ステンレス鋼の加工時に生成するナノサイズの結晶相 —放射光回折法と電子顕微鏡法による直接観察—

大阪府立大学大学院理学系研究科 久保田佳基

新日鐵住金ステンレス(株) 秦野正治

日本原子力研究開発機構 菖蒲敬久

大阪府立大学大学院工学研究科 森 茂生

Yoshiki KUBOTA, Masaharu HATANO, Takahisa SHOBU and Shigeo MORI: Nano-Size Crystal Phase Formed in the Strain-Induced Transformation of Stainless Steel – Direct Observation by Synchrotron Diffraction and Transmission Electron Microscopy –

In-situ synchrotron diffraction experiments were conducted in order to clarify the formation process of α' -martensite from the γ -phase induced by external strain, combined with Lorentz transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM observations. Lorentz TEM observation revealed that α' -martensite exist near the defect structures such as dislocations and stacking faults in the parent γ -phase. In addition, it is clearly demonstrated that ϵ -martensite with hexagonal symmetry appears as an intermediate phase during the plastic deformation of SUS304 stainless steel. Our experimental results suggested that the interfaces between twin structures of the γ -phase presumably play a crucial role in the formation of ϵ -martensite.

1. 緒 言

SUS304 (18 %Cr-8 %Ni) は、機械的性質や耐食性に優れる代表的なオーステナイト (γ) 系ステンレス鋼である。¹⁾ 同鋼は、常温で加工を受けると加工誘起マルテンサイト (α') 変態を生じ、材料の強度や延性が著しく向上するという変態誘起塑性 (TRIP: transformation-induced plasticity) を発現する。²⁾ 図1に加工誘起マルテンサイト変態に伴う結晶構造の変化を示す。図1に示すように、

図1 加工誘起マルテンサイト (α') 変態に伴う結晶構造の変化。(Structural changes accompanied by stress-induced martensitic transformation.) (a) γ 相; 面心立方構造 (fcc), (b) α' 相; 体心立方構造 (bcc), (c) ϵ 相; 六方最密構造 (hcp).

母相の γ 相は面心立方構造 (fcc) であり、磁性を示さないが、 α' 相は体心立方構造 (bcc) で磁性を有する。従来の研究では、304 型ステンレス鋼の $\gamma \rightarrow \epsilon$ (六方最密構造: hcp) $\rightarrow \alpha'$ 変態について、超高電圧電顕を用いた詳細な観察が行われ、結晶学的モデルが提案されてきた。^{3),4)} しかしながら、これらは、低温領域 (約 80 K) で行われ、導入する歪量も小さい状態での観察結果から考案されたモデルである。一方、本研究で対象とする実用材料 SUS304 における室温かつ歪量の大きな数十 % 以上の伸びで生じる $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態過程にかかわる組織形成については必ずしも明らかになっていない。

上述した背景から、本研究では室温の実使用条件下で生じる $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態過程にかかわる微細構造組織を明らかにし、中間相としての ϵ 相の形成について検討を行った。本研究ではまず、初めての試みとして磁性に着目したローレンツ電子顕微鏡 (以下ローレンツ TEM) による微細構造解析を行い、非磁性の γ 中で磁性をもつ α' 相の核生成・成長サイトを観察した。^{5),6)} さらに、高分解能 TEM 観察および放射光 X 線回折実験では、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態における中間相としての ϵ 相に着眼して、その出現と α' 相との相関について調べた。⁷⁾

放射光 X 線回折と高分解能 TEM 観察を相補的に用いる利点は、バルクの平均構造とナノサイズの微細構造組織を関係づけられることにある。本報では、この利点を

用いることで、従来、SUS304の室温加工下では生じ難いと考えられている $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態中の ε 相⁸⁾の形成について明らかにし、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態機構について検討を行った。⁷⁾

2. 実験方法

試料は、実機のスUS304製品板（18 %Cr-8 %Ni-Fe合金）を用いた。引張試験については、JIS13B号引張試験片を作製し、室温にて歪速度 $1.3 \times 10^{-3}/s$ および $1.3 \times 10^{-2}/s$ で行った。引張試験後の試験片中に発生した加工誘起 α' 体積率は、フィッシャー製マイクロスコープMP30により測定した。また、透過型電子顕微鏡観察および放射光X線回折測定用として、歪速度 $1.3 \times 10^{-3}/s$ で種々の引張予歪（伸び率）の試験片を作製した。

引張試験後、引張試験片を切り出し研磨・電解研磨を行い、透過型電子顕微鏡（JEM-2010）およびローレンツ電子顕微鏡（JEM-2010M）を用いてSUS304中に含まれる転位や積層欠陥などの微細組織と磁性相である α' 相の組織観察を行った。

X線回折実験はSPRing-8の単結晶構造解析ビームラインBL02B1において行った。⁹⁾本研究では相変態において微量生成する ε 相を観測すること、そして、試料片の表面だけでなく試料全体からの情報を得ることが重要であるため、高強度かつ高エネルギーのSPRing-8の放射光回折実験が必要であった。測定はHuber 7軸回折計を用いて、図2aおよびbに示すような透過配置により行った。SPRing-8の偏向電磁石から放射されたX線をSi (311) 二結晶モノクロメータによりエネルギー 30.05 keV ($\lambda = 0.4124 \text{ \AA}$) に単色化し、コリメータにより $3.0 \times 0.5 \text{ mm}^2$

に切り出した。検出器にはPilatus 100 k (受光部面積 $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$, ピクセルサイズ $172 \times 172 \text{ }\mu\text{m}^2$)を用いた。検出器は 2θ アームに取り付け、 $2\theta = 12^\circ$ の位置に固定した。試料と検出器の距離は1100 mmとした。検出器は 2θ が 4° の範囲をカバーすることができ、SUS304の γ 相や α' 相の典型的な回折線が観測できる。試料片は入射ビームに対して垂直に置いた。また、図2cに示す試料負荷装置をHuber回折計の ϕ ステージにxyz自動ステージとともに取り付け、引張その場測定を行った。測定は、目的の負荷をかけた後、回折データ測定を定時計数法で行った。それぞれの条件での測定時間は60分とした。

3. 結果と考察

3.1 SUS304の引張特性

図3aに、歪速度 $1.3 \times 10^{-3}/s$ および $1.3 \times 10^{-2}/s$ の応力-伸び曲線を示す。歪速度の低下により、破断強度は650 MPaから750 MPa、破断伸びは50 %から70 %へ上昇した。これより、加工硬化は歪速度の $1.3 \times 10^{-2}/s$ から $1.3 \times 10^{-3}/s$ への低下により大きくなるのがわかる。

図3 (a) SUS304における応力-伸び曲線と(b)伸びと α' 相の存在割合の関係。(Stress-strain curves and volume fraction of strain-induced α' -martensite of tensile strained SUS304 at room temperature.)歪速度はそれぞれ赤色が $1.3 \times 10^{-3}/s$ 、黒色が $1.3 \times 10^{-2}/s$ 。編集部注：カラーの図はオンライン版を参照下さい。

図2 放射光X線回折実験による引張その場観察装置。(Instruments for an *in-situ* measurement of synchrotron diffraction data under tensile loading.) (a) 装置レイアウト, (b) 回折装置写真, (c) 試料負荷装置写真。

図3bは、引張破断試料と種々の予歪材で測定した加工誘起 α' 体積率と伸びの関係である。両引張速度の場合とも、 α' 相は15%伸びまではほとんど出現せず(1%未満)、30%伸び以上で生成した。これより、歪速度は α' 量の発生に対して影響していないことがわかる。 α' 量は伸びの増加とともに大きくなり、歪速度 $1.3 \times 10^{-3}/s$ の場合、70%伸びで約23%まで上昇した。

3.2 ローレンツ電子顕微鏡観察

ローレンツTEM法は、高い空間分解能で磁気ドメイン構造を観察できると同時に、温度変化や磁場印加に伴う磁気ドメイン構造の動的変化を比較的容易に観察することができる磁気イメージング法である。また、ローレンツTEM法は、磁気ドメイン構造に加えて、結晶学的構造も同時に観察できるため、磁気ドメイン構造と欠陥構造(積層欠陥や転位など)や双晶構造との関係を調べることが可能である。¹⁰⁾⁻¹³⁾

SUS304内に存在している磁性相である α' 相の存在形態を明らかにするために、破断した試験片に関してローレンツTEM法を用いて磁気的微小構造観察を行った。図4aおよびbにフレネル像およびフーコ像を示す。図4aに示すフレネル像では、磁壁が明暗の線状のコントラストとして観察される。ここで、結晶粒界は破線で示して

ある。一方、図4bに示すフーコ像では α' 相の領域が明るいコントラストとして観察される。図4aで示すフレネル像では、結晶粒界近傍に線状の明暗のコントラストが観察されることから、 α' 相が数 μm 程度の巨視的な大きさで存在していることがわかる。また、結晶粒内においては、 α' 相のみが存在している領域に加えて、 α' 相と γ 相が共存している領域が観察された。そこで、転位や積層欠陥などの欠陥構造と α' 相と γ 相の存在形態に関する知見を得るために、フーコ像の観察を行った。図4bは双晶構造および積層欠陥近傍で得られたフーコ像である。図4b中において、明るいコントラストを示している領域が磁性相(α' 相)が存在している領域である。図4bからわかるように、 α' 相は矢印で示すように、積層欠陥に沿って直線状に存在している領域に加えて、転位が集中して存在している領域に数十nmの大きさで存在しているのが観察された。一方、転位や積層欠陥が存在していない領域では、 α' 相は存在せず、 γ 相のみが存在していることがわかった。このことから、 α' 相は歪が生じている転位や積層欠陥などの欠陥構造を核生成サイトとして出現していることが示唆される。

3.3 高分解能電子顕微鏡観察

従来の研究によると、fcc $\rightarrow$ bcc変態に伴い、中間相としてhcp相(ϵ 相)が存在するという報告がなされている。^{3),4)} SUS304の加工誘起変態に伴うfcc $\rightarrow$ bcc変態過程において、 ϵ 相が中間相として存在しているかどうかを明らかにするために、高分解能TEM観察を行った。

図5は20%伸び試料において得られた高分解能TEM像である。20%伸び試料では、図3からわかるように、 α' 相は約2%程度だけ存在しており、fcc $\rightarrow$ bcc変態の初期段階であると考えられる。そのため、20%伸び試料では中間相としての ϵ 相が存在している可能性が高いと考え、高分解能TEM像を得ることにより ϵ 相の有無を調べた。図5aに示すように、20%伸び試料において γ 相(fcc)に由来する双晶構造が多数観察された。そこで、中間相としてhcp相(ϵ 相)が双晶界面近傍で存在しているかどうかを調べた結果、図5bに示すように γ 相による双晶界面の一部でhcp相(ϵ 相)が数nmの大きさで存在していることがわかった。図1からわかるように、 ϵ 相は γ 相とは $\langle 111 \rangle$ 方向の積層構造が異なる。図5cに示す双晶界面の領域でABABAB…の順序で原子配列が生じており、 ϵ 相であると判断できる。

3.4 放射光X線回折実験

SUS304の加工誘起変態に伴うfcc $\rightarrow$ bcc変態に伴い、 ϵ 相が中間相として存在しているかどうかを明らかにするために、SPring-8において放射光X線回折実験を行った。図6に10%、20%、30%、40%および50%伸び試料において得られたX線回折プロファイルを示す。歪みを与えていない試料では、 γ 相の回折ピークだけが観測さ

図4 破断試料におけるローレンツTEM像。(Lorentz TEM images obtained in fractured specimen.) (a) フレネル像。(b) フーコ像。

図5 20%伸び試料における微細組織. (Microstructures obtained in the 20% elongated specimen.) (a) 双晶構造の存在を示す明視野像. 矢印は双晶構造 (T.B) を示している. (b) (a) の破線で囲まれた領域からの高分解能TEM像. (c) ϵ 相の存在を示す高分解能TEM像 ((b) の破線で囲まれた領域の拡大像).

れたが, 図6からわかるように, 予歪を与えた試料では γ 相の回折ピークとともに α' 相および ϵ 相の回折ピークが観測されていることがわかる. ϵ 相の回折ピークの強度は伸びの増加に伴い増加し, 30%伸びで最大となった. さらに伸びが増加すると, 50%伸び試料では ϵ 相の回折ピークは観察されなくなった. この結果は ϵ 相から α' 相への相変態が30%伸び試料で開始していることを示唆しており, 図3bの結果と一致している.

次に α' 相の生成過程を観測するために, X線回折の引張その場測定を行った. 図7に引張その場測定したX線回折プロファイルを示す. 無歪試料ではシャープな γ 相の回折プロファイルのみが観測され, 回折線の半値幅はおよそ 0.03° であった. 回折線の幅は伸びの増加に伴い増加し, 80%伸び試料において 0.07° に達した. 回折線

図6 SUS304予歪試料のX線回折プロファイル. (X-ray diffraction profiles of pre-stressed SUS304 specimens.) 縦軸は対数目盛り. %は伸びを表している.

図7 SUS304のX線回折プロファイルの引張その場測定 (X-ray diffraction profiles of SUS304 specimens obtained by *in-situ* measurement under tensile loading.) 縦軸は対数目盛り. %は伸びを表している.

のピーク位置は伸びの増加に伴い低角度側にシフトし, 結晶格子が膨張していることを示している. 試料を引張ることによって ϵ 相の回折ピークが出現し, その回折強度は伸びの増加に伴い増加した. しかし, その回折強度は γ 相の回折強度に比べると非常に小さく, ϵ 相の体積分率は γ 相に比べてはるかに小さいことがわかる. そして, ϵ 相の増加とともに α' 相の回折ピークも増加しているように見える. これまで室温では γ 相は直接 α' 相へ相変態し, 80 K程度の低温では ϵ 相がその中間相として出現すると考えられてきた. 本実験により, 室温において ϵ 相は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の中間相として存在していることが初めて明らかとなった. ここでfcc $\rightarrow$ bcc変態の中間相として ϵ 相が存在しているのは, 本測定が引張負荷をかけた状

図8 SUS304の室温で生じる加工誘起マルテンサイト(α')変態の模式図.(Schematic illustration of formation process of the strain-induced α' -martensite phase in tensile strained SUS304 at room temperature.)

態で行われているため、 ϵ 相は γ 相に逆変態せず、中間相として存在していたからであると考えられる。

3.5 加工誘起マルテンサイト変態と中間相としての ϵ 相の出現

$\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の幾何学的な格子対応は、fccでABCABC型の $\{111\}$ 面の積層から二原子面ごとのずれでhcpのABAB型からなる積層に移り変わる。図8は、今回の実験結果に基づいた $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ の微細構造組織を模式化したものである。伸び10%までは、 γ 粒内において幅数十nmの微細な変形双晶が形成した。 ϵ 相はこれら双晶界面において出現し、20～40%の伸びの上昇とともに増加した。 ϵ 相は双晶界面など応力集中の生じやすい界面を核生成サイトとしており、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態は γ 相の結晶格子が膨張することによる双晶界面での界面エネルギーの増加を抑制する作用も担っていると考えられる。40%以上の伸びでは γ/α' 二相からなる帯状組織の出現を観察しており、 ϵ 相は γ 粒内において $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の中間相として作用したものと推察される。

4. まとめ

本研究では、SUS304での室温の実使用条件下で生じる $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態過程における微細構造組織をローレンツTEM法、高分解能TEM法および放射光X線回折法により日本結晶学会誌 第58巻 第6号 (2016)

り調べた。特に、放射光X線回折と高分解能TEM観察を相補的に用いることにより、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態過程の中間相として ϵ 相がナノサイズで存在していることが明らかとなった。さらに、ローレンツTEM法により磁性相である α' 相は歪量が大きいと考えられる転位や積層欠陥を核生成サイトとして出現していることも見出された。

最近では、圧電体での電場印加下における構造変化のその場観察¹⁴⁾や電池材料での充放電サイクル化に伴う構造変化のその場観察¹⁵⁾が行われている。今回、実用鋼SUS304での加工誘起マルテンサイト変態に対して用いた放射光X線回折の引張その場観察は、金属材料や鉄鋼材料などの構造材料の機械的特性の向上に向けた研究に展開できると期待される。

謝 辞

放射光回折実験はSPRING-8のBL02B1(課題番号: 2012B1611)で行われました。ビームラインスタッフの杉本邦久博士、安田伸広博士に感謝いたします。また、SUS304の相変態について有益なディスカッションをいただきました早稲田大学名誉教授南雲道彦先生に感謝いたします。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧第3版(ステンレス協会編), 日刊工業新聞社, 東京, 554 (1995).
- 2) 田村今男ら: 鉄と鋼 **56**, 429 (1970).
- 3) H. Fujita and S. Ueda: *Acta Met.* **20**, 759 (1972).
- 4) 片山哲也, 藤田広志: 日本金属学会誌 **52**, 8 (1988).
- 5) 浅利沙代ら: 日本金属学会第142回大会概要集, 453 (2008).
- 6) 並松慶起ら: 日本金属学会第144回大会概要集, 457 (2009).
- 7) M. Hatano, Y. Kubota, T. Shobu and S. Mori: *Phil. Mag. Lett.* **96**, 220 (2016).
- 8) J. Talonen and H. Hanninen: *Acta Mater.* **55**, 6108 (2007).
- 9) M. Sano, S. Takahashi, A. Watanabe, A. Shiro and T. Shobu: *Adv. Mater. Res.* **996**, 33 (2014).
- 10) P. J. Grundy and R. S. Tebble: *Adv. Phys.* **17**, 153 (1968).
- 11) 渡辺伝次郎, 関口 隆: 固体物理 **83**, 255 (1983).
- 12) 村上恭和, 進藤大輔: 日本結晶学会誌 **47**, 89 (2005).
- 13) 浅香 透ら: 日本結晶学会誌 **47**, 83 (2005).
- 14) S. Aoyagi, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **107**, 201905 (2015).
- 15) Y. Orioka, et al.: *J. Electrochem. Soc.* **160**, A3061 (2013).

プロフィール

久保田佳基 Yoshiaki KUBOTA
大阪府立大学大学院理学系研究科物理科学専攻
Department of Physical Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1
1-1 Gakuencho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan
最終学歴: 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程中退, 博士(工学)
専門分野: 精密構造物性, 放射光粉末回折法
最近のテーマ: 多孔性配位高分子のガス吸着構造解析

秦野正治 Masaharu HATANO
新日鐵住金ステンレス㈱
Research & Development Center, Nippon Steel &
Sumikin Stainless Steel Corporation
〒743-8550 山口県光市島田3434
3434 Shimata, Hikari, Yamaguchi 743-8550, Japan
最終学歴：早稲田大学大学院理工学研究科修
了, 博士(工学)
専門分野：材料工学, 水素脆性
最近のテーマ：ステンレス鋼の材料開発・水素
脆化研究

菖蒲敬久 Takahisa SHOBU
日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門物
質科学研究センター放射光分析技術開発グループ
Cector of Nuclrar Science Research, Material Sciences
Research Center, Japan Atomic Energy Agency
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
1-1-1 Koto, Sayocho, Sayogun, Hyogo 679-5148,
Japan
最終学歴：千葉大学大学院自然科学研究科博士
後期課程中退, 博士(工学)
専門分野：放射光科学, 材料強度
最近のテーマ：放射光を利用した実用材料応
力・ひずみ・変形評価

森 茂生 Shigeo MORI
大阪府立大学大学院工学研究科物質化学系専攻
Department of Materials Science, Graduate School of
Engineering, Osaka Prefecture University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1
1-1 Gakuencho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531,
Japan
最終学歴：早稲田大学大学院理工学研究科博士
後期課程中退, 博士(工学)
専門分野：電子顕微鏡, 材料物理
最近のテーマ：電子顕微鏡法を用いた構造解
析, 相関不規則系物質の構造物性研究