研究ノート

ふたたび Al-Cu-Sn 合金の低温時効について

木村 宏*

Further comments on the low temperature aging in Al-Cu-Sn alloys

KIMURA Hiroshi*

筆者のコメント¹⁾に対して鈴木らの見解²⁾がよせられたので、ふたたび筆者の考えをのべて主張を明らかにしておきたい。

1. 時効曲線の規格化と時効の遅れ

筆者は、時効による物性の変化量そのものを時間に対してとつて、時効の速さを論ずることを否定するものではない³⁾。鈴木らが $\Delta\rho$ と t の曲線を比べて、“Cu 固溶量が減れば時効が遅れる”と主張することはかまわない。ただ、その場合には、“Sn を添加すると高温での Cu 固溶量が減少するので、そのために時効が遅れてみえるという効果を考慮しなければならない”と主張することはできても、“Cu 固溶量の変化で時効の遅れはすべて説明できる。空孔モデルを考える必要はないし、空孔モデルは誤りだ”と主張することはできないはずである。筆者の論点は二つあった。一つは Al-3% Cu 合金と Al-4% Cu 合金の時効曲線を比べて 3% Cu 合金の方が遅いとはいえない。それをいうには規格化が必要だということであり、もう一つは、Al-4% Cu 合金に Sn を加えて固溶 Cu 量が、たとえば実質 3% に減ったと考えられる試料の時効曲線と、Al-3% Cu 合金のそれが一致しているといつても、それは急冷中に形成されるクラスターの補正をしなければ結論できないということである。もちろん、溶質濃度の異なる合金の時効速度を定量的に比較する場合には、溶質原子の減少量と測定している物性値の間に関数関係が確立されていなければ溶質原子濃度の時間変化を求めてそれを規格化することはできない。クラスター形成による電気抵抗増加の場合に $\Delta\rho_{\max}$ または C_0 (溶質初期濃度) で規格化することは、定量的に精密な議論には不十分である。しかし問題はそこにあるのではない。“Cu 固溶量が減少すれば時効速度が遅れるのは当然だ”という主張に対して、時効の遅れといつても、た

とえば時効硬化のピークになる時間は同じでもピーク値そのものが小さいために時効の初期だけを見ていると時効硬化が遅れているように見えるということと、拡散速度が小さくなり、または析出粒子数が小さくなるために遅れるという本質的な効果とを分離しないと、拡散速度などの機構に関する議論はできないということである。 $\Delta\rho_{\max}$ や C_0 で規格化することが不適当であるというならば、鈴木らはそれにかわる適当と思われる方法によって規格化を行なつて、みかけの効果を分離してから空孔モデルの適否に言及すべきだったのである。

規格化よりも重要なのは第二の点である。Al-Cu 2 元合金に Sn を加えたら Cu 固溶量が減少してある濃度になつたというのであれば、その濃度に等しい組成の Al-Cu 2 元合金の時効曲線と比較すればよいのであつて、そうすれば規格化は必要なくなる。しかしこの場合には急冷中のクラスター形成に対する補正が不可欠であつて、たとえ実測の時効曲線が一致していても補正をすれば別のもになるということを文献¹⁾で示したのである。冷却条件を少し変えるだけで実測の時効曲線はかなり変わらうのであるから、補正なしでは研究者もしくは実験方法によつて結論が変わるということにもなりかねない。これは復元による外挿法が補正としてどれだけの精度をもっているかなどという問題ではなく原理的な問題なのである。補正は実際には正確にできないから行なわないというのであれば、実測の $\Delta\rho$ と t の曲線を比較するだけで、空孔モデルは不必要であるとか誤りであるとか主張するのは明らかに言いすぎである。なお、鈴木らが空孔モデルを否定しようとした第二の論点——2 元系と 3 元系の時効速度の比較——については、鈴木らも自らの誤りを認めているが、なお 2, 3 の疑問点を残しているように思われるので以下に論じよう。

* 東北大学金属材料研究所 (仙台市)。Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University (Sendai)。

2. 時効初速度の物理的意味

鈴木らは、電気抵抗変化の初速度を Cu 原子の拡散速度に比例するものとするためには、多くの条件が満足されなければならないと論じている²⁾。いくつかの条件が満足されなければならないという点では筆者ももちろん同意見である。しかし初速度の具体的な取扱いについてはいささか見解を異にする。Cu の初期濃度を C_0 、時間 t でのこっている量を C 、クラスターの数(大きさの分布を考慮したある平均)を N とすると、電気抵抗変化量 $\Delta\rho$ は $\Delta\rho=f(C_0, C, N)$ と書ける。これから $(d\Delta\rho/dt)_{t=0}$ を計算し、 $t \rightarrow 0$ で $N \rightarrow 0$ を考慮し、またクラスター形成ではいわゆる核形成過程は無視してよいことを考えると C_0 が一定の場合には $(d\Delta\rho/dt)_{t=0}$ のうちもつとも重要な項は $(dN/dt)_{t=0}$ であることがわかり、これは Cu 原子の拡散係数 D とクラスターのでき方を示す係数 β との積になる。この β が時効温度に依存しないとみなせるならば、初速度から求めた活性化エネルギーは D の活性化エネルギーに等しくなる。また C_0 が同じであれば Sn が添加されていても β は変わらないとすると、2 元系と 3 元系の初速度を比較することは意味あることとなる。 β についてのこれらの仮定が全く不合理なものとは考えられない。またこの解析の中にはクラスターの形などの因子は β の中に含まれ直接には問題にならないことに注意したい。

もし鈴木らが、初速度から議論をするのは多くの問題があるからそれに立つて提案された空孔モデルは誤りであると主張するつもりであるならば、それぞれの問題点がどれだけの誤差を生ずるかを定量的に論ずるか、あるいはある仮定が根本的に誤っていることを示さなければならない。しかし現状では空孔モデルを否定するに十分なこれらの検討を行なうことは不可能に近い。したがって鈴木らの論理で空孔モデルを否定することはできないはずである。あるいは鈴木らはこれだけの問題点を解明する研究を積極的に行なつて空孔モデルの妥当性を検討すべきであると考えておられるのであろうか。それならば、少なくとも、指摘した問題点のうちどれがもつとも重要な仮定であるかを論じてほしい。またこれらの問題があるから空孔モデルの妥当性は別な方法で検討されるべきであるというのであればそれに異論はないが、問題点の指摘は単にそれにとどまり、空孔モデルの否定にはならない。もし鈴木らが、これらの問題が解決されないうちは木村らの扱いは無意味であると言いたいのであれば、これは一つの見識として尊重する。この場合には初速度と D の関係に対する筆者の解釈と鈴木らのそれにおけるモデルの立て方の相違などは問題ではなくなる。筆者の

解析において β に対する仮定はけっして証明されたものではないからである。しかし筆者は仮定があるからと言って空孔モデルを提案するにいたつた研究が無意味であるとは考えていない。これは研究に対する立場のちがひである。もしもある現象に対して atomistic な解釈しようというときに、測定された結果について atomistic な裏づけが確立していないから意味がないというのであれば、現象を atomistic に解明しようとする学問の進歩はないであろう。仮定が上述のような検討をへて一応妥当なものと考えられるならば^{*}、あえてその仮定に立つてモデルを進展させることが現象の本質的理解への一つの道であり、そうした研究があつてはじめて仮定そのものの検討も可能になるのであろう。筆者は空孔モデルを提案するにいたつた実験結果について、原理的に未解決の点があり、実験精度も精密な定量的な数値の検討に不十分であることを否定しない。しかしそれらの限界を認識した上で許されると判断した提案をしているつもりであり、その提案は鈴木らの今までの実験結果や論理によつて否定されるものではない。もちろんこうした仮定に立つての議論を、万が一にでも問題なしとしてうけ入れられることがあれば困るのであつて、その点に注意を改めて喚起するということであれば鈴木らの問題提起はそれなりに尊重されるべきものと考えられる。

3. 筆者らの Al-Cu-Sn 合金の研究⁴⁾ に対する批判について

鈴木らは文献⁴⁾に示した活性化エネルギー E の値は精度が十分でないとしている。文献⁴⁾に示した図の誤差範囲のぎりぎりに線をひくとたしかにそうなる。図には 3 点の平均値を丸で示したと説明してある。それでわかるように、40℃の 3 点のうち一つは他の 2 点(ほぼ等しい)に比べてひじょうに小さく、0℃の 3 点のうち 1 点は他の 2 点に比し、著しく大きい。著しくばらつているのはこの 2 点だけである。そこでかりにこの 2 点をばいした 10 点について最小自乗法により E を求めると 0.81 eV となる。さらにこの E を用いて全測定点を同一の温度での値に換算して、10 点から 99%信頼度の棄却限界を求めると先にはばいた 2 点はたしかにこの限界の外にある。すなわち 2 点をばいした方が真実に近いと判断されるのである。もちろん、この推計学的処理には、1; 2 の問題もあり、なんといつても測定点の数が少ないので、原因のわからぬままにこの 2 点をすてべきであると断言はできないが、2 元系と 3 元系の E はちがうと考え、その差はおそらく 0.2 eV 以上であろうと考えることは、信頼できないことではない。もちろん、さらに精密な測

* 2 元系と 3 元系の活性化エネルギーを比較するときには、 β に温度依存性があつても依存性そのものが Sn の存在によつて変わらなければよい。前述の β に対する制限はさらにゆるくなる。

定によつて活性化エネルギーのより正確な評価を改めて行なうことはのぞましいことである。

鈴木らは空孔量と Sn 量が等しい場合、空孔と Cu および Sn との結合エネルギー、 B_1 および B_2 、をそれぞれ 0 および 0.2 eV とすると、3 元系の時効速度は 2 元系の場合の 0.5 倍にしかならず、文献4)の 10^{-4} にはならなかったとしている。近く公表するが⁵⁾、2 元系と 3 元系の時効速度の比 P は、空孔量と Sn 量の相対的な大きさに著しく依存する。たとえば $B_1=0.10$ eV, $B_2=0.35$ eV, 空孔量 $=3 \times 10^{-5}$, Sn 量 $=5 \times 10^{-5}$ とすると $P \approx 2 \times 10^{-2}$ となる。同じ B_1, B_2 でも Sn 量を空孔量と同じ 3×10^{-5} とすれば $P \approx 10^{-1}$ である。 P の値はこの他 B_1, B_2 のとり方にも敏感である。しかもこれらのパラメーターの値を精度よくきめることは現状では不可能である。例えば空孔量が 3×10^{-5} か 5×10^{-5} かをきめることは今はできない。したがつて P の値から結合エネルギーの値を、ひいては空孔モデルの当否について結論することは現状では不可能である。文献4)に示した P の値は過大であること、活性化エネルギーの値の比較から求めた B_1-B_2 の値 (0.25 eV) を用いれば、筆者らの求めた P の値および鈴木らの Sn 量を変えた実験結果を空孔モデルで説明できることを近く公表する⁵⁾。

4. 結 論

鈴木らの見解²⁾を検討した結果、文献1)で述べた結論

は全く変わらないことがわかつた。しかも最近 Al-Cu-Sn(Cd, In) 系では Sn(Cd, In) 添加によつて Cu 固溶量はほとんど変化しないという研究も発表されている⁶⁾。鈴木らの一連の論文とノート、および筆者の二つのノートで、Al-Cu 合金の低温時効に対する Sn 添加の効果を解明する上での主な問題点はほぼ出つくしたように思われる。今後、空孔モデルの妥当性とそれが Al-Cu-Sn(Cd, In) 合金の低温時効の遅れにどれだけの寄与をしているかの検討が、慎重な研究によつて行なわれることを希望する。最後に鈴木らの研究によつて空孔モデルに対する筆者の理解も深まつたことを記し、鈴木らの研究に対して謝意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 木村：軽金属, **24** (1974), 126.
- 2) 鈴木, 菅野：軽金属, **24** (1974), 279.
- 3) 木村：軽金属学会シンポジウム「アルミニウム合金の時効に関する諸問題」(1974)講演予稿 (この予稿は文献2)を入手する前に書かれたものであることを付記する)。
- 4) H. Kimura and R. R. Hasiguti: Acta Met., **9** (1961), 1076.
- 5) H. Kimura and R. R. Hasiguti; to be published, なお一部は上記シンポジウムおよび日本金属学会講演会 (1974年, 11月) にて講演予定.
- 6) 渡辺, 岡本, 河野：軽金属, **24** (1974), 246 ; 渡辺, 岡本, 河野, 北沢：軽金属, **24** (1974), 358.