Pb-0.4 wt% Mg 合金の時効硬化について*

野 里 僚 一**

Ryoichi Nozato: On Age-hardening of a Lead-0.4 wt% Magnesium Alloy.

Age-hardening of a lead alloy containing 0.4 wt% Mg was studied by metallographic examination and micro-hardness measurement. (1) The change of metallographic structure with aging time was of the "continuous precipitation" type. (2) At higher aging temperatures than 75°C, age-hardening could be related with the microscopic appearance of precipitates. At lower aging temperatures than 50°C, however, age-hardening was observed prior to the microscopic appearance of precipitates. (3) The specimens age-hardened by low-temperature aging showed considerable reversion phenomena. (4) The fractional change (f) of hardness with aging time (t) by low temperature aging seemed to be represented by Johnson-Mehl's equation: $f=1-\exp(-bt^n)$, where n was a constant independent of the aging temperature with a value of 1.1 ± 0.15 . The relation between f and t was also described by Austin-Rickett's equation: $f/(1-f)=kt^{n'}$, where n' was a constant of about 1.4. Referring to Mishima et al's classification, it can be concluded from the value of n' (≈ 1.4) that the age-hardening observed at low-temperature aging is of the "pre-precipitation hardening" type. (5) The activation energy for low-temperature aging was found to be about 10 kcal/mol.

(Received December 16, 1961)

1. 緒 言

従来 Pb 合金における析出現象については研究報告が少なく、析出過程の詳細なことはまだほとんど明らかにされていない現状である。著者は Pb 合金自身の利用開発のためにも、また析出現象研究の立場からも、Pb 合金の析出過程は現状よりもっと詳細に研究される必要があると考え、いままでに Pb-Sn⁽¹⁾, Pb-Cd⁽²⁾, Pb-Sb⁽³⁾ などの合金について研究を行なってきた。今回はこれら研究の一端として Pb-Mg 合金について調べた。Pb にアルカリおよびアルカ

リ土類金属を添加した合金には Bahn metal (ドイツ), Union metal (米国)⁽⁴⁾ など多くの合金があり、軸受合金、ケーブル鉛被などとして欧米で実用されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかしこれら合金の析出現象についての報告は少なく⁽⁶⁾⁽⁷⁾、とくに Pb に Mg を添加した合金については報告がほとんど見当たらないようである。まず本報では 0.3 および 0.4 wt% Mg を含む Pb 合金について顕微鏡的観察および微小硬度測定を行なった。しかし本報で主として述べるのは 0.4% Mg 合金の方である。

Pb-Mg 系状態図⁽⁸⁾は Fig.1 のようで、本系では中間化

*大阪府立大学工学部 (University of Osaka Prefecture, Faculty of Engineering, Osaka)

** 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 野里: 本誌, 19(1955), 740; 20(1956), 351; 21(1957), 565; 23(1959), 173.

(2) 野里: 本誌, 24(1960), 196.

(3) 野里: 本誌, 24(1960), 387.

(4) H. Carpenter, J. M. Robertson: *Metals* (2), Oxford Univ. Press (London) (1939).

(5) 小野: 鉛および鉛合金, 山海堂(東京) (1942).

(6) 水野: 軸受合金, 日刊工業(東京) (1954).

(7) 三谷: 本誌, 14-B(1950), No.8, p.22.

(8) M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (New York) (1958).

化合物 Mg_2Pb (CaF_2 型構造) が形成される。Pb 中への Mg の最大固溶限は Pb 側の共晶温度 $253^\circ C$ にて $0.73 \text{ wt\%}$ ($5.9 \text{ at\%}$)

Fig.1 The equilibrium diagram of the lead-magnesium system.

at%) Mg, また $100^\circ C$ における固溶限は $0.13 \text{ wt\%}$ ($1.0 \text{ at\%}$) Mg となつていて、析出現象を期待するに充分である。

II. 試料および実験方法

用いた Pb および Mg 地金の純度は、それぞれ 99.99% Pb および 99.95% Mg である。合金溶製法、試料の熱処理法および測定法などは大体 Pb-Sn 合金⁽¹⁾ の場合と同じであるので詳細は省略する。ただし合金溶製の際 Mg は溶湯の表面へ浮上し易いので押し込み器⁽⁹⁾ を用いた。今回溶製した合金の組成は 0.3 および $0.4 \text{ wt\%}$ Mg で、その化学分析値はそれぞれ $0.29 \text{ wt\%}$ ($2.45 \text{ at\%}$) および $0.36 \text{ wt\%}$ ($3.00 \text{ at\%}$) Mg であった。以下合金の呼称は Mg の配合 wt% をもつてする。

試料の均質化および溶体化焼鈍の温度は約 $255^\circ C$ とした。時効処理としては、まず試料を溶体化焼鈍した後各所定の時効温度へ焼入れそのままその温度にて時効した。所定の時効時間に達した試料について顕微鏡的観察および微小硬度測定を行なった。そのほか復元処理も行なった。

III. 実験結果

1. 顕微鏡的観察

0.3 および 0.4% 合金は時効に伴う組織変化がよく似ていた。いま 0.4% 合金について組織変化の代表例を Photo.1~3 に示す。 $100^\circ C$ 時効の場合、時効時間 (t) $\approx 3 \text{ hr}$ にて結晶粒内全面に微小な析出物が認められる (Photo.1)。 $t \approx 4 \text{ hr}$ になると析出物がところどころ連結して棒状に見えるもの、あるいは連結して sub-grain boundary を形成しているものなどが認められる (Photo.2)。時効温度の高いほど析出物の発達が著しくて Widmanstätten 組織が現われ易いようである (Photo.3)。常温時効の場合は少なくとも $t \approx 20 \text{ days}$ までほとんど析出物が認められず、それより t が大きになると Photo.1 より一層微小な析出物が粒内全面に認められるようになる。

(9) 山口：金属材料，共立社(1938)，141。

2. 微小硬度測定

(1) 時効に伴う硬度の変化

Photo.1 Pb-0.4 wt% Mg alloy.
Aged 3 hr at $100^\circ C$.

Photo.2 Pb-0.4 wt% Mg alloy.
Aged 4 hr at $100^\circ C$.

Photo.3 Pb-0.4 wt% Mg alloy.
Aged 1 hr at $125^\circ C$.

$0 \sim 100^\circ C$ の各時効温度における t に伴う硬度 (H_v) の変化を調べた。結果は Fig.2 および 3 のようになった。本実験では微小硬度計によつて結晶粒内および粒界付近を区別して硬度測定した。しかし粒内硬度が粒内硬度より約 $1 H_v$ ほど高いだけで、 t に伴う H_v の変化の様子には余り著しい差がなかった。それで Fig.2,3 には粒界硬度のみを示してある。図中矢印 $\downarrow$ は $\times 400$ の顕微鏡的観察によつて判定した析出物の粒内に認められ始める時間である。

例えば 0.4% 合金 (Fig.2) をみるに、 $50^\circ C$ 以下の低温時効ではかなり著しい時効硬化が認められる。一方 $75^\circ C$ 以上の高温時効では低温時効ほどの著しい硬化が認められない。図中矢印の位置から $75^\circ C$ 以上の高温時効における硬化は析出物の形成によると考えることができる。しかし

50°C 以下の低温時効における硬化は、矢印の時間より以前に起つていて析出物によるものとは考え難い。同様のこと

ると Fig. 4 のようになった。100°C 以上の温度で保持する場合は硬度が数 min 以内に 11 Hv まで低下する。90°C 以

Fig. 2 Changes in micro-vickers hardness of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged at various temperatures.

Fig. 3 Changes in micro-vickers hardness of Pb-0.3 wt% Mg alloy aged at various temperatures.

は 0.3% 合金 (Fig. 3) でも認められる。

(2) 復元現象

顕微鏡的に析出物が認められるより以前にすでに著しい硬化の起ることは、本合金の時効においても時効初期に G-P zone のようなものが形成され、それが硬化に寄与しているのではないかと推測させる。この推測は時効硬化せる試料を復元処理することによってある程度確かめることができるのであるから、本合金についても復元処理を行なってみた。一般に復元現象には臨界温度がある⁽¹⁰⁾といわれているから、まず臨界温度を知るため次のような実験を行なった。

Fig. 4 Changes in micro-vickers hardness of 0.4 wt% Mg alloy tempered at various temperatures after aging for 185 hr at room temperature.

Fig. 2 にみられるように、0.4% 合金を焼入後常温にて 180 hr 時効すると焼入直後の硬度 11 Hv から 19 Hv まで硬化する。この試料を 90°, 100° および 120°C の各温度に保持し所定の時間経過したものを常温へ焼入れた場合に硬度測定した。各温度における保持時間と硬度との関係を求め

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

ると Fig. 4 のようになった。100°C 以上の温度で保持する場合は硬度が数 min 以内に 11 Hv まで低下する。90°C 以下の温度で保持するときは硬度の低下速度が非常に遅い。この実験から 0.4% 合金の場合、復元現象の起る臨界温度は約 95°C と推定される。復元現象の起る臨界温度が大体判つたので、次に 50°C における 24 hr の時効と臨界温度以上の温度 120°C における 3 min の復元処理とを 3 回繰返してみた。結果は Fig. 5 のようで、著しい復元現象が認められた。図には 0.3% 合金について類似の処理を行なった場合の結果も併記してある。

IV. 考 察

1. 硬化速度について

Fig. 2 の硬化段階における硬度の変化率 f を

$$f = (H - H_i) / (H_M - H_i) \quad (1)$$

にて求めた。ここに H_i は時効開始時の粒内硬度、 H_M は時効硬化による粒内最高硬度、 H はある t における粒内硬度である。

Fig. 5 Reversion treatments (3min at 120°C) repeated three times after intervals of 24 hrs at 50°C on quenched 0.4 wt% Mg alloy. (Reversion treatments on 0.3 wt% Mg alloy are also shown in the above figure.)

Pb-Sn⁽²⁾⁽³⁾⁽¹¹⁾ 合金などにおいては析出速度は大体 Johnson-Mehl⁽¹²⁾ の式で表わすことができたので、ここでもまず Johnson-Mehl の式;

$$f = 1 - \exp(-bt^n) \quad (2)$$

を用いた。(2) 式の両辺の対数をとると、

$$\log \ln(1/1-f) = n \log t + \log b \quad (3)$$

ここに n および b は常数である。いま Fig. 2 の結果を用いているような温度における $\log t$ に対して $\log \ln(1/1-f)$ を図示すると Fig. 6 のようになった。いずれも測定点は大

(11) D.Turnbull, H.N.Treafis: Acta Met., 3 (1955), 43.

(12) W.A.Johnson, R.F.Mehl: Trans. AIME, 135 (1939), 416.

体一つの直線上に乗ってくるようである。これら直線の傾斜から n の値を求めると、時効温度に関係なく $n=1.1 \pm$

Fig. 6 Plots of $\log \log \{1/(1-f)\}$ against $\log t$ at various temperatures for 0.4wt% Mg alloy.

0.15 が得られた。

一方 Mishima ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾によると、多くの合金において、 f と t との関係は Austin-Rickett⁽¹⁵⁾ の式

$$f/(1-f) = kt^{n'} \quad (4)$$

で表わすことができる。ここに n' および k は常数である。しかし硬化が非析出硬化型の場合には $n' \approx 1$ 、析出硬化型の場合には $n' \geq 2$ になることがいわれている。(4) 式の両辺の対数をとると、

$$\log \{f/(1-f)\} = \log k + n' \log t \quad (5)$$

Fig. 2 の結果を用いて $\log t$ に対して $\log \{f/(1-f)\}$ を図示すると Fig. 7 のようになった。すなわち本合金にお

Fig. 7 Plots of $\log \{f/(1-f)\}$ against $\log t$ at various temperatures for 0.4 wt% Mg alloy.

る f と t との関係は、Austin-Rickett の式によっても大体表わすことができるようである。これから n' の値を求めると $n' \approx 1.4$ 前後が得られ、本合金の硬化速度は Mishima らの分類による非析出硬化型に属すると思われる。

このように硬化速度が非析出硬化型に属することは、顕微鏡的に析出物が認められるより以前に著しい硬化の起っていることとよく対応している。これらのことおよび顕著

(13) 三島, 橋口, 大日方: 本誌, 12(1948), 16.

(14) Y. Mishima: Proc. First World Met. Congress, ASM (Cleveland, Ohio) (1951), 668.

(15) J. B. Austin, R. L. Rickett: Trans. AIMME, 135 (1939), 396.

な復元現象の認められることなどから、本合金の時効では時効初期に G-P zone のようなものが形成され、これが硬化に寄与するのであろうと推察してよいように思われる。なお、時効初期に G-P zone が形成されるような Al-Cu および Al-Ag 合金の低温時効においては、時効硬化が 2 段で行なわれる。本合金では G-P zone のようなものが形成されると思われる低温時効においても硬化が 1 段のみで終っている。この原因は Fig. 2 中の 75°C より高温時効における硬化曲線をみて判るように、本合金では安定析出物の形成によつてはあまり著しい硬化が起らないような事情にあるからであろうと思われる。

2. 硬化の活性化エネルギー

Fig. 2 の結果を用いて硬化の初速度 ($v_i = dH_i/dt$), 最高硬度 H_M の半分だけ硬化するに要する時間 ($t_{0.5}$), および H_M に達するときの時間 (t_M) を求め、これらの対数を時効温度 ($T^\circ K$) の逆数に対して図示すると Fig. 8 のようにな

Fig. 8 Logarithms of initial velocity in hardness change (v_i), time for 50% increase of hardness ($t_{0.5}$), and time for maximum increase of hardness (t_M), vs. reciprocal of absolute temperature.

つた。いずれも測定点は大体一つの直線上に乗るようである。これら直線の傾斜から硬化の活性化エネルギーを求めると、 8.5 ± 2 および 13.5 ± 2 kcal/mol となり大体似た値が得られた。これから、硬化の活性化エネルギーは大概 10 kcal/mol 位と思われる。

V. 総 括

主として 0.4 wt% Mg を含む Pb 合金の時効硬化について調べた。結果を総括すると、

(1) 時効に伴う顕微鏡組織の変化は大体において連続析出型に属する。時効とともに結晶粒内にまず微小な析出物が認められ、それが成長するにつれて sub-grain boundary とか Widmanstätten 組織などが現われるようになる。

(2) 0.4 wt% Mg 合金の場合、50°C 以下の低温時効においては光学顕微鏡的に析出物が認められるより以前にす

に著しい硬化が行なわれる。一方 75°C 以上の高温時効では顕微鏡的に析出物が認められるとともに硬化が起る。しかしこのときの硬化量は少ない。

(3) 低温時効によつて硬化した試料を復元処理すると、著しい復元現象が認められた。

(4) 低温時効における硬度の変化率 f と時効時間 t との関係は、大体 Johnson-Mehl の式で表わすことができた。常数 n は時効温度に関係なく 1.1 ± 0.15 になった。 f と t との関係はまた Austin-Rickett の式によつても大体表わすことができ、この場合の常数 n' は約 1.4 になった。こ

の n' 値は Mishima らの分類による非析出硬化型に属する値である。

(5) 低温時効における硬化速度から求めた硬化の活性化エネルギーは、大略 10 kcal/mol になった。

終りに、本研究を終始御指導下さつた本学三谷裕康教授および有益な御討論を頂いた大阪大学美馬源次郎教授に厚くお礼申し上げます。また本研究を御援助下さつた吉岡正三教授ならびに御助言下さつた井垣謙三助教授に深謝いたします。さらに本研究に御協力下さつた大橋伸光学士に謝意を表します。