304 型不銹鋼のマルテンサイト変態に関する 電子顕微鏡直接観察

西山善次* 清水謙一* 盛川士郎**

Zenji Nishiyama, Ken'ichi Shimizu and Shiro Morikawa: Transmission Electron Microscopic Observation of the Martensite Transformation in 304-Type Stainless Steel. Two types of martensites (ϵ' and α') produced in a bulk commercial 304-type stainless steel have been examined by means of transmission electron microscopy and selected-area electron diffraction. The results are as follows: (1) When the specimens were subzero-cooled to liquid nitrogen temperature, either of ϵ' - and α' -martensites was not observed in furnace-cooled specimens but both of them were observed in water-quenched specimens. In the former case, however, these martensites could be observed with specimens deformed at room or liquid nitrogen temperature. The deformation always produced ϵ' -martensite prior to the formation of α' -martensite which were formed only in the region between two sheets of neighbouring ϵ' -martensites. (2) The α' -martensite has the form of a plate and its habit plane is probably near $\{259\}_\gamma$ planes. (3) The α' -martensite plates have no fine twin faults but have dislocation lines. Some of these dislocations appeared to be parallel with one another, signifying that they were distributed on a certain slip plane.

(Received June 21, 1963)

I. 緒 言

304 型不銹鋼は常温では面心立方晶のオーステナイトであるが、サブゼロ温度に冷却すると、またはその温度で加工すると、体心立方晶の α' -マルテンサイトが生ずることはよく知られている。研究者によつてはそのほかに稠密六方晶の ϵ' -マルテンサイト[†]も生ずると報告している^{(1)~(6)}。この ϵ' -マルテンサイトは 304 型不銹鋼だけでなく高マンガン鋼⁽⁷⁾⁽⁸⁾、高クロム-マンガン鋼⁽⁹⁾などにおいても見出されて、その機械的性質におよぼす影響、ならびに α' -マルテンサイトの生成における役割という点でこれらオーステナイト鋼の共通の問題として注目されている。

上記の問題について不銹鋼では従来も多くの研究が行なわれて来たが、とくに最近では実物薄膜試料を用いた電子顕微鏡による直接観察が行われて微細な現象についても論議されるようになった。しかし、これらの研究結果は必ずしも一致していない。すなわち、 ϵ' -マルテンサイトは α' -

マルテンサイトの核または中間状態であるという説⁽⁴⁾、および α' -マルテンサイトはオーステナイトから直接生じて、 ϵ' -マルテンサイトはそのときの歪によつて生じたものであるという説⁽¹⁰⁾などがある。また α' -マルテンサイトは板状でそのなかには Fe-Ni 合金⁽¹¹⁾ および炭素鋼⁽¹²⁾におけるがごとき双晶欠陥が認められたという報告⁽⁴⁾と、針状で双晶欠陥が認められず転位だけがあるという報告⁽¹³⁾などがある。

オーステナイト鋼におけるこれらのマルテンサイト変態に関し、その生成機構を確立するためには上記のごとき種々なる説のいづれが妥当であるかを検討しておく必要がある。本研究は加工温度と加工度をかえて、二つの異なるマルテンサイトの生成条件を調べると共に、内部構造ならびに形態に関し、より詳細な資料を得るために行なわれたものである。

II. 材 料 と 方 法

用いた材料は市販の 304 型不銹鋼 (0.06% C, 0.5% Si, 1.03% Mn, 0.04% P, 0.23% Mo, 18.1% Cr, 9.7% Ni) で厚さ 0.15 mm の板である。これらに Table 1 のごとき熱処理と加工を施した 6 種類の材料について直接観察を行なった。

なお最後の欄は観察の結果マルテンサイトの有無を示したもので、後で詳述する。

電子顕微鏡直接観察のための薄膜試料は、燐酸、硫酸の

* 大阪大学産業科学研究所 (Scientific & Industrial Research, Osaka University, Osaka)

** 大阪大学大学院工学研究科 (現在富士製鉄株式会社中央研究所) (Postgraduate Students, Research Div. in Engg., Osaka; Central Research Lab. Fuji Iron & Steel Co., Ltd., Kanagawa)

† 通常単に ϵ と書いているが、マルテンサイトであることを表現するためにここでは ϵ' とした。

(1) B. Cina: J. Iron Steel Inst., **179** (1955), 230.

(2) H. Otte: Acta Met., **5** (1957), 614.

(3) B. Cina: Acta Met., **6** (1958), 748.

(4) J. A. Venables: Phil. Mag., **7** (1962), 35.

(5) 長島, 松尾: 本会 1962 年 4 月講演 (概要 5 頁)。

(6) R. P. Reed: Acta Met., **10** (1962), 865.

(7) 西山, 清水: J. Phys. Soc., Japan, **15** (1960), 1963.

(8) W. N. Roberts: 5th Intern. Congr. Electr. Microsc., (Philad.) (1962), HH-7.

(9) G. P. Sanderson and R. W. K. Honeycombe: J. Iron Steel Inst., **200** (1962), 934.

(10) H. Otte: 5th Intern. Congr. Electr. Microsc., (Philad.) (1962), HH-4.

(11) 西山, 清水: Acta Met., **9** (1961), 980.

(12) P. M. Kelly and J. Nutting: Proc. Roy. Soc., **A259** (1960), 45.

(13) P. M. Kelly and J. Nutting: J. Iron Steel Inst., **197** (1961), 199.

混液を電解液とし, Bollmann⁽¹⁴⁾の方法によつて作製した. 電子顕微鏡は HU-11 で 加速電圧は 100 kV である. なお

真で, (a) ではオーステナイト粒内に転位が結晶粒界(↑)に堆積したり, またはからみ合いを始めており, 別の場所

Table 1 Result of observation.

Treatment No. of specimens	Heating temperature and time in vacuum	Cooling procedure to room temperature	Conditions of working		Martensite
			Temperature	Degree of working*	
A	1050°C 30 min	Furnace cooling**	Room temp.	3 % in tension	none
B	〃	〃	〃	7 % in tension	ϵ'
C	〃	〃	-195°C	0	none
D	〃	〃	〃	3.6 % in tension	ϵ'
E	〃	〃	〃	7 % in tension	$\epsilon' + \alpha'$
F	〃	Quenching into water	〃	0	$\epsilon' + \alpha'$

* Strictly speaking, the degree of working is different in each crystal grain, because the specimens are polycrystalline.

** Cooling rate is nearly 5°/min at about 700°C.

試料方位によるコントラストの影響を調べるために, 試料傾斜装置が取り付けられている. また組織の概略を知るために補助的に光学顕微鏡による観察も行なった.

III. 観 察 結 果

1. 炉冷材を常温加工した場合

Photo. 1 は 1050°C で 30 分間加熱して炉冷したものを, 常温で 3% 引張り加工した試料 A による透過電子顕微鏡写

の (b) では完全転位が拡張することによつて生じたと思われる積層不整による干渉縞が所々に認められるだけで, まだマルテンサイトはこの粒子には認められない. 18-8 不銹鋼を僅か加工した時上記のような転位および積層不整が存在することについては, もちろんこれまでの直接観察による研究においてすでに知られている⁽¹⁵⁾ のであるが, 後の写真との比較のために掲げた.

Photo. 2 はさらに加工度をあげて 7% 引張り加工した

Photo. 1 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel subjected to 3% tension at room temperature. (Specimen A)

Photo. 2 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel subjected to 7% tension at room temperature. (Specimen B)

(14) W. Bollmann: Phys. Rev., **103** (1956), 1588.

(15) M. J. Whelan, P. B. Hirsch, R. W. Horne and W. Bollmann: Proc. Roy. Soc., **A 240** (1957), 524.

試料Bによるもので、(a) では3% 加工材と同様、オーステナイト地に転位線の像と積層不整による干涉縞が認められているが、3% 引張りのものに比較して積層不整の数ならびに拡張度が増加している。別の場所の (b) では転位線もかなり多数存在しているが、積層不整とは異なった2 方位の帯状組織が認められる。この帯状のものはオーステナイトの {111} と試料面との交線方向に平行であり、かつ高マンガン鋼⁽⁷⁾ および 18-8 不銹鋼の -195°C での加工によつて⁽⁴⁾ 生ずる ϵ' -マルテンサイトと同様な組織になっている。したがつてこれは常温加工によつて生じた ϵ' -マルテンサイトと考えられる。このように、場所によつて ϵ' -マルテンサイトが生じていたり、(a) のごとく、ただ転位と積層不整とが存在していたりするものは、結晶粒によつて真の加工度が異なるからであろう。さらに加工度を増して30% 圧延をした試料についても観察を試みたが、積層不整と ϵ' -マルテンサイトが一面に認められるだけであつた。恐らくこの炉冷した304 型不銹鋼は常温で強加工しても α' -マルテンサイトは生じないものと思われる。

(b) 図の帯状に見える ϵ' -マルテンサイトには内部組織があるようであるが、これは必ずしも ϵ' -マルテンサイト内のものでなく、試料面に対して傾いている薄い ϵ' -マル

2. 炉冷材を -195°C で加工した場合

炉冷後、液体窒素の温度に冷却しただけの加工度ゼロの試料Cでは、光学顕微鏡組織で見て ϵ' -マルテンサイトも α' -マルテンサイトも共に生じていなかった。それで電子顕微鏡による観察は行なわなかつたが、僅かの転位および積層不整は冷却歪のために生じていたかも知れない。このような試料をこの温度で3.6% 引張り加工したもの(試料D)では Photo. 3 (a) のように転位ならびに積層不整の存在するところと、Photo. 3 (b) のように ϵ' -マルテンサイトの存在するところとが観察された。 α' -マルテンサイトは非常に稀にしか観察されなかつたので、組織としては常温における7% 加工のものと非常によく似ていた。

加工度を増して7% 引張りになると(試料E)、 ϵ' -マルテンサイトの他に α' -マルテンサイトが頻繁に観察されるようになる。そしてこの α' -マルテンサイトは Photo. 4 (a) から判るように、初めに出来ていた ϵ' -マルテンサイト(⇔)のところから発生したかのごとく、隣り合っている2枚の ϵ' -マルテンサイトの間に密集して存在している。恐らくこのような領域でのみ爆発的生成⁽¹⁶⁾ を起したものである。そのような密集した部分に残留したオーステナイトの中には、Photo. 4 (b) のごとき縞模様が屢々観察さ

Photo. 3 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel subjected to 3.6% tension at -195°C . (Specimen D)

Photo. 4 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel subjected to 7% tension at -195°C . (Specimen E)

テンサイト板の上下にあるオーステナイト内の転位によるものが多いと思われる。

(16) E.S. Machlin and M. Cohen: J. Metals, **3**(1951), 746.

れる。そのなかに矢印で示したような転位のあることから見て、その転位は部分転位 (partial dislocation) であり、縞模様はそれら部分転位間の積層不整の重なりによるものと解釈することが出来る。恐らくこれらの部分転位間の積層不整は α' -マルテンサイトの生成に伴う歪によるものであろう。

α' -マルテンサイト内には、どの方位のものについても双晶欠陥は認められず、多くの転位しか観察されなかった。これらの転位のあるものは極めて直線性のよいものもあつて(たとえば Photo. 4 (a) の矢印のところ)、ある程度規則性をもつて配列しているようにも思われる。これらについてはつぎの節で詳述することにする。

3. 常温に水焼入れしてから -195°C に冷却した場合

1050°C で 30 分間加熱後水焼入れしたものを、液体窒素の温度に冷却すると、それだけで Photo. 5 の光学顕微鏡

Photo. 5 Optical micrograph of 304-type stainless steel cooled to liquid nitrogen temperature. (Specimen F)

組織が示すように、 ϵ' -マルテンサイトも α' -マルテンサイトも共に生じている。これを電子顕微鏡で直接透過観察した組織の一例が Photo. 6 である。この試料でも α' -マルテンサイトは隣り合う 2 枚 (A, B) の ϵ' -マルテンサイトの間に密集している (A B 間以外のところはオーステナイトである)。これらの組織は常温まで炉冷した試料を液体窒素の温度で、数%以上加工したときのものとほとんど同じである。水焼入れのときの歪がこれらマルテンサイトの生成を促進したものと思う。試料 C, D, E における結果ならびに組織から見て、この水焼入れ材でも ϵ' -マルテンサイトが始めに生じたものと思われる。

さて、 α' -マルテンサイト内の組織を詳細に調べるために、試料の傾斜によるコントラストの変化を検べた結果が Photo. 7 (a), (b) に示されている。(b) は (a) を傾斜したもので、その回転軸は $\rightarrow$ 方向 (右ねじ)、回転角は 4° である。(a) において M で示したマルテンサイトでは双晶欠陥はなく、転位も明瞭には認められない。しかるに (b) ではそのなかに明らかに多くの転位が認められる。しかもこれらの

Photo. 6 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel cooled to liquid nitrogen temperature. (Specimen F)

Photo. 7 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel cooled to liquid nitrogen temperature. (Specimen F)

うちのあるものは矢印(↑)で示した方向に直線性をもつて平行に配列している。これらの転位が真に直線であるのか、または曲線であるのにその載っている迂り面が試料面とほぼ垂直であるため直線状に見えているのかは判らない。そのためそれらが載っている迂り面を完全に知ることは困難であるが、直線または曲線のいずれにしても簡単なステレオ解析の結果は下に示すようにこれまでの体心立方晶における迂り系についての知識には矛盾していない。写真の左上に挿入した電子回折像は白枠部からとつたもので、マルテンサイト部の試料面が(331)に平行であることを示している。この面内で転位線(回折像のなかの↔方向は顕微鏡像の↔方向に対応している)は[110]方向から反時計方向に37°のところにある。この転位線が真に直線で且つ試料面に平行であるとして、この方向を晶帯軸とする面を調べると数度以内で(011̄), (112̄) および (213̄) がある。また曲線とすると前述のように迂り面が試料面に対して垂直でなければならないから、後者の二つの方がより可能である。

なおこの Photo. 7 (a), (b) において試料 E で観察したと同様、 α' -マルテンサイトの生成の際の歪によって生じたと思われる積層不整の干渉縞が右上部分に認められる。ま

Photo. 8 Transmission electron micrograph of 304-type stainless steel cooled to liquid nitrogen temperature. (Specimen F)

た α' -マルテンサイトの爆発生成を起こさなかつたような部分(写真右下)では、通常の転位が存在している。

Photo. 6 および 7 においてそれぞれ M_1 および M と記した α' -マルテンサイトの形からは、板状のものの板面に平行に近い断面を観察していると思えない。それをもつと明瞭に示している代表的な例が Photo. 8 に見られる。もし α' -マルテンサイトが針状のものであれば、写真の中央部のようにその断面の投影が平行四辺形状に現われたり、また各辺のところに境界縞(等厚干渉縞)が現われたりするようなことはない。なおこの平行四辺形状の α' -マルテンサイトは、この写真 (a) では明かるく無構造のように見えるが、傾斜装置によって試料を 1.1° 傾けると (b) のように転位線が見えてき、電子回折の結果も明らかに α' -マルテンサイトであることを示していた。このような形状を示すのは Fe-Ni-C 合金のマルテンサイトと同様に、“Co-operative formation”⁽¹³⁾ によるのであろう。

つぎにこれら板状の α' -マルテンサイトの晶癖面であるが、それを決定するために特別に実験はしなかつたが、上に掲げた写真によつて一応調べることしよう。この晶癖面の試料表面におけるトレースが直線的でかつ明瞭に現われているもの (Photo. 6 の T_1, T_2, T_3 および Photo. 8 の T_4, T_5) について解析を行なつた。Photo. 6 の右上、および Photo. 8 の左上に見えるオーステナイトはそれぞれの位置に挿入した電子回折写真に示したごとき方位を有している。この回折写真のなかの矢印(↔)の方向はオーステナイトのなかに記入したものに对应(電顕像より回折像に変えたときの回転は補正済み)している。

Photo. 7 のオーステナイトは $\{231\}_\gamma$ に平行であるが、Photo. 8 のものではこの回折像だけでは $[111]_\gamma$ 軸が試料面に含まれていることだけは判るが面はわからない。そこで枠をした α' -マルテンサイト部の電子回折写真(右上に挿入)から求めた $(331)_\alpha$ 面に対して $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に関する結晶方位関係をもちいて γ 結晶に refer して求めた結果、 $\{132\}_\gamma$ 面から $[111]$ 軸のまわりに数度* 傾いた面に平行であることが判つた。これらの関係から、50 cm 直径のウルフ網を用いて T_1, T_2, T_3, T_4 および T_5 方向を晶帯軸とした大円を描くと全てが数度以内で $\{225\}_\gamma$ および $\{259\}_\gamma$ のいずれをも通つていて晶癖面を一義的に求めることは出来なかつた**。しかし試料面に対する晶癖面の傾きの程度(試料厚みと幅から求めた)を参考にすると $\{259\}_\gamma$ である可能性が大きかつた。

IV. 考 察

1. ϵ' -マルテンサイトと α' -マルテンサイトとの関係

炉冷材を常温で加工するとき、加工度の増加は積層不整について ϵ' -マルテンサイトを生成し、また液体窒素の温

* K-S 関係のときには $7^\circ 40'$ 、N-関係のときは $2^\circ 30'$ 。

** Photo. 7 及び 8 において ϵ' -マルテンサイトと試料面との交線方向を極とする大円は 2° 以内で $\{111\}_\gamma$ を通つていたので、ここで行なつたステレオ解析では 2° 以内の精度はあると思う。

度における加工度の増加はさらに α' -マルテンサイトの生成を惹起した。したがって α' -マルテンサイトが生成する以前には必ず ϵ' -マルテンサイトが生成しているものと思われ、 $\gamma, \epsilon, \alpha'$ の順序で生成していると考えられる。そして α' -マルテンサイトが隣り合う 2 枚の ϵ' -マルテンサイトの間の領域で爆発的に生じている事実は、最初に生ずると思われる大きな α' -マルテンサイトが、 ϵ' -マルテンサイトのところから発生したことを示している。しかし、これらのことは $\gamma \rightarrow \alpha'$ のマルテンサイト変態において、 ϵ' -が核または中間状態になつているということにはならない。それより ϵ' -マルテンサイトの生成に伴ってすぐ近くの オーステナイト地に生じた coherency strain が α' -マルテンサイトの核を生ぜしめたものと思う。そのような coherency strain であれば、最初に生じた生成物が必ずしも ϵ' -マルテンサイトである必要はなく、セメントライトでもよいことになる。実際セメントライトのところから α' -マルテンサイトが発生したと思われる事実が報告されている⁽¹⁷⁾。ただしオーステナイト内で α' -マルテンサイトの核として都合のよい歪は Kelly と Nutting⁽¹³⁾ および Venable⁽⁴⁾ もいつているように 稠密六方晶 (面心立方晶内での積層不整も含めて) に近い原子配列のときかも知れない。

2. α' -マルテンサイトの形態

Kelly および Nutting の報告によると、18-8 不銹鋼における α' -マルテンサイトは針状ということであるが、本実験において観察した α' -マルテンサイトは板状のものであった。

Photo. 7 において T_2, T_3 と記号したところのマルテンサイトは、あたかも針状のようにも見えるが、それは単に薄

い板が試料面に垂直になつているからであろう。Venable⁽⁴⁾ によるとその晶癖面は $\{225\}_r$ であるが、本実験では $\{259\}_r$ に近いと考えられる。-70°C 以下で生ずる α' -マルテンサイトは $\{259\}_r$ の方が多いというこれまでの報告⁽¹⁸⁾ に一致はするが、さらに確かめてみる必要がある。

3. α' -マルテンサイトの内部組織

Fe-Ni 合金および高炭素鋼では α' -マルテンサイト内に双晶欠陥の存在することが報告されている。しかし本実験においては試料傾斜装置によつて種々なる方向から電子線を入射させて検べてみたが、転位を認めただけであつた。しかもこの転位のあるものは互に平行に現われていて、ある特定の回り面上に分布しているように思われる。まだ実験回数が少ないので確かさはないがこの事実は $\gamma \rightarrow \alpha'$ のマルテンサイト変態機構上見逃せないことである。

Wechsler ら⁽¹⁹⁾ はの現象論的二重歪機構によれば、第二の変形は双晶変形でも回り変形でもよい。後者の回り変形は完全転位の移動によるもので、その転位のマルテンサイト内に停滞したものを観察していたものと解釈することが出来る。すなわち転位の存在は第二歪としての回り変形の起こつたことを裏付けたものということが出来る。第二の変形が、この 304 型不銹鋼では Fe-Ni 合金などにおける双晶変形と異なつて、何故回り変形になつているかの理由については、今後の研究に俟たねばならない。

最後に電子顕微鏡写真撮影に協力された是枝淳夫氏に感謝の意を表する。

(18) R.F. Mehl and D.M. Van Winkle: Rev. de Mét., **50** (1953), 465.

(19) M.S. Wechsler, D.S. Lieberman and T.A. Read: J. Metals, **5** (1953), 1503.

(17) H. Warlimont: Trans. AIME, **224** (1962), 495.