

技術報告

電子レンジを用いて二元合金をつくる実験の教材化

藤田 繁治*

Casting of binary alloys using microwave oven
Shigeharu Fujita

ABSTRACT The temperature of charcoal in the crucible climbed to about 900 °C heating 5 minutes by the microwave oven. This heating apparatus could use safely more than 10 times without the loss of charcoal by oxidation.

Copper - tin(bronze), copper - zinc(brass) and lead - tin(soft solder) alloys were melted using the apparatus. These alloys each gave the particular color.

Then again, we tried drawing the binary equilibrium diagram for lead - tin alloy by easy thermal analysis. The diagram showed the feature of typical eutectic alloy. The eutectic composition was about 60wt% Sn and eutectic temperature was 185 °C.

はじめに

高等学校までの理科の授業や、博物館の講座などで実際に合金をつくる実験を実施している例は極めて少ない。これは、金属の製錬・融解・鋳造・合金をつくるといった一連の処理が、通常500～2000 °Cの高温で行われ、したがってそれには高価な加熱炉や燃料が必要となるからである。

一方、加藤(2002)は電子レンジを用いてるつぼ内の木炭を誘電加熱することにより、比較的簡単に約1000 °Cの高温を得ることのできる安全な簡易加熱装置を提案している。

今回、この加熱装置を用いて、我々にとって身近な銅合金であるCu - Sn系合金(青銅)及びCu - Zn系合金(黄銅)を実際につくった。また、比較的融点の低いPb - Sn系合金(ハンダ)について、簡単な熱分析により二元平衡状態図を作図し、それぞれ、実験の教材化の可能性について検討したので以下に報告する。

実 験

加熱装置

大型の磁製るつぼ(φ53mm)の底に炭を入れ、その上に小型のるつぼ(φ36mm)をのせる。これにより、小型るつぼ内の溶融金属に不純物が入るのを防ぐことが

できる(図1)。

炭は、あらかじめ鉄製乳鉢で粉碎したものを、小型のるつぼ内に所定量の各金属単体を入れた後、酸化を防ぐため蓋をする。るつぼのセットを家庭用電子レンジに入れ、所定の時間加熱することで高温を得ることができる。



図1 加熱におけるるつぼの組み合わせ
大型るつぼの底に炭、小型るつぼには融解する粒状金属が入れている。

二元合金をつくる

銅(粒状)とスズ(粒状)を小型るつぼに入れ、700Wで5分間加熱して融解する。銅とスズの量を変えながら、10wt%ごとに組成を変化させた10gの合金をつくる。

同様にして、銅(粒状)と亜鉛(粒状)から各組成のCu - Zn系合金10gをつくる。

得られた合金は、その表面が酸化物で覆われているので、一部を研磨して地金の色や組織を観察する。この研磨は、グラインダー、研磨紙及び金属クリーナーを用い

* 愛媛県総合科学博物館 学芸課長
Ehime Pref. Science Museum

きれいな鏡面まで仕上げることで、合金への興味・関心をより高めることが期待できる。

平衡状態図を描く

Pb - Sn系合金（ハンダ）が典型的な共晶合金であることは、よく知られている。ここでは、電子レンジによる加熱と熱電対温度計による簡単な熱分析を行うことで状態図の概略を求めその教材化について検討した。

一例として、鉛（棒状）14gとスズ（粒状）6.0gをるつぼに入れ、500Wで3分間加熱して融解する。電子レンジから取り出した溶融合金は、よく攪拌しながら熱電対温度計で10秒毎に温度を測定する。これをもとに組成30wt%Sn合金の冷却曲線を描く。

この冷却曲線の温度滞留の状態を分析して、初晶温度、共晶温度及び共晶反応の継続時間を求める。

同様の操作を10wt%ごとに組成を変化させた20gの合金について繰り返し行うことにより、鉛 - スズ系二元平衡状態図の一部を作図する。

なお、鉛に棒状のものをを用いたのは、粒状のものでは加熱による表面の酸化などにより均一な溶液状態をとりにくい場合があるためである。

結果と考察

装置の特性

熱源として用いる炭素に関して、加藤（2002）は木炭を用いているが、ここでは竹炭を使用することとした。竹炭は700W5分間の加熱で約900℃、500W3分間の加熱で約500℃の安定した発熱があり、粉碎も容易である。

次に、るつぼに入れる竹炭の質量と到達温度の関係をみた（図2）。図から明らかなように、竹炭の量が多くなる程、高温が得られるというわけではない。約4～6gの比較的少量で最高温度に達し、8gを超えると逆に温度の低下が起きている。異なるるつぼの組み合わせや材質をかえる場合には、あらかじめ最適条件を求めておく必要がある。

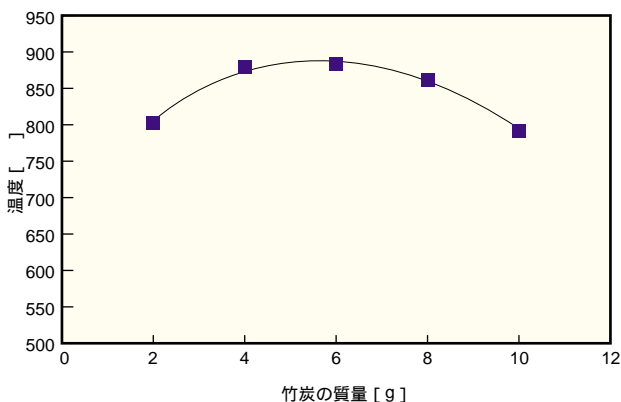


図2 竹炭の質量と到達温度の関係

この加熱装置における竹炭の発熱は、炭の燃焼によって生じるものではなく、あくまでもマイクロ波を直接吸収することによる。したがって、蓋をして炭の酸化を防いだ状態で使用する限りにおいては、何度も繰り返し用いることができる。700Wで5分間の加熱を10回繰り返したケースでも、到達温度の低下はほとんどみられなかった。高温での化学実験の教材化を考える上で簡単・安全で信頼性の高い、極めて優れた加熱装置といえる。ただ、磁製るつぼは、急激な加熱・放冷によりひびが入り割れてしまうものもあるので注意を要する。アルミなるるつぼを用いた場合でも、複数回の使用で破損する場合があった。

青銅と黄銅

(1) 青銅をつくる

青銅または青銅鏡をつくる実験については、野曾原（1991, 1996）にガスバーナーによる加熱を用いた方法の報告がある。ガスバーナーでるつぼを直接加熱するだけでは約700℃が限界となり、さらに高温を得るために種々の工夫がなされている。ここでは、電子レンジを用いた前述の簡易過熱装置を使用して、バーナーの炎を扱うより安全かつ簡単に青銅を得ることができた。

図3は、10～90wt%Snの組成をもつCu - Sn系合金（青銅）である。るつぼ内に生じた合金は、凝固・冷却時の収縮が大きいので、簡単にるつぼから離れて取り出すことができる。この装置の到達温度では、単体の銅（融点1083℃）は融解することができない。ただ、青銅には10wt%Snの組成に798℃での包晶反応があるため、銅の割合の高いこの組成でもある程度均一な合金化が進んだと思われる。



図3 得られた各組成のCu - Sn系合金
上段左から10, 20, 30, 40及び50wt%Sn, 下段左から60, 70, 80及び90wt%Snである。

また、凝固した合金表面は酸化物で覆われているため、一部を研磨して地金部分を露出させた（図4）。この実験を教材として取り上げる場合、単に青銅が得られ

たというだけでは不十分である。鏡面に仕上げ，合金の色や組織を観察する過程が望まれる。

各合金の色については，10wt%Snではまだ赤い色をしているが，20wt%Snでは黄色っぽくなり，30wt%Sn以上では灰色がかり，銀白色となっている。凝固した各合金の形状は，10wt%Snでは丸く盛り上がっているがスズの濃度が大きくなるにつれて扁平になる。溶融金属の粘度が連続的に低下しているためであり，鑄造性における「湯流れ」を評価させることもできる。また，60～70wt%Sn合金は母相中に色の異なる他相の偏析が著しく，特別なエッチングをしなくても肉眼でその鑄造組織がはっきりと確認できる（図5）。金属顕微鏡を持たない学校や博物館にとっては，肉眼で金属組織を観察することのできる興味深い実験事例となり得る。



図4 10wt%Sn組成の合金（青銅）の研磨面鏡面に仕上げてある。



図5 70wt%Sn合金の研磨面に見られる鑄造組織

(2) 黄銅をつくる

青銅をつくる実験に比べて，黄銅をつくる実験は本質的に困難な点をかかえている。一番の原因は，亜鉛が金属の中でも蒸気圧が高く加熱によって蒸発することにある。よく知られている演示実験としても，銅の表面を亜鉛メッキしたものをガスバーナーで加熱して表面のみを黄色く黄銅化する程度である。

したがって，この加熱装置を用いた実験でも，限られた組成の黄銅しかつくることができなかった。図6は，

10～50wt%Znの組成をもつCu-Zn系合金（黄銅）である。青銅の場合と異なり10wt%Znの組成では，合金化は進んでいない（丸い粒状のものは未反応の銅である）。これは，黄銅の平衡状態図からみて10wt%Znでも固相線が1000℃を超えているためであろう。一方，30～40wt%Znでは902℃に包晶反応があるため，この加熱装置でも合金化できた。

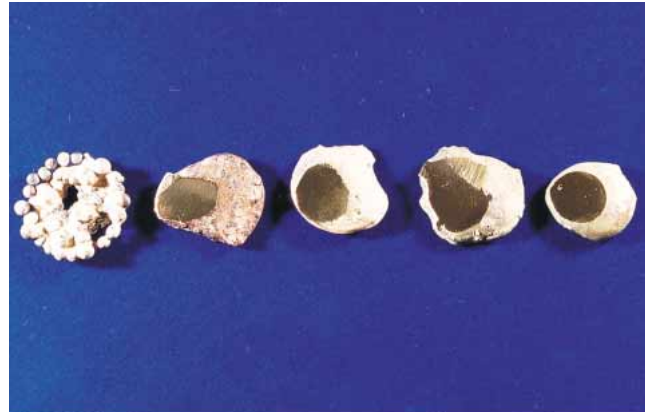


図6 得られた各組成のCu-Zn系合金
左から10，20，30，40及び50wt%Znの各合金。

生成した合金は，いずれも黄銅特有の黄色を示す。20wt%Znの研磨面には，一部に赤い斑点が観察された。部分的に銅の濃度が高いためにでた，いわゆる「丹銅」の赤い色である。また，前述のとおり，亜鉛は高温での蒸気圧が極めて高く，加熱に伴う損失が大きい。そのため，40wt%Zn以上の黄銅は，粒状の銅と亜鉛の固体を加熱，融解するといった方法では得ることができなかった。適当なフラックスを用い，溶融合金の表面を覆う等の対応が必要である。なお，蒸発した多量の亜鉛は，昇華してつぼのまわりに付着した（図7）。特に，加熱中高温の亜鉛蒸気によりつぼの蓋が割れることがあるので注意を要する。

以上より，黄銅をつくる実験では主に実用に供されている合金組成（30～40wt%Zn）のものに限り合金化し，研磨して黄銅の黄色を確認する操作を中心にするのが適当であると思われる。



図7 昇華してつぼの回りに付着した亜鉛

Pb - Sn系状態図

合金の性質を考察する場合、状態図に関する理解は必須である。その意味で、簡単な熱分析により二元平衡状態図の概略を求める本実験には、教材化の意義があると考えられる。

対象の合金は、比較的融点の低いPb - Sn系合金（ハンダ）とした。鉛の融点は327 と低いので、実験では500 程度の高温が得られれば十分である。必要以上の高温は酸化鉛の蒸発等も心配される。したがって、加熱の条件は500W, 3分間とした。これにより、試料の十分な融解が可能である。図8に10及び30wt%合金の冷却曲線を示す。過冷却現象を抑えるためにも、冷却速度はできるだけ遅くすることが望ましいが、この装置ではつぼが竹炭を挟んで二重になっているため保温性が高く、20g程度の試料ではあるがその温度変化がはっきりと捉えられている。また、凝固前に溶液の攪拌を十分に行うことで測定のバラツキを少なくすることができる。ここでは、攪拌にカッターナイフの刃を割り箸の先端に固定した熱容量の小さいものを用いた。

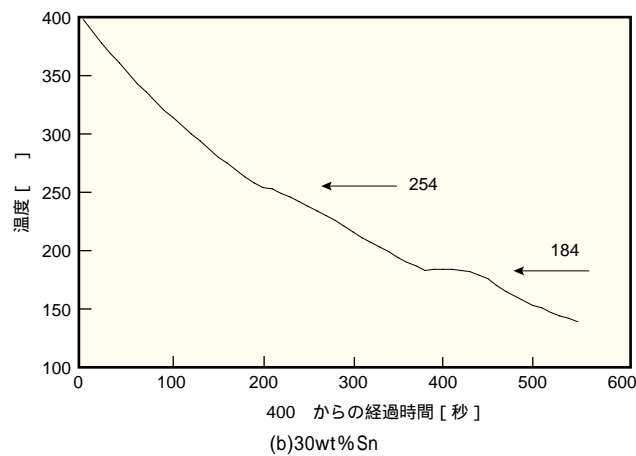
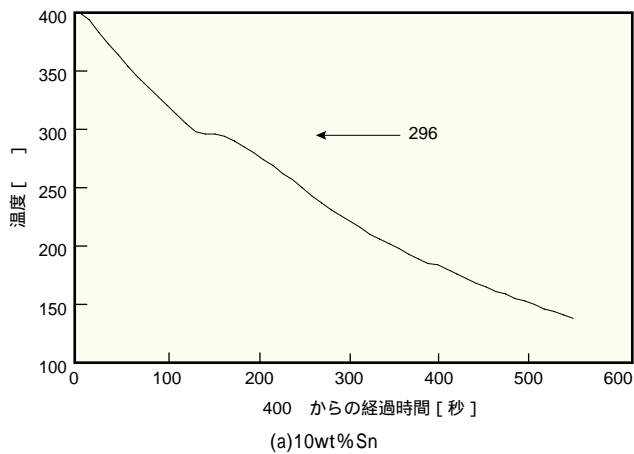


図8 Pb - Sn系合金の冷却曲線
(a)10wt%Sn, (b)30 wt%Sn組成

10wt%Snの冷却曲線には、296 に温度の滞留が認められ、これから、状態図の液相線を描くための初晶温度が求まる。一方、凝固がいつ終了したのかは冷却曲線上には現れていないため、固相線を直接求めることはできない。逆にいえば、この濃度では共晶線を通していないと判断できる。30wt%Snの冷却曲線には、初晶温度が254 に低下している他、184 にはっきりとした温度の滞留が見える。これは共晶温度であり、滞留時間（共晶反応の継続時間）が 5×10 秒であることもわかる。このようにして、10wt%ごとに各組成の合金の冷却曲線から求めた初晶温度、共晶温度及び共晶反応の継続時間の一覧を表1に示す。

この継続時間を組成に対してプロットしたのが図9である。一般に共晶反応の継続時間は、合金中の共晶組織の割合に比例するので、これを時間ゼロに外挿することで共晶温度における最大固溶度を求めることができる。図9から共晶温度における最大固溶度は 相側で12wt% Sn, 相側で2 wt%Pbを得た。個体内の相変態については、電気抵抗の測定などにより解析できるが、ここでは行っていない。

組成 [wt%Sn]	初晶温度 []	共晶温度 []	継続時間 [× 10秒]
0	325	-	-
10	296	-	-
20	275	183	3
30	254	184	5
40	232	185	8
50	213	184	11
60	-	185	14
70	191	185	10
80	199	185	7
90	215	184	3
100	231	-	-

表1 Pb - Sn系合金の各組成における初晶温度、共晶温度及び共晶反応の継続時間

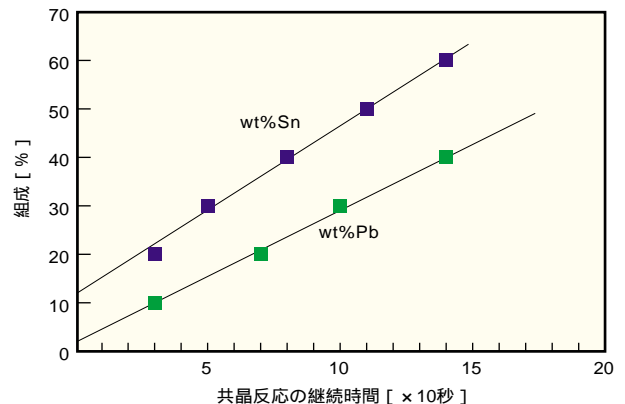


図9 Pb - Sn系合金の組成と共晶反応の継続時間の関係

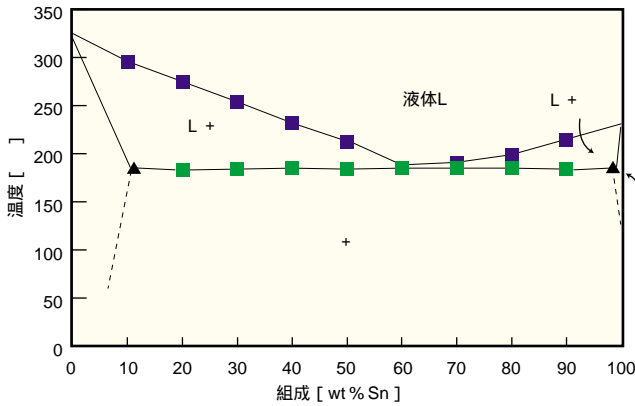


図10 表1のデータをもとに作図されたPb - Sn系平衡状態図

以上の結果をもとにして作図したPb - Sn系状態図の一部が図10である。共晶線は185 で最大固溶度間を結んだ直線，液相線は各初晶温度を結んだ曲線，固相線は最大固溶度と鉛及びスズの融点を結ぶ直線で示した。また，共晶点は60wt%Snとした。既に，広く認められ利用されている状態図と比較しても，相側の最大固溶度の値が少し小さくでたことを除けば，全体として非常によい一致をみた。共晶系状態図の特徴をよく表している。

なお，組成を変化させたるつぼのセットをあらかじめ複数準備しておくことで実験時間を大きく短縮することが可能である。

おわりに

本研究は，一般の学校での授業や博物館の講座などでは，今まで困難とされてきた金属の融解や凝固の過程に関する実験を，電子レンジを用いて簡単に行う方法の教材化について考察したものである。この方法では，代表的な実用銅合金である青銅や黄銅を簡単かつ安全に，しかも短時間で得ることができた。「身近な合金を実際につくる体験」をさせることのできる実験として種々の応用が可能である。今後，当館の科学実験講座でも，例えば「青銅鏡をつくろう」といったテーマでより具体的に高温での実験を教材化することを考えてみたい。

また，平衡状態図は合金の性質を理解する上で極めて重要な意味をもつが，これも温度測定という基本的な操作を根気強く繰り返し，自分で作図をしてみることで始めて理解が深まる。その意味で，安価な単機能電子レンジと熱電対温度計さえあれば，高等学校理科の課題研究などのテーマとして合金の平衡状態図を取り上げることもできる。さらに，教科「化学」での学習事項との直接的な対応を重視するのであれば，単に二種の金属単体から二元合金をつくる本実験から，金属の酸化物や硫化物を用いた「酸化還元反応」を伴う実験に発展させるこ

とで，教材として取り上げることのできる分野が広がるものと考える。

謝 辞

本研究を行うにあたり，実験の準備及びデータの整理について当館 科学技術研究科 藤本光章 学芸員，産業研究科 安永由浩 学芸員から全面的な協力をいただいた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 加藤識泰 (2002) : 電子レンジを使用した金属鉱石の還元 . 化学と教育 7 . pp.510-512 .
- 幸田成康 (1990) : 100万人の金属学 基礎編 . アグネ . pp.24-43 .
- 日本金属学会 (1961) : 金属便覧 (新版) . p.1326 .
- 野曽原友行 (1991) : 化学実験虎の巻 . 日本化学会編 . 丸善 . pp.48-50 .
- 野曽原友行 (1996) : NHKやってみよう なんでも実験 vol.1 . NHK出版 . pp.136-137 .
- 前 義治 (2000) : 銅とアルミニウムのおはなし . 日本規格協会 . pp.41-42 .
- 横山 亨 (1974) : 図解 合金状態図 . オーム社 . pp.90-91 .