

## 美術用銅合金の金属組織におよぼす鑄造時冷却速度の影響

横田 勝・三船 温尚・麻生 三郎・清水 克朗

(平成4年11月6日受理)

## 要 旨

美術用青銅合金は湯流れ性や切削性改善のために、一般に鉛が添加される。このような合金の鑄造後、ならびに加飾を目的とした熱処理後の冷却過程でその冷却速度に応じて著しい鉛の偏析が発生し、その後の表面着色に微妙な色調を呈する。一方、このような鉛を含有する銅合金の冷却速度と鉛偏析について系統的な研究を行なった報告は今のところ見当たらない。したがって本研究では鉛を4.6 mass%含有する美術用スズ青銅の金属組織におよぼす鑄造後の冷却速度について実験と検討を行ない、次のような主たる結果を得た。

- (1) 冷却速度に関係なく合金成分のうち、亜鉛およびスズは均一に分布する。
- (2) 冷却速度が大きい場合には鑄造した合金中で結晶粒成長は抑制される。ここで、鉛は粒界に沿って細かく分散し、鉛の晶出形態は鋭角的であった。一方、冷却速度が小さい場合には、結晶粒成長は平衡状態図にしたがって粗大化し、鉛は結晶粒界の三角点に大きく、かつ丸みを帯びた状態で晶出した。
- (3) 加熱温度が約900°C以上では主として亜鉛および鉛の蒸発による大気中への散逸が大きく、溶解時にこれら蒸気圧の高い金属の重量減少が著しかった。

## キーワード

美術用スズ青銅、鑄造、冷却速度、顕微鏡組織、表面加飾

## 1 緒 言

美術用青銅合金は銅を主成分として、亜鉛、スズ、鉛を添加したものが主として使用されている。これら成分のうち、鉛の添加は鑄造時の湯流れ性の改善ならびに仕上げ加工時の切削性の改善を目的とすることはもとより、鑄造後の冷却時、ならびにその後の表面加飾を目的とした熱処理後の冷却速度によって鉛が複雑に偏析凝固し、その後の表面着色に際して微妙な色彩を呈するので、美術用青銅

合金には必要不可欠の添加元素となっている。

ところで合金中の鉛は、鑄造後の冷却時、およびその後の表面加飾を目的とした熱処理後の冷却過程において、冷却速度が速い場合に表面に富化するのか、または冷却速度が遅い場合に富化するのかは意見が別れるところである。すなわち鉛の“汗かき”現象はどのような条件下で発生するのか定説は現在のところ見当たらない。したがって本研究では美術用青銅合金を溶解し、種々冷却速度のもとで凝固させた試料における、主として鉛の

挙動を明らかにすることを目的とした。

## 2 実験方法

実験に用いた地金の成分は Table 1 に示す通りであり、Cu を基として Sn、Pb、Zn が合金元素として添加され、他に微量の不純物として Fe、Ni、Sb を含有する。なお、Table 1 には美術用青銅鑄物の成分に近い JIS 規格による主な成分も参考までに記してある。

Elements (wt%)	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb
Bronze for arts and crafts	82.97	2.38	4.61	9.73	0.19	0.06	0.06
Bronze, JIS-1-BC1, 1C	82	3	5	10	—	—	—
Bronze, JIS-1-BC6, 6C	85	5	5	5	—	—	—

Table 1 Chemical compositions of bronze ingot for arts and crafts, and some bronzes after JIS.

鑄型は砂型であり、鑄造金属試料部(空隙)の寸法は120mm×350mm×5mmとした。鑄型の寸法は一度の鑄造により種々冷却速度が異なる試料を得るために、高さ方向が485mm、幅245mm、底部の厚さ165mm、上部の厚さ55mmとした。また鑄込みに際して鑄型を安定に設置するために、Fig. 1 にその概略を示すように底部の一部を砂地面に一部埋没させた。鑄型

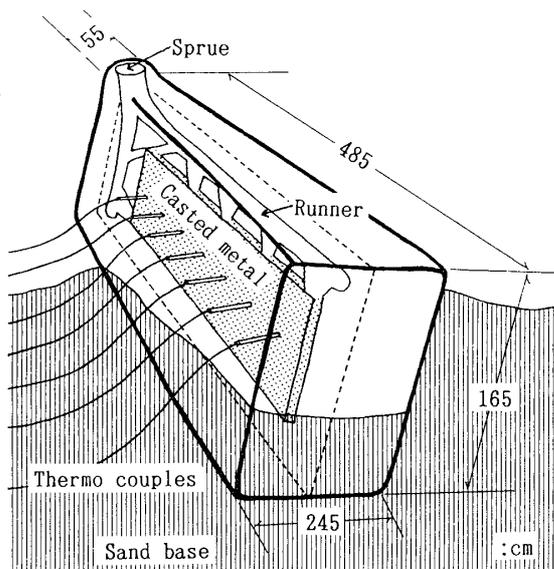


Fig. 1 Scheme of sand mould used for this experiment.

内壁の金属接触部は紙土(100番真土+綿+木節粘土)を用い、外部は荒土(10番真土+木節粘土+藁)を用いた。地金の溶解はコークス炉により空気を送り、大気中で約1200°Cになった段階で還元用の炭化藁灰を投入し取鍋に分注して鑄込みを行った。なお、鑄型は鑄造に先立ち、あらかじめ930°Cで1時間保持し、その後大気中で放冷して約600°Cになった段階で溶湯を鑄込んだ。鑄造金属の温度測定は、鑄造金属の表面から約5mmの距離を隔てて熱電対の先端が来るように鑄型に穴をあけて挿入し熱電対の先端部と金属が直接接触しないように紙土で隔離させた。用いた熱電対はアルメロクロメル(K)であり、同時に7箇所の温度をデジタル記録計により測定した。地金の熱分析は重量分析(TG)、示差走査熱量分析(DSC)および示差熱分析(DTA)を行なった。雰囲気は加熱中の酸化を防止する目的で、高純度窒素(99.998%)の気流中(200cc/min)とした。加熱および冷却速度はすべて一定の10°C/minである。各成分の面分析はX線マイクロアナライザーを用いて行なった。加速電圧は15kV、試料電流は $\alpha$ 合金部で $1.5 \times 10^{-8}$ Aである。また試料の組織観察は試料を鏡面にまで研磨後、10%の塩化第二鉄水溶液で腐食し、光学顕微鏡で行なった。

## 3 実験結果

### 3.1 冷却速度の測定結果

Fig. 2 に鑄造後における金属部の冷却曲線を示す。●印は鑄型内金属の最上部、○印は最下部における温度の時間変化をそれぞれ示す。最上部における、時間に対する温度変化は最下部の場合よりも冷却速度は大きく、溶解金属が凝固すると考えられる1100°C付近での冷却速度は鑄造直後のため正確に温度を測定することができなかったが、外挿値を求めると、120°C/min、最下部では105°C/minであった。なお、これら両者に大きな差がなかつ

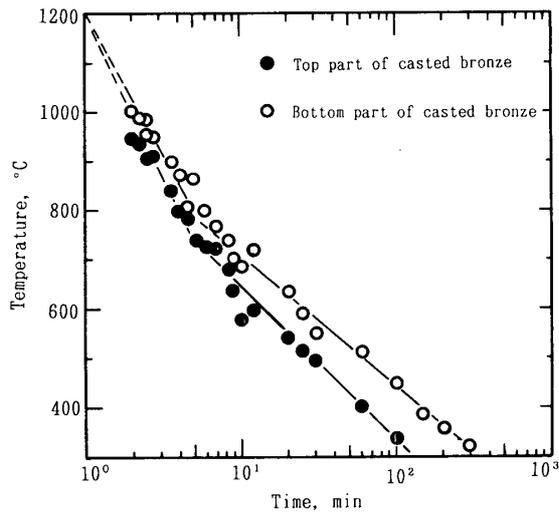


Fig. 2 Relation between temperature and time at the top and bottom parts of casted bronze for arts and crafts.

たのは、铸造前に铸型を約600°Cで予熱したためと考えられる。

### 3.2 光学顕微鏡観察

冷却速度の相違による顕微鏡組織の例を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) および (c) は冷却速度が大きい 120°C/min の場合、(b) および (d) は冷却速度が小さい 105°C/min における顕微鏡組織を示す。なお腐食液には塩化第 2 Fe 水溶液を採用した。冷却速度が何れの場合も写真中で樹枝状をなす白い地は初晶の  $\alpha$  相であり、黒く着色された部分は高倍率の (c) または (d) で認められるように共晶の白色部分の  $\alpha$  相と鋭角をなす暗灰色の三角形状をした  $\delta$  相から成っている。冷却速度による組織の相違を比較すると、冷却速度が大きい場合には組織は微細であり、また結晶粒界に沿って黒い部分の Pb もまた微細に存在する。冷却速度が小さい場合の (b) で明らかなように、結晶粒界の Pb は比較的に粗粒の状態でしかも Pb 同志は連結している傾向が認められた。

### 3.3 X線マイクロアナライザーによる分析結果

冷却速度が異なる 2 種類の試料に関する X 線マイクロアナライザーによる面分析の結果

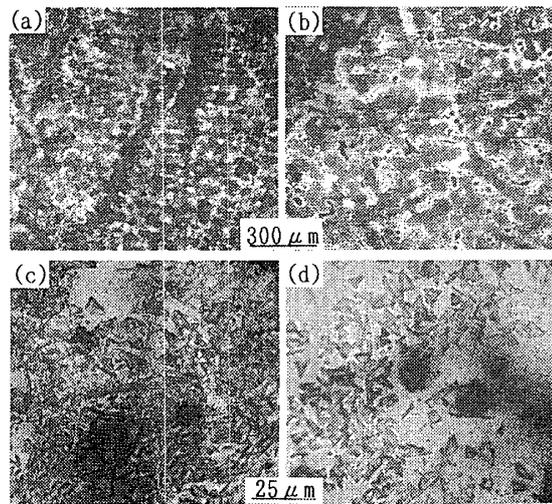


Fig. 3 Optical microstructures of casted bronze for arts and crafts, obtained at the cooling rates of 120°C/min ((a) and (c)) and of 106°C/min ((b) and (d)).

を Fig. 4 (a)~(h) に示す。ここで (a)~(d) までは冷却速度が大きい場合、(e)~(h) は冷却速度が小さい場合の結果を示す。また、(a) および (e) は反射電子線像、(b) および (f) は Pb 特性 X 線像、(c) および (g) は Sn 特性 X 線像、(d) および (h) は Zn 特性 X 線像をそれぞれ示す。

まず、冷却速度の相違による組織は 3. 2 で観察されたように、冷却速度が大きい試料では結晶粒は小さく、冷却速度が小さい場合は結晶粒が粗大となる傾向がある。Sn および Zn 特性 X 線像から明らかなように、これらの合金成分は冷却速度に関係なく均一に分布していることが明らかである。ただし、合金成分の Pb だけは結晶粒界に沿って偏在し、また冷却速度が大きい試料で晶出形態が鋭角的であり、細かく分散するのに対して、冷却速度が小さい試料では丸みを帯び、比較的に大きく凝集した形で晶出する。

### 3.4 熱分析による結果

Fig. 5 に示差熱分析 (DTA) および熱重量変化分析 (TG) の結果を示す。まず DTA 曲線についてみると、加熱段階において、約 330°C で小さな吸熱反応が現われ、その後約

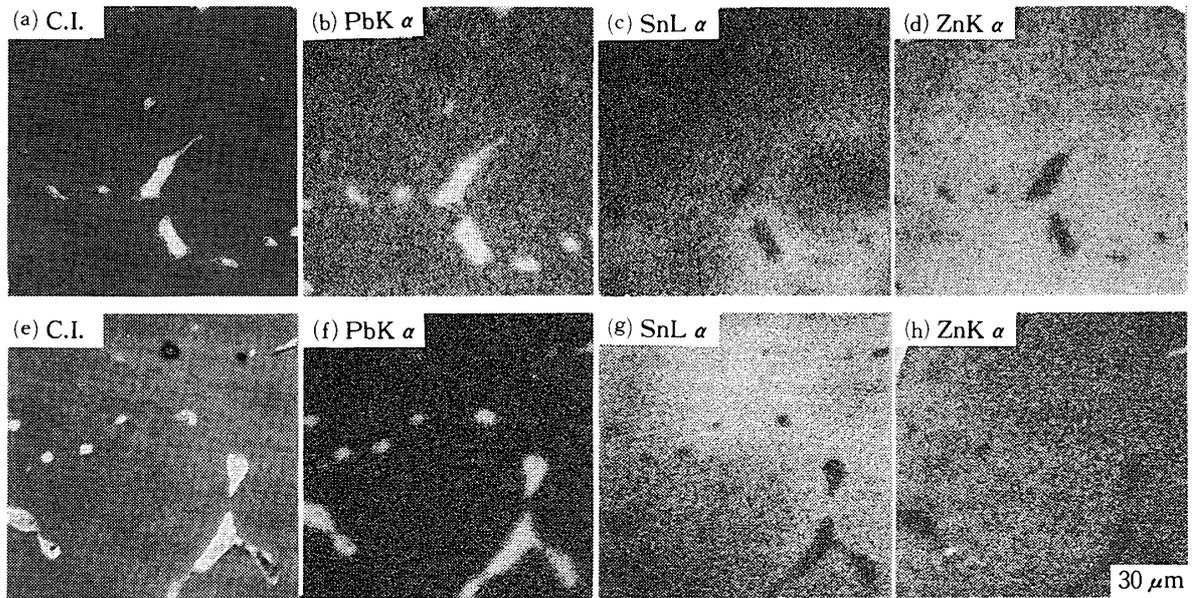


Fig. 4 Composition images ((a) and (e)), PbK  $\alpha$  images ((b) and (f)), SnL  $\alpha$  images ((c) and (g)) and ZnK  $\alpha$  images ((d) and (h)) for casted bronze at the cooling rates of 120°C/min ((a)~(d)) and 106°C/min ((e)~(h)).

950°Cと約1050°Cで比較的に大きな発熱ピークが観察される。一方、冷却過程においては約1050°Cで吸熱ピークが現われ、その後約1040°Cで鋭い発熱ピークが、また約330°Cで小さな発熱ピークも観察された。なお最高温度の1100°Cを境として加熱および冷却過程における曲線の対称性は認められなかった。

次に、重量変化曲線についてみると、昇温過程において約900°Cまでは重量変化はほとんど認められないが、約900°Cを過ぎると急

激な重量減少が現れ、冷却過程の約970°Cまでに約11%の重量減少を示してからその後の冷却過程では重量変化は停止する。

DTA 曲線で昇温および冷却過程の約850°C以上で吸熱および発熱反応のピークが複雑に現われたので、これらをさらに正確に読み取るために示差走査熱分析 (DSC) を行なった。得られた結果を Fig. 6 に示す。DTA 曲線と同様、加熱過程での吸熱、発熱ピークの温度プロファイルは複雑であるが、冷却過程にお

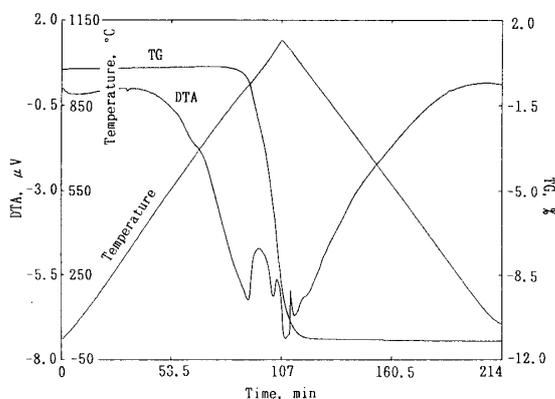


Fig. 5 DTA and TG curves of raw bronze ingot for arst and crafts at the heating and cooling rates of 10°C/min.

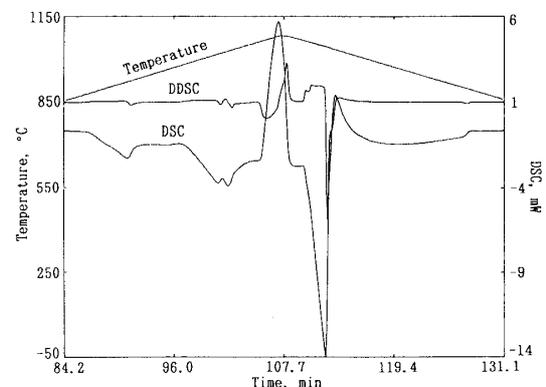


Fig. 6 DSC and DDSC curves of raw bronze ingot for arts and crafts at the heating and cooling rates of 10°C/min.

る熱的变化は比較的単純な曲線となっている。

#### 4 考 察

本実験に用いた銅合金は美術用青銅地金であり、その成分は Table 1 に示した通りであるが、これに最も近い工業用地金は JIS 規格の青銅鋳物 1 種または 6 種であり、それらの分析値はすでに Table 1 に示した通りである。JIS 規格においてすら時代の変遷とともに比較的にめまぐるしく変更されていることをみると美術用青銅地金が旧来から Table 1 に示したような成分が不変の物であったとは思われず、このような成分の地金でなければならないという根拠はないと判断される。

一般に合金の冷却中における相変化を検討する場合には合金状態図を参照すればよい。しかしながら、本実験で対象にした地金の合金組成は Table 1 で示したように、Cu、Sn、Pb および Zn の 4 成分からなる、いわゆる 4 元系合金であり、この 4 元系合金状態図はもちろん報告例は皆無であり、ましてや報告例があったとしてもそれを理解するには余りにも複雑である。したがってこれら 4 成分を 6 組の 2 元系合金に分割して実験結果を考察することにした。

まず、低融点金属元素のうち、Sn および Zn は顕微鏡組織の観察および X 線マイクロアナライザーによる面分析の結果より、Cu-Sn<sup>1)</sup> および Cu-Zn<sup>2)</sup> 2 元系状態図にしたがって、高温域での溶解と凝固の過程で Cu と合金化し、低温域ではもはや単体の形では存在しないとみなすことができる。すなわち低融点金属同志の Pb-Sn<sup>3)</sup>、Sn-Zn<sup>4)</sup> および Pb-Zn<sup>5)</sup>、各 2 元系合金状態図は考慮する必要はない。このような根拠は Fig. 2 および 3 に示した熱分析の結果でも低温域で熱的变化が認められなかったことから頷ける。一方、低融点の Pb だけは例外であり、Cu-Pb 2 元系状態図<sup>6)</sup> から明らかなように、溶解後の冷却過程において Cu (および Sn と Zn

が固溶した  $\alpha$  相) は凝固する一方、Pb は冷却とともに、Cu をほとんど合金化させず、純粋に近い液体として冷却され、熱分析の結果で明らかに認められたように、純 Pb の凝固点である 328°C<sup>7)</sup> に近い 323°C で凝固点が観測された。したがって  $\alpha$  相の晶出形態は冷却速度によって変化するはずであり、その結果室温にまで冷却後の Pb の凝固後における出現形態も冷却速度によって大きく変化することは当然であり、これらの結果が顕微鏡組織に現れたものとするのが妥当である。

ところで、Fig. 3 の加熱および冷却過程における DTA 曲線は最高加熱温度の 1100°C を中心として温度に対して対称性が無いことを示している。特に 850°C 以上の高温域で複雑なプロファイルをなしている。これは、地金 (インゴット状) を作製する過程における凝固と冷却過程において冷却速度が小さいため合金成分の偏析による複雑な合金相が存在し、それらに対応した吸熱や発熱反応が現われたものと思われる。このような地金をいったん溶解し 10°C/min で冷却させた場合には、Fig. 3 の冷却曲線で明らかなように合金成分の濃度が均一のため曲線は単調な形になったものと思われる。

最後に、加熱および冷却過程の約 900°C 以上の温度域で、Fig. 3 の重量変化率として測定されたように、この間の重量減少率は約 10% にもなった。一般に Pb および Zn は蒸気圧が高い金属であり、本合金の 4 成分元素全てが液体となる 1100°C について Pb および Zn の蒸気圧を計算した。すなわち、ある温度 T (K) における金属 a の蒸気圧を p (mmHg) とすると、

$$\log p = A \cdot T^{-1} + B \cdot \log T + CT + D、$$

ここで、定数 A、B、C および D は金属の種類によって決まり、Cu、Zn および Pb ではそれらの値が Table 2 のように与えられている<sup>8)</sup>。これらのデータを引用して計算した

結果、Cuの蒸気圧を1とした場合、Pbの蒸気圧は $10^4$ 、Znの蒸気圧は $10^8$ となる。もちろん、これらの蒸気圧の値は純金属として計算した場合の結果であり、合金としての各成分の活量は一般に小さくなるのでそれに応じて蒸気圧も低くなることは当然である。したがって900°C以上での重量減少は主としてZnの蒸発散逸が原因であり、Pbも当然含まれるものと思われる。このようなTG分析の結果から、想像以上にZn成分の散逸が大きく、溶解作業において蒸気圧の高い金属を含む合金においては細心の注意が必要である。ただし、熱分析の段階では試料の秤量値は小さく、それに対して試料の表面積が大きいので、蒸発による金属の重量減少が一層大きくなる結果となった。実際の溶解作業においては金属の溶解量は大きく、かつ外気に触れる表面積は小さいので、本実験で得られたような蒸発性金属重量の減少は大きくないと思われる。ただし、溶解と凝固を何度も経過した地金を使用する場合には特にZnが減少していること

Element	A	B	C	D
Copper(Cu)	-17,520	-1.21	---	13.21
Lead(Pb)	-10,130	-0.985	---	11.16
Zinc(Zn)	-6,620	-1.255	---	12.34

Table 2 Numerical values for calculation of vapor pressure of Cu, Zn and Pb (melting point to boiling point).

#### 引用文献・脚注

- 1) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958, p.633.
- 2) ibid : p.649.
- 3) ibid : p.1106.
- 4) ibid : p.1217.
- 5) ibid : p.1118.
- 6) ibid : p.609.
- 7) 日本金属学会編 : 金属データブック、1984、p10.
- 8) O. Kubaschewski and E.L.Evans : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1958, p. 326.

に注意する必要がある。

#### 4 まとめ

JIS規格の青銅铸件第1種に成分が最も近い美術用銅合金の鑄造後冷却過程の金属組織におよぼす冷却速度の影響について実験と検討を行ない、次のような結果が得られた。

- (1) 冷却速度に関係なく合金成分のうち、ZnおよびSnは均一に分布するが、冷却速度が大きい場合には結晶粒は小さく、したがってPbは粒界に沿って細かく分散する。なおこの場合のPbの晶出形態は鋭角的であり、冷却速度が小さい場合に丸みを帯びた組織と大きく異なる。
- (2) 冷却速度が大きい場合にはPbは主としてCu中に過飽和に固溶または微視的に $\alpha$ 固溶態中に析出するため冷却後にはPbは見掛け上少量の晶出であったのに対して、冷却速度が遅い場合には平衡状態図にしたがって見掛け上多量に晶出する結果となった。
- (3) 加熱温度が約900°C以上では主としてZnおよびPbの蒸発による散逸が大きく、溶解時に蒸気圧の高い金属の挙動に注意する必要がある。

最後に、X線マイクロアナライザーによる分析を快く引き受けていただいた大阪大学教授、奈賀正明先生に心から感謝します。

# The Influence of Cooling Rates on Microstructures in Casting Tin Bronze for Arts and Crafts

Masaru YOKOTA, Haruhisa MIFUNE,  
Saburo ASOU, and Katsuro SHIMIZU

(Received November 6, 1992)

## ABSTRACT

Lead is generally added to tin bronze to improve both flowability of the molten metals and machinability of the solid state alloys. Remarkable degrees of lead segregation may arise depending on variation of cooling rates in the processes of casting and succeeding heat treatments for surface adornment. Lead segregation produces a variety of delicate color tones on the alloy surface, thus contributing artistic effects to bronze crafts surface color processing.

As yet there has been no systematic research reported on the relation between cooling rates and lead segregation in tin bronze. The present experiment investigated the influence of cooling rates variation upon tin bronze microstructures containing 4.6 mass % lead. The following results were obtained:

- (1) Zinc and tin are distributed uniformly in the cast alloy independent of cooling rates.
- (2) At higher cooling rates, crystal grain growth was depressed, where fine and acute angled lead precipitates occurred along grain boundaries. Conversely, at slower cooling rates, crystal grain growth was prompted according to the equilibrium phase diagram, where coarse and roundish lead precipitates occurred at crystal triangular points.
- (3) Dissipation of vaporized zinc and lead from the alloy to the atmosphere was remarkable, especially when the alloy was in a molten state.

## KEY WORDS

Tin bronze for arts and crafts, Casting, Cooling rates, Microstructures, Surface adornment