Pb-1.5 wt% Cd 合金における 2 種の 不連続析出の顕微鏡的研究

野 里 僚 一* 椿 野 晴 繁*

Ryoichi Nozato and Harusige Tsubakino : Metallographic Study on Two Types of Discontinuous Precipitation in Lead-1.5 wt% Cadmium Alloy. Metallographic observations are made to study the difference in kinetics of the two types of discontinuous precipitation appearing in Pb-1.5 wt% Cd alloy. Volume fraction (P) and growth rate (G) of discontinuous precipitation cell, and interlamellar spacing (S) in the cell are determined with the specimens aged at temperatures ranging from -25 to 150°C for various times. The T-T-T diagram shows a double C-curve which is separated into two C-curves by a temperature of about 70°C . The G and S remain almost constant (G_0 and S_0) in the initial stage of isothermal aging, and then the G decreases while the S increases with further aging. Dependences of G_0 and S_0 upon aging temperature (T_A) differ between the two types of discontinuous precipitation.

Zener's volume diffusion model and Turnbull's interface diffusion model are shown to be applicable respectively for the G_0 of each discontinuous precipitation above and below 70°C . The lattice volume diffusivity (D_V) and the grain-boundary diffusivity (D_b) are estimated from G_0 and S_0 . It is shown that the temperature 70°C agrees approximately with the T_A , above which the D_b/D_V is smaller than S_0/λ . Where λ is the thickness of the cell boundary. This result suggests that the type of discontinuous precipitation observed at a given T_A gives a higher growth rate. Substitution of S_0 into Zener's equation for S yields the result that the interfacial energy between solid Pb and Cd for the discontinuous precipitation of D_b -control is about 3 times larger than the value for that of D_V -control. This suggests that the equilibrium state cannot be established within the cell of the discontinuous precipitation of D_b -control.

(Received July 10, 1976)

I. 緒 言

Pb-Cd 固溶体からの Cd の析出過程を調べ、その結果を以前に報告した⁽¹⁾⁽²⁾、Pb からの Cd の析出は不連続析出型のみならず連続析出型によっても起る。不連続析出の速度は同時またはその後に重畳して進行する連続析出の影響を受けて減少する、この不連続析出速度の減少に対応して不連続析出セル内における層状析出物の層間隔が増大する、および本合金にて起る不連続析出には時効温度約 65°C を境にしてそれより高温と低温でその性質を異にする 2 種類のものがあることなどが判明した。なお、今まで行なってきた時効温度範囲内では溶質原子に富む析出物として安定相 Cd 以外に何らの準安定相の形成も検出されなかった。しかし前報までは、2 種の不連続析出の性質のうち活性化エネルギーの相違のみが知られたにすぎなかった。

本報の目的は、顕微鏡観察によって不連続析出の速度論的パラメーターを測定し、両不連続析出についてこれらのパラメーターの相違を調べることである。さらに、得られたパラメーターを用いて、不連続析出に関する二、三の問題点に若干の検討を加えることを試みる。

II. 実験方法

用いた合金の組成は 1.5 wt% Cd で、試料の作製および熱処理の方法などは前報⁽²⁾と同じである。試料を 245°C にて 1 hr 溶体化焼鈍したのち -25 ~ 150°C の各所定の時効温度 (T_A) に保たれた恒温浴槽中へ焼入れてそのまま等温時効させた。所定の時間時効した試料について光学顕微鏡観察を行ない不連続析出セルの析出体積分率 (P)、セルの成長速度 (G) およびセル内層状析出物の層間距離 (S) を測定した。ここに、 P は顕微鏡倍率 800 で線分法により決定した。 G は、まずセルの半径を Eöhm⁽³⁾の方法で測定しセル半径と時効時間 (t) の関係曲線を求めた。次に、その曲線の勾配から G を得た。 S は Turnbull および Treafis⁽⁴⁾の方法によって決定した。 P , G および S の決定精度はそれぞれ約 ± 8 , ± 15 および $\pm 10\%$ である。なお、試料の化学分析値は 1.51 wt% (2.74 at%) Cd で、試料の結晶粒度は $550 \pm 60 \mu\text{m}$ 程度であった。

III. 実験結果

本合金における不連続析出の顕微鏡組織の一例は、Photo. 1 のようである。

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

Photo.1 Cellular precipitate in Pb-1.5 wt% Cd alloy aged at 30°C for 14 hr. ($\times 1238$)

1. 時効時間とセルの析出体積分率の関係

-25~120°C の各 T_A における t に伴う P の変化を求めた結果は Fig.1 のようである。 $T_A > 50^\circ\text{C}$ では不連続析出が結晶粒内全域へ行きわたりがたいことおよび T_A が 2 種の不連続析出の起る境界温度約 65°C に近いときは不連続析出の進行がとくに遅いことなどが知られる。

2. 時効温度-時効時間-析出分率曲線

Fig.1 の結果から、 $P=2$ および 10% に到達するに要する時間を求め、それを T_A に対して図示すると、Fig.2 のようになった。前報で結論された境界温度 65°C に近い

Fig.1 Volume fraction (P) of discontinuous precipitations as a function of aging time (t) at various aging temperatures (T_A).

Fig.2 T-T-T curves for attaining to $P=2$ and 10%.

$T_A \sim 70^\circ\text{C}$ を境にして明瞭に分離された二つの C 曲線がえられた。

3. 等時焼鈍曲線

Fig.1 の結果から、各 T_A においてある一定の時間時効したときに到達する P を求めた。その P 値を T_A に対して図示すると Fig.3 のような等時焼鈍曲線が得られた。ここで、ある一定の時効時間としては、1, 20 および 100 hr を選んだ。等時焼鈍曲線も $T_A \sim 70^\circ\text{C}$ を境にして異なった二つの曲線に明瞭に分離されている。以上の結果によって、本合金におけるセル状析出はある境界温度を境にしてそれより高温と低温範囲で性質の異なった 2 種のものが進行するという前報の結論が確認される。ただし、前報で約 65°C と推定された境界温度が Fig.2 および 3 では約 70°C となっている。Fig.3 をみるに、Fig.1 のところでも述べたように、 T_A が境界温度付近である場合には $t=100$ hr でもセル状析出はほとんど進行しない。しかし、前報における電気抵抗測定⁽²⁾によると、 T_A が境界温度付近の場合でも電気抵抗が著しく減少し $t=100$ hr ではほとんど減少を終了している。それで、 T_A が 70°C に近い場合の電気抵抗の減少はほとんど全て連続析出によって起ることになる。

Fig.3 Isochronal curves for $t=1, 20$ and 100 hr.

4. 時効時間とセル半径の関係

各 T_A における t に伴うセル半径の変化を $T_A > 70^\circ\text{C}$ の場合と $T_A < 70^\circ\text{C}$ の場合について別々に図示するとそれぞれ Fig.4 および 5 のようになった。

Fig.4 Cell radius as a function of aging time (t) at various aging temperatures above 70°C .

Fig. 5 Cell radius as a function of aging time (t) at various aging temperatures below 70°C .

5. 時効時間と G ならびに S の関係

Fig. 4 および 5 における曲線の勾配を G とした。これら Fig. 4 および 5 から分るように、 G は t に無関係ではない。それで、 G と t の関係を求めた。その代表例として 30°C における結果を図示すると Fig. 6 中の下の曲線のようにになった。

Fig. 6 Plots of growth rate (G) of cell and interlamellar spacing (S) within cell against aging time (t) at 30°C .

次に t と S の関係を求めた。前報⁽²⁾ で知ったように、本合金の場合は、同一のセル内においてもセルの先進界面付近における S は大であり、一方先進界面から離れた後方のもとの結晶粒界付近における S は小である。セルの成長は結晶粒内への先進界面の前進によって行われる。すなわち、ある t において測定した G に対応する S は先進界面付近における S でなければならない。それで本報ではなるべくセルの先進界面付近における S を求めるように心掛けた。 S と t の関係の代表例として 30°C における結果を示すと Fig. 6 中の上の曲線のようになる。 t が大になると S が増大している。

6. 時効初期における G および S と T_A の関係

Fig. 6 において、 T_A 一定でも G および S が t とともにそれぞれ減少および増大している。この G の減少および S の増大の原因は、前報で述べたように、セル状析出に重

疊して結晶粒内における連続析出の進行による粒内 α 固溶体の過飽和度の減少であると考えられる⁽²⁾。一般にセルの成長は定常状態過程、すなわち G および S が t に無関係に一定である過程、として取扱われる。本合金でも、時効初期では G および S がほぼ一定になっている。これは、この時効段階ではまだ粒内における連続析出の進行が少なく粒内 α 固溶体の過飽和度があまり低下していないためであると思われる。すなわち、この時効段階では不連続析出に対する連続析出の影響を無視して、セルの成長を近似的に定常状態過程として扱い得ると思われる。一方、 G および S が一定でなくなった時効段階において測定された G および S は、実験上の困難のため、相互の対応が必ずしも充分ではなかった。それで、本報では時効初期段階であって G および S が一定である t 範囲における G および S をそれぞれ G_0 および S_0 とし、これらのみを取扱う。これらを T_A に対して図示するとそれぞれ Fig. 7 および 8 のようになった。Fig. 7 をみるに、 G_0 は最初 50°C までは T_A の増大とともに増大するけれども、それ以上の T_A では G_0 が

Fig. 7 Relation between initial growth rate (G_0) of cell and aging temperature (T_A).

Fig. 8 Relation between initial interlamellar spacing (S_0) within cell and aging temperature (T_A).

反対に減少する傾向にある。もっと T_A が増大して 70°C 以上になると再び T_A とともに増大し、 100°C 以上になるとまた増大しなくなる。このように G_0 と T_A の関係も $\sim 70^\circ\text{C}$ を境にして二つの異なった曲線に分離している。Fig. 8 をみるに、 S_0 は最初 $\sim 70^\circ\text{C}$ まで T_A の増大とともに増大する。しかし、この温度を越えてさらに T_A が大になると S_0 が一旦飛躍的に減少し、その後また T_A とともに増大する。かくて、 S_0 と T_A の関係も $T_A \approx 70^\circ\text{C}$ を境にして二つの異なった曲線に分離している。 $\sim 70^\circ\text{C}$ 直下の T_A における大なる S_0 は、この温度付近にて不連続析出がほとんど進行しない事実に対応している。

IV. 考 察

1. 成長速度

セル状の相分離におけるセルの成長速度は、先進セル界面上における界面反応を支配する溶質原子の拡散が体積拡散および粒界拡散のいずれによって起るかによってそれぞれ次の式(1)および(2)で表わされている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

$$G = 2 \frac{X - X_e}{X} \frac{D_v}{S} \quad (1)$$

$$G = 2 \frac{X - X_e}{X} \frac{D_b \lambda}{S^2} \quad (2)$$

ここで、 X は過飽和の母体 α 固溶体における溶質原子の最初の濃度(原子分率)、 X_e は平衡 α 固溶体における溶質原子の濃度(原子分率)、 S はセル内層状析出物の層間隔、 D_v は固溶体における溶質原子の体積拡散係数、 D_b は溶質原子の粒界拡散係数、および λ はセルと α 固溶体間の界面の厚さである。式(1)の G は、最初に鋼中のパーライト生成について Zener によって与えられたもので、一般にこれは D_v -支配の成長速度と呼ばれる。式(2)の G は、セル状析出について Turnbull により与えられたもので、これは D_b -支配のセル成長速度と呼ばれる。この式(1)および(2)へ実験による G_0 および S_0 を代入してそれぞれ D_v および D_b を得た。ここで、各 T_A における X_e としては、Pb 中への Cd の固体溶解度曲線についての Rollason および Hysel⁽⁷⁾ の実験データのうち $\sim 200^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲におけるものに近似する式として次式、

$$\log X_e = 0.739 - 1080/T \quad (3)$$

を採用した。ここに、 T は温度である。なお、式(3)中の X_e へ本合金の組成 0.0274 を代入すると本合金の固溶限度温度(T_e)は 196°C になる。

得られた D_v および D_b 値の対数を $1/T_A$ に対して図示すると Fig. 9 中それぞれ白丸および黒丸印のようになる。これら D_v および D_b 値を文献による値と比較するに、まず D_b については、我々の調査範囲内では、拡散実験から得られた値を見出すことができなかった。それで、Pb-1.55 at% Sn 双結晶における Pb²¹⁰ の粒界拡散係数として Stark および Upthegrove⁽⁸⁾ が得た結果を表わす式⁽⁹⁾、

Fig. 9 Arrhenius plots of volume and boundary diffusivities (D_v and D_b) calculated from the experimental data of discontinuous precipitation in Pb-1.5 wt% Cd alloy and two theories (Zener and Turnbull) of growth rate of cell. ---- due to Stark and Upthegrove, D_b of Pb²¹⁰ in Pb-1.55 at% Sn alloy.

$$D_b = 0.00013 \exp(-5100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (4)$$

と比較する。ここに、 R は気体常数である。この D_b を Fig. 9 に書き加えると、同図中点線のようになる。 $T_A < 70^\circ\text{C}$ における本析出実験による D_b 値は式(4)によるそれとよく近似しており、この温度範囲における不連続析出に対しては式(2) (Turnbull 理論)を適用し得ることが知られ、かつこの不連続析出は D_b -支配のものであることが確かめられる。しかし、この温度範囲における本 D_b 値は大体次式、

$$D_b = 0.029 \exp(-8540/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (5)$$

で表わされる。式(5)における粒界拡散の活性化エネルギー値は前報で 65°C より低温範囲における不連続析出のためのそれとして得た値 6 kcal/mol に近似している。一方、 D_v については、従来からも拡散実験による測定がある。しかし、Cd 含有量の小さな合金 (1.0 at% Cd)⁽¹⁰⁾ または純 Pb 中への Cd の拡散⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ についてのものであり、かつ測定温度範囲も 150°C より高温である。これら高温範囲における従来の D_v 値を本析出実験の温度範囲へ外挿してみると、得られる D_v 値は本 Pb-1.5 wt% (2.74 at%) Cd 合金における D_v 値より 2~3 オーダーほど小である。しかし、Cd 含有量の増大とともに D_v が増大するであろう⁽¹²⁾ ことから、現在得られた D_v 値はほぼ合理的なものであると思われる。この D_v 値は、とくに温度の高い領域を除くと、 $T_A \approx 70^\circ\text{C}$ を境にして Fig. 9 中の太い実線と細いその異なった 2 本の直線上に乗る二つのグループに分けられ、 D_v 値そのものからはいずれのグループの D_v がより合理的であるかを判別しがたい。しかし、活性化エネルギー

ギー値を考慮すると、 $T_A > 70^\circ\text{C}$ におけるグループの D_v がより合理的であると考えられ、これらが乗ってくる太い方の直線は大体次式で表わされる。

$$D_v = 1.1 \times 10^4 \exp(-21750/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (6)$$

この式における体積拡散の活性化エネルギー値は文献に与えられている値 $15.4^{(10)}$, $18.0^{(11)}$ および $21.2^{(12)}$ kcal/mol にかなり近いまたはほとんど一致している。かくて、 $T_A > 70^\circ\text{C}$ の温度範囲における不連続析出に対しては式(1)を適用し得ることが知られ、この不連続析出は D_v -支配のものであることが確かめられる。

2. D_v -支配および D_b -支配の不連続析出の起る境界温度

Turnbull⁽⁶⁾は式(2)が成立つためまたは D_b -支配の不連続析出が起るための条件として次式を与えた。

$$D_b/D_v > S/\lambda \quad (7)$$

Cahn⁽¹³⁾は同じ条件式として次式を与えた。

$$D_b/D_v > S/2\pi\lambda \quad (8)$$

しかして、Cahn は D_b -支配の不連続析出のみを考えている。本実験で得られた D_b , D_v および S_0 を用いて、また通常のように $\lambda = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ として、各 T_A について式(7)および(8)の条件の充足の有無を検討した。その結果は Table 1 のようであり、 T_A の増大とともにそれぞれ 65 および 100°C 以上の T_A において式(7)および(8)の条件が充足されない。本実験による 2 種の不連続析出の起る境界温度 70°C は、式(7)が満足されなくなる温度 65°C の方によりよく近似している。しかして本合金では、式(2)の成立しないような高い T_A においては式(1)が成立したのである。すなわち、 T_A が低くて式(2)による G が式(1)によるそれより大なる温度範囲では D_b -支配の不連続析出が起るけれども、 T_A が高くなって式(1)による G が式(2)によるそれより大になると D_v -支配の不連続析出が起るという結果になっている。よって、ある与えられた温度にていずれの不連続析出が起るか G の大小によって支配され、 G の大なる方の不連続析出が起ることになる。 D_v -支配の不連続析出が起ること、すなわち式(1)が成立つこと、について Hirschhorn ら⁽¹⁴⁾は次のような経験則を述べている。すなわち、合金の液相線温度を T_m とすればホ

モローガス (homologous) 温度 $T_H (= T_A/T_m)$ が 0.6 より大なる T_A において不連続析出は D_v -支配によって起るとしている。本合金の場合、状態図⁽⁷⁾⁽¹⁵⁾より $T_m = 316^\circ\text{C}$ と得られるから、 $T_H = 0.6$ なる T_A は 80°C となる。この温度は、本実験による境界温度 70°C にかなり近い値である。

3. セル内層状析出物の層間隔

Zener⁽⁵⁾が鋼のパーライト変態における S を表わす式として用いたものは、一般に不連続析出に対しても適用されている。すなわち

$$S = -4\sigma V/\Delta F_0 \quad (9)$$

ここに、 ΔF_0 は析出に伴う化学的自由エネルギー変化、 σ はセル内容質原子に富む析出相と過飽和度の減少せる α 相(層状析出物)の間の相間界面エネルギー、および V は合金のモル容積である。ここで、一般に行なわれるように、析出に伴うエントロピー変化 ΔS_v と過冷 $\Delta T (= T_e - T_A)$ を用いかつ ΔS_v は温度に依存しないと仮定して $\Delta F_0 \approx |\Delta S_v| \Delta T$ と表わすと、式(9)は

$$S = 4\sigma V/|\Delta S_v| \Delta T \quad (10)$$

となる。一般に、 ΔS_v のみならず σ および V も T_A に依存しないとされ、式(10)によると S は T_A の増大とともに単調に大きくなる。このことは実験的にも広く観察されている。しかるに本合金では、Fig. 8 のところで述べたように、 S_0 と T_A の関係は複雑であって S_0 は $T_A \approx 70^\circ\text{C}$ にて不連続的に変化する。すなわち、 S_0 と T_A の関係を ΔT のみの関数とする式(10)によって表わすことができない。いま、Fig. 8 の S_0 対 T_A 関係を $1/S_0$ 対 ΔT 関係に図示し直すと、Fig. 10 のようになる。 T_e 付近を除くと、約 70°C ($\Delta T = 126^\circ\text{C}$) を境にしてそれより高温と低温範囲で異なった別の二つの直線上に各測定点が大体乗ってくる。それで、本合金においても、個々の不連続析出に対しては式(10)が成立つのであろうと思われる。もしそうならば、 T_A によって変らないと仮定されてきた諸因子 $|\Delta S_v|$, V および σ のうちどれか一つが不連続析出の種類によって異なった値を持ち $\sim 70^\circ\text{C}$ にて急変することになる。これら因子のうち V が不連続析出の種類によって異なり $\sim 70^\circ\text{C}$ にて急変することは考え難い。Cahn によると、 ΔF_0 は

Table 1 Examinations of criteria for D_b -control of cell growth.

$T_A (^\circ\text{C})$	D_b/D_v [eq. (5)/eq. (4)]	S_0/λ	$S_0/2\pi\lambda$
30	9946	970	154
40	4821	1030	164
50	2645	1160	185
65	1053	1360	217
75	564	1020	162
90	263	1120	178
100	158	1160	185
110	101	1200	191
130	42	1320	210

Fig. 10 Relation between reciprocal of initial interlamellar spacing ($1/S_0$) and undercooling ($\Delta T = T_e - T_A$).

$$\Delta F_0 = RT \left\{ X \log \frac{X_e}{X} + (1-X) \log \frac{1-X_e}{1-X} \right\} \quad (11)$$

によって表わされる。この式へ本合金の $X=0.0274$ と式 (3) による X_e 値を代入して得た各 T_A における ΔF_0 は Table 2 中第 2 欄のようである。この結果によると、 ΔF_0 は 70°C にて急変しないし、従って $|\Delta S_0|$ を全 T_A にわたって T_A に依存しないと仮定できる。次に、この ΔF_0 と実測の S_0 を式 (9) へ代入して σ を算出してみると、結果は同表中第 3 欄のようになる。ここに、 $V=18.2\text{ cm}^3/\text{mol}$ とした。 D_b -支配の不連続析出に対しては T_A に関係なくほぼ同じ $\sigma=380\text{ erg/cm}^2$ 前後の値が得られ、 D_o -支配の不連続析出に対しては T_A の低いほど大なる σ 値となり $\sigma=106\sim 243\text{ erg/cm}^2$ である。すなわち、 σ が約 70°C にて急変することになり、 D_b -支配の不連続析出と D_o -支配のそれとでその値が異なっている。これは、 D_b -支配の不連続析出と D_o -支配のそれとで層状析出物 (Pb と Cd) の間の界面の構造が異なることを暗示しているのかも知れない。

Table 2 Chemical free energy change (ΔF_0) for equilibrium precipitation and interfacial energy (σ).

$T_A (^\circ\text{C})$	$\Delta F_0 (\text{cal/mol})$ [equation (11)]	$\sigma (\text{erg/cm}^2)$
30	-14.15	395
40	-12.62	374
50	-11.42	380
65	-9.54	373
75	-8.30	243
90	-6.64	214
100	-5.71	190
110	-4.64	160
130	-2.80	106

これらの σ 値を従来の文献による値と比較するに、固体 Pb と Cd の間の σ については、我々の調査範囲内では、実測値の報告が見当らなかった。しかし、Turnbull⁽¹⁶⁾ および Cahn⁽¹³⁾ または Aaronson および Liu⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾ は Pb-Sn 合金における固体 Pb と Sn の間の界面エネルギーを ~ 150 または 125 erg/cm^2 と見積っている。また Pb の大傾角粒界の粒界エネルギーは $\sim 200\text{ erg/cm}^2$ と知られている⁽¹⁸⁾。本合金の D_o -支配の不連続析出に対して得られた σ 値は大体これらの値に近いものとなっているので、 D_o -支配の不連続析出に対する式 (9) または (10) の適用はほぼ妥当な σ 値を与えることになる。

一般に多くの合金系において、実測の S に式 (9) を適用しても合理的な値の 3~10 倍の σ 値しか得られないことが多く、この理論と実験の不一致は未解決の課題である。しかし、多くの実験は D_b -支配の不連続析出に対して行なわれたものである。本報の結果は、 D_o -支配の不連続析出に対しては、理論と実験の一致がかなり良好であることを示している。一方、本合金でも D_b -支配のそれに対する式 (9) の適用は妥当な σ 値の約 3 倍の値を与える。両不連続析出において層状析出物の界面の構造が異なるのかも知れ

ないという前述の推測を押し進めると、この大きな σ 値は D_b -支配の不連続析出では D_o -支配のその場合より多くの構造的欠陥を含むような界面の構造になっていて界面により多くのエネルギーが蓄積されていることになる。しかし、これは推測であり、今後の研究に待たねばならない。一方、界面の構造は両不連続析出で異ならないと考えると、すなわち本合金の場合 σ が例えば 125 erg/cm^2 なる単一の値でなければならない限りにおいては、 D_b -支配の不連続析出に対して式 (9) を適用することは当然あまり妥当でない。Cahn⁽¹³⁾ は S に対して別の式、

$$S = -2\sigma V / R \Delta F_0 \quad (12)$$

を与えた。ここに、 R は ΔF_0 のうち層状析出物の異相間界面に消費されるエネルギーの割合である。この式によれば $\sigma=125\text{ erg/cm}^2$ とすると、 D_b -支配の場合、 $R \approx 0.17$ となり ΔF_0 のうち界面エネルギーとして消費される割合は小さい。Cahn によると、消費されなかったエネルギーはセル内の α 相中に平衡濃度以上の溶質原子が残留するという形で蓄積される。いずれにしても、本合金における D_b -支配の不連続析出の場合、安定相 Cd が析出してもセル内は平衡安定状態に達していないようである。このことが、前報⁽¹⁾ にて 2 wt% Cd 合金に対して認められたような第 2 段不連続析出を起す原因の一つであろうと思われる。

V. 総 括

$-25\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の時効温度 (T_A) にて種々の時間 (t) 時効された試料につき不連続析出セルの析出体積分率 (P)、成長速度 (G)、およびセル内層状析出物の層間隔 (S) を顕微鏡観察により測定した結果を総括すると、

(1) T-T-T 図は $T_A \approx 70^\circ\text{C}$ を境にして二つの C-曲線に分離される二重 C-曲線になっている。等時焼鈍曲線も約 70°C を境にして二つの曲線に分割される。これらは、約 70°C より高温および低温度範囲にてそれぞれ性質の異なった不連続析出が起ることを確かめている。

(2) 高温および低温度範囲における両不連続析出ともに、等温時効の初期においては G および S がほぼ一定に留まる。しかし、さらに時効時間が経つと G は減少し S は増大する。時効初期にて一定値を保っているときの G および S を G_0 および S_0 と記号した。 G_0 および S_0 の T_A 依存性も両不連続析出において異なっている。

(3) 成長速度に対する Zener 式および Turnbull 式へ実測の G_0 および S_0 を代入して得られるそれぞれ体積拡散係数 (D_v) および粒界拡散係数 (D_b) のうち、

$T_A > 70^\circ\text{C}$ では、

$$D_v = 1.1 \times 10^4 \exp(-21750/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$T_A < 70^\circ\text{C}$ では、

$$D_b = 0.029 \exp(-8540/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

がほぼ合理的なものと思われる。すなわち、高温および低温度範囲における各不連続析出はそれぞれ D_o -支配および D_b -支配のものと結論される。

(4) ある温度にて2種の不連続析出のうちのいずれが起るか、その温度における両不連続析出の成長速度の競合による、すなわち成長速度の大なる方の不連続析出が起ると結論される。

(5) 層状析出物の層間隔に対する Zener 式へ実測の S_0 を代入すると、 D_b -支配の不連続析出の場合には固体 Pb と Cd の異相間界面エネルギー (σ) の合理的な値 (150 または 125 erg/cm²) に近い値が得られる。一方、 D_b -支配のその場合には合理的な値の約3倍の σ が得られる。すなわち、 σ が両不連続析出において異なるという結果になる。この結果から、また層間隔に対する Cahn 式を参照して、 D_b -支配の不連続析出の場合、安定相 Cd が析出してもおセル内は平衡安定状態に到達していないと考えられる。

終りに、本研究を御支援下さった大阪府立大学 萩原久人教授、実験に協力された幸山益雄および山田益雄両氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 野里僚一：金属学会誌，**24**(1960)，196.
- (2) 野里僚一，棒野晴繁：金属学会誌，**37**(1973)，571.

- (3) H. Böhm : Z. Metallk., **50**(1959), 87.
- (4) D. Turnbull and H.N. Treafis : Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 33.
- (5) C. Zener : Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (6) D. Turnbull : *Defects in Crystalline Solids*, Report of Bristol Conference, Phys. Soc. (London), (1955), 203.
- (7) E.C. Rollason and V.B. Hysel : J. Inst. Met., **63**(1938), 191.
- (8) J.P. Stark and W.R. Upthegrove : Trans. ASM, **59**(1966), 479.
- (9) H.I. Aaronson and Y.C. Liu : Scripta Met., **2**(1968), 1.
- (10) W. Seith, E. Hofer and H. Etzold : Z. Elektrochem., **40**(1934), 322.
- (11) R.F. Mehl : J. Appl. Phys., **8**(1937), 174.
- (12) J.W. Miller : Phys. Rev., **181**(1969), 1095.
- (13) J.W. Cahn : Acta Met., **7**(1959), 18.
- (14) J. S. Hirschhorn and R. A. Gregg : ibid., **12**(1964), 120.
- (15) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (New York), (1958).
- (16) D. Turnbull : Acta Met., **3**(1955), 55.
- (17) Y.C. Liu and H.I. Aaronson : Acta Met., **16**(1968), 1343.
- (18) K.T. Aust and B. Chalmers : *Metal Interface*, ASM (Cleveland), (1952).

超高温顕微鏡の試作とその特性*

田岡 忠美** 中島 文夫*** 河村 尚*** 平野 豊***
有田 一敏*** 丸 公夫*** 吉田 秀将***

Tadami Taoka, Fumio Nakajima, Hisashi Kawamura, Yutaka Hirano, Kazutoshi Arita, Kimio Maru and Hidemasa Yoshida : An Improved Ultra-High Temperature Microscope and Its Functional Features.

An ultra-high temperature microscope was newly designed and constructed, and it has three noticeable advantages as follows. Firstly, the maximum temperature of specimens is available more than 2500°C by the electron beam heating. Secondly, the exchange procedures of specimens become easier by using an air-lock mechanism, so called the side-entry goniostage. Thirdly, the image contrast even under high temperatures is kept as high as that at room temperature, as the direct radiation from the heating specimen is cut off from the imaging ray by means of narrow band pass filters.

In addition, an infrared pyrometer was ready to use any programming of heating and cooling of specimens, in combination with the electron beam gun. The expected functional features were attained very successfully and some preliminary applications were also obtained.

(Received August 5, 1976)

I. 緒 言

1963年高温顕微鏡⁽¹⁾が開発され、その後、引張り、圧縮、直接電流加熱装置等を加え、応用範囲が拡大された。主な応用は金属学で、例えば軟鋼のオーステナイト構造の変化⁽²⁾、Ni-Cr-Mo 鋼のペーナイト変態⁽²⁾、商用鉄の A_3

点への圧縮効果⁽³⁾、高温クリープ変形中の表面構造の変化⁽⁴⁾、固相接合面に於ける結晶粒界の移動⁽⁵⁾、炭素鋼の圧縮面におけるオーステナイト粒の合体⁽⁶⁾等である。他の分野では、ガラスやセラミックスの高温硬さ⁽⁷⁾や ZnF_2 の加水分解による ZnO の結晶成長過程の観測⁽⁸⁾がある。

一方、高温顕微鏡による組織観察について、一般的議論

** 職業訓練大学校(The Institute of Vocational Training, Sagamihara)

*** ユニオン光学株式会社(Union Optical Co., Ltd., Tokyo)

* Trans. JIM, **18**(1977), 161 に掲載