黄銅圧延材の組織学的研究 (第2報) 圧延並びに低温焼鈍組織*

和 泉 修**

Osamu Izumi: Research on the Structure of Cold-rolled Brass (2nd Report). Structures Cold-rolled and Low-temperature Annealed. The structure changes by cold-rolling and low-temperature annealing of 70/30 brass were investigated by a microscope and X-ray photography. The difference in ready-to-finish grain size affects the development degree of the rolling structure. A coarse-grained material tends to delay the development, compared with a fine-grained one. The tendency is thought to be connected with the hardness change by low-temperature annealing as previously reported. No remarkable change of structure is observed by annealing at 150°, while a kind of polygonization is recognized at 250°. Though the nucleation by recrystallization develops preferentially at the regions strained severely, grain growth was observed along the slip lines at 350°. The difference in grain size affects the recrystallization process in its velocity.

(Received May 25, 1957)

I. 緒 言

銅合金固溶体にみられるいわゆる焼鈍硬化現象に関しては従来幾多の研究がなされておるが、その機構について確定的な解釈を与える段階には未だ到達していない⁽¹⁾。殊に単結晶において焼鈍硬化が殆んど認められないという事⁽²⁾

実は、この機構の解釈にある程度の困難性を生ぜしめている。一般に結晶粒度の大小が焼鈍硬化量に影響し、結晶粒の粗大の方が硬化量が小さいといわれておるが、しかしそれらの関連性が決して単純なものではないことはすでに前報において指摘した通りである⁽³⁾。 α 黄銅の結晶粒界近傍の焼鈍硬化現象に関しては最近篠田、天野等によるX線解析の結果が報告され、結晶粒界近傍が焼鈍硬化に重要な役割をなしていることが明らかにされた⁽⁴⁾。また同報告による

** 東北大学金属材料研究所

* 1957年4月本会東京大会に発表

(1) 川崎: 金属, **26**(1956), 755, 875.

(2) 加藤, 西川, 陶山: 本誌, **20**(1956), 234.

(3) 和泉: 本誌, **21**(1957), 628.

(4) 篠田, 天野: 本誌, **21**(1957), 59, 62.

と強加工材では粒界・粒内の影響差が減少することも示されている。

本報告においては粒界・粒内の区別はさておき、前報に述べた結晶粒度の異なる 70/30 黄銅の圧延組織の発達、および焼鈍による組織変化の顕微鏡・X 線で観察した結果を報告する。

II. 実験経過

1. 試料

前報に使用した 70/30 黄銅圧延材で、硬度測定後顕微鏡並びに X 線による観察を行った。試料の製造工程および分析組成は前報に述べたので省略する。

2. 実験方法

(1) 顕微鏡観察

試料表面をエメリー紙で充分研磨後、50% で磷酸溶液で電解研磨並びに腐蝕を行い、次いで腐蝕像のコントラストを強く出すため塩化第二鉄溶液で化学腐蝕を行った。なお腐蝕液の種類により加工組織の検出能が異なることが報告されておるが⁽⁵⁾、今回はそれに対する吟味までは行わなかつた。従つて腐蝕液が異なれば本報告に示す以外の組織が現われる可能性はある。

検鏡は倍率 50~1,046 倍で行い、圧延面並びに縦・横断面について観察した。

(2) X 線観察

試料を 50% 硝酸溶液に浸漬して約 0.05~0.10 mm の厚さとし、Cu と W を対陰極として透過・背面反射の写真を撮つた。撮影条件は X-ray beam をスリットを用いて極力細くし、試料・フィルム間距離 40 mm, Cu 対陰極の場合 7 KV, 30 mA で露出時間 3 hr, W 対陰極の場合 50 KV, 10 mA で露出時間 6 hr で撮影した。

III. 実験結果並びに考察

1. 加工組織

10% 程度の弱加工ではじり線*の発生は局部的であり、圧延表面或いは結晶粒界近傍に優先して現わる。結晶粒の形状も焼鈍材と大差なく、粒内のじり線も殆んど直線的である。素材結晶粒の大小も組織変化には特に影響がない。顕微鏡組織の例を Photo. 1 に示す。

加工度 20% になると変形組織の発達は殊に微細結晶材で顕著となり、部分的に二次じり或いは既成じり線の彎曲がみられる。

加工度が 30% になると二次じりの発達が見立つ。また同一結晶粒内でじり線が圧延方向に対して対称形になる場合には圧延方向に平行な直線的な境界で区切られた双晶的形態の Herring-bone 模様を形成する (Photo. 2)。これは結晶方位と加工方向に関連した偶発的な現象であろう。粗大結晶材に較べると微細結晶材の方がじり線の発達

は複雑で、X 線 Debye-ring の線巾の拡がりもやゝ大きい。また結晶粒界はじり線の発達に影響を与え、粒界近傍

Photo. 1 Microstructure of plate surface of cold-rolled 70/30 brass, Specimen : Coarse-grained, Reduction: 10 %

Photo. 2 Microstructure of plate surface of cold-rolled 70/30 brass, Specimen : Coarse-grained, Reduction: 30 %

Photo. 3 Microstructure of plate surface of cold-rolled 70/30 brass, Specimen : Coarse-grained, Reduction : 50 %

Photo. 4 Strain-marking observed in longitudinal section of cold-rolled 70/30 brass plate, Specimen : Coarse-grained, Reduction : 50 %

ではじり線は粒界のために彎曲する。すなわち、この段階の変形機構は各結晶粒内のじりによつて進行し、結晶粒は変形されながらも粒界は明瞭に存続する。

加工度がさらに増え 50% 程度になると結晶粒内のじりによる変形機構は殆んど限度に達し、Photo. 3 にみられるようにじり線は勿論結晶粒界の変形も顕著となる。そして Photo. 4 に示す如く歪集中の多い個所では新たな変形模様が元のじり線を横切つて発生するようになる。

加工度 70% になればこの変形模様の発達は顕著となり圧延面においては圧延方向に大体直角、縦断面においては圧延面に対し約 30~40° の角度をなして発達する。その現われ方は素材結晶粒度の大小によつて異なり、微細結晶材では Photo. 5(a), (b) に示す如く細く短かく密に、粗大結晶材では Photo. 6(a) (b) に示す如く太く長く疎に発達する。そして縦断面においては変形模様が交叉して菱形を形成するのが認められる。変形模様の発達は粗大結晶材の方が遅れるが、じり線が Herring-bone 状になっている結晶粒でも発生し難い。

(5) L.E.Samuels: J. Inst. Metals, 83(1954~55), 359.

* 厳密に言えばじり帯 (slip band) である。

Photo. 5 Development of strain-marking at 70% reduction in fine-grained 70/30 brass plate, (a) Plate surface, (b) Longitudinal section.

Photo. 6 Development of strain-marking at 70% reduction in coarse-grained 70/30 brass plate, (a) Plate surface, (b) Longitudinal section.

Photo. 7 Development of strain-marking at 90% reduction in fine-grained 70/30 brass plate, (a) Plate surface, (b) Longitudinal section.

Photo. 8 Development of strain-marking at 90% reduction in coarse-grained 70/30 brass plate, (a) Plate surface, (b) Longitudinal section, (c) Transverse section.

90%の高加工度になれば変形模様は緻密化し、微細結晶材では **Photo. 7** (a)(b) に示す如く変形模様は殆んど飽和

して前述の菱形が縦断面で僅か点在するようになる。粗大結晶材では **Photo. 8** (a), (b), (c) の如くこの発達が遅れ縦断面の菱形も大きく、横断面では変形帯の生じない層（縦断面の菱形に相当）が細長く存在する。なおこの段階では結晶粒界は殆んど認められなくなる。

以上述べた組織変化は一方圧延の場合であり、圧延方法が変れば当然様相が異なろう*。前述の如く圧延組織の発達は大体加工度 50% を境として異なつた過程を経る。そして素材結晶粒度の差により発達の度合も違つて来る。この組織発達の度合が低温焼鈍による効果に関連づけられることは前報で述べた通りである。しかし低温焼鈍により加工組織は如何なる影響を受けるであろうか、今回観察された結果を次に述べよう。

2. 低温焼鈍組織

本項で述べるのは主に再結晶前の焼鈍硬化過程における組織である。

(1) 150° 焼鈍組織

前報で述べたように 150° の焼鈍では顕著な硬度変化を示すが、しかし今回行つた顕微鏡並びに X 線による観察結果では焼鈍後の組織も加工状態のそれと殆んど差異をつけ難い。ただ長時間焼鈍後に X 線写真 (Target: Cu, 背面反射) における Debye-ring の線巾が減少するのが認められる程度である。また W-target を用いた透過写真でも **Photo. 9** に示す如く中心附近の asterism のボケがやゝ少くなり、かつ W の L 線による ring が見えるようになる。

Photo. 9 X-ray photograph of 70/30 brass plate, cold-rolled 70% and annealed at 150° for 24 hrs Target: W, Transmission.

(2) 250° 焼鈍組織

前報に述べた如く 250° の焼鈍においては高加工度の材料は焼鈍初期において焼鈍硬化を示したあと再結晶に移る。この場合の組織は 150° とは異なつた傾向が認められる。例えば 70% 加工材の焼鈍時間 20 min のものは再結晶前の焼鈍硬化の最大を示すもので

あるが、その Cu-target による X 線写真 (**Photo. 10** (a)(b))

* 圧延方法による組織の差異は別の機会に報告する。

で透過の Debye-ring に僅かながら方位の再配列を生じ、また背面反射の ring は細かなムラを生じて spot に分離せんとする傾向が認められる。この現象は後述する顕微鏡写真と併せ考え、polygonization を推測せしめる⁽⁶⁾。しか

(b)
Photo. 10 X-ray photograph of 70/30 brass plate, cold-rolled (70%) and annealed at 250° for 20 min, Target: Cu (a) Transmission (b) Back-reflection

(b)
Photo. 11 X-ray photograph of 70/30 brass plate, cold rolled and annealed at 250°, Target: W, Transmission (a) 70% reduction, 250° × 20 min, (b) 50% reduction, 250° × 3 hrs.

し 250° で再結晶を開始したあとの試料では新結晶粒のため X 線写真による組織の解析は困難となる。また W-target による X 線写真では Photo. 11 (a)(b) に示す如く

透過写真の asterism は前述の 150° 焼鈍材とは相当に異なる。写真 (a) は 70% 加工材の焼鈍時間 20 min で焼鈍硬化の最大を示す試料, (b) は 50% 加工材の焼鈍時間 3 hr で部分的に再結晶を起したものであるが、いずれも 150° 焼鈍材に比べ asterism は顕著となつている。すな

わち、asterism は鮮鋭化しかつ階段状に長くなり、また W-L 線による Debye-ring も明瞭に現われる。このことから焼鈍により加工歪が解消されて回折線のボケが減少すると同時に、polygonization 或いは recrystallization in situ の如き結晶学的変化が起つているものと考えられる。

一方顕微鏡組織をみると、X 線による組織変化を裏書き

するような現象が認められる。すなわち湾曲線の湾曲した個所は局部的ではあるが熱処理により小さなブロックに分

×1046
Photo. 12 Microstructure of cold-rolled 70/30 brass plate, annealed at 250° for 3 hrs, Reduction: 50%

×1046
Photo. 13 Recrystallization in strain-marking region of cold-rolled 70/30 brass plate, Reduction: 70%, Annealed at 250° for 5 hrs

たれ、各ブロックの中では湾曲線は直線化する傾向が現われる。この傾向は焼鈍時間が長引くにつれ顕著となる。例を Photo. 12 に示す。従つて前述の X 線写真と併せ考え、350° の焼鈍においては一種の polygonization の進行が考えられるが、これが前報で述べた硬度変化と如何なる関連性があるかは明らかでない。

3. 再結晶組織

材料の加工度に応じて 250° ではある時間経過後、350° および 450° では焼鈍初期より再結晶過程に入る。核生成は変形組織の複雑な個所に優先して現われる。すなわち湾曲線の集中湾曲した個所、結晶粒界或いは高加工度材に現われる変

(a) (b) (c)
Photo. 14 Nucleation and grain growth observed in bent slip line region of cold-rolled 70/30 brass, (a) Reduction 70%, Annealed at 350° for 30 min (×1046) (b) Reduction 70%, Annealed at 350° for 30 min (×1046) (c) Reduction 70%, Annealed at 350° for 10 hrs (×364)

形模様などである。例えば Photo. 13 は 70% 加工材の 250° に 5 hr 焼鈍した材料の組織であるが、新結晶粒の核は大体変形帯に沿つて生じている。しかし湾曲線の比較的単純な個所例えば Herring-bone 組織では再結晶が他の部分よりも遅滞する。このような加工組織の発達の程度が焼鈍効果に遅速を生ぜしめることはすでに前報の硬度変化について触れたところであるが、再結晶に伴う核生成

速度も素材結晶粒度により異なり、同一加工度・同一熱処理条件でも粗大結晶材は加工組織の発達が遅れる故に再結晶過程も遅れる（写真省略）。また 350° の焼鈍においては再結晶で生じた新結晶粒の成長方向がこの迂り線と一致する場合が屡々見られた。例を **Photo. 14** に示す。これは迂り線の彎曲した個所に生じた sub-grain が新結晶核となつて成長して行つたものか、或いは偶発的な結果が明らかでない。また核生成が変形歪分布の不均一により多少ズレを生ずるので再結晶途中では結晶粒度が不均一となるが、再結晶が充分に進行すれば次第に均一化する。前報で述べた

350° における不連続な軟化過程については顕微鏡・X線いずれによつても組織上の原因を掴め得なかつた。 450° における再結晶過程も別に特徴はないが、比較のため

W 対陰極による透過 X 線写真を **Photo. 15** に示す。すなわち **Photo. 9, 11** でみられた如き中心部の asterism は消失して新結晶粒による細かい spot となつている。

IV. 総 括

70/30 黄銅を 10~90% の加工度で圧延した場合の圧延

組織と、それらを $150\sim 450^{\circ}$ で種々な時間に焼鈍した場合の組織を顕微鏡並びに X 線で観察した主な結果は下の通りである。

(1) 圧延による加工組織は加工度約 50% を境にして結晶粒内の迂り線の発達から強い変形模様の出現へと移行するが、素材結晶粒度の粗大なものは組織変化が遅れる。

(2) 150° の焼鈍では長時間後 X 線 Debye-ring の線巾の減少以外著しい組線変化は認められない。

(3) 250° の焼鈍では彎曲迂り線が小さなブロックに分れその中で迂り線は比較的直線化し、また X 線写真でも再結晶前の硬化段階において方位の再配列と共に背面反射の Debyering に細かなムラを生ずるのが認められ、一種の Polygonization が推察された。

(4) W 対陰極による写真で低反射角附近の asterism は 150° より 250° 焼鈍材の方が顕著となるが、 450° 焼鈍の再結晶材では消失して新結晶粒による細かな spot が不規則に生ずる。

(5) 再結晶に伴う核生成は加工組織の発達の著しいところ、或いは微細結晶材の方が優先するが、迂り線と核成長の方向が一致する場合が 350° で認められた。

稿を閉じるに当り本研究遂行に有益なる御指導、御助言を戴いた東北大学金属材料研究所故烏羽教授および水野助教授、並びに実験に熱心に協力された門馬堯義、石田新一両君に衷心より感謝の意を表する次第である。

Photo. 15 X-ray photograph of 70/30 brass plate, cold-rolled (50%) and annealed at 450° for 30 min, Target : W.