

Al-Zn-Mg₂Si, Al-Zn-Mg₂Ge および Al-Ag-Mg₂Si

合金の初期時効

谷本 雅* 金谷輝人* 太田陸奥雄**

昭和48年9月30日受理

Tadashi Tanimoto, Teruto Kanadani and Mutsuo Ohta. Initial Aging of Al-Zn-Mg₂Si, Al-Zn-Mg₂Ge and Al-Ag-Mg₂Si Pseudo-Ternary Alloys.

Al-rich Al-Zn-Mg₂Si, Al-Zn-Mg₂Ge and Al-Ag-Mg₂Si quaternary alloys were studied by the measurement of electrical resistivity. The results may be summarised as follows ;

(1) The isothermal aging curves of electrical resistivity in Al-Zn-Mg₂Si and Al-Zn-Mg₂Ge quaternary alloys seemed to be composed of two stages when electrical resistivity was plotted against logarithm of aging time. (2) When Mg : Si = 2 : 1, the maximum increase of resistivity, $\Delta\rho_M$, in Al-Zn-Mg₂Si and Al-Zn-Mg₂Ge or Al-Ag-Mg₂Si quaternary alloys was nearly equal that in Al-Zn or Al-Ag binary alloys, with the same amount of Zn or Ag with quaternary alloys under the same aging condition. But when Mg : Si > 2 : 1, the maximum resistivity increase, $\Delta\rho_M$, in former two quaternary alloys are larger than that in Al-Zn binary alloy. (3) The times, t_{MS} , required to reach the maximum in electrical resistivity in the Al-Zn-Mg₂Si and Al-Zn-Mg₂Ge quaternary alloys were much longer than that in Al-Zn binary alloy or Al-Zn-Mg ternary alloy. (4) It might be concluded that the increase of electrical resistivity was mainly dependent upon the spherical G. P. zones which were similar to those in Al-Zn or Al-Ag binary alloys, when Mg : Si = 2 : 1. (5) The clusters containing Mg and Si, Mg and Ge in the ratio of 2 : 1 might be formed in quaternary alloys during the aging. But the resistivity increase caused by the Mg₂Si or Mg₂Ge clusters formed in the quaternary alloys might be very small and be negligible. (6) If it is assumed that Mg₂Si or Mg₂Ge clusters may absorb large number of vacancies when clusters are formed and consequently the rate of growth of Zn-G. P. zones is decreased, the shape of the isothermal aging curves and the very large value of t_{MS} in the quaternary alloys may be explained. (7) It seems that Mg₂Si and Mg₂Ge clusters can absorb much more vacancies than those absorbed by isolated atoms of Mg, Si and Ge in solid solution. (8) It was not observed in Al-Zn-Ca₂Si or Al-Zn-Mg₂Sn alloys that the possible clusters of Ca₂Si or Mg₂Sn absorbed large number of vacancies. (9) The method to estimate the value of the electrical resistivity from the data obtained with specimens of a special cross-section shape, is established.

I 緒 言

Al-Zn 合金の時効に関する研究は現在までに非常に多くなされており、その初期時効の過程は

* 岡山理科大学理学部

** 岡山大学工学部

ほとんど解明されつくされたように思われている。Panseri と Federighi¹⁾ は電気抵抗測定により、Al-4.4at%Zn 合金を焼入れ後時効させた際に形成される Zn に富む G. P. zone (以下 Zn-G. P. zone と略記する) はすべて同じ大きさで同じ速度で成長すると仮定して、焼入れ空孔の役割について説明している。彼の研究により Al-4.4at%Zn 系合金の時効の際の電気抵抗の変化は一応説明された。

Al-10wt%Zn 合金を基にして、微量の添加元素を加えて G. P. zone の成長速度と焼入れ空孔との関係に注目した研究は数少ない。Al-Zn 2 元合金に微量の元素を添加した場合の研究には太田、橋本等のもの^{2)~8)}があるが、これらの合金中では時効曲線の形状、 ρ_M は2元のそれとほぼ等しく、添加元素は孤立した原子状態で固溶体中に終始存在すると仮定して、空孔と元素との結合エネルギーを求めている。また添加元素が Mg の場合は他の添加元素の場合と異なり、等温時効曲線の形状及び ρ_M が2元のそれらより明瞭に違っていることより Al-Zn-Mg 合金の場合には初期に形成される G. P. zone は Mg を含んでおり、その G. P. zone が空孔を吸収し Zn-G. P. zone による主な時効速度を遅らせると報告している⁹⁾。Al-Zn-Mg 合金に関して Panseri と Federighi¹⁰⁾ の研究では太田ら⁹⁾ により指摘された異常がみられたにもかかわらずこれを無視して Mg と空孔との結合エネルギーを求めている。Perry¹¹⁾ は Mg の濃度を少なくして空孔との結合エネルギーを求めている。

Al-Mg-Si 合金では金属間化合物 Mg_2Si が形成され、Al- Mg_2Si 擬 2 元系合金とみなせることは良く知られている。Guinier と Lambot¹²⁾ は Al-0.7%Mg₂Si 合金の単結晶試料を X 線で研究した結果、針状の G. P. zone が形成されることを見いだしている。また Lutts¹³⁾ は Al-0.7%Mg₂Si, Al-1.0%Mg₂Ge, Al-1.4%Mg₂Ge 合金の高温時効 (135~300°C) を行ない、数分から数十時間のうちに線状の G. P. zone が形成され、Al- Mg_2Si 合金の場合は初め多数の空孔を吸収しており、時効の進行と共に母体主軸と同方向である線状方向に周期性をもつような構造変化をしその空孔を放出するとして X 線による実験結果を説明しており、また Al- Mg_2Ge 合金の場合は Ge の原子散乱因子が Al, Mg, Si 原子と異なるため、空孔の G. P. zone への吸収、G. P. zone からの放出の様子が mask されて X 線による観察に表われなかったのであろうと報告している。

また Panseri と Federighi¹⁴⁾ は Al-1.4%Mg₂Si 合金の低温時効の際の電気抵抗の変化を測定して Mg_2Si G. P. zone と空孔との間に強い結合エネルギーが存在することと zone の内部構造が変化すること、また結合エネルギーが大きいため形成される zone は小さく数多くの空孔を吸収しているであろうと報告している。

その他 Al- Mg_2Si 及び Al- Mg_2Ge 合金系に関する研究は数多くなされている^{15)~16)}。

Al 合金中に形成される G. P. zone が空孔を吸収するため時効速度が遅れるという機構に関係している合金系でよく知られているのは Al-Cu 系である¹⁷⁾。この場合には合金中に形成される G. P. zone が一種類であり (ただし時効の初期) その zone が空孔を吸収しそのために G. P. zone 自身の成長速度が遅らされている。

したがって、空孔を吸収しないと思われる G. P. zone (例えば Al-Zn, Al-Ag 系で形成される Zn 又は Ag に富む G. P. zone) と空孔を吸収すると考えられている G. P. zone もしくは cluster (例えば Mg₂Si, Mg₂Ge) とを同一合金中に共に形成させることにより、後者が空孔を吸収するならば、前者の成長速度は低下するであろうと考えられ、このような現象が起るとすれば興味のある問題でもある。この様な見地からの研究はほとんどみあたらないため、本報告ではこの観点にもとずいて Mg₂Si, Mg₂Ge cluster が空孔を吸収することを明らかにするために行なった電気抵抗測定、硬度測定の結果と現在までに明らかにされている Mg₂Si, Mg₂Ge 以外に同様な金属間化合物 Mg₂Sn, Ca₂Si について得られた結果を報告する。

II 実験方法

すべての合金は 99.996% Al, 99.999% Zn, 99.999% Ag 及び高純度の地金を用い、高アルミナ製ルツボで、空气中で溶解して作った。合金の配合成分は第 1 表の通りである。15 mm ϕ の金型に鑄込んで作った ingot を 400°C で熱間鍛造後、同じ温度で中間焼鈍を行ないながら冷間圧延で、0.4 mm 厚のストリップにした。電気抵抗用試料および硬度測定用試料をこの板から切り出した。電気抵抗用試料の寸法、形状等は既報¹⁸⁾ の通りである。また硬度測定用試料の寸法は 20 mm \times 30 mm \times 0.4 mm であり、既報¹⁸⁾ の Al ブロックに密着させるため幅 5 mm, 長さ 30 mm の耳をつけたまま切り出した。この部分は試料を焼入れた後切り取った。焼入れ、時効の方法は電気抵抗、硬度測定ともに既報¹⁹⁾ の方法とほぼ同じである。硬度測定用試料は焼入れ熱処理を

Table 1 Nominal composition of alloys and electrical resistivity of alloy as-quenched.

No.	Alloy	Quenching temperature	Resistivity as-quenched ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
1	Al-10wt%Zn	340°C	1.22
2	Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg	340°C	1.26
3	Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.02wt%Si	340°C	1.26
4	Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si	340°C	1.26
5	Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.08wt%Si	340°C	1.27
6	Al-10wt%Zn-0.2wt%Mg-0.115wt%Si	340°C	1.28
7	Al-10wt%Zn-0.05wt%Mg-0.029wt%Si	340°C	1.24
8	Al-6wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si	340°C	0.80
9	Al-15wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si	340°C	1.81
10	Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.15wt%Ge	340°C	1.27
11	Al-10wt%Zn-0.01wt%Mg-0.025wt%Sn	340°C	1.28
12	Al-10wt%Zn-0.143wt%Ca-0.05wt%Si	340°C	—
13	Al-15wt%Zn	320°C	1.69
14	Al-6wt%Zn	340°C	0.75
15	Al-3.0wt%Ag	320°C	1.12
16	Al-3.0wt%Ag-0.1wt%Mg-0.05wt%Si	320°C	1.16
17	Al-0.1wt%Mg-0.05wt%Si	340°C	0.322
18	Al-0.2wt%Mg-0.115wt%Si	340°C	0.359

する前に, Kelly と Nutting²⁰⁾ により示される電解液を使い表面を電解研磨した.

比抵抗の決定

電気抵抗用試料はハサミで切り出しているため, 試料の断面積がわずかながら不均一になっている. この不均一性による抵抗の補正を考慮する. 試料はローラーで圧延されているため厚さは均一であると仮定すると電気抵抗は次の様に表示される.

i) 試料の幅が均一である場合 (理想的な場合)

$$R = \rho \frac{l}{d} \cdot \frac{1}{(\Sigma b_i) \cdot \frac{1}{n}} = \rho \frac{l}{d \cdot \bar{b}} \quad (1)$$

ii) 試料の幅が不均一な場合 (実際の場合)

$$R' = \Sigma R_i = \Sigma \rho \cdot \frac{\Delta l_i}{d \cdot b_i} = \rho \cdot \frac{l}{d} \cdot \Sigma \frac{1}{b_i} \quad (2)$$

ただし R, R' ; 抵抗値

ρ ; 比抵抗

l ; 試料の長さ

d ; 試料の厚み

b ; 試料の幅

n ; 試料を n 等分

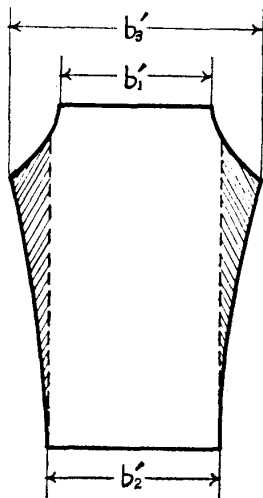
R_i, b_i, l_i 等は試料を n 等分したとき, 第 i 番目の部分の抵抗, 幅, 長さを示す.

今 $\Delta b_i = b_i - \bar{b}$ とおくと

$$\frac{R'}{R} = 1 + \frac{1}{n} \Sigma \left(\frac{\Delta b_i}{\bar{b}} \right)^2 \equiv 1 + A \quad (3)$$

となる. ただし \bar{b} は幅の平均値である. (3)式から解る通り $R' > R$ であり, 実際に測定する抵抗は R' であるため, 比抵抗は ρ を求めるためには (2) 式を使用しなければならない. しかし (2) 式の b_i は測定不可能であるので測定可能な幅 b'_i におきかえることを考える.

Fig. 1 The cross-section of the specimen for the measurement of electrical resistivity is illustrated schematically.



試料断面の形状は近似的に Fig. 1 の様であった. 重量測定から求められた平均の幅 \bar{b} と Fig. 1 の b'_1, b'_2, b'_3 のそれぞれの平均値を比較して \bar{b}'_2 とが最もよく一致していた. 第 1 図の斜線部分の体積は, 試料をハサミで切り出す際に同じ角度であるとすれば, ほぼ一定であると仮定してもよいであろう. 実測の幅を b' , 真の幅を b としその平均値をそれぞれ \bar{b}', \bar{b} とすると, (3) 式の A は実測可能な量 B になる, すなわち $B = \frac{1}{n} \Sigma \left(\frac{\Delta b'_i}{\bar{b}'} \right)^2$ とおき $b - b' = \alpha$ (一定) とすると (3) 式は

$$\frac{R}{R'} = 1 + \left(\frac{1}{b} \right)^2 \cdot \frac{1}{n} \Sigma (\Delta b'_i)^2 \quad (4)$$

となる.

したがって比抵抗 ρ は

$$\rho = R' / \left[\frac{l'}{d} \cdot \frac{1}{b} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{d} \right)^2 \frac{1}{n} \sum (\Delta b'_i)^2 \right\} \right] \quad (5)$$

で求められる。

この様にして求められた焼入れ直後の比抵抗が第1表に示されている。これらの値は他の結果¹⁾とはほぼ一致している。

III 実験結果

i) Al-Zn-Mg-Si 系合金

Fig. 2 は Al-10wt%Zn, Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si合金を 340°C より焼入れた場合の各温度における等温時効曲線である。この図より次の事が認められる。

(a) 4元合金の時効曲線は、Al-Zn 2元合金の場合と比較して著るしく相違しており2段階になっている。

(b) 時効温度が同じ場合には、比抵抗の増加高の最大値 $\Delta\rho_M$ は2元と4元合金ではほぼ等しい。

(c) 同じ時効温度の場合、 $\Delta\rho_M$ に到達するまでに要する時間 t_M は2元合金に較べて4元合金では著るしく長い。

(d) 4元合金の場合は、2元合金と同様に時効温度が高くなるにしたがって t_M は短くなり、また $\Delta\rho_M$ も小さくなっている。

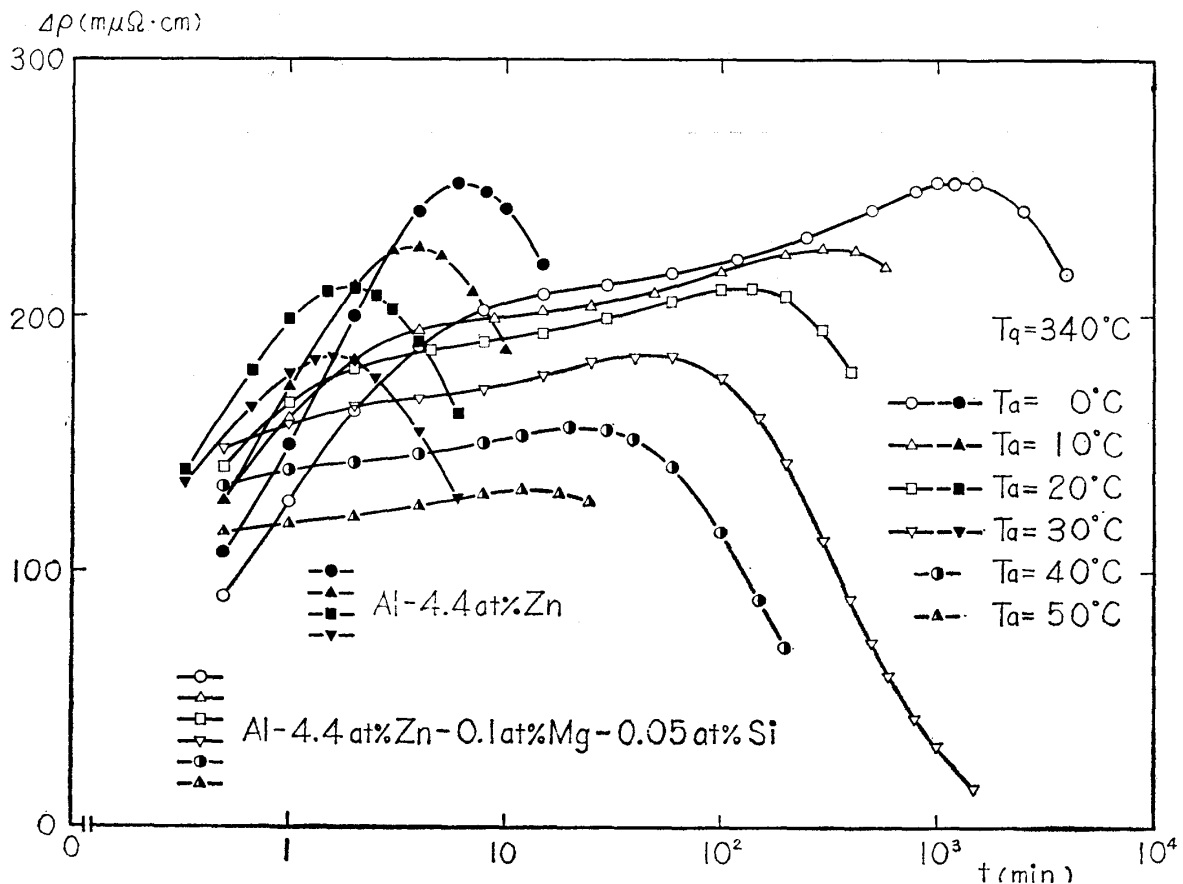


Fig. 2 Isothermal aging curves in the alloy 1 and quaternary alloy 4 at several temperatures after quenching from 340°C.

Fig. 3 は Al-15wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si 合金の 340°C より焼入れ後の等温時効曲線である。実験結果の傾向は Fig. 2 の場合と全く同様である。

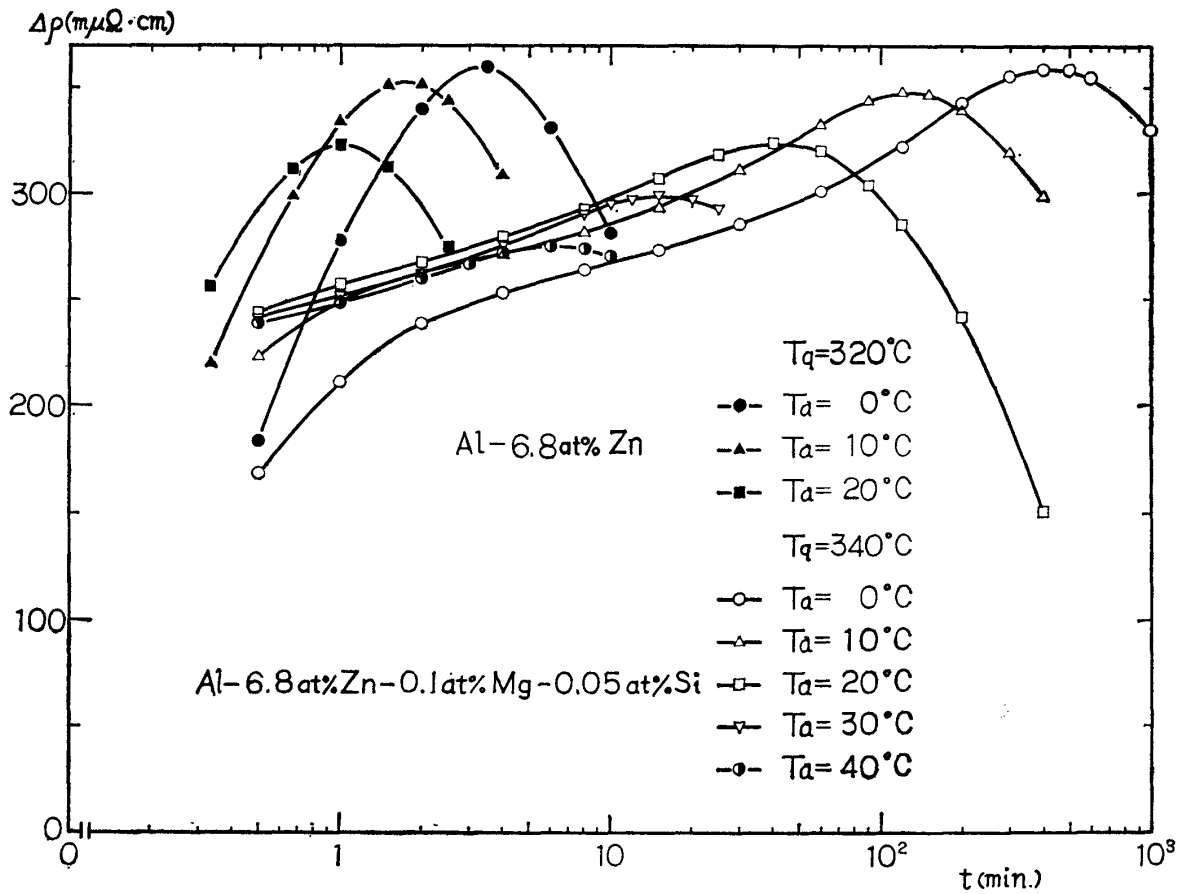


Fig. 3 Isothermal aging in the binary alloy 13 and quaternary alloy 9 at several temperatures after quenching from 320°C and 340°C, respectively. The values of $\Delta\rho$ in the alloy 13 were corrected using the as-quenched value from 340°C.

Fig. 4 は Mg と Si の量をそれぞれ 0.1, 0.05% で一定にして, Zn の量を変えた場合である。この結果より次の事がわかる。

- (e) Zn の量が少くなるにしたがって t_M は長くなる。
- (i) $\Delta\rho_M$ は 4 元の場合, Zn の量が少ない程小さい。しかし, 2 元の $\Delta\rho_M$ とほぼ等しい。
- (g) Fig. 13 の B の矢印で示されている第 1 段階の終りの平らな部分は Zn の量が少ない程明瞭になってくる。またその部分での抵抗増加高は Zn の量が少なくなるほど小さくなっている。

Fig. 5 は Zn の濃度を 10wt% と一定にして, Mg と Si との量を変えて 340°C 焼入れ後 20°C で等温時効した結果である。この結果から次の事がわかる。

- (h) 合金 7 の t_M は合金 4 のそれよりわずかに短い。すなわち Mg と Si の比が 2:1 の割合でその量が少ないときは t_M が短い。

Fig. 5 の結果を Mg の量 0.1% で Si の量を変えてその時の $\Delta\rho_M$ と t_M の変化を知るため

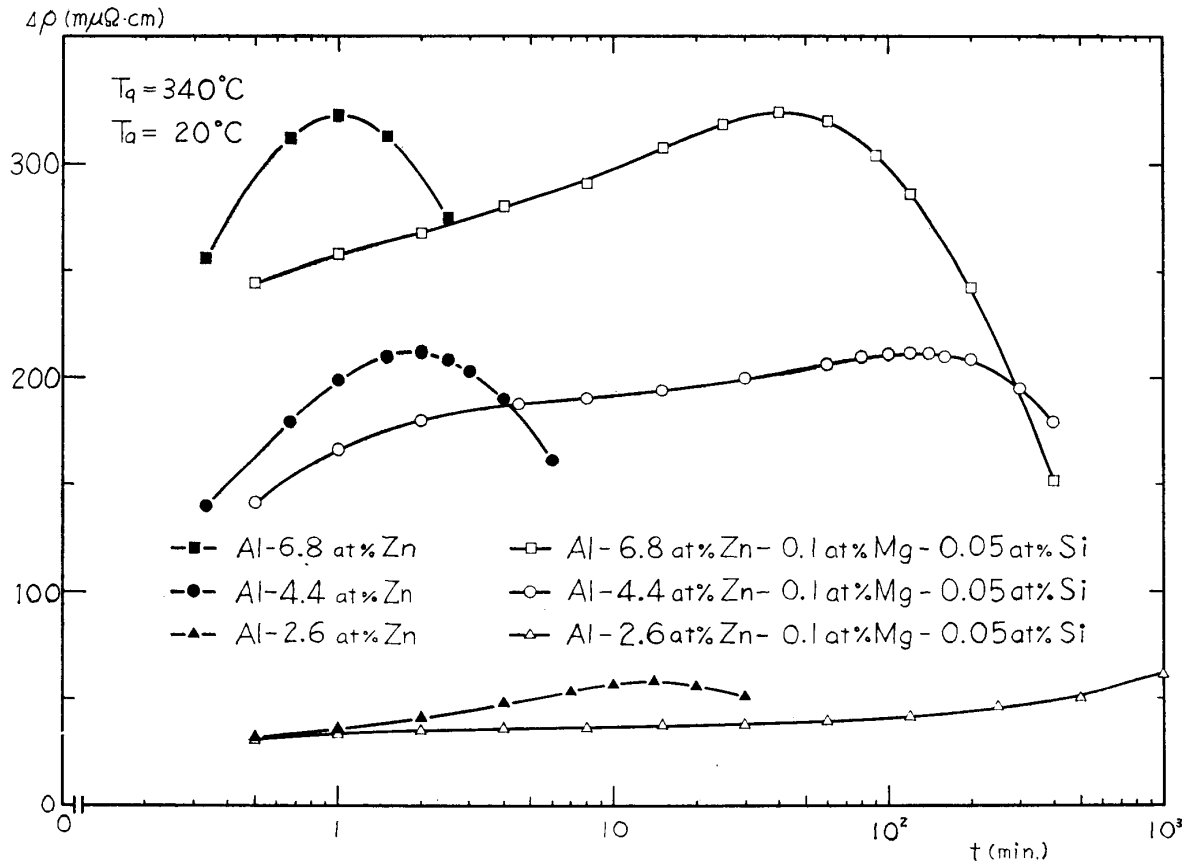


Fig. 4 Isothermal aging curves in the alloys 4, 8, 9 and binary alloys 1, 13, 14 at 20°C after quenching from 340°C.

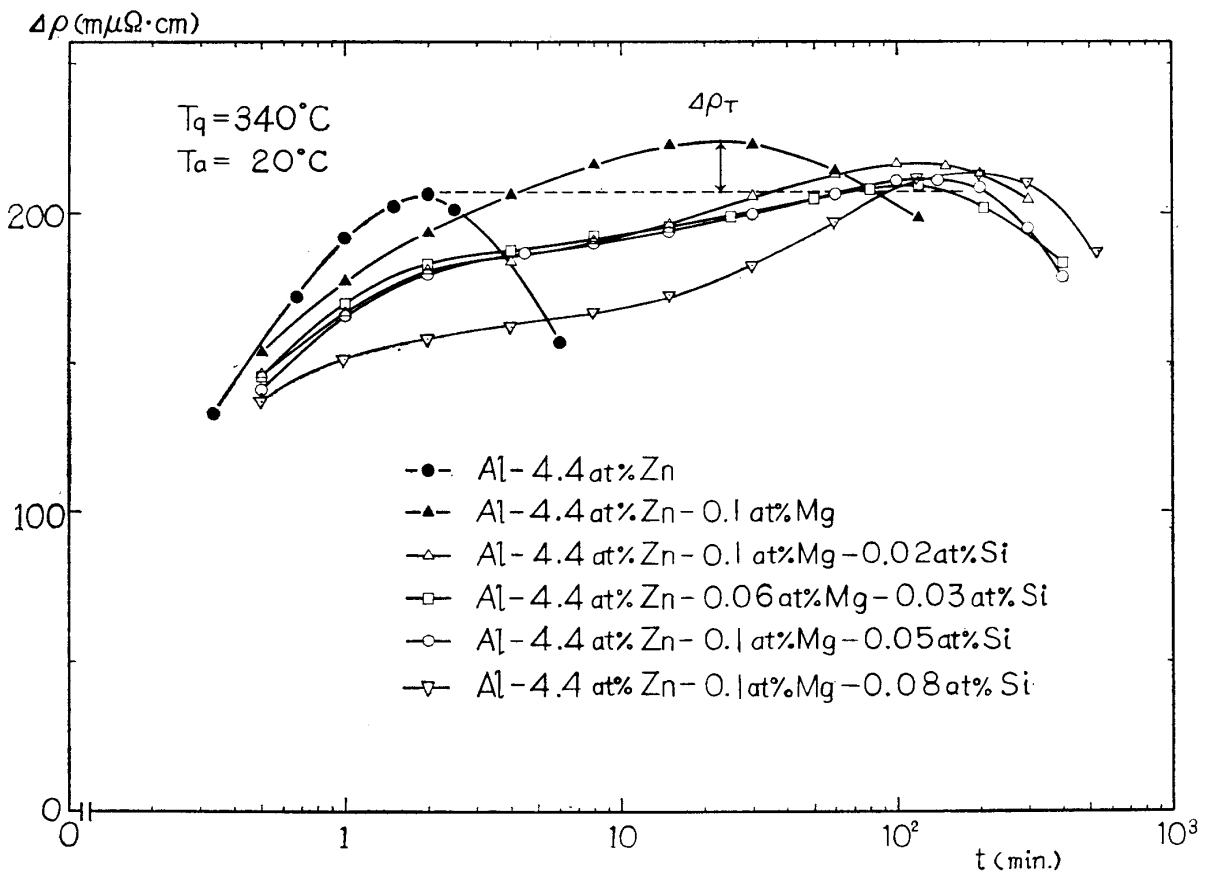


Fig. 5 Isothermal aging curves in the alloys 2, 3, 4, 5, 7 and binary alloy 1 aged at 20°C after quenching from 340°C

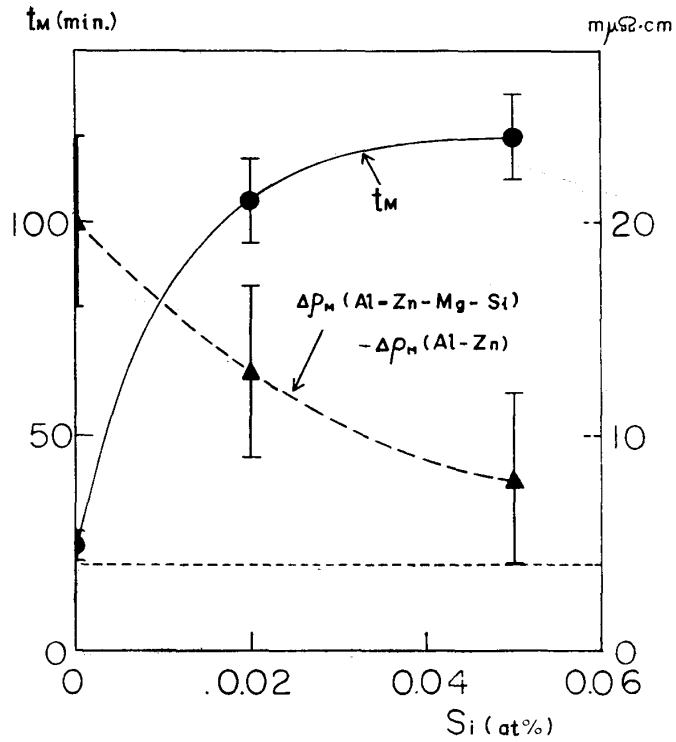


Fig. 6 The change of $\Delta\rho_M$ (ternary or quaternary alloy) - $\Delta\rho_M$ (binary alloy) and t_M when Si content is changed in Al-4.4at%Zn-0.1at%Mg alloys, $T_q=340^\circ\text{C}$ and $T_a=20^\circ\text{C}$

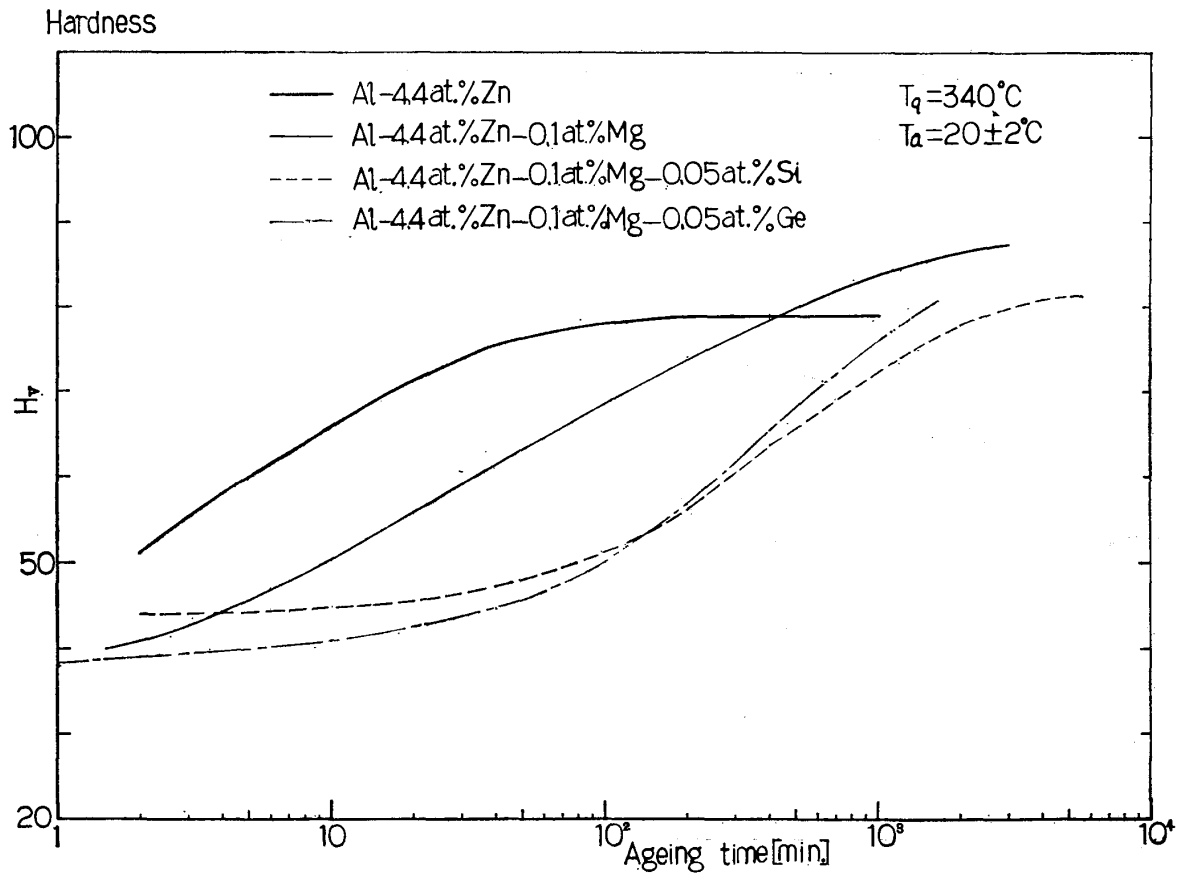


Fig. 7 Hardness change during isothermal aging at 20°C in the alloys 1, 2, 4, 10 after quenching from 340°C

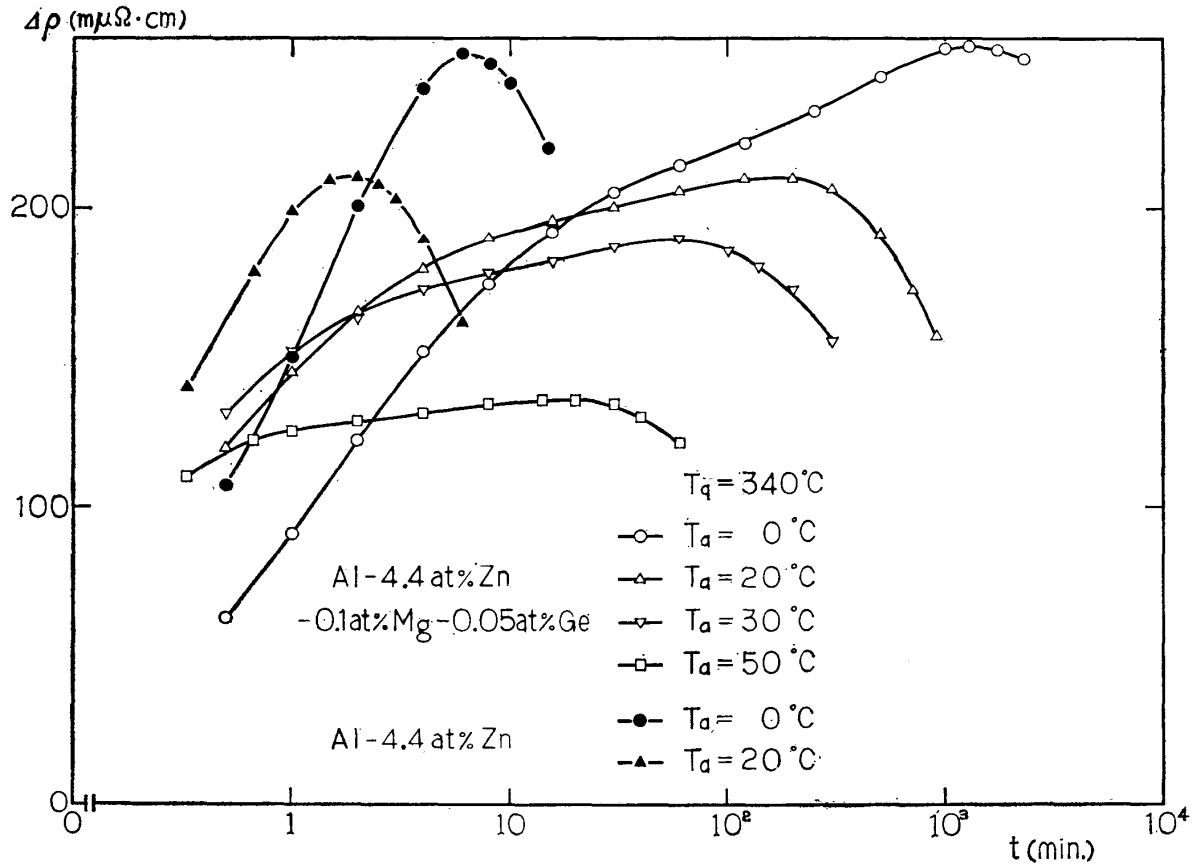


Fig. 8 Isothermal aging curves in the alloy 10 and binary alloy 1 at several temperatures after quenching from $340^\circ C$

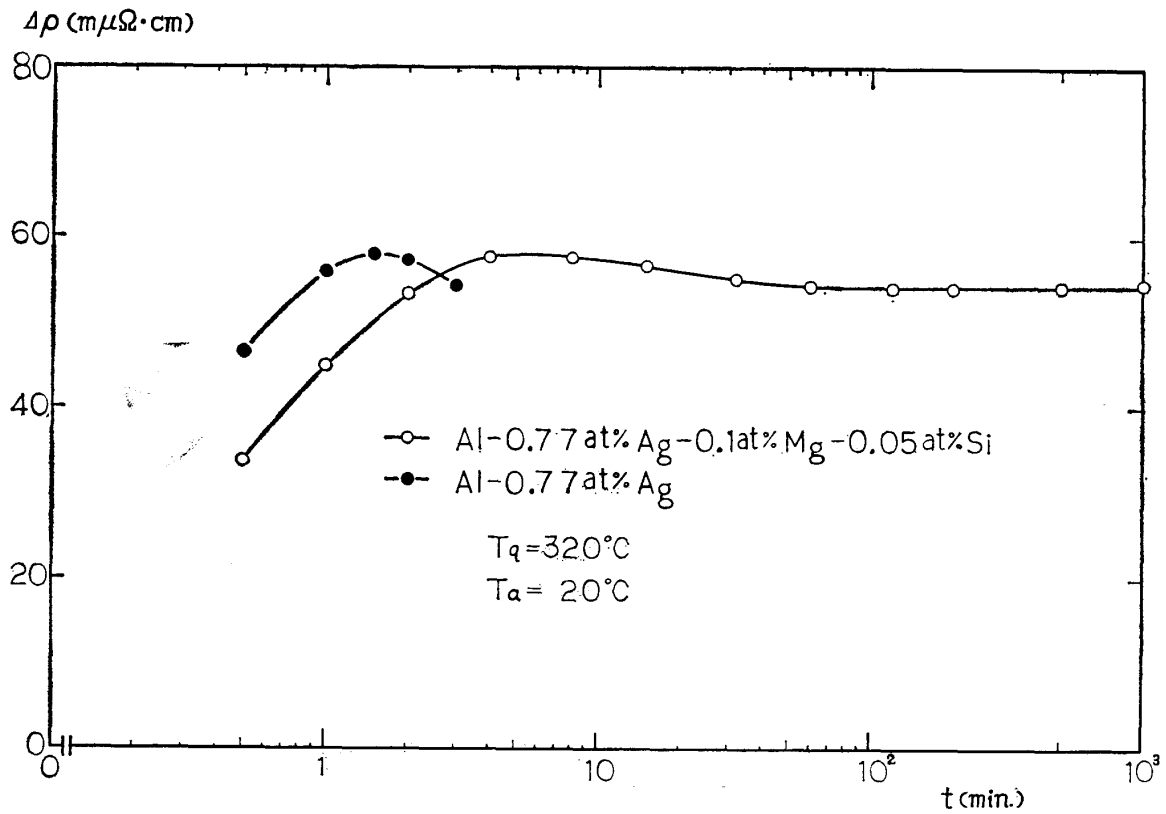


Fig. 9 Isothermal aging curves in alloys 15, 16 at $20^\circ C$ after quenching from $320^\circ C$

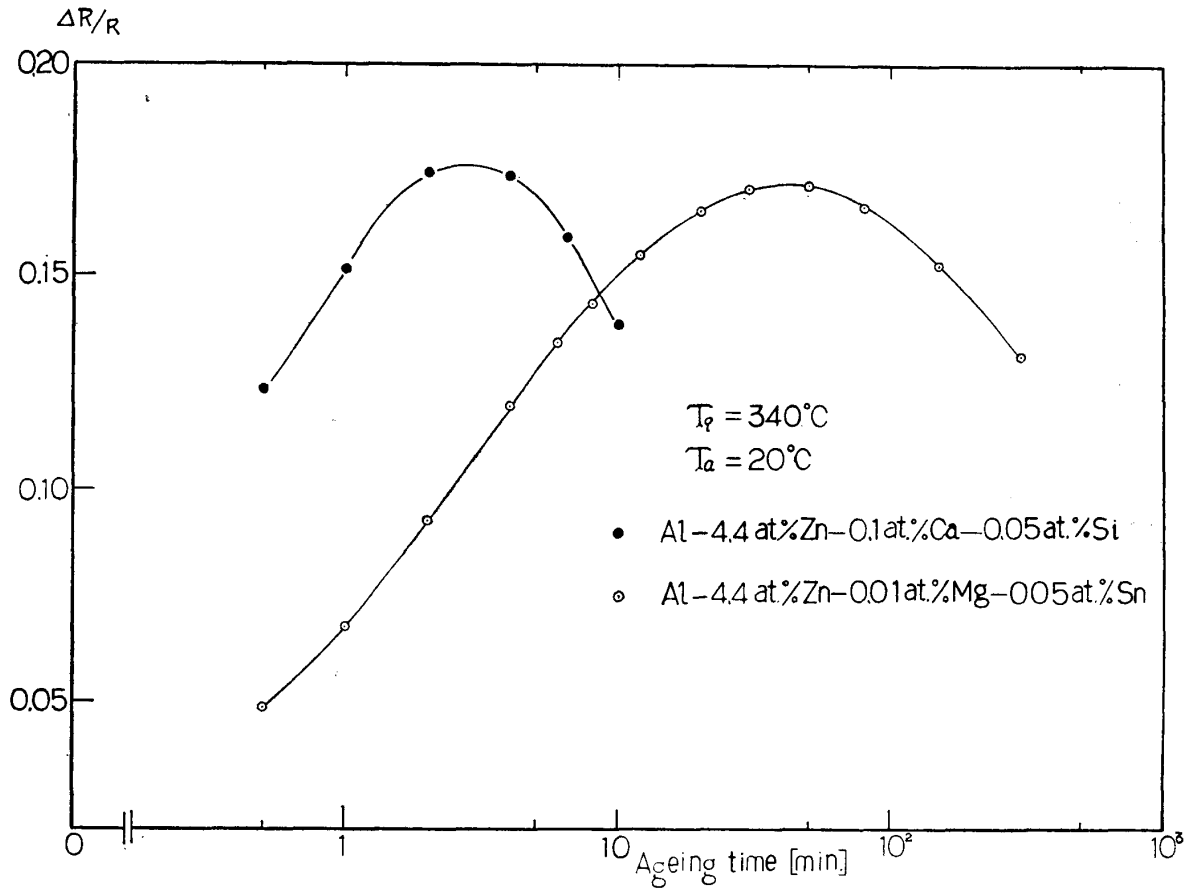


Fig. 10 Resistivity increase of isothermal aging in the alloys 11 and 12 at 20°C after quenching from 340°C

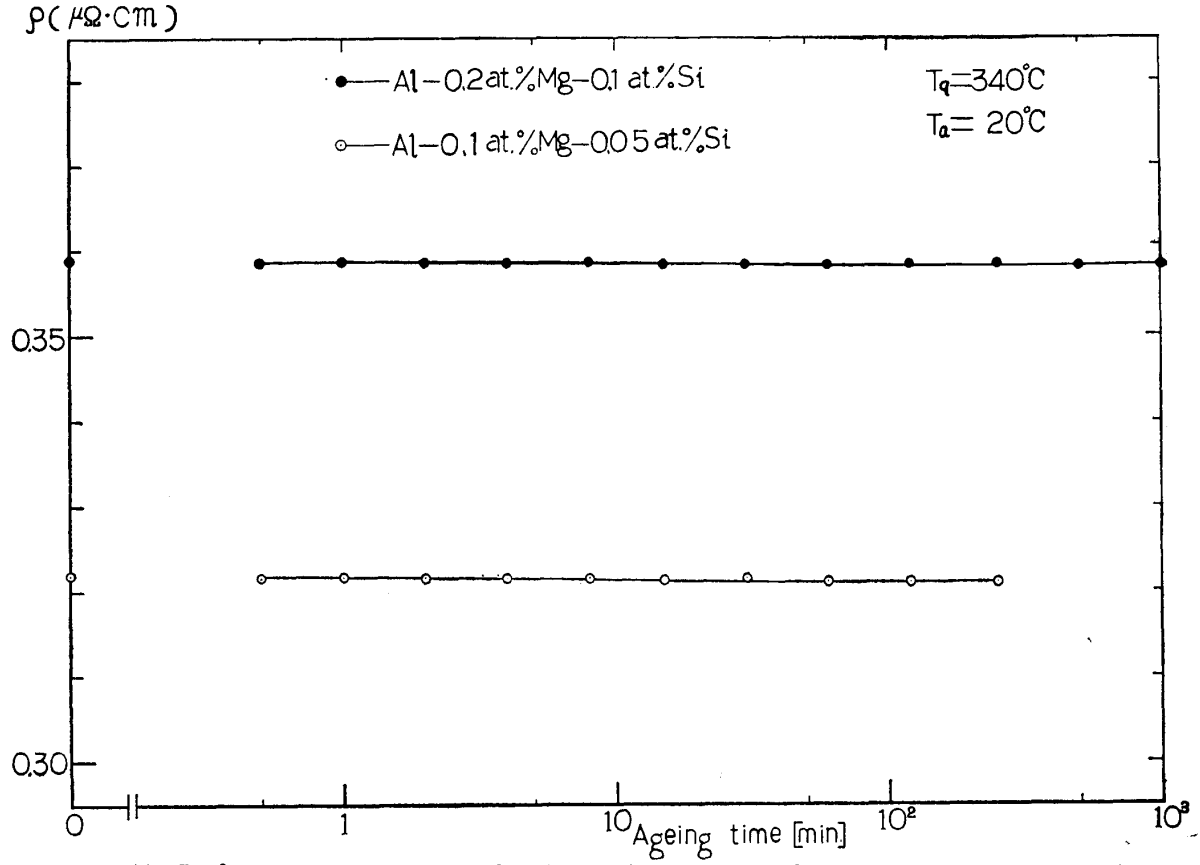


Fig. 11 Isothermal aging curves in the alloys 17 and 18 at 20°C after quenching from 340°C

に整理したのが **Fig. 6** である。この図より次の事がわかる。

(i) Mg 又は Mg と Si を Al-Zn 合金に加えると t_M は長くなる。そして Mg : Si の比が 2 : 1 の時に t_M は最も長くなる。

(j) $\Delta\rho_M$ は Mg のみ添加した場合に最も大きく、Si の量を増すと減少している。ただし、Al-Zn 2 元合金の $\Delta\rho_M$ よりわずかに大きい。(実験誤差一箇中点線で示している一を少し越える程度)

Fig. 7 は Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Si および Al-Zn-Mg-Ge 合金を 340°C から焼入れた後、20°C で等温時効させた場合の硬度を測定した結果である。この結果から次の事がわかる。

(k) 合金 1, 2, 4, 10 で電気抵抗が最大値になる時間, t_M (**Fig. 2, 5, 8** 参照) に対応する硬度値はほぼ等しい。

ii) Al-Zn-Mg-Ge 系合金

Fig. 8 は合金 10 の等温時効曲線である。曲線の形状等は合金 4 の場合と極めてよく似類しており、この図から前述した (a), (b), (c), (d) の事がわかる。また **Fig. 7** の結果 (k) についてはこの合金の場合も同様である。

iii) Al-Ag-Mg-Si 系合金

Fig. 9 は合金 15, 16 を 320°C から焼入れ後、20°C で時効させた場合の電気抵抗変化を示す。この図から次の事がわかる。

(l) 4 元合金では抵抗極大後に平坦部分が表われている。この合金系では前述の 2 種類の合金系と同様に $\Delta\rho_M$ は 2 元系と同じである。

(m) 4 元合金の t_M は 2 元合金のそれよりわずかに長いだけである。

iv) その他の合金系

Fig. 10 は合金 11, 12 の等温時効曲線である。これらの合金の曲線の形状は太田, 橋本⁶⁾ により報告されている Al-Zn-X 合金の形状と類似している。

Fig. 11 は合金 17, 18 の等温時効曲線である。

(n) この合金では焼入れ後、抵抗の増加はみられず 20°C 時効で 1000 分までは抵抗は減少している。

iv 実験結果の考察

Al-Zn-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Ge, Al-Ag-Mg-Si 合金の等温時効曲線は Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Ag 合金の曲線と異なり、この 4 元合金中で起る変化は非常に複雑なものであるように思われる。

Al-Zn-Mg-Si 系合金の等温時効中に起る抵抗の増加について考察してみる。

(b), (f), (g), (j), (k) 及び (n) 等から抵抗の増加は 4 元合金中に Zn の濃度の高い cluster もしくは Zn-G. P. zone が形成されるためであると仮定する。Al-Zn 合金中に Zn-G. P. zone が形成されることは良く知られている。また太田, 橋本⁹⁾ は Al-Zn-Mg 合金中には Mg を含む G. P. zone と Zn-G. P. zone とが形成されると報告している。また Al-Mg-Si^{12)~16)} 合金中では針状の Mg₂Si

G. P. zone が形成されることは知られている。Al-Zn-Si 合金中では球状の Zn-G. P. zone が形成され、Si は Zn-G. P. zone 中に入らないで、孤立した原子として存在し³⁾、また Al 合金中で Si-G. P. zone は形成されないとされている²¹⁾。Si 又は Mg のいずれか一つの元素の cluster が出来たとしても濃度が非常に低い事及び Fig. 11 の結果から抵抗の主因ではないであろう。同様に Mg₂Si-G. P. zone が形成されたとしても Fig. 11 から解るようにこの G. P. zone による抵抗の増加はほとんどない。Panseri と Federighi の Al-1.4%Mg₂Si 合金の研究¹⁴⁾があるが本研究の合金中の Mg₂Si の濃度は彼等の 1/10 又はそれ以下であり焼入れ温度も低く抵抗への寄与は比較的小さいと思われる。また Al-Zn-Mg 合金では太田、橋本⁹⁾の研究の通り Zn-G. P. zone の他に Mg を含む G. P. zone が形成されると考えられる。本研究の場合、Fig. 6 で示されている通り、Si の濃度が増すと (Mg と Si の相互作用が Zn-Mg 又は Zn-Si の相互作用より大きいと考えられるから) Mg の効果⁹⁾による抵抗増加 (2元と較べて) が減少しているのであると考えられる。すなわち Si の量が増すと形成される Mg₂Si が増し、Mg を含む G. P. zone が減少すると考えられる。したがって Al-Zn-Mg 合金の Mg の量が少なくなると $\Delta\rho_M$ は小さくなると報告されている結果を本研究の4元合金に適用すれば Fig. 6 の結果をうまく説明出来るように思われる。

以上の様に考えると Al-Zn-Mg-Si 合金の場合の抵抗の増加は主として Zn-G. P. zone であると仮定した事は妥当である様に思われる。

これまでは抵抗の増加に対する議論であった。次に t_M について述べる。

Mg 又は Si が Al-Zn-Mg-Si 合金中で原子的な状態で終始存在するならば、これらの原子と空孔との結合エネルギーの値を用いて t_M の大体の値を推定出来る⁵⁾。結合エネルギーについてはいくつかの研究がある。Mg-V (V は空孔を示す) の結合エネルギーについては 0.01~0.56eV という値が報告されている。これらのうち Perry¹¹⁾により求められた値は 0.17eV である。また高村^{21)~23)}らは 0.18±0.03eV であると報告している。Mg-V の結合エネルギーは 0.2eV かそれ以下と考えられる。Si-V の結合エネルギーは高村^{22)~24)}によると 0.18~0.31eV と報告しており、新しい報告ほど小さい値になっている。太田³⁾らの実験結果では [(Zn-Vの結合エネルギー)+0.10]±0.05eV である。Zn-V 結合エネルギーは Panseri と Federighi¹⁾によれば 0.06eV、高村ら²²⁾²³⁾は 0.12~0.19eV (新しい報告ほど小さい値になっている) である。したがって Si-V の結合エネルギーは 0.2eV 程度と考えられる。これらの元素を Al-10wt%Zn 合金に 0.1%添加した場合、 $T_q=340^\circ\text{C}$ 、 $T_a=20^\circ\text{C}$ のとき、Al-Zn で 2分³⁾、Al-Zn-Si で 3分³⁾、Mg が孤立した原子として存在するとすれば Al-Zn-Mg 合金で 3分程度であろう。Mg と Si が孤立した原子として存在したと仮定すると Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si 合金で t_M は 4~5分であろう。所が4元合金の場合 $t_M=120$ 分と著るしく増大している。したがって Al-Zn-Mg 合金にみられた現象⁹⁾や Mg, Si が孤立した原子としてのふるまい以外の原因によって t_M が増大していると考えた方がよいように思われる。

G. P. zone の形成を vacancy mechanism によると考えると本研究の場合、1ケの vacancy が $\sim 10^3$ 個の溶質原子を運ぶことになる。Girifalca と Herman²⁶⁾によると G. P. zone を形成する合金

系においては、焼入れ後 solute-V (溶質原子と空孔との pair) が移動し溶質原子の濃度の高い部分 (G. P. zone) が出来、この G. P. zone と空孔との相互作用がないとすると zone のまわりの空孔の濃度が高くなり空孔は matrix の方へと拡散していき、再び solute atom と結合して zone の方へと移動をくり返す。前述したように本研究の合金では、Zn-G. P. zone が出来、そしてその zone がこのような mechanism で成長していると仮定する。Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si 合金中に 340°C で熱平衡で存在する空孔の濃度は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 程度である。また溶質原子濃度は 4.5×10^{-2} である。Mg 及び Si の合計の濃度は 1.5×10^{-3} である。この合金中で形成される Zn-G. P. zone の成長も上記の mechanism によっていると考えられる。Lutts¹³⁾、Panseri と Federighi¹⁴⁾ により報告されている通り、Al-Mg₂Si 合金中では Mg₂Si-G. P. zone が形成され、この G. P. zone は空孔を吸収することが知られている。本合金の場合にも擬二元系合金と同様な Mg₂Si-cluster が形成されこの cluster が空孔を吸収すれば、固溶体中の空孔の濃度が低下し、Zn の拡散がさまたげられ Fig. 2, 3, 4, 5, 6 等の t_M が長い事は説明出来る。この過程について今少し詳細に解釈してみると次の通りである。すなわち、焼入れ直後には Zn, Mg, Si 原子はいずれもほぼ固溶体* になっていると仮定する。時効の極く初期段階 (1分程度) では Zn-G. P. zone が急速に形成される。これと同時に Mg₂Si cluster も形成されるであろう。Mg₂Si cluster を形成する際に利用された空孔の一部又は全部がそのまま cluster に吸収されるものとする。matrix へ拡散する空孔の量は減少するであろう。この様にして Zn と結合する空孔の濃度が減少することになると Zn 原子の拡散する数が少なくなり G. P. zone の成長速度が遅くなる。したがって電気抵抗が極大になる zone の大きさ (半径約 9 Å) に成長するに要する時間が長くなる。解釈すれば 4 元合金の t_M が長くなることは説明づけられそうである。

Mg₂Si-G. P. zone が空孔を吸収する能力があることは Lutts¹³⁾ や Panseri ら¹⁴⁾ により報告されているが、本研究の 4 元合金の場合 Mg₂Si cluster (Lutts¹³⁾ の場合と Panseri ら¹⁴⁾ の場合は時効温度が可成り異なるので後者の場合に同じ針状の G. P. zone が形成されているかどうか不明である。本研究の場合にはさらに濃度が低い。これらの理由により cluster と呼ぶことにする。) が空孔を吸収する機構として次の場合が考えられる。すなわち Mg₂Si cluster がその内部構造中に多数の空孔を含む場合、cluster の周囲の歪みの場または母体との境界に空孔を含む場合、cluster 中の個々の原子が空孔と結合している場合等が考えられるが、本研究の場合どれが正しいかは不明である。通常の不純物原子と空孔との結合の様に最近接の位置で結合しているかどうか、また 1:1 の結合をしているか否かは不明であるので太田、橋本⁵⁾ の様な方法を用いて不純物原子と空孔との結合エネルギーを求めることは非常に危険である。ただし一応の目安としてならば数値を求めることは出来る。clustering している Mg₂Si の量を仮定して、cluster 中の原子一個当りの空孔との結合エネルギーを求めてみると、Mg と Si がすべて clustering しているとする

* 最近の研究²⁷⁾ によると Al-Zn, Al-Cu, Al-Ag 合金の焼入れ直後においてさえ、必ずしも完全固溶体にはなっていないようである。

0.42eV, Mg と Si の ($1/10$ が clusteringしているとする)と 0.45eV, $1/100$ とすると 0.50eV となる。この数値自身は極めてあいまいなものであるが, Mg と Si が孤立した原子として存在するよりもはるかに多くの空孔を吸収し得ることを示していると考えてよいかも知れない。もしそうであれば Zn 原子と結合する空孔の濃度は著しく低下し, t_M は大きくなるであろう。この機構をいくつかの仮定のもとに考えてみると次の通りである。

すなわち今時効曲線において同じ 4ρ (2元合金と4元合金) の変化の間の Zn-V pair の jump 数は同じであると仮定する。さらに, 時効時間中の空孔の decay がなく, G. P. zone 形成による free Zn 原子数の減少も無視出来て Zn 原子と結合している空孔の濃度は一定であると仮定すると, 2元合金の場合焼入れ後の時効の際時間 $t_b(\text{sec})$ までの Zn-V pair の jump 数 $n(t)$ は

$$n_j(t) = KC_j t \quad (6)$$

で表わされる。

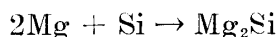
4元合金の場合焼入れ後 Mg_2Si が形成され空孔を吸収するため時間 $t'(\text{sec})$ までの Zn-V の jump の総数 $n'_j(t')$ は

$$n'_j(t') = K \int_0^{t'} C'_j(t) dt \quad (7)$$

で表わせる。

C_j, C'_j はそれぞれ2元, 4元合金中での Zn-V の対の濃度である。K は Zn-V 対の jump の速度定数で2元, 4元共に等しいと仮定する。

また(7)式の $C'_j(t)$ は Mg_2Si の量により刻々と変るものである。したがって $C'_j(t)$ を求める。 Mg_2Si が形成される際の反応式は



であり, 速度定数を κ として形成された Mg_2Si の量を $3c_x(t')$ とすると

$$3 \frac{dc_x(t')}{dt'} = \kappa \{c_2 - c_2(t')\}^2 \{c_3 - c_x(t')\}$$

ここで $c_2 = 2c_3$ とすると

$$c_x(t') = c_3 - 1/\sqrt{\frac{8}{3} \kappa t' + 1/c_3^2} \quad (8)$$

となる。時刻 t における Mg_2Si の濃度 $3c_x(t)$ が求められた。

したがって free vacancy の濃度は無視出来るものとする。2元, 4元合金中で Zn と結合している空孔の濃度をそれぞれ $C_j(t), C'_j(t')$ は次の通りである。

$$C_j = \frac{\{z c_1 \exp(B_1/kT)\} \exp(-E_f/kT) [1 - z c_1 + z c_1 \exp(B_1/kT_0)]}{1 - z c_1 + z c_1 \exp(B_1/kT)} \quad (9)$$

$$C'_j(t) = \frac{\exp(-E_f/kT_q) [1 - z(c_1 + c_2 + c_3) + z\{c_1 \exp(B_1/kT_q) + c_2 \exp(B_2/kT_q) + c_3 \exp(B_3/kT_q)\}] \cdot c_j \exp(B_j/kT)}{c_1 \exp(B_1/kT) + c_2 \exp(B_2/kT) + c_3 \exp(B_3/kT) + \{3 \exp(B_1/kT) - 2 \exp(B_2/kT) - \exp(B_3/kT)\} \left(c_3 - \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{3} \kappa t' + \frac{1}{c_3^2}}} \right)} \quad (10)$$

ただし記号は次の通り

c_1 ; Zn の濃度

c_2 ; Mg の濃度

c_3 ; Si の濃度

B_1 ; Zn と空孔との結合エネルギー

B_2 ; Mg と空孔との結合エネルギー

B_3 ; Si と空孔との結合エネルギー

B_4 ; Mg₂Si cluster 中の 1 個の原子と空孔との結合エネルギー

E_f ; Al 中での空孔の形成エネルギー

T_q ; 焼入れ温度

T ; 時効温度

z ; 配位数

t, t' ; それぞれ 2 元, 4 元合金の時効時間

(9), (10) 式をそれぞれ (6), (7) 式に代入すれば $n_j, n'_j(t')$ が求められる。(ただし (7) 式を積分)

この様にして求められた n_j, n'_j が等しいとおき, 2 元合金の時効曲線を基準にして, 2 元合金でのある抵抗になった時間 t を代入して 4 元合金の時間 t' を計算出来る。しかし (10) 式のうち B_1, κ の 2 つは値が未知である。したがって κ (Mg₂Si 形成の速度定数) を適当な条件のもとで評価してその値がわかれば, B_1 すなわち cluster している Mg₂Si 中の原子 1 個当りの空孔との結合エネルギーを実験結果から求めることは可能であるように思われる。 κ と B_1 を適当に評価して Al-Zn 2 元合金の時効曲線を基準にして前述の (6), (7) 式にもとづいて計算した 4 元合金の時効曲線の形状は 2 段階になり曲線の性質は実験により求められた曲線とほぼ類似していた。

Fig. 11 で示されている通り, この程度の濃度の Mg₂Si では抵抗の増加はみられないが, これは濃度も低く Mg₂Si cluster の量も少なくまた抵抗への寄与も小さいためであろう。Panseri ら¹⁴⁾の研究では 15 秒後 (20°C) より抵抗の増加が認められている。本研究の 4 元合金の場合凝 2 元合金の場合とは Mg₂Si の溶解度限も異なるかも知れない。しかし, Mg₂Si cluster が多くの空孔を吸収することが出来るならば Mg₂Si cluster が形成された後には Zn-G. P. zone の生長を遅らせることは可能であるように思われる。

前述のように抵抗の増加は主として Al-Zn 2 元合金の場合と同様な Zn-G. P. zone の成長によると考えて抵抗の増加高が等しい場合, 2 元, 4 元共 Zn-G. P. zone が同じ状態であると考え, そしてそれまでに到達するに要する時間の比 t_q/t_b を t_b に対して plot したものが Fig. 12 であ

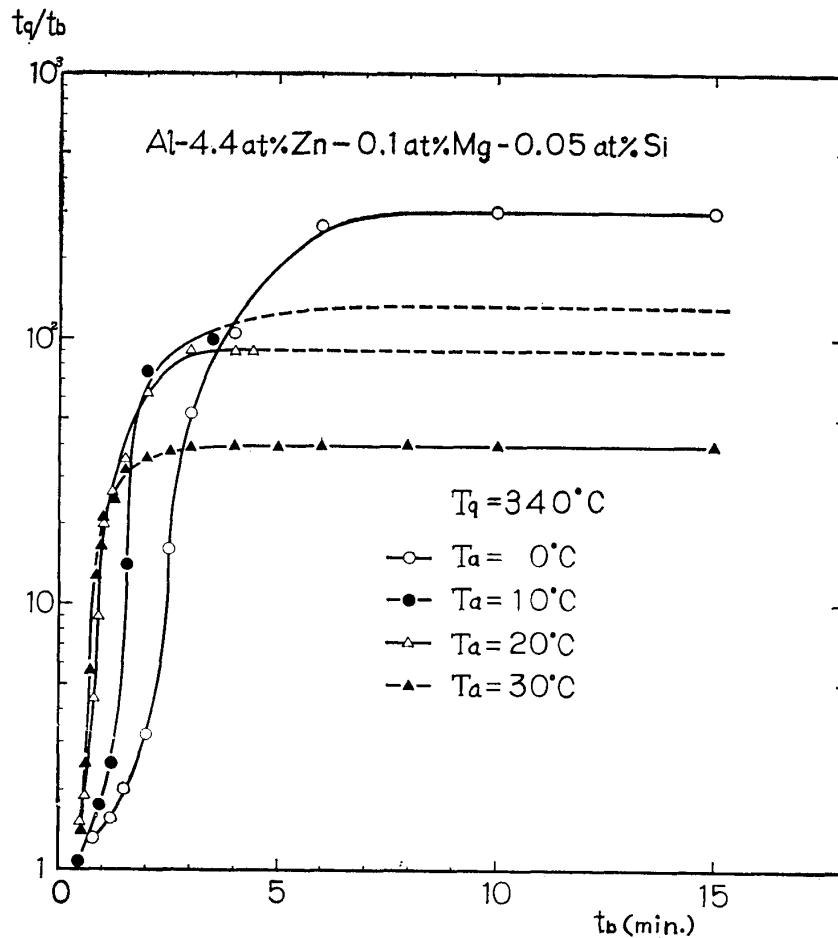


Fig. 12 Plots of the ratio of t_q to t_b against t_b , where t_q : the time required to reach a certain value of the increment of resistivity in quaternary alloy, t_b : the increment of resistivity in the binary alloy 1

る (t_q ; 4 元合金, t_b ; 2 元合金). この図より時効の極く初期から 4 元合金の時効速度は急速に低下している. そして比抵抗が極大になる頃には時効速度はほぼ一定になってくることが解る. Al-Zn 2 元合金に添加される不純物原子が Zn-V の結合エネルギーより大きい結合エネルギーを持ち, 孤立した状態で合金中に存在するならばこの様な不純物原子を含む合金の場合の $t_x/t_b - t_b$ 曲線は横軸に平行な直線になると考えられる. (合金中での空孔の decay が無視されうると仮定する場合にはこう考えることが出来る). したがって t_q/t_b が急速に大きくなっているのは空孔を吸収するものが出来ていると考えられる. すなわち Mg_2Si cluster が形成されそれが成長しているのであろう. ただし Mg_2Si cluster は前述した様に空孔との間に大きい結合エネルギーを持っているであろうと予想されるため t_q/t_b の急速な増加は必ずしも Mg_2Si cluster の急速な成長速度を意味しているわけではない. 結合エネルギーが大きい場合には少量でも Zn-G. P. zone の成長速度を低下させることは可能である.

以上の考察を時効曲線の模型を使って説明すると Fig. 13 の通りになる. 曲線 A は Al-10wt% Zn 合金の 0°C の時効曲線である. 曲線 C は空孔との結合エネルギーが 0.42V である第 3 元素 (Al, Zn との相互作用をもたない元素) を 0.15% 含む Al-Zn-X 合金の 0°C での時効曲線である. 曲線

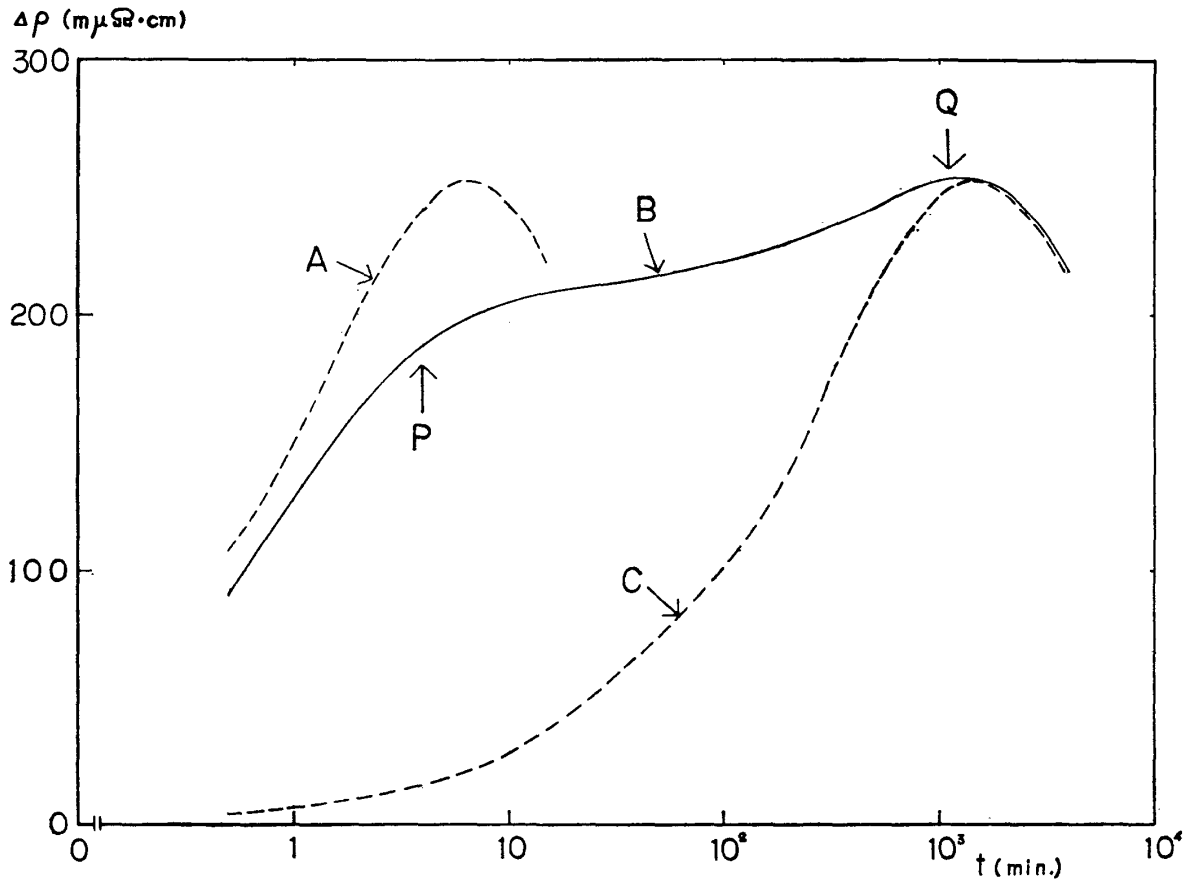


Fig. 13 Schematic diagram of aging curve in the Al-Zn-Mg-Si quaternary alloy (curve B). Curve A and C are the isothermal aging curves ($T_a = 0^\circ\text{C}$) in the Al-4.4at%Zn alloy and the simple Al-4.4at%Zn-0.15at%X ternary alloy, respectively, and an atom of X has a large binding energy with a vacancy (0.42eV)

Bは本研究の Al-10wt%Zn-0.1wt%Mg-0.05wt%Si 合金の 0°C での時効曲線である。時効の極く初期には曲線 A よりやや遅れており Mg₂Si cluster が空孔を吸収し始める P 点頃より曲線 A に比して著るしく遅れてくる。所が時効の初期には Mg₂Si cluster は出来ていなくて曲線 C に比して B は著るしく Zn-G. P. zone の成長速度は早い (例えば 1 分頃)。曲線 B は P をすぎると空孔の吸収が著るしくなってくるため Zn-G. P. zone の成長速度は低下してくる。そして Q 点近くになると Mg₂Si の量はかなり多くなり t_q/t_b はほぼ一定になってくる。(Fig. 12 参照) この頃以後では Mg₂Si cluster が空孔を新しく吸収する能力がなくなるか、Mg₂Si cluster の形成、成長は終わったものと考えられる。そして Mg₂Si cluster が、binding energy がかなり大きい第 3 元素と同様な作用をするために曲線 B は C に一致してくる。 t_M 以後の時効では Ostwald 成長の機構が加わり G. P. zone の成長は複雑になって来るが、 t_M までの時効については上記のモデルによりいくつかの実験結果を説明出来る。 Fig. 4 の結果 (g) については Zn の濃度が低いと Zn-G. P. zone の成長が遅く G. P. zone が充分大きく成長しないうちに Mg₂Si cluster が出来空孔を吸収するようになりその成長速度はさらに低下する。また 2 元系で時効速度が速い合金系では比抵抗の極大値を過ぎて後 Mg₂Si の効果が表われる場合も考えられる。この例が Fig. 9 である。 Al-3wt%Ag

2元合金では Ag-G. P. zone が $\Delta\rho_M$ を生ずるのは非常に早い。したがってこの結果は Ag-G. P. zone の大きさが臨界直径をこえたのちに Mg_2Si cluster の効果があらわれているものと考えられる。

以上 Mg_2Si に関する考察を述べてきたが、 Mg_2Ge についても Mg_2Si と同じく空孔を吸収していると考えてよいであろう。

また Fig. 10 から Al-Zn-Mg-Sn, Al-Zn-Ca-Si 合金中では空孔を吸収する能力を持つ cluster は形成されていないようである。Hansen の 2 元合金状態図集²⁸⁾ によると Mg_2Sn , Ca_2Si 等は Mg_2Si Mg_2Ge 等と同じくかなり融点の高い金属間化合物であることが知られている。しかし Al- Mg_2Sn , Al- Ca_2Si 等凝 2 元合金系に関する研究は見られないので、Al 合金中では Mg_2Sn , Ca_2Si cluster が形成されているか否か不明である。しかし cluster が形成されてその cluster が空孔を吸収する能力があれば時効曲線は Fig. 2, 3, 4, 5, 6 に示される曲線に類似するはずである。

V 総 括

Al に富む Al-10wt%Zn 合金に微量の Mg, Si, Ge, Ca, Sn 及び Al-3.0wt%Ag 合金に微量の Mg, Si を添加した合金について電気抵抗の測定を行ない、合金中に形成される Mg_2Si および Mg_2Ge cluster の効果について次の結果を得た。

- (1) 等温時効曲線は比抵抗を時間の対数に対して plot すると 2 段階になっているように見える。
- (2) 比抵抗の最大増加高 $\Delta\rho_M$ は Mg の量を 0.1at% として Si を 0~0.05at% まで増加させると、同じ濃度の Al-Zn 合金の $\Delta\rho_M$ よりわずかに大きい値まで減少する。
- (3) Al-Zn 2 元合金の t_M に比して Al-Zn-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Ge 合金の t_M は非常に長い。
- (4) Al-Zn-Mg-Si, Al-Zn-Mg-Ge, Al-Ag-Mg-Si 合金の場合、Mg:Si=2:1, Mg:Ge=2:1 のとき、比抵抗の増加は Al-Zn, Al-Ag 2 元合金中に形成される球状の Zn, Ag G. P. zone と同じく、球状の Zn, Ag G. P. zone の形成によるものであろう。
- (5) 本合金に使用された程度の濃度の Mg_2Si , Mg_2Ge では、形成された cluster の抵抗への寄与はほとんどないようである。
- (6) Mg_2Si の cluster により Zn-G. P. zone の成長速度が著るしく低下させられると考えると等温時効曲線の形状と t_M が長いことを説明出来る。
- (7) Mg_2Si の cluster は Mg, Si が原子状態で固溶体中に存在するときよりずっと多くの空孔を吸収するようである。
- (8) Mg_2Ge の cluster もまた Mg_2Si cluster と同様に多くの空孔を吸収するようである。
- (9) Ca_2Si 及び Mg_2Sn は cluster を作るか否か不明であるが、cluster が出来たととしてもその cluster は空孔を吸収しないようである。
- (10) 板より切り出した試料についてもかなり精度よく比抵抗の値を求める方法を導き出すこ

とが出来た。

本研究の経費の一部は文部省科学研究費によった。

引用文献

- (1) C. Panseri and T. Federighi ; Acta. Met., 8 (1960) 217
- (2) M. Ohta and F. Hashimoto ; J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964) 133
- (3) F. Hashimoto and M. Ohta ; *ibid*, 19 (1964) 1331
- (4) F. Hashimoto and Ohta ; *ibid*, 19 (1964) 1501
- (5) 太田, 橋本 ; 日本金属学会誌, 29 (1965) 93
- (6) M. Ohta and F. Hashimoto ; Trans. Japan. Inst. Metals, 6 (1965) 9
- (7) M. Ohta, F. Hashimoto and T. Tanimoto ; J. phys. Soc. Japan. 21 (1966) 562
- (8) M. Ohta, F. Hashimoto and T. Tanimoto ; *ibid*, 22 (1967) 352
- (9) M. Ohta and F. Hashimoto ; *ibid*, 19 (1964) 1337
- (10) C. Panseri and T. Federighi ; Acta Met., 11 (1963) 575
- (11) A. J. Perry ; *ibid* 14 (1966) 1143
- (12) A. Guinier and H. Lambot ; Rev. Metall, 47 (1950) 709
- (13) A. Lutts ; Acta Met., 9 (1961) 577
- (14) C. Panseri and T. Federighi ; J. Inst. Metals, 94 (1966) 99
- (15) A. Guinier ; *Solid State Physics*, 9 (1959) 294
- (16) H. K. Hardy and T. J. Heal ; *Progress in Metal Physics*, 5 (1954) 143
- (17) T. Federighi and G. Thomas ; Phil. Mag., 7 (1962) 127
- (18) M. Ohta ; Trans. Japan Inst. Metals, 5 (1964) 171
- (19) 太田, 橋本, 前田 ; 日本金属学会誌 32 (1968) 1097
- (20) P. M. Kelly and J. Nutting ; J. Inst. Metals, 87 (1958-59) 385
- (21) J. Takamura, K. Okazaki and I. G. Greenfield ; J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963) 78
- (22) J. Takamura ; *Lattice Defects in Quenched Metals*, Acad. Press (1965) 521
- (23) 岡崎, 高村, 大塚 ; 日本物理学会講演会 (1965年4月)
- (24) 岡崎, 高村 ; 水曜会誌 15 (1963) 89
- (25) J. Takamura, H. Kosuge and H. H. Shimizu ; Phys. Letters 16 (1965) 223
- (26) L. A. Girifalco and H. Herman ; Acta Met. 13 (1965) 583
- (27) 太田, 飛田, 金谷, 山田 ; 日本金属学会講演概要集 (1973年4月) 30
- (28) M. Hansen ; *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill(1958)