Pb-Sn-Sb 系合金の疲労条件下における粒界反応型析出の挙動について

吉田 建夫* 笠原 敏夫* 西川 精一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 12 (1982), pp. 1181-1187

On the Behaviour of the Grain Boundary Reaction under Fatigue Conditions in Pb-Sn-Sb Alloys

Takeo Yoshida*, Toshio Kasahara* and Seiichi Nishikawa**

Grain boundary reaction under low and high frequency fatigue conditions was studied in Pb-Sn-Sb alloys containing a small amount of Sn and Sb.

Under low frequency fatigue tests, the grain boundary reaction progresses with increasing number of cycles. Cracks on the surface of all alloy samples were found after almost the same number of cycles. Cracks in the inside of samples were, however, found only in the case of a high concentrated alloy at 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d) and in the case of a low concentrated alloy at 1.389×10^{-4} Hz (12 cycles/d). Under high frequency fatigue tests at 50 Hz, slip lines appear in the localized reacted zones of aged samples with increasing number of cycles, but the boundary reaction is not developed.

The crystallographic orientation of the matrix of a reacted zone is the same as that of the adjacent grain, and the habit plane of a precipitate in a nodule is (111)_{Pb matrix}. The composition of a precipitate in a reacted zone is analyzed as SbSn by EPMA.

(Received July 24, 1982)

I. 緒 言

粒界反応型析出は合金の強度に関する研究に認められたものが多く、鉛合金においては Pb-Sn 系合金が良く知られており^{(1)~(5)}、均一析出型の Pb-Sb 系合金も僅かながら粒界反応を生ずると言われている^{(6)~(10)}。Pb-Sn-Sb 系合金については西川⁽¹¹⁾や McKeown-Hopkin⁽¹²⁾らの報告があるが、その機械的性質におよぼす影響や nodule と隣接結晶粒との方位関係等については不明な点が多い。Brewer-Chang⁽¹³⁾によってまとめられた Pb-Sn-Sb 系状態図においては化合物相として SbSn のみが現われ、また Pb 側の固溶度は Morgen ら⁽¹⁴⁾によれば 298 K で 1.6% Sn, 0.4% Sb†であるが、円谷⁽¹⁵⁾による時効後の電気抵抗の測定結果は 374.7 K で 0.4% Sn, 0.2% Sb であり、従って微量の Sn, Sb を含む鉛合金においても粒界反応を生ずる可能性がある。一方粒界反応は先進粒界を拡散経路とするものと格子拡散によるものとがあるが、結晶粒成長や再結晶に伴って生ずることが知られており、再結晶温度の低い鉛合金においては疲労やクリープによる粒界移動に伴い

粒界反応を生じ、その機械的性質を低下させることが考えられる。実際にケーブルシース††として使用された Pb-0.4%Sn-0.2%Sb 合金の振動およびクリープによって発生したクラック近傍には、それぞれ **Photo. 1** (a), (b) の如く網目状に nodule が形成されているのが観察されており、西川ら⁽¹¹⁾は疲労の場合にクラックがこれらの nodule に沿って進展していることを認めるとともに、323 K におけるクリープ試験において反応量が合金元素量、応力の増加とともに増大することを報告している。

以上のように微量の Sn, Sb を含む Pb-Sn-Sb 系合金は粒界反応型析出を行うことが明らかであるが、本研究はケーブルシース等の実用合金に使用する場合に重要な機械的性質と対比し得る知見を得る目的で行なったもので、疲労条件下における粒界反応型析出の挙動について報告する。

II. 試料および試験方法

1. 試 料

試料は 99.99% 以上の純度の鉛に Sn, Sb を母合金の形で添加して作製したもので、その化学組成を **Table 1** に示す。

試料 A は原材料を電気炉中で約 773 K で溶解後、塩化ア

* 昭和電線電纜株式会社研究開発本部 (Research and Development Department, Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd., Kawasaki)

** 東京大学生産技術研究所 (The Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo. Now, Professor Emeritus of The University of Tokyo)

† 本報で示す組成は、すべて質量百分率で示す。
†† 154 kV, 1 × 800 mm² oil-filled cable.

Photo.1 Grain boundary reactions in the vicinity of crack caused by (a) fatigue, and (b) creep in Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy. ($\times 110$)

Table 1 Chemical composition and grain size of samples.

Sample		Chemical composition (%)			Grain size (10^{-3} m)
		Sn	Sb	Pb	
Pure Pb		—	—	>99.99	0.30-0.35
A	A-1	0.39	0.12	bal.	0.21-0.25
	A-2	0.39	0.21	bal.	0.21-0.23
	A-3	0.58	0.59	bal.	0.14-0.16
B		0.40	0.20	bal.	

ソモニウムで酸化を防ぎながら 723 K で $\phi 32$ mm の黒鉛鋳型に鋳造したインゴットを 533 K で 108 ks (30 h) 均質化処理した後、その表面を切削して $\phi 30$ mm の断面形状にしたピレットを小型押出装置を用いて 533~553 K で 3 mm $\times$ 10 mm の断面形状に押出したもので、これを低速曲げ疲労試験用の試料とした。

試料 B は実用連続押出機 (No. 4 型 Hansson-Robertson Extruder) により約 563 K で 154 kV, 1 $\times$ 600 mm² のケーブルシースとして押出した 3.0 mm 厚の円筒状押出材から採取したもので、その断面形状は試料 A と同一であり、これを高速曲げ疲労試験の試料とした。

2. 疲労試験方法

疲労試験は 2 種類の方法により室温で行なった。

低速曲げ疲労試験は Fig. 1 に示すように、幅広の定曲率板を 2 枚可動ブロックに取付け、この間に平板試料を多数セットし、可動ブロックを左右に回転させて試料を定曲率板の曲面に沿って曲げることにより曲げ歪を与えた。引張歪から圧縮歪に変化するのに 1.5 ks (25 min) を要し、保持時間はタイマーにより設定した。この場合の歪波形は Fig. 2 の如くなり繰返しクリープ試験の状態に近い。歪は試料表面における最大曲げ歪で表わし 0.1, 0.2 または 0.4% に設定し次式により計算した。

$$\varepsilon(\%) = 100 t / (2R + t)$$

ここで R は定曲率板の曲率半径, t は試料厚さである。試

Fig.1 Schematic diagram of a low frequency fatigue apparatus.

Fig.2 Time schedule of low frequency fatigue test.

験速度は 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d) および 1.389×10^{-4} Hz (12 cycles/d) を採用した。

高速曲げ疲労試験は電磁加振型の疲労試験機を用い、試料を 2 枚のスプリング板の間に挟み、片端を固定するとともに他端に振幅を与えて歪を設定した。歪は試料表面における最大曲げ歪で表わし、その値は次式によって計算した。

$$\varepsilon(\%) = 150 At / l^2$$

ここで A は振幅, t は試料厚さ, l は試料長, すなわち固定端と加振部との距離を示す。試験速度は 50 Hz で、この場合の歪波形は正弦波で表わされる。なお上記の 2 つの疲労試験において歪量はストレンゲージを用いて動歪計により確認した。

硬度測定は Hanneman 式微小硬度計により荷重 0.0245 N (2.5 gf), 負荷時間 15 s で行った。

III. 結果および考察

1. 低速曲げ疲労

試験速度 6.94×10^{-5} Hz における試料表面のクラックの発生および粒界反応の生成時期についての観察結果と歪量との関係を Fig. 3 に示す。顕微鏡組織的には疲労の進行とともに粒界移動を生じ粒界に沿って網目状に nodule が形成され、次いで局部的に nodule が隣接結晶粒内へと拡大していく。粒内のりり、粒界移動および粒界りり起因する結晶粒の変形は高濃度合金ほど少ないが、合金濃度が低い場合には全面に分布し、合金濃度の増加とともに局在するようになり nodule の部分と一致してくる。このような傾向はクリープ試験においても明瞭に認められ、高濃度合金ほど nodule 近傍において応力集中が大きいことを意味する。0.4% 歪の場合に表面クラックはほぼ同時期に発生しているにも拘らず、試料内部におけるクラックは Sn,

Sb 量の多い試料 A-3 においてのみ認められた。この原因は (Sn+Sb) 量の少ない合金ほど全体として塑性変形能力を温存して応力緩和を図ることができるのに対し、合金濃度が高くなると結晶粒の変形能力が小さくなるため nodule への応力集中がより大きくなることによるものと考えられる。この結晶粒の変形能力は Photo. 2 に示すような合金濃度、歪量および繰返し数の増加とともに鮮明化してくる sub-boundary の形成とも深い関係を有するものと思われる。

Table 2 は厚さ 3 mm の試料を約 15% 冷間圧延後 333 K に 252 ks (70 h) 保持して粒界反応を促進させた後、未反応部と nodule のマトリックス部の微小硬度を測定したもので、合金濃度が増加するほどこれらの硬度差は大きくなり、結晶粒度の影響を無視すれば外力に対して応力集中を受け易くなる傾向を示している。Fig. 4 は試料側面における粒界反応の進行状況を歪量(計算値)と nodule 面積 (%) との関係において示したもので、その顕微鏡組織例を Photo. 3 に示す。歪量が大きくなるほど nodule 面積は拡大し、0.4% および 0.2% 歪の場合同一歪量では低濃度合金ほどその面積は広いが、0.1% 歪の場合には試料表面近傍において逆の傾向を示す。これは 0.1% 歪の場合に塑性変形による粒界移動が少なくなる結果、過飽和度による影響が大きくなるためと考えられる。

試験速度 1.389×10^{-4} Hz の場合には試料 A-1 および A-2 の粒界反応は一層進展するが試料 A-3 においては抑制される傾向にあり、試料内部のクラックは 6.94×10^{-5} Hz

Table 2 Micro Vickers Hardness values of unreacted and reacted zones.

Sample	As extruded	Heated at 333 K for 252 ks (70 h) after cold rolled	
		Unreacted zone	Reacted zone
Puer Pb	6.4	—	—
A-1	7.2	7.6	7.4
A-2	7.7	8.5	7.1
A-3	14.8	14.4	8.7

Fig.3 Structural changes in specimen surface under low frequency fatigue at 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d).
○ : Grain deformation
● : Grain boundary reaction
× : Crack

Photo.2 Subgrain boundaries in unreacted zones of Pb-0.39%Sn-0.21%Sb alloy after (a) 230, and (b) 500 cycles at 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d) and 0.2% strain. ($\times 300$)

の場合とは逆に低濃度の合金ほど認められるようになる。この理由は低濃度合金の場合、試験速度の増大によって試

Fig.4 Relations between reacted zone area and distance from center of specimen (calculated strain distribution) after 500 cycles at 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d).

Surface

Neutral axis

Photo.3 Microstructures of side faces of (a) Pb-0.39%Sn-0.12%Sb, (b) Pb-0.39%Sn-0.21%Sb, and (c) Pb-0.58%Sn-0.59%Sb alloy after 500 cycles at 6.94×10^{-5} Hz (6 cycles/d) and 0.4% strain. ($\times 40$)

料の内部まで拡大した nodule 内へ繰返し曲げによる塑性変形が一層進行し、粒界迂りへと移行し易くなるため nodule の軟質なマトリックス中に存在する析出物周辺における応力集中の効果が大きくなるためであろう。一方高濃度合金の場合には、変形に伴う粒界移動を律速過程とする粒界反応が生じ難くなるとともに、試験速度の増加による歪負荷時間の減少は粒界迂りへの移行を一層抑制しクラックの発生が抑えられるものと考えられる。

以上の結果から、Pb-Sn-Sb 系合金の機械的性質は合金濃度が増加するに従って繰返し歪よりもクリープ歪に敏感になることが推測される。

2. 高速曲げ疲労

一般に疲労クラックは特に高温の場合、粒界の迂りの著しい部分に優先的に生ずると言われており、粒界反応を生じた試料においては粒界の迂り現象が加速されて nodule 内の析出物周辺でマイクロクラックが発生し易くなる結果、その機械的性質を低下させるであろう。Photo.4 は強加工後室温で 47.3 Ms (548 d) 時効後、再結晶によって大きな nodule が形成された試料 B を N_2 ガス雰囲気中で試験速度 50 Hz で疲労させたもので、nodule 内で著しい迂りを生じても粒界移動や隣接結晶粒内における迂り現象は認められない。Photo.5 は同様に、押出後室温で 47.3 Ms 時効後の試料 B の疲労組織例を示したもので、疲労が進むにつれて粒界に沿う nodule 内でまず迂りを生じ、次第に迂り帯が発達した後粒界迂りへと移行する。ただし nodule 内の迂りは局在しており、粒界迂りが著しく進行しても隣接する nodule 内に迂りを生じない場合もある。さらに粒界迂りが著しく進んで破断近くになっても粒界移動、すなわち nodule は拡大せずいわゆる純鉛型 (高温高純型 - 粒界迂りに基づく歪の蓄積が粒界を最大剪断応力方向へ移動させた後、粒界破断を生ずる) の破壊様式⁽¹⁶⁾は認められない。また Fig.5 に示すように、疲労クラックと最大剪断応力方向とは一致するものが多いが、試験前の応力方向に対する粒界方向の分布で補正すると疲労クラックの応力方向への依存性はあまり認められない。

以上から時効後の Pb-Sn-Sb 系合金の疲労機構は次のようなものと考えることができる。疲労の初期には nodule のマトリックス内の迂り面の中で最大剪断応力方向に近い迂り面で迂りを生じ、迂り帯はこの部分で発達する。疲労が進むにつれて nodule 内の迂りによる歪エネルギーの蓄積によって nodule に沿う粒界迂りへと移行するが、析出物と迂り面とが交差する場合析出物周囲の切欠効果と転位の集積によって発生したマイクロクラックが nodule 内の弱化した部分を進行するものであろう。従って粒界反応を生じた試料においては、最初の迂りが析出物を含む nodule 内で生じ易いことと、粒内の迂りが生じ難いにより応力集中効果が著しくなって疲労強度を低下させるものと考えられ、ある程度以上の nodule が形成されれば、その反

Photo.4 Microstructures after (a) 0, (b) 5×10^4 , (c) 1×10^5 and (d) 1×10^6 cycles at 50 Hz and 0.15% strain in Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy aged at room temperature for 47.3 Ms after severe reduction. ($\times 200$)

Photo.5 Microstructure after 10^6 cycles at 50 Hz and 0.15% strain in Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy aged at room temperature for 47.3 Ms after extrusion. ($\times 200$)

Fig.5 Distribution of cracked boundaries in Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy fatigued at 50 Hz.

● : Apparent distribution of cracked boundary
○ : Corrected distribution of cracked boundary by the distribution of original grain boundary

Fig.6 S-N curves at 50 Hz for Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy sheathes with coarse and fine grain size after 63 Ms (2 years) operation in earth.

応量や結晶粒度に疲労強度が依存する傾向は小さくなるであろう。このことは Fig.3 においてクラックがほぼ同時期に発生している結果および Fig.6 に示すように結晶粒度の差によって疲労曲線の形および疲労強度が影響を受けないことから理解される。

3. 反応生成物

粒界反応の nodule は通常結晶粒界に核生成し、次いで隣接結晶粒内へ成長する。nodule のマトリックスの方位について Smith⁽¹⁷⁾ は X 線回折により Cu-Ag 合金の場合に隣接結晶粒の方位に等しいことを明らかにしており、同様の結果が Pb-Sb 系合金⁽¹⁸⁾ にも認められているが Pb-Sn-Sb 系合金については報告されていない。

Photo.6 は試料 B をフライスで切断した後室温で 47.3 Ms 時効後、その切断面において再結晶に伴い生じた粗大 nodule の顕微鏡組織を示したもので、nodule 内では析出物が特定の方向に並んでラメラ構造を有するが、析出物の大きさは一様でなくマトリックスに対する方位も複数に亘っている。nodule のマトリックスの方位は送り線発生を観察結果から隣接結晶粒の方位に等しく、また nodule 内の析出物の板面とそのマトリックスの方位関係は一面解析法⁽¹⁹⁾ によって Fig.7 に示すステレオ投影の結果から

Photo.6 Precipitates in a reacted zone of Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy after recrystallization. ($\times 325$)

Fig.7 Stereographic projection of normals to trace directions of precipitates on one surface of Pb-0.40%Sn-0.20%Sb specimen.

- : (111) poles on the standard (001) stereographic projection for cubic crystals
- : (111) poles for the matrix of nodule

Matrix(Pb) Precipitate(Sn+Sb)

Photo.7 Point analysis of a precipitate and a matrix in a nodule of Pb-0.40%Sn-0.20%Sb alloy.

(111) Pb matrix に平行であることが分かる(nodule を含む試料を僅かに変形させると、送り面と析出物の一つの方位とが平行になることから確認される)。

析出物の組成は Photo.7 に示すように Sn, Sb を主成分とするもので、Sn/Sb の原子数の比の平均値は 1.1~1.3

であった。これに対して nodule のマトリックスはほぼ純鉛に近い。

また析出物が菱面体構造の SbSn であるとすれば、nodule 内の析出物とマトリックスの幾何学的関係は、析出物の板面がマトリックスの (111) 面であることを用いて

$$(111) \text{ Pb matrix} // (100) \text{ SbSn},$$

$$[110] \text{ Pb matrix} // [010] \text{ SbSn}$$

であることが推論される。

IV. 総 括

微量の Sn および Sb を含む Pb-Sn-Sb 系合金の粒界反応型析出の挙動を 2 種類の疲労条件の下で観察し、次のような結論を得た。

低速曲げ疲労においては、繰返し数の増加とともに粒界反応が進展し、その反応量は最大曲げ歪が大きい場合には低濃度の合金ほど著しいが歪が小さくなると逆の傾向を示すようになる。

合金濃度の異なる試料の表面クラックはほぼ同じ繰返し数で発生しているにも拘らず、 6.94×10^{-5} Hz の場合に試料内部のクラックは高濃度合金においてのみ認められ、一方 1.389×10^{-4} Hz の場合には低濃度の合金ほど試料内部にクラックが認められるようになる。

50 Hz の高速曲げ疲労の場合に室温時効で粒界反応を生じた試料において、疲労に伴うひびきは析出物を含む局所的な nodule 内で生じ、繰返し数の増加に伴う nodule の拡大は認められず、また疲労強度も結晶粒度に依存しない。

nodule のマトリックスの方位は隣接結晶粒の方位に等しく、nodule 内の析出物の板面は (111) Pb matrix に平行であり、また析出物の組成は SbSn であると推定される。

文 献

- (1) D.Turnbull : Acta Met., **3**(1955), 55.
- (2) W.de Sorbo and D.Turnbull : Acta Met., **4**(1956), 495.
- (3) K.N.Tu and D.Turnbull : Acta Met., **15**(1967), 1317; **17**(1969), 1263.
- (4) 野里僚一 : 日本金属学会誌, **19**(1955), 740; **20**(1956), 351.
- (5) 西川精一, 小林繁美, 長田和雄 : 生産研究, **14**(1962), 227.
- (6) D.Turnbull and H.N.Treafis : Acta Met., **3**(1955), 43.
- (7) J.D.Livingston : J.Appl. Phys., **34**(1963), 3028; Acta Met., **11**(1963), 1371.
- (8) L.M.T.Hopkin and C.J.Thwaites : J.Inst. Metals, **81**(1952~1953), 255.
- (9) 西川精一 : 東京大学生産技術研究所報告, **9**(1960), 67.
- (10) 野里僚一 : 日本金属学会誌, **24**(1960), 24.
- (11) S.Nishikawa, N.Nagashima and T.Kasahara : Lead 68(Proc. 3rd Int. Conf. on Lead), Pergamon Press, London, (1968), 135.
- (12) J.McKeown and L.M.T.Hopkin : Metallurgia, **41**(1950), 135, 219.

- (13) L.Brewer and S.G.Chang : *Metals Handbook*, vol.8, ASM, (1973), 432~434.
(14) R.A.Morgen, L.G.Swenson, F.C.Nix and E.H. Roberts : *Trans. AIME Techn.Publ.*, **43**(1927).
(15) 円谷和雄 : 未発表.
(16) 竹内 栄, 本間恒夫 : 日本金属学会誌, **29**(1965), 521, 757, 764, 771.
(17) C.S.Smith : *Trans. ASM*, **45**(1953), 533.
(18) 渡辺亮治 : 日本金属学会会報, **6**(1967), 435.
(19) 山本美喜雄 : 金属物理, **6**(1960), 118.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 12 号 (1982) 1187-1193

Pb-0.10%Sn 合金の組織および機械的性質におよぼす Te と As の微量添加の影響

吉田 建夫* 笠原 敏夫* 西川 精一**

J. Japan Inst. Metals. Vol.46. No.12(1982), pp.1187-1193

Effects of Small Addition of Te and As on the Microstructure and Mechanical
Properties of a Pb-0.10%Sn Alloy

Takeo Yoshida*, Toshio Kasahara* and Seiichi Nishikawa**

The present study was carried out to investigate the effects of Te and As addition on the microstructure and mechanical properties of a Pb-0.10% Sn alloy.

The results are summarized as follows :

- (1) The tensile strength after extrusion and aging at room temperature and 373 K increases with increasing As content up to 0.05%As.
- (2) The increasing tendency of fatigue resistance at 50 Hz is more remarkable in the addition of As than of Te.
- (3) The hardness change during aging at 333-473 K for Pb-Sn-Te-As alloys is mainly dependent on the As content.
- (4) A characteristic cell structure due to constitutional undercooling during solidification at casting is caused by the addition of Te, and the structure is considerably stable under heating after casting.

(Received July 24, 1982)

I. 結 言†

微量添加によって鉛と共晶を形成し鉛中ほとんど固溶しない Te および As は鉛の結晶粒を微細化するとともにその性質に大きな影響を与え、再結晶特性や機械的性質を改善することが知られている^{(1)~(3)}.

鉛中における Te の固溶度は Greenwood⁽⁴⁾によれば十分に焼鈍された場合に 573 K で 0.004% であるが Falkenhagen-Hofmann⁽⁵⁾は金型鑄造で 0.2% まで過飽和に固溶できるとしている。西川⁽¹⁾の研究によると金型鑄造状態における微小硬度-組成曲線および粒界を主とする顕微鏡

組織上の異相の出現の観察から 0.01~0.05% の間に強制固溶限が存在し、0.005~0.01% 程度においても結晶粒内に明瞭に認められる sub-structure の形成によって再結晶温度を高めるものと説明している。また Te 0.2% までの Pb-Te 合金ではほとんど熱処理効果を示さず、Te は鉛に対してそれ自身溶入析出を行わず、ほとんど時効性を与えないと述べている。As の鉛中における固溶度も約 563 K で 0.05~0.055%, 室温で 0.01% 以下⁽⁶⁾と小さいが、As はそれ自身鉛に対する僅かの固溶度の範囲において溶入析出を行い鉛に時効性を与え、焼入れ直後の硬化とその後の過時効軟化現象は As 量および焼入温度とともに増大して 0.05% で明瞭となり、溶解度変化に伴う As 析出相は針状である⁽¹⁾⁽⁷⁾とされている。一方、機械的性質に対しても As は大きな影響を与え、約 0.1% までの As 量とともに引張強さを増大させる⁽⁸⁾。

* 昭和電線電纜株式会社研究開発本部 (Research and Development Department, Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd., Kawasaki)

** 東京大学生産技術研究所 (The Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo. Now, Professor Emeritus of The University of Tokyo)

† 本報で示す組成は、すべて質量百分率で示す。