純亜鉛の再結晶温度について**

京 谷 益 次*

Masuji Kyotani: The Relation between the Purity of Zinc and the Recrystallization Temperature (Studies of the Effect of Purity of Zinc on Its Properties, 4th Report).

The recrystallization temperature of refined high purity zinc (zone-refined from 99.999 pct distilled zinc) after rolling reduction, has been examined by means of X-ray analysis and of microscopic study, with three kinds of pure zinc of purities of 99.1, 99.98, 99.999 pct as controls. Hardness tests were made on these specimens cold-rolled and annealed. These hardness curves were found to show some different aspects from the ordinary curves taken on metals or alloys, cold-rolled in various degrees and then annealed at various temperatures. From such results it has been concluded that the recrystallization temperature cannot be exactly determined from these hardness-annealing curves. It was ascertained by means of X-ray analysis using low temperature camera that the recrystallization of high purity zinc began at lower temperature than that of low purity one, and that such super-purity zinc as was zone-refined from 99.999 pct distilled zinc would begin to recrystallize for 1 hr by keeping for 1 hr at about -70°C after 50 pct cold rolling, and complete at -70°C after 90 pct cold rolling, after storing in dry ice and acetone solution at -78°C .

(Received September 24, 1958)

I. 緒 言

近年 Zone-Refining の如き精製法の出現により金属の高純精製が進歩するにつれて、純金属の再結晶温度は従来あげられていた温度とはかなり相違することが判つてきた⁽¹⁾⁽²⁾。著者は亜鉛に Zone-Refining を行つた場合、含有する不純物はその偏析係数 k の値によつてそれぞれ棒状試料の両端部に偏析して中央部が最高純度を示すことを明らかにしたが⁽³⁾、99.999 % 高純亜鉛にさらに Zone-Refining を行つた試料の中央部の最高純度亜鉛を用い、その再結晶温度について実験を行つた。また各種純亜鉛についてその再結晶温度をしらべた結果を報告する。

II. 試料および実験方法

実験に用いた試料は Table 1 に示す如くである。Zone-

Table 1 Chemical compositions of various zincs investigated.

Purity (%)	Chemical analysis (%)				
	Cu	Fe	Cd	Pb	Zn (Rem.)
Zone refined from 99.999 % Zn	—	—	—	—	—
99.999	—	trace	—	trace	99.999
99.9	0.0004	0.0021	0.0003	0.0078	99.989
99	0.156	0.021	0.189	0.448	99.186

* 京都大学理学部金相学研究室

** 亜鉛の性状におよぼす純度の影響について (第 4 報)

(1) G. Chandron & F. Montriol: *Congress International de l'Aluminium Paris*, June 1954, vol. 1, PP. 179.

(2) A. W. Demmer: *J. Metals*, 8(1956), 958.

(3) 京谷: 本誌, 21(1957), 241.

Refined Zinc は減圧蒸溜精製を行つた 99.999 % 亜鉛を高純黒鉛坩堝にて溶解して、 $8 \times 10 \times 330 \text{ mm}$ の内容積を有する充分脱ガスを行つた高純黒鉛製ポートに鑄込み、これを試料として精製アルゴン気流中で 1.1 mm/min の融帯移動速度、溶融帯長さ 30 mm の条件にて 20 回帯融精製を行つた角棒状試料の両端部を切捨てて中央部 10 cm を残したものであり、分光分析を行つて不純物の輝線を全く認めないものである。以上 Table 1 の 4 種の試料を用いて薄板状に圧延して実験を行つた。99 %, 99.9 %, 99.999 % 亜鉛については次の工程で圧延を行つた。

20 mm $\rightarrow$ 150° hot roll $\rightarrow$ 10 mm $\rightarrow$ cold roll (5°) $\rightarrow$ 0.9 mm

Zone-Refined Zinc については

10 mm $\rightarrow$ cold roll (5°) $\rightarrow$ 0.9 mm

かく処理せるものを 150, 1 hr 塩浴中に焼鈍してこれを出発試料とし、さらに 5~90 % の冷間圧延を行つた。この際 99.999 % 並びに Zone-Refining を行つた試料については -78° のドライアイス、アセトンの粥状飽和溶液に浸漬しておき、ローラー圧延面に同様飽和溶液を流して冷却し、冷間圧延を行い直ちに寒剤中に貯蔵した。硬度曲線、X 線、顕微鏡組織について実験を行つた。硬度曲線はこの場合、以下の実験結果において述べるように再結晶温度決定のためには殆んど役に立つことはなかつた。高純 2 種の試料については主として X 線によつて再結晶温度を決定した。このために低温カメラを試作して背面反射にて X 線回折を行つた。

III. 実験結果

1. 硬度曲線について

Fig. 1 は 4 種の試料について冷間加工を行った場合の加工度と硬度の関係を示したものである。この図にみられるように 99%, 99.9% 亜鉛は加工度が増すとともに硬度が高くなり初め、さらに加工がすすむとともに加工度 30% の辺りを頂点として軟化を示し、遂には 90% 加工においては加工前の焼鈍状態の硬度より低い硬度値を示している。このような加工軟化の現象は Pb-Sn, Sn-Sb 合金などの中の特種な組成のものにもみられるが、純亜鉛⁽⁴⁾および亜鉛合金⁽⁵⁾において最も明瞭にみられており、0.3%~0.7% Cu を含む亜鉛⁽⁶⁾においては焼鈍状態より冷間加工度の増すとともに全然硬化することなく軟化し、したがって強加工度になれば焼鈍状態よりかなり低い硬度を示すことになる。Fig. 1 における 99% 亜鉛, 90% 冷間加工を行った

Fig. 1 Hardness changes caused by cold rolling of four kinds of zinc.

試料のX線による結果は Photo. 1 に示すものであり、全く再結晶を起していないことがわかる。すなわちこの軟化の原因は再結晶によるものではない。この原因としては圧延がすすむにつれて双晶変形がこれに伴い、なり面が増加する⁽⁴⁾ためであるとする説、あるいは boundary flow に起因する⁽⁵⁾という説などがあるが、このような現象については現在の dislocation theory よりも説明することが出来ず、未だ納得のいく説明がされておらず原因は不明である。Fig. 1 において Zone-Refined Zinc においてはこのような現象は全く見られない。従つて少くとも不純物がこの現象に起因していることは間違いないと思われる。Fig. 2 は各加工度に冷間圧延を行った試料を各温度に 1 hr 加熱を行ったものの硬度変化を示す焼鈍曲線である。Fig. 2 (a) に示す冷間加工度による硬度差の最も大きい 99% 亜鉛の場合、加工度 10~70% のものはいずれも焼鈍温度が高くなるにしたがつて、僅かの硬度上昇を経て元の焼鈍状態の値に近づいて軟化する。これはある程度の不純物を含むことよりして一種の低温焼鈍硬化を示しているともみられるが、90% 加工のものは再結晶していないにも拘らず元の焼鈍状態より軟化しているので、これは続く焼鈍によつて加工前の値に向つて硬化することは別に当然考えられることであり、200° までかなりの硬化を示している。この場合、加工軟

化しているものから出発したものであつて、一般に加工硬化したものが焼鈍によつて軟化する常識的な現象とも全く

Fig. 2 Hardness versus annealing temperature of variously cold rolled zinc.

出来ない。Fig. 2 (b), (c) は 99.9% 並びに Zone-Refining を行った高純亜鉛の焼鈍曲線であり、極高純度になれば加工、焼鈍により全く硬度変化を示さない。Fig. 3 は

Fig. 3 Influence of continuous heating at different temperature on hardness of 90% cold rolled 99% Zn.

90% 加工した 99% 亜鉛を 100°, 200°, 300° の各温度に時間を変えて焼鈍を行ったものであるが、同様 B, E はラウエ写真による再結晶の開始、完了を示したもので、100°, 200° 保持の曲線においては再結晶開始より完了に至るまで硬度が緩い上昇を示しており、通常の場合とは異なり機械的性質の変化からは再結晶の進行を判定することは出来ない。このように焼鈍曲線と再結晶の開始が対応しないことは高純 Al についても報告されている⁽⁷⁾が、亜鉛の場合いずれの純度についても焼鈍曲線からは再結晶温度を判定出来ないことが判つたので、X線並びに組織変化より再結晶温度の判定を行うことにした。

2. X 線について

緒言において述べた如く、また第 2 報⁽⁸⁾において報告し

(4) H. Chadwick: J. Inst. Metals, **51**(1933), 102.

(5) H. Kästner u. F. Fisher: Z. Metallk., **32**(1940), 93.

(6) 川崎, 安盛: 1954 年日本金属学会秋期講演会に発表

(7) 川島, 中村: 本誌, **16**(1952), 552.

(8) 京谷: 本誌, **21**(1957), 131.

た純度と常温における再結晶の進行状態よりしても極高純度亜鉛においては加工度を高めた場合、 0° 以下の低温で再結晶することは予想されるところである。このため 0° 以下の低温で加工し、加工試料を室温にさらすことなく、所定の低温でX線撮影をすることが必要である。これまでX線低温カメラを試作研究を行つた報告としては小林、上田⁽⁹⁾の線状試料を用いて常温より徐々に試料を冷却する研究がある。通常、金属の再結晶温度について実験を行う場合、その加工方法としては圧延を行うことが多く、引張、引抜、鍛造などに比して加工度の影響を適確に実現するものとされている。また金属の低温における再結晶温度について実験を行う場合、加工よりX線撮影終了に至るまで出来るだけ室温にさらすことを避けねばならない。99.999%、Zone-Refined Zn の0.9mm 薄板試料をドライアイスとアセトンの -78° に保つた飽和溶液寒剤中に充分浸漬した後、粥状の寒剤に包まれた冷却試料を上記寒剤溶液をローラー圧延面に流して冷却しつつあるロールにて0.9mmより1回の圧延にて所定の厚さに冷間圧延し、直ちに各温度寒剤の中に1hr 保持し、すでに寒剤を入れて所定の温度に冷却しつつあるカメラに試料を操縦した。Fig.4 は低温X線カメラを示したものである。冷却法

Fig.4 Plan of X-ray low temperature camera for foil.

としては薄板試料の裏面を直接寒剤に接触せしめて冷却を行つた。X線は背面反射法にて約20min 露出にて行つたが、撮影中に必要に応じてドライアイスの添加を継続して試料表面を所定の低温に保持した。試料表面に低温用熱電対をセロテープにて接触せしめて測温を行つた。この際問題になることは試料表面への氷着を防ぐことであるが、試料表面をアセトンが終始湿すことによつて、試料部以外は保温アスベストの上を完全に凍氷が蔽つたが、試料表面部は氷結することがなかつた。このため試料支持部の上部にピンホールをあけてある。この方法による試料表面の最低温度は -70° であり、試料温度を $\pm 3^{\circ}$ 以内に保つた。亜鉛試料に対してCu 対陰極を用いた。冷間圧延直後数秒、試料取付の際数秒間試料が室温にふれる点において完全と

いぬことは免れないが、所期の目的に近い試みとして行つたものである。所定の温度における保持時間1hr 後直ちにX線背面反射を行つたものである。99%、99.9% 亜鉛は室温(10°)にて冷間圧延を行い常温以上の各温度にて焼鈍して常温でX線回折を行い、また99.999%及びZone-Refined Zinc は -78° 寒剤に浸漬後、冷却ロールで圧延し、その後 0° 以下の温度に1hr 保持した試料は同じ低温でX線回折を行い、常温以上の各温度に保持したものは常温にてX線回折を行つた。Photo.1~8 はこれらのラウエ写真の一部を示したものであり、Photo.6~8 は最高純度試料を -70° でX線回折を行つたものであり、40%低温加工では再結晶を示す斑点化があらわれていないが、50%低温加工では再結晶の開始が見られ、90%加工ではring が見られず完全に再結晶しているのが判る。Table 2 は4種の亜鉛について5~90%加工各温度に1hr 保持

Table 2 Relation between cold reduction and recrystallization of various zinc determined by X-ray analysis and by micro-structure change (Keeping time: 1hr)

○ Recrystallized Structure A: Zone Refined SuperPure Zinc
 ⊙ Recrystallized and Worked Structure B: 99.999% Zn
 * Worked Structure C: 99.98% Zn
 D: 99.7% Zn

Reduction Temp. (°C)	5 %				10 %				30 %				50 %				70 %				90 %			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
240°				⊙																				
220°				⊙																				
200°				⊙			⊙	⊙				⊙												
180°		⊙		⊗			⊙	⊙																
160°				⊗			⊙																	
140°		⊙									⊙	⊙												
120°	⊙	⊙				⊙	⊙	⊙			⊙			⊙	⊙			⊙					⊙	⊙
100°	⊙	⊙				⊙	⊗	⊗						⊙	⊙			⊙				⊙	⊙	⊙
80°		⊙				⊙					⊙			⊙									⊙	⊙
60°						⊙	⊗	⊗			⊙	⊗		⊙				⊙				⊙		⊙
40°															⊙									
20°																								
0°																								
-10°																								
-20°																								
-30°																								
-40°																								
-50°																								
-70°																								

したものの状態をX線並びに顕微鏡組織より調べた結果を示したものである。Fig.5 は Table 2 を基として各試料の再結晶の開始、完了温度を表わしたものであり、低純度亜鉛については加工のまゝでの硬度-加工度曲線 (Fig.1)、その焼鈍温度-硬度曲線 (Fig.2(a)) の異常に拘らず、再結晶温度は加工度の増大と共に低温度になつていく。99.999%以上の純度になれば 0° 以下の温度で再結晶開始する。Fig.6 は純度と再結晶温度 (90%加工) を示したもので亜鉛においては純度の高いもの程再結晶温度が低いということがいえる。

(9) 小林、上田：早稲田理工研報告，3(1956)，29。

IV. 総 括

(1) 硬度 加工度, 温度の曲線において, 99% 亜鉛では 90% 加工の場合顕著な加工軟化が見られて加工前の焼鈍状態よりかなり低い値を示し, しかも再結晶を起していない. 従つて続いて焼鈍を行つた場合, 元の値に近ずいて硬化し, 硬化過程において再結晶の開始, 完了が起る. また

最高純度亜鉛において加工, 焼鈍によつて殆んど硬度変化を呈しない. 亜鉛の場合, 従つて焼鈍曲線から再結晶温度を決定することは出来ない.

(2) 低温 X 線カメラを用いて背面反射法で低温における再結晶の進行状態を調べた. その結果, Zone-Refining を行つた最高純度亜鉛は低温で 50% 加工を行つた場合,

Photo.1~8 X-ray back reflection patterns of various kinds of zinc, kept for 1 hr after cold rolling.

Fig.5 Relation between cold reduction and recrystallization temperature of various zinc determined by X-ray analysis and by microstructure change. (Keeping time: 1hr)

Fig.6 Relation between purity and temperature range of recrystallization of zinc determined by X-ray analysis and by microstructure change.

-70°において再結晶開始し, 90% 加工を行つた場合, -70°において再結晶完了することが判つた.

(3) 高純度になるに従つて, 再結晶温度は低くなる. また硬度曲線の異常に拘らず, 再結晶温度は加工度大なる程低いことが各純度亜鉛についていえる.

本研究を行うに当り, 終始懇切な御指導を賜つた恩師岩瀬慶三先生に厚くお礼申し上げます. また種々御教示並びに試料の提供を戴いた三井金属工業株式会社西岡卯三郎博士に厚く感謝致します.