

パーソナルコンピューターを用いた二元系共晶合金熱分析実験法

Thermal Analysis of a Eutectic Crystal Alloy in Two Metals System by Using a Personal Computer

畑 俊 明・紅 林 秀 治¹⁾・中 村 勇

Toshiaki HATA, Syūji KUREBAYASHI, Isamu NAKAMURA

(昭和61年10月11日受理)

二元系共晶合金は、その用途により組成の異なるものを用いるため、未知の二元系共晶合金の組成を知ることは重要なことである。そこで本報では、熱分析法により組成が未知の二元系共晶合金の組成をパーソナルコンピューターを用いて決定する方法を提唱するものである。

そのため、平滑化された逆温度曲線法を用い、測定データから直接初晶温度、および共晶温度を求めて組成決定を行った。そして実験例として、錫-鉛二元系共晶合金であるハンダの未知の組成を自動的に決定する方法を示し、この方法の有効性を明らかにしたものである。

1. は じ め に

合金状態図の研究がようやく学問としての形態を整え始めたのは20世紀にはいつてからのことであるが、二度の世界大戦のため特に二元系合金の研究は、飛躍的に増大した⁽¹⁾。現在考えられ得る可能な二元系合金の組合せは約3500あり、その内、研究されている系の数は約4分の1程度である。その中で特に重要なものは共晶または共析反応を含む合金の状態図である。二元系合金の状態図では、横軸に組成を重量濃度でとり、縦軸に温度をとって相の組成と温度との関係を図示している。

一般に二元系共晶合金は、その用途により組成の異なるものを用いるので、未知の二元系共晶合金の組成を知ることは重要なことである。その組成を決める方法は、顕微鏡の組織写真による方法⁽²⁾、比重を比較する方法⁽²⁾、比熱測定による方法⁽³⁾、X線回析による方法⁽⁴⁾等があるが、合金がやわらか過ぎて鏡面が出しにくかったり、装置が大き過ぎたりして、手軽に組成を知ることは困難である。

そこで本報では、熱分析法により未知の組成の二元系共晶合金の組成をパーソナルコンピューターを用いて決定する方法を提唱するものである。そして実験例として、錫-鉛二元系共晶合金であるハンダの未知の組成を自動的に決定する方法を示し、この方法の有効性を明らかにしたものである。

¹⁾ 大学院教育学研究科

2. 熱分析法による状態図作成法

熱分析法は金属または合金の相変化が起こる温度を決定する方法である。それは、加熱または冷却にともない溶融及び凝固の潜熱を吸収または放出したり、また変態点により温度上昇または下降の速度が変わったりする熱的变化を求める方法で、これを二元系共晶合金に用いた場合、液相線を作る温度と共晶を始める温度を決めることができる。

まず、適当量の純金属 A, B の試料を取り、これを溶かし合わせる。そして適当な速さで熱を奪い冷却しながら、試料の温度の変化を時間に対して描くと、図 1 のような曲線が得られる。

点 a を境にし勾配が変わる理由は、固相が晶出し始め、固相と液相のエネルギー差に相当する熱量がはき出されるため、試料の冷却速度が遅くなるからである。

反応が進行し点 b に至ると、ここでは α 相と β 相とが同時に晶出を開始し、相律が示すように反応が完了し、液相が消える点 c まで試料の温度は変わらない。この $b c$ の長さを停留時間と呼ぶ。反応が完了した後、実際は α 相と β 相中の B, A の溶解度が変わるため、その変化が影響するはずであるが、熱分析のような定性的手段では検出されがたい。

上述の手続きを組成を変えて行い組成と共晶温度をプロットすれば図 2 のようになる。

ここで実験手段を定量的にするために、試料の重さ及び、冷却速度を一定（一定の熱量を常に試料から奪うように）にする。その時、停留時間は共晶組織の量に比例するため⁽⁵⁾⁽⁶⁾、この時間を組成に対して取れば、共晶点を頂点とする三角形となる（図 2）。停留時間ゼロの組成 α_s , β_s （図 2）は、飽和固溶を生ずる組成を意味する。

ここで、上述の内容を更に詳細に検討しよう。図 3 は、二元系共晶合金の冷却曲線から、状態図を作る方法を示したものである。図 3 (a) 中の各曲線は、冷却曲線である。曲線 A, B は、純金属 A, B の冷却曲線であり、 T_A , T_B は、その融点（凝固点）を示す。曲線 1, 2, 3, E, 4, は、組成が $X_1\%$, $X_2\%$, $X_3\%$, $X_e\%$, $X_4\%$, ($X_1 < X_2 < X_3 < X_e < X_4$) の冷却曲線を示す。冷却曲線の第 1 の屈曲点は、

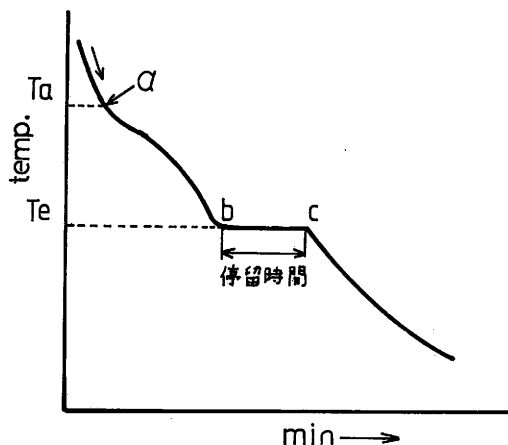


図 1 冷却曲線

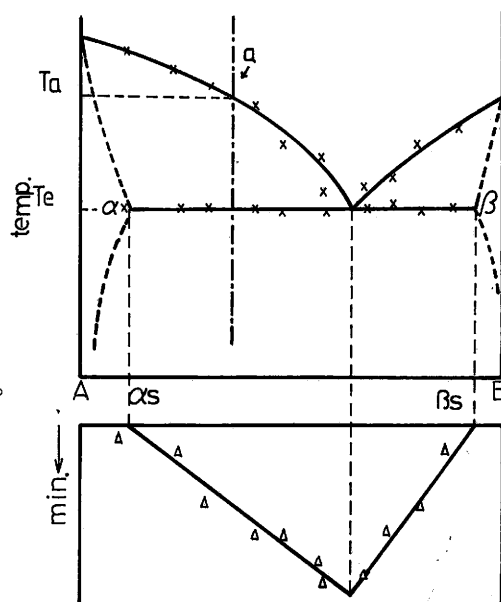


図 2 組成と共晶点を
プロットした図

液相線を作る温 T_n
($n = 1, 2, 3, 4$)

(以後初晶温度とよぶ)であるため、この温度と共晶が始まる温度 T_e (以後共晶温度とよぶ)を、縦軸に温度、横軸に組成をとったグラフに取れば図2で既に示した簡単な状態図(図3(b))が得られる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

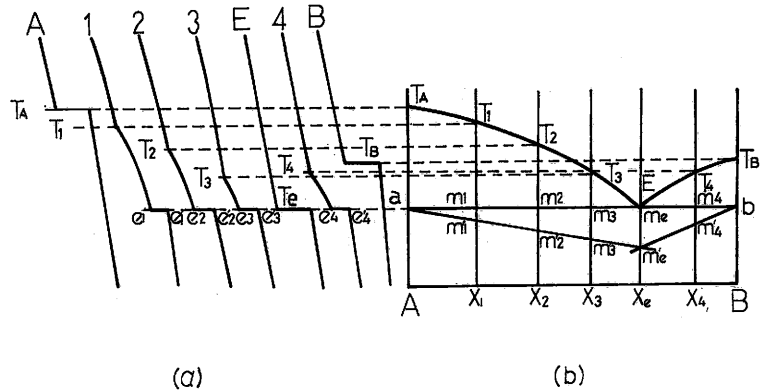


図3 冷却曲線と状態図

しかしこれだけでは

共晶点の組成が不明確であるため冷却曲線上の停留時間と組成の比較を用いる。冷却曲線上の停留時間は、合金に含まれる共晶組織の量に比例するため、図3の各冷却曲線上の停留時間の長さ e_1e_1' に等しく m_1m_1' をとり、 m_1' , m_2' ... を結んでいく。そして、結んだ直線の交点が共晶点となり上述の三角形の頂点となる。この方法をとることにより、共晶点の組成が明らかになり、状態図ができあがる。尚、二元系共晶合金の熱分析法で決めることができるのは、上述のような初晶温度、停留時間及び共晶点の組成である。但し、飽和固溶のある場合は、飽和固溶を含まない組成に限られる。例えば、図2の組成 α_s から β_s の範囲内の組成である。

3. 熱分析法による組成決定法

本報では、二元系共晶合金の状態図が、上述の過程を経て得られることに注目し、一本の冷却曲線から、初晶温度及び停留時間が判れば、二元系共晶合金の組成を求めることができることに着目した。

例えば、図4(a)のような冷却曲線が得られた場合、冷却曲線上の点aは、初晶温度 T_a における屈曲点であり、点Bは共晶温度 T_e における屈曲点である。bcの長さは、停留時間を示すことになる。

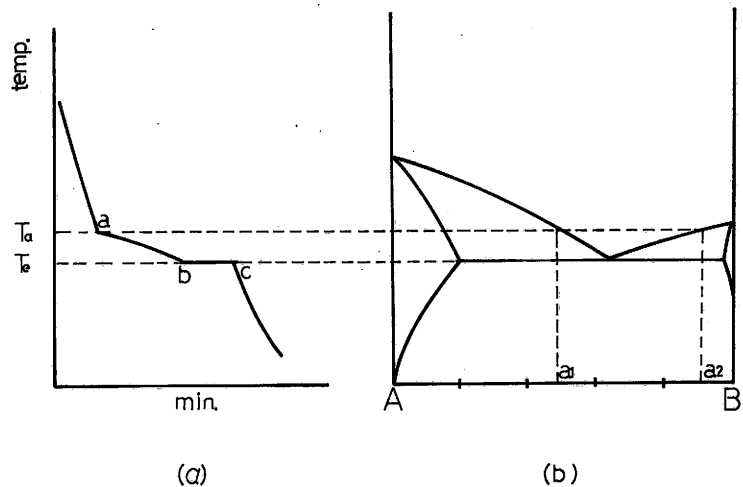


図4 初晶温度と組成

もし T_a が純金属 A の融点以下であるならば、図 4(b) に示すように初晶温度 T_a と液相線の交点から a_1 と a_2 のふたつの組成が得られる。

また、停留時間と組成の関係は、飽和固溶を含まない組成の範囲内では、図 5 のように停留時間の長さを bc とすると b_1 と b_2 のふたつの組成が得られる。

そこで a_1 , a_2 , b_1 ,

b_2 の示す四つの組成から、 a_1 と b_1 , a_2 と b_2 を比較し、値が近似しているところがこの合金の組成であると判定する。

図 5 に示したように求める組成を $Ax\%$ とすると、 x の値は、 $a_1 \leq x \leq b_1$ の範囲内であると判断し、 x の値を次式により決定する。

$$X = \frac{(a_1 + b_1)}{2} \quad (1)$$

また、コンピュータプログラムを作成する際、液相線は、状態図から読み取りラグランジェの補間法⁷⁾を用いて任意の初晶温度から a_1 , a_2 を決定できるようにした。また、 b_1 , b_2 は停留時間と組成の関係図で、共晶組成を境に二本の直線式で近似し、それを基に任意の停留時間から組成を求めた。

4. 冷却曲線の変態点決定法 (逆温度曲線法)

定時間間隔毎に記録されたデータを、横軸に時間、縦軸に温度をとりグラフ化すると、図 6 (a) のような冷却曲線が得られる。この曲線には二つの屈曲点が存在する。すなわち図 4 (a) に示した初晶温度 T_a と共晶温度 T_e である。まず、初晶温度 T_a の決定法を説明しよう。

初晶温度は、固相を晶出し始めるところの変態点である。しかしながら、データからその変態点を分析するのは非常に困難である。そこで本報では、逆温度曲線法⁸⁾を用いることにした。

逆温度曲線法というのは、データから得られる冷却速度の逆数を横軸に、温度を縦軸にとり、曲線の屈曲点から変態点を求める方法である。

この方法をコンピュータを用いて精度よく求めるために、以下のような改善を試みた。

いま、時間区分 T 毎に測定した温度を f_i ($i = 0, 1, 2, 3 \dots$) とすると、時間 t_i における冷却速度 V_i は、次式ようになる。

$$V_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2 \cdot T} \quad (i \geq 1)$$

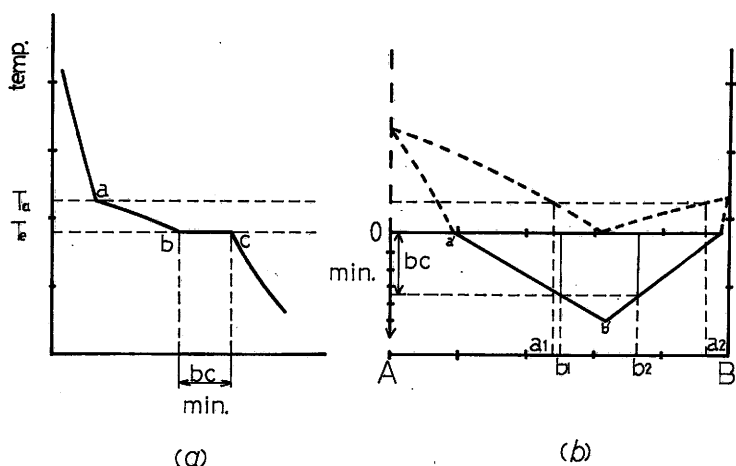


図5 停留時間と組成

但し,

(2)

$$V_0 = \frac{f_1 - f_0}{T}$$

図1に示すように冷却曲線上の屈曲点では, 冷却速度が減少する。そのため, 式(2)の分子の値が小さくなるので, V_i の逆数 V_i^{-1} の値は, 増大する。その結果, 逆温度曲線上では, この変態点に対応する値で特異点が生ずる。そしてその特異点の判別により, 変態点の分析をおこなうことができる。

ところが, 測定データは, 図6(a)を見ても明らかなようにバラつきがあり滑らかではない。そのため式(2)に直接データを代入しても正確な値は得られない。

そこで平滑法⁽⁶⁾の概念を用い逆温度曲線上的特異点を知る方法を検討した。例えば, 与えられたデータ $f_0, f_1, f_2, f_3 \dots f_n$ に関して,

$$f'_0 = \frac{f_1 - f_0}{T}$$

$$f'_1 = \frac{f_2 - f_1}{T}$$

$$f'_2 = \frac{f_3 - f_2}{T}$$

$$f'_3 = \frac{f_4 - f_3}{T}$$

$$\vdots$$

$$f'_n = \frac{f_{n+1} - f_n}{T}$$

とし, i 点での平滑化された1次微係数を次式で定義する。

$$\frac{f'_{i-k} + f'_{i-k+1} + \dots + f'_i + f'_{i+1} + \dots + f'_{i+k}}{2k+1} = V_i \quad (4)$$

(但し, $i \geq k, i, k = 0, 1, 2, 3 \dots$)

ここで平均化点の数を $(2M+1)$ 個を選定した場合, 温度 f_i での平滑された1次微係数 V_i

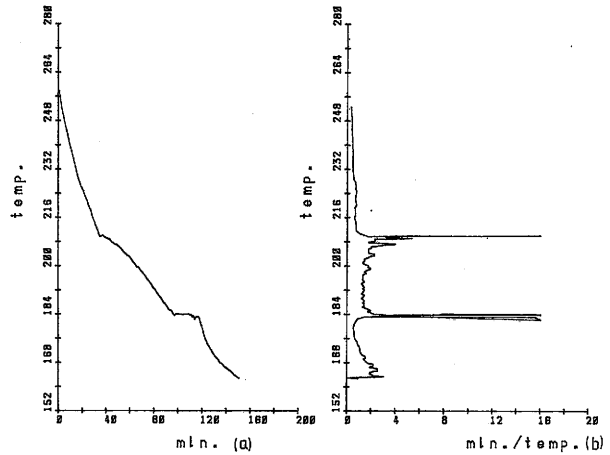


図6 測定データから得た
冷却曲線 (a) と逆温度曲線 (b)
(錫85%、鉛15%の試料152.5 g の場合)

は次式で与えられる。

$$V_i = \frac{1}{(2M+1)} \quad (5)$$

(但し, $i \geq M$)

このようにして平滑化した冷却速度 V_i を求め、その逆数 V_i^{-1} から初晶温度を判別するようにした。このようにすれば、平均化点数 $(2M+1)$ を任意に選ぶことによりもっともよく特性を示す M を決定することができ、データのバラつきがあってもコンピューター処理により、変態点を容易に決定することができる。また、同様にして T_e の値も得られる。

この方法は、発熱量が少なくて屈曲点が微妙な場合でも変態点の確実な判別を可能にする。

5. 停留時間決定法

冷却曲線上の停留時間 (図5における bc) は、以下のようにして決定し得る。

測定データより得られた冷却曲線上の時間 t_i での温度を f_i 、冷却速度を V_i とする。そのとき、 $f_i = T_e$ が成り立つ時間 t_i の添え字 i の最小値を s とする。次に f_i ($i \geq s$) を式(2)に代入し冷却速度を求める。そして、次式を満たす最大の i の値を求める。これを q とすれば、共晶開始時間は t_s 、終了時間は t_0 となる。但しここで V_{ic} は、十分0に近い値とする。

$$V_i^{-1} \geq V_{ic}^{-1} \quad (i \geq s) \quad (6)$$

したがって、停留時間 bc は、次式により求まる。

$$bc = (t_a - t_s) \quad (7)$$

このようにして、停留時間を決定することができる。

6. ハンダによる実験方法及び実験装置

中学校技術金属加工学習の際によく使用される錫-鉛二元系共晶合金のハンダに上述の理論を適用しその妥当性を明らかにした。

実験に使用した機器及び実験の方法を下記に示す。

使用した機器は、銅-コンスタンタン熱電対、電気炉 (1.2 kW)、スライダック、基準設定用魔法瓶、耐熱ビーカー、デジタルマルチメータ (武田理研製)、パーソナルコンピューター (NEC PC-8801 mk. II) 等である。

熱電対、デジタルマルチメータ、パーソナルコンピューターを図7のように設定する。試料を耐熱ビーカーに入れそれを電気炉で加熱する。その際、ビーカー中央部

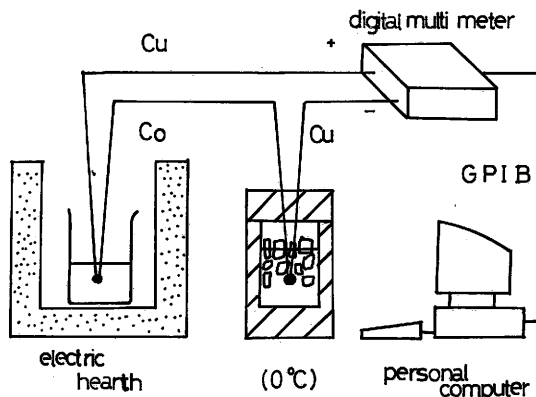


図7 実験装置図

に熱電対を設置した。試料を一度溶融した後、冷却速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ を満足するように冷却した。この冷却速度は、過冷却を生じない冷却速度である。

計測はまず、熱電対で生じた電圧をデジタルマルチメーターで計測し、その電圧を、1分間隔でフロッピーディスク上に記録した。ディスクに記録する際、シーケンシャルファイルを用いた。凝固が終了し、冷却速度が再び増加し始めたところで実験を終了した。

この際、錫85%、鉛15%の試料152.5 gで得られた冷却曲線を一例として図6 (a)に示した。

このデータより、前述の方法により初晶温度及び停留時間を決定する。

まず、パーソナルコンピューターのフロッピーディスクから読み取られた測定値を用いて式(5)から冷却速度を計算した。そして、これらの値を式(6), (7)に代入することにより、初晶温度及び停留時間を決定した。計算に際し、式(5)のMの値を2とした。この妥当性に関しては、後に検討することとする。

組成決定の際、図8⁽⁹⁾のように与えられた錫-鉛二元系共晶合金状態図を用いて初晶温度 T_a から組成を決定した。

この際、合金状態図で示される液相線の任意点のデータを読み込み、点と点の補間はラグランジェの補間法を用いた。また、図3の共晶組成での停留時間 meme' を検討する際、錫62.7%、鉛37.3%のハンダ100 gを冷却速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で冷却し停留時間57.5分を得た。したがって、この場合の停留時間と組成の関係は、次式で求められる。

$$b_1 = 0.75t + 19.5 \quad (b_1 \leq 62.7)$$

$$b_2 = 97.5 - 0.605t \quad (b_2 > 62.7) \quad (8)$$

但し b_1, b_2 : 錫の組成 (%)

t : 停留時間 (分)

尚、組成が飽和固溶を含む19.5%以下、及び97.5% (錫%) 以上では、初晶温度だけから組成を求めた。

7. 実験結果と検討

本章では、図6 (a) で示される錫85%鉛15%の冷却曲線よりその組成を決定する。

実験により得られた冷却曲線並びに逆温度曲線は、図6に示される。図6 (b) の逆温度曲線上的の特異点より、冷却曲線上の変態点が求まる。本実験の試料の場合 210°C であった。初晶温度 210°C の決定に際し、図9のように冷却曲線と逆温度曲線を重ね合わせる表示法も用いた。また、停留時間は、23分であった。

初晶温度 210°C であることより、50.8%と85.0% (錫%) を得た。

また、停留時間23分であることより、式(8)から33.8%と86.1% (錫%) を得た。

したがって、式(1)より組成85.5% (錫%) という組成結果を得た。

結果は、ディスプレイ上に表1のように表示される。

上述の実験結果から正解が85%（錫%）であることを考えるとかなり正確な組成の決定がなされたことがわかり、この方法の有効性は確かめられた。

その他の実験例として、錫50%鉛50%の試料で行った実験結果を表2に示す。

但し、共晶組成に非常に近い試料で実験を行った場合、図5に示した a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 の組成が、 $a_1 = b_1$ 、 $a_2 = b_2$ （ $a_1 \neq a_2$ ）という状態を生ずることが考えられる。この場合は、二つの組成を示すだけで組

成決定を行えないという問題を生ずる。しかし、共晶組成に極めて近い試料の実験に限られるため、 a_1 と a_2 が示す値は、非常に近似していると考えられる。したがって、この場合も、 a_1 と a_2 の値から正確な組成の予測は、可能である。

ここで式(5)のMの選定法につき考察を加える。

図10に $M = 1$ 、 $M = 2$ 、 $M = 3$ の各々の場合の逆温度曲線を示した。この図から明らかなようにMの値を大きくしていくと曲線がなめらかになり、特異点の場所がはっきりしてくる。

しかし、 $M = 2$ と $M = 3$ の場合を比較しても明らかなように初晶温度を示すところの特異点は、Mの値で差を生じない。そこで、本実験では、 $M = 2$ の逆温度曲線を採用した。

8. ま と め

本方法は二元系共晶合金の組成決定を熱分析曲線よりパーソナルコンピューターを用いて自動的に行うことを目的としたものである。

本方法の特長は、平滑化された逆温度曲線法を用いていることで、これより測定データから直接初晶温度、および共晶温度が正確に求められることである。

またこの際、微妙な屈曲点の探り出しのために式(5)のMの選定方法にも考察を加えた。そして、本方法の有効性を示すために錫—鉛二元系共晶合金の錫85%鉛15%の試料及び錫50%鉛50%の試料に適用した結果、前者の場合、錫85.5%鉛14.5%（表1）後者の場合、錫50.6%鉛49.4%（表2）という満足すべき結果を得、本方法の有効性を示すことができた。

上述の特長の他、熱分析曲線が、ディスプレイ上に簡単に示すことができること、組成決定がディスプレイ表示されること、測定値がフロッピーディスクに記録されるため再現性保管性が優れていること等の利点がある。

また、長時間を必要とする熱分析実験がパーソナルコンピューターを用いることで簡略化できたため熱分析実験指導や、熱分析に関する授業等に応用できると考えられる。したがって、特に中学校技術科の授業でのハンダ学習に最適であると思われる。

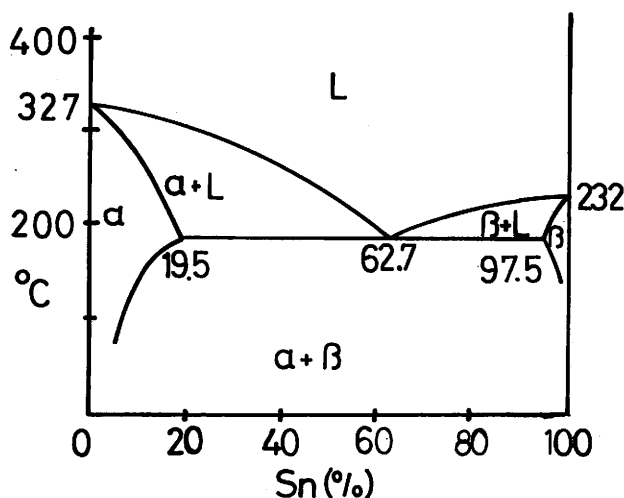


図8 ハンダ状態図

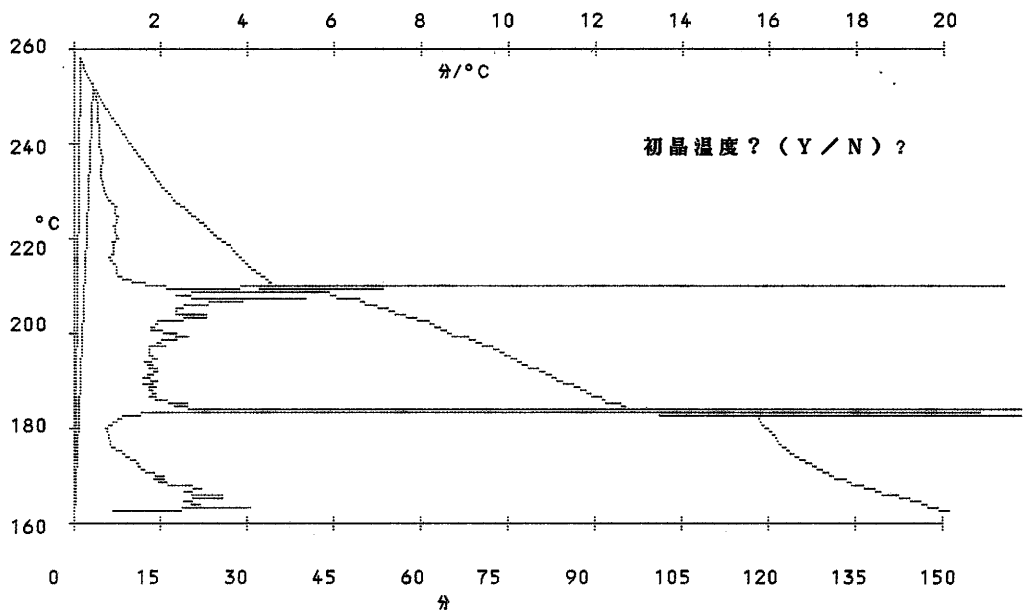


図9 ディスプレーのハードコピー

フ ァ イ ル 名	1 月 1 9 日 ? 8 5 1 5 2 . 5 g
共 晶 温 度	1 8 3 . 9 °C
停 留 時 間	2 3 分
停 留 時 間 か ら	3 3 . 8 % 8 6 . 1 %
初 晶 温 度	2 1 0 . 0 °C
初 晶 温 度 か ら	5 0 . 8 % 8 5 . 0 %
総 合 結 果	8 5 . 5 % (± 0 . 5 1)

表1 錫85%鉛15%の試料の分析結果

フ ァ イ ル 名	2 月 9 日 ? 2 1 1 . 3 g
共 晶 温 度	1 8 3 . 5 °C
停 留 時 間	8 8 分
停 留 時 間 か ら	5 1 . 1 5 % 7 2 . 5 1 %
初 晶 温 度	2 1 1 . 7 °C
初 晶 温 度 か ら	5 0 . 1 2 % 8 4 . 4 %
総 合 結 果	5 0 . 6 % (± 0 . 5 1)

表2 錫50%鉛50%の試料の分析結果

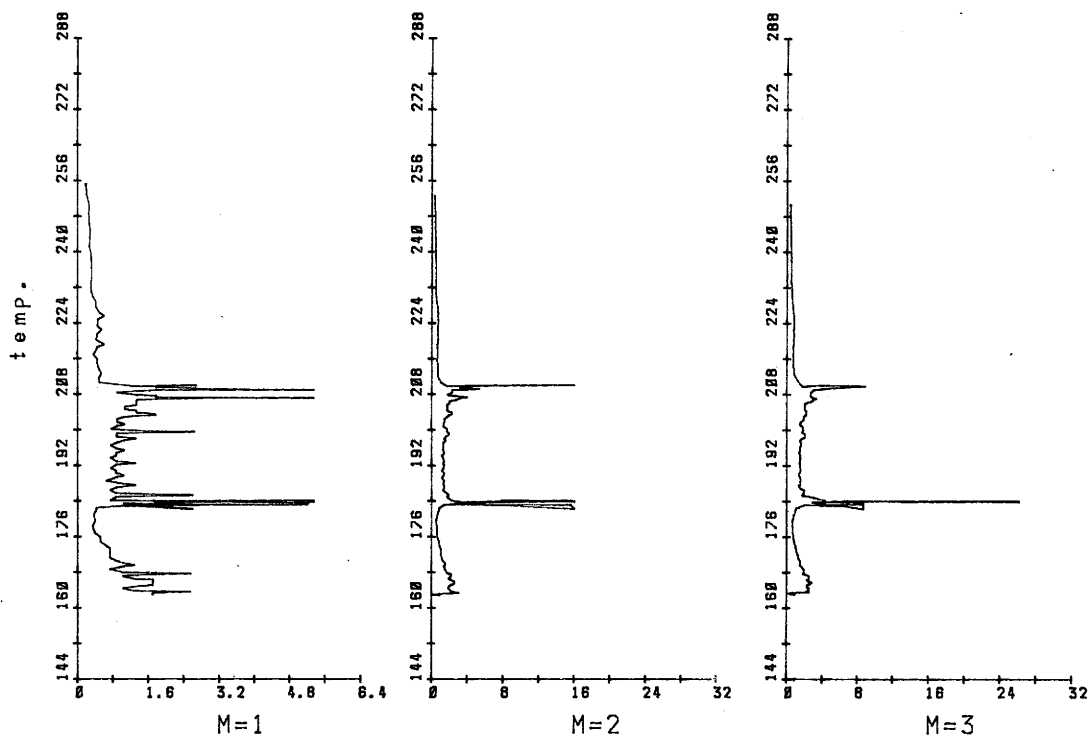


図10 平滑化点数と逆温度曲線

参 考 文 献

- (1) 橋口隆吉編, 金属学ハンドブック p. 66-68 朝倉書店 (昭和46)
- (2) 落合泰, 総説機械材料 p. 4-12 p. 3-7 理工学社 (昭和52)
- (3) 橋口隆吉編, 金属学ハンドブック p. 83 朝倉書店 (昭和46)
- (4) 辛島誠一, 放射線の金属学への応用 p. 105-106 日本金属学会 (昭和53)
- (5) 橋口隆吉編, 金属学ハンドブック p. 79-80 朝倉書店 (昭和46)
- (6) 吾妻潔他, 金属工学講座実験法10 金属工学実験法, p. 29-32 朝倉書店 (昭和46年)
- (7) 洲之内治男・四条忠男, パソコンによる数値計算 p. 155-158 サイエンス社 (昭和59年)
- (8) 対馬勝英・松田稔, 応用・BASIC (数値解析とその手法) p. 51-56 パワー社 (昭和56年)
- (9) 田中和吉, ハンダ付け作業の勘どころ p. 25 日刊工業新聞社 (昭和56)