

銅合金の色調変化について

氏名

宮城県仙台第三高等学校 理数科6班

近年、合金を用いた活動が世界中で広がりを見せている。特に銅合金は加工がしやすく、また安価であり剛性などの機械的性質が改善される。紀元前(B.C.)9000年頃から銅合金は使用されていて青銅器時代には石器の代わりとして青銅が盛んに利用されるようになったという歴史がある。先行研究より一般に銅や銅合金の一つである黄銅を加熱すると規則正しく色調変化することがわかっている¹⁾²⁾。しかし黄銅以外の銅合金を加熱した時の色調変化については報告されていない。そこで黄銅以外の銅合金である、銅ニッケル、洋白、青銅を加熱した際の色調変化を表にまとめ、比較することで銅合金の性質を探ることにした。結果は銅ニッケル、洋白は黄銅と比べ、色調変化が小さかったが、青銅は銅を加熱した時の色調変化のような激しい色調変化が見られた。そこで青銅は比較的「酸化されやすく科学的に脆い」と仮説を立て、塩酸を用いた追実験を行った。青銅は塩酸と反応し、青銅表面の色が変化したことから、科学的に脆くなったことが確認できた。また、370°C30分間加熱し、塩酸に10分間浸したものなどから黒いシミが見られた。これを光学顕微鏡を用いて観察すると黒い粒のようなものであると分かり、このことから青銅に含まれる錫が加熱時に融け、その後冷え固まったものだと考察した。

1 背景

銅合金は物理的、科学的に強度を高めることや産業利用の利便化を目的とした銅と他金属との混合物である。具体的に銅と錫からなる青銅、銅とニッケルからなる銅ニッケル、銅と亜鉛からなる黄銅などがあり、これらは私達の生活に深く関係している。また先行研究¹⁾より黄銅を160°Cから400°Cの間を10分～30分、10分間隔で加熱すると(表1)のような色調変化することがわかっている。



	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C	270°C	280°C	290°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C	360°C	370°C	380°C	390°C	400°C	
1000																																
2000																																
3000																																
4000																																
5000																																

表1 上赤口(Cu:Zn=87:13)

下青口(Cu:Zn=85:15)の色調変化

この色調変化は、加熱した際に黄銅表面に形成される酸化被膜の膜厚変化によるものであり、それに伴って、光の反射角・屈折角が変化し、色が変化

して見えるという仕組みである(図1)。

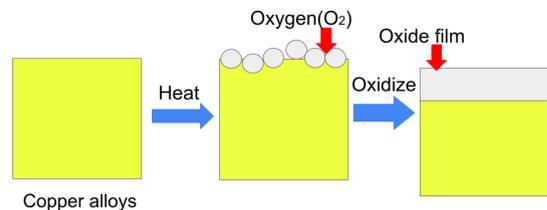


図1 色調変化の原理

2-1 目的1・実験1

目的: 黄銅以外の銅合金を加熱した時の色調変化については報告されていない。そこで黄銅以外の銅合金を加熱した際の色調変化を表にまとめ、比較することで銅合金の性質を探ることを目的とした。

実験1: 使用したのは青銅、銅ニッケル、洋白の3種類(図2)、これらを280~380°C、10~30分間の

10°C10分間隔で電気炉を用いて図3のように加熱



処理を施した。

図2 使用した銅合金

左から銅ニッケル、洋白、青銅



図3 電気炉での加熱処理の様子

結果

min/°C	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380
10											
20											
30											

表2 上から銅ニッケル、洋白、青銅の色調変化

2.2 実験1の結果

加熱した3種類の銅合金は以上の表2のように色調変化した。銅ニッケル、洋白は一部温度・時間帯で青紫色に色調変化した。黄銅に比べ、色調変化が小さかった。しかし、青銅の色調変化は表3の銅を加熱した時の色調変化の様子のような激しい色調変化が見られた。

2.3 実験1の考察

青銅のみ、黄銅とは異なり激しい色調変化が見られた。このことから青銅は酸化されやすく、化学的に弱いものだと考察する。

3.1 実験2 実験1の考察を検証する

実験1より、青銅は化学的に弱いものだと考察した。一般に銅合金、青銅は塩酸とは反応しない³⁾。そこで加熱後の青銅に塩酸を浸し、その反応を観察することでこれを検証する。使用する塩酸の濃度は1.0(mol/L)、浸す時間は1分、3分、10分である。なお青銅を塩酸に浸してから5分後に塩酸を拭き取り、再び5分放置する。また、表2より大きく色調が変化した310°C10分、30分、340°C10分、30分、370°C10分、30分で加熱した青銅を用いる。

3.2 実験2の結果・考察

塩酸に浸した青銅は表4のように加熱前の青銅と比べて表面の色が大きく変色していることがわかる。したがって塩酸と激しく反応したこととなり、科学的にもろくなったことが考察される。また塩酸に10分つけた370°C30分加熱した青銅(表5)などからは黒いシミのようなものが見られた。

塩酸を浸した時間	number	1	2	3	4	5	6
	0	min(HCl)					
1min							
3min							
10min							

表4 加熱した青銅を浸した時の様子(↑)

と加熱していない青銅(→)



またnumberは1から順に

310°C10分、30分、340°C10分、30分、370°C10分、30分加熱した青銅を示す

表5 表4, 6番の拡大

4.1 実験3 黒いシミの正体を突き止める

実験2より表5などから見られた黒いシミの正体を突き止めるため光学顕微鏡を用いて観察した。観察対象は実験2で用いた加熱・塩酸処理をともに行った青銅、塩酸処理を行っていない青銅、何も処理していない青銅の三種類とした。また倍率は150倍にした。

4.2 実験3の結果

観察した青銅の表面は以下の表6のようになった。加熱・塩酸処理をともに行ったものからは黒い粒のようなものが見られた。

	310/10	310/30	340/10	340/30	370/10	370/30
加熱○ HCl○						
加熱○ HCl×						

表6 観察した青銅表面の様子

横軸 加熱温度(°C)/加熱時間(分)

縦軸 ○処理 無処理
×処理していない の青銅

4.3 実験3の考察

加熱・塩酸処理を行った青銅表面から黒い粒のようなものが見られたためこれが黒いシミの正体だと考えられる。この黒い粒・シミができる理由を考察する。

以下の表7より青銅に含まれる主な金属の融点を見ると錫の融点比其他の金属と比べ低いことがわかる。このことから黒い粒・シミの正体は図3のような過程で形成されると考察できる。実際表6より黒い粒を観察すると何かが冷え固まったように見える。

表7 青銅に含まれる

金属	融点主な金属の融点 ⁴⁾
銅 Cu	1085°C
錫 Sn	231.9°C
亜鉛 Zn	419.5°C

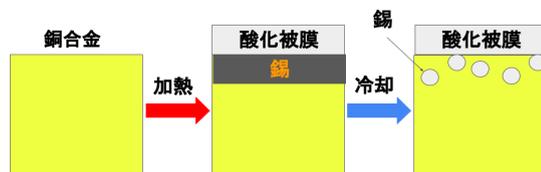


図3 黒い粒ができる過程

- ①銅合金が加熱され酸化皮膜を形成する。
- ②その際酸化皮膜のもとで錫が融ける
- ③加熱が終わり錫が冷え固まる
- ④冷え固まった錫が黒い粒のように見える

5 まとめ

実験を通し、以下の結果が得られた。

- ①三種類の銅合金、銅ニッケル、洋白、青銅の色調変化についての表を作成した。
- ②加熱・塩酸処理を施すことにより、青銅の耐性を確認した。
- ③光学顕微鏡を用いて青銅表面を観察した。
- ④青銅表面に見られた黒いシミ・粒の正体の仮説を立てた。

6 展望

以上より展望として次の実験を行いたい。

- ①実験2において塩酸以外の薬品を用いる。
- ②実験2を銅ニッケル・洋白にも行う。
- ③実験3を表中の全ての青銅に行う。

7 参考文献

- ¹⁾渡邊律, 他4名 黄銅の色調変化の研究
スポットライト 60巻2号2021年p.131-132
- ²⁾門口尚広 銅箔の色調変化の研究
第58回日本学生科学賞作品集 2014年
- ³⁾多賀谷正義 耐塩酸合金その他に就て 1939年
- ⁴⁾金属の融点、沸点の一覧表,
閲覧日 2022年5月12日
https://www.toishi.info/metal/melting_point.html