Pb-0.038 wt% As 合金の時効析出過程

円谷和雄* 西川精一**

Kazuo Tsumuraya and Seiichi Nishikawa : Precipitation Process in Pb-0.038 wt% As Alloy. Ageing Characteristics in a supersaturated Pb-0.038 wt% As alloy have been investigated resistometrically with particular emphasis on the quenching method, to make clear the anomalous enhancement effect of As in Pb-Sb alloys.

Three stage are found in the isochronal resistivity curves. The rate of resistivity decrease in the first stage ($\sim -50^{\circ}\text{C}$) cannot be explained by the diffusion of As atoms under the equilibrium vacancy concentration. The activation energy for migration of As atoms in this stage is found to be $0.51 \pm 0.10 \text{ eV}$. This is near the activation energy for migration of a vacancy in lead. It has been shown that this stage is accelerated and rate controlled by the diffusion of quenched-in excess vacancies. The second stage having activation energy $1.21 \pm 0.04 \text{ eV}$ is the precipitation of intermediate phase. The third is the precipitation of equilibrium phase, rhombohedral arsenic, which gives the activation energy $1.18 \pm 0.07 \text{ eV}$. A faint resistivity increase between the second and the third in the isochronal curves is due to the reversion reaction of intermediate precipitates.

Anomalous enhancement effect in Pb-Sb alloys with small As addition may be due to the large binding energy between an As atom and a vacancy, and small As precipitates formed homogeneously with large rate in the early stage of ageing act as nuclei of Sb precipitates. The inevitability of affinity between As and Sb atoms is also discussed.

(Received March 20, 1975)

I. 緒 言

Pb 基 Pb-Sb 合金へ微量の As を添加すると, Sb の析出速度が著しく促進され, 析出物は非常に微細に分布し, そのさい時効硬化も著しく強調されることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾. この現象は, 微量に添加した As が Sb の析出核形成に際して何らかのカタライザの作用をなし, その結果析出物が微細化されることによると考えられている⁽³⁾. しかし, カタライザ的な作用をしているのは As の原子状態なのかあるいはその集団であるのかなどその機構の詳細については明らかでない. このような Pb-Sb 合金における As の作用機構を考えるにはまず, Sb よりも As の方が早く析出するのであろうか, その場合どのような時効過程をとるのであろうか, As と Sb の空孔との関係はどのようなものであるかなどに関する知見が必要である. 本研究は, Pb-As 純 2 元系合金における As の時効析出挙動を特に急冷法に留意し, 電気抵抗測定法により研究したものである.

Pb-As 系の時効析出についてのこれまでの研究は少なく, われわれの知るところ Bauer ら⁽⁴⁾によるものと著者のひとり⁽¹⁾によるもののみである. Bauer らは 0.04 wt% 合金において時効にともなう軟化現象を認め, この合金の析出硬化は期待できないとしている. 著者のひとりによって, 硬度測定によるこの合金の詳細な研究が行なわれた.

等温時効処理した場合の析出物は光学顕微鏡によっては観察できず, 高温より徐冷して粗大化させた試料をレプリカ観察することによって, 析出相が針状に析出した安定相(菱面体構造)であることを示した.

この合金の時効析出過程に関する従来の研究は硬度測定によったため, 時効析出の初期段階については不明な点がある. 本研究では, 溶体化処理温度での平衡状態をできるだけ完全に凍結するために急冷法に留意し, この合金の時効析出過程を研究した. その概要は, 凍結された余剰空孔によって溶質原子の拡散が律速される初期段階と, そのあとに平衡相の析出段階にさきだつところの準安定相の析出段階が存在するということである.

II. 実験方法

本研究に主として用いた合金は 0.038 wt% As (0.105 at %) を含むものであるが, 参考のために 0.0064 wt% As (0.017 at %) の合金をも用いた. これらは 99.99% Pb と Pb-2.3% As の中間合金を用いて溶製した. 電気抵抗測定のために直径 1 mm に熱間押しを行なった. 比抵抗測定試料は約 150 mm の長さで電圧端子間距離は 130 mm である. 試料はらせん状に巻き試料ホルダにて保持し, その状態ですべての熱処理を行なった. 溶体化処理は Bauer ら⁽⁴⁾, 著者のひとり⁽¹⁾による溶解度曲線と予備実験をもと

* 東京大学大学院, 現在: 明治大学工学部 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo).
Present address: Faculty of Engineering, Meiji University, Kawasaki)

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

に 285°C 30 min 間とした。溶体化処理のあと、試料をホルダとともにシリコンオイル中からとり出し、-93°C に冷却したアセトン中へすばやく浸しただちに液体窒素中へ移した。アセトン中への冷却速度は実測によれば約 2000°C/sec である。時効処理は、-80~10°C の温度範囲は $\pm 0.3^\circ\text{C}$ に制御されたアセトン浴の中で、10~100°C は水中で行なった。比抵抗の測定は直流電位差計を用いる四端子法であり、電流値の測定には $0.01\ \Omega$ の標準抵抗を用いた。測定温度は液体窒素温度である。

III. 実験結果

1. 急冷直後の比抵抗値について

予備実験の過程で、急冷直後の比抵抗値が急冷浴の温度によって大きく変化する現象が観察された。このことは溶体化処理温度における状態が完全に凍結されるかどうかという問題に関連して重要であるので次のような実験を行なった。溶体化処理温度を 285°C と一定にとり、急冷浴の温度を -93°C から 0°C の範囲で変化させた場合の急冷直後の比抵抗値を得た。結果を Fig. 1 に示す。図には同一合金の二つの試料における結果を示してあるが、この相違は比抵抗値を得ときの形状因子の測定誤差に起因する。急冷浴の温度が上昇すると比抵抗値は低下する傾向にある。後に示す時効析出ともなう比抵抗変化曲線 (Fig. 2~5) からわかるように、この合金系の比抵抗は時効処理によって減少するのみである。また、Fig. 5 の等温時効曲線の結果に示されているように、Fig. 1 の比抵抗値の低下が著しい温度領域では、等温時効のさいの比抵抗の減少速度も大きい。これらのことから、試料はアセトンで急冷されたあと液体窒素に浸されるまではほぼ急冷浴の温度であるので、この間に析出が進行するためによると解される。Fig. 1 はまた急冷浴の温度が低下すると比抵抗値は飽和する傾向を示す。一定の値に達する温度はおおよそ -130°C 付

Fig. 1 Dependence of Quenched-in resistivity on quenching bath temperature in Pb-0.038 wt% As alloy. The specimen was heated in silicone oil at 285°C and, by a plunger technique, quenched into acetone at indicated temperature.

近と考えられる。本研究では、-93°C のアセトン浴への急冷を行なっているが、この温度は厳密には飽和値に達していない。しかし、急冷の操作を一定に行なえば時効過程の研究にはさしつかえないであろうと考える。

Fig. 1 には試料を溶体化処理温度 285°C より直接に液体窒素温度へ浸した場合の比抵抗値をも示してある。アセトン浴への急冷の場合とくらべて著しく低い、これは液体窒素中では冷却速度が小さい ($\approx 100^\circ\text{C}/\text{sec}$) ために冷却の途中で析出がおこっていることを示すものである。本合金は、後に示されているように (Fig. 4, 5), およそ 0°C より低い温度で等温時効を行なうと、初期に比抵抗の急激な減少があり、その後はば一定の値をとり非常に緩慢な変化が続く。図中の $4.94\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の破線はこの値であるが、液体窒素へ急冷した場合の値はほぼこれに等しい。したがって、液体窒素への急冷では初期の急激な時効過程は観察されない。

2. 等時時効

時効過程の全体を知るため、まずはじめに溶体化処理後急冷した試料を 10°C 毎に 5 min 間保持しながら加熱する等時時効を行なった。0.038 wt% As と 0.0064 wt% As についての -80°C から 100°C の温度範囲の結果を Fig. 2 に示す。0.038 wt% As の場合の比抵抗の減少過程はかなり複雑である。0.0064 wt% As の場合もほぼ同様な傾向が見られる。著者のひとり、氷水中へ急冷した Pb-As 合金を 100°C で時効処理した場合に安定相 As の析出による硬化を認めている⁽¹⁾。したがって、0.038 wt% As 合金の等時時効曲線における 50~100°C の比抵抗減少は安定相 As の析出に対応すると考えてよい。この析出段階は 0.0064 wt% As 合金においても同様にあらわれている。

0.038 wt% As 合金の反応過程を明らかにする目的で、等時時効曲線の温度微分をとり、Fig. 3 に示した。この図には 10°C おきに 0.5 min 間保持した結果をも示してある。明らかに三つの大きなピークと第 2 番目と第 3 番目の

Fig. 2 Isochronal annealing curves of Pb-0.0064 wt% and Pb-0.038 wt% As alloys; $\Delta\rho$ versus annealing temperature. The specimens are annealed for 5 min at temperatures with 10°C interval.

Fig. 3 Isochronal annealing curves in resistivity of Pb-0.038 wt% As alloy aged at each temperature for 5 and 0.5 min. The differential curves of resistivity change are also shown.

ピークの間ではわずかな比抵抗の上昇が存在する。これらの三つの大きなピークを低温側から順に A, B, C と名付ける。これらのステージは加熱速度が大きいと高温側へ移動するので拡散によって律速される過程である。

3. 等温時効

急冷後、4.7°C、20°Cそして100°Cの温度で順に等温時効を行なったときの比抵抗変化を Fig. 4 に示す。比抵抗変化量 $-130 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ のところに時効時間によって比抵抗がほとんど変化しない段階がこの図にもあらわれている。この段階を境として、低温側 (4.7°C) の初期にはステージ A が急激におこっており、ついで比抵抗変化にして約 $-100 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ のところからさがりがステージ B に対応するものと考えられる。この図では、Fig. 3 の等時時効曲線でみられたステージ B と C の間のわずかな比抵抗増加に対応する現象は観察されていない。100°C 時効の大きな比抵抗変化はステージ C に対応する。

Fig. 4 Resistivity annealing at 4.7, 20 and 100°C vs annealing time.

(1) ステージ A, B の等温時効

-80°C より 26°C までの等温時効曲線を Fig. 5 に示す。これより反応の初期に潜伏期をもつことがわかる。時効曲線は $\log t$ に関して単調な減少過程を示していない。この温度範囲の全変化量 ($\Delta\rho = -130 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$) にはステージ A

Fig. 5 Isothermal ageing at stage A and B temperatures in Pb-0.038 wt% As alloy quenched from 285°C into acetone at -93°C .

と B の反応量が含まれているが、Fig. 5 からステージ A の反応量を知ることは困難である。そこで、Fig. 3 に示されている温度微分曲線のピークを無理のない形に分離するという方法でステージ A の反応量を見積った。その結果、 10°C おきに 5 min 保持の場合 $70 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 10°C おきに 0.5 min 保持の場合 $84 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。これから Fig. 5 の等温時効曲線はおよそ $\Delta\rho = -70 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ を境としてステージ A からステージ B に移るものと考えられる。これをもとに、 -20°C で 5 min 間の等温時効を行ない、 $70 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗変化がおこり、ほぼステージ A の完了した試料を、 -15°C から 5°C までの温度範囲で等温時効を行なった。その変化過程を Fig. 6 に示す。この場合各温度における全比抵抗変化量はほぼ一定で約 $60 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$ である。各曲線は $\log t$ に関し完全に平行移動が可能であるので単一の活性化過程である。事実、Fig. 6 をもとにクロスカット法により活性化エネルギーを求めると、 $\Delta\rho$ のいかにかわらず 1.18 eV を得た (Fig. 7)。

Fig. 6 Isothermal ageing curves for stage B. The specimens are treated for 5 min at -20°C and aged at indicated temperatures. During this pretreatment, the resistivity decreases by $70 \text{ n}\Omega\cdot\text{cm}$.

(2) ステージ C の等温時効

等温時効曲線において、この過程の比抵抗の減少がおこる時間は、すでに報告されている⁽¹⁾⁽⁴⁾安定相 β の析出硬化による時間と一致している。これからステージ C は安定相 β の析出反応である。Fig. 5 をもとに、 20°C で 1 min 間の

Fig. 7 Semilogarithmic plot of times for the various changes in resistivity vs reciprocal of the absolute temperature at stage B temperatures.

予備時効処理を行ないステージ A, B の反応を完了させた試料を 60°C から 90°C の温度で時効したときの比抵抗変化を Fig. 8 に示す。得られた曲線は単調な減少過程をとるのみである。最大変化量は時効温度にかかわらず一定で、113 nΩ·cm であった。Fig. 8 をもとにクロスカット法によりステージ C の活性化エネルギーを求めると反応段階にかかわらず 1.15 eV を得る (Fig. 9)。この値は、同様なクロスカット法によって求めたステージ B の反応の活性化エネルギー 1.18 eV (Fig. 7) に近い値である。

Fig. 8 Isothermal ageing curves for stage C. The specimens are treated for 1 min at 20°C aged at stage B temperatures. During this pretreatment, the resistivity decreases by 130 nΩ·cm.

0.038 wt% As 試料の各ステージの活性化エネルギーを Table 1 に示した。ここで、ステージ B と C の間のわずかな比抵抗上昇の反応については、その変化量が少なかったために活性化エネルギーを得ることが不可能であった。スロープチェンジ法を用いて活性化エネルギーを得るときには次の注意を払った。第 2 番目の温度 (T_2) を第 1 番目 (T_1) よりも高くとした場合には、復元反応が重複し析出過程の活性化エネルギーが得られない。このため $T_2 < T_1$ となるように温度を選んだ。スロープチェンジ法により各ステージの

Fig. 9 Semilogarithmic plot of times for the various changes in resistivity vs reciprocal of the absolute temperature at stage C temperatures.

Table 1 Activation energy for stages A, B and C.

Stage	Method	E (in eV)	Average (in eV)
A	S.C. $T_1 = -40^\circ\text{C}$, $T_2 = -45^\circ\text{C}$	0.55	0.51 ± 0.10
	S.C. $T_1 = -40^\circ\text{C}$, $T_2 = -50^\circ\text{C}$	0.41	
	S.C. $T_1 = -40^\circ\text{C}$, $T_2 = -55^\circ\text{C}$	0.50	
	S.C. $T_1 = -40^\circ\text{C}$, $T_2 = -55^\circ\text{C}$	0.55	
	I.A. (from Fig. 3)	0.52	
B	S.C. $T_1 = -10^\circ\text{C}$, $T_2 = -15^\circ\text{C}$	1.25	1.21 ± 0.04
	S.C. $T_1 = -10^\circ\text{C}$, $T_2 = -20^\circ\text{C}$	1.18	
	S.C. $T_1 = -10^\circ\text{C}$, $T_2 = -25^\circ\text{C}$	1.24	
	S.C. $T_1 = -10^\circ\text{C}$, $T_2 = -25^\circ\text{C}$	1.18	
	C.C. (from Fig. 6)	1.18	
C	S.C. $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 55^\circ\text{C}$	1.11	1.18 ± 0.07
	S.C. $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 50^\circ\text{C}$	1.25	
	S.C. $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 45^\circ\text{C}$	1.19	
	S.C. $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 50^\circ\text{C}$	1.18	
	C.C. (from Fig. 8)	1.15	

S.C. : slope change method

I.A. : isochronal annealing method

C.C. : cross cut method

活性化エネルギーを得る例を Fig. 10 に示す。図からわかるように、 T_2 では急激に反応速度が減少するために、さらに続けてスロープチェンジ法を行なうことはできない。Okamoto ら⁽⁶⁾は Al-Cu 合金の fast reaction の活性化エネルギーを得るさいに、上記のような注意を払っても時効過程の比抵抗がマトリクスの溶質濃度のみならず時効生成物の数、大きさに依存する場合 (G.P. ゾーンの形成による比抵抗の異常増加の場合) には、スロープチェンジ法を用いて得られる活性化エネルギーは $\Delta T (= T_1 - T_2)$ 依存性を示し、溶質原子の拡散の活性化エネルギーは $\Delta T \rightarrow 0$ と外挿して得られることを示している。本研究では、Table 1 に示すように実験誤差内で ΔT 依存性を示さなかったので外挿は特に行なわなかった。本合金系は、G.P. ゾーン形成のような比抵抗の異常増加の場合とは異なって、比抵抗は時間とともに減少するのみであるので、時効生成物の数、大きさ

Fig.10 An example of slope change method for stages A, B and C.

の比抵抗への寄与は無視できると考える。Table 1には活性化エネルギーを得る種々の方法の重みをすべて等しいとみなし算術平均した場合の値を示した。

IV. 考 察

各ステージの内容の考察は、従来の本合金についての研究⁽¹⁾⁽⁴⁾を参考にして最も判断しやすいステージより行なう。

1. ステージC

すでに示したように、このステージは安定相β(Pb)を固溶した菱面体構造のAs)の析出段階である。Pb-As合金あるいはPb中のAsの不純物拡散の活性化エネルギーはこれまで得られていないが、このステージにおけるAs原子の拡散の活性化エネルギー 1.18 ± 0.07 eVはPbの自己拡散の活性化エネルギー 1.12 eV⁽⁶⁾と同程度の値である。

2. ステージA

Fig.5の等温時効曲線をみると、 -80°C で100 min間の時効で $\Delta\rho = -7$ nΩ・cmの変化がおこっている。この時効条件のもとで、熱平衡濃度の空孔によって溶質原子の進む距離 L を求める。Asの不純物拡散係数が既知でないのでPbの自己拡散係数 $D = 1.17 \exp(-1.12/kT)$ cm²/sec⁽⁶⁾を用いると $L = \sqrt{Dt} = 1.9 \times 10^{-13}$ cmであり、1原子間距離よりはるかに小さい。このことは上記の比抵抗変化が熱平衡濃度の空孔の存在によっては説明できないことを示している。

ところで、このステージの活性化エネルギー $(0.51 \pm 0.10$ eV)はPb中の空孔の移動の活性化エネルギーにほぼ等しい(現在のところPb中の空孔の移動の活性化エネルギー E_M は実測されていない。しかし、自己拡散の活性化エネルギー $E_D = 1.12$ eV⁽⁶⁾、空孔形成エネルギー $E_F = 0.58 \pm 0.13$ eVを用い $E_F + E_M = E_D$ より $E_M = 0.54$ eVを得ることができる)。 -80°C における時効速度は過剰空孔の存在を考えれば説

明できることを示そう。木村⁽⁷⁾によれば時効時間 $t=0$ における凍結空孔濃度を $D(0)$ 、空孔濃度が $D(0)$ の $1/e$ に低下するまでの時間を t_e 、時効温度での熱平衡空孔濃度を C_v^0 、時効温度で析出物の形成が認められるまでの時間を t とすると、 $D(0)t_e \gg C_v^0 t$ の場合に過剰空孔による溶質原子の拡散が支配的であることが示されている。本研究においてもこのことが確かめられた(-80°C で潜伏期間の終る時間 $t=10$ minの場合、 $D(0)t_e = 4.0 \times 10^4$ sec、 $C_v^0 t = 5.2 \times 10^{-12}$ sec)。ただし空孔消滅源として転位を考え、その間隔 L' として $L' = 10^{-4}$ cm、 t_e は空孔のジャンプ距離が L' になる時間として得た。 $D(0)$ の算出にはLomerの式⁽⁸⁾を用い、その際パラメーターは後出のものを用いた。本研究における上述の関係は $D(0)$ が $1/e$ になったとしても変わらない。以上のように、このステージは過剰空孔の存在と密接に結びついた過程である。

しかし、ステージAの反応量約 70 nΩ・cmは急冷時に凍結された過剰空孔の消滅のみによると考えることはできない。その理由は次のようである。 285°C におけるPb中の熱平衡濃度は 7.5×10^{-3} となる(上記の E_F と、空孔形成エントロピー $\Delta S_v = 2.6$ K⁽⁹⁾を用いる)。Pbの単位空孔濃度あたりの比抵抗増加 $2.5 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{at}\%$ vacancies⁽⁹⁾を用いると、凍結空孔による比抵抗増加は 20 nΩ・cmとなる。しかし、本研究におけると同様の方法でPbの急冷実験を行なったところ、比抵抗増加はほとんどなく高々 $2 \sim 3$ nΩ・cmであった。Leadbetterら⁽⁹⁾の液体窒素温度のヘリウムガス中の急冷実験(冷却速度 $\approx 3000^\circ\text{C}/\text{sec}$)では 285°C より急冷した場合 5 nΩ・cmの増加しか観察されていない。本研究の冷却速度はこれより小さいために、凍結空孔による比抵抗増加がほとんど認められなかったと考える。以上は純鉛の場合であるが、本研究で用いた2種の合金が理想的に急冷されたときの凍結空孔による比抵抗増加は、後に示すAsと空孔との結合エネルギー E_{BI} の推定値 0.28 eV(後出)、振動の結合エントロピー $\Delta S_{iv}^b = 0$ を用いて、Lomerの式より算出すると、 0.0064 wt% Asで 30 nΩ・cm、 0.036 wt% Asで 99 nΩ・cmである。しかし、上述の冷却速度の事情を考慮すると凍結空孔による比抵抗増加はこれよりずっと少ないと考える。この理由により、ステージAの変化量約 70 nΩ・cmは凍結空孔のみでは説明できない。したがって、急冷時に過剰に凍結された空孔の移動によって溶質原子Asの集合過程の反応が律速される段階と考えられる。このような反応はfast reactionと名付けられ、G.P.ゾーンの形成初期段階の反応速度をよく説明するとされている。本合金系はG.P.ゾーンの形成を行なわないが、熱平衡濃度ではない過剰な空孔の存在によって溶質原子の移動が律速されることについては本質的には同じである。

3. ステージBおよびB, C間の比抵抗上昇

Fig.3の等時時効曲線からもわかるように、ステージBとCの間でわずかな比抵抗の上昇が見られた。一般に、時

効に伴う比抵抗の上昇は二つの原因が考えられる。ひとつは時効初期にみられる G.P. ゾーンの形成による場合、そしてすでに形成された析出物の復元によるものである。この場合は、ステージ B での析出物の復元によるものである。

ステージ B における溶質原子の拡散の活性化エネルギー (1.21 ± 0.04 eV) より、このステージはステージ A とは異なり過剰空孔濃度がかなり低下した状態における溶質原子の拡散であることがわかる。そして、後の復元による比抵抗増加とステージ C を考慮すると、何らかの準安定状態での As の析出過程であろうと考える。As 濃度がかなり低いために X 線によって析出物の構造解析を行なうことができないが、可能性としては As 原子が母相と同じ面心立方構造をとって析出する場合、あるいは積層欠陥へ hcp 構造をとって析出する場合が考えられる。後者については、Pb 中の Ag の析出過程で、準安定相として $Ag_4 Pb(hcp)$ が存在することが Heidenreich⁽¹⁰⁾ によって報告されている。現在のところ Pb-As 系の準安定相の構造については不明である。

4. As 原子と空孔との結合エネルギーの推定

ステージ A の fast reaction 過程を解析⁽¹¹⁾ した結果 $E_{MI} - E_{BI} = 0.51 \pm 0.10$ eV が得られた。ここに E_{MI} は溶質 As と空孔対の平均的な移動の活性化エネルギーである。Pb 中の空孔と As の間の結合エネルギー E_{BI} についての報告は見当たらないが、Beukel は次のような半実験的な方法⁽¹²⁾ を示している。

一般に、希薄合金中の溶媒原子の自己拡散係数 $D^*(C)$ は次のように表現される。

$$D^*(C) = D^*(0) (1 + bC) \quad (1)$$

ここに、 C は溶質濃度であり、 $D^*(0)$ は溶媒金属の自己拡散係数である。 b は Lidiard⁽¹³⁾ によれば

$$b = -4 + 4p \exp(E_{BI}/kT) \quad (2)$$

と表現されている。ここに T は溶媒の融点、 p は溶媒原子、溶質原子および空孔との間での位置交換の頻度の関数であるが、およそ 1 と評価されている。Beukel⁽¹²⁾ は拡散係数が金属に固有のある値に達したときにその金属は融解すると仮定し、希薄合金の融点 T_s (固相線温度) における溶媒原子の自己拡散係数は溶媒の純金属の融点 $T_m(0)$ における自己拡散係数に等しいと考え、 T_s が $T_m(0)$ にちかい場合には

$$b = \frac{Q(0)}{k T_m^2(0)} \left\{ \frac{T_m(0) - T_s}{C_s} \right\} \quad (3)$$

の関係が得られることを示した。ここで、 $Q(0)$ は溶媒の純金属の自己拡散の活性化エネルギー、 T_s は濃度 C_s の固相線温度である。Pb 中の As の場合には $(T_m(0) - T_s)/C_s = 2.79 \times 10^4$ K⁽¹⁴⁾、 $Q(0) = 1.12$ eV⁽⁵⁾ を用いると (3) より $b = 9.97 \times 10^2$ を得る。そして (2) より $E_{BI} = 0.28$ eV が得られる。これを用いると E_{MI} として 0.79 ± 0.10 eV が得られる。

5. Pb-Sb 系との比較

これまでの結果をもとに Pb-Sb 系との比較を行なうと、Pb 中の As の析出速度はその時効温度における過飽和度が Pb-Sb 合金の場合⁽⁹⁾ と較べ著しく小さいにもかかわらず非常に大きい。例えば、Pb-1.14% Sb, Pb-1.70% Sb 合金の場合、時効温度 60°C でその全析出量の半量を析出するに要する時間はそれぞれ 20000, 2500 min であるが、Pb-0.038% As の場合はわずかに 24 sec である。この大きな析出速度の原因は、0.28 eV という As 原子と空孔との結合エネルギーによる凍結空孔の増大 (Beukel, Lidiard の方法を Sb の場合に適用すると推定値として $E_{BI} = 0.11$ eV を得る) もさることながら、非常に微細かつ密度の高い析出物の形成に主因があるものと考えられる。したがって、As 添加による Sb の析出速度の増大と析出物の微細化は、この As より成る析出物が時効初期に形成され、そこに Sb 原子が析出することによる。つまり As 原子の集合体が核作用をなしていると考えられる。Sb と As の間に親和力が存在するということは、双方とも同じ結晶構造をもち、状態図では全率固溶体を形成し⁽¹⁴⁾、かつ周期律表では同族に位置するということによって支持される。

なぜ As 原子が均一で密度の高い析出核形成をするかということは次のように考えられる。ステージ A の解析において明らかにされたように、時効初期の As 原子の移動が急冷時に凍結された過剰空孔の存在によって律速されている。この過剰空孔の存在が As 原子の均一微細な準安定相の析出核形成の原因になっていると考えられる。現時点では As 原子の移動の律速機構のみが明らかであり、その核形成が空孔を媒介とする完全な均一核形成であるのか、空孔集合体への不均一核形成であるのかは不明である。本研究では As と空孔との間の結合エネルギーを半実験的に推定したが、今後実験的な裏付けが望まれる。

V. 結 論

Pb-0.0064 wt% As および Pb-0.038 wt% As を用いて Pb-As 合金系の時効過程の研究を比抵抗測定に行ない次の結果を得た。

(1) Pb からの As の析出速度は非常に大きく、通常の 0°C の氷水中への急冷によっては 0°C で時効析出がおり、溶体化処理温度での平衡状態を凍結することはできない。

(2) この合金の等時時効曲線には 3 つのステージと第 2 と第 3 のステージの間のわずかな比抵抗の上昇が存在する。これらのステージは低温側から順に A, B, C と名付けられ、活性化エネルギーを通して解析された。ステージ A は急冷時に凍結された過剰空孔によって溶質原子の移動が律速される過程であり、これに続くステージ B は過剰空孔による拡散の促進がない状態での準安定相の析出段階である。準安定相の構造は不明である。比抵抗の増加はステー

ジBで形成された準安定相の復元によるものである。最後のステージCは平衡相As(菱面体構造)の析出段階である。

(3) Pb-Sb 合金におけるAsの著しい時効促進作用は、As原子と空孔との結合エネルギーが大きいことによる凍結空孔濃度の増大と、As原子の析出速度が非常に大きく、これがSbの析出核としてはたらくことによると考えられる。またAsとSbとの間の親和力の必然性についても論じた。

最後に、試料の成型にさいし便宜をはかって下さった昭和電線電纜株式会社研究部笠原敏夫、長島信雄、吉田建夫の三氏には深甚なる謝意を表します。

文 献

- (1) 西川精一：東京大学生産技術研究所報告，9(1960)，36.

- (2) W. Hofmann: *Blei und Bleilegierungen*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, (1962).
 (3) 円谷和雄，西川精一：金属学会誌，39(1975)，916.
 (4) O. Bauer and W. Tonn: *Z. Metallk.*, 27(1935)，183.
 (5) J. Okamoto and H. Kimura: *Mat. Sci. Eng.*, 4(1969)，39.
 (6) B. Okkerse: *Acta Met.*, 2(1954)，551.
 (7) 木村 宏：合金の時効過程とその解釈，金属学会，(1968)，p. 63.
 (8) W. M. Lomer: *Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, (1958)，p. 79.
 (9) A. J. Leadbetter, D. M. T. Newsham and N. H. Picton: *Phil. Mag.*, 13(1966)，371.
 (10) R. D. Heidenreich: *Acta Met.*, 3(1955)，79.
 (11) E. Ozawa and H. Kimura: *Acta Met.*, 18(1970)，995.
 (12) A. Beukel: *Phys. Status Solidi*, 23(1967)，165.
 (13) A. B. Lidiard: *Phil. Mag.*, 5(1960)，1171.
 (14) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).

接点金属に及ぼすアルミナ・ドライホーニングの効果

道 上 修* 山 本 昭 一*

Osamu Michikami and Shoichi Yamamoto: The Effect of Dry Honing on the Electric Contact. The surfaces of contact materials of Au, Ag, Cu and Pd were honed with alumina. An alumina particle with a diameter of the order of $40\mu\text{m}$ composed of many corpuscles ($1\sim 2\mu\text{m}$) was used. Dry honing phenomena that exert influence on contact phenomena were clarified. Physical properties of dry-honed layer such as hardness, surface roughness and microstructure were investigated. Some of the contact characteristics were studied. The experimental results can be summarized as follows.

(1) Dry honing roughens the contact surface and has the effect of surface cleaning. In the honed surface layer, the residual stress is stored and alumina corpuscles are buried.

(2) Dry honing contact shows a low and stable contact resistance in air and the contact resistance characteristic is maintained even in a corrosive gas environment. This is because that the tarnish film is broken by the roughness of the honed surface.

(3) Wear resistance and adhesion characteristics are improved by dry honing. This is largely due to the buried alumina corpuscles and the hardening of the surface layer.

(Received March 27, 1975)

I. 緒 言

弱電流用接点，特に，通信用接点には高信頼度が要求される。それゆえ，接点材料には安定した接触特性と，耐粘着性，耐摩耗性，耐放電消耗性が要求されてきた。しかし，現在においてもなお，これらすべての特性を満足する接点材料は見出されていない。このため，従来より高信頼度接点には，接触特性に主眼をおき，化学的に安定なAu系材料が研究され，使用されてきた。Au, Ag系接点は耐

粘着性，耐摩耗性，耐放電消耗性を欠き，さらには，開放形で使用したとき，塵埃や，他の付着物質に起因する接触障害を生じる。

そこで，著者等が対象とする電気機械の接点に対してAu, Ag系接点の欠点を補うために，接点金属，あるいは接点表面の性質を改善するのが最も得策であると考えた。従来より，使用目的に応じ，合金化による改善や，放電被覆⁽¹⁾，メッキ，あるいは，メッキ拡散⁽²⁾等の表面処理による改善が行なわれ，使用条件に応じ，その特徴を十分

* 日本電信電話公社茨城電気通信研究所(Ibaraki Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Corporation, Ibaraki)