電気抵抗測定による Pb-0.4 wt% Mg 合金の時効過程の研究*

野 里 僚 一**

Ryoichi Nozato: A Study on the Aging Process of a Lead-0.4 wt% Magnesium Alloy by Means of Electrical Resistivity Measurement. The electrical resistivity (ρ) versus temperature (T) curves have been obtained during the re-heating of Pb-0.4 wt% Mg alloys aged for various times at room temperature. The isothermal resistivity changes of the alloys have also been observed at various aging temperatures ($0^{\circ}\sim 140^{\circ}\text{C}$). (1) At the aging-temperatures lower than 100°C , ρ decreases in two distinct stages with aging time (t). The first and second stages of decrease of ρ can be interpreted to the formations of a G-P zone and a stable precipitate, respectively. At the aging-temperatures higher than 100°C , ρ decreases in a single stage. The decrease of ρ in this case is considered due to the formation of the stable precipitate. (2) The temperature coefficients of the resistivity $d\rho/dT$ versus T curves have been obtained from the ρ versus T curves, and discussed referring to the specific heat versus temperature curves obtained in the previous paper. The reversion phenomena can be detected by increase in $d\rho/dT$ at about 100°C on the $d\rho/dT$ versus T curve. (3) The activation energies for the first and second stages of the low-temperature aging are found to be about 10 and 16 kcal/mol, respectively. The activation energy for the high-temperature aging is found to be the same as the value for the second stage of the low-temperature aging. (4) The fractional change (f) of ρ with t seems to be represented by Johnson-Mehl's equation: $f=1-\exp(-bt^n)$, where b and n are the constants.

(Received July 25, 1966)

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

* 1966 年 4 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Pb 基の Pb-Mg 合金における時効析出過程については従来ほとんど報告がみられないようである⁽¹⁾⁽²⁾。それで Pb 合金における時効析出現象研究の一環として、前に本 Pb-0.4 wt% Mg 合金の時効について硬度測定、顕微鏡的観察および比熱測定を行なった⁽³⁾⁽⁴⁾。その結果、本合金は高温時効と低温時効とで異なつた時効過程を示し、低温時効によつて硬化している試料は著しい復元現象を呈することがわかつた。硬度測定結果から復元現象の起る臨界温度として約 100°C がえられた。この復元現象は、比熱対温度曲線上では 100°C 付近における吸熱の山として検知された。本報ではまず常温時効した試料について電気抵抗対温度曲線を測定し、前報の比熱対温度曲線と比較した。つぎに種々な温度における等温時効に伴う電気抵抗変化を測定することによつて本合金の時効過程を追究した。

II. 試料および実験方法

試料は前報⁽³⁾で作製した合金鋳塊から新しく切り出した。したがつて試料組成は前報と同じ 0.4 wt% Mg で化学分析値は 0.36 wt% (3.00 at%) Mg である。合金鋳塊から得た切片を叩いて約 40×1.8 mmφ に細長く延ばしたものを試料とした。試料の溶体化焼鈍としては 255°C にて 10⁻³ mmHg 程度の真空中焼鈍を約 1 hr 行なつた。電気抵抗測定は普通の電位差計法によつた。電気抵抗測定の誤差は ± 0.1% 以内であつた。時効処理としては 2 種類行なつた。一つは、試料を溶体化焼鈍後水中へ焼入れしたのち空中へ取出して常温で時効せしめた。常温にて所定の時間時効した試料を約 2°/min の速度で昇温してゆき電気抵抗対温度曲線を測定した。もう一つは、試料を溶体化焼鈍したのち 0°~140°C の各所定の時効温度に保持した恒温浴中へ焼入れそのまま恒温浴中で時効せしめた。この時効に伴う電気抵抗の時間的変化を測定した。恒温浴としてはグリセリンを用いた。ただし 0°C のみはアセトンを用いた。

III. 実験結果

1. 常温時効した試料の電気抵抗対温度曲線

常温にて 0.5, 164, 357 および 720 hr 時効した試料を昇温してゆき電気抵抗 (ρ) 対温度 (T) 曲線を測定した結果はそれぞれ Fig.1, 2, 3 および 4 における曲線 (A) 中の○印のようである。(A) 中×印は試料を 240°C 付近から炉中冷却 (平均 1.1°C/min の冷却速度) したときにえられる ρ 対 T の関係曲線である。しかしこの曲線は昇温時の ρ 対 T 曲線を理解するための一助として示したにすぎない。各

図中曲線 (B) は昇温時の曲線 (A) から求めた電気抵抗の温度係数 ($d\rho/dT$) 対温度曲線である。曲線 (C) は前報で求め

Fig.1 Comparison between resistivity vs. temperature curve, temperature-coefficient of resistivity vs. temperature curve, and specific heat vs. temperature curve of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged for 0.5 hr at room temperature.

Fig.2 Comparison between resistivity vs. temperature curve, temperature-coefficient of resistivity vs. temperature curve, and specific heat vs. temperature curve of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged for 164 hr at room temperature.

Fig.3 Comparison between resistivity vs. temperature curve, temperature-coefficient of resistivity vs. temperature curve, and specific heat vs. temperature curve of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged for 357 hr at room temperature.

た比熱 (C_p) 対温度曲線を比較のため再掲したものである。さて Fig.1 中曲線 (A) をみるに、温度上昇とともに ρ が

- (1) 小野：鉛および鉛合金，山海堂(東京) (1942)。
- (2) W. Hofmann：Blei und Bleilegerungen, Springer (Berlin) (1962)。
- (3) 野里：本誌，26 (1962)，270。
- (4) 野里：本誌，30 (1966)，563。

ab 間では直線的に増大している。しかし b, c および d 付近に折点を生ずる。de 間では再び ρ が直線的に増大しか

Fig.4 Comparison between resistivity vs. temperature curve, temperature-coefficient of resistivity vs. temperature curve, and specific heat vs. temperature curve of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged for 720 hr at room temperature.

つ ρ 値は ab 間の ρ 対 T 直線を延長した直線の上にある。曲線 (B) をみるに、ab 間では $d\rho/dT$ がほぼ一定である。bc および cd 間では ab 間よりも $d\rho/dT$ がそれぞれ小および大になっている。de 間では $d\rho/dT$ が ab 間と同じ値になる。Fig.2~4 では ρ 対 T 曲線の形状がかなり複雑になっている。

2. 等温時効に伴う電気抵抗の変化

0°~140°C の各恒温浴中での時効に伴う電気抵抗変化は Fig.5 のようになった。いずれの時効温度でも電気抵

Fig.5 Changes in resistivity of Pb-0.4 wt% Mg alloy on ageing at various temperatures.

抗は潜伏期間を経たのち時効時間とともに減少を示した。しかし 100°C より高温の時効では抵抗減少が 1 段で終了するのに対して、100°C より低温の時効では抵抗減少が 2 段で行なわれた。図中太い矢印 $\Downarrow$ は低温時効における第 1 回目の抵抗減少開始時間を、細い矢印 $\downarrow$ は同じく第 2 回目の抵抗減少開始時間および高温時効における抵抗減少開始時間を示す。また重なった矢印 $\Downarrow$ は低温および高温時効の区別なく抵抗減少の大体の終了時間を示している。時効に伴う電気抵抗の全減少量は時効温度によつて異なり 1.5 ~ 5 $\mu\Omega\text{cm}$ であつた。これは試料の電気抵抗の 10% 程度の

値に相当する。0°C 時効の場合は抵抗減少の速度が小さかったので、本実験では抵抗減少の終了時間を知ることができなかった。なお 35°, 50°C 時効の場合は抵抗減少がはじまる前に 0.1~0.2 $\mu\Omega\text{cm}$ 程度 (すなわち試料の電気抵抗の 1% 弱) の電気抵抗の増大が認められるようにもみえる。しかしこれについては今後実験精度をよくした上で研究を進めることにしたい。

IV. 考 察

1. 電気抵抗対温度曲線の解釈

時効性合金における溶質原子の母体固溶体中からの析出に伴う電気抵抗の変化は複雑であることが多く、抵抗変化についての解釈も人によつていろいろ異なるようである^{(5)~(9)}。本報では、電気抵抗対温度曲線を解釈するに当つて前報でえた比熱対温度曲線を参照することにした。Fig.1 の曲線 (A) において、試料の冷却中にえられた ρ 対 T 曲線 ($\times$ 印を結んだもの) は大体直線的である。このことは、本実験の 1.1°C/min 程度の冷却速度では冷却中に析出が起らず常温まで過飽和固溶体のまま過冷されることを示すと思われる。すなわち $\times$ 印を結んだものは過飽和固溶体の ρ 対 T 曲線を示すと考えられる。さて昇温時の ρ 対 T 曲線をみるに、ab 間では過飽和固溶体の ρ 値と一致している。したがつてこの間ではまだ析出が起つていないのであろう。bc 間では過飽和固溶体の ρ 値より小になつていて、これは曲線 (B) および (C) におけるそれぞれ $d\rho/dT$ の減少および発熱に対応している。曲線 (C) におけるこの発熱は前報において安定析出物の形成によると考えたものである。それで bc 間での ρ 値の減少も安定析出物 (Mg₂Pb 相) の形成によると考えられる。cd 間では ρ 値が過飽和固溶体の ρ に近接して、これは曲線 (B) および (C) におけるそれぞれ $d\rho/dT$ の増大および吸熱に対応する。このことと de 間では ρ 値が過飽和固溶体の ρ と一致していることを考え合せると、cd 間での ρ の増大は安定析出物の再固溶によるものと考えられる。

Fig.2 では曲線 (A) 中 ab 間の ρ 値が過飽和固溶体の ρ 値より少し低くなつていて、これはこの試料が常温にて 164 hr 時効しているため常温にて析出が進行し、それだけ ρ が減少しているためである。曲線 (B) をみるに bc 間の $d\rho/dT$ の減少および ef 間の $d\rho/dT$ の増大は Fig.1 の場合と同じくそれぞれ安定析出物の形成およびその母体中への再固溶によるものと考えられる。しかし bc 間のうちの cd 部分で $d\rho/dT$ がやや増大している。これの現われる温度 (100

- (5) N.F.Mott: J.Inst. Metals, **60** (1937), 267; Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 86.
- (6) A.H.Geisler: Phase Transformations in Solids, J. Wiley (New York) (1951), 387.
- (7) H. K. Hardy, and T. J. Heal: Progress in Metal Physics, **5** (1954), 143.
- (8) M.E.Fine: Acta Met., **7** (1959), 228.
- (9) A.Kelly and R.B.Nicholson: Progress in Materials Science, **10** (1963), 149.

℃ 付近)は曲線(C)において低温側の吸熱の山が現われる温度によく対応している。この低温側の吸熱の山を前報では G-P zone の母体固溶中への再分散によると考えた。したがって cd 間の dp/dT の変化も G-P zone の再分散によると考える。結局, be 間の dp/dT のやや複雑な変化は be 間における安定析出物の形成による dp/dT の減少と cd 間における G-P zone の再分散による dp/dT の増大とが重畳しているために現われると考える。この解釈は前報で曲線(C)について行なつたもの、すなわち曲線(C)では 100℃ 付近に吸熱の山しか認められないので G-P zone の再分散のみが起つているようにみえるけれども実際は安定析出物の形成と G-P zone の再分散とが重なっているという解釈、と同じである。曲線(B)と(C)との形状が 100℃ 付近においてみかけ上異なっているのは、おそらく G-P zone および安定析出物の熱量または電気抵抗への寄与のしかたが異なるためであろうと思われる。いまの結果から考えると、G-P zone は熱量変化に大きく寄与するけれども電気抵抗変化には安定析出物ほど寄与しないようにみえる。

Fig. 3 は、試料の時効時間が Fig. 2 の場合より長いため 100℃ 付近における G-P zone の再分散量が多いとして大體理解できる。Fig. 4 の試料は、前報の結果を参照すると、常温時効の比較の後期にあるもので常温にて G-P zone のみならず安定析出物もかなり形成されていると思われるものである。図にみるようにこの試料では曲線(B)と(C)とがほとんど同じような形状をしている。この試料では、100℃ 付近で G-P zone の再分散のみが起つており、安定析出物の形成が重なつてはいないと思われる。

2. 等温時効に伴う電気抵抗変化開始および終了時間と時効温度との関係

Fig. 5 の結果から等温時効の場合の電気抵抗減少開始時間(t_s)および終了時間(t_f)と時効温度(T_A)との関係を求めると Fig. 6 のようになった。 $T_A < 100^\circ\text{C}$ の場合は電気抵抗の減少が 2 段で行なわれるので、第 1 および第 2 段の抵抗減少の開始時間をそれぞれ t_s^1 および t_s^2 とした。 $T_A > 100^\circ\text{C}$ における t_s^1 と T_A との関係は約 130℃ に nose を有する C 型曲線になる。一方 $T_A < 100^\circ\text{C}$ における t_s^1 と T_A との関係は 80°~90℃ に nose を有する別の C 型曲線になるようである。このように 100℃ より高温と低温とで別の C 型曲線がえられることは本合金の時効過程が 100℃ を境にして異なることを示すものと思われ、本合金の時効過程を低温時効と高温時効とに分けて考えうという前報までの結論とよく一致する。 t_s^2 と T_A との関係は約 80℃ に nose を有する別の C 型曲線になつている。これは t_s^1 と T_A との関係曲線が 80°~90℃ に nose を有する C 型曲線であることに対応していると思われる。しかしていままでの結果を参照すると、 $T_A > 100^\circ\text{C}$ の高温時効における電気抵抗の減少は安定析出物の形成に伴うものまた $T_A < 100^\circ\text{C}$ の低温時効における電気抵抗の減少の第 1 および第 2 段階

はそれぞれ G-P zone および安定析出物の形成によるものと考えられる。このように考えると電気抵抗変化の開始お

Fig. 6 Relations between ageing temperature (T_A) and times for beginning and finishing of precipitation, obtained from the resistivity measurement on Pb-0.4 wt% Mg alloy.

◎: Beginning of precipitation of the first stage.
○: Beginning of precipitation of the second stage.
×: Finishing of precipitation.

および終了時間が前報(4)Fig. 5 の熱量変化開始 および終了時間とかなりよく対応するのである。

なお $T_A > 100^\circ\text{C}$ の高温範囲における t_s と T_A との関係曲線を $T_A < 100^\circ\text{C}$ の低温範囲へ延長した直線は、 t_s^2 と T_A との関係を示す C 型曲線上に約 50℃ 以下の温度にて乗ってくる。このことは低温時効の第 2 段階の開始が安定析出物の形成によるものであろうという上述の考えを支持するのみならず、この約 50℃ 以下の温度範囲における安定析出物の形成はそれより以前に起つている G-P zone の形成の影響をあまり受けないことを示していると思われる。一方約 50°~100℃ における t_s^2 と T_A との関係は $T_A > 100^\circ\text{C}$ における t_s と T_A との関係曲線の延長からずれる。これは約 50°~100℃ における安定析出物の形成がそれより以前に起つている G-P zone の形成の影響を受けやすいことを示していると思われる。

電気抵抗変化の開始および終了時間は熱量変化のみならず硬度変化の開始および終了時間ともかなりよく対応している(前々報⁽³⁾Fig. 2 参照)。しかし各性質の変化量はあまりよい対応をしないようである。とくに低温時効における電気抵抗の変化量は他の性質の変化量とほとんど対応しないといつてよい位である。たとえば低温時効のうちの 0° または 35℃ 時効をみるに、時効時間約 2000 hr にても電気抵抗変化量は極めて少ない。しかるに熱量および硬度はこの時効時間で著しい変化を示している。熱量および硬度変化の著しいことから析出はかなり進行していると思われるのに電気抵抗があまり変化しないのは、析出に伴う固溶体中の溶質原子濃度の減少による電気抵抗の減少が何らかの原因による電気抵抗の増大によつて相殺されるため

はないかと考えられる。ここで、低温時効の場合のうちの 75°C 時効をみるにこの場合は時効に伴って電気抵抗が約 $5\ \mu\Omega\text{cm}$ ほど減少している。Pb 合金の場合、Pb に対する添加溶質原子 1 at% 当りの電気抵抗増加量が知られていないので正確なことはわかりかねるけれども Cu 合金についての計算例⁽¹⁰⁾および Al 合金についての実験例⁽⁹⁾などを参照すると、上述約 $5\ \mu\Omega\text{cm}$ なる量は溶質 Mg 原子の固溶体中からの分離による電気抵抗減少量に相当すると考えても大体よさそうである。したがって 0° または 35°C 時効の場合にはこれだけ、またはこれに近いだけの電気抵抗減少量が何らかの原因による電気抵抗増大量によつて相殺されていなければならないと考える。本合金についてこれだけの電気抵抗の増大をもたらし原因が何であるかを現在結論することはできない。時効に伴って電気抵抗の増大が起る原因として現在考えられているものには、Mott の臨界的大いさの溶質原子集団による伝導電子の散乱説⁽⁵⁾、Geisler の中間析出相と母相との界面における連結歪説⁽⁶⁾および Fine の G-P zone と母相との界面にある界面転位説⁽⁸⁾などがある。本合金の場合もこれらのうちのいずれかが原因になっているのかも知れない。しかし詳細は今後の研究にまたねばならない。

3. 一定時効時間における電気抵抗変化率と時効温度との関係

Fig.5 において電気抵抗変化のまだ起つていない時間における電気抵抗の値を ρ_0 、ある一定の時効時間 t における電気抵抗値を ρ_t として ρ_t/ρ_0 を求めた。この ρ_t/ρ_0 を時効温度 T_A に対して図示すると Fig.7 のような等時間時効

Fig.7 Isochronal curves for the resistivity of Pb-0.4 wt% Mg alloy aged at various temperatures.

曲線がえられた。ここに時効時間 t としては 2, 5, 10, 50, 80, 100 および 500 hr を選んだ。

等時間時効曲線はそれぞれ 75° および 130°C に谷底を有する二つの谷から成っている。二つの谷の境界温度が約 100°C である。このことは 100°C を境にしてそれより高温と低温とで時効過程が異なることを暗示するもので、いままでの結果とよく対応している。

4. 高温および低温時効の活性化エネルギー

(10) J.O.Linde: Annalen der Physik, 10 (1931), 52; *ibid*, 14 (1932), 353; *ibid*, 15 (1932), 219.

Fig.5 から求めた t_s , t_s^1 および t_s^2 の逆数の対数を縦軸に、 T_A ($^{\circ}\text{K}$) の逆数を横軸にとつて図示すると Fig.8 がえ

Fig.8 Relations between logarithms of reciprocal of incubation values (t_s , t_s^1 and t_s^2) for resistivity change and reciprocal of ageing temperature (T_A).

られた。高温時効における各測定点は一つの直線上に乗り、低温時効の第1段階における各測定点は別の直線上に乗ってくる。低温時効の第2段階における各測定点は高温時効における各測定点を結んだ直線の延長上に乗ってくる。これらの結果から低温時効の第1段階の活性化エネルギーとして約 10 kcal/mol、第2段階の活性化エネルギーとして高温時効のそれと同じ値の 16 kcal/mol がえられた。以前に硬度測定⁽³⁾によつて低温時効における硬化の活性化エネルギーとして約 10 kcal/mol をえている。前報の比熱測定結果を参照すると低温時効における硬化は主として低温時効の第1段階によるものである。したがって以前にえた低温時効における硬化の活性化エネルギー約 10 kcal/mol は、低温時効の第1段階の活性化エネルギーに相当すると考えられ、本報の電気抵抗測定からえた値によく一致している。

5. 電気抵抗変化の速度

析出速度を表わす式としていろいろなものが提唱されている⁽¹¹⁾。いままで Pb 合金については Johnson-Mehl の式を用いてきたので本報でもそれを用いることにする。いま析出分率を f とすると f と時効時間 t との関係は Johnson-Mehl によつてつぎのように表わされる。

(11) たとえば、J.B. Austin and R.L. Rickett: Trans. AIME, 135 (1939), 396; W.A. Johnson and R.F. Mehl: *ibid*, 135 (1939), 416; 三島, 橋口, 大日方, 本誌, 12 (1948), 16; 藤田: 金属物理, 9 (1963), 249.

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

ここに b および n は常数である。(1) 式の両辺の対数をとると、

$$\log \log \{1/(1-f)\} = n \log t + \log b \quad (2)$$

f を $f = (\rho_0 - \rho_t) / (\rho_0 - \rho_f)$ で表わし、Fig. 5 の結果を用いていろいろな時効温度における $\log t$ と $\log \log \{1/(1-f)\}$ との関係を図示してみた。ここに、 ρ_0 および ρ_f は前述したようにそれぞれ電気抵抗変化のまだ起つていない時間およびある時効時間 t における電気抵抗の値であり、 ρ_f は電気抵抗変化がほぼ終了したときにおける電気抵抗の値である。その結果は Fig. 9 および 10 のようであり、それぞれ高温および低温時効の場合の結果である。

Fig. 9 Plots of $\log \log \{1/(1-f)\}$ against $\log t$ for high-temperature ageing.

Fig. 10 Plots of $\log \log \{1/(1-f)\}$ against $\log t$ for low-temperature ageing.

従来の研究結果を参照すると、(1) 式と実測結果との一致は f 値の大なる時効後期 (たとえば f 値約 0.8 以上) ではあまり良好でないようである⁽⁷⁾⁽¹²⁾。Fig. 9 では $f < 0.8$ の時効時間範囲にて各測定点が大体一つの直線上に乗ってくる。しかし $f > 0.8$ の時効時間では、前報において熱量の変化率で f を表わした場合と同じように、各測定点が直線からずれてくる。 $f < 0.8$ の時効時間範囲における直線の傾斜から (1) 式中の n の値を求めると時効温度に関係な

く約 1.2 がえられた。前報では n の値として約 2.5 がえられている。このように n の値が前報と本報とで異なるのは、この場合の時効生成物たる安定析出物の電気抵抗および熱量変化への寄与のしかたが異なるためであろうと思われる。

Fig. 10 では各測定点が析出の第 1 段階と第 2 段階とでそれぞれ別の直線上に乗ってくるようである。第 1 段階における n の値は時効温度によつて異なり 1.2~1.7 の値になった。第 2 段階における n の値は時効温度によつてもあまり変わらず約 0.5 になるようである。前報では低温時効に伴う熱量変化が複雑であつたので析出分率 f を熱量変化率で表わすことをさしひかえた。したがって低温時効に関しては本報と前報との結果を比較することができない。

V. 総 括

電気抵抗測定によつて Pb-0.4 wt% Mg 合金の時効過程を調べた結果を総括すると、

(1) 本合金は 100°C を境にしてそれより高温と低温とで異なつた時効過程を示すことを電気抵抗測定によつても確かめることができた。低温時効では時効時間とともに電気抵抗が 2 段で減少する。第 1 および第 2 段の減少はそれぞれ G-P zone のようなものおよび安定析出物の形成によると考えられる。一方高温時効では 1 段で電気抵抗の減少が終了する。この抵抗減少は安定析出物の形成による考えられる。

(2) 常温時効した試料の電気抵抗対温度曲線は前報で求めた比熱対温度曲線と比較することにより、大理解できる。常温時効の初期にある試料を升温するさいに起る復元現象は電気抵抗の温度係数対温度曲線上の 100°C 付近における電気抵抗温度係数の増大として検知できた。

(3) 低温時効の第 1 および第 2 段階の活性化エネルギーとしてそれぞれ約 10 kcal/mol および 16 kcal/mol がえられた。高温時効の活性化エネルギーとしては低温時効の第 2 段階の活性化エネルギーとほぼ同じ値がえられた。

(4) 電気抵抗変化の速度は大体 Johnson-Mehl の式によつて表わすことができた。式中の常数 n の値は低温時効の第 1 段階では時効温度によつて異なり 1.2~1.7 の値になった。第 2 段階では、時効温度に関係なくほぼ 0.5 になった。高温時効では時効温度に関係なく約 1.2 になった。

おわりに、本研究を御指導および御支援下さつた吉岡正三教授および萩原久人教授に厚くお礼申し上げます。また卒業研究として実験に協力された池田豊彦君の労に感謝いたします。なお、本研究の完遂には総合研究「合金の時効析出におよぼす格子欠陥の影響 (代表者幸田成康教授)」の分担研究として文部省科学研究費補助金を一部使用させていただいたことを付記いたします。

(12) C. Wert: *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, ASM (Cleveland) (1950), 178.