亜鉛の性状におよぼす純度の影響について (第1報)

京 谷 益 次*

Masuji Kyotani: Study of the Effect of Purity on the Properties of Zinc (1st Report). Experiments were carried out with 4 grades of zinc specimens (99 %, 99.9 %, 99.99 %, 99.999 %) and the effect of the degree of purity on several properties has been studied. In this study, 99.999 % Zn was refined by distillation from 99.995 % Zn. The results obtained are as follows: (1) The corrosion of zinc is strongly influenced by the degree of purity, the higher the purity becomes the better the corrosion resistance. (2) The annealing hardness becomes lower with the increase of purity. On the work-softening of zinc the cold rolling reduction showing the maximum hardness shifts to the lower reduction with the increase of purity, and at last no more changes of hardness by cold working or by annealing have come to be recognized. (3) On the growth condition of single crystals by melting, the high purity zinc grows more easily than the lower purity specimens.

(Received July 3, 1956)

I. 緒 言

近時電子工学などの発展につれて極度に純度の高い金属材料が要求されるようになり、またその中に含まれる微量の不純物が材料のある種の物性を決定的に支配することも明らかになり、高純度金属においては普通純度金属に見ない種々の特性が見られることがある。亜鉛においても近時ダイキャスト合金母材、亜鉛箔その他の方面より益々高純度亜鉛が要求せられ、近年において著しく製品純度を上げた金属の一つとされており、こゝにおいてさらに高純度の亜鉛の諸性質を調べることは今後の用途に何らかの示唆を与えるものと思われ、三井金属製 99.996% 電解亜鉛より真空蒸溜により高純亜鉛を精製し、これと各種純度の亜鉛との物理的、化学的性質を比較した。

II. 高純亜鉛の精製

1. 精 製 法

高純亜鉛の製法は H. M. Cyr⁽¹⁾ が 1927 年、現在金属精製の常識となつている真空蒸溜法により當時の分光分析で不純物を認めざる程度の数封度の精製亜鉛を得、以後これを発展させ 1939 年頃より化学的純粋とみとめられる 99.999 % Zn が稍々量的につくられ、ついで E. C. Truesdale⁽²⁾

らは 0.01 mmHg の減圧のもとに数回蒸溜を行い Pb, Cd, Cu の永續線を微かに認めた程度の "Spectroscopically Pure Zn" を精製した。本邦においては 1950 年三井金属にて 99.99 % Zn を減圧蒸溜することにより 99.999 % Zn を試験的に精製した報告があつた。また二次大戦末期頃より Duisburger Kupterhütte にて研究された溶解アマルガムよりの電解法による "DK-Zink" と稱する 99.999 % Zn が 1951 年頃より量的に生産され、これによる合金の研究が W. Hofmann らにより報告⁽³⁾ されており、また New Jersey Zinc Co. においても 99.999 % Zn が製造され 1948 年頃よりこれによる単結晶に関する報告⁽⁴⁾ が出ている。

本実験では三井金属製 EMC (99.996%) を用いて 3 回減圧蒸溜を繰返して 99.999 % Zn を得た。さらにまたこの精製亜鉛を用いて新しい金属精製の技術とされている zone melting にて精製を行つたがこれについては後報に述べる。

2. 蒸溜結果

減圧蒸溜装置とし用いたのは Fig. 1 に示したもので、一端を封じた石英管の底に豫め素試料の 99.996 % Zn を入れたタンマン管を入れ、その上部に蒸溜亜鉛を冷却凝固せしめる目的を以て黒鉛管あるいはガラス管を置いた。黒鉛管

* 京都大学理学部金相学研究室

(1) H. M. Cyr, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **52** (1927), 349.

(2) E. C. Truesdale & G. Edmunds, AIME, **133** (1939), 267.

(3) W. Hofmann, F. Erdmann & H. Hanemann, Z. Metallk., **43** (1952), 417.

(4) D. C. Jillson, AIME., **188** (1950), 1005.

は二つ割型とし、凝固した精製亜鉛の剝離に便ならしめ、使用の度毎に硝酸にて洗滌水洗後加熱を行い揮発質を除去

Fig. 1 Apparatus for the purification of zinc by vaporization.

×1/2

Photo. 0.1 Upper view of the evaporated zinc made by the apparatus in Fig. 1.

したものは **Photo. 1** に見られる如きものである。以後の實驗に用いた各試料の分析値は、**Table. 1**の如きもので蒸

Table 1 Chemical compositions of various zincs investigated.

Purity (%)	Chemical analysis (%)				
	Pb	Cd	Cu	Fe	Zn(R)
99.999	trace	—	—	trace	99.9994
99.99	0.0014	0.0004	0.0008	0.0008	99.9966
99.9	0.0078	0.0003	0.0004	0.0021	99.989
99	0.494	0.129	0.026	0.017	99.334

した。ガラス管の場合は使用の度毎にこれを壊して取出した。冷却は鉛管を該部に捲付け水冷を行つた。真空度は 10^{-3} mm Hg 以上に減壓して行つた。1 回に 200~250g の 99.996% Zn を 630° で 2~3 hr 蒸溜して 65~70% の精製亜鉛を得た。

この際黒鉛管の凝固部の上部に生じた Cd を多く含むとみられる灰青色の部分捨てて白色金属光澤を有する美麗なる六方晶系結晶の重積部分を精製亜鉛とし、これを再び蒸溜することを繰返し

計 3 回蒸溜したものを最終精製亜鉛としてとつた。また共試料の全部を蒸溜せず不純物を含む残渣を適當に残して不純物を分離した。黒鉛管の最下部に附着凝固

溜精製亜鉛は化學分析による。99.996% Zn と比較して分光分析を行つたもので不純物は遙かに少く、また以後に述べる現象などにより 99.999% であることは間違いないものと思われる。

III 試料組織

1. マクロ組織

高純黒鉛坩堝にて熔解した試料を約 503° の鑄込温度にて 200° に豫熱した金型に鑄造し、径 12 mm、長さ 10 cm のものをつくつた。これを 2 cm に切断し、切断面を酸化チタンを水にて混和したものと研磨材として歪を成可く避けるようにして手で研磨仕上後塩酸にて腐蝕した。鑄造組織は **Photo. 2** の如きものでマクロ組織は何れも周辺より内部に向う放射状に結晶しているが、99%, 99.9%, 99.99%, 99.999% いずれの試料にも大差が認められず、これには金型の比較的小さい故も考えられるが、急冷によるマクロ組織への影響は純度により餘り顯著でないと思われる。

×4/5

(a) (b) (c) (d)
Photo. 2
Macrostructures as cast
(Mould 200° , Cast 503°)
(a) 99.999% Zn
(b) 99.99% Zn
(c) 99.9% Zn
(d) 99% Zn

2. 非金屬介在物

同上の鑄造試料を研磨した儘にて腐蝕せずに検鏡したのが **Photo. 3** である。主として硫化物、酸化物と見られる非金屬介在物を調べたものであるが、99% Zn には非金屬介在物が多く見られ、各種性質の劣ることが豫想され、後に述べる單結晶成長の際、障害となり成長し難いものうなづかれる。99.99% Zn においては未だ多少の非金屬介在物が見られるが、99.999% Zn においては殆どその存在を認めることが出来ない。99% 純度にしてなおかつ非金屬介在物の比較的多いことは注目される。

(a) 99%

(b) 99.9%

(c) 99.99%

(c) 99.999%

Photo. 3 Non-etched microstructure of the 4 kinds of zinc.

×200

IV. 耐 蝕 性

99.999%Zn の各種酸に対する耐蝕性を 99%, 99.99% Zn と比較した。腐蝕液としては塩酸、硫酸、硝酸の 1N 液を用い、これは浸漬

Fig. 2 Relation between corrosion losses and soaking time in HCl (A) and H_2SO_4 (B) of the 3 kinds of zinc.

にて 99.99% Zn と 99.999% Zn の差が明瞭に認められ、99.999% Zn の耐蝕性の優れていることが判る。

2. H_2SO_4 溶液による腐蝕

1N H_2SO_4 溶液中腐蝕の場合、Fig. 2 (B) に示す如く 1N HCl と殆ど同じ傾向を示し 99.99% と 99.999% との差はさらに顕著である。

3. HNO_3 溶液による腐蝕

前記 1, 2 同様、1N HNO_3 溶液中で腐蝕試験を行つた場合 99%, 99.99%, 99.999% の腐蝕量の差は殆ど認められず、またいずれも HCl, H_2SO_4 に比しよく溶け HNO_3 の場合 HCl, H_2SO_4 の場合と腐蝕の様相の異なることがわかる。

かゝる溶液中腐蝕における不純物の影響は Pb は Zn の溶解速度を低下させ Cu, Fe は促進するとされているが、 HCl, H_2SO_4 の場合 99% が他に比し腐蝕減量の大きいことは Pb, Cu, Fe いずれも共に 99% Zn に相当多く含まれているが、この場合 Cu, Fe の溶解速度促進力の方が一層強く作用しているものと思われる。

V. 硬 度

亜鉛の機械的性質は Chadwick らにより加工軟化現象、常温において大きく creep するなど著しく他の金属と異なる様相を示すことが指摘されている。また高純度亜鉛の場合は別として比較的低い純度の場合、鑄造状態または再結晶により粗粒結晶となつた状態の亜鉛は室温においては加工性がないとされている。しかし壓延加工の場合の組織変化は全く特有なもので、加工温度が漸次降下するにつれて強靱な加工組織となり、壓延がすすむにつれて加工性を増す。

この加工による變形は六方格子の基面が $[11\bar{2}0]$ 方向にむることによって行われるが、双晶變形がこれに伴い入り面を多くすることによって加工性を増す。

硬度測定試料としては 12 mm 角の金型を 150° に加熱しておき、500° の熔融亜鉛を鑄込んだ。この試料を 200° 30 min 焼鈍後これを鑄造棒軸方向に冷間壓延した。壓延方向は一方のみであり 1 回の壓延率はいずれも 2% を超えることはなかつた。99%, 99.9%, 99.99%, 99.999% の 4 種について行つたが、99% の試料は壓延率の高いものに若干ひび割れの生じたのが見られたが、斯様な試料は測定を避けた。試験機はビッカース硬度計荷重 5 kg, 2 mm 鋼球を用いた。また低融點金属の常として純度の高い亜鉛は室温に

Fig. 3 Hardness change caused by cold rolling of the 4 kinds of zinc.

測定した。

200° 30 min 焼鈍の儘で加工しないものは 99% は他に比較し特に高い値を示している。壓延面硬度は加工の進むと共に加工硬化し約 25% 加工のところを最高値として以後軟化し、いわゆる加工軟化の傾向を示す。99.99% のものは 20% 加工度のところにかかなりの加工硬化の極大點を示して軟化を辿り、加工前の値に近い硬度におちつく。99.999% の試料は無加工では 99.99% より稍低い値を示し、加工度 10% の邊りに僅かに加工硬化の最高値を示し漸次初めの値におちつく傾向を示すが、加工硬化の割合は 99.99% に比して遙かに少いことを示している。横断面硬度は壓延面硬度に比較して全般に低い値を示し、壓延面程加工硬化は顯著でないが、純度の高くなるにつれて硬度の最高値が加工度の低い方へ移っている傾向を示し、99.999% になれば横断面硬度は殆ど加工硬化を示していない。亜鉛の場合加工硬化の最高値を経て軟化する硬度曲線と組織にみられる双晶の密度とは必ずしも對應せず、双晶と硬度の關係は未だ不明⁽⁹⁾ のように思われる。高純度亜鉛の硬度の低いことは格子缺陷が少く、また轉位を lock する雰圍氣を轉位周邊に生ぜしめる溶質不純物原子が少いことより豫想される。また高純度亜鉛が加工硬化をあまり示さないことは、高純

においても再結晶を起すので硬度測定は試料調整後日を置かずに行つた。

Fig. 3 はその結果を示すもので、壓延面と横断面とを

度になれば self annealing を起し、硬度測定抵抗となる歪が加工によりあまり残らないものと思われる

Fig 4 は 99%, 99.99%, 99.999% Zn の薄板状試料を冷間加工後各温度に 1 hr 加熱した場合の冷間加工度、硬度(荷重 50 g)、焼鈍温度の関係を示したものであり、99% Zn においては 100° において軟化再結晶しているのが判る。99.99%, 80% 加工のものは 100° 加熱により僅かに硬化を示している。99.999% 純度になればもはや焼鈍温度の全域に亘つて大した硬度変化を示さない。また 2 報に述べる結晶粒の異常成長の起る二次再結晶温度において、硬度の明瞭な降下を認めることは出来なかつた。微小硬度計では各結晶粒の方向による硬度差のため明瞭に認められなかつたものと思われる。

Fig 4 Hardness versus annealing temperature of the 3 kinds of cold rolled zinc. (Time of annealing was 1 hr).

VI. 単結晶成長速度について

Bridgmann の吸上緩徐凝固法により棒状単結晶を作成した。坩堝としては豫熱したテックスガラス管を用い、約 463° に保持した亜鉛を水流ポンプにより吸上げ凝固後下部を毛細管にしぼり真空に封じた。普通硬質ガラスを坩堝として用いた場合吸上鑄込後、低純度亜鉛の場合は耐えても 99.999% の高純度亜鉛の場合熱歪により如何に豫熱した

× 1

Photo. 4 Feature of shrinkage produced at the upper part of glass mould, with the casting by suction.

は吸上後徐冷しても必ずガラスは割れた。吸上げの際ガラス管の上部より凝固が始まるが、凝固収縮せる亜鉛上端部の様相は純度により異なる。Photo. 4 に示す如く 99.9% Zn は凝固収縮面が滑らかな輪状に収縮しているが、99.999% になれば凝固表面は美麗な輝く琢磨寶石状の種々な結晶面を呈して収縮凝固する。99.99% のものは中間の様相を示し、あまり彫りの深く

Fig 5 Temperature distribution of the furnace used for preparing single crystals of zinc by the Bridgman method.

Fig 6 Effect of the temperature gradient (G) and the rate of growth (R), on the lower limit obtaining single crystal (ϕ 3.5 mm) by the Bridgman method, depending of the angle between the normal to the basal plane and the specimen axis.

ない平滑面の集合を呈している。斯様な外觀よりしても純度の相違は顯著である。以上の如くにして細くしぼった先端部より徐々に熔融凝固させて径 3.5 mm 長さ 10~30 cm の自由に種々の方向をもつた棒状単結晶を成長させた。緩徐凝固爐の温度分布は Fig 5 の如きもので凝固点近傍の温度勾配を 4°/cm, 8°/cm, 14°/cm, 26°/cm

の 4 種の爐を用いた。

坩堝の降下速度として 1.9 cm/hr~28.5 cm/hr の 5 種の速度を用い、以上の条件の組合

せにより各純度亜鉛について単結晶を作成した。Fig. 6 はかくして長さ 10 cm 以上の単結晶が得られたものの、条件を温度勾配と成長速度との単純な比 G/R と光像法⁽⁶⁾にて結晶方向を決定した $[001]$ と結晶成長方向とのなす θ 角との関係において各純度について表したものである。

實線は各純度について以上の方法で成長し得る G/R の最低限を示したもので 99.999% Zn は他純度亜鉛に比し最も緩い温度勾配または大なる成長速度にて単結晶成長し得る。

(6) 山本, 渡邊, 本誌, 17(1953), 628.

すなわち高純度程 melt よりの単結晶成長容易であり，成長速度が速いことを示している．また θ の大なる方向，すなわち亜鉛の六方軸〔0001〕が成長方向に對して垂直に近い方向が成長し易く，この傾向は純度の悪くなるに従つて顯なることを示している．

VII. 結 論

4 種の純度の亜鉛について二三の性質を比較したが，要約すれば次の如くである．

(1) HCl , H_2SO_4 中に各種亜鉛を浸漬した場合 99.999% Zn は最小の腐蝕減量を示し，99% Zn は最大の腐蝕減量を示し，高純度程耐蝕性はよい． HNO_3 中に浸漬した場合は純度による腐蝕減量の差はあまりみられなかつた．

(2) 硬度は同一條件で焼鈍した場合，高純度のもの程低く，また冷間加工した場合亜鉛特有の加工軟化を示すが，硬化の極大點の位置は高純度になるほど低加工度側に移り，加工硬化量は高純度程少く，99.999% Zn になれば冷間加工あるいは加工後の焼鈍によつて大した硬度變化を示さない．

(3) 高純度程 melt よりの単結晶成長し易く〔0001〕が單結晶成長方向に對して垂直に近い方向が成長し易く，この傾向は純度が低くなるに従つて顯著である．

本研究を行うに當り，終始懇切な御指導を賜つた岩瀬慶三先生に厚くお禮申し上げます．また種々御教示ならびに試料の提供を戴いた三井金屬工業株式會社西岡卯三郎博士に厚く感謝致します．