SUS304の微小成形における型形状の転写特性に 及ぼす結晶粒径の影響

加藤 正仁*

Effect of Grain Size on Transcription Property of Die Shape in Micro Forming of SUS304

Masahito KATO

Synopsis : The microforming of SUS304 stainless steel with fine grain structures is carried out utilizing superplastic phenomenon. The configurations of formed structures are studied, and transcription properties are discussed. In this study, two types of experiments were carried out. One involved tests to form a micro-pyramid on the specimen by Vickers indentation as the die, and the other involved tests to form micro gratings by grinding mark as the die. The processed materials could not make contact to dies at the area around the top of the micro pyramid, which was 4–5 times the diameter of the grain size. It is believed that the flow into the top of the pyramid was blocked by the formation of a bridge of grains. And the lower limit to form micro gratings utilizing superplastic phenomenon was determined to be of the same size as of the grain of processed material.

Key words: stainless steel; SUS304; grain size; superplasticity; micro forming.

1. 緒言

MEMSデバイスなどの精密微細構造をもつ部材の製造については種々の方法の検討や研究がなされている¹⁾。現在主流の研究は、半導体集積回路の製造技術であるシリコン薄板表面をフォトリソグラフィとエッチングで加工する、いわゆるシリコンプロセスを転用する方法であるが、このほかの種々の方法のひとつとして微細結晶粒超塑性を用いた塑性加工も期待されている²⁾。Yoshimuraらはシリコンプロセスで加工したシリコンウエハを型としてチタン基合金を超塑性加工する方法を報告している³⁾。

ところで筆者らは先に、最も広く使われているオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304に冷間強加工による加工誘起マルテンサイト（以下、 α' ）導入と、そのオーステナイト（以下、 γ ）相への逆変態を伴う再結晶処理のための焼なましを組み合わせた加工熱処理を加え、結晶粒を $1\mu\text{m}$ 以下に超微細化することで微細結晶粒超塑性を発現させた⁴⁻⁶⁾。さらに結晶粒径約 250nm に調整した試料を被加工材として超塑性マイクロ成形を試み、試料表面に、底辺が約 $50\mu\text{m}$ で高さが約 $10\mu\text{m}$ の四角錐構造が形成できる⁷⁾ことを報告した。SUS304の微細結晶粒超塑性によるマイクロ成形品には、他の方法に対して以下の利点がそれぞれ存在する。

- (1) シリコンと比較して耐食性が高い。
- (2) ガラスや金属ガラスと比較して高温強度が高い。

(3) Ti基合金超塑性材の結晶粒径が数 μm であるのに対して、結晶粒が $1\mu\text{m}$ 以下と超微細なので、より微細な構造を形成できる。

しかしながら、成形に成功した被加工材の結晶粒径の 250nm と、比較材として用いた溶体化处理材の結晶粒径の約 $50\mu\text{m}$ には大きな差異があり、形成する構造の大きさに対する結晶粒の大きさの限界は明らかにできなかった。そこで本研究では、約 250nm ～数十 μm の種々の結晶粒径を有するSUS304試料を調整して微小構造への成形実験を行い、結晶粒径と成形性の関係を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験は、結晶粒径が $1\sim$ 数十 μm と比較的大きな結晶粒をもつSUS304試料の数十 μm の大きさの構造への転写性を調べる実験（以下、大構造実験という）と、超塑性変形する結晶粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のSUS304試料の約 $1\mu\text{m}$ 以下の大きさの構造への転写性を調べる実験（以下、超微細構造実験という）それぞれについて行った。

大構造実験用試料は次のように調整した。

試料母材はTable 1中の(a)に組成が示される厚さ 12mm の溶体化处理済みの市販板材である。これより切り出した 10mm （板厚： t ） $\times$ 15mm （板幅： w ） $\times$ 50mm （長さ： l ）の圧延用小片を供試材とした。使用した圧延機はロール内

Table 1. Chemical composition of SUS304 samples (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
(a)	0.05	0.44	1.18	0.033	0.001	8.22	18.23	bal.
(b)	0.05	0.30	1.74	0.036	0.005	8.20	18.80	bal.

のヒーターでロールを加熱できる構造にしてある二段圧延機である。超塑性挙動を発現する微細結晶粒をもつ試料は、圧延用小片を1パスごとに氷水で冷却しながら厚さ1 mmまで圧延して α' 単相とした後に γ 相への逆変態と再結晶のための973K×3600sの焼なましを加えて作成した。冷間圧延においては、加工熱で α' の生成が阻害されないように、試料を1パスごとに氷水に浸して273Kに冷却しながら圧延し、1パス当たりの圧下率を5%以下となるようにした。以下、この試料をS材と称する。先に報告したように、S材は結晶粒径約1 μm の γ 単相の均一な等軸晶組織となり⁴⁾、973Kで約 $1.8 \times 10^{-4}/\text{s}$ 以下のひずみ速度領域で超塑性挙動を示す。このほかに、Table 2にS材と併せてその呼びと処理条件を示す比較材も作成した。比較材の調整は次のように行った。圧延用小片を常温で種々の厚さまで圧延した後、1373Kで10 min保持後水冷の溶体化処理を施した。このときの試料の厚さは次の温間圧延で所定の全圧下率を加えられるように設定した。溶体化処理した試料は、加工誘起で α' が生成しないように、試料および圧延機のロールのいずれも573Kに加熱しながら厚さ1 mmまで温間圧延を加えた。圧延した板には予備実験で求めた再結晶終了温度で3600sの焼なましを加えた。

作成した試料の高温変形挙動を確認するために973Kの試験温度で $1.0\text{--}5.6 \times 10^{-4}/\text{s}$ のひずみ速度域で高温引張試験を行った。試験にはFig. 1に示す形状の引張試験片を使用した。この試験片はJIS7号試験片に評点突起を付加したものである。試験機は真空チャンバ中で高周波加熱できる構造の油圧サーボ試験機（荷重容量50 kN）である。試験は試験温度に加熱し10 min保持した後に初期ピストン移動速度一定の条件で行い、変位荷重曲線の最大荷重より変形応力を求め、突き合わせ法により破断伸びを求めた。

超微小構造実験のための試料は上記S材のほかに、先の報告⁷⁾で使用したものと同一、結晶粒径が約250 nmである試料（以下、T材という）を使用した。T材の作成方法を次に記す。

試料母材は市販の30 mm角の溶体化処理済みのSUS304角材であり、その化学組成をTable 1中の(b)に記す。これから30 mm×30 mm×50 mmの鍛造用小片を切り出して供試材とした。

結晶粒微細化のための加工熱処理としては「冷間強加工による α' 導入+ γ 相への逆変態を伴う再結晶のための焼なまし」の加工熱処理単位を3回加えることとした。最初の2回については、1方向の加工では加工前の試料を著しく

Table 2. Variation of thermo-mechanical treatment.

sample	rolling reduction	rolling temperature	heat treatment
S	90%	273K	973K×3600s
90	90%	573K	1073K×3600s
75	75%	573K	1023K×3600s
50	50%	573K	1023K×3600s
solution treatment	-	-	1373K×600s

Fig. 1. Dimension of the specimens for tensile test.

巨大にしなければならないので、冷間強加工として冷間多方向据込みを採用し、最後の1回については、冷間圧延とした。

冷間多方向据込みは、1パスごとに試料を氷水に浸して273Kに冷却して行った。

なお、多方向据込みにおける加工の量は、式(1)で求めた積算圧下率、 R により評価することにした。この R は、多方向据え込みを加えたときに、その R と同値の圧下率を一軸方向のみに加えた場合と、圧下方向に加えられた真ひずみの総和が等しくなるように設定した数値である。

$$R = 1 - (A_1 \times A_2 \times \dots \times A_n) / (B_1 \times B_2 \times \dots \times B_n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

R ：積算圧下率

A_n ： n パス目の圧下後の厚さ

B_n ： n パス目の圧下前の厚さ

冷間加工はいずれの加工熱処理単位においても圧延における圧下率あるいは多方向据込みにおける積算圧下率を90% (0.9) とすることにした。

3回目の加工熱処理単位での圧延では、10 mm (t)×15 mm (w)×50 mm (l)の圧延用小片を切り出して、厚さ1 mmまで（全圧下率=90%）冷間圧延した。冷間圧延の条件は前述のS材の調整におけるものと同様とした。この冷間圧延終了時には、試料はほぼ α' 単相となる。

いずれの加工熱処理単位においても冷間強加工の後に973Kで焼なましを加えた。焼なまし時間は予備実験より、 γ 単相になる最小時間とし、1回目は3600 s、2回目は1800 s、3回目は420 sとした。Fig. 2にヒートダイアグラムの略図を記す。

2・2 ミクロ成形

大構造実験と超微小構造実験のいずれにおいても、作成

Fig. 2. Skeleton heat diagram of the thermo mechanical treatment for grain refinement (T treatment).

Fig. 3. SEM image of the die to form a micro pyramid. (a) Low magnification image. (b) High magnification image.

した試料から直径4.9mmの円板を切り出し、一面をエメリー紙とバフ研磨により鏡面としたものを被加工材とした。型は、Ni基超合金IN-100の鋳造材より切り出した ϕ 13mm $\times$ 7mmの円柱を母材として作成した。大構造実験用の型は、型母材の平面の一つをエメリー紙とバフ研磨で鏡面にした後、ビッカース硬さ計で4903Nの荷重で10sの条件で圧痕を付与したものを使用した。Fig. 3に大構造実験用の型のビッカース圧痕部分の走査型電子顕微鏡(SEM)写真の一例を示す。ビッカース圧痕は底辺長が約37 μ mであり、深さが約8 μ mである。図中右側は頂点部分を拡大した写真であるが、四角錐構造の稜線や頂点は、少なくとも写真の解像度の約100nmの範囲では明瞭に角が形成されている。

大構造実験では荷重を比較的大きくしたために、型の微小構造が破壊される恐れがあるため、成形実験ごとに型を再研磨して新造した。

超微小構造実験では、金型母材の平面の一つをエメリー紙で研磨した研磨痕を型として使用した。金型の同一の場所で成形した部分を比較するための目印として、研磨した面にビッカース圧痕も付与した。型は同じものを繰り返して使用し、目印のビッカース圧痕の特定の角の周辺に対応する被加工材の形態を比較、評価することとした。

Fig. 4. Mounting of the sample with die. Dimensions of the samples are 4.9mm diameter and 1mm thickness.

大構造実験では、予備実験で型と被加工材の鏡面部同士が固着してしまったので、微量の高真空用シリコングリスを被加工材の鏡面に均一に塗布して離型剤とした。超微小構造実験では、離型剤は使用しなかった。

成形実験は、高温引張試験に使用したのと同じ油圧サーボ試験機を用いて次の手順で行った。

(1) 金型表面に被加工材の鏡面部分を合わせて、Fig. 4に構造を示すようにInconel 600製の保持具中に入れ、これを試験機にセット。

(2) 真空引き後、保持具のパンチに、大構造実験では4kN (204MPa相当)、微小構造実験では2kN (102MPa相当)の圧縮荷重がかかるように荷重制御。

(3) 保持具温度を973Kに昇温し、1800s保持。

(4) 除荷後、冷却。

保持具から金型と試料を取り出し、試料が金型から容易に分離しない場合は、試料が下になるように金床に置いて、金型背面をハンマーで軽くたたくことで加圧剥離した。

取り出した試料表面に形成された形状をSEMにより観察し、成形性を評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 ミクロ成形の大構造実験

大構造実験用の被加工材試料の光学顕微鏡写真をFig. 5に示す。S材、90材、75材、50材および溶体化処理材の結晶粒径はそれぞれ、約1 μ m、3 μ m、5 μ m、15 μ mおよび50 μ mである。Fig. 6は高温引張試験結果であり、ひずみ速度に対して、変形応力と破断伸びが示されている。先に微細結晶粒超塑性の発現を報告した⁴⁻⁶⁾ことから予想できるように、S材では $1.0\sim 5.6\times 10^{-4}$ /sの試験条件での変形応力の結果から求めたひずみ速度感受性指数 m 値は0.35と大きく、 1.8×10^{-4} /s以下のひずみ速度で伸びも200%を超える。一方溶体化処理材の m 値は0.04と、変形応力はほとんどひずみ速度依存性を示さない。この温度ひずみ速度条件では、超塑性挙動を発現するS材は粒界すべり主体、溶体化処理材では粒内変形主体で変形が進んでいると推定さ

Fig. 5. Optical micrographs of the samples for microforming test.

Fig. 6. Tensile properties with initial strain rate at 973K.

れる。ほかの比較材の90材, 75材, 50材についての m 値はそれぞれ0.18, 0.17, 0.15で, 超塑性発現の判断基準とされる0.3以下ではあるが, 溶体化処理材と比較して大きなひずみ速度依存性が認められる。また伸びも, 超塑性挙動発現の判断基準の200%以上の伸びには達しないものの, 75材と90材では $1 \times 10^{-4}/s$ では100%を大きく超える。溶体化処理材の結果から考えられるように, 粒内変形主体の通常の塑性変形ではこの試験条件ではこのような比較的大きな変形応力のひずみ速度依存性と破断伸びは得られない

Fig. 7. SEM images of the microformed samples.

と考えられる。このことから, 微細結晶粒超塑性と似通った変形機構, すなわち粒界すべりで変形が進行しているのではないかと推測される。

成形実験後の被加工材表面の中の, ビッカース圧痕部分で加工された部位のSEM像をFig. 7に示す。明るい灰色を呈する部分と暗い部分が認められるが, 明るい部分は非導電体である離型剤が付着している部分, 暗い部分は非電動物質が剥離して被加工材の金属が表面に露出した部分であり, 観察はこれら明るさの違いを無視し, 形態のみで評価した。

S材ではほぼ完全な四角錐状の突起構造が形成されている。75材と90材では, 四角錐構造の先端部分に材料の未充填領域が形成され, 四角錐台に近い形状となっている。また, 50材と溶体化処理材ではほとんど突出は見られない。

本実験では直径5mmのパンチに4kNの荷重, すなわち204 MPaの応力を加えられているが, この応力は溶体化処理材の最大変形応力よりは小さいが, 50材の $1 \times 10^{-4}/s$ における変形応力よりは大きい。このことから, 50材が加工できなかった理由は圧力不足が原因ではないと言える。

75材と90材の四角錐台の頂面に相当する自由表面には, 結晶粒由来と思われる凹凸が認められる。未充填部の短径あるいは短辺(以下, 未充填部短径という)は75材では $24 \mu m$, 90材では $15 \mu m$ である。Fig. 8はS材の四角錐構造の先端部分を強拡大したSEM写真である。粒径が約 $1 \mu m$ である粒で被加工材が構成され, 四角錐の稜線が頂点近傍では消失しているのが認められる。Fig. 3に示したように,

Fig. 8. SEM image of the top of the micro formed pyramid on S treated sample.

型では少なくとも頂点付近の約200 nmまでは、稜線の構造が明瞭に認められるので、この稜線が消失している部分は被加工材の未充填部であり、その未充填部短径は約4 μm と判断される。

以上のように、成形されたいずれの試料においてもビッカース圧痕を型として、平面上に四角錐構造の突起を形成するミクロ成形実験を行った結果、頂上部に未充填部が残った。未充填部短径は75材、90材、およびS材でそれぞれ24 μm 、15 μm および4 μm であり、それぞれの結晶粒径の約5 μm 、3 μm および1 μm の4~5倍となる。すなわち、未充填部短径は結晶粒径にほぼ比例している。これより類推すると、50材には結晶粒径の15 μm の4~5倍である60~75 μm の未充填部が生じると予想されるが、この大きさは型のビッカース圧痕よりも大きい。そのために圧痕に材料が進入できず、ほとんど加工されなかったのであろう。

ところで未充填部が形成されたのは、成形時間または荷重の不足ではないかという疑いがある。厚さ1 mmの試料に高さ8 μm の突起を1800 sで形成するのに必要なひずみ速度は約 $4 \times 10^{-6} \text{ s}$ である。前述したように実験では204 MPaの応力を加えたが、これは溶体化処理材を除く全試料の $1 \times 10^{-4} \text{ s}$ における変形応力を上回っている。変形応力はひずみ速度に対して正の依存性をもっているので、 $4 \times 10^{-6} \text{ s}$ における変形応力が $1 \times 10^{-4} \text{ s}$ でのものより小さいのは自明である。すなわち、未充填部の発生が成形時間や荷重の不足によるとは考えられない。よって未充填部が発生した原因はほかに求める必要がある。

未充填部の大きさと結晶粒径は比例関係にある。先に引張試験結果から推測したように、この973 Kにおいて比較的低荷重で低ひずみ速度という加工条件では、超塑性挙動を発現するS材だけではなく、50材、75材および90材も粒界すべりを主体として進行したのであろうと予想される。そのため、変形は粒子の集合体の流動と似通った挙動となる。粉体などの粒子の集合体の流動挙動においては、錐体への流入で材料が頂点部に向かって四方から集まり、粒子がブリッジを形成して流動が停止することは一般に知

a) S material
b) T material

Fig. 9. TEM images of SUS304 samples (S and T treated).

られているが、本実験の未充填部の形成も、結晶粒によるブリッジの形成に起因すると思われる。Fig. 7のb)やc)およびFig. 8で、中心部が周囲より凹になっているのが認められることが、ブリッジの形成を示唆している。ブリッジの大きさが構成粒子の大きさに近い場合、四角錐の頂点の角度が同一であれば、形成されるブリッジの断面での粒子の配列は幾何学的に相似になると予想される。その結果として未充填部短径が結晶粒径に比例したのであろう。

3・2 ミクロ成形の超微小構造実験

Fig. 9は被加工材であるT材とS材の透過型電子顕微鏡(TEM)組織を示したものである。結晶粒径はT材とS材でそれぞれ、約250 nmおよび約1 μm である。またFig. 10は、型と成形後の被加工材の、それぞれ表面の同一部位に対応する部分のSEM写真である。図中の右が被加工材であり、左が成形直前の型形状である。比較を容易にするために、型の写真は鏡像で示している。図中右下の線画は、型の写真に認められる構造の概略を示す。線画右下のハッチング部は、目印として付与したビッカース圧痕の角である。認められる主要な構造にX~Zの記号を付す。SEMによる立体観察の結果、写野での圧痕の稜線の下端は研磨面より約800 nm低くなっている。Xは周辺より約100 nm低い、幅が約1 μm の溝構造、Yは周辺より約50 nm高く、幅が数十nmの尾根構造、ビッカース圧痕の縁より図の左上に向かって舌状に伸びる構造Zは周辺より約200 nm高い台構造を基本として、凹凸が複雑に入り組んでいる。構造Xの右下部分は幅が約500~700 nmと狭くなっている。

成形実験はT材の成形実験を先に行い、次いでS材の順で行ったが、型の写真の上(T材成形前)と下(T材成形後でS材成形前)を比較しても、型表面の摩耗や変形は写真の解像度の範囲では認められず、被加工材表面の形状の観察から材料の転写特性の評価を行うのに支障はない。

被加工材表面の形状を比較すると、被加工材が溝(凹構

Fig. 10. SEM image of the surface of the dies and samples (S and T treated) in hyper fine microforming test. Images of the dies are mirror images.

造)となる構造YはT材とS材の双方ともに良好に形状が転写されている。

一方、被加工材では凸となる構造Xの右下部分を比較すると、T材ではその一部に、約700nmの幅(図中W)が材料の未充填のために約400nmに狭くなっている部分が認められるものの、おおむね良好に形状が転写されている。構造Xでの未充填領域の幅は約300nmである。この幅は大構造実験における四角錐頂点の未充填部短径の結晶粒径に対する比よりは小さい。大構造実験では作成する構造が錐体であるために、被加工材が四方より頂点に集まりブリッジを形成しやすかったのに対して、本実験では材料が条方向に逃げることでブリッジの形成に至ら

なかったことによると考えられる。一方S材では型への被加工材の充填が悪く、構造Xの右下約4分の1の部分で構造の輪郭が認められなくなっている。これは構造の幅が結晶粒径より小さく、金型の溝構造に被加工材が入り込めなかったことによるとと思われる。すなわち、結晶粒径より小さな凸構造は形成することが不可能であると判断できる。

さらに、凹凸が複雑に入り組んでいる構造Zについては、T材では良好に転写されているのに対して、S材は、特に右下のビッカース圧痕にかかる付近で型形状との整合が悪い様子が認められる。

4. 結言

種々の結晶粒径のオーステナイト系ステンレス鋼の円板試料を作成し、微小構造の転写性を調べた。底辺が約37μmで深さが約8μmのビッカース圧痕を型として使用した場合、形成される四角錐構造の先端部に結晶粒径の約4~5倍の径の被加工材の未充填部が残った。これは、被加工材の変形が粒界すべりを主体としていたために、結晶粒がブリッジを形成してしまったことによると考えられる。

また、結晶粒径を約250nmおよび1μmに調整したSUS304円板試料を、エメリー紙による研磨痕を型として使用して成形した場合、被加工材表面が凹構造となる部分については結晶粒径によらず、良好な形状の転写性を示したが、凸構造となる部分については、結晶粒径より小さい構造については形成できないことが明らかになった。

本研究は(財)天田金属加工機械技術振興財団の平成19年度研究開発助成を受けて行われたものである。

文 献

- 1) Y.Saotome: *J. Jpn. Soc. Precision Eng.*, **69** (2003), 1221.
- 2) M.Miyagawa: *J. Jpn. Soc. Precision Eng.*, **52** (1986), 435.
- 3) H.Yoshimura, T.Katayama, F.Oohira, G.Hayashiguchi, D.Ikeda and Y.Mihara: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **47** (2006), 54.
- 4) M.Katoh and Y.Torisaka: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 249.
- 5) M.Katoh and Y.Torisaka: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 127.
- 6) M.Katoh and Y.Torisaka: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1039.
- 7) M.Katoh and Y.Torisaka: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 160.