

技術論文

Fe-30mass%Niマルテンサイト合金の動的転位組織解析

In situ Dislocation Substructure Analysis of Fe-30mass%Ni Martensitic Alloy

米 村 光 治* 西 浦 智 博
Mitsuharu YONEMURA Tomohiro NISHIURA

抄 録

Fe-30mass%Ni レンズマルテンサイト合金の回復と相変態での転位挙動を観測するために、サブゼロ処理した合金を高温 X 線回折によりその場測定し、弾性異方性を考慮したラインプロファイル解析によって、昇温過程の転位密度と転位性質の変化を定量的に観測した。さらに TEM 観察と ECCI による転位組織の視覚化と EBSD 測定での格子歪み分布と対応付けた。その結果、回復過程のマルテンサイト相からオーステナイト相への逆変態で転位密度が受け継がれ、転位性質はらせん成分から刃状成分が主になる。また、逆変態では残留 γ 相周囲の局所格子歪みを駆動力として粒界移動する可能性がある。

Abstract

In order to observe the recovery and the phase transformation of the Fe-30mass%Ni lenticular martensitic alloy quantitatively, X-ray line profile analysis in consideration of elastic anisotropy was applied to the high temperature X-ray diffraction pattern of the sub-zero treated alloy, and observed the behavior of the dislocation density and character at the elevated temperature. It was collaborated with an observation of the dislocation substructure by TEM observation, the ECCI and the local lattice strain by EBSD pattern. Consequently, the dislocation density is inherited in the reverse transformation from α' phase to γ phase during recovery, and the dislocation character changed from screw to edge. Furthermore, the grain boundary might move by driving force of the local lattice strain around the residual γ phase in the reverse transformation.

1. 緒 言

鉄鋼材料の高機能化、高強度化は、構成元素、プロセスの最適化によるマイクロ組織制御で実現されてきた。マイクロ組織は、加工によって塑性変形し、結晶内部に点欠陥や転位、積層欠陥などの格子欠陥が蓄積され加工硬化する。高温で熱処理すると自由エネルギーを減少させるように、転位などの格子欠陥が減少する回復現象を生じる。また、工業的にも学術的にも重要な現象が相変態である。特にマルテンサイト変態は、鉄鋼材料のみならず金属材料の物性を支配する極めて重要な無拡散変態である。炭素鋼ではマルテンサイト変態に関する数多くの研究があるが、回復や相変態の素過程は、炭素の拡散や析出が重畳し簡単ではない。

一方、同じくマルテンサイト変態する無炭素の Fe-Ni 合金は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) 観察での結晶学的性質と転位密度の詳細な研究^{1,2)}があり、転位挙動の基礎的な検討には極めて都合が良い。

この転位組織を定量的かつ視覚的に理解できれば、回復や相変態挙動の解明のみならず新たなマイクロ組織制御、材料特性発現への展開を期待できる。

材料特性の発現機構を知るには、マイクロ組織の詳細な解析が必要であり、材料の高性能化、高機能化に応じて、基となる組織形成、変形素過程を観測、解析する手法の高度化も必要であるが、回復や相変態の担い手である転位組織の定量化には、やはり X 線が優れたプローブであり、これまで集合組織の変化を定量化する方法³⁾や蓄積歪みの結晶方位依存性を半値幅から見積もる方法⁴⁾が試みられている。最近では弾性論に基づいた X 線ラインプロファイル解析 (X-ray Line Profile Analysis : XLPA) 法⁵⁾により、転位組織の精緻な定量解析が可能となってきた。

一方で、金属中の転位組織は、TEM により視覚的に観察、評価されてきた。近年では、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) で、試料表面の転位などの格子歪みを後方散乱電子の強度変化のイメージとして観察す

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

る電子チャネリングコントラストイメージング (Electron Channeling Contrast Imaging: ECCI) 法も注目されている^{6,7)}。本手法は TEM に比べて観察視野が広く、バルク試料の転位組織の新たな観察手法として、鉄鋼材料の転位組織や合金の疲労組織の観察が試みられている⁸⁻¹¹⁾。

本研究では、Fe-Ni マルテンサイト合金の回復や相変態での転位挙動を平均的かつ定量的に動的観測するために、高温 X 線回折によるその場 (in situ) 測定を実施し、弾性異方性を考慮した XLPA 法で昇温過程の転位密度と転位性質の変化を解析した。さらに、TEM/SEM-ECCI 法で転位組織の視覚化と電子線後方散乱回折 (Electron Back Scatter Diffraction: EBSD) 測定による格子歪み分布解析を併用し、XLPA 法で観測された転位組織の妥当性を検証した。

2. 内 容

2.1 化学組成と試作プロセス

表 1 に供試材の化学組成を示す。Fe-Ni 合金は Ni 量によってマルテンサイト (α') 変態開始温度 (M_s 点) や α' 相の形態も大きく変わる^{1,2)}。本研究では、 α' 晶単体サイズが大きくなり、レンズ状となる Fe-30mass%Ni (M_s 点は室温以下) を試作した。その際、Si 脱酸により極低炭素とし、合金の成分分析により、P, S, N, O などの不純物元素の十分な濃度低下も確認した。

図 1 に供試材の製造プロセスの概略図を示す。真空溶解により作製した 30kg 丸型鋳塊を 1150℃×2h 保持後、1000℃以上の熱間鍛造で 45mm 角棒状とした。長手方向に 3 分割した角棒を 1150℃×2h 保持後、1000℃以上で 15mm まで熱間圧延し、約 700℃から水焼入れした。その後、1000℃×0.5h の溶体化熱処理 (Solution Treatment: ST) を実施し、水焼入れした。レンズマルテンサイト相は原子の連携運動で生じるため粒界を超えて成長せず、その大きさ

表 1 試作合金の分析値 (mass%)
Chemical compositions of Fe-30mass%Ni alloy

C	Si	Mn	P	S	Ni	N	Al	O	Fe
0.001	0.07	0.02	<0.001	0.001	30.06	0.0008	<0.001	0.012	Bal.

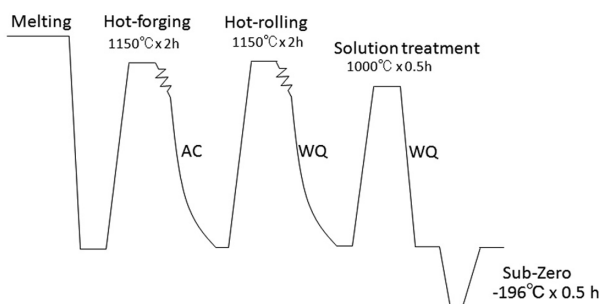


図 1 Fe-30mass%Ni 合金の試作プロセス
Manufacturing process of Fe-30mass%Ni alloy

は旧オーステナイト (γ) 粒径に依存する。ST 後の γ 粒径は約 0.1mm であり、粗大なレンズマルテンサイトの形成を期待できる。さらに完全マルテンサイト化のために、溶体化処理後に液体窒素中 (-196℃) に 0.5h 保持するサブゼロ (Sub-Zero: SZ) 処理を実施した。

この ST 材と SZ 材から X 線回折測定用と SEM/TEM 観察用の試料を採取した。ST 材は室温 X 線回折測定のみ実施した。X 線回折用試料は、室温測定用に 15mm×15mm、高温測定用に 5mm×5mm の板状試験片をエメリー紙にて各 1mm と 0.5mm まで減厚し、測定面を #2000 で研磨後、バフ研磨で鏡面とした。SEM 観察用試料は、バフ研磨鏡面後にナイタール腐食した。TEM/SEM-ECCI 同視野観察用の試料は、0.1mm 以下まで湿式機械研磨し、3mm 径のディスクに打ち抜き、過塩素酸+酢酸電解液ツイングジェット電解研磨により作製した。

2.2 測定

室温 X 線回折測定 (リガク製 ULTIMA-III) は、汎用的な集中法光学系で Cu 波長 (40kV, 40mA) を用いて長時間測定を実施した。一方、高温下の in situ 二次元 X 線回折 (2 Dimensional X-Ray Diffraction: 2DXRD) 測定¹²⁾ (リガク製 Smart Lab) では、温度上昇による熱膨張とマルテンサイト変態でも試料表面が変位するため、表面凹凸の影響が小さな平行ビーム光学系を採用した。X 線源は鉄基合金に対して、X 線侵入深さが比較的大きい Co 波長を使用した。X 線源から発生した発散 X 線 (40kV, 135mA) を放物面多層膜ミラーで擬平行化し、微小 X 線用ミラー (CBO- f) でポイント化後、入射スリットで、0.5mm×1mm に整形した。高温フォルダ内の試料に照射後、スポット状の Debye-Scherrer 環の変化を観測するため、ビーム径を絞り角度分解能を確保し、二次元検出器 (PILATUS100K) による θ - 2θ 走査で 40° ~ 130° の角度範囲を測定した。

二次元の X 線散乱が得られるようドーム型高温アタッチメント (Anton Paar DHS900) を採用し、試料室をロータリーポンプで 2 ~ 3 分間真空引き後、 N_2 ガスを 100ml/min で 2 ~ 3 分流した。これを 2 ~ 3 サイクル繰り返したのち、 N_2 雰囲気中で測定した。結晶配向を考慮して X 線を試料の圧延方向に対して垂直入射した。温度プロファイルは、30 ~ 900℃ の範囲で、昇温速度 100℃/min とし、主に 100℃ごとに各測定温度で 3 分保持後測定した。測定時間は約 7 分である。ここで、CBO- f は試料上で集光し、その後は発散するため、Si 単結晶の {220} 回折の半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) で 0.25 deg 程度である。これは、転位密度で $1 \times 10^{13}/m^2$ 程度となる。合金の FWHM は割りと広いが、高温下で結晶粒成長したときに FWHM が光学系の分解能を下回ると、つまり $10^{12}/m^2$ の転位密度評価は不可能である。

観測した各面指数の回折プロファイルは、Gauss 関数と

Lorentz 関数の簡単な和で示される *pseudo*-Voigt 関数によるフィッティングで $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線からの回折を分離した。また、 α' 相と γ 相を分離して、各相の $K\alpha_1$ 線の FWHM を抽出した。さらに、観測される回折強度は、装置関数と真のプロファイル関数の畳み込み (Convolution) であり、真のプロファイル関数を得るには、実験データから装置関数を Deconvolution する必要がある¹³⁾。この補正も *pseudo*-Voigt 関数を用いると、供試材と標準試料の FWHM から比較的簡単な数学で解ける。標準試料には、結晶性が良く粒径が $15\mu\text{m}$ 以下で細かく均一で、半値幅補正に最適な LaB₆ (NIST SRM 660b) を用いた。また、格子定数と相分率解析には、光学補正と厳密な回折強度式で結晶構造を最適化する Rietveld 法を適用した¹⁴⁾。

TEM 観察 (FEI 社製 Titan) は、300kV で STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) モードで実施した。SZ 材初期組織の SEM-ECCI (FEI 社製 Versa3D) は、加速電圧 5kV で挿入タイプの CBS (Concentric-Back-Scattered electron) 検出器を用い、WD (Working Distance) 9.0mm で観察した。また、STEM 像との同一視野観察のための SEM-ECCI (FEI 社製 Scios) は、加速電圧 20kV、WD 5.5mm で CBS 検出器で観察した。ECCI における転位コントラストは、Broch 波の Bragg 条件からのずれに起因するため結晶方位に敏感^{9,10)} であり、試料の数度の傾斜でコントラストが変化する¹⁵⁾。そのため、STEM 像の転位コントラストと比較して ECCI を評価した。

さらに、SEM-EBSD で結晶方位分布解析による α' 相と γ 相の存在箇所の特特定と TSL 社製 OIM で GROD (Grain Reference Orientation Deviation) 解析を実施した。GROD は粒内において基準点とした測定点の方位に対するその他の粒内の測定点との方位差で、粒内での格子歪み分布を示す。つまり、局所的な転位堆積や分布に関する情報が含まれ、マクロな平均値の X 線転位密度と比較検討した。

2.3 解析

塑性変形を加えた金属組織には転位の導入により格子歪みが生じ、転位配列により小傾角粒界、セル構造などが発達する。この転位やそれに伴うドメイン構造を X 線回折パターンで捉えると、回折指数に応じた特徴的な拡がり、形状が回折ピークに現れる。その形状解析である XLPA 法によって、転位や積層欠陥に関する情報を分離し数値化するために、Williamson-Hall 法、Warren-Averbach 法といった解析法が 1950 年代に考案された^{16,17)}。

近年、弾性論に基づいて格子歪みから転位密度や転位性質の定量解析が欧米を中心に理論展開されてきた。特に、“結晶方位に対し非等方的に生じる歪み”と“転位の持つ歪み場の大きさ”からラインプロファイルを解析する Ungár らの理論⁹⁾は、転位とラインプロファイルの関係を最も良く対応づけた。つまり、転位の Burger's vector は結晶系に

より、特定の結晶方位に強い格子歪みをもたらす。この弾性異方性に基づいた *modified* Williamson-Hall 法と *modified* Warren-Averbach 法を併用した XLPA 法により、様々な素材の転位密度、転位の歪み場の大きさ、そして刃状／らせん転位成分比の定量評価が可能となった。

modified Williams-Hall の式は、歪の項 ΔK^D として式 (1) で示される。

$$\Delta K = 0.9/D + (\pi M^2 b^2/2)^{1/2} \cdot \rho^{1/2} K \bar{C}^{1/2} + O(K^2 \bar{C}) \quad (1)$$

ここで、 M と O は転位間距離に基づく定数、 b は Burger's vector、 ρ は転位密度、 $\bar{C}$ は平均コントラスト因子である。また、*modified* Warren-Averbach の式は、 R_g を転位の相互作用距離として式 (2) で示される。

$$\ln A(L) = \ln A^s(L) - \rho \cdot \pi b^2/2 \cdot L^2 \cdot \ln(R_g/L) \cdot (K^2 \bar{C}) + Q(K^4 \bar{C}^2) \quad (2)$$

式 (1) と (2) に組み込まれた $\bar{C}$ は、弾性コンプライアンスから計算され、各面指数に弾性異方性を与える。したがって、高温 X 線回折のその場測定では XLPA で弾性定数の温度依存性を考慮する必要がある。

3. 結果と考察

3.1 ミクロ組織観察

図 2 (a) に SZ 材の SEM-ECCI を示す。本観察像には、ECCI に表面凹凸の情報が重畳しており、笹の葉状に成長した大きなレンズマルテンサイト組織と連鎖的に発生した小さなマルテンサイト晶 (雷光状組織) の起伏を確認できる。直線状の芯はミドリブ (midrib) と呼ばれ、完全双晶の領域であり、その平均幅は約 190nm と報告されてい

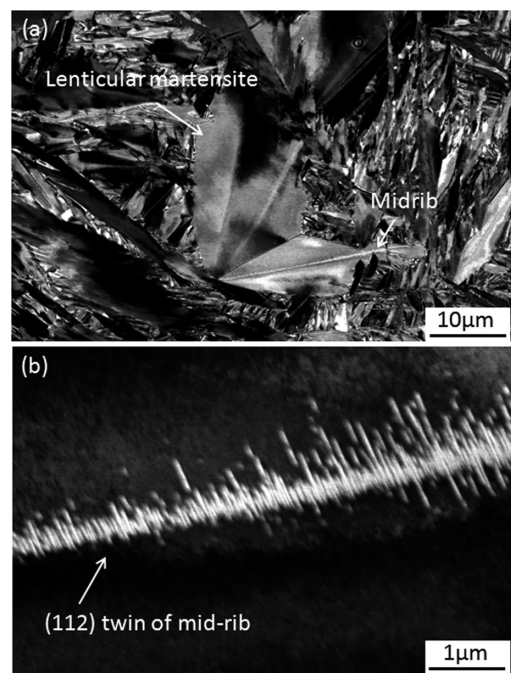


図2 Fe-30mass%Ni 合金 SZ 材のミクロ組織 (a) とミドリブの ECCI (b)
Microstructure of lenticular martensite (a) and ECCI of mid-rib (b) in the sub-zero treated Fe-30mass%Ni alloys

る¹⁸⁾。図2(b)のECCIで示すように、本SZ材でもミドリブの高密度な(112)双晶が明るい線状コントラストで明瞭に観察され、平均的な芯の幅も約200nmであり、期待したレンズマルテンサイトの転位組織を確認した。

3.2 in situ 二次元X線回折

図3にSZ材の昇温過程の特徴的なin situ 2DXRDパターンを抜粋して示す。横軸が回折角(2θ)であり、リング方向を β とする。室温(30℃)では α' 相の比較的ランダムなリング状の回折パターンと、図中矢印で示す残留 γ 相のスポット状の回折パターンが β 方向に複数観測された。つまり、本SZ材は完全なマルテンサイト変態には至っていない。続く昇温によって400℃で変化が現れ、残留 γ 相の回折スポットが輝度を増し β 方向へ拡がり、スポットが結合する。

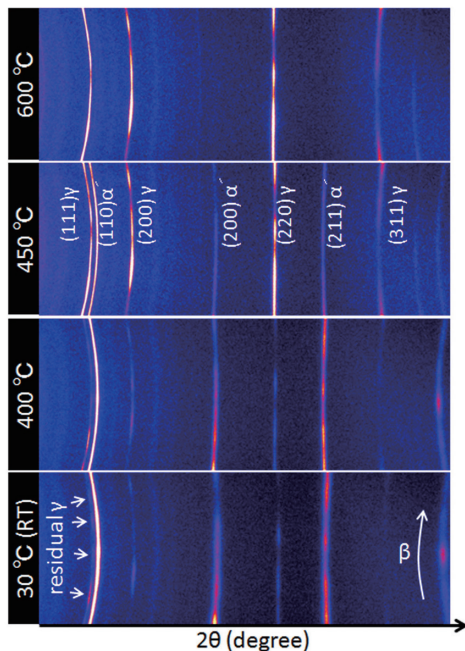


図3 Fe-30mass%Niのin situ 2DXRDパターンの変化
in situ 2DXRD patterns of Fe-30mass%Ni alloy at any temperature

Fe-Ni合金では、 α' 相から γ 相への変態の際に、 γ/α' 相境界は移動できず、 α' 晶中や γ/α' 相境界に新たな γ 相が核生成する報告¹⁹⁾があるが、この逆格子空間での挙動をふまえると、初期組織に残留 γ 相が広く分散していれば、それらを核として優先的に成長する可能性がある。600℃で γ 相の鮮明な回折リングへ変化すると、概ね α' 相は消滅し γ 単相となる。

図4に測定された二次元パターンを β 方向に積分しラインプロファイル(2θ - I)化した回折強度(I)の温度変化を示す。低温では α' 相が主に存在し、400℃付近での α' 相から γ 相への逆変態と熱膨張による回折ピークの低角側へのシフトも僅かに観測される。この昇温過程での動的な転位回復と相変態挙動を抽出するために、各温度での α' 相の{110}, {200}, {211}, {220}, そして γ 相の{111}, {200}, {220}, {311}の各4本の回折プロファイルにXLPA法を適用した。

3.3 熱膨張と相分率

まず、図5に格子定数の温度変化を示す。前述したように、熱膨張によって回折角度は変位し相変態を生じる。Fe-30mass%Ni合金は特別に規則格子をつくらないものの α' 相は純鉄と同じく立方晶である²⁰⁾。昇温により無拡散でbcc- α' 相からfcc- γ 相へのBain変形が生じ、結晶格子の変化で、格子定数は大きく変化する。 α' 相では概ね直線的に変化するが、変態初期の γ 相は凸型の格子定数変化を示した後、直線的に変化する。Fe-Cr合金では、熱膨張計で、 α 相から γ 相への変態初期にマルテンサイト変態による急激な膨張が観測されており、その後の拡散変態により収縮する報告²¹⁾もある。

Fe-30mass%Ni合金のマルテンサイト変態は、伝播速度が 10^3 m/s程度と急速なUmklapp型変態であり²²⁾、逆変態時の γ 相の比較的急な熱膨張も、均一歪みを伴う α' 相から γ 相への変態歪みの影響と推察する。各相の線膨張係数は、直線近似すると、 γ 相で 1.95×10^5 /K、そして α' 相で 1.40×10^5 /Kであり、Fe-30mass%Niの文献値²³⁾では γ 相で2.30

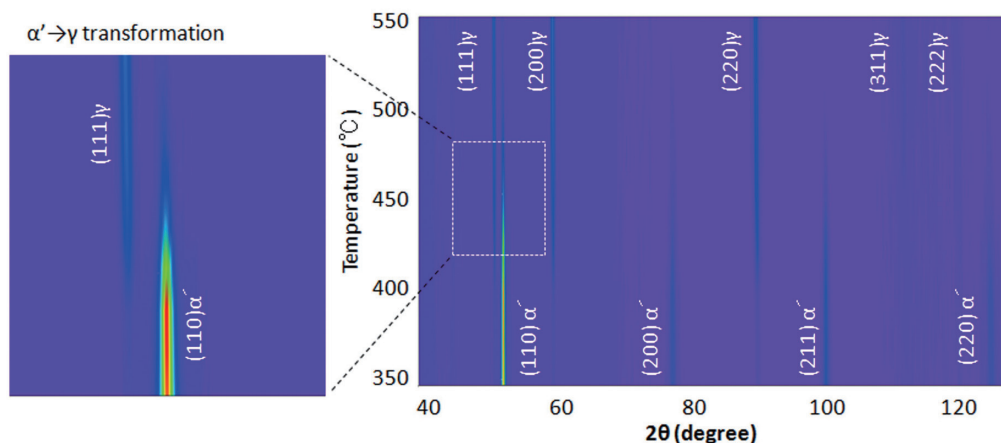


図4 Fe-30mass%Niの回折パターンの温度変化
Temperature dependency of X-ray diffraction intensity of Fe-30mass%Ni alloy

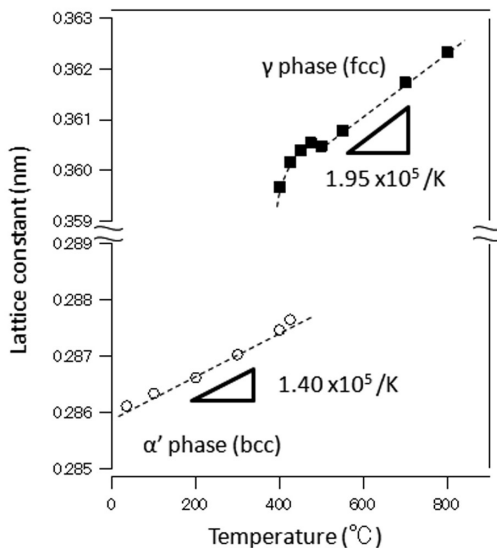


図5 格子定数の温度変化

Displacement of the lattice constant of α' and γ phases at elevated temperature

$\times 10^5/\text{K}$ と α' 相で $1.03 \times 10^5/\text{K}$ であり概ね等しい。

次に、相分率変化について熱平衡計算 (Termocalc ver.S, TTFE データベース) と解析結果を比較して図6に示す。熱平衡計算では、室温で α' 相と γ 相が各 50% であり、昇温すると 500°C で γ 相が 100% となる。一方、SZ 材には約 2% の残留 γ 相も存在するが、 α' 相が室温で約 98% であり、逆変態で γ 相が増加し、熱平衡状態へ遷移する。変態開始温度 (A_s) は熱平衡計算温度と概ね一致し約 400°C である。また変態終了温度 (A_f) は熱平衡温度より上昇し約 600°C である。

3.4 転位密度と転位性質

まず、数%の相分率解析のために、室温で長時間 X 線回折測定した ST 材と SZ 材の XLPA の結果を表2に示す。ST 材の母相 (γ 相) の転位密度は $2.2 \times 10^{13}/\text{m}^2$ であり、概ね格子歪み緩和 (回復) している。この回復後の熱平衡転位密度は X 線測定限界以上であった。一方、ST 材に約 2% 確認された α' 相の転位密度は大きく $6.8 \times 10^{14}/\text{m}^2$ であった。この α' 相の転位密度は試験片作製で生じた表面マルテンサイト²⁴⁾ の可能性がある。

次に、SZ 材のマルテンサイト変態による α' 相の転位密度は $6.2 \times 10^{14}/\text{m}^2$ であり、7.2 J/mol の弾性ひずみエネルギーに相当する。マルテンサイト変態の駆動力は約 10^3 J/mol と大きい。変態後は 9Cr 鋼のラスマルテンサイトと同程度の弾性ひずみエネルギーである²⁵⁾。また、図3に示した SZ 材に約 2% 存在する残留 γ 相の転位密度は $8.0 \times 10^{14}/\text{m}^2$ であった。TEM による Fe-30mass%Ni 合金の転位密度測定値²⁾ は、 α' 相で $0.6 \sim 1 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 、そして γ 相で $0.4 \sim 0.6 \times 10^{15}/\text{m}^2$ であり概ね一致した。変態後の SZ 材の α' 相はらせん転位を主とした高密度な転位組織を形成する。さらに、

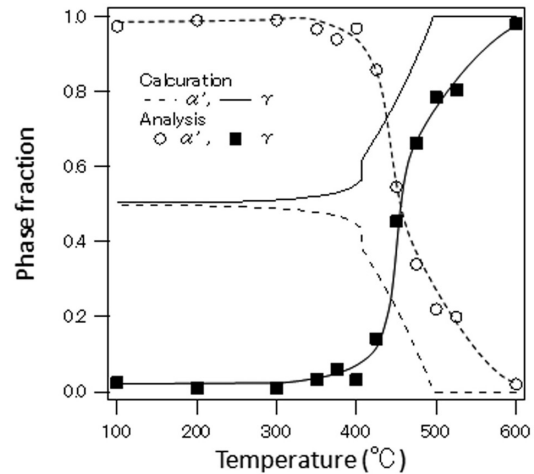


図6 相分率の温度依存性

Temperature dependency of measured and calculated fraction of α' and γ phases

表2 ST 材と SZ 材の転位密度 (室温)

Dislocation density of ST and SZ alloys at room temperature

Thermal treatment	ST		SZ	
Phase	α'	γ	α'	γ
Dislocation density (/m ²)	6.8×10^{14}	2.2×10^{13}	6.2×10^{14}	8.0×10^{14}
Rate of screw component (%)	0.92	0.55	0.92	0.59

ST 材の歪み緩和した γ 相に比べ SZ 材の残留 γ 相の転位密度は一桁大きく、マルテンサイト変態に伴う歪み緩和のための γ 相の塑性変形に起因すると推察する。

転位性質は ST 材と SZ 材ともに、 α' 相では、らせん成分が約 92% である一方、 γ 相では刃状成分が約 40% である特徴的な結果も得られた。ここで、らせん転位と刃状転位で Peierls ポテンシャルが異なる。刃状転位は、一つのすべり面 (111) にのみ原子変位分布を持つ planar 構造²⁶⁾ であり、相対的に小さい Peierls 応力で転位は移動しやすい。一方、らせん転位は、(011) 面上のすべりを仮定しても、すべり方向 [111] を共有する他の二つの等価な (101) 面と (110) 面上にも弾性場の影響により原子変位分布を持つ non-planar 構造²⁷⁾ であり、移動障壁が大きい。したがって、らせん転位は Peierls 応力が大きく、同程度の転位密度でも、らせん転位の割合増加で強度増大が期待できる。

次に高温 X 線 in situ 観測の XLPA の結果を図7に示す。in situ 観測では SZ 材で観測された残留 γ 相の回折強度は小さく、相変態温度の 400°C 以上で γ 相分率が増大し解析可能な回折強度が得られた。ここで、温度上昇で回折ピークはシフトし、熱振動パラメータ (B) が大きくなると、Debye-Waller 因子の影響で高角度側ほど回折強度が低下する²⁸⁾。一方、FWHM は、X 線回折強度式の半値幅パラメータで厳密に決定され、温度依存性は無い。したがって、高温 X 線回折での XLPA では、回折角度と前述した弾性コンプライアンスの温度補正が必要となる。

図7 (a) に示す昇温過程の転位密度変化より、400°C で転

位密度が大きく低下し、回復の過程で α' 相から γ 相への逆変態を生じる。この逆変態は α' 相中に存在する約 $2 \times$

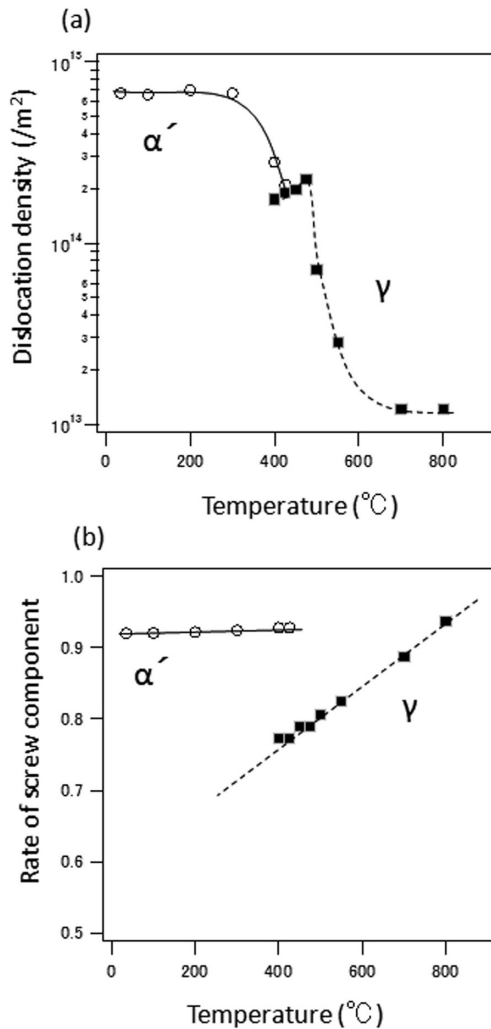


図7 転位密度と転位性質の動的変化
Dynamic change of dislocation density (a) and character (b) at elevated temperature

$10^{14}/m^2$ の高密度な転位を受け継いだ状態で γ 変態する。そして変態歪みの影響と考えられる γ 相の転位密度の遅滞後、転位回復が生じ、ST 材 γ 相の転位密度と同程度の $1.2 \times 10^{13}/m^2$ まで低下する。Fe-Ni-C 合金や Cu-Zn 合金の逆変態で相境界移動の際に、 α' 晶中から双晶転位が母相中に放出されるモデルが提唱され実験的にも検証されており^{29,30)} 同様な機構で α' 相から γ 相へ転位密度が受け継がれる可能性がある。

この逆変態で転位密度は受け継がれても、転位性質は全く異なる。この素過程で、図7(b)に示すように、転位性質は α' 相では温度上昇で 400°C までは大きな変化は無く、約 90% はらせん成分である。逆変態時の γ 相では刃状成分が比較的多く、約 75% のらせん成分から昇温過程で約 90% まで増加する。これは表2に示す SZ 材の転位性質に起因すると考えられる。つまり、初期の残留 γ 相の刃状成分は約 40% であるが、温度上昇に伴って連続的に減少し、回復する。これは、らせん転位より一桁小さな刃状転位の Peierls ポテンシャル²⁵⁾ による転位の大きな易動度によるものと推察する。また、転位密度の低下を伴うため、主に、刃状転位の上昇運動による双極子の合体、消滅が回復の律速過程である。

3.5 STEM と ECCI の同一視野観察

次に転位組織の識別のために、TEM 用の試料をまず ECCI で観察後、同一視野を TEM 観察した。図8にレンズマルテンサイト晶の中心部の STEM 像(a)と ECCI (b)を示す。Fe-Ni レンズマルテンサイト合金の詳細な TEM 観察では、中央部のミドリブは高密度の (112) 双晶で、ミドリブ周囲は (112) 双晶とらせん転位で構成され、 γ 相との界面近傍では転位が複雑に絡み合った組織となる¹⁸⁾。

図8に示す STEM 観察と ECCI の結果でも中央のミドリ

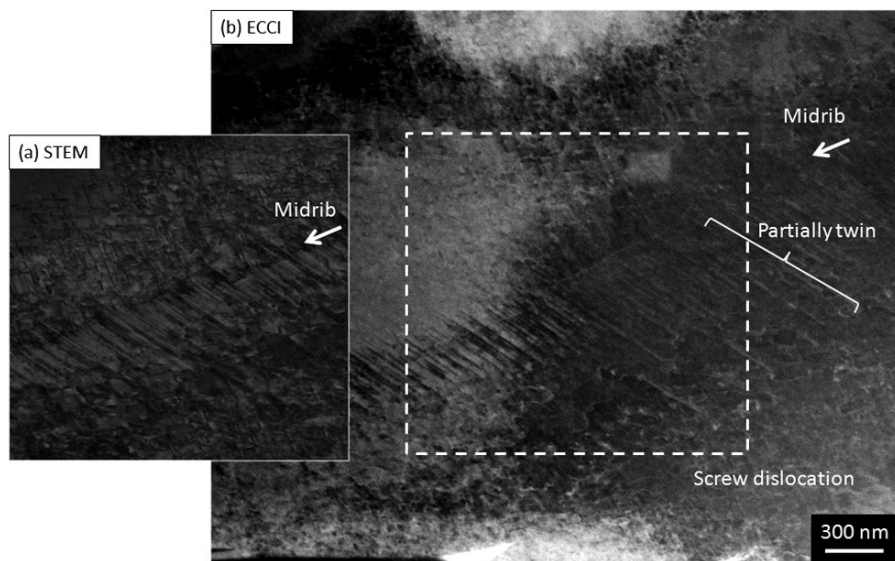


図8 レンズマルテンサイトの STEM 像 (a) と ECCI (b)
STEM image (a) and ECCI (b) of same lenticular martensite in the sub-zero treated Fe-30mass%Ni alloy

ブから 50° 程度傾斜した(112)双晶面, その周辺にらせん転位と考えられるコントラストが観察できる。ECCIの右側部分の暗いコントラスト領域がチャネリング条件を満足すると考えられ, STEM像と比較すると, 明るい線状コントラストが双晶面と転位であると推察する。この高密度ならせん転位が表2に示すSZ材 α' 相の転位密度と転位性質を反映すると考えられる。

また, STEM及びSEM観察において, 試料の傾斜が厳密に一致せず, 単純に観察像を比較できないが, ECCIによる欠陥観測の評価のために, STEM像とECCIを画像解析でノイズ除去し, 画像の急激な輝度変化箇所を抽出(二値化)し, 観察視野の総ピクセル数に対する双晶面と転位線コントラストの面積の割合を算出した。図5(a)のSTEM像がらせん転位と双晶面の情報を反映すると仮定し基準(18.5)とすると, 図5(b)のECCIは7割(13.8/18.5)程度の材料欠陥を観測している可能性がある。また本合金のミドリブの(112)双晶と周辺のらせん転位コントラストについて, ECCIはSTEM像と視覚的にも良く対応しており, TEMレベルで面欠陥を観察可能と考えられる。

3.6 残留 γ 相と格子歪み分布

最後にEBSDを用いて, 相マップによるSZ材の残留 γ 相の存在箇所の特特定とGRODによる格子歪み分布を解析した。図9(a)に示すように, 残留 γ 相は主に, α' 相界面に細かく分布しており, 連鎖的に発生した小さな α' 晶界面では, {111}の晶壁面と推察される三角形の形態も観察された。

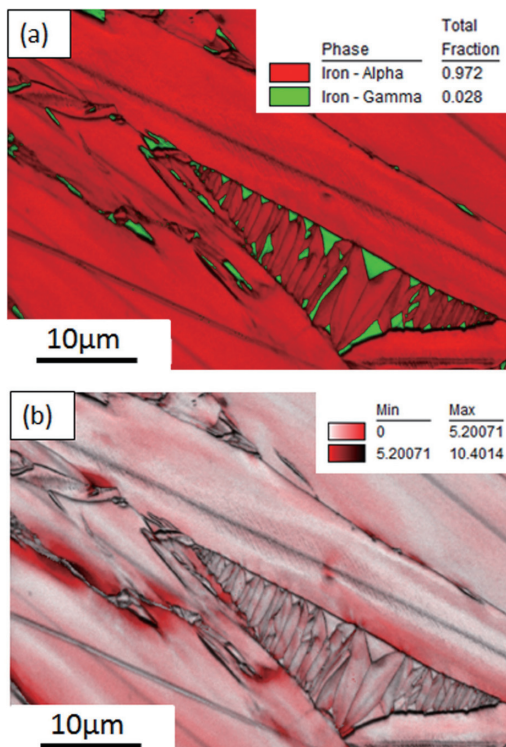


図9 SZ材のPhaseマップ(a)とGRODマップ(b)
Phase map (a) and GROD map (b) of the sub-zero treated Fe-30mass%Ni alloy

X線Rietveld法による相分率では, 残留 γ 相が約2%であったが, 相マップでも γ 相は約3%であり, 一視野であるが良好一致を示す。次に図9(b)に示すように, GRODによる格子歪み分布は, 大きなレンズマルテンサイト晶界面の残留 γ 相の周囲で大きな部分(図中赤色の濃い領域)が局所的に存在するものの, 大半は α' 相と γ 相で概ね一般的な格子歪みである。これは表2に示したように平均的にはSZ材の α' 相と γ 相のX線転位密度は約 $6 \sim 8 \times 10^{14}/\text{m}^2$ と同程度であり, 定性的にも対応する。また, 局所格子歪みが大きな領域は, 残留 γ 相周囲の α' 相に蓄積された塑性歪みの存在を示唆する。昇温過程での相変態では, この塑性歪みが粒界移動の駆動力となり残留 γ 相の成長を促進する可能性がある。これは, 図3で観察された残留 γ 相を核とした結晶粒の成長にも対応すると考えられる。

4. 結 言

in situ 2DXRDとSTEM/ECCIさらにはEBSDを併用してFe-30mass%Ni レンズマルテンサイトの転位組織観察を実施した。 α' 相と γ 相の転位密度をXLPA法で解析し, α' 相から γ 相への回復過程の相変態で転位密度が受け継がれ, 転位性質はらせん成分から刃状成分が主となる。また, 相変態は残留 γ 相の周囲の局所格子歪みを駆動力とした粒界移動による可能性がある。さらに, ECCIはSTEMの転位組織との対応が図れ, TEMレベルの欠陥観察が可能である。本手法は鉄鋼材料の転位組織解析に大きく貢献すると期待される。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり, 弊社へのインターンシップで研究に従事した九州大学大学院総合理工学府 滝沢里奈氏, また, TEM, SEM観察についてご助言, ご指導頂いた同総合理工学研究院 板倉賢准教授, 西田稔教授, また大学設備使用に際し, ご支援頂いた山崎重人研究員, 光原昌寿准教授, 中島英治教授に心よりお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Reed, R. P.: Acta Mat. 15, 1287 (1967)
- 2) Shibata, A. et al.: Mater. Sci. Eng. A438-440, 241 (2006)
- 3) Decker, B.F. et al.: Trans AIME. 188, 887 (1950)
- 4) 白岩俊男 ほか: 日本金属学会誌. 35, 20 (1971)
- 5) Ungár, T. et al.: Appl. Phys. Lett. 69, 3173 (1996)
- 6) 日本表面化学会編, ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡. 第4刷. 東京, 丸善(株), 2009
- 7) Trager-Cowan, C. et al.: Phys. Rev. B. 75, 085301-8 (2007)
- 8) Kaneko, Y. et al.: Mater. Sci. Eng. A 400-401, 413 (2005)
- 9) 橋本敏 ほか: 機能材料. 30 (7), 69 (2010)
- 10) 杉山昌章 ほか: 日本顕微鏡学会会報. 48 (3), 216 (2013)
- 11) Zaefferer, S. et al.: Acta Mater. 75, 20 (2014)

- 12) 米村光治：in-situ 測定／その場観察実例集. 第1版. 東京, 情報機構, 2013, p.98
- 13) Klug, H.P. et al.: X-ray Diffraction Procedure. 2nd Ed. John Wiley & Sons, 1902, p.291
- 14) Rietveld, H.M.: J.Appl.Crystallogr. 2, 65 (1969)
- 15) JEOL Application Data Sheet. SM-A-004-00. 日本電子(株), 東京
- 16) Williamson, G.K. et al.: Acta Metal. 1, 22 (1953)
- 17) Warren, B.E. et al.: J. Appl. Phys. 21, 595 (1950)
- 18) Shibata, A. et al.: Acta Mat. 57, 483 (2009)
- 19) Kessler, H. et al.: Arch. Eisenhütten-Wers. 38, 589 (1982)
- 20) 西山善治：マルテンサイト変態—基礎編—. 初版. 東京, 丸善(株), 1971, p.16
- 21) Lacoude, M. et al.: Compt. Rend. Group 7. 259, 1858 (1964)
- 22) 本間敏夫：日本金属学会誌. 21, 126 (1957)
- 23) Oomi, G. et al.: J. Phy. Soc. Jpn. 50, 2924 (1981)
- 24) 岡田実 ほか：Techn. Rep. Osaka Univ. 5, 169 (1955)
- 25) Kunieda, T. et al.: ISIJ Int. 45, 1907 (2005)
- 26) Vitek, V.: Philos. Mag. 84, 415 (2004)
- 27) Lung, C.: J. Mater. Sci. Technol. 11, 133 (1995)
- 28) 中井泉 ほか：X線構造解析の実際. 初版. 東京, 日本分析化学会, 2002, p.97
- 29) Kajiware, S. et al.: Phil. Mag. A. 48, 509 (1983)
- 30) Kajiware, S. et al.: Acta Metall. 30, 589 (1982)



米村光治 Mitsuharu YONEMURA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 ☎660-0891



西浦智博 Tomohiro NISHIURA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主任研究員 博士(工学)