



2010年度高校生体験授業

金属の溶融凝固過程を 調べてものづくりを体験 しよう

香川大学工学部 材料創造工学科
機械材料科学分野

田 中 康 弘

Phone & FAX: 087 864 2405

E-mail: tanaka@eng.kagawa-u.ac.jp

物質の三態

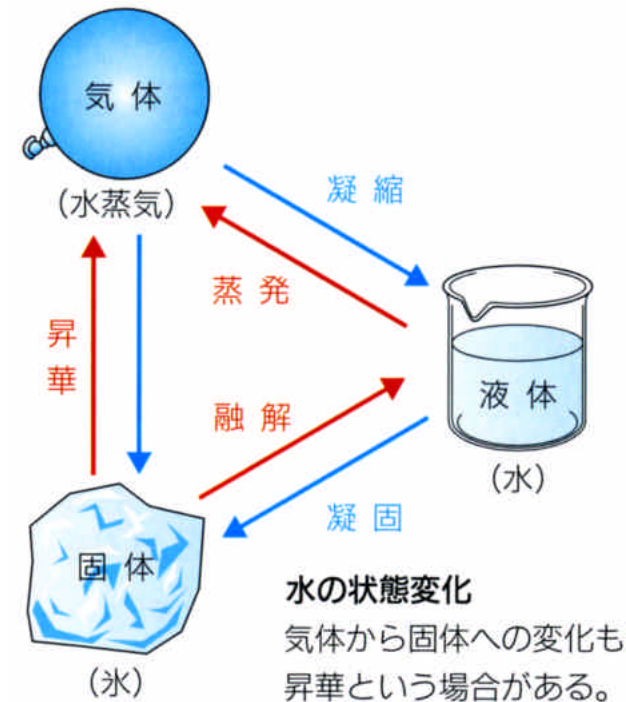
■モノ(物質)の状態

□気相・液相・固相

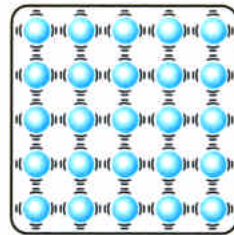
□例えば

水蒸気・水・氷

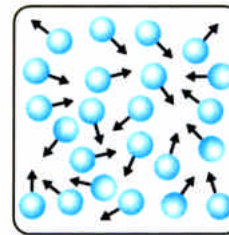
状態(相)の変化→相変態



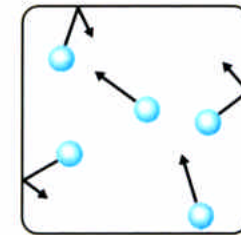
□金属・固相



固体 物質をつくる粒子が隙間なく並び、その場でわずかに振動しているだけなので、形も体積も一定である。



液体 粒子の運動が少し激しくなり、粒子が移動できるので、形は自由に変わるが、体積はほぼ一定である。



気体 粒子が激しく飛び回っており、粒子間の隙間が大きいので、体積は大きく、形も自由に変わる。

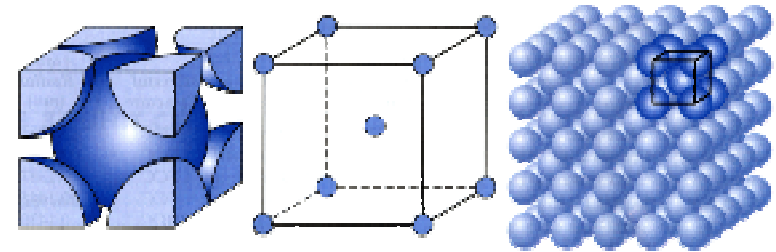


金属・固相

■ 身近な金属は？

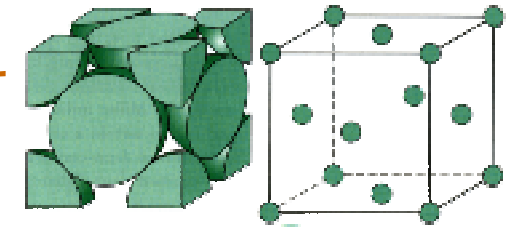
□ 鉄・鉄筋、鉄橋、・安価で強い

- 密度: 7.874 g/cm^3 , 融点: $1535 \text{ }^\circ\text{C}$
- 体心立方構造(bcc)



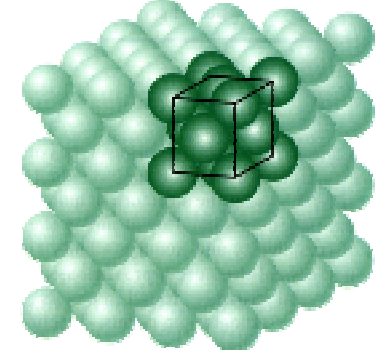
□ 銅・銅線(電線)、10円玉、・電気をよく通す

- 密度: 8.920 g/cm^3 , 融点: $1084 \text{ }^\circ\text{C}$
- 面心立方構造(fcc)



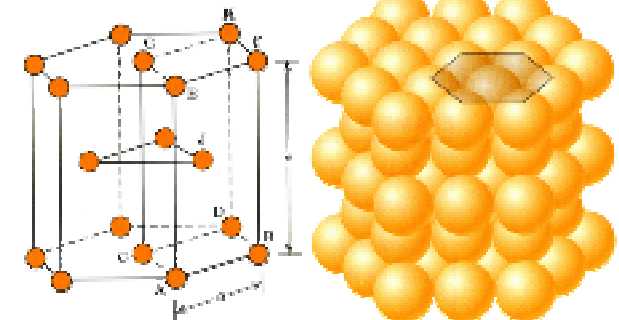
□ アルミニウム・1円玉、缶、・軽くて軟らかい

- 密度: 2.70 g/cm^3 , 融点: $660 \text{ }^\circ\text{C}$
- 面心立方構造(fcc)



□ チタン

- 密度: 4.507 g/cm^3 , 融点: $1668 \text{ }^\circ\text{C}$
- 六方最密構造(hcp)



□ 鉄・ 911°C 以上でfccが安定構造

結晶構造の変化: 異なる相 → 相変態

■ 物質の化学・高校で学ぶ金属 (化学 I : 無機物質 : 金属元素)

□ アルミニウム : 軟らかな銀白色の軽金属、展性や延性に富む、電気伝導性は大
アルミニウムが主成分の合金は軽くて強い、航空機の機体や建築材に利用

○ 製法 : 溶融塩電解・酸化アルミニウム(高融点)と氷晶石(Na_3AlF_6) 950°C で融解

電気分解 : (陽極) $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$ または $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$

(陰極) $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

○ 単体の反応 : (酸化反応) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$, (酸) $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$,
(強塩基) $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$

ルビーやサファイア : 酸化クロム(Cr_2O_3)や酸化チタン(TiO_2)の微量不純物を含むアルミナ結晶

○ イオンや化合物の反応 : 少量の塩基を加えると $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$

酸にも塩基にも溶ける両性水酸化物 (酸) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$

(強塩基) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: テトラヒドロキソアルミン酸イオン

□ スズ : 銀白色の重金属、青銅(ブロンズ)やはんだなど合金の原料

○ 単体の反応 : (酸) $\text{Sn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$,

(強塩基) $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

■ 遷移元素とその化合物

- 鉄：純粋な鉄は灰白色で比較的軟らかい
湿った空気中では酸化されて錆びるのでステンレス鋼などの合金が用いられる
- 製法：赤鉄鉱や磁鉄鉱を高炉内でコークスCから発生する一酸化炭素で還元
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$$
・銑鉄(4%Cの他ケイ素Si, 硫黄S, リンPなどを含み脆い)
転炉に移し、 O_2 を吹き込んで不純物を減らした「鋼」(こう、はがね)
- 酸化されて錆びやすい、濃硝酸には不動態となるが、他の強酸とは反応
$$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3, \quad \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$$
- 化合物の性質：酸化数+2, +3の化合物がある
 - ・酸化数+2の化合物水溶液は酸化されやすい $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - ・ Fe^{2+} 水溶液(薄緑色)+塩基→緑白色の水酸化鉄(II) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
 - ・ Fe^{3+} 水溶液(黄褐色)+塩基→赤褐色の水酸化鉄(III) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
- 鉄は世の中で最も広く使われている大事な構造材料
ビルの鉄筋、橋、電車、自動車 ということは書いてなかった
- 鉄の話は後でもう少しだけ詳しく・・・

■ 安定なエネルギー状態で存在する相

相・明確な物理的境界で他と区別される物質系の均一な部分

(例) 気体、液体、固体→気相、液相、固相

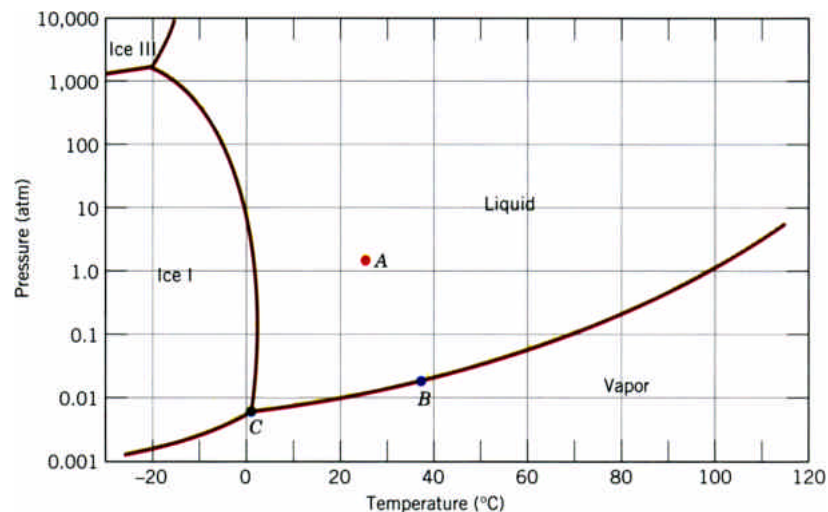
【問題】水を真空の中に入れてどうなるでしょう？

□ ある温度、圧力、組成で安定な相を示す図→状態図

純物質では温度と圧力が変数→水の状態図

■ 真空中の水の振る舞いは？

三重点 ($T_t=273.16\text{K}$, $p_t=610.6\text{Pa}$, 0.006atm)



■ 臨界点 ($T_c=647.1\text{K}(374^\circ\text{C})$, $p_c=22.064\text{MPa}(218\text{atm})$, $d_c=0.322\text{gcm}^{-3}$)
臨界点より高温・高圧では気体と液体の区別がない→超臨界水
気体のようによく流れ、液体のように重い→ダイオキシンを分解

合金

- 2種類以上の金属を融解して混ぜ合わせた後、凝固させて得られた金属・**化合物**
- 主な合金

名称	主元素	添加元素(%)	特徴	用途
青銅	Cu	Sn(2~35)	錆びにくい	美術品, 鐘, 10円硬貨
黄銅	Cu	Zn(30~45)	黄色光沢	楽器, 仏具, 5円硬貨
白銅	Cu	Ni(15~25)	白色光沢	50円硬貨, 100円硬貨
洋銀	Cu	Zn(13~35), Ni(5~35)	銀白色	食器, 時計, 装飾品, 500円硬貨
ステンレス鋼	Fe	Cr(12~18), Niなど	錆びにくい	台所用品, 耐食用構造材
MK鋼	Fe	Ni(25~27), Alなど	永久磁石	スピーカー, 無線機器
はんだ	Sn	Cu, Ag, Niなど	融点300°C以下	金属接合剤
ジュラルミン	Al	Cu(3.5~5.5), Mgなど	軽量で強度大	飛行機骨格, 構造材, 靴
ニクロム	Ni	Cr(16~20), Feなど	電気抵抗大	電熱器などの発熱体

今日の実験で使う合金

■ U-alloy

- スズ(Sn)・・・融点：232℃, ビスマス(Bi)・・・融点：271℃
インジウム(In)・・・融点：157℃ でできた低融点合金

Key

- 29 ← Atomic number
- Cu ← Symbol
- 63.54 ← Atomic weight

Legend:

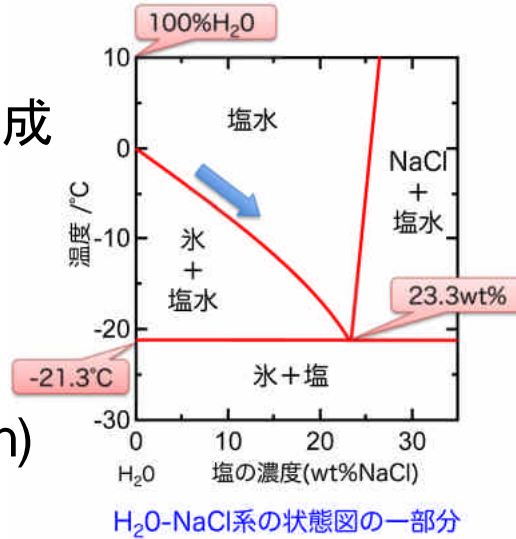
- Metal (light blue)
- Nonmetal (dark blue)
- Intermediate (diagonal split)

IA																		0
1																		2
H																		He
1.0080																		4.0026
IIA												III A	IV A	VA	VIA	VII A		
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
6.941	9.0122											10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180	
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB						
11	12																	
Na	Mg																	
22.990	24.305																	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
39.098	40.08	44.956	47.87	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.69	63.54	65.41	69.72	72.64	74.922	78.96	79.904	83.80	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(98)	101.07	102.91	106.4	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.30	
55	56	Rare earth series	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
132.91	137.34		178.49	180.95	183.84	186.2	190.23	192.2	195.08	196.97	200.59	204.38	207.19	208.98	(209)	(210)	(222)	
87	88	Actinide series	104	105	106	107	108	109	110									
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds									
(223)	(226)		(261)	(262)	(266)	(264)	(277)	(268)	(281)									
Rare earth series																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.35	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97				
Actinide series																		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)				

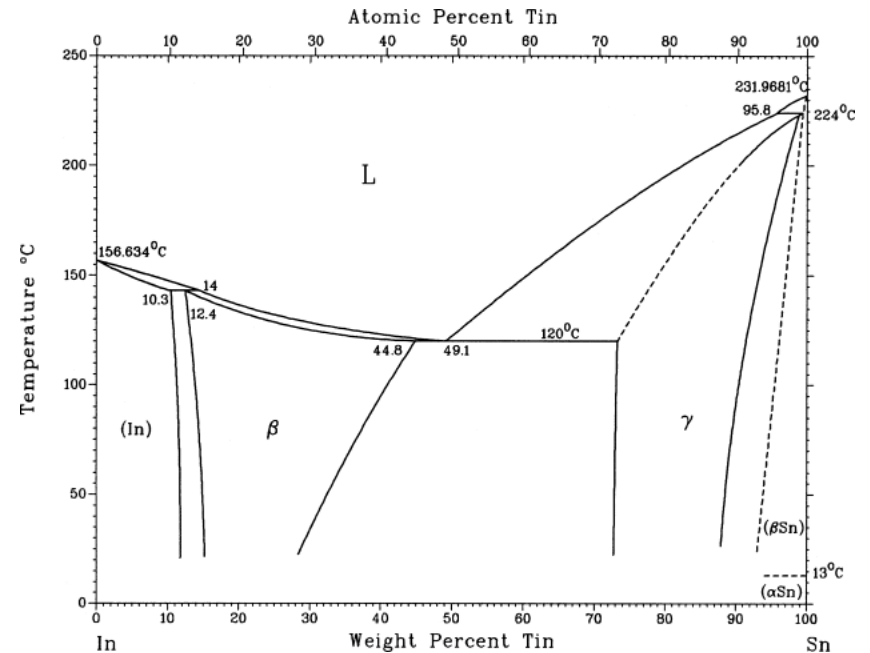
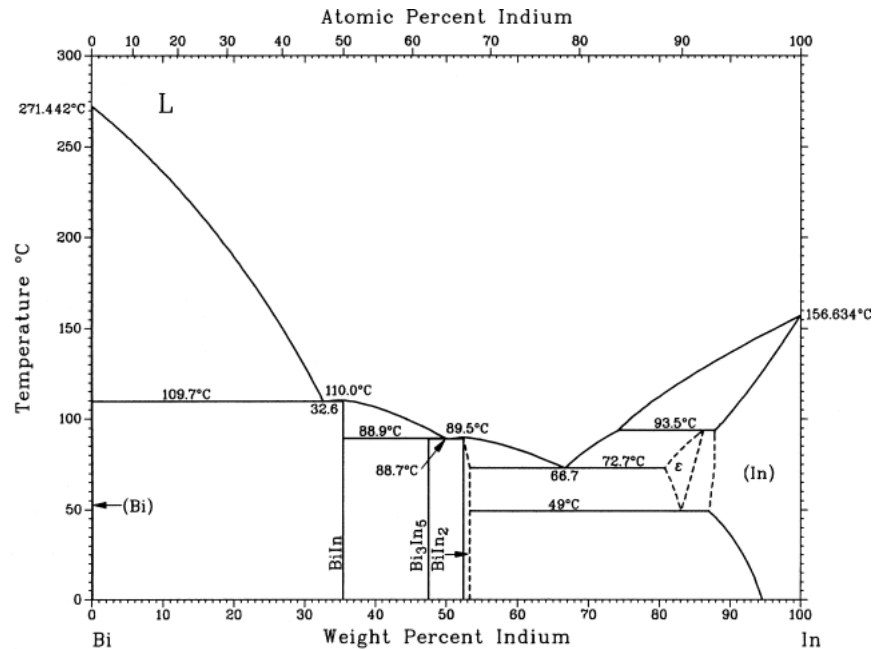
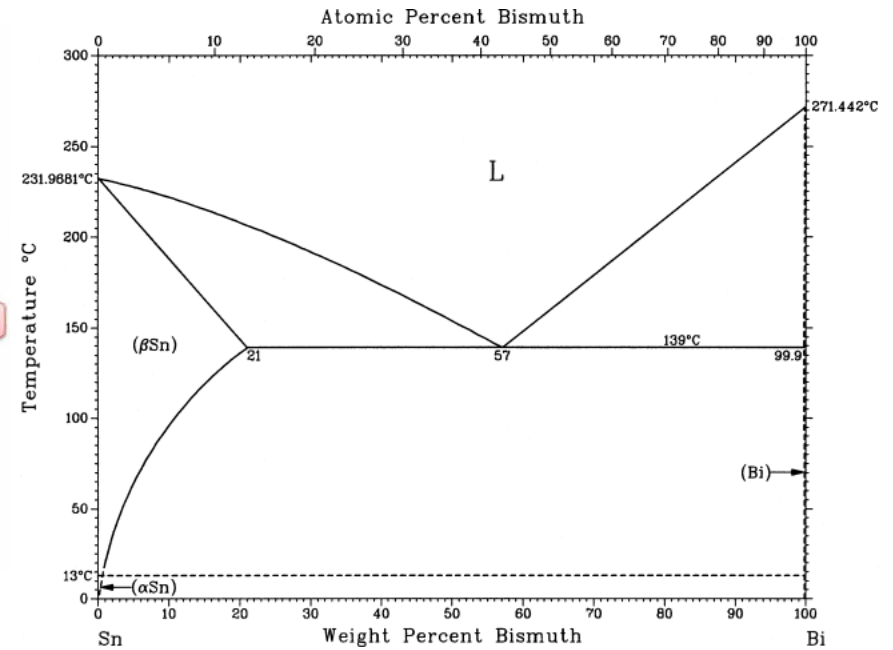
状態図

合金：横軸→組成

- スズ(Sn)
融点：232°C
- ビスマス(Bi)
融点：271°C
- インジウム(In)
融点：157°C



◎化合物：凝固点降下、



今日の実験

■ U-alloy

- スズ(Sn)・・・融点:232°C, ビスマス(Bi)・・・融点:271°C
インジウム(In)・・・融点:157°C でできた低融点合金

■ お湯の中で溶解する低融点合金を加熱・冷却して温度変化を測定

- 一定時間毎に温度を測定し、温度変化をグラフ化する
溶融・凝固する様子を観察
- U-alloyは融点が低くなるように特別な組成で作られている
- 組成を変えるとどうなるか？

■ 鑄造

- 鑄型を作って溶融金属を鑄型に流し込んでモノづくり
自動車のエンジブロックなど複雑形状部品づくりや
アクセサリ、歯科補綴物などの一品モノづくりで利用
- 粘土消しゴムで湯口をつけた型を作り、熱湯中で硬化させる
- 消しゴム型を半割りし原型を取り出して、輪ゴムで固定
- 溶融したU-alloyを流し込む

- 金属を溶かした後、冷却凝固時の温度変化を測定
 - 試料: U-alloyにSn(スズ)を加えた合金を準備
 - 1:U-alloy 100%, 2:U-alloy + 4%Sn,
3:U-alloy + 8%Sn, 4:U-alloy + 12%Sn
 - 50 gになるように電子天秤で秤量
 - 10ccのビーカーに入れて、保護管、温度計(熱電対)を挿入、熱電対の+/-を温度計に接続
 - 試料を入れたビーカーをホットプレート上に固定、熱電対も固定
 - ホットプレートのスイッチを入れて加熱開始
 - 加熱中やけどしないように注意
 - 100°C付近で金属は溶融するが、Snが溶け残るので完全に溶融するまで(200°C以上)まで溶融加熱
 - 完全に溶融したらガラス管でビーカー内を攪拌
 - ホットプレートのスイッチを切って、150°Cから温度変化測定開始
 - 一定時間毎に温度を測定し、温度変化をグラフ化する
- 溶融・凝固する様子を観察する
 - 引き出しの開け閉めなどの振動で液体か固体かが分かる

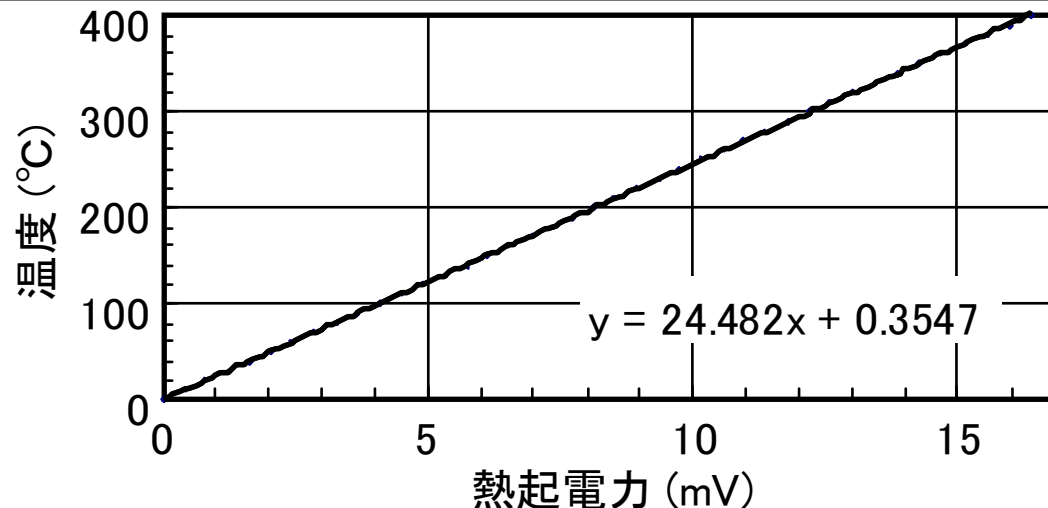
熱電対(温度計)

■ 原理

- 異なる2種類の金属線を接続し、接続部を測温箇所置く
- 温度が異なる2つの接点間に熱起電力(ゼーベック効果)
- 各種熱電対の中でK(アルメル-クロメル)熱電対を使用

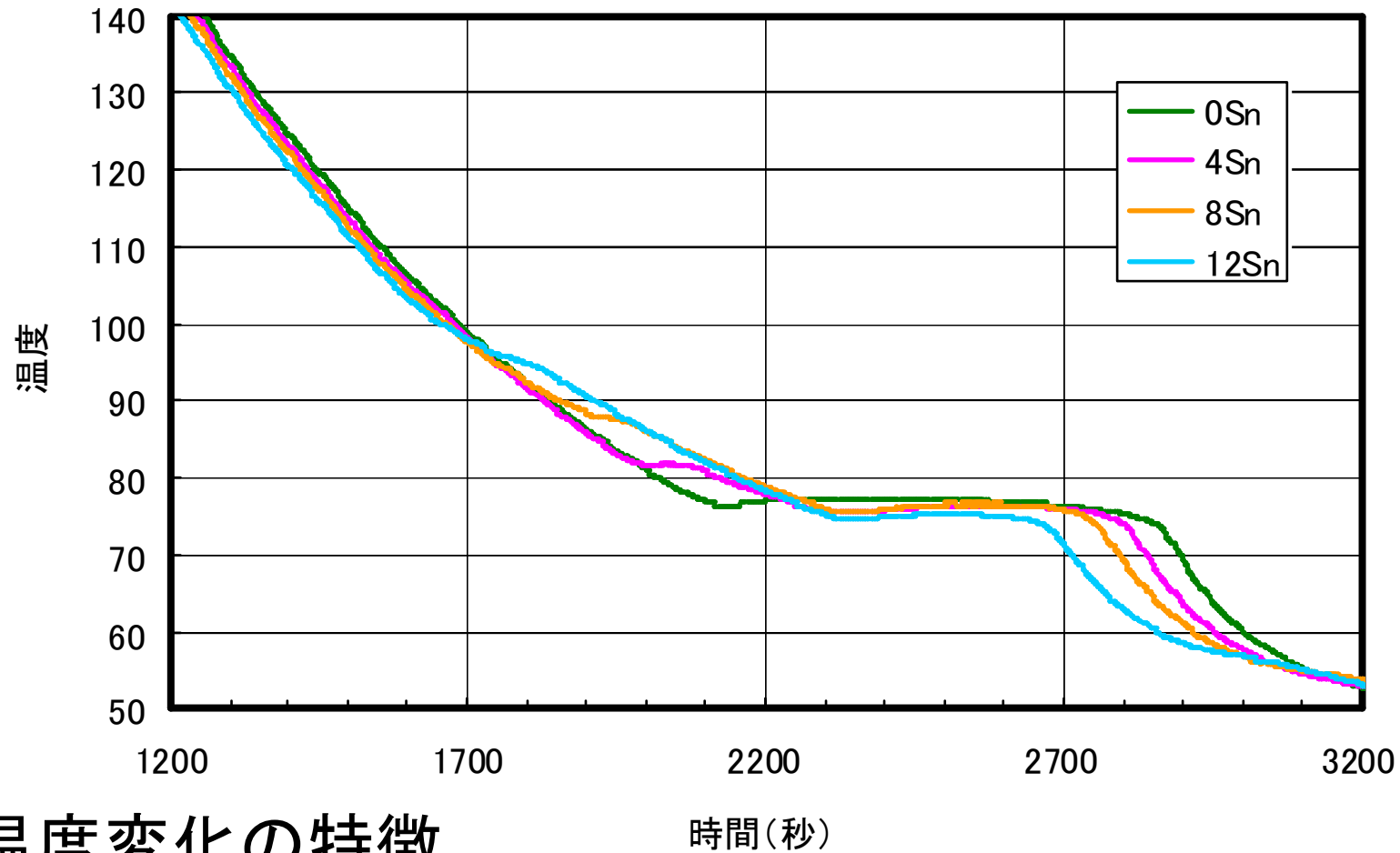
熱起電力－温度換算表と換算式

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0.397	0.798	1.203	1.611	2.022	2.436	2.85	3.266	3.681
100	4.095	4.508	4.919	5.327	5.733	6.137	6.539	6.939	7.338	7.737
200	8.137	8.537	8.938	9.341	9.745	10.151	10.56	10.969	11.381	11.793
300	12.207	12.623	13.039	13.456	13.874	14.292	14.712	15.132	15.552	15.974





結果

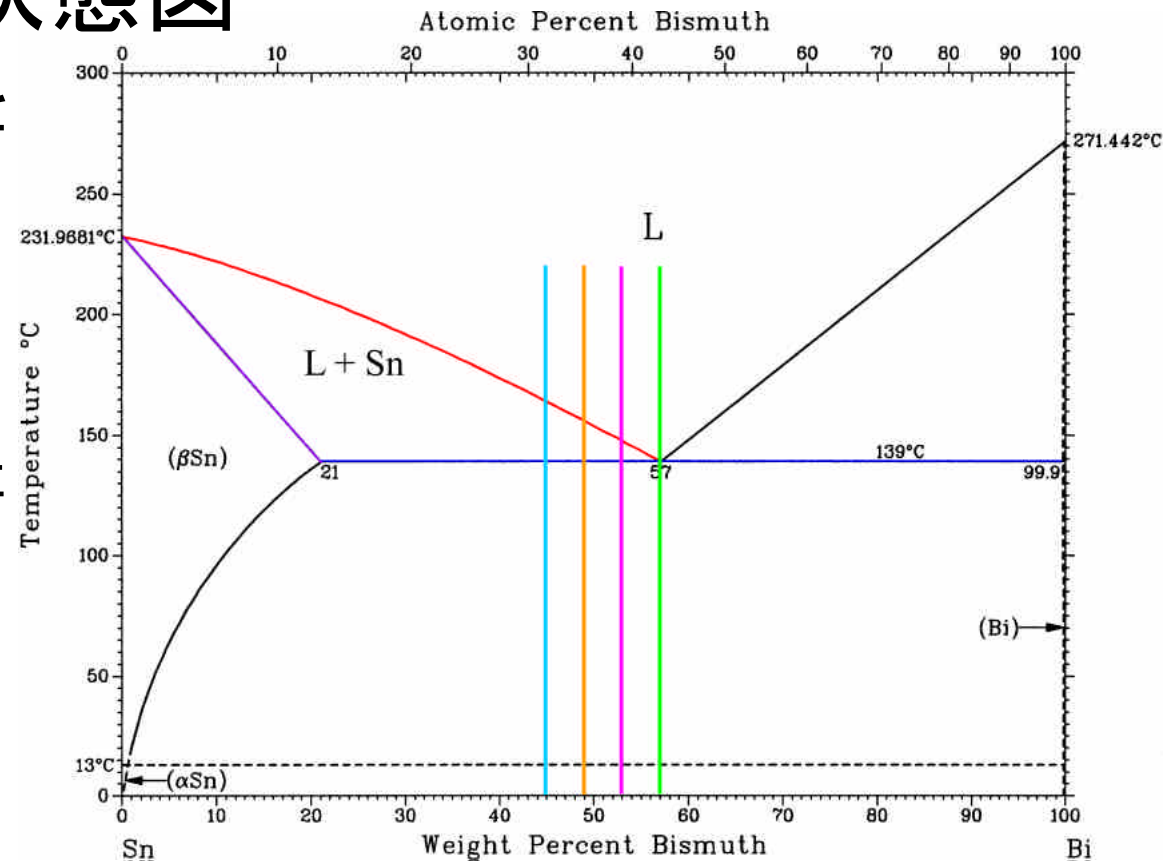


■ 温度変化の特徴

- 76~77°C付近で温度一定区間 → 共晶温度、共晶凝固
- Snが多いほど高い温度から傾きの変化 → 発熱反応、初晶
 - 初晶の区間が長いほど (Snが多いほど) 共晶凝固が短い

共晶系モデル状態図

- 共晶組成から外れると
赤の線と交差
→ 液相線
- これより低温では
固相(結晶)が出現
- 液相と固相の2相共存
固相 → 初晶
- 固相の組成は
紫の線に沿って変化
→ 固相線
- 液相の組成は
液相線に沿って変化
- 共晶温度では残った液相の組成は共晶組成
残った液相が共晶凝固 $L \rightarrow (Sn) + (Bi)$: 共晶組織 → 層状組織
- 初晶組織と共晶組織の割合 → 状態図から分かる: てこの関係

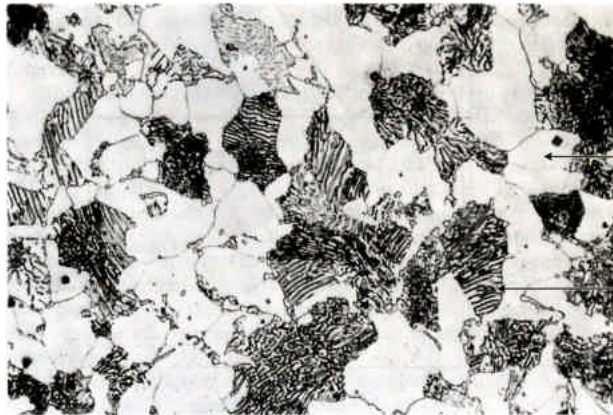


状態図：合金の成分によって組織が変わる

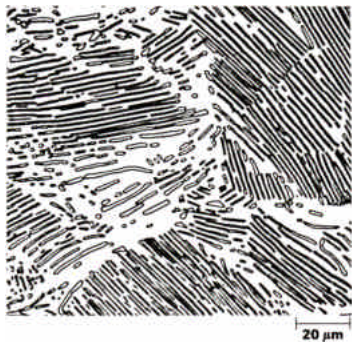


純鉄
(0%C)

鉄-炭素
(Fe-C)
状態図



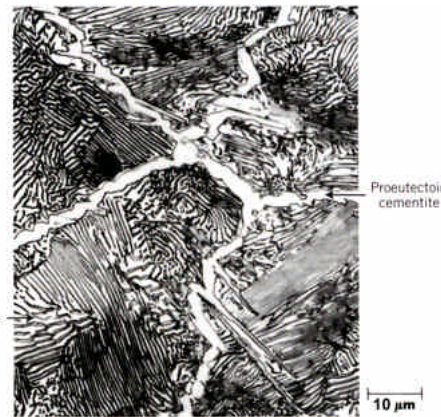
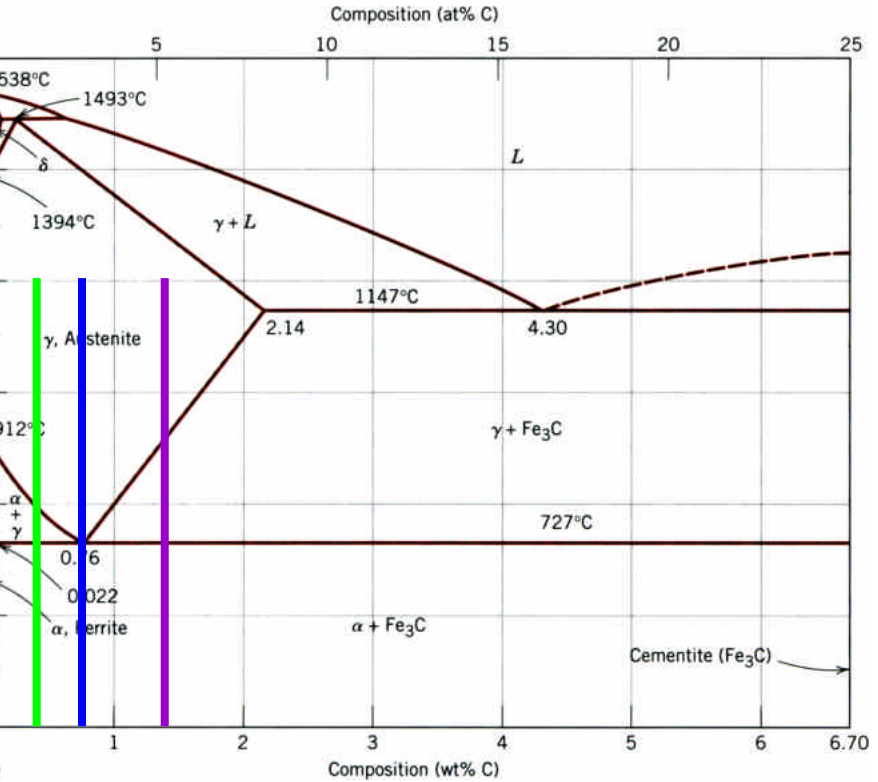
亜共析鋼
(0.38%C)



共析鋼
(0.76%C)

縞状の組織：パーライト

過共析鋼
(1.4%C)



添加物量で
組織が変化



組織が変わると
材料の性質も変化

今日の講義で伝えたかったこと

- 材料の研究開発とは…
 - 合金成分の組合せ、合金成分の混合比
材料の**組織**が変わり、**性能**など全く変わってくる
 - 実は**冷却速度**を変えても、**組織**が全く変わってくる
 - **作り方**によっても、**性能**が大きく変化する
 - 真空中で原子を1層ずつ積み上げる方法もある→MBE
 - 金属を**加工変形**することで**性能**が大きく変化
 - 午後の「自動車用金属材料(上路先生)」のテーマ
- 材料の**性能を向上**させる方法は無限にある
 - **経済性と両立**する方法で社会の基盤になる材料
 - 例えば鉄の強度を10%向上できれば、その経済効果は…
- **材料の研究開発は面白い**→進路として考えて！
- ついでに言うと…**材料の研究で多数のノーベル賞**
 - 2001年化学賞:野依良治「キラル触媒による不斉合成反応の研究」
 - 2000年化学賞:白川英樹「導電性高分子の発見と発展」
 - 2007年物理学賞:「巨大磁気抵抗の発見」高密度HDD
 - 2000年物理学賞:「半導体ヘテロ接合」MBE, 「集積回路の発明」IC, LSI