

1% H<sub>2</sub>S ガス中における Ag-Zn 合金の耐食性

(昭和61年5月30日 原稿受付)

(株)安川電機製作所	八	百	周	作
	加	来	久	幸
金属工学科	伊	藤	秀	行
	植	田	安	昭

Corrosion Resistant Behavior of Ag-Zn  
Alloys in 1% H<sub>2</sub>S.

by Shusaku YAO  
Hisayuki KAKU  
Hideyuki ITO  
Yasutaki UEDA

## Abstract

Three kinds of Ag-Zn alloy specimens were prepared by machining solid alloy materials, by electrodepositing from cyanide bath, by diffusion annealing of Ag and electrodeposited Zn. After exposure periods up to 20 days in 1% H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere containing 2 to 90% relative humidity, the thickness of corrosion product layer of specimens were estimated by coulometric reduction. The composition and structure of corroded specimens were studied by X-Ray diffraction method and AES. The behavior of corroded specimens were estimated by testing an electric contact resistance.

The results obtained are summarized as follows.

- 1) Electrodeposited and diffusion annealed specimens indicated a similar trend to corrosion resistant behavior in H<sub>2</sub>S atmospheres, as compared with solid alloy specimens.
- 2) The thickness of corrosion product layer calculated from the electrical contact resistance showed a similar trend to the results obtained by coulometric reduction.
- 3) The corrosion product layer on the alloys containing Zn more than 37.8% to 60% indicated lower contact resistance characteristics in the range of small electrical current, in comparison with corrosion product layer on pure Ag.
- 4) The corrosion product layer on the alloys containing Zn 14.5% to 18.5% indicated high insulating contact characteristics.

## 1. 緒言

Ag-Zn 合金については、耐硫化性に優れ変色が少な

いとされているが<sup>1)</sup>その詳細についての報告はまだ少ない。著者等の一部は、さきに溶解作製した Ag-Zn 合金試料について 1% H<sub>2</sub>S ガス雰囲気中において試験を行

い、その耐硫化性の評価と主としてオージェ電子分光法による皮膜の組成・構造解析を行った結果について報告した<sup>2)</sup>。その結果 Zn36~51mass%にもっとも腐食皮膜厚さの薄い組成域があり、純銀の約1/100程度であることなどを明らかにした。このような耐硫化性がソリッドな材料以外の、合金めっきや拡散加熱によって各種組成の Ag-Zn 合金を表面に形成した試料においても、同様認められるかどうかについては興味のあるところである。本報では、このような見地から各種の製法による Ag-Zn 合金試料のそれぞれについて、1% H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合気中における試験を行い、腐食皮膜の形成状況について比較を行うとともに、試料表面の電気接触抵抗を測定し、電解的・分析的的手法による結果との関連について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

#### 2.1.1 ソリッド試料

Ag (99.99%) および Zn (99.999%) 地金を用いて別報<sup>2)</sup>と同様の方法によって作製したφ6~7mmの丸棒から、切削および研削によって分析用試料φ5×5mm、皮膜の電解還元および接触抵抗測定用試料φ5×30mmを作製した。各試料には Ar 気中623K で2.16×10<sup>5</sup>sの均一化アニールを施した。試料の組成とX線回折により同定した相を表-1に示す。過冷却していると考えられる Zn 25.4%試料を除けば、すべて Ag-Zn 2元系平衡状態図<sup>3)</sup>上の相と一致する。

#### 2.1.2 合金めっき試料

0.8×65×100mmの銅板 (C1100P) をトリクレン脱脂、電解脱脂の後、10vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に浸漬、ついで Ag ストライクめっきを行った後、直流電流により Ag-Zn 合金めっきを行った。浴組成・めっき条件ならびに電着

皮膜の組成とX線回折による同定相を表-2に示す。平衡状態図からはずれた相がいくらか混在するのが認められる。これから分析用として10×10mm、皮膜の電解還元および接触抵抗測定用として20×20mmの試料を切り出して用いた。

#### 2.1.3 拡散加熱試料

厚さ1mmの市販純銀板 (99.99%) から分析用として10×10mm、皮膜の電解還元および接触抵抗測定用として20×20mmを切り出し、電解脱脂後シアン浴により厚さ10μmのZnめっきを行ったものを供試材とした。めっき浴組成は表-2の組成から AgCN を除いたものである。供試材を Ar 気中で473Kにおいて3.24×10<sup>4</sup>s、9×10<sup>4</sup>s、および3.6×10<sup>5</sup>s加熱した。その後最表面に残る多孔質層<sup>4)</sup>をバフ研磨により除去した。XMA 線分析により組成を確認して、それぞれε (表面からε, γ, ζの3層で構成)、γ (表面からγ, ζの2層で構成)、ζ (ζ1層のみ) 試料とした。

### 2.2 ガス硫化試験方法

キャリアガス N<sub>2</sub>-16% O<sub>2</sub>でつぎの2条件とした。

- (1) 1% H<sub>2</sub>S, 303K, 90% RH, 1.7×10<sup>6</sup>s (20d) --- 以下常温試験という。
- (2) 1% H<sub>2</sub>S, 353K, 約2% RH, 8.6×10<sup>5</sup>s (10d) --- 以下高温試験という。

### 2.3 腐食皮膜の解析

ガス硫化試験後の各試料について、外観観察の後つぎのように腐食皮膜の物質同定、膜厚の算定および組成・構造の解析を行った。

#### 2.3.1 物質同定

回転対陰極式X線回折装置により皮膜物質の同定を行った。

#### 2.3.2 電解還元法による皮膜厚さ算定

別報<sup>2)</sup>と同じくりん酸緩衝溶液による電解還元を行った。還元電流密度は皮膜の比較的厚い試料では別報<sup>2)</sup>と同じく9×10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup>、比較的薄い試料では9×

Table 1 Ag-Zn solid alloy specimens

Specimen No.	01	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zinc content (mass %)	(Ag 99.99%)	7.0	14.5	18.5	25.4	35.5	37.8	51.5	60.8	86.4
Phase	Ag	α	α	α	α	ζ	ζ	γ+ε	ε	η+ε

$10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> または  $1.8 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> とした。

### 2.3.3 オージェ電子分光 (AES)

別報<sup>2)</sup>と同じ方法で表面のオージェ電子分光を行い、組成・構造解析を行った。

### 2.4 接触抵抗測定

ソリッド試料については、天秤式の接触抵抗測定装置を用いて  $\phi$  5 mm 試料の Cross rod 法で四端子法による接触抵抗を測定した。接触荷重としては測定中振動の影響を受けないためと、実際の接触部で適用される接触圧の双方を加味して 5.88N および 19.61N を選んだ。めっき試料および拡散加熱試料については、10  $\mu$ m の無電解 Ni めっき上に 5  $\mu$ m の Au-Co 合金めっきを施した径 4.8mm の鋼製ボールを先端に備えた上下電極間に平板試料をはさみ、四端子法で接触荷重 1.96N で測定を行った。各試料とも電流を 1  $\mu$ A ~ 1 A (一部 8 A) とし、極性を変えて測定した接触電圧降下の平均値から接触抵抗値を求めた。絶縁性の皮膜を有する一部の試料を除いて、低電流の範囲では 20mV をこえる電圧が接触部に印加されぬような回路を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 外観観察と物質同定

腐食試験後の各試料の外観は、ソリッド試料については Zn25.4% 以下では干渉色ないしは半光沢状を呈し、

35.5% 以上の各試料では金属光沢を残しまたは一部に曇りを生じる程度 (特に高温試料) であった。純 Ag および Zn7% 試料では青灰色ないし黒灰色のち密な皮膜を生じて極めて対照的であり、別報<sup>2)</sup>の結果と同様であった。

合金めっき試料では Zn34% をこえる各試料でもや、不均一で褐色系ないし灰色の干渉色を呈しており、一部にスポット状の黒色斑点を生じているのが認められた。これらは Ag-Zn 合金めっきの表面形態が粒状ないしデンドライト状を呈しやすく、ち密連続性皮膜とはや、異なっている<sup>5)</sup>ことと、平衡状態図からずれた相が混在することによると考えられる。拡散加熱試料では  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\zeta$  各試料とも金属光沢を残して、一部に干渉色ないし曇りを生じる程度であって、ほぼ相当する Zn 含有率のソリッド試料と同様であった。また X 線回折の結果は別報<sup>2)</sup>の場合と同様に、一部を除いて Zn25.4% 以下の比較的外観変化の認められる各試料で Ag<sub>2</sub>S が確認できた。そのほか Zn35.5% 以上で ZnS および ZnO の存在を認めたが Ag<sub>2</sub>S とともに断定困難であった。合金めっき試料では Zn19.2%, 23.1%, および 55.6% の各試料で ZnS を、また 19.2% で ZnO を認めたがこれも Ag<sub>2</sub>S 同様判定困難であった。めっき試料にはこのほか全試料について Cu<sub>2</sub>S もしくは CuS が存在したが、下地の Cu によるもので、めっき膜の構造上の特徴から生じていると思われる。拡散加熱試料では全試料に不確実ながら Ag<sub>2</sub>S を、また  $\epsilon$  試料および常温試験後の  $\gamma$  試料に ZnS 及び ZnO

Table 2 Ag-Zn electrodeposited alloy specimens

Bath composition (kg/m <sup>3</sup> )	Bath temperature (K)	Current density (A/m <sup>2</sup> )	Specimen No.	Zn content (mass %)	Phase
AgCN 8 NaCN 160 NaOH 100 Zn(CN) <sub>2</sub> 100	298	10 ~ 80	E - 1	8.6	$\alpha$
			E - 2	19.2	$\alpha$
			E - 3	23.1	$\alpha + \zeta + (\gamma)$
			E - 4	29.7	$\alpha + (\zeta)$
			E - 5	34.0	$\alpha + \zeta + (Zn)$
			E - 6	42.3	$\zeta + \gamma + (Zn, \epsilon)$
			E - 7	55.6	$\gamma + \epsilon + (Zn, \zeta)$

( ): uncertain

を、高温の $\gamma$ 試料にZnOを認めたが、いずれも断定するまでには至らなかった。

### 3.2 電解還元電気量と皮膜厚さ

ソリッド試料の電解還元電気量を図-1に、めっき試料、拡散加熱試料については同様に図-2に示す。Zn35.5%以上のソリッド試料の一部については皮膜が極めて薄いため、別報<sup>2)</sup>よりも検出感度を高めて測定したにもかかわらずなお電位-時間曲線上で電位変化を確認できないものがあり、これらを除外しているがソリッド試料全般の傾向をとらえることはできる。ほゞ別報<sup>2)</sup>と近似した傾向を示している。電気量から求めた皮膜厚さの対純Ag比は別報<sup>2)</sup>の約1/100からさらに拡大して1/1000ないし1/3000程度であった。また、めっき試料および拡散加熱試料については、Zn20%以上の各試料で全体にや、ソリッド試料よりも皮膜が厚いように思われるが、傾向としてはソリッド試料には一致する結果が得られた。各試料の傾向から、Zn50%前後のところに皮膜厚さ最小となる組成があるように考えられる。めっき試料がソリッド試料よりもや、厚い傾向があるのは、既に述べためっき膜の粒状性から生じる実効表面積の増大と膜組成の不均一性によるものと考えられる。また拡散加熱試料の皮膜厚さがソリッド試料よりも厚い理由については、試料形状の差のほか最表面の多孔質層がバフ研磨により完全に除去されていない可能性が考えられるが、確かなことは不明である。

### 3.3 皮膜の組成・構造解析

高温試験後のソリッド試料について、Znの深さ方向オーグメント電子プロファイルをZn/Agの形で示したものが図-3である。図では便宜上時間軸上の原点をX軸上の適宜な位置にとっている。Znは表面皮膜内に集積する傾向がみられることは別報<sup>2)</sup>と同様である。全体の傾向としてZnは母材Zn量の増加とともに表面に近いところに集積しているように見える。各試料はZn7.0%、14.5%の2試料、Zn18.5%、25.4%の2試料ならびにZn37.8%以上の3試料の3グループに類別される。母材位置におけるZn/Ag比を母材の原子比で除した数値は0.10~0.18の間にあつて、別報<sup>2)</sup>の数値とほゞ等しい。同一試料群のOの深さ方向プロファイルをO/(Ag+Zn+S+O)として図-4に示した。Oの挙動はZn37.8%以上の各試料、Zn14.5%、18.5%、および25.4%の3試料ならびにZn7.0%の3つのグループに類別され、高Znの3試料ではもつとも表面寄りに、またZnの低

い7.0%試料では母材に近いところにOの集積が認められる。これら2つのグループではZnとOの分布がほゞ重なり合っている。

常温試験後のソリッド試料についての同様の分析結果では、Zn、Oともに分布状態において高温試験後とや、傾向が異なるが、全般として皮膜内Znについては高Zn試料ほど表面寄りに位置する傾向があることは高

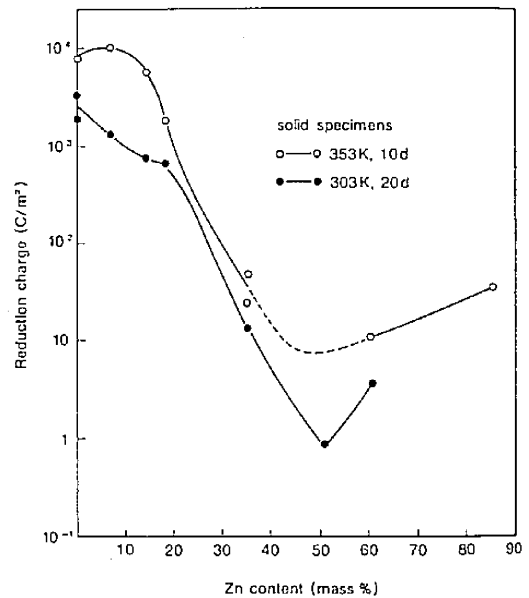


Fig. 1 Cathodic reduction charge of corrosion products on solid specimens.

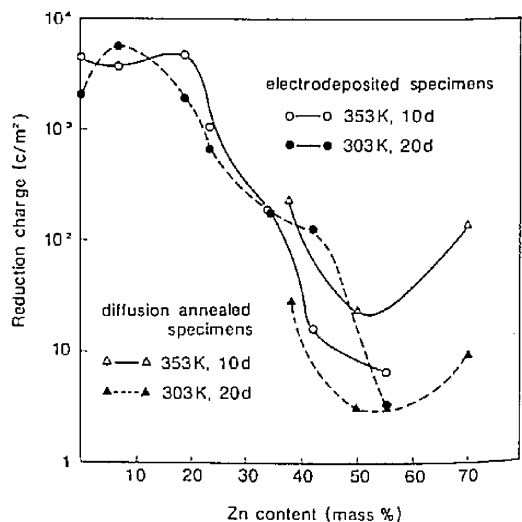


Fig. 2 Cathodic reduction charge of corrosion products on electrodeposited, diffusion annealed specimens.

温試料と同様であった。例外は Zn14.5% 試料であって、皮膜内ばく全厚さにわたり Zn/Ag 比が高かった。また O については、Zn60.8% および 14.5% 両試料をのぞいては Zn と一致する位置にピークを示し、分布が相似であった。Zn 14.5% 試料では Zn の分布が他試料と異なっていたが、O についても同様で他試料の約 2 倍程度のピークを Zn のやゝ内側に示した。

めっき試料 (Zn34.0%), 拡散加熱試料 (5), およびソリッド試料 (Zn37.8%) について、Ag, Zn, S および O の深さ方向プロファイルと比較した結果、Zn と O の分布状態などについて製法の異なる 3 種類の試料の間には極めて良い一致が認められた。図-5 および図-

6 にめっき試料およびソリッド試料のプロファイルを示す。また、オージェ電子プロファイルから求めた皮膜厚さでは、拡散加熱試料はソリッド試料とはほぼ等しく、図-1 および図-2 の結果とは必ずしも一致していないが、電解還元の結果にやゝ表面状態の不均一さが関係していたのではないと思われる。また、めっき試料ではソリッド試料の約 4 倍の皮膜厚さが認められ、図-1、図-2 の傾向とはほぼ一致している。

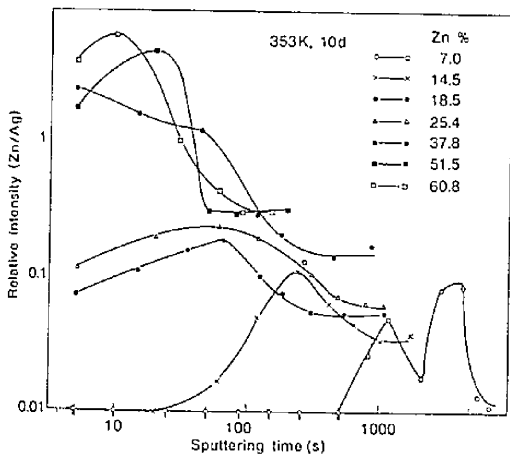


Fig. 3 AES-depth profile of Zn on corroded solid specimens.

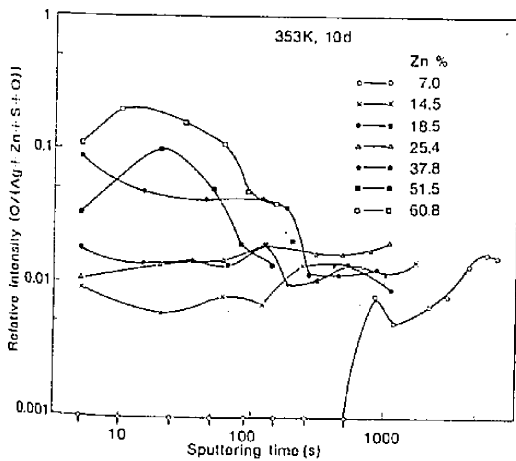


Fig. 4 AES-depth profile of O on corroded solid specimens.

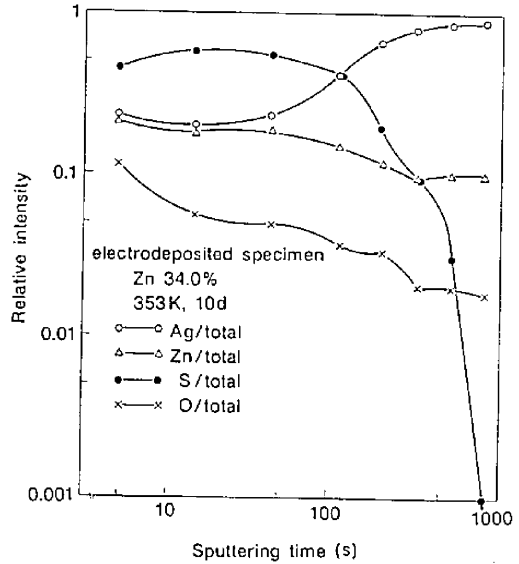


Fig. 5 AES-depth profile on corroded specimens (Electrodeposited).

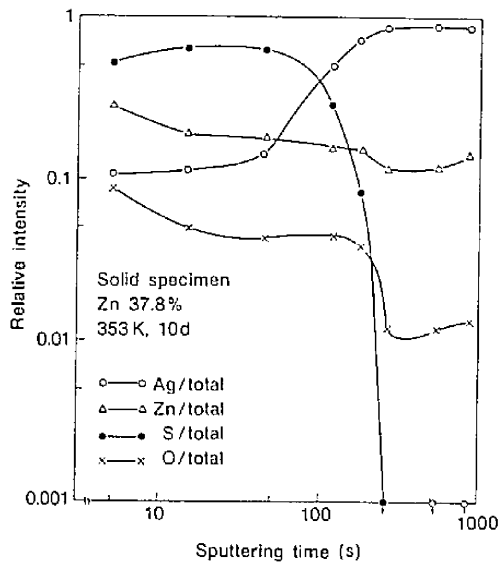


Fig. 6 AES-depth profile on corroded solid specimens.

### 3.4 接触抵抗

Cross rod 法による接触電圧降下から求めたソリッド試料の接触抵抗の代表例を図-7 (Zn7.0%) および図-8 (Zn37.8%) に示す。電流-接触抵抗特性 (以下 I-R 特性とする) は、比較的小電流域における一定抵抗特性 (オーム則に従う) と、より大電流域における一定接触電圧特性 ( $R \cdot \text{Holm}^6$  のいう B-Fritting 特性) から成り、典型的な表面皮膜の I-R 特性を示している。接触抵抗一定の範囲における抵抗値は、全般の傾向として Zn 量とともに低くなっている。また、一定接触電圧特性 (B-Fritting) 領域に入ってから、電流増加の途中で一旦電流を減少させると、抵抗値はほぼ一定の値のまゝで、さらに電流を戻すとほぼ可逆的にも通った過程をなぞることは既報<sup>7)</sup>の傾向のとおりである。B-Fritting 領域における一定接触電圧の値は両試料ともに約 0.05 V 前後で、この値は純 Ag を含む他のソリッド試料のすべてについて同様であった。純 Ag に関する従来の実験<sup>8)</sup>によるとこの時の電圧は約 0.1 V に近く、Holm<sup>9)</sup>によれば Ag の軟化温度を 453 K として計算で求めた接触部の電圧降下 0.09 V がそれである。母材の軟化降伏によって接触面積が拡大して抵抗値が低下すると解釈される。今回の電圧 0.05 V は、測定時の周囲温度 293 K において軟化温度約 340 K に相当しかなり低い。本実験の場合荷重がかなり高く十分塑性加工域にあり、軟化温度が低下していることと、Ag-Zn 合金の軟化温度が純 Ag よりも低いことによると考えられる。図-9 にはいまひとつの例として Zn14.5% のソリッド試料の I-R 特性を示す。この試料では、電流が極めて低い領域で接触抵抗が著しく高く、電流不安定でありかつ極性による差が認められるが  $2 \sim 7 \times 10^5 \Omega$  オーダに達する。0.5~1V 前後の電界によって一旦この絶縁性皮膜を破壊すると、接触抵抗は一旦  $10^3 \Omega$  程度の一定値を示した後、他の試料のように B-Fritting 特性を示す。最初の絶縁性皮膜の破壊ともなう減少は Holm<sup>10)</sup> が A-Fritting 特性と名付けたものと同一である。図-9 のような特性は特定 Zn 量の Ag-Zn 合金においてのみ存在する。高温試料では Zn14.5% および 18.5% に於て常に認められ、また 25.4% Zn においては部分的に図-7、図-8 の特性と図-9 の特性が混在する。また、常温試料では Zn14.5% 試料にのみ認められる。オージェ電子分光の結果を示す図-3、図-4 と照合すると、このように特異な皮膜が存在するのは高温試料のうち表面皮膜

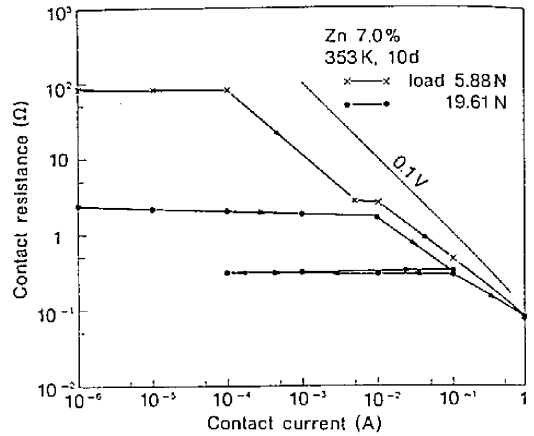


Fig. 7 Contact resistance-current characteristics of corroded solid specimens.

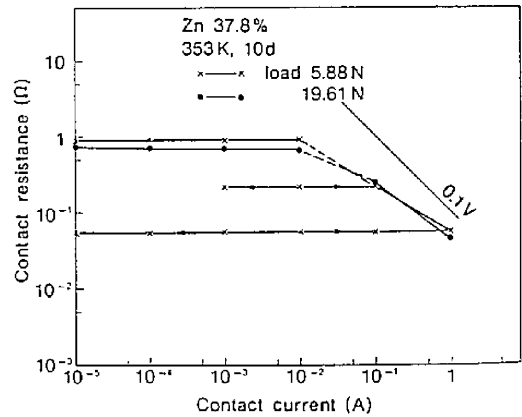


Fig. 8 Contact resistance-current characteristics of corroded solid specimens.

の中間位置に Zn が集積しかつ O がほぼ均等に分布している試料群である。逆に Zn と O が皮膜の表面や母材境界に近いところに同時に存在する試料群ではこのような皮膜が存在していない。また、常温試料では皮膜内全域にわたって Zn/Ag 比が高く、かつ O が他よりも高い試料にのみ存在が認められた。したがって腐食条件により全く同一の原因にはよらないにしても、Zn, O, S のなんらかの相関々係によって特異な絶縁性皮膜を生じているものと考えられる。

図-10 に電流  $10^{-4}$  A における接触抵抗値と組成の関係を示した。図で 353 K の純 Ag についてはこの電流ですでに B-Fritting 特性領域に入っているため、I-R

グラフ上で読みとった抵抗値を用いてある。絶縁性皮膜を有する Zn14.5% 試料を除くと全体の傾向はさきの図-1のそれとは一致し、純 Ag とくらべて Zn37% -

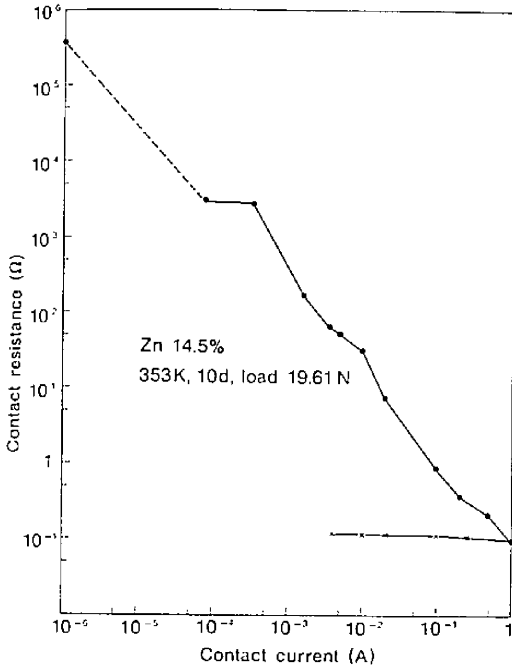


Fig. 9 Contact resistance-current characteristics of corroded solid specimens.

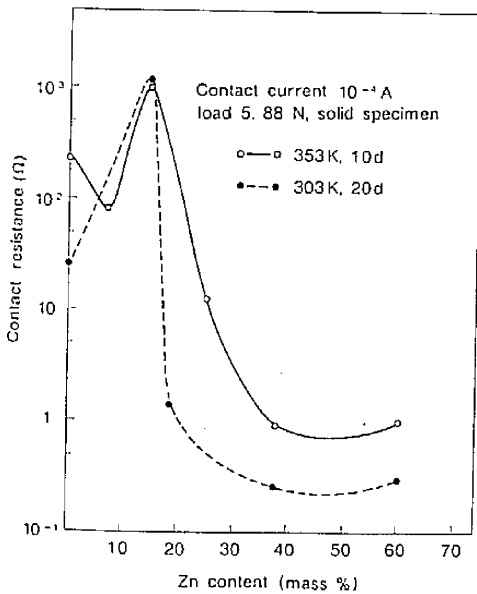


Fig.10 Relationship between the contact resistance and the Zn concentration of corroded solid specimens.

60%の範囲で接触抵抗値が低いことを示している。電流が増加して B-Fritting 特性領域に入ると、次第に試料間の差が縮まり、電流 1 A ともなると図-11に示すように純 Ag にくらべて Ag-Zn 合金の優位性はなくなる。

金属上の皮膜を介しての電気的接触に関する従来の研究<sup>11)</sup>では、接触抵抗 R は微小な面積における金属の集中抵抗 R<sub>c</sub> と、皮膜の抵抗 (境界抵抗) R<sub>f</sub> との和として、つぎのように表わされている。

$$R = R_c + R_f = \rho / 2a + \rho_f \cdot t / \pi \cdot a^2$$

- ここに
- ρ …… 金属の固有抵抗値
  - a …… 接触点半径
  - t …… 皮膜の厚さ
  - ρ<sub>f</sub> …… 皮膜の固有抵抗値

ソリッド試料では、直交交差した円柱同志で形成する圧痕がたとえば写真-1のように比較的整っており解析がし易い。荷重 5.88 N における各試料の圧痕径の測定値と、四端子法で測定した各試料の固有抵抗値を用いて接触部の集中抵抗 R<sub>c</sub> を求めると、各試料ともほぼ 10<sup>-4</sup> Ω のオーダーで、全接触抵抗 R に比べて著しく小さい。主体をなす境界抵抗としては、皮膜の厚さから見てトンネル抵抗よりも皮膜そのものの抵抗を考える方が妥当と思われる。そこで、皮膜が Ag<sub>2</sub>S から成ると仮定し

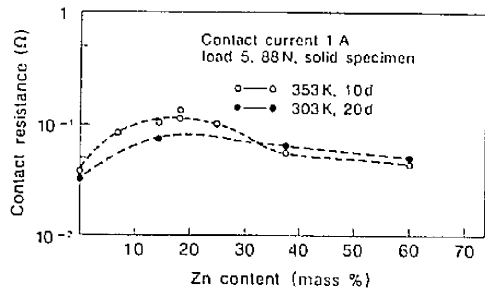
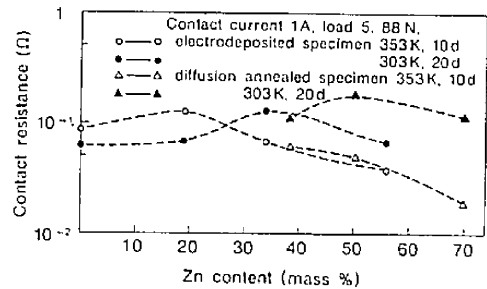


Fig.11 Relationship between the contact resistance and the Zn concentration of corroded specimens.

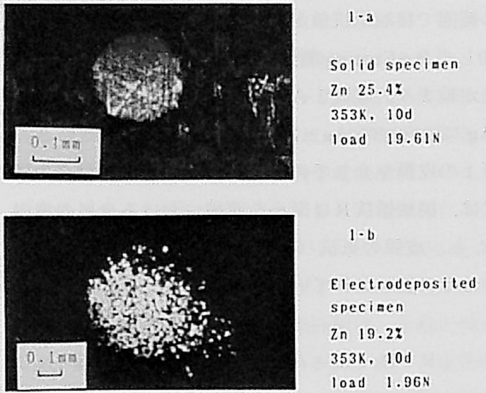


Photo. 1 A typical mark obtained on the surface of specimens after electrical contact.

て、 $10^{-5}$  Aにおける接触抵抗値から皮膜厚さを求めたものを図-12に示す。計算に当って、Agと接して平衡状態にある $Ag_2S$ の常温における固有抵抗値としてHebb<sup>12)</sup>による下限をとり常温まで外挿して用いた。図-12における皮膜厚さを図-1の結果とくらべるとや、差が見られ、特に純AgとAg-Zn合金の比が異なっている。この差はおそらく皮膜の比較的厚い純Agの場合、母材から遠い表面部分の固有抵抗値がAg deficitとなることで高くなる<sup>12)</sup>ことや、Ag-Zn合金皮膜における皮膜構造(組成)の多様性によって説明されるものと考ええる。これらを考慮すれば、全般の傾向としては図-1に近いものを得たことで今回の測定を目的を果たしたと考える。皮膜構成物質の詳細については今後検討の必要があろう。

めっき試料および拡散加熱試料の接触抵抗の例を図-13に示す。両者の傾向はほぼ一致し、また全体の傾向はさきの図-7や図-8に示されたソリッド試料に類似している。B-Fritting特性域の挙動はや、ソリッド試料と異なり、電圧一定の線からはずれる傾向が認められるが、これらの試料では面内方向ないし厚さ方向に多相構成(多層構成)となった母材であること、およびソリッド試料と異なった分散型接触点(写真-1に示す)を構成することなどが原因と考えられる。電流 $10^{-4}$  Aにおける接触抵抗と組成の関係を図-14に示す。めっき試料ではソリッド試料に認められたZn37~60%付近のボトムが現れず、Zn量とともに接触抵抗値が低下する傾向があるが、めっき膜の面内不均一構造がひとつの原因と考えられる。また、ソリッド試料で問題であったZn14.

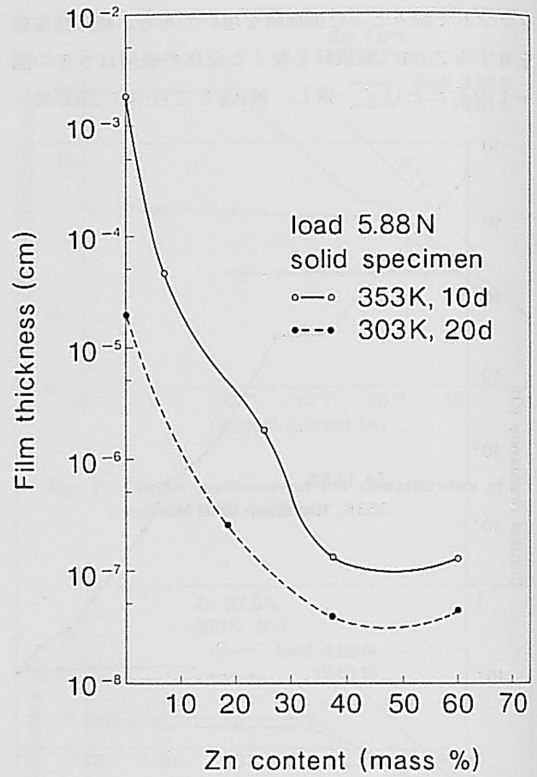


Fig. 12 Relationship between the corrosion film thickness calculated from contact resistance and the Zn concentration of solid specimens.

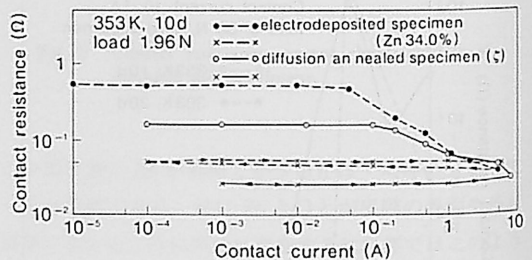


Fig. 13 Contact resistance-current characteristics of corroded specimens (Electrodeposited, Diffusion annealed).

5%近くの組成は試料がなくて確認ができていない。拡散試料では353Kと303Kの関係が逆転しているが、全体に接触抵抗が小さく皮膜厚さが薄いことによると思われる。電流1 Aにおける接触抵抗と組成の関係は図-11のとおりで、ソリッド試料の傾向と同様に組成による差が



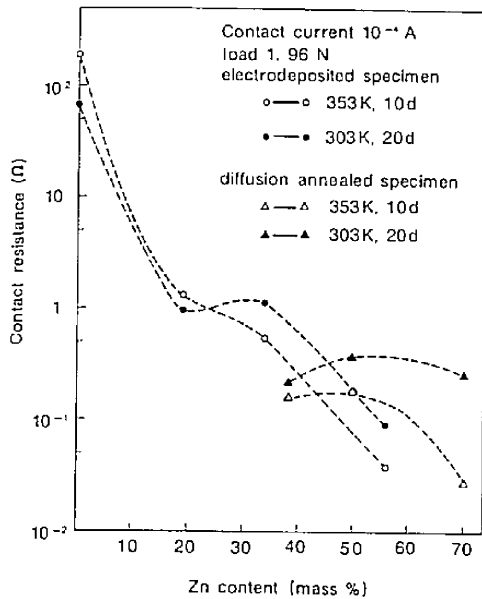


Fig.14 Relationship between the contact resistance and the Zn concentration of corroded specimens (Electrodeposited, Diffusion annealed)

ほとんど認められなくなる。

#### 4. 結 言

前の研究にひきつづき、Zn7.0~86.4%のAg-Znソリッド試料、Zn8.6~55.6%のAg-Zn合金めっき試料および加熱拡散により作製し表面に $\gamma$ 、 $\epsilon$ 相を有する各試料について、促進的なH<sub>2</sub>Sガス腐食試験を行い、生成皮膜の膜厚・組成・構造について比較検討を加えた。同時に表面皮膜の電気的接触抵抗を測定し、皮膜の性状を求め、かつ皮膜厚みを求めて、電解や分析的手法で求めた結果との比較をも行った。一部になお今後の検討を必要とする部分もあるが、得られた結果を要約すればつぎのとおりである。

- (1) Ag-Zn ソリッド試料についてはすでに報告した様に、Zn35~60%にわたって純Agと比べて著しく耐硫化性に優れた組成範囲があることを確かめた。
- (2) Ag-Zn 合金めっき試料および拡散加熱試料についても、Zn50%前後にもっとも耐硫化性に優れた組成域があり、ソリッド試料と同様の傾向を示した。たゞめっき試料の表面皮膜はや、ソリッド試料よりも厚かった。
- (3) ソリッド試料の接触抵抗測定結果から求めた皮膜厚さは、絶対値はや、異なるが傾向として電解還元により求めたものと一致した。
- (4) Zn35~60%のAg-Zn合金は、電流 $10^{-3}$ A以下では純Agよりも接触抵抗値が低い、電流1Aでは差がなかった。
- (5) Zn14.5~18.5%のAg-Zn合金の表面には絶縁性の皮膜が形成されていた。

最後に、本研究の遂行にあたりAg-Zn合金拡散加熱試料の作製を頂いた金属加工学科大西正巳教授、下崎敏唯助手ほかの各位に厚く感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) L. E. Price & G. J. Thomas: J. Inst. Metals., 63,29 (1938)
- 2) 八百, 加来, 原: 防食技術., 35, 334 (1986)
- 3) M. Hansen & K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", p.62, McGraw-Hill (1957)
- 4) 八百, 下崎, 徳原, 大西: 金属表面技術, 投稿中
- 5) 加来, 原, 八百, 福島, 東: 金属表面技術, 33, 568 (1982)
- 6) R. Holm: "Electrical Contacts" 4th Ed., p. 146, Springer Verlag (1967)
- 7) 近藤: 電学誌, 82, 733 (1962)
- 8) たとえば 文献(7)
- 9) 文献 (6) p.438
- 10) 文献 (6) p.140
- 11) 文献 (6) p.124
- 12) M. H. Hebb: J. Chem. Phys., 20, 185 (1952)