

亜鉛鑄塊の偏析について

和田次郎, 岩崎皓二, 中村健吾

(1954年3月3日受理)

On Segregation of Zinc Slab Ingot

Jiro WADA, Koji IWASAKI and Kengo NAKAMURA

(Received March 3, 1954)

ABSTRACT: Segregation tests were carried out on zinc slab ingots containing cadmium, iron and lead, casted in open-top horizontal moulds. Many samples for chemical analysis were prepared from many thin layers of these slab ingots, and also, many samples for macrostructure tests were prepared from these slabs. The results obtained are as follows.

(1) Cadmium is more effective for retarding growth of the columnar crystals than iron or lead, and exists much more in the limited range from the bottom and the top of the slab ingot than at the other part. This seems to have inverse segregation at the bottom of the slab and to have normal segregation at the top of it.

(2) Iron segregates at the bottom and the top of the slab ingot, too. There are inverse segregation at the bottom of the slab and normal segregation at the top of it in this case.

(3) Segregation in the slab ingot containing lead is caused by gravity and markings in the columnar crystals are shown by existence of lead.

1. 緒言

亜鉛鑄塊の製造方法としては、現在主として水平鑄型によるものと、垂直鑄型によるものとに別けられる⁽¹⁾⁽²⁾。後者では通常の鑄込方法では湯の飛散や乱れのために酸化物や空気が金属中に入り、樹枝状晶の成長を助長したり、凝固過程が不規則になり易いので余り用いられない。寧ろ後者に属する方法としては湯の乱れを最小にする方向の考案があり、更には傾斜鑄込法、連続鑄塊法等がある。

何れにせよ鑄塊として必要な性質は(1)組成の均一性、(2)必要な性質が最終製品で得られる組成、(3)加工が効率よく行われる、(4)このため高温加工を行うが、この場合高温脆性を起

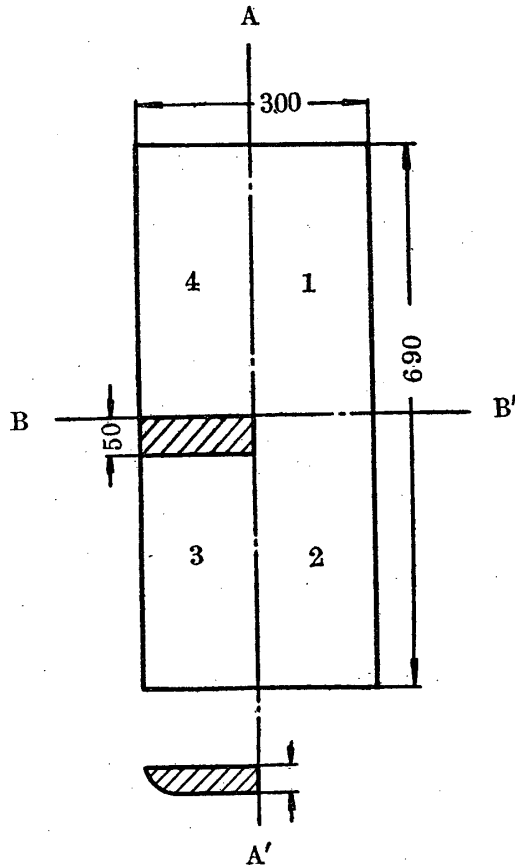
すような不純物のないこと、(5)加工の初期に於ける変形に利用される送り面の適当な数をもつこと、このため結晶粒の大きさ、方位の問題、(6)微細な結晶粒が鑄造によつて得られず、撰択方位が避けられないならば、変形に際し最も都合のよい位置に送り面があるようにせねばならない、(7)ガス吸収による巣、収縮孔、酸化物等のないこと、(8)表面は連続で種々の欠陥を含まぬこと、等である。

ここでは亜鉛鑄塊の場合に一般に用いられる、水平鑄型の方法により組成の均一性の点より、偏析について実験を行つた。亜鉛鑄塊については従来主としてCuを含む亜鉛合金について行われて来たが^{(3)~(4)}、ここでは従来研究されていなくて且つ重要である亜鉛地金に入っているCd, Fe,

Pb 等の偏析について研究を行つた。

2. 試料の調製及び実験方法

高純度亜鉛地金 (Zn>99.99%) を用い、これに Pb, Cd, Fe を夫々少量添加し、水平鑄型の方法で第1図の如き鑄塊を作つた。上記の Pb,



マクロ組織試験片採取部

1. 2. 分析試料採取部分

第1図 試料採取位置 (単位 mm)

Cd は夫々単体で加え、Fe は Zn-Fe の母合金として加えた。熔解は黒鉛ルツボにて行い、添加元素を加えた後はよく攪拌し、脱酸にも注意して大体 450°C を標準として鑄造した (Pb の多いものでは鑄造温度も高めにして行つた)。これら実験に供した試料の平均の分析値を第1表に示す。

鑄塊偏析を調べるにはその分析試料の採取方法が問題になるので、先づこの点より調べた。即ち最初鑄塊の凝固の初まる底面と最後に凝固する上面及び中央部で 2 個所、合計 4 個所について約 2mm の厚さに分析試料をとつた。これらの鑄塊

は Pb, Cd, Fe を夫々別個に添加した二元合金の場合であつたが、これでは偏析の大体の傾向は判るが、2mm という厚い層の平均を調べていることになり、殊に底面の薄い層に於ける偏析の模様を明かにするには不十分であつた。それで次に第1表の試料については極く薄い層について分

第1表 試料の平均の分析値

試料符号	分析結果 (%)		
	Pb	Fe	Cd
A	0.142	—	0.336
B	0.268	—	0.193
C	0.388	—	0.478
D	0.607	—	0.357
E	—	0.030	0.350
F	—	0.040	0.366
G	—	0.072	0.342

析試料を採取することにした。即ち第1図の鑄塊に於ては底面と上面とより 0.5mm の厚さに先づ分析試料をとることにした。但し此の場合は分析するに必要なだけの量が得られないので、鑄塊1だけでなく、鑄塊2よりも同様にとり、この両者を併せて分析試料とした。鑄塊内部は鑄塊1だけについて鑄塊上面より 1mm づつ 2 個所とり、約 13mm 隔て、丁度鑄塊の真中の層より 1mm、更に底面に向い 4mm 隔て、1mm、更に 4mm 隔て、1mm 採取した。引続き底面に向い 1mm づつ 3 個所とつた。而して都合 10 個所より試料をとり、これ等に上面より順次に 1, 2... 10 と符号をつけた。即ち 10 は底面であり、4 は丁度真中の部分に当る (第2図参照)。

又鑄塊の一部より (第1図参照) マクロ組織を調べる試料をとり、ミーリングで切削速度を落とし加熱されるのを防ぎつつ新しい平滑な平面を出し、次で十分に脱脂し、清浄にした後濃硝酸、濃塩酸で腐蝕した。

3. 実験結果

第1表に示した鑄塊につき、前述の方法で分析試料を採取し、化学分析を行つた結果を第2表よ

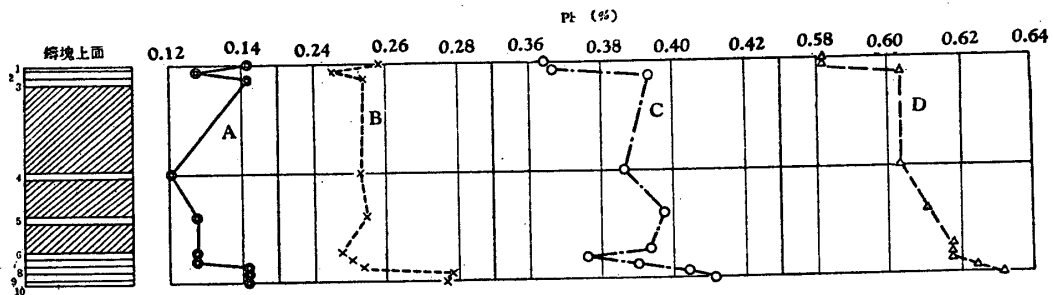
り第4表に示す。又この分析結果を採取位置と関連させ図にして第2図より第4図に示す。

I Pbの影響: 第3図より判る如く、最初に凝固する底面附近のPbの量は高く、中心部に向うに従いPbの量は減少する。この傾向はPbの含有量の異なるA, B, C, Dの四種類とも同様である。唯B, Cは底面附近でやゝ不規則な変化を示すが、これは後述する如く、Znの柱状晶の生成と、その間隙を通して、Pbの多い融液が滲出する過程に於て、鑄造条件により多少位置が変るためと考えられる。

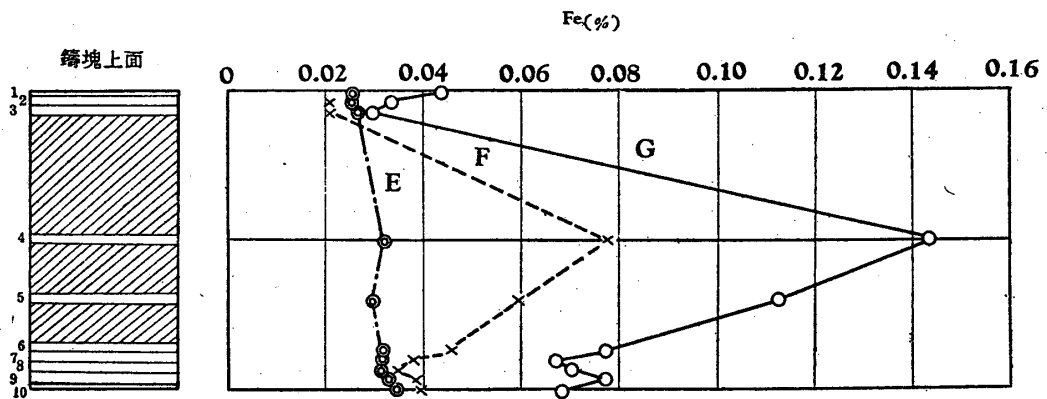
次に中心部より上面に向つてはC, Dは上面近くで著しいPbの減少が認められるが、Pb含有量の少ないA, Bでは逆に増加しているような傾向も示されている。この含有量による傾向の違いは比重差による重力偏析の度合と、凝固過程に於け

第2表 Pbの偏析

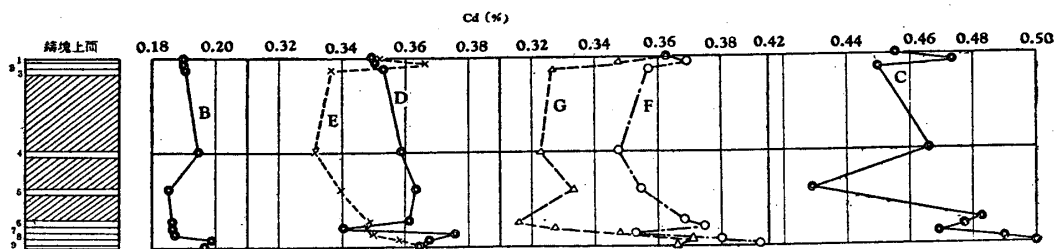
試料採取位置	分析結果 (Pb%)			
	A	B	C	D
1	0.1420	0.2586	0.3650	0.5820
2	0.1278	0.2458	0.3666	0.5820
3	0.1420	0.2542	0.3939	0.6033
4	0.1207	0.2530	0.3868	0.6033
5	0.1278	0.2551	0.3975	0.6104
6	0.1278	0.2481	0.3939	0.6175
7	0.1278	0.2509	0.3762	0.6175
8	0.1420	0.2544	0.3904	0.6175
9	0.1420	0.2786	0.4046	0.6246
10	0.1420	0.2771	0.4117	0.6317



第2図 Pbの偏析



第3図 Feの偏析



第4図 Cdの偏析

第3表 Fe の偏析

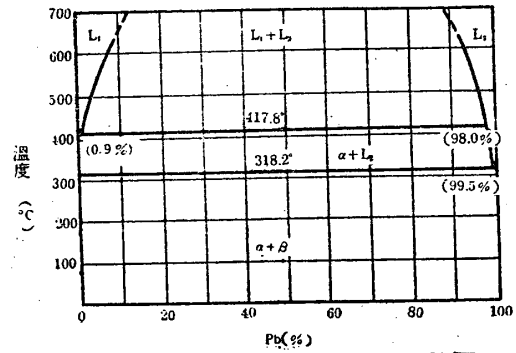
試料採取 位置	分析結果 (Fe%)		
	E	F	G
1	0.0256	0.0258	0.0438
2	0.0253	0.0202	0.0333
3	0.0267	0.0209	0.0298
4	0.0319	0.0778	0.1438
5	0.0300	0.0597	0.1123
6	0.0316	0.0455	0.0772
7	0.0315	0.0379	0.0667
8	0.0313	0.0349	0.0702
9	0.0328	0.0384	0.0772
10	0.0345	0.0393	0.0684

第4表 Cd の偏析

試料採 取位置	分析結果 (Cd%)					
	B	D	E	F	G	C
1	0.1899	0.3494	0.3508	0.3629	0.3634	0.4556
2	0.1899	0.3505	0.3667	0.3694	0.3478	0.4734
3	0.1909	0.3532	0.3368	0.3570	0.3268	0.4502
4	0.1947	0.3586	0.3314	0.3478	0.3230	0.4664
5	0.1849	0.3634	0.3397	0.3548	0.3332	0.4290
6	0.1866	0.3613	0.3486	0.3683	0.3160	0.4826
7	0.1863	0.3402	0.3473	0.3748	0.3273	0.4772
8	0.1871	0.3758	0.3500	0.3532	0.3483	0.4696
9	0.1984	0.3677	0.3580	0.3802	0.3710	0.4901
10	0.1963	0.3645	0.3659	0.3925	9.3661	0.4998

る柱状晶の成長速度とによるものと思われる。

この事実を第5図の Zn-Pb の平衡状態図より考えてみよう。水冷という条件では偏晶点は多少変わるが、何れにせよ最初に凝固するのは Zn の α 相であり、残った融液は一定温度で Zn を晶出しつつ Pb の多い融液に変化する。更に Zn を晶出し続け、最後に殆んど Pb に近い組成の共晶として凝固することになる。即ちこの凝固過程より云えば底面に Pb が少く、逆に上面に Pb が多くなる筈である。尨が事實は底面の Pb は多いの

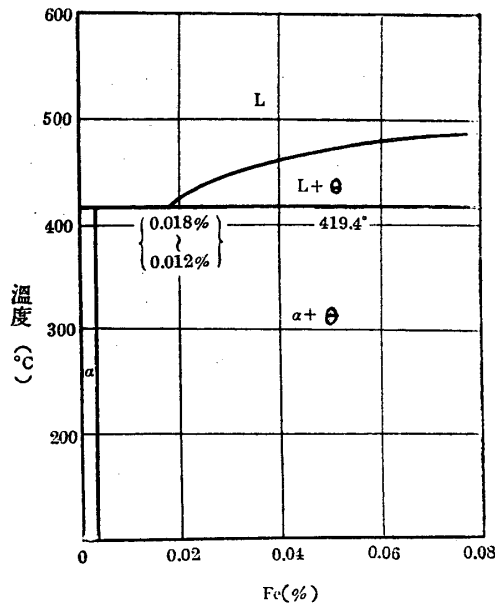


第5図 Zn-Pb 系合金の平衡状態図

である。このことは比重の大なる Pb を多く含む融液が Zn の柱状晶の間隙を通つて重力により底面に滲出し凝固したためと考えられる。即ち重力偏析である。このように Pb の多い融液が底面に集つたため、残った融液の Pb 含有量は低下する。又偏晶温度で、一定に保持されている間、どんどん融液は下へ沈下し、そのため上面の Pb の量は更に減少する。これは Pb の多い C, D の試料については明らかである。そして全体としては逆偏析を示しているのである。含有量の少ない A, B では上面の Pb の量が減少していないが、これは Zn の晶出が Pb の量が少いため迅速で、従つて融液が下へ移動しにくいこと、且つ融液の量に関係するものと思われる。このように Pb を多量に含むものでは上面と底面とでは Pb の量が著しく相違すること、又 Pb 含有量の少ないものでは中心部の Pb の量が少く、表面附近の量が多いことは実用上の問題として注意せねばならぬことである。

II Fe の影響： Fe の場合には第3図より判る如く中心部に向うに従い、Fe の量は増加し、底面及び上面では少い。然し上面と底面とを比較すれば底面の方が Fe の量が多いのである。

この事実を第6図 Zn-Fe の平衡状態図より考えてみよう。E は Fe 0.03%, F は 0.04%, G は 0.072% であるので、何れも共晶点 (Fe 0.018% と 0.12% とも言われている) より多い。従つて初晶として凝固すべきものは θ 相 (これは Fe の多い所に出る六方晶系の ϵ 相に似た結晶形をもつもので金属間化合物を母体とする固溶体と考えられる) である。換言すれば Fe の多いものが最初に凝固し、最後に共晶が凝固する筈である。そうとすれば底面より上面にかけ Fe の量は減少していく筈である。然し事實はそうで



第6図 Zn-Fe 系合金の平衡状態図 (Zn 側のみ示す)

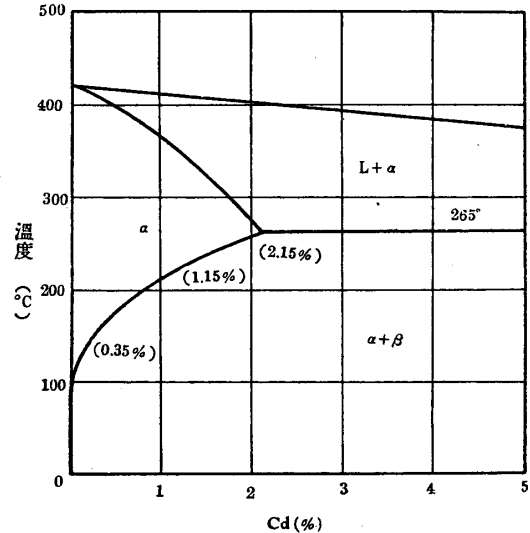
ない。これは水冷という条件では θ 相が初晶として凝固する間隙を通して比較的 Fe の少い融液が下方に沈み、其処で凝固し、 θ 相と融液との比重差も小さいため θ 相が上方に押し上げられ、そのため中心部の Fe の量が多くなり、底面附近の Fe の量が減少したことによると考えられる。この傾向は換言せば逆偏析であり、而して Fe の量の多い G 程顯著に示されている。

次に中心部より上面にかけての Fe の減少はどうしてであろうか、これは上述の初晶が θ 相で Fe の量が多く、最後に凝固するのが共晶で Fe の量が少いことより説明される。即ち通常の偏析である。即ち Zn 中の Fe は水平鑄型で水冷した場合中心部より底面にかけては逆偏析を、中心部より上面へかけては通常の偏析を示すことになる。この傾向は Fe の多くなる程著しい。そして上面と底面とを比較すれば、最初に凝固する底面の方が Fe の量が多い。このことは圧延した亜鉛板に於ける片面の縞模様 (殊に腐蝕液につけると顯著に示される) に関係する。そして Fe の量の多い方が縞模様が著しい。何れにせよ Fe の添加量の多い場合には中心部の Fe の量が増し、水平鑄塊両表面の Fe の量は比較的少くなる。

II Cd の影響: この場合には第4図に示す如く、Pb, Fe の場合よりやや複雑な形をしているが、傾向としては中心部の Cd の量が低く、底面及び上面の Cd 量が増加することである。即ち

C, E, F, G 等はこの傾向を顯著に示している。唯 B, D では中心部より上面にかけて Cd 量が減少し、この点前四者と異つている。

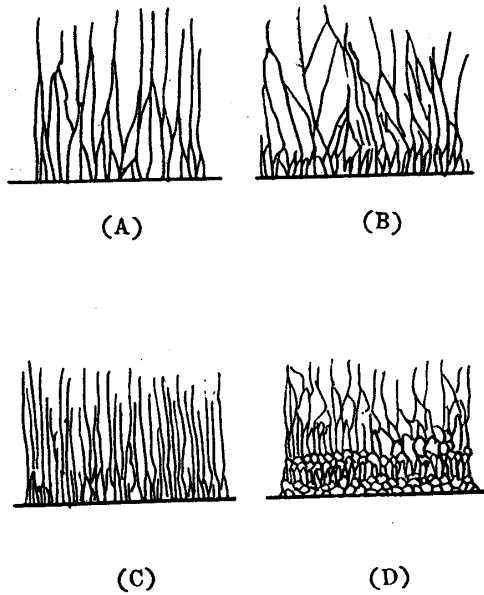
今第7図の Zn-Cd の平衡状態図よりこの事



第7図 Zn-Cd 系合金の平衡状態図 (Zn 側のみ示す)

実を考えてみよう。本実験に用いた範囲の Cd 添加量では平衡状態では共晶は出ない。もし急冷し固相線が Zn 側に移動し、共晶線にぶつかるようになれば、後より凝固するものは更に Cd 量が増加することになるので、こゝでは共晶を生じないものとして考える。

最初に凝固するのは Zn の多い固溶体であり、これが水平鑄型では底面に出る筈で、後に凝固する Cd の多い融液は上へくることになり、これから言えば底面より上面にかけて Cd 量が漸増する筈である。然るに事實は底面の Cd 量が高い、これは最初に凝固した Zn の多い柱状晶の間隙を通して Cd 量の多い融液が比重差により下方に流出し、底面附近に凝固し、最初に凝固した柱状晶を上方へ押し上げるためと考えられる。このことは鑄塊断面のマクロ組織に於て底面附近が比較的微細な結晶粒よりなり、その層の次に柱状晶が生ずることによつても裏付けされる (第8図参照)。このため底面附近の Cd の量が高くなり、中心部での Cd 量が少くなつたものと考えられる。即ち重力による逆偏析を示す。中心部より上面へかけては急冷の度合が緩和され、そのため状態図による初晶である Cd の少い柱状晶が発達し、最後に



第8図 鑄塊断面のマクロ組織の比較

- (A) 高純度 Zn の柱状晶
- (B) Pb (0.64%) を含む場合の柱状晶
- (C) Fe (0.025%) を含む場合の柱状晶
- (D) Cd (0.45%) を含む場合の微粒結晶と柱状晶

融液である Cd の高い α 固溶体が凝固する。従つて中心部より上面では Cd 量が高くなつている。このことは鑄塊表面の樹枝状晶によつても証明される。即ち中心部より上面へかけては通常の偏析を示すことになる。このことは符号 C, E, F, G によく示されている。底面及び上面附近での多少の不規則性は鑄造条件の相違によるものと思われる。符号 B, D に於ける中心部より上面へかけての Cd 量の漸減は、やはり鑄造条件によるものようで、鑄造温度、冷却速度等による柱状晶の発達と関連している。

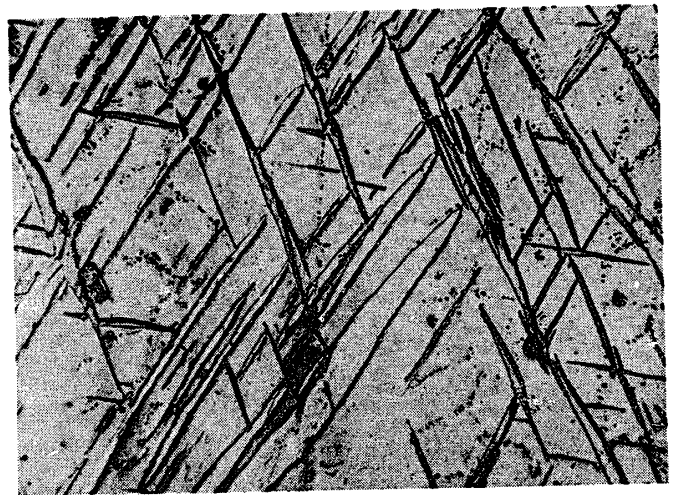
このように Cd では Fe の場合とは逆に底面及び上面の Cd が多く、中心部が少なくなつている。

Ⅳ マクロ組織： 水平鑄型で鑄造せる鑄塊断面のマクロ組織を調べた。この実験に供した試料は第1表のものは勿論であるが、それ以外にも Pb, Cd, Fe を高純度亜鉛地金に夫々少量添加した二元系合金の場合についても調べた。今これらの添加元素の及ぼす影響を纏めて述べると次の如くである。

高純度亜鉛では第8図 (A) の如く冷却面より

柱状晶が著しく発達する。この柱状晶では Zn の六方軸が冷却面に平行になるように位置しており、その六方軸の周囲の廻転及び、六方軸に垂直な軸の周りの廻転による方位の任意性はある。然し柱状晶の発達は六方軸に垂直な軸の方向に行われている。一方 Pb を添加すれば、第8図 (B) の如く冷却面附近の結晶は微細化され、その層の上に柱状晶が発達する。この微細化された結晶粒の範囲は Pb の添加量が増すと共に増加する傾向にある。この微細化の層は Pb の場合の逆偏析と結びつく。又 Pb の添加量が増すと共に柱状晶内に縞模様が見出される。この縞模様は丁度羽毛状に現れ、これは Pb の晶出によるものである。尙この柱状の部分の顕微鏡組織を第9図に示す。第9図で所々に点々と連続して存在している斑点が Pb で、規則正しい線條は加工の影響を受けて生じた双晶である。この連続した斑点がマクロ組織で縞模様に見られるのである。

次に Fe を添加した場合にはやはり鑄塊底面附近に比較的伸びた微細な結晶組織があり、その層の上に比較的細長い柱状晶が発達している。この模様を第8図 (C) に示す。Fe の場合にも鑄塊中心部より底面にかけて逆偏析を示すことより、こ



第9図 0.64% Pb を含む鑄塊の顕微鏡組織 (×100)

の底面附近での細長い微細な柱状晶は、後より凝固せる共晶に近い成分のものによると考えられる。而して Fe の場合には θ 相の晶出による妨害のため、柱状晶が細長く発達したと思われる。中心部より上面にかけては柱状晶がよく発達する。これは中心部より上面へかけては通常の偏

析であることと一致する。

Cd では第 8 図 (D) の如く鑄塊底面附近に球状化した微細な結晶の層が現れる。この層より上面にかけては段々と結晶は大きくなり、Cd 量によつて異なるが、かなり多くなれば柱状晶は鑄塊の中心部より上面にかけて存在するに過ぎない。この鑄塊底面附近の微細な結晶群は Cd が逆偏析を示すことと一致し、Cd の多いものより成り立っている。このことは Cd が Zn の結晶成長を抑制する効果よりも当然のことである。又場合によりこの微細な結晶群と比較的小さな柱状晶とが交互に層をなすこともある。これも逆偏析を示すことと一致し、初晶たる Cd の少い柱状晶の間隙を通して Cd の多い融液が底面に流出し凝固し、初晶たる柱状晶を上方へ押し上げる。このことが交互に繰返される訳である。又柱状晶の内部には Pb の場合と同様な縞模様が見られる。これは柱状晶の成長過程に於て樹枝状晶が形成されることによる。即ち濃度の異なる層が順次形成されるため縞模様に見えるのである。

4. 実験結果の考察

通常の蒸溜亜鉛を用いた場合には勿論であるが、比較的純度の悪い電気亜鉛を用いて鑄塊を作る場合にも、亜鉛地金に含まれる Pb, Fe, Cd 等の不純物の偏析は問題になる。而して本実験では比較的多く用いられる板用水平鑄塊の場合につき、その偏析並にマクロ組織について調べた。

偏析を調べるのにはその分析試料の採取が問題になる。そのため極めて薄い層より試料をとるようにした。又 Fe の偏析の場合には殊に工具より Fe の入るのを防ぐため、特殊の工具を用い且つ磁石で鉄粉を除去した。

Zn では柱状晶が発達し易いので水平鑄型で水冷せる場合内部の融液が収縮して隙間を生じている柱状晶の間を流出し、所謂逆偏析を生じ易いことは当然予想される所であり、実際に Pb, Fe, Cd の何れの場合にも示された。然しこの逆偏析の効果は鑄塊中心部附近より上面にかけてはなくなる。これは水冷の効果か、中心部附近では殆んどないことを意味する。但し Pb の場合にはその比重差の大なることより、Pb 含有量の多いものでは上面附近の Pb の量が減少する、即ち Pb では重力偏析が著しいのである。

以上は水冷した水平鑄型での場合であるが、堅型鑄塊の場合でも水冷せる場合には、当然外周部で逆偏析を生ずることが予想される。それと Pb を多く含むものでは垂直方向の重力偏析が示される筈である。

従つてこれらの鑄塊を用いて板を作るときには、中心部と板表面では成分が異なり、且つ柱状晶の発達程度も異なるので板の集合組織にも関係することになる。又 Fe は板表面が少くなる傾向があるがそれでも水平鑄型では水冷される底面の方の濃度が大となるので、耐蝕性等の点よりは注意せねばならない。

5. 結 語

亜鉛鑄塊の偏析を明かにするため、水平鑄型を用い亜鉛地金に含まれる Pb, Fe, Cd 等を高純度亜鉛地金に添加して鑄造した。その鑄塊より試料を採取し化学分析並びにマクロ組織によつて調べた。その結果 Pb は重力偏析の著しいこと、即ち鑄塊の中心部より最初に凝固する面に向け、殊にその底面附近の Pb の多いことを明かにした。Fe は共晶点より Fe の多い試料について行つたが、鑄塊中心部より水冷される面に向け逆偏析を、そして中心部より上面に向け通常の偏析を示すことを明かにした。即ち中心部の Fe の量が多く、底面と上面では Fe の量は少い。然し底面は上面よりは Fe の量が多い。Cd も Fe と同様に鑄塊中心部より水冷される面に向け逆偏析を、そして中心部より上面に向け通常の偏析を示す。即ち中心部の Cd の量が少くなり、底面と上面では Cd の量が多くなるのである。マクロ組織にもこの偏析の傾向が示された。

最後に本研究に当り実験に必要な試料を戴き且つ分析を援助して戴いた三井金属鉱業株式会社に厚く感謝する次第である。

文 献

- (1) C. W. Roberts and B. Walters: *J. Inst. Metals.* 76 (1946-50), 557
- (2) C. W. Roberts and B. Walters: *J. Inst. Metals.* 81 (1953), 365
- (3) K. Jokibe: *J. Inst. Metals.* 31 (1924), 225.
- (4) G. Masing and C. Haase: *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 4 (1925), 112; 6 (1926), 221.
- (5) W. Fraenkel and W. Goedecke: *Z. Metallkde.* 21 (1929), 322
- (6) C. Haase: *Z. Metallkde.* 24 (1932), 258.
- (7) G. Masing: *Z. Metallkde.* 21 (1929), 282.