

# Pb-Sb 合金の時効に関する研究

Studies on the Aging of Pb-Sb Alloys

—Pb-Sb 純2元素系に及ぼす微量の As の影響—

—The Effects of Small Amounts of As on High Pure Pb-Sb Binary System—

加藤正夫・西川精一

われわれは Pb-Sb 2元合金の時効およびそれに及ぼす微量のB族元素 (Cu, Ag, Au, Zr, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Bi, Se, Te) の影響, 特に As について研究を行ってきたが, 使用した Sb 金属が市販純度のものであったから, かりに 1% Sb 合金について考えても, もし Sb 中に 0.1% の As が不純物として入っていると, 合金中の As の量は 0.001% となる. As の影響は他の元素に比較して非常に大きいから, このように微量でも再検討の必要がある. その後半導体用の高純 Sb を使用して追加実験を行ってきた. その結果の1部として 1% Sb 合金に及ぼす 0.001~0.01% As の影響を次に報告する.

## 試料

Pb は 99.99% の電気鉛を使用した. Sb は第1表に示したような組成の高純 Sb を使用し, 微量の不純物特に As の混入を極力警戒し

第1表 使用 Sb 金属の純度 (99.9984% Sb)

不純物	%
As	0.0007
Cu	0.0002
Fe	0.0004
Pb	0.0003

第2表 試料の組成

試料番号	Sb%	As%	Pb%
No. 1	1	0.0000	残
2	1	0.0009	〃
3	1	0.0018	〃
4	1	0.0028	〃
5	1	0.0047	〃
6	1	0.0093	〃

た. As の添加は As 2.32% (分析値) の母合金により 0.001~0.01% まで添加第2表に示すような組成の合金を作り, これを 4mm の厚さの板と 4mmφ の棒の形で実験に供した. 溶解は黒鉛ルツボで行い, フラックスは木炭粉に塩化アンモン少量加えて使用した.

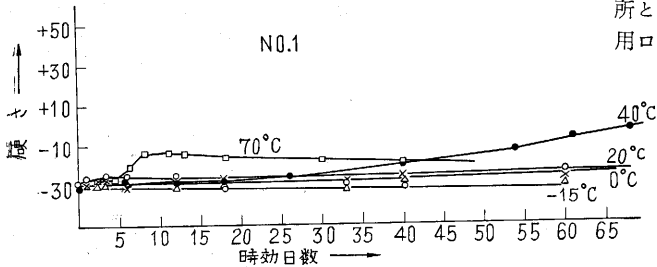
## 実験方法

実験は -15°C~70°C の温度範囲における時効に伴う硬度変化と電気抵抗の変化量を測定した. 硬度の測定はわれわれが使用してきたロックエルの特殊硬度 (30kg 荷重, 1/2吋鋼球, 30秒, 読み B スケール) と微小硬度 (ピッカース) を併用して比較したが後者はバラッキが大きいので前者を採用した. ただこの硬度値はごく低い所と高い所で, 米国などで使用されている soft metal 用ロックエル硬度 (30 kg 荷重, 1/2吋鋼球, 荷重時間 30秒) と比較すると直線関係からずれる欠点がある. この点さえ考慮すれば十分使用できる.

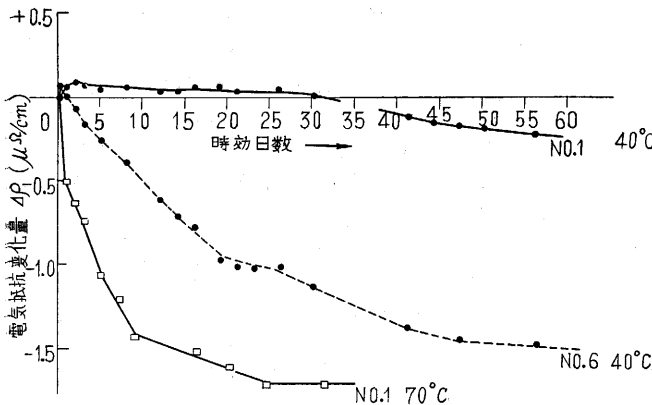
## 実験結果

As を添加しない純2元合金の時効硬化曲線は第1図に示したが, これをみると 20°C 以下の時効では約 60 日後においてもほとんど硬化を示さない. 40°C になると約 25~30 日後で硬化傾向が僅かに認められる. 70°C は約 4 日後に硬化を始め, 僅かに硬化して飽和するのが約 10 日後である. その後は overaging により軟化の方向をたどる. これに伴う電気抵抗の変化曲線は第2図に示した. 40°C では僅かではあるが, 硬度変化のないいわゆる "incubation period" の 25 日間は抵抗の増加を示し, その後硬化の始まる所で抵抗は減少を始める. 70°C の場合は最初から急激な抵抗の減少が起り, 硬化の飽和点と大体時間的に一致した所で抵抗減少曲線の飽和点が見られる.

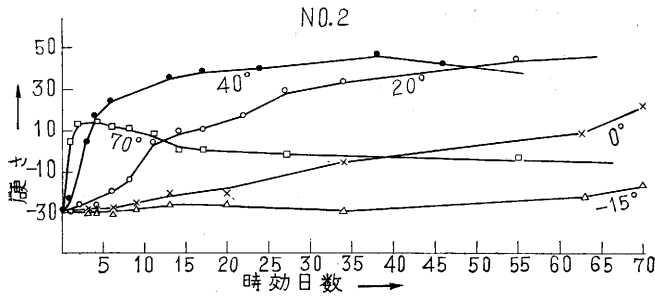
この純2元素に As が添加されると第3図から



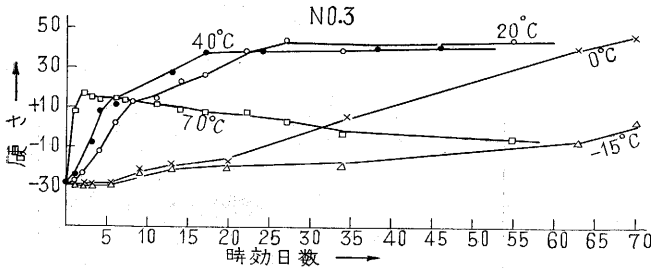
第1図 Pb-1%合金の時効硬化曲線



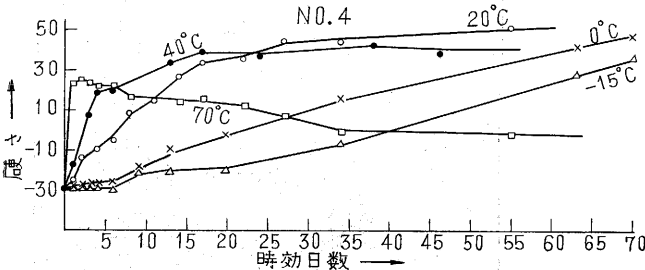
第2図 Pb-1% Sb 合金および Pb-1% Sb-0.009% As 合金の時効に伴う電気抵抗の変化量



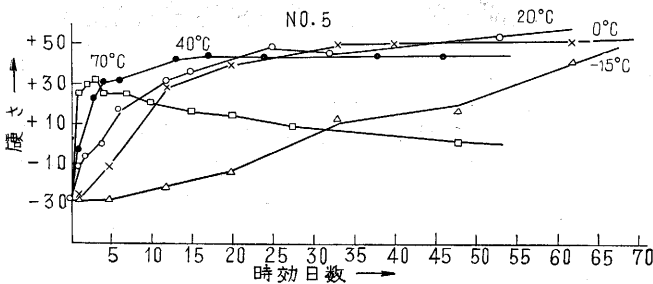
第 3 図 Pb-1% Sb -0.0009% As 合金の時効硬化曲線



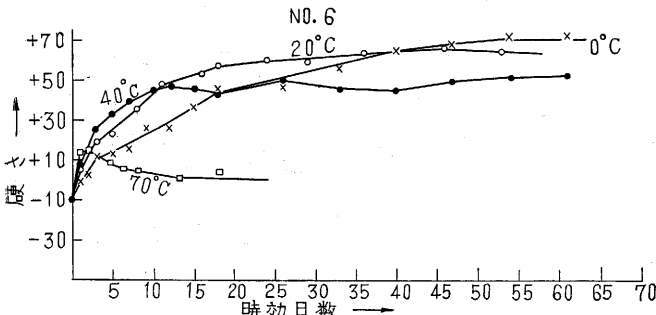
第 4 図 Pb-1% Sb -0.0018% As 合金の時効硬化曲線



第 5 図 Pb-1% Sb -0.0028% As 合金の時効硬化曲線



第 6 図 Pb-1% Sb -0.0047% As 合金の時効硬化曲線



第 7 図 Pb-1% Sb -0.0093% As 合金の時効硬化曲線

第 7 図に見られるようにその時効硬化の様子は急激に変化する。すなわち全体として時効に伴う最高硬度が非常に高くなる。また高温時効では overaging による軟化傾向が早期に現われ始める。As 量が増加すると焼入れ直後の初期硬度も上昇する。

これを電気抵抗の変化曲線で見ると第 2 図中に示したように、As が約 0.01% に増加すると 40°C の時効では As のない場合に比較して、変化が急激にしかも時間的に早く現われることが明瞭に示されている。

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) As を含まない Sb 1% 合金の時効はそれに伴う硬化量は非常に小さい。20°C までの低温では約 2 ヶ月の時効でもほとんど変化がない。40°C になると約 25 日後で僅かに硬化の傾向を示す。この変化は電気抵抗の変化の方で見ると硬度変化のない incubation period ではおそらく coherency strain に原因すると考えられる抵抗増加がある。明瞭に硬化が見られる所では析出に伴う組成変化のための抵抗の減少が現われる。最初から析出のさかんな 70°C では抵抗の減少も最初から急激である。

(2) As の影響は硬化曲線より見ても、抵抗変化の方より判断しても簡単に言えば“時効の促進作用”であることは動かしがたい実験事実である。しかしどのような機構で促進するのかという問題はなかなかむずかしい。ただわれわれがこの問題に関連して行ってきた実験事実として判明していることは、次のようなことである。Pb-As 系の研究<sup>(1)</sup>によれば、Pb 中には As は共晶温度(約 290°C)で約 0.06%、常温で 0.01% 以下の固溶度をもち、針状の形で Pb 中に析出する。析出に伴う硬度変化はむしろ析出軟化の傾向が強く、電気抵抗の変化はほとんど現われない。このようなことから微量の As は Pb 析出のための核の働きをなして化学的に類似の Sb 析出のための場所を提供する。したがって As が共存する場合は析出 Sb の分散様式およびその大きさに影響し、硬度増加と急激な抵抗変化に関係しているようである。

(1958. 2. 20)

文 献

- (1) 加藤, 西川: Pb-As合金の諸性質に就いて, 昭和 32 年 10 月金属学会秋期大会講演発表