軽合金の加工と熱処理による比抵抗変化

小松 伸也*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 10 (2010), pp. 511-529

Resistivity of light alloys changed with deformation and heat treatment

Shin-ya KOMATSU*

Keywords: resistivity, light metals, solid solution, solubility curves, aging, work hardening, lattice defects, methodology

1. 最初に謝辞

まず、今回受賞のもとになった基礎的な研究を、続けさせてくれた関西大学工学部と、36年間にわたる在職中に、私の材料強度学研究室を卒業していった350人の学部生、63人の修士（工学）、6人の博士（工学）学位取得者に感謝する。これらの人たち以外に、私に関西大学に来るようにして下さった（故）亀井 清 名誉教授の非鉄金属材料学研究室出身者も多数、面倒な比抵抗測定に手を貸してくれた。

金属の比抵抗測定は電気技術が発展した19世紀中葉から盛んになり、後にやや詳しく述べる固溶体の比抵抗の濃度依存性を提案したマティーセン、ノルトハイムやリンデなどの諸先達のお蔭で、測定結果のまとめは随分楽であった。さらに筆者が京都大学大学院に在学中、試料準備やその保持の基礎をご教示頂いた（故）古川弘三先生や、広島大学理学部極低温センターの紀 隆雄先生、何より、恩師、村上陽太郎先生と（故）高村仁一先生のお蔭である。

測定用試料を作成して下さった住友軽金属、日本軽金属、昭和アルミニウム、神戸製鋼所、スカイアルミニウム、古河アルミニウム、三協アルミニウム、田中電子工業（社名は当時のもの）などの諸企業、軽金属学会の溶接構造用材料研究グループ、摩擦接合研究グループにも感謝する。関西大学では、アルミニウム、チタン、マグネシウム、銅を主成分とする合金を測定してきたが、本稿では、アルミニウム基、マグネシウム基合金のデータを主に述べ、チタン基合金と、銅基合金については、別稿にゆずる。

2. 比抵抗を測定した理由

なぜ36年間も比抵抗を測定してきたかというと、まず第一に装置が安価で、関西大学着任当時で200万円、現在でも300~400万円程度でワンセットを揃えられることが挙げられる。

次に述べるマティーセン則が、組織の定量化に役立つだろうと考えたことが第二の理由である。さらに Kelly と Nicholson¹⁾ が析出硬化のレビューで書いた、『合金組織が定

量化できれば、強度などの物性値が予測できる』ことも、比抵抗測定の大きな魅力であった。

これは後からの智慧であるが、測定した比抵抗値は、大体数 mm³ 以上の体積を持つ試料の平均値で、TEM 写真の観察体積が数十 μm³ であることを考えると、10⁸ 枚分の情報の平均値と言うことになる。

3. 固溶体の比抵抗値についての三経験則

固溶体の比抵抗値の濃度依存性については、マティーセン、ノルトハイム、リンデが提案した3つの経験則がある。

3.1 マティーセン則とそれからのずれ、DMR

マティーセンら²⁾ は、1864年に純金属と合金の比抵抗の温度依存性がほぼ等しいと報告した。これを数式にすると、

$$d\rho^{SS}(T)/dT = d\rho^{PURE}(T)/dT \quad (1)$$

$\rho^{SS}(T)$: 温度 T での固溶体合金の比抵抗

$\rho^{PURE}(T)$: 温度 T での純金属の比抵抗

となる。

我々が現実に出る工業用純金属は、複数の種類の不純物や格子欠陥を含む多元希薄固溶体なので、妥当な積分定数を設定して (1) 式を積分すると、

$$\rho^{SS}(T) = \rho^{PURE}(T) + \sum C^i \Delta\rho^i \quad (2)$$

C^i : i 番目の溶質の濃度

$\Delta\rho^i$: 溶質 i 単位濃度あたりの比抵抗への寄与

と書くことができる³⁾。この式は、固溶体の比抵抗が純金属の比抵抗と、不純物（溶質）や格子欠陥の寄与の和と考えられることを意味している。前者は結晶の格子点にある原子の熱振動による伝導電子または正孔の散乱により、後者は溶媒原子と電荷やサイズの異なる溶質原子や格子欠陥による、いわゆる“不純物散乱”である。

当初は、(1) 式の第二項 $\sum C^i \Delta\rho^i$ が温度にかかわらず一定であるとされていた。溶質や格子欠陥の濃度 C^i が、抵抗測定中に変化しないような温度の範囲内では、 $\Delta\rho^i$ が抵抗を測定する温度に無関係に一定であると仮定されている。マ

* 関西大学名誉教授（〒562-0013 大阪府箕面市坊島3-1-35）。Professor Emeritus, Kansai University (3-1-35 Bojima, Minoh-shi, Osaka 562-0013).

受付日：平成22年7月14日 受理日：平成22年9月1日

図1 マティーセン則とそれからのずれ DMR を示す模式図⁶⁾
(a) T - ρ , (b) C - ρ および (c) C - $d\rho/dT$ プロット

ティーセンの最初の報告から約一世紀たった1960年代から極低温での抵抗測定が普及し、この第二項一定の前提が厳密には成り立たない、いわゆる“マティーセン則からのずれ”(Deviation from Matthiessen's Rule: DMR) が報告されだした⁴⁾。

物理系の研究者による DMR の表現は

$$\rho^{\text{SS}}(T) = \rho^{\text{PURE}}(T) + \rho_0(C) + \Delta(C, T) \quad (3)$$

で、 $\rho_0(C)$ はゼロ K での不純物抵抗、 $\Delta(C, T)$ が DMR で不純物濃度と温度の関数であるとされた⁵⁾。

この表現では不純物濃度 C が $\rho_0(C) + \Delta(C, T)$ に埋もれている。(2) 式を溶媒 A、溶質 B からなる A-B 二元希薄固溶体で書いた、

$$\rho^{\text{A-B}}(T) = \rho^{\text{A}}(T) + C^{\text{B}} \Delta \rho^{\text{B}}(T) \quad (4)$$

の方が溶質濃度 C^{B} が表面にでているだけ、扱いやすい。(3) 式の $\rho_0(C) + \Delta(C, T)$ が (4) 式の $C^{\text{B}} \Delta \rho^{\text{B}}(T)$ に相当する。

(2)、(4) 式では不純物抵抗は濃度の一次関数になるとされている。希薄固溶体なら一次関数で十分によく近似できるが、それ以外の関数形については、次のノルトハイム則で取扱われる。(2) 式と (4) 式の $\Delta \rho^{\text{A}}(T)$ や $\Delta \rho^{\text{B}}(T)$ という表現は、特定の溶質原子や不純物原子単位濃度あたりの比抵抗への寄与が温度によって変わることの意味しており、DMR はこの想定と表現で取扱うことができる。

図1は、このことの模式図で、(a) に溶質濃度ゼロ、 C_1 、 C_2 の3種類の固溶体の比抵抗 ρ の温度依存性を、(b) に温度 T_1 、 T_2 での濃度依存性を示す⁶⁾。破線は濃度増加とともに温度依存性が低下する負の DMR を示す溶質の場合で、一点鎖線は逆に増加する正の DMR を示す溶質である。図1中の η と ε は、後に (7)、(8) 式で定義するように、DMR の指標である。

大部分の金属の比抵抗は、10~20K 以下で温度依存性が小さくなる。しかし、100K 以上ではほぼ直線的な温度依存性を示す。正の DMR を示す合金系では、高温 T_2 では濃度依存

図2 実際の固溶体での例 Mg-Al 系⁸⁾

図3 Mg 基固溶体の $d\rho^{\text{A-B}}/dT$ の溶質濃度依存性⁸⁾

性 $d\rho/dC = \Delta\rho$ が、低温 T_1 より大きくなっている。(c) は濃度 C と ρ の温度依存性 $d\rho/dT$ との関係で、DMR が正であれば、濃度が増加すると $d\rho/dT$ は大きくなる⁶⁾。

図2は Hedgecock ら⁷⁾ の測定値を使った Mg-Al 系固溶体合金の ρ の温度と Al 濃度依存性を示す。(a) の ρ - T プロットでは各組成の合金の $d\rho/dT$ は、ほとんど同じに見えるが、(b) の ρ - C プロットでは 300K での $\Delta\rho$ は明らかに 77K でのそれより小さい。すなわち、Mg に固溶した Al の DMR は負である⁸⁾。

図3は、Mg に固溶した各種溶質原子の C と $d\rho/dT$ の関係を示す⁸⁾。(a) 図の Li を除いてすべての溶質原子種で、

$d\rho/dT$ は溶質濃度とともに低下している。筆者らが実験的な決定を試みた Mg-Zn 系も正の DMR を示した⁹⁾ が、それ以外の溶質の DMR はすべて負になっている。

3.2 ノルトハイム則の修正とリンデ則

(2), (4) 式は希薄固溶体での近似として、不純物抵抗は溶質濃度 C に比例して増加するとしている。ノルトハイム¹⁰⁾ は、高濃度固溶体の $\Delta\rho$ が濃度増加とともに低下する傾向を、

$$\rho^{A-B}(T) = \rho^A(T) + X^B(1 - X^B)\Delta\rho_X^B(T) \quad (5)$$

とした。ここで X^B は溶質 B の原子分率である。この式は、貴金属間の固溶体にも適用できるとされ、Cu-Au 系に適用されて、焼なましによる比抵抗低下から規則化相の出現が予測された。

貴金属以外の元素を含む一般的な金属間の高濃度固溶体では、リンデ¹¹⁾ が最初に提案した

$$\rho^{A-B}(T) = \rho^A(T) + X^B(1 - \nu X^B)\Delta\rho_X^B(T) \quad (6)$$

の形式が必要になる。これを修正ノルトハイム則とする。

リンデ則は、『貴金属基の固溶体中の溶質の $\Delta\rho$ は、溶媒と溶質の周期表上での族番号の差の二乗に比例する』という経験則で、導電材料としての銅の導電率を大きく下げる不純物の特定や溶質原子の有効電荷の議論に繋がった。リンデがノルトハイム則の修正を必要としたのは、比抵抗を測定する温度を室温付近に固定しても、 $\Delta\rho$ が溶質濃度依存性を示せば、リンデ則の議論が混乱する難点を避けるためであったろうと推測される。

図 4 は Mg-Al 系合金で決定した最適の ν の使用例¹²⁾ で、図 4 (a) ではいずれもほとんど直線に見えるが、直線回帰の相関係数 r が最大になる $\nu = 2.86$ を使うと、(5) 式でなお残っていた放物線性がほとんど消滅することが、回帰直線と測定点との差を取った (b) 図から明らかである。有効数字が 4 桁あると 1 万倍に拡大することが可能であり、回帰直線と測定値との差も 1/5 以下になっている。わずかな残差も、後で述べる試片の平均溶質濃度変動が原因と考えられる。

3.3 マティーセン則誘導式

再びマティーセン則に戻って、二元希薄固溶体での (2) 式の T に具体的な温度を入れて、例えば 300 K と 77 K の 2 温度で書き、抵抗比 $R = \rho^{SS}(300)/\rho^{SS}(77)$ を取ると、マティーセン則が成立して $\Delta\rho(300) = \Delta\rho(77)$ の場合、

$$\rho^{SS}(77) = \frac{\rho^{PURE}(300) - \rho^{PURE}(77)}{R - 1} \quad (7)$$

なる関係が誘導できる。 $1/(R - 1)$ と $\rho^{SS}(77)$ のプロットをマティーセン・プロット (以下 M. P. と略記) と呼んでいるが、(7) 式はこのプロットが原点を通る直線になり、その勾配は、純金属の 300 K と 77 K での ρ の差になることを示している。一方、 $\Delta\rho(300) \neq \Delta\rho(77)$ で DMR が無視できない場合は、普通の誘導では、

$$\rho^{SS}(77) = \frac{\rho^{PURE}(300) - \rho^{PURE}(77) + C\varepsilon}{R - 1} \quad (8)$$

が得られる。ここで ε は、2 温度 300 K と 77 K での $\Delta\rho$ の差、 $\Delta\rho(300) - \Delta\rho(77)$ である。(8) 式の右辺の分子には (7) 式にはなかった濃度項 C が現れている。すなわち、M. P. の回帰

図 4 Mg-Al 系固溶体合金でのノルトハイム則と、 ν を使った修正による直線性の改善¹²⁾

直線の勾配は溶質濃度と DMR の正負に依存して増減する。

古茂田 聖君 (当時学部学生, 現(株)コベルコ科研) が誘導した式¹³⁾ は、 $\Delta\rho$ の差 ε の代わりに、それらの比 $\eta = \Delta\rho(300)/\Delta\rho(77)$ を使った (9) 式

$$\rho^{SS}(77) = \frac{\rho^{PURE}(300) - \eta \rho^{PURE}(77)}{R - \eta} \quad (9)$$

である。この式では右辺の分子に濃度項がなく、M. P. は溶質濃度に関係なく直線になる。(9) 式は η が判明している二元系には使えるが、多元系では再び、第 3 元素 (第 2 溶質原子) の濃度項が現れる。(8) 式は、右辺の分子第 3 項を $\sum C^i \varepsilon^i$ とすれば、多元希薄固溶体にも適用できる。

高純度金属の純度の指標として、しばしば残留抵抗比 $RRR = \rho^{SS}(293)/\rho^{SS}(4.2)$ が使われてきた。純度が向上すると RRR は増加し、理想的には $\rho^{PURE}(293)/\rho^{PURE}(4.2)$ で極大になる。液体ヘリウムは高価で、4.2 K での測定には多大の労力が必要なので、関西大学では安価な液体窒素を使い、また 293 K での測定にはクーラーとヒーターを兼備した恒温槽が必要となるので、高温側の抵抗測定温度は、わずかな加熱と冷却で済む 300 K とした。

3.4 マティーセン経験式とその応用

完全に純度 100% の金属は現実には存在しない。超高純金属でも質量比 1 ppm の不純物を含む。この観点からすると、すべての工業材料は、微量の第 2 相を含む多元固溶体である。二元固溶体と近似できるように高純地金を使って特製した合金試料の場合以外は、(8) 式の方が (9) 式より一般的なので、 $1/(R - 1)$ と $\rho^{SS}(77)$ のプロットを標準とした。

横軸を $1/(R - 1)$ とした理由は、電子熱容量係数 γ を推定するときの両軸の設定¹⁴⁾ にならった。この場合は、定容モル熱容量 $C_{m,v}$ と温度 T との $C_{m,v} = \alpha T^3 + \gamma T$ なる関係を、 $C_{m,v}/T = \alpha T^2 + \gamma$ と変形し、 T^2 を横軸に $C_{m,v}/T$ を縦軸としたプロットの切片から γ を求める。

測定点が直線からずれているかどうかは判定しやすいが、曲線上に乗るかどうかは判定しにくい。測定点が誘導式に一致しているかどうかは、縦軸、横軸を変形して、直線になる

図5 (8)式によるプロット (a) と, (9) 式によるプロット (b) の模式的な比較⁸⁾

図6 1050 工業用純アルミニウムでのマティーセン・プロットの例, ρ 変化は冷間圧延と焼なましによる³⁾

ようなプロットで論じる方が, 説得力が強いからである。

図5⁸⁾は(8)式と(9)式によるプロットを模式的に比較している。図5(a)の $1/(R-1)$ を横軸とした(8)式による標準プロットでは, 溶質濃度増加とともに, 測定点列は ε の正負に従う曲率をもった曲線上に並ぶ。変域が限定されたプロットを直線回帰すると得られる勾配も(6)式の分子より増減し, それに伴って(8)式には存在しない切片が現れる。 $\rho^{\text{ss}}(77)$ と R の実測値を使ったマティーセン則経験式は,

$$\rho^{\text{ss}}(77) = \frac{\alpha}{R-1} + \beta \quad (10)$$

となり, ここで, α はM.P.の回帰直線の勾配で β はその直線の切片である。

図5(b)の(9)式による $1/(R-\eta)$ に対するプロットでは分子に濃度項を含まないため, 測定点は常に直線上にあり, 部分的に回帰しても, (10)式のような切片 β は現れない。

図6は, 1050 工業用純アルミニウムの測定点を(8)式で整理した最初のM.P.³⁾で, 図中に示したように, 46個の個別試片での測定点は充分よい直線上に集まっている。

α は $2.5187 \mu\Omega\text{cm}$, β は $0.00012 \mu\Omega\text{cm}$ となった。このときは, ノギスとマイクロメータを使った幾何学的サイズ・ファクタG.F.を使っていたので, サイズ・ファクタの測定精度がやや低く, 測定点の分散は $\pm 0.005 \mu\Omega\text{cm}$ ($0.05 \text{ n}\Omega\text{m}$)であるが, その後の測定では密度質量法サイズ・ファクタ(D.F.)の採用で精度はさらに向上した。図中には, $\rho^{\text{PURE}}(300)$ と $\rho^{\text{PURE}}(77)$ としてFickett¹⁵⁾による計算値を使った(7)式

の分子 $2.492 \mu\Omega\text{cm}$ による直線を破線で示してあるが, その後に見つけたDesaiらによる推奨値¹⁶⁾では, $\rho^{\text{PURE}}(300) - \rho^{\text{PURE}}(77) = 2.513 \mu\Omega\text{cm}$ で, 図6の α に近づいた。

同じアルミニウム合金でも合金系によって異なるが, マティーセン則経験式の勾配 α と切片 β を, あらかじめサイズ・ファクタ測定可能な試片で求めて置けば, サイズ・ファクタ測定不可能な試片の $\rho^{\text{ss}}(77)$ を, 抵抗比 R の測定値から逆算できる。また, ρ 測定値の変動が, サイズ・ファクタ測定誤差や抵抗測定誤差によるものか否かを, M.P.上の測定点の分散や変動から推定できる。例えば図6の縦軸は $\rho^{\text{ss}}(77)$ でサイズ・ファクタ誤差に影響されるが, 熱膨張を無視した近似では横軸はサイズ・ファクタを含まない。このため, サイズ・ファクタ誤差は回帰直線から上下への変動として現れる。図6の測定点はほぼ同一直線上で変動しているが, これは, 試片中の転位などの格子欠陥や, 熱処理に伴う溶質濃度の変化によるものであり, 測定誤差によるものではない。逆に, 同一熱処理条件での測定点の回帰直線に沿った変動は, 測定誤差ではなく, 格子欠陥濃度の変動と考えられる。

さらに, Al-Si系のように, 固溶体内に析出する第2相が, 半導体または絶縁体のように高比抵抗である場合は, 実測した抵抗比から図6の工業用純アルミニウムで求めたマティーセン則経験式を使って逆算した比抵抗 ρ_{M77} は, 析出第2相の影響を受けないマトリックスの固溶体だけの比抵抗を現していると考えられる¹⁷⁾。金属アルミニウムの電気伝導には電子と正孔の2種類のキャリアが関与しているので, 析出した単体シリコン粒子をはさんで正負両側に電流遮蔽領域が現れる。このため, 単体シリコンの体積率だけでなく, 粒子寸法や分布状態の影響も検出された。

このような応用は, 室温圧延直後のような前人未到の ρ 変化の測定や, なにより測定してくれる学生諸君の労力の無駄を省くのに役立った。

M.P.上の各プロットと原点を結ぶ直線の勾配 α^* が, (8)式の分子に相当する。時効析出が起こると, 溶質濃度 C が減少し, ε の正負に従って α^* が増減する。実用時効性合金は三元系以上の合金であり, それら複数の溶質の ε は異なることがある。(8)式に従うと, $\alpha^* = \rho^{\text{ss}}(77)[R-1]$ だから, 時効による変化はある程度説明できる。Al-1%Mg₂Si合金では, G.P.ゾーンのDMRは負であった¹⁸⁾。

図7はMg-Zn系合金鋳塊から採取した試片のM.P.¹⁹⁾である。同一鋳塊から採取した試片の同一溶体化処理後の $\rho(77)$ が変動している。サイズ・ファクタ誤差なら上下に起こるはずの変動が, マティーセン経験式の回帰直線上で起こっている。これは, 個々の試片のZn含有量の変動によると考えるのが最も妥当である。8%Zn, 10%Zn合金では, 組織観察から溶体化処理温度で液相が出現していたことがあきらかになった。ほぼ共晶組成の液相は, 抵抗比をあまり変えず, $\rho(77)$ を上昇させるのかも知れない。

図8は, 図7の個々の試片で実測した密度と $\rho(77)$ の関係である。Zn含有量が多いと密度と比抵抗は上昇する。6%Znまでと, 8%Znの一部で, 密度と比抵抗の間に直線関係があることは, Zn含有量が同一公称組成の鋳塊でも, 個々の試片の採取位置で変動している, という図7での推測を裏付け, 測定値の変動が誤差ではないことを示している¹⁹⁾。Mg-Zn系合金ではわずかな含有量変動でも密度変化は大きい

図7 Mg-Zn 合金鋳塊から採取した試片の組成変動による ρ 変化¹⁹⁾

図8 Mg-Zn 合金鋳塊試片の実測密度と比抵抗との関係¹⁹⁾

が、Mg-Al 系などではそう大きくない。これに対して比抵抗はわずかな組成変動も敏感に検出する。このことは、後に Al-Mg-Si 系実用合金での組成変動の検出に繋がった。Mg-Zn 系に限らず合金鋳塊の分析値は、溶湯からサンプリングするため、どうしても代表的な分析値となる。このような微小偏析が避けられない場合は、 ρ 測定済試片を分析することが理想である。

M. P. の応用は成功例ばかりではない。規則化しやすい銅合金では、しばしば直線回帰不能な M. P. が得られた。図9は、50% 冷間圧延された Cu-Ti 合金を等時焼なまししたときの ρ 変化のマティーセン・プロットである²⁰⁾。測定点は直線上にならぶことなく、 γ の字のように複雑に交差する曲線を描いた。

図9 59% 冷延した Cu-3.50%Ti 合金板の等時焼なましによるマティーセン・プロット²⁰⁾

銅合金では、異種原子間結合が増える order 型固溶体になるためか、冷間圧延後の焼なましで M. P. の測定点が直線上に並ばないことが多い。Cu-Fe 合金でも、冷延状態からの焼なまし過程で大きく上に外れた²⁰⁾。これに対してアルミニウム基合金やマグネシウム基合金では、同種原子の結合が増える傾向が強い cluster 型の固溶体を形成するためか、このような極端な例はほとんどなかった。ただし、Cu-Ti, Cu-Mg など、転位密度が下がった溶体化処理後の比抵抗の溶質濃度依存性では、十分な直線性を示す M. P. が得られた。

4. 熱処理による比抵抗変化

4.1 固溶限の再検討

図10は92% 冷延した Al-0~8%Mg 合金を等時処理したときの、冷延状態からの ρ 変化を示す²¹⁾。5%Mg 以上の合金では、50K/5.16ks (35°C/h) の昇温等時処理で、373K から473K または523K まで転位密度減少と析出による ρ 減少が、473K または523K から高温では析出物の再固溶による ρ 増加が現れている。 ρ 極小は473~523K で現れるが、極小点での ρ の絶対値が平衡固溶度に対応するなら、Mg 含有量にかかわらず一定値になるはずである。しかし、図中に記入した冷延状態での ρ 値から減算して見ると、明らかに ρ の極小値は異なっている。

図10のような等時熱処理は、時効硬化や冷間加工材の焼なましなど、熱処理による物性変化を追跡する必要のある各種研究で、予備実験として多用してきた。時効温度や焼なまし温度のような低温側での平衡固溶度は、しばしば熱処理時間不足のため、真の平衡値より過大評価されているので、その確定が必要になる。

一方、平衡固溶度と温度の関係として、希薄固溶体に適用できる簡単な近似が、高濃度固溶体では成立しない。希薄と高濃度の境界線は、1~2at% または原子分率 0.01~0.02 付近と考えられ、時効硬化性合金で Al-Mg-Si 系は希薄固溶体、Al-Zn-Mg 系が高低境界線直上の組成を持つ。

Freedman ら²²⁾ による高濃度固溶体での平衡固溶度は、最も一般的な熱力学的表現では、

図 10 92% 冷延した Al-Mg 合金の等時処理による比抵抗変化²¹⁾

$$f(X) = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (11)$$

$$f(X) : \ln[X/(1-Y)] / (1-2X)$$

X : 溶質の原子分率,

Y : 平衡第 2 相中の溶媒の原子分率

で与えられる。ここで ΔS と ΔH は固溶によるエントロピーとエンタルピー変化, R は気体定数, T は絶対温度である。

Al-Zn 系のように, Al (Zn) 固溶体と平衡する第 2 相が Zn (Al) 固溶体で, Y が十分に小さいときは, $f(X) \approx \ln[X]/(1-2X)$ と近似できる。また, Al-Si 系のように, Y と X が十分に小さいときは, $f(X) \approx \ln[X]$ と近似でき, アレニウス型としてよく知られている

$$X \approx \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT) \quad (12)$$

または

$$C/at\% \approx C_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (13)$$

の形式になる。熱力学での原子分率 X とは違って, 実用合金組成には通常質量 % が使われているから, 製造現場での平衡固溶度の応用には, 質量 % を使った (14) 式

$$C/mass\% \approx A' \exp(-B/T) \quad (14)$$

が便利で, 先の解説に, 種々の二元系および擬二元系の A' と B を集めた⁶⁾。ハンセンらの状態図集は非常に親切で, 各温度の平衡固溶度の推奨値を集めてくれているが, 523K 以下の値は, 熱処理時間不足で過大評価になっているものが多い。実験には誤差がつきもので, 読者は, 私の研究室のモットーの一つ, 『人間は間違ふ動物である』を念頭においてこれらの数値を利用されたい。ただし, 『無いよりまし, Better than nothing : 略称 BTN』も, もう一つのモットーであった。

別の解説²³⁾ で Al-Zn 系では

$$\ln[X/(1-2X)] = 1.174 - 2109/T \quad (15)$$

となることを示した。同様に Al-Mg 系の Siebel ら²⁴⁾ の 523K 以上のデータから,

図 11 92% 冷延された Al-2.87 mass%Mg 合金の 423K 長時間処理による比抵抗変化²⁸⁾

図 12 423K で 16Ms 焼なましされた Al-2.87 mass%Mg 合金冷延材の TEM 組織²⁵⁾, 矢印は β (Al_3Mg_2) 粒子

$$\ln[X/(1-Y)] / (1-2X) = 1.876 - 2178/T \quad (16)$$

が得られたが, 473K 以下の数値は過大評価と考えられた。Siebel らは, 格子定数から溶質 Mg 濃度を非常に正確に決定したが, 残念なことに, 473K (200°C) での熱処理時間が 1.1Ms (13 日) と短すぎた²⁴⁾。

図 11 は 92% 冷延された Al-Mg 合金板材を, 423K で最長 52Ms (1.6 年) 焼なまししたときの ρ 変化を示す²⁵⁾。423K-10Ms までの長時間処理で比抵抗は Hansen らの状態図集²⁶⁾の平衡固溶度からの計算 ρ 値, ρ_{D77}^{CAL} (1) 以下まで下がっている。図中に TEM と記した時間 (16Ms) で採取し, 薄膜化した試片の組織を図 12 に示すが, なおかなり高密度の転位線や副粒界が残っている。

この試片の 16Ms 以降の ρ 変化は, ここまでのデータを使ったマティーセン則経験式と R から求めた ρ_{M77} によった。TEM 試片を採取せずに熱処理を続けた別の試片の ρ_{D77} とよく一致している。

図 13 Al-Mg 系合金冷延材の 423 K 焼なましによる比抵抗減少，対数時間軸²⁵⁾

(16) 式を低温の 423 K まで外挿すると，平衡固溶度は 1.53 at% となる。この値を Al-Mg 系での修正ノルトハイム則²⁷⁾，

$$\rho_{D77}/n\Omega m = 2.319 + 527.5X(1 - 1.72X) \quad (17)$$

に適用した計算値 ρ_{77}^{CAL} (2) と，後に示す熱処理時間 t の $-1/3$ 乗プロットによる無限大時間への外挿値 ρ_{D77}^{∞} も図 11 中に記入した。 ρ_{D77}^{∞} が ρ_{77}^{CAL} (2) より大きいことの一つの原因に，大量に析出する第 2 相粒子 Al_3Mg_2 の影響が考えられるので，Al-Mg 系完全固溶体でのマティーセン経験式²⁷⁾

$$\rho_{D77}/n\Omega m = 25.26/(R - 1.043) + 0.0019 \quad (18)$$

から求める ρ_{M77} を使って，第 2 相の影響の低減を試みた。

図 13 は 2 at% Mg 以上を含む Al-Mg 系合金の 423 K 焼なましによる比抵抗減少を示す²⁵⁾。図 12 とは異なり，対数時間を横軸とすると，Al-3 at% Mg 合金の ρ は 15 Ms 以上処理しても，なお減少を続けているように見える。Al-2 at% Mg 合金の ρ はほとんど変化を示さないが，この合金は冷延後に室温で 60 Ms 保持すると， ρ が約 0.2 nΩm 減少することを観察しており，その報告より 8 年後の焼なまし開始時には，さらに減少していたことは間違いない。

図 13²⁵⁾ では無限大時間焼なまし後の ρ 値は推定不可能なので，図 14 に示す $t^{-1/3}$ プロットで $t^{-1/3}=0$ へ外挿した。7.88 および 8.91 at% Mg 合金では，遷移析出相（いわゆる中間相）がまず出現し平衡相への転移が遅れるらしく，無限大時間への外挿が不可能だったが，473 K 以上の焼なまし温度では可能であった。

図 15²⁵⁾ では ρ_{D77} と ρ_{M77} の無限大時間への外挿値を各組成，焼なまし温度ごとに Mg 含有量に対してプロットした。 ρ_{D77} と ρ_{M77} の無限大時間への外挿値は，図中に記入した (17) 式の曲線上ではほぼ等しくなり，互いに交差している。各温度，各組成とも ρ_{D77} の方が ρ_{M77} より大きい。これは，析出第 2 相 Al_3Mg_2 の影響が ρ_{M77} への方が少ないことを示唆している。いずれも各焼なまし温度で完全固溶する濃度ではほぼ一致している。無限大時間に外挿した ρ_{M77} もわずかに Mg 含有量依存性を示している。この理由は，二相合金の比抵抗

図 14 図 13 のデータの $t^{-1/3}$ プロット²⁵⁾

図 15 無限大時間に外挿した ρ_{D77} と ρ_{M77} の Mg 含有量による変化²⁵⁾ 熱処理温度別

が， ρ の複合則だけでは表現できず，電気伝導度 σ の複合則との中間の値を取ることから， ρ_{M77} でも Al_3Mg_2 を流れる電流の影響がわずかにあることによると考えられる。

Y に 0.615 を使った (11) 式は，

$$\ln[X/0.385]/(1 - 2X) = 1.948 - 2230/T \quad (19)$$

となり (16) 式とほぼ一致した²⁵⁾。

一つの結論として，状態図集²⁶⁾に記載された Al への Mg の平衡固溶度は 523 K までは信頼できるが，473 K では 2.83 at% Mg，423 K では 1.53 at% Mg が得られ，さらにこれらを 373 K まで外挿すると 0.72 at% Mg となって記載値よりはるかに小さい。

図 16 は，(19) 式を図中に記入した $X = 6.679 \exp(-2572/T)$ で近似し，熱処理温度 T での平衡固溶度 X から $\rho^{Al-Mg}(77)$ を (17) 式で求めた T - ρ 曲線と，各温度での X を現場で使

図 16 固溶限曲線とノルトハイム則による T - C - ρ diagram²⁷⁾

いやすい mass% に換算した C - ρ 曲線を ρ 軸を共通の縦軸として一つの図表にまとめたものである²⁷⁾。このような図表は各種の二元合金で作成でき、ある温度 T で平衡状態まで熱処理したときの ρ と、その温度での平衡固溶度 C を簡単に読み取ることができる。 T - ρ 曲線は、等時熱処理の ρ 極小出現温度以上の曲線と比較して、平衡状態が追従されているかどうかの判定にも使える²⁸⁾。

実用上重要な Al-Mg-Si 系でも Mg と Si の比率が一定の Mg_2Si 組成 (質量比 = 1.73) なら多くの報告があり、それらをまとめた推奨値を使うと、平衡固溶度の温度依存性は簡単に表親できる。例えば、Altenpohl の推奨値²⁹⁾ を使うと、

$$C/\text{at}\% \text{Mg}_2\text{Si} = 109 \exp(-3.6 \times 10^3/T) \quad (20)$$

が得られる。周期表で Mg と Si は Al の両どなりにあり、原子量はかなり近い。このため、原子 % と質量 % の数値は、わずか 5.5% しか違わず、粗い近似でよいなら、原子 % $\approx$ 質量 % とすることもできる。

図 17 は、Wiley³⁰⁾ による Al-Mg-Si 三元系の等温固溶限曲線である。三元系では等温曲線の式化が必要であるが、図 17 の領域 A でだけ成功した³¹⁾。熱力学の溶解度積の考え方を適用すると、領域 A では完全固溶温度 $T_{\text{CD}}^{(\text{A})}$ と mass% で現した Mg と Si の含有量との関係は、

$$\begin{aligned} \ln(K') &= 1.73 \ln\{\text{Mg}\} + \ln\{\text{Si}\} \\ &= (12.1 \pm 0.2) - (1.06 \pm 0.10) \times 10^4/T_{\text{CD}}^{(\text{A})} \end{aligned} \quad (21)$$

となる³¹⁾。(21) 式を 473K に外挿すると、 $\{\text{Mg}\}$ と $\{\text{Si}\}$ は図 17 の曲線よりはるかに低くなった。実用合金では Si 過剰組成が多いが、多くの実用合金の組成が含まれる領域 B では、残念なことに一定温度での Mg, Si 組成の数式化はうまくいかなかった³¹⁾。

図 18 は領域 B にある組成をもつ実用 6022 合金で、 $T_{\text{CD}}^{(\text{B})}$ を推定するために測定した熱処理温度と ρ の関係を示す³¹⁾。不純物 Fe の固溶量や、Mg, Si などの含有量が試片に

図 17 Wiley による Al-Mg-Si 合金の平衡固溶度の等温曲線³¹⁾

図 18 比抵抗法による 6022 合金の完全固溶温度の推定³¹⁾

よって異なるためか、測定した ρ 値と推定される $T_{\text{CD}}^{(\text{B})}$ がわずかに変動している。

4.2 時効・析出による比抵抗変化

4.2.1 ゾーン形成による ρ 増加

Al-10mass%Zn 合金で報告された、最大 ρ 増加量と時効温度の関係³²⁾ は、X 線小角散乱 (XSAS) を使ったゾーン出現限界の濃度と時効温度との関係とよく一致している。この一致は偶然であるとする説³³⁾ もあるが、Al-Mg-Si 合金では、構成原子種の原子番号が接近しているため XSAS の適用が困難で、中性子散乱等によらねばならない。近年発展が著しい原子プローブ電界イオン顕微鏡法 (APFIM) の適用が期待されるが、この問題の解決には、時効温度と最大 ρ 増加量の関係を検討する方法が、安価で簡単に思える。

図 19 は Mg_2Si 含有量の異なる 3 種類の合金で求めた、時効温度と最大比抵抗増加量 $\delta\rho_{\text{MAX}}$ との関係を示す³⁴⁾。Al-Zn 合金とは違って、低時効温度側から低下してきた $\delta\rho_{\text{MAX}}$ は、高温側で飽和するように見え、この合金系で古くから言われてきたように、高温でも比較的安定な規則化ゾーンの存在を示唆している。

Mg-Zn 系でも図 20 (a) に示すように低温時効で比抵抗は増加する。 $\delta\rho_{\text{MAX}}$ と時効温度および Zn 含有量の関係から、

図 19 Mg_2Si 合金の時効温度と最大比抵抗増加量 $\delta\rho_{\text{MAX}}$ との関係

図 20 Mg-Zn 系合金の低温時効による比抵抗 (a) と硬さ (b) の変化³⁵⁾

比抵抗増加の限界温度、すなわち比抵抗を増加させるようなゾーンまたはクラスタの生成限界温度と Zn 含有量の関係を推定しようとした³⁵⁾が、先に紹介した鋳塊試片の組成変動の影響が大きかった。

4.2.2 時効硬化と比抵抗変化

Kelly と Nicholson は、時効析出の進行に伴い、転位線が剪断可能な析出物（または時効生成物）粒子から、剪断不可能であるが、体積あたりの個数が著しく減少した析出物粒子への遷移が始まったあたりで、最大の時効硬化が出現すると考

図 21 6061 合金の $\delta\rho$ - δHV 曲線³⁶⁾

えている¹⁾。

図 21 は、6061 合金を 848K で 3.6ks 溶体化処理後、水焼入れた状態 (STQ) からの ρ と HV の変化量の関係を Sc 添加の有無で比較している³⁶⁾。Mg と Si の含有量が高いこの合金では、時効初期の ρ 増加は 473K まで観察された。時効温度が低いほど最大硬化時の析出物体積率が高く、図中の曲線上に○で示した δHV_{MAX} も高くなる。373K 以下では 10Ms まで時効を続けても、なお硬化が続き、硬さピークは確認できなかった。

ここで注意しておきたいのは、通常推奨されている時効温度の 448K 付近では、 δHV_{MAX} 出現時の ρ は STQ 状態から高々 1~2nΩm しか下がっていないことである。析出により比抵抗は確かに低下するが、析出硬化と合せて、高強度高伝導率の材料を得ようとする合金設計や新素材開発の発想があまりうまくいかないことを、図 21 の結果は示唆している。後に示す、加工硬化と比抵抗増加の関係から考えると、むしろ加工硬化を利用の方が高強度と高電導率を兼ね備えた材料の開発には有望かもしれない。ただし、加工で増大した強度は比較的低温から回復してしまうので、実用上には焼なまし軟化の抑制研究が必要であろう。

4.3 時効性合金への添加元素の挙動と組成変動

4.3.1 6061 合金に添加された Cu の挙動

図 22 は、6061 合金に添加した Cu 量と、溶体化処理焼入れ直後 (STQ) に測定した比抵抗 ρ_{D77} との関係を示す³⁷⁾。

ρ_{D77} は、密度質量法によるサイズ・ファクタ、D.F. を使用した 77K での比抵抗値であることを意味する。試片個々の組成変動のため、(a) の ρ_{D77} の変動幅は大きいですが、平均値を結ぶ直線は、高純度の Al-Cu 二元系合金で $\Delta\rho$ を求めたときの直線³⁸⁾と、ほぼ同一の勾配を持っており、添加された Cu は 848K-3.6ks の溶体化処理中に、ほぼ完全に固溶していたと考えられる。(b) 図の耐力では Al-Cu 二元系より 1.5 倍大きな勾配が得られたが、引張試験終了までの室温時効や粒径微細化が影響していると思われる。

図 23 は、Cu 添加 6061 合金を STQ 後に 473K で時効したときの (a) 比抵抗と (b) 耐力の変化³⁷⁾である。各時効時間に対して 2 本の 180×3mm の試片で ρ を測定後、中央部 20mm を組織観察用に採取し、両端の長さ 80mm を引張試験した。

Cu 添加量が多い合金ほど、473K 時効による耐力増加は大きいのに、極大耐力出現時（ピーク時効状態）の ρ 減少は少

図22 Cu添加6061合金の溶体化処理焼入れ(STQ)直後の比抵抗³⁷⁾

図23 Cu添加6061合金のSTQ後の473K時効による比抵抗と耐力変化³⁷⁾

ない。このことは、ピーク時効状態でMg-Si系析出物の体積率が少なく、マトリックスの固溶体中の溶質濃度が高いことを意味している。等温時効での極大硬化出現に関するKellyらの考え方¹⁾を採用すると、個々の析出粒子の転位線による剪断に対する抵抗は、粒子サイズの増加と内部構造の安定化とともに増大する。しかし、同時に単位体積中の粒子個数が減少するオストワルド成長類似の過程が始まっているため、

図24 0.43%Cu添加6061合金個別試片の ρ 変動³⁹⁾
(a) 溶体化処理焼入れ, STQ状態, (b) 室温1日時効後, (c) 448K時効後

極大強度を出現したのち、過時効軟化が始まる。

Cu添加の影響の一つとして、極大耐力出現時に析出粒子の平均サイズを低下させているかも知れない。図23(b)の耐力の時効曲線からは、過時効軟化の速度がCu添加量とともに低下している³⁷⁾。この実験事実は、擬似オストワルド成長の速度がCu添加で遅くなったことによると思われる。

4.3.2 Cu添加6061合金圧延板の組成変動

図22のSTQ状態の比抵抗 ρ^{STQ} は、 $\pm 0.5 \text{ n}\Omega\text{m}$ 程度変動していた。測定値の変動は測定誤差とされることが多いが、 $10 \sim 12 \text{ n}\Omega\text{m}$ の平均値に対して $\pm 5\%$ に及ぶ誤差が生じるほど、いい加減な測定はしていない。また、すべてを誤差としてしまうと、測定者である学生、院生の実験意欲がそがれ、研究室の士気にもかかわる。

図24は、Cuを0.43%添加した6061合金を、室温1日の予備時効(RTP)後に448Kで最終時効したときの、 ρ_{D77} 変化を示す³⁹⁾。この場合も図23と同様に、448Kでの時効時間ごとに2本の試片で ρ を測り、最終時効後に引張試験した。個々の試片の(a) STQ, (b) RTPおよび(c) 448K最終時効後のデータを矢印で結んである。この図を作成せずに(c)だけを見ると、最終時効時間1~10ks付近までに ρ が急落する段階があるように見える。比抵抗測定専用の試片で連続的にその変化を追跡すると、このような急落は現れなかった⁴⁰⁾。

Cu添加量の異なる他の合金でも同様であった³⁹⁾が、 ρ^{STQ} が高い試片は、室温1日時効後の ρ^{RTP} も高い。このような挙動は、サイズ・ファクタの誤差でも説明できる。

図25(a)は個々の試片で測定した ρ^{STQ} と ρ^{RTP} との関係を、(b)は ρ^{RTP} のマティーセン・プロットを示す³⁹⁾。(a)の ρ^{STQ} と ρ^{RTP} のプロットはよい直線関係を示すが、Cu添加量ごとに別の直線になっている。(b)のマティーセン・プロットは全合金の測定点がほぼ同じ直線上にあり、 ρ^{RTP} の変動は、回帰可能な1本の直線に沿っている。このことは、図24の ρ^{STQ} 、 ρ^{RTP} 、448K最終時効後の ρ の変動が、サイズ・ファクタ誤差によるものではないことを、明確に示している。また、図6の1050³⁾とは違って、回帰直線からのランダムなずれも、ほとんど認められない。これは、図6ではマイクロメータとノギスで測定した幾何学的サイズ・ファクタG.F.を

図 25 Cu 添加 6061 合金の ρ^{STQ} , ρ^{RTA} の関係 (a) と ρ^{RTP} のマティーセン・プロット (b)³⁹⁾

図 26 Cu 添加 6061 合金圧延板の幅方向の ρ^{STQ} 変動³⁹⁾

使用していたのに対して、図 23 以下では、密度質量法サイズ・ファクタ D.F.を採用したので、D.F.の精確さを裏付けていると考えている。

幅 155mm の板から、圧延方向に 180mm の長さに切出した 2 枚の板を、幅 3mm に剪断して ρ と耐力の試片とした。個々の試片の採取位置を記録してあったので、幅中心からの距離と ρ^{STQ} との関係を図 26 に示す³⁹⁾。一例として 0.72%Cu を添加した合金では、-80mm 付近から急落した ρ^{STQ} は -60mm 付近で極小値を示し、-50mm 付近の山 (peak: P3 など) と -30mm 付近の谷 (valley: V4 など) もよく一致している。これらの山や谷は、長さ 180mm の 2 枚の板について、多少のずれはあるがほぼ同じ位置に見られる。このことから、鋳塊のみならず圧延板でも、凝固の際の微小偏析が残留し、圧延方向に引延ばされた合金元素または溶質含有量の変動が保存されていたと考えられる。

4.3.2 6082 合金中の Mn の挙動と固体クロマトグラフィ

溶接構造用 6082 合金には Mn が添加される。溶質 Mn の濃度が十分に高く、最終焼なまし中に析出できると、粒界移動

図 27 Mn 添加 6082 合金鋳塊等時熱処理による as cast 状態からの ρ 変化⁴¹⁾

が抑制され、結晶粒微細化効果が現れると考えられている。鋳塊均質化処理中の溶質 Mn 濃度を追跡した⁴¹⁾。鋳塊を切断して採取した試片の ρ 実測値は、化学分析値から計算した値より低く、添加された Mn または Fe の少なくとも一部は、晶出または析出している。熱フェノール溶解ろ液分析法 (HPDFA)^{23), 42)} で決定した固溶 Mn 量から ρ を計算すると、より実測値に近い値が得られた⁴¹⁾。

ある製造工程では、鋳塊は均質化温度 823K まで、昇温速度 35°C/h で加熱される。この昇温過程にならって 50K 間隔の各温度で 5.16ks 保持する昇温等時焼なましによる ρ 変化を追跡すると、Mn 添加合金の ρ は、473K から始まる第一段と 673K から始まる第二段の低下とを示した。この様子を図 27 に鋳造 (as cast) 状態からの比抵抗変化 $\delta\rho$ を使って示した⁴¹⁾。

熱処理温度上昇に伴う $\delta\rho$ の曲線は、Mn の有無にかかわらず 623K まで一致している。673K から始まる ρ の低下量は、Mn 添加量とともに大きくなる。鋳造状態で固溶していた溶質 Mn 濃度は 623K まではほとんど変化しないが、673K から Al_6Mn などの析出が始まり、この昇温速度では 723K で析出量は最大になる。723K まで熱処理したときの HPDFA 法による溶質 Mn 濃度は 0.032~0.044mass% で、823K で 36ks 保持後には 0.047~0.075mass% まで再固溶が進んだ⁴¹⁾。Mn 無添加合金で見られる ρ の減少と増加は、Mg-Si 系化合物の析出と再固溶に対応し、573K 付近で析出量は最大になり、823K まで再固溶が続いて、ほぼ出発点の as cast 状態の ρ 値に戻る。

Al-X 二元系で決められた不純物拡散係数⁴³⁾ から、各温度での保持時間 5.16ks を使って求めた平均拡散距離 $(Dt)^{1/2}$ と熱処理温度との関係は図 28 のようになる⁴¹⁾。Mg-Si 系化合物の析出が始まる 423~473K では、Mg と Si の平均拡散距離はほぼ 10~50nm になる。また、おそらく Al_6Mn の析出が始まる 623~673K での Mn の平均拡散距離も、ほぼこの程度になっている。

このように、固体内の拡散係数の大小で、析出原子種を分

図28 Al-X 二元系合金の不純物拡散係数による平均拡散距離の比較⁴¹⁾

離することができる。化学分析の一手法であるクロマトグラフィを、固体内で実現させたことになる。この手法を「固体内クロマトグラフィ」と呼ぶことを提案した⁴¹⁾。

このような分離ができた原因としては、Mnの拡散係数が他の主要合金元素Mg, Si, Cu, Znなどに比べて著しく低く⁴³⁾、かつ、 $\Delta\rho^6)$ が非常に高い、の2点が挙げられる。一般に、アルミニウム中の遷移金属元素は、拡散係数が小さく $\Delta\rho$ が高いほかに、最大固溶限も低いことが知られている。

5. 冷間加工による比抵抗変化

5.1 液体窒素中引張とその後の室温焼なましによる比抵抗変化

電流さえ流れれば、抵抗を測ることはできる。低温変形による抵抗変化だけなら簡単に測定できる。また、引張や圧延による変形の際に、電流・電圧接点を保護することができれば、変形直後の抵抗値も測定できる。しかし、測定に物理的な意味をもたせるには、 ρ の変化にせねばならない。このためには、変形によるサイズ・ファクタ変化の追跡が必要である。初期の液体窒素中引張の場合は引張ひずみから計算した^{44),45)}。

工業用純チタンを液体窒素温度で引張後、その温度で10時間保持すると格子間原子の移動消滅によるわずかな ρ 減少が観察され、その後室温で焼なましすると、約1時間の保持で空孔の移動消滅による大幅な ρ 減少が観察された。なお、引張前より増加した ρ 値は、変形による転位または変形双晶の増加によると考えられる⁴⁴⁾。ただし、格子間原子や空孔などの点欠陥も明らかに変形で生成されており、双晶変形以外にすべり変形も大きな比率で生じていることは間違いない。

図29はAl-Zn合金を液体窒素中で引張変形した直後の ρ 変化を示している⁴⁵⁾。低温時効で ρ を増加させた後に引張ると、Al-Zn合金では ρ 増加分の最大1/10程度の減少が観察された。しかし、Al-Cu合金ではこのような減少は現れなかった。同様の ρ 減少は、Al-Zn合金と同じく球状ゾーンを形成

図29 液体窒素中引張直後のAl-4.5at%Zn合金の ρ 変化⁴⁵⁾

図30 室温で300分時効後、液体窒素中で引張りしたAl-2.64%Zn-1.40%Mg合金の室温時効による ρ 変化⁴⁵⁾

するAl-Zn-Mg合金でも室温時効後の変形で観察された⁴⁵⁾。このような減少は、急冷直後に大量に凍結されている空孔を、運動する転位線が掃き集めて減少させる、いわゆる sweep out によるものではないかというご意見を講演発表時に頂いたが、図30に示すように、変形後の室温時効は、20~40分という短時間ではあるが、変形量とともに加速されている。このことは、空孔濃度は変形時に sweep out されて減少するよりは、運動転位線が他の転位線と交差・切断する際に新たに導入され、むしろ増加していることを示している。ただし、時効速度が無変形の場合より増加しているのは高々40分という短時間だけで、変形で増殖した転位線は同時に空孔の消滅点にもなるため、空孔の減少は速く、時効後期には、むしろ後の図34のように変形なしの場合より遅くなる例も観察されている⁴⁶⁾。

5.2 室温圧延とその後の室温焼なましによる比抵抗変化

マティーセン経験式の開発後しばらくして、変形後の ρ 変化への適用を考えた。抵抗が測れば抵抗比 R が求められ、

図 31 室温圧延で増加した ρ の室温保持による減少, Al-0.117%Zr 合金⁴⁸⁾

マティーセン経験式から ρ_{M77} を推定できる。添字 M は、マティーセン経験式によることを意味する。

抵抗比 R は液体窒素中の抵抗, Ω_{77} と 300 K のケロシン浴中で測定した抵抗, Ω_{300} との比, $R = \Omega_{300} / \Omega_{77}$ だから, Ω_{300} の測定中に比抵抗, すなわち抵抗値が変化しては困る。 R の測定時期は, 空孔などの移動・消滅がほぼ停止する室温で一日以上の焼なまし後とすればよい^{47), 48)}。

電圧・電流導線の溶接点を圧延すると, 導線はすべて外れてしまう。当初は, 圧延後に大急ぎで 4 箇所を導線を溶接して抵抗を測定し, その後にサイズ・ファクタを測定したが, どうしても圧延後室温で 10 分以上かかる。これでは, 短時間で起こる ρ 変化は捕らえきれず, 変化後の ρ しか測定できない。このため, 最初の報告⁴⁹⁾ では, 圧延による ρ 増加のみが検出された。

この不都合を回避するために, 電流・電圧接点を試片の一端に集めることができる U 字型試片を窒化鋼製の金型を使って作成した。この試片を手回しロールを使って往復圧延し, 直後に液体窒素に浸漬して抵抗 Ω_{77} を測定する。圧延後室温で一日焼なましした後に抵抗比 R を測定すれば, マティーセン経験式を使って比抵抗 ρ_{M77} が推定できる。 ρ_{M77} と Ω_{77} の比, ρ_{M77} / Ω_{77} が, マティーセン経験式による変形後のサイズ・ファクタ M.F. である。室温 1 日焼なまし後に, 圧延直後と焼なまし中の各時点で測定しておいた Ω_{77} から, M.F. を使って各時点での ρ_{M77} が求められる⁴⁷⁾。

図 31 は, Al-0.117%Zr 合金を毎回 10% を目標に往復圧延し, その都度室温で 1 日まで焼なまししたときの, ρ_{M77} の変化を示す⁴⁸⁾。横軸は, 室温焼なましの全時間としてある。1 回の室温往復圧延ごとに, 0.05~0.10 nΩm 程度増加した ρ_{M77} の大部分は, 圧延後の室温 1 日焼なまし中の空孔減少のために減少するが, 増加した転位密度のため圧延前より明確に増加している。すなわち Al-0.117%Zr 合金では, 圧延と室温 1 日保持後に残留している ρ 増加は, 圧延による転位密度増加に対応していると考えることができる。

ところが, Al-1.0%Si 合金では, 図 32 に示すように, 圧延による ρ_{M77} の増加分は, ほとんど全部室温 1 日の焼なましで消滅し, むしろ圧延前の値より低くなっている場合も観察される⁴⁸⁾。同様の現象は, 本来 Al-Fe-Si 系合金と考えるべき 1050 で最初に観察された⁵⁰⁾。

Al-Si 二元系合金の平衡固溶度は, $C_S / \text{mass}\% \approx 856 \exp$

図 32 室温圧延で増加した ρ の室温保持による減少, Al-1%Si 合金⁴⁸⁾

($-5328/T$) で近似され⁶⁾, この式を外挿すると, 473 K での平衡固溶度は 110 ppm, 室温 300 K ではわずか 0.17 ppm となる。したがって, 0.06 mass% の Si を含む 1050 であっても, 最終焼なまし温度が 473 K なら, その温度での平衡値の 110 ppm まで溶質 Si 濃度が低下していても, なお室温で単体シリコンが析出できる。Al-Si 二元系合金では低温時効による ρ 増加はほとんど報告がなく, 基質固溶体から直接ダイヤモンド立方晶の単体シリコンが析出するとされている。言い換えると, 最終焼なまし後に残留していた溶質 Si は析出のチャンスがうかがっており, 室温圧延で導入された空孔が溶質 Si の拡散を助け, 増加した転位線が核生成場所を提供したと考えられる。ただし, 圧延で導入された高密度の転位線は, 析出単体シリコンの核生成場所となるが, 同時に空孔のシンクス (消滅場所) ともなるので, 圧延で導入された空孔による室温での Si 析出の加速効果は, たかだか 1 日程度しか続かない。転位密度増加による ρ 増加は, 単体シリコンが析出して溶質 Si 濃度が低下したため, 相殺されたと考えられる。

高濃度 Al-Zn-Mg 合金では, 低温時効による ρ 増加は大きくなり, 低温時効後の変形による ρ 減少も大きくなって, 検出は容易になる。ただし, ρ の極小が現れるひずみ量も大きくなった。低温時効硬化とあいまって伸びが低下し, 10% 以上のひずみを与えることは難しい。このため, 液体窒素中引張のかわりに室温での圧延なら大ひずみの塑性変形が可能になるだろうと考えた。

図 33 は室温時効した Al-Zn-Mg 合金を室温で圧延した直後の ρ を, 圧延前からの変化量として示す⁴⁶⁾。時効材では, 液体窒素中引張と同様に減少が観察されたが, 減少量は図 29 より 10 倍程度大きい。溶体化処理状態から圧延した場合は, ρ 増加のみが観察された。このことは, 形成されたゾーンによる ρ 増加がなければ, 変形直後の ρ 減少は現れないことを示唆している。ただし, この時点ではマティーセン則経験式の応用は確立しておらず, 圧延で変化したサイズ・ファクタの追跡には, 再焼入れ後の抵抗値が最初の STQ 時の比抵抗

図 33 Al-Zn-Mg 系合金の圧延直後の ρ ⁴⁶⁾

図 34 圧延後の室温時効による ρ 変化⁴⁶⁾

に相当するとして計算した。

図 34 は、図 33 で圧延した Al-Zn-Mg 合金試片をその後に室温時効したときの ρ 変化で⁴⁶⁾、溶体化処理焼入れ直後から圧延した試料 (as Q) では、1ks 付近まで圧延材の方が ρ 増加は速い。ただし、転位線に空孔が急速に消滅するため、2ks 以降はむしろ無加工材の方が時効速度は大きくなっている。室温時効初期の加速と急激な減速は、図 34 下部の室温 12Ms 時効後の圧延材でも現れている。

すなわち、室温圧延などの変形直後には、空孔濃度はたしかに増加しているが、同時に転位密度も増加しているため、変形で増加した空孔濃度の減少は急速である。

図 35 室温圧延と焼なまし後の残留 ρ 増加。 $\delta\rho=A\epsilon^n$ としたときの定数 A とアルミニウム合金中の溶質濃度との関係⁴⁷⁾

5.3 圧延による転位密度増加の溶質濃度依存性

合金系により異なるが、一般に溶質濃度が高いほど室温圧延と焼なまし後の ρ 増加、すなわち転位密度増加は大きいことが観察された。このことは、同一圧延率による転位密度増加は溶質濃度が高いほど大きく、言い換えると加工硬化量は大きいことになる。古くから使われ、用途も広い Cu-Zn 系や Al-Mg 系合金は、時効硬化が期待できないことから、固溶体硬化型合金と呼ばれているが、実はその強度の大部分は加工硬化によってもたらされており、むしろ加工硬化型合金と呼ぶべきだろう。固溶体硬化のみになる焼なまし状態の強度はあまり高くない。

図 35 は U 字型試片の往復圧延と室温焼なまし後に残留する ρ 増加を、 $\delta\rho=A\epsilon^n$ 関係で整理したときの定数 A の溶質濃度依存性を示す⁴⁷⁾。純アルミニウムと Al-Zr 合金の場合は、質量 % と原子 % の違いはあるが、ほぼ同じ直線上にあり、溶質濃度が高いほど $\delta\rho$ は大きくなっている。Al-Mg 系や Al-Cu 系でもなるべく希薄な合金で同様の比較を試みたがこれらの合金系での溶質濃度に対する A の勾配は、著しく大きい。あるいは、圧延と室温焼なまし中にわずかではあってもゾーンが形成され、そのために A が過大評価されているかも知れない。

図 36 は、先に修正ノルトハイム則²⁷⁾や 523K 以下の平衡固溶度の再検討²⁵⁾に使った Al-Mg 合金試料の、冷延後の高温焼なましによる耐力の変化と焼なまし後の粒径を示す²¹⁾。試料は 92% 冷延後、室温で 1 年以上保持されたのち、623K で 3.6ks 焼なましされた。焼なまし前後の耐力を Mg 含有量に対してプロットした。冷延と室温保持後の耐力は Mg 含有量に対して放物線的に増加し、8mass%Mg 合金では、焼なまし状態より約 300MPa も高くなっている。

本来、この程度の含有量変化に対しては、固溶体硬化のみが残った焼なまし後の強度は、溶質濃度の 1/2 乗に比例するはずだが、図 36 ではほぼ直線的に変化している。これは、Mg 含有量の増加とともに焼なまし後の結晶粒径が微細化し

図 36 Al-Mg 系合金の冷間圧延と焼なまし後の $\sigma_{0.2}$ と焼なまし後の粒径の溶質濃度依存性²¹⁾

図 37 室温圧延後の焼なましによる Al-Mg 系合金の ρ 減少と耐力減少の関係²¹⁾

ており、粒界による強化が固溶体硬化に重複していると考えられる。

623K 焼なましによる比抵抗減少は、その大部分が転位密度の減少によるが、Mg 含有量に対して直線的に増加している。その関係は、 $\delta\rho/n\Omega m = 0.264 C_{Mg}/\text{mass}\% + 0.132$ であった。

焼なましによる軟化量が 92% 冷延による加工硬化量であると仮定し、焼なましによる ρ の減少量が転位密度の減少量に対応すると考えると、

$$\begin{aligned} \delta\sigma_{0.2} &= \alpha G b (N_{\text{DISL}})^{1/2} \\ &= \alpha G b (\delta\rho / \Delta\rho_{\text{DISL}})^{1/2} \end{aligned} \quad (22)$$

なる関係が得られる。ここで α は無次元定数、 G は剛性率、 b はバーガース・ベクトルの大きさで、完全転位なら原子間距離または原子直径に相当し、 $\Delta\rho_{\text{DISL}}$ は単位転位密度あたりの ρ への寄与である。図 37 は (22) 式の両対数プロットで、勾配を 0.5 とした直線の切片は 2.42 となったが、6mass%Mg 以上の合金で $\delta\rho$ の高い側に測定点がずれている。これは、冷

延後の最長数年に及ぶ室温保持中にゾーンが形成され、その後の 623K 焼なましでゾーンが消滅したため $\delta\rho$ が過大評価されたことが原因であろう。Al の G と b および $2.7 \times 10^{-25} \Omega m^3$ とされている $\Delta\rho_{\text{DISL}}$ ⁶⁾ などの数値を使うと、 $\alpha \approx 0.57$ となった²¹⁾。

92% 圧延しても ρ_{77} の増加は、最高値を示した 8mass%Mg 合金でも $2.25 n\Omega m$ で、焼なまし後の $\rho_{77} \approx 45 n\Omega m$ と比較して、約 5% の増加であり、室温では 3% 程度の増加に相当する。耐力は、焼なまし状態より約 300MPa 高い 470MPa が得られているので、高強度高導電率材料の開発には加工硬化の利用が有望である。ただし、加工硬化した材料は、比較的低温の焼なましで軟化するので、この点の検討が必要になる。

以上 5 章で述べてきたように、冷間加工と焼なましによる格子欠陥の増減は、比抵抗法で十分に追跡可能で、各種格子欠陥のなかで最も $\Delta\rho$ の小さな粒界でも、平均粒径 $1\mu m$ 以下なら $\delta\rho$ は $0.3 n\Omega m$ 以上となり²³⁾、有効数字 4 桁程度の精度なら検出できる。ただし、転位が導入されても直ちに消滅していく熱間加工の場合は、どれだけの密度の転位が導入され消滅したかの推測は不可能で、従来の静的転位論だけでなく、一定のひずみを生じさせるために必要な転位線の密度と運動速度、さらには変形に要する応力を総合的に取扱った動的転位論の発展が望まれる。

6. 製造現場への応用

6.1 導電率 (IACS%) の測定原理

詳細は未調査だが、筆者の推測では、おそらく 1930 年代までに、当時の産銅国が、最も純度のよい銅の 20°C での比抵抗を焼なまし状態で測定して数値を持寄り、平均値の $17.241 n\Omega m$ を 100% とする国際軟銅標準 International Annealed Copper Standard: IACS% を定めた。つまり、

$$\text{IACS}\% = 1724.1 / (\rho_{293} / n\Omega m)$$

または

$$\rho_{293} / n\Omega m = 1724.1 / (\text{IACS}\%) \quad (23)$$

と書くことができる。IACS% のことを導電率とも呼ぶ。

現在では、試片 (センサ) の温度を 20°C に補正する (銅または銅合金に限り、他の合金系では話が少し違う) 機能を備え、センサを当てるだけで IACS% の測定値がデジタル表示される製品が、高価ではあるが市販されている。センサは、高速スイッチングされるコイルを使って試料に磁場を加え、誘起される渦電流の持続時間を同軸のコイルで検出して、IACS% に換算する。導電率が高い (ρ_{293} が小さい) ほど、渦電流は長時間持続する。0.5mm 以上の板厚で測定可能な製品もあるので、大部分の圧延板は測定できる。

この方法は、ポテンショメータやデジタル電圧計を使う直流四端子法よりはるかに簡便で、大きな鋳塊や圧延コイルの導電率分布を現場で測定できるが、測定値の有効数字は 2~3 桁で、あまり細かい変化は追いきれない。純チタンは最高純度のもので 20°C での ρ が $431 n\Omega m$ とされており⁶⁾、(22) 式によると IACS はわずか 4% である。さらに ρ の高い準安定 β チタン合金では 0.1% 台になる。純マグネシウムの ρ_{293} も $43.8 n\Omega m$ ⁶⁾ で、合金ではさらに高くなる。5 章までの測定値は、溶質や欠陥濃度の変化の比率を拡大するため 77K でのものが中心であったが、それらの $\rho/n\Omega m$ の数値にアルミニウム合金では 25、マグネシウム合金では 39、 α チタン合金では

図 38 6000 系合金の鋳塊均質化処理温度と導電率⁵²⁾

387 を加えると 20℃ での近似値になる⁶⁾。

6.2 渦電流法 (シグマテスタ) による導電率の応用例

鋳造凝固後の冷却速度が何らかの理由で低下すると、冷却途中に第 2 相が析出し、溶質濃度が低下するため IACS% は増加する。Cu-Fe 合金鋳塊で測定した IACS% の分布から、連続鋳造時の鋳型の変形による冷却速度の不足を検出し、熱間圧延割れ防止に応用されている⁵¹⁾。

アルミニウム合金でも、鋳塊の均質化処理温度の適否判定に IACS% の平均値が応用された。図 38 は、Al-0.93% Mg₂Si 合金鋳塊の均質化処理温度による IACS% の変化を示す⁵²⁾。723 K で IACS% が as cast 状態より上昇しているのは、この温度で析出物が生じた証拠である。SEM 観察では Al-Fe-Si 系析出物は変化しなかったが、Mg-Si 系析出物の増加が確認された。

これらの鋳塊を圧延後 T4 処理した後も IACS% には均質化処理温度の影響が残っていた⁵³⁾。

7. これから測る人のために、関西大学での工夫

2008 年 12 月に『「掟やぶり」の比抵抗測定』と題して日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部の材料物性工学談話会で講演した。日本人は独自の工夫を楽しむ人種だと思うが、関西大学にきてから試みた「教科書の常識」への挑戦と抵抗 (さからい) を振り返り、どのような常識外れを工夫したか、最良と思われる測定方法、および、測定者の不安を減らすための測定値の解釈の方法と参照値の出所を紹介する。

7.1 抵抗測定のための通電電流

恐らくどこかの大学の物理実験の指導書だろうと思うが、ある教科書には試料に流す電流は最大「100 mA」とされているらしい。通電電流によるジュール加熱で試片温度が上昇することを避けるための指示だと思うが、試片温度の上昇を抑制するか、試片加熱の影響を除去できれば、通電電流に上限はない。高価な (150 万円) 直流安定化電源を購入してきた時期以後、最大 10 A まで増加させた。これで、ポテンショメータで測定する起電力を高くでき、有効数字が増えた。

通電電流を増加する必要が生じたのは、鋳塊から切出した幅と厚さが 5 mm 角、長さ 180 mm 程度の比抵抗用としては非常に大型の試片で測定するためである。このような試片はホルダにも、後に 7.3 節で触れるような工夫が必要であった。

最も一般的な試片は、0.5×3×180 mm に圧延板から切出したもので、標準的な試片ホルダについても 7.3 節で述べるが、

この試片の場合は、測定起電力が 1 mV 以上になるような電流、通常 300~500 mA を選んだ。こうすると、日常的な起電力測定の有効数字は 6 桁で、異種金属の接点の温度差が主原因の浮遊熱起電力や、サイズ・ファクタ誤差などがあっても、最終的な比抵抗測定値の有効数字は、4 桁までは信頼できる。信頼できる有効数字の桁数が確保できれば、測定値を減算しても図 4 や図 27 のように十分有意な曲線が得られる。

7.2 試料形状

教科書には「試料は線材とする」とあるらしく、昔ある論文で、「この合金は線引きができないので比抵抗は測定できない」という記述を読んだ覚えがある。関西大学では、圧延板や鋳塊から切出した角材の比抵抗を測定した。密度・質量法を使ったサイズ・ファクタなら不均一な断面積も、あまり悪影響を及ぼさない。非常に鋭い角がたっていると、その中を流れる電流が減ることはありそうなので、ヤスリや研磨紙で角を落とした方がよい。さらに、圧延直後の ρ を推定するため、5 章でも述べたように電流・電圧接点を一端に集めた U 字型試片を、窒化鋼製金型を使って鋸とヤスリで削り出した⁴⁴⁾。

Π 字型試片は電圧接点を 1 枚の板から削り出したもので、この場合も窒化鋼製金型を使い、試片の被測定部分と同じ幅 2 mm、長さ 8 mm を電圧端子の標準とし、電圧端子の内側間隔は 100 mm とした。圧延や引張によっても、この削り出し電圧端子は外れず、電圧導線が外れても再溶接できる。引張後のひずみ量測定には端子間隔の変化を測定した⁴⁴⁾。

電圧接点の再溶接は、その後の測定に試片の組織変化や間隔測定誤差などの問題を残しやすい。銅合金やチタン合金では、試片と同一板から切出した小片を点溶接して電圧接点とし、これに導線を溶接して抵抗を測定し、熱処理の際には導線だけを取外す方法も採用した⁵⁴⁾。小片の幅は試片と同じかそれ以下とし、長さは 10 mm 以上を確保するように注意した。幅が広く短い小片では、導線の溶接位置によって測定する電圧が変化する、すなわち電圧接点と考えている部分も測定電流が流れることがある。

7.3 様々な試料ホルダとサイズ・ファクタ測定手順

研究室に配属されてきた学部生は、学生実験で電気抵抗を測定した経験があればいいほうである。合金と実験目的が決まって比抵抗の測定にかかったときに、最もよくやる失敗は、試片に点溶接した銅線が外れることである。標準試片では、後述の密度質量法でサイズ・ファクタ D.F. を決めるため、試片の質量と全長を測って平均断面積を求められるようにしてから、電流・電圧導線を溶接し、最後に電圧接点間隔を測って D.F. を計算する。点溶接部の強度は非常に低いので、熱処理と抵抗測定を繰返すうちにいずれかの接点の外れることはよくある。電流接点の場合は、再度点溶接すればいいが、電圧接点の場合は溶接部が高温になるので、部分的変質が避けられない。また、電圧接点間隔を再測定せねばならない。これらの接点を保護するために試片ホルダと測定手順に工夫をこらした。すべては、測定者の時間と労力を無駄にしないためである。

図 39 は石英ガラス棒で作った枠と、それに巻付けられた導線および取付けられた試片を示している。これが、関西大学の材料強度学研究室で、アルミニウム合金の圧延板材を測定するときの標準的方法である。圧延板から (0.5~1.0)×3×

図 39 石英ガラス棒に装着した圧延板試片

図 40 ベークライト製の試片ホルダと試片

160~180mm に切出した試片を、あらかじめ石英棒に巻付けておいた導線に点溶接する。純アルミニウム線の導線が試片を「ゆるく」支えているので、急冷時に発生する試片の収縮による熱応力を回避できる。また、石英ガラス棒に巻付けた導線は、ターミナルへの接続などの際に、点溶接箇所への力の伝達を防ぐ。

銅合金試片では、ホルムアルデヒド樹脂で被覆したいわゆるホルマル銅線を導線として用いるが、石英棒では巻付けるときに破損することがあるので厚さ 1mm 程度のベークライト板に空けたキリ孔に導線をからめて固定した⁵⁵⁾。

チタン合金では、モリブデン導線が硬く、また接合部の強度が十分に高いので、導線で試片を支えることができ、石英棒は不要であった。

アルミニウム合金やマグネシウム合金の鋳塊から切出した角材を試片とする場合は、どうしても大電流を流す必要がある。点溶接した導線では、接合部の発熱が避けられないため試片両端にねじ止めしたアルミニウム合金片から電流を試片に流した。電圧導線の接合部を保護するため、図 40 に示す 3mm 厚のベークライト板を切抜いたホルダを使った。試片を電流接点になるアルミニウム合金片で締付けて、同時にホルダに固定したのち、特殊ターミナルに固定したアルミニウム導線を電圧接点として試片に点溶接し、その間隔を測った。固定と点溶接の前に試片全長と質量を測定しておけば、密度質量法で平均断面積を算出できる。この状態で 300K のケロシン浴と、77K の液体窒素浴中で抵抗を測定する。幸いなことに、ベークライトの熱膨張係数はアルミニウムとほぼ同じで、温度が変化しても熱応力はほとんど発生しない。電圧接点の点溶接後に試片を固定するより、試片固定後に点溶接する方が、ホルダへの装着時の接点外れは回避しやすい。鋳塊試片を熱処理する場合は、電圧導線の溶接部分を指でおさえてターミナルから外したのち、電流接点である合金片の固定ねじをゆるめて、試片を取外した。

図 41 Mg-8%Zn 合金鋳塊試片に大電流を流したときの抵抗値と電流の関係¹⁹⁾

マグネシウム合金の場合は、アルミニウムと共晶を作るので、アルミニウム導線は使えない。最初は、カプセルに真空封入して行った高温の熱処理で共晶液相が発生し、その部分の蒸気圧が高いため、試片が局部的に蒸発してしまった。このため、試片に直接にはマグネシウム・リボンを点溶接して電圧接点とし、そのリボンにさらにアルミニウム線を溶接して特殊ターミナルに接続した。すべての接続が完了したのち、電圧接点間隔を測定した。熱処理の際には、アルミニウム線とマグネシウム・リボンの接合部を外してから試片を取外し、カプセルに封入した。真空封入では、高温処理中にマグネシウムが蒸発してカプセルの石英ガラスと気相反応を起こし、シリコンの低級酸化物 SiO を媒介とする固相反応が生じる。これを避けるため、Mg-Zr 合金の場合は硫黄を試片とともに封入して硫化物 MgS の被膜を形成させ、Mg の蒸発を抑制した。

7.4 大電流によるジュール熱と誘導起電力の影響の回避

図 41 は、Mg-8%Zn 合金鋳塊試片の 300K ケロシン浴中と、液体窒素浴中で測定した抵抗値と電流の 2 乗 i^2 との関係を示す¹⁹⁾。液体窒素中の抵抗値には電流値の増加は影響せず、ほとんど一定である。一方、ケロシン浴中 300K で測定した抵抗値は、この場合 $(i/A)^2 \approx 50$ まで直線的に増加している。電流によるジュール熱は、液体窒素浴中ではその蒸発熱として発生直後に除去され、試片温度はほとんど上昇していないが、ケロシン浴中では $(i/A)^2$ に比例して試片温度が上昇するため、抵抗値も増加したと考えられる。

このように、ケロシン浴中で大電流を流すと、試片温度とそれに比例した抵抗値の上昇は避けられないが、 $(i/A)^2 \approx 50$ までの直線部分を $i^2 = 0$ に外挿すれば、通電電流とジュール熱がゼロの状態の抵抗値を得ることができる。

ジュール熱の影響以外に、直流大電流で抵抗を測定する場合には、誘導起電力の影響にも配慮する必要がある。Cu-Sn-Ni-Ti 合金の直径 8mm の丸棒を測定した際には、ベークライト・ホルダは使わず、試片にあけたキリ孔に 1.5φ のホルマル銅線をねじ止めして電流導線とした。この電流導

線に 0.3φ のホルマル銅線を電圧導線として無誘導巻きして測定した⁵⁶⁾。ホルマル銅線は、コイルの巻線に使われるだけあって絶縁性が抜群で、互いに接触しても電流のリークは起こらない。むしろターミナルへの接続には、エメリー紙またはやすりで被覆を除去しなければ良好な接触が得られない。

7.5 様々なサイズ・ファクタ測定方法

当初サイズ・ファクタは、ノギスで幅を、マイクロメータで厚さを測って得た断面積と、伝統的な熱天秤で石英ガラスコイルの伸び測定に使った読取り顕微鏡で測った電圧接点間隔とから算出した幾何学的サイズ・ファクタ (Geometrical Size Factor; G. F.) を採用していた。マイクロメータのラチェットは、鉄鋼材料の弾性率に合せて調整されており、アルミニウム合金の小さな弾性率では、どうしても締付けすぎになる。焼なましした純アルミニウム板の厚さを先端に曲率を持たせたマイクロメータで測ると、測定痕がついた。また、厚さが 0.5mm 程度の板材では、1/1000mm を限度とするマイクロメータでは、有効数字が 3 桁しかない。最低 10 回測定して平均値を取っても、測定数が増えるほど変動幅も増える。ノギスで測定した幅も、測定後の TEM 観察薄膜を意識して 3mm を標準としたが、3 桁の有効数字確保が難しい。

1990 年以降、断面積の推定に密度・質量法を使い出してから、サイズ・ファクタの精度は格段に向上した¹³⁾。マティーセン・プロットの相関係数は、同一試片で 4 桁、多数の試片を使った測定でも 2~3 桁程度 9 が並ぶようになった。電流・電圧導線の点溶接以前に、試片全長、 Λ を測定顕微鏡で測定し、電子天秤で測定した質量 M と密度 D から試片の平均断面積 S を求める。導線の点溶接後に測定した電圧接点間隔を λ とすると、密度・質量法によるサイズ・ファクタは $S/\lambda = M/D\Lambda\lambda$ で与えられる。この方法による S.F. を D.F. と書き、比抵抗値に温度のほかに D を添えて、 ρ_{D77} などと表示し、マイクロメータで測った幾何学的サイズ・ファクタを使った比抵抗値 ρ_{G77} と区別した。D.F. 採用後に研究室で実測した密度のデータが集まったので、密度の測定が不可能な場合にも、固溶体ならある程度の精度で計算できるようにした⁵⁷⁾。

以上のほかに、マティーセン経験式と抵抗比 R から求めた ρ_{M77} を使い、77K で測定してある抵抗値 Ω_{77} から逆算した S.F. は M.F. と表示した。

高精度の比抵抗値が必要な実験には、密度・質量法サイズ・ファクタ D.F. が最適であると考えている。

7.6 比抵抗測定済み試片を使った分析と組織観察

図 24 や図 25 のデータから明らかなように、比抵抗の測定値は、1 つの TEM 観察視野の $10^8 \sim 10^9$ 倍の体積にわたる平均値なのに、 $\pm 0.1\%$ 程度の組成変動にも影響される感度をもっている。試料の分析結果と溶質単位濃度あたりの比抵抗への寄与 $\Delta\rho$ から算出した ρ 値が実測値と一致しないことがあるのは、むしろ当然である。

この観点から、 $\Delta\rho$ の決定など合金元素の分析値 (含有量) と ρ との関係が重要になる Cu-Sn 合金²⁰⁾ のような実験では、板材であっても比抵抗測定済み試片の分析が望ましい。また熱処理温度と平衡固溶度の関係⁶⁾ を調べて、分析された合金元素が ρ 測定前の熱処理温度で全量固溶できるかどうかや、平均拡散距離の吟味も当然必要である。

TEM 観察では、溶体化処理後の試片に残留している様々

な化合物粒子が観察される。また、観察者の心理として何も見えない視野を撮影することはない。このような残留化合物粒子を完全になくすには、非常に長時間の溶体化処理が必要で、実用合金では不可能と言ってもよい。しかし、なにもない視野を含めた粒子体積率の平均値は、比抵抗値に大きく影響しない程度のもと考えられる。

7.7 測定値の正確さの評価

ややこしい測定と単位換算の落とし穴がいっぱいの計算を終わって、得られた数値が信頼できるものかどうかをどうやって判定したらよいかは、測定者にも研究の指導的立場にいる人たちにも、うるさい問題だと思う。まず、純金属の比抵抗値は解説⁶⁾にも集めておいた。また、同じ解説にアルミニウム基とマグネシウム基の固溶体中の溶質の $\Delta\rho$ も、報告値と筆者の実測値を集めておいた。これらの数値と測定温度があれば、化学分析値から大体の比抵抗値は計算できる。

解説類に見当たらない合金系でも、文献¹⁶⁾の JPCRD を探せば、見つかる確率が高い。比抵抗だけでなく、熱伝導度や熱力学的諸数値を集めたものもある。この集録誌の発見は、講義や論文準備に非常に役に立った。

Fe, Ti, Mn, Cr, Zr などの不純物や微量添加元素は、平衡固溶度が小さいので均質化処理や溶体化処理温度での Al-X 二元系の平衡固溶度⁶⁾で計算した方がよい。

計算値と実測値が食違っている、そこから新しい発見が出てくると思うことである。現在では、測定値と計算値はほとんど一致するようになってきている。ただし、TEM 観察の結果とは、不一致な点^{58), 59)}が多く、今後に残された大きな課題である。

参 考 文 献

- 1) A. Kelly and R. B. Nicholson: "Precipitation Hardening", Progress in Materials Science, Vol. 10, Pergamon Press, (1963), 148-391. p. 379.
- 2) A. Matthiessen and C. Vogt: Ann. Phys., 122-1 (1864), 19-78.
- 3) 小松伸也, 立松一穂, 村上陽太郎, 梶山 毅, 松尾 守, 村松俊樹: 軽金属, **35** (1985), 526-533.
- 4) J. Bass: Adv. Phys., **21** (1972), 431.
- 5) S. Kawata and T. Kino: J. Phys. Soc. Japan, **39** (1972), 684-691.
- 6) 小松伸也, 藤川辰一郎: 軽金属, **47** (1997), 170-181, 396-406.
- 7) F. T. Hedgecock and W. B. Muir: Phys. Rev., **136A** (1957), 561.
- 8) 小松伸也, 池田勝彦, 生駒敏彦, 河野洋一: 軽金属, **43** (1993), 421-426.
- 9) 小松伸也, 池田勝彦, 小川兼明: 軽金属, **48** (1998), 484-488.
- 10) L. Nordheim: Naturwissenschaften, **49** (1928), 1042-1043.
- 11) J. O. Linde: Helvetia Physica Acta, **15** (1968), 1007-1015.
- 12) 小松伸也, 池田勝彦, 生駒敏彦, 薄永 健, 新谷智彦, 内田博幸: 軽金属, **45** (1995), 27-32.
- 13) S. Komatsu, K. Komoda, M. Ikeda, M. Nakaji and M. Matsuo: ed. by K. Hirano, H. Oikawa and K. Ikeda: "Sci. Eng. of Light Metals", Proc. RASELM '91, Japan Inst. Light Metals, (1991), 875-880.
- 14) パーロー『物理化学』, 第五版, 東京化学同人, (1995), 上巻, 126 頁, 図 4.14.
- 15) F. R. Fickett: Cryogenics, **11** (197), 349.
- 16) P. D. Desai, H. M. James and C. Y. Ho: J. Phys. Chem. Ref. Data (JPCRD), **13** (1984), 1131.
- 17) 小松伸也, 池田勝彦, 筑田昌宏, 小林紘二郎: 軽金属, **41** (1991), 510-514.
- 18) 小松伸也, 阿部晴彦, 櫻井健夫, 池田勝彦: 軽金属, **56** (2006), 255-260.
- 19) 小松伸也, 池田勝彦, 森 海彦: 軽金属, **54** (2004), 25-30.
- 20) 小松伸也: 銅と銅合金, **41** (2002), 1-9.
- 21) 小松伸也, 池田勝彦, 河本知広, 田畑義昭, 谷本孝弘: 軽金属, **41** (1998), 335-339.

- 22) J. F. Freedman and A. S. Nowick: *Acta Met.*, **6** (1958), 176.
- 23) 小松伸也, 村松俊樹: 軽金属, **50** (2000), 518–526.
- 24) G. Siebel and H. Voßküler: *Z. Metallkde.*, **31** (1939), 359.
- 25) 天野英隆, 小松伸也, 池田勝彦, 河本知広: 軽金属, **52** (2002), 210–215.
- 26) M. Hansen and K. Anderko: “Constitution of Binary Alloys”, 2nd ed. McGraw-Hill, (1958), 107.
- 27) 小松伸也, 池田勝彦, 河本知広, 田畑義昭, 谷本孝弘: 軽金属, **48** (1998), 294–298.
- 28) T. Ikeda, T. Tachikawa, M. Ikeda and S. Komatsu: *Mat. Sci. Forum*, **217–222** (1996), 993–998.
- 29) D. Altenpohl: “Aluminium und Aluminiumlegierungen”, Springer Verlag, (1965), p. 755.
- 30) L. A. Willey: “Metallography, Structures and Phase Diagrams”, *Metals Handbook*, 8th ed. Vol. 8, ASM, (1973), 306.
- 31) 中村貴彦, 岩間紳時, 小松伸也: 軽金属, **58** (2008), 644–649.
- 32) C. Panseri and T. Federighi: *Acta Met.* **8** (1960), 217.
- 33) 長村光造: 軽金属, **57** (2007), 461–478.
- 34) S. Komatsu, T. Onishi and Y. Murakami: *Trans. JIM.*, **14** (1973), 347–350.
- 35) 小松伸也, 池田勝彦, 森 海彦, 安倍 睦: 軽金属, **54** (2004), 131–136.
- 36) T. Nakamura, T. Matsuo, M. Ikeda and S. Komatsu: *Advanced Materials Research*, **15–17** (2007), 7–13.
- 37) 阿部晴彦, 小松伸也, 池田勝彦, 櫻井健夫: 軽金属, **52** (2002), 179–184.
- 38) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Kohmoto and H. Yukimachi: “Aluminium Alloys”, *Proc. ICAA-6, Japan Inst. Light Metals*, (1998), 867–872.
- 39) 阿部晴彦, 小松伸也, 池田勝彦, 浜岡真人, 櫻井健夫: 軽金属, **55** (2005), 125–130.
- 40) 阿部晴彦, 小松伸也, 池田勝彦, 浜岡真人, 櫻井健夫: 軽金属, **56** (2006), 88–93.
- 41) 小松伸也, 池田勝彦, 森井 稔: 軽金属, **54** (2004), 137–142.
- 42) 松尾 守, 村松俊樹, 浅沼 彰, 小松伸也, 池田勝彦: 軽金属, **47** (1997), 15–20.
- 43) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1998), 202.
- 44) 小松伸也: 塑性と加工, **40** (2005), 813–817, 1028–1033.
- 45) 小松伸也, 秦 孝芳, 杉本隆史, 赤松勝也, 亀井 清: 日本金属学会誌, **42** (1978), 763–769.
- 46) 小松伸也, 赤木秀幸, 杉本隆史, 亀井 清: 軽金属, **33** (1983), 870–875.
- 47) 小松伸也, 福原政則, 池田勝彦, 杉本隆史, 亀井 清, 津田滋宏, 風間敬三: 伸銅技術研究会誌, **34** (1995), 145–151.
- 48) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Miyashita, H. Yukimachi and T. Ikeda: “Aluminium Alloys”, *Proc. ICAA-6, Japan Inst. Light Metals*, (1998), 91–996.
- 49) 小松伸也, 中田吉信, 杉本隆史, 亀井 清: 軽金属, **30** (1980), 330–336.
- 50) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Muramatsu and M. Matsuo: *Key Engineering Materials*, **44 & 45** (1990), 31–56.
- 51) 三輪洋介, 宮藤元久, 森 周平, 大迫淳一, 細川 功: 伸銅技術研究会誌, **38** (1999), 268–273.
- 52) 櫻井健夫, 小松伸也, 河野紀雄: 軽金属, **59** (2009), 433–438.
- 53) 櫻井健夫, 小松伸也, 河野紀雄: 軽金属, **60** (2010), 2–6.
- 54) 小松伸也, 今中宏則, 池田勝彦, 佐久間 正, 佐藤 巖: 伸銅技術研究会誌, **39** (2000), 104–112.
- 55) 小松伸也, 寺尾 徹, 亀井 清, 池田勝彦, 杉本隆史, 風間敬三: 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 72–80.
- 56) 小松伸也, 池田勝彦, 寺尾 徹, 野口大成: 伸銅技術研究会誌, **33** (1994), 102–109.
- 57) 小松伸也, 池田勝彦, 阿部晴彦: 軽金属, **54** (2004), 407–411.
- 58) K. Matsumoto, S. Komatsu, M. Ikeda, B. Verlinden and P. Ratchev: *Mat. Trans. JIM.*, **41** (2000), 1275–1281.
- 59) Y. Miyajima, S. Komatsu, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: *Phil. Mag.*, to be published