β' 銅-亜鉛合金において生成する α 相の 晶癖面の亜鉛濃度による変化[†]

池 野 進* 久 米 治** 吉 本 仁***
穴 田 博* 松 田 健 二* 上 谷 保 裕****

Change in Preferential Orientation of α Phase Transforming from β' Cu-Zn Alloys with Zinc Concentration

by

Susumu IKENO*, Osamu KUME**, Hitoshi YOSHIMOTO***,

Hiroshi ANADA*, Kenji MATSUDA* and Yasuhiro UETANI****

In order to clarify the effect of Zn concentration on the habit planes of α phase in the β' matrix, an embossing method and SEM-ECP observation were applied to Cu-39.6 mass%Zn alloy and Cu-43.2 mass%Zn alloy. In the both alloys, α phase, which always exists as a pair of plates, had a straight line at the center of the triangular α phase as one of the feature. For the relatively lower Zn content alloy (Cu-39.6 mass%Zn alloy), the habit plane of α phase in β' matrix was found near $\{3\ 17\ 18\}_m$ plane of the matrix. In this case, four kinds of crystallographically equivalent habit planes, $(3\ 17\ 18)$, $(3\ 18\ 17)$, $(\bar{3}\ 17\ 18)$ and $(\bar{3}\ 18\ 17)$ existed, and the values of these habit planes were almost equal to those of $\{5\ 27\ 29\}_m$ obtained for Cu-41.7 mass%Zn alloy. For the relatively higher Zn content alloy (Cu-43.2 mass%Zn alloy), the habit plane of α phase in β' matrix existed near $\{3\ 14\ 14\}_m$ plane of the matrix. Merely two kinds of crystallographically equivalent habit planes, $(3\ 14\ 14)$ and $(\bar{3}\ 14\ 14)$ were found in this alloy.

Key words: Cu-Zn alloy, Phase decomposition, β' phase, α plate, Annealing, Habit plane, SEM-ECP

1 緒 言

亜鉛濃度が 40 mass% 前後の銅-亜鉛合金において、焼なましによって β' 母相から α 相が生成する場合、母相との晶癖面については異なる何種類かが報告されている^{1)~4)}。これらの中で $\{2\ 11\ 12\}$ という晶癖面については、この値がせん断機構で生成するマルテンサイト変態の場合と類似していることから、 α 相もせん断機構で生成しているのではないかという推論がなされている。我々は β' 銅-亜鉛合金を比較的低温度で焼なましすると生成する板状 α 相は 2 枚の板が対になって存在しており^{5), 6)}、その板面が母相 β' のどの面に平行であるか（以下、晶癖面とする。）については、Cu-41.7 mass%Zn 合金では $\{5\ 27\ 29\}$ 面である事を報告⁵⁾している。非常に近いとはいいながら、Cu-41.7 mass%Zn 合金における α 相の母相との晶癖面が $\{2\ 11\ 12\}$ とは異なる事は α 相の生成機構を考える上で重要な事実と思われる。一方、過去に α 相の母相との晶癖面は、亜鉛濃度が 42.77 mass% から 44.87 mass% へと異なれば晶癖面も濃度と共に $\{1\ 2\ 3\}$ 近傍から $\{110\}$ へと接近、変化するという報告があり⁴⁾、亜鉛濃度の異なる合金において、母相

との晶癖面を決定する事は非常に重要であると思われる。

そこで本研究では、 α 相を β' 相から浮き彫りにするという方法と SEM-ECP (Scanning Electron Microscope-Electron Channeling Pattern) を利用して観察面の結晶方位を正確に測定する方法を組み合わせ、亜鉛濃度が 39.6 および 43.2 mass% と異なる合金における β' 母相との優先方位を求めて比較した結果について報告する。

2 実験方法

純度 99.9 mass% の電解銅と電解亜鉛インゴットを大気溶解して Cu-39.6 mass%Zn および Cu-43.2 mass%Zn 合金の 2 種類の試料を作製した。また、比較のために Cu-41.7 mass%Zn 合金も同時に作製した。得られた鋳塊を熱間圧延で 3 mm の厚さを持つ板材とした。板材を 1103 K で 0.6 ks 加熱保持後、氷水中に急冷して β' 単相試料を得た。 β' 単相試料はエメリー、パフ研磨後、電解エッチ法で結晶粒界を観察できるようにし、さらに結晶粒界を消さないように注意しながら電解研磨を行って結晶粒内が鏡面状態となるようにした。その状態で SEM-ECP 測定を行い、各結晶粒の方位を決定し

† 原稿受理 平成 7 年 10 月 20 日 Received Oct. 20, 1995

* 富山大学工学部物質工学科 〒930 富山市五福, Dept. of Mat. Sci. and 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

*** 富山大学大学院 (現在 藤エム・シー・アルミ) 〒930 富山市五福, Graduate Student, Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930

**** 正 会 員 富山県立大学総合研究所 〒939-03 富山県射水郡小杉町, Res. Inst. for Tech., Toyama Pref. Univ., Kosugi-machi, Toyama, 939

Fig. 1. Optical micrograph of an embossed pair of plates and SEM-ECP at (011) matrix plane of Cu-39.6mass%Zn alloy, annealed at 473K for 16ks. (a) Optical micrograph and (b) SEM-ECP.

た. その後 Cu-39.6 mass%Zn 合金では 473 K で 16 ks, Cu-43.2 mass%Zn 合金では 473 K で 600 ks の焼なましをほどこした. 用いた SEM は ABT 製 ECP-1 型と日本電子製 JSM-840A であり, それぞれ加速電圧 30 kV と 25 kV で観察した.

3 実験結果および考察

3・1 Cu-39.6 mass%Zn 合金

本研究で用いた α 相の晶癖面の決定法は, Cu-41.7 mass%Zn 合金においてすでに報告している⁵⁾, 母相から浮き彫りにした α 相の形状と SEM-ECP 法の組み合わせで決定する方法である. Fig. 1 (a) は Cu-39.6 mass%Zn 合金を 473 K で 16 ks 焼なまししたときの光学顕微鏡組織であり, 母相を優先的に腐食して α 相を観察している. Fig. 1 (b) の ECP から分かるように, 観察している結晶粒はほぼ (011) 面であり, 母相のこの方向から観察すると 2 枚の板が対になった様に観察される α 相が存在する. 2 枚の板と板との中央に母相からの ECP の (200) バンドと平行な中心線が見られ, α 相の先端は約 70.0° の角度を持っている. これらの特徴は Cu-41.7 mass%Zn 合金で見られた結果⁶⁾と非常に良く似ている. Fig. 2 (a) は母相の別の (011) 面 (Fig. 2 (b) 参照) を持つ結晶粒を観察した時に見られた, Fig. 1 (a) とは異なる形状の α 相の SEM 像であり, Fig. 1 (a) に見られる α 相を直角方向から観察した結果, 「く」の字形にみられる α 相の一例である. 「く」の字形に見られる α 相の母相との関係を模式的に Fig. 2 (c) に示すが, 2 本の板の断面はほぼ約 166.0° の角度を持って観察され, 同時に母相からの ECP の (011̄) バンドに対してそれぞれが約 7.0° の角度を持っている.

Fig. 2. SEM image, SEM-ECP and schematic illustration of α plates at (011) matrix plane of Cu-39.6mass%Zn alloy, annealed at 473K for 16ks. (a) SEM image, (b) SEM-ECP and (c) schematic illustration of (a).

Fig. 3 (a) の SEM 像は (b) の ECP から分かるように母相の (111) 面を持つ結晶粒を観察した結果である. 2 枚の板が対になった様相は Fig. 1 (a) と同様であるが, 先端の角度は約 59.8° と小さく観察され, 先端の稜線はいずれも母相からの ECP の (011̄) と (011̄) バンドにほぼ平行である. また, この場合の α 相の中心線は母相からの ECP の (112) バンドに平行である. 以上の結果も Cu-41.7 mass%Zn 合金における結果とほとんど同じである. この様に浮き彫りにした α 相を, 観察する結晶粒の面方位を変えて調べ, その立体的な形状を明らかにした上で, α 相の先端の稜線と中心線を同時に含む面の指数を求め, α 相の母相に対する晶癖面として決定するのである. しかしながら, 既に前報で述べたごとく, 以上の 2 方位から求めた結果には若干の測定誤差が避け難く, 得られた晶癖面の指数にある範囲が生ずる. これを補正するためには, 優先的な浮き彫り処理を行わず, α 相の形状から予測した断面の形状をできるだけ正確に求め, 同時に可能な限り α 相の近傍で ECP を取って測定する必要がある. 前報で報告したごとく⁵⁾, Cu-41.7 mass%Zn 合金においては, 母相の (001) 面を持つ結晶粒において観察すると α 相の断面が一本の棒

Fig. 3. SEM image of an embossed pair of α plates and SEM-ECP at (111) matrix plane of Cu-39.6mass%Zn alloy, annealed at 473K for 16ks. (a) SEM image and (b) SEM-ECP.

状に観察される。同時にこれらの棒は、方向は異なるが $\{011\}$ バンドから互いに 2.1° の角度差を持つ 2 種類に分けられる。このことから、 α 相の晶癖面は結晶学的に等価な 4 個の面 $\{5\ 27\ 29\}$ であると結論できた。

Fig. 4(a)は、Cu-39.6 mass% Zn 合金における母相の (001) 面を持つ結晶粒での α 相の断面を観察した SEM 像である。Fig. 4(b)の ECP 像から分かるように、この結晶粒が持つ面方位は (001) 極からわずか 0.6° 離れているに過ぎない。Fig. 4(c)の模式図から分かるように、 $(01\bar{1})$ バンドを挟んで傾きがわずかに異なる 2 本の α 相が対になって観察されている。ただし、本合金では α 相の双方の角度の差が平均約 3.0° と Cu-41.7 mass% Zn 合金とは若干異なっていた。これらの結果から前報で述べた手順に従い、晶癖面を計算した結果では $\{3\ 17\ 18\}$ という指数が得られ^{*1}、実際には、 $(3\ 17\ 18)$ と $(\bar{3}\ 17\ 18)$ および $(3\ 18\ 17)$ と $(\bar{3}\ 18\ 17)$ 面はそれぞれ対になっていると結論された。これらの値は Cu-41.7 mass% Zn 合金で得られた $\{5\ 27\ 29\}$ という指数に非常に近い値であった。

3・2 Cu-43.2 mass% Zn 合金

* 1 実際の計算結果からは、 $\{19\ 108\ 114\}$ となった。しかし、かなり高い指数であるので、低指数近似を行って得られた値であり、両面間の角度差は約 0.09° と非常に小さいので、晶癖面方位とした。なお、本実験において使用した SEM(JSM-840A)の ECP による方位測定精度は $\pm 0.2^\circ$ である。また、ステレオ投影図による晶癖面決定における精度は $\pm 0.25^\circ$ であるので、ここで得られた面指数は最大に見積って $\pm 0.5^\circ$ の誤差範囲を持つ。一方、Cu-41.7 mass% Zn 合金の $\{5\ 27\ 29\}$ と比較するために、指数の一つを 5 とすると、計算上は $\{5, 28.421\ 30\}$ となり、 $\{5\ 27\ 29\}$ に非常に近いことが分かるが、低指数近似した $\{5\ 28\ 30\}$ あるいは $\{5\ 29\ 30\}$ のいずれにおいても、 $\{3\ 17\ 18\}$ ほどの低指数近似はできない。

Fig. 4. SEM image, SEM-ECP and schematic illustration of α plates at (001) matrix plane of Cu-39.6mass%Zn alloy, annealed at 473K for 16ks. (a) SEM image, (b) SEM-ECP and (c) schematic illustration of (a).

亜鉛濃度が 43.2 mass % と高い合金では、 α 相の分解生成に長時間を要する事から、晶癖面を決定できる大きさに成長する時間が 473 K で約 600 ks 以上と長い。観察される α 相の形態は、Fig. 5(a)の浮き彫りにして観察した光学顕微鏡像に見られるごとく、2 枚の対になった α 相の様相は変わらず、2 枚の板と板との中央に母相の ECP の (200) バンドに平行な中心線が見られる事、 α 相の先端は約 70.0°C である事も類似している。ただし、低濃度合金では滑らかであった α 相の表面が、本成分の合金では傘の骨のように凸凹して見える。これは母相を優先的に腐食した際に α 相が若干腐食されたためであろうと考えているが、優先腐食した試料ではこのような凹凸が非常に顕著である事からあるいはほんのわずかに凹凸が存在しており、腐食処理で強調されているのかも知れない。そこで、母相を優先腐食せず、耐水エメリー紙とバフ研磨後に電解研磨で表面を清浄にした状態で α 相の断面を観察した。その結果、母相の (011) 面を持つ結晶粒で観察した Fig. 6(a), (b)の SEM 像に見られるように、このような凹凸は観察し難く、見かけ上滑らかなので滑らかな表面として処理して良いと思われる。写真から分かるように、いずれの α 相の断面も長さが短く、若干厚めに見られる。Fig. 6(d), (e)に図示したご

Fig. 5. Optical micrograph of an embossed pair of α plates and SEM-ECP at (011) matrix plane of Cu-43.2mass%Zn alloy, annealed at 473K for 600ks. (a) Optical micrograph and (b) SEM-ECP.

Fig. 6. SEM images, SEM-ECP and schematic illustrations of α plates at (011) matrix plane of Cu-43.2mass%Zn alloy, annealed at 473K for 600ks. (a), (b) SEM image, (c) SEM-ECP, (d) and (e) schematic illustrations of (a) and (b).

Fig. 7. Frequency of the angle between an α plate and (011) band of SEM-ECP at (011) matrix plane of Cu-43.2mass%Zn alloy, annealed at 473K for 600ks.

Fig. 8. SEM image, SEM-ECP and schematic illustration of an α plate at (001) matrix plane of Cu-43.2mass%Zn alloy, annealed at 473K for 600ks. (a) SEM image, (b) SEM-ECP and (c) schematic illustration of (a).

とく、2枚の α 相の各々が(011 $\bar{1}$)バンドとなす角度を見てみると、個々にそれらが異なっており、Cu-39.6 mass%Zn合金のように{011}バンドに対して同じ角

Fig. 9. Schematic illustration showing pairs of α plates for Cu-39.6mass%Zn, Cu-43.2mass%Zn and Cu-41.7mass%Zn alloys.

Fig. 10. Crystallographic orientations of habit planes in Cu-39.6mass%Zn (●), Cu-43.2mass%Zn (▲) and Cu-41.7mass%Zn (□) alloys.

度を持って存在していない。そこで個々の1枚の α 相と(01 $\bar{1}$)バンドとのなす角度を調べて分布を取ってFig. 7に示す。図から分かるように、(01 $\bar{1}$)バンドの左

Fig. 11. Stereographic summary of habit plane data in various Cu-Zn alloys obtained in this experiment and in the literatures. (a) Standard stereo-triangle and (b) enlargement of a square region in (a).

右にほぼ同じ角度8.5°で2カ所にピークが存在している。従って2枚の α 相がもつ開き角は平均して約163.0°と推定される。一方、Fig. 8(a)は(b)のECP像から分かるように、(001)極が2.0°程度写真中央からずれている時の組織であり、厚みが極端に変化する一本の α 相が観察されている。Fig. 8(c)に模式的に示したごとくこの α 相は母相からのECPの(1 $\bar{1}$ 0)バンドにほぼ平行((1 $\bar{1}$ 0)バンドにほぼ直角)である。

これらの結果を総集して考えた α 相の立体予想図をFig. 9に示す。亜鉛濃度によって α 相の形状は基本的には変わらないと考えているが、2枚の α 相の稜線については図に示したごとく、Cu-43.2 mass%Zn合金ではCu-41.7 mass%Zn合金の α 相を、[100]軸を回転軸として時計方向に約2.1°回転した関係となっている。一方、亜鉛濃度が低いCu-39.6 mass%Znでも同方向に約0.6°回転した関係となっているが、Cu-43.2 mass%Zn合金に比べ変化がかなり小さい。また、各亜鉛濃度の一对の α 相を(011)面で切断したときの断面の開き角も、亜鉛濃度の高いCu-43.2 mass%Znで

は他に比べて $2.5^{\circ} \sim 3.0^{\circ}$ 程度小さくなっている。従って、母相に対する晶癖面も異なるので、その結果を Fig. 10 のステレオ投影図上に示す。図から分かるごとく、亜鉛濃度の低い Cu-39.6 mass% Zn では $\{3\ 17\ 18\}$ および Cu-41.7 mass% Zn 合金では $\{5\ 27\ 29\}$ という非常に近い指数が得られ、同時に等価ではあるが指数の異なる 4 個の晶癖面が存在するのに対して、亜鉛濃度が高い Cu-43.2 mass% Zn 合金では、 $(3\ 14\ 14)$ および $(\bar{3}\ 14\ 14)$ の等価であるが指数の異なる 2 個の晶癖面が存在する事になる。

以上の結果より、Fig. 11 のステレオ三角形に示すごとく、42.77 から 44.87 mass% と亜鉛濃度により晶癖面が変化するという Srinivasan 等の報告は傾向としては正しいが、その変化量は彼らが提唱するほど大きくはない。また、本研究で得られた晶癖面の亜鉛濃度による変化は、Srinivasan 等の $[11\bar{1}]$ 晶帯近傍での変化と異なり、 $[\bar{1}3\ 13\ 10]$ 晶帯に接近して生じている。さらに本研究結果では他の 2 種の合金とは異なり Cu-43.2 mass% Zn 合金のみはステレオ投影図上で母相の $[011]$ 晶帯上に晶癖面が乗っているために、2 個しか晶癖面がないという現象が大きく異なる点である。従来、本系合金の α 相の晶癖面は $\{2\ 11\ 12\}$ や $\{1\ 2\ 3\}$ および $\{1\ 5\ 5\}$ と幾つか提唱されてきたが (Fig. 11 参照), それらの中で透過電子顕微鏡を用いて研究しているグループに $\{1\ 5\ 5\}$ と提唱する報告が見られるのは、本研究結果で Cu-43.2 mass% Zn と亜鉛濃度が高い合金に見られる晶癖面が観察されていた結果かもしれない。

従来の報告が正しいければ、亜鉛濃度により、晶癖面は $(1\ 2\ 3)$ より $(2\ 11\ 12)$ まで変化しており、それら角度差はステレオ投影図上で最大 12° に達することから、 α 相の生成がマルテンサイトのせん断機構のみによるという解釈は困難であると思われた。しかし、本結果からは α 相の生成過程が亜鉛濃度により変化しているかどうかを決定するのは困難である。なぜならば、亜鉛濃度により確実に母相との晶癖面が変化しているとはいえ、その変化量はステレオ投影図上で約 2.5° と小さく、生成機構を変えるほど有意な差異であるかどうか判断し兼ねるからである。現時点では Takezawa 等が提唱しているせん断機構と拡散過程の複合機構が、亜鉛濃度が

変化しても基本的な α 相の生成機構であると考えるのが妥当なように思われる。

5 結 言

亜鉛濃度の異なる β' 単相の Cu-Zn 合金から生成する α 相の形状を明らかにし、その形状の特徴を利用して α 相の β' 母相における晶癖面を決定した。得られた結果を要約すると以下のごとくである。

(1) Cu-39.6 mass% Zn および Cu-43.2 mass% Zn のいずれの合金においても α 相は 2 枚の板が対になった様相で生成し、その中心にみられる直線は β' 母相の ECP における $\{002\}$ バンドに平行である。Cu-39.6 mass% Zn 合金では、 β' 母相の $\{001\}$ 面を持つ結晶粒で観察すると、ECP の $\{011\}$ バンドを中心として互いに約 1.5° の傾きで分けられる 2 種類の α 相が存在する。一方、亜鉛濃度が 43.2 mass% と高い合金では、 $\{011\}$ バンドにはほぼ平行な 1 種類の α 相のみが観察された。

(2) Cu-39.6 mass% Zn 合金の α 相の β' 母相に対する晶癖面は $\{3\ 17\ 18\}$ と求められ、 $(3\ 17\ 18)$ と $(\bar{3}\ 17\ 18)$ および $(3\ 18\ 17)$ と $(\bar{3}\ 18\ 17)$ 面はそれぞれ対になっていると結論された。一方、Cu-43.2 mass% Zn 合金における晶癖面は $\{3\ 14\ 14\}$ であり、 $(3\ 14\ 14)$ と $(\bar{3}\ 14\ 14)$ 面が対になっているのみである事が分かった。

参 考 文 献

- 1) P. E. Flewitt and J. M. Towner, J. Inst. Metals, **95**, 273 (1967).
- 2) R. D. Garwood, J. Inst. Metals, **83**, 64 (1954).
- 3) R. D. Gardwood, "Physical Properties of Martensite and Bainite", p. 90 (1965) The Iron and Steel Institute.
- 4) G. R. Srinivasan and N. T. Hepworth, Acta Met., **19**, 1121 (1971).
- 5) 池野 進, 青木 勝, 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫, 材料, **41**, 11 (1992).
- 6) 多々静夫, 青木 勝, 松田健二, 上谷保裕, 池野 進, 材料, **41**, 189 (1992).
- 7) K. Takezawa and S. Sato, Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformation, p. 631 (1986) The Japan Institute of Metals.
- 8) R. D. Garwood, Met. Trans., **4**, 1375 (1973).