Cu-43.2mass%Zn 合金における特異な形状の α 相の晶癖面[†]

池 野 進* 久 米 治** 寺 山 清 志*
松 田 健 二* 上 谷 保 裕***

Habit Plane of α Phase with Characteristic Shape in Cu-43.2mass%Zn Alloy

by

Susumu IKENO*, Osamu KUME**, Kiyoshi TERAYAMA*,

Kenji MATSUDA* and Yasuhiro UETANI***

A habit plane of plate-like α phase with peculiar wavy shape in a Cu-43.2mass%Zn alloy was investigated by the observation of Scanning Electron Microscope (SEM) and measuring of SEM-Electron Channeling Pattern (SEM-ECP).

The results obtained are summarized as follows.

(1) α phase having a wavy shape cross-section was observed at low magnification. It became clear that the α phase has a "galvanized sheets" shape, with the use of observation technique of relief images of α phase by preferential etching of matrix.

(2) The preferential growth direction of the α phase is parallel to $\langle 5\ 5\ 6 \rangle$ matrix direction and the mean deviation angle between a plane of α phase and $\{0\ 1\ 1\}$ band of SEM-ECP at $\{0\ 0\ 1\}$ matrix plane was about 7 degrees. A habit plane obtained from the both relations is nearly $\{1\ 5\ 5\}$.

(3) When the α phase grows in the cross-sectional direction, the shape becomes round and it looked like a bar with smooth outline at low magnification. From the apparent feature of α phase, which differs from the real, the preferential growth direction and the habit plane of the bar nearly equal to $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ matrix direction and $\{1\ 1\ 2\}$ matrix plane, respectively.

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

1 緒 言

銅-亜鉛合金においてペイナイト反応で生成する α 相の晶癖面については、 $\{2\ 11\ 12\}$ ^{1),2)}、 $\{1\ 5\ 5\}$ ³⁾、 $\{1\ 2\ 3\}$ ²⁾、 $\{1\ 1\ 2\}$ ⁴⁾等の幾つもの値が過去に報告されており未だに確定されていない。我々は低温焼なましで生成する2枚の板が対になって存在する α 相に注目し、一連の研究を行った結果、晶癖面は亜鉛濃度により微妙に異なり、39.6mass%Zn 合金では $\{3\ 17\ 18\}$ ⁵⁾、41.7mass%Zn 合金では $\{5\ 27\ 29\}$ ⁶⁾であり、亜鉛濃度が高い Cu-43.2mass%Zn 合金では晶癖面が $\{5\ 28\ 28\}$ ⁵⁾となることを報告した。これらの晶癖面の値は若干異なるとはいえ殆ど同じ値を取っており、他の研究者達の報告の中に存在する $\{1\ 1\ 2\}$ とは大きく異なる。最も濃度の高い Cu-43.2mass%Zn 合金では詳細に観察すると板状 α 相と共に、複雑な形状の α 相が共存していた。それらの α 相は大きさが小さいために、 β' 母相から α 相を浮き彫りにして走査電子顕微鏡で観察しないと正確な形状が明らかにならない。これが従来、形状が複雑であることが見過ごされてきた原因であろう。これらの形状を光学顕微鏡で観察すると、輪郭は必ずしも鮮明とは言いが一本の棒状の様に観察されやすい。棒状として晶癖面を整理すると、整理に

よって $\{1\ 1\ 2\}$ 面が晶癖面として計算することが可能であり、従って過去に報告されている $\{1\ 1\ 2\}$ ⁴⁾ という晶癖面はあるいはこのタイプの α 相をきれいな板状と見誤って決定された可能性がある。

そこで本研究では、 α 相を β' 母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 43.2mass% の合金における特異な形状の α 相の β' 母相との優先方位を求めて、その晶癖面を検討した結果について報告する。

2 実験方法

純度 99.9mass% の電解銅と電解亜鉛インゴットを大気溶解して Cu-43.2mass%Zn 合金試料を作製した。得られたピレットを熱間および冷間圧延を経て 10mm から 5mm の間の厚さを持つ板材とした。厚さを変えたのは、所定の結晶方位を持つ結晶粒が出現し易い条件を選択するためである。それらの板材を 1103K で 0.6ks 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、バフ研磨後、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

[†] 原稿受理 平成8年6月3日 Received June 3, 1996

* 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 (現在 武内プレス工業㈱) 〒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., Imizu-gun, Toyama, 939-03

Fig. 1. Optical micrograph of α phase in Cu-43.2 mass%Zn alloy specimen annealed at 473K for 600ks. The arrow shows an α phase whose shape is different from the others.

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、その後 473K で 600ks の焼なましをほどこした。

用いた SEM は JSM-840A 型であり、加速電圧 25kV で観察すると同時に ECP パターンを得て検討した。また、高分解能観察は ABT 製 ECP-1 型 SEM を用いて行った。

3 実験結果および考察

本研究で用いた α 相の晶癖面の決定法は、Cu-41.7mass%Zn 合金においてすでに報告している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) は本合金を 473K で 600ks 焼なまししたときの光学顕微鏡組織であり、棒もしくは「く」の字のように見られる α 相が観察される。これらのほとんどはすでに報告した 2 枚の板が対になって存在している α 相であり、母相との晶癖面は $\{3\ 14\ 14\}$ ⁶⁾ である。写真中に矢印で示したものは、よく観察すると滑らかな一本の棒ではなく、郭にギザギザが見られている。これが今回対象としたタイプの α 相である。Fig. 2(b) は β' 母相を優先腐食して α 相の輪郭を明瞭にし、SEM で観察した結果である。この場合は Fig. 2(a) の ECP パターンから分かるように、母相の (111) 面を観察している。光学顕微鏡で輪郭がギザギザに見られた α 相を拡大してみると明らかに何段にも折れ曲がったように見られている。同じ結晶粒中で異なる形状に見られる例が Fig. 2(c) であり、母相から浮き彫りにして立体像で見ると波状に何段にも折れ曲がったように観察されている。Fig. 2(b) と (c) に見られる α 相は異なる方向から観察した同種のものと推察される。また、この α 相の溝と母相の $\{011\}$ バンドとの角度差を測定した結果が、Fig. 3 であり、測定数が最も多いのは角度差がゼロの母相からの ECP の $\{011\}$ バンドと溝が平行な角度である。しかし測定値にばらつきが大きく、 $\{011\}$ バンドとのなす角度がほぼ 5° 程度の範囲で分布していた。今、波状に見られる α 相の溝方向が α 相の優先成長方向であると仮定して、溝の方向を

Fig. 2. SEM-ECP and SEM images of embossed α phase at (111) plane of β' matrix. (a) SEM-ECP, (b) and (c) SEM images.

Fig. 3. Frequency of the angle between the groove line of α phase and (011) band of SEM-ECP at (111) plane of β' matrix.

立体的に決定するために母相の (001) 面から観察した。Fig. 4(a) は ECP パターンで (001) 面に近い中心から約 2° 程度ずれている。Fig. 4(b) は α 相を優先腐食して浮き彫りにしている像であり、これらの写真から溝の方向と ECP パターンの $\{011\}$ バンドとの角度差を測定した。図中の A で示した α 相の溝の方向と $\{011\}$ バンドとの角度差は Fig. 5 の左側の部分であり、他の多くのこれに類した α 相の方向を測定した結果と合わせるとほぼ -5° 近辺にピークを持つ。図中の B で示した部分は等価である

Fig. 4. SEM-ECP, SEM image and schematic illustration showing directions of groove line of α phase at near {001} plane of β' matrix. (a) SEM-ECP, (b) SEM image of α phase whose groove lines are different each other and (c) schematic illustration of groove line directions and (011) band of SEM-ECP.

Fig. 5. Frequency of the angle between direction of the groove line and (011) band of SEM-ECP shown in Fig. 4(c).

が違う方向に伸びている α 相であり、その溝と (011) バンドとのなす角はやはり他の α 相の測定結果を合わせると約 5° 近辺にピークを持つ。そこで、異なる方向を向いてはいるが、どの α 相の溝の方向もいずれも $\{011\}$ バンドと 5° の角度差を持つと仮定した。Fig. 3 の結果では測定値にばらつきが多いが、計算上は母相の $\{111\}$ 面から観察すると ECP の $\{011\}$ バンドと平行と想定し、

Fig. 6. Crystallographic orientations of groove line of α phase shown in Fig. 4, determined by stereogram.

Fig. 5 の結果から母相の $\{001\}$ 面で観察すると 5° ずれていると仮定して、波状に見られる α 相の溝の方向をステレオ投影図上に描いた結果が、Fig. 6 である。Fig. 3 から溝の方向は $\langle 011 \rangle$ 大円上にあると仮定したので、投影図上での A' および B' で示した大円がそれに相当するものとした。Fig. 5 から分かるように、 (001) 面から観察すると溝の方向がほぼ 5° および -5° の角度差で (011) バンドとずれていたのを、それを投影図上に表すと A および B となる。これらとそれぞれ直交している大円 A' および B' との交点が溝の方向になる。作図からその点の指数を求めると、図中に丸印で示したようにほぼ $[5\ 5\ 6]$ と $[5\ 6\ 5]$ 方向になった。

この成長方向を加味して、Fig. 2 と Fig. 4 の SEM 写真から α 相の立体図を模式図にしたのが Fig. 7 である。波状に見られる α 相の溝の方向はほぼ $\langle 5\ 5\ 6 \rangle$ 方向に平行であり、折れ曲がった面は階段状で同じ向きに存在する面はそれぞれ平行である。平行に存在する面と母相との晶癖面を次に求める。ここで、Fig. 2(b)で見ると分かるように、 α 相の断面は低倍率では明瞭な輪郭が得難く、ECP のバンドの対応に誤差を生みやすい。そこで、高分解能 SEM を用いて観察したが、本装置では高分解モードで観察すると ECP が同時に観察できないために、ECP バンドとの対応は間接的になる。Fig. 7 の模式図から分かるように、母相の (111) 面上で観察すると溝の方向が $[5\ 5\ 6]$, $[5\ 6\ 5]$, $[6\ 5\ 5]$ の三種類が現れるはずであり、それぞれに対応すると思われる α 相の (111) 面上での断面を Fig. 8(a),(b),(c)に示す。いずれも波状の断面を持っているが、お互いに異なる方向を向いているのでそれぞれ X, Y, Z とする。Fig. 9 は X, Y, Z が SEM 写真の一辺に対して傾いている角度を Fig. 7 の模式図中に示した ϕ および θ で記したものである。図から分かるように、X は 30° および 160° 近辺に面の方向があるように見られ、Y は 100° および 150° , Z は 40° および 90° 付近にあるようである。 ϕ および θ の角度差

Fig. 7. Schematic illustrations of three kinds of α phase, whose directions of groove line are crystallographically equivalent; (a) $[655]$, (b) $[556]$ and $[565]$.

を図から考えるとほぼ 50° (たとえば, X は 30° および 160° の角度を持っており, その差は 130° となるが, 写真の底辺との角度差であることを考えると $180^\circ - 130^\circ = 50^\circ$ となる。) となったので, いずれも角度差はほぼ同じであると思われた. 従って, α 相の母相に対する晶癖面は X, Y, Z でお互いに等価であることが類推できた. そこで, 低倍率で観察しなおし実際の ECP 像と対応させて $\{011\}$ バンドとの角度差を測定したのが, Fig. 10 である. X, Y, Z はそれぞれ等価なので, 測定し

Fig. 8. SEM images of α phase at $\{111\}$ plane of β' matrix. (a), (b) and (c) angles from horizontal line of the photographs are different each other, respectively. (d) shape is not so clear as those of (a), (b) and (c) are.

Fig. 9. Frequencies of the angles shown in Fig. 8(a)-(c). (a) θ_x , ϕ_x , (b) θ_y , ϕ_y and (c) θ_z , ϕ_z .

Fig. 10. Frequency of the angle between α phase as shown in Fig. 8(a)-(c) and $\{011\}$ band of SEM-ECP.

ドの $\{112\}$ バンドにほぼ平行である。このような場合に、 $\{112\}$ バンドとの角度差を零として上述と同様の方法で晶癖面を求めると、Fig. 11 中の P 点が晶癖面となり、 $\{112\}$ に比較的に近い方位が得られる。以上により、波状の α 相の晶癖面と優先成長方向を 3 次元的な模式図で示すと Fig. 13 のようになる。

一方、晶癖面として報告されている $\{1\ 2\ 3\}$ ²⁾ については、今回対象とした α 相においては、形状をどのように考慮しても、その可能性は殆ど考えられなかった。 $\{1\ 2\ 3\}$ については板状 α 相と混在する棒状 α 相の晶癖面であるという報告⁷⁾もあり、その方が正しいように思われるが、棒状 α 相の断面は形状が不揃いであり、正確な晶癖面は得られていない。亜鉛濃度や焼なまし温度を変えることにより、棒状 α 相の断面の形状を晶癖面が正確に決定できる状態にした上で、データを取り直して検討する必要がある。

4 結 言

Cu-43.2mass%Zn 合金に見られる α 相の内、形状が複雑な板状 α 相について母相との晶癖面を測定した。結果を要約すると以下のごとくである。

(1) 低倍率で一本の棒のように見られる α 相の中に、階段状に折れ曲がった断面を持つ α 相が存在した。母相を優先腐食して浮き彫りにして観察したところ、それらの α 相は板が波打っている立体形状を持っていることが分かった。

(2) その α 相の溝の方向は母相の $\langle 5\ 5\ 6 \rangle$ 方向に平

行であり、階段状のステップ部分に相当する面は母相の ECP バンドの $\{011\}$ バンドから 7° 程度の角度差を持っていた。両者の関係から晶癖面を求めたところ、ほぼ $\{1\ 5\ 5\}$ となり、これまでの一連の研究で得られた板状 α 相の晶癖面に近い値となった。

(3) 階段状の断面を持つ α 相の厚み方向が厚いと形状に丸みが生じてシャープなエッジを持たなくなり、低倍率で観察するとあたかも一本の棒のように観察される。その棒の方向はほぼ母相の $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 方向に平行であり、それから作図して求めると見かけ上の晶癖面はほぼ $\{1\ 1\ 2\}$ となり、過去の報告の一つ⁴⁾に一致する。しかし、この場合も波状の α 相の形状を正確に観察して整理すれば、ほぼ $\{1\ 1\ 2\}$ であることが分かった。

参 考 文 献

- 1) R. D. Garwood, J. Inst. Metals, **83**, 64 (1954).
- 2) G. R. Srinivasan and N. T. Hepworth, Acta Met., **19**, 1121 (1971).
- 3) R. D. Garwood, Met. Trans., **4**, 1375 (1973).
- 4) R. D. Garwood, Physical Properties of Martensite and Bainite, The Iron and Steel Inst., 90 (1965).
- 5) 池野 進, 久米 治, 吉本 仁, 穴田 博, 松田健二, 上谷保裕, 材料, **45**, 637 (1996).
- 6) 池野 進, 青木 勝, 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫, 材料, **41**, 11 (1992).
- 7) 武沢和義, 野口祐成, 佐藤進一, 第102回日本金属学会春期大会講演概要, p.72 (1988).