

〈第 29 回 山崎賞〉

16 Cu - Sn 合金の含有率と硬度及び金属組織の関係

浜松日体高等学校科学研究部物理班

2 年 林本 章央 藤島 陸

1 研究目的

我々は、合金の硬さについて特集をした TV 番組を視聴し、純粋な金属と合金の硬さの違いに興味をもち、合金について研究したいと考えた。そこで、世界最古の合金であり、現在でも十円硬貨などに利用されている銅(Cu)と錫(Sn)の合金に注目し、Cu と Sn の含有率と合金の性質の関係について研究をすることにした。今回は、合金の作製法の確立と、含有率の変化による硬度及び、金属光沢の違いの調査を目的とした。

2 実験

(1) 評価用合金の作製

Cu に対する Sn の含有率を 0 wt%～100wt%の範囲で 5 wt%ずつ混合量を変化させて、合金試料 (No. 1～21)を作製した。実験では火力を確保するためにコークス (安定した熱源) を用いることとした。磁性るつぼ中で Cu と Sn を十分に熔融するように心掛けた。目視にて完全に融解・混合したことを確認し、一分間その状態を保持後、るつぼを取り出し、大気中で自然冷却した。

作製した合金を樹脂に埋め、表面を研磨した。金属顕微鏡による合金の研磨面の観察 (無エッチング)、及びビッカース硬さ試験を行った。

(2) 実験結果

ア 硬度測定方法

測定結果の信頼性を上げるために JIS Z 2244(2009)に従い、測定した。測定値にばらつきがある試料については、追試を行った。元素分析の結果と合わせ、表. 1 およびグラフ. 1 に測定結果を示した。他のデータと比べ合金試料の表面の欠陥部分や別の組織の部分の上に荷重することにより大きくはずれたとみられるデータは除外した。試料に対する荷重は 100 g だが、Cu 0at% Sn 100at%については、硬度が低かったので荷重を 50 g にして測定した。

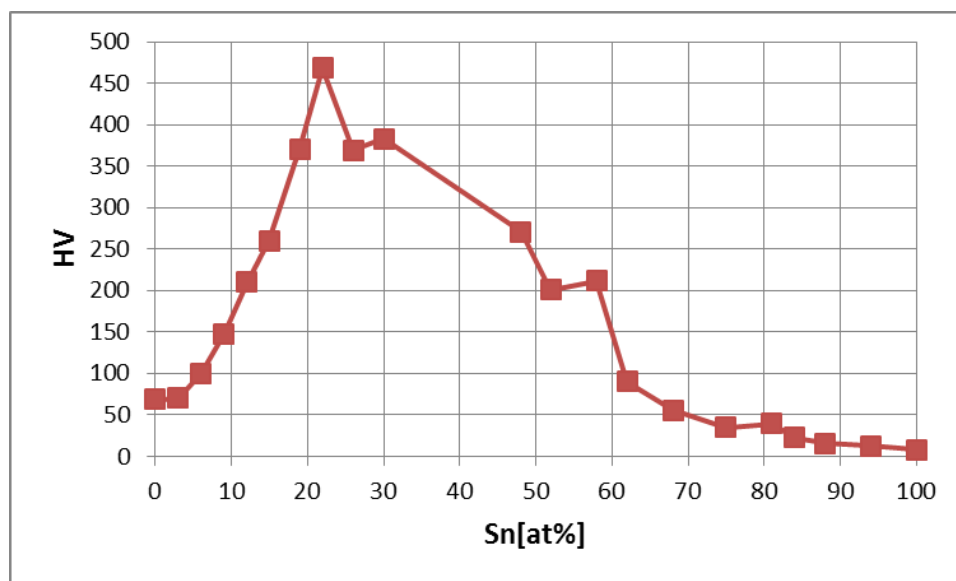
イ ビッカース硬さ試験の結果

以下に測定結果を示した。試料は、質量含有率で設計した。この後の考察のため、その割合を原子数百分率 (at%) に変換した。

表. 1 ビッカース硬さ試験の測定値

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sn濃度 設計値(wt%)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Sn濃度 設計値(at%)	0	3	6	9	12	15	19	22	26	30
平均	69	70	100	148	210	260	371	468	369	383

No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Sn濃度 設計値(wt%)	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Sn濃度 測定値(at%)	48	52	58	62	68	75	81	84	88	94	100
平均	271	201	212	90	56	35	40	23	16	13	8



グラフ. 1 ビッカース硬さと原子数百分率の関係

Sn の含有率が 22at% の硬度が最高となった。Sn の含有率が 22at% より増加したり、減少したりすると硬度は低下する傾向が見られた。Sn の含有率が 15at% と 19at% との間、58at% と 62at% の間で硬度変化に大きな差が見られた。Sn の含有率が 3 at% の合金と Cu の硬度はほぼ同様であった。

ウ 合金の組織観察

金属顕微鏡による合金の研磨面の観察(無エッチング)を行った。

Cu の含有率が 97at% の合金は、赤銅色の組織が表面を多く占め、Sn の含有率が増加するにつれて黄色みを帯びた組織が表面を多く占めるようになった。

また、Sn の含有率が増加するにつれて青白い組織が多くなり、Sn の含有率が 19at% 程度の際に均一な銀白色の組織の合金が見られた。また、Sn の含有率が 68at% 程度の際に銀白色の組織と白い組織に分かれた。色調が違うのは合金内部での冷却速度の違いによって含有率が異なる合金として析出したと推定した。

(3) 考察

ア Cu-Sn 状態図について

合金の成分含有率、温度、物質の状態の関係を表す図として、合金状態図が知られている。合金状態図とは合金がどの含有率で、どの温度を一定に保ったときにどのような状態になっているのか

を示した図である。横軸が Sn の含有率を表し、縦軸が温度を表す。図に書いてある α 、 β などのギリシャ文字は Cu と Sn の金属間化合物を表し、それらの性質は異なる。例えば、Sn の含有率が 5 at% ときに合金の温度が 500℃を保てていれば、 α 相という状態であるということが推定される。ギリシャ文字が書かれていない領域はその周囲の金属間化合物の混合状態と考える。しかし、分析時の合金の温度は 100℃を下回り状態図に表せないで合金の状態は含有率から推定することにした。

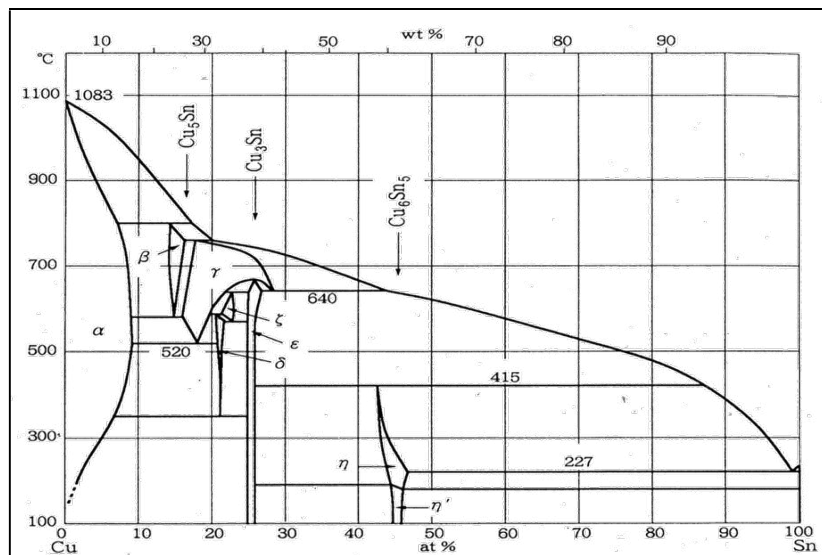
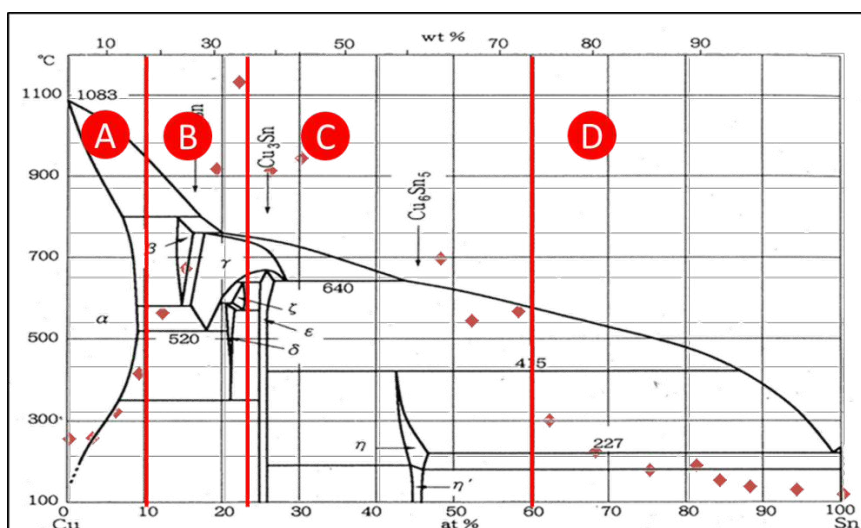


図.2 Cu-Sn 合金状態図

イ グラフ.1と図.1状態図の重ね合わせによる比較

状態図と実験の測定結果をグラフ化したものを重ね合わせた。さらに、硬度変化と状態図を比較して4つの区分にわけた。Aは穏やかに硬度が上昇している区間、Bは硬度の上昇が急激な区間、Cは硬度が減少している区間で、Dは硬度変化があまり見られない区間とした。また、状態図から区間Aは α 相、区間Bは α 相、 ϵ 相、 δ 相の混合状態、区間Cは ϵ 相、 η 相の混合状態、区間Dは η 相と Sn の混合状態であると推定した。



グラフ.2 グラフ.1と図.1の重ね合わせによる比較

ウ 合金組織と硬度、状態の関係

区間Aにある合金は、**グラフ.2**から α 相を多く含む固溶体であることが考えられる。固溶体とは2種類の金属が原子レベルで混合した状態である。研磨面に見られた赤銅色の面と黄色みがかかった面は α 相単相だと推定できる。このように推定した理由は結晶偏析と呼ばれる、合金の凝固過程で収縮が大きくなり、凝固の進行と共に含有率の差が生じ、まだら模様の組織になる現象が起こるからである。このことから同じ α 相でも、Snの含有率の違いにより面の色が異なることがわかった。また、Sn原子が固溶したことで、合金内部の格子にひずみが生じ、硬度は穏やかに上昇したと考えられる。

青白い組織については、先ほどの2つの面と違いSnに近い色であることから α 相ではないと考えた。この組織は区間Aでも見られた。区間Aでは α 相の単相が見られると推定した。しかし、空気放冷の過程で、 α 相以外の相が析出することがあることが知られている。このことを踏まえると、 δ 相または ε 相が現れたと考えられる。

次に区間Bの合金では、 α 相、 ε 相、 δ 相の混合状態であることが考えられる。そのためまだら模様の面が見られたと考えられる。区間Aの合金と比べる硬度が急激に上昇しており、区間Aでは多く見られなかった青白い組織が多くみられることから硬度の上昇には青白い組織、つまり ε 相または δ 相が大きな影響を与えていると推定できる。

最高硬度であるNo.8の合金の組織は均一であったが、区間Bに位置するので、 α 相、 ε 相、 δ 相の混合状態だと考えられる。しかし、 α 相とは考えにくく、硬度の上昇に大きな影響を与えているのは、 ε 相、 δ 相であることが予測される。

区間Cに位置する合金では δ 相が現れなくなり、 ε 相、 η 相の混合状態だと考えられる。この区間では、硬度が下降している。このことから金属の硬度により強く影響するのは、 ε 相の存在であることが分かった。

Snの含有量が40at%を超えたあたりから、2層に分かれ、硬度変化があまり見られなくなった。区間Dに位置するので η 相とSnの混合状態となったと考えられる。また、 η 相とSnが混ざりあっただけで、固溶体にならなかったため、硬度変化は穏やかだと考えられる。

4 まとめと今後の展開

今回の研究ではCu-Sn系合金の製法の確立と、含有率の変化による硬度及び、金属光沢の関係を調べた。実験では高温加熱をするためにコークスを使用して合金を作製した。その結果、Cu-Sn系合金の作製を行うことができた。さらに、合金の研磨面観察や合金状態図を用いることにより合金の硬化要因について推測することができた。

実験で作製した合金の中で、最高硬度である468HVというのは、鉄鋼材料と同じくらいの硬さである。銅合金が粘り等の他の性質を無視しても鉄鋼材料の硬度に匹敵することは驚きである。これからの研究では純粋に硬度だけをどこまであげることが出来るのかを研究したい。また、エッチングなどの表面処理をして、さらに細かく合金の組織観察をしていきたい。

5 謝辞

本研究は、平成23年度第25回山崎自然科学教育振興会研究助成事業に採択され実施しています。

本研究における蛍光X線分析及びビッカース硬度測定、研磨面観察は、静岡県浜松工業技術支援センターのご協力・ご助言のもと実施しています。

この場を借りてお礼を申し上げます。

6. 参考文献

- ① 図解 合金状態図読本 横山亨 昭和 49 年 (オーム社)
- ② 二元合金状態図集 (第二版) 長崎誠三、平林眞 編著 2006 年 (アグネ技術センター)
- ③ 図解入門 よくわかる 最新金属の基本と仕組み 田中和明 2008 年 (秀和システム)
- ④ 金属の話 井口洋夫 昭和 57 年 (培風館)
- ⑤ 図解入門 よくわかる 最新銅の基本と仕組み
- ⑥ JIS ハンドブック 3 非鉄 2012 (日本規格協会)