



Title	β 1-CuZn合金の低温マルテンサイトの電子顕微鏡による研究
Author(s)	武沢, 和義; Takezawa, Kazuyoshi; 佐藤, 進一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 125-132
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41257
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_125-132.pdf



β_1 -CuZn合金の低温マルテンサイトの 電子顕微鏡による研究

武沢和義* 佐藤進一*

(昭和49年7月25日受理)

Electron Microscopic Study on the Low Temperature Martensite in β_1 -CuZn Alloy

Kazuyoshi TAKEZAWA Shin'ichi SATO

(Received July 25, 1974)

Abstract

Low temperature martensite, which is the so-called β_1'' , was studied by electron microscopy. The transformation was continuously observed under an electron microscope with a cooling stage. Two different forms of martensite, banded and wide, were clearly recognized during dynamical observation. The crystal structure of the wide martensite was analysed by using various kinds of electron diffraction patterns. The obtained structure was a modified 9R with $A=4.28 \text{ \AA}$, $B=2.60 \text{ \AA}$, $C=19.2 \text{ \AA}$ and $\gamma=92^\circ$. It was revealed that the modification contains a small displacement, $\mathbf{d} = \mathcal{A}_1 \mathbf{A} + \mathcal{A}_2 \mathbf{B}$, between successive close-packed planes, the values of \mathcal{A}_1 and \mathcal{A}_2 were about 0.02 and -0.01 , respectively.

1. 諸 言

40 wt % Zn 附近の成分をもった Cu-Zn 合金は、高温では bcc の β 相で、室温になると fcc の α 相と CsCl 型規則構造の β_1 相に分解する。この合金は β 相領域から急冷すれば α 相の析出を阻止することができ、 β_1 相のみの結晶を得ることができる。しかし室温では、 β_1 相は非常に不安定で、僅かなエネルギーで稠密構造の結晶へ移ろうとする傾向がある。例えば、急冷中の熱歪のような小さな歪によってさえも、剪断変形機構による相変態をおこしていわゆる応力誘起型マルテンサイト (β_1' 相) が生成される¹⁾、200°C 近傍の温度で恒温加熱すると、一部分拡散を伴ってペイナイト相 α_1 が生成する²⁾。又、 β_1 相を冷却した場合は、ある温度 (M_s 点) 以下で低温の熱弾性型マルテンサイト (β_1'' 相) に変態する

この低温マルテンサイト β_1'' 相の結晶構造については、Kunze³⁾ が X 線回折法で詳細な研究を行っており、結晶構造として三斜晶系を結論しているが、電子線の場合は、 β_1' マルテンサイトと同様 9R 構造* から期待される位置に大略回折斑点が現われていた⁴⁾。この研究では、改めてその強度も含めて詳細に回折斑点の分布を検討し、最もよくそれを説明する結晶構造について考える。

* 応用物理学科応用 X 線粒子線講座

** 稠密面が ABCBCACAB の順に積み重なる 9 層の長周期構造

またこのマルテンサイトは、変態が可逆的で、いわゆる熱弾性型マルテンサイトと称される種類に属している。そこで本研究では、電子顕微鏡に低温試料台をとりつけて試料の冷却を行ない、マルテンサイトの生成消滅の過程を連続観察し、その可逆性を追跡した。

2. 実験方法

合金は 99.99% の電解銅と 99.99% の電解亜鉛を 40 wt % Zn の成分になるように秤量し、これを石英管中に真空封入して 1100°C の温度で熔解して作った。熔解後 850°C で均質化焼鈍を行なったインゴットを、冷間圧延して約 1 mm 厚さの薄片とした後、窒素雰囲気中で 850°C に加熱して β 化処理を行ない水焼入れした。次に β_1 相になっていることを硝酸水溶液で腐食して確認してから、電解研磨をして電子顕微鏡透過観察用試料を作った。

使用した電子顕微鏡は HU-11 B 及び HU-650 で共に低温用試料台を用いて検鏡した。

3. 実験結果

電子顕微鏡鏡体内で試料を冷却しながら観察を続けると温度が約 -100°C に達する頃から、マルテンサイトが生成され始め、引き続きそれが成長するのが認められる。このマルテンサイトは、形態の上から 2 種類にわけられる。一つは Fig. 1 に示されるような帯状のもので、相境界(晶癖面)に垂直な方向への成長速度が比較的遅いのが特徴である。Fig. 1 は (a), (b), (c), (d) の順に成長する過程が示されているが、長手方向に成長しながらその幅も増加しているのがわかる。もう一つは電子顕微鏡の視野中では形を定めることができないぐらいに幅広くできるマルテンサイトで、この例が Fig. 2 に示されている。左上部の M_1 と示した所が幅広いマルテンサイトの領

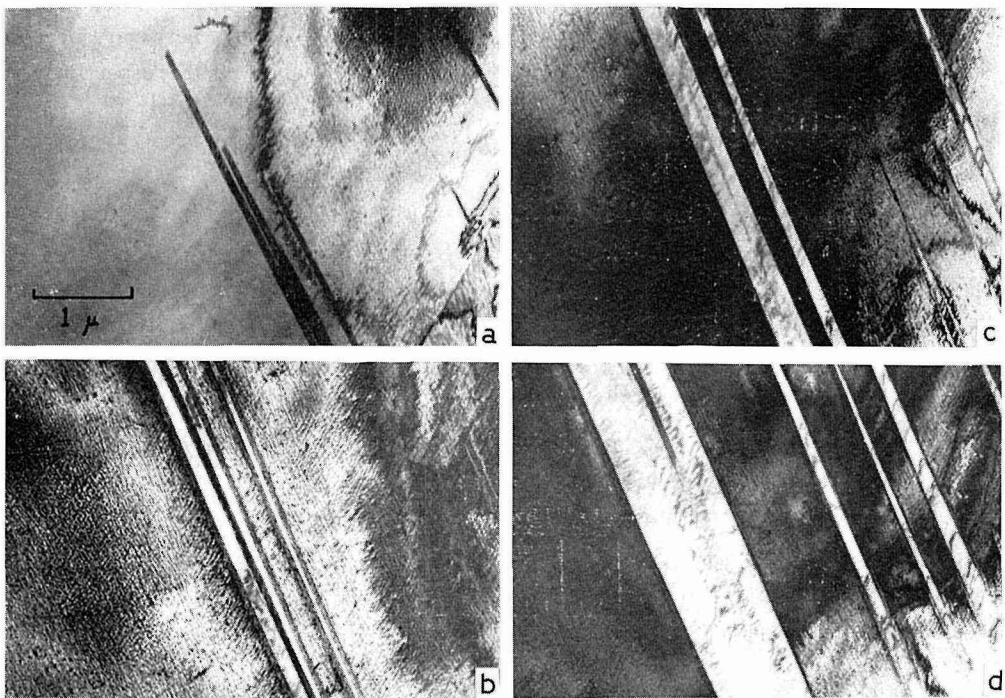


Fig. 1. Successive electron micrographs showing the growth of banded martensite.

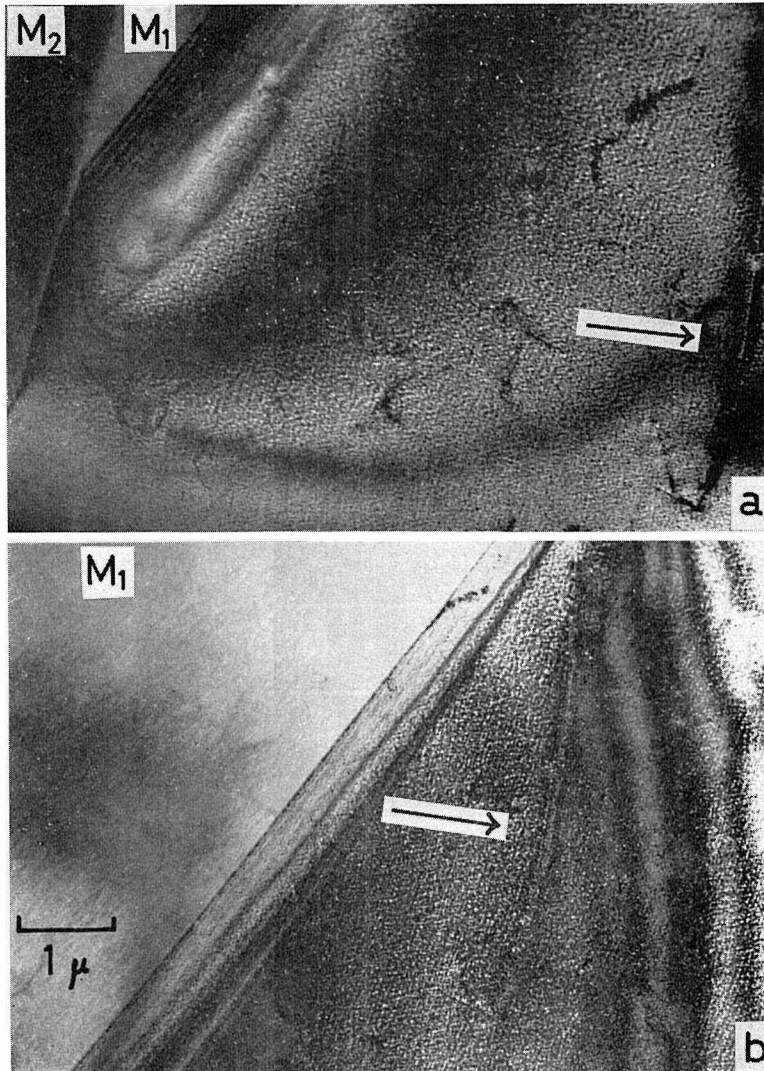


Fig. 2. Successive electron micrographs showing the growth of wide martensite.

域で右下部が母相の領域である。母相中の転位らしい格子欠陥像(ノ)を目印にすると相境界の移動していることがわかる。また M_2 は帯状マルテンサイトであり、幅広いマルテンサイトはこの帯状マルテンサイトに接して生成され成長していった。この幅広いマルテンサイトの場合には、相境界に垂直の方向への成長速度は、帯状マルテンサイトに比べて速い。

熱弾性型マルテンサイトの特長である変態の可逆性については、どちらのマルテンサイトもきわめてよい。試料温度が M_s 点直下にあると思われる場合には、電子線の強さを加減するだけで相境界は前進後退の動きを示し、それを何回でも操返すことができた。試料温度が上昇し M_s 点以上になるとマルテンサイトは完全に消滅し、後には何の根跡も残さない。

幅広いマルテンサイトからの電子回折写真を撮ると、 β_1 相の 9R 構造の時と非常によく似た回折図形が得られる。9R 構造と同じく斜方晶とするように結晶軸をとって指数付けした回折図

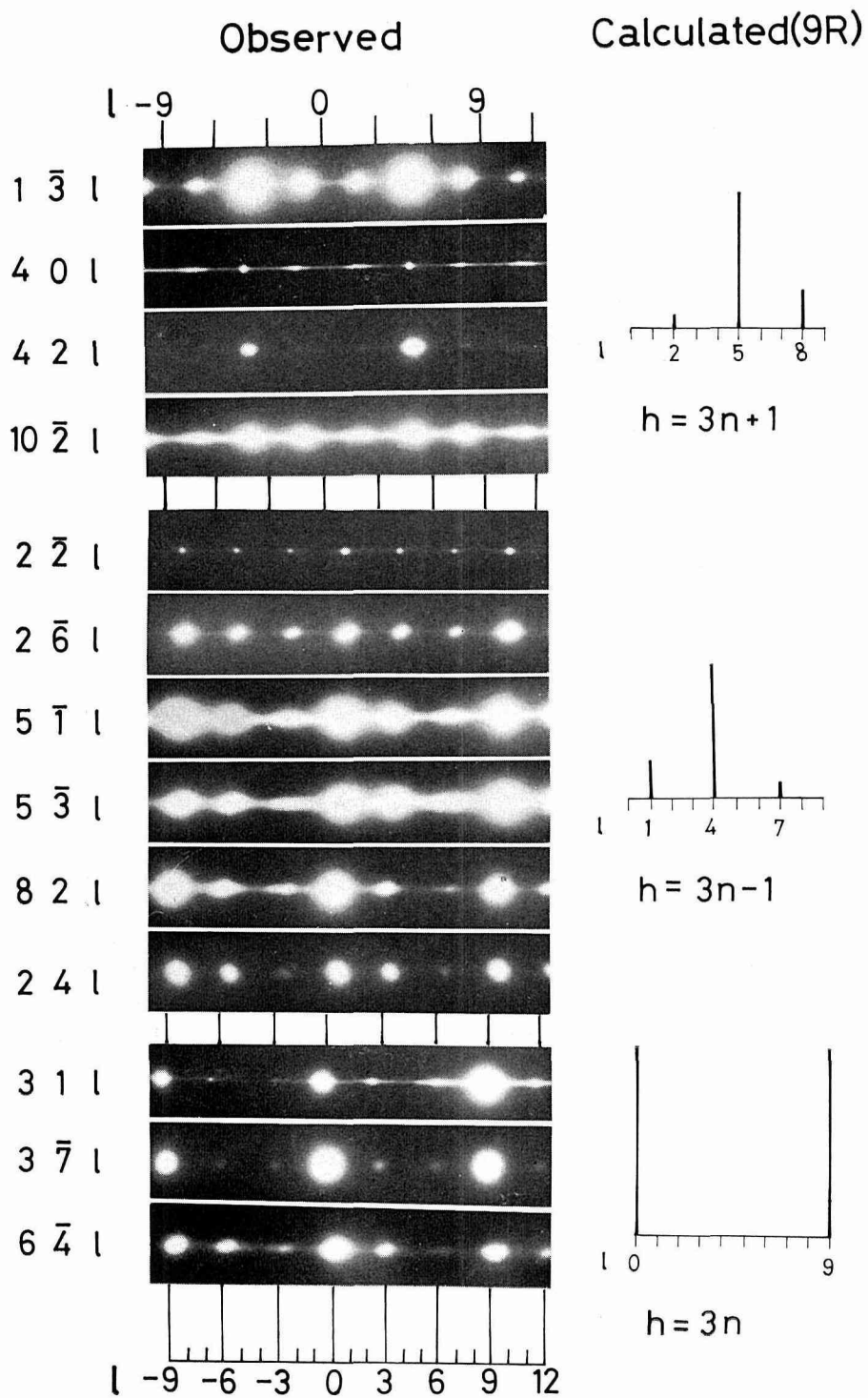


Fig. 3. Electron diffraction patterns containing C^* axis and calculated intensity spectrum for 9R structure.

形の一部を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の回折図形は C^* 軸を含み、ある h と k の組合わせをもった回折斑点列を切出したもので、これを $h=3n+1$, $h=3n-1$, $h=3n$ のグループにわけて配列した。右側にそれに対応して、9R 構造を仮定して計算された回折強度のスペクトラムを比較のためにならべた。回折写真と強度スペクトラムを比べると次の特徴をもつことがわかる。

(1) $h=3n+1$ の場合。異なった l に対する相対強度は、9R 構造では $l=9m+2$ で弱く (W とする), $l=9m+5$ で強く (S), $l=9m+8$ ではその中間 (M) となっている。実測の写真は、この W, S, M の関係は 9R とかわらないが、相対強度の大きさそのものは 9R と一致しない。

(2) $h=3n-1$ の場合。9R 構造では $l=9m+1, 9m+4, 9m+7$ に対してそれぞれ相対強度が M, S, W となっているが、実測は S, M, W となり M と S が反転している。但し $(24L)$ の列を除く。

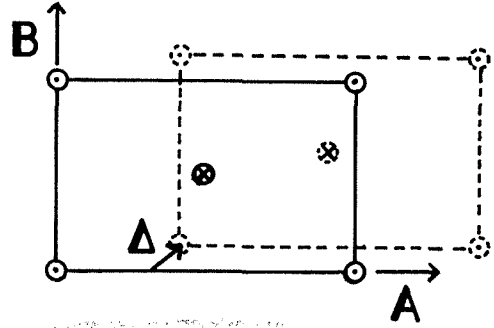
(3) $h=3n$ の場合。9R 構造においては、

Table 1. Comparisons between calculated and observed d and I values.

hkl	Calculated*		Kunze(obs)		Jolley & Hull (obs)		Hull(obs)	
	d	I	d	I	d	I	d	I
$1\bar{1}\bar{1}$	2.240	0.9	2.246	VW	2.265	10	2.265	MW
$1\bar{1}2$	2.196	0.5						
111	2.173	1.5	2.173	VW	2.230	20	2.200	M
112	2.132	0.7						
009	2.130	9.0	2.127	M	2.134	100	2.135	MS
201	2.125	3.3						
$20\bar{2}$	2.087	1.0						
$1\bar{1}4$	2.041	7.5	2.042	S	2.034	60	2.035	MW
$11\bar{4}$	1.990	6.8					1.970	S
204	1.952	4.7	1.959	M	1.966	35		
$1\bar{1}5$	1.944	7.5						
115	1.900	6.8			1.908	20		
205	1.867	4.7	1.875	W	1.837	20		
$11\bar{7}$	1.741	0.7					1.800	VW
$1\bar{1}\bar{7}$	1.709	0.5						
207	1.685	1.0					1.670	VW
$1\bar{1}\bar{3}$	1.643	0.9						
$11\bar{3}$	1.615	1.5					1.610	VW
$20\bar{3}$	1.595	3.3	1.595	VW	1.588	5		
					1.545	5		
					1.509	5		
$11\bar{1}\bar{0}$	1.461	1.5	1.452	W			1.455	W
$1\bar{1}\bar{1}\bar{0}$	1.442	0.9						
1111	1.379	0.7						
$1\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	1.363	0.5						
$20\bar{1}\bar{1}$	1.351	1.0						
020	1.296	8.9	1.333	MS	1.335	10	1.335	MW
$3\bar{1}\bar{0}$	1.268	7.8	1.280	MS	1.289	65	1.290	M
$11\bar{1}\bar{3}$	1.234	6.8	1.228	M	1.227	60	1.235	M
$31\bar{0}$	1.232	8.4						

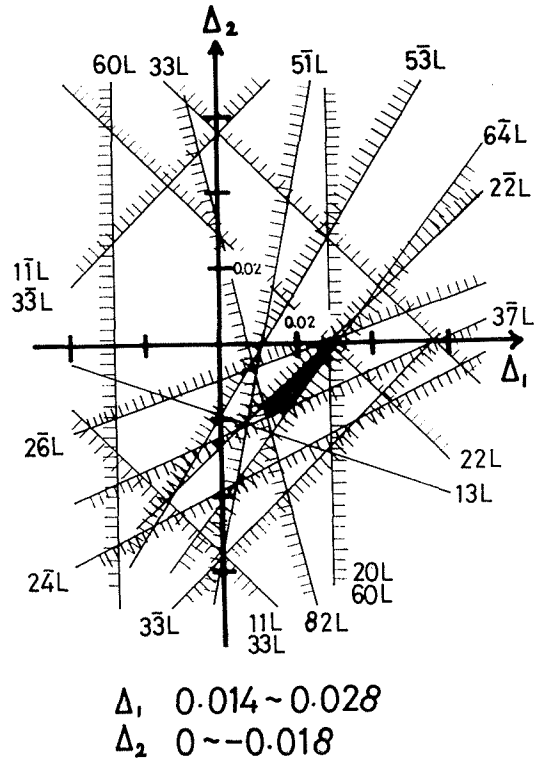
S: Strong, MS: Medium strong, M: Medium, W: Weak, VW: Very weak.

* $A=4.28 \text{ \AA}$ $B=2.60 \text{ \AA}$ $C=19.17 \text{ \AA}$ $\gamma=92^\circ$



$$\Delta = \Delta_1 A + \Delta_2 B$$

Fig. 4. The relative displacement between the successive close-packed planes.



$$\Delta_1 \quad 0.014 \sim 0.028$$

$$\Delta_2 \quad 0 \sim -0.018$$

Fig. 5. A schematic diagram limiting the range of Δ_1 and Δ_2 .

$l=9m+3$ や $l=9m+6$ の位置には回折斑点が認められないはずであるのに、実測ではこの位置にはっきりと斑点が現われている。しかもこの斑点は多重回折によって説明することは不可能である。

従って 9R 構造を仮定したのでは、このような回折強度を説明することはできず、9R 構造を修正した新しい結晶構造を考えなければならない。理想的な 9R 構造では面 A の次に面 B が積み重なる時 $\frac{1}{3}A$ だけずれるが、今これを Fig. 4 に示すように $\frac{1}{3}A + \Delta$ ($\Delta = \Delta_1 A + \Delta_2 B$) ずれるとする。この場合の回折強度は I_0 を定数として

$$I = I_0 \frac{\sin^2 \pi(h+l)}{\sin^2 \frac{\pi}{3}(h+l)} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{3} \{3h+l+9(\Delta_1 h + \Delta_2 k)\}}{\sin^2 \frac{\pi}{9} \{3h+l+9(\Delta_1 h + \Delta_2 k)\}}$$

となる。式は $\Delta_2 k$ の形で k を含むので同じ h でも k の符号によって回折強度が変わる。 Δ_2 が零でないとするば、 k の正負を正確に区別しておく必要がある。しかし A 軸と B 軸が直交しておればこの区別はつかないが、その場合には格子の対称性から考えて $\Delta_2 = 0$ とおいて差しつかえない。

Table 2. Calculated intensity for the modified 9R structure, $\Delta_1 = 0.02$, $\Delta_2 = -0.01$.

hkl	I		I
112	0.693	574	1.852
115	6.811	577	0.782
118	1.496	132	0.844
221	2.533	135	5.994
224	5.564	138	2.162
227	0.903	132	0.332
330	8.789	135	8.147
333	0.094	138	0.521
336	0.117	261	1.205
112	0.515	264	7.188
115	7.540	267	0.607
118	0.945	261	5.947
221	4.194	264	2.202
224	3.807	267	0.851
227	0.998	531	4.635
330	7.229	534	3.382
333	0.597	537	0.984
336	1.175	531	7.148
201	3.335	534	1.236
204	4.684	537	0.616
207	0.981	712	0.045
402	0.101	715	8.916
405	8.773	712	0.039
408	0.126	715	0.202
600	6.041	718	8.647
603	0.837	241	0.152
606	2.122	244	1.815
310	8.422	247	6.411
313	0.236	241	0.773
316	0.341	244	5.077
620	6.854	247	2.970
623	0.684	821	0.953
626	1.462	824	7.502
370	7.854	827	0.972
373	0.413	821	0.526
376	0.693	824	8.585
620	5.175	827	0.239
623	0.945	1022	0.176
626	2.860	1025	0.670
020	8.906	1028	0.670
023	0.051	1022	7.927
026	0.044	1025	0.402
040	8.627	1028	1.742
043	0.214	370	6.502
046	0.159	373	0.756
422	0.246	376	8.976
425	8.397	370	0.012
428	0.357	373	0.011
422	0.014	376	5.613
425	8.971	640	0.897
428	0.015	643	2.490
511	5.516	646	7.577
514	2.575	620	0.505
517	0.909	623	0.918
571	6.366	626	4.292
		673	0.956
		676	3.712

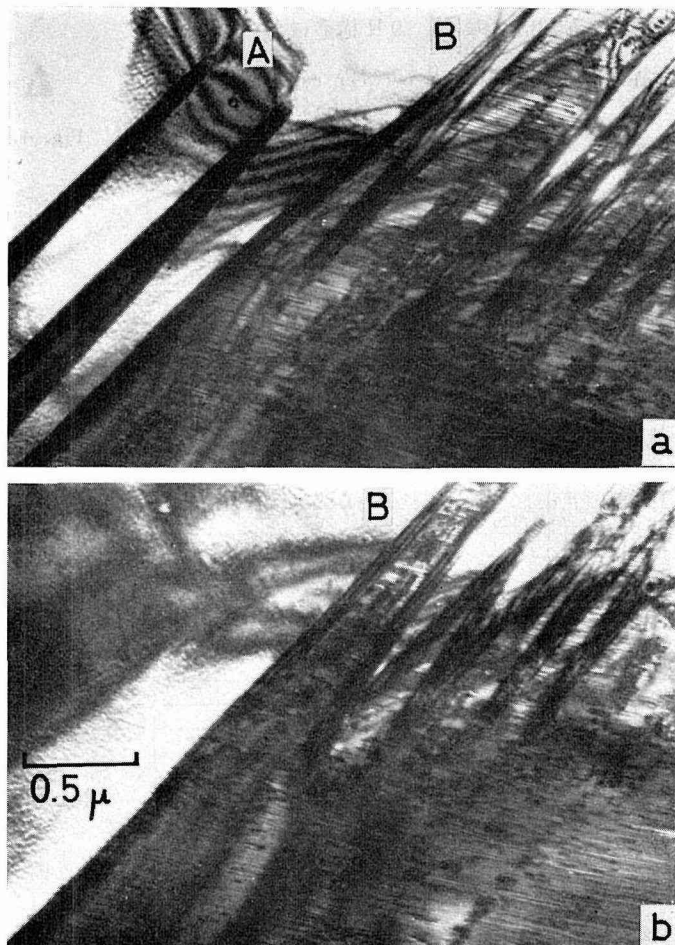


Fig. 6. Electron micrographs showing the separation of the banded martensite from the wide martensite.

まず実測の回折図形を使って、最小二乗法により格子定数を決めると

$$A = 4.28 \text{ \AA}, \quad B = 2.60 \text{ \AA}, \quad C = 19.2 \text{ \AA} \quad \gamma = 92^\circ$$

となる。この値より面間隔 d を計算し、Kunze³⁾, Jolley and Hull⁵⁾, Hull⁵⁾ が X 線粉末法から得ている値と比較すると Table 1 のようになり、両者の一致はあまり悪くない。また Kunze の単結晶法による解析結果を改めて 9R 構造と同じ結晶軸のとり方で計算すると、

$$A = 4.26 \text{ \AA}, \quad B = 2.68 \text{ \AA}, \quad C = 19.2 \text{ \AA} \quad \gamma = 92.5^\circ$$

となり、電子回折図形で求めた値とよく一致している。求めた格子定数を使って電子回折図形を解析し指数をつけたのが Fig. 3 である。これらの指数を強度式に代入し、 S, M, W の配置が実測とあう範囲を探すと Fig. 5 のようになり、 $J_1 = 0.014 \sim 0.028$, $J_2 = 0 \sim -0.018$ が得られる。 $J_1 = 0.02$, $J_2 = -0.01$ として強度を計算したのが Table 2 である。なお Table 1 には X 線粉末法で過去に得られた強度との比較も記入されている。

4. 考 察

電子顕微鏡内で薄膜の試料を冷却して連続観察したとき、形態の異なる二種類のマルテンサイトができることが本研究で明らかとなった。冷却によって最初に明瞭に認められるのは、帯状のマルテンサイトであるが、Fig. 2 で見られたように、それらに接してしばしば幅広いマルテンサイトが生成されることがある。また始めは互いに平行な幾本もの帯状マルテンサイトが生成されるが、次第にそれが密度を増して Fig. 1 に示した合体がおこり、幅広いマルテンサイトになることがある。その結果生じた内部組織のくい違いも、その厚みが増すにつれ次第に減り、一様な内部組織を持つ大きなマルテンサイトに変ってゆくの認められた。又逆に温度が上がった時には観察中、先に生じた幅広いマルテンサイトから帯状のものが分離し、それが次第に小さくなる場合もあった。Fig. 6 がその例で (a) の左上の帯状マルテンサイト (A, B) が (b) では見えなくなっている。

このようにこの二種の形態のマルテンサイトはお互に関連しているものと思われるが、本質的に異なる一例例えば結晶構造の異なる二種のマルテンサイトなのか或いは見掛上形態が異なって見えるのかについては、現在まだ明らかになっていない。ただ帯状にみられるマルテンサイトがほぼ 9R 構造になっている* ことから、この両者が本質的に異なると考えるには無理があるように思われ

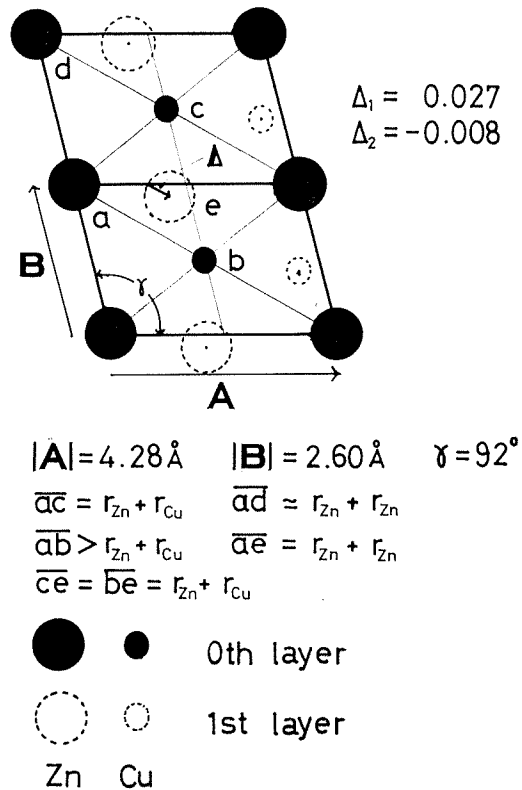


Fig. 7. A rigid sphere representation interpreting the small displacement.

* 幅広いマルテンサイトのように詳細な結晶構造が求まっていない。ただ大略 9 層構造であることは間違いない。

る。この点については次の機会に明らかにする予定である。

次に \mathbf{A} について考察する。前に求めた格子定数を使って (001) β_1' 面の形を Fig. 7 に示す。但し γ の 90° からのずれは強調して書いてある。今この面を有効原子半径の異なった Cu と Zn の剛体球によってつくられていると仮定して、同じ面をその上に積み上げると面内の相対変位は $\frac{1}{3}\mathbf{A}$ にならずそれから僅かにずれなければならない。このずれの値は $d_1=0.027$, $d_2=-0.008$ となる。これらの値は回折図形より得た \mathbf{A} の値とそれほどはなれてはおらず、少なくとも Fig. 5 の範囲にはおさまっている。従って \mathbf{A} は、母相の規則構造がマルテンサイトに受け継がれるとしたとき、Cu と Zn の原子の大きさの違いと \mathbf{A} , \mathbf{B} 軸が斜交していることのために生じたと解釈される。

格子定数そのものは電子回折図形より求めたもので精度に若干の疑問がある。特に \mathbf{A} , \mathbf{B} 間の角度 γ は 90° よりあまりずれていないので 90° である可能性もあるが、Kunze の X 線単結晶法によって得た値をこの研究のような主軸のとり方に変えて評価すると、 $\gamma=92.5^\circ$ となっており、これとの一致のよいこと、及び γ を 90° からずらせて d_2 を導入しなければ回折図形の一部が説明できないことから、 $\gamma=92^\circ$ という値には妥当性がある。

既に報告した⁶⁾ ように焼入れたままの母相 β_1 には非常に微細な変態生成物が含まれており、これは β_1 相の不安定さが原因してマルテンサイト的な変態機構によって試料内の微小部が局部的に変態したものである。また、この微細変態生成物が低温になるにつれて顕著に目立ってくることも本研究で明らかになった。この構造は二層周期で β_1' の周期とは異なっているが (001) 面の形そのものは β_1' のそれとよく似ており、 $\gamma=94.5^\circ$ である。この γ の値は (110) β_1 面から変態生物の (001) 面への変化が (1 $\bar{1}$ 2) β_1 面の剪断変形によっていることと関連している。 β_1' マルテンサイトの場合も (1 $\bar{1}$ 2) β_1 面の剪断変形が変態機構に影響をもっていると考えれば、 γ が 92° になることは不思議ではない。

母相 β_1 格子からマルテンサイト相 β_1' への変態に (110) β_1 [$\bar{1}$ 10] β_1 および (1 $\bar{1}$ 2) β_1 [$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$] の剪断変形が大きな役割を果たしていることはよく知られている^{7),8)}。(110) β_1 剪断変形については多くの考察⁸⁾ や実験結果⁹⁾ があるが、もう一つの (1 $\bar{1}$ 2) β_1 剪断変形の方は、弾性定数の減少とか格子の softening などの実験的裏付けはない。しかしながら Ti 合金に認められる ω 相がこの剪断変形による機構で生成されるという考察¹⁰⁾ は注目に値する。即ち ω 相は前述の微細変態生成と類似しており、それと同じ原因で生成されるものと思われるからである。微細変態生成物が低温でできやすくなることは、(1 $\bar{1}$ 2) β_1 剪断変形が低温で容易になることに対応するものと考えられる。

文 献

- 1) S. Sato and K. Takezawa: Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM 9 (1968), 925.
- 2) 武沢和義, 佐藤進一: 日本金属学会誌, Vol. 35, No. 5 (1971), 469.
- 3) G. Kunze: Z. f. Metallk. 53 (1962), 396.
- 4) 佐藤進一, 大谷隆利, 菅野直行: 日本金属学会 1971 年度春期大会, 講演概要, p. 52.
- 5) W. Jolley and D. Hull: J. Inst. Metals. 92 (1963-64), 1296.
- 6) 武沢和義, 佐藤進一: 日本金属学会誌, Vol. 37, No. 7 (1973), 793.
- 7) W. G. Burgers: Physica, 1 (1934), 561.
- 8) 西山善次: マルテンサイト変態基礎編 (1971), 丸善.
- 9) N. Nakanishi: Trans. JIM 6 (1965), 222.
- 10) D. De Fontaine: Acta. Met. 18 (1970), 275.