Al-10%Mg合金の時効硬化に及ぼすAg添加の影響

高橋恒夫* 小島 陽* 岡庭 茂**

Tsuneo Takahashi, Yo Kojima and Shigeru Okaniwa : Effect of Ag Addition on the Age-hardening in Al-10% Mg Alloys.

The aging behaviour and age-hardening of Al-10% Mg alloys with and without 0.5% Ag were investigated by means of hardness, electric resistivity measurements and optical and electron microscope observations.

A fine and homogeneous distribution of small precipitates and the higher hardness were recognized in the alloys containing Ag. Furthermore, the addition of Ag to the binary alloys prevented the formation of precipitate-free-zones and brought about a remarkable increase in hardness on the two-step aging.

G.P.zones in the binary alloys formed only on the aging below 50°C. In the alloys containing Ag, however, G.P.zones formed up to the higher temperature compared with that in the binary alloys; namely they formed even at about 100°C.

The remarkable increase in hardness of the alloys containing Ag was due to the fine and homogeneous distribution of intermediate phases. It was considered that the existence of G.P.zones which act as nuclei of the intermediate phase caused these structures.

(Received October 3, 1977)

I. 緒 言

時効硬化型アルミニウム合金の機械的性質を左右する重要な因子として、析出物の分散状態があげられる。Al-Mg合金は高温からの急冷で溶質原子の大きな過飽和度が得られるにもかかわらず、析出物の分散が粗く、粗大化しているため極めてわずかな時効硬化しか示さないことが知られている⁽¹⁾。また、Al-Mg系合金はMg含有量が5%以上となると、Mg量とともに強度が増大し、延性は低下しないという特徴があるが、Mg量が多くなると著しく加工性が悪くなるためAl-高Mg合金は展伸材として利用されにくい合金である。しかし、Al-Mg合金は耐食性や強度などに優れた特性を示すことから、約10%のMgを含む合金が鋳物として実用合金となっている。この場合でも、本系合金はT6処理材で用いることはなく、もっぱらT4処理材として凝固中に晶出したβ相をα相に固溶体化するだけの処理をして用いられている。しかし、Al-10%Mg合金を実際に使用する際には、その後の室温時効によって、使用中に強度は徐々に増大し、しかも同時に伸び値が低下し、例えば室温で5年も経過すると伸び値は溶体化処理直後の約5%にまで低下してしまうなど、いわゆる経年変化が問題となっている⁽²⁾。

Al-高Mg2元合金の時効硬化に関しては、古くからPerrymanら⁽³⁾、Detertら⁽⁴⁾などによって調べられており、中間相、安定相についてはその構造等についてもかなり明確になっている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、G.P.ゾーンに関して

は、X線回折、電子線回折が困難なため、電気抵抗変化からのみその存在が予想され^{(7)~(9)}ている。Al-10%Mg合金においては、他のアルミニウム合金に例をみないような室温付近以下という非常に低温の時効でのみG.P.ゾーンが形成されるということが復元実験によって示されている⁽¹⁰⁾、その詳細は現在でも不明である。

一方、Al-Mg2元合金に対し、Agの添加は中間相の析出を促進し、析出物を微細にし、時効硬化量も増大させることが、Polmearら⁽¹¹⁾、Murakamiら⁽¹²⁾、Kievitsら⁽¹³⁾、Komarovら⁽¹⁴⁾によって報告され、Ag添加合金では3元化合物およびAgを含むG.P.ゾーンの形成が認められている⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。さらに、Ag添加合金では、G.P.ゾーンが2元合金に比べ高温まで、例えばAuld⁽¹⁶⁾はAl-5%Mg-0.5%Ag合金で175°C時効でも時効初期にG.P.ゾーンが形成されることをX線回折結果から報告している。

そこで、本研究では、Al-10%Mg合金について、その時効硬化過程を調べ、これに微量のAgの添加がいかなる影響をおよぼすかを調べ、両合金の時効硬化過程の違いを詳細に比較検討することとした。

II. 実験方法

99.99%Al, 99.9%Mg および 99.9%Ag を用いて Al-10 wt%Mg 2 元合金 (Mg : 9.62%, Si, Fe : <0.01%) および Al-10 wt%Mg-0.5 wt%Ag 合金 (Mg : 9.81%, Ag :

* 東京工業大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学大学院、現在：(株)日本軽金属総合研究所 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address : Nippon Light Metal Research Laboratory, Kambara)

0.53%, Si, Fe : <0.01%) を溶製し, 約 150°C に予熱した金型 (150 mm × 63 mm × 20 mm) に鋳造した。これらの鋳塊は 445°C で 48 h 均質化処理後面削し, 熱間圧延および中間焼鈍を入れる冷間圧延により 1.5 mm 厚の板とした。

硬度測定, 顕微鏡観察はこれらの板 (1.5 mm × 10 mm × 10 mm) について行い, また電気抵抗測定は 1 mm × 1.5 mm の角棒を切り出して行い, 電圧端子間距離を 250 mm とした。硬度測定はマイクロビッカース硬度計 (荷重 200 g) を用い, 電気抵抗測定は液体窒素中で電位差法で行った。

顕微鏡観察は上記圧延材をさらに圧延し約 0.15 mm 厚とした板を用い, 熱処理後, 過塩素酸-エチルアルコール電解液で窓あけ法で作成した薄膜について行った。

III. 実験結果

1. 両合金の時効硬化過程 (高温時効)

まず, Al-10%Mg 合金に対し, 少量の Ag 添加が高温時効にどのような効果をもつかを 2 元合金と比較しつつ調べた。

Fig.1 は Al-10%Mg 2 元合金の 100~300°C 時効に伴う硬さ変化曲線である。時効処理は 460°C, 2 h の溶体化処理後水冷したちに行った。2 元合金では Hv 90~120 の範囲内にあり, 100°C 時効では 10 d で硬化がみえはじめ, 100 d 後でも硬化が進行している。また, 全曲線とも時効時間とともに単調に増加し, その後過時効軟化によって減少している。硬化開始時期は時効温度の上昇に従って早くなり, 最高硬度値も低くなり, ピークに達する時間が短くなっている。

Fig.1 Hardness vs aging time curves of Al-10% Mg alloys.

一方, 2 元合金に 0.5%Ag を添加すると, Fig.2 のような時効挙動を示す。熱処理はすべて 2 元合金の場合と同様である。時効温度と硬化開始時期, ピークまでの時間, ピークの高さとの関係は Fig.1 の 2 元合金と同じ傾向を示している。しかし, 時効硬化の程度は Hv 90~170 と著しく大きくなっている。両合金の時効硬化曲線を比較すると, 例えば 100°C 時効では, 最高硬度値で Hv 50 も差が

生じ, Ag 添加は著しく 2 元合金の硬化を促進している。また, 硬化開始時期, ピークに達する時間は Ag 添加で短縮されており, 過時効による軟化も少なくなっている。さらに, Ag 添加では, 初期の硬化はゆるやかであるが, ある時期に急激に硬化が進行している。この傾向は時効温度が低い程明瞭である。

Fig.2 Hardness vs aging time curves of Al-10% Mg-0.5% Ag alloys.

両合金の時効硬化曲線における時効温度とピーク値との関係を Fig.3 に示す。2 元合金では時効温度とピーク値とは Hv 100~120 の範囲ではほぼ直線関係となるが, Ag 添加合金では, ピーク値が Hv 105~170 の範囲にあり, 時効温度が約 180°C で直線は屈曲し, この時効温度以下で Ag 添加の影響が大きいことがわかる。

Fig.3 Relation between the aging temperature and the maximum of hardness in isothermal aging.

以上の硬度変化から Al-Mg 合金の時効硬化は Ag 添加によって促進されることがわかった。そこで, 析出を敏感にとらえることのできる電気抵抗の測定によって両合金の析出過程を検討した。時効温度は Ag 添加の影響の大きい 160°C, あまり影響のない 250°C, そして中間の 200°C とした。その結果を Fig.4 に示す。Fig.4 から明らかなように各時効温度において抵抗の減少がみられる時期が Ag 添加によって 2 元合金と比べすべて早くなっている。また, 抵抗の減少が明瞭に認められる時期と, Fig.1 および Fig.2 に示した硬化の進行が著しくなる時期はほぼ対応しており, この硬化はいわゆる中間相あるいは安定相の析出によるものである。

Fig.4 Electric resistance vs aging time curves of Al-10%Mg and Al-10%Mg-0.5% Ag alloys.

Photo.1 に両合金のほぼ最高硬度を示す時効条件での光顕組織を示す。時効条件は 100°C , 120 d および 160°C , 4 d である。これらの時効条件では、2 元合金でも硬化が認められるが、Ag 添加合金にみられる著しい硬化には及ばない。Ag 添加合金では 2 元合金に比べ、析出物の分散度が著しく密になっている。これらの析出物は両合金とも棒状析出物が 3 方向に直交あるいは交差した Widmanstätten structure を呈している。また、粒界に優先して析出したと思われる析出物は両合金とも連続している。さらに、2 元合金では、粒界に沿って析出物の存在しない領域、いわゆる PFZ (Precipitate-Free-Zone) が形成されており、粒界をはさんで約 $10 \mu\text{m}$ におよぶ、他のアルミニウム合金ではあまりみられないかなり幅の広い PFZ が存在している。しかし、Ag 添加合金では、こ

の PFZ の形成が阻止され粒界近傍にも均一に析出が生じている。

つぎに、両合金の電顕観察を行い、析出状態を検討した。**Photo.2** は両合金の 160°C , 2 d 時効したときの電顕組織である。 160°C 時効におけるほぼ最高硬度を示す時効条件である。Photo.1 の光顕写真より予期されたように、Photo.2(a) の 2 元合金では長さ $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、幅 $0.15 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の棒状析出物が 3 方向に直交しており、(b) の Ag 添加合金では、長さ $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の幅のせまい棒状析出物が微細に高密度に生じている。また、Ag 添加合金には棒状析出物に混在して、短い析出物がかみりみられる。

Photo.2 Electron micrographs of Al-10%Mg (a) and Al-10%Mg-0.5% Ag (b) aged at 160°C for 2 d.

2. 両合金の時効硬化過程 (低温時効)

前項では、両合金の高温時効における硬化過程を示した。Al-10%Mg 2 元合金では、 100°C 以上の時効においては G.P. ゾーンは形成されないとされている。本項では、低温時効すなわち G.P. ゾーン形成について電気抵抗測定によって両合金を比較検討した。**Fig.5** に両合金を $-20 \sim 160^\circ\text{C}$ の各温度で 5 min 間時効した時の抵抗変化から得た等時時効曲線を示す。これらの曲線の特徴をみる

Fig.5 Isochronal aging curves (5 min) in electric resistance of Al-10%Mg and Al-10%Mg-0.5% Ag alloys.

Photo.1 Microstructures of Al-10%Mg ((a), (c)) and Al-10%Mg-0.5% Ag ((b), (d)). ($\times 750$) (a), (b) : aged at 100°C for 120 d (c), (d) : aged at 160°C for 4 d

と、2元合金では、約40°Cの時効温度以下で抵抗の増加がみられ、抵抗のピークは約-10°C時効にみられる。一方Ag添加合金では、抵抗増加は約80°Cまで生じており、ピークは約0°C時効にみられる。さらに、抵抗増加のみられる温度範囲においては、Ag添加合金の方がすべて2元合金よりもその抵抗増加量は大きくなっている。以上の等時時効曲線からG.P.ゾーンの形成過程を調べるには、時効温度は-20~20°Cの範囲が都合が良いと思われるので以下の等温時効はこの温度範囲を中心に行った。

Fig.6に2元合金の等温時効に伴う電気抵抗変化を示す。電気抵抗は-20~20°Cの時効では、時効時間とともに急速に増加後飽和するか、あるいは徐々に増加し、ピークに達した後減少するといった傾向は1000 min時効までにはみられない。また、時効初期の抵抗の増加は-10°C時効の時に最も大きくなっている。

一方、Ag添加合金の場合の等温時効曲線はFig.7に示すとおりである。-20°C時効での抵抗変化は2元合金とはほとんど変わらないが、20°C時効では2元合金と著しく異っており、抵抗増加が非常に大きくなっている。

Fig.6 Electric resistance vs aging time curves of Al-10% Mg alloys.

Fig.7 Electric resistance vs aging time curves of Al-10% Mg-0.5% Ag alloys.

3. G.P. ゾーンの復元

前項で2元およびAg添加合金におけるG.P.ゾーン(G.P.ゾーンの駆動段階としてのクラスタも含む)形成を

-20~20°Cの時効での電気抵抗変化から調べた。2元合金で形成されるG.P.ゾーンは温度をあげると容易に分解固溶することが知られているので⁽²⁾⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾、Ag添加合金で形成されるG.P.ゾーンの復元について検討した。

-20~20°Cの各温度で1000 min時効した両合金について、160°C, 2 sの復元処理を行った。この時の電気抵抗の変化をFig.8に示す。まず、復元処理前の電気抵抗をみると、2元合金では時効温度の上昇とともに低くなっているが、Ag添加合金では時効温度の上昇とともに低くならず逆の傾向を示していることがわかる。また、復元処理後の抵抗値をみると、2元合金はほとんど R_0 、すなわち焼入れ時の抵抗値になるが、Ag添加合金では0°C時効で形成されるG.P.ゾーンよりも20°CでのG.P.ゾーンの方が復元ににくく、不完全な復元挙動となっていることがわかる。

Fig.8 Changes in electric resistance when specimens were heated at 160°C for 2 s. The specimens were pre-aged at various temperature for 1000 min.

4. Ag添加合金における2段時効

1.で述べたように、Al-10%Mg合金はAg添加によって、中間相の微細化が起り、時効硬化が促進されることが認められた。さらに組織観察から、Ag添加合金では2元合金でみられる幅の広いPFZが観察されなくなり、Ag添加は中間相析出のための核生成を容易にする働きのあることがわかった。また電気抵抗変化から、Al-10%Mg 2元合金においては、G.P.ゾーンは約40°C以下の時効で形成され、一方Agを添加することによってこのG.P.ゾーンの形成は約80°Cの時効でも認められることが明らかとなった。これらのことから、Ag添加合金における中間相の核生成を知るためには、G.P.ゾーンとの関係を知ることが重要であり、そこでAg添加合金の160°C時効におよぼす予備時効の影響を検討した。Fig.9はAg添加合金について、60°C, 5 d, 100°C, 5 h, 100°C, 1 dの予備時効を行い、それぞれG.P.ゾーンの形成量(量, 大きさ, 数)を変化させた時の160°C時効における硬化曲線を比較した図である。60°C, 5 dの予備時効を行った曲線は他の

Fig.9 Effect of pre-aging on the isothermal aging curves at 160°C in Al-10% Mg-0.5% Ag alloys.

Photo.3 Microstructure of Al-10% Mg-0.5% Ag alloy pre-aged at 60°C for 5 d and aged at 160°C for 5 d. ($\times 750$)

100°C, 5 h および 100°C, 1 d のものよりも時効硬化が著しく、直接 160°C で時効したものよりも Hv で約 15 も高くなっている。すなわち、中間相による硬化は G.P. ゾーンが存在により、その後形成する中間相の微細化によって著しく大となるといえる⁽¹⁷⁾。

Photo.3 は 60°C, 5 d の予備時効後、160°C, 5 d 時効した時の光顕組織であり、前述した Photo.1 の直接 160°C, 4 d 時効した時の組織に比べ、析出物が微細になっていることが認められる。

5. Ag 添加合金における固溶限温度

Al-Mg 系合金の Ag 添加による時効硬化の促進は、Mg の Al 中への固容量の違いが重要であるとして、状態図の研究がなされており、0.5% Ag を含む Al-Mg 合金は 3 元

合金として考える方が妥当であるとする報告がある⁽¹⁷⁾。そこで、本実験でも、用いた Al-10%Mg-0.5%Ag 合金の固溶限温度を光顕組織から検討した。450°C, 2 h → 320°C, 10 h → 各温度, 2 h → 水冷した各試料の光顕組織を **Photo.4** に示す。460~490°C までは固溶体が得られず、2 元合金に比べ⁽¹⁸⁾、100°C 以上も固溶限温度が上昇しているようである。しかも、490°C 以上では局部溶解が生じている。

IV. 考 察

1. 中間相あるいは安定相の析出

Al-Mg 2 元合金の時効析出過程は、G.P. ゾーン → 中間相 β' → 安定相 β (Al_3Mg_2) であり、他のアルミニウム合金

Photo.4 Microstructures of Al-10% Mg-0.5% Ag alloys. The specimens were heated at T_a for 2 h and quenched into water. ($\times 450$)
(a) 320°C, (b) 360°C, (c) 400°C, (d) 420°C, (e) 440°C, (f) 460°C, (g) 490°C, (h) 510°C

と同様であるが、他の時効硬化型アルミニウム合金と異なり、G.P. ゾーンによる硬化があまり期待できず、 β' あるいは β 相による析出硬化も小さいことが特徴である。G.P. ゾーンによる硬化については後述する。 β' あるいは β 相による析出硬化が小さいことは、溶質原子である Mg 原子が Al 原子よりも原子半径が 12% も大きいと、 β 相(β' 相も類似している)の結晶構造が複雑で、面心立方格子で 2.8 nm 以上(2.813~2.835 nm⁽⁵⁾⁽¹⁸⁾)の格子定数を有し単位胞に 1173 個もの原子を含むために、 β' あるいは β 相の析出に高い歪エネルギーを伴い、このために 2 元合金では析出物が粗く分布し時効硬化が小さいとされている。また、幸田ら⁽¹⁹⁾、Eikum ら⁽²⁰⁾、Feller-Kniepmeier ら⁽⁶⁾は Al-Mg 合金の析出の際に生ずる転位について詳細に研究し、幸田らは Al-8.5% Mg 合金で 150~200°C の時効初期に Vacancy loop の形成と成長を、そして析出物の成長段階では転位が生ずることを観察している⁽¹⁹⁾。本系合金の析出には転位の生成を伴うことから、本系合金の析出物の核生成・成長の困難さが理解できる。

ところで、本実験から明らかのように、Al-10% Mg 合金へ 0.5% の Ag を添加すると、とくに 180°C 以下での中間相による時効硬化が著しく増大し、その硬化速度も促進した(Fig.1, 2, 3)。このことは、組織観察の結果、Ag 添加によって中間相が微細に分布することに対応し、また、この時 PFZ の形成も阻止される(Photo.1)。さらに、両合金の電気抵抗変化の比較から、Ag 添加によって析出速度も早くなることがわかった(Fig.4)。

Ag を含む Al-Mg 合金での著しい析出硬化は Wheeler らが T 相(Al₆AgMg₄あるいは Mg₃₂(Al, Ag)₄₉)を見出して以来⁽¹⁵⁾、この T 相が微細に分布することに起因すると考えられている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、T 相が微細に分布するのは、規則化した G.P. ゾーンが 175°C 付近の高温時効でも存在し、この G.P. ゾーンがその後析出する T 相の核として働くためであるとされている⁽¹⁶⁾。

本実験でも Al-10% Mg 合金に 0.5% の Ag を添加すると、2 元合金に比べ G.P. ゾーンの形成が高温まで可能となり、さらに 2 段階時効により中間相の微細化がみられることから、Ag 添加合金で形成される析出物は 2 元合金で形成される析出物と同じものではないと考えられる。すなわち、Ag は Al と Mg からなる β' 相の核としてのみ働くのではなく、析出物自身の中に含まれて 3 元化合物(T 相)として存在するものと考えられる。井藤ら⁽¹⁷⁾は Al-9 wt% Mg-0.5 wt% Ag 合金を 300°C で 24 h 加熱して、2 種類の析出物を見出し、電子線回折によってこれらの析出物が T 相 {Mg₃₂(Al, Ag)₄₉} と β 相 (Al₃Mg₂) であることを示しており、本実験のように微量の Ag 添加では、添加された Ag がすべて 3 元化合物に含まれるとしても、Mg は化学量論的に過剰であり、 β' 相も同時に形成されているものといえる。また、Ag 添加によって PFZ の形成が阻止されることも、Ag が単に β' 相の形成を促進しているものとは考え難い。

2. G.P. ゾーンの形成

約 10% の Mg を含有する Al-Mg 2 元合金では、G.P. ゾーンの形成される限界温度は 50°C 前後と考えられている⁽⁹⁾。Pollard は Al-10% Mg 2 元合金の鋳物材について、室温、50, 75, 100 および 150°C での長期間の等温時効に伴う機械的性質の変化を調べ、50°C 時効では 1000 d でも硬化がみられないのに対し、室温時効および 75°C 以上の時効では 1000 d 以内に硬化がみられることを報告し、75°C 以上の時効での硬化は β' 相、また室温時効での硬化は G.P. ゾーンによるとしている⁽¹⁰⁾。室温時効で G.P. ゾーンが形成されることは、硬化したこれらの試料を 75~125°C の温度に加熱すると、溶体化処理直後の機械的性質にまで復元することから裏付けられている⁽²⁾⁽¹⁰⁾。また、Panseri らは Al-6.9% Mg 2 元合金の 2 min 間の等時時効に伴う電気比抵抗変化曲線から比抵抗が溶体化処理直後の値に比べ増大する部分をクラスタ[†]の形成によるものと考え、Al-Mg 2 元合金におけるクラスタの生成限界温度は室温付近であるとしている⁽⁸⁾。本実験でも Panseri らの解釈に従えば、Fig.5 から Al-10% Mg 2 元合金での G.P. ゾーンは室温付近の温度以下で形成され、一方 Ag 添加合金ではより高温まで G.P. ゾーンが形成されることがわかる。

従来、時効性アルミニウム合金で形成される G.P. ゾーンの構造等詳細については、X 線回折によりその存在も直接的に証明されているが、本実験に用いた Al-Mg 合金は Al と Mg の原子散乱因子が近いことから、X 線回折が困難なため G.P. ゾーンの形状、大きさ、構造等ほとんど不明であり、その存在の直接的証拠さえ存在しない。これに対し、微量 Ag を添加した合金については、前述したように Auld⁽¹⁶⁾、村上ら⁽¹²⁾が X 線解析から球状のしかも規則構造(CuAu I タイプ)をもつ G.P. ゾーンが存在を認めている。

100~160°C の時効で、Ag 添加合金が 2 元合金に比べ、著しく時効硬化を示すのは、時効初期に Mg-Ag あるいは Mg-Ag-空孔のクラスタさらに成長した上述の規則構造をもつ G.P. ゾーンが形成し、これらが中間相へと変化することによって、2 元合金に比べ中間相の微細均一分布が起ることに起因すると考えられる。

一方、Al-Mg 2 元合金では約 50°C 以上の等温時効の場合、G.P. ゾーンが形成されず直接中間相が形成される。

† Panseri らは、Al-Mg 合金は他のアルミニウム合金の電気比抵抗変化にみられるような曲線がピークをとることはなく、徐々に比抵抗が時効時間とともに増加し、ある値に飽和するような曲線となるとし、この時形成されるものをクラスタとして、G.P. ゾーンと区別している。しかし、クラスタと G.P. ゾーンとは明瞭に区別することはできないので、本実験ではクラスタの成長したものを G.P. ゾーンと考え、初期析出物をすべて G.P. ゾーンと呼ぶことにした。

このため、硬化に寄与する中間相の分散が粗くなり、顕著な時効硬化を示さない。中間相の粗い分散は、従来いわれているように、中間相の核生成に大きなひずみを伴うため、核生成が困難となりその数も少ないことによるものと考えられる。

V. 結 言

Al-10wt%Mg 2 元およびこれに 0.5 wt%Ag を添加した合金の時効硬化過程を硬さ測定、電気抵抗測定、組織観察により調べ、以下の結果を得た。

(1) Al-10%Mg 合金に Ag を添加すると、中間相の析出は 2 元合金に比べ促進され、組織は微細となり時効硬化量も著しく増大する。

(2) Al-10%Mg 合金においては、G.P. ゾーンは約 50°C 以下の時効で形成されるが、Ag 添加合金においては、より高温となり約 100°C の時効でも G.P. ゾーンが形成される。

(3) Al-10%Mg 合金においては、幅の広い PFZ が認められるが、Ag 添加によりその形成は阻止され、また 2 段階時効の効果が認められるようになることから、中間相の析出が密となるのは G.P. ゾーンが中間相へ変化するためであると考えられる。

文 献

- (1) A. Kelly and R. B. Nicholson : Progress in Materials Science, **10**(1963), 151.

- (2) 森永卓一, 高橋恒夫, 小島 陽 : 軽金属, **21**(1971) 192.
 (3) E. C. W. Perryman and G. B. Brook : J. Inst. Metals, **79**(1951), 19.
 (4) O. Dahl and K. Detert : Z. Metallk., **46**(1955), 94.
 (5) 森永卓一, 高橋恒夫 : 軽金属, **13**(1963), 23.
 (6) M. Feller-Kniepmeier, K. Detert and L. Thomas : Z. Metallk., **55**(1964), 83.
 (7) H. Cordier and K. Detert : Z. Metallk., **52**(1961), 321.
 (8) C. Panseri, T. Federighi and S. Ceresara : Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 1122.
 (9) K. Detert and L. Thomas : Acta Met., **12**(1964) 431.
 (10) W. A. Pollard : J. Inst. Metals, **93**(1964-65), 339.
 (11) I. J. Polmear and K. R. Sargant : Nature, **200**(1963), 669.
 (12) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura : Trans. JIM, **5**(1964), 147.
 (13) F. J. Kievits and A. J. Zuithoff : J. Inst. Metals, **93**(1964-65), 517.
 (14) M. F. Komarov, N. N. Buynov, R. M. Lerinman and L. P. Savina : Fiz. Metal. Metalloved., **21**(1966), 858.
 (15) M. J. Wheeler, G. Blankenburgs and R. W. Staddon : Nature, **207**(1965), 746.
 (16) J. H. Auld : Acta Met., **16**(1968), 97.
 (17) 井藤忠男, 古谷 忠, 松浦圭助, 渡辺勝也 : 日本金属学会誌, **33**(1969), 1227, 1232.
 (18) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York, (1958), 30.
 (19) S. Koda and K. Matsuura : J. Phys. Soc. Japan, **20**(1965), 251.
 (20) A. Eikum and G. Thomas : Acta Met., **12**(1964), 537.

Ni-Zn系反応拡散に関する研究

下 崎 敏 唯* 大 西 正 己*

Toshitada Shimozaki and Masami Onishi : Study on Reaction Diffusion in the Nickel-Zinc System. Pure nickel-pure zinc diffusion couples were annealed in the temperature range from 483 to 873 K. Diffusion layers were formed step by step as in the case of the iron-zinc system. Above 613 K five layers, δ , γ' , γ''' , γ'' and γ_1 , were detected, although γ' , γ''' and γ'' layers were not presumed to be formed from a point of view of the equilibrium phase diagram.

Anantatmula et al. measured the thermodynamic activity in the nickel-zinc system and found that the value of $\ln \gamma_{Zn}$ changed abnormally at about 17 at% Ni in the homogeneous region of the γ phase. They concluded that the abnormal change of the activity would be caused by an interaction between the Fermi surface and the Brillouin zone in the γ phase of γ brass structure. The concentration gap at the boundary of γ'/γ''' layers ranged from 16 to 18 at% Ni and within this composition the activity showed an abnormal behaviour. There are two possible interpretations of the formation of the γ' and γ''' layers; one is that the interdiffusion coefficient reaches a minimum at 17 at% Ni, and the other is that there is a miscibility gap around the same composition mentioned above.

(Received October 14, 1977)

* 九州工業大学金属加工学科 (Department of Metallurgy, The Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)