高温顕微鏡による $\alpha+\beta$ 黄銅の加熱途中の相変化*

田尻秀男** 松原雅春** 片山皓嗣** 中田忠勇**

Hideo Tajiri, Masaharu Matsubara, Koshi Katayama and Tadao Nakada:
Fundamental Studies on the Homogenous Structure in $\alpha+\beta$ Brass; (II, Changes of Structure in $\alpha+\beta$ Brass at High Temperature Observed by High-Temperature Microscope)

Specimens of $\alpha+\beta$ brass of 59.98% Cu, of 3mm $\times$ 10mm $\times$ 10mm size cut out from an ingot of 30mm $\times$ 90mm $\times$ 180mm size and polished but not etched were studied under a high-temperature microscope, to examine continuously the changes in structure under elevated temperature, beginning at room temperature and rising to 780°C. The results obtained were as follows: (1) Unevenness appeared in the β -grains at 400~550°C, while the α -grains grew larger, the volume of α reaching the maximum at 550°C (2) α began to be absorbed by β in the vicinity of 600°C (3) At constant temperature, the larger was the absorption of α by β , the longer the holding time, and the absorption was the larger, the higher the temperature. (4) In the β -monophase range under high temperature, new β -grain boundaries were formed crossing the original boundaries, and while making vehement translocations, steadily went on stabilizing.

(Received March 1, 1961)

I. 緒 言

一般に熱間加工による組織変化は極めて複雑で、単に熱間加工後の組織から、加工途中の変化を推察することは不可能に近い。特に $\alpha+\beta$ 黄銅では、鑄塊(鑄造組織)自体が粗大な柱状晶を示す場合が多く、冷却途中において α 相は β 相から粒界反応(Grain Boundary Reaction)によつて規則的な板状に析出する⁽¹⁾。

このような鑄塊が、熱間加工の加熱途中で $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ の変態点を通過する際の連続的な相変化および、一定時間保持した場合の $\alpha:\beta$ の量的割合の変化などを起すことは、状態図から予測される。しかもこれらの変化は、高温変形(圧延)に先立つて、加熱炉内で起るものであり、高温変形途中及び加工後の組織変化を解明するためには、是非共この加熱途中の連続的な相変化を知る必要がある。この目的には高温顕微鏡装置を用いて観察するのが好ましい。しかし従来は 15% 以上の亜鉛を含む黄銅については、450°C 以上の加熱に際して亜鉛の蒸発が顕著であるために、完全な鏡面を保つことはできないとされていた。

著者らは種々実験の結果ようやく 0~780°C 間における高温組織の連続的な写真を撮ることに成功した。今回は特に粒界近傍における α 相の挙動および、高温 β 相の粒界移動の観察を報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

** 東邦金属工業株式会社

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表; $\alpha+\beta$ 黄銅の均一組織の基礎的研究(第 2 報)

(1) $\alpha+\beta$ 黄銅の均一組織の基礎的研究(第 3 報)に発表予定

用いた試料の化学的成分は Table 1 に示す通りである。これを 30 $\times$ 90 $\times$ 180mm の金型に鑄造し、Fig.1 に示す

Table 1 Chemical composition of specimen.

	Cu(%)	Pb(%)	Fe(%)	Sn(%)	Zn(%)
Specimen	59.98	Tr.	Tr.	none	Res.

Fig.1 Size of specimens.
(unit: mm)

ような寸法に切り出して、表面を研磨後、磷酸+エチルアルコール溶液中で電解研磨を行ない、腐食せずそのまま装置にセットした。

図中の中央部の溝は熱電対を挿入するためのものである。

装置としてはユニオン光学製の倒立型高温顕微鏡装置をそのまま用いた。通常装置は Fig.2 の略図で示すように、中央に観察孔を有する試料台(a)と、金属の真空中での蒸着を防止するシャッター(b)および、断熱板(c)からなり、各々石英板でできている。今回、黄銅の実験には特に蒸着を防止するために、試料台の孔に 0.5 mm 厚の石英板を置き、試料をこの石英板(d)に密着させてセットした。さらに Fig.3 に示すように、亜鉛の蒸気圧は 800°C 近辺で約 1 kg/cm² であることを考慮して、アルゴンガス封入圧力を 1.5 kg/cm² にした。

まず予備操作として、10⁻⁴mmHg までロータリーポンプで高温装置を真空に引き、次にアルゴンガス(99.99%)を導入して装置中の空気を置換した。この操作を 3 回繰返

した後、350°C まで 0.2L/min の流量でアルゴンガスを通じ、アルゴン気流中で加熱した。350°C に達した後は、パ

Photo. 5, 6 の 500°C での変化は (1) α 粒内に点蝕を生じてくること。 (2) さらに α の成長が進み極くゆつくりと

Table 2 Data of specimen [II].

- (1) Heating element. (a) Specimen holder.
(2) Specimen. (b) Shutter.
(3) Thermo-couple. (c) Shield plate.
(4) Body. (d) Silica plate.
(5) Furnace. (0.5 mm thick)

Fig. 2 Sketch of the furnace.

Fig. 3 Relationship between temperature and vapour-pressure of zinc.

ルブを閉じ 1.5 kg/cm² の圧力でガスを封入したまま、温度を上げて連続的に組織変化を観察したが、何等亜鉛蒸気にわずらわされることなく所期の目的を達した。予備実験の意味で試料 [I] は単に連続的に温度を変化させた時の相変化を調べた。試料 [II] は各温度に達した直後、5 min 後、さらに 10 min 後の各々三点で相変化を調べ、同一温度に保持した場合の時間的変化と相変化の関係を観察した。ここでは、試料 [I] は省略して試料 [II] について説明する。実験諸元を Table 2 に示す。

III. 組織変化

組織変化は試料 [II] について順に説明すると次の通りである (試料 [I] の写真は省略する)。以下の写真の倍率はすべて $\times 200$ である。

Photo. 1 の室温の組織と比較して **Photo. 2~4** の 450 °C での著しい変化は、(1) 変則的ではあるが中央上方の粒界反応による α 粒近傍の β 粒内に、明瞭な凸凹が生じていることと、さらに粒界から析出した規則的な平行な α 間の β に変化が見られないこと。(2) 中央粒界下方の α 粒が極く僅かであるが成長しているのがうかがえることである。ただし、規則的に析出した α 粒のような特定粒が大きく変化するほどの差は現われていない。

Photographing temperature. (°C)	Heating time. (min)	Change of structure.	Photo. No.
25			1
450	*22	Rugged parts grow in β -Grain	2
〃	5	Rugged parts grow violently	3
〃	5	No changes	4
500	*1	Pits appear in α -Grain.	5
〃	5	Pits grow gradually	
〃	5	The same as the above.	6
550	3		
〃	6	α -Grain become round a little	7
〃	4		8
600	1	Absorption from α to β starts partially	9
〃	5	As α -Grains become round, absorption is promoted	10
〃	5	The change of α is which is produced by grain boundary recaton.	11
650	2	Pits in α -grain decrease, and β -grain has few rugged parts	12
〃	5	The same as the above	13
〃	5	The same as the above.	14
720	3	Violent absorption of α	15
〃	5	Absorption of α is more violent, then its shape crumbles except the α produced by grain boundary reaction	16
〃	6	Almost α is absorbed into β	17.
780	2	Original boundary looks like in a line.	18
〃	5	Curved line occurred suddenly,	19
〃	4	zinc evaporates	20
〃	0	Width of curved line expand	20
750	4	Spot move while temperature drop. (At triple point of β boundary)	21
〃*	4	Movement of β -boundary at another point.	22 24

* For instance, 450°C, 22 min means that is took 22 min to heat the specimen from room temperature to 450°C, and 500°C, 1 min, means that the time required to heat it up from 450°C to 500°C was 1 min.

形状が変化してくることである。

Photo. 7, 8 の 550°C で α 粒は群小粒を統合して成長が終るように見える。特に粒界反応による α のない下方の α に変化が著しく、上部 β 内の凸凹は次第に滑らかになっていくように見える。

Photo. 9, 10, 11 の 600°C で $\alpha \rightarrow \beta$ への吸収が始まってくる。5 分より 10 分と次第に吸収量は増すが、中央上方の粒界反応による α の吸収はまだ始まっていない。矢印で示

した α が吸収される結果、時間と共に変化していく α に注目されたい。

Photo.1 25°C

× 200

Photo.2 450°C

× 200

Photo.3 450°C, 5min

× 200

Photo.4 450°C, 10min

× 200

Photo.5 500°C

× 200

Photo.6 500°C, 10min

× 200

Photo.7 550°C, 6min

× 200

Photo.8 550°C, 10min

× 200

Photo.9 600°C

× 200

Photo.10 600°C, 5min

× 200

Photo.15, 16, 17 の 720°C では、様相が一変して吸収が激しくなり、粒界上の α も粒界反応による α も相当吸収が進む。さらに 5 分後には僅かに α が残留する程度であつて殆んど β に吸収されている。中央粒界の極く一部に α が残留するのみとなつている。

Photo.18, 19, 20 の 780°C では、もはや完全に以前の相を想像できないくらい変化している。中央粒界は完全に 1 本の線と化し、 α の吸収過程を示す階段状の曲線が組織を複雑なものに見せているが、すべて単相である。さらに 5 分保持後に矢印で示す黒い線が試料中央を斜に横切るのが突然見えた (**Photo.19**)。これは写真から明らかな通りもとの粒界とは無関係に発生する。9 分後 (**Photo.20**) にはこの曲線は巾を拡げる。左方隅のインクを振りかけたような黒色放射線は、恐らく亜鉛の一部蒸発によるものであろう。そこで、やや温度を下げて **Photo.20** の矢印に示した新しい粒界に沿って、試料を動かし **Photo.21** を得た。

これから推察して高温 β の粒界であることが明らかとなつた。組織は非常に「シワ」が多く、もとの粒界と高温 β (新粒) の激しい粒界移動 (成長粗大化) との混合組織を示しており、新結晶の網状 (五角形粒界) 組織もすでに左上方隅部には形づくられつつある。さらに興味あるものとして **Photo.22** の ①, ②, ③ で示した粒界の三重点で、粒界移動が明瞭に観察できた。①' ~ ①''' と ②' ~ ②''' までの変化がそれで、大矢印の方向に移動したものである。すなわち上方結晶粒が ③ の粒界沿いに下方に成長する過程がよく観察できる。

α の吸収状況を模型的に示すと **Fig.4** の通りである。粒界から析出した平行な α 自体は温度の上昇と共に急激に吸収されていくが、粒界上の α も粒界から析出した平行な α のない部分も激しくやせ細っていく。したがって、高温での組織変化から考え得ることは、加熱温度と加熱時間が α の吸収量に大きい役割を果していることである。その内加熱温度の影響が特に著しいことが明らかとなつた。さらにまた「均一組織」を得るためには、粒界から析出した平行な α が半ば吸収されか

かつた温度範囲「II」域⁽²⁾すなわち均一組織を出現させる温度域を選ぶべきことも明らかとなつた。

IV. 結 論

$\alpha + \beta$ 黄銅の高温顕微鏡による組織の連続的变化を観察

Photo.12, 13, 14 の 650°C では粒界反応による α 以外は丸味を持つて形がくずれ出し吸収が早くなる。 α 内の点蝕も減じてくる。10 分保持で、多少粒界反応による α もくずれを見せてくる。

して次の結果を得た。

(1) 400°C 近辺から、粒界反応による α 粒間以外の β の

程吸収量もま動多い。

(4) 粒界反応によつて生じた平行な α は、一様に吸収さ

Photo.12 650°C $\times 200$ Photo.13 650°C, 5min $\times 200$ Photo.14 650°C, 10min $\times 200$
 $\nwarrow$ nodule

Photo.15 720°C $\times 200$ Photo.16 720°C, 5min $\times 200$ Photo.17 720°C, 11min $\times 200$

Photo.18 $\times 200$ Photo.19 $\times 200$
 780°C 780°C, 5min

Fig.4 Sketch of absorption from α to β at Grain boundary

* nodule = a parallel α deposited at grain boundary by grain boundary reaction.

Polishing Defect

Photo.20 780°C, 9min $\times 200$ Photo.21 780°C $\rightarrow$ 756°C $\times 200$

Photo.22 750°C, 4min $\times 200$

部分は凸凹を生じ、粒界から析出した平行な α 以外に生じた α 粒は成長して行き、550°C でその成長が最大となる。

(2) 粒界反応によつて生じた平行な α は、 β への吸収が遅れる傾向が認められる。

(3) α の β への吸収量は温度の変化に最も影響される。

さらに一定温度に保持した場合には、保持時間が長くなる事なく、平行な α の発生した粒界は最後まで残留する。

(5) 高温单相 β 領域で突然新 β 粒界が出現し、粒界移動を行ないながら次第に安定化する。

終りに本実験に当り、高温顕微鏡写真の撮影に関して、絶大な御協力をいただいた、ユニオン光学の中島文夫氏に対し厚く感謝する次第であります。