新しいアルミニウム合金論の試み

山本 悟*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 2 (2006), pp. 128-135

New theory of aluminum alloys by chemical bond and reaction

Satoru YAMAMOTO*

Keywords: *new theory of aluminum alloys, chemical bond and reaction, extended Hückel method, atomic bond population, atomic population*

1. はじめに

本稿は新しいアルミニウム合金論の試みであるが、何が新しく、何を目的にしているのか？ 従来は析出物、転位、結晶粒界など主として組織を通して合金を理解しようとしてきた。本稿では、まず、合金を電子の動きを通して見直すことに徹した。従来見えなかったことが見えてくるとすれば、それは根本的に視点を変えることによるからである。つぎに合金論の理論性をさらに高めることを目的とした。科学哲学者、マリオ・ブングは科学的認識の進歩の尺度として、記述—説明—予言—検証—設計の5段階を挙げている。現在の合金論は現象の記述とその説明はかなりよくなされている。しかし次の予言には成功していない。例えば、Alを溶媒とした場合、どのような元素がよく固溶するか、事実を知らないで理論的に予言できるであろうか？ 強度、耐熱性、耐食性を改善するにはどのような元素を添加すればよいか予言できるであろうか？ このようなことが予言できるためには、概念による論理的数学的推論という理論性を磨く必要がある。このようなことを達成するため、本稿では量子力学に依拠して電子の動きを追跡し、結合性に注目して合金論を展開することにしたのである。今日では、コンピュータが気軽に使えるようになった。本稿では、拡張ヒュッケル法による計算結果を活用した。拡張ヒュッケル法のアルミニウム合金への適用については、著者の別の解説を参照されたい¹⁾。

合金の問題は、まずは溶媒原子と溶質原子の相互作用の問題である。しかし、それだけでは解決しない場合がある。それは溶質原子の濃度が高くなると、溶質原子同士の相互作用も無視できなくなることがあるからである。したがって以下では、合金の問題をまず、溶媒原子と溶質原子の相互作用の問題として考察し、それでも不十分な場合には、それに加えて、溶質原子同士の相互作用を考察することにする。

2. 合金型の定義と判定

合金をいくつかの型に分類する仕方にはいろいろな分類法

があるが、本稿では次の6つの型：固溶体硬化型、時効硬化型、加工硬化型、耐食型、耐熱型、鑄造型に分類することにし、以下にその定義と結合性、電子状態について考察を加えておく。ここで改めて定義を明記しておくのは、常識的な定義と必ずしも一致していないからである²⁾。

(1) 固溶体硬化型

(定義) 固溶体硬化とは、溶質原子を溶媒に固溶させただけで硬化する効果として定義する。

したがって、固溶させた後、熱処理をしたり、加工したりしてさらに硬化することがあってもその部分は無視し、純粋に固溶しているだけで、硬化する部分を指す。このように定義した固溶体硬化を起こす結合とはどのようなものであり、そのときの電子状態はどのようなものであろうか？ 固溶しているだけで硬化するわけであるから結合は溶質原子を合金化することによって強化されることになる。その結合の強化はどのように確認できるであろうか？ 金属結合は電子不足の共有結合であり、その結合は軌道の重なりによる結合である。その強化はしたがって Atomic Bond Population^{*1} の増加となって現れるはずである。つまり、固溶体硬化を起こす原子はその溶媒との間の Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べて大きくなるような元素である。その Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べて小さい元素は固溶体硬化を起こさない。Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比

*1 Atomic Population (AP) : その原子に所属する電子数で、孤立中性原子における電子数からの差で表す。APがアルミニウムより小さい元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属であり、それ以外のほとんどの元素ではAPがアルミニウムより大きい。これらは Pauling の電気陰性度の大小によく対応している。

Atomic Bond Population (ABP) : 化学結合における伝統的な概念である結合次数を Mulliken が拡張したものである。この大小によって共有結合性の強さを判定できる。これらの二つの population を組合せると、原子間の局所的な結合性を判定することができる^{1)~3)}。

べて大きくなり、共有結合性が増している場合には、電子によってまだ占拠されていない状態（いわゆる電子の空席）は確かに減る。そのような場合、電子、したがって原子は動きにくくなっており、確かに強度（硬度）は上昇するはずである。結局、固溶体硬化型は次のように判定される。

（判定）合金元素の Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べ大きい。

（2）時効硬化型

（定義）時効硬化とは、固溶した溶質元素を再配置させたときに初めて硬化する効果として定義する。

したがって固溶しただけで硬化した部分や時効後加工して硬化した部分があってもそれは無視し、純粋に時効による硬化部分だけを問題とする。このように定義した時効硬化を起こすような結合とそのときの電子状態はどのようなものであろうか？ 時効硬化は固溶体硬化のように、合金元素の Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べ大きいことはありえない。したがって、合金元素の Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べ小さいことになるが、その場合どうして硬化するのであろうか？ それは静電結合による原子間の結合の強化である。静電結合の場合、合金元素の Atomic Bond Population は純溶媒のそれに比べて小さい。さらにその場合、合金元素が固溶しているだけでは安定な静電結合は形成されない。なぜなら強い静電結合が生成するには、溶媒原子と溶質原子との間の電気陰性度の差によって電子の流れが生じるだけでなく、それがクーロン相互作用で安定化する必要があるからである。そのためには、電荷の同符号のものが隣り合わせにならないように原子が移動し、全体としてクーロンエネルギーが最低になるように原子が再配列する必要がある。したがって溶質原子が固溶しているだけでは不十分で、クーロンエネルギーが最低になるように、時効中の原子の再配置による安定化が不可欠である。静電結合となれば確かに電子の空席が減少し、それだけ原子は動きにくくなって硬化する。こうして、時効硬化は次のように判定されることになる。

（判定）合金元素の Atomic Bond Population は純溶媒のそれに比べて小さく、合金元素の Atomic Population が中性孤立状態でのそれから大きく変化し、静電結合を形成して安定化する。

（3）加工硬化型

（定義）加工硬化とは加工に直接に起因する硬化の部分を指す。

したがって、加工以外の硬化、すなわち、固溶体硬化、時効硬化などによって硬化が起こってもそれらは無視し、純粋に加工による硬化部分を指す。さて、このように定義された加工硬化が起こる場合の結合と電子状態はどのようなものであろうか？ 加工硬化は固溶体硬化でも時効硬化でもない。したがって、合金元素の Atomic Bond Population が純溶媒のそれに比べ大きいことはないし、合金元素の Atomic Population が純粋の溶質原子のそれから大きく変化し、静電結合を形成することもない。ではどのようにして硬化するのであろうか？ それは、溶媒原子とは大きく異なる結晶構造を持つ溶質原子を考えればよい。溶媒原子とは大きく異なる

結晶構造を持つ溶質原子の場合、溶媒原子の結合軌道と溶質原子の結合軌道とはその対称性は大きく異なることになる。したがって、溶媒原子の格子上に固溶の状態では溶質が組込まれたのでは結合軌道はうまく重なり合うことはできない。軌道の対称性の異なる結合軌道が重なり合うためには溶媒のつくる格子が加工によって破壊され、互によく重なり合える原子配置になって初めて安定な結合ができるのである。結果としてできる結合は溶媒結晶・溶質結晶のどちらとも異なる構造を持つ共有結合である。いずれにせよ共有結合が形成されれば電子の空席が減り、硬化する。判定は次のようになる。

（判定）溶媒原子の結晶構造とは異なる構造を持つ共有結合性の強い溶質原子。

（4）耐食型

（定義）耐食性とは地球環境下で腐食を起こしにくい特性と定義する。

地球環境における腐食物質は水と酸素が主たるものである。特殊な腐食物質としては酸やアルカリ、ハロゲンイオンがある。このような腐食物質の存在する地球環境下で腐食が進行する条件は、究極的にはイオン反応や電荷移動反応が起きやすいことに帰着する。したがって耐食性があるとは、イオン反応や電荷移動反応が起こりにくいことである。イオン反応や電荷移動反応が起こりにくいためには、水、酸素、酸、アルカリ、ハロゲンイオンを相手にしても電子を失いにくいことが必要であり、そのためには電気陰性度が大きいことが必要である。さらに水に溶けにくいためには、共有結合性の強い物質であることが必要である。耐食性保護皮膜が利用される場合も共有結合性の強い保護皮膜が必要である。したがって、合金元素は Cr, Si, Al, 希土類元素などが選ばれる。結局、イオン反応や電荷移動反応を起こさないためには結合性が静電結合や金属結合ではなく共有結合であることが必要である。結合性が静電結合や金属結合ではなく共有結合であると電子の空席が減り、エネルギーの揺らぎが小さくなって腐食反応は抑制されることとなる³⁾。

（判定）電気陰性度が大きく、共有結合性が増すとエネルギーの揺らぎが小さくなり、イオン反応や電荷移動反応が抑制される。

（5）耐熱型

（定義）耐熱性とは高温になっても強度が大でかつ耐酸化性、耐食性も大であること。

耐熱合金という用語は、普通（1）高温強度が大きいこと（クリープ強さなど、経時劣化しないことを含む）、（2）高温の大気中で酸化しないこと、（3）高温でも耐食性が大、などの意味を含めて使われているから上記の定義で十分であろう。そしてその判定には例えば、融点が高いことなどが用いられる。融点が高いと多くの場合、高温で強度が大きい（クリープ強さなど、経時劣化しないことを含む）ことが多いからである。しかし、融点が高くてもその材料が高温で耐酸化性と耐食性を同時に持つとは限らない。例えば、W はその融点が高いが耐酸化性や耐食性は乏しい。そこで高温で強度だけでなく、耐酸化性、耐食性にも優れていることの判定に融点を用いることはできない。ではどのような判定法があるであろうか？ この問題に答えるためには安定性の定義に立ち返れ

ばよい^{1)~3)}。つまり、2種類の安定性の尺度をそのまま用いるのである。すなわち、静的安定性のためにまず凝集エネルギーが大きいこと、さらに動的安定性のためにエネルギーの揺らぎが小さいこと、の二つを同時に満足することである。この二つの安定性の尺度を同時に満足するのはどのような結合性のときであろうか？ 融点と凝集エネルギーとの間にはよい相関がある。したがって、Wのような高融点の金属は凝集エネルギーが大きいという条件は満足する。しかし、上述のように、耐酸化性、耐食性に乏しい。耐酸化性、耐食性を合せ持つには第二の条件、エネルギーの揺らぎが小さいという条件が必要である。Pt, Pdはエネルギーの揺らぎが小さい。したがって、経時変化が小さく、耐酸化性、耐食性に優れている。強度が大きいためには、結合性が金属結合ではなく、共有結合や静電結合でなければならない。結合が共有結合や静電結合であれば、電子の空席が少なく、強度は大となる。拡張ヒュッケル法による理論計算に基づいて判定するには、溶媒金属の凝集エネルギーが大きいこと、さらに合金元素の Atomic Bond Population が溶媒のそれに比べて大きい（共有結合）か、Atomic Population が溶媒のそれから大きく離れている（静電結合）かによって結合性を判断する。上のように定義した耐熱性をもつには、結局、次のようになる。

（判定）凝集エネルギーが大きく、エネルギーの揺らぎは小さく、結合性は共有結合や静電結合が強いこと。

(6) 鋳造型

（定義）鋳造型合金とは、融点が低く、流動性がよく、ガスによる鋳造欠陥の少ない（いわゆる鋳造性の優れた）合金のこと。

普通は、製品を鋳造法で製造する場合、その合金を鋳造材料と呼ぶが、ここではいわゆる鋳造性に優れた材料のみを鋳造材料と呼ぶことにする。したがって、鋳造性が劣っても鋳造で製造する場合、鋳造材料であるという立場はとらないことにする。さてこのように定義した鋳造性はどのような結合と電子状態の下で実現されるであろうか？ まず、融点の低いことと流動性がよいこととは純物質の凝集エネルギーの低いことによって判定できる。ガスの問題は真空溶解か、不活性ガス雰囲気下で溶解することによって解決する。そのような合金系としては Mg 合金、Zn 合金、Sn 合金、Pb 合金などがある。では、純物質の凝集エネルギーの高い Fe 合金などの場合にはどのようにすればよいであろうか？ それは極度に共有結合性の強い元素の添加によって実現する。例えば、C, Si などのように著しく共有結合性の強い元素が存在すると、その元素を中心に共有結合性の強いクラスタ化が起こる。その一つ一つのクラスタの内部では原子が互いに強い共有結合で結びついているが、共有結合の飽和性のため、クラスタ相互の間では結合力は弱い。したがってクラスタ相互が比較的自由に運動できるようになり、融点が低下し、流動性が増す。さらに共有結合性の飽和性のため、ガスを吸収しなくなり、ガスによる鋳造欠陥の防止ができる。このようなことはまさに、いわゆる共晶型の状態図を示す合金系で起こっている事態である。まとめは次のようになる。

（判定）溶媒金属の凝集エネルギーが小さいか、溶媒金属の凝集エネルギーが大きい場合、共有結合性の著しく強い元素（IVb 族元素）を含むこと。

3. アルミニウム合金論

種々の合金の特徴は、合金を2章で述べた種々の型に分類することによって理解される。ここでは紙数の制限上、アルミニウム合金を例として取り上げる。他の合金については、参考文献2)の著書を参考にされたい。

3.1 アルミニウム合金の固溶・不溶・化合物形成

アルミニウム合金の固溶・不溶・化合物形成についての過去の実験データをまとめたものを表1に示す。これからわかるように、Al中に1at%以上固溶する元素としては、Zn, Ag, Mg, Li, Ga, Cu, Ge, Siの8元素が知られている。固溶せずに化合物のみを作る元素としてはF, Cl, Br, I, S, Te, N, P, As, C, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Tc, W, Nb, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Np, Pu, Am, Sr, Baの37元素が確認されている。Alに固溶しない元素としては、Cs, Rb, Kなどがある。残りの大部分は固溶限が1at%以下で、同時に化合物を形成する元素である⁴⁾。

固溶・不溶・化合物形成を判定するには、Al中での溶質元素の Atomic Bond Population (ABP) と Atomic Population (AP) とを計算する必要がある。拡張ヒュッケル法による計算結果を図1に示す。横軸はABPであり、その値が大きいほど共有結合性が増すことに対応する。縦軸はAPで、その絶対値が大きくなるほど、静電結合性が増す。この結果を見ると、上記の、Al中に1at%以上固溶する元素は溶媒のAl原子の周りに分布していることがわかる。同図上でAlの近くに分布するということはAlと結合性が類似しているということである。したがって、溶媒によく固溶する元素は溶媒と結合性が類似しているものであることが確認できる。また化合物を形成するものには2種類が存在することがわかる。一つは共有結合性の化合物であり、これはAlから水平方向に離れる。もう一つは、静電結合性の化合物であり、こちらはAlから垂直方向に離れる。不溶の元素は左端のABPが大きな負の値となる位置に集合している。これはもちろんAlと結合しないことの現れである。

つぎに、さらに踏み込んで検討すると、次のようなことが確認できる。元素をsd電子系（遷移元素）、sp電子系（典型元素）、sf電子系（希土類元素）に分類した場合、固溶は同じ電子系列内で生じやすい。ところが、Al中に固溶する元素はsd電子系（遷移元素）とsp電子系（典型元素）との両方に分布している。その理由は、Alは歴史的に典型元素に分類されたり、遷移元素に分類されたりしてきたことから明らかのように、Al自身が、sd電子系（遷移元素）とsp電子系（典型元素）との中間の性質を示すことによる。このような結果を見ると、ABPとAPとを使った結合性の判定法やそれに基づく、固溶・不溶・化合物形成の判定法がかなりの確であることが確認できる。

3.2 アルミニウム合金における合金型の分類

さて、つぎに2章で展開した定義と判定に従って、アルミニウム合金における合金型を検討しよう。そのためには、Al中での合金元素のABPを計算し、それを溶媒のAlのそれと比較する必要がある。表2に溶質原子(X)と溶媒原子(Al)の間のABPの計算結果を示す。計算に用いたモデルはAl 87個のクラスタの中心のAl原子一個を溶質原子Xで置換したものである。

表1 アルミニウム合金の固溶・不溶・化合物形成 (実験結果のまとめ)

1 H																	2 He
1.2E-04 化合物1																	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
14 化合物3	0.3 —											0.025 化合物3	0 化合物1	0 化合物1	1.5E-04 化合物1	化合物	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
0.002 —	18.6 化合物3											O	1.5 —	0 化合物1	0 化合物1	化合物	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
0 —	0.05 化合物2	0.2 化合物4	0.7 化合物4	0.3 化合物6	0.387 化合物6	0.62 化合物6	<0.03 化合物5	<9E-04 化合物5	0.11 化合物5	2.48 化合物14	67 —	9 —	2 —	0 化合物1	<0.003 化合物1	化合物	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
0 —	0 化合物3	0.05 化合物6	0.07 化合物10	0 化合物3	0.064 化合物7	0 化合物5	0 化合物5	0 化合物4	0 化合物8	21.6 化合物3	0.002 —	0.045 —	0.026 —	0.02 化合物1	0 化合物1	化合物	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
0 —	0 化合物3	0.01 化合物6	0.186 化合物7	<0.04 化合物4	0 化合物6	0.26 化合物8	0 化合物4	0 化合物5	0 化合物9	0.6 化合物8	0 —	0 —	0.19 —	0.02 —			
87 Fr	88 Ra	89 Ac															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			0 化合物5	0.1 化合物6	0.01 化合物6	0 化合物6	0 化合物5	0 化合物2	0 化合物5	0 化合物5	0 化合物5	0 化合物5	0 化合物5	0 化合物3	0 化合物2	0 化合物5	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	
			0.85 化合物5		0 化合物5	0 化合物3	0 化合物5	0 化合物									

元素記号

固溶限 At%
化合物形成数

図1 アルミニウム合金の固溶・不溶・化合物形成 (拡張ヒュッケル法による計算に基づくまとめ)

表2 拡張ヒュッケル法による Atomic Bond Population, Atomic Population の計算結果

Al																			
At.No.	element	ABP	ABP比較	radius	solubility	compound	電子構造	commerc		At.No.	element	Al中XのAP	X中AlのAP						
82	Pb	0.128	LL	S	sol			○		58	Ce	13.223	-1.505						
83	Bi	0.124		S	sol			○		59	Pr	12.253	-1.504						
50	Sn	0.119		S	sol			○		60	Nd	11.640	-1.52						
72	Hf	0.114		S	sol	com				61	Pm	10.748	-1.587						
49	In	0.109	LL	S	sol					62	Sm	9.887	-2.157						
84	Po	0.107	LL	S						63	Eu	8.945	-2.993						
81	Tl	0.106		S	(non)	(non)				64	Gd	7.940	-2.967						
51	Sb	0.105		S	sol	com				65	Tb	6.937	-2.981						
40	Zr	0.103		S	sol	com				66	Dy	5.844	-2.987						
31	Ga	0.103		L	sol					67	Ho	4.760	-2.991						
32	Ge	0.099		L	sol					6	C	3.703	-2.73						
4	Be	0.098		S	sol					41	Nb	3.698	-0.601						
70	Yb	0.098				com				42	Mo	3.698	-0.79						
69	Tm	0.097	LL			com				73	Ta	3.690	-0.571						
13	Al	0.097			100sol					68	Er	3.644	-1.522						
14	Si	0.094	SS	L	sol			○		74	W	3.555	-0.743						
68	Er	0.092				com				43	Tc	3.238	-1.064						
73	Ta	0.090	SS	S	sol	com				23	V	3.209	-0.304						
67	Ho	0.088				com	d10f14			24	Cr	3.154	-0.602						
30	Zn	0.085	SS	L	sol			○		75	Re	3.132	-0.813						
66	Dy	0.083				com	d10f14			22	Ti	2.921	-0.049						
48	Cd	0.082	SS	S	sol					7	N	2.902	-2.225						
41	Nb	0.079	SS	S		com				25	Mn	2.796	-0.916						
65	Tb	0.078				com	d10f14			69	Tm	2.641	-0.786						
52	Te	0.078	SS	S		com				44	Ru	2.528	-1.367						
74	W	0.074	SS	L		com				76	Os	2.434	-1.067						
5	B	0.073	SS	L	sol	com				26	Fe	2.222	-1.171						
64	Gd	0.071				com	d10f14			8	O	1.974	-1.704						
33	As	0.067	SS	L		com				40	Zr	1.882	0.085						
12	Mg	0.065	SS	S	sol	com		○		5	B	1.870	-1.594						
63	Eu	0.065				com	d10f14			72	Hf	1.811	0.108						
80	Hg	0.065		S	(non)	(non)				45	Rh	1.719	-1.623						
42	Mo	0.062	SS	L	sol	com				77	Ir	1.710	-1.548						
75	Re	0.061	SS	L	sol	com				27	Co	1.537	-1.29						
62	Sm	0.058				com	(d10f14)			70	Yb	1.490	0.023						
28	Ni	0.055		L	sol	com		○		16	S	1.198	0.178						
29	Cu	0.055		L	sol	com		○		15	P	1.024	-1.438						
76	Os	0.054	SS	L		com	s0d10			9	F	0.992	-0.909						
61	Pm	0.052				com	d10f14			1	H	0.914	-0.224						
22	Ti	0.052	SS	S	sol	com		○		78	Pt	0.878	-1.71						
43	Tc	0.052	SS	L		com				46	Pd	0.870	-1.719						
23	V	0.051	SS	L	sol	com				28	Ni	0.769	-1.478						
78	Pt	0.051		L		com				17	Cl	0.707	-0.677						
53	I	0.049	SS	L		com				34	Se	0.622	-1.731						
77	Ir	0.048	SS	L		com	s0d10			33	As	0.448	-1.158						
24	Cr	0.047	SS	L	sol	com		○		35	Br	0.328	-0.529						
44	Ru	0.047	SS	L		com				14	Si	0.281	-0.407						
46	Pd	0.047		L		com				32	Ge	0.166	-0.39						
71	Lu	0.046	SS			com				4	Be	0.102	-0.976						
25	Mn	0.046	SS	L	sol	com		○		29	Cu	0.003	-0.746						
26	Fe	0.046	SS	L	sol	com	s0d10	○		79	Au	0.000	-0.481						
27	Co	0.046	SS	L	sol	com				47	Ag	-0.029	-0.445						
45	Rh	0.046		L		com	(s0d10)			30	Zn	-0.149	-0.388						
60	Nd	0.045			sol	com	(d10f14)			21	Sc	-0.192	1.193						
79	Au	0.042		S	sol	com				80	Hg	-0.196							
15	P	0.042	SS	L		com				31	Ga	-0.232	-0.298						
47	Ag	0.041		S	sol	com				13	Al	-0.426	-0.426						
59	Pr	0.035			sol	com	(d10f14)			51	Sb	-0.436	-0.637						
58	Ce	0.027				com	(d10f14)			50	Sn	-0.481	-0.461						
34	Se	0.020	SS	L	sol	com				52	Te	-0.491	-1.242						
16	S	-0.009	SS	L		com	s2p6			48	Cd	-0.546	-0.067						
9	F	-0.010	SS	L		com	s2p6			49	In	-0.637	0.139						
35	Br	-0.011	SS	L		com				82	Pb	-0.782	-0.6						
6	C	-0.014	SS	L		com				71	Lu	-0.848	1.058						
8	O	-0.015	SS	L	sol	com	s2p6			83	Bi	-0.876	-0.118						
7	N	-0.024	SS	L		com				12	Mg	-0.986	0.428						
20	Ca	-0.025	SS	S	sol	com		○		81	Tl	-0.987	0.13						
21	Sc	-0.025	SS	S	sol	com				84	Po	-1.085	-0.133						
57	La	-0.026	SS	S	sol	com				53	I	-1.141	0.118						
17	Cl	-0.027	SS	L		com	s2p6			57	La	-1.669	-0.036						
3	Li	-0.075	SS	S	sol	com	(s0)	○		3	Li	-1.944	2.195						
38	Sr	-0.083	SS	S		com				39	Y	-2.077	1.991						
39	Y	-0.089	SS	S	sol	com				20	Ca	-2.329	1.754						
1	H	-0.124	SS	L	sol	com				11	Na	-2.560	3.051						
11	Na	-0.137	SS	S	sol					38	Sr	-3.109	2.499						
19	K	-0.332	SS	S	(non)	(non)				19	K	-4.622	4.096						
56	Ba	-0.342	SS	S		com				37	Rb	-5.346	4.384						
37	Rb	-0.396	SS	S	(non)	(non)				56	Ba	-5.531	4.067						
55	Cs	-0.467	SS	S	(non)	(non)				55	Cs	-6.411	4.696						

内容を検討する前に、表の各項目の記述方法を述べておこう。表の第1列 (At. No) は溶質原子の原子番号である。第2列 (element) は溶質原子の元素記号、第3列 (ABP) はAl-溶質原子間のABPの値が大きさの順に並べてある。第4列 (ABP比較) は、Al-溶質原子間のABPが、Alおよび溶質がそれぞれ単独に純物質として存在する場合のABPに比べて何れよりも大きい場合にはLL、何れよりも小さい場合にはSSの記号が書き込まれている。全率固溶の場合、溶媒と溶質の間のABPは溶媒と溶質のそれぞれのABPの中間の値を持つから、LL, SSの記号を持つものは特別の意味を持つ

わけである。LL, SSの記号の分布は、溶媒元素を境にはっきりと分かれている。第5列 (radius) は溶媒のAlの原子半径が溶質の原子半径にくらべて小さい場合にはS、溶媒のAlの原子半径が溶質の原子半径より大きい場合にはLの記号が記入されている。これは、ABPはその定義から、原子間の距離が重要であり、したがって溶媒、溶質相互の原子半径の大小関係が大切であるためにその情報を与えるためのものである。第6列 (solubility) は溶質原子が溶媒としてのAlに固溶する場合にはsolと記入されている。第7列 (compound) には溶媒と溶質の間に化合物が形成される場合には、comと記され

表3 アルミニウム合金の合金型のまとめ

アルミニウム合金の分類				
合金型	理論(合金元素)	実例(合金系)	引張り強さ	伸び
純Al (99.996%)			47MPa	60%
固 溶 体 硬 化 型	ABPがAlより大きな元素 (Pb, Bi, Sn, Hf, In, Po, Tl, Sb, Zr), Ga, (Ge, Be, Yb, Tm) ()内は不溶元素			
時 効 硬 化 型	電気陰性度がAlと異なる元素 Cu, Si, Zn, Ge, Ag, Mg, Li,	Al-4%Cu-0.5%Si-0.7%Fe-0.5%Mn-0.5%Mg-0.1%Cr-0.25%Zn-0.2%Zr Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn, Al-4.5%Cu-0.5%Si-0.5%Fe-0.6%Mn-1.5%Mg-0.25%Zn-0.10%Cr-0.1%Zr Al-12%Si-1%Fe-0.8%Cu-1.0%Mg-0.25%Zn-0.1%Cr-0.6%Ni Al-4.5%Cu, Al-10%Mg, Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.5%Cu-0.4%Si-0.5%Fe-0.3%Mn-0.2%Cr-0.2%Zr Al-5.5%Zn-2.5%Mg-1.5%Cu (超超ジュラルミン), Al-1.3%Mg-0.7%Si, Al-1.0%Mg-0.6%Si-0.7%Fe-0.3%Cu-0.15%Mn-0.25%Zn-0.2%Cr-0.15%Ti Al-1.2%Ni-0.9%Si-0.7%Mg-2.5%Cu-1%Fe-0.1%Ce	470MPa 450MPa 495MPa 378MPa	8% 6% 13% 9%
	溶質元素同士の相互作用 (Zn+Mg), (Mg+Si)		573MPa 570MPa 300MPa 309MPa	11% 8% 10% 12%
加 工 硬 化 型	構造がAlと異なる共有結合性 の元素	Al-0.25%Si-0.35%Fe-0.05%Cu-0.03%Mn-0.03%Mg-0.05%Zn-0.03%Ti Al-4%Mg-0.3%Mn-0.5%Fe-0.4%Si-0.1%Cu-0.1%Cr-0.1%Ti Al-5.0%Mg-0.3%Si-0.4%Fe-0.1%Cu-0.1%Mn-0.10%Zn-0.1%Cr Al-1.3%Mn-0.2%Cu-0.7%Fe-0.6%Si-0.1%Zn Al-1.3%Mn-0.25%Cu-0.7%Fe-0.30%Si-1.0%Mg-0.25%Zn Al-8%Mg, Al-1.2%Mn, Al-Mn-Mg, Al-4%Cu-2%Ni-0.5%Mg, Al-1%Mg-0.6%Si, Al-4.5%Cu-1.5%Mg-0.6%Mn, Al-Si, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Zn	132MPa 290MPa 436MPa 201MPa 284MPa	6% 12% 10% 4% 5%
	Mg, Mn, Si, Zn			
耐 食 型	共有結合性の保護皮膜を 作る元素 純Al, Mg, Si, Mn	Al-1%Mg-0.6%Si-0.2%Cu-0.15%Mn-0.1%Cr-0.25%Zn-0.15%Ti Al-1.2%Mn, Al-Mg, Al-Mg-Si	295MPa	10%
耐 熱 型	高温でエネルギーのゆらぎの 小さな元素 Ni, Cu, Si, 希土類元素	Al-4%Cu-2%Ni-1.5%Mg-0.7%Si-0.7%Fe-0.1%Zn-0.2%Ti-0.2%Cr Al-1.2%Ni-0.9%Si-0.7%Mg-2.5%Cu-1%Fe-0.1%Ce Al-Cu-Ni, Al-Cu-Ni-Si	260MPa	-
鑄 造 型	非常に共有結合性の強い元素 Si, Mg	Al-7%Si-0.2%Cu-0.3%Mg-0.3%Zn-0.5%Fe-0.6%Mn-0.2%Ti Al-5%Mg-0.2%Si-0.3%Cu-0.15%Zn-0.3%Fe-0.6%Mn-0.15%Cr Al-12%Si, Al-5%Si-4%Cu, Al-4%Cu-3%Si, Al-5%Si-1.3%Cu-0.5%Mg, Al-Mg-Si, Al-Cu-Si-Mn, Al-Si-Ni-Mg-Cu	170MPa 210MPa	3% 12%

ている。第8列(電子構造)には、溶媒原子と溶質原子との間の電気陰性度の差により電子のやり取りが起これ、その結果、溶質原子が取る安定な電子配置が記されている。例えば、Hoのd10f14は、HoはAlから電子をもらい、Hoのd軌道に10個、f軌道に14個の電子が詰まった「一般化された不活性ガスの電子構造」となることを示す。最後の第9列(commercial)は実用合金として使われている元素には○印が記入されている。

このような表2からかなり豊富な情報が得られる。そのような情報からAl合金の特徴を検討しよう(表3参照)。

(1) 固溶体硬化型

まず、固溶体硬化型合金の可能性についてであるが、固溶体硬化型合金は固溶しただけで、熱処理も加工もしないで硬化する合金である。そのような合金は溶媒のABPより大きなABPを持つような溶質元素の添加が必要である。表2を見ると、溶媒であるAlのABPよりも大きなABPを持つような溶質元素はPb, Bi, Sn, Hf, In, Po, Tl, Sb, Zr, Ga, Ge, Be, Yb, Tmの14元素である。他の元素はABPが溶媒Alのそれより小

い。溶媒AlのABPより大きなABPを持つ14元素の中でAl中に1at%以上固溶するものは存在しない。したがって、これらの元素は実用上の合金元素としては使われていない。例外は、Pb, Bi, Snである。これらの元素がときに実用材料に加えられるのは、強化のためではなく、切削性の改善のためである。Alに不溶のこれらの元素が球状の微粒となって分散していると、切りくずが微細になって切削が容易となるのである。実用合金で添加される元素(表2の最後の列(commercial)参照)は、Si, Zn, Mg, Ni, Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Ca, Liなどであるがこれらの元素は皆ABPが純Alのそれより小さい。結局、Al合金では本格的な固溶体硬化型合金は期待できないことになる。というのは、2章での考察からもわかるように、固溶体硬化のためには、ABPが溶媒より大きく、1at%以上固溶することが必要であるからであり、表2の計算結果を見るとこのような条件を満足する溶質元素は存在しないからである。Fe合金では溶媒に比較的よく固溶する合金元素のなかに溶媒のABPよりも大きなABPを持つような溶質元素が存在する²⁾。したがってFe合金では固溶体硬化は有効な強化法となるが、Al合金ではこの方法は有効ではない。Al合金

の強化法としては、以下に述べる、時効硬化や加工硬化が有効な強化法となる。

(2) 時効硬化型

このような計算結果から期待できるのは時効硬化型の合金である。というのは、時効硬化型合金は、固溶のままでは ABP は溶媒より小さくても、Al と溶質原子との間で電気陰性度の差が大きく、時効処理を施すことにより、静電結合性を通じて硬化するからである。溶媒と溶質との間で電気陰性度に差がある場合には、溶媒と溶質との間で電子の流れが生じ、電荷を帯びた原子は拡散を通じて互いに異符号の原子が隣り合わせになって安定化するからである。表 2 には、溶媒の Al と溶質の合金元素との間での電子のやり取りが生じ、その結果起こった、Atomic Population の変化量が示されている（例えば、Al クラスタ中の Ce は 13.223 個電子を受取り、Ce クラスタ中の Al は 1.505 個電子を失うことを表している）。Al-Cu 合金（2000 系）は典型的な時効硬化型の合金である。この場合、電子は Al から Cu に流れている。このように、狭義の意味では合金の時効硬化性は、溶媒原子と溶質原子との間の電気陰性度の差による静電結合性に起因するのであるが、実際には合金の時効硬化性はそれほど単純ではない。それは第一に、溶質原子が高濃度になると、溶媒と溶質との間の相互作用だけではなく、溶質元素同士の相互作用をも考慮する必要があるからである。実際、Al-Mg-Si 合金（ Mg_2Si が析出）（6000 系）、Al-Zn-Mg 合金（ MgZn_2 が析出）（7000 系）はそれぞれ、Mg-Si、Zn-Mg 間の相互作用に起因する時効性である。合金における時効性の原因の複雑性の第二は、溶質原子が溶媒とは異なった構造を持つ場合である。溶質原子が溶媒とは異なった構造を持つ場合には、原子配置の変化により、溶媒との間で安定化を起こす可能性があるからである。このように、その時効性は、溶媒と溶質の間あるいは溶質同士の間の電気陰性度の差のみに起因するわけではない。それ以外の、結合軌道の差、エネルギー構造の差などの結合性の差に起因する時効性をも含んでいる。したがって、広義には時効硬化性の起源として、溶媒と異なった構造を持つ溶質元素をも加える必要がある。例えば、Al-Si 合金（4000 系）がそうである。この合金系では Al と Si との間の電気陰性度の差だけでなく、構造が異なることも時効性に寄与している。したがって時効硬化型合金には溶質が溶媒と同じ構造を持ち、電気陰性度の差に起因するものと、構造の異なることに起因するものとの 2 種類が存在することになる。前述の Al-Mg-Si 合金（ Mg_2Si が析出）（6000 系）、Al-Zn-Mg 合金（ MgZn_2 が析出）（7000 系）は構造が異なることに起因する時効性を示す合金系でもあるわけである。さらに、構造が異なる場合、時効性だけでなく、次に述べる加工硬化性をも含んでいる。

時効性の実用材料、例えば、Al-4%Cu-0.5%Si-0.5%Mn-0.5%Mg-0.1%Cr-0.25%Zn-0.2%Zr をみると、沢山の元素が同時に添加されている。理論的考察からは、Al 溶媒のなかで時効性が期待できる元素は、Cu, Si, Zn, Ge, Ag, Mg, Li などであるからこれらの元素が主として含まれているのは当然である。しかし、それ以外の元素も含まれている。その理由は材料の強化には何も 1 種類の強化法のみを用いる必要はなく、有効な強化法はすべて用いればよいからである。さらに材料に必要な性質は強度に限ったわけではない。耐食性、耐熱性など

も必要となる。したがってそれらの性質をも同時に実現するように沢山の元素が加えられることになる。Si, Mn, Cr, Zn, Zr などは溶媒の Al とは構造が異なっており、したがって時効硬化能だけでなく、次に述べるように、加工硬化能を示すし、さらに耐食性、耐熱性の改善にも有効である。

(3) 加工硬化型

Atomic Bond Population は溶媒より小さくても溶媒とは異なる結晶構造を持つ溶質原子は、加工されるとはじめて結合軌道が重なり合うことができ、共有結合を完成して硬化する。Al 中で加工硬化が期待できる元素は Mg, Mn, Si, Zn など Al と構造が異なり、共有結合性の強い元素である。したがって、Al-Mn 合金、Al-Mn-Mg 合金（3000 系）、Al-Si（4000 系）、Al-Mg 合金（5000 系）が典型的な加工硬化型合金系となる。この型に属する実用合金、例えば、Al-0.25%Si-0.35%Fe-0.05%Cu-0.03%Mn-0.03%Mg-0.05%Zn-0.03%Ti をみると、確かに予想された元素が含まれている。しかし、それ以外の元素も含まれている。その理由はすでに述べたように、強化のためには、加工硬化だけでなく他の強化法も同時に利用されるほか、耐食性、耐熱性などの他の性質の改善も同時になされるからである。

(4) 耐食型

耐食型合金は、ABP：大（共有結合性）、エネルギーの揺らぎ小の条件を満足する合金系である。Al 合金の場合、純 Al 自体が不動態皮膜を形成することによりエネルギーの揺らぎが小さくなり耐食性を示す。したがって Al 合金の耐食性はこの不動態皮膜の耐食性を損なわないようにするだけでよい。例えば、金属便覧において、Al 合金の中で、耐食性合金として扱われている Al-Mg、Al-Mn 合金は Mg, Mn を加えることによって、耐食性がさらに改善されるという意味ではなく、純 Al の持つ優れた耐食性を余り損なわない合金系という意味である。Mg, Mn は前述のように、耐食性の改善ではなく、加工硬化性（時効硬化性）を持つ元素である。さらに耐食性について注意すべきは同じ合金系でも熱処理によって、耐食性が変化するということである。例えば、Al-Cu 合金では Cu がマトリックスに固溶している場合には、Cu は純 Al の持つ耐食性を損なわないが、析出して Cu が第 2 相を形成すると、マトリックスの Al と第 2 相の Cu とが電池を構成して腐食を促進するようになるからである。

(5) 耐熱型

耐熱型合金は、凝集エネルギーが大きく、エネルギーの揺らぎは小さく、結合性は共有結合や静電結合が強い、という条件を満足する必要がある。そのような条件を満足する元素には、Ni, Cu, Si, 希土類元素がある。例えば、耐熱材料とみなされている Al-4%Cu-2%Ni-1.5%Mg-0.75%Si-0.7%Fe-0.1%Zn-0.2%Ti-0.2%Cr を見ると予想された元素が含まれている。Al に Y その他の希土類元素の添加、遷移元素（例えば、Ti, Zr, Fe, Ni など）の添加はエネルギーの揺らぎを小さくする効果が大きい。そのような元素の Al 合金への添加は高温での電子の安定性を増して再結晶温度を上昇させたり、時効速度を低下させたりして、材料の耐熱性を増す。

(6) 鋳造型

鋳造型合金は、その良好な鋳造性のためには、低融点、良好な流動性、ガスを吸蔵しないことなどが必要で、そのためには共有結合性の元素 (IVb 族元素) が不可欠である。Al 合金の場合、Al-Si 合金 (4000 系) がそれに相当する。

4. おわりに

金属材料の分野の現状について、著者は、「材料技術 (材料の製造技術) にはすばらしいものがあるが、理論的認識としての材料科学はまだ存在していない」と考えている。著者の描く材料科学は「材料の中で起こる階層的歴史的運動を物理的概念と数学的論理を用いて再構築したもの」と定義できるものである。このように定義した材料科学の構築の試みと

して、電子の挙動から見た合金論の展開を試みている²⁾。著者としてはこの試みで、マリオ・ブンゲの進歩の尺度、「記述—説明—予言—検証—設計」に沿って、材料技術から材料科学へ、一歩前進したつもりである。本稿では紙数の制限上、アルミニウム合金の部分のみを紹介した。読者の批判を仰ぎたい。

参 考 文 献

- 1) 山本 悟：拡張ヒュッケル法のアルミニウム合金への適用, 軽金属, **43** (1993), 733.
- 2) 山本 悟：デモクリトスの原子論と材料学, 昭和堂, (2005).
- 3) 山本 悟：新しい材料科学, 昭和堂, (2000).
- 4) Max Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958).