

Ag-BiとAg-Pb 二元合金の凝固組織とマイクロビッカース硬さ

島岡 三義 田中 友基* 杉原 新一*

Solidification Structures of Ag-Bi and Ag-Pb Binary Alloys and their Micro-Vickers Hardness

Mitsuyoshi SHIMAOKA, Tomoki TANAKA* and Shin-ichi SUGIHARA*

Equilibrium phase diagrams of Ag-Bi alloy and Ag-Pb alloy have many similar features. For Ag-Bi alloy with Bi concentration ranging from 5 to 30 at.% and of Ag-Pb alloy with Pb concentration ranging from 5 to 30 at.%, micro structures and Micro-Vickers hardness have been examined. Dendritic structures were observed in every alloy and the secondary dendrite arm spacing decreased with increasing the average cooling rate during the solidification interval. The Micro-Vickers hardness of Ag-Bi alloy system was from 20 to 50 and the hardness decreased with increasing the Bi concentration. However the relation between the hardness and the cooling rate was not observed clearly. In Ag-Pb alloy system the Micro-Vickers hardness and the effect of the cooling rate on the hardness were similar to Ag-Bi alloy system.

の結果を報告する。

1 はじめに

直径0.2mm程度以下の連続合金細線は、一般に棒材から圧延、ダイス線引きを経て製造され、多くの工程とそれに伴う設備が必要である。連続合金細線をより簡便に製作する方法として回転水中紡糸法が開発され^①、それが液相からの急冷凝固プロセスでもあることから、急冷による微細組織細線あるいは非晶質細線の製作をも可能になってきている^②。しかしながら、本紡糸法であらゆる金属、合金について連続細線化できるわけではなく、特に本紡糸法の冷却能の限界から大凝固温度範囲を有する合金では製作が困難である^③。たとえば、大凝固温度範囲を有する合金であるCo-Cu合金にBeを添加することで連続細線化が達成されているものの、図1に示すように、Ag側の組成では550K以上（Co-Cu合金の凝固温度範囲はおよそ300K前後）の大凝固温度範囲を有するAg-Bi合金、Ag-Pb合金およびAg-Tl合金での連続細線の製作例はない。

本報告では、回転液中紡糸法により、大凝固温度範囲を有するAg-Bi合金、Ag-Pb合金およびAg-Tl合金細線の製作を検討するのに先立ち、これらの合金の性質を把握するために、Ag-Bi合金とAg-Pb合金の硬さと合金組成の関係並びに凝固組織との関係を調べたのでそ

2 硬さと硬さ試験法

2.1 材料の硬さとは

硬さは物理的、機械的性質が複合した性質を持つものであり、一言で定義することは困難であるとともに、硬さそのものの性質を利用することはほとんどない。たとえば、構造材料としては、その性質が硬いということが要求されるが、その「硬さ値」を用いて構成部材が具体的に設計されることはほとんどなく、引張強さなどの機械的性質等を硬さより推測する用途がきわめて多い。

硬さの定義としては「ある物体の硬さとは、それが他の物体によって変形をあたえられようとするときに呈する抵抗の大小を示す尺度である。」が広く用いられているが、実際には種々の硬さ試験法に従って定義づけられているのが実状であり、硬さ値もそれらの試験方法、条件に左右されるものである。硬さ試験は大別して押し込み硬さ試験、動的硬さ試験、引っ掻き硬さ試験がある。本研究では押し込み硬さ試験法の一つであるマイクロビッカース硬さ法によって硬さを調べた。

2.2 押し込み硬さ試験法

代表的な押し込み硬さとしてブリネル硬さ^④、ロック

* 本校専攻科機械制御工学専攻学生

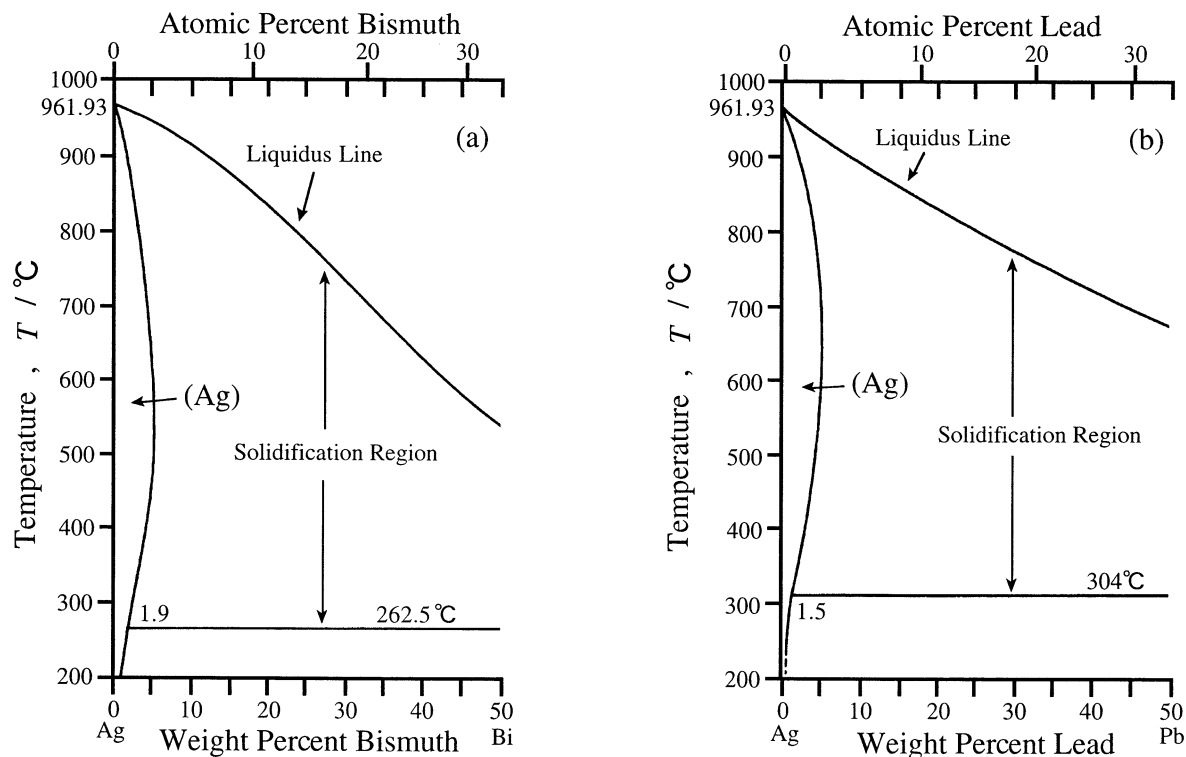


Fig.1 Equilibrium phase diagrams of Ag-Bi alloy system and Ag-Pb alloy system.

ウェル硬さ[®]およびビッカース硬さ[®]がある。ブリネル硬さは、超硬合金球の圧子を被測定試料表面に押し込み、表面に残った圧痕の表面積で押し込み荷重（試験力）を除した値を硬さ値としている。硬さ値は圧力と同じ単位を有することになるが、単位は付さないことになっている。ビッカース硬さは超硬合金球ではなく、対面角が136°のダイヤモンド四角すい圧子を用い、ブリネル硬さと同様の原理で硬さ値を求めている。一方、ロックウェル硬さは圧子の種類が豊富で硬さ値の定義式も圧子により異なっている。また、試験力を押し込み後にできた圧痕の深さで除した値を硬さ値としているので、ブリネル硬さやビッカース硬さとは硬さの定義が異なっている。いずれの試験法でも硬さ値は何らかの単位を有することになるが、単位は付さないことになっている。また、圧子の大きさがmmのオーダーであり、試験力も数百Nに及び、試験機はかなり頑丈なものとなる。本研究で用いたマイクロビッカース硬さは試験力を9.81N以下で行うものである。圧痕は目視では判別しにくいほど微細で、局所の硬さを測定できるメリットがある。硬さ値は試験法によって変わる（硬さ値の定義式が試験法によって異なる）ので、それぞれの試験法による硬さ値の対応・比較表を用意しておく必要がある。現在、硬さ値の定義式が一本化されていないのがデメリットであるが、それだけ硬さというものが材質と微妙な関係にあると言えよう。

3 実験装置と実験方法

合金の成分比の表し方として、各元素の秤量にあたっては質量比（mass%）または重量比（wt.%）が便利であるが、各元素の原子量が異なるので、各元素の原子量的割合がわかるように、本研究では、合金の成分比を原子数比で表すことにした。合金作成にあたって、いずれも純度99.9%（重量濃度）のAg（粒状）、Bi（針状）およびPb（粒状）を用いた。所定の原子数比になるようにAg、BiおよびPbを電子天秤で秤量し、内径約9mm、肉厚約1mmの石英ガラス製のつばに入れ（融点の低いBiおよびPbを上層にした）、大気中でガストーチまたは高周波誘導加熱装置で加熱・溶解した。実験装置の概略を図2に示すが、全体をAgの融点以上に保持し、BiあるいはPbがまんべんなく分散するように石英ガラス保護管（外形約3.5mm、肉厚約0.4mm）で攪拌した後、冷却・凝固させて試料合金を作成した。石英ガラス保護管内に、素線径0.2mmのR型（白金-白金・ロジウム）熱電対を挿入し、デジタル温度計で測定しペンレコーダーに接続して合金凝固過程の温度履歴（冷却曲線）を記録した。さらに、その冷却曲線を読み取り精度0.1mmのタブレットを用いてパソコンに取り込んだ。

合金の凝固現象に関して直接的に関与するものは「凝固時間」あるいは合金からの「抜熱速度」である。しか

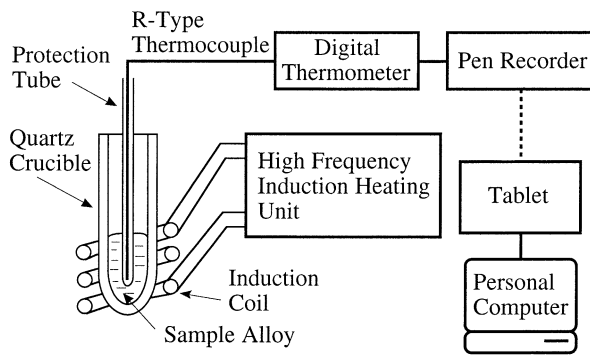


Fig.2 Outline of experimental apparatus.

しながら、凝固時間や抜熱速度を直接求めることが困難である場合が多く、凝固プロセス間の比較や凝固時間ならびに抜熱速度などの算出のために「冷却速度」が用いられることが多い。このため、冷却速度の定義が明確である必要がある。

試料合金凝固過程での温度降下は必ずしも一定とは限らないので、温度の時間変化（冷却速度）の瞬時値は時々刻々変化する。したがって、凝固プロセスの違いを、ある温度範囲について、その温度範囲を温度降下するのに要した時間で除した値として定義した平均冷却速度によって表現することとした。当然のことながら、平均冷却速度は温度範囲の設定の仕方によって変化する。すなわち、図3に示すように、たとえば、Ag-10at.%Bi合金を熔融状態から冷却していき、温度範囲を液相線と共晶線の間の凝固区間に設定すると、液相線以下では凝固潜熱を放出し、すなわち、自己発熱を起こすので、凝固区間の冷却速度は凝固開始直前の冷却速度より遅くなる。そこで本研究では、図3に示すように、その合金組成の液相線温度の30℃上から共晶線温度の30℃下までの温度範囲で平均冷却速度を定義した。また、凝固組織は自然放冷、送風冷却および水中急冷によって変化させた。

試料合金の熱電対での温度測定部位を切り出して樹脂に埋め込み、湿式鏡面研磨・乾燥後、観察表面をイオンスパッタリング装置によって薄くPt（白金）コーティングして走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope:SEM）で凝固組織を観察（反射電子像）した。また、AgとBiおよびAgとPbの原子番号が離れており、Agリッチ相とBiあるいはPbリッチ相とのコントラストが比較的是っきりしていたので、無エッチングで観察した。凝固組織の違いをデンドライト二次アーム間隔もしくはセルサイズで比較することとし、デンドライト二次アーム間隔は2次枝法⁹⁾によって測定した。

硬さはマイクロビッカース硬度計を用い、一つの試料について数カ所の硬さを測定した。

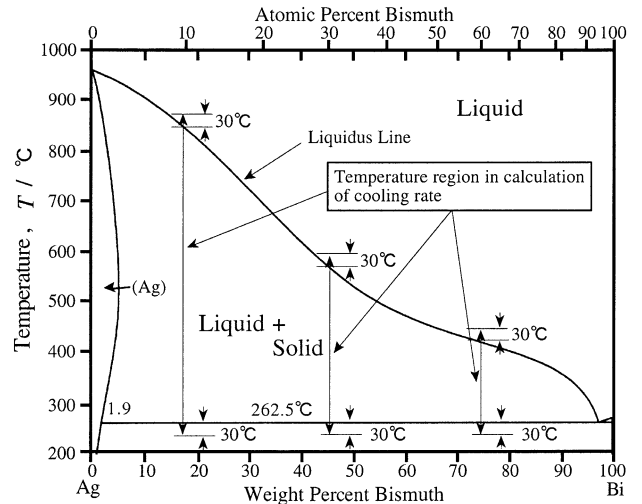


Fig.3 Equilibrium phase diagram of Ag-Bi alloy and definition of temperature region in calculation of cooling rate.

4 結果と考察

4.1 硬さにおよぼす試験荷重や荷重保持時間の影響

ビッカース硬さ、マイクロビッカース硬さは、その硬さの定義から均質材料の場合は、硬さ値が試験荷重によらず一定という特徴がある。また、荷重保持時間が極端に短い場合は圧痕が小さく、荷重保持時間の増大と共に圧痕が大きくなっていくことが予想されるので、JIS規格等では荷重保持時間が規定されている。そこで、硬さ

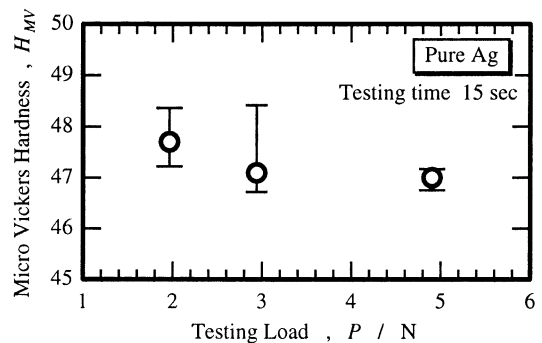


Fig.4 Effect of testing load on the hardness of pure silver.

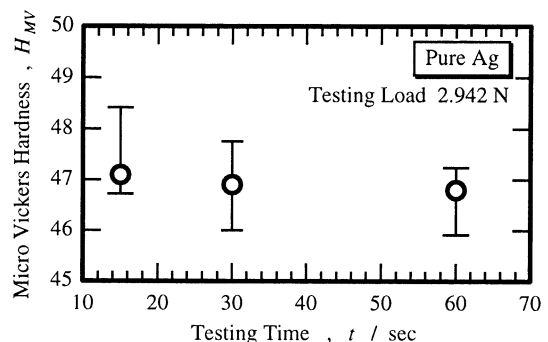


Fig.5 Effect of testing time on the hardness of pure silver.

に及ぼす試験荷重と荷重保持時間の依存性を、合金作成に用いた純Agで調べた。その結果を図4および図5に示す。いずれも硬さの測定値にばらつきを生じているものの、平均値は試験荷重および荷重保持時間にほとんど依存しないことが確認できた。

なお、文献(8)における純Ag (99.9wt.%) のビッカース硬さはおおよそ $Hv=26$ で、本測定結果の方が高い値となった。また、合金作成に用いた純Ag、純Biおよび純Pbの室温における硬さの平均値はそれぞれ $Hv_{Ag}=46.0$ 、 $Hv_{Bi}=6.8$ 、および $Hv_{Pb}=8.9$ であった。

4.2 Ag-Bi合金とAg-Pb合金の凝固組織

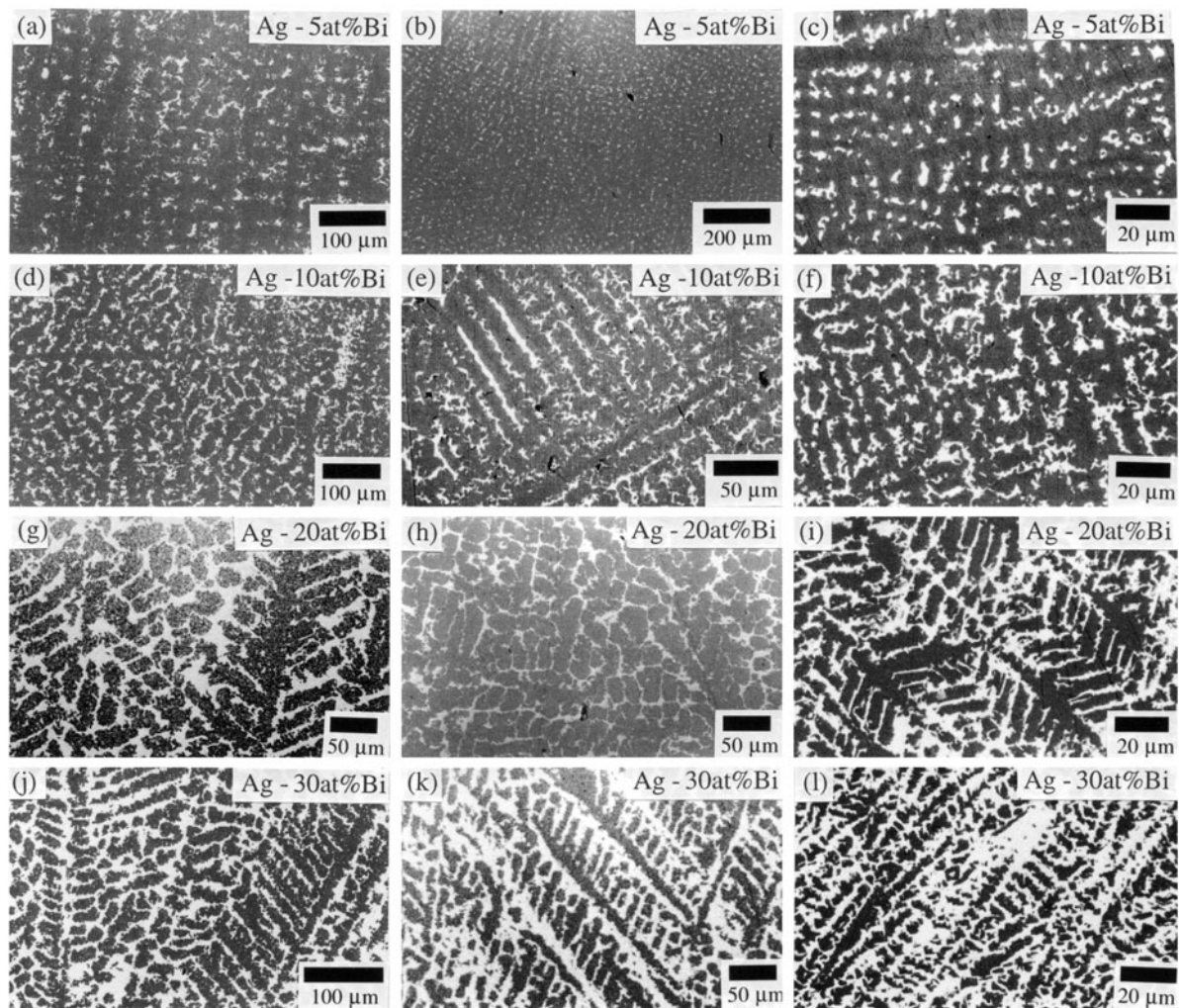
Ag-Bi合金の凝固組織を図6に、また、Ag-Pb合金の凝固組織を図7に示す。一部セル状組織のように見える合金もあるが、すべてデンドライト（樹枝状）組織が観察された。図6および図7において暗部がAgリッチ相で、明部がBiまたはPbリッチ相である。Ag-Bi合金とAg-

Pb合金の平衡状態図が類似していることから、本研究で調べた組成範囲においては、両合金系の凝固組織もまた同じような凝固組織が観察された。一般に、合金は凝固時の冷却速度、正確には抜熱速度あるいは凝固速度の増大に伴い、合金結晶の成長・粗大化の時間余裕がなくなるため組織が微細化される。冷却速度の増大に伴い、組織が微細化していることから、本合金系においてもこの一般則が適用できると考えられる。

凝固組織の微細化の程度をより定量的に明らかにするために、デンドライト2次アーム間隔、 λ_2 、と凝固区間における平均冷却速度、 \dot{T} 、との関係を調べた。その結果を図8に示す。Ag-Bi合金については、わずかながらBi濃度の増大に伴いデンドライト2次アーム間隔が減少する傾向が見られた。 λ_2 は、

$$\lambda_2 \cdot \dot{T}^a = c \quad (1)$$

なる関係（ a と c は定数）で示されることが指摘されて

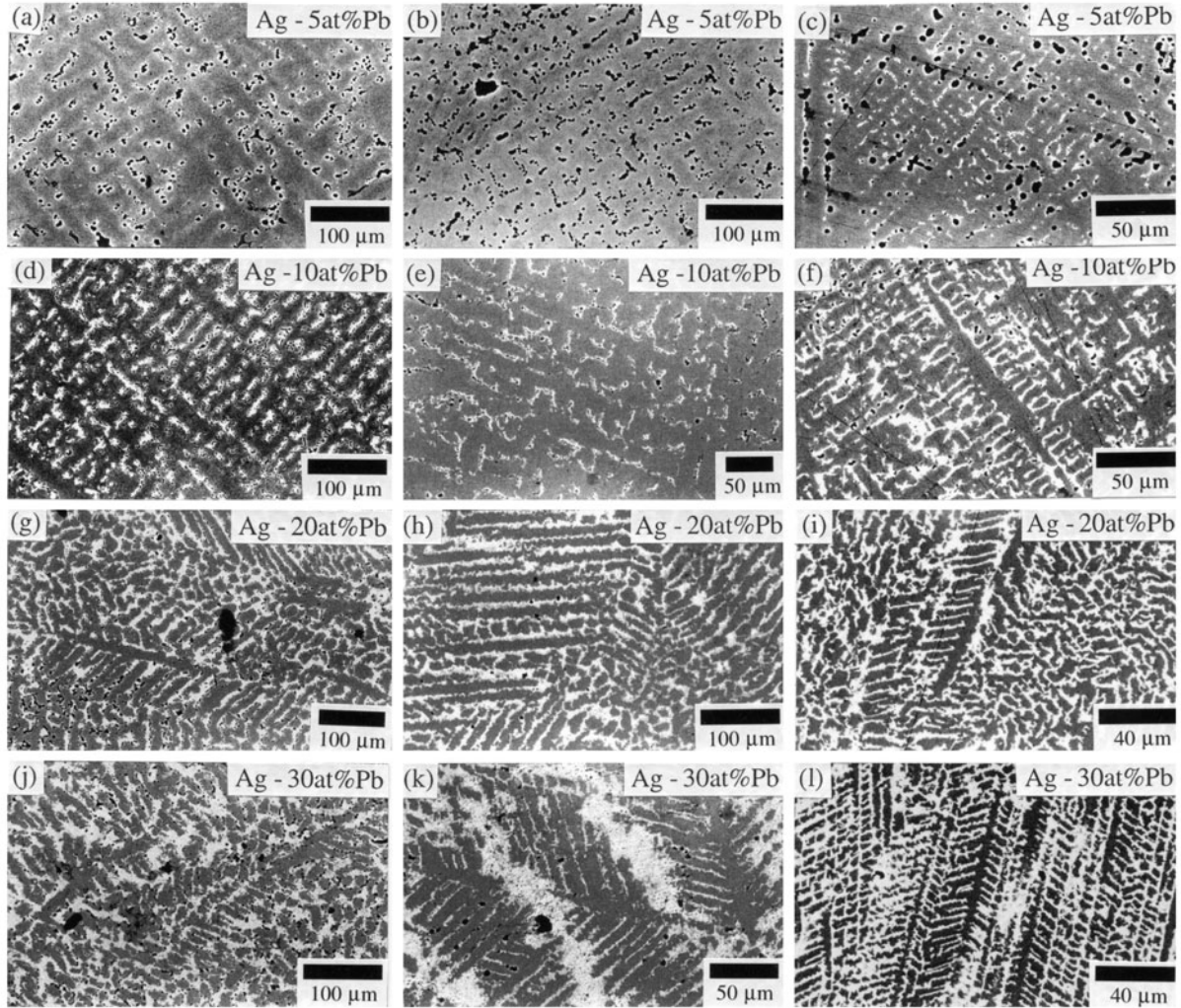


Cooling Rate : (a) 3.68K s⁻¹ (b) 6.14K s⁻¹ (c) 45.3K s⁻¹ (d) 3.04K s⁻¹ (e) 6.28K s⁻¹ (f) 43.5K s⁻¹
(g) 2.60K s⁻¹ (h) 5.36K s⁻¹ (i) 46.4K s⁻¹ (j) 1.96K s⁻¹ (k) 4.80K s⁻¹ (l) 42.4K s⁻¹

Fig.6 SEM Views of micro structure of Ag-Bi alloy.

おり⁹⁾、実験結果から重要な指数を最小二乗法によって求めると、0.395~0.508となり、Bi濃度が低い合金ほど指数の値が大きくなった。図8の直線、破線等は式(1)に

よるものであるが、Bi濃度が低い合金ほど急冷による凝固組織の微細化が促進されるものと予想される。以上のことはAg-Pb合金についても当てはまるが、Pb濃度の



Cooling Rate : (a) 3.78K s⁻¹ (b) 8.06K s⁻¹ (c) 48.3K s⁻¹ (d) 3.63K s⁻¹ (e) 7.51K s⁻¹ (f) 50.4K s⁻¹
 (g) 2.92K s⁻¹ (h) 6.33K s⁻¹ (i) 43.4K s⁻¹ (j) 2.43K s⁻¹ (k) 5.70K s⁻¹ (l) 46.6K s⁻¹

Fig.7 SEM Views of micro structure of Ag-Pb alloy.

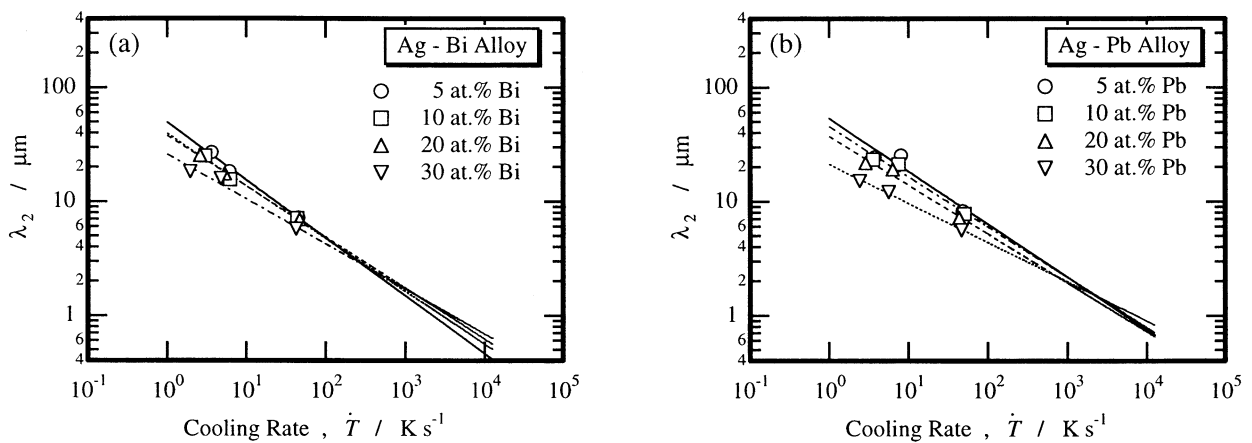


Fig.8 Relation between the secondary dendrite arm spacing and the cooling rate during solidification interval.
 (a)Ag-Bi alloy, (b)Ag-Pb alloy.

増大に伴うデンドライト2次アーム間隔の減少が、特に低冷却速度においてAg-Bi合金より顕著である。なお、式(1)の指数 a の値は、Ag-Pb合金については0.343~0.463であり、全般的にAg-Bi合金よりは小さい。しかし、デンドライト2次アーム間隔凝固区間の冷却速度の約1/3乗に逆比例するという、すなわち、 $\tilde{a} \approx 0.333$ であるという従来の結果⁹⁾と比較すると、両合金系の値はいずれも大きい。

4.3 Ag-Bi合金の硬さにおよぼすBi濃度の依存性およびAg-Pb合金の硬さにおよぼすPb濃度の依存性

Ag-Bi合金の硬さにおよぼすBi濃度の依存性を図9に、また、Ag-Pb合金の硬さにおよぼすPb濃度の依存性を図10に示す。合金作成に用いた純Agの硬さが純Biよりも硬いため、Bi濃度の高い合金ほど硬さは小さくな

っている。

凝固組織の微細化、結晶粒の細粒化によって材料の強化が促進されるが¹⁰⁾、本実験範囲においては、試料合金製作時の冷却速度の違い、すなわち、凝固組織の緻密さは硬さあまり影響をおよぼしておらず、Bi濃度依存性が支配的であることがわかる。

Ag-Pb合金も基本的にはAg-Bi合金とほぼ同様で、硬さにおよぼす冷却速度の依存性は小さく、Pb濃度の依存性が支配的である。

純Biおよび純Pbの室温における硬さの平均値はそれぞれ、 $H_{V_{Bi}} = 6.8$ 、および $H_{V_{Pb}} = 8.9$ であったが、図9および図10から、Bi濃度あるいはPb濃度の増大に伴い、硬さが単調に減少して純Biおよび純Pbの室温硬さに一致するとは思われず、中間組成およびBiあるいはPb寄り組成での硬さの調査を今後の検討課題としたい。

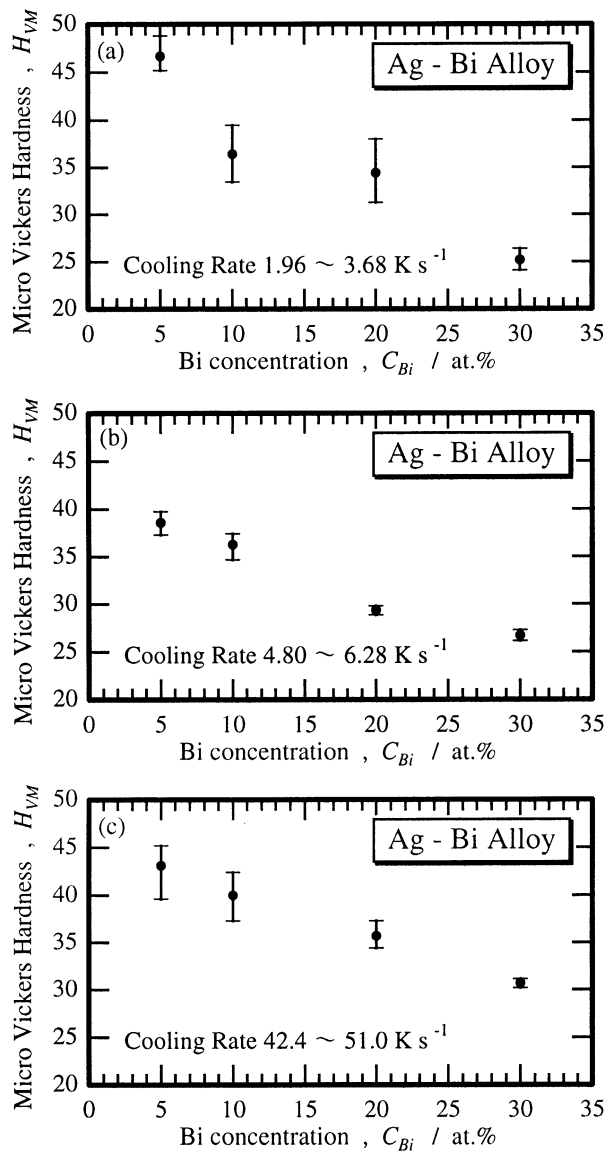


Fig.9 Effect of Bi concentration on the Micro-Vickers hardness of Ag-Bi alloy system.

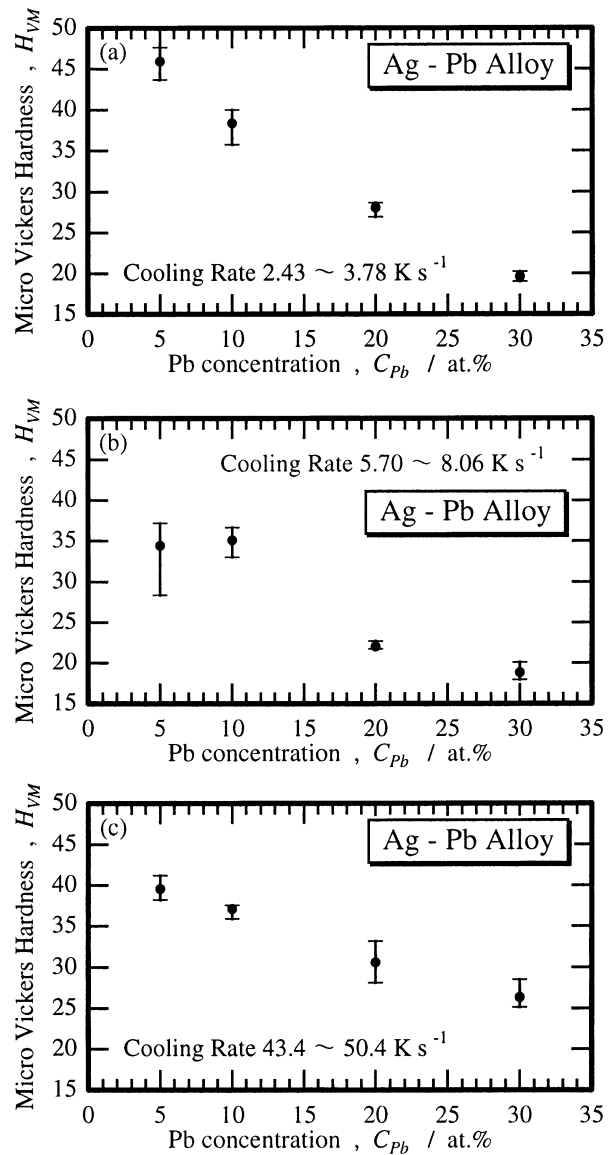


Fig.10 Effect of Pb concentration on the Micro-Vickers hardness of Ag-Pb alloy system.

5 おわりに

平衡状態図がきわめて類似しているAg-Bi合金およびAg-Pb合金について、Ag-5at.%Bi~Ag-30at.%Bi合金とAg-5at.%Pb~Ag-30at.%Pb合金の硬さと合金組成の関係並びに凝固組織との関係を調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) マイクロビッカース硬さを1試料について数カ所測定し、その平均値は試験荷重および荷重保持時間にほとんど依存しないことが、純Agの測定を通じて確認できた。
- (2) Ag-Bi合金およびAg-Pb合金ともにデンドライト凝固組織が観察された。凝固組織の違いをデンドライト2次アーム間隔で評価し、凝固区間の平均冷却速度との関連を調べた。その結果、Ag-Bi合金およびAg-Pb合金ともに、冷却速度の増大に伴いデンドライト2次アーム間隔が減少し、低Bi濃度あるいは低Pb濃度の合金ほど、急冷によるデンドライト2次アーム間隔の減少が促進されると考えられた。
- (3) Ag-Bi合金およびAg-Pb合金ともに、マイクロビッカース硬さは20~50の範囲であり、Bi濃度あるいはPb濃度の増大に伴い硬さは単調に減少した。硬さにおよぼす凝固組織の依存性は顕著ではなかった。

最後に、本研究は科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)、No.13650805）の交付を受けて行った。また、大阪大学大学院工学研究科知能機能創成工学専攻大中逸雄教授、安田秀幸助教授並びに同大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻山内勇助教授には数々の有益なご助言を

賜った。さらに、実験に際して、同大学大学院工学研究科知能機能創成工学専攻大道徹太郎技術官にご協力いただいた。ここに深甚の謝意を表す。なお、本研究の一部は平成13年度卒業研究および平成14年度前期専攻科機械制御工学専攻特別実験として行ったもので、卒研究生の久保正志君、倉田英希君、堂間竜介君並びに、現在同専攻学生の紺野将司君、谷口雅之君および山本真也君のご協力を得た。記して謝意を表す。

参考文献

- (1) 大中逸雄、福迫達一、大道徹太郎：日本金属学会誌、**45** (1981)、pp.751-758.
- (2) I. Ohnaka：Int. J. Rapid Solidification, **1** (1984-1985), pp.219-236.
- (3) 島岡三義、大中逸雄、山内 勇、前田宗彦：日本金属学会誌、**61** (1997)、pp.1115-1121.
- (4) JIS Z 2243：ブリネル硬さ試験－試験方法 (1998)。
- (5) JIS Z 2245：ロックウェル硬さ試験－試験方法 (1998)。
- (6) JIS Z 2244：ビッカース硬さ試験－試験方法 (1998)。
- (7) 軽金属学会、鑄造・凝固部会：デンドライトアームスペーシング測定手順、軽金属、**38** (1988)、pp.54-60.
- (8) 日本金属学会：金属データブック (1993)、p.195 (丸善)。
- (9) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant: J. Inst. Metals, **96** (1968), pp.30-32.
- (10) 日本金属学会：金属便覧改訂5版 (1993)、pp.273-283 (丸善)。

