

亜鉛板の機械的性質に及ぼす Cd, Fe 及び Pb の影響

和田次郎, 中村健吾

(1954年3月3日受理)

The Effect of Cadmium, Iron and Lead on Mechanical Properties of Zinc Sheet.

Jiro WADA and Kengo NAKAMURA

(Received March 3, 1954)

ABSTRACT: The mechanical properties of the zinc sheets containing cadmium, iron and lead have been determined by means of tension, hardness, bending and dynamic ductility tests. It is shown that cadmium and iron increase tensile strength and hardness, and also, lead increases them slightly. Elongation and bending decrease by addition of a large amount of cadmium (0.2–0.5%), but they increase up to about cadmium 0.05%. The effect of iron and lead on elongation or bending is small. In ternary alloy sheet of Cd-Pb-Zn, the increase of tensile strength or hardness depends mainly on cadmium, and the decrease of elongation or bending depends mainly on it, too. In ternary alloy sheet of Cd-Fe-Zn, however, they depend on cadmium and iron.

1. 緒言

亜鉛板と一般に言われているものの中にも、色々な種類のものがある。合金元素を特に加えた亜鉛合金板を除いても、亜鉛板に含まれている Cd, Fe, Pb 等の元素が亜鉛地金より来る不純物程度であるものから、合金元素程度入っているもの迄ある⁽¹⁾⁽²⁾。これは亜鉛地金の種類がその製錬方法によつて比較的の不純物の量の多い低品位のものから、不純物含有量の極めて少ない高純度のもの迄種々あるからである。従つてこれ等の亜鉛地金を適当に配合すれば Cd, Fe, Pb 等の含有量の異なる板が出来る訳である。この亜鉛地金に含まれる不純物は Cd, Fe, Pb, Cu, Sn 等種々あるが、Cd, Fe 及び Pb がその主なものであり、且つこれが場合によつては亜鉛板の性質を改善し又害するのである。最近では製錬技術の進歩により成る可く Cd, Pb 等の有価金属を回収するようになって来た。このように亜鉛地金の品位が高くなれば、

今迄不純物と考えていたのが、実は合金元素として有効であり、逆に添加しなければならなくなる。実際現在に於てはこの考え方が正しいという方向に向つている。然しこれらの元素が如何なる点で有効であるか、又その定量的関係はどうかという点になると明かにされていない。それ故ここでは先づ Cd, Fe 及び Pb の影響を調べることにした。

亜鉛板は現在乾電池、印刷、包装、建築材料、フューズ等多方面に使用されているに拘らず、その化学成分による機械的性質とか化学的性質等に及ぼす影響についての研究は極めて少ない。例えば乾電池用亜鉛板として不純物たる Fe, Cu 等の問題が定性的に言われている程度であり、機械的性質についても高純度亜鉛を用いての研究があるが、定性的なものに過ぎないのである。

従つて本研究では高純度亜鉛を用い、これに Cd, Fe 及び Pb 等を添加し、これ等が亜鉛板の機械的性質に及ぼす影響を定量的に明かにせんと

した。それと共にこれら元素の相互の影響をも明確にせんとした。

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 Cd, Fe, Pb を夫々少量添加したもの、及び Cd-Fe, Fe-Pb, Pb-Cd というように二種類の金属を同時に添加したものを作つた。熔解は黒鉛ルツボで行い、湯の酸化には殊に注意した。Cd 及び Pb は夫々単体で秤量して添加したが、Fe は Zn-Fe 母合金 (Fe 0.32% 及び 0.41% のもの) として添加した。熔剤に NH₄Cl を用い、熔解温度に注意し 450° を目標として水平鑄型に鑄造し鑄塊とした。尙鑄造に先立ち攪拌を行つたが、殊に Pb の場合には充分攪拌すると共に Fe の混入せぬよう注意した。次で同一条件で熱間圧延、冷間圧延を行い 0.35mm 前後の板厚に仕上げた。これは実際の操業と同じ条件で行つたので、不純物の含有量により板の圧延に難易を生じたため、板厚が多少変動したのである。

尙実験に供した亜鉛板の分析結果の例を第1表に示す。

次にこのようにして作つた亜鉛板より種々の機械的性質を測定するため、夫々試験片をとり次の

如き測定を行つた。

(1) 引張試験：板の圧延方向と直角方向より夫々 JIS 5号試験片をとり、引張速度 70mm/min で引張強サと伸ビを測定する。

(2) 硬サ試験：荷重 1kg, 荷重時間 30sec でビッカース硬サを測定する。この場合板の圧延方向を明示して置き、圧延方向に示される圧痕の読みと直角方向に示される圧痕の読みとを別々に測定し、これより夫々圧延方向の硬サ、直角方向の硬サに換算して、板の方向性を示す尺度とした。

(3) 曲ゲ試験：これは繰返曲ゲ試験と 180° の曲ゲ試験とを行つたが、試験片は 20×150 mm の短冊型のもので板の圧延方向と直角方向より別々に採取した。繰返曲ゲ試験は試験片の一端を万力に挟み、万力の試験片に触れる部分の R を 0.35mm として右側に 90° 曲げ次で中央に起し、次で左側に 90° 曲げ再び中央に起す。この操作を繰返して破断する迄の回数を比較したものである。又 180° の曲ゲ試験は先端に一定の R を持つた種々の板ゲージを用い、この板ゲージを中に挟んで試験片を当て、板ゲージの R 部と試験片とを密着させつつ変形させ、変形の途中で破断するものはそのときの試験片の角度を測定し、又最

第 1 表 試料の分析結果

試料 符号	化学成分 (%)			試料 符号	化学成分 (%)			試料 符号	化学成分 (%)		
	Cd	Fe	Pb		Cd	Fe	Pb		Cd	Fe	Pb
0	痕跡	0.002	0.006	102	—	0.019	0.200	301	0.042	0.009	—
1	0.047	—	—	103	—	0.021	0.534	302	0.166	0.006	—
2	0.194	—	—	121	—	0.027	0.095	303	0.354	0.008	—
3	0.373	—	—	122	—	0.029	0.225	311	0.046	0.015	—
4	0.505	—	—	123	—	0.027	0.714	312	0.177	0.018	—
11	—	0.010	—	201	0.054	—	0.053	313	0.344	0.017	—
13	—	0.023	—	202	0.055	—	0.24	321	0.045	0.025	—
21	—	—	0.058	303	0.054	—	0.35	322	0.180	0.023	—
22	—	—	0.245	211	0.202	—	0.22	323	0.366	0.026	—
23	—	—	0.44	212	0.200	—	0.34	331	0.049	0.043	—
24	—	—	0.86	221	0.35	—	0.17	332	0.179	0.045	—
101	—	0.020	0.052	222	0.36	—	0.48	333	0.344	0.044	—

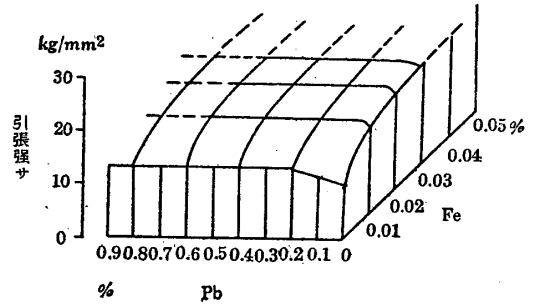
後迄破断せぬものはその場合の曲つた部分の状態を観察して比較したものである。尙 R の小なるゲージにても曲つた部分にヒビ等を生ぜぬものは、ゲージを入れずに板と板とを密着させ、その結果により比較した。

(4) エリクセン試験：試験片の寸法は 75×75mm で、ポンチの径は 2.5mm で測定した。

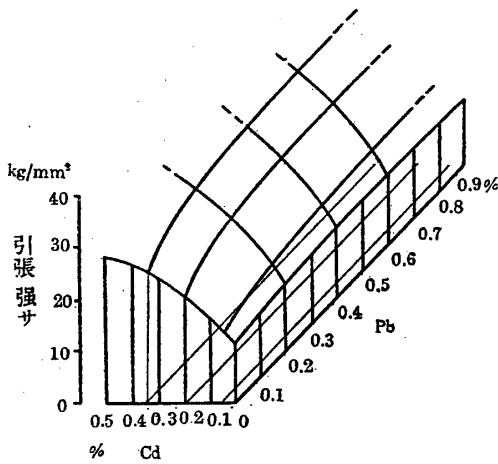
3. 実験結果

前記の試料につき室温 (15°±2°C) で 5~25 枚の試験片について測定した。その結果を引張強サについて第1図より第6図に示す。第1図より第3図迄は圧延方向のもので、第4図より第6図迄は直角方向のものである。尙図では Cd, Fe, Pb の

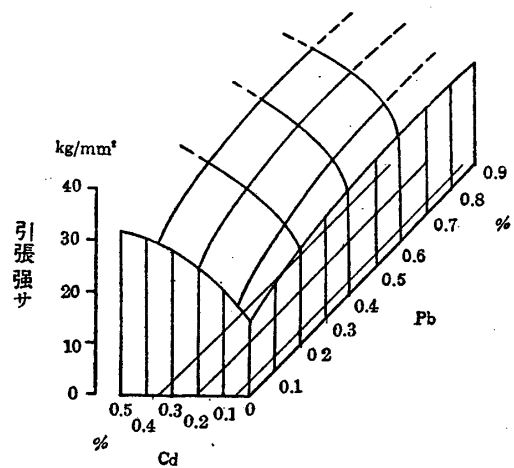
を夫々単独に加えたものの外に Cd-Pb, Cd-Fe, Fe-Pb というように二元素を同時に添加した場合のも示してある。又第7図より第9図迄は同様に圧延方向の伸びを示したものである。直角方向の伸びは大体同様な傾向であるので省いた。



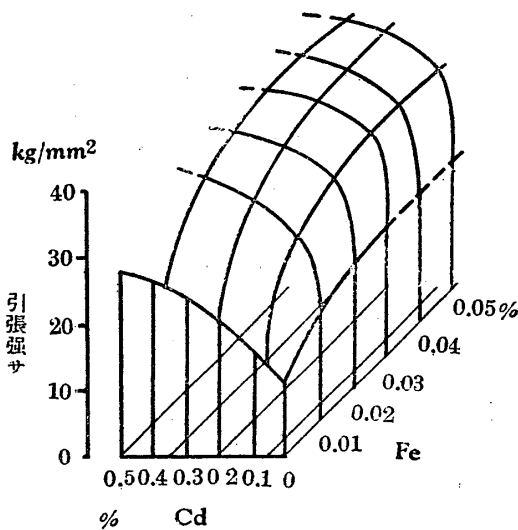
第3図 引張強サ (圧延方向) に及ぼす Fe, Pb の影響



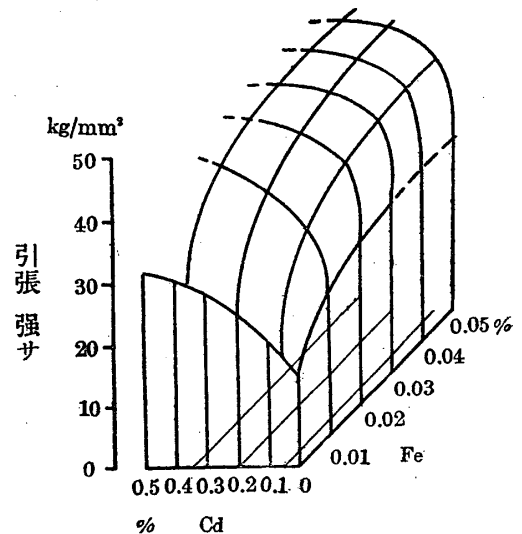
第1図 引張強サ (圧延方向) に及ぼす Cd, Pb の影響



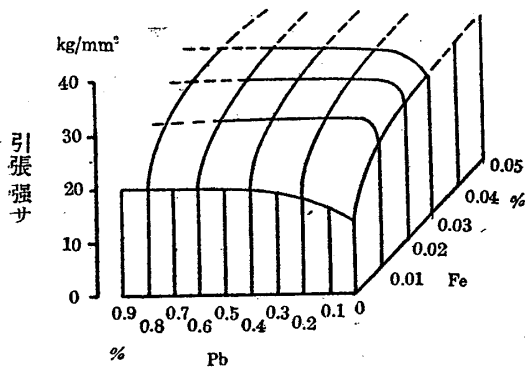
第4図 引張強サ (直角方向) に及ぼす Cd, Pb の影響



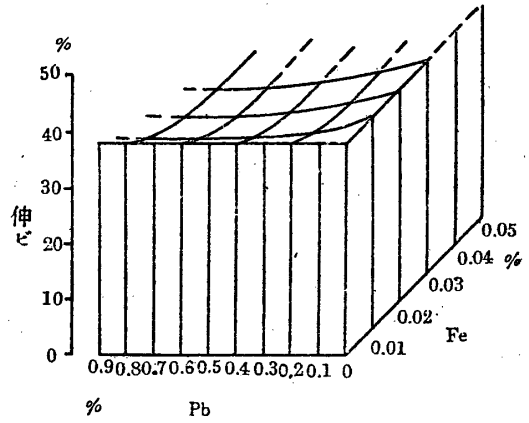
第2図 引張強サ (圧延方向) に及ぼす Cd, Fe の影響



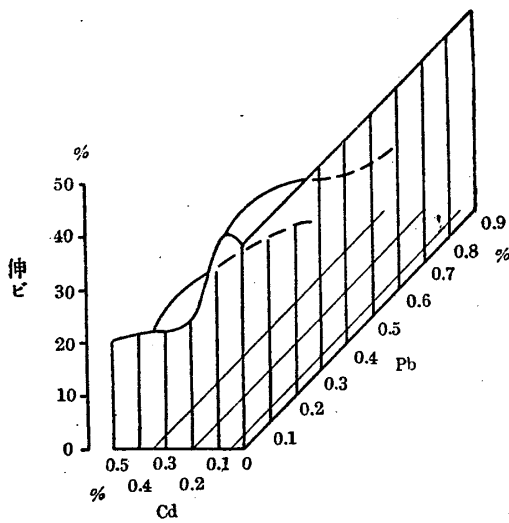
第5図 引張強サ (直角方向) に及ぼす Cd, Fe の影響



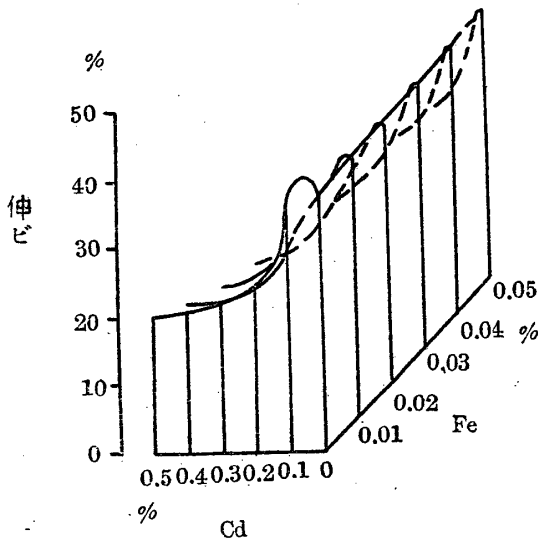
第6図 引張強サ(直角方向)に及ぼす Fe, Pb の影響



第9図 伸ビ(圧延方向)に及ぼす Fe, Pb の影響



第7図 伸ビ(圧延方向)に及ぼす Cd, Pb の影響

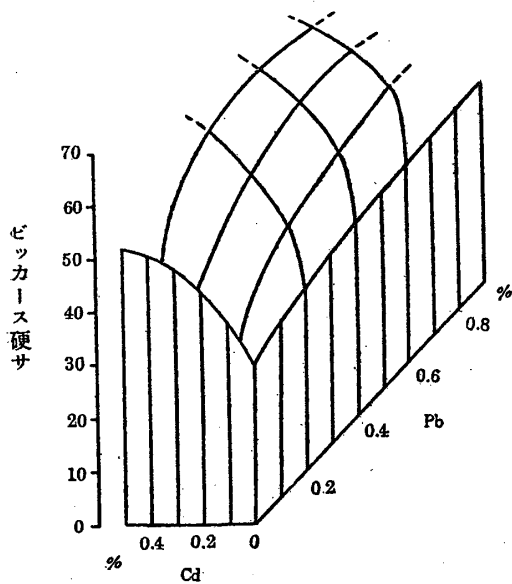


第8図 伸ビ(圧延方向)に及ぼす Cd, Fe の影響

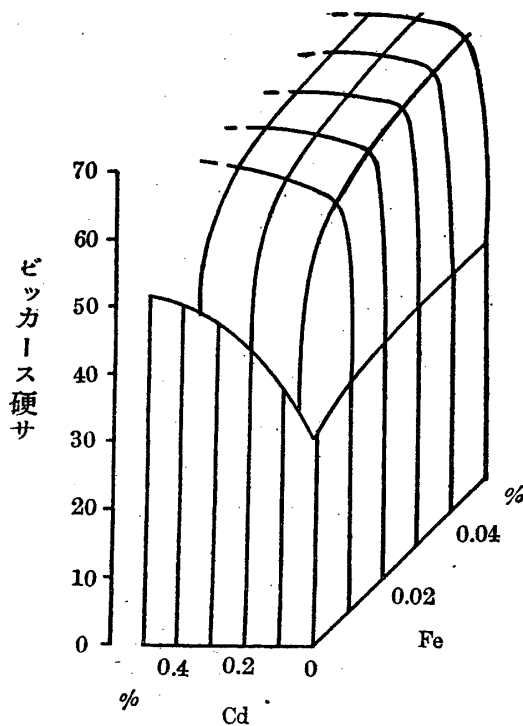
以上より Pb の添加は 0.2% 位迄は多少引張強サを増すが、伸ビには殆んど影響ないことが判る。それ以上 Pb を添加するも引張強サ、伸ビ共影響ない。Cd は少量の添加にて引張強サを増し、更に Cd 添加量を増せば引張強サは漸増する。伸ビは Cd 0.05% 迄位は却つて改善されるが、それ以上 Cd を添加すれば、Cd 量と共に漸減する。Fe は少量の添加であるが共晶点 (Fe 0.018~0.012% とされている) 迄は引張強サを増し、それ以上では余り影響ない。伸ビは殆んど変化ない。これらの傾向は圧延方向も直角方向も同様で、唯引張強サは何れも直角方向が高く、伸ビは逆に圧延方向が高いのである。

次に二種の金属を同時に添加した場合には、以上の個々の金属の影響が示されるに過ぎない。即ち Cd-Pb の場合では Cd の影響が顕著で、Pb の影響は僅かに示される程度である。Cd-Fe では圧延後より測定迄の時間が多少異つたため引張強サは少し高いようであるが、Cd, Fe 両元素の影響により可成り高くなることが判る。又 Fe-Pb ではその引張強サの増加の程度は僅かである。この傾向は圧延方向、直角方向共同様である。伸ビに於ては Cd-Pb 系では大体 Cd の影響が顕著に示されるが、Pb も多少影響する。この場合 Pb は伸ビを低下させる作用をする。Cd-Fe の場合も Cd による伸ビの低下の外に Fe による低下も多少認められる。Fe-Pb の場合にも、Fe, Pb 単独のときより多少伸ビは低下するが、その程度は僅かである。

ビッカース硬サも大体引張強サと同様な傾向になるが、これを第 10, 11 図に示す。図は何れも



第10図 ビッカース硬さに及ぼす Cd, Pb の影響



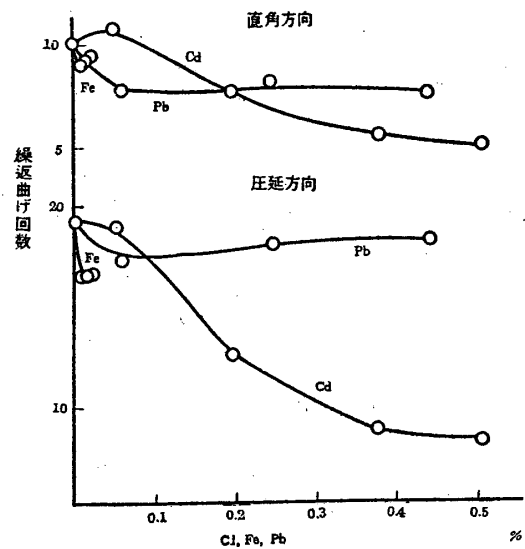
第11図 ビッカース硬さに及ぼす Cd, Fe の影響

圧延方向の圧痕の対角線より換算したものであるが、直角方向も傾向は同様であるので省いた。ビッカース硬さに於ても直角方向の方が圧延方向より高くなる。即ち Cd は少量の添加にててもビッカース硬さを増加し、Fe も増すが、Pb はその程度が少い。Cd に於ても Cd 添加量が増すとその硬さの増加の程度は緩慢になる。Fe は共晶点以上で、Pb は 0.2% 程度以上では余り硬さを増さない。この Cd, Fe, Pb を夫々単独に添加したときの影響が Cd-Pb, Cd-Fe, Fe-Pb 等

に同様に示される。即ち Cd-Pb では Cd による硬さの上昇が著しく、Pb による影響は比較的少い。Cd-Fe の場合には Cd による外に Fe による影響も可成りある。Fe-Pb では夫々による硬さ上昇が僅かなので、その合成結果も余り著しくないのを省いた。

以上の引張強さ、ビッカース硬さの結果より判る如く、亜鉛板に於ては Zn の結晶形と塑性変形の様式からして異方性が示される。その異方性の程度は圧延の加工度、圧延条件等によつて異なるが、その結果一般に引張強さ、硬さ等は直角方向が高くなる。

次に曲げ試験の結果を第 12 図に示す。これは



第12図 繰返曲げ回数に及ぼす Cd, Fe, Pb の影響

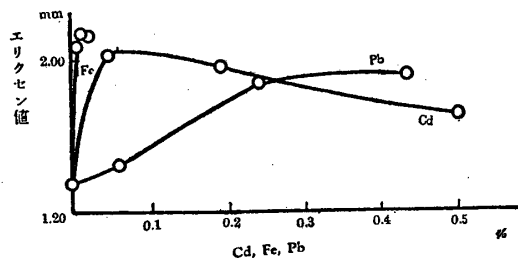
繰返曲げ回数に及ぼす Cd, Fe 及び Pb の影響であるが、これより Cd は板の曲げ変形に悪影響のあること、殊に 0.2% 以上の Cd に於ては曲げ変形能は可成り低下する。一方 Pb, Fe も多少繰返曲げ回数を低下させるが、その程度は Cd に比較すれば僅かである。この傾向は圧延方向、直角方向共同様であるが、繰返曲げ回数から言えば直角方向の方が圧延方向より悪い。

この繰返曲げ試験の結果と 180° の曲げ試験の結果とは良く一致し、180° 曲げ試験で密着でヒビを生じたのは直角方向の Cd の一番多い 0.505% の結験片だけであつた。従つて、これ以外のものは密着によつてもヒビを生じない。換言すれば 180° 曲げても差支えないのである。この繰返曲げ

回数と Cd, Fe, Pb との関係は圧延方向の試験片では大体伸びの場合と一致する。然し直角方向では伸びの場合と多少異なる。即ち直角方向の伸びは Fe, Pb の添加によつて却つて多少改善されるが、曲げでは逆に低下する点である。Cd の場合も伸びの方が高い傾向を示す。これは変形様式の相異によるかもしれない。

次に二元素を同時に添加した場合 Cd と Pb では Pb の影響は殆んどなく、大体 Cd の影響によつて決定されると考えられる。Pb-Fe の場合も顕著な結果は示されない。Cd-Fe の場合にはかなり曲げ変形が困難となり、直角方向では Cd が比較的少くても密着でヒビを生ずることがある。圧延方向では Cd 含有量の多い所でこのことが示される。然し R を板厚と同等にとればヒビは生じない。これら二元素を同時に含有する場合の繰返曲げ回数との関係は圧延方向では伸びの場合と大体類似し、直角方向では第 12 図の直角方向の場合を基準にして考えられるので図にするのを省いた。

次にエリクセン試験の結果を第 13 図に示す。



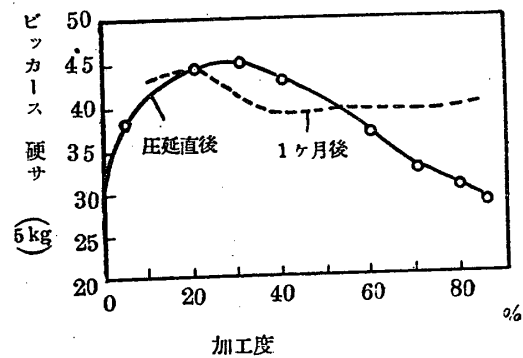
第13図 エリクセン値に及ぼす Cd, Fe, Pb の影響

この場合には Cd を添加するもエリクセン値は改善され、Fe, Pb に於てもこの傾向は同様である。殊に Fe は微量にても著しく効果があり、Pb は添加量の増加と共に改善され、Cd は 0.05% で著しく改善し以後 Cd 量の増加と共にエリクセン値は低下する。尙エリクセン試験に於けるワレの入る位置は原則として圧延方向に対し直角の位置に現れる。これも亜鉛板の方向性を示す一つの証固である。

4. 実験結果の考察

亜鉛板は加工条件にもよるが、一般に低加工度で加工硬化し、高加工度では逆に軟化する⁽³⁾。この加工硬化の程度、その場合一番硬化する加工度

は亜鉛板に含まれる他元素や加工条件によつて支配される。この傾向を第 14 図に示す。これは R.



第14図 硬さに及ぼす圧延の加工度及び時効の影響

Chadwick⁽⁴⁾ の測定結果であるが、著者等も同様の結果を得ている。従つて圧延による加工度を 20~40% に留めることは時効による軟化をもたらし、不安定であるので、本実験では大体加工度を 90% にして行つた。即ち硬化曲線の山を過ぎた点を選んだのである。これは加熱焼鈍すれば加工硬化の影響を除くことが出来るが、逆に結晶粒の成長、或は Cd の再溶解、析出等を伴い複雑になるので加熱しないで常温に於ける軟化⁽⁵⁾を利用して行つたのである。

この加工硬化曲線に山を生ずるのは Zn の結晶構造に原因する。即ち (0001) に於ける γ 変形が不可能になれば双晶変形を起し (0001) を変形し易い位置に移す。この新しい位置に来た (0001) により更に変形は続けられる。これが二次の γ であり、これが再び板面に約 20° の位置にすれば再び二次の双晶を起し再び変形し易い位置に (0001) を移す。この様に順次変形が進行するのであるが、その場合双晶と結晶粒界、或は双晶の交叉する場所では格子欠陥が著しく、その格子欠陥を除去せんと室温に於て熱エネルギーを得た Zn 原子が移動し、所謂回復、再結晶の現象を起す⁽³⁾。従つて変形速度が遅く、或は速くても充分熱エネルギーを吸収出来れば、加工により加えられた歪エネルギーを解放し、結晶は絶えず変形し易い状態に保持される。従つて詳細に測定すれば双晶発生に於て、変形に要する応力は低下することが見出されるし、又回復、再結晶を起せば強サ硬サ等は変化する。(再結晶後の結晶の方位によつては逆に硬サを増すこともあり得る) 引張強サについても R. Chadwick, 著者等の測定結果が

ある。それ故硬化曲線に山を生ずることになるのである。この硬化曲線は Cd, Fe, Pb 等の添加により異なるのは当然で、これは常温における変形、双晶変形、回復、再結晶等の難易に関係するのである。それ故同一条件でということは仲々困難で、本実験では加工度を同一にすることに留めた。

亜鉛は室温附近に於ける温度差、荷重速度等にも鋭敏であるので、これらの点にも充分注意した。

実験結果より判る如く Cd は機械的性質には著しい影響を及ぼす。これに比較すれば Fe, Pb は著しくない。従つて機械的性質を改善する意味よりは適量量の Cd を添加することが望ましい。この Cd 量は用途によつて異なるが、板のままで使用するものでは高めの方が良く、更に衝撃押出、深絞り等を行うものでは低い方が良い。又再結晶後の粒の成長等を考えれば Cd, Fe 等の適量の存在が望まれる（腐蝕のことを考えなければ）。

5. 結 語

亜鉛板に通常含まれている Cd, Fe, Pb 等の効果については従来殆んど研究されていない。これらの元素は或は結晶粒の成長を妨げ、或は塑性変形を困難にする等のことは当然予期される処である。前者については既に報告したので⁽⁶⁾、今回は主として後者の中機械的性質に及ぼす影響について実験を行った。

Cd は引張強サ、硬サ等の強度を増す。これは

Cd 添加量の増加と共に漸増する。伸ビ、曲ゲ、エリクセン値等は Cd 0.05% 附近迄は却つて改善され、Cd 量が増すと低下する。Fe も 0.02% 程度迄は引張強サ、硬サ等を増すが、それ以上では余り効果がない。伸ビ、曲ゲ等は余り改善されない。Pb も多少引張強サ、硬サを増すが、その程度は僅かで、伸ビ、曲ゲ等も同様である。又 Cd-Pb というように二元素の共存する場合にも、この傾向は示され、この場合には Cd の影響が顯著で Pb は余り影響しない。Fe-Pb の場合も同様である。Cd-Fe の場合には少量の Cd, Fe が共存することによりかなり強度の上昇が見られる。

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 (1949-50), 557
- (2) C. W. Roberts and B. Walters: *J. Inst. Metals*. 81 (1953), 365
- (3) A. Burkhardt: *Technologie der Zinklegierungen* (1940)
- (4) R. Chadwick: *J. Inst. Metals*. 51 (1933), 93
- (5) C. H. M. Tenkins: *J. Inst. Metals*. 36 (1926), 63
- (6) 和田, 中村: 理工研報告 7. (1953), 35. 87