

物理実験レポート

(3) 物質の相転移 (DTA: Differential Thermal Analysis)

学籍番号: 23041042

氏名: 菊池芳紀

提出年月日: 2024年11月4日

概要

二つの熱電対を用いて電位の差を見ることによりスズと亜鉛の様々な割合での合金の状態図を作成した。それにはその合金という試料よりも融点が高く熱によって変化しない基準物質を用意し、ゼーベック効果の考え方を利用して電位差から温度を算出できるようにした。

固相線は殆ど変わらなかった一方で、液相線は下がり始めたのち、固相線にぶつかったのを境に上昇し始める横軸が亜鉛と鉛の割合のグラフが得られた。

実験目的

スズと亜鉛の 10:0, 9:1, 8.5:1.5, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9, 0:10 の合金の状態図の作成。 8 種類の状態図が作成できたら、横軸割合で液相線、固相線のグラフを作成する。

実験手順

手順番号	内容
1	合金のサンプルを準備する
2	基準物質を用意し、熱電対をセットする
3	電位差を測定して温度を計算する
4	異なる割合でのスズと亜鉛の合金の状態図を作成する
5	液相線と固相線のグラフを作成する

合金の試料はSn:Zn=10:0,9:1,8.5:1.5,7:3,5:5,3:7,1:9,0:10の8種類作る。

DTA装置の使い方

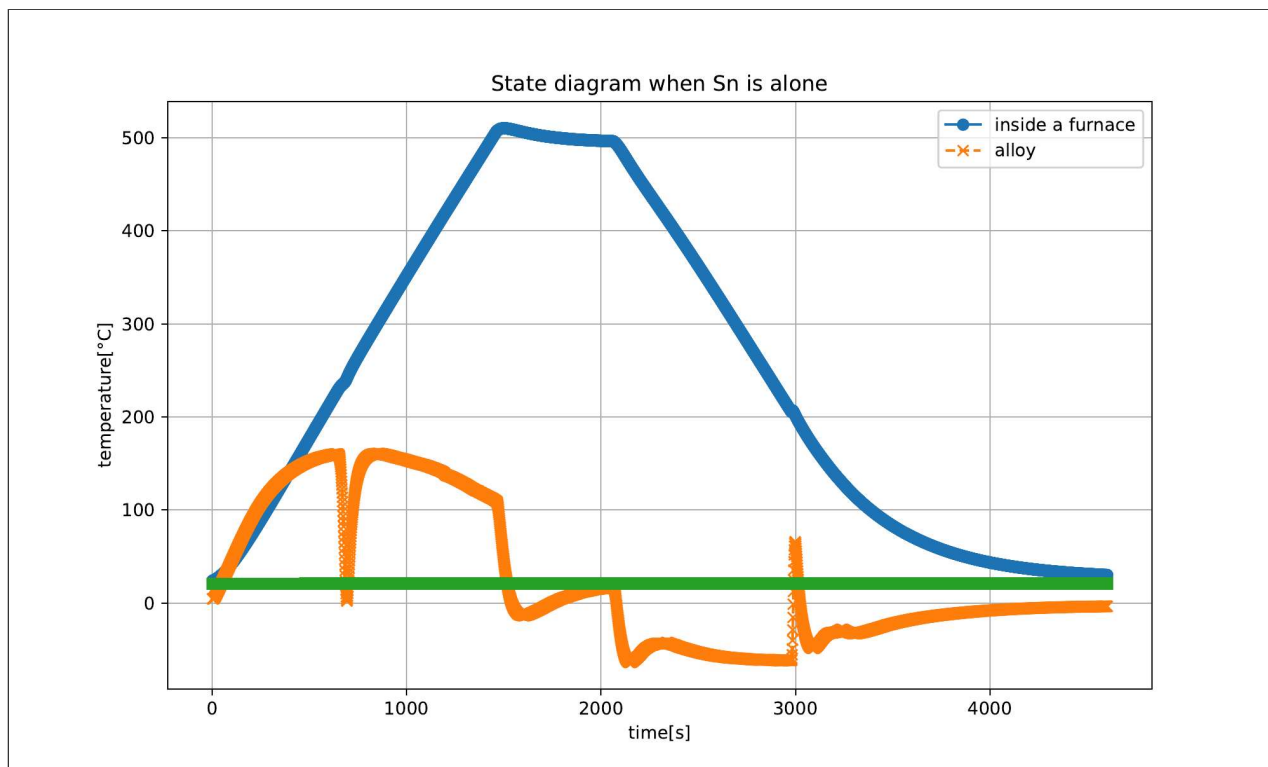
手順番号	内容
1	パソコン,モニター,TA-60Ws,DTG-60の起動
2	ガスの元栓,ガスの流量の調整
3	3以下、TAの操作
	ASCII変換した後txtファイルとして保存することに注意する

状態図を用いた解析

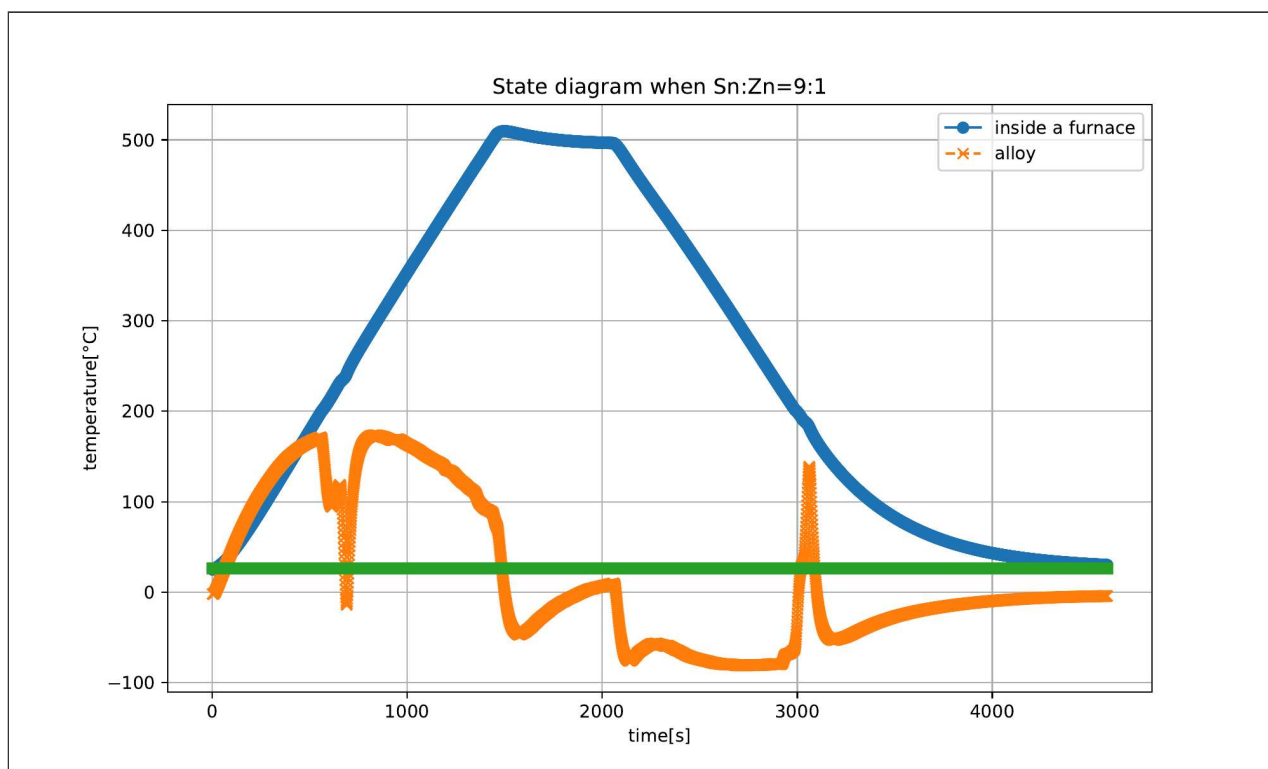
二つの漸近線の交点からその時の炉内の温度を求めるには、傾きをslope関数、切片をintercept関数を用いる

実験結果

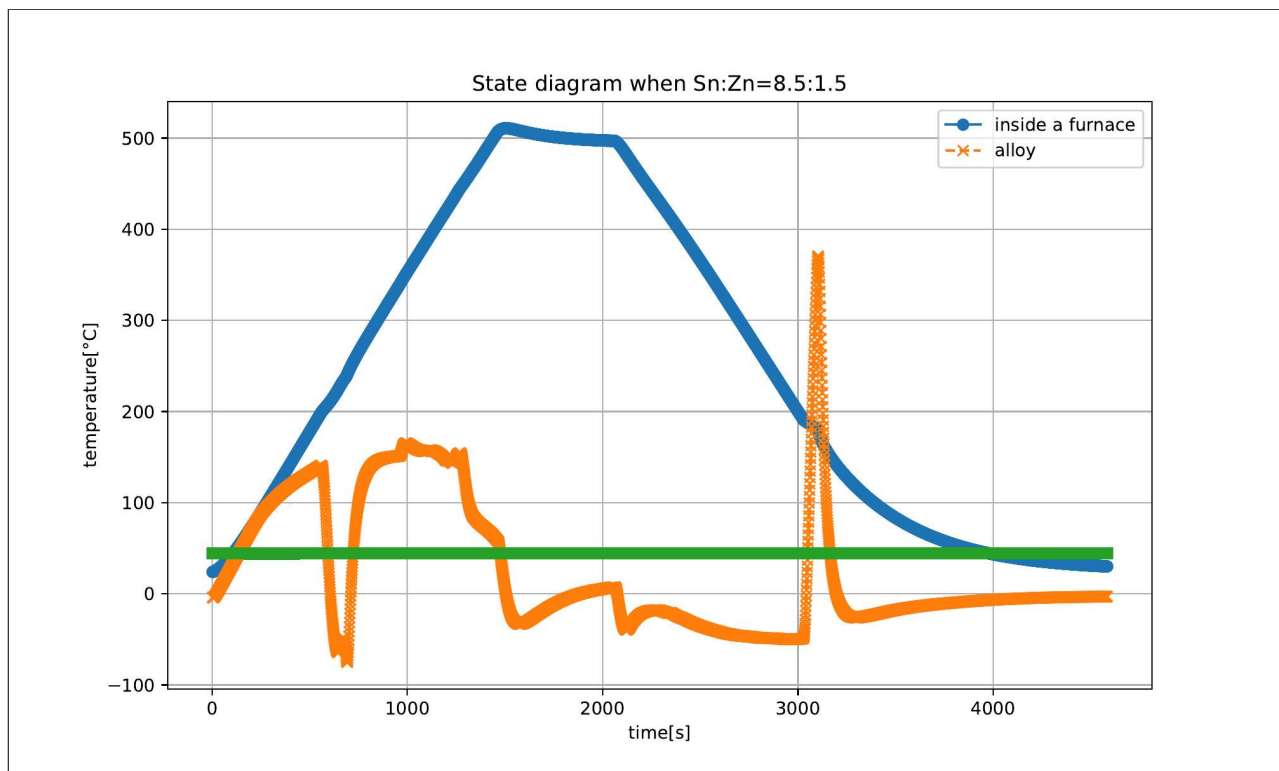
Sn:Zn=10:0の時



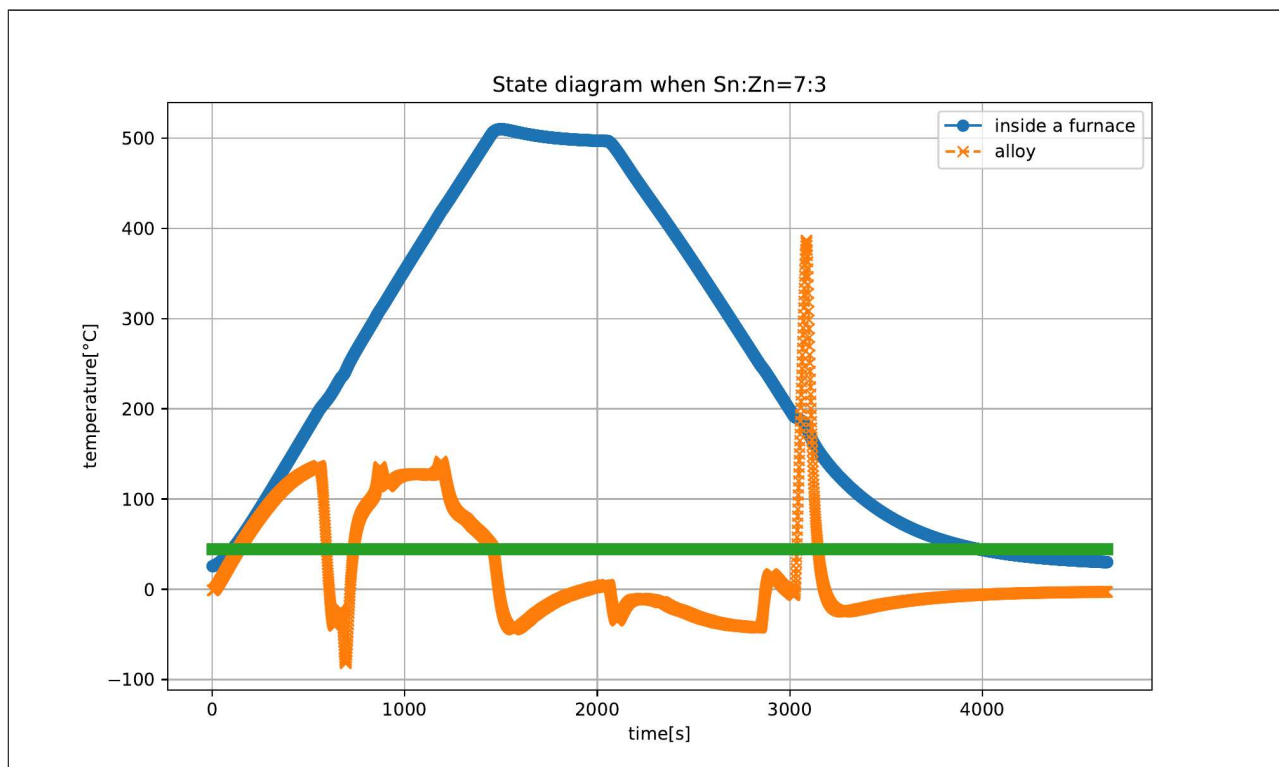
Sn:Zn=9:1の時



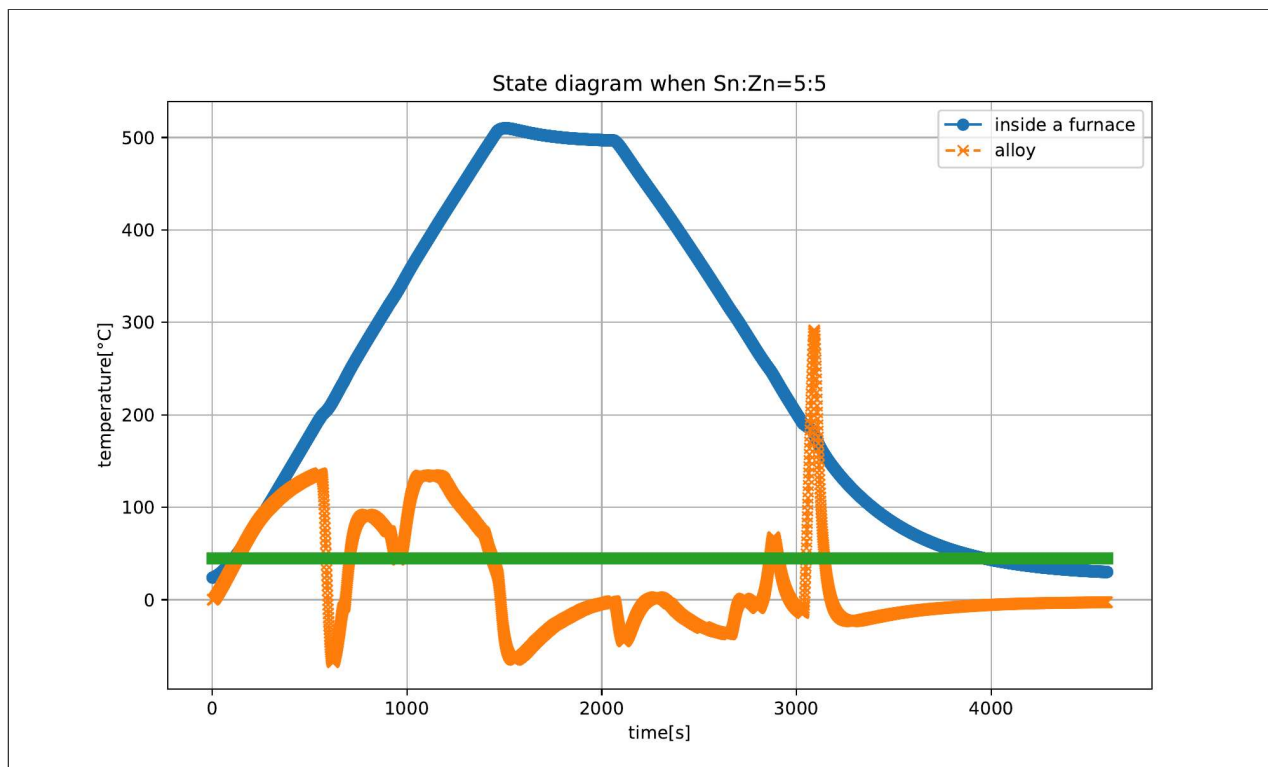
Sn:Zn=8.5:1.5の時



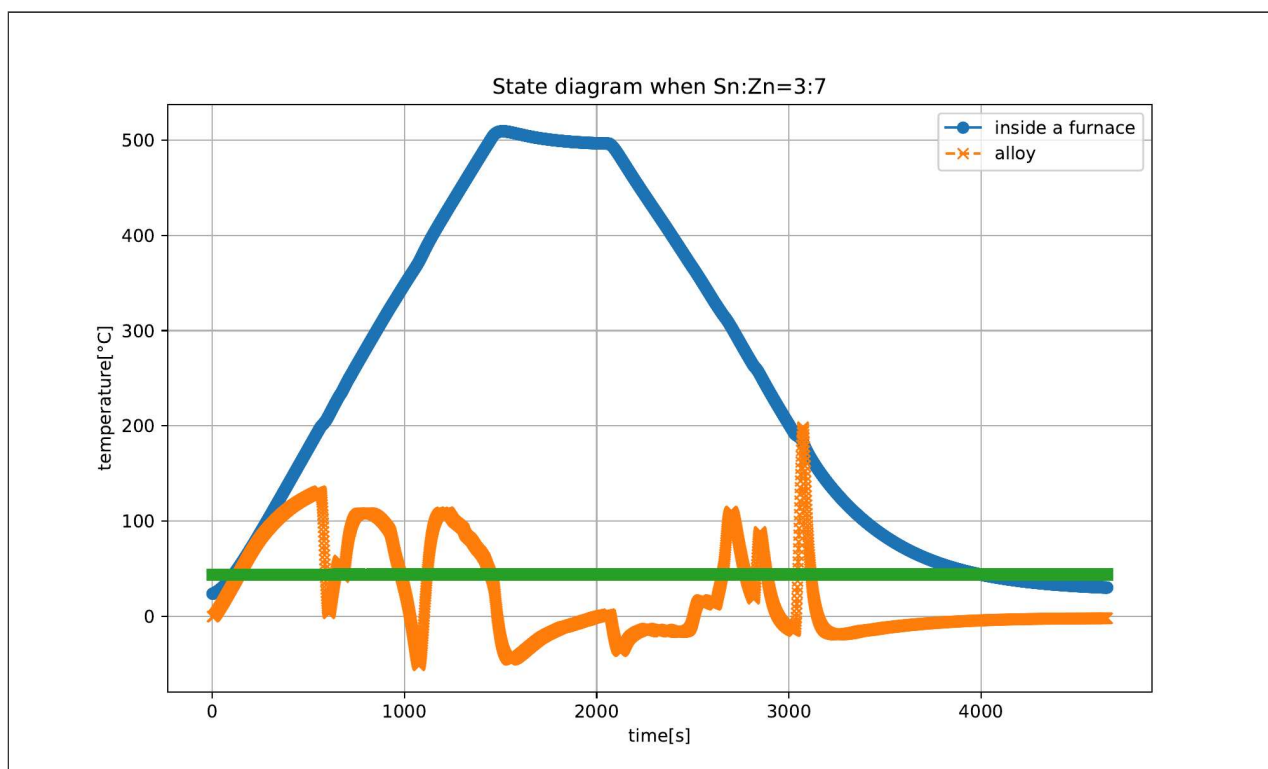
Sn:Zn=7:3の時



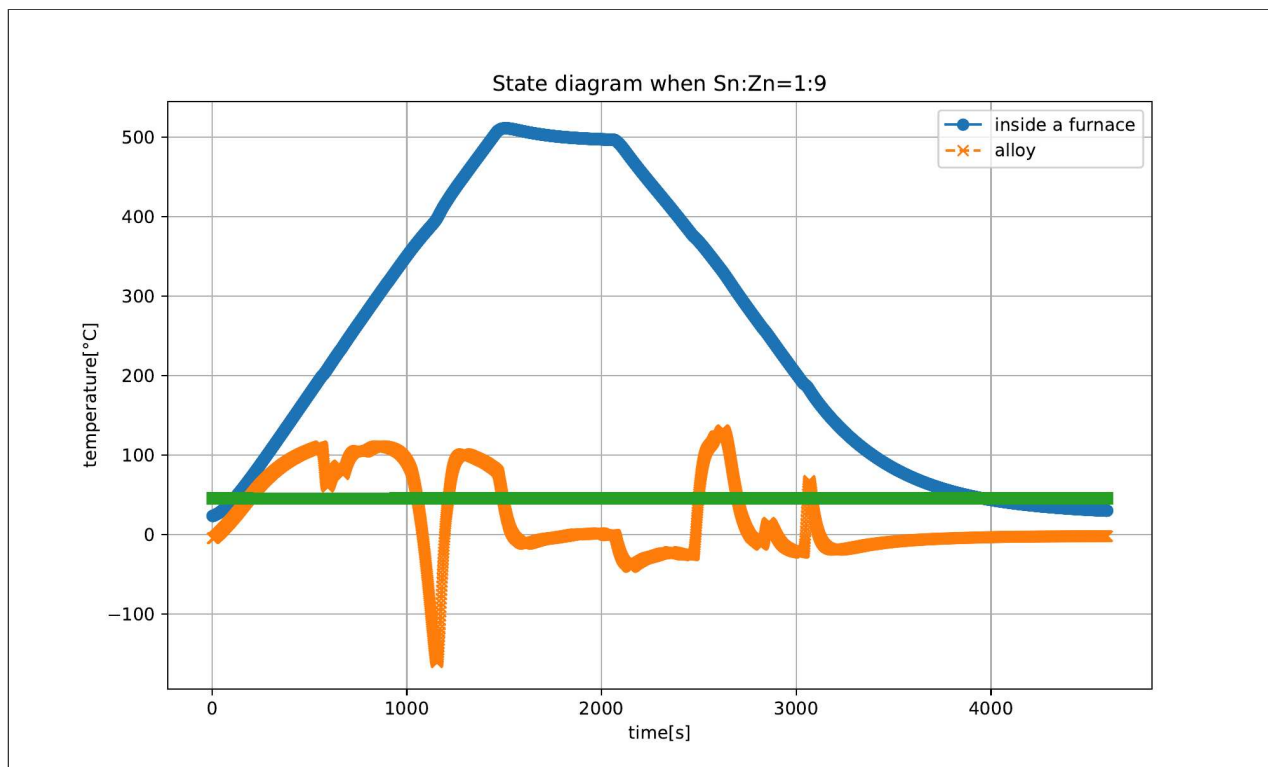
Sn:Zn=5:5の時



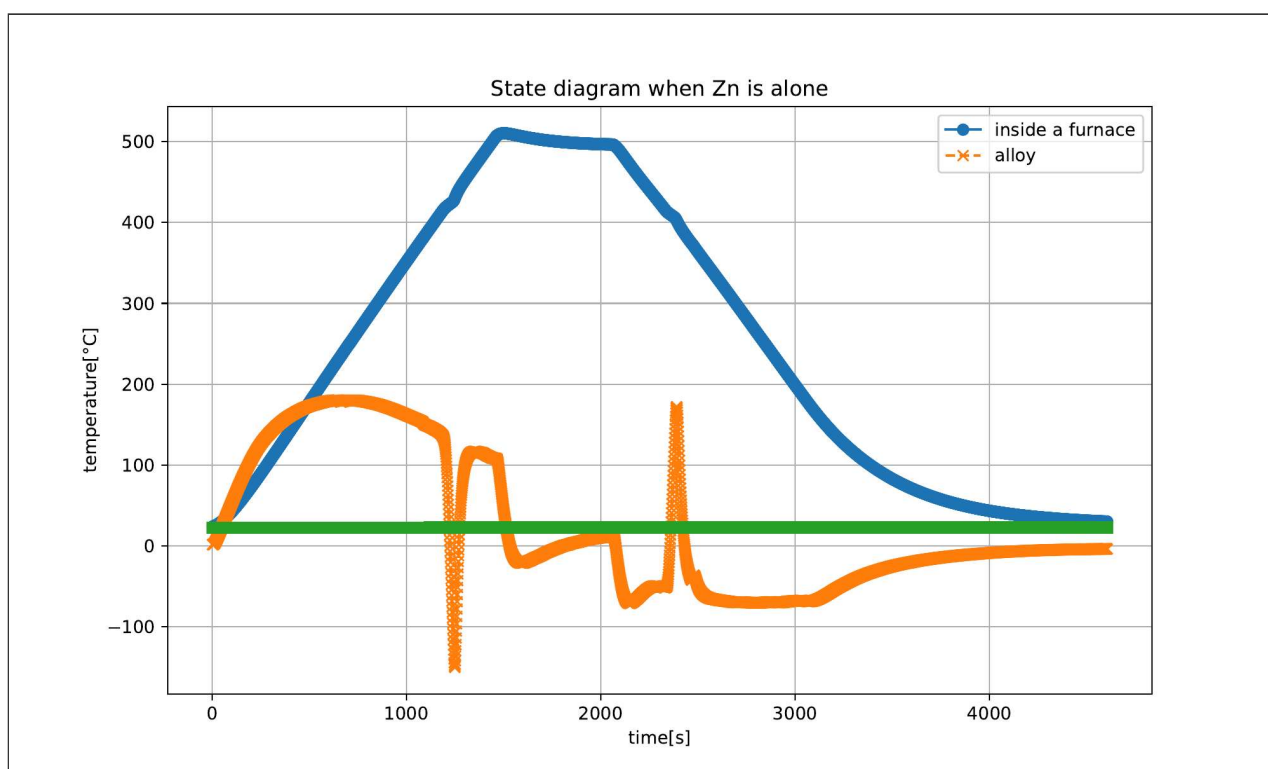
Sn:Zn=3:7の時



Sn:Zn=1:9の時



Sn:Zn=0:10の時



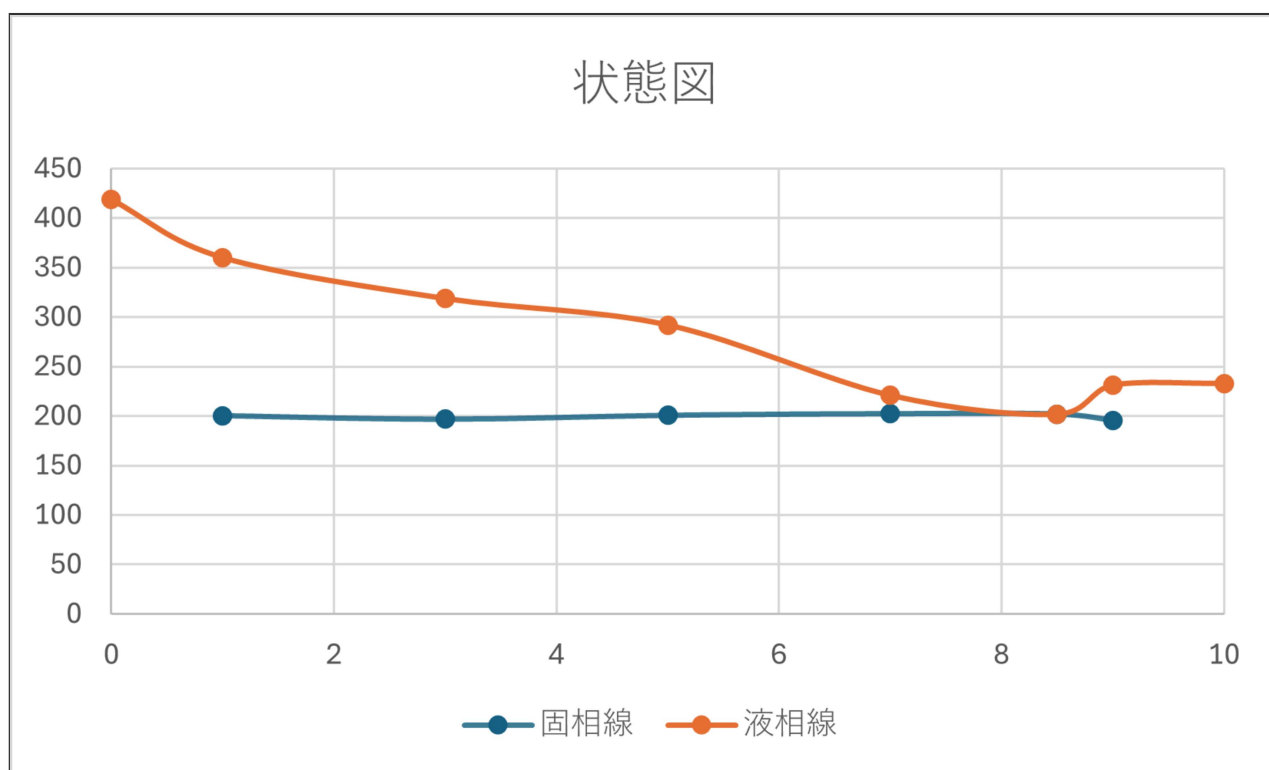
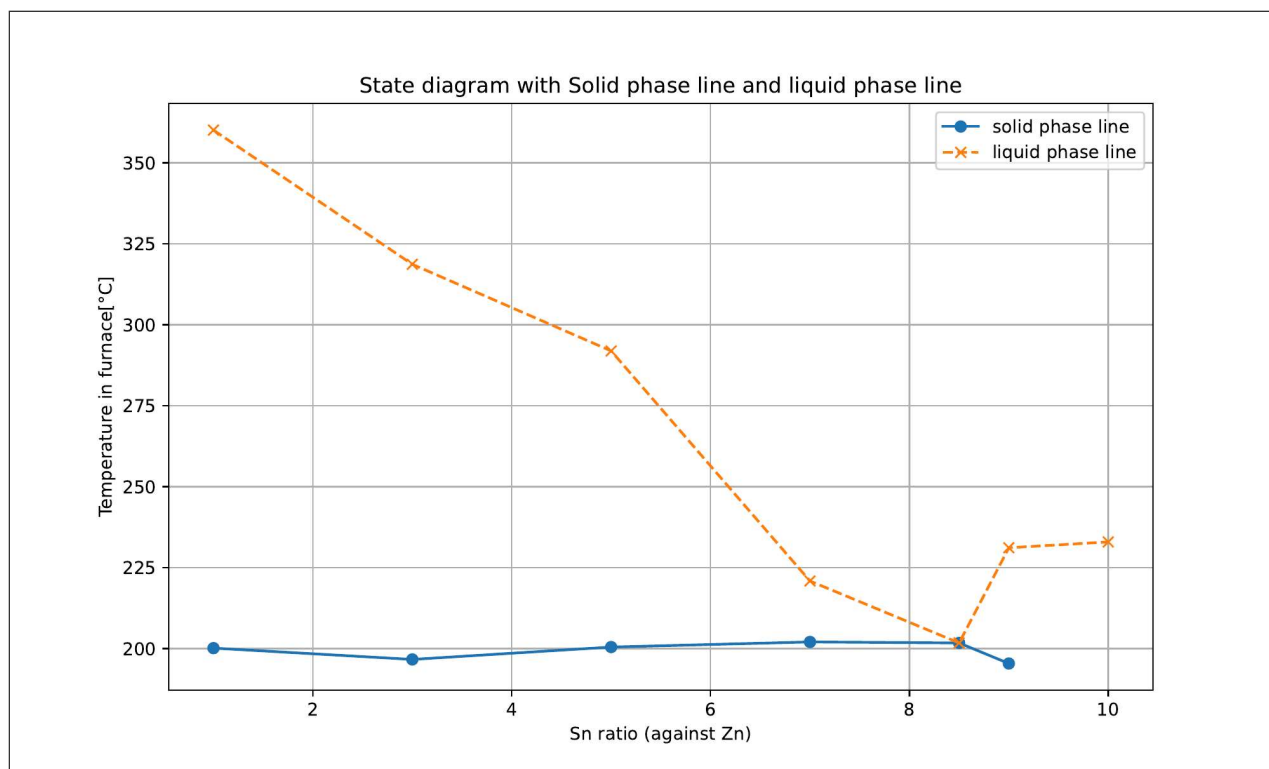
この結果から分かること、特徴的なこと

- 亜鉛単体を除いて、全体を通して $t=800\text{s}$ あたりで合金の温度が急激に下がる点が存在している
- Snの比が7までは共通して、合金の温度が急に下がった後段々緩やかに落ちていくという共通した下がり方が見られた

解析

横軸[スズと鉛の比]、縦軸[合金の融点,凝固点に達するときの炉内の温度]の、つまり固相線、液相線の二つの曲線が描かれた状態図の作成のために、

実験結果のグラフから固体が解け始めるそして、液体が固まり始める時間を求め、その時の温度を基準物質の曲線から求めた。



	ratio of Sn	solid phase line	liquid phase line
0	0.0	nan	418.77
1	1.0	200.15	360.11
2	3.0	196.66	318.67
3	5.0	200.48	291.92
4	7.0	202.06	220.87
5	8.5	201.75	201.75
6	9.0	195.4	231.14
7	10.0	nan	232.94

参考のためエクセルを用いたグラフも作成した

考察

実験結果からスズと亜鉛の比が7:3の時に固相線と液相線が一致した。つまり、固体が溶け始める温度と液体が固まり始める温度が同じわけなので、

これは溶けるのと固まるのがほぼ同時に起こることなので系のエネルギーがとても小さいから起こることなのではないかと考えました。

以下室蘭工業大学 https://u.muroran-it.ac.jp/hydrogen/lec/zaika_file/zaikab_1_8.pdf

2成分系（二元系）の相律の考え方

2元系状態図における相律

（ギブスの）相律：相平衡を律している条件系の自由度を規定する式で、相と成分で規定される。

$$F = C - P + 2$$

F : 自由度

C : 成分の数

P : 相の数

横軸に組成、縦軸に温度を取る二元系状態図は、圧力が一定（1気圧下）であるので、圧力一定における状態図では、自由度が1減る。つまり、圧力一定の条件下では、下記のように表すことができる。

圧力一定の場合の相律の式

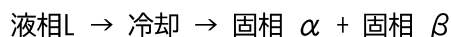
$$F = C - P + 1$$

式中の「1」は、示強変数の温度が与える自由度。

共晶反応の状態図

二元系の共晶型状態図

共晶反応（eutectic reaction）



- **共晶反応**は、ただ一つの液相から相間中分離して異なる二つの固相になる反応である。
- 共晶点A成分中P、液相Lは固相 α および固相 β と平衡状態にある。
- 共晶点（三相平衡）の自由度は、 $F = 0$ つまり、一つの温度でしか平衡状態を実現できないことを意味する。（不変系）
- 共晶温度：共晶反応が行われる温度。
- 共晶組成：共晶反応において二つの固相が生成されるとき組成。

A, B両元素が液体状態で任意の割合で溶け合うが、固体状態では互いに不溶な場合、このような共晶反応が起こる。

共晶反応において、共晶組成固体は冷却中の溶解性がないため、冷却するときに生じる状態図の一例。

~~~~~

よって分かったことは、共晶点は、2つの異なる固相（通常は $\alpha$ 相と $\beta$ 相）と液相が同時に共存できる唯一の温度・組成の点。この点で、各相のギブス自由エネルギーが平衡状態に達しており、系のギブス自由エネルギーは全体として最小化されてる。共晶点では、次の関係が成り立つ： $G_{\text{液相}} = G_{\alpha} = G_{\beta}$  この式は、共晶点での液相と2つの固相のギブス自由エネルギーが等しいことを意味し、この温度と組成でのみ3つの相が安定して共存することができる。

## 結論

この実験により、スズと亜鉛の合金において特定の比率で相転移の挙動が変化することが確認された。特に、スズと亜鉛の比が7:3のときに固相線と液相線が交差し、この比率で共晶反応が生じていることが示唆された。この共晶点は、二元系の特徴的な組成であり、ここで液相、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相が共存する安定した状態が形成される。

この現象はギブスの相律に基づいて説明され、共晶点での自由度がゼロであるため、この状態は特定の温度と組成でしか成り立たない。