亜鉛の結晶成長について*

村井三郎** 渡邊晴夫** 芝野徹阿**

S. Murai, H. Watanabe and T. Shibano: Research on the Grain Growth of Zinc. The grain growth of metals has been discussed generally by Vorgel and other authors. On the grain growth of Zn a few studies have been already reported by G. Masing and other authors, but we have studied especially the effect of Ni on the grain growth of Zn. The specimens were made of electrolytic Zn containing 0~1.77 % Ni and these samples were rolled with the reduction of 49.8 %. We have measured the grain size and hardness of the samples which were quenched after 1 hr annealing at each temp. of 100°, 200°, 300°, 350° and 400°. The results were as follows: (a) Abnormal grain growth was observed at 300~350°, and change of hardness followed. (b) By addition of Ni, the abnormality at 300~350° was controlled, and the ability was almost stopped at 1.07 % Ni. The softening period displaced from the range of temp. less than 100° to the range of 100~200°, and the growth was weakened gradually by the addition Ni. (c) The proper content of Ni to control the abnormal growth of Zn at 300~350° was about 1%.

(Received July 18, 1952)

I. 緒 言

亜鉛の工業的利用として考えられるもの一つに寫眞製版があるが、これに要求される性質としては結晶の微細なことである。しかるに亜鉛の結晶成長については G. Masing⁽¹⁾ やその他の僅少の人により研究されているに過ぎず、そこで著者等は亜鉛における結晶成長の現象論的事實を明かにする目的にて実験を試みた。後述する如く純金屬にては加工度の大なる程再結晶粒は小さく従つて結晶粒の大きさの混合状態が不揃なものとなり、これに添加元素を與えるとそれが緩慢となるという觀點の下に、比較的強度の壓延を考えこの一定加工度の下においての成長と添加元素の影響を考察する目的で 50 % 加工の一種類について代表的に試みた。それはこれから得た結果は少くとも定性的に他の加工度に對しても外推的に論及し得ると考える。また添加元素としては再結晶温度の高い元素を考え、しかも亜鉛と合金系を成すものとして Ni を適當とするものとして選んだ。

II. 理論的考察

一般に金屬の結晶成長については古くから論議されている。すなわち Smithells⁽²⁾, Vogel⁽³⁾, Sauerwald⁽⁴⁾, Carpenter⁽⁵⁾, 故吉田博士⁽⁶⁾⁽⁷⁾等の論説があり、なお近年に至つては Stanley⁽⁸⁾, Beck⁽⁹⁾氏等により擴散の概念の導

入に基いて函數論的表現も試みられている。しかしてこれらによると、加工度と再結晶粒の大きさは互に相反的關係にあり、加工度の増大することは互に接する粒のポテンシャルの差の大なる確率が存在することになる。しかして成長の度もそれと共に加速され则认为得る。又加工度の増大する程新結晶粒の増大を見、組織上、粒度の不揃を示すことになる。要するに金屬の結晶成長は結晶粒のポテンシャルの不揃一が平衡に向う過程であり、不平衡の状態に對し外部より加熱の如き熱エネルギーが加えられると、このエネルギーがポテンシャルの平衡化へ消費されるもので加工度大なるもの程この現象は顯著であるべきである。そもそも結晶粒の成長はいわば粒境界の移動變化である。しかして境界の條件が成長状況を支配する大切な因子であり、一般に添加元素により成長が抑制されるといわれる點もこゝにあるわけで他元素の添加によつて生じた粒境界における存在相のために成長の抑制の仕方も異なる譯である。今境界に添加元素による一つの相が存在した場合を考えるとき、互の隣接結晶粒はこの相を通じてポテンシャルの移動を生ずると考えてよいであらう。すなわち相を介する場合と直接隣接する場合とは別個に考えねばならない。今ポテンシャルの移動が新相を介する場合に新相が相互隣接粒子の中間的勢力であればお互の粒のポテンシャルの平衡はそれだけ容易となり、この確率が多くなればなる程成長抑制の目的が達せられる。若しこの新相のポテンシャルが中間的勢力の立場におかれなような場合には成長抑制の目的はそれと共に削減され则认为得る。従つて各々の金屬に對しその目的を達し得る添加元素も自ら選擇性がある譯である。また新相を出さず固溶の場合については、再結晶により生ずる粒の大きさに差異を生ずると考えられる。すなわち固溶溶質の増大する程再結晶粒は一定加工のものについては、素地結晶粒との大きさの度合が近づいて來ると思われる。従つてポテンシャルの差もそれと共に小さくなり成長度も減少して來ると考えられる。それ故成長抑制に與かる添加劑も

** 愛媛大學工學部冶金學教室

* 1950 年 4 月本會東京大會に發表

(1) G. Masing, Z. Metallk., **12**(1920), 457.

(2) C. J. Smithells, J. Inst. Metals, **27**(1922), 107.

(3) R. Vogel, Z. Anorg. Chem., **126**(1923), 1.

(4) F. Sauerwald, Z. Anorg. Chem., **122**(1922), 277.

(5) H. C. H. Carpenter & C. F. Elam, J. Inst. Metals, **24**(1920), 83.

(6) 吉田, 物理學講演集, **4**(1944), 163.

(7) 吉田, 京大紀要, **19**(1936), 207.

(8) T. K. Stanley, R. F. Mehl, Trans. A. I. M. E., **150**(1942), 260.

(9) Paul. A. Beck, Philip. R. Sperry, J. Appl. Phys., **21**(1950), 150.

固溶限度を越えてのある適量を與えることにより、結晶粒それ自身のポテンシャルの差を少くすると共に、境界に出た第二相の影響と併行してその抑制の目的を達すると考えられ、かつその量についても必要以上を要しない限界があるものと考えられる。

III. 試料作成と實驗方法

純度 99.96% の電解亜鉛を再熔解し角材とし、加熱温度 160° にて roll にかかけ面積による壓延率 49.8% のものを試料として用いた。なお加工に際しては 5 回連続壓延をなし、仕上温度は大略 75° であつた。かくして得た試料を極く軽くエメリー粒度 04 迄ペーパー仕上をなし、HCl にて深い腐蝕を行い、次に Cr_2O_3 にて琢磨し鏡面とした後 100°, 200°, 300°, 350°, 400° にて 1 時間加熱保持後急冷し、それを再度琢磨して検鏡試料とした。亜鉛は研磨によりて 1/100 mm 以下の加工層を作り易いとされており、それを避けるため、再度琢磨の場合は藥灰を用いた。すなわち藥灰を豫め 150 mesh 程度に粉碎し、これを水に混入し約 6 時間沈静せしめその上溶液を用いた。一方では電解腐蝕を試みた。電解腐蝕に對しては電流密度の條件が鋭敏に作用する。しかして電解腐蝕より電解研磨にて鏡面を得、のち化學的腐蝕を行う方がかえつて有利である。電解研磨の場合は KOH 50% 水溶液を電解液として用い、電流密度は普通述べられているものよりも少い方が好結果を與える。すなわち初期において 70 mA/cm² 程度とし 10 秒間電解後 20~50 mA/cm² にて 2~5 分間研磨を行つた。しかして熱處理の程度により條件も種々異なるものである。使用電壓は 2 V でありそれより高いのは悪い。かくして化學腐蝕によると同一なる組織を認め得たので以後藥灰を用いて遂行した。亜鉛に對する腐蝕劑としては色々發表されているが吾々の行つた實驗には特に境界の歴然たるものが肝要であるため、簡便でかつ適確なのは HNO_3 の稀薄溶液が有効なようである。濃度の濃きに過ぎるのは不利で吾々は 0.6% の HNO_3 の水溶液を用いた。加工のまゝのものは比較的安定であり約 3 分程度、熱處理したものはその度合に應じ 30~90 秒程度にて所定の目的を果たした。これから推理すると加工による殘留應力はもはや存在せず單にその粒度のみが腐蝕機能に關與していることが判然としている。かくして得た試料は冷蔵庫中に保存することにした。勿論實驗は冬季であつたため室温は 8~10°, 夜には 3~5° 程度のものではあつたし差程影響もない筈であつたが因に乾燥器保存中のものにつき比較検討した結果、顯微鏡的に判然たる差異はなかつたが、その腐蝕所要時間に幾分の變化を認めた。なお粒度測定については Zimmer の方法を採用し、すなわち粒の平均面積 S は次の如くして與えられる。

$$S = A / (n_1 + n_2 \pi) m^2$$

但し式中 A : 圓の面積, n_1 : 圓内の粒數, n_2 : 圓周で截られる粒數, π : 0.6 とする, m : 倍率。

また Ni の添加は電解 Ni 板を用い、Ni 2.02% の母合

金を作り、これらの配合により Ni 0.1, 0.36, 1.07, 1.77% の試料を作成した。Zn-Ni 系は Fig. 3 に示される如く 0.25% に共晶を持ち、固溶度の小さい合金系であるため、合金するには困難性があり、母合金作成には數回添加再熔解を繰返し行つた。

IV. 實驗結果

1. 純亜鉛の結晶成長について

純亜鉛に對する成長狀況は Photo. 1~5 に示さ

Photo. 1 Quenched After 1hr.
Annealing at 100°.

Photo. 2 Quenched After 1hr.
Annealing at 200°.

Photo 3 Quenched After 1hr
Annealing at 350°.

れる如く、300° と 350° との熱處理において明かな相異が見られ、350° では所謂異常成長を行つているのが判然としている。しかも 400° の熱處理のものはその結晶粒が美麗な多角形的になつている。この點を粒度ならびに硬度より考えて見ると Fig. 1 および Fig. 2 に示す如く、その異常性は、Fig. 1 にて明瞭に 100 倍程度の飛躍を示している。

しかして異常發達は 300° と 350° との間に發生する發達であり、此處にて成長したものは融點迄は大した發達をしないようである。この溫度間における機能は他の溫度間の

それより遙に著しいもので二次再結晶といわれている温度がすなわちこれである。なお硬度に関しては粒度程に

×7.5

Photo. 4 Quenched After 1hr
Annealing at 350°.

×7.5

Photo. 5 Quenched After 1hr
Annealing at 400°.

Fig. 1 Relation between
Grain Size and Heating
Temperature.

Fig. 2 Relation between
Hardness and Heating
Temperature.
(Influence of Ni).

二相の存在が大いに関係があるわけで、この場合 Zn-Ni 系の化合物たる第二相がポテンシャルの不均衡な隣接粒子の境界に存在し、互にポテンシャルの移動の緩衝體とな

る。しかもその析出状態が分散的に結晶粒界にあることがなお一層強力なものとなり得る。組織から見ると Ni の添

×940

Photo. 6 Quenched After 1hr
Annealing at 400° (Ni 0.1%)

×940

Photo 7 Quenched After 1hr
Annealing at 400° (Ni 0.36%)

×940

Photo 8 Quenched After 1hr
Annealing at 400° (Ni 1.07%)

100° 迄に軟化が急に生じているが、この所に相當する點は 100~200° の間になつてゐる。そして硬度の量は遙かに上位を示している。これを各濃度的に比較すると Ni 0.1~0.36% の 1 組と Ni 1.07~1.77% のもの 1 組とが同じ傾向にあり成長抑制力の効果は 1.07% にて飽和した型を示している。従つて Ni も 1% 程度で充分でありそれ

加により純亜鉛の場合に生じた 300~350° 間の暴動は著しく減殺されて来る。その代表的な模様として 400° にて熱処理せるものを Photo. 6~8 に示すが、純亜鉛の 400° の處理のときの粒の大さとは比較にならない程成長を抑制している。これらを定量的に示すために Fig. 4 に粒の平均面積を表わす。これから判然とする如く Ni 1.07% のものはほとんど初期の目的を達成している。硬度變化は Fig. 2 に示す如きもので (1)~(4) の曲線が Ni 0.1~1.77% 添加された場合の試料についてである。これを見ると、純亜鉛の場合

Fig 3 Metals Handbook
(1939). 1753p.

Fig 4 Relation
between Hardness
and Quenching
Temperature,
being added Ni.

Fig 5 Influence of Ni on
the Grain Growth
of Zn.

以上は無意味のように考えられる。

なお、この現象を各熱処理温度別に Ni 添加の場合の關係を示したものが Fig. 5 で、これによればなお一層 Ni 添加量の限界が明瞭に認め得る。

V. 總 括

以上は亜鉛の加工組織が加熱により、如何なる結晶粒の成長をなすかその舉動を検討し、かつ Ni の添加により成長の阻止にどの程度効果があるか、かつ又その量的の範圍を確めたものである。以上の結果を纏めれば次の諸點に歸着する。

(1) Zn の 50 % 加工による結晶粒は加熱により 300~350° の間において所謂異常成長をなし、このことは粒度的に顯著に現われる。硬度においても僅かながらこの點が認め得る。

(2) Ni の添加に従い、300~350° 間の異常性は抑制され Ni 1.07 % にてその機能はほぼ飽和される。なお 100° までは生じていた初期軟化は 100~200° の間に變移し、300~350° 間の變化は次第に微弱となり、かつ總體的な成長狀況が 200° より漸進的となる傾向がある。

(3) 總括的に見て Zn の結晶成長は融點附近というより寧ろ中間の高温すなわち 300~350° 間に異常的發展を見るものである。しかして抑制の目的として Ni を加えた場合それに伴う析出相は、寫真より明らかなように多彩な形狀を有し、これが subgrain 的範圍に互り圍繞する如き發展をなし、この勢力のため内部粒子の成長が阻害される。しかしてその量的條件としては、Ni 添加 1 % にて効果は飽和され、それ以上の添加は無意味の如く思う。

最後に恩師九大教授故今井博士ならびに東北大學教授五十嵐博士の御懇切なる御指導と御援助に對し衷心より感謝を捧げるものである。なお本研究は文部省科學研究費による援助で行われたことを記す。