研究論文

3.8%以下の Mg を含む Al-Mg 固溶体の マチーセン則経験式

小松 伸也*・池田 勝彦*

田畑 義昭**・(故)合田 剛久***

Matthiessen empirical relation in Al-Mg solid solutions containing less than 3.8%

Shin-ya KOMATSU*, Masahiko IKEDA*
Yoshiaki TABATA** and Late Takehisa GOUDA***

The relations between the ratio of resistance measured at two different temperatures and the resistivity are induced for general solid solutions showing deviation from Matthiessen's Rule (DMR) through dependences of resistivity on concentration and on temperature. The contribution to resistivity per unit concentration ($\Delta\rho$) of Mg has been experimentally determined at 77 and 300 K. The $\Delta\rho$ is larger at higher temperature and the DMR is slightly positive. After a correction about DMR, the empirical relation between the resistance ratio ($R=\rho(300)/\rho(77)$) and the resistivity at 77 K ($\rho(77)$) has been obtained as

$$2.3 < \rho(77)/n\Omega\text{m} = [25.15/(R-1.054)] - 0.028 < 23$$

in the solution treated state. Comparing the Matthiessen empirical relation of cold rolled specimens to that of annealed specimens, the DMR of dislocation in aluminum is estimated to be negative.

Keywords: Al-Mg alloy, Matthiessen's Rule, solid solution, resistivity, dislocation effect

(Received August 2, 1993)

1. 緒 言

1.1 Al-Mg 合金の固溶限と特徴

マグネシウムはアルミニウムへの最大固溶度が亜鉛に次いで大きく、723 K で最大17.4 mass% 固溶する¹⁾。実用合金でのマグネシウムの最大添加量は熱間加工上の問題で5.6 mass% 程度であるが、固溶体硬化型および加工硬化型の5000系合金として多種の用途に使われている²⁾。

Al-Mg 系合金では、溶質 Mg 原子と空孔や転位との相互作用が大きく、急冷後室温で長期間続く析出硬化や、応力歪み曲線上の特徴的なセレーションなどが知られている²⁾。

アルミニウムへのマグネシウムの固溶限の低温側の数

値¹⁾は、平衡状態への到達には不十分な状態で推定され、過大評価されている可能性がある。本研究では、共晶温度723 K から523 K までの平衡固溶度¹⁾を Arrhenius の関係で回帰して得られる次式、

$$\log(C/\text{mass}\%) = 2.807 - 1133/T \quad (1)$$

を使って、各組成ごとの固溶限温度を算出した。

Osamura ら³⁾は、723 K から急冷した Al-4.64 mass% Mg 合金の比抵抗が293 K 以下の時効温度で GP ゾーン形成により増加し、GP ゾーンの溶解温度は4.64, 9.90, 13.6% Mg でそれぞれ294, 315, 335 K としている。また13.6% Mg 合金の室温2年間時効で β' 相の析出を報告している。

5 % Mg 以上の合金では、焼なまし温度をできるだけ

* 関西大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Kansai University (Suita-shi, Osaka)。

** 関西大学大学院 (吹田市)。Graduate Student, Kansai University (Suita-shi, Osaka)。

*** 関西大学学生 (大阪大学大学院在学中に没)。Student, Kansai University (Deceased on 3 Dec. '92 during graduate school age of Osaka University)。

低くし、冷却速度も空冷程度にして凍結空孔量を減らし、また焼なまし後も測定までの室温保持時間となるべく短くして GP ゾーン生成の影響を避ける必要がある。

酸化物生成平衡酸素分圧がアルミニウムより低いためマグネシウムは大気中でアルミニウムより優先的に酸化される。その結果、酸化被膜中の Mg/Al 比は合金相中より高くなり、酸化被膜に接触している固溶体中のマグネシウム濃度は低下する²⁾。したがって、大気中で板厚の小さな試料を高温で長時間熱処理する場合には、比抵抗変化等で監視する等の注意が必要である。

1.2 マチーセン則経験式と本研究の目的

著者らは $R = \rho(T_2)/\rho(T_1)$ と、 $\rho(T_1)$ との関係をマチーセン則経験式と呼び、 T_1 を 77 K、 T_2 を 295 K⁴⁾ または 300 K^{5)~8)} として種々の合金系で経験的に決定し、サイズファクタ測定不可能な試料⁹⁾や大量の高比抵抗第二相を含む試料^{10),11)}に応用してきた。サイズファクタ測定可能な試料では、 ρ の実測値と R からの算出値を比較して、第二相粒子の体積率ばかりでなく、分布状態についての情報を得ることができる。Al-Fe 合金では、通電可能な断面積は Al_3Fe 析出物の体積率とともに減少し、また析出物が微細であるほどこの効果は大きくなることを見出した¹¹⁾。

通常圧延後の ρ 測定には、サイズファクタ測定と導線接続のため、3 ks 前後の時間を要する。一端を四分割した U 字型に成形した試料を往復圧延し、圧延終了後 1 s 以内、圧延開始後でも 10 s 以内に液体窒素温度 (77 K) での抵抗値を測定した⁹⁾。約 86 ks 室温放置後に抵抗比を測定してマチーセン則経験式による放置後の比抵抗 ρ_{M77} を求めれば、その時測定した 77 K での抵抗値 Ω_{77} から、圧延で減少した試料のサイズファクタ ($M.F. = \rho_{M77}/\Omega_{77}$) が逆算できる。室温放置中に $M.F.$ はほとんど変化しないとして、圧延直後に測定した Ω_{77} から圧延直後の ρ_{M77} が得られる。この方法で算出した工業用純アルミニウムの ρ_{M77} は、圧延後の室温保持中に異常に大きな減少を示し、その原因として冷延中およびその後の室温保持中の Si 析出が推定された⁹⁾。

この方法を Al-Mg 合金に適用すれば、冷延後室温で起こる空孔の消滅や GP ゾーンの生成などを、圧延直後から追跡できるが、マチーセン則からのずれ DMR を修正した経験式^{5)~7)}が必要になる。これらの修正式は、二温度 T_2 、 T_1 での ρ の溶質濃度依存性 $\Delta\rho$ の差または比を含むため、 $\Delta\rho$ が二温度で精度よく決定されねばならない。

本論文ではまず 2 節で、高濃度固溶体での ρ と溶質濃度との関係を説明し、先に誘導した DMR 修正式^{5)~7)}の多元高濃度固溶体への拡張を考える。

その後、Al-Mg 固溶体の 300 K と 77 K での比抵抗の

濃度依存性を測定して、DMR 修正経験式を決定する。また、冷間圧延試料の R と ρ 実測値を使った経験的關係から Al-Mg 合金中の転位線の DMR の符号についても議論する。

2. 高濃度固溶体の比抵抗と DMR 修正式

貴金属間の固溶体で成立するノルドハイム則¹²⁾を使うと、高濃度二元固溶体の温度 T での比抵抗 $\rho^{\text{SS}}(T)$ は、原子分率 X の関数として次のように表される。

$$\rho^{\text{SS}}(T) = \rho^{\text{PURE}}(T) + \Delta\rho_x \cdot X(1-X) \quad (2)$$

ここで $\Delta\rho_x$ は一定温度での ρ の $X(1-X)$ による微分、 $|d\rho/dX(1-X)|_T$ である。 $X < 0.01$ のとき (2) 式は

$$\rho^{\text{SS}}(T) \approx \rho^{\text{PURE}}(T) + \Delta\rho_x \cdot X \quad (3)$$

または、

$$\rho^{\text{SS}}(T) = \rho^{\text{PURE}}(T) + \Delta\rho \cdot C \quad (3')$$

と近似される。(3') 式は通常 1 at% 以下 ($X < 0.01$) の希薄固溶体では溶質濃度 C (at% または mass%) と $\rho^{\text{SS}}(T)$ との間に直線関係が成立することを意味する。1~5% のマグネシウムを含む実用 Al-Mg 系合金は、当然 (3) 式の適用範囲外であり、多価金属間の固溶体であるため、(2) 式の成立も検討する必要がある。

マチーセン則 (MR)¹³⁾ が成立すれば $\Delta\rho$ などは温度によらず一定になる。MR からのずれ (DMR) を $\Delta\rho$ などが温度によって増減する場合と考えて、二元固溶体について (4) 式を誘導した⁶⁾。

$$\rho^{\text{SS}}(T_1) = [\alpha^{\text{PURE}} + C\varepsilon] / (R-1) \quad (4)$$

ただし、 $\alpha^{\text{PURE}} = \rho^{\text{PURE}}(T_2) - \rho^{\text{PURE}}(T_1)$ 、

$$\varepsilon = \Delta\rho(T_2) - \Delta\rho(T_1) \text{ である。}$$

マチーセン則が成立するとき、すなわち $\varepsilon = 0$ のときは、 $1/(R-1)$ と $\rho^{\text{SS}}(T_1)$ の測定値のプロットは全域にわたって直線で、その勾配は α^{PURE} になる。DMR が正で $\varepsilon > 0$ のときには、プロットと原点を結ぶ直線の勾配が、 C が大きく、したがって $\rho^{\text{SS}}(T_1)$ が高いほど大きくなることを (4) 式は表している。そして、測定点は上に凹の曲線上に並ぶ⁶⁾。このような曲線上にある測定点を直線回帰し、(4) 式による経験式 $\rho(T_1) = \alpha_{(4)} / (R-1) + \beta$ を決めると、回帰式の勾配 $\alpha_{(4)}$ は C が高いほど大きくなり、切片 β は負になる。また、実測値は回帰直線より中央部で低く、両端で高いという系統的な偏差を生じる。 $\varepsilon < 0$ の Al-Mn 固溶体ではこの逆になることはすでに報告した⁷⁾。

このような偏差を避けるには濃度項 C を消去すればよく、 R の定義式の両辺から $\Delta\rho(T_2)/\Delta\rho(T_1) = \eta$ を引けば C を消去できて (5) 式の関係が得られる^{6),7)}。

$$\rho^{\text{SS}}(T_1) = \alpha_{(5)} / (R-\eta) \quad (5)$$

ただし、 $\alpha_{(5)} = \rho^{\text{PURE}}(T_2) - \rho^{\text{PURE}}(T_1)\eta$ である。マチーセン則が成立する場合は $\eta = 1$ で、(3) 式の $\varepsilon = 0$ の場合

Table 1 Comparison of $\rho^{\text{PURE}}(77)$, $\rho^{\text{PURE}}(300)$, calculated $\alpha^{\text{PURE}} = \rho^{\text{PURE}}(300) - \rho^{\text{PURE}}(77)$ in eq. (4) and $\alpha_{(5)} = \rho^{\text{PURE}}(300) - \eta \rho^{\text{PURE}}(77)$ in eq. (5) using $\eta = 1.054$

references	$\rho^{\text{PURE}}/\text{n}\Omega\text{m}$		$\alpha^{\text{PURE}}/\text{n}\Omega\text{m}$	$\alpha_{(5)}/\text{n}\Omega\text{m}$
	77 K	300 K		
14) Desai et al. (1984)	2.200	27.33	25.13	25.01
15) Fickett (1971)	2.299	27.22	24.92	24.80
This work (no addition of Mg)	2.278	27.74	25.46	25.34

とまったく同じ形になる。DMR が正のときは $\eta > 1$ で $\alpha_{(5)}$ は、 α^{PURE} より小さくなる⁶⁾。

(4)式と比較した(5)式の利点は、DMR が無視できないときも高比抵抗まで測定点が直線上に並ぶことであるが、その適用には信頼性の高い η の数値が必要である⁷⁾。

(4)、(5)式はすでに三元系固溶体に拡張した⁶⁾が、多元系の場合も、(4)および(5)式の誘導と同様にして

$$\rho^{\text{SS}}(T_1) = [\alpha^{\text{PURE}} + \Sigma C^i \epsilon^i] / (R - 1) \quad (6)$$

$$\rho^{\text{SS}}(T_1) = [\alpha^b + \Sigma C^i \Delta \rho^i(T_1) (\eta^i - \eta^b)] / (R - \eta^b) \quad (7)$$

が得られる。ここで $\alpha^b = \rho^{\text{PURE}}(T_2) - \rho^{\text{PURE}}(T_1) \eta^b$ 、添字 i は a を溶媒とする多元固溶体 a ($b, c, \sim n$) の全溶質種 $b \sim n$ を意味する。(7)式で i が b のとき $\eta^i - \eta^b = 0$ で、 Σ の項は溶質 c 以下の総和になる。溶質として格子欠陥を考えてもよい。(5)式で消去できたが(7)式で再び現れた溶質 c 以下の濃度項の影響を減らすには、溶質 b を C 最大または $\Delta \rho$ 最大のものを選べば(7)式の分子第二項は α^b に比べて相対的に小さくなる⁶⁾。

高濃度固溶体に対しては、(3)式の代わりに(2)式を使い、 $\Delta \rho$ を $\Delta \rho_c$ に、 C を $X(1-X)$ に置き換えれば、(4)～(7)式とまったく同様に誘導できる。また貴金属以外の合金系で(2)式が成立しない場合は、 $f(X) = X(1 - \nu X)$ で(2)式の $X(1-X)$ を置き換え、その勾配を $\Delta \rho_{f(X)}$ と書けば誘導できる。

Desai ら¹⁴⁾は理想的に純粋なアルミニウムの ρ の推奨値を温度の関数として発表している。内挿で得た ρ 値を、Fickett¹⁵⁾が Grüneisen-Bloch の関数から計算したものと Table 1 に比較する。本研究の Mg 無添加試料での実測値と α^{PURE} 、 $\alpha_{(5)}$ の計算値も並記した。年代とともに測定されるアルミニウムの純度が向上し、低温の ρ^{PURE} は小さくなっている。 $\alpha_{(4)}$ との大小関係が DMR の判定基準になる α^{PURE} は 24.92¹⁵⁾ から 25.13¹⁴⁾ に、また、DMR 本来の定義からの判定基準になる $d\rho^{\text{PURE}}/dT$ は、273～300 K で 0.112¹⁵⁾ から 0.1146 nΩm/K¹⁴⁾ に増加した。本研究に使用した Mg 無添加試料で、

$\rho_{D77} = 2.278 \text{ n}\Omega\text{m}$ を得ており、Fickett¹⁵⁾の $\rho^{\text{PURE}}(77)$ は計算値と比較した実測値が鉄などの影響で高かったためやや過大評価であろう。

3. 実験方法

3.1 試料作製と組成

試料の作製は(株)日軽技研に依頼した。Osamura ら³⁾の結果を考慮して測定中のクラスタや GP ゾーン形成を極力避けるため、4 %Mg 以下の計 7 組成の Al-Mg 合金を 70 mm 厚のインゴットに溶製した。共晶点以下の 713 K で 14.4 ks、ついで 798 K で 18 ks の均熱処理を加え、両面 5 mm ずつの面削後、90%の熱間圧延で 6 mm 厚とした。熱間圧延後 623 K で 3.6 ks の中間焼なましを加え、冷間圧延 (CR) で 3.0, 1.0, 0.5 mm 厚の 3 種類の板とした。本研究ではこの内、板厚 3.0, 0.5 mm のものを用いた。

7 種の合金の Mg 含有量の分析値は、<0.01, 0.47, 0.93, 1.45, 1.89, 2.87, 3.79% で、Fe, Si, Cu は Al-Mg 試料でいずれも 0.001% 以下、無添加試料の Fe, Si は 0.0001% 以下であった。

3.2 熱処理と各種測定

凍結空洞の影響を避けるため、CR 試料を Osamura ら³⁾の溶体化処理温度より 100 K 低い 623 K で 3.6 ks 焼なましし、炉外で空冷した。(1)式から、623 K での平衡固溶度は 9.72%Mg で焼なまし中の析出はなく、また(1)式から得られる 3.79%Mg の固溶温度は 509 K なので、空冷中の析出もごく少ないと考えられる。

3.0 mm 厚試料を幅 30 mm に切り出し、冷間圧延 (CR) 状態と焼なまし後の密度 D をアルキメデス法で測定した。0.5 mm 厚試料をほぼ幅 2 mm × 長さ 170 mm に剪断し、個々の試料の全長 (L) と質量 (M) を測定した。透明石英棒の枠に巻き付けた 4 本の $\phi 0.5 \text{ mm}$ 99.99%Al 線に試料を点溶接し、電圧接点間隔 A を測定し、焼なまし状態の D の実測値を使って(8)式で密度質量法サイズファクタ (Density method size factor: DF) を求めた。

$$DF = M / (DLA) \quad (8)$$

液体窒素中 77 K およびケロシン浴中 300 K で、電位差計による直流四端子法を使って測定した抵抗¹⁶⁾と DF から、比抵抗 ρ_{D77} および ρ_{D300} と抵抗比 $R (= \rho_{D300} / \rho_{D77})$ を求めた。実測値は ρ_{D77} 等と表示し、本文中の文献値や計算値は $\rho(77)$ 等と表示した。

4. 実験結果と考察

4.1 密度と Mg 含有量の関係

Pearson のハンドブック¹⁷⁾から Al-Mg 固溶体の格子定数 a をマグネシウムの原子分率 $X^{\text{Mg}} (< 0.078)$ に対し

Fig. 1 Change of density with Mg mass%. Straight line in the figure is the regression of calculated values for each Mg contents¹⁷⁾.

て回帰すると,

$$\begin{aligned} a/\rho m &= a_0[1 + (\Delta a/a_0)X^{\text{Mg}}] \\ &= 404.871(1 + 0.1079X^{\text{Mg}}) < 408.3 \end{aligned} \quad (9)$$

が得られる。Al と Mg の原子量を M^{Al} , M^{Mg} , アボガドロ数を N_A と書くと, Al-Mg 固溶体中の平均的な原子一個の質量 m は,

$$\begin{aligned} m/10^{-26} \text{ kg} &= [M^{\text{Al}} - (M^{\text{Al}} - M^{\text{Mg}})X^{\text{Mg}}]/N_A \\ &= m_0[1 - (\Delta m/m_0)X^{\text{Mg}}] \\ &= 4.479(1 - 0.09913X^{\text{Mg}}) \end{aligned} \quad (10)$$

になる。面心立方格子の Al-Mg 固溶体の密度 D は, $D = 4ma^{-3}$ である。 $(\Delta a/a_0)X^{\text{Mg}}$ は $X^{\text{Mg}} < 0.1$ のとき 10^{-2} 程度で充分小さいから,

$$a^{-3} \approx a_0^{-3}[1 - 3(\Delta a/a_0)X^{\text{Mg}}]$$

と近似すると,

$$\begin{aligned} D_{\text{CAL}}/10^3 \text{ kg m}^{-3} &= D_0[1 - \{(\Delta m/m_0) \\ &\quad + 3(\Delta a/a_0)\}X^{\text{Mg}}] \\ &= 2.700 - 1.141X^{\text{Mg}} \quad \text{または} \\ &= 2.700 - 0.01267C^{\text{Mg}}/\text{mass}\% \end{aligned} \quad (11)$$

が得られる。ただし, $D_0 = 4m_0a_0^{-3}$ である。

Fig. 1 にマグネシウム含有量 $C^{\text{Mg}}/\text{mass}\%$ と 3.0 mm 厚試料で測定した D との関係を示す。図中の直線は, a が求められた合金¹⁷⁾の密度を $4ma^{-3}$ から算出し, 4.01 at% (3.63 mass%) までの結果を回帰したものである。これに比べ(11)式は勾配が約 4% 大きくなったが(11)式では X^{Mg} から C^{Mg} への換算に原子量比を掛けたこと, a^{-3} の X^{Mg} についての一次近似が原因と考える。焼なまし後の実測値は(11)式とはほぼ一致し, 密度に影響するほどの析出物や不純物はなかったと考えられる。

Fig. 2 (a) Relations between atomic fraction of Mg, X , and measured resistivity, according to eqs. (2) and (3). (b) deflection of measured values at 300 K from the regression line. (c) same as (b) but for values at 77 K.

焼なましにより転位密度が減少するので, D は増加すると考えられるが, 測定の再現性の問題か, 無添加試料と高濃度側 2 試料以外は 91.6%CR 状態の方が高くなった。

4.2 焼鈍試料の比抵抗の濃度依存性

Fig. 2(a) に焼なまし試料の ρ_D とマグネシウム含有量 X^{Mg} との関係を, (2) および (3) 式に従って示す。同一板から隣接して切り出した試料を使って同じ測定を 3 シリーズ繰返した結果はすべて図中のマーク内に入った。

Fig. 2(b)(c) には, Fig. 2(a) で判定しにくい直線からの偏差を, 測定温度別に測定値と回帰直線との差で拡大表示した。 DF と抵抗値の測定誤差を総計した個々の試料の ρ_D 変動幅は 77 K で最大 $\pm 0.1 \text{ n}\Omega\text{m}$, 300 K では測定温度の変動 ($\pm 0.1 \text{ K}$) も加わって, $\pm 0.2 \text{ n}\Omega\text{m}$ であった。(2) 式やそれと似た $X(1-\nu X)$ などの関係が X^{Mg} と ρ との間があれば, (3) 式での偏差は下に凹になるが, その傾向は明瞭でなかった。各組成の試料は互いに隣接した位置から採取したので, それら 3 試料の X^{Mg} はほぼ一定としてよいだろう。したがって, 同一合金の ρ_D のシリーズごとの変動は DF と抵抗値の測定誤差による。しかし, たとえば $X \approx 0.01$ の試料の測定値は 3 シリーズとも回帰直線より低い。 ρ_D の誤差範囲を超え, かつ全シリーズで再現性のあるこのような偏差の原因は, ρ 測定試料の X^{Mg} がプロットに採用したマグネシウム

Table 2 Constants in eqs. (2) and (3) shown in Fig. 2 and correlation factor of regression r comparing with those calculated from T - ρ data recommended by Ho et al.¹⁸⁾

ref.	eq.	T/K	$\rho^{\text{PURE}}/\text{n}\Omega\text{m}$	$\Delta\rho_x/\text{n}\Omega\text{mX}^{-1}$	r
This work	(2)	77	2.254	518.9	0.99983
		300	27.46	547.0	0.99952
	(3)	77	2.384	496.9	0.99972
		300	27.60	523.9	0.99952
18) Ho et al.	(2)	77	1.831*	498.2	0.99982
		300	26.93*	513.3	0.99978
	(3)	77	2.429	443.0	0.99985
		300	27.54	456.4	0.99989

*too lower than the recommended values in Table 1, because of neglecting the DMR.

分析値と少し違っていただけによるものと考えられる。これにより、全試料を通じての回帰直線からの偏差は、77 K で $\pm 0.2 \text{ n}\Omega\text{m}$ 、300 K では $\pm 0.4 \text{ n}\Omega\text{m}$ と ρ_D 変動幅の約 2 倍になった。

(2)および(3)式による勾配 $\Delta\rho_x$ 、切片 ρ^{PURE} と相関係数 r を、Al-Mg 固溶体合金の ρ 推奨値¹⁸⁾からの計算結果と合わせて Table 2 で比較する。本研究の Mg 無添加試料は Fe, Si 含有量が Al-Mg 試料の 1/10 程度なので、Al-Mg 試料のみで回帰した。いずれの式でも $\Delta\rho$ の値は 300 K の方が 77 K より大きく、DMR はわずかながらあるが正である。 r の値は (2) 式の場合と (3) 式の場合も大差はなく、(2) 式を使っても直線性は向上しない。

これには高濃度ほど顕著になる Mg 原子のクラスタ形成傾向が高濃度試料の ρ を増加させたことも影響したであろう。Fig. 2(b)および(c)からは、(3)式よりは(2)式の方が下に凹となる傾向がわずかに小さくなる程度で、ノルドハイム則類似の関係の検討にはより高濃度の試料での測定が必要である。

Ho ら¹⁸⁾の値の(2)式による回帰式の切片 ρ^{PURE} は、Table 1 の純アルミニウムの推奨値¹⁴⁾より小さくなった。これは、彼らがアルミニウム中に固溶したマグネシウムの DMR が小さいとし、293 K での C - ρ データから純アルミニウムの T - ρ 推奨値を減じた値を採用したことによる¹⁸⁾。本実験の ρ^{PURE} は(2)式の方が小さく、Desai ら¹⁴⁾の値に近付いた。

Table 2 の $\Delta\rho$ から得られる $\varepsilon = \Delta\rho_{300} - \Delta\rho_{77}$ と $\eta = \Delta\rho_{300}/\Delta\rho_{77}$ を、Ho ら¹⁸⁾の T - ρ 推奨値からのものと比較して、Table 3 に示した。 η の値は、(2)式の $\Delta\rho_x$ を使っても、(3)式のものを使っても同じになった。 ε は mass% を使って(3)式の間隔を回帰して得た $\Delta\rho_{\text{mass}\%}$ の差を採った。(2)式による $\Delta\rho_x$ の差に $M^{\text{Al}}/M^{\text{Mg}} = 1.100$

Table 3 Values of ε and η in eqs. (4) and (5) comparing with those calculated from T - ρ data recommended by Ho et al.¹⁸⁾, n is number of data

ref.	$\frac{C^{\text{Mg}}}{\text{mass}\%}$	n	η	$\frac{\varepsilon}{\text{n}\Omega\text{m mass}\%^{-1}}$
This work	0-3.8	6	1.054	0.300
18) Ho et al.	0-10	6	1.030	0.151

Fig. 3 Relations between $1/(R-1)$ or $1/(R-1.054)$ and ρ_{D77} ; the resistivity measured at 77 K, according to eqs. (4) or (5). Broken lines on 2.200 n Ωm and $1/(R-1) = 0.08754$ are lower limits of the eq. (4) obtained from ρ values recommended by Desai et al.¹⁴⁾ for ideally pure aluminum.

をかけると、 $0.312 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{mass}\%$ とやや大きくなる。Ho ら¹⁸⁾の $\Delta\rho$ を使うと η は本実験の結果より 1 に近く、 ε は 0 に近くなり、DMR を無視した影響が現れている。

Bhatia ら¹⁹⁾は疑似ポテンシャル法を Al-Mg, Mg-Al 希薄固溶体に適用し、Al-Mg 固溶体では DMR が正に、Mg-Al 固溶体では負になるとした。彼等の計算では ε や η の数値は得られていないが、DMR の符号は上の結果および、Mg-Al 系 AZ91 マグネシウム合金⁶⁾での推測と一致している。

4.3 抵抗比と比抵抗の関係

Fig. 3 に(4)式または(5)式に従ってプロットした $1/(R-1)$ または $1/(R-\eta)$ と ρ_{D77} との関係を示す。この図では、3 シリーズの測定点は、ほとんど重なり、再現性はよかった。図中の一点鎖線は、Desai ら¹⁴⁾による理想的に純粋なアルミニウムの ρ_{77} 推奨値と $1/(R-1)$ で、これらの経験式の適用下限を示す。

Fig. 4 に示した実測値と回帰直線との差は、●で示した(4)式のプロットが上に凹の曲線上にあることを示し、Mg-Zn-Zr 系 ZK60 マグネシウム合金¹⁶⁾と同じ傾向である。○で示した(5)式のプロットでは偏差が一様になり、 r が 1 に近付くことが明らかである。Fig. 2(c) の X また

Fig. 4 Comparison of eqs. (4) and (5) by deflection of measured ρ_{D77} from regression lines shown in Fig. 3. Upper side concaving nature of plots by the eq. (4) is elucidated.

は $X(1-X)$ による回帰直線からの ρ_{D77} の偏差は $\pm 0.2 n\Omega m$ の範囲であったが、Fig. 4 の $1/(R-\eta)$ による回帰直線からの偏差は $\pm 0.1 n\Omega m$ 以内であった。 X^{Ms} が分析値と違っていても、抵抗比 R と ρ_{D77} は X^{Ms} とともに変化してプロットは回帰直線上を移動する。したがって、DMR 修正マチーセンプロットの変動は ρ_{D77} と R の測定誤差のみにより X - ρ プロットの変動は ρ_{D77} 等の誤差と X^{Ms} の変動の和である。本実験では比抵抗測定用試料のマグネシウム含有量と分析値との変動による影響が、 ρ_{D77} と R の測定誤差とほぼ同程度であると考えられる。

回帰直線の勾配 α 、切片 β と相関係数 r は Table 4 で Ho らの推奨値¹⁸⁾ から求めたものと比較した。(4)式の α の値は Table 1 の α^{PURE} より 4.7% 大きく、切片 β が負になること、ともに 2 節での予測と一致する。測定値、推奨値とも (5) 式の β は (4) 式の場合より 0 に接近した。DMR 修正経験式は次式が最良である。

$$2.3 < \rho_{77}/n\Omega m = [25.15/(R-1.054)] - 0.0278 < 23$$

(5) 式による回帰直線の勾配は、Table 1 の Desai ら¹⁴⁾ の α^{PURE} よりわずかに大きい、Table 1 で無添加試料の ρ_D から求めた $\alpha_{(5)}$ より小さく、Table 2 の (2) 式による ρ^{PURE} を使うと 25.08 とより Table 4 の値に近づく。この傾向は Al-Mn 二元固溶体⁷⁾ の場合にも見られ、(7) 式に現れる Mg 以外の微量不純物の影響と考えられる。

4.4 マチーセン則経験式に及ぼす転位密度の影響

Romero ら²⁰⁾ は、1.2~9 K の極低温での比抵抗測定でアルミニウム中の転位は負の DMR を示すと報告している。本研究の試料に同一加工度の冷延 (CR) を加えると、加工硬化量はマグネシウム含有量とともに上昇する²¹⁾。このことは、高濃度合金ほど同一加工度で導入さ

Table 4 Constants of empirical relations in the Fig. 4 expressed as $\rho(77)/n\Omega m = \alpha/(R-1) + \beta$ or $= \alpha/(R-\eta) + \beta$, obtained by regression according to eqs. (4) and (5)

ref. & η	eq. No.	α	β	r
This work	(4)	26.54	-0.2688	0.99987
η : 1.053	(5)	25.15	-0.0278	0.99998
18) Ho et al.	(4)	26.69	-0.4368	0.99978
η : 1.030	(5)	25.09	-0.0286	0.99998

Fig. 5 Effect of 91.3% cold rolling on constants in the empirical relation according to eq. (4), written as $\rho(77)/n\Omega m = \alpha/(R-1) + \beta$.

れる転位密度が高いことを意味している。(6) 式によれば、転位の ε が負のとき、CR 材の $\alpha_{(4)}$ は Table 4 の焼なまし材の $\alpha_{(4)}$ より小さくなり、転位密度が高いほどこの傾向は強くなる。

Fig. 5 では CR 状態 (ただし、室温放置で比抵抗はわずかに減少している²¹⁾) の試料と焼なまし状態のものの (4) 式または (6) 式による回帰直線を比較する。図中の一点鎖線は Fig. 3 の破線と同じ適用下限である。回帰直線はほとんど重なるが、低濃度側でわずかに CR 材の方が高くなる。また、高濃度ほど CR 状態と焼鈍状態の ρ_{D77} の差が大きいたことが明らかである。CR 状態の方が図中に記入した α はわずかに低い。この傾向は (6) 式から転位の ε が負、すなわち DMR が負であれば説明でき、Romero ら²⁰⁾ の結果と定性的に一致している。

5. 結 言

高濃度および多元固溶体に拡張したマチーセン則からのずれ (DMR) を修正した抵抗比と比抵抗の関係を、Al-3.8%Mg までの合金を使って検討するため、Mg 単

位濃度あたりの比抵抗への寄与 ($\Delta\rho$) の二温度での変化を決定した。アルミニウム中に固溶したマグネシウムの $\Delta\rho$ の温度変化は従来の計算や推奨値と傾向的に一致して高温ほど大きく、DMR 修正経験式として

$$2.3 < \rho_{77}/n\Omega m = [25.15/(R-1.054)] - 0.0278 < 23$$

を得た。冷間圧延状態のマチーセン則経験式を焼なまし状態のものと比較すると、アルミニウム中の転位の DMR は負であることが推測され、他の研究者の報告と一致した。

非常に良質の試料を作製して下さった(株)日軽技研の小菅張弓博士と西村祐一氏に感謝する。この研究の費用の一部は財団法人軽金属奨学会の教育研究資金によった。併せて感謝する。

参 考 文 献

- 1) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, (1958), 105.
- 2) 吉田英雄, 福井利安: アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, 東京, (1991), p. 256.
- 3) K. Osamura and T. Ogura: *Met. Trans.*, **15A** (1984), 835.
- 4) 小松伸也, 池田勝彦, 小田 透, 朝山匡一郎, 杉本隆史, 亀井 清: 資源と素材, **10** (1991), 887.
- 5) 小松伸也, 池田勝彦, 松尾 守, 村松俊樹: 軽金属, **41** (1991), 465.
- 6) 小松伸也, 池田勝彦, 生駒俊彦, 河野洋一: 軽金属, **43** (1993), 421.
- 7) S. Komatsu, M. Ikeda, K. Komoda, M. Nakaji and M. Matsuo: *Proc. RASELM '91*, ed. K. Hirano, H. Oikawa and K. Ikeda, Japan Inst. Light Metals, Tokyo, (1991), p. 875.
- 8) 小松伸也, 坪田輝一, 池田勝彦, 亀井 清, 杉本隆史, 風間敬三: 伸銅技術研究会誌, **30** (1991), 70.
- 9) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Muramatsu and M. Matsuo: *Key Engineering Materials*, **44 & 45** (1990), 31.
- 10) 小松伸也, 池田勝彦, 筑田昌宏, 小林紘二郎: 軽金属, **41** (1991), 510.
- 11) 小松伸也, 池田勝彦, 岩崎充浩, 松本英幹, 浅見重則: 軽金属, **41** (1991), 569.
- 12) 長村光造, 中村藤伸: 軽金属, **33** (1983), 55.
- 13) J. Bass: *Adv. Phys.*, **21** (1972), 431.
- 14) P. D. Desai, H. M. James and C. Y. Ho: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13** (1984), 1131.
- 15) F. R. Fickett: *Cryogenics*, **11** (1971), 349.
- 16) 小松伸也, 池田勝彦, 生駒俊彦, 東野鋼三, 安倍睦: 軽金属, **43** (1993), 378.
- 17) W. B. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1958), 368.
- 18) C. Y. Ho, K. Y. Wu, T. N. Havil, R. H. Bogaard, R. A. Matula, S. G. Oh and H. M. James: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12** (1983), 183.
- 19) A. B. Bhatia and O. P. Gupta: *Phys. Lett.* **29A** (1969), 358.
- 20) J. Romero and R. Huguenin: *Helvetica Phys. Acta*, **61** (1988), 837.
- 21) 小松伸也, 池田勝彦, 田畑義昭, 合田剛久: 軽金属学会第83回大会講演概要, (1992. 11), 115.