

## 高純度亜鉛の冷間加工と再結晶粒度

三栗谷信雄・池原正博\*・西川廣信・蛭子博志

物理学教室

(1987年9月2日受理)

## Cold Working and Recrystallization Grain Size in Pure Zinc,

Nobuo MIKURIYA, Masahiro IKEHARA  
Hironobu NISHIKAWA and Hiroshi EBISU

Department of Physics

(Received September 2, 1987)

The influence of heating temperature, heating time and reduction of thickness of specimens on the recrystallization of cold rolled 99.999% pure zinc was studied by optical microscope. Finer recrystallized grains were obtained at a higher reduction and a lower heating temperature. The following experimental expression of the grain growth of polycrystalline zinc was induced:  $g = A \exp(-mr) \cdot (T - T_R) \cdot t^\alpha$ , where  $g$  is the grain growth rate,  $r$  (%) the reduction of thickness,  $T$  (K) the heating temperature,  $T_R$  (K) the temperature of the appearance of recrystallization and  $A$ ,  $m$ ,  $\alpha$ , are constants, respectively. And the apparent activation energy  $Q$  for the recrystallization of pure zinc at  $r=1\%$  was calculated from the data and which was  $Q=5.7$  Kcal/mol. A few secondarily recrystallized grains appeared in the 60% rolled specimens by 3.6ks heating at 473K.

## 1. 結 言

加工された金属結晶を適当な温度で加熱すると、結晶内のひずみエネルギーを解放するために再結晶がはじまる。再結晶は再結晶核の形成にはじまる。核形成の機構については地の結晶方位と全く異なる方位をもつひずみのない核の形成—成長という古くから提唱された型に対して、電顕観察による研究の成果として、加工された地の結晶中の大角粒界の移動による機構、サブ結晶粒の合体成長による機構などいくつかの機構が提案されているが<sup>1)</sup>、いずれの形成機構にしてもこれらの核は拡大して再結晶粒となり、全領域が再結晶粒で蔽われるまでの段階が1次再結晶である。1次再結晶の完了に続いて隣接粒内のひずみの差、粒界エネルギーの関係による再結晶粒間の浸蝕がはじまる。これが再結晶後の結晶粒成長の段階である。この段階の特徴は平均粒径は増加するが粒径の分布が変化しないことである。すべての粒界がその駆動力を失ったときに粒界の移動は止み多結晶として安定な状態となる。また、1次再結晶完了後特定の少数の結晶粒が異常に成長し、結晶粒径の分布が変わってしまう2次再結晶につながる場合もある。金属材料の種々の物性を調べるとき特定の粒径をもつ多結晶体を必要とす

ることが多い。一般に金属結晶の粒度の調整法としては、熱間または冷間の塑性加工とそれに続いて再結晶のための加熱処理を行う方法が知られている。そして微細な結晶粒を得るためには加工度を大にし、加熱温度を低くすることが有効であることも知られている。しかし、多結晶体の成長は加工温度および加工度、加工方法、加熱処理の温度および時間、不純物の種類および量など多くの条件に左右される複雑な現象であって、任意の粒径の多結晶体を必要とするとき考慮すべき因子は非常に多い。そこで、実用上任意の粒径の多結晶体を作成するための指標となる定量的なデータが望まれる。

本報告は任意の粒径、特に微細粒径をもつ高純度亜鉛多結晶体の作成を目的として加工度、加熱温度、加熱時間の関数として多結晶体成長の過程を調べ、再結晶粒の成長率を表す実験式の導出を試みた結果である。また、結晶粒の成長が速度論的にはアレニウスの式に従う熱活性化過程であることは多くの文献<sup>2)</sup>で指摘されているところであるが、この立場から高純度亜鉛の再結晶に要する活性化エネルギーを求めた。さらに2次再結晶の生起についても調べられた。

\*現在：シャープ㈱電子部品事業本部発光素子事業部

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 試料の作成

公称純度99.999%の亜鉛インゴットをパイレックスビーカー中でとかし、高純度黒鉛ボートに流し込み、鋳造欠陥部を切り捨てて $22 \times 16 \times 70 \text{mm}^3$ 程度の鋳塊を作成し、熱間圧延と437K、 $6 \times 10^2 \text{s}$ 程度の焼なましを10数回くりかえすことにより厚さ $500 \mu\text{m}$ 程度の板とし、さらに、473K、 $3.6 \times 10^3 \text{s}$ の焼なまし処理を行った後所定の冷間圧延を施して試料とした。圧延率は20, 40および60%で、圧延率の定義ははじめの厚さを $d_0$ 、圧延後の厚さを $d$ として $r = (d_0 - d/d_0) \times 100\%$ で示し、この $r$ を加工度とよぶことにする。冷間圧延の1回の圧延率は5%で、3回圧延ごとに氷水中に浸して温度上昇を防ぎ、圧延をおえた試料は冷凍庫に保管された。試料のサイズは $20 \times 20 \text{mm}^2$ にそろえられた。

### 2.2 実験方法

加工された試料は温度353K, 373K, 393K, 413K, 433K, 453K および473Kの恒温槽中で加熱された。1つの加工度、1つの加熱温度について12個の試料が準備され、加熱時間 $6 \times 10^2 \text{s}$ から $3.6 \times 10^3 \text{s}$ まで $6 \times 10^2 \text{s}$ 間隔で恒温槽内に入れられた。また2次再結晶の生起を調べるために試料の一部は $7.2 \times 10^3 \text{s}$ 間加熱された。加熱処理をおえた試料はただちに氷水中に浸漬された後冷凍庫に保管され、順次光学顕微鏡により粒径の観察が行われた。結晶粒の顕出には濃度28%の硝酸が用いられ、粒径の測定は横断法によった。即ち圧延方向とそれに垂直な方向にそれぞれ5回ずつ、100個の結晶粒を横断したときの測定値の平均から1つの粒径を算出した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 再結晶粒の成長と加工度、加熱温度、加熱時間

加工度 $r=20, 40, 60\%$ の試料について353Kから473Kまで20K差の7段階の温度で加熱し粒径の拡大の時間変化が調べられた。Fig. 1はその1例として373K, 433K, および473Kでの結晶粒成長図である。縦軸は平均結晶粒径 $D$ を、横軸は加熱時間 $t$ を示す。図から次のような結晶粒の成長の様相を読みとることができる。(1) 粒径は加熱開始直後はほぼ直線的に増加するが、その後成長は緩慢となって緩徐部分に移行する。(2) 粒径の直線的な拡大の段階において、直線の勾配は加工度の小さい試料ほど大きい。(3) 加熱温度の低いとき直線の勾配は小さい。即ち再結晶の進行がおくれる。これらの特徴は他の加熱温度についても同様であった。さらに加熱を長時間

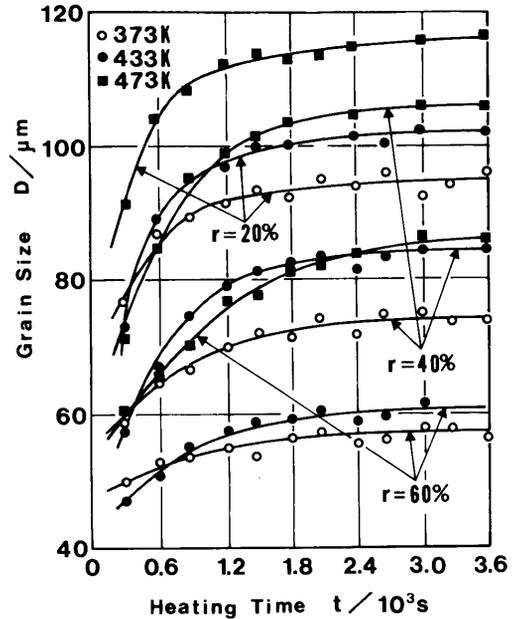


Fig. 1 Relation between grain size  $D$  and heating time  $t$  for cold rolled zinc at each heating temperature.

続けた試料では結晶粒の異常な粗大化が見られ、いわゆる2次再結晶の現象が起こったが、加熱時間 $3.6 \times 10^3 \text{s}$ の範囲内ではこのような現象は見られなかった。

再結晶粒の発生と成長の駆動力は加工によって蓄積されたひずみエネルギーによるものであるが、一般には再結晶に先立って回復が起こりこの駆動力も同じ蓄積エネルギーによるものである。もし回復過程の完了後に再結晶が開始されるならば、回復に費された一部のエネルギーを除いて残りのエネルギーで再結晶が進行し、その駆動力は一定に保たれるはずである。しかし、回復と再結晶とが重なり合って進行するときには再結晶の進行中も蓄積エネルギーの一部が回復に消費され、再結晶の駆動力は時間とともに減少することになる。例えば Al, Cu, Al-Cu 合金, As を含む Cu などの再結晶の研究で回復と再結晶が同時に進行することが蓄積エネルギーの測定によって確かめられ、未再結晶領域における蓄積エネルギーが再結晶の進行とともに減少することが報告されている<sup>3)</sup>。Fig. 1に見られる特徴は回復と再結晶の生起の時間的な関係によって理解できる。即ち(1)は、本実験の加熱温度の範囲では回復と再結晶とが一般に重なり合って進行し、再結晶中にも回復のために蓄積エネルギーの一部を消費され、したがって再結晶の駆動力が一定に保たれず時間とともに再結晶粒の成長が緩慢となる。(2)加工度小さい場合は再結晶のために大きな活性化

エネルギーを必要とするので比較的回復が先行し、再結晶開始時には回復過程はほとんど完了して、再結晶の駆動力はほぼ一定に保たれ粒の成長は最初の勾配のまま進行する。(3)一般に回復過程の方が活性化エネルギーは低いので、低温加熱では回復が先行し蓄積エネルギーが消費される。しかも低温であれば再結晶の進行に対する熱エネルギーの補給も不十分で再結晶の進行はおくれることになる。

さて、加熱による再結晶核の発生、成長には加熱前の試料の粒径が影響する。例えば初期粒径の異なる Al の 5%引張り変形による再結晶核の発生について調べた研究では、粒径の小さい試片ほど加工硬化が複雑なために核の発生が多いことが報告されている<sup>4)</sup>。本実験において加工前の多数の試料の粒径を同一のものにそろえることは困難であった。それで以下の議論では粒径の絶対量でなく増加量を問題にする。いま再結晶粒の成長率  $g$  を次のように定義する。

$$g = (D - D_0 / D_0) \times 100\% \quad (1)$$

ここで  $D$  は加熱時間  $t$  での平均結晶粒径、 $D_0$  は Fig. 1 の曲線を  $t = 0$  に外挿した点の粒径である。この  $g$  と加熱温度との関係を Fig. 1 の曲線上で  $t = 1.2 \times 10^2$ ,  $1.8 \times 10^2$ ,  $3.0 \times 10^2$ ,  $6.0 \times 10^2$ ,  $1.2 \times 10^3$ s の各時点で調べたものを、各加工度について描いたのが Fig. 2 である。加工度  $r = 20\%$  の試料については加熱時間が  $6.0 \times 10^2$  s 以上で加熱温度 450K 以上の領域で計算点は直線上にのらなくなるが、これは加工度の小さい試料ほど、また加熱温度の高いほど短時間に成長の緩徐部分に移行することに対応している。すべての直線を  $g = 0$  に外挿すると  $r = 20\%$  の試料についてはほぼ  $T = 328\text{K}$  に集まる。また  $r = 40\%$  および  $60\%$  の試料についてはほぼ  $T = 323\text{K}$  に集まる。即ちこれ以下の温度で加熱しても結晶粒の成長が起きないことになる。これらの温度をマクロな意味での再結晶開始温度と考える。

加工度 20% の試料と 40% および 60% の試料の再結晶開始温度の相異は次のように解釈できる。加工度小なるとき回復は小さい活性化エネルギーで進行しうるので、再結晶に先立って回復が進み蓄積エネルギーの一部を消費し、そのため再結晶の駆動力となるエネルギーが減少し再結晶の開始に高い加熱温度を必要とする。一方加工度大きいとき、回復の活性化エネルギーも高く回復と再結晶が重複して起こるため、蓄積エネルギーを再結晶に十分利用でき、低い加熱温度から再結晶がはじまると考えることができる。ただし次のような事実も考慮する必要がある。即ち高純度 Al を圧延加工したときの再結晶について、圧延率 40% 以下の試料については、地と異なった方位の核生成ではなく strain-induced boundary migration という形式で再結晶が開始され、圧延率 50% では地と異なる再結晶核の生成・成長という様式で再結晶が進行するという報告もある<sup>5)</sup>。このような再結晶の様式の相異による開始温度の違いが原因であることも否定はできない。

### 3.2 結晶粒成長の実験式

結晶粒の成長率  $g$  と加熱温度  $T$  との間には Fig. 2 に示されたようにほぼ直線関係が成り立つので、

$$g = a(T - T_R) \quad (2)$$

とおく。 $T_R$  は上に定義した再結晶開始温度、 $a$  は直線の勾配であって加工度  $r$  と加熱時間  $t$  に依存する。いま  $a$  の対数値  $\ln a$  と加熱時間の対数値  $\ln t$  との関係を各加工度についてプロットすると、Fig. 3 のように直線関係が成り立ちしかもそれらの勾配はほぼ等しい。これらの直線を

$$\ln a = \alpha \ln t + b \quad (3)$$

と表す。これは

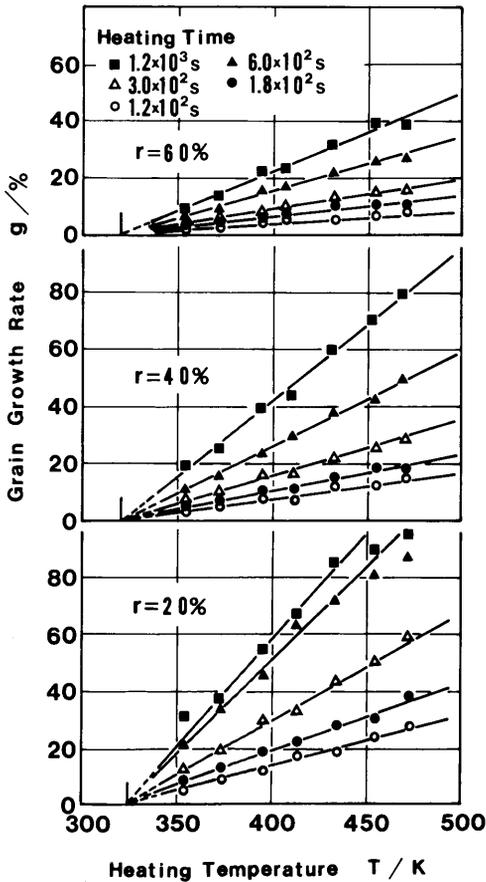


Fig. 2 Relation between grain growth rate  $g$  and heating temperature  $T$  for cold rolled zinc at each heating time.

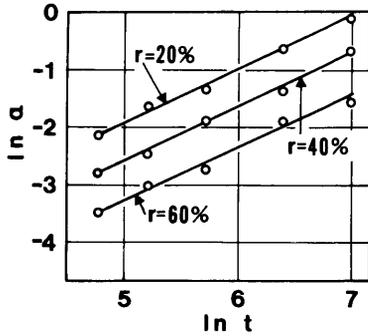


Fig. 3 Relation between the slope of straight line in Figure 2,  $\ln a$ , and heating time,  $\ln t$ , for cold rolled zinc at each reduction of thickness.

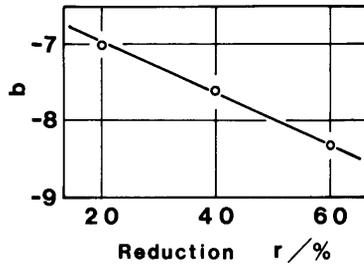


Fig. 4 Dependence of  $b$  on reduction of thickness  $r$ .

$$a = \exp(b) \cdot t^\alpha \quad (4)$$

となり(2)式の  $a$  の時間  $t$  依存性を示す。次に  $a$  の加工度  $r$  依存性を調べるために、(3)式の  $b$  の値をFig. 3より求め  $r$  に対してプロットすると、Fig. 4に示されるような直線が得られる。これを

$$b = -mr - n, \quad (m, n \text{ は正の定数}) \quad (5)$$

とおくと結晶粒成長率  $g$  は

$$g = \exp(-n) \cdot \exp(-mr) \cdot (T - T_R)^\alpha \\ \equiv A \exp(-mr) \cdot (T - T_R)^\alpha \quad (6)$$

と表現される。式中の定数の値は  $\alpha = 8.8 \times 10^{-1}$ ,  $m = 3.3 \times 10^{-2}$ ,  $A = 2.2 \times 10^{-1}$  である。(6)式は加工度  $r$  (%) の試料を温度  $T$  (K) で  $t$  (s) 間加熱したときの粒径の平均成長率を与えるもので、 $T_R$  (K) は Fig. 2 より求められるその試料の再結晶開始温度である。加工度が大きいほど成長率は小さい結果となるが、これは加工により発生する再結晶核の数が加工度大きい場合には多く、したがって個々の粒径は拡大しにくいということで核生成理論<sup>16)</sup>より説明することができる。

### 3.3 再結晶粒の成長に要する活性化エネルギー

再結晶を速度論的に考察してその活性化エネルギーを導出することができる<sup>17)18)</sup>。Fig. 1より求められる加熱温度  $T$  での加熱時間  $t$  と平均粒径  $D$  との関係から、

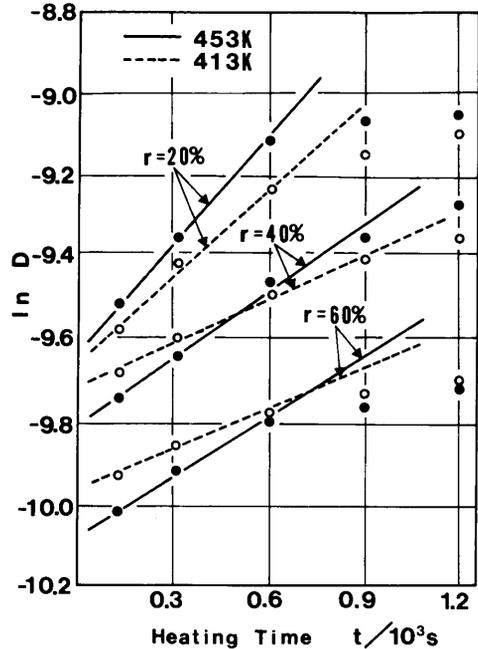


Fig. 5 Relation between grain size,  $\ln D$ , and heating time  $t$  for cold rolled zinc at each heating temperature and reduction of thickness.

$\ln D$  と  $t$  とのグラフを描くと、Fig. 5のように  $t < 9 \times 10^2$  s の範囲内で両者間に直線関係が成り立って、

$$D = B \exp(kt) \quad (7)$$

と表すことができる。ここで  $B$  は加工度  $r$  および加熱温度  $T$  に関する定数で  $k$  は直線の勾配である。いま、結晶粒の平均成長速度を  $v$  とすると

$$v = \partial D / \partial t = kD \quad (8)$$

となって、 $k$  は成長速度  $v$  の粒径  $D$  に対する比例定数と考えられるので結晶の成長速度定数とよばれている<sup>7)</sup>。 $k$  は試料の加工度および加熱温度には依存するが加熱時間には無関係の定数で、結晶の成長過程を考察する上において重要である。

次に成長速度定数  $k$  を縦軸にとり加工度  $r$  の対数値を横軸にとると、Fig. 6に示されるように各加熱温度について直線関係が成り立つ。これを

$$k = k_0 - \beta \ln r \quad (9)$$

と表す。 $\beta$  は各直線の勾配、 $k_0$  は  $\ln r = 0$  のときの  $k$  の値であって加熱温度  $T$  だけに依存する。そこで  $k_0$  の対数値  $\ln k_0$  と加熱温度  $T$  の逆数を両軸にとると、Fig. 7に示されるように直線となり、 $k_0$  と  $T$  との間に Arrhenius の式が成立するものと仮定すると再結晶粒成長の活性化エネルギーを求めることができる<sup>7)9)</sup>。即ち

$$k_0 = C \exp(-Q/RT) \quad (10)$$

とおき  $C$  は頻度因子、 $R$  は気体定数で  $Q$  が見掛けの活

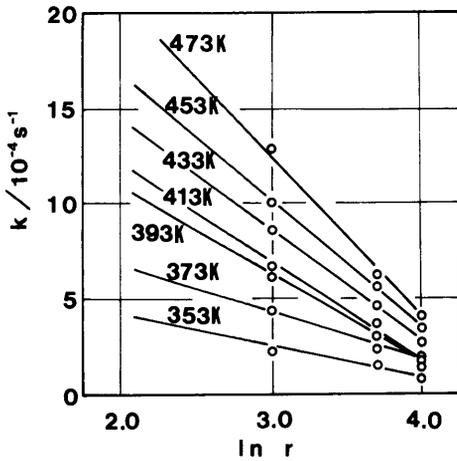


Fig. 6 Relation between velocity constant of crystal growth  $k$  and reduction of thickness,  $\ln r$ , for specimen at each heating temperature.

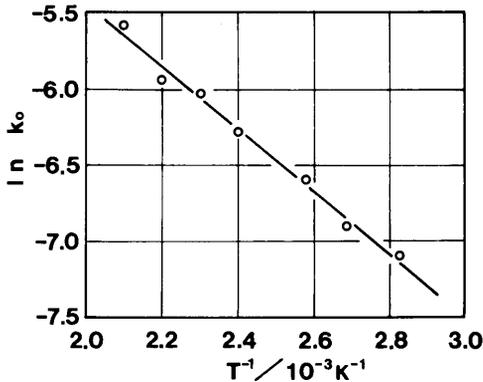


Fig. 7 The Arrhenius plot of the velocity constant of crystal growth,  $\ln k_0$  against the reciprocal of heating temperature.

性化エネルギーである。Arrhenius プロットの直線の傾斜  $\theta$  から  $Q = R \tan \theta$  として  $Q = 5.8 \text{Kcal/mol}$  の値が得られた。

今までに99.97%程度の純度の亜鉛について、結晶粒成長の見掛けの活性化エネルギーとして17~18Kcal/molの値が得られている<sup>7)</sup>。本実験の結果と比較してかなりの相異があるが、粒界移動の活性化エネルギーには不純物が顕著な影響をおよぼすことが知られている。例えば99.999%Pbの見掛けの活性化エネルギーが6.7Kcal/molであるのに対し、0.005%Agを含む場合は9.7Kcal/mol、Agの量を0.04%に増すと19.2Kcal/mol、0.005%Auを含むときは11.9Kcal/mol というように不純物の量および種類により著しい差のあることが報告されている<sup>9)10)</sup>。また帯溶融したAlは15Kcal/molであるのに対して、0.0005%Cuを含むと40Kcal/molに増加したという報告もある<sup>3)</sup>。一般に高純度の試料ほど低い値をとり99.999%Snは6.0Kcal/molの値が得られている<sup>11)</sup>。さらに考慮すべきことは粒界構造によって活性化エネルギーに大きな差の生ずることである。一般粒界と対応粒界 (coincidence grain boundary) とではその移動の活性化エネルギーが、前者が後者の数倍大きいという報告がある<sup>12)13)</sup>。このような現状から、本実験で得られた値の妥当性をさらに議論することは難しいと考える。

### 3.4 2次再結晶粒の成長

いくつかの試料について加熱温度453Kおよび473K、加熱時間最大 $7.2 \times 10^3 \text{s}$ で結晶粒の異常成長が起きるかどうか、即ち2次再結晶の生起が調べられた。表1はその観察結果をまとめたもので、結晶粒の総数に対する2次再結晶粒の数の割合を示す。加工度大きい試料ほど、また加熱温度の高いほど時間と共に2次再結晶粒が成長することが明らかである。2次再結晶の生起の条件として(1)不純物による結晶粒成長の抑制、(2)集合組織による結晶粒成長の抑制が考えられている<sup>1)</sup>。本実験においては加工法として冷間圧延を行っているが、亜鉛の場合圧

Table 1 Ratio of the number of secondarily recrystallized grains to total ones.

| Temperature (K) | Reduction (%) | Heating Time ( $10^3 \text{s}$ ) |            |             |             |            |             |
|-----------------|---------------|----------------------------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
|                 |               | 2.4                              | 3.0        | 3.6         | 4.8         | 6.0        | 7.2         |
| 453             | 20            | —                                | —          | —           | —           | —          | —           |
|                 | 40            | —                                | —          | —           | negligible  | —          | negligible  |
|                 | 60            | —                                | —          | —           | negligible  | negligible | appreciable |
| 473             | 20            | —                                | —          | —           | negligible  | —          | 10%         |
|                 | 40            | —                                | negligible | negligible  | appreciable | 10%        | 50%         |
|                 | 60            | negligible                       | negligible | appreciable | 10%         | 50%        | 90%         |

延によって(0001)面が圧延面に平行となり、さらに〔11 $\bar{2}$ 0〕方向が圧延方向に平行となる傾向がある。したがって再結晶粒は集合組織をもち、それらの中で隣接結晶粒と非常に異なる方位をもつ結晶粒が異常成長を起こすものと解釈される。2次再結晶粒の粒径は加工度20%の試料で約2000 $\mu\text{m}$ 、40%で1500 $\mu\text{m}$ 、60%で1000 $\mu\text{m}$ で、これ以上粒径の拡大は見られなかった。この粒径はそれぞれの試料厚さの約5倍に相当する。薄膜のAgの再結晶についての研究で膜厚を増すと2次再結晶粒の粒径が増し、薄くすると粒径が減少することから、粒界の移動が試料表面の効果に大きく影響されることが報告されている<sup>14)</sup>。本実験の2次再結晶粒の大きさは、加工度の関係よりも板厚によって制限を受けていることも考えられる。

#### 4. 結 語

任意の粒径、特に微細粒径をもつ高純度亜鉛多結晶体の作成を目的として、99.999%亜鉛板に20~60%の冷間圧延による加工を施し、353K~473Kの範囲で加熱を行って再結晶粒成長の様子が調べられた。得られた結果は次のようであった。

(1) 多結晶体の成長率について次の実験式が得られた。

$$g = A \exp(-mr) \cdot (T - T_R) t^\alpha$$

ここで  $g$  は結晶粒成長率、 $r$ (%)は加工度、 $T$ (K)は加熱温度、 $T_R$ (K)は再結晶開始温度、 $t$ (s)は加熱時間である。定数の値は  $A = 2.2 \times 10^{-1}$ 、 $\alpha = 8.8 \times 10^{-1}$ 、 $r = 3.3 \times 10^{-2}$ 。

(2) 再結晶粒の成長に要する活性化エネルギーとして  $Q = 5.8 \text{Kcal/mol}$  が得られた。

(3) 冷間圧延という加工条件では、加工度大なるほど加熱温度高いほど2次再結晶起こりやすい。加工度60%、加熱温度473Kで  $7.2 \times 10^3 \text{s}$  の時点で2次再結晶粒の数の割合は約90%であった。

(4) 再結晶により微細粒径の多結晶体を得るには加工度大、加熱温度小にすればよい。加工度60%、加熱温度353Kで加熱開始後  $1.2 \times 10^3 \text{s}$  で平均粒径50 $\mu\text{m}$ の安定な多結晶体を得られた。

#### 文 献

- 1) J. G. Byrne: *Recovery, Recrystallization and Grain Growth*, New York, Macmillan, (1965), 100.
- 2) D. Mclean: *Grain Boundary in Metals*, Oxford, Clarendon Press, (1957), 231.
- 3) R. A. Vandermeer and P. Gordon: *Recovery and Recrystallization of metals*, New York, Interscience Publishers, (1963), 211.
- 4) W. A. Anderson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, **161**(1945), 140.
- 5) P. A. Beck and P. R. Sperry: *J. App. Phys.*, **21** (1950), 150.
- 6) R. W. Cahn: *Proc. Phys. Soc.*, **A63** (1950), 323.
- 7) 岡本常義, 鈴木正文: *日本金属学会誌*, **B15**(1951), 97.
- 8) 白川勇記, 沼倉健一: *日本金属学会誌*, **29** (1965), 701.
- 9) G. F. Bolling and W. C. Winegard: *Acta Met.*, **6** (1958), 283.
- 10) G. F. Bolling and W. C. Winegard: *ibid.*, **6** (1958), 288.
- 11) E. L. Holmes and W. C. Winegard: *J. Inst. Met.*, **88** (1960), 468.
- 12) K. T. Aust and J. W. Rutter: *Trans. AIME*, **215** (1959), 820.
- 13) R. O. Simmons and R. W. Balluffi: *Phys. Rev.*, **129** (1963), 1533.
- 14) J. E. Bailey: *Phil. Mag.*, **5** (1960), 833.