Pb 基 Pb-Sb 合金の常温時効について*

野 里 僚 一**

Ryoichi Nozato : On the Aging of Lead-rich Lead-Antimony Alloys at Room Temperature. Metallographic examination, micro-hardness measurement, and observation of specific heat *vs.* temperature curve were performed for studying the aging process of lead alloys containing 1, 2 and 3 wt% Sb at room temperature. (1) The change of the metallographic structure took place with aging time (t) in two stage. The first stage was of "continuous precipitation" type, and the second stage was of "discontinuous precipitation" type. It was found that the discontinuous precipitation observed was accompanied by grain-boundary migration. (2) The increase of hardness (H) could be related with the continuous precipitation. (3) The heat of re-solution ($[P]$) of the stable precipitates produced at room temperature prior to testing the specific heat *vs.* temperature curve, was determined. $[P]$ increased with t in a single stage. The increase of $[P]$ could be also related with the continuous precipitation. (4) The fractional changes (f) of both H and $[P]$ seem to be represented by Johnson-Mehl's equation; $f = 1 - \exp(-bt^n)$, where, n is a constant independent of the alloy constitution and has the value of 2.0 ± 0.25 .

(Received November 20, 1959)

I. 結 言

Pb-Sb合金の時効については古くから多くの研究が行われ^{(1)~(14)}, 実用的にも時効硬化する鉛合金として広く使用されている。従来の報告は時効に伴う硬度, 抗張力, および電気抵抗などの変化を測定したものが多く, 顕微鏡的観察についての報告は比較的少ないようで, 古くはこの合金の析出過程は不連続析出型であるとされていた⁽¹⁾⁽¹⁰⁾。最近では初めに連続析出が起り次いで不連続析出が行われるとされている⁽¹⁴⁾。Pb 基 2 元合金における時効現象研究の一端として, 本報では Pb-Sb 合金の常温時効について顕微鏡的観察, ならびに微小硬度および比熱対温度曲線の測定を行った。

Pb-Sb 系状態図は簡単な共晶型であり, 共晶温度 252°における Pb 中への Sb の最大固溶限は 3.5 wt% Sb, 100°

における固溶限は 0.4 wt% とされている⁽¹⁵⁾

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

合金熔製にはいずれも 99.99% の純度を有する鉛およびアンチモン地金を用いた。合金熔製法, 熱処理法および実験方法などは前に報告した Pb-Sn 合金の場合⁽¹⁶⁾と大体同じであるので詳細は省略する。用いた合金の組成は 1, 2 および 3 wt % Sb である。その分析値はそれぞれ 0.70, 1.91, および 2.65 wt % Sb であつた。均質化および溶体化焼鈍の温度は約 255°とした。まず試料を溶体化焼鈍した後常温の水中へ焼入れ, 空中へ取出し常温のデシケータ内で時効した。所定の時効時間に達した試料について, 顕微鏡的観察, 微小硬度検査および比熱対温度曲線の測定を行った。

III. 実 験 結 果

1. 顕微鏡的観察

(1) 組織変化の概要

3% Sb 合金を例に組織変化の概要を Photo. 1~4 に示す。焼入れ直後の試料は略々均一固溶体の組織になっている (Photo. 1)。常温時効 14 日では結晶粒内が腐蝕され易くなり sub-grain boundary とか, 粒内のある方向に沿う直線状組織が現われる (Photo. 2)。一方粒界附近では腐蝕され難くて白い帯状の部分が見られる (Photo. 3)。これは Ni-Cr-Fe 合金⁽¹⁰⁾などで見られる depleted zone と同じような組織である。これらの組織変化は連続析出型に属すると思われる。常温時効 190 日では depleted zone とはまた異なつた腐蝕され難く非常に輝いた領域が結晶粒界に沿つて生ずる。この領域内では著しく発達した析出 Sb が認められる (Photo. 4)。これは従来から報告されている不連

** 大阪府立大学工学部

* 1957 年 4 月本会東京大会に一部発表

- (1) R.S. Dean, L. Zickrick, F.C. Nix: AIME, **73** (1926), 505.
- (2) E.E. Schumacher, G.M. Bouton: J. Amer. Chem. Soc., **49** (1927), 1667.
- (3) K.S. Seljesater: Trans. AIME, **83** (1929), 573.
- (4) 榛葉: オーム, **23** (1936), No. 11.
- (5) W. Hofmann, A. Schrader, H. Hanemann: Z. Metallk., **29** (1937), 39.
- (6) G. Derge, A.R. Kommel, R.F. Mehl: Trans. AIME, **124** (1937), 367.
- (7) W. Hofmann, H. Hanemann: Z. Metallk., **30** (1938), 416.
- (8) 小野: 鉛及び鉛合金, 山海堂 (東京) (1942), 9.
- (9) E.E. Schumacher: AIME, **188** (1950), 1097.
- (10) A. H. Geisler: *Phase Transformations in Solids*, John Wiley (New York) (1951), 387.
- (11) L.M.T. Hopkin, C.J. Thwaites: J. Inst. Met., **81** (1952~53), 255.
- (12) 加藤, 西川: 生産研究, **7** (1955), No. 10.
- (13) 加藤, 西川: 生産研究, **8** (1956), No. 4.
- (14) E.J. Hooker: J. Inst. Met., **86** (1957~58), 98.

(15) M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (New York) (1958), 1100.(16) 野里: 本誌, **19** (1955), 351.

続析出⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾であると思われる。

1 および 2% Sb 合金も組織変化の 大要は、大体 3% 合

で析出物の形状を知ることは倍率×400 の検鏡では困難であつた。連続析出の後期では析出物がかなり大きく成長

Photo. 1~4 3% Sb alloy aged various times.

1, as quenched; 2 and 3, aged 14 days; 4, aged 190 days.

Photo. 5 1% Sb alloy aged 1,060 days.

Photo. 6 2% Sb alloy aged 990 days.

Photo. 7 2% Sb alloy aged 220 days.

Photo. 8 1% Sb alloy aged 1,060 days.

金と同じであつた。しかし変化の早さは低濃度合金ほど遅く、1% 合金では常温時効約 3 年でもまだ不連続析出が認められなかつた。一方粒内では **Photo. 5** のような球状の組織が認められた。球状の内部は外部よりかなり腐蝕され難く、中心あたりに必ず黒い芯が見られた。2% 合金でも棒状組織が認められ、**Photo. 6** は球状組織が数ヶ集まつた例である。黒い芯は必ずしも点状とは限らず **Photo. 6** のごとく棒状のこともあつた。この芯は析出 Sb が凝集したものと思われる。

(2) 連続析出について

線状組織における直線の方法は、焼入直後から存在していた焼鈍双晶の境界に平行になっていることがあつた (**Photo. 7**)。これは Sb は Pb 母格子の (111) 面に沿つて析

し、点状のものが多かつた。しかし結晶粒によつては線状のものも見られた (**Photo. 8**) ので、析出物の形状は大体棒状であると判断される。

(3) 不連続析出

不連続析出は 3% 合金の約 3 年時効した試料でも粒界のごく一部に限られ、粒内へ余り進行していなかつた。従来本合金の不連続析出は、粒界における再結晶反応によつて生ずるとされている⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾。しかし本実験では不連続析出が粒界の同じ部分から同時に両側へ進行していることは少なかつた。3% 合金で稀に見られる程度であつた。2% 合金では殆んど皆が粒界の片側のみへ進行していた。両側へ進行するときは **Photo. 9** のように必ず粒界の異なつた部分から進行する。さらに、粒界にて隣接する二つの結晶粒

Photo. 9 2% Sb alloy aged 990 days.

Photo. 10 Same as Photo. 9.

Photo. 11 3% Sb alloy aged 1,080 days.

出するという Derge ら⁽⁶⁾の結果を支持していると思われる。連続析出の初期においては析出物が微細であつたの

の一方 A に双晶があるような場合、不連続析出が双晶のない粒 B の方へ進むにつれて、A 内の双晶も粒界を越えて

粒Bの方へ延びて行くが見られた (Photo. 10). それで少なくとも 2% 合金の場合の不連続析出は、再結晶によるのではなく粒界移動によって生ずると思われる。

2. 微小硬度測定

組織と硬度との関係を得るため、3% 合金長時間時効の試料について、連続析出領域と不連続析出領域との硬度比較を行った (Photo. 11). 連続析出領域の硬度が 14.5, 不連続析出領域の硬度が 11.0 で、不連続析出領域の方がかなり硬度が低い。

常時時効時間 (t) に伴う硬度の変化は Fig. 1 のごとく

Fig. 1 Changes in micro-hardness of the 1, 2, and 3wt% Sb alloys aged at room temperature.

つた。結晶の粒界附近と粒内とを区別して硬度測定した。図中矢印CおよびDはそれぞれ顕微鏡的観察によって判定した連続析出および不連続析出の始まる時間である。1% 合金は実験範囲内では余り著しい硬度変化を示さなかった。2および3% 合金はかなりの硬度変化を示した。図中矢印の位置から、時効硬化に寄与しているのは連続析出であると思われる。連続析出の段階では粒界附近と粒内とで硬度が僅かに異なるだけで、変化の様子は余り差がなかった。不連続析出が始まると、Photo. 11からも判るように粒界附近が軟化する。しかし本実験範囲では不連続析出が余り発達しなかつたので粒界の軟化は著しくは現われなかつた。2および3% 合金約3年時効でやっと著しくなる程度であった。

3. 比熱対温度曲線

種々な時間常時時効した後、比熱 (C_p) 対温度 (T) 曲線を測定した。結果は Fig. 2 のごとくである。測定値のパラッキは約 3.5% 以内であった。パラッキ範囲内では、本合金の比熱は Kopp-Neumann 則を大体満足するようであった。Fig. 2 中直線 AA' は Kopp-Neumann 則による比熱を示す。

2% 合金をみるに、曲線(a) ($t \sim 0.8$ hr) では、100~180° に発熱の谷(E), 180~225° に吸熱の山(A)が認められる。Eの谷底の温度は約160°である。Aの頂点の温度は210°であり、この合金の固溶限温度に略々近似する。いま、EおよびAの面積をそれぞれ $[E]$ および $[A]$ とすると、曲線(a)では $[E] = [A]$ である。これらのことからEは安定析出物の形成、Aは安定析出物の再固溶によるものと思われる。曲線(b) ($t \sim 70$ hr) ではEが70~160°へ、Aが

160~225° へとそれぞれ温度範囲が低下している。また谷底の温度も約135°へ降下する。しかし依然として $[E] \sim$

Fig. 2 Specific heat vs. temperature curves of the 1, 2, and 3wt% Sb alloys aged at room temperature.

[A] である。曲線(c) ($t \sim 500$ hr) では、EおよびAの温度範囲がさらに降下する。 $[E] < [A]$ となる。曲線(d) ($t \sim 3290$ hr) ではEが認められずAのみとなる。

3% 合金も大体2% 合金と同じような変化を示した。1% 合金は実験範囲では余り著しい変化を示さなかつた。どの組成の合金でも、Al-CuとかAl-Ag合金などで見られる⁽¹⁷⁾ ような G. P. zone の再分散によると考え得る吸熱の山は現われなかつた。

4. 発熱および吸熱量と時効時間との関係

$[E]$ および $[A]$ と t の関係を求めると、Fig. 3 中そ

Fig. 3 Dependence of the thermal effects in the 1, 2, and 3 wt% Sb alloys on the aging time at room temperature prior to testing.

れぞれ $\circ$ および $\times$ のごとくになった。 $[P] (= [A] - [E])$ を求め、これと t の関係を図示すると Fig. 3 中

(17) H.K.Hardy, T.J.Heal: Progress in Metal Physics, 5(1954), 143.

—△—のごとくになった。〔P〕は比熱測定する以前に常温にて形成されていた安定析出物の量に相当すると思われる。2%合金についてみると、 t が小なる間は〔P〕 ~ 0 である。 $\sqrt{t} \sim 15.5$ ($t \sim 240$ hr) から〔P〕が増大し、 $\sqrt{t} \sim 50$ ($t \sim 2500$ hr) にて大体飽和する。その後は余り著しい変化を示さなかった。図中矢印の位置から、〔P〕の増大に寄与しているのは連続析出であると思われる。実験範囲では不連続析出が起つても〔P〕は余り著しい変化をしなかった。

3%合金も熱量変化の様子は大体2%合金と同じである。1%合金も大体同じと見做される。しかし〔P〕 ~ 0 なる潜伏期間の長さは合金によって相違する。なお、2%合金の潜伏期間において、〔E〕 $\sim$ 〔A〕であるにかかわらず t と共に〔E〕および〔A〕が増大する。また C_p - T 曲線上の谷Eの温度範囲もFig.2-B-(a)と(b)とを比較して判るように t と共に降下する。これらは潜伏期間中に固溶体内で何らかの性質変化が起り、析出物が形成され易い状態になっていることを示していると思われる。しかし詳細なことはまだ調べていない。

IV. 考 察

1. 析出の型について

顕微鏡組織は時効と共に2段変化をする。第1段は連続析出型、第2段は不連続析出型である。しかし不連続析出は常温時効約3年の試料でも粒界のごく一部に限られる。また〔P〕の変化が著しく行われるのは、連続析出の際である。時効硬化に寄与するのも連続析出である。硬化量の少ない1%合金では不連続析出が起り難く、硬化量の多い2および3%合金において始めて起る。それで不連続析出は連続析出の際に生じた析出歪を緩和するために起る。すなわちSbの析出は主として連続析出によつて行われ、不連続析出は従属的なものと思われる。またこの不連続析出は、析出歪が再結晶反応を誘発するほど大きくないときは粒界移動により(2%合金)、析出歪が充分大きいときは再結晶反応により生ずる(3%合金の一部)と思われる。

2. 析出速度について

析出速度を示す式としていろいろなもの^{(18)~(21)}が提唱されている。ここでは析出速度と析出物の形状との関係を得るため、Johnson-Mehlの式

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \quad (1)$$

を用いた。(1)式の両辺の対数をとると、

$$\log \ln(1/1-f) = \log b + n \log t \quad (2)$$

ここに f は析出分率、 b および n は常数である。

(1) 硬化速度

- (18) J.B.Austin, R.L.Rickett: Trans. AIMME, **135**(1939), 396.
- (19) W.A.Johnson, R.F.Mehl: Trans. AIMME, **135**(1939), 416.
- (20) M.Avrami: J.Chem. Phys., **7**(1939), 1103.
- (21) T.Mishima, R.R.Hasiguti, Y.Kimura: Proc. First World Met. Congress, (1951), 656.

硬化段階における硬度の変化率を、 $f = (H - H_i)/(H_F - H_i)$ にて求めた。ここに H_i は時効開始時の粒内硬度、

Fig.4 Plots of $\log \ln(1/1-f)$ against $\log t$ for the 2 and 3 wt% Sb alloys aged at room temperature.

H_F は硬化による粒内の最高硬度、 H はある t における粒内硬度である。Fig.1を用いて2および3%合金について $\log t$ と $\log \ln(1/1-f)$ との関係を求めるとFig.4(a)のごとくになった。

(2) 熱量変化の速度

t が変化しても〔P〕がほとんど変化しなくなったときの〔P〕およびある t における〔P〕の値を、それぞれ〔P〕 $_F$ および〔P〕 $_t$ とし、析出分率を $f = [P]_t/[P]_F$ にて求めた。Fig.3を用いて $\log t$ と $\log \ln(1/1-f)$ との関係を求めるとFig.4(b)のごとくになった。

Fig.4(a)においても(b)においても、測定点は大体一つの直線上に乗ってくる。これら直線の傾斜から n の値を求めると、 $n = 2.0 \pm 0.25$ となった。Zener⁽²²⁾によると、 $n = 2.0$ のときの析出物の形状は棒状である。顕微鏡的観察によると、連続析出物の形状は大体棒状であると思われる(Photo.6, 8)。それで本合金の析出速度に対してはZenerの推論を適用出来るようである。Fig.1と3、またはFig.4(a)と(b)とを比較してみると、硬度変化と〔P〕の変化とが略々平行している。

V. 総 括

Pb基Pb-Sb合金の常温時効について調べた結果を総括すると、

(1) 顕微鏡組織は時効と共に2段変化をする。第1段は連続析出型、第2段は不連続析出型である。連続析出においてsub-grain boundary、線状組織、depleted zone、球状組織などが現われる。析出Sbの形状は棒状であり、Pb母格子の(111)面に形成される。本実験では再結晶による不連続析出よりは粒界移動による不連続析出の方が沢山見られた。

- (22) C.Zener: J.Appl. Phys., **20**(1949), 950.

(2) 硬化に寄与するのは連続析出である。不連続析出が起ると粒界附近が軟化する。

(3) 熱量変化は略々1段で完了する。熱量変化に寄与するのも連続析出である。これからSbの析出は主として連続析出型であり、不連続析出は従属的なものと思われる。

(4) 連続析出の際の硬化速度も熱量変化速度も、大体Johnson-Mehlの式; $f=1-\exp(-bt^n)$ 、によつて表わし

得た。常数 n は合金組成に関係なく 2.0 ± 0.25 であつた。これから析出物の形状は棒状と推察され検鏡結果とよく一致した。

(5) 本合金では比熱対温度曲線上G.P. zoneの再分散によると考え得るような吸熱の山は認められなかつた。

終りに、本研究を御指導下さつた三谷裕康教授、本論文の発表に際して御援助下さつた吉岡正三教授、および実験に御協力下さつた田村一学士に深謝いたします。