

# 1. 状態図の作成

下の図のように、与えられた温度と組成に対していちばん安定な状態(相)を示した図を状態図あるいは相図 (phase diagram) という。この状態図を見れば、例えば 1) スズの中に亜鉛が 10% 混ざった合金は摂氏 300 度では液体であることが一目でわかる。また、2) この溶体を冷却していったときに 210 度付近でスズの固溶体が晶出を始めると言うこともわかる。更に冷却を進めると、3) スズを主成分とする固溶体 ( $\beta$  相) が成長し、4) その結果液相中の亜鉛濃度が上昇すること、5) 198.5 度で共晶反応が始まり、液相からスズを主成分とする固溶体と亜鉛を主成分とする固溶体が生成されること、6) 共晶反応が始まる直前の時点で初晶の  $\beta$  相と液相の量比は、槌子の法則からおよそ 1 対 2 になることなども読み取ることがもできる。以上のような凝固の過程を辿って試料ができることが分れば、7) 試料は初晶の回りを共晶組織が取り巻くような組織を持つであろうことも予想できる。

このように状態図を見ると様々なことが分るので、必要とされる強度を材料に付加するために熱処理条件を決める時など、状態図は先ず最初に参照されるべき大切な道具である。本実験では Sn-Zn 二元系を対象に熱分析により状態図の作成を行ない、また組織と状態図の関係を習得することを目的とする。

この実験は、大きな装置や習熟を要する実験操作のない簡単な実験ではあるが、熱分析に先立ち温度測定に用いる熱電対の較正をしたり、熱分析を行なった試料を凝固後に研磨して組織観察をしたりと、相互に関連を持った実験操作を組み合わせることになる。それらの間の関連を良く頭に入れてから実験に取り掛かって欲しい。

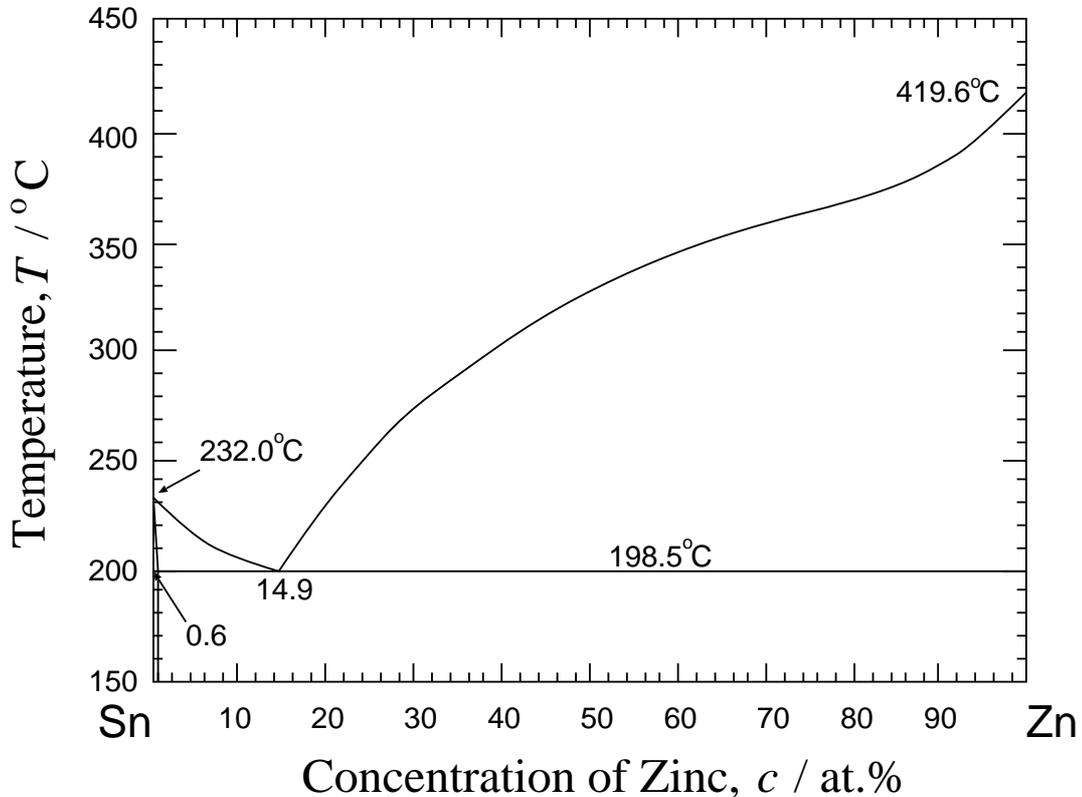


図 1: Sn-Zn 系の状態図 [1]。

# I. 純物質の熱分析と測温系の補正

## 1 目的

数百度から千数百度の高温下での温度測定は、金属材料の熱処理の温度制御など材料工学のあらゆる場面で必要となる重要な基本的技術である。熱電対を用いた温度測定はこうした高温を含む広い温度範囲で利用されている。本実験の第一部では、クロメル-アルメル熱電対を用いてスズ(Sn)及び亜鉛(Zn)の融解・凝固時の加熱・冷却曲線を作成し、熱電対の較正を行なうと共に熱分析の原理を学ぶ。

## 2 理論

### 2.1 熱分析の基礎

まず純金属を加熱溶解し、次にそれを冷却しながら温度の時間変化を測定することを考えてみよう。結果をグラフに描くと、図2のようになるであろう。則ち、始めはほぼ一定の速度で温度が低下するが、試料の温度が融点  $T_{\text{melt}}$  に達すると凝固が始まり、凝固潜熱(融点における液相と固相のエネルギー差)の発生のために冷却が一旦停止する。液相と固相が共存して凝固反応が続いている間は一定の温度を保ち、試料全体が固体になってから冷却が再開される。加熱の時は逆に、試料が融解している間昇温の停滞が見られる曲線が得られるであろう。結局、昇温・降温いずれの場合も融点で温度変化が一時停止する。実際の実験では、過熱や過冷却が見られたり、試料が完全な熱平衡の状態にないことによる温度の変動が観察されることもあるが、これらの影響をデータ分析の際に注意深く取り除くなら、温度の時間変化を記録することで相転移温度を決定することができる。このように金属や合金の凝固・融解などの相転移に伴う熱の放出・吸収を測定して転移温度を見いだす操作を「熱分析」という。

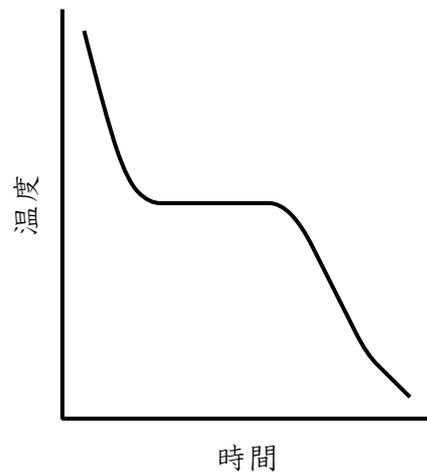


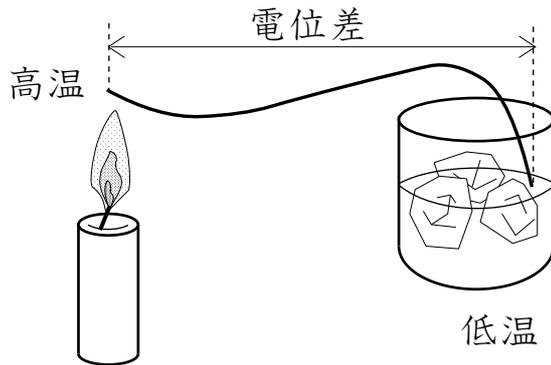
図2: 典型的な冷却曲線の形状。実際の測定結果に基づかず、概念を示す図なので目盛も単位も記入されていない。

問：純金属では潜熱の発生により、凝固反応中は試料の温度は一定の値に保たれる。周囲に逃げて行く熱量と発生する潜熱が釣り合っているために温度が変化しないのである。散逸する熱量と丁度同じだけの潜熱が発生する理由を Gibbs の相律を用いて説明せよ。

### 2.2 熱電対の原理

図3(A)のように金属線(純金属でなく合金でも良い)の片側を加熱すると、伝導電子の運動量分布が線の両端で異なるようになるので化学ポテンシャルに違いを生じ、その結果として線の左端と

(A)



(B)

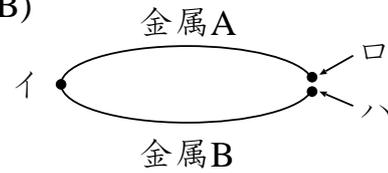


図 3: Seebeck 効果 (A) と熱電対 (B) の概念図。

右端の間に電位差 (熱起電力) が発生する。このような温度差による電位差の発生は Seebeck 効果として知られている。Seebeck 効果により発生する電位差は、概ね金属線両端の温度差に比例しており、線がどのような材質で出来ているかには依るが、線の太さや曲率などの形状には依存しない。また両端の温度が決まっていれば、線の間でどんな温度分布をしても、両端間の電位差は変わらない。Seebeck 効果のこうした性質を利用すれば、熱起電力を測定することで温度を測ることができそうに思える。しかし、この電位差を正確に測定することは難しい。単純に金属線の両端に導線を繋いで電圧を測れば良いように思われるが、普通電圧計は室温の環境下に置くので、高温側の接点と電圧計の端子の間に導線自身による熱起電力が発生してしまう。そのため電圧計が示すのは金属線単独の熱起電力ではなく、金属線の電位差から導線の熱起電力を引いた値になる。

さて、Seebeck 効果の大きさは金属の種類によって異なる。そこで、図 3(B) のように、2 種類の異なる金属線をつないでループにして、接点イを高温、接点ロ、ハを室温に保つと、A-B ループ間に  $E_A(\text{イ}-\text{ロ}) - E_B(\text{イ}-\text{ハ})$  の電位差を生じる。電圧計も導線も室温の環境に置かれているので、このループの熱起電力なら正確に測定することができる。特に、1K あたりの熱起電力が大きくなる金属の組み合わせを用いれば、熱起電力を測定することによって高温側と室温の温度差が分り、温度測定を行なうことができる。このような金属の組み合わせを熱電対 (thermocouple) という。熱電対の接点はほんの小さな合金の玉であり、その熱容量は小さいので、熱電対は温度変化への応答性に優れている。また温度を電圧として測定するので、自動的に温度を記録する際にも便利である。一方、熱電対の素線 (図 3(B) の金属 A と B の線) を通じての熱伝導を避けることができないので、周囲の温度の影響に注意しなければいけないという欠点を持つ。

熱電対として汎用される金属の組み合わせには表 1 のようなものがある。それぞれの熱電対で使用温度範囲が違っており、また起電力も違う。R (白金-白金ロジウム) 熱電対は CO ガス雰囲気

表 1: 実験でよく用いられる代表的な熱電対。

名称	略号	+ 側の材料	- 側の材料
白金 - 白金ロジウム	R	Pt-13%Rh 合金	Pt
クロメル - アルメル	K	Ni, Cr を主とした合金	Ni を主とした合金
銅 - コンスタタン	T	Cu	Cu, Ni を主とした合金

表 2: 起電力—温度換算表 (理科年表 [2] より引用)。温度の単位は℃、熱起電力の単位は mV である。

温度	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0.000	0.397	0.798	1.203	1.611	2.022	2.436	2.850	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	10.560	10.969	11.381	11.793
300	12.207	12.623	13.039	13.454	13.874	14.292	14.712	15.132	15.552	15.974
400	16.395	16.818	17.241	17.664	18.088	18.513	18.938	19.363	19.788	20.214

は使えないとか、K (クロメル—アルメル) 熱電対は熱起電力の直線性が良いなど、それぞれ特性があるので選定には注意を要する。

今回用いるクロメル—アルメル熱電対の熱起電力と温度の関係は表2のようにになっている。この関係はあくまでも標準的な値であり、実際に用いる測定系では熱電対の酸化やクロメルとアルメルの相互拡散などさまざまな要因により、この値からは微妙にずれている。そのため精密な温度測定を行うためには、ときどき測温系の補正を行う必要がある。ここでは、正しい温度がわかっている水の融点と沸点及びスズと亜鉛の融点でのクロメル—アルメル熱電対の熱起電力を測定し、この補正を行なう。また本実験では表2とは違い低温側の温度は0℃ではなく室温としている。室温は時刻と共に少しずつ変化するので、試料の温度を正確に測りたければ常に室温も記録しておかなければならない。本実験では熱電対を2組用意して、一方は常に温度が一定と期待される氷水の温度を測定することにより、室温の変化を記録しながら純金属や合金の融点を測定する。<sup>1</sup>

問：水の融点と沸点及びスズと亜鉛の融点は何度か？

### 3 実験手順

以下の手順で水の融点と沸点およびスズと亜鉛の融点における熱起電力を測定する。

1. 基準接点に用いる真空断熱容器に氷水をいれ、図4のように熱電対や電気炉などを配線する。  
**スタッフの確認を受けるまでプラグをコンセントに入れない**こと。配線を間違えたままで電源を投入すると大変危険である。  
電圧計の**マイナス側に繋ぐアルメルは強磁性で磁石につく**が、クロメルはつかないので区別することができる。スイッチボックスはロータリースイッチを回すことで、側面の出力端子と接続される上面の端子が変えられるように内部で配線されている。スイッチがどの位置にある時に、どの入力端子が出力側と繋がるかをテスターなどで確認すること(デジタルマルチメータは電圧計だけでなく、テスターとしても使える)。入力端子ターミナルの両端のネジは、他の端子と同じ形状ではあるが、端子を筐体に固定するためにものなので導線は接続しない。なお、今回の実験では青い被覆が施されている線は使用しない。
2. 温度測定用の熱電対をガラスの保護管に入れて氷水に浸す。熱電対を保護するために保護管は必要だが、**熱電対の先端が保護管の奥まで入っていないと正しい温度が測れない**ので注意する

<sup>1</sup>氷が溶けてしまうと正確な温度が測れなくなるので、実際の研究では自動的に室温を測定して冷接点の補正をしてくれる電圧計を使うことが多い。

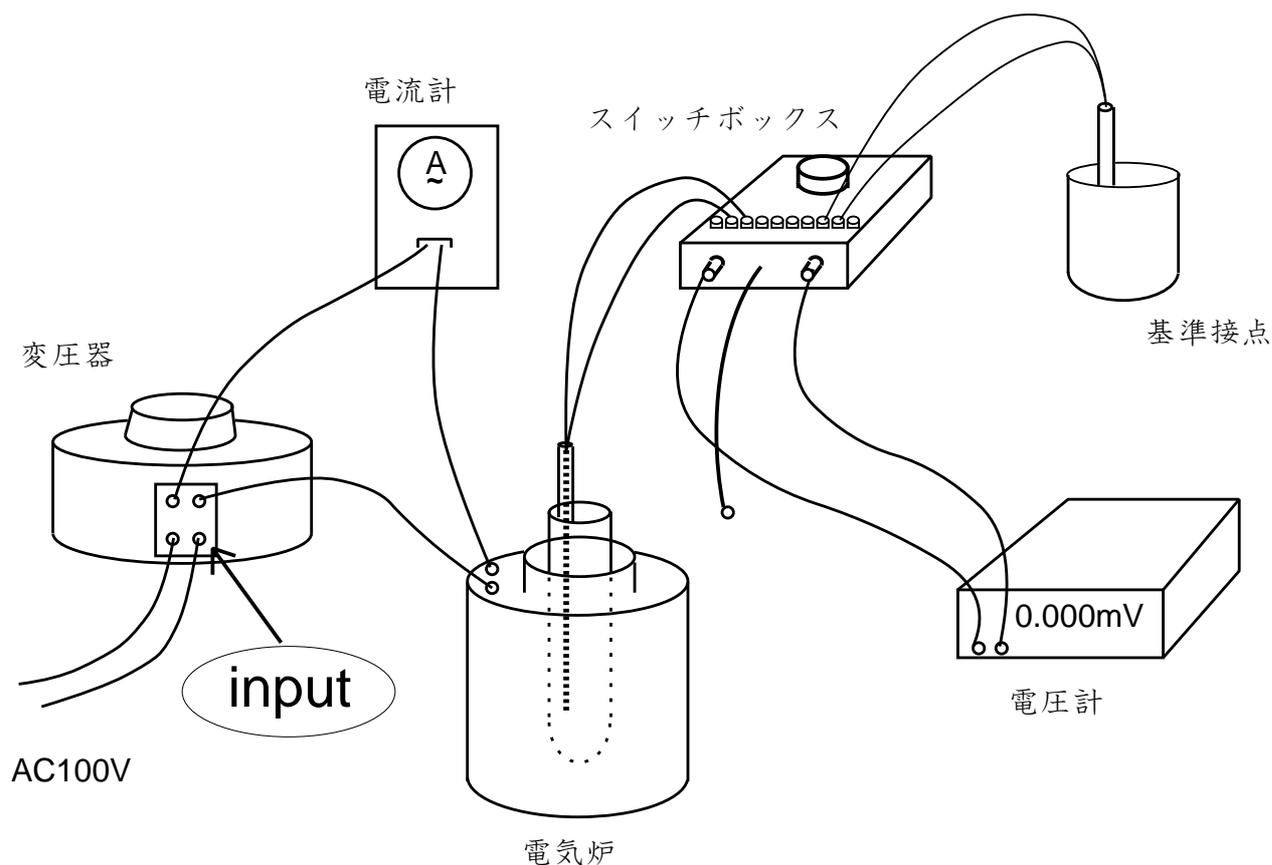


図 4: 実験装置の配線図。コンセントからの入力線は“input”と書いてある方の端子につなぐ。用いる変圧器の機種によってつなぐ場所が異なるので注意。

こと。熱起電力が安定したら、基準接点側、測定対象側それぞれの熱電対の起電力を記録する。同じ氷水の温度を測っていても、基準接点側と測定対象側では起電力が異なる場合がある。

問：保護管を使わないとどうなるか？

3. ガラス管<sup>2</sup>に水をいれ、電気炉にセットする。沸騰が始まった時に水が溢れないように量を加減すること。また突沸<sup>やけど</sup>が起きると火傷の危険があるので、沸騰石を入れておくと良い。変圧器(スライダック)を調節して炉を加熱する。このとき5アンペア以上の電流を流さないこと。
4. 温度が約80度を越えたら一定の時間間隔で熱起電力の変化を記録する。目安となる電圧をあらかじめ換算表で確認しておくこと。<sup>3</sup> 測定間隔は温度上昇の様子を見て適切な時間幅を選ぶ。また、室温の変化をモニターするために、数回に一度はロータリースイッチを切り替えて基準接点の熱起電力を測定する。温度上昇が停滞したら、水が沸騰したことを目視で確認した上で記録を終了する。

<sup>2</sup>金属溶解に使う<sup>るつぼ</sup>坩堝をタンマン管(Tammann tube)という。色々な素材・寸法の物があるが、その選定にあたっては溶解温度に耐えられることや、溶解する金属と反応しないことなどを考慮する必要がある。

<sup>3</sup>本実験で使用するK熱電対は熱起電力の直線性が比較的良好なので、表2の温度を室温だけずらせば目安として用いるには十分である。例えば室温が20°Cなら、表2の温度を20度だけずらして、測定用熱電対の起電力が2.436mV(60°Cの起電力)の時に試料の温度は約80°であるとみなす。

- アルミナのタンマン管にスズのかたまりをいれ電気炉にセットする。4と同様に融点の近くまで温度が上昇したら熱起電力の記録を開始する。温度変化の記録は**試料が完全に融解したことを確認するまで**続ける。試料の状態は、保護管を用いて触れてみることで確認できる。方眼紙に測定した数値をプロットしながら実験を行うことが望ましい。
- タンマン管を炉から取り出し、断熱材の中で冷やす。試料の温度が凝固点近くまで冷えたら温度変化の記録を再開する。温度の変化が停滞している領域を過ぎて、**凝固の完了を確認したら**記録を終了する。<sup>4</sup> (凝固が終ってから温度測定を始めたり、凝固途中で測定を終了する失敗を時折見る。何を測定するのか良く理解して実験を始めること。)
- タンマン管を取り換えて亜鉛について同様の実験を繰り返す。ただし純亜鉛の測定の時だけはアルミナの保護管を用いる。
- 引き続き合金の熱分析も行なうので、較正を行なった熱電対がどれだか分らないように、組み上げた装置は実験終了まで片付けないでよい。帰る時にはプラグを電源コンセントから引き抜き、基準接点の氷水を捨てる。

熱起電力の変化の測定と記録はグループ内で手分けをして行なうにしても、基準接点の熱起電力の確認を時々織り交ぜながら試料の温度測定を行なうのは中々面倒なことである。後で述べるように、室温の補正は高温側熱電対の起電力と基準接点側の熱起電力の差を取ることによって行なわれる。直列回路を組むことで電位差の和が得られることに留意すると、回路の結線を工夫することでこの和を求めることができる。金属や合金の熱分析では長時間測定を行なうことになるので、こうした工夫をした測定法を用いると良い。

## 4 結果の解析

本実験では熱電対の実際の配線は図5(A)の様式図で示されるようになっていて、表2は電圧を測る位置を $0^{\circ}\text{C}$ に置いた時の起電力の値を示している。そのままでは温度の換算はできない。電圧計を置く場所の温度が $0^{\circ}\text{C}$ ではない時にどんな熱起電力が得られるかを考えるために、まず模式図5(B)のような配線を考える。話を具体的にするために、室温は $20^{\circ}\text{C}$ 、高温部の温度は $100^{\circ}\text{C}$ としておこう。高温部分に置いた電圧計1の表示は、点イと、ト-ロ間に温度差がないので $0\text{mV}$ である。氷水中に置いた電圧計3の表示は表2を参照すると $4.095\text{mV}$ となる。では室温に置かれた電

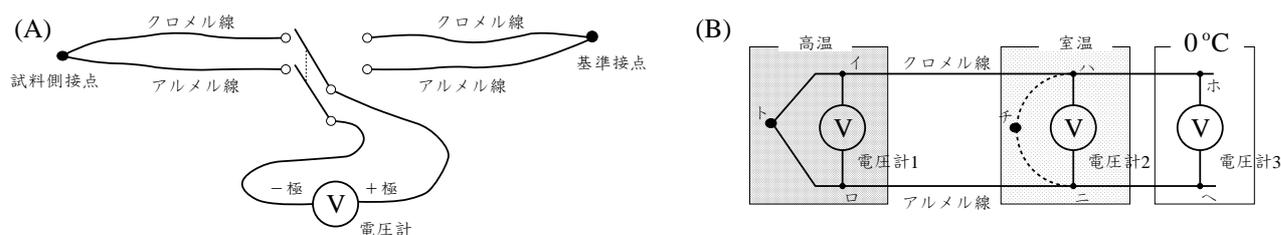


図 5: 熱起電力を予想するための思考実験。

<sup>4</sup>温度変化だけを見て凝固が完了したと早急点してはいけない。凝固の確認は熱電対の保護管に触ってみるなど、温度変化の観察とは独立な方法で行なうこと。

圧計 2 はどんな値を示すだろう。熱電対を高温部分まで延さずに室温の領域で短絡して図中に破線で示した回路を組むならば、点ハ-チ、チ-ニ間の電位差は 0mV になる。点ホ-チ、チ-ヘ間の電位差は標準起電力表より 0.798mV となる。つまり、ハ-ホ間の電位差はニ-ヘ間の電位差よりも 0.798mV

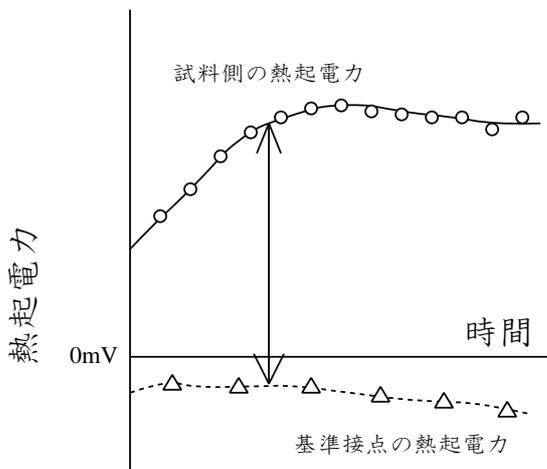


図 6: 室温の補正方法。

起電力から 0°C の基準接点の熱起電力を引けば、表 2 の標準起電力と比べるべき値が得られる。以下の議論では図 6 に示すように、基準接点の熱起電力を滑かに結んで得られる曲線を基準に試料の熱起電力を測って解析に用いることにする。(あるいは前節の最後に述べたように、電気回路を工夫するのがお勧めである。)

水の沸点及びスズと亜鉛の融点近傍での熱起電力の時間変化を、横軸を時間、縦軸を熱起電力に取ってグラフにする。熱起電力が一定のまま止まっているときの電圧が、沸点および融点に対応する熱起電力である。スズと亜鉛については加熱時と冷却時で二つの停滞が見られることになるが、二つの値が食い違う時にはどちらが良い測定値になるか判断する必要がある。既に述べたように、標準熱起電力表(表 2)を用いて換算した温度は正確なものではないが、仮の相転移温度として熱起電力を温度に換算しておく。実験に用いた測温系で得られた仮の転移温度(水の融点・沸点およびスズと亜鉛の融点)を縦軸に、文献より得られた‘正確な’温度を横軸にして図 7 の様なグラフを描く。四つの点を結んで得られた線が今回の実験で用いた測温系の較正曲線である。較正曲線は直線であるとして最小自乗法(付録 A)で補正式を求める。較正曲線が得られれば、標準的な換算表を用いて求めた仮の温度測定値をより正確な値に直すことができる。

大きい。この差は熱電対が高温部まで延長された時も同じなので、接点が 100°C に保たれた熱電対の起電力を室温に置かれた電圧計で測ると、表示される電位差は  $4.095 - 0.798 = 3.297\text{mV}$  となる。この電位差が図 5(A) でスイッチを試料側につないだ時に電圧計が示す電圧値である。一方スイッチを基準接点側にした時には、図 5(B) で点トを 0°C にしているのと同じなので、上の引き算の式で 4.095 のところを 0 にすればよい。電圧計の示す値は  $0 - 0.798 = -0.798\text{mV}$  になる。結局、今回のように電圧計を室温下に設置し氷水の氷点を参照温度として熱電対で温度測定をする時には、測定したい試料の温度での熱

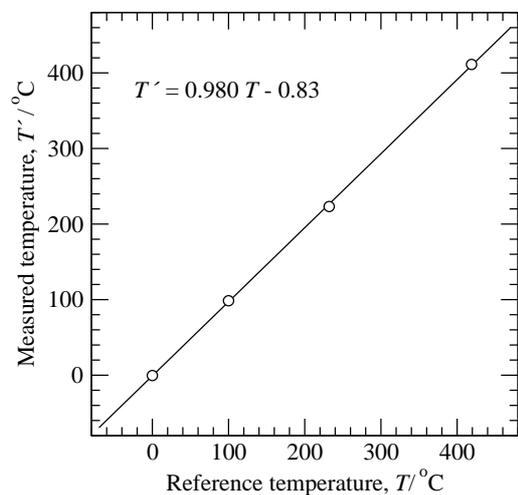


図 7: 熱電対の較正曲線。回帰直線の式を書き直すと  $T = 1.020 \times (T' + 0.83)$  となるので、測定された熱起電力から、より信頼性の高い温度の測定値を得ることができる。

## II. 熱分析による Sn-Zn 系合金状態図の作成

### 1 目的

この実験の第二部では、第一部で較正を行なった熱電対を使用して、Sn-Zn 系合金の熱分析を行ない状態図を作る。合金は組成によって転移温度が異なるので、いくつかの組成の合金を用意しておいて熱分析すると、状態図を描くことができる [3]。熱分析の際には純金属と合金の相違に留意する必要がある。

### 2 実験操作

#### 2.1 合金の熱分析

使用する合金の組成は表 3 の通りである。まずそれぞれの目標組成になるようにスズと亜鉛を秤量する。表 3 に示したのは原子分率である点に注意すること。なお、スズ及び亜鉛の原子量はそれぞれ 118.710 及び 65.409 である。試料の質量が大き過ぎると冷却に時間がかかるし、小さ過ぎると熱電対を伝わっての熱伝導などの影響で正確な転移温度が分らない。各試料の質量が概ね 25 g になるようにする。溶解原料は粒状なので、ちょうど計画した通りの質量を測り取ることができないかも知れない。例えばスズを 23.558 g、亜鉛を 1.442 g 取ろうとしている時に、亜鉛の質量が 1.523 g になってしまった場合、大き目の粒を小さいものと交換して 79 mg 減らそうとするのではなく、測り取るスズの量を  $23.55 \times 1.523 / 1.442 = 24.881$  g にすれば組成は変らない。25 g は目安なので強くこだわる必要はない。このように計画の変更を柔軟に行なう場合は、質量の小さい亜鉛から先に秤量すると組成の誤差が少なくて済む。

表 3: 使用する合金の組成。

No.	1	2	3	4
Zn (at.%)	10	15	25	50
Sn (at.%)	90	85	75	50

それぞれの合金に対して「測温系の補正」と同様の手順で熱分析を行なう。合金の熱分析では、加熱時と冷却時の両方で温度変化を記録する必要はない。測温系の補正をした際の熱分析の結果を検討して、より良く転移温度が求められるのは加熱時か冷却時かを判断せよ。また試料の溶解にガラスのタンマン管を用いる点も異なる。本実験後半でタンマン管を割って試料を取り出すので安いタンマン管を用いるのである。試料毎に保護管を交換して、試料が汚染されないようにすること。

問：実際に測定をしてみると試料を最初に溶かす時の加熱曲線は、冷却曲線とは全く異なる転移温度を示す。何故か。

熱分析の手順は純金属の場合と同じだが、得られる加熱・冷却曲線はその組成において共晶反応(不変系反応)を起こすかどうかに応じて異なる。すなわちその合金が共晶を含む合金ならば図 8(A)、二相合金ならば図 8(B) と似た冷却曲線になるはずである。純金属のように凝固時に温度変化が停滞するのは共晶反応が起きている間だけである。液相中に初晶が現われるタイプの凝固反応では、温度変化は速度が落ちるだけで、停滞することはない。<sup>5</sup> その結果冷却曲線には停滞ではなく屈曲が見

<sup>5</sup>熱の出入りを調節することもできるし、あるいは単なる偶然によって温度変化が止まっているように見えることが絶対ないとは言えない。しかし、状態図の示すところによれば、液相・固相間の相比の変動は温度変化を伴ない、凝固が進んでいる時は温度が下るはずである。

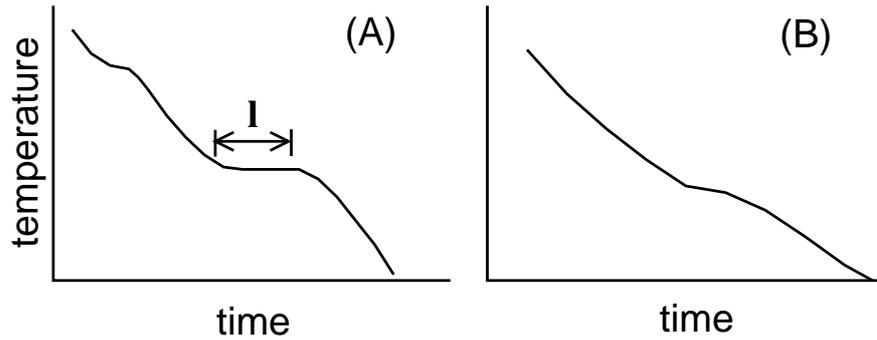


図 8: 典型的な冷却曲線。図 2 と同様に実際の実験結果ではなく概念を示す図なので、単位や数字は記入されていない。

られる。

図 8(A) のタイプの冷却曲線の場合、1 グラムあたりに換算した停滞時間  $l$  の長さは析出共晶の量におおよそ比例するであろう。実験結果の解析の際にこの停滞時間が必要になるので、停滞時間を 1 グラムあたりに換算できるように**試料の重量を記録しておくこと**。

問：冷却曲線上で停滞 ( $T_E$ ) および屈曲 ( $T_L$ ) の現われる温度はそれぞれ状態図のどの温度に対応するか？ またこのような違いがあるのはなぜか？ 再び Gibbs の相律を用いて説明せよ。

## 2.2 組織観察用の試料の準備

熱分析に用いた試料は本実験の後半で組織観察を行う。組織が観察しやすいように温度測定用の保護管を試料から抜いて再溶解する必要がある。また、冷却速度が速いと組織が微細になり光学顕微鏡での観察が難しくなるので、試料は炉の中でゆっくり冷す。上の実験終了後炉を再加熱し、試料が完全に溶けたら保護管を抜き、炉の通電をやめそのまま放置する。凝固が完全に終了するまで試料を炉から取り出さないこと。このプロセスには 7~8 時間を要する。

## 3 まとめ

前項で得た 4 つの合金についての実験データから表 4 を作る。ここで  $T_L$  は冷却曲線が折れ曲がっている点であり、 $T_E$  は冷却に停滞があった場合その温度である。また  $l$  は単位質量当りの冷却の停滞時間である。熱起電力と温度の換算には第一部の「測温系の補正」で求めた較正曲線を用いる。スズと垂鉛の単体の融点はそれぞれ摂氏 232.0 度と 419.6 度で既知とする。

表 4: 合金の熱分析結果のまとめの表。

	Sn	1	2	3	4	Zn
$x(\text{at.}\% \text{Zn})$	0	10	15	25	50	100
$T_L$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	232.0	—				419.6
$T_E$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	—					—
$l(\text{min/g})$	—					—

既知の純物質の融点と表 4 の温度  $T_L$  を結ぶことで液相線を描くことができる。共晶温度は共晶組成の合金の冷却曲線から求めることもできるし、表 4 の温度  $T_E$  から求めることもできる。これらの値が互いに矛盾する場合はその理由を考察してみる。

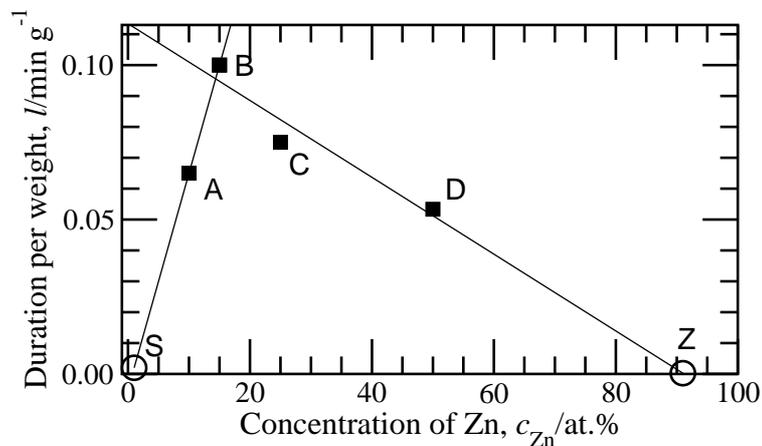


図 9: 共晶反応に要する時間の組成依存。反応時間が 0 になる組成として固溶限を求めることができる。

Zn(Sn) と Sn(Zn) の一次固溶体の共晶温度における最大固溶量  $S$  および  $Z$  は 1g あたりに換算した停滞時間  $l$  を用いて求めることができる (図 9 参照)。点 A、B を通る直線と  $l=0$  の基線の交点から  $S$  が、点 B、C、D を通る直線と  $l=0$  の基線の交点から  $Z$  が求められる。過共晶組成の領域では 3 点を通る直線を引くことになるので、最小二乗法を使うことになる。実験データを総合して、 $S$  および  $Z$  を求めよ。

問：上の方法で最大固溶量が求められるのはなぜか？

### III. 合金の組織観察と状態図の対比

#### 1 目的

この実験の第三部では、これまでの手順で状態図を作成した試料の組織を観察する。合金の組織を(光学)顕微鏡により観察しその方法を体得すると共に、組織と状態図を対比してその間の密接な関係を理解すること。テキストでは記述の都合上三つのパートを別々に書いたが、実際の実験では合金の熱分析をしながら組織観察用の試料を準備するので、手順を良く考えて実験に臨むように。

#### 2 実験方法

実験3(鋼の加工熱処理)と手順はほぼ同じであるが、観察する試料が異なるので注意する必要がある。一番大きい違いは試料が柔らかいことで、研磨の際に力をかけすぎると綺麗な組織が見えない。

1. タンマン管をハンマーで叩き割って熱分析に用いた試料を取り出す。ガラスの破片で怪我をせぬよう、新聞紙に包んで割る。破片はステンレス製のクズ入れに捨てる。
2. 試料の表面近くを避け中心付近を観察できるように、万力で試料を固定して金ノコで試料を両断する。試料は柔らかいので、金ノコがブレないように気を付ければ難なく切断できる。
3. 研磨の時に研磨紙に傷を付けないように試料の研磨しようと思う面の角をヤスリ(あるいは80番などの粗い研磨紙)で落とす。
4. 検鏡面の粗研磨を行なう。試料が柔らかいので回転研磨台は用いずに手で研磨する。研磨紙(エメリー紙)をガラス板の上に置き流水下で行なう。研磨するときには一様な弱い力をかけ、研磨中手首を曲げないこと。研磨紙は粗(番号の小さいもの)から次第に細かい研磨紙に移る。一番始めは320番エメリー紙で一方向のみ試料を往復運動させて磨き、試料を切り出すときに付いた鋸の傷を取る。320番で研磨するときには上下方向のみの往復運動で、鋸刀の傷は次第に見えなくなる。完全に見えなくなったら、次は400番に移る。今度は試料を90度回転させて往復運動をする。320番エメリーの傷は次第に消えて、400番エメリーの傷だけになる。このようにして320, 400, 600, 800, 1000, 1500番と順次細かいエメリーに移り、1500番で終わる。
5. 仕上研磨(バフ研磨)を行なう。研磨布(バフ)上で研磨剤を用いて研磨をする。研磨剤は水に懸濁した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(粒径約 $0.3\mu\text{m}$ )を使う。ここでも一層過度な力は不要。研磨剤をバフ布の上に散布して研磨する。バフ研磨が終了したら試料を静かに水洗いする。
6. 検鏡面を腐食する。きれいに研磨した試料面はピカピカに光っており顕微鏡では組織がよく見えない。それで研磨面を腐食すると、その金属の組織に対応した検鏡面となる。腐食液はニイタル液を用いる。<sup>6</sup>腐食時間は数秒から十数秒で検鏡面が肉眼で見えて極めて薄く曇る程度でよい。腐食が終わったら直ちに水洗いして腐食の進行を止める。次いで蒸留水で洗い乾燥する。速く乾燥するためにドライヤーをつかったりアルコール乾燥を施しても良い。

<sup>6</sup>ニイタル液：エチルアルコール(96%)と硝酸(4%)の混合液。

7. 平圧機 (試料検鏡面が顕微鏡光軸と垂直になるようにする道具) を用いて試料をプレパラートにセットする。過度な力で試料を押しさないこと。
8. 検鏡面を光学顕微鏡で観察する。装置の利用法はスタッフ (TA) に尋ねること。以下の点に注意して扱うこと。
  - (a) 濡れた手で触らぬこと。顕微鏡用の試料作りは手が濡れる。その手ですぐに顕微鏡に触らぬこと。
  - (b) 焦点合わせは対物レンズを試料面に接近させておき、その位置からゆっくり対物レンズを遠ざけながらピントの合う位置を求める。
  - (c) 低倍率対物レンズからピント合わせをして順次高倍率に移る。やたらに拡大すればよいのではなく適切な倍率がある。
  - (d) 光源ランプを明るくし過ぎぬこと。少し暗い方がコントラストがついて、組織が観察しやすくなることがある。
9. 検鏡組織をデジタルカメラで撮影して、ファイルに保存する。<sup>7</sup> その合金の組成はわかっているから、状態図と対比してみる。

問：それぞれの試料に対してどんな組織が観察されるか。状態図を見て考えよ。

### 3 解析

観察した組織はデジタルカメラを用いて撮影され、画像は電子ファイルとして保存される。電子ファイルには様々なフォーマットがあるが、コンピュータ上に保存された画像はどれも、与えられた画像を細かい升目状に区切って、それぞれの升目の明さを数値に変換した輝度情報の集まりとして表現される。図 10 に、北海道大学のウェブサイトのトップページにあるロゴとその拡大図を示す。ロゴは滑らかな線で表現された意匠であるが、その一部分を拡大してみると、濃淡の異なる四角形が集って曲線のように装っていることがわかる。この四角形をピクセルと呼ぶ。

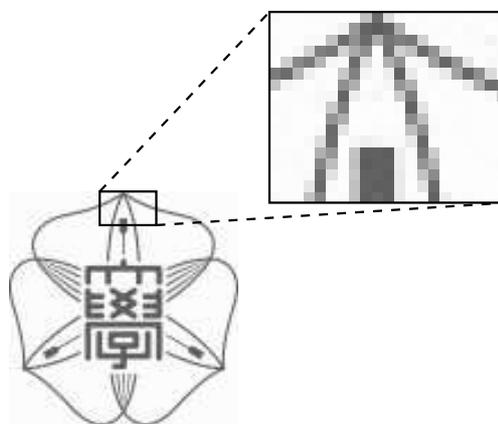


図 10: 北海道大学のロゴマークと一部の拡大図。

画像ファイルをこうした輝度情報に変換して、表計算ソフトで読込めるようにするソフトウェアを準備した。画像だったものを数値データに変換してしまえば、表計算ソフトを用いて様々な解析をすることができる。輝度のデータ情報を表計算ソフトに読み込んだ様子を図 11 に示す。提供する変換ソフトは、元の画像のピクセルの配置に合わせて輝度を 2 次元に配置するので、適当な基準を決めて輝度がその基準値より小さいセルを暗い色で塗ると、原図の雰囲気再現できる。

<sup>7</sup> 組織写真を電子データとして一度コンピュータに取り込むと、プリンタやプロジェクタで出力する時に大きさが変わってしまうため、「50 倍での観察結果」といった呼び方は意味をなさなくなる。結果を他人に示す際には大きさが判るようにスケールを入れるべきである。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
1	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.76	0.43	0.87	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98
2	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	0.98	0.95	0.60	0.39	0.36	0.40	0.69	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99
3	0.98	0.99	0.99	0.98	0.98	0.76	0.42	0.57	0.42	0.68	0.46	0.50	0.48	0.82	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.96	0.99	0.99
4	0.99	0.99	0.97	0.83	0.50	0.47	0.82	0.67	0.56	0.99	0.44	0.81	0.76	0.42	0.58	0.89	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98
5	0.99	0.81	0.54	0.47	0.71	0.97	0.98	0.42	0.87	0.98	0.69	0.58	0.98	0.97	0.63	0.40	0.59	0.90	0.99	0.97	0.99	0.99
6	0.48	0.43	0.71	0.95	0.98	0.99	0.79	0.51	0.97	0.98	0.94	0.39	0.92	0.99	0.98	0.92	0.64	0.41	0.56	0.85	0.98	0.98
7	0.77	0.96	0.98	0.99	0.98	0.99	0.56	0.69	0.99	0.98	0.97	0.58	0.69	0.98	0.99	0.99	0.99	0.93	0.68	0.44	0.46	0.98
8	0.99	0.99	0.99	0.99	0.97	0.97	0.40	0.93	0.98	0.97	0.99	0.80	0.49	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	0.97	0.81	0.98
9	0.98	0.99	0.99	0.99	0.97	0.79	0.50	1.00	0.99	1.00	0.99	0.98	0.39	0.90	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
10	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.59	0.69	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.55	0.76	0.98	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
11	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	0.42	0.90	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.75	0.56	0.98	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
12	0.99	0.99	0.99	0.98	0.87	0.43	0.99	0.97	0.94	0.96	0.98	0.98	0.92	0.41	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
13	0.99	0.99	0.99	0.99	0.69	0.59	0.99	0.77	0.38	0.39	0.37	0.93	0.98	0.47	0.80	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
14	0.98	0.99	0.98	0.99	0.53	0.75	0.99	0.75	0.36	0.38	0.38	0.93	0.98	0.50	0.70	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99

図 11: 図 10 の一部の拡大図を輝度に変換したデータを表計算ソフトに読み込んだ様子。

解析の一例として、ロゴ全体の輝度の度数分布を表わすヒストグラムを図 12 に示す。圧倒的多数のピクセルは 0.95 より明るい輝度を持ち、これはロゴ背景の白色部分に対応する。輝度 0.4 付近には二番目のピークが見られ、これはロゴの線や文字の部分を示している。これら二つのピークの間

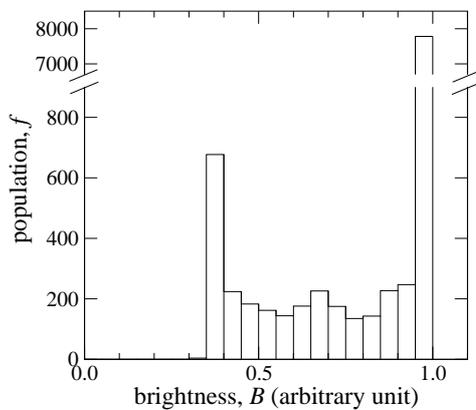


図 12: 図 10 のロゴ全体図の輝度の分布。

の階級にもそれぞれ 200 程度のピクセルが属している。これはピクセルの一部が曲線にのっているものが相当数存在することを示唆している。こうしたピクセルの重みを 1/2 と考えて、二つのピークの丁度真ん中の輝度 0.7 を分水嶺に取ったものが図 11 である。輝度が 0.7 より小さいピクセルの数を表計算ソフトに数えさせることで、原図の色が付いた部分の面積比を求めることができる。この例では全ピクセル数が約 1 万なのに対して、0.7 より暗いピクセルは 1800 ほどなので、模様部分の面積割合は約 18% となる。

同様な解析を実験で得た組織写真に施すならば、写真上の指定した領域の明い部分と暗い部分の面積比をコンピュータを用いて求めることができる。<sup>8</sup> 自分達で描いた状態図から梃子の法則 (lever rule) を用いて得られる相比と写真の解析結果を比べて見よ。その際に、組織写真上の面積比は各相の体積比に比例するのに対して、状態図上の相比は物質の比 (モル分率) に比例していることを考慮しなければいけない。即ち、各相の平均分子量と密度とを用いて状態図から得られる比を面積の比に変換することが必要である。<sup>9</sup>

<sup>8</sup> 具体的なコンピュータの操作手順は、ソフトウェアのバージョンに応じて異なるので、テキストに記述することに馴染まない。適宜プリントを配布するのでそれを参考にせよ。

<sup>9</sup> 固溶体の密度を推定する際には、多くの場合 Vegard 則 (合金の格子定数と組成の間には比例関係が存在するという経験則) を、用いることができる。ただしここでは、Sn 中の Zn も Zn 中の Sn もどちらも固溶限は 1% 未満と小さいので、純物質の密度を用いて良い。

## IV. 実験スケジュール案とレポートの書き方

### 1 実験の進め方

冒頭に書いたように、この実験種目は扱いに熟練を要する作業や、複雑な装置を用いることは必要ないので、自分たちの都合に合わせて自由な進め方をしてよい。しかしながら何も参酌すべき基準がなくては困る人も居るかもしれないので、スケジュール案を一つ示しておく。

#### 1日目 熱電対の較正

水の融点および沸点、スズと亜鉛の融点を基準点として実験で用いる熱電対を較正する。  
純スズと純亜鉛の昇温曲線、冷却曲線を測定。

#### 2日目 1日目のデータの解析と小レポート作成

得られた昇温・降温曲線から、水の沸点とスズ、亜鉛の融点を決定する。  
最小二乗法により較正曲線を作る。

#### 3日目 試料の秤量、合金1、2の熱分析と炉冷

熱分析は一組成ずつ行なう必要があるが、炉冷は2本同時に可能(3本は無理)。

#### 4日目 合金1、2の組織観察、合金3、4の熱分析と炉冷

#### 5日目 合金3、4の組織観察、データの整理

手の空いた人は発表会の用意。

#### 6日目 発表会

ポイントは、1) 2日目に測温系の補正の部分のみを内容とする小レポートを作成。2) 最終日は実験結果の発表会をするので、実験作業はその日までに済ませておくこと。3) 組織観察用の試料の準備には時間がかかるので、準備を仕掛けたら電源を抜いて試料は放置して帰宅し、次の回に組織を観察することである。グループを更に分割して、熱分析と組織観察を同時進行で進めて良い。但しその場合、熱分析・組織観察両方の実験操作を各人が経験できるように役割を交換すること。

### 2 レポートの書き方

今回の実験の中で、測温系の補正は合金の熱分析や組織観察に比べて重みが小さいと考えられる。測温系の補正、合金の熱分析、組織観察を全て含むように一本のレポートを書くともまとめ方に窮することになりそうなので、測温系の補正は独立した小レポートにして、実験2日目の最後に提出する。実験が全て終わってから提出する最終的なレポート中では、この小レポートの結果を引用して議論を行なう。

レポートの書き方は本テキストの最初のページに解説されている方法及び体裁に従う。グラフの描き方など、指示通りでないという評価が低くなるので、4ページの記述を熟読すること。また、テキスト中に時折置いてある問いは、予習の際の便宜のために設けてあるものであるから、その答えをレポート中に言及する必要はない。特にレポートを「Q and A」の体裁で書かないこと。

またこの種目については、小レポートの時にしたように、図や表は本文の後ろにまとめて付けること。他の種目については、それぞれの担当教員の指示に従うこと。

瑣末なことではあるが、レポートを評価する際には、担当教員間での情報共有のため、提出されたレポートをコピーすることがある。そのため、レポートはカラー印刷しないことが望ましい。赤い線が10%の冷却曲線、青い線が25%の冷却曲線などと書かれても、コピーしてしまうと区別ができない。実は色を使うこと自体は構わないのだが、点線と実線など線種を使い分けることで、色彩の情報が落ちても判読できるようにレポートを用意すること。同様に、灰色や黄色など薄い色で線を書くと、コピーに写らないことがある。グラフの枠線が薄い色で引かれているために、コピーすると消えてしまうということがしばしば見受けられるが、レポートの採点で不利益を被るので気をつけた方が良い。

## 参考文献

- [1] H. Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys”, AMS International, Ohio, 2000.
- [2] 国立天文台編, 「理科年表(1996年版)」, 丸善。
- [3] 杉本孝一他, 「材料組織学」, 朝倉書店, 1991。
- [4] 小笠原正明他, 「測定とデータ分析の基本」, 東京化学同人, 2004。
- [5] 東京大学教養学部統計学教室編, 「統計学入門」, 東京大学出版会, 1991。

## A 最小二乗法

熱電対の較正曲線を作る上で必要な最小二乗法について説明する。第一部では、標準熱起電力表を用いて換算した仮の温度を参照データと比較するように書いてあるが、傾きがほぼ1の直線が得られる例では似た数値が現れて紛らわしいので、この解説では熱起電力と温度の関係を示すグラフを例にする。小レポートでは文献値の温度 vs. 測定された温度で結果を示すこと。計算方法はどちらでも同じである。

実験の結果として表5のような測定値が得られたとしよう。熱起電力が与えられた時に温度が求められる関係式が欲しい。温度と起電力は一次式  $E = a \times T + b$  で関係づけられると仮定しよう。ここで  $a$  及び  $b$  は測定系によって決まる定数である。実験で求められた4点全てを通る直線があれば良いのだが、一般にはこうした線は存在しない。そこで4点との距離が最も小さい直線が最も尤もらしい線ということになる。この直線と水の融点、沸点、スズの融点、亜鉛の融点での実験値との差はそれぞれ  $-0.018 - (a \times 0.0 + b)$ 、 $4.12 - (a \times 100.0 + b)$ 、 $9.34 - (a \times 232.0 + b)$ 、 $17.23 - (a \times 419.6 + b)$  である。実験値と直線との差(この差を「残差」と呼ぶ)はプラスにもマイナスにもなるので、これらの二乗の和を取ったものが最小になる  $a$  と  $b$  を求める。つまり

$$S = \{-0.018 - (a \times 0.0 + b)\}^2 + \{4.12 - (a \times 100.0 + b)\}^2 \quad (1)$$

$$+ \{9.34 - (a \times 232.0 + b)\}^2 + \{17.23 - (a \times 419.6 + b)\}^2 \quad (2)$$

を最小にする  $a$  と  $b$  を求めるというのが、最小二乗法のアイディアである。これには

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial S}{\partial b} = 0 \quad (3)$$

を解けばいい。すなわち

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} &= -2 \times \left\{ [-0.018 - (a \times 0.0 + b)] \times 0.0 + [4.12 - (a \times 100.0 + b)] \times 100.0 \right. \\ &\quad \left. + [9.34 - (a \times 232.0 + b)] \times 232.0 + [17.23 - (a \times 419.6 + b)] \times 419.6 \right\} \\ &= -2 \times (9.809 \times 10^3 - 2.399 \times 10^5 a - 7.516 \times 10^2 b) = 0 \end{aligned}$$

及び

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial b} &= -2 \times \left\{ [-0.018 - (a \times 0.0 + b)] + [4.12 - (a \times 100.0 + b)] \right. \\ &\quad \left. + [9.34 - (a \times 232.0 + b)] + [17.23 - (a \times 419.6 + b)] \right\} \\ &= -2 \times (3.067 \times 10^1 - 7.516 \times 10^2 a - 4b) = 0 \end{aligned}$$

表 5: 実験結果の例。

温度定点	真の温度 (°C)	熱起電力 (mV)
水の融点	0.0	-0.018
水の沸点	100.0	4.12
錫の融点	232.0	9.34
亜鉛の融点	419.6	17.23

を満す  $a$  と  $b$  を求めればよい。連立方程式を解いて、答は  $a = 4.099 \times 10^{-2}$  及び  $b = -3.7 \times 10^{-2}$  となる。

上の手続きを実験のたびに繰り返すのは煩わしいので、手順を一般化しておこう。N個の測定点  $x = x_1, x_2, \dots, x_N$  に対して測定値  $y = y_1, y_2, \dots, y_N$  を得たとしよう (上の例では  $N = 4$  で  $x_1 = 0.0$ 、 $x_2 = 100.0$ 、 $x_3 = 232.0$ 、 $x_4 = 419.6$ 、 $y_1 = -0.018$ 、 $y_2 = 4.12$ 、 $y_3 = 9.34$ 、 $y_4 = 17.23$ )。最小化すべき残差の二乗和は

$$S = \sum_{i=1}^N \{y_i - (ax_i + b)\}^2 \quad (4)$$

と書ける。これを微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} &= \sum_{i=1}^N -2x_i \{y_i - (ax_i + b)\} \\ &= -\sum_{i=1}^N 2x_i y_i + 2a \sum_{i=1}^N x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^N x_i = 0 \end{aligned}$$

及び

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial b} &= \sum_{i=1}^N -2 \{y_i - (ax_i + b)\} \\ &= -\sum_{i=1}^N 2y_i + 2a \sum_{i=1}^N x_i + 2b \sum_{i=1}^N 1 = 0. \end{aligned}$$

故に  $a$  と  $b$  を求める連立方程式は

$$a \sum_{i=1}^N x_i^2 + b \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N x_i y_i \quad (5)$$

$$a \sum_{i=1}^N x_i + b \sum_{i=1}^N 1 = \sum_{i=1}^N y_i \quad (6)$$

となる。この方程式中で必要な係数は表6のような表を作れば機械的に求められる。

問：実験結果を二次式  $y = ax^2 + bx + c$  にフィットするにはどんな式を解けばいいか。

表 6: 係数を求めるための表。

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$x_i y_i$
1	0.0	0.0	-0.018	0.0
2	100.0	$1.000 \times 10^4$	4.12	$4.12 \times 10^2$
3	232.0	$5.382 \times 10^4$	9.34	$2.167 \times 10^3$
4	419.6	$1.761 \times 10^5$	17.23	$7.230 \times 10^3$
合計	751.6	$2.399 \times 10^5$	30.67	$9.809 \times 10^3$

## B 冷却曲線の解析

冷却曲線の停滞や屈曲から相転移の温度を見付ける時に屈曲点があはつきり見えないことがある。こんな時には縦軸や横軸のスケールを変えてみるのも一つの手だが、降温曲線を微分してみると<sup>10</sup>見付かることがある。ここでただ微分するのではなく、以下のような工夫をしてみると良い。

まず相転移が無い場合の試料の冷却速度について考察してみる。試料は外界(室温)より温度が高いので熱を放出して冷めていく。この放熱の速さは試料の温度が高いほど速く、流出する熱量は外界との温度差に比例することが経験的に知られている(冷却に関するNewtonの法則)。これを式で書くと

$$q = N(T - T_R) \quad (7)$$

となる。ここで $q$ は試料から単位時間当りに放出される熱、 $T_R$ は外界の温度、 $N$ は試料の形状や外界との接触の仕方によって決まる定数である。一方この放熱のせいで時間 $\Delta t$ の間に温度が $-\Delta T$ だけ下がるとすると、比熱の定義から

$$q\Delta t = mC(-\Delta T) \quad (8)$$

が成り立つ。但し $m$ 、 $C$ はそれぞれ試料の質量と質量当りの比熱である。以上の式を合わせると冷却速度(つまり温度の変化率 = 温度の時間微分)は

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &\sim \frac{\Delta T}{\Delta t} \\ &= -\frac{q}{mC} \\ &= -\frac{N(T - T_R)}{mC} \end{aligned}$$

となる。または式を少し書換えて

$$-\frac{1}{T - T_R} \frac{dT}{dt} = \frac{N}{mC} \quad (9)$$

とも書ける。この式の左辺は温度の対数 $\log_e(T - T_R)$ の微分の形をしているので、<sup>11</sup>対数微分と呼ぶことにしよう。また右辺は比熱の温度依存性を無視すれば、試料の形状などによって決まる定数であることに注意しておく。

相転移が起きている時は潜熱が発生するので上の議論は変更を加えなければならない。単位時間当りに発生する潜熱を $h$ とすれば、外界に熱が $q$ だけ逃げても潜熱がそれを補うので、式(8)は

$$(-q + h)\Delta t = mC\Delta T \quad (10)$$

となる。式(9)は

$$-\frac{1}{T - T_R} \frac{dT}{dt} = \frac{N}{mC} - \frac{1}{T - T_R} \frac{h}{mC} \quad (11)$$

となる。つまり潜熱が発生することで対数微分は小さくなるので、相転移の存在は対数微分の上では冷却の定常状態における値(基線)からのずれとして表われる。

<sup>10</sup>実験結果は離散的な時刻での測定値しか知り得ないので実際には差分を取ることになる。則ち時刻 $t_1, t_2, t_3 \dots$ での温度が $T_1, T_2, T_3 \dots$ であったとすると、時刻 $t = (t_1 + t_2)/2$ での微係数(微分の値)は

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1}$$

と近似できる。

<sup>11</sup>次元を持つ量が指数関数の引数に現れるのが気になる人は引数を温度の単位(K)で割って無次元化しておこう。

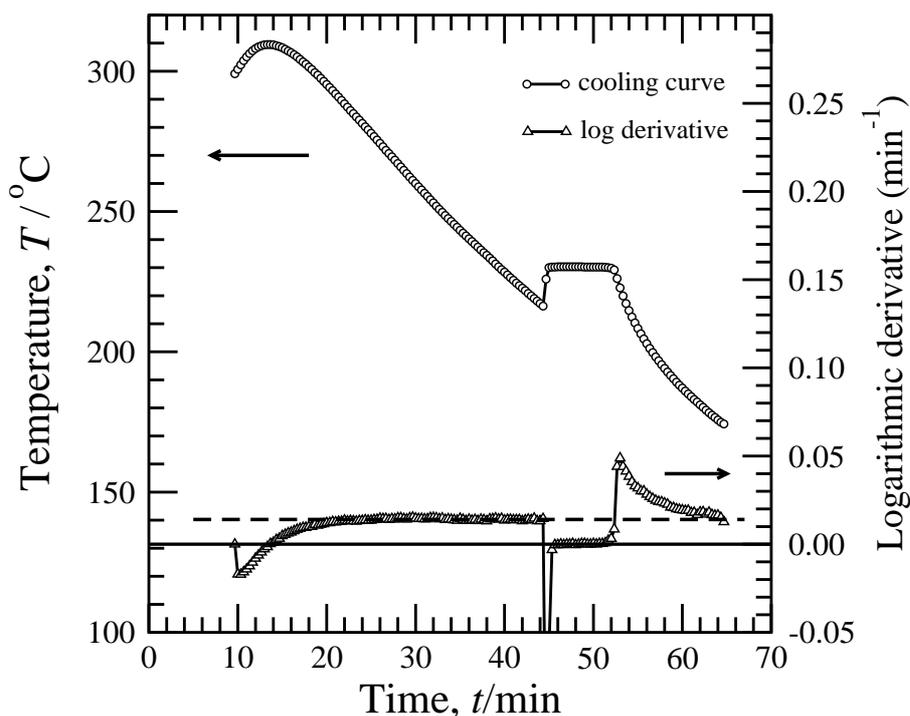


図 13: スズの冷却曲線 (○) とその対数微分 (△)。破線は (潜熱がない時の) 冷却の基準線。

例として図 13 にスズの冷却曲線とそこから求められた対数微分を示す。丸印が冷却曲線の測定値、三角形が測定値から計算した対数微分である。22min より前の下へのずれは、加熱を止めて試料の温度が上昇から下降に転じ、定常的な冷却を始めるまでの過渡的な状態を示しているので重要ではない。対数微分の値は、一様に冷却している間 (横軸の数値で 22 ~ 44min) は  $0.014\text{min}^{-1}$  とほぼ一定の値を取る (図中では破線で示した)。これが式 (9) の右辺の定数に対応し、この破線から下方へのずれは発熱を示す。45min 辺りに見られる基線からの下方への大きなずれは凝固に伴う大量の潜熱の発生を意味している。凝固は 52min 辺りまで続いていることも判る。合金系で初晶が晶出を始める時も、これほど大きな変化ではないにしろ下方への変位が見られるはずである。曲線の傾きが変わる点を見付けるより一定値からのずれを見出す方が普通は容易なので、このような解析を行なうと相転移温度が見付け易くなるであろう。

実際の実験の状況下では試料を炉冷しており、試料は直接外界に熱を放出しているわけではないので、式 (7) の右辺は試料と炉の温度差が現われる方が自然なようにも思われる。炉の温度 ( $T_F$ ) と熱容量 ( $m_F C_F$ ) を導入して上のモデルを“改良”すると結果がどのように変わるかは宿題としておこう。

## C 測定誤差と有効数字

実験を行う際の測定誤差について考えてみよう [4]。試みに材料工学実験 I の教科書の大きさを手元の定規で測ってみた。因に測定に用いた定規は長さ 30cm で 1cm おきに数字が振ってあり、その 1cm を 10 等分する 1mm 間隔の目盛がついているなんの変哲もない定規である (JIS マークは付いていない)。教科書の横の長さは大体 21cm なのだが、詳しく見るとほんのわずかだけ 21cm より短かい (図 14 に模式図)。長さを測る時に定規の目盛が 1mm きざみなら、目分量でもう一桁読み取って “20.98cm” を測定値とする。しかしながら目盛は 1mm の幅でしか振られていないので、測定する実験者によってこの長さを 20.99cm と見たり 20.98cm と見たり結果はまちまちであろう。測定結果の “20.9” までは正しいが 4 桁目の “8” は不確かさを含むわけである。このように、測定結果を書く時は不確かさを含む数字を 1 桁加えて書き、また逆に読む時には最後の数字は不確かさを含むものとみなす。例えば測定結果が “20.98cm” と書いてあったら、真の値は 20.97cm かも知れないし 20.99cm かも知れないと理解する約束になっている。この時 “20.9” の部分を有効数字と呼び、上の測定結果は有効数字 3 桁を持つなどと言う。実験者が見積った誤差を “20.98 ± 0.02cm” のように明示する時もある。4 桁目が不確かなので測定結果を書く時に “20.9786cm” などと 4 桁以上数字を並べても無意味である (こんな意味のない数字を書く奴は居ないだろうけど)。逆に定規の目盛は 1mm の刻みなので “21.00cm” と書くべき所を “21cm” と書いてしまうと、測定は 10cm 刻みの定規で行ない、真の値は 20cm かも知れないし 22cm かも知れないと解釈されてしまう (こちらを書く奴は居そうだ…)

小数点がある時は有効数字も分り易いが、大きい数字の場合、例えば太陽の表面の温度が “5800K” であるなどと言う時には有効数字が分りにくい。こんな時は “ $5.8 \times 10^3 \text{K}$ ” のように位取りを 10 の冪で表わして有効数字を分離して書く。

次に誤差の伝播について考える。上のように単一の測定結果により答えが出せる時ばかりではなく、幾つかの測定結果を組合せて答えを出す必要がある場合もある。再び教科書を例にとって今度は面積を考えよう。横の長さと同様に縦の長さを測ったら “29.61cm” であった。上の結果と合せると面積は  $29.61 \times 20.98 = 621.2178 \text{cm}^2$  となる。さて小数点以下の “2178” は信頼できる数字だろうか？ ここで掛け算をした個々の数字が不確かさを持つことを思い出そう。例えば測定値 “29.61cm”, “20.98cm” に対応する真の値はそれぞれ 29.60 ~ 29.62cm, 20.97 ~ 20.99cm の範囲に存在するので、真の面積  $S_{\text{true}}$  の値は  $29.60 \times 20.97 < S_{\text{true}} < 29.62 \times 20.99$  つまり  $620.712 < S_{\text{true}} < 621.7238$  の範囲に存在すると考えられる。これを見ると “621.2178” のうち信頼できるのは “621” の部分のみで、小数点以下の “2” の数字には ±5 の不確かさがあることが分る。このように有効数字 3 桁の数同士の

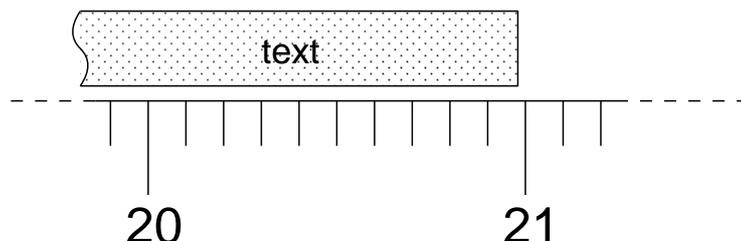


図 14: 定規の目盛の拡大図。

掛け算は有効数字 3 桁を持ち、上のような場合面積は “621.2cm<sup>2</sup>” と書くべきである (長さの測定の際に “20.98cm” と書くべき所を “20.9786cm” などと目盛で読めないような余計な桁を書く事はないけれど、面積を “621.2178cm<sup>2</sup>” と書く奴は居そうだから)。

問：教科書の厚みは “0.31cm” であった。背表紙の面積は幾つになるか？

一般に有効数字  $m$  桁と  $n$  桁 ( $m < n$ ) の量の掛け算や割り算の答えは有効数字の少ない方のデータにあわされて、有効数字  $m$  桁になると覚えておくとよい。

積/商の有効数字が分かったので次に和/差の有効数字を考える。教科書を補うために時折プリントが配られることがあるが、ノギスで手元のプリントの厚みを測ったところ 18 枚で厚みは “1.59mm” であった (今度はノギスで測ったのもう 1 桁高い精度まで測ることができる)。定規で測った教科書の厚みは 0.31cm=3.1mm なので、このプリントと合せた厚みは  $3.1+1.59 = 4.69$ mm になる。今度はどこまで信頼できる数字だろうか。プリントの厚みの “1.59” の “5” はノギスで測った信頼できる値だが、教科書の厚み “3.1” の “1” は目分量で決めた値なので不確かさを含む。それ故この二つを加えた “4.69” の “6” は既に不確かさを含む数字になっている。このように和や差の有効数字は精度の悪い方のデータで決められて有効数字の桁数にはよらない。例えば、地球の半径は “6378km” で有効数字 3 桁を持つが、これに有効数字 1 桁の教科書の厚み “3.1mm”

(=0.0000031km) を加えると  $6378+0.0000031 = 6378.0000031\text{km} \Rightarrow 6378\text{km}$  となって、教科書の厚みの有効数字 1 桁と関係なく合計は 6378km で、有効数字 3 桁を持つ。測定結果の差を取る時は桁落ちのために有効桁数が減るので注意を要する。例えば地球と太陽の距離の最大値 ( $1.521 \times 10^8\text{km}$ ) と最小値 ( $1.471 \times 10^8\text{km}$ ) の差は  $1.521 \times 10^8 - 1.471 \times 10^8 = 0.050 \times 10^8\text{km}$  となり、3 桁の有効数字が 1 桁に落ちてしまう。

問：熱電対の補正曲線の係数の適切な有効数字は何桁になるか？

実験による測定値をもとに各種の量を計算する時には、和や差の計算では精度の悪い方のデータで全体の精度が決り、積や商の計算では有効桁数の少ない方のデータで全体の有効桁数が決る。積や商の計算では以下に示すような誤差の伝播の法則がある。すなわち、測定値  $a, b$  がそれぞれ  $\delta a, \delta b$  の誤差を持っているとすると、それらの積  $S$  の誤差  $\delta S$  は、

$$\begin{aligned} \frac{S + \delta S}{S} &= \frac{(a + \delta a)(b + \delta b)}{ab} \\ &= \frac{ab}{ab} + \frac{a \cdot \delta b}{ab} + \frac{\delta a \cdot b}{ab} \quad (2 \text{ 次の項は無視}) \\ 1 + \frac{\delta S}{S} &= 1 + \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta b}{b} \end{aligned}$$

よって

$$\frac{\delta S}{S} = \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta b}{b}$$

となる。言葉で説明すると、測定値の積 (商) を取る時は誤差の割合は加算されていく。例えばそれぞれ 5% と 2% の測定誤差を含む量の積は  $5\% + 2\% = 7\%$  の誤差を持つ。

## D 最小二乗法再論 — データの信頼性にバラツキがある場合の取扱い

付録 A で解析例として用いた、参照試料の熱分析で得られた加熱曲線又は冷却曲線を図 15 に示す。理想的には、潜熱が発生している間中温度は一定に留まることになっているが、実際には熱起電力はゆっくりと変化している。付録 A では表 5 として誰かが決めた相転移時の熱起電力の値が与えられているが、それらの値は一意的に決まるものではないのである。実験レポートを書く時には、本来平らになるべき冷却曲線が平らにならない事情を考察し、冷却が緩やかになっている部分の平均値を取るとか、中心値を取るとか、はたまた初めの値を取るのが良いだろう等といずれの方法を取るか判断しなければならない。<sup>12</sup>

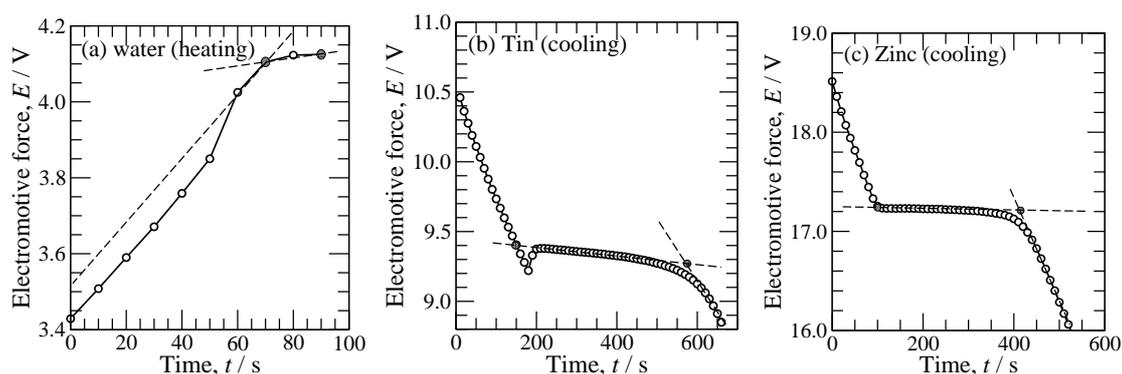


図 15: 測温系の補正に用いたデータ。(a) が水の沸点近くの昇温曲線、(b)、(c) がそれぞれスズ、亜鉛の融点付近での冷却曲線である。この辺りで冷却（加熱）が停滞しているだろうと見当を付けた点の最初と最後を黒丸で図中に示した。

さて、実験をやり直すのが王道とは言え、ここでは以下のような取り扱いをする。即ち、図 15 中に破線で示した補助線を参考に凝固反応が起きている範囲を決める。図 15(b) のスズの冷却曲線を例に取れば、9.40mV で凝固が始まり、9.27mV で全体が固相になったと見る。そして、求めるべき「真の値」はこの範囲の中のどこかにあると考え、さしあたり範囲の中心を真の値とする。誤差付きでデータを表示すると  $E_{Sn} = 9.34 \pm 0.07 \text{ mV}$  となる。実は、余りうまい方法ではないのだが、とりあえずこう仮定して話を先に進める。同様にして他の基準点における熱起電力も誤差付きで求め、結果を表 7 に示す。

さて、表 7 のように、誤差の大きいデータも小さいデータも混在しているとすると、単純に 4 つのデータからの距離が一番近い直線を較正曲線として採用するのは不適切だと思われる。データの「重み」を判断に入れたいのだが、どのようにすれば良いだろう？ 手掛りになるのは誤差の分布という

表 7: 基準物質の転移温度における熱起電力と測定誤差。

温度定点	温度 (°C)	起電力 (mV)	誤差 (mV)
水の融点	0	-0.018	0.02
水の沸点	100	4.12	0.01
錫の融点	232	9.34	0.07
亜鉛の融点	419	17.23	0.02

<sup>12</sup> 場合によっては実験をやり直した方が良いこともある。この場合は多分試料の量を増やして測定し直すのが正解。

概念である。統計学の教科書を見ると大抵書いてあるのだが、多くの場合、実験の誤差は Gauss 分布と呼ばれる確率分布に従って分布する [5]。数式を用いて定量的に表現すると、「真の値 (平均値) が  $\mu$  で、結果のバラツク範囲 (標準偏差) が  $\sigma$  であるような実験を多数回繰り返すと、 $x$  と  $x + \delta x$  の間の測定値が得られる確率は

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

で与えられる」ということになる。(正しい) 回帰直線が  $E = aT + b$  で与えられるとすると、スズの融点での (正しい) 起電力は  $E = 232.0a + b$  になるはずなので、測定値の 9.34mV という値が得られる確率は

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi} \times 0.7} \exp\left(-\frac{[9.34 - (232.0a + b)]^2}{2 \times 0.7^2}\right)$$

となる。同様にして他の基準点での測定値が表 7 にあるような値になる確率も計算することができるので、表 7 の結果が得られる確率は、それらの積を取って

$$\begin{aligned} P = & \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{ice}}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{ice}} - aT_{\text{ice}} - b)^2}{2\sigma_{\text{ice}}^2}\right) \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{water}}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{water}} - aT_{\text{water}} - b)^2}{2\sigma_{\text{water}}^2}\right) \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{tin}}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{tin}} - aT_{\text{tin}} - b)^2}{2\sigma_{\text{tin}}^2}\right) \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{zinc}}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{zinc}} - aT_{\text{zinc}} - b)^2}{2\sigma_{\text{zinc}}^2}\right) \end{aligned}$$

となる。さて、パラメータ  $a$ 、 $b$  を様々に変化させて、この確率が最も高くなるようなものを選べば、「最も尤もらしい直線」が引けると考えられる。式の変形を少し頑張ると

$$P = \prod_i \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(E_i - (aT_i + b))^2}{2\sigma_i^2}\right) \right\} \quad (12)$$

$$= \left\{ \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \right\} \times \exp\left(-\sum_i \frac{(E_i - (aT_i + b))^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (13)$$

となるので、結局

$$S(a, b; T_i, E_i, \sigma_i) = \sum_i \frac{[E_i - (aT_i + b)]^2}{\sigma_i^2}$$

を最小化することで、回帰直線を求めることができることがわかる。付録 A と同様に計算して、回帰直線のパラメータ  $a$ 、 $b$  を求める連立方程式を導くと、

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{E_i T_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^n \frac{T_i^2}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{\sigma_i^2} \\ \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^n \frac{T_i}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \end{cases} \circ$$

上の表 7 のデータを代入してこの方程式を解くと、 $a = 0.0411$ 、 $b = 0.00492$  という結果を得る (図 16)。誤差が大きいスズの融点のデータだけは直線から大きく外れており、他の点は良く線に乗って

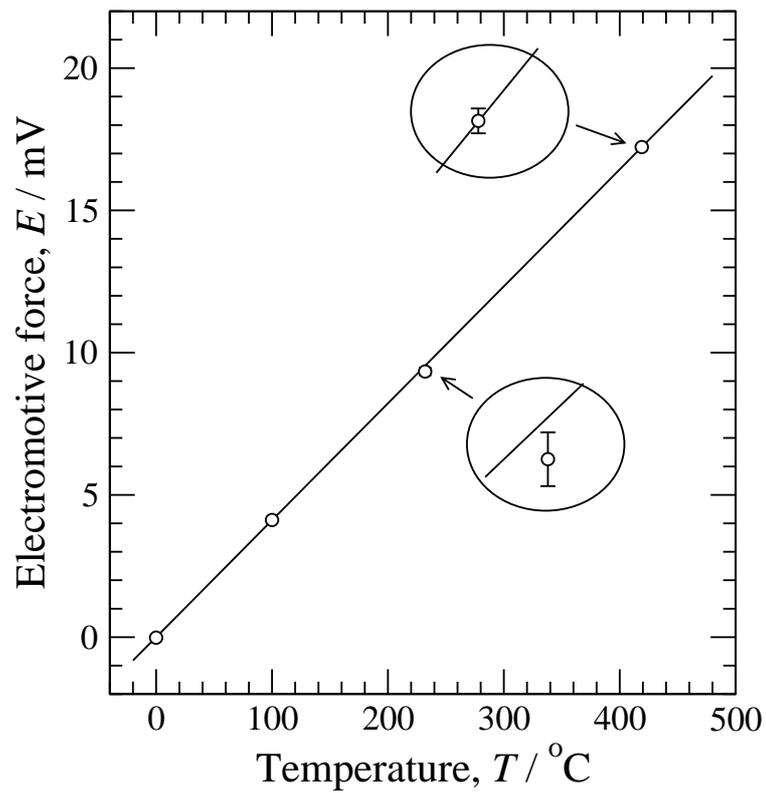


図 16: 重み付きの最小二乗法で求めた測温系の特性曲線。4つの温度基準点を含むスケールで縦軸を取るとエラーバーが見えなくなってしまうので、スズと亜鉛の融点付近の拡大図も示した。

いる。これはデータの信頼性を考慮に入れた最小二乗法が持つ性質として、誠に尤もらしいものである。またデータ点の確からしさにバラツキがない場合 (即ち誤差  $\sigma_i$  が一定値の時) 上の式は付録 A にある式と一致している。この性質も好ましいものである。