亜鉛合金の Grain Boundary Reaction について*

渡 邊 亮 治** 幸 田 成 康***

Ryoji Watanabe and Shigeyasu Kôda : A Study of the Grain Boundary Reaction of Zinc Alloys. The grain boundary reaction phenomena were microscopically studied on Zn-Cu and Zn-Ag alloys containing 2 % Cu and 5 % Ag respectively, which were aged at 100°, 125°, 200° and 250° after being quenched from the temperature of a uniform solid solution. The results obtained were as follows : (1) The nodules of both alloys are the migrating parts of the grains which were formed from the adjacent grains as a nucleus. (2) The nodule which seems to begin from a point of the boundary (Photo.1) is often a united one of the nodules which start from many points of the boundary. (3) The rate of growth of nodules increases with the increase of the aging temperature, as shown in the isothermal curves (Fig. 5,6). However, as the general precipitates grow to a visible size, the growth of the nodules is arrested. (4) The activation energies of the grain boundary reaction calculated from Fig. 7 and 8 are 13,000 cal/mol for Zn-Cu, and 13,200 cal/mol for Zn-Ag.

(Received November 20, 1956)

I. 緒 言

Zn 合金の grain boundary reaction については、従来

Zn-Cu⁽¹⁾⁽²⁾, および Zn-Ag⁽³⁾ 合金についてわずかに観察されているだけであつて、その性状の多くは十分判つていな

** 北海道学芸大学函館分校

*** 北海道大学工学部冶金工学科

* 1956 年 10 月 本会広島大会に発表

(1) J. A. Cahour, M. J. Wallbaum, G. Masing, Nachr. d. Akad. d. Wiss. in Göttingen, Math-Phys. Kl. (1944), Heft 5, 69.

(2) W. Gruhl, Metall, **9**(1955), 353.

(3) A. v. Wiedebach-Nostitz, Z. Metallk., **37**(1946), 56.

い。著者らはさらに Al-Ag⁽⁴⁾および Al-Zn⁽⁵⁾合金の grain boundary reaction を検討して二三の事実を明らかにしたが、今回主として Zn-Cu (2%), Zn-Ag (5%) 合金に見られる grain boundary reaction について、その成長速度の測定、微小硬度計による硬度変化の測定および光学顕微鏡による観察を行ってこれら合金の grain boundary reaction を検討した。Fig. 1 および Fig. 2 は Zn-Cu, Zn-Ag 系の平衡状態図である⁽⁶⁾。

Fig. 1 Zinc-Copper phase diagram.

Fig. 2 Zinc-Silver phase diagram.

II. 試料および実験方法

実験に供した試料は三井金属鉱業株式会社の高純度亜鉛 (99.9%) に電解銅および純銀地金をそれぞれ添加熔製し、10 mm 角の金型に鑄込み、鍛造および圧延によつて厚さ 1.5 mm の板としたもので、Cu および Ag の分析値はそれぞれ 1.93%, 5.02% である。これを 380° で溶体化処理した後水中に焼入れ、直ちにそれぞれ 100°, 125°, 150°, 200°, 250° で時効を行った。試片の表面は CrO₃ の濃厚溶液中で Al を陰極とし、約 5 A/cm² の電流密度で電解研磨した。この際このまゝで組織を現出するので改めて etch の必要はないが、像がややコントラストに欠けるので、nodule の細部の観察は CrO₃ 200 g, Na₂SO₄ 15 g, H₂O 1000 cc の溶液で化学研磨して行った。

nodule の成長速度は前報⁽⁴⁾と同じ方法によつて測定した。この実験に供した試片の grain size はかなり小さく、Zn-Cu で約 60,000 N/cm², Zn-Ag で約 14,000 N/cm² であった。

III. 実験結果とその考察

1. 硬度測定結果

Fig. 3 および Fig. 4 に示してある。図より判るように、微小硬度計によつて測定した結果、両合金とも常温時効硬化しないことが判る。さらに高温時効によつても Zn-Ag は全く硬化しない。これに反し Zn-Cu では 150°, 200°, 250° でそれぞれ極くわずかの硬化を示す。grain boundary

reaction の nodule の部分についても同様に測定したが、いずれも焼入硬度と殆んど変りがなく、時効中殆んど変化を示さなかつた。

Fig. 3 Hardness curves for Zn-Cu alloys.

Fig. 4 Hardness curves for Zn-Ag alloys.

2. 成長速度測定結果

Fig. 5 および Fig. 6 に示してある。両合金ともに時効温度の高いものほど nodule の現出が速く、しかもその後の成長も速いことが判る (Fig. 3 および Fig. 4 の矢印は光学顕微鏡下で nodule の現出した時期を示しており、Fig. 5 および Fig. 6 は nodule の面積が測定可能な大きさに達した時に測定開始したものである)。成長は対数時間軸に対しゆるい S 字形をなしており、他の合金について行った結果と類似している。図および顕微鏡観察の結果から、nodule の成長は粒内の析出物が visible な大きさに達しない間、粒界から次第に成長するが、粒内の析出が盛んになつて

(4) 渡辺, 幸田, 本誌, 20(1956), 173.

(5) 渡辺, 幸田, 本誌, 20(1956), 707.

(6) ASM, Metals Handbook, (1948).

十分大きくなるあたり (Photo. 1) から次第に停止する。この実験の範囲ではいずれも fraction 値 (試片表面の何割か

Fig. 5 Fraction grain boundary reaction curves for Zn-Cu alloys.

Fig. 6 Fraction grain boundary reaction curves for Zn-Ag alloys.

×70×4/5

Photo. 1 Aged for 32 hr at 200°. (Zn-Ag)

金の析出過程中, grain boundary reaction によつて必ずしも試片全面がおき代るものではないことが明瞭である。

が nodule によつておき代つたかを示す値)は 1 にならなかった。このことは当然試片の結晶粒の大きさなどにも支配されることで、本試片は比較的細かい結晶粒のものであつたが、より大きい粒の試片ではもつと低い fraction 値で停止することになる。したがつて Zn 合

Fig. 7 Plot to determine the activation energy from data in Fig. 5.

3. 活性化エネルギーの算出
nodule の成長速度を示す Fig. 5 および Fig. 6 から、Zn-Cu では fraction 値が 200° 時効で成長の停止す

る値 0.31 に、Zn-Ag では fraction 値が 0.5 に達する時間の逆数の対数と各時効温度の逆数を plot するとそれ

Fig. 8 Plot to determine the activation energy from data in Fig. 6.

に、Zn-Cu では約 13,000 cal/mol, Zn-Ag では約 13,200 cal/mol であつた。

4. 顕微鏡による nodule の観察結果

顕微鏡による nodule の観察結果は Zn-Cu, Zn-Ag 共に Al-Ag の grain boundary reaction に見られるもの⁽⁴⁾と非常によく似ている。すなわち nodule は大部分粒界から片方に一方を直線とする鋸状に成長しており、ごく稀に双方に成長している (Photo. 1)。また、しばしば粒内にも nodule の見られることがある。nodule 内では異常に発達した巨大な層状析出物が見られ、これらはほとんど直線状に平行に並んでおり、それぞれ数方向の方位を有している (Photo. 2)。これらの巨大な析出物は粒界とほぼ直角方向のものが多く、時には粒界とほとんど平行なものも見られる

×400×4/5

Photo. 2 Aged for 32 hr at 200°. (Zn-Ag)

×350×4/5

Photo. 3 Aged for 32 hr at 200°. (Zn-Ag)

(Photo. 3)。nodule が成長してやがて他のものとぶつかり合つたとき、そこに新しい粒界をつくるが、この新しい粒界は Al-Zn⁽⁵⁾ のように明瞭ではない (Photo. 4)。nodule 内の層状析出物の方位を隣接結晶粒内の析出物の方位と比較するに、Al-Ag 同様に全く一致していることが判つた (Photo. 4)。したがつて nodule は新たに再結晶したものではなくて、隣接結晶粒を核として migrate したものであることが判る。このことはさらに Zn-Ag について nodule の部分を偏光によつて観察した結果

×400×4/5

Photo.4 Aged for 32 hr at 200°
a-a: new boundary.
(Zn-Ag)

×360×4/5

Photo.5 Aged for 5hr at 200°. (Zn-Ag)

×360×4/5

Photo.6 Same as Photo.5. Under
polarized illumination.

×360×4/5

Photo.7 Aged for 5 hr at 200°.
a-a: Original boundary.
b-b: Advancing boundary.
(Zn-Cu)

(Photo. 5 および Photo. 6) からも再確認できるが, Zn-Cu については C.S. Smith⁽⁷⁾ が偏光を用いて同様の観察を行つている. 粒内に見られる nodule はその部分を電解研磨して次第に剥離していった場合, いずれの nodule もその位置 (粒界よりの距離) を変え,

やがて粒界と融合することが判つた. このことからこれらの nodule は粒内から生じたものではなく, 試片の内部の粒界から成長したものの尖端が試片面によつてきりとられた通常の grain boundary reaction であることが判つた. これはな

お偏光を用いて観察した結果 (Photo. 7 および Photo. 8) から一層明瞭である. さらに Photo. 7 の部分を次第に剥離してゆくと, 遂には粒内の nodule は粒界と融合し, いわゆる粒界の同一個所から両側に成長した nodule の部分をつくるにいたる. このこと

×360×4/5

Photo.8 Same as Photo. 7.
Under polarized illumination.

は一つの粒界の異なつた個所からそれぞれ反対側に発達した nodule が次第に成長し, ついには接触し合つてしかも一見同一の処から双方に成長したかのように見えるに過ぎないとして説明出来る. したがつて, grain boundary reaction の開始の比較のおそいも

のでは片方に成長する場合の割合が多く, 反対に, 速いものでは双方に成長する場合の割合が多く観察せられることになる. これを裏付けるものとして, 三島⁽⁸⁾は Al-Ag 合金に Zr を添加した場合, Zr を添加しないものよりも grain boundary reaction の開始が速く起り, しかも粒界から双方へ成長する場合の割合がふえてくることを認めている.

IV. 総 括

以上の結果, 次の諸点が明瞭になつた.

- (1) 両合金共 grain boundary reaction を生じ, nodule は主として片方に現われる.
 - (2) nodule はしばしば粒内にも見られるが, これは試片の内部の粒界から生じたものが試片面によつてきりとられたものである.
 - (3) 両合金共, nodule は時効中に隣接結晶粒を核として migrate したものである.
 - (4) 粒界から双方に拡がつている nodule は, それぞれ別な nodule が成長中に接触したものである.
 - (5) 時効温度が高いほど, 反応開始が速く, nodule の成長も速いが, 粒内析出が盛んになる辺りから成長は停止する.
 - (6) 成長速度線図から求めた grain boundary reaction の活性化エネルギーは Zn-Cu では約 13,000 cal/mol, Zn-Ag では約 13,200 cal/mol である.
 - (7) 両合金共常温時効硬化しない. 100~250° 時効中 Zn-Ag では硬度変化がないが, Zn-Cu ではごくわずかに硬化する. nodule 内の硬度は粒内のそれと同一でほとんど変化しない.
- 終りに高純度亜鉛を提供下さつた三井金属鉱業株式会社およびこの実験の遂行を熱心に援助された平野 毅 君に感謝いたします.

(7) C. S. Smith, Trans. ASM, 45(1953), 562.

(8) 三島, 栗原, 1956 年 10 月本会講演概要, P. 5.