β' 単相 Cu-41.7 wt% Zn 合金の低温焼なましで 生成する α 相の形態[†]

多々 静 夫* 青 木 勝** 松 田 健 二***
上 谷 保 裕**** 池 野 進*****

Morphology of α Phase Transforming from β' Phase in Cu-41.7% Zn Alloys by Lower Temperature Annealing

by

Shizuo TADA*, Masaru AOKI**, Kenji MATSUDA***

Yasuhiro UETANI**** and Susumu IKENO*****

The accurate orientation of β' matrix was determined first by SEM-ECP, and then α phase which transformed from the β' matrix during lower temperature annealing was observed as an embossed form by a preferential deep etching method. The embossed α phase at (011) matrix plane could be divided into two groups in shape as triangles and bend bars. The center line of the triangular α phase was almost parallel to (200) band of SEM-ECP from β' matrix, and the sharp corner, at which the centerline was connected, had an angle about 70° . At (001) matrix plane, an embossed α phase also showed a triangular shape and a sharp corner of triangle, which connected with the center line, was embedded into β' matrix. From SEM-ECP, center line of triangular α phase at (001) matrix plane was parallel to (200) band of SEM-ECP too. At (111) matrix plane, it was clear that the α phase consisted of one pair of two α plates. Such a pair of α plates were frequently combined with other pairs and then the more complex form built up. Especially, at (001) matrix plane, a pyramid like shape which consisted of four pairs of α plates was observed.

Key words: Cu-Zn-alloy, Phase decomposition, β' phase, α plates, Annealing, Habit plane, SEM-ECP, Shape of α plates, Deep etching

1 緒 言

β' 単相の銅-亜鉛合金を比較的低温で焼なましすると、ベイナイト反応により α 相が分解、生成すると言われている^{1)~5)}。この α 相については、X 線回折^{1),6),7)}、電子線制限視野回折などによる優先方位の研究や分析透過電子顕微鏡による α 相の亜鉛濃度の測定^{8),9)}等のさまざまな研究がなされており、生成、成長機構が論じられてきた。

従来の研究を大別すると α 相がマルテンサイト類似の母相との方位関係を取ることから、その生成がせん断機構によるという立場と、生成初期から α 相の亜鉛濃度が低いことから、原子の拡散によるものとする立場がある^{3),9)}。また透過電子顕微鏡の観察により α 相と母相との界面にレジが観察され、レジの関与した拡散機構で α 相が成長するということが報告さ

れている。

以上のごとく、 α 相について推論が重ねられているが、最も基本的な特徴である α 相の形状については高温で棒状、低温で板状としか報告されていない^{3),6),10)}。生成初期の α 相の形状を詳細に観察することにより、 α 相の性質がより明確となり、 α 相の生成および成長過程を明らかにする基礎データが得られると思われる。

そこで、本研究では SEM-ECP (Scanning Electron Microscope-Electron Channeling Pattern) 法によりあらかじめ結晶方位を測定し、特定の方位を持つ β' 母相の結晶粒を選んで α 相の形状を調べた。また、 β' 母相を優先的に腐食させることにより、 α 相を浮き彫りとした試料を SEM 観察し、 α 相の立体像を確認しようと試みた結果について報告する。

† 原稿受理 平成 3 年 3 月 5 日 Received Mar. 5, 1991

* 正 会 員 富山大学工学部物質工学科 〒930 富山市五福, Dept. of Mat. Sic. & Eng., Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930

** 富山大学大学院 〒930 富山市五福, Graduate Student, Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930

*** 富山大学工学部物質工学科 〒930 富山市五福, Dept. of Mat. Sic. & Eng., Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930

**** 富山県立技術短期大学機械科 〒939-03 富山県射水郡小杉町黒河, Dept. of Eng., Toyama Pref. College of Tech., Imizu-gun, Toyama, 939-03

***** 富山大学地域共同研究センター 〒930 富山市五福, Center for Cooperative Res., Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930

2 実験方法

99.99 wt% の銅および 99.9 wt% 亜鉛インゴットを大気中で溶解し, 化学分析値で 41.7 wt% 亜鉛を含む黄銅ピレットを作製した. 得られたピレットを熱間押出しのままもしくは冷間圧延を経て 1.5 から 5 mm の間の種々の厚さを持つ板材とした. 板厚を変えたのは, 本合金の場合加工度が変わると再結晶後の結晶方位が特定方向に偏る傾向がみられたため, 所定の方位の結晶粒を観察面に出すためである. それぞれの板材を 830°C で 10 min の加熱保持後, 氷水中に急冷して β' 単相試料を得た. β' 単相試料をエメリー, バフ研磨後, 電解研磨を行って結晶粒内が鏡面状態となるようにして, さらに SEM-ECP 測定し, 各結晶粒の方位を決定した. その後 200°C で 300 min の焼なましをほどこした. 焼なまし試料をエッチング液 (アンモニア水:10% 過酸化水素水=2:1 または 5:1) を用いて腐食し, 生成した α 相を浮き彫りにして SEM 観察した.

用いた SEM は ABT 製 ECP-1 型であり, 加速電圧 30 kV で観察した.

Fig. 1. Optical micrographs of α phase. (a) (001) β' matrix, (b) (011) β' matrix and (c) (111) β' matrix.

3 実験結果および考察

Fig. 1 は本合金を β' 単相処理後に 200°C で 300 min の焼なましをほどこしたときの光学顕微鏡組織である. Fig. 1(a) は β' 母相の結晶粒の方位がほぼ (001) 面の時の組織であり, 線状に観察されるのが α 相であるが, 形状が直線的で母相となんらかの特定の方位関係を持っていることが推察される. Fig. 1(b) および (c) は結晶粒の方位が (011), (111) にそれぞれ近い時の組織であるが, いずれの組織においても α 相が直線的にみられる. しかし, それぞれの結晶方位において配列等の様相が異なるように観察され, α 相がどのような形状であるかがこれらの組織からだけでは不明と思われる. そこで, 各結晶方位を持つ結晶粒の α 相を浮き彫りにして立体的な形状を調べようと試みた.

Fig. 2(a) は α 相のみを浮き彫りにして観察したときの光学顕微鏡組織である. この時の SEM-ECP の解析から, この結晶粒は (011) 面が試料表面に出ていたが, SEM-ECP の (011) 極からは 2.5° 離れて

Fig. 2. Optical micrograph and SEM image of embossed α phase at (011) β' matrix. (a) optical micrograph and (b) SEM image.

いた。写真から明らかなように、 α 相は三角形^{*1}のようであり、三角形の中央に線が見られる。この線は SEM-ECP における (200) バンドとほぼ平行である。 α 相の正確な形状、母相との方位関係を求めるときには、分解能から SEM 組織が適切であるが、 α 相は厚さが薄いために厚さ方向から観察すると下地の母相が透き通って観察され、形状が明確に分らない (Fig. 2(c)) 参照)。

しかし、 α 相の中心にみられる線の方向を正確に求めるときには SEM 組織を用いて解析している。また三角形の頂点 (矢印) における稜線がなす角度はほぼ 70° であった。写真から分かるように 2 個の内側の α 相では上部が明るく下部が暗いのにに対し、右側の α 相では上部が暗く下部が明るい。光学顕微鏡の焦点位置を上下にずらして観察したところ、右側の α 相は屋根のように上に尖っていることが分かり、左側は逆に下に折れ曲がっていることが分った。同じような組織は Fig. 2(b) にも見られるが、この場合は三角形の α 相が、(a) と異なり、頂点と頂点を向い合わせにするのではなく、正反対側を向いている。その場合も中央の線を境としてどちらか一方が明るければもう一方が暗いという観察結果は変わらない。同じ結晶粒内で異なる形状の α 相が SEM で観察された例を、Fig. 3 に示す。 α 相は Fig. 3 では「く」の字形に見えている。Fig. 2(a), (b) で見られた中央線を境として明暗に分かれる現象は、 α 相の断面が「く」の字形をしているために生じたものであり、 α 相により明暗が逆転したのは「く」の字形の左側が試料表面に出た場合と、右側が出た場合を観察していると思われ、あたかも α 相を裏と表から観察したかのような結果となったためと思われる。これらの結果から、 α 相の (011) 面で観察される形状を模式化したのが Fig. 4 である。 α 相の正確な形状は腐食して浮き彫りにして行く過程で端が破損するためか明瞭ではないが、三角形の頂点のなす角度はほぼ 70° であり、2 枚の板が対になっている。この断面形状は観察する方向により「く」の字状に見

Fig. 3. SEM image of an embossed α phase in (011) β' matrix.

Fig. 4. Schematic illustration of an α phase in (011) β' matrix.

られることになる。Fig. 1(a) の光学顕微鏡組織はこの α 相を平面で切って観察していることになるが、 α 相の平面が母相の (011) 面に正確に平行ではないために三角形状には見えなく、いずれも「く」の字状に見られるものと考えられる。後ほど述べるが、詳細に観察すると「く」の字形とは若干異なる形状も見られるが、それらの形状については、 α 相同志の組合せを考える必要がある。ここで、決定方法の詳細は別報¹¹⁾に報告するが、 α 相の平面の母相に対する晶癖面は {5, 27, 29} である。Fig. 4 のような形状の α 相が、母相の異なる面においてどのように観察されるかを調べたのが Fig. 5 および Fig. 6 である。

SEM-ECP の (001) 極からわずかにずれた方位を持つ母相の結晶粒に生成した α 相を観察したのが、Fig. 5(a) である。Fig. 2(a) と同様にほぼ三角形状をしているが、この場合は一端が母相中に埋もれている。この場合も α 相の中心に直線が見られ、これと (200) バンドはほぼ平行であった。もし α 相の品へき面が {5, 27, 29} であれば、Fig. 5(a) の状態からその模式図に矢印で示した回転方向に 45° 傾けることにより、 α 相は「く」の字状に見えるはずであるが、本実験に用いた SEM の限界から 32° までしか傾けることができなかったため、その間の形状の変化を Fig. 5(a) の模式図の投影図 (d) と共に Fig. 5(e) および (f) に示す。Fig. 5(b) は (a) の α 相を 17° 傾けたときの組織であり、傾けることにより α 相は観察方向に対して立ち上がるような挙動を示し、模式図 (e) と同じような形状となっている。Fig. 5(c) は 32° 傾けたときの α 相を観察したものであり、 17° の時よりもさらに観察面に対して立ち上がった組織となっており、(f) の予想した模式図と良く似た形状を示すので、本研究に用い

*1 試料表面が (011) 面に近くないと、この三角形は非常に現れ難い。

Fig. 5. SEM image and schematic illustration of an embossed α phase in (001) β' matrix. (a), (b) and (c) are SEM image of 0°, 17° and 32° tilt, respectively, (d), (e) and (f) are schematic illustrations of 0°, 17° and 32° tilt, respectively.

た予想が適切であることを示唆している。

Fig. 6 は β' 母相が (111) 面に近いときの、浮き彫りにした α 相を観察した SEM 組織である。Fig. 6 (b) が α 相を浮き彫りにしたままで傾けずに SEM 観察した像であるが、2 枚の板が対になって組になっている様相がよく分かる。^{*2}

図中で、母相の (111) 面に見られる α 相の形状をそのまま模式図に描いて、写真の下に併記した。 α 相の中心に見られる直線を中心軸として回転するように SEM 中で試料を傾けたときの形状の変化を調べたのが Fig. 6 (a) であり、時計回りの方向を負とした時に -35° 傾けた時のものである。 β' 母相の (111) 面で観察する場合に α 相の母相に対する晶へき面が [5, 27, 29] とすると、この角度で α 相が最も平面的に観察されられると考えられるので、Fig. 2 (c) の α 相と類似した形状が見られると思われる。形状そのものは Fig. 2 (c) と異なり、3 角形状とはならないが、 α 相を透かして下地の β' 母相の凹凸が観察されることは同様であり、ここで観察している α 相がやはり非常に薄いことが分かる。Fig. 6 (c) は反時計回りに 20° (Fig. 6 (a) からは 55°) 回転したときの α 相の形状であり、併記した予想した模式図と同じように α 相の中央線を山の背として鋭角に盛り上がり、幅が狭くなるように変化している。Fig. 6 (d) は反時計回りに 40° (Fig. 6 (a) から 75°) 回転させたときの α 相の形状であり、Fig. 6 (c) で見られたような α 相の形状の変化がますます激しくなっていることが分かる。SEM の限界でできなかったが、さらに 15° (Fig. 6 (a) から 90°) 余分に傾けることができれば、 α 相の真横近くから観察

することになり、一本の棒のように観察されたはずである。

以上のごとく、 α 相の形状は 2 枚の板が対になったもので、 β' 母相との晶へき面を [5, 27, 29] とすると、 β' 母相の (001), (011) および (111) 面の結晶粒に見られる個々の浮き彫りとした形状が良く説明され得る。しかし、光学顕微鏡組織の Fig. 1 の (a), (b), (c) に見られる直線状の α 相は一本の棒もしくは「く」の字形に見られるものばかりではなく、何段階にわたって折れ曲がって見えるものもある。これは対になった α 相がさらに α 相同士で組になっているのではないかと考え、 α 相を浮き彫りにした組織を調べた。Fig. 2 (a) は β' 母相の (011) 面におけるその一例で α 相が頂点を接して組になっている例であった。Fig. 7 (a) および (b) に β' 母相の (001) と (111) 面における観察例を示すが、Fig. 7 (a) の β' 母相の (001) 面では、Fig. 5 (a) に見られた β' 母相に突き立ったように見られた α 相が三角形の稜線と稜線を接したような形状で組になっていることが分かる。Fig. 7 (b) の (111) 面での α 相では、より明瞭に分かり、2 個の α 相が明らかに 3 角形の頂点と稜線を共有して組合わさっている。このような組み合わせをさらに発展させて考えることにより、光学顕微鏡で何段階かに折れ曲

*2 ここで見られる α 相の形状は一端が燕の尾のように分かれており、Fig. 2 (a) および Fig. 5 の α 相の形状とその部分だけが異なる。(011) や (001) 面上では尖った先端の反対側が研磨時に破損した結果で 3 角形状に見られると考えると、 α 相の正確な形状を現していないことになる。しかしながら、本実験では (111) 面で見られる燕の尾のような部分が他の面方位では観察し難いので、 α 相の一部分に関する正確な情報を得て、形状を今後の研究によって明らかにしなければならない。

Fig. 6. SEM image and schematic illustration of an embossed α phase in (111) β' matrix. (a), (b) (c) and (d) are SEM images for -35° , 0° , 20° and 40° tilt respectively, (e), (f), (g) and (h) are schematic illustrations for -35° , 0° , 20° and 40° tilt respectively.

Fig. 7. SEM image of embossed α phase. (a), at (001) β' matrix and (b), at (111) β' matrix.

がったように見られる α 相も説明されるものと考えている。

α 相の三角形の頂点を共有する場合の一例を Fig. 8 に示す。 β' 母相の (001) 面の結晶粒を詳細に観察すると、Fig. 8(a) のように、 α 相があたかもピラミッドのような形状をしている場合がある。この場合は Fig. 3(a) に見られた α 相が逆方向に生成して三角形の頂点を試料表面に突き出しており、さらにそれが4個組になっているものと推察される。Fig. 8(a) の α 相の模式図を (b) および (c) に示したが、4枚組の α 相がそれぞれ外側に山形になっているのが (b) であり、内側に谷形に引っ込んでいるのが (c) である。 α 相の核生成が個々に生じ、成長する段階で隣接する α 相と接触するのか、共有する頂点から生成し始めるのかは分からないが、いったんピラミッドのごとき形状を作った後は、 α 相の成長は他の α 相に接触していない自由な方向の一端に優先的に集中して行われ、大きくなって行くであろう。ここで、 α 相の β' 母相に対する晶へき面が [5, 27, 29] であると仮定したのが、Fig. 8(b), (c) の模式図であるが、この図のように α 相がきっちりと接触してピラミッド形を作るとすると、(b) においては各 α 相の頂点を挟む角度が 67.8° となり、

Fig. 8. SEM image and schematic illustration of embossed α phase which appeared as a pyramid in form.

(a) SEM image, (b) and (c) are schematic illustrations of (a). It was assumed that the habit plane as (5, 27, 29) for (b) and (5, 27, 29) for (c), respectively.

(c)では 73.5° となる。Fig. 4の β' 母相の(011)面における模式図に示したように、 α 相の先端の角度は(011)面においては、ほぼ 70° と一定の値が測定されるようであり、角度が 5° 近くも異なる2種類の α 相が混在しているように思われない。 α 相が単独に存在する時と、Fig. 8(a)のごとくピラミッドを形成する時で α 相の基本的な形状が若干異なると考えると、一応説明可能であろうが、明瞭ではない。 α 相の先端の形状を決定するに違いない、核生成機構を今後の研究で明らかにする必要がある。

4 結 言

β' 母相の方位をSEM-ECP法で正確に決定した特定の結晶粒を選び、低温焼なましで生成した α 相の観察をおこない、以下のごとき結果を得た。

(1) β' 母相の(011)面で α 相を浮き彫りにして観察すると、ほぼ三角形および「く」の字形の α 相が見られた。

(2) β' 母相の(001)面で見られる母相に突き立ったような α 相は 32° 傾けることにより、観察方向に平行になるように直立し、 45° 傾けることにより垂直になることが明らかになった。

(3) β' 母相の(111)面では α 相が2枚の板の対で形成されていることが明瞭に分かり、ほぼ 90° の回転で最も幅が広く観察される状態から、一本の棒のごとく最も幅が狭く観察される状態になることが推察された。

(4) 対になっている α 相がさらに組合わさって複雑な形状を持つことが明らかとなった。

(5) β' 母相の(001)面では4枚の α 相が組み合ってピラミッド形状を取るような特異な形態が観察された。

(平成2年9月26日 日本金属学会1990年秋期(第107回)講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) R. D. Garwood, J. Inst. Metals, **83**, 64 (1954).
- 2) P. E. J. Flewitt and J. M. Towner, Acta Met., **14**, 1013 (1966).
- 3) P. E. J. Flewitt and J. M. Towner, J. Inst. Metals, **95**, 273 (1967).
- 4) E. Hornbogen and H. Warlimont, Acta Met., **15**, 943 (1967).
- 5) K. Takezawa and S. Sato, J. J. Inst. Metals, **35**, 469 (1971).
- 6) G. R. Srinivasan and N. T. Hepworth, Acta Met., **19**, 1121 (1971).
- 7) K. Chattopadhyay and H. I. Aaronson, Acta Met., **34**, 695 (1986).
- 8) G. W. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson and K. R. Kinsman, Scripta Met., **9**, 271 (1975).
- 9) P. Doig and P. E. J. Flewitt, Metal Sci., **17**, 601 (1983).
- 10) R. D. Garwood, "Physical Properties of Martensite and Bainite", p. 90 (1965) The Iron and Steel Institute, London.
- 11) 本誌, 投稿中