

Pb-Sn 合金の不連続析出に及ぼす微量元素の影響*

Effect of Minor Elements upon the Discontinuous Precipitation of Pb-Sn Alloys.

西川 精一・長田 和雄・小林 繁美

ま え が き

過飽和固溶体の時効に伴う析出反応の一型式として、結晶の粒界より粒内に向かって新しいセルを形成しながら析出の進行するものを不連続析出、あるいは粒界反応と呼ばれている。この析出のタイプは反応領域のマトリックスの結晶方位がもとの結晶粒のそれと一致せず、粒界を境にして相接する隣の結晶方位に一致するといった複雑な反応である。現在までこの現象に関し数多くの研究^{1)~10)}が発表されているが、その機構についてはまだまだまとまった理論はない。

著者の一人は Pb-Sb 系の時効に及ぼす B 族微量元素の影響を研究¹¹⁾してきたが、これを発展させて Pb-Sn 系の不連続析出に及ぼすこれらの元素の影響を考えた。その研究結果のうち主として顕微鏡組織についての概略を次に速報する。

実 験 試 料

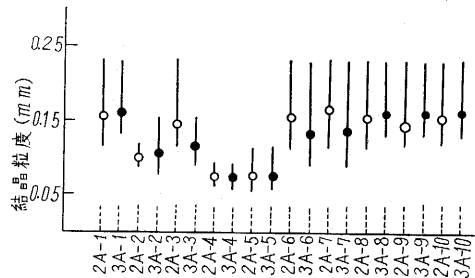
使用鉛地金は日本鉱業製の電気鉛であって、ロットお

第 1 表 試料の組成

試 料 No.	組 成 (%)	
	Sn	微量添加元素
2A-1	2	—
2A-2	"	As 0.02
2A-3	"	Ag 0.02
2A-4	"	Cu 0.02
2A-5	"	Te 0.02
2A-6	"	In 0.10
2A-7	"	TL 0.10
2A-8	"	Bi 0.10
2A-9	"	Sb 0.10
2A-10	"	Cd 0.10
3A-1	3	—
3A-2	"	As 0.02
3A-3	"	Ag 0.02
3A-4	"	Cu 0.02
3A-5	"	Te 0.02
3A-6	"	In 0.10
3A-7	"	TL 0.10
3A-8	"	Bi 0.10
3A-9	"	Sb 0.10
3A-10	"	Cd 0.10

よび分析値の明瞭なもので、品位は 99.99% 以上である。またスズ地金は zone melt した高純度のものであって、品位は 99.999% のものを使用した。微量元素はいずれもかなり希薄な鉛の母合金の形で添加した。スズの量は反応速度の比較的ゆるやかな 2% および 3% 合金を選んだ。試料の組成は第 1 表に表示した。試料はまず金型に铸造後、これを室温で強く圧延

し、厚さ 0.2~0.3 mm の板として使用した。このような薄板を使用した理由は組織観察において試料表面下にかくれた結晶からの影響をできるだけ除くためである。参考のため 250°C で長時間溶体化処理後の粒度を第 1 図に示した。

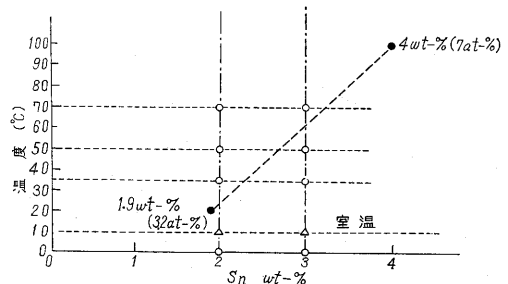


第 1 図 試料の結晶粒の大きさ

結晶粒の微細な Te, Cu, As 添加試料ではその平均直径約 0.07 mm であって、厚さの 1/3~1/4 であるが、その他は 0.15 mm 程度でだいたい試料板の厚さと同程度である。

実 験 方 法

溶体化処理は薄板に加工後 250°C で約 5 時間行ない、焼入れは氷水の中で行なった。時効温度および実験時の室温と Pb-Sn 系の 100°C 以下の固溶度との関係位置を参考のため第 2 図に示した。



第 2 図 実験温度と Pb 中 Sn の固溶度との関係

実 験 結 果

(1) Pb-2%Sn 合金

0°C の時効ではいずれの試料も不連続析出を起こした。特に反応のさかんな試料は、Bi 0.1% および Cd 0.1% 添加した二種類であり、逆に反応の特に少ないのは Sb 0.1% 添加試料であった。

35°C の時効ではごく微量の反応を認める程度で、粒

* 日本金属学会昭和 37 年春期講演会発表

研究速報
 界はかなり複雑な形をとるが、非常に反応量は少なくなる。

50°C, 70°C になると全試料ともセルの生長は認めら

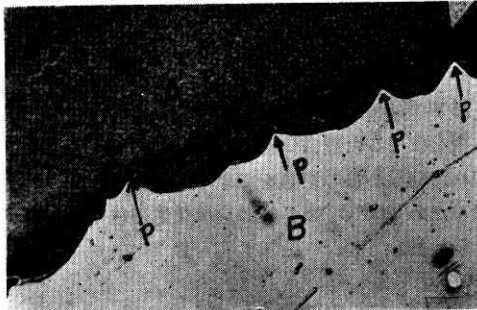


写真1 Pb-2%Sn 合金 0°C 時効 5 日後の組織 ×387
 A 結晶が B 結晶を喰って生長, G₀G₀' はもとの粒界, P は析出物

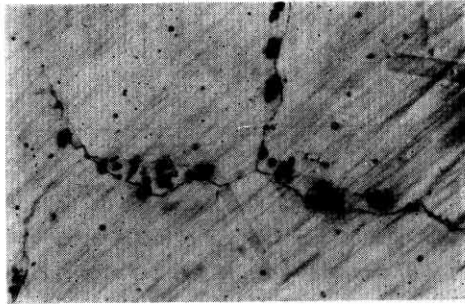


写真2 Pb-2%Sn 合金 0°C 時効 29 日後の組織 ×96



写真3 Pb-2% Sn-0.1%Bi 合金 0°C 時効 23 日後の組織 ×96



写真4 Pb-2% Sn-0.1%Sb 合金
 70°C 時効 19 日後室温放置 55 日の組織 ×387
 A' は室温放置で発生したセルで A より B の方に生長している

れない。ただ Sb 添加試料では 70°C の時効で Widmannstätten 状の全面析出が結晶粒内に起こり、析出のタイプが変化してしまう(写真4参照)。

一般に比較的高い時効温度で不連続析出を示さなかった試料もこれを室温(約 10°C)に放置すると、粒界からセルの生長してくるのを認める。写真4に示した Sb 添加の全面析出を示した試料でも室温放置で粒界に帯状の反応領域の発生しているのが認められる。また結晶内の Widmannstätten 的析出物の方位は、それに属しているセル内の大きいラメラの方位と一致していることが写真よりわかる。

(2) Pb-3%Sn 合金

Sn 量が 3% に増加し、過飽和度がましてくるにつれ、一般に不連続析出は非常にさかんになり、反応領域内のラメラ間隔がせまくなって来る。時効温度と反応の関係、微量添加元素と反応の傾向はいずれも 2%Sn 合金の場合とよく似ている。Bi および Cd 添加試料において反応がもっともさかんであって、Sb 添加試料は反応がもっとも少ない。3%Sn 試料では一般に 2%Sn 合金の場合より高い時効温度範囲まで不連続析出の温度範囲が広がっていて、50°C の時効でも僅かにセルの生長を認める。しかし 70°C になるとほとんど認められなくなる。また Sb 添加試料では 50°C ですでに全面析出を起

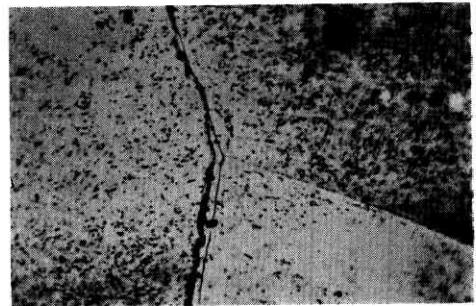


写真5 Pb-3% Sn-0.1%Sb 合金の 50°C×8 日時効後の組織 ×387

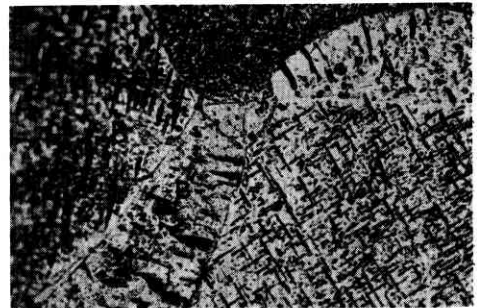


写真6 Pb-3% Sn-0.1%Sb 合金の 70°C×13 日時効後
 室温 14 日放置後の組織 ×387
 A', B' セル内のラメラ方位は A および B 内の Widmannstätten 状析出物方位に一致

こすようになる (写真5参照).

いま 3%Sn 合金の 0°C 時効における各試料の反応速度の大小を比較すると第3図に示したような結果となる. 縦軸の反応量 S は面積比を百分率で表わしたものである. この S の実測方法は試料表面をなるべく低倍率で写真に取り, これをトレーシングして反応部分を缺で切り取り, 化学天秤で残りの未反応部分を秤量して決定したものである.

反応のセルの数は時効開始直後にきまり, 途中から新たに発生せず, またセル間の相互作用がないものと仮定すれば, 本実験のような平面的な観察においては次のような比例関係が成立する.

$$S \propto \frac{A_0}{\pi r_0^2} \cdot 2\pi r_0 \cdot \int_0^t G dt = \frac{2A_0}{r_0} \int_0^t G dt \quad (1)$$

ただし S : t 時間後の反応量

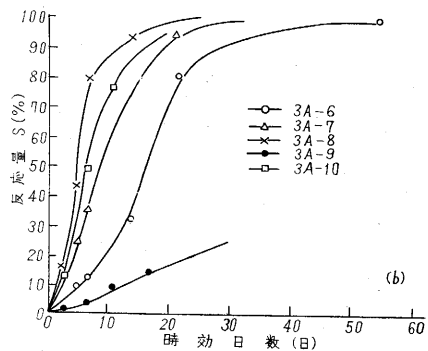
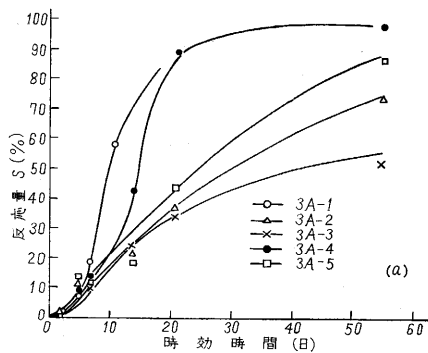
A_0 : 実測に使用した視野面積

r_0 : 試料の結晶粒の平均半径

G : セルの生長速度

したがって G の大小を見るためには $S \cdot r_0$ のような値で比較すべきであるが, このような結晶粒度の大小の影響をも考慮に入れた上で実測の S 値で示した.

第3図を見ると Sb, Ag, As, Te は Pb-Sn 系の不



第3図 Pb-3% Sn 合金試料の 0°C 時効に伴う不連続析出曲線

研 究 速 報

連続析出を押える方向に作用し, 反対に Bi, Cd は促進する方向に働いている. TL, In, Cu はあまり影響は強くない.

Pb に対する微量元素の固溶性の大小を見ると

$$TL > In > Bi > Cd > Sb > Ag > As > Te > Cu$$

両端部分の元素の影響の小さいことが明瞭に示されているのは興味深い.

また J. W. Cahn⁹⁾ は (1) 式の G の一般的表示法として次のような表現をとっている.

$$G = -M \cdot \Delta F \quad (2)$$

ただし M : 結晶粒界の動きやすさ

ΔF : 析出反応に伴う自由エネルギー変化

今後微量元素の影響を Sn の Pb 中への固溶度変化, すなわち ΔF の大きさに及ぼす部分と, M に及ぼす部分に分けて考えてゆくのも興味深い問題と考えられる. また Sb 添加の場合のように全面析出がある場合, この析出物が何であるかについては今後の解析にまたねばならないことはもちろんであるが, 不連続析出→連続析出の遷移温度に及ぼす微量元素の影響として考えるのも一つの方向であろう.

いずれにせよ Pb-Sn 合金の不連続析出に及ぼす微量元素添加元素の影響としては次の三点を指摘したい.

(1) 粒界の mobility を低下させる As, Te, Cu でも As, Te はやや反応を押える傾向があるが, Cu はあまり影響を示さない.

(2) 粒界の mobility にあまり影響のない TL, In, Bi, Cd, Sb, Ag でも Bi, Cd は反応を大きく促進し, Sb, Ag は反応を押える. 特に Sb は反応のタイプを不連続析出→連続析出に変化させてしまう.

(3) Pb に対する固溶性の極端に大きい TL, In, および極端に固溶性の少ない Cu では微量添加の影響があまり現われない.

(1962年4月30日受理)

文 献

- 1) D. Turnbull and H. N. Treafitis: Acta Metallurgica, VOL. 3, Jan. 1955, P. 44
- 2) D. Turnbull: Acta Metallurgica, VOL. 3, Jan. 1955, P. 55
- 3) D. Turnbull and H. N. Treafitis: Trans. of AIME, Feb. 1958, P. 33
- 4) J. W. Cahn: Acta Metallurgica, VOL. 7, Jan. 1959, P. 18
- 5) H. Böhm: Metall, 13 J. G. Okt. 1959, Heft 10, P. 929
- 6) H. Böhm: Z. Metallkde., Bd. 52 (1961), H. 8, P. 512
- 7) H. Böhm: Z. Metallkde., Bd. 52 (1961), H. 8, P. 518
- 8) H. Böhm: Z. Metallkde., Bd. 52 (1961), H. 9, P. 564
- 9) H. Böhm, M. v. Heimendahl und G. Vierling: Z. Metallkde., Bd. 52 (1961), H. 11, P. 746
- 10) R. Watanabe and S. Kōda: Hokkaidō Gakugei Dai-gaku Kiyō (Part II), VOL. 3, No. 1~2, 1960
- 11) S. Nishikawa: Rept. of the Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, VOL. 9, No. 2, 1960