ε 相を介した歪誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態の形成過程*

片山 哲也** 藤田 広志***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 10 (1988), pp. 935-944

Formation Process of Strain-Induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ Martensitic Transformation Through the ε Phase

Tetsuya Katayama** and Hiroshi Fujita***

The formation mechanism of strain-induced $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation in an Fe-Cr-Ni alloys has been investigated by electron microscopy. The results obtained are summarized as follows:

(1) Two sets of ε martensite crystals which belong to primary and coplanar slip systems are formed in γ -crystals which are oriented for multiple slip systems. They intersect with each other and fine α' crystals are frequently formed at the intersections.

(2) Even when the γ -crystal is oriented for a single slip system and only one set of ε martensite crystals of a single variant are formed, α' crystals are sometimes formed within them. In this case, stair-rod dislocations are observed so frequently in the vicinity of α' crystals, accompanying the stacking faults which correspond to the secondary shear bands.

(3) The α' crystals grow individually and consequently coalesce with each other to form a large single α' crystal which contains complex microstructures including small ε martensite crystals.

The mechanism of $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation is discussed on the basis of the experimental results.

(Received April 1, 1988)

Keywords: strain-induced martensitic transformation, $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation, formation mechanism, iron-chromium-nickel alloy, electron microscope study

I. 緒 言

低積層欠陥エネルギーをもつオーステナイト系鉄基合金に変形を与えると、変態温度(M_s 点)より高い温度域でもこの変形によって γ (fcc) $\rightarrow$ α' (bcc)マルテンサイト変態が促進されることはよく知られている。この現象それ自体は材料の強靱化機構として利用されているが、物性的に重要なこの現象の機構、特に核形成の機構については不明な点が多い。歪誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態の研究は、この現象が顕著に現われる Fe-Cr-Ni 系あるいは Fe-Mn(-C)系合金を中心として数多く行なわれ、近年透過電顕法によって微細組織についての新しい知見が得られている。その結果、 α' 晶の形成には常に γ 母相中の剪断変形組織(γ 双晶, ε マルテンサイト晶, およびすべりによる部分転位群)をともなっていることが認められている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。この内、 ε 相を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態については古くから研究が多く、それらには大別して次の3つの素過程があるとされている。第1は、変形とともに、まず ε 晶が形成されるが、変形の進行とともに ε 晶の量は減少し、同時に α' 晶の量が増加することから、 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態していくという説⁽²⁾⁽³⁾⁽⁸⁾。第2は、同じく ε 晶の形成が先行するが、 α' 量は、 ε 晶と γ 相との境界、あるいは2組の ε 晶の交差部で核形成し、その後 γ

相中へ成長するという説⁽¹⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。第3は、 α' 晶が γ 相中に直接形成され、その変態応力(歪)によって ε 晶が形成するという説⁽¹¹⁾⁽¹²⁾である。これらはいずれも一応の合理性があるとされている⁽¹³⁾が、これらは合金系の種類あるいは試料処理条件の違いなどに依存するのか、あるいはこれら3種類の間には何等かの相関性があるのか、いまだに明確ではない。これらのことを明らかにするためには、電顕法により、全過程を通じて動的に格子欠陥の尺度でその場実験を行ない、各素過程を明確にするとともに、各過程と微細組織との関係を明らかにすることが最も有効である。 ε 相を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態について限定してみると、このようなその場実験法による研究の成功例は少ないが、清水および田中は Fe-12.0 mass% Mn-0.48 mass% C 合金を 218 K まで冷却し、光顕観察によって $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態過程を研究⁽¹⁴⁾しており、また鈴木らは SUS304 型 Fe-Cr-Ni 系合金を 233 K にて電顕内その場変形を行ない、 ε 晶の交差部での α' 晶形成を観察⁽¹⁵⁾している。

ところで、結晶格子の関係を幾何学的に考慮すると、fcc $\rightarrow$ bcc マルテンサイト変態が起こるためには、少なくとも2組の $\{111\}_\gamma < 112 \rangle_\gamma$ 剪断変形(それぞれ主および2次剪断変形と呼ぶ)を前者の原子配列に与える、いわゆる

** 大阪大学大学院生(Graduate Student, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部材料物性工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

* 1985年4月日本金属学会東京大会に発表

2重剪断変形機構⁽¹⁶⁾が関与していると考えられている。この2重剪断変形が、核形成段階においていかにして構成されるかを知ることが、歪誘起 α' 晶の核形成機構を解明するうえで重要である。この内、主剪断変形を与える $\{111\}_\gamma < 112 \rangle_\gamma$ 剪断変形は、歪誘起マルテンサイト変態の場合には γ 母相の変形によって優先的に与えられる。したがって、この場合には、2次剪断変形の発生の仕方は、主に次の2つの場合、すなわち①多重すべり系の γ 粒内で変形によって2次剪断変形が比較的起こり易い場合(すなわち2次剪断変形の外来的形成)、および②単一すべり系の γ 粒内で見られるように、主剪断変形を原因とする歪の局所的な蓄積場所から2次的に新たな剪断変形が発生する場合(すなわち2次剪断変形の自発的形成)、とに分類できると考えられる。さらに、主剪断変形組織の種類、特に γ 双晶と ϵ 相とではその結晶学的な性格上、単位体積当りの剪断歪の大きさに差があることから、上記の事象の起こり方には少なからず相連のあることが考えられる。もしそうであれば、成長した α' 晶の形態にも影響が現われる可能性が高い。著者らは、既にFe-Cr-Ni系合金において、 γ 双晶が優先して形成される γ 粒内での歪誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態について超高電圧電顕内その場変形による動的な観察を行ない、2次剪断変形の自発的形が容易に起こることを示し、 α' 晶の形成機構についての模型を新しく提案した⁽¹⁷⁾。

以上のことから、本研究では、特に ϵ 晶が優先して形成する γ 粒内における2次剪断変形の発生の仕方に注目し、 ϵ 相を介した歪誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態について調べることが目的とした。なお、 ϵ 相は主剪断変形としては γ 双晶と比較して単位体積当りの剪断歪が小さいために、 γ 双晶を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態

よりも $\epsilon \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態が起こり難いと考えられることから、電顕内その場変形による動的観察はかなり困難である。したがって、実験方法としてはサブゼロ変形により歪誘起 ϵ 晶および α' 晶が形成する化学組成のFe-Cr-Ni系合金を用い、与える変形量を制御し、できるだけ形成初期の α' 晶を探してその場所での ϵ 晶との関連性について観察を行なった。さらにこの場合における歪誘起 α' マルテンサイト晶の形成機構について考察を行なった。

II. 試料および実験方法

試料は、Table 1に示した化学成分をもつ市販のFe-Cr-Ni系合金多結晶体で寸法 $60 \times 5 \times 0.8 \text{ mm}^3$ の板状試片を使用した。この試料を、1373 Kで18 ksの真空焼鈍を行なった後空冷し、243 Kの試験温度でインストロン型引張試験機(クロスヘッド速度: $8.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$)を用いて引張変形を行なった。さらに、この変形材から電顕観察用薄膜試料を機械研磨および電解研磨(研磨液は酢酸と過塩素酸の体積比が9:1の混合溶液)によって作成した。内部組織観察には最高 35° の全方位高角度傾斜装置を備えた日立HU-12A型透過電子顕微鏡(加速電圧:125 kV)を用いた。なお、この試料のMs点は液体窒素温度以下であるが、室温以下の加工変形により ϵ および α' マルテンサイト晶が形成される。

Table 1 Chemical composition of a polycrystalline Fe-Cr-Ni alloys (mass%).

Cr	Ni	Mn	Si	C
17.88	8.50	0.94	0.63	0.054

Fig.1 Formation of strain-induced α' crystals at the intersections between two sets of ϵ crystals which act as the primary shear displacement and the secondary one, respectively. α' crystals which have various morphology (marked with a, b, ..., h and i) were formed at the intersections.

III. 実験結果

1. 多重すべり系の γ 粒内で成長した α' マルテンサイト晶

多重すべり系の γ 粒では、低温での加工変形により頻度よく剪断変形組織の交差が生じ、歪誘起 α' マルテンサイト晶がこれら交差部で形成しているのがよく観察される。以下に、剪断変形組織として ϵ マルテンサイト晶が形成される γ 粒内で観察される α' 晶の形成について調べた結果を示す。Fig.1 は、板状試片をインストロン型引張試験機により 243 K で 2.7% の歪を与えた時に形成された変態組織の写真である。この γ 粒では、特に 2 方向の剪断変形組織 (P および S 方向) が活性化していることがわかる。なお、これら剪断変形組織は Fig.2 に示されているように制限視野回折法および暗視野法によって調べてみると、 ϵ マルテンサイト晶であることが明らかである。ところで、Fig.1 では、これら ϵ 晶と連結している種々の大きさの α' 晶 (印 a~i) が形成しているのが見られる。これら α' 晶は、いずれも P および S 方向に走る ϵ 晶同士の交差部が成長の起点となっており、しかも P 方向に伸びる ϵ 晶に対してほぼ垂直に γ 母相中へ大きく成長している。このような形態の α' 晶は、Venables⁽¹⁾ も SUS304 鋼を低温変形した際に観察している。ここで注目されるのは、必ずしもすべての ϵ 晶の交差部で α' 晶が核形成しているとは限らないことである。以下に、これら α' 晶について形態学的特徴をさらに調べた結果を示す。

はじめに、比較的成長初期の α' 晶について形態学的特徴と形成過程との関連性を調べた。Fig.3(a) および (b) は Fig.1 中の白枠で囲んだ領域 (記号 a および b) に見られる α' 晶の拡大写真であり、さらに Fig.3(c) および (d) はそれぞれ (a) および (b) 中の黒枠で囲んだ箇所の拡大写真を示してある。Fig.3(c) では 2 組の ϵ 晶の交差部におい

Fig.3 Morphologies of strain-induced α' crystals. Micrographs (a) and (b) are enlargements of α' crystals (a and b in Fig.1), (c) and (d) are enlargements of framed parts in (a) and (b), respectively.

て微細な α' 晶が形成している。このことは、交差領域では既述の 2 重剪断変形に相当した原子の変位が生じて α' 晶が核形成したことを示している。ところで、Fig.3(b) には γ 相内へ大きく成長した α' 晶が見られるが、その界面は、かなり凹凸のある形状をしている。しかも α' 晶と結合している ϵ 晶も必ずしも α' 晶界面全体にわたって一様に形成しているわけではない。また、Fig.3(a) で見ら

Fig.2 Identification of ϵ crystals in Fig.1. Micrographs (a) and (b) are the dark field images taken by the reflections of ϵ crystals whose S.A.E.D. patterns are shown in (a') and (b')

れる ϵ 晶を伴った小さな α' 晶群は大きな α' 晶形成の初期段階と思われるすなわち、いずれの α' 晶も P 方向に伸びる ϵ 晶に対してほぼ垂直に成長しており、また、 ϵ 晶を介して階段状につながっている。したがって、各 α' 晶が次第に成長していくと結果的に合体し、(b) のような大きな α' 晶が形成されると考えられる。事実、このことを示唆する組織が (d) で見られる。明らかに単一状に見える大きな α' 晶の内部にも島状の微細な α' 晶や残留 ϵ 晶の領域が存在している。また、この α' 晶内には層状組織も見られるが、これは Fig.1 の視野内で形成している α' 晶のいずれにも共通したものである。Fig.4 は、Fig.1 中で最も大きな α' 晶(記号 d)であり、(a) および (b) はそれぞれ明視野像および α' 晶の反射で撮った暗視野像である。この α' 晶の内部にも明らかに P 方向に沿った層状組織が観察される。なお、(b) でコントラストの違いからわかるように、これら層状組織はバリエントの異なる領域の境界に対応している。

ところで、Fig.4(a') は (a) 中で白枠内に見られる ϵ 晶の部分について回折条件を変化させて撮った写真である。ここで、P 方向の薄い積層欠陥が衝突している箇所から順次、S 方向に交差すべりが生じており、その結果、S 方向の ϵ 晶が次第に幅広く発達している。すなわち、多重すべり系の γ 粒内では、局所的に交差すべりが起こり易く、その場合には、後述されるように著者の一人が γ 双晶および ϵ 晶の形成機構において示唆したような同一す

Fig.4 Microstructures of strain-induced α' crystal (marked with d) in Fig.1. Laminar structures can be seen within the α' crystal. Micrograph (b) is a dark field image taken by a reflection of α' crystal. (a') is an enlargement of a framed part in (a), which was taken with a different reflecting condition.

べり面をもちながらバーガース・ベクトルの異なる共面すべりの活性化⁽¹⁸⁾が考えられる。このことを調べた一例を Fig.5 に示す。これは、Fig.3(b) の α' 晶上端(印 A)から伸びている ϵ 晶について試料傾斜を行なって撮った写真である。Fig.5(a) で上下方向によく発達している ϵ 晶の界面に注目すると、(b) のように回折条件を変化させればステアロッド転位が存在し、そこから交差すべりを生じていることがわかる。この現象は、局所的な ϵ 晶の発達を促進するものであり、結果的には ϵ 晶同士の交差、さらにそれによる α' 晶形成の確率を高める。

Fig.5 Contrast change of two sets of ϵ crystals. Allow A indicates the same position as shown at the upper side in Fig.3(b). Micrographs (a) and (b) were taken with different reflecting conditions from each other.

2. 単一の ϵ 晶が優先する場所での α' 晶の形成

前項の如く ϵ 晶が形成する多重すべり系の γ 粒では、 ϵ 晶の交差部における α' 晶の形成がよく見られる。これに対して、しばしば単一の ϵ 晶がよく発達した場所においても α' 晶の形成することがある。Fig.6 は、その一例で板状試片をインストロン型引張試験機により 243 K で 9.3% の歪を与えた時に形成された変態組織である。Fig.6(a) ~ (c) はいずれも同一場所の組織写真であり、(b) には α' 晶の反射が強くなるように試料傾斜を行なった明視野像を、また (c) にはその時の α' 晶の反射によって撮影した暗視野像を示している。ところで、Fig.6 で上下に伸びている帯状組織は、制限視野回折法および暗視野法によって調べてみると、Fig.7 で示されているように ϵ 晶であることがわかる。なお、Figs.6 および 7 において 2 重矢印は同一箇所を指示している。Fig.6(a) の如くこの領域では明らかに単一の ϵ 晶 (T_1 方向) がよく発達している。ただし、写真下方で ϵ 晶が細く見えているのは、電顕試料がくさび状になっており試料厚さが写真下方に行くほどかなり薄くなっているためであり、実際は、写真上方の組織と同等である。また、これら ϵ 晶は、写真視野外のすぐ上の場所にある γ 粒界と衝突していることが確認されている。この γ 粒内では前項で見られたような異なるバリエントの ϵ 晶の形成やそれらとの交差は生じていないが、Fig.6 (b) および (c) のように種々の大きさや形態の α' 晶が形成している。これら α' 晶の内、Fig.6(c) 中で番号を付け

Fig.6 Strain-induced α' crystals formed within ε crystals of a single variant. Micrographs (a) and (b) show the contrast change of images by the specimen tilting. Micrograph (c) is the dark field image of (b) taken by a reflection ($\uparrow$) of α' crystal. Double allow in micrographs indicates the same position.

た α' 晶(1~5)に注目すると, ①棒状(長手方向は T_2 方向に平行)の α' 晶(番号1および2), ②小板状の α' 晶(番号3), ③大きな塊状の α' 晶(番号4および5)の3種類の形態に分類できる. なお, 小板状 α' 晶(番号3)は特徴としてその両端界面が ε 晶と γ 相との界面トレース(T_1 方向)に平行になっており, 棒状の α' 晶が $\{111\}_\gamma$ に沿って成長していくことを示すものである. また, 比較的大きな α' 晶(番号5)内に不連続な部分(印P)が残存していることは

注目される. すなわち, 前項で紹介した種類の α' 晶と同様に, 近接して形成した α' 晶がその後の成長とともに合体してゆき, 結果的に大きな α' 晶(たとえば番号4や5)が形成されることを示している. この α' 晶は前項で紹介した種類の成長と異なり, 主剪断変形に沿って大きく成長合体した形態をしている. なお, Fig.6(c)において暗視野法で α' 晶と判定できた棒状 α' 晶の中で, かなり小さい α' 晶(番号1)の幅は約16 nmであった.

Fig.7 Identification of ε crystals by the dark field image. Double arrow points the same position.

次に, 単一の ε 晶しか観察されない場所ではいかなる機構によって α' 晶が形成されるのかを調べるために, Fig.6 (b)の枠で囲んだ領域についてさらに試料傾斜を行なって調べた結果を Fig.8 に示す. Fig.8(b)および(c)はそれぞれ(a)中において枠で囲んだ領域の拡大写真であり, Fig.6 中の ε 晶は Fig.8 で T_1 方向に沿って伸びている. Fig.8(a) 中において枠で囲んだ領域には, (c)のように α' 晶と同じ T_2 方向をもった線状の組織(たとえば印 D_1 や D_2)が見られるが, Fig.6(c)の如く暗視野法によって判定しても, これら線状組織が α' 晶ではないということは注目される. すなわち, これら線状組織の形成が α' 晶の形成過程において重要な役割を担っている可能性を示唆している.

ところで, Fig.8(c)では矢印Aの所からほぼ T_2 方向に沿って線状コントラストがあるが, この線状組織から, 印 F_2 で示したように $\{111\}_\gamma$ 積層欠陥(試料表面との交線は T_3 方向に平行)が誘起されている. $\{00 \cdot 1\}_\varepsilon \parallel \{111\}_\gamma$ の関係を考慮すると, この積層欠陥と ε 晶との交線方向(T_2 方向)は $\langle 110 \rangle_\gamma$ であることがわかる. また, Fig.8(b)においても同様な線状組織に連結した積層欠陥フリッジ(印 F_1)が見られる. なお, Fig.8(a)中, 符号Pで示した所の3つの α' 晶は T_3 方向に沿って並んで形成されてい

Fig.8 Initiation of secondary displacements by cross-slip with a stair-rod dislocation. Micrographs (b) and (c) are enlargements of the corresponding framed parts in (a), respectively.

る。それに対して、隣の ε 晶内で符号 Q の所に形成された α' 晶はその並びからはずれている。このことは、前項で見られたような 2 次剪断変形を与えるすべり系が外来的に活性化して交差領域が形成されたものではないことを意味する。すなわち、印 D_1 や D_2 で示された線状組織はステアロッド転位群であり、これらステアロッド転位を介した 2 次剪断変形の自的的形成によって、適当な 2 重剪断変形に相当する原子の変位が連携的に起これば α' 晶が形成されることを示している。

前述したように、主剪断変形による単位体積当りの剪断歪が γ 双晶の場合と比較して小さい ε 晶の場合では、 ε 晶同士の交差以外には主剪断変形の発達によって不連続な境界近傍に生ずる応力集中がかなり大きな時にのみ、その緩和機構として 2 次剪断変形の発生が起こりうる。したがって、そのような場所では、ステアロッド転位群もかなり密に分布しているはずである。たとえば、Fig.8(b)中の印 D で示した領域や、(c)中の印 G_1 や G_2 で示した領域で見られるステアロッド転位群は、(a)でわかるように既存の大きな α' 晶(番号 4 および 6)のすぐ近傍に生じている。また、さらに大きく成長した α' 晶の界面でも同様な組織の痕跡が頻よく認められる。Fig.9(a)および(b)は、それぞれ Fig.6 中の α' 晶(番号 4 および 5)について試料傾斜を行なって撮った拡大写真であるが、いずれの α' 晶界面(矢印 A および B)にも明らかにかなり高密度にステアロッド転位と同じ T_2 方向に沿った多数の線状組織が見られる。

IV. 考 察

以上の観察結果に基づいて、 ε 相を介した歪誘起 α' マルテンサイト晶の形成機構について考察を行う。

1. ε 晶形成への積層欠陥エネルギーの影響

積層欠陥エネルギー (SFE) の低い鉄基合金の変形で見

Fig.9 Transmission electron micrographs showing grown α' crystals (4 and 5 in Fig.6). Many rod-like microstructures (A and B in (a) and (b)) appear around α' crystals.

られる γ 双晶あるいは ε 晶と α' 晶核形成との関係を調べることは、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態機構を解明する上で非常に重要である。 γ 双晶および ε 晶のいずれが形成されるかは、SFE、変形温度あるいは変形量などに依存しており、従来より①SFEが低いほどまた変形温度が低いほど ε 晶の形成が有利⁽⁴⁾、② γ 双晶の形成には ε 晶の場合と比べて本質的にかなりの剪断歪が必要、と考えられている。しかし、 γ 双晶から ε 晶に変形モードが移行する遷移温度を正確に決定することは困難であり、実際にはしばしば数 10 K の範囲にわたって両者が共存しているのが観察されている⁽⁴⁾⁽¹⁹⁾。

ところで、著者らは既に、Fe-18.77 mass%Cr-9.59 mass%Ni 合金(合金 A とする)を 165 K で電顕内その場変形を行ない、 γ 双晶を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変

態について報告した⁽¹⁷⁾。なお、この合金 A では 77 K での変形で γ 双晶に代わって ε 晶が観察された。一方、本研究で用いた Fe-Cr-Ni 系合金(合金 B とする)では、243 K での変形で ε 晶の形成が観察された。このように同じ Fe-Cr-Ni 系合金でも組成が異なれば γ 双晶の方が ε 晶よりも約 80 K 程度低い温度でも形成しており、一見矛盾しているように思われるが、これは SFE の大きさの違いが関係していると思われる。そこで、SFE の大きさを上記 2 種類の合金について比較してみた。Brofman らはこの種の合金の SFE に対して Fe, Cr, Ni および C の影響について次の推定式⁽²⁰⁾を示している。

$$\text{SFE(at 293 K)} = 16.7 + 2.1 \times (\text{mass\% Ni}) - 0.9 \\ \times (\text{mass\% Cr}) + 26 \times (\text{mass\% C}) \\ (\text{mJ/m}^2)$$

今、この式を用いると合金 A および B の SFE の大きさは、それぞれ 21.5 および 19.9 mJ/m² となるが、その差は少ないが合金 B の方が SFE が低い。この差は、さらに以下の要因によって大きくなる可能性がある。

① SFE の温度依存性⁽²¹⁾、②炭化物の形成による平均組成からのずれによる効果、③上記の SFE 推定式で考慮されていない他の成分、たとえば Mn や Si などの効果、など。実際にはこれらの要因の相乗効果によって γ 双晶と ε 晶の遷移温度がかなり変化し、合金 B では比較的高い変形温度にもかかわらず ε 晶が形成したと考えられる。

2. $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態における原子移動

歪誘起 ε (hcp) $\rightarrow \alpha'$ (bcc) マルテンサイト変態における原子移動は、基本的には Venables が示唆したような機構⁽¹⁾で考えることができる。Fig.10 は、hcp $\rightarrow$ bcc マルテンサイト変態における最密面(ここでは 3 層を考えている)での原子移動を示している。なお、実線の円(A, B および C)は(0001) _{ε} 面内の最上層の原子列を表わしており、また点 P は中間層にある原子の中心位置を表わしている。ここで新たな剪断変形(Venables は $\{1100\}_{\varepsilon} \langle 1120 \rangle_{\varepsilon}$ すべりを考えている)を与えて原子 C を原子 B との最密関係を保ちながら破線の円 C' で表わした原子位置へわずかに移動させれば、 $\angle ABC (=60^\circ)$ が $\angle ABC' (=70^\circ 32')$ に広がり、幾何学的には bcc 構造の最密面になる。また、こ

Fig.10 The movement of atoms in $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation. Solid line circles A, B and C show atom positions of (00.1) of hcp, and dotted line circle C' that of (011) of bcc.

の過程と同時に一層上の位置 P にある原子は、自由エネルギー的には α' 晶が安定となる条件下では位置 P' (原子 A および C' に対して鞍部点に当たる)へ移動し、結果的に完全な bcc 構造が形成される。

なお、原子間距離は、各原子の配位数に強く依存しており、次のような関係⁽²²⁾がある。

$$D = D_0 - \alpha \cdot \ln(e/z)$$

ここで D_0 , α , e および z はそれぞれ結晶状態における最稠密方向の隣接原子間距離、原子の種類に依存する係数、荷電子数および配位数である。

したがって、hcp $\rightarrow$ bcc マルテンサイト変態においては配位数が 12 $\rightarrow$ 8 に変化するので、最稠密方向(たとえば Fig.10 中の AB や BC 方向)に沿ってわずかな収縮が生じ、これとは反対に A, B 原子列と C を含むこれと平行な原子列の距離は変態に伴って膨張することがわかる。

3. 多重すべり系 γ 粒内における歪誘起 ε 晶および α' 晶の形成

多重すべり系 γ 粒内における ε マルテンサイト晶の形成は、著者の一人が提案したステアロッド転位を介した交差すべりによる機構⁽²³⁾で説明されている。以下に Fig.11 に示したトンプソンの四面体を用いて γ 母相のすべり系と形成した ε 晶の性格との関係および α' 晶の形成過程を考えてみる。まず γ 母相の変形が進むとシュミット因子に応じて主すべり系(すべり面は γ)の ε 晶が形成される。この ε 晶は B γ なるバーガース・ベクトルの先行半転位をもつ積層欠陥が 2 層おきに重畳することによって形成される。そして多重すべり系 γ 粒であるので、さらに γ 母相の変形が進むと共役すべり系の ε 晶も容易に形成される。なお、その過程は次のように考えられる。

① 主すべり面(γ)での加工硬化とともに主すべり系の共面すべり転位(BD)が活性化し⁽²⁴⁾、次のような転位反応によってステアロッド転位($\alpha\gamma$)を介した交差すべりを起こす。

②このようにして、ひとたび長い積層欠陥が共役すべり面(α)に形成されると、これと交差する主すべり系拡張転位群の各先行半転位も順次、交差すべりを起こし、共役すべり系の ε 晶が形成される。なお、この様子は Fig.5(a)で顕著に見ることができる。

次に、Fig.10 で考えた hcp $\rightarrow$ bcc マルテンサイト変態における原子移動を生じさせる剪断変形に注目すると、 ε 晶の交差部に α' 晶が形成していることを考慮すれば γ 母相の $\{111\}_{\gamma} \langle 112 \rangle_{\gamma}$ 剪断変形が重要な役割を担っていると考えられる。これは、Fig.11 の共役すべり系の ε 晶を形成する先行半転位群 D α によって与えられうるものである。

以上のように、 ε 相を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態も 2 重剪断変形機構の範疇にはいることがわかる。

ただし、ここで問題となるのは、理想的な単結晶の単軸引張における転位反応からわかるように共面すべり転位(BD)からは、D α なるバーガース・ベクトルをもつ半転位は発生し得ないことである。しかし、実際には多結晶において多重すべり系の γ 粒内では周囲の γ 粒界による拘束⁽²⁵⁾など、また単結晶の場合にも種々の応力集中の他、変形に伴う巨視的応力の発生によって、主すべり系の DB なるバーガース・ベクトルをもつ共面すべり転位が活性化することが十分考えられる。したがって、この転位も次の

Fig.11 Combination of Burgers vectors necessary for formation of α' crystals.

ような反応によってステアロッド転位($\alpha\gamma$)を介して共役すべり面へ交差すべりを起こし ϵ 晶を形成する。

ゆえに、この ϵ 晶が既存の主すべり系 ϵ 晶に交差すると適当な2重剪断変形が構成されて α' 晶の形成に至る。このことは、Fig.1において必ずしもすべての ϵ 晶交差部に α' 晶が形成していないことでも支持される。

4. ϵ 晶の交差部に形成された α' 晶の成長

Fig.12は、 ϵ 晶の交差部から α' 晶が成長する過程を模式的に描いたものである。①Fig.12(a)では、P方向に伸びている主すべり系1次すべりの ϵ 晶(Pm)とS方向に伸びている共役すべり系1次すべりの ϵ 晶(Sm)とが交差している。しかし、前者に対して後者はバリエーション的に適当でないバーガース・ベクトルをもつ ϵ 晶であるので α' 晶は当然形成されない。② γ 母相の変形量が増加するにつれ前項で述べたように主すべり系の共面すべり転位も活性化し、数多くの拡張転位が生じる。この内、Fig.4(a')に見られるように、前述のステアロッド転位を介した交差すべりによって2重剪断変形を構成するのに適当なバリエーションのバーガース・ベクトルの先行半転位をもつ共役すべり系の ϵ 晶(Sc)がFig.12(b)のように局所的に形成していく。③このようにして形成した共役すべり系 ϵ 晶が主すべり系 ϵ 晶と交差した場合、その交差領域の体積が大きくなって総自由エネルギーを十分低くすれば、安定な α' 晶が核形成される。④この α' 晶はFig.12(c)のように、交差部が増せばそれに応じて成長し、 α' 晶は次第に界面エネルギー変化よりも体積自由エネルギー変化の方が大きくなるのでFig.12(d)のように γ 母相中へも成長していく。⑤ α' 晶は γ 母相とBainの関係を満足しつつ成長するので、 γ 母相からの拘束力が小さい方向、すなわち両相の格子定数の差が小さい主すべり面に垂直な方向へ成長していく。⑥この時、 α' 晶の界面では、順次主すべり面での転位ループの発生および2次剪断変形の追従が起こって成長を促進していく。ただし、Fig.12(d)のように α' 晶の一方の界面(図中では上界面)では、既存の ϵ 晶が抵抗となって2次剪断変形を発生しにくく成長を妨げるので、全体的には ϵ 晶の発達していない今一つ方向(図中では下方向)へと大きく伸びた形態になっていく。

ところで、安定な α' 晶が核形成されるためには、 ϵ 晶の交差領域がその変形温度で自由エネルギー的に α' 晶が安定となる臨界寸法以上に生じなければならない。なお、この臨界寸法については現在に至っても依然として確定されていないが、たとえばStaudhammerら⁽⁷⁾は304型ステンレス鋼の変形において2組の剪断変形組織の交差部に

Fig.12 Two sets of ϵ crystals intersect with each other (a). After that, nucleation (b) and growth (c) and (d) of an α' crystal occur by the aid of the stair-rod type cross-slip of the coplanar primary slip dislocations.

形成された5~7 nmの最小厚さをもつ針状 α' 晶を観察している。彼等はOlsonおよびCohen⁽²⁶⁾の自由エネルギー理論に基づいた推定値に相当していると述べている。なお、本研究ではFig.6中で観察された針状 α' 晶が最小のものであり、臨界寸法については約16 nm幅以下であることしか言えない。しかし、この臨界寸法の値は、剪断変形組織(γ 双晶、 ϵ 晶あるいはすべりによる部分転位群)の種類、試料成分あるいは変形条件などによっても異なるであろうし、また歪誘起核形成の場合では自発的核形成の場合と比べてさらに小さい α' 晶寸法となることが考えられ、今後の研究を待たねばならない。

次に、上述の機構に基づいて、多重すべり系 γ 粒で見られるFigs.3および4のような大きな単一 α' 晶の形成過程を考えると以下になる。Fig.13は ϵ 晶交差部に核形成した α' 晶の成長および合体を示した模式図である。ここでPおよびS方向に伸びる実線は、それぞれ主すべり系および共役すべり系の ϵ 晶を表わしている。

① γ 母相の変形量が増していくと、共役すべり系の ϵ 晶は、Fig.13(a)中の箇所Aで見られるように周囲の γ 粒との拘束関係によって局所的に応力集中が生じた所から形成したり、あるいは前述したように箇所Bで見られるような主すべり系の先行半転位が順次、ステアロッド転位を介した交差すべりを起こして形成したりする。そして、既存の主すべり系の ϵ 晶と共役すべり系の ϵ 晶とが α' 晶形成に適した2重剪断変形を与えるバリエーションの組み合わせであると、その交差部ではFig.13(a)のように α' 晶が核形成される。②これら α' 晶は、さらに γ 母相の変形量が増すにつれてFig.12で述べた理由から主すべり面に垂直な方向に成長していく。③なお、成長界面においてはしばしば変態歪を緩和させるために新しく ϵ 晶が形成することがあるが、この場合には α' 晶の成長は止まってしまう。しかし、これら ϵ 晶が再び既存の主すべり系 ϵ 晶と交差すればFig.13(b)のように新たに微細な α' 晶が形成される。また、既存の共役すべり系 ϵ 晶に新たに別の主すべり系 ϵ 晶が交差して(c)の矢印Cで示したようなバリエーションの異なる α' 晶が形成することもある。ただし、この α' 晶は、共役すべり系 ϵ 晶が主剪断変形を与えるので、共役すべり面に垂直な方向へ成長する。④近接して形成さ

れた α' 晶は、各々が成長していくと合体し、最終的には Fig.13(d)中の点線で示したように主すべり面に垂直な大きな単一状の α' 晶が形成される。ところで、 α' 晶内には

Fig.13 Growth of an α' crystal by coalescence (d) of small α' crystals which were formed successively by local $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ transformation (a)~(c).

しばしば層状の特異な内部組織が観察されることがあるが、その形成原因の一つとしては、近接して形成された α' 晶の成長および合体過程において接合した界面の痕跡であると考えられる。

5. 単一の ε 晶内における α' 晶の形成機構

Figs.6~9は単一の ε 晶内部で核形成された α' 晶を示している。このような α' 晶は単結晶の引張変形で形成される α' 晶⁽²⁷⁾と類似したものである。この場合についても α' 晶を形成するために、いかにして2重剪断変形が構成されるのかに注目しなければならない。ただし、単一すべり系 γ 粒内では外来的な2次剪断変形の形成はあまり期待できず、おもに主剪断変形の形成を起因とする局所的な2次剪断変形の自的形が起きていると考えられ、いわゆる応力集中による α' 晶形成⁽¹⁹⁾に属するものである。以下に、この場合における α' 晶形成過程を考えてみる。

Fig.14は隣接した ε 晶がその前方で粒界あるいは異相境界と衝突している場合における α' 晶の形成および成長過程を示した模式図である。①まず、前述のことから(a)のように ε 晶(ε_2)界面上の活動転位は他の γ 相中にステアロッド転位(番号1)を介した交差すべりを起こす。これによって、隣接する ε 晶(ε_1)に対して2次剪断変形が与えられる。②一度、交差すべりが起こると後続の活動転位も容易に交差すべりを起こす。その結果、 ε 晶(ε_1)との交差部では α' 晶が形成される。③このような過程は同一 ε 晶に沿って起こりやすく、成長とともに(a')で見られるような ε 晶に沿った α' 晶が形成される。なお、このような形態の α' 晶は Fig.6中では番号3で示した α' 晶に相当する。④一方、 γ 母相の変形量が増していくと、上述のようにして α' 晶が形成された ε 晶においても、その α' 晶が後続の活動転位に対して障害となり、その結果、(b)で見られるように隣接する ε 晶(ε_3 および ε_4)の各々に対して α' 晶が形成される。⑤これら形成された α' 晶はその後、成長していくが、かなり近接して形成しているために容易に

Fig.14 A partial dislocation running along ε_2 crystal makes stair-rod type cross-slip at part 1 near an obstacle, and hit a neighboring ε_1 crystal to form a thin α' crystal in (a). The α' crystal grows further by successive stair-rod type cross-slip from part 1 to 2 (a'). In (b), stair-rod cross-slip also occurs near a pre-existing α' crystal at part 1, and hit neighboring ε_3 crystal at part 2 to form a thin α' crystal at part 2. Growth of these adjacent α' crystallites make growth by both successive stair-rod cross-slip from neighboring ε plates and coalescence of adjacent α' crystals.

合体が起こり、(b')で見られるような大きな α' 晶が形成される。なお、このような形態の α' 晶は Fig.9 中において見られる。

ところで、主すべり面でのステアロッド転位を介した交差すべりによる 2 次剪断変形の発生原因としては、たとえば γ 粒界、 α' 晶界面あるいは介在物などや低積層欠陥エネルギーをもつ合金の変形において容易に主すべり面で形成される集積転位群⁽²⁸⁾などの障害物近傍に生ずる局所的な応力集中、あるいは主剪断変形に起因する結晶回転によって 2 次すべり系が活性化し、それらが既存の主剪断変形の界面に集積した箇所⁽¹⁹⁾に生ずる応力集中などに対する緩和機構であると考えられる。

緒言で述べたように、 ε 晶を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態には 3 つの素過程が考えられている。本研究の結果をそれらと対応させると以下になる。この場合には γ 母相の変形とともにまず ε 晶が形成される。変形量とともに α' 晶は応力集中の生じやすい場所、たとえば ε 晶の界面あるいは地の γ 相の粒界などで核形成される。すなわち、この過程は 3 つの素過程の内の $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態に相当する。さらに、このようにして形成された α' 晶は、Fig.1 で見られたように γ 相中へと成長する。このことは既存の素過程の内の二つめの素過程に対応する。しかし、本研究では、 γ 相中に直接形成している α' 晶は観察されず、三つめの素過程に対応するものは観察されなかった。しかし、既存の α' 晶が成長する際には α' 晶の境界では変態歪を緩和させるために Fig.13 で述べたように新しく ε 晶の形成が生ずることが考えられる。したがって、変態の途中の一部としては従来の $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態についての説に相当する現象は存在すると言える。

V. 結 論

加工変形により α' マルテンサイト晶および ε マルテンサイト晶が形成される Fe-Cr-Ni 系合金多結晶体の板状試片を、インストロン型引張試験機により 243 K で引張変形を与え、 ε 相を介した歪誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態について調べた結果、以下のような事柄が明らかになった。

歪誘起 α' 晶は 2 重剪断変形(主および 2 次剪断変形)機構で形成されるが、このうち 2 次剪断変形の発生の仕方により以下の如く 2 通りがある。

(1) ε 晶の交差部で α' 晶が形成される場合。

多重すべり系の γ 粒内では、変形量の増加とともに共面すべりの活性化によって主すべり面から共役すべり面へ、あるいは逆もまた同様に、ステアロッド転位を介した交差すべりが頻度良かつ局所的に生じ、 ε 晶同士の交差が近接して起こりやすい。この交差部ではそれら剪断変形の組み合わせが適当な 2 重剪断変形を構成し、かつ、その交差領域がある臨界寸法以上になると容易に α' 晶に変態する。この種類の α' 晶は主剪断変形面に垂直な方向への成長をするが、さらに近接した場所で成長すると合体が起こり内部に特徴的な層状組織をもち、 γ 母相中へ主剪断変形組織の $\{111\}_\gamma$ 面に垂直な方向に伸びた比較的大きな単一状の形態をもった α' 晶が形成される。

(2) 単一の ε 晶内部で α' 晶が形成される場合。

この種類の α' 晶は、大きな応力集中の起こりやすい、たとえば γ 粒界、 α' 晶界面あるいは介在物などの障害物や集積転位群などの近傍で主剪断変形を与える ε 晶を形成する活動転位がステアロッド転位を介した交差すべりを

起こして 2 次剪断変形の自的的形成による 2 重剪断変形が構成されて形成される。なお、このようにして形成された α' 晶は、形成時にはその長手方向が $\langle 110 \rangle_\gamma$ の棒状をなし、成長初期では $\{111\}_\gamma$ に沿った小板状の形態をもつ。さらに、 α' 晶が近接して形成された場合、その後の成長とともに合体して、主剪断変形組織に沿った比較的大きな単一状結晶の形態になる。

最後に、このような機構の詳細およびその妥当性に対する追証は、さらに今後の研究、特に電顕内その場実験法に待たねばならないが、 ε 相を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態も、先に報告⁽¹⁷⁾した γ 双晶を介した $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態と基本的には同一であると結論できる。

本研究に関し電子顕微鏡の操作に協力戴いた大阪大学超高電圧電子顕微鏡センター 吉田清和、小松正雄、坂田孝夫の各氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) J.A.Venables: Phil. Mag., 7(1962), 35.
- (2) R.Lagneborg: Acta Met., 12(1964), 823.
- (3) P.L.Mangonon, Jr. and G.Thomas: Met. Trans., 1(1970), 1577.
- (4) F.Lecroisey and A.Pineau: Met. Trans., 3(1972), 387.
- (5) G.B.Olson and M.Cohen: Met. Trans., 6A(1975), 791.
- (6) T.Suzuki, H.Kojima, K.Suzuki, T.Hashimoto and M.Ichihara: Acta Met., 25(1977), 1151.
- (7) K.P.Staudhammer, L.E.Murr and S.S.Hecker: Acta Met., 31(1983), 267.
- (8) B.Cina: Acta Met., 6(1958), 748.
- (9) P.M.Kelly: Acta Met., 13(1965), 635.
- (10) J.F.Breedis: Trans. AIME, 230(1964), 1583.
- (11) J.Dash and H.M.Otte: Acta Met., 11(1963), 1169.
- (12) A.J.Goldman, W.D.Robertson and D.A.Koss: Trans. AIME, 230(1964), 240.
- (13) 西山善次: マルテンサイト変態(基礎編), 丸善, (1971), 50.
- (14) K.Shimizu and Y.Tanaka: Trans. JIM, 19(1978), 685.
- (15) T.Suzuki, H.Kojima, K.Suzuki, T.Hashimoto, S.Koiike and M.Ichihara: Scripta Met., 10(1976), 353.
- (16) たとえば A.J.Bogers and W.G.Burgers: Acta Met., 12(1964), 255.
- (17) 片山哲也, 藤田広志: 日本金属学会誌, 52(1988), 8.
- (18) たとえば佐藤 進, 森 健, 藤田広志: 日本金属学会誌, 42(1978), 179.
- (19) 上田修三, 藤田広志: 日本金属学会誌, 41(1977), 1007.
- (20) P.J.Brofman and G.S.Ansell: Met. Trans., 9A(1978), 879.
- (21) たとえば F.Abrassart: Met. Trans., 4(1973), 2205.
- (22) H.Fujita: J. Electron Microscopy Tech., 3(1986), 45.
- (23) たとえば S.Ueda and H.Fujita: Trans. JIM, 18(1977), 169.
- (24) 高村仁一: 日本金属学会会報, 12(1973), 505.
- (25) R.von Mises: Z. Angew. Math. Mech., 8(1928), 161.
- (26) G.B.Olson and M.Cohen: Met. Trans., 7A(1976), 1905.
- (27) Y.Higo, F.Lecroisey and T.Mori: Acta Met., 22(1974), 313.
- (28) H.Mori and H.Fujita: J. Phys. Soc. Japan, 38(1975), 1342.