

# Cu-Zn-Al 合金におけるベイナイトの 成長過程の観察と変態機構の考察

北大工学部 武沢和義、佐藤進一

## 1. 目的

ベイナイト変態は、マルテンサイトのな要素と拡散律則的な要素を兼ねそなえた相変態であるとか、これらの2つの要素の中間的な相変態であるとか言われているが、これらの言葉があいまいであるように、この変態の機構はまだ充分解明されているとは言えない。本研究では、Cu-Zn-Al合金のベイナイトの成長過程を追跡し、それらの組成依存を調べることによって、マルテンサイトの要素と拡散律則的な要素が、それぞれ変態のどの段階でどのように寄与するかを明らかにし、また、相互にどのように関連してベイナイト変態がおきるかについて考察する。

## 2. 実験方法

電子濃度( $e/a$ )を1.40と一定にとりMs点を260~340Kの範囲で変えたものと、Ms点を260Kにして $e/a$ を1.40~1.48の範囲で変えたもの、の二系列のCu-Zn-Al三元合金を用いた。前者は平衡 $\alpha$ 相の、後者は $\beta_1'$ マルテンサイトの安定性がそれぞれ保たれるように作製した一連の合金であり、これらの合金を用いて変態挙動の変化を追跡することによって、ベイナイトが $\alpha$ 相と $\beta_1'$ マルテンサイトのいずれと、より密接な関係にあるかを知ることが期待できる。

インゴットを圧延した薄板試料を1143Kで600sec加熱して $\beta$ 相に戻し、これを水焼入れした後所定の温度で恒温保持してベイナイト変態をおこさせた。これらの試料の組織変化は光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。

## 3. 結果

### 3. 1 組織観察

図1は異なる組成の合金を493Kで恒温加熱したときの光学顕微鏡写真である。(a)はMs点が263Kで $e/a$ が1.40の合金を $1.5 \times 10^3$  sec加熱したもので、比較的短かい9R構造の板状ベイナイトがばらばらと生成している。これを更に加熱し、電子顕微鏡観察すると、9R $\rightarrow$ fccの構造変化をおこして晶癖面の平面性が悪くなることがわかった。(b)はMs点が同じ263Kで $e/a$ が1.45の合金を $2.7 \times 10^4$  sec加熱したもので、(a)に較べてベイナイト板の生成密度が減り、長さ方向への成長が目立つようになった。これを更に加熱すると、構造変化を伴わず晶癖面の平面性を保ったまま長さ方向に成長を続けた。(c)は $e/a$ が(a)と同じでMs点が(a)の場合より40K高い303Kの合金を加熱したときの組織で、この場合は変態潜伏期間が短かく、かつ、ベイナイト板の生成密度が非常に大きい。更にMs点の高い合金で残留母相のMs点の変化を調べると、加熱時間の増加につれてMs点が低下することがわかった。

図1にみられるように、板状ベイナイトは、幾つか組になって生成する。一見孤立しているように認められる場合でも表面をすこしづつ研磨して観察を続けると組の一つにつながっていることが判った。また、このように研磨して次々に組織を追跡する方法でベイナイトの立体形状を調

べたところ、その形は長い蝶番を少し開いたようになっていることも明らかとなった。核生成のおきる場所については、粒界（特に三重交叉場所で顕著）とか棒状 $\alpha$ 相や非金属介在物の周辺等の内部応力の集中していると思われる所で高密度の発生が認められた。

電子顕微鏡でベイナイト板の晶癖面を詳細に調べると、内部積層欠陥密度の変化している所で折れ曲がっていたり、fccに変態している所で片側にふくらんでいるのがしばしば認められた。また、今まで測定された晶癖面の指数は $\{551\}_{\beta_1}$ から $\{321\}_{\beta_1}$ の間で連続的に分布している<sup>(1)</sup>。これはベイナイト板の成長につれて晶癖面が回転したためと考えられる。ベイナイトの晶癖面に沿って母相に比較的規則的に配列した Strain contour と、それと一対一に対応する晶癖面上の筋状組織が認められたが、その数は内部積層欠陥の密度とは全く一致しなかった。従ってベイナイト変態では、格子不変変形として積層欠陥の他に迂り変形が働いて、転位が晶癖面に残ったことが考えられる。

Cu-Zn-Alの $\beta_1$ 母相に力を加えて変形すると、 $\beta_1 \rightarrow \beta'_1(9R) \rightarrow \alpha'_1(fcc)$ の2のマルテンサイト変態がおきることはよく知られているが、ベイナイトの場合も前述のように $\beta_1$ 母相から生成した9Rベイナイトがfccに再変態する。この9R $\rightarrow$ fcc変態は構造変化としてはマルテンサイトの $\beta_1 \rightarrow \alpha'_1$ に類似しているが、 $\alpha'_1$ マルテンサイトは必ず $\beta_1$ マルテンサイトの内部に生成し、直接に $\beta_1$ 母相と接することはないのに対し、fccベイナイトは $\beta$ 母相との間に平面性の悪い界面をつくり、前述のように晶癖面も9Rのそれとは異なっている。この事実はfccベイナイトが各個原子の純粋な拡散運動によってつくられたことを示すと考えられなくもないが、9R $\rightarrow$ fcc変態のような最密構造間の相変態は結晶学的に最もマルテンサイト的な変態をおこしやすいこと、この構造変化のおきるベイナイト変態の後期の段階においても巨視的形狀変化がおきるという実験事実があること、などを考えるとその考え方は正しくないと思われる。そこでこれらの問題を検討するために変態の現象論理論による計算を行った。

### 3、2 現象論理論による計算

電子濃度が比較的低い場合のベイナイトは不規則構造を持っている。マルテンサイトでは規則構造を持つので、図2(a)に示すように $f=(1/6)[11\bar{2}]_f$ のみが格子不変変形であり得たが、ベイナイトでは不規則のため(b)の $b_1=(1/2)[01\bar{1}]_f$ や $b_2=(1/2)[10\bar{1}]_f$ の完全転位も格子不変変形として働けるようになり、晶癖面上に完全転位の像が認められたと考えられる。その場合は、変形の自由度が増し晶癖面の指数が変わり得る<sup>(2)</sup>。三元合金の場合、晶癖面での母相とベイナイトの合金組成が不明であるので、代りにCu-Zn二元合金の場合についてベイナイト相が $\alpha$ 相の平衡組成、母相の濃度Cが40at%Znと48at%Znになっていると仮定し、図2のfとbの混合比を変えて晶癖面の法線を求めたのが図3である。(a)が実験事実とよく一致し、3Rと書いた位置が母相とfccの晶癖面を示しており、マルテンサイトの場合と異なって、fccが直接に母相と接することが可能であることを示している。ただし、fccベイナイトの部分で母相との晶癖面が湾曲する現象は、これを直接説明できないが、RigsbeeとAaronson<sup>(3)</sup>によって提唱された“inverse rotated triatomic structural ledge”を持つ界面構造と、通常の“monoatomic structural ledge”を持った界面構造が混在すると考えればこの湾曲の説明が可能になる。

## 4、考察

### 4、1 ベイナイトの成長過程

以上の観察結果から、ベイナイトの成長過程の機構を次のように考える。(1)ベイナイトは粒

界、棒状 $\alpha$ 相、非金属介在物等のまわりで heterogeneous に核生成するが、これらの場所には集中応力が存在し、その内部での応力勾配によって溶質原子が一方向拡散して $M_s$ 点の上昇領域をつくり、そこに9R構造の $\beta_1$ マルテンサイトが生成したのが、ベイナイト核と考えられる。(2) 一度マルテンサイトが生ずると剪断変形を伴うので、先端部に集中応力場が新しく生じて、 $M_s$ 点を上昇させながら更に溶質原子の一方向拡散がおき、ベイナイトはマルテンサイトの成長を続ける。(3) このとき試料の温度が高いため、 $\beta_1'$ マルテンサイトの tempering も同時に進行し、電子濃度が低い場合には、このベイナイトはより安定な fcc へと移り変わろうとする。この変化は半転位の移動によってマルテンサイト的におこると考えられるが、その結果晶癖面に歪を生じさせるので、それを打消すために迂回変形が生じて晶癖面が回転する。これらの転位の移動は、熱活性化過程によって行われ、ベイナイト板の成長と平行して進行する。

#### 4. 2 合金組成とベイナイトの morphology

ZnとAlの原子が完全に random に混合していると仮定すれば、ZnとAlの比に応じてそれぞれの合金組成について、図4のような擬二元系の状態図を書くことができ、組成によって実線で示した $\alpha$ 相の固溶限と、点線で示した $M_s$ 点の相対的な値が異なる。いま恒温加熱の温度を $T_i$ とすると、(a)は $e/a$ が1.44の場合で、一方向拡散によってある領域に $\overline{qq'}$ の組成変化が生じたとすれば(これに要する時間が変態潜伏期間)、変化の生ずる前には低かった $M_s$ 点が $q'$ まで上昇するので、この点に相当する組成の9Rベイナイトがマルテンサイト的に生成し、これが規則構造を保てる組成であれば、ベイナイトは規則構造を持ち、fccへ移り変わることなく9Rのまま成長を続ける(図1(b))。 $e/a$ が1.40の(b)の場合は、 $q'$ 点は $\alpha$ 相の溶解度曲線に達するので、ここで生じた9Rベイナイトは tempering によって fcc へと移り変わる。 $T_i$ がもう少し高い場合は、マルテンサイトよりも fccの方が安定になるので、核生成は $\alpha$ 相として $r'$ 点でおきる事が考えられるが、 $\alpha$ 相が各個原子の運動により成長するのに対してマルテンサイトは原子集団の連携運動による成長なので、マルテンサイトの方が成長速度が早く、このため $r''$ 点でマルテンサイト的な成長をした後により安定な fcc に再変態するのが、この場合のベイナイトと思われる。このとき、ベイナイトの組成は $r''$ 点にまで変化をおこして、 $\alpha$ 相の平衡組成 $r'$ 点より溶質原子が少なくなるといふ現象のおきる事が必要となるが、Lorimer 達が分析電顕を使って測定したベイナイト相の溶質濃度は、 $\alpha$ 相の安定組成よりずっと少なかった<sup>(4)</sup>。 $e/a$ を1.40のまま $M_s$ 点を上昇させると(c)のようになりマルテンサイト的な変態をおこすための組成変化の量 $\overline{qq'}$ がずっと少なくてすむ。この結果として変態潜伏期間が著しく減少したと考えられる。以上のことから、 $\alpha$ 相の固溶限と $M_s$ 点の濃度変化を示す線の交点Pの位置が非常に重要であることがわかる。すなわちP点より低い温度での恒温変態ではマルテンサイト的な要素の強いベイナイトとなり、P点より上では9Rベイナイトの tempering によって9R $\rightarrow$ fccの再変態がおきて、morphologyも複雑になる。

#### 参考文献

- (1) G.R.Srinivasan and M.T.Hepworth: Acta Met., 19 (1971), 1121
- (2) N.D.H.Ross and A.G.Crocker: Acta Met., 18 (1970), 405
- (3) J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson: Acta Met., 27 (1979), 351
- (4) G.W.Lorimer, G.Gliff, H.I.Aaronson and K.R.Kinsman: Scripta Met., 9 (1975), 271

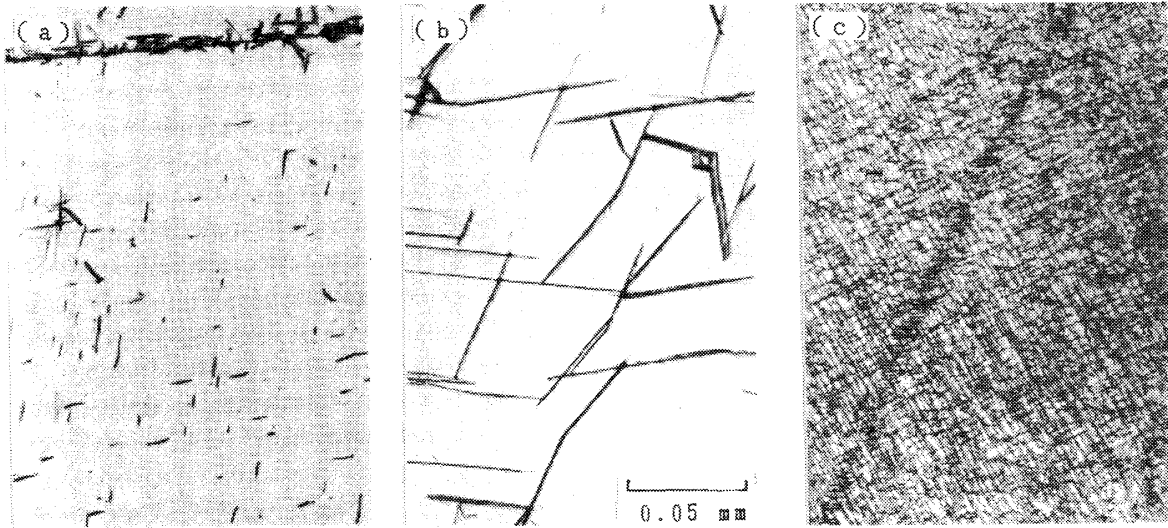


図1 493Kでの恒温加熱による光学電子顕微鏡組織。(a)  $e/a = 1.40$ ,  $M_s = 263K$ ,  
 (b)  $e/a = 1.45$ ,  $M_s = 263K$ , (c)  $e/a = 1.40$ ,  $M_s = 303K$

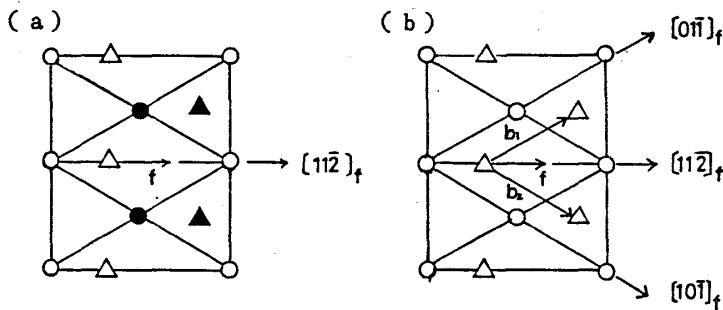


図2 格子不変変形のベクトル  
 (a) マルテンサイト(規則構造)  
 (b) ベイナイト(不規則構造)

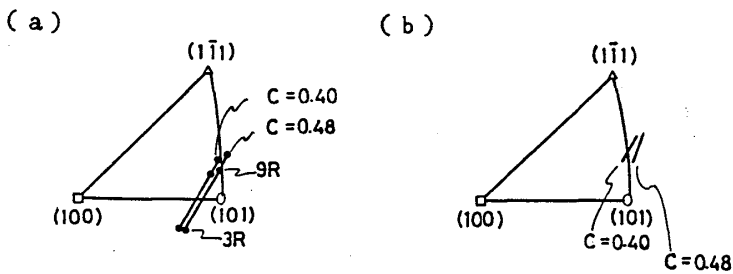


図3 完全転位を導入したときの晶癖面法線  
 (a) 図2の  $f$  と  $b_1$  を組合わせた場合  
 (b)  $f$  と  $b_2$  を組合わせた場合  
 CはZnの濃度

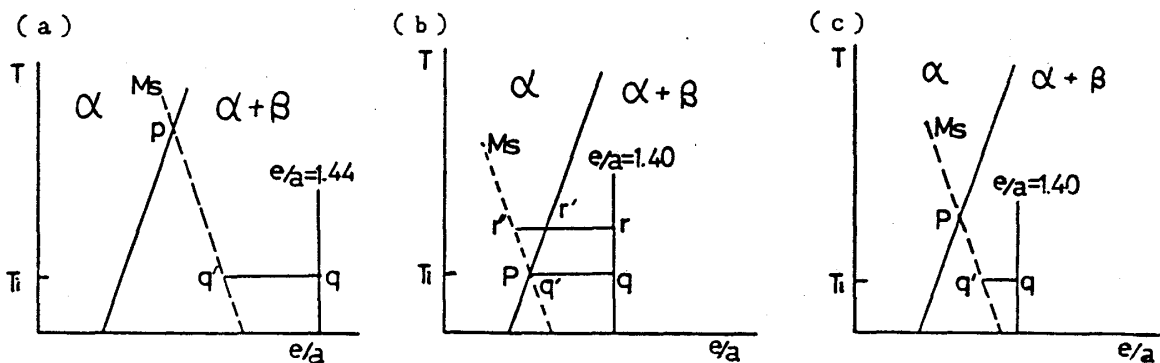


図4 Cu-(ZnAl)合金の擬二元系状態図によるベイナイトの組成変化の説明