

## I-3 相律と状態図作成

学籍番号：s0319007

氏名:上野智也

共同実験者：荒巻俊太 五十嵐武

伊藤絵美里 伊藤優希

伊藤龍平 上野健斗

片野峻太郎 川瀬悠太

水島悠人

実験実施日：2021/7/1

レポート提出日:2021/7/4

## 1 目的

組成の異なる 6 種類の Pb-Sn 合金の熱分析実験を行い、その共晶系状態図の一部を作成する。

## 2 原理

### 2.1 Gibbs の相律

$n$  元系の中に、 $r$  種類の層が存在し、系が熱平衡状態にあるとき、自由に変化できる示強性の量の数  $f$  は、

$$f = n - r + 2 \quad (1)$$

で表される。 $f$  を自由度という。

金属及び合金の液相と固相を取り扱う場合、通常我々が対象とする問題においては、圧力は 1 気圧付近で、また、液体及び固体の場合には、僅かの圧力の変化は平衡にほとんど影響しないため、多くの場合、圧力を定数として考え、自由度  $f$  は以下のようにあらわされる

$$f = n - r + 1 \quad (2)$$

### 2.2 金属の冷却曲線

単相の金属 (合金も含む) を自然冷却下に置き、その液体が凝固して固体になり、すべての相転移が完了するまで冷却する。その時の温度変化を時間の関数としてプロットすると、相転移の開始点、終了点で曲線の勾配が不連続になる (曲線が折れ曲がる) のが観察できる。ここで、図 1 に示すような状態図を有する共晶系合金の各成分での冷却曲線について考察する。図 1 において曲線 CE, DE は液相線、曲線 CF, DE は液相線、曲線 CF, DG は固相線、水平直線 FEG は共晶反応線、点 E は共晶点、曲線 FH, GI は溶解度曲線という。

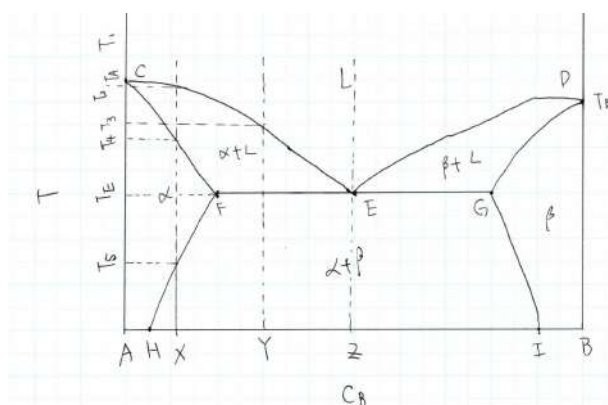


図 1 共晶系合金の状態図

(a) 組成 A

図 2 に示すように、液体の状態から金属 A の融点  $T_A$  までは単調に温度は降下する (a→ b)。

温度  $T_A$  では液相内に固相の核が発生して成長する。凝固を開始してから終了するまでの間は、固相と液相の 2 相が共存する。また、単体金属であるから成分数は 1 である。よって (2) 式に  $N = 1, r = 2$  を代入すると、

$$f = 1 - 2 + 1 = 0$$

であり、温度が一定に保たれることになる。すなわち、冷却曲線に水平部 ( $b \rightarrow c$ ) が生じる。

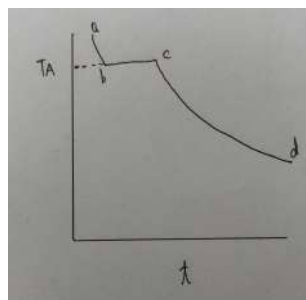


図 2 組成 A の冷却曲線

#### (b) 組成 X

組成 X のように共晶反応線と交わらない組成の場合、冷却曲線は図 3 のようになる。単体金属の場合と同じく、液相線 CE と交わる温度  $T_2$  までは温度は単調に降下する ( $a \rightarrow b$ ) が、 $T_2$  からは、液相中に固相  $\alpha$  相が生成して、凝固潜熱が発生するために降温速度が小さくなる。この時の成分数  $n$  は A と B で 2, 相数  $r$  は液相と固相で 2 なので、自由度は

$$f = 2 - 2 + 1 = 1$$

であり、温度は一定にはならない。結局、冷却曲線は  $T_2$  で折れ曲がり、固相線 CF と交わる温度、 $T_4$  までの、液相 L と固相  $\alpha$  の共存領域では上に凸の曲線 ( $b \rightarrow c$ ) となる。

温度  $T_4$  に達した後、温度はしばらく単調に降下する ( $c \rightarrow d$ )。さらに低温になると、溶解度曲線 FH を通過し、 $\alpha$  相内に  $\beta$  相が析出し始める。

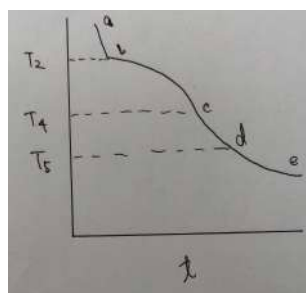


図 3 組成 X の冷却曲線

#### (c) 組成 Y

図 4 に示すように、液相線 CE を通過したあとは固相  $\alpha$  相と液相が共存し、上に凸の曲線になる。ここまでは組成 X と同じだが、組成 Y の場合には共晶温度  $T_E$  に達すると共晶反応線 FE と交わる。この時点で、液

相内に固相  $\alpha$  相と固相  $\beta$  相が同時に生成する  $L \rightarrow \alpha + \beta$  という共晶反応が起きる。この時の成分数  $n$  は前と同じく A と B で 2, 相数  $r$  は液相と固相  $\alpha$  と  $\beta$  の 3 である。したがって、自由度  $f$  は

$$f = 2 - 3 + 1 = 0$$

となり、温度は一定となる。すなわち、冷却曲線に水平部 (c→d) が生じる。

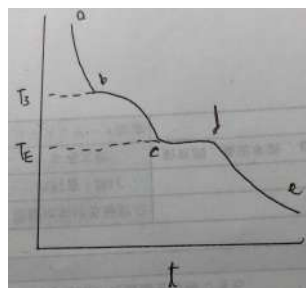


図 4 組成 Y の冷却曲線

#### (d) 組成 Z

この組成では、共晶温度  $T_E$  に達するまで固相は晶出せず、 $T_E$  ではじめて共晶反応によって固相  $\alpha$  相と固相  $\beta$  相が発生する。この時も組成 Y の共晶反応と同様、温度は変化せず、冷却曲線に水平部が生じる (b→c)。したがって組成 Z では組成 A と同じような形の冷却曲線となる。(図 5)

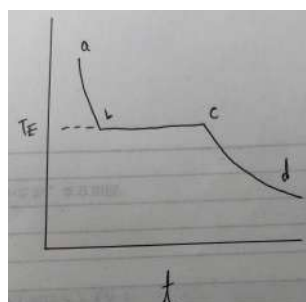


図 5 組成 Z の冷却曲線

## 3 実験方法

### 3.1 実験装置

図 6 に示すように、装置はタンマン管に入れた金属を融解する電気炉、温度を測定するための熱電対 K 及び冷接点、熱電対からなるデジタルボルトメーター、パーソナルコンピュータ (PC) からなる。PC は GP-IB を介してデジボルと交信しあい、受けとった起電力を温度に換算し画面上に表示する。

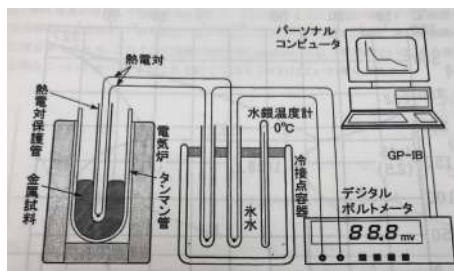


図 6 熱分析実験装置

### 3.2 実験方法

(a) Pb-Sn 共晶系合金の状態図を図 7 に示す。本実験で熱分析を行う組成は表 1 に示すような 6 種類の組成である。所定の組成となるように直視天秤で正確に Pb と Sn を秤量する。

表 1 実験で用いる Pb-Sn 合金の組成

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
$C_{Pb}/wt\%$	0	20	38.1	70	90	100
$C_{Sn}/wt\%$	100	80	61.9	30	10	0

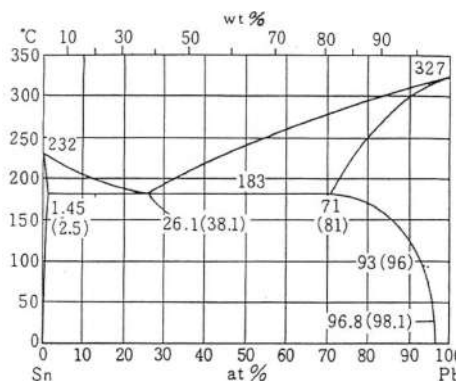


図 7 Pb-Sn 共晶系状態図

(b) 冷接点に氷水を入れ、図 6 のように配線する。電気炉に電流を流して、温めておく。

(c) 各組成の合金をそれぞれ別のタンマン管で、温度に注意しながら電気炉内で融解加熱する。温度はデジタルの起電力や、PC の画面の表示から知ることができる。金属が完全に融け、状態図上の液相線との交点よりもある程度 (50~100 度) 以上高温になったら、タンマン管を電気炉から取り出して、空冷用の容器の中に立てて安置する。

(d) 冷却曲線の記録を開始する。PC のファンクションキーを押し、画面上にグラフが赤い線で描かれ始めるのを確認する。PC で動作しているプログラムは 0.5 秒おきにデジホルに「データを転送せよ」との命令を送り、そのたびごとに転送されてくるデータ (起電力) を温度に換算している。

(e) 測定すべき温度をすべて通過し、充分温度が下がったら PC のファンクションキーを押して記録を終了する。動作中の冷却曲線測定用のプログラムを終了させ、ついでに N-Graph を立ち上げ、冷却曲線の測定結果を縦軸が温度、横軸が時間のグラフにし、それをプリントアウトする。

## 4 結果の整理

### 4.1 測定したグラフから Pb-Sn 共晶系状態図を作成

測定したグラフを以下に示す

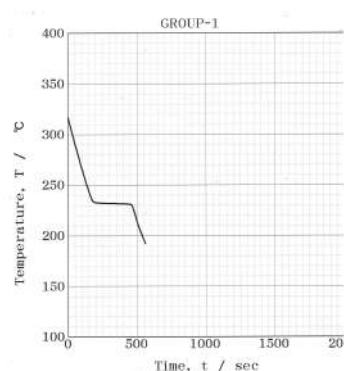


図 8 試料 1 のグラフ

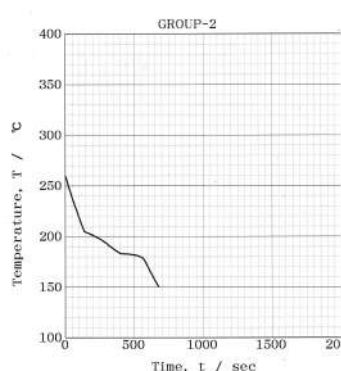


図 9 試料 2 のグラフ

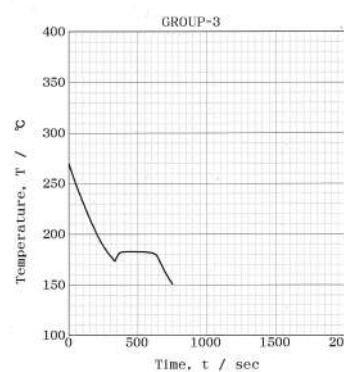


図 10 試料 3 のグラフ

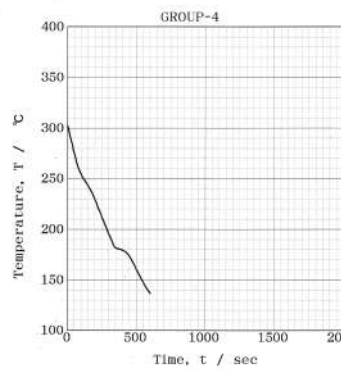


図 11 試料 4 のグラフ

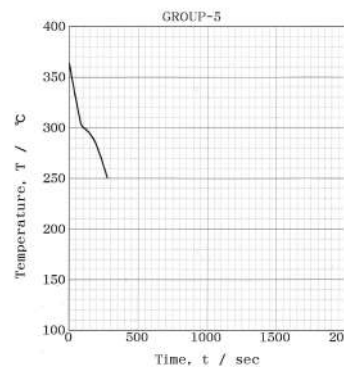


図 12 試料 5 のグラフ

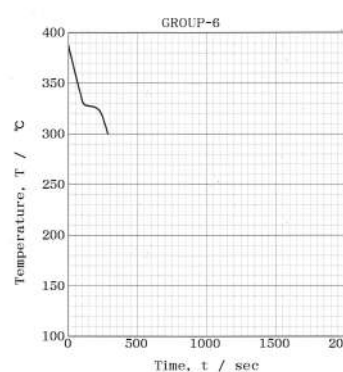


図 13 試料 6 のグラフ

・重量パーセントから原子パーセントへの変換

重量パーセントから原子パーセントへと変換する。重量パーセントを  $C_1, C_2$ 、原子パーセントを  $C'_1, C'_2$  それぞれの原子量を  $A_1, A_2$  とすると、変換の式は以下になる

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \quad (3)$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_1}{C_2 A_1 + C_1 A_2} \times 100 \quad (4)$$

$C_{Sn}, C_{Pb}$  をそれぞれ Sn, Pb の重量パーセント、 $C'_{Sn}, C'_{Pb}$  をそれぞれ Sn, Pb の原子パーセント、 $A_{Sn}, A_{Pb}$  をそれぞれ Sn, Pb の原子量とする。ここで、 $A_{Sn} = 119, A_{Pb} = 207$  とする。

表 1 の重量パーセントから原子パーセントに変換したものが下表

表 2 原子パーセントでの Pb-Sn 合金の組成

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
$C_{Pb}/\text{at}\%$	0	12.6	26.1	57.3	83.8	100
$C_{Sn}/\text{at}\%$	100	87.4	73.9	42.7	16.2	0

結果のグラフと原子パーセントでの Pb-Sn 合金の組成から状態図を作成すると以下になる。

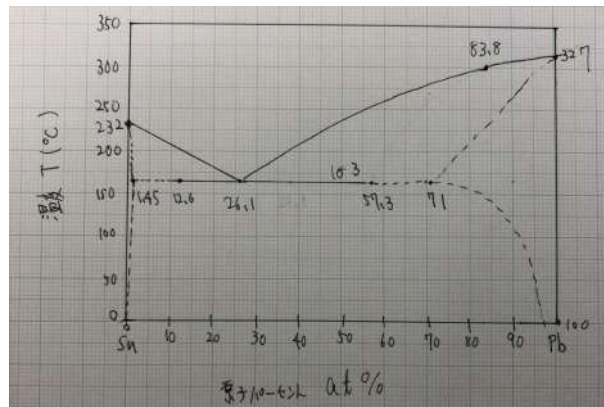


図 14 実験結果からわかる Pb-Sn 状態図

## 4.2 課題

### (a) 過冷却が起きる原因と防ぐ方法

まず、過冷却が起きる原因は、ゆっくりと冷却した際に反応の核が生成されにくく、相転移しにくいいため起こる。

過冷却を防ぐには反応の核が形成されやすいようにしてやればよく、例えば冷却している物質をかき混ぜる事が挙げられる。

### (b) Constitutional Supercooling の原因

A,B を純金属とする。冷却速度が高いとき、液相内においても成分金属濃度が不均一を生じる。すなわち、図 15,16 からわかるように組成 X の合金が温度  $T_2$  において凝固開始するとき、液相  $L_2$  よりも B 金属濃度の低い固相  $S_2$  を生ずるので、液相内の B 金属濃度は固相表面からの距離に対して図 17 のように勾配を生じている。したがって、液相線温度  $T_L$  が同図 18 のように固相表面近傍では低下している。そこで、実際の温度  $T$  が図中に示したような勾配を持っているとすれば、固相表面から  $P$  までの範囲では過冷却されているということになる。これを Constitutional Supercooling という。すなわち Constitutional Supercooling の原因は冷却速度が速いときの液相の成分金属不均一。



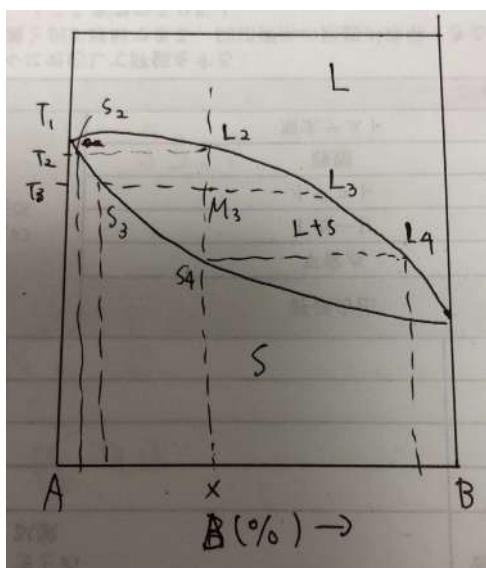


図 15 合金 AB の状態図 1

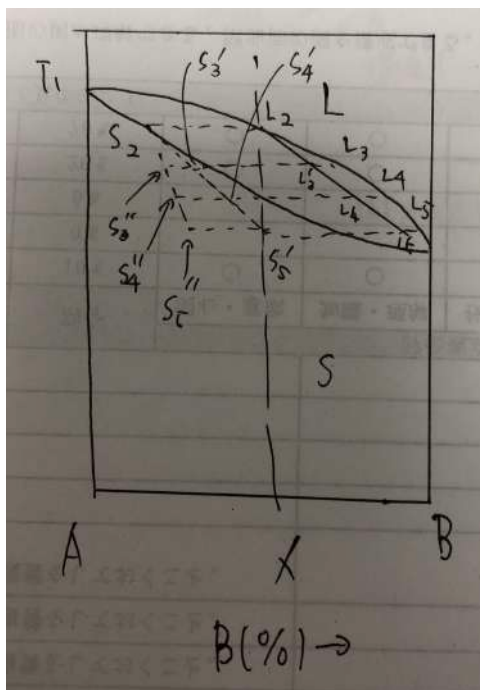


図 16 合金 AB の状態図 2

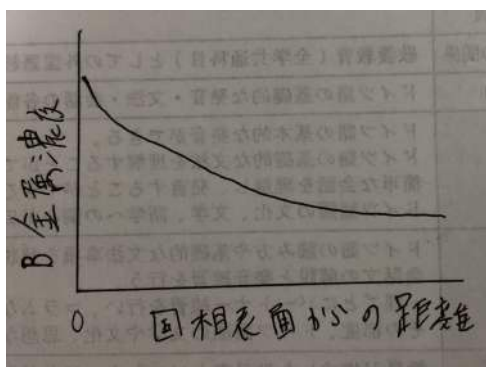


図 17 B 金属濃度-固相表面からの距離

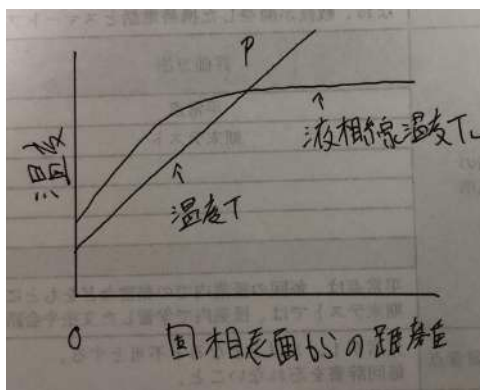


図 18 温度-固相表面からの距離

(c) 今回の実験で行ったそれぞれの組成で凝固組成はどのようなものになるか  
 Lを液相、 $\alpha$ ,  $\beta$ を固相とすると、以下の図のようになると考えられる。

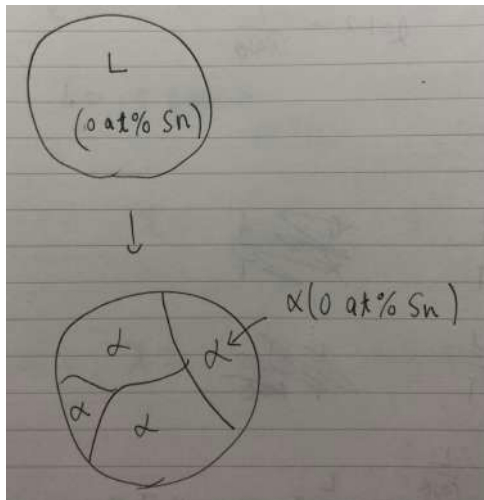


図 19 試料 1 の組成での凝固組織

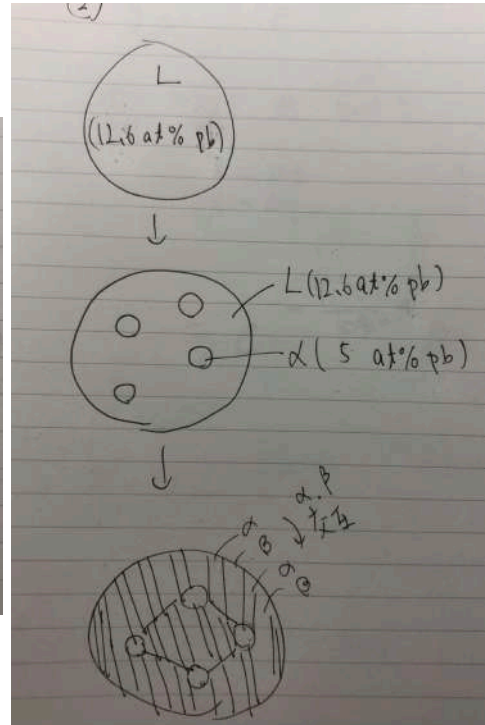


図 20 試料 2 の組成での凝固組織

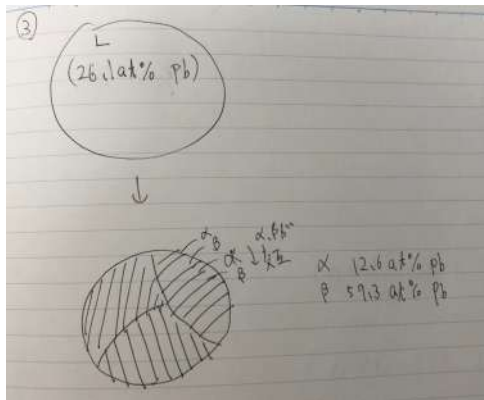


図 21 試料 3 の組成での凝固組織

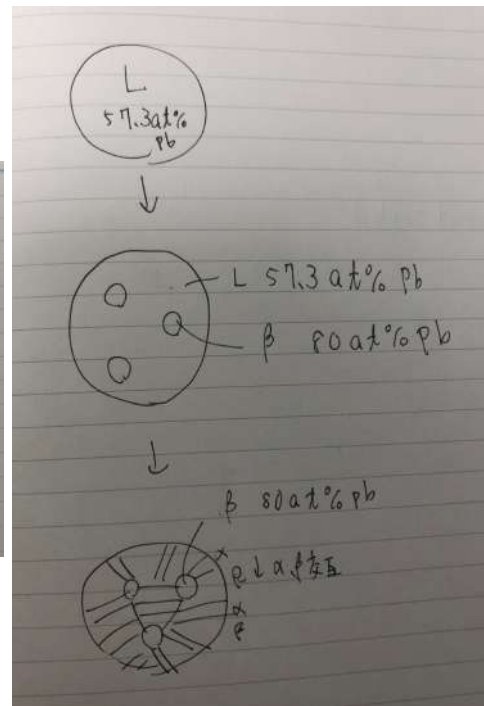


図 22 試料 4 の組成での凝固組織

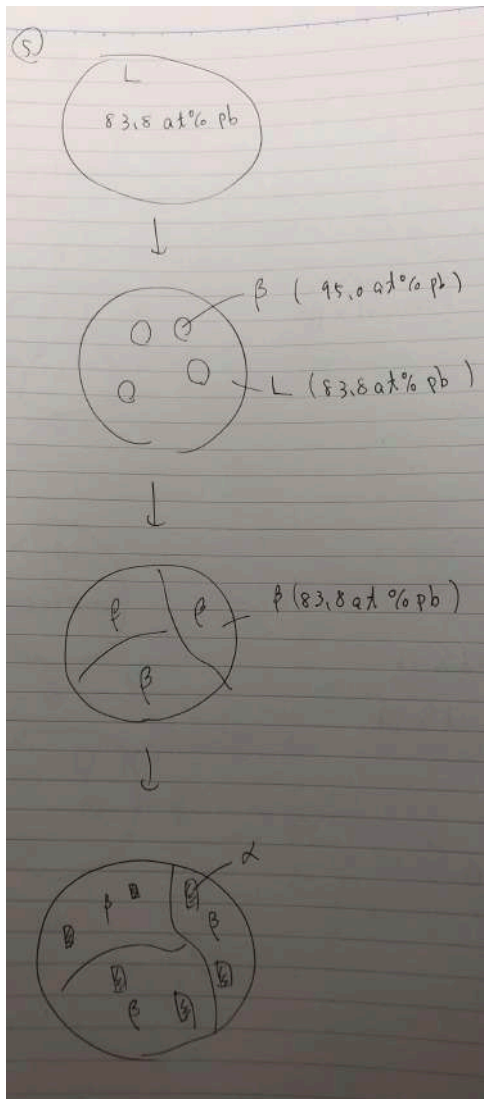


図 23 試料 5 の組成での凝固組織

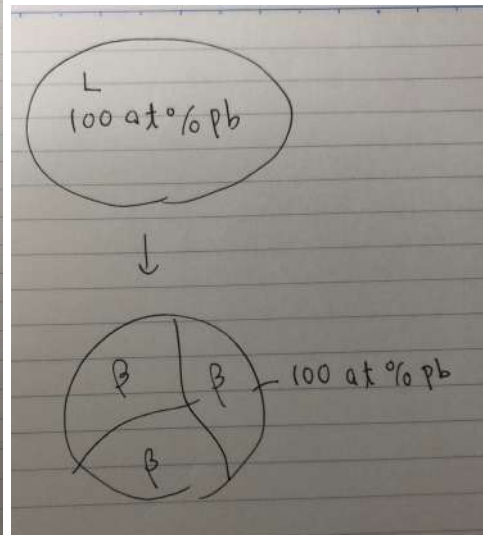


図 24 試料 6 の組成での凝固組織

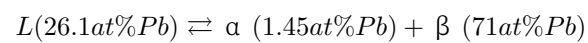
## 5 考察

試料 3 の冷却曲線 (図 10) で過冷却が確認できる。この過冷却の原因はかき混ぜ不足や縦にかき混ぜていたことが考えられる。

完全な組成図を作りたい時は、今回の実験に加えて、1.45at%Pb, 71at%Pb, 93at%Pb, 96.8at%Pb での実験を行えばよい。

図 14 から今回の実験で分かったのは、26.1at%Pb 上で冷却すると、液相から固相が二つ出てくる (共晶反応)。すなわち、この点が不変点だと考えられる。

不変点での共晶反応は以下のように書ける。



ただし、右向きが冷却で、左向きが加熱である。

## 参考文献

- [1] W.D. キャリスター著 入戸野修訳 材料の科学と工学 1 材料の微細構造 2002 年 培風館
- [2] 阿部秀夫著 金属組織学序論 1967 年 コロナ社