

二元系合金状態図に関する研究

—Sn-Cd 系状態図について—

The Study of Binary Alloy Phase Diagrams

—The Diagram of Sn-Cd System—

西 川 精 一・王 啓 一

Seiichi NISHIKAWA and Keiichi OH

I ま え が き

一般に Sn を基本成分とする合金状態図の Sn 側には不明な点が多い。そのおもな原因は Sn 側に存在する固溶限がきわめて狭いことと、 α -Sn \rightleftharpoons β -Sn の同素変態のほかにさらに高温で β -Sn \rightleftharpoons γ -Sn の変態があるかも知れないと昔から考えられていたためである。多くの研究者によりこの γ 変態が研究され、その温度は約 120°C ~ 203°C とかなり広範囲に分布した結果を示した。またこの変態の存在を否定する人もあった。Sn-Cd 系状態図もこの影響を受けてしばしば書き変えられた。1901 年 Kapp は Sn の 160°C の高温変態とこれにもとづく固溶体の共析分解によって Sn 側の状態図を描いた (Fig. 1-a)¹⁾。1931 年 松山はこの高温相の存在を否定し、 β -Sn にもとづく固溶体の monotectoid を考えた (Fig. 1-b)²⁾。D. Hanson と Pell-Walpole は包晶反応と中間相 β の共析分解を組み合わせた現在一般に信用されている形に書き変えた (Fig. 1-c)³⁾。

本研究はこの状態図を基礎的に再検討することを目的とする。

II 実 験 方 法

材料として 99.999% の高純 Sn および Cd を使用し、断熱型比熱測定装置によって合金の比熱—温度曲線⁴⁾を求め、この曲線の形が凝固条件などによってどのような変化を示すかを追求した。試料合金の調製は Cd wt. % を 0~6.0 および 90.0~100 の区間では 1.0~0.5% 以下の間隔に、その中間ではやや大きめに間隔をとるようにした。各試料は約 60g とし、その内の 10g を分析試料に、50g を比熱測定に用い、後に組織観察に供する。溶解は電気炉を用い、まず Sn を溶かして 320°C ~ 350°C に加熱してから Cd を添加し、凝固条件をそろえるため一様に 320°C から金床においた鉄製比熱試料容器に鑄込み空冷を行なった。この際 3~4 個の代表的試料について oscillograph で冷却曲線をとった。高 Cd 試料の調製に際しては Cd の酸化燃焼を防ぐため特に硬質ガラス管内に Ar ガスと共に封入して溶解を行なった。これらの急冷試料の測定 (高 Cd 試料の場合は Ar ガスふんい気中で) が終了した後、さらに凝固条件を変えて同じ測定を行なった。

測定条件としては加熱こう配を 1.5°C/min とするよう内部ヒータに入力を与え、加熱時の時間—温度曲線をとる。測定間隔は正常な所では熱電対起電力で約 0.08 mV、変態点付近では正確を期して ~0.01 mV (2° ~ 0.25°C) とした。測定データからは定圧比熱 (cal/mol · °C) として

$$C_p = h \cdot \Delta t / N \cdot \Delta \theta \quad (1)$$

が得られる。ここで h は入力 cal/sec, Δt は温度変化 $\Delta \theta$ °C に要した時間 (sec), N は試料モル数である。また異常比熱部分の温度上昇に要した部分を除いた比熱カーブの囲む面積の積分から変態熱 ΔH (cal/mol) が求まる。この場合比熱が無窮大を示すような所では精度が劣るため測定データより時間と h との積和で求めた。すなわち

$$\Delta H = \sum C_p \Delta \theta = \sum (h \cdot \Delta t) / N \quad (2)$$

として求まる。これらのデータより平衡状態からあらゆる非平衡状態における合金試料についての各種の変態点および変態量の定量的なデータが求まる⁴⁾。

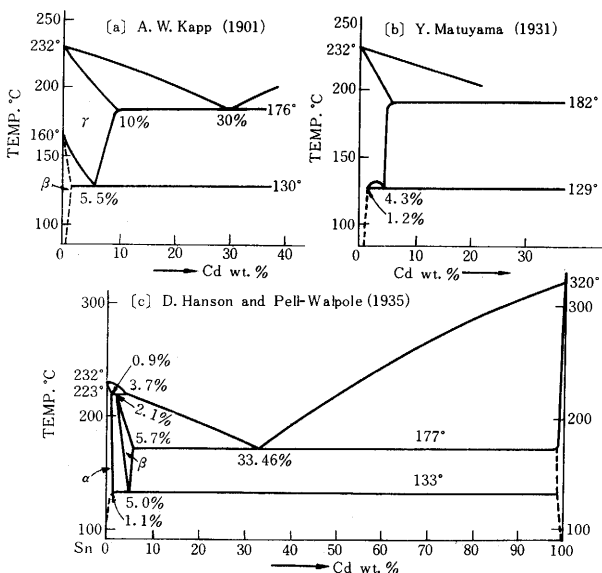


Fig. 1 The Sn-Cd equilibrium diagrams

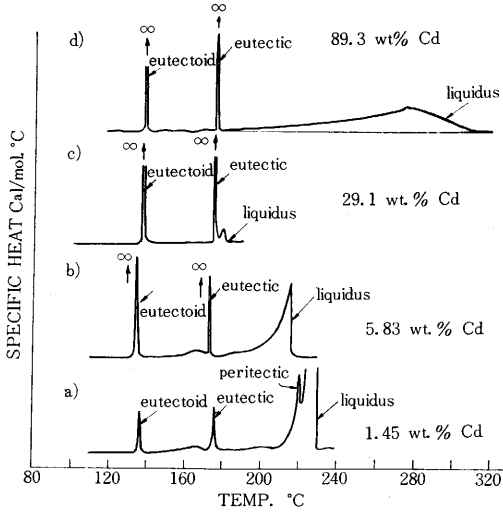


Fig. 2 Some typical specific heat curves of rapid cooled specimens

たとえば比熱曲線の急変点からは各組成における相境界が求まる。特に包晶、共晶および共析などの3相共存の変態点では比熱カーブは無限大を示す。また lever rule から変態熱—組成直線の交点が共晶あるいは共析点であり、組成軸との交点が溶解度限となる。

III 実験結果

急冷試料（融点から常温までの冷却速度は組成により約 30~25°C/min）について比熱—温度曲線を求めた。カーブの形は組成によりそれぞれ異なる。Fig. 2 はその代表的なものを挙げた。a) には包晶反応を表わす異常変化があり、b), d) はそれぞれ共晶点より Sn 側と Cd 側の液相線の相異がでてをり、c) はほぼ共晶点付近であることを示す。これらの相変化の起こる温度を組成に対してプロットすると Fig. 3 のようになり、包晶は約 0.5~3.5 wt. % Cd の範囲で存在し、共晶は約 1.0 wt. % Cd からすでに現われている。液相線の温度はだいたい Hanson の状態図と一致するが包晶および共晶温度は高

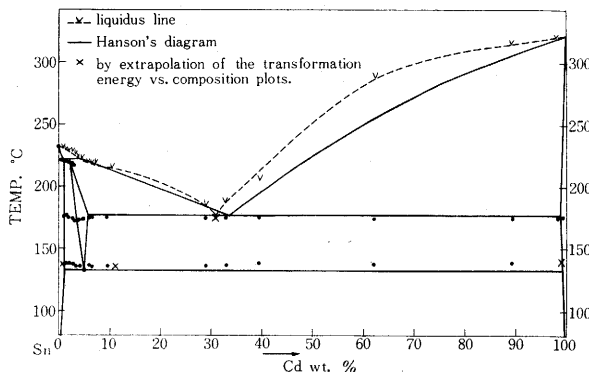


Fig. 3-1 Plots of the transformation temperatures of rapid cooled specimens.

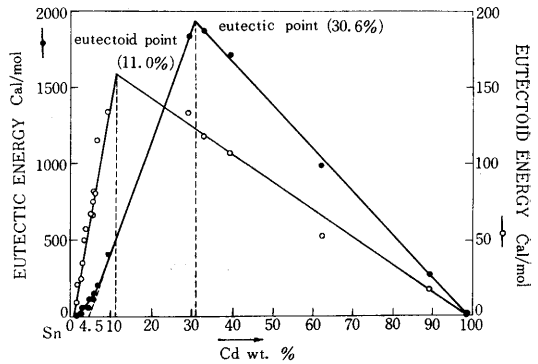


Fig. 4 Plots of the transformation

目に、共析温度は低目に 1°~3°C ずれてはいるが、だいたいにおいては Hanson のとはあまり変わらない。

上述のデータの計算から得られた変態エネルギー線図は Fig. 4 の示すとおりで●印が共晶、○印が共析である。図より極大値を外挿すると共晶点は約 30.6 wt. % Cd の点に、共析点は約 11.0 wt. % Cd の組成となる。また両側で組成軸と交わる点は共晶においては 1.0 および 99.5 wt. % Cd、共析においては 0.8 および 99.3 wt. % Cd となる。ただし Sn 側の共晶エネルギー線を直線で外挿すると約 4.5 wt. % Cd である。

IV 結 び

変態エネルギー線図の作成は各組成試料の比熱データから求めるのであるが、包晶変態に関しては変態温度が液相線と非常に接近しているために (Fig. 2-a 参照), Cd % が増加するにつれて、両反応の境界の判定が困難となる。本研究では包晶エネルギー線図を省略した。

各変態に要するエネルギーは lever rule によりそれぞれに対応する反応量とは直線関係を示すはずであるが、今の結果では共晶エネルギー等は共晶点から Cd 側の方は良いとしても、Sn 側の固溶限付近では裾を曳いたようなカーブをとっている。(50ページへつづく)

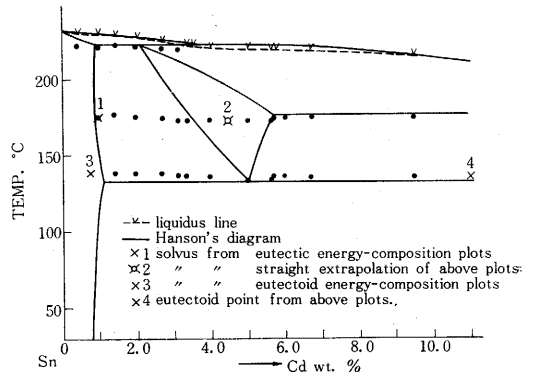


Fig. 3-2 Partial enlargement of Sn-rich side of Fig. 3-1

研究速報

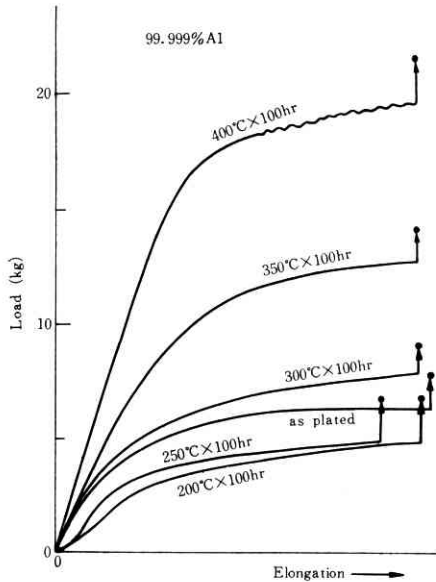


Fig. 2 Load-Elongation curves of zinc plated 99.999% aluminium wire after diffusion heating.

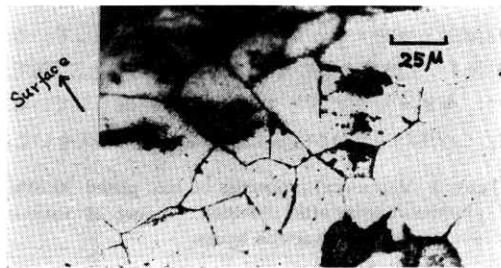


Photo. 1 Photomicrograph of grain boundary diffusion of zinc in aluminium.
Sample: 99.85% aluminium wire cold drawn, zinc plated and diffusion heated at 400°C for 50 hr.

は、その切欠き感受性より考え当然の結果であろう。ま

(47ページよりつづく)

さらに Fig. 3 を見ると共晶が 1.0 wt. % Cd から現われている事は Fig. 1 のいずれにも見当たらない。この事からこれら急冷試料はかなり平衡状態からずれている事が考えられ、より正しい状態図を得るにはさらに各試料に熱処理を施さねばならない事がわかる。

(1968年7月29日受理)

文 献

- 1) A. W. Kapp, Ann. Physik, **6** (1901) 762.
- 2) 松山, 金属の研究, **9**, 1 (1932) 1.
- 3) D. Hanson and W. T. Pell-Walpole, J. Inst. Metals, **59** (1936) 28.
- 4) 前園, 市橋, 新金属 5月号別刷 (196?)
長崎, 久松, 生産研究, **2**, 3 (1950) 97.

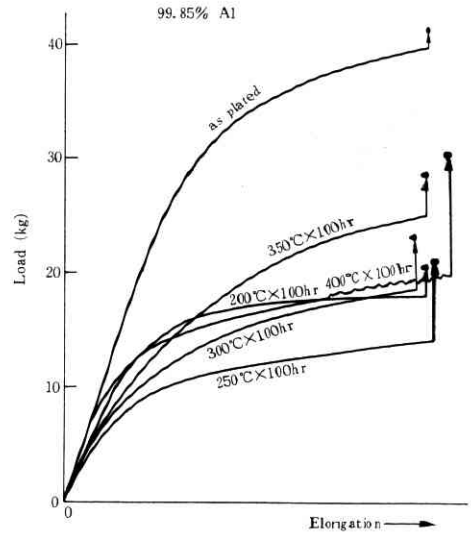


Fig. 3 Load-Elongation curves of zinc plated 99.85% aluminium wire after diffusion heating.

た合金状態図より、Al-Zn 系の共晶温度は 382°C であるから、400°C の加熱では亜鉛の高濃度部分に溶融帯が存在する。特に粒界部分では Photo. 1 に示したようにそれが深く侵入している所がある。400°C に加熱した試料の ϵ_{100} の大きい低下は主として表面付近での粒界き裂の発生より説明することができる。

あ と が き

本研究を進めるにあたりアルミニウム線に亜鉛メッキを施していただいた三恵技研 K.K., アルミニウムの伸線を行なっていただいた昭和電線電纜 K.K., および X 線マイクロアナライザの本研究所担当者米岡氏に厚くお礼を申上げる。

(1968年7月26日受理)

正 誤 表 (9月号)

ページ	段	行	種別	正	誤
31	左	下4	本 文	強さは低い.	強さは低い
"	右	下1	Fig. 7	macrostructures.	macrostructure.
37	右	下4	(7)式	$(\bar{Y}_1 - \bar{Y}) + \left(\frac{C_1}{M} + \frac{C_2}{M}\right)$	$(\bar{Y} - Y) + \left(\frac{C_1}{M} + \frac{C_2}{M}\right)$
39	左	下3	本 文	Professors	professors