錫 青 銅 の 鑄 造 偏 析 に つ い て*

伊 沢 猛 三 郎** 渡 辺 久 藤***

Takesaburô Izawa and Hisato Watanabe: Casting Segregation of Tin Bronze. The crystal-and ingot-segregation of tin bronze has been obviously observed, and owing to some cooling rate of casting, the ingot segregation occurs inversely, i.e. the outside part of the ingot contains richer tin composition in comparison with its central part. But in the case of slow cooling (for example in the case of dry sand cast) the ingot shows normal composition distribution, —normal segregation,— and as there must be a critical point of cooling rate at which the ingot-segregation almost diminishes.

In any case the crystal segregation always occurs and there must be in existence the relation between the crystal -and ingot- segregation.

From the results of chemical analysis, microscopic observation, microscopic hardness test and distribution of specific gravity, our experiments (10% Sn bronze sample) have been carried out to investigate the relationship of the crystal -and ingot- segregation.

(Received May 17, 1950)

I. 緒 言

錫青銅は鑄造偏析の著しく現われる合金である。腐蝕の差異により結晶偏析が明瞭に見得るばかりでなく、冷却速度によつて著しい逆偏析を伴うことがある。逆偏析とは合金が急冷凝固する場合にその偏析の仕方が平衡図より予想せらるゝものとは反対に融点の高い成分が鑄塊の中心部分に、低い成分が外周部分により多く偏析する現象であつて、この原因については五百旗頭博士を初め多くの方々の貴重な研究⁽¹⁾が発表せられているが、未だ明らかでない点も多少あるように思われる。ことに結晶偏析と鑄塊偏析との関連性については全く不明である。著者等はこの点を明らかにする目的をもつて錫 10% を含む合金について種々の実験を行つた。

II. 実 験 の 方 法

実験に使用した材料は日本標準規格の電気銅及び特号錫(99.9%)である。最高加熱温度を 1200°, 1100° の 2 種に取りこれを 1100° より直径 40mm, 長さ 100mm の円筒形鑄型を用いて乾燥砂型, 生砂型, 金型, 水冷金型に鑄造した 8 本の試料について測定した。また同時に各試料の平均組成を知る目的で同一熔湯を径 10mm の金型に鑄造したも

のを焼鈍して分析試料とした。これ等 8 本の試料を縦に切斷し、一方で化学分析を行い他の半面で顕微鏡観察及び硬度測定を行つた。分析試料は Fig. 1 に示す如く長さに沿う中央部より採り、この部分の表面 2mm の表皮と中心部

Fig. 1 Ingot Types in Various Cooling Rate and Positions of Specimen Taken for Chemical Analysis.

分及びそれ等の中間部分の 3 ケ所から大略 1g を採取して分析した。別に 10mm の金型に鑄込んだものを 600°, 2 時間焼鈍し、その長さに沿ふ中央部分を分析して各試料の平均組成とした。硬度は荷重 20g の顕微鏡硬度計を用いて長さに沿う中央部分の中心部分及び外周部分についてそれぞれ Dendrite の心部, 中間部, 最端部及び共析部の硬度を各 10 回以上測定し、讀みの大なる読みを採りこれをヴィッカース硬度に換算した。

III. 実 験 の 結 果

分析結果は Table 1 に示す如くである。最高加熱温度が 1200° のものと 1100° のものとは同一傾向を示しているが更に鑄塊偏析程度の比較を明瞭ならしめるために平均組成と中心部分及び外周部分との Cu % の差を取り Fig. 2 に示す。これによると一番冷却速度の遅い乾燥砂型試料は著しく外周部分に銅が多く、即ち正偏析を示し生砂型は内外大差なく金型, 水冷金型の順に逆偏析が大になつていく。

次に硬度の測定結果を Table 2 に示す。

乾燥砂型試料についてみると銅に富んだ外周部分の硬度が、銅の少い中心部分の硬度に較べて全般的に低い値を示している。即ち正偏析によつて錫の濃度の高い中心部分

** 東京工業大学; *** 千葉工業大学

* 1950年4月本会東京大会に発表

(1) K. Iokibe, 金属の研究, 8 (1931), 372; R. Austin, Proc. Roy. Soc., 167 (1875); A. Bock, Chem. Zeits., (1909), 1199; S. W. Smith, J. Inst. Metals, 17 (1917), 87; Bauer and Arndt, Z. Metallk., 13 (1921), 497 & 559; G. Masing, Z. Metallk., 14 (1922), 204; 17 (1925), 251; F. Johnson, J. Inst. Metals, 21 (1919), 413; R. Kühnel, Z. Metallk., 14 (1922), 462; 18 (1926), 273; R. C. Reader, J. Inst. Metals, 30 (1923), 105; W. Claus, Z. Metallk., 18 (1926), 228; W. B. Price & A. J. Phillips, Am. Inst. Min. & Met. Eng., (1926), Oct., 129; (Advanced Copy); Proc. Inst. Met. Div., Am. Inst. Min. Met. Eng., (1927), 80; R. Gender, J. Inst. Metals, 37 (1927), 241; M. Ballay, Rev. Met., No. 8~9 (1928); K. Iokibe, J. Inst. Metals, 31 (1924), 225; Iokibe & Matsuyama, Tetsu to Hagane, 10 (1924), 599.

Table 1
(a) Maximum Heating Temperature 1200°.

	Outside Part	Intermediate Part	Central Part	Average Composition
Dry Sand Cast	90.87% Cu	90.13% Cu	88.85% Cu	89.69% Cu
Green Sand Cast	89.17 %	89.26 %	89.35 %	89.25 %
Metal Cast	89.92 %	90.25 %	90.54 %	90.35 %
Water Cooled Metal Cast	88.83 %	90.24 %	90.20 %	89.50 %

(b) Maximum Heating Temperature 1100°.

	Outside Part	Intermediate Part	Central Part	Average Composition
Dry Sand Cast	90.51% Cu	89.88% Cu	88.73% Cu	89.90% Cu
Green Sand Cast	89.77 %	89.97 %	90.01 %	89.89 %
Metal Cast	90.01 %	90.44 %	91.19 %	90.38 %
Water Cooled Metal Cast	88.85 %	90.33 %	90.25 %	89.64 %

Table 2 Some Data of Micro-hardness Test.

Maximum Heating Temp. 1100°.

		Core of Dendrite	Medium Part of Dendrite	Border of Dendrite	Eutectoid
Dry Sand Cast	Outside Part	103	107	96	138
	Central Part	110	115	103	145
Green Sand Cast	Outside Part	103	126	103	145
	Central Part	103	126	103	145
Metal Cast	Outside Part	99	121	96	165
	Central Part	96	115	96	138
Water Cooled Metal Cast	Outside Part	93	110	93	165
	Central Part	86	107	90	151

Maximum Heating Temp. 1200°.

	Core of Dendrite	Medium Part of Dendrite	Border of Dendrite	Eutectoid
	99	107	96	138
	107	110	103	151
	103	126	103	151
	99	126	107	145
	99	121	103	174
	96	121	99	138
	93	107	93	165
	86	99	90	145

(Numerals have been calculated by the expression of Vickers Hardness)

Fig. 2 Difference of Cu Content between Outside Part and Central Part.

が硬度の高いのは当然であろう。また Dendrite 内の各部分についての硬度差も他の試料に較べてあまり大きくない。

殆んど鑄塊偏析していない生砂型試料においては試料の中心部分及び外周部分における硬度分布は同一である。即ち各部分の Dendrite 内各部及び共析部の硬度はそれぞれ等しい。

金型試料即ち逆偏析して内部が銅に富んでいるものについては徐冷試料と逆の傾向を示しており、またその外周部分の共析部の硬度は最も高くなっている。

Dendrite の中間部は Dendrite の心部、最端部に比し硬度が高くなっているが、これは各試料を通じて共通している。

水冷金型試料も略々金型試料と同一傾向にある。

最高加熱温度 1200° のものは 1100° の

Photo. 1 Outside Part of Metal Cast Specimen. Photo. 2 Central Part of Metal Cast Specimen.

ものに比し全般的に硬度が幾分低い。

次に組織について述べると、乾燥砂型試料は結晶粒が小さく特に外周部分の共析部は微細に分散し、これに較べて

中心部分の共析部は結晶が発達している (Photo 1, 2 参照)。

水冷金型試料では Dendrite の形状は金型のものと大差ないが、外周部分の共析部は金型試料よりも更に微細に分散しており、中心部分の共析部の面積もそれほど大きくない。

最高加熱温度による差異は大して認められなかつたが強いえば、 1200° のものの方が幾分結晶粒が大きくなつた共析量も多いようである。

IV. 実験結果の考察

五百旗頭博士の説⁽¹⁾によると冷却速度が遅ければ鑄塊偏析は起らないわけであるが、われわれの実験結果から見ると最徐冷の乾燥砂型試料は著しい正偏析を示している。故に Bohner⁽²⁾, Arndt⁽¹⁾, Bauer⁽¹⁾ 等の説く如く冷却速度に正逆何れの鑄塊偏析になるかの転移点があり、この速度においては鑄塊偏析現象は起らないものとする。各試料の中心部分、外周部分を問わず Dendrite の最端部の硬度が心部と略く同一になつてゐるのは、Fig. 3 に示すように最端部の α 即ち最後に凝固した α はある温度 (包晶温度 780°)

Fig. 3 Model of Dendrite and Eutectoid.

でその周囲の融体と包晶反応を起して β となるが、この β が平衡的に析出しないで過剰の β が出るとこの包晶反応が起きた附近の α は β 中に錫分を吸収されて状態図から予想されるよりも更に銅側に移動する。このことは共析部の周縁部が δ のみであることから背ける。

急冷逆偏析試料の外周部分は化学分析値より見ると銅が少いにも拘らず中心部分に比し共析部の量が少いがこれは Dendrite の平均銅濃度が低いからその部分全体としては銅が少くなつてゐる。

またこの試料の中心部分の共析部は外周部分のそれに比し著しく面積広く発達しているが、これは徐冷試料の中心部分に比し Dendrite の偏析度が大きく、即ち Dendrite の平均銅濃度が極めて大きくなるためと外周部分よりもかなり Dendrite の枝が太く粗くなつてゐるためであろう。

最高加熱温度 1200° のものは 1100° のものに比し、共析量が幾分多くかつ Dendrite の平均組成が稍々銅に富むようであるが、これは過熱されたものは結晶核が少くまた冷却の加速度が大きいことにより過冷され易いと思われ。

次に本研究の主目的たる鑄塊偏析と結晶偏析との関連性について考察してみよう。急冷試料の Dendrite は中心部分のものの方が外周部分のものよりも銅に富んでいる。即ち偏析度が大であるが、徐冷試料はその逆である。

この実験結果を考慮に入れて合金の凝固過程を考えて見るとまず急冷試料においては外周部分は特に過冷されるために α の初晶出温度が下り、Fig. 4 において X なる組成の合金は t_2 なる温度にて始めて濃度 m_2 なる α を晶出

しその周囲に温度の降下と共に m_2B' 線に沿う α が晶出して Dendrite になるのであるが、この Dendrite は今井博士⁽³⁾によつて示された Cu-Sn 系の擬平衡状態図 (点線で示したもの) から予想される α よりもかなり錫分に富む

Fig. 4 Cu-Sn Diagram.

る極めて銅に富む初晶が晶出するので、残液は錫に富むわけで、遅れて晶出する中心部分の Dendrite は錫に富むことになり、鑄塊としては正に偏析するわけである。

以上述べたことを要約すれば、何れにせよ結晶は正に偏析するのであるが鑄塊の外周部分と中心部分との偏析度の差異 (大小) により鑄塊は或いは正に偏析し或いは逆偏析を起すのである。

各試料の鑄引けは、Fig. 1 に示した通りであるが、急冷試料の中心部分の引けが徐冷試料に比して大きい。これは試料の外周部分の冷却速度が中心部分のそれに比し極めて大きい (温度勾配が大) ことを示している。外周部分の冷却速度が極めて大きければ、前述の理由により鑄塊は逆偏析になるわけである。

V. 総 括

以下結論として本篇内容の主なる点をあげれば次の如くなる。

- (1) 錫青銅は Bohner 及び Arndt の述べている如く冷却速度に正逆何れの鑄塊偏析になるかの転移点があり、この速度においては鑄塊偏析現象は起らない。
- (2) 徐冷試料においては Dendrite 内各部の濃度は不均一であるが急冷試料に比しその濃度差は少い。
- (3) 鑄塊偏析を起さない試料の中心部分、外周部分の Dendrite 内各部及び共析部の硬度はそれぞれ相等しい。即ち濃度分布は同一である。
- (4) 急冷逆偏析試料において外周部分の共析部は中心部分のそれに比し錫に富んでいる。
- (5) 各試料の中心部分、外周部分を問わず Dendrite の最端部の硬度が中間部分より低くなつてゐるが、これは最端部の α 中の錫分が包晶反応により過剰析出した β 中に吸収され、この部の銅濃度が高くなつたためである。
- (6) 急冷逆偏析試料の中心部分の共析部が面積広く発達しているが、これは徐冷試料に比し結晶の偏析度が高いこと及び外周部分よりも Dendrite の枝が太く粗くなつてゐるためである。
- (7) 最高加熱温度による差異はこの実験では余り明らかなでないが多少結晶偏析度に影響を与えたようである。これについては更に今後

(2) Bohner, Aluminium, 3 (1931), 3; 4 (1932), 24.

(3) 今井弘, 銅及び銅合金, p. 35.

検討を加える所存である。(8) 結晶は如何なる場合にも正に偏析するのであるが、鑄塊の中心部分と外周部分との結

晶偏析度の差異(大小)により鑄塊は或いは正に偏析し、或いは逆に偏析するのである。