM観察ではSi酸化物を明確に観察できなかったことから、Si酸化物はこの温度ではCr炭化物粒子よりも微細な粒子として分散しているものと推測されるため、Cr炭化物と同様に粒成長を抑制しうると考えられる。これに対し、1173 K以上では、Cr炭化物は固溶し、Si酸化物は粗大化することが組織観察の結果からわかる。

Fig.8から、熱処理温度の上昇とともに結晶粒径が増大し、特に1173 K以上ではその傾向は顕著になることが確認された。すなわち、Cr炭化物が消失し、Si酸化物が粗大化したために粒成長を抑制する効果が低減した結果であると考えられる。また、Si酸化物粒子が粗大化することが組織観察から確認される1173 K以上では γ 粒の粗大化が進んでいることから、観察されたSi酸化物粒子の粒径および量ではピン止めにはあまり寄与しないことがわかる。したがって、本合金のMM処理では、およそ1100 K程度までは安定な微細粒組織に制御できることがわかる。Fig.12に、熱処理温度と常温で測定した硬度との関係を示す。初期硬度が150 HVである粉末をMMしたことで結晶粒の超微細化が起こり、同時に加工硬化によって

Fig.10 TEM micrograph of the SUS316L powder MM for 360 ks and followed by heat treatment at 1173 K for 3.6 ks.

Fig.11 TEM micrograph of the SUS316L powder MM for 360 ks and followed by heat treatment at 1173 K for 3.6 ks. (a) TEM micrograph, (b) EDS result from a particle in (a).

Fig.12 Relationship between the annealing temperature and the hardness at RT.

460HV程度まで硬化する。この硬化した粉末を熱処理すると粒成長による軟化が起こるが、特に1173K以上では上述したように母相の結晶粒の急激な粗大化が起こるため、さらに硬度は低下する。したがって、ピン止め効果が有効に働く粒径および量を有したSi酸化物粒子やCr炭化物以外による高温で安定な微細粒子分散組織を形成させることが、高温での機械的性質の改善に重要であることが示唆される。

4 ま と め

SUS316L ステンレス鋼ガスアトマイズ粉末にミリング(MM)処理および熱処理を施し、組織観察を行った結果から、以下のことが明らかとなった。

- (1) 360ks MM処理により、超微細($\alpha + \gamma$) microduplex組織が形成された。 α 相の生成は、母相 γ への著しい格子欠陥の導入に起因したひずみ誘起によるフェライト変態のためであると考えられた。
- (2) 360ks MM処理後の粉末を1073Kで熱処理することで、微細Cr炭化物と微細 γ 粒による組織が形成された。Cr炭化物の生成は、MMによる低温での拡散の促進と α 相の生成の結果、促進されたと考えられる。
- (3) 熱処理温度の上昇とともに著しい粒成長が起こった。これは、粒界をピン止めしていた微細Cr炭化物が消失した結果である。
- (4) 1173K以上に加熱するとCr炭化物は消失しSi酸化物が生

成されたが、粒成長の抑制にはSi酸化物は有効ではないことがわかった。

文 献

- 1) 牧正志, 田村今男: "鋼の加工熱処理の金属学", 塑性と加工, 25(1984)772-779.
- 2) 足立吉隆, 富田俊郎, 日野谷重晴: "急冷途中における加工による低炭素鋼フェライト結晶粒の超微細化", 鉄と鋼, 85(1999)620-627.
- 3) 牧正志: "鉄鋼の組織制御の現状と将来の展望", 鉄と鋼, 81(1995)547-555.
- 4) 鮎山恵: "高ひずみ付加 PM プロセスによる結晶粒超微細化と高強度化", 塑性と加工, 39(1998)911-914.
- 5) K.Ameyama: "LOW TEMPERATURE RECRYSTALLIZATION AND FORMATION OF AN ULTRA FINE ($\gamma + \sigma$) MICRO-DUPLEX STRUCTURE IN A SUS316L STAINLESS STEEL", Scripta Materialia, 38(1998)517-522.
- 6) 鮎山恵, 広光誠, 今井信幸: "高ひずみ付加粉末冶金プロセスによるSUS316L鋼の室温再結晶と結晶粒微細化", 鉄と鋼, 84(1998)357-362.
- 7) 藤田広志: "新素材開発と組織の超微細化", 金属, 57(1987)5-11.
- 8) 梅本実, 田村今男: 熱処理, 24(1984)334.
- 9) 鮎山恵, 井尚志: "SUS316L オーステナイト系ステンレス鋼における超微細フェライト結晶粒の生成", 日本金属学会会報, 40(2001)60.
- 10) H.Fujiwara, H.Inomoto, R.Sanada and K.Ameyama: "NANO-FERRITE FORMATION AND STRAIN-INDUCED-FERRITE TRANSFORMATION IN AN SUS316L AUSTENITIC STAINLESS STEEL", Scripta mater., 44(2001)2039-2042.
- 11) T.A.Roth: "The Surface and Grain Boundary Energies of Iron, Cobalt and Nickel", Mater. Sci. Eng., 18(1975)183-192.
- 12) 牧正志: "鉄鋼の組織制御の原理と応用", 日本鉄鋼協会西山記念技術講座, No.161-162(1996)3-27.
- 13) H.Fujiwara and K.Ameyama: "Nano-Grain Formation in Fully Ferritic SUS316L Austenitic Stainless Steel Produced by HS-PM Process", Materials Science Forum, 304-306(1999)47-52.
- 14) 谷野満: "鋼中炭化物の結晶構造と析出の特徴", 日本金属学会会報, 11(1972)203-220.
- 15) ステンレス協会編: ステンレス鋼便覧第3版, 日刊工業新聞社, (1995)118, 363.