高純度マグネシウムの二次再結晶

市 川 理 衛*

ON SECONDARY RECRYSTALLIZATION OF HIGH PURITY MAGNESIUM

RIEI ICHIKAWA*

Results of research on coarsening of recrystallized grain in commercially pure Mg and Mg alloys which were severely deformed and annealed at higher temperature were previously reported.

Investigation on coarsening of recrystallized grain in high purity Mg which was manufactured by vacuum distillation process, and effect of slightly added elements as impurities to distilled Mg upon grain coarsening was carried on.

On distilled Mg which was compressed 30~70% at 250°C and annealed at various temperature, the range of compressing degree on grain coarsening, heating temperature for it, and heating period up to it were researched. Such impurities as Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sn and Zn were added to 0.01 and 0.05 atomic percentage and recrystallization was researched after the same treatment as the case of distilled Mg.

The range of compressing degree for grain coarsening on distilled Mg was wider than that of commercially pure Mg.

Orientation of coarsened grain was the same as that of commercially pure Mg or Mg alloys.

Added impurities lengthened incubation time up to the beginning of coarsening than distilled Mg and there was difference on incubation time by the kinds of impurities.

(Received. July, 7. 1954)

1. 序 言

加工を加えた金属あるいは合金をある温度以上で加熱する時は歪のない再結晶粒子が生じ、又特に鋭い繊維組織を高温で加熱すると、加熱前が歪のない状態であつても、結晶粒子がある時間経過後突然異常に大きく成長する事は、第二次再結晶あるいは再結晶粒子の粗大化の現象として既に立方格子をもつ Al や Cu 或は六方格子の Zn 等に於ても認められている所である。

この現象は Mg や Mg⁽⁷⁾ (8) (9) 合金の場合に於ても例外でなく認められ、而も粗大化した結晶粒子の結晶方向は粗大化の前のそれとは一定の関連のある事は既に報告したが、本報告では工業用純 Mg (99.9%) を真空蒸溜により一層純度を高めたものに就いて、繊維組織を焼鈍する事により得られた再結晶粒子の大きさ、及び不純物として数種の金属を微量、之に混入した際の同様処理による再結晶粒子の大きさの変化に就いて報告する。

再結晶粒子が粗大に成長する場合に、その成因に就いてはその説に二つの流れがあるが、粗大化する粒子の新しい結晶粒が生じてこれが成長して粗大化するという説の場合に之を二次再結晶と称し、再結晶粒子中の粗大化に都合よい結晶粒子から粗大化成長が初まるという説の場合にこれを再結晶粒子の粗大化(Coarsening)と呼ぶが二次再結晶というもコースニングというも同一現象であ

るから本報告では単に一次再結晶に対するという意味で二次再結晶と呼ぶ事にする。

Table 1. Chemical analysis of commercially pure Mg

Si	0.04%
Cu	0.006%
Fe	0.045%
Al	0.034%
Zn	trace
Mg	Remainder

Fig. 1 Apparatus for Mg distillation

2. 実験及び結果

2.1 蒸溜 Mg の製造

蒸溜に使用した Mg は所謂 3 ナインに近い純度のもので、その化学分析結果は Table 1 の如くである。蒸溜装置は鋼製の Fig. 1 の如き簡単なもので、1回200~300gr の上記純 Mg を普通の塩化物溶剤 ($MgCl_2 + KCl$) を5~10%加えて加熱溶解後蓋をし、回転真空ポンプで真空に引きつ、更に加熱し、850~900°C で約30分の保持後徐冷し、装置中央の冷却管の先端に晶出した Mg をマグネシヤライニングした鉄坩堝で溶解後砂型 (直径15~30mm) に鑄造して実験試料とする。かくして得られた蒸溜 Mg の化学分析値及び分光分析による含有不純物は Table 2 に示す如くで大凡99.99%の純度と言える。

Table 2. Analysis of distilled Mg

Fe	0.0035
Si, Cu, Zn, Mn, Al	trace
Mg	Remainder

又別に鉄坩堝で溶解中溶融 Mg 中に拡散する可能性の多い Fe の影響を見るために、マグネシヤライニングしない鉄坩堝で溶製した Mg 試料をも取り比較に供した。

2.2 二次再結晶粒子と加工度との関係

前項での過程を経て製造された鑄造試料 (直径15mm、高さ10~12mm に切断) を加工及び焼鈍 (約300°C、約20%圧縮; 450°C、3時間) に依り組織を均一化して後、250°C で30~70%の間の加工度に圧縮加工 (加工速度約2cm/min) 後450、550、及び620°C で各1時間焼鈍し

て得られた再結晶図は Fig. 2 (a) である。図中結晶粒子の大きさは試片中の粒子の平均直径で示し、矢印は粗大化粒子 (二次再結晶粒子) を含む試料である。再結晶粒子中でどの程度以上の大きさを以て粗大化粒子と認めるかは甚だ曖昧であるが、試片中に含まれた粒子1個の直径が約6mm以上の而も不規則な粒界をもち試片全体としては粒子の大ききの甚だしく均一を欠くものを粗大化粒子を含む試料とした。

図より焼鈍温度620°C では実験の加工度30~53%の範囲で粗大化した事が認められる。但し41~53%の加工度範囲が特に粗大化している。550°C では41~53%の範囲で粗大化が認められたが、450°C では粒子は成長はしているが粗大化粒子は認められず且つ加工度に依る粒子の大きさの差は殆んど認められない。此の粗大化する加工度範囲は同様処理の99.8%純度の Mg⁽⁷⁾⁽⁸⁾のそれに比べて広い事が認められたが再結晶粒子の成長は surface tension によるから、純度が高くなれば必ずしも繊維性が鋭くなくても加熱時間が長ければ再結晶粒子は粗大化し得る事が考えられるから、粗大化の加工度範囲の広がる事が了解される。且つ粗大化していないと認められる grain growth の状態の場合でも可なり粒子は大きく判別に困難な場合があつた。

試料溶解中鉄坩堝より Mg 中に拡散する事が予想される Fe の影響を見るために、蒸溜 Mg をライニングしない鉄製坩堝で溶解鑄造した試料より得られた再結晶図は Fig. 2 (b) に示す如くである。図より Fe の影響は本実験の溶融静置時間 (700°C 約10min.) では殆んど認められない。

Fig. 2 Recrystallization diagram of distilled Mg

Table. 3 Effect of prior treatment on grain coarsening

	Prior Treatment	Annealing	Grains
a	As cast	620°C, 1 hour	growth
b	Compressed each 10~15% horizontally and perpendicularly	620°C, //	growth
c	Compressed 15% at room temp. and heated for 20min. at 450°C	600°C, //	growth
d	Compressed 25% at 150°C and heated for 20min. at 450°C	600°C, //	growth
e	Compressed 55% at 250°C	620°C, //	coarsening
f	Compressed 30% at 250°C	620°C, //	coarsening
g	Compressed 53% at 250°C and heated for 20min. at 450°C	600°C, //	coarsening
h	Compressed 57% at 250°C and heated for 20min. at 450°C※	600°C, //	coarsening
i	Compressed 60% at 400°C and heated for 20min. at 450°C	600°C, //	coarsening
j	Forged 51% at 250°C and heated for 20min. at 450°C	600°C, //	coarsening

※ Compressing velocity = 1 mm/min.

2. 3 焼鈍前の履歴が二次再結晶に及ぼす影響

焼鈍前の各種の処理が二次再結晶に及ぼす影響を見るために、加工温度、加工速度焼鈍前の結晶方向を種々変えた場合に就いて高温焼鈍により粗大化の有無を調べた。焼鈍前の加工方法、加工温度は Table 3 の如く又焼鈍後の再結晶粒子の状態は同表に示す。焼鈍条件は同じで 1 時間の焼鈍である。

表より加工温度が 250°C 或は 400°C の場合も、又加工速度に遅速がある場合も (2cm/min, 1mm/min., 或は鍛造) 加工繊維組織従つて再結晶繊維組織の繊維性著しい場合には高温の焼鈍により容易に二次再結晶粒子が生ずる事が認められる。鑄造のまゝのもの、加工歪を与えても繊維の著しくないもの (例えば 150°C で 25% 圧縮) 繊維性の殆んどないもの (例えば常温加工の場合あるいは互に直角 2 方向から交互に圧縮加工の場合) 等の場合は grain growth はしているが所謂粗大化はしていない。もつとも焼鈍時間が十分長ければ之等も尚一層の成長が予想されるが。又一次再結晶繊維組織を生じた温度 (450°, 620°C) の如何にかゝらず再結晶繊維組織が粗大化を起すに好適な結晶方向を有する粒子を多く有していれば粗大化し易い事が想像される。即ち加工度で 30~60% 位である事がわかる。

Photo. 1 (a) sample of f, (b) sample of e,

Photo. 1 は Table 3 に示した 620°C、1 hr 焼鈍による試料の再結晶粒子の状態を示したもので (a) は表中試料 f を示し 250°C、30% 圧縮したもの、(b) は試料 c で 250°C、55% 圧縮、(c) は試料 a で鑄造のまゝのもの及び (d) は試料 b で互に直角方向から交互に 10~15%、250°C で圧縮したもので前二者が粗大化粒子を示し後二者は粗大化粒子を含まず grain growth している事がわかる。

Photo. 2 は Table 3 中の試料 d、g、h、i、j の 600°C での焼鈍前の 1 次再結晶繊維組織の X 線写真を示す。試料を圧縮方向に平行方向の長軸の棒に切り出しこれに直角方向から X 線を当て回転結晶法により撮影したものである。加工方法、加工温度等の差に依り繊維軸の分散度にやゝ差異が認められるが (写真 (b)、(c)、(d)、(e))、いずれも次の焼鈍により粒子が粗大化を示した。又写真 (a) は試料 d を示し上記 4 者に比べて繊維性やゝ乏しく焼鈍により Coarsening しなかつたものである又写真 (f) は試料 h の焼鈍後の粗大化粒子の結晶方向を示すものであるが、前に報告した工業用純 Mg 或は Mg 合金の粗大化粒子の結晶方向⁽⁸⁾⁽⁹⁾と殆んど一致している。

(c) sample of a, (d) sample of b

Photo. 2 X-ray diffraction patterns of samples by prior treatment in Table 3

- (a) sample of d
- (b) sample of g
- (c) sample of h
- (d) sample of i
- (e) sample of j
- (f) sample of h annealed at 600°C

他の金属あるいは合金で実証されている処では、2次再結晶粒子は1次再結晶粒子中の平均 preferred orientation からはずれた方向性を有するしかも比較的大粒子から、2次粒子の成長が初まると云われているが、本実験では粗大化する粒子が如何なる結晶方向をとるものから出発するか明らかにするを得なかつたが、99.8%純度の Mg の 50~60%、250°C で圧縮した試片を 640°C で10、20、及び 30min 焼鈍した時、X 線を入射した場合に試片中の1粒子のみの diffraction 写真が可能な大きさに迄成長した1粒子(直径3~4mm、試料の matrix は未だ細粒)を選んで調べた結晶方向は、再結晶繊維組織の平均方向([0001])が圧縮方向に対して30°以下に傾く)からかなりのずれ([0001])が圧縮方向より約30°以上傾く)が認められたから⁽¹¹⁾、立方晶系の他の金属の場合と単純に比較する事は無理ではあるが、Mg の場合に於ても、1次再結晶粒子中より2次再結晶粒子が生ずる際の方向性の関係は、2次再結晶粒子の成長の際に於ける結晶軸の回転も考慮に入れた上で上記他金属の場合と同様の経過をとるであろう事は想像にかたくない。

2. 4 質量効果に就いて

圧縮前の素材の大きさ特に厚さが異れば見掛上同一加工度でも薄いものと厚いものとは繊維軸のとり方は必ずしも一様でない。特に素材が相当厚さを有するものでは圧縮による材料の流れは表層部と中心部とは異なる事は勿論である。特に圧縮速度、圧縮温度等の条件によりこの傾向は促進されるはずである。素材の厚さが再結晶粒子の粗大化に及ぼす影響を知るために次の実験を行った。

鑄造組織を加工焼鈍により均一化組織にしたものの厚さ約40~60mmの試料を250°Cに於て50~60%の圧縮加工を加えたものを600°C、3時間焼鈍後の再結晶粒子成長の状態の一例は Photo. 3 に示す。写真は粗大化粒子を含む試片の縦断面を示したものである。

材料の厚さが増すと圧縮に依る材料の流れは表層部と中心部とは必ずしも一様でないから、圧縮によつて得られる繊維組織は材料中の部分によつて差があるため再結晶粒子は類似の繊維組織をとる方向へ成長し易く従つ

Table 4. Calculated value and chemical analysis of adding elements.

Metals	0.01at%*	Chemical analysis %	0.00at%*	Chemical analysis %
	wt%		wt%	
Ag	0.04	—	0.22	0.211
Al	0.01	0.010	0.05	0.049
Bi	0.08	—	0.42	—
Cd	0.04	0.032	0.23	0.230
Cu	0.02	0.017	0.13	0.123
Mn	0.02	0.011	0.11	—
Pb	0.08	0.031	0.42	0.315
Sn	0.05	0.042	0.24	0.177
Zn	0.02	0.012	0.13	0.080

* = Calculated value

Photo. 3

Fig.3 (a) Effect of adding element on coarsening of recrystallized grain

Fig.3 (b)

て厚さの方向へはあまり成長せず圧縮面に平行方向へ層状に成長し易い事が認められる。薄い材料では厚さ全面にわたって粗大化する事になる。此等の層状に粗大化した粒子の結晶方向は工業用純 Mg に於いて同様処理に於いて求められた方向⁽⁸⁾と一致していると考えて差支ないものと思われる。

2. 5 含有不純物の二次再結晶に及ぼす影響

蒸留 Mg 中の微量不純物が再結晶粒子の粗大化に及ぼす影響を見るために Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sn 及び Zn を計算量で 0.01 及び 0.05 原子%になる様にそれぞれ合金したものを実験試料とした。その配合値及び分析値は Table 4 に示す。此等不純物含有試料を (b) 項で行ったと同様寸法に切断し、同様加工焼鈍処理をして得られた再結晶図は Fig. 3 (a, b, 及び c) に示す如くである。但し Cu を 0.05 原子%含む試料のみ 600°C を最高加熱温度とした。

図の如く不純物として 0.01 原子% 金属元素を含む試料では、Pb, Sn を含むものの以外はすべて 620°C、1 時間の焼鈍である加工度の範囲内で再結晶粒子が粗大化する事が認められ、Ag, Al, Cd, Cu, Mn 及び Zn を含む試料に就いては 550°C、1 時間で粗大化が認められた。0.05 原子% 不純物の試料では 620°C、1 時間で Ag, Al, Cd, Mn 及び Sn を含むものに粗大化が認められ、550°C、1 時間では Sn を含むもののみに就いて認められた。

粗大化する加工度はいずれの場合も 40~65% の間にあり既に工業用純 Mg 及び Mg 合金で認められた加工度範囲^{(7) (8) (9)} とほぼ類似している。又粗大化しない粒子の大きさは蒸留純 Mg のみの場合の粗大化しない場合に比べて小さく且つ不純物の量の多い方が細いが、粗大化した粒子に就いては純度による差は認められない。

2. 6 焼鈍時間及び焼鈍温度が二次再結晶開始に及ぼす影響

前項で認められた如く蒸留 Mg への含有不純物はその種類によつて粒子粗大化に影響を与える事がわかるので、焼鈍を初めてから粗大化する迄の incubation time に於いても蒸留純 Mg と含不純物蒸留 Mg の場合とでは差があり又不純物を含む場合相互に於いても差ができるのではないかと予想の下に蒸留純 Mg 及び各種不純物を含む加工試料をそれぞれ 620°、550°、500° 及び 450°C で各時間焼鈍し粗大化の認められる迄の時を求めた。各使用試料は前記 (b) 項及び (c) 項での最も粗大化した加工度の試料をえらんで用いた。その結果は Fig. 4 に示す如くで、蒸留純 Mg は 620°、5 min; 500°、5 hrs;

Fig. 3 (c)

450°、200hrs で再結晶粒子粗大化が認められ、不純物が微量入った場合は、蒸留 Mg に比べて長時間の焼鈍で粗大化するものと、焼鈍温度が高くてもあるいは焼鈍時間が相当長くても全然粗大化が認められないものがある。含不純物試料では、500°C 以上の焼鈍で粗大化するものも 450°C では 250hrs の焼鈍で粗大化しない。こゝろみに Al 0.01 原子% 含有の試料を 450°C、500hrs 焼鈍するも粗大化は認められなかった。

混入不純物を incubation time の短い順に並べると 0.01 原子% の場合は

0.05 原子% の場合は

即ち之等の結果から一般に不純物の微量混入はたとえそれが Mg に固溶するものであつても蒸留純 Mg の粒子粗大化を遅らせる事、不純物として微量 (0.01 原子%) 他の金属元素が入った場合、Mg と原子半径の差の大きいものの入った方が incubation time が短い事から原子半径との関連が考えられる。同様の傾向は Al の場合にも

Fig. 4 Effects of annealing time and annealing temperature on grain coarsening

認められている处でもある。又焼鈍時間 ($\log t$) と焼鈍温度 ($1/T$) との関係は 500°C 以上では、直線関係になる如くである。

3. 総 括

工業用純Mgを真空蒸溜する事によつて得られた99.99%の純Mgに就き強度の圧縮加工後の焼鈍により得られる二次再結晶粒子に就いて検討し次の結果を得た。

蒸溜純Mgの再結晶粒子が粗大化する加工度の範囲は純度の低いもの(例えば99.9)に比べて広い、且つ粗大化を開始する温度は低い。

粗大化粒子の結晶方向は99.9以下の純度の場合のそれと類似である。

試料の厚みが厚い場合は圧縮面にほぼ平行な層状に粗大化が進行し易い。

粗大化するに好都合な繊維組織を与えれば粗大化するから必ずしも加工速度、加工温度に左右されない。

又微量不純物が含有される場合は、

不純物金属元素の種類によつて粗大化する迄の incubation time に相当差があり且ついずれも蒸溜純Mgに比べてその期間は長い。或は全然粗大化しない場合もある。

附 記

以上の実験の真空蒸溜装置はすべて自家製であるために十分の真空度を得られず ($1\sim 2\text{ mm Hg}$)、従つてMgの酸化防止のため溶解蒸溜に当つて普通の溶解法での如く塩化物溶剤を少量用いたが、此の様に可なり不十分な真空度の場合でも溶剤を用いれば十分蒸溜の目的は達せられる。又冷却管中央部の熱板は特に有効で熱板以下の部分がMg vapour あるいは Cl_2 vapour が濃厚で酸化が防止され蒸溜が好都合に行く事が認め

られた。熱板を付けぬと元来が真空度が不十分のため相当量の酸化損失が認められた。又弗化物を用いた乾式溶剤を使用する事は蒸溜に好結果を来たさなかつた。

只塩化物溶剤を使用する事は蒸溜中に Cl 分が多少多くなる事は想像にかたくない。

本報告を終るに当り終始御懇切なる御指導と御鞭撻を賜つた名古屋大学工学部久恒中陽教授に厚く感謝の意を表すのであります。又実験に熱心に協力された久米基裕、藤岡敏雄両工学士(当時学生)に感謝する次第である。

文 献

- 1) Otto Dahl u. F. Pawlcek, Z. Metallk., 28, (1936), 266
- 2) P. A. Beck & H. Hu, J. Metals vol. 1, (1949), 627
- 3) F. D. Rosi & B. H. Alexander, J. Metals vol. 2, (1950), 1217
- 4) M. Sharp & C. G. Dunn, J. Metals vol. 4, (1952) 42
- 5) J. E. Burke & D. Turnbull, Progress in Metal Physics, vol. 3 (1952)
- 6) C. G. Dunn, Acta Metallurgica vol. 1, (1953) 163
- 7) 市川、久恒、日本金属学会誌、vol. 16, No. 4 (1952) 189
- 8) 市川、日本金属学会誌、vol. 17, No. 4 (1953) 187
- 9) 市川、日本金属学会誌、vol. 18, No. 3 (1954), 177
- 10) 日本金属学会、分科会報告 (XII)
- 11) 市川未発表