Ag-Zn 合金の可逆的色調変化

金子 寿輝* 前田 佳均* 峯村 哲郎*
生田 勲* 安藤 寿*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 10 (1987), pp. 911-915

Reversible Color-change in Ag-Zn Alloys

Toshiki Kaneko*, Yoshihito Maeda*, Tetsuroh Minemura*
Isao Ikuta* and Hisashi Andoh*

The color-change of splat cooled Ag-(40~60)at%Zn alloy foils were studied by using chromametry, spectral reflectivity measurements and X-ray diffractometry. When the foil is quenched from 623 K and annealed in 473 K, it shows pink and silver colors, respectively. They locate between 5YR and 5R on CIE(1931) chromaticity diagram. The X-ray diffraction patterns imply that the pink and silver colors correspond to the β' and ζ phases, respectively. At Ag-50 at%Zn, the color-change temperatures from pink to silver and from silver to pink are equal to 425 and 553 K, which correspond to the $\beta' \rightarrow \zeta$ and $\zeta \rightarrow \beta$ transition temperatures, respectively, and which show the composition dependence. The spectral reflectivity of pink color shows a characteristic absorption at the wavelength of 530 nm associated with the interband transition of electrons on the Fermi surface, whereas that of silver color shows no absorption. The color-change is determined by the difference of electronic structures of both phases.

(Received April 2, 1987)

Keywords: silver-zinc alloy, color change, spectral reflectivity, phase transition, electron structure, interband transition

I. 緒 言

金属の大きな特徴の1つとして特有の色調と光沢があり、古くから装飾材料として利用されてきた。たとえば Cu-Zn 系では Zn 量により、色調が銅赤色、黄金色、黄色、白色と顕著に変化する。このような合金の色調は結晶構造によって決まるバンド構造と電子の光吸収に起因する⁽¹⁾。したがって加熱、冷却のような熱処理過程によって結晶構造を制御すればその色調を可逆的に変化させることができると考えられる。峯村らは Cu-Al-Ni 合金⁽²⁾⁻⁽⁴⁾や Ag-Zn 合金⁽³⁾⁻⁽⁵⁾を適当な温度で熱処理して、2つの色調を可逆的に変化させ得ることを見出した。このような色調変化は溶湯急冷法により作製した合金箔⁽²⁾や、スパッタリング法で作製した合金薄膜⁽⁶⁾でも同様に観察された。しかし、色調変化の組成範囲や変化温度および結晶相との詳しい対応は不明である。本研究では、Ag-(40~60)at%Zn 合金の色調変化を、色彩色度および分光反射率測定と X 線回折法により定量的に把握することを目的とした。

II. 実験方法

Ag-50 at%Zn 組成付近は冷間圧延などの塑性加工が難しい。そこで、熔融状態から直接箔状に凝固成形する溶湯急冷法(Splat cooling method)により合金箔試料を作製した。Ag(純度 99.99%)と Zn(99.95% 以上)を Ag-(40~60)at%Zn 組成に調合した後、アルゴン雰囲気中で溶解した。溶湯を内径約 4 mm の不透明石英管に凝固させ棒状の母合金を作製した。合金箔の作製には単ロール型溶湯急冷装置を用いた。約 50 mm に切断した母合金を石英製ノズルに入れ、高周波誘導加熱により再溶解後、熔融状態の合金を高圧 Ar ガス(50~100 kPa)にて約 16.7 s^{-1} で回転する工具鋼(SKD-61)製ロール上にノズル先端スリット(幅 1 mm, 長さ 10 mm)から噴出して厚さ約 100 μm , 幅 10 mm の箔状に凝固成形した。この箔を 373~673 K の温度範囲で 600 s 間アルゴン雰囲気中で加熱後、水中または空気中に急冷してその色調変化及び結晶構造を調べた。合金箔の色調は色彩色度計(オリンパス光学, CR-100)

* (株)日立製作所日立研究所機能性薄膜研究センター(Thin Film Research Center, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi, Ibaraki)

を用いて測定し、国際照明委員会(CIE)の Y, x, y 表示系(JIS Z 8701)で表示した。

分光反射率は積分球(60 mm 径)付の自記分光光度計(日立, 330 型)により測定した。反射率は MgO 標準白板により補正し、測定は色調の変化を把握できるように可視から近赤外領域(200~1200 nm)で 4 nm/s の走査速度で行った。色彩色度と反射率は測定表面の粗さが大きく影響するため、面精度の良いロール接触側を測定し、再現性と精度を確保した。

合金箔の結晶構造の解析には Cu-K α (電圧: 40 kV, 電流: 100 mA) を線源とした X 線ディフラクトメータ法を用い、回折角(2 θ)走査速度が 0.1°/s の条件で測定した。

III. 実験結果

1. 色調変化

Ag-(40~60)at%Zn 組成範囲での熱処理による色調変化を調べた。すべての合金箔は作製時の色調は銀白色であった。Ag-(42~58)at%Zn 組成の合金箔では 623 K で 600 s 加熱後水中に急冷するとピンク色を示し、さらに 473 K で 600 s 加熱後空气中で冷却すると銀白色に戻った。こうした熱処理を繰り返すと、2つの色調間を可逆的に変化した。色彩科学では色調を明度(V), 彩度(C), 色相(H)で表し、これらは CIE 表色系 Y, x, y 値から求められる⁽⁷⁾。Fig.1 に明度 8 の CIE 色度座標系 x, y によるピンク色および銀白色の合金箔の色調表示を示す。銀白色の合金箔はいずれも C 光源に相当する x, y 値であって、明度がほぼ 8 の無彩色である。またピンク色の合金箔はすべての組成で明度はほぼ 8 であるが、 x, y 値は 5YR(Yellow-red)と 5R(Red)の間を変化する。Table 1 にそれぞれの組成の合金箔の Inter-Society Color Council (ISCC) と National Bureau of Standards(NBS)による正式な色名を示す。いずれもピンク(pink)に属し、色相は Ag-50 at% Zn 以下の低 Zn 組成では 5YR に、高 Zn 組成では

Fig.1 Color distribution of Ag-Zn foils in CIE (1931) chromaticity diagram. The C type light is used for standard light.

Table 1 List of color names identified by CIE (1963) chromametric measurement.

Ag-at%Zn	ISCC-NBS color name
42.6	Weak orange pink
44.3	Moderate orange pink
47.0	Moderate orange pink
50.0	Moderate pink
52.4	Pale pink
55.0	Pale pink
57.4	Pale pink

5R に近いことがわかった。

Fig.2 に Ag-50 at%Zn 合金箔の分光反射率の測定例を示す。800~1200 nm の近赤外波長ではいずれの色調の合金箔も反射率がほぼ一定で、ピンク色の反射率は銀白色よりも大きい。400~800 nm の可視光波長では、ピンク色が 520 nm 付近に反射率の急激な減少(吸収帯)が見られるが、銀白色では波長が短くなると単調に減少するため、500~600 nm の間で2つの反射率の大小関係が逆転する。すなわち、500 nm ではピンク色は銀白色よりも反射率が小さく、700 nm ではその逆になる。400 nm 以下の近紫外波長ではいずれの色調も波長が短くなると反射率は単調に 20% 以下に減少する。その他の組成でも同様の反射率挙動が観察された。この結果から近赤外と可視光波長で2つの色調は明らかに異なった分光反射率を示すことが分かった。特に色調は可視光波長の分光反射率によって決まるので、ピンク色は 520 nm 付近の吸収帯に起因していると考えられる。

Fig.3, 4 に波長 700 と 500 nm でのピンク色と銀白色の反射率の組成依存性を示す。いずれの波長でも銀白色の反射率は Zn 量の増加に伴って低くなる。一方、ピンク色の反射率は 500 nm では 52 at% 付近に極小があり、700 nm では 50 at% 付近に逆に極大を示す。したがって、両色調

Fig.2 Spectral reflectivities of Ag-50 at%Zn alloy foils showing pink and silver colors, respectively.

の反射率差は Ag-(46~51)at%Zn 範囲で 15% と大きく、それ以外の組成では 10% 以下と小さくなり、この反射率差の大小は見掛け上のピンク色の見掛けの濃淡に対応して

いる。

2. 色調変化温度

ピンク色の合金箔を 373~723 K の温度範囲で熱処理 (600 s 等温保持後、水中急冷) した後の分光反射率を測定し、色調変化の温度を測定した。

Fig.5 に Ag-50 at% Zn 合金箔の熱処理温度と波長 (a) 700 nm と (b) 500 nm での反射率変化を示す。ピンク色の反射率は 383 K までは変わらないが、それ以上の温度で薄ピンク色状態を経て 425 K で急激に変化 (700 nm では減少, 500 nm では増加) して銀白色の反射率になった。さらに高温の 553 K 附近で、ほとんど中間的な色調状態なしに銀白色からピンク色の反射率に戻った。したがってこの組

Fig.3 Reflectivity-change of both colors at the wavelength of 700 nm as a function of Zn content.

Fig.4 Reflectivity-change of both colors at the wavelength of 500 nm as a function of Zn content.

Fig.5 Reflectivity-change of the foil showing pink color with aging temperature.

Fig.6 Color-change temperatures of silver to pink and pink to silver as a function of Zn content.

成のピンク色から銀白色への色調変化温度は 425 K, その逆の温度は 553 K であることがわかった. 他の組成についても同様に測定し, 色調変化温度の組成依存性を調べた.

Fig. 6 に色調変化温度の組成依存性を示す. ピンク色から銀白色への変化温度 (以下 T_{ps}) は Ag-50 at% Zn で極大のピーク 425 K を示し, Zn 量の減少および増加によって T_{ps} は低下した. 一方, 銀白色からピンク色への変化温度 (以下 T_{sp}) は Zn 量の増加に伴い単調に高温になった. こうした T_{ps} と T_{sp} の組成依存性の違いは, それぞれの色調変化が異なった結晶間相変化によるものであることを示唆している.

3. 色調と相変化の関係

Fig. 7 に Ag-(a) 42.6, (b) 47.1, (c) 57.4 at% Zn 組成のピンク色の合金箔の X 線回折パターンを示す. 顕著なピンク色の Ag-47.1 at% Zn では CsCl 型規則構造の β' 単相であり, 薄ピンク色の Ag-42.6 at% Zn と Ag-57.4 at% Zn では, それぞれ $\alpha+\beta'$ と $\beta'+\gamma$ 混相であった. α 相は fcc 構造の Ag-Zn 固溶体で, γ 相は cubic 構造の Ag_5Zn_8 化合物である. また α , γ 単相の合金箔は銀白色を示し, 熱処理による色調の変化は見られなかった.

Fig. 8 にピンク色から熱処理 (473 K で 600 s 等温保持後, 空冷) して銀白色に戻した合金箔の X 線回折パターンを示す. Ag-47.1 at% Zn は六方晶構造の ζ 平衡相の単相であり, Ag-42.6 at% Zn と Ag-57.4 at% Zn は, それぞれ $\zeta+\alpha$ と $\zeta+\gamma$ の混相であった. 以上のことから, 色調変化温度 T_{sp} およびその組成依存性は $\zeta \rightarrow \beta$ 相変化温度に一致する⁽⁸⁾. この β 相が急冷されて規則 - 不規則変態⁽⁹⁾が起

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Ag-Zn alloy foils quenched from 623 K. (a) Ag-42.6 at% Zn, (b) Ag-47.1 at% Zn, (c) Ag-57.4 at% Zn.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Ag-Zn alloy foils annealed at 473 K. (a) Ag-42.6 at% Zn, (b) Ag-47.1 at% Zn, (c) Ag-57.4 at% Zn.

Fig. 9 Identified phases in Ag-(40~60) at% Zn alloy foils quenched from 623 K and annealed at 473 K.

り β' 相が生成しピンク色になる. したがって, 銀白色 $\rightarrow$ ピンク色の変化は $\zeta \rightarrow \beta$ および $\beta \rightarrow \beta'$ の 2 つの相変化によって起る. 一方, 色調変化温度 T_{ps} およびその組成依存性は, Matsuo⁽¹⁰⁾, Kitchingman⁽¹¹⁾ らによる $\beta' \rightarrow \zeta$ 相変化温度に一致している.

Fig. 9 に X 線回折で得られた Ag-(40~60) at% Zn の組成範囲の結晶相の結果をまとめた. 673 K から水中への急冷では Ag-(47~52) at% Zn で β' 単相となり, これより低 Zn 組成で $\alpha+\beta'$ 混相, 高 Zn 組成で $\beta'+\gamma$ 混相である. 473 K から空気中への冷却では Ag-(44~52) at% Zn 組成範囲で ζ 単相となり, これより低 Zn 組成で $\alpha+\zeta$ 混相, 高 Zn 組成で $\zeta+\gamma$ 混相である.

IV. 考 察

一般に金属, 合金の反射率は主に光学的プラズマ振動による自由電子の分散と電子のバンド間遷移による双極子分散によって決まる. 前者は金属光沢を, 後者は色調を与える. 多くの金属のプラズマ振動数は紫外域にあるので, ア

ルカリ金属や Ag, Al, Hg のようにプラズマ振動数より低振動数の可視域にバンド間遷移による固有振動数がなく、可視域での吸収が起こらなければ金属光沢だけで色調を示さない。しかし、Cu や Au では、固有振動が可視域の 600 と 500 nm で起こるため、反射率は可視域の短波域で低くなり補色である赤味がかった色調を示す⁽¹²⁾。このことから、 β' 相の色調は Fig.1 の分光反射率における 520 nm 付近の吸収帯に帰着できる。Amar⁽¹³⁾ らは β' 相のエネルギーバンドを計算し、この吸収帯は Fermi レベルから Σ_1 と T_1 へのバンド間遷移によることを示した。しかし、 ξ 相では可視域にこうした遷移による吸収帯がない、それは両相の Fermi 面とブリルアンゾーン(B.Z.)との関係が異なるためであると考えられる。Fermi 面が球であると仮定すると Ag-50 at%Zn 組成(電子濃度 $e/a = 1.5$) では ξ , β' 相の Fermi 半径はそれぞれ 0.225 と $0.224 \text{ \AA}^{-1}$ ではほぼ等しい⁽¹⁴⁾。bcc 構造の β' 相の B.Z. はゾーン中心(Γ)からの距離が $0.224 \text{ \AA}^{-1}$ の {110}面から構成され、Fermi 球は Ag-48 at%Zn($e/a = 1.48$)で第 1 B.Z. に内接する。したがって、これより高 Zn 組成では Fermi 球はゾーン境界で歪みネッキングしたり、第 2 B.Z. に部分的にはみ出す。そのため、第 1 B.Z. 境界近くの電子密度は非常に大きく、第 2 B.Z. では遷移電子の占有可能な状態密度も大きい。したがって、Fermi 面近傍の電子はバンドギャップ(E_g)を越えて容易に第 2 B.Z. にバンド間遷移(Interband transition)できるので、 E_g に相当した波長の光を選択的に吸収する。したがって、 E_g が可視域の短波長側のエネルギーであると、補色関係からピンク色の色調が強調される。一方、 ξ 相の分光反射では可視域に吸収がないが、これは次のように考えられる。六方晶の ξ 相では Γ からそれぞれ 0.220 と $0.227 \text{ \AA}^{-1}$ の位置にある第 1 B.Z. の {111} と {300}面が Fermi 面と可干渉である。したがって、Fermi 球は {300}面には内接しないので、第 1 B.Z. 内に収容され、ホールスペースも大きいと考えられる⁽¹⁴⁾。 ξ 相のエネルギーバンド構造は不明であるが、 ξ 相では第 1 B.Z. 内の Fermi 面から第 2 B.Z. への電子のバンド間遷移が起るには可視域のエネルギーでは不十分なため β' のように選択的な吸収が起らないと推察できる。また赤外域から紫外域の光の連続的な吸収(Fig.1 の反射率の減少)は、第 1 B.Z. 内でのバンド内遷移(Interband transition)によるものと考えられる。以上の考察から、

β' 相のように可視域でのバンド間遷移が優先的に起るような Fermi 球の大きさ(電子密度)と B.Z. の容積(格子定数)との関係をもつ結晶相が色調を示すと考えられる。

V. 結 言

Ag-Zn 合金のピンク色と銀白色の色調は、それぞれ β' と ξ 単相に対応する。また β' 相のピンク色は可視光域の 520 nm 付近にバンド間遷移による吸収に起因する。 ξ 相では β' 相とブリルアンゾーンと Fermi 面との関係が異なるためバンド間遷移による吸収がなく金属光沢(銀白色)しか示さない。銀白色からピンク色への変化温度は $\xi \rightarrow \beta$ 相変化温度、ピンク色から銀白色への変化温度は $\beta' \rightarrow \xi$ 相変化温度に一致する。 β' 相のような可視域でのバンド間遷移が優先的に起るような Fermi 球の大きさ(電子密度)と B.Z. の容積(格子定数)との関係をもつ結晶相が色調を示す。

本研究を行うに当たり有益な助言を賜った奈良女子大学理学部物理学教室 松尾欣枝助教授、日立研究所 諏訪正輝博士並びに杉田 愼博士に深甚なる謝意を表す。

文 献

- (1) M.F.Mott and H.Jones: *The Theory of the Property of Metals and Alloys*, Oxford University Press, London, (1936), 105.
- (2) T.Minemura, H.Andoh and I.Ikuta: *J.Mater. Sci.*, 22(1986), 932.
- (3) 峯村哲郎, 安藤 寿: 固体物理, 21(1986), 374.
- (4) 峯村哲郎, 安藤 寿: 日本金属学会会報, 25(1986), 704.
- (5) 峯村哲郎, 安藤 寿, 生田 勲: 日本金属学会講演概要, (1986・4月), 642.
- (6) T.Minemura, H.Andoh and I.Ikuta: *J.Mater. Sci.*, (to be published).
- (7) 色彩科学ハンドブック, (1980), 109.
- (8) M.Hansen, ed.: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, New York, (1958), 63.
- (9) H.McL.Clark, E.A.Merriman and C.M.Wayman: *Acta. Met.*, 17(1969), 719.
- (10) Y.Matsuo: *Trans. JIM*, 21(1980), 174.
- (11) W.J.Kitchingman: *Acta Met.*, 10(1962), 799.
- (12) 山口幸夫: 日本金属学会会報, 8(1969), 758.
- (13) H.Amar, K.H.Johnson and K.P.Wang: *Phys. Rev.*, 148(1966), 672.
- (14) S.Noguchi: *J.Phys.Soc.Japan*, 17(1962), 1844.