

## カルシウム真鍮に就いて

(第三回工學大會日本鐵鋼協會部會講演)

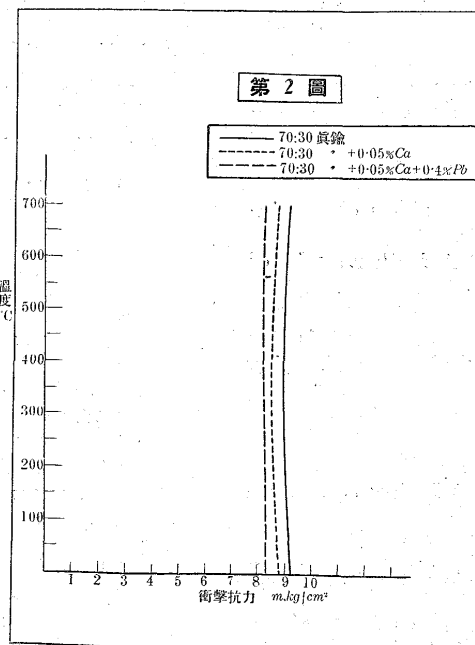
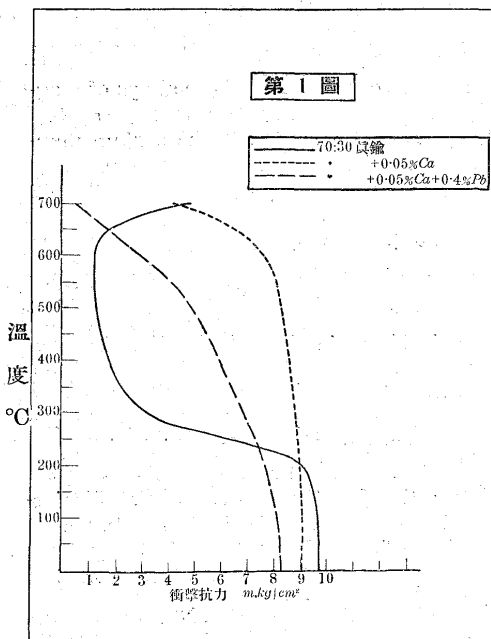
小野 健 二\*

## I. 緒 言

70:30 真鍮は高温衝撃試験に於いて 300°C 附近から脆性を呈することは古くから知られた事實で之は真鍮の原料たる亜鉛の不純物として混入する微量の鉛に基因することは既に論及した所であり又微量のカルシウムを以て処理した真鍮は斯の如き性質を示さないのみならず相當量の鉛を含有するものでも 300°C 附近の脆性を示さないことに就いても既に述べた所である。依つて斯の如き特性を有するカルシウム真鍮に就いて二三の實驗を試みたので其の概要を茲に報告する。

## II. 熱處理の影響

電氣銅及電氣亜鉛を以て 70:30 真鍮を熔解し之に 0.05% のカルシウムを添加したものゝ添加しないもの及之に一定量の鉛を加へたものを作製し 40mm 角、50mm 長さの金型に鑄造し之を常温に於て厚さの 50% 即ち厚さ 20mm 迄鍛造し次に之を 750°C で 2 時間焼鈍爐中で冷却した試料からシャルピー型衝撃試験片を製作し 30m.kg シャルピー型衝撃試験機に依つて次の如く 2 種の熱處理に依る靱性の



\* 古河理化試験所

變化を求めることとした、第1表は之等の試験片の組成を示すものである。

第1表 試験片の組成

	Cu %	Pb %	Fe %	Ca %	Zn %
No. 1	69.99	0.007	0.014	—	残部
No. 2	70.47	0.007	0.015	0.05	〃
No. 3	70.00	0.41	0.009	0.05	〃

(A) 先づ前記試料を常温より 100°C おきに 700°C 迄各温度にて 30 分間焼鈍し之を爐より取出して直ちにその温度に於ける衝撃値を測定した。其の結果は第1圖の如くでカルシウムで処理しないものは 300°C 附近から脆性を示すもカルシウムで処理したものは急激なる靱性の減少を示さないのみならず鉛を相當量含有するものでも略同一な形の曲線と與へる。但鉛を含有するものは全體として靱性を減少するのみである。

(B) 次に前記と同一試料を各温度に於て 30 分間焼鈍することは同一であるが其の温度に於て試験することなく之を水中に急冷し直ちに常温に於て其の衝撃値を測定する。其の結果は第2圖の如くでカルシウムで処理しないもの及処理したもの並に鉛を含有せしめたもの孰れも 3 者其數値は多少の差を有するも之を各温度から焼入した状態に於ける靱性には大差なく焼入温度對

衝撃値曲線は殆ど直線である。

以上の二つの實驗から真鍮の衝撃試験に現はれる脆性は熱に左右せられる現象であつて脆性を示す様な温度から例へ水中に焼入れるもその高温に於ける性質を常温に持ち來すことの不可能なることが判明する。

## III. 高温に於ける電氣抵抗の變化

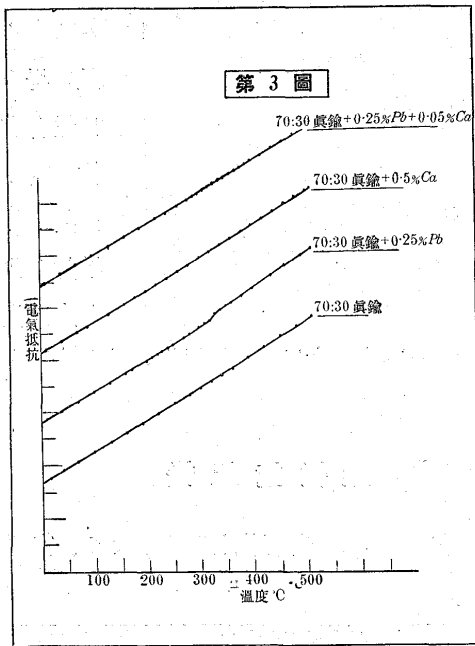
次に高温に於ける電氣抵抗の變化を測定し其の状態を研究することとする。試料は 70:30 真鍮

及之に鉛を添加したもの又はカルシウムの少量を添加し 10mm 角の金型鑄物を作り之を 750°C で 2 時間焼鈍後爐中冷却せるものより直径 5mm 長さ 140mm の試料を作り水素瓦斯氣流中に於て電気爐に依り 200°C 乃至 400°C 間は 10°C 20 分其の他は 10°C 10 分の加熱速度で徐々に加熱し乍らポテンシオメーターに依つて高温度に於ける電気抵抗の變化を測定した。第 2 表は試片の組成、第 3 圖は其の結果を示すものである。

第 2 表 試験片の組成

	Cu %	Pb %	Fe %	Ca %	Zn %
No. 4	69.98	0.007	0.014	—	殘部
No. 5	69.99	0.25	0.009	—	〃
No. 6	70.47	0.007	0.015	0.05	〃
No. 7	69.94	0.24	0.013	0.05	〃

No. 4 合金、即ち電気銅及電気亜鉛を以て作れる 70:30



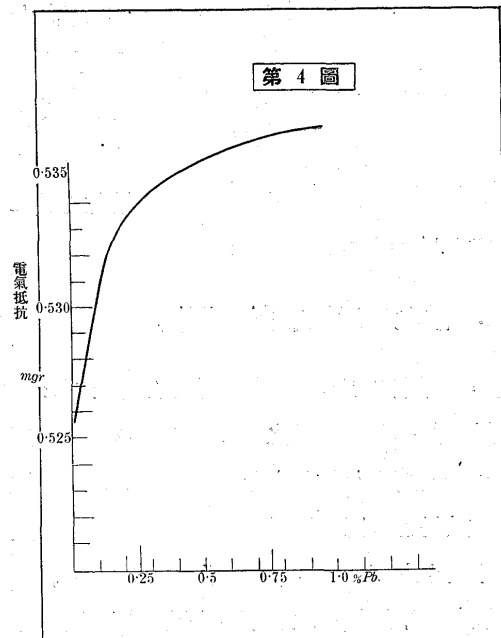
真鍮は 500°C迄殆ど直線で變化は不明であるが No.5 合金の如く相當量の鉛を含有するものは 330°C 附近に變化が認められる然るに No. 6 及 No.7 合金の如く

相當量の鉛を含有すると否とに拘はらず微量のカルシウムを含有するものは 500°C 迄の電気抵抗加熱曲線に於て何等の變化をも認め得ない。No. 5 試料の鉛を含有するものの 330°C 附近の變化は明らかに真鍮結晶に析出せる鉛の熔解を意味するもので鉛を含有する真鍮の高温衝撃試験と良く一致するものがある、即ち真鍮の 300°C 附近から現はる脆性は含有する鉛の熔融によるものであると云ふことが出来よう。

又カルシウムの微量を含有する 70:30 型真鍮が例へ相當量の鉛を含有するも其の電気抵抗温度曲線に變化を示さざるは高温に於ける衝撃試験に於て急激なる變化を認め得ないことと良く一致するものがある。

#### IV. 電気抵抗に及ぼす鉛の影響

次に電気抵抗に及ぼす鉛含有量の影響を測定すべく 70:30 真鍮を作り之に 0.25% おきに鉛を加へたるもの及更にカルシウム 0.05% 加へたるものを作り 20mm 角長さ 200mm の金型鑄物とし之を途中數回焼鈍して直径 6mm の丸棒迄常温に於て溝型ロールに依り壓延し更に製線機に依り直径 2mm の線に加工した。併し此の加工操作に於て鉛を含有する真鍮は龜裂を生じ加工不可能なりしもカルシウムを含有するものは鉛含有量 1% 近く迄加工し得た、但 1% 以上の鉛を含有するものはカルシウムを含まず相當量の



鉛を含有するものと同様加工不能であつた。依つてカルシウム含有真鍮の加工可能範圍の線材に對し加工歪を除却すべく之を 500°C に 30 分間焼鈍次いで

之を水中に急冷した材料に就いてトムソンのダブルブリッジに依つて小數以下 4 位迄正確に其の電気抵抗を測定した。但試験は 25°C ± 0.05°C に調節した油恒温槽中で試料の長さ 1m に就いて施行した其の結果は第 3 表第 4 圖に示す通りである。

第 3 表

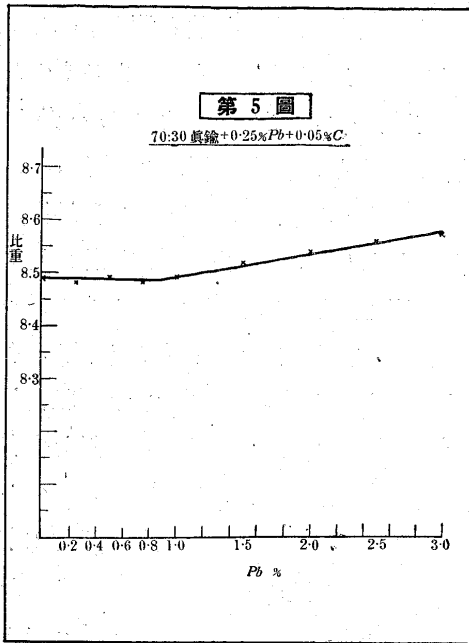
鉛含有量(%)	0.07	0.25	0.49	0.76	0.98
電気抵抗 (オーム/m.g)	0.5256	0.5344	0.5351	0.5366	0.5369

第 3 表第 4 圖に見る如く鉛 1% 以下を含有する 70:30 カルシウム真鍮に於ては鉛 0.75% 位迄は鉛の増加と共に急激に其の電気抵抗を増加するが夫以上では増加の割合が減少する。

#### V. 比重に及ぼす鉛の影響

次にカルシウム真鍮の比重に及ぼす鉛の影響を測定する

20mm 角の金型試料を先 750°C に於て 2 時間焼鈍後爐中冷却せるものより 15mm 角厚さ 5mm の試料を作り化學



天秤に依つて正確に比重を測定した。其の結果は第 5 圖で鉛約 0.8%迄は明らかな變化を認め得ないが 1% 以上の鉛を含有するものは鉛の量の増加と共に

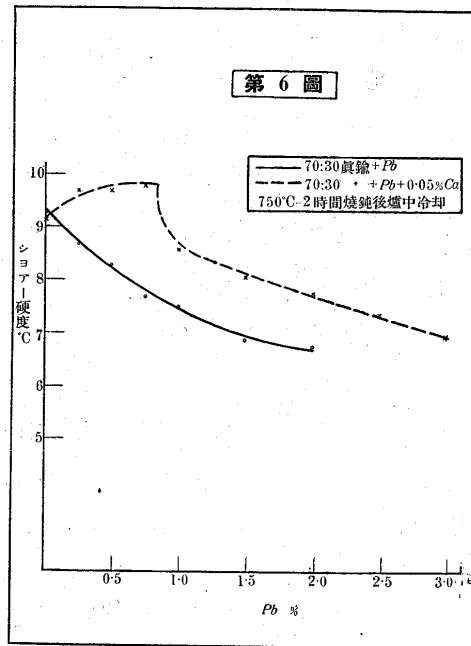
直線的に其の比重を増加する。

### VI. 硬度に及ぼす鉛の影響

次に硬度に就いて考察しよう、前述の場合と同様 70:30 眞鍮に一定量の鉛を加へたもの及之にカルシウム 0.05% 加へたものより金型鑄物を作り之を 750°C で 2 時間焼鈍後爐中冷却せる試料より同一個所から厚さ 10mm の試片を採取之をよく磨き上げてショアー硬度を測定した、其の硬度数は 10 個所の平均値を取り第 4 表及び第 6 圖の如き結果を得た。

第 4 表

Pb%	ショアー硬度	Pb%	Ca%	ショアー硬度
0.008	9.3	0.007	0.05	9.1
0.24	8.7	0.25	0.04	9.7
0.50	8.3	0.49	0.05	9.7
0.76	7.7	0.76	0.06	9.8
0.98	7.5	0.98	0.05	8.6
1.47	6.9	1.46	0.05	8.1
2.01	6.8	1.99	0.05	7.8
—	—	2.53	0.05	7.4
—	—	2.97	0.05	7.0



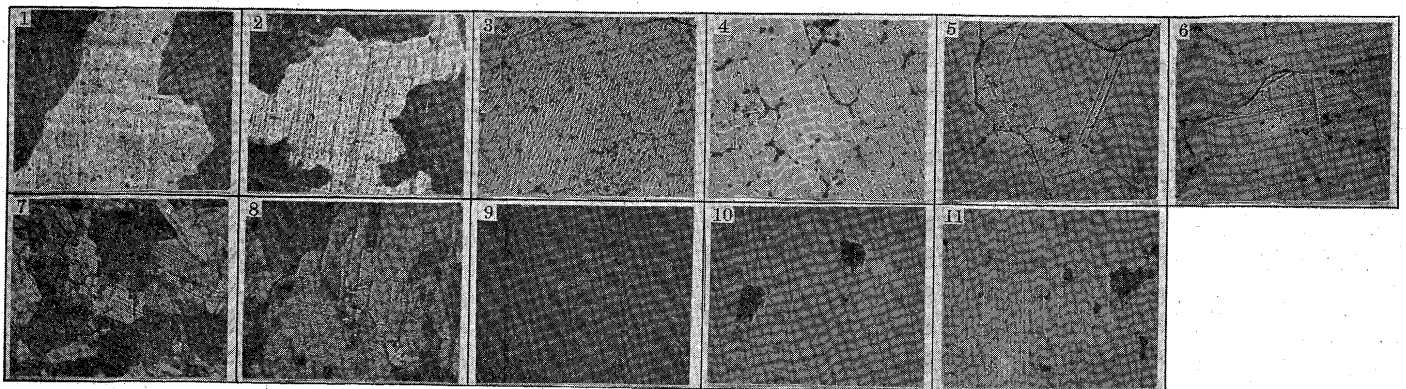
普通眞鍮の鉛の含有量に對する硬度の變化は其の量の増加と共に減少するがカルシウム眞鍮の場合では鉛含有量約 0.8%迄は其の量の増加と共に硬度は僅か

乍ら増加の傾向を示し鉛の量が 1% 以上に及ぶ時は次第に其の硬度を低下する。

### VII. 顯微鏡組織

次に之等の眞鍮に就いて内部組織を観察しよう、寫眞第

顯微鏡寫眞第 1-11 (縮寫したるもの)



- 顯微鏡寫眞① 70:30 眞鍮加工後 750°C にて焼鈍 ×150
- 顯微鏡寫眞② 0.05% Ca 含有 70:30 眞鍮加工後 750°C にて焼鈍 ×150
- 顯微鏡寫眞③ 0.06% Ca 金型鑄物を 750°C にて 2 時間焼鈍 ×300
- 顯微鏡寫眞④ 0.3% Ca 金型鑄物を 750°C にて 2 時間焼鈍 ×300
- 顯微鏡寫眞⑤ 0.2% Pb 金型鑄物を 750°C にて焼鈍 ×300
- 顯微鏡寫眞⑥ 0.4% Pb 金型鑄物を 750°C にて焼鈍 ×300
- 顯微鏡寫眞⑦ カルシウム眞鍮 0.4% Pb 550°C にて壓延せるもの ×300
- 顯微鏡寫眞⑧ カルシウム眞鍮 0.8% Pb 550°C にて壓延せるもの ×300
- 顯微鏡寫眞⑨ カルシウム眞鍮 0.25% Pb 金型鑄物を 750°C にて焼鈍 ×700
- 顯微鏡寫眞⑩ カルシウム眞鍮 1.2% Pb 金型鑄物を 750°C にて焼鈍 ×700
- 顯微鏡寫眞⑪ カルシウム眞鍮 2.0% Pb 金型鑄物を 750°C にて焼鈍 ×700

1 は普通の 70:30 真鍮、第 2 は 0.05% のカルシウムを含有するカルシウム真鍮を常温加工を施し 750°C にて焼鈍せるもので両者には殆ど差異を認め得ない、寫眞第 3 及第 4 は夫々カルシウム 0.06% 及 0.3% を含有するカルシウム真鍮の組織でカルシウム含有量の増加と共に特殊の組織が増加する、従つてカルシウムの増加と共に靱性を低下するのでカルシウム真鍮として最良の機械的性質を與へるものは 0.1% 以下である。寫眞第 5 及第 6 は各々 0.2% 及 0.4% の鉛を含有する普通の 70:30 真鍮で明らかに鉛の微粒子を認めることが出来る。寫眞第 7 及第 8 は夫々 0.4% 及 0.8% の鉛を含むカルシウム真鍮を 550°C で壓延せるものの組織、寫眞第 9、第 10 及第 11 は夫々 0.25%、1.2% 及 2% の鉛を含有するカルシウム真鍮の金型鑄物を焼鈍せるものの組織で 1% 以下の鉛を含有するものでは鉛粒子の存在を認め得ないが 1% 以上の鉛を含むものは明らかに鉛粒子の存在を認めることが出来る。即ちカルシウム真鍮では或量迄の鉛を固溶せしめるものである。従つて少量の鉛を含有する 70:30 真鍮も微量のカルシウムで処理する時は 300°C 附近の熱脆性を示さないものである。即ちカルシウム真鍮に於ける衝撃試験、電気抵抗、比重、硬度等に現はれる特性は總べて或量迄の鉛を固溶せしめる性質に起因するのである。

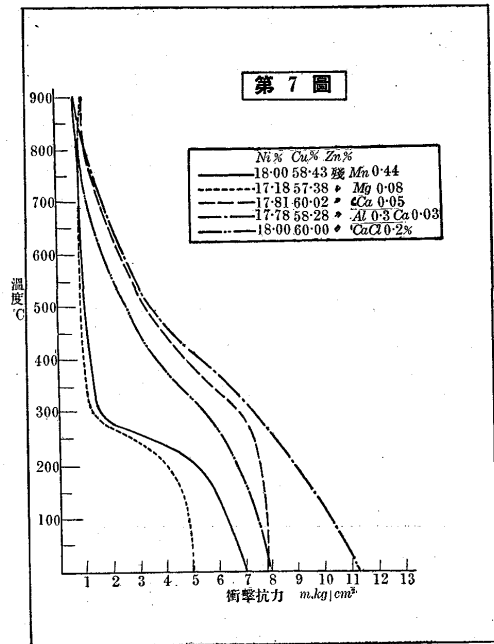
### VIII. 洋銀への應用

銅、ニッケル、亜鉛三元合金中ニッケル 10 乃至 30% を含有するものは銀白色を呈し銀代用品として使用せられ、洋白或は洋銀なる名稱の下に知られて居る。然して高級洋銀としてはニッケル 15% 乃至 25% 銅約 60% 残部亜鉛を含有する固溶體範圍のものが一般に使用せられるものである。此の種の合金は相當量の亜鉛を含有するので其の不純物として含有する鉛が製品たる洋銀にも影響する筈である。此の鉛の影響除去法として 70:30 真鍮の場合と同様カルシウムに依る處理が考へ得られる。依つて著者はニッケル約 18% 銅約 60% 残部亜鉛を含有する洋銀を作り之を一般に使用せられる脱酸劑の Mn 及 Mg を添加せるもの及カルシウム又は鹽化カルシウムに依つて處理したものの金型鑄物を作り之を 850°C にて 2 時間焼鈍後爐中冷却せる材料に就いて高温衝撃試験を行ひ其の高温靱性を比較考究した。第 5 表は試片の組成で第 7 圖はその結果を示すものである。

第 5 表 試験片の組成

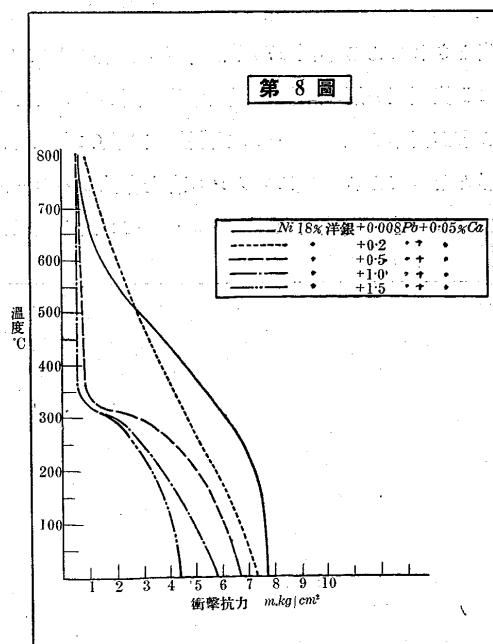
	Cu %	Ni %	Pb %	Zn %	其他の元素%
No. 8	58.43	18.00	0.006	残部	Mn 0.44
No. 9	57.38	17.18	0.007	"	Mg 0.08
No. 10	60.02	17.81	0.006	"	Ca 0.04
No. 11	58.28	17.78	0.006	"	Al 0.13
No. 12	60.44	18.02	—	"	Ca 0.03 Ca 痕跡

第 5 表中 No. 10 試料はカルシウム銅母合金に依り No.



11 試料はカルシウムアルミニウム母合金に依り又 No. 12 試料は 0.05% のカルシウムに相當する鹽化カルシウムに依り處理せるものである。第 7 圖に依

り明らかなる如く No. 8 並 No. 9 の如き普通の洋銀は 300°C 附近から明らかに脆弱となるに反しカルシウム又はカルシウム鹽に依り處理せるものは此の特殊の熱脆性が現はれない、此の事實は 70:30 真鍮の場合と全く同一である。



次にカルシウム處理せる洋銀に就いて鉛含有量の影響を考察しよう。試料は孰れもニッケル 18% 銅 60% とし之に一定量の鉛を添加し更に .005% の

カルシウムを添加處理し金型鑄物を作り之を 850°C で 2 時間焼鈍爐中冷却せるものに就いて高温衝擊試験を試みた。第 6 表は試片の組成第 8 圖は其の結果を示すものである。

第 6 表 試験片の組成

	Cu%	Ni%	Pb%	Ca%	Zn%
No. 13	59.33	18.06	0.008	0.05	殘部
No. 14	60.49	18.13	0.19	0.05	〃
No. 15	60.80	17.98	0.52	0.05	〃
No. 16	59.38	18.07	1.05	0.05	〃
No. 17	60.17	17.81	1.46	0.05	〃

第 8 圖に依つて明らかなる如くカルシウムの少量を含有する洋銀にて 0.2% 以下の鉛を含有するものでは 300°C 附近に現はれる急激な脆弱性を示さないけれども鉛の量が

之以上に増加する時はカルシウム處理の効果は認め得られないのである。此の事實はカルシウム處理せる 70:30 眞鍮に於ける關係と全く同一であつてカルシウム洋銀はカルシウム眞鍮と同様或量迄の鉛を固溶せしめる性質を具備する

## XI. 結 論

微量のカルシウムを以て處理せる 70:30 型眞鍮の特性を衝擊試験、電気抵抗、比重、硬度、顯微鏡組織等により考察しカルシウム眞鍮は少量の鉛を固溶せしむる性質を具備するが爲普通眞鍮に現はるる 300°C 附近の熱脆性を示さないことを確め洋銀に於ても同様の事實あることを確定した。以上

## 貧鑛處理の二つの方法何れ?

鐵鋼國策上から滿鐵、日鐵が貧鑛處理法として名あるヨハンゼン式直接製鋼法の實地研究を進めてゐる事は注目されてゐるが該直接製鋼法はドイツ・クルップ會社に於てこそ同國特殊の經濟事情から貧鑛處理を行つてゐるが富鑛の使用に容易なる立場にある我國に於て滿鐵の場合は例外とするも平時ドイツ並に積極的に貧鑛處理を行はねばならぬ事情にもないが、同製法を現在の富鑛に應用すれば作業能率を著しく増進し我製鐵事業の一大缺陷とされてゐる年額 170 萬噸、55 圓替として 9,350 萬圓、實に 1 億圓近い屑鐵の輸入 (大部分米國から) を可及的に排除する事が出来る以上ヨハンゼン式製鋼法と共に商工省に目下競願の形となつてゐるものにフランス冶金會社のバセー式製鋼法があるバセー法は貧鑛處理としてヨハンゼン式と相似たも

のでたゞヨ式が廻轉爐に粉末コークスを使用するのにバセー法は無煙炭を使用し且つ前者より幾分の高熱 (ヨ式が 1,250°C に對しこれは 1,235°C 乃至 1,245°C) を必要とするのであつてバセー法は現在スペインのモメント會社で硫化鐵鑛を使用して製鋼してゐる

従つて我國で應用する場合は現在一部分八幡製鐵所で熔鑛爐に使用してゐる外大部分埋立などに利用されてゐるに過ぎない、年額 60 萬噸の硫化鐵鑛を利用する事が出来る譯で、目下商工當局に對する競願をめぐり兩方式の何れを採用するか極めて興味あるものとして關係當局並に當業者間に調査研究を急がれてゐる

(東朝 4 月 18 日刊)