

輕合金の時効現象に對する考察 (第 2 報) Al-Cu 合金を對象とする常溫時効現象の機構について

池 野 尙 志*

Takashi Ikeno: On the Mechanism of the Natural Agehardening Phenomenon of Aluminium Alloys. (2nd Report, On the Mechanism of the Migration in the Supersaturated Solid Solution of Al-Cu Alloys). The results which are obtained from the consideration for the known experimental results of the natural agehardening phenomenon of Al-Cu alloys are as follows: Assuming that the exceptional distribution state takes place in the thermal vibration energy being possessed when specimens are quenched, Cu atoms at this district can displace the position in the crystal lattice under the temperature at which the ordinary diffusion occurs and this phenomenon is not on the way of the precipitation, but the special course according to the existence curves.

(1) Atoms at this particular district need less activation energy $[\omega - F(\lambda)]$ than that for the self-diffusion (ω) and $F(\lambda)$, function of the distance (λ) from the nucleus of migrates, is decreasing in proportion to λ .

(2) The displacement of atoms in this range turns to the center at which $F(\lambda)$ is the largest.

(3) Assuming that it needs the activation energy (U) when the nuclei occur, the out-breaking numbers are generally proportional to $e^{-U/kT}$ but in this case the nuclei occur nearly at the position which $F(\lambda)_{\lambda=0}$ is comparatively high. Then this probability is in proportion to the supersaturated Cu atom concentration, moreover $F(\lambda)_{\lambda=0}$ is affected by the conditions of quenching and the concentration of solute atoms.

(4) Supposing the activations energy for the mutual exchange between quenching and aging state as ϵ and θ , ratio of the number of nonmigrated atom's n_2 to that of the migrated n_1 is calculated from the following formula: $n_1/n_2 = k e^{(\theta - \epsilon)/kT}$, aging velocity $V = KN_s^a e^{-(\omega - F_0)/kT} \cdot e^{-\epsilon/kT}$, and the hour until finishing of this phenomenon $t = gN_s^{-b} e^{(\omega - F_0)/kT}$. Here, F_0 is the mean of $F(\lambda)$ from the nucleus of migration to the farthest point within the migrationable limits and N_s the supersaturated concentration of Cu atoms.

(Received December 5, 1949)

I. 緒 言

輕合金の時効現象に關する報告は多數に上り、實驗的にはあらゆる合金に亘つて研究し盡されたかの觀がある。然し、理論的方面には未だ不明の點が残され、明白な解決が與えられていない様に考えられるので、著者は既知の研究結果を整理して、本現象に稍々詳細な検討と考察を加へ、凝集機構に二、三の新しい考え方を導入しようと思ふ。

II. 既知の實驗結果から考えられる凝集現象理論への再検討

Al-Cu 合金について常溫時効による諸性質變化の代表的なものを上げて模型的に示すと Fig. 1 の様になり、初期

硬度變化に對應して吸熱變化部分⁽¹⁾と電氣抵抗の上昇部分⁽²⁾を生じ、硬度の顯著な後期上昇期に吸熱變化の衰弱と電氣抵抗の下降とが起つている。このことは固態合金内において原子の配列に相當の變化が起つていることを示すものであるが、他方この期間を通じて格子常數は變化しない故、全體としての結晶構造には變化を生じない⁽³⁾。然しその後 Preston⁽⁴⁾等に依て、この場合に觀測される Laue 斑點に放射狀に伸びた線條が見出され、地質固溶體全體とし

(1) 著者、本誌。

(2) 林、本誌。

(3) W. Stenzel, J. Weerts, Metallwirtsch., 12 (1933), 353; 369.

(4) G. D. Preston, Phil. Mag., 26 (1938), 855; Proc. Phys. Soc., 52 (1940), 77.

* 舊滿洲輕金屬株式會社研究部

ての結晶構造には變化が起らない程度に Cu の高濃度部位即ち二次元的集合體（凝集區域）が局所的に起るもの

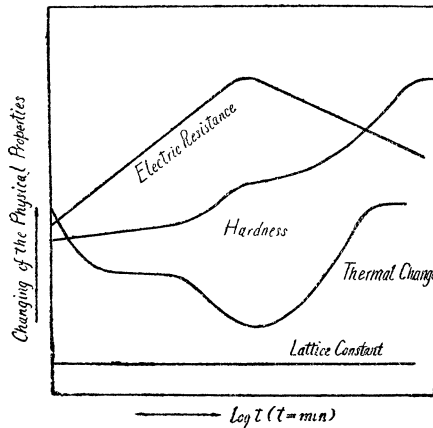


Fig. 1 The Changing of the Representational Physical Properties during the Natural Agehardening Phenomenon at the Al-Cu Alloys.

であることが明らかになされた。この事實は固態内において Cu 原子の移動が起ることを實驗的に實證した點において重大な意義をもたらしたものである。尙、第 1 報に見るように、本現象は最初吸熱（正確にいへば温度上昇曲線における遅れ）を伴い、然も時効後の比熱は焼入直後のそれより大くなつてゐるような觀を呈している。このことは相當量の熱エネルギーを得て初めて原子の位置交換が行はれることを示し、この期間の内部状態は所謂活性化された遷移状態に相應するものと考えられる。而して、本現象變化の前後における比熱の關係から時効に依つて内部エネルギーが増加する様に思はれるが、これは實は比熱の増加即ち、内部エネルギーの増加といふよりも、寧ろ焼入直後に保有していた（内部的原子配列の變化を伴はない）歪エネルギー等の放出による發熱の効果を示すものと考えられ、本現象の途中において吸収された熱エネルギーは原子の位置交換その他の現象に消費される筈であるから、その全量が結晶格子内に歪あるいは界面エネルギー等として貯えられる譯には到底かないし、この變化の経路の一部をなす吸熱過程の存在は状態變化に基く自由エネルギーの減少に對しても根本的な困難性を與へるものではない。

他方、普通固態金屬内において起り得べき原子の位置交換現象は温度に依て著く影響され、本現象が起る温度範圍においては（測定される程度の短時間内においては）Cu 原子の位置交換は（勿論統計的現象である故一概にはいへないが）古典的現象論的には事實上不可能ではないと思はれる。（Al 中における Cu の擴散に要する活性化エネルギーを 34900 cal/mol 、および $C=2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{day}$ ⁽⁵⁾ とし $D=Ce^{-Q/RT}$ の式から 343°K における D を計算すれば、 $D \approx 2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{day}$ となる。更に、Cu 原子の移動距

離を $x=\sqrt{2LD}$ によつて求めると、 $t=30$ 日間に約 $4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ となり、これは格子面間隔程度に過ぎない。然も、若し本現象において Cu 原子の普通の意味における擴散の可能性を認めるならば、柳原⁽⁶⁾氏も言つておられる通り、長時間後には全原子が凝集する可能性をも認めなければならぬ。これ等を無理なく説明する爲には從來考えられてゐる様に、原子の移動がある程度起つて微小集合體が出現すると、凝集體發生に伴つて界面エネルギーが發生し、その増大は爾後の原子の移動を妨げ、爲に地質固溶體の大部分においては Cu 濃度に變化が起らないとする凝集に對する抵抗の發生を假定する必要があるわけである。然るに、比較的低温においては Cu 原子の擴散は殆ど起り得ないが、凝集核を中心とする極く小區域に亘つて、ポテンシャルバリアーの山が降り、その附近における移動のみが可能となる様な特殊なポテンシャルエネルギー分布の發生を假定すれば、前者の考え方における種々の無理を比較的簡単に解決することが出来る様に思はれる。

III. 凝集現象の機構に對する著者の考え方

(1) 焼入直後の合金内における原子は高温において保持されていた状態に近い格子點を占め、熱振動の振幅が極めて小さくなつてゐるといふ點だけを考へて見ても（冷却が完全に均一に行はれないことも手傳つて）固溶體内の所々に多量の内部歪が發生していることは想像に難くない。これ等の箇所を中心として原子の有する熱振動エネルギーは中心より遠ざかるに従て急速に降下し、遂には全體のそれに等しくなる様な分布を取り、例へば 1 箇の中心を取出して考へて見ると恰も（一次元的に示せば）Fig. 2 (a) に示す様な模様を呈しているであらう。従つてかゝる状態の原子が位置を交換するに要する活性エネルギーは地質固溶體

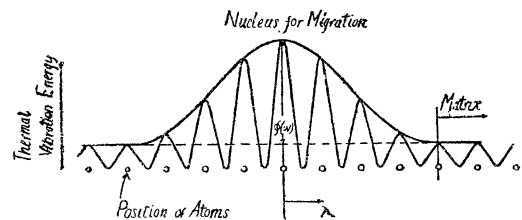


Fig. 2(a) Distribution of the Thermal Vibration Energy in the Neighbourhood the Center for Migration.

のそれより少くで済み、その程度は中心に近い程大で、この様子は Fig. 2 (b) に示す様な關係を有しているであらう。即ち中心よりの距離 λ 、内にある原子は比較的容易に位置を交換し得ることになり、然もかゝる状態にある原子は山の低い方向へ移動する確率が大きいことは勿論である。以上の様に考へれば、同種の位置交換現象に基く常温時効と擴散の場合とに要する活性エネルギーに大きな差があり（前者の場合 $13000 \sim 17000 \text{ cal/mol}$ 後者の場合 34900

(5) R. M. Barrer, Proc. Phys. Soc., 52 (1940), 58.

(6) 柳原, 本誌, 9 (1946), 18.

cal/mol) 然も原子の移動方向が逆であることおよび常溫時効に要する活性化エネルギーの測定値に可成りの亂れが

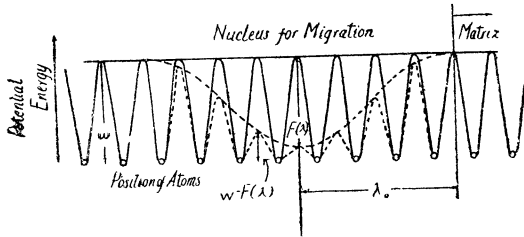


Fig. 2(b) Distribution of the Potential Barrier for Displacement of Cu Atoms in the Nucleus of Migration When the Specimens is Quenched. Here, $F(\lambda)$ is Proportionate to $\phi(\lambda)$, ω Activation Energy for Displacement of Cu Atoms in the Matrix and $\omega + F(\lambda)$ Activation Energy at the Migration Zone.

あること、あるいは Cu の濃度に依つて活性化エネルギーが相違する等の事實も首肯される。

(2) 故に凝集現象は小區域における限られた原子群の凝析出體の形成であつて、析出體生成の途中において成長の停止したのではなく、本現象は元來特別の變化過程を経るものと考えられる。他方、凝集體の有する化學的ポテンシャルエネルギー $f(p)$ は未凝集區域である地質固溶體のそれ $f(Q)$ より低下しているべきである故、各結合状態において有する單位質量原子當のポテンシャルエネルギーをそれぞれ 1 本の曲線で示すと、Fig. 3 の如くなり、兩曲線の交點は兩状態が相互に變化する時經過する遷移状態で、その山の高さ ε は $f(Q) \rightarrow f(p)$ および $f(p) \rightarrow f(Q)$ の時に要するポテンシャル障壁の高さを與える。従つて、この ε もまた移動原子が凝集體を形成する場合の難易を支配する原因の一つである。擴散あるいは析出現象とこれ等との關係については次報で述べる。

(3) 猶、本現象を支配する今一つの因子は核發生速度であつて、核發生に要する活性化エネルギーを U とすると、發生確率は $e^{-U/kT}$ に比例し、その發生箇所は Matrix 内において U に近いエネルギーを保持する (熱振動エネルギーの高い箇所である) 内部歪或は格子缺陷箇所等に分布され、特に $F(\lambda)_{\lambda=0} \geq U$ の箇所は直に核となり得るであらう ($F(\lambda)_{\lambda=0}$ の大きさは保持温度よりも、焼入条件および Cu 濃度に支配され、保持温度の成長速度を支配する)。而て、 $F(\lambda)_{\lambda=0}$ は總體的に略々平均しているであらうから、本現象においては全面に亘つて殆ど同時に大部分の核が發生し、 $F(\lambda)_{\lambda=0} \ll U$ の少數の箇所が時間的函數となつて現はれる傾向を示すであらう。

(4) 實用合金の結晶構造には完全格子構造が存在しないと考へられる故、焼入に依つて内部的に平衡状態を維持し得

ない程度に急速に冷却する時には尙更結晶構造に缺陷のない、又内部歪の發生も伴はない様な理想的合金を得ることは不可能である。従つて、若しかゝる合金が得られれば、凝集現象は起らないであらうし、他の條件が等しければ、この程度の大小は遷移状態の期間 (潜伏期) にも關係するであらう。急冷すれば、内部應力が生じ、然も高温において格子點附近で比較的廣い自由體積を有して振動し、低温度におけるよりも遙に自由に位置を交換していた原子が急冷に依つて熱振動エネルギーを放出する際、種々の制約を受ける爲に、結晶格子の缺陷箇所等には特に大い應力が集中する。既述の如くこの高エネルギー部位を中心とする小區域内において分布するポテンシャル傾斜に沿つて Cu 原子が中心へ向つて移動集合して析出結合を取れば、低エネルギー状態の安定構造となり、この變化は外部からの賦熱エネルギー操作によつて一層高められる (ここに、 $F(\lambda)$ は距離 λ の r 乗に反比例して減じ得べき性質を有するであらうが、現在では $F(\lambda)$ の大きさを見積る基礎データはない)。従つて凝集中心より λ なる距離にある Cu 原子の單位時間に位置を交換する確率は $e^{-(\omega + F(\lambda))/kT}$ によつて示され、その難易は $F(\lambda)$ に依つて決定される。位置交換の速度を比較して考へる場合には、近似的に λ_0 範圍内の $F(\lambda)$ を減衰させないで、同一 F_0 (統計的平均値) として取扱ひ現象を簡單化して考察する。尙、位置交換に依つて核に接近した原子が凝集體を形成する場合には ε なる別箇の活性化エネルギーを要する故、1 箇の核を中心として凝集體を形成する速度 Vf は $e^{-(\omega + F_0)/kT} e^{-\varepsilon/kT}$ に比例することになる。他方、核の發生は $e^{-U/kT}$ に比例するが、本現象において核は (實際には時間的に可成りズレはあらうが) 主として内部歪の大い箇所に發生することより、他の條件を一定にすれば、かゝる箇所の發生數は溶質原子濃度の過飽和度に比例して増大すべきである。故に核の發生數は主に溶質原子の過飽和原子數 N_s に比例するとして取扱へるであらう。 $N = kN_s^a$ と假定すれば、合金全體として單位時間に凝集體を形成する速度 V は $V \propto Vf \cdot N$ 結局

$$V = K \cdot N_s^a \cdot e^{-(\omega + F_0)/kT} e^{-\varepsilon/kT}$$

(5) 本現象において諸種の物理的性質の變化を測定する場合に常に飽和曲線が得られるのは凝集體の形成終了を意味するが、飽和點に達するに要する時間 t の見積は核を中心として分布する凝集可能區域に於て最遠格子點を占める原子の移動に要する時間 (飛躍に要する緩和時間 τ) の統計的和を計算することに依つて豫想可能である。簡單に $F(\lambda) = F_0$ と考へて、最遠原子迄の距離を λ_0 とし、この原子が最短距離に沿つて位置を交換せねばならぬ回数 α を近似的に、 $\alpha = c\lambda_0/\delta$ (δ は格子面間隔) で見積れば、1 回の位置交換に要する時間 τ は、 $\tau = B \cdot e^{(\omega + F_0)/kT}$ 、 $t = \alpha\tau$ より $t = Bc\lambda_0/\delta e^{(\omega + F_0)/kT}$ 、而て、 λ_0 は Cu 原子の濃度に比例して減少することが豫想されるので、この關係を $\lambda_0 = k/N_s^b$ とし、更に $Bck/\delta = g$ と置けば、

$$t = gN_s^{-b} e^{(\omega + F_0)/kT}$$

然し Cu 原子の過飽和量が増加すると、核数も増加し、内部エネルギーの増加と同時に、高エネルギー Cu 原子の量も累増する結果、 F_0 の値は却て低下する傾向を示すであらう、故に移動可能原子群の区域が減退し、1 回の轉移に要する緩和時間は永びくが、轉移の回数は少なくて済む。又単位時間に凝集體に轉移する全原子数は發生核數に比例して増加するであらう。故にこれ等の重疊した作用は合金全體として變化を左右し、他の條件を考えなければ、Cu 原子數の増加は状態變化の速度を促進するであらう。

(6) $F(\lambda) = F_0$ として考えれば、本現象において生ずる

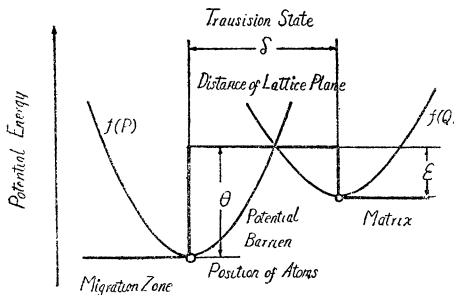


Fig. 3 Relation of the Potential Energy at the Transition State between Atoms in the Solid Solution and the Migration Zone.

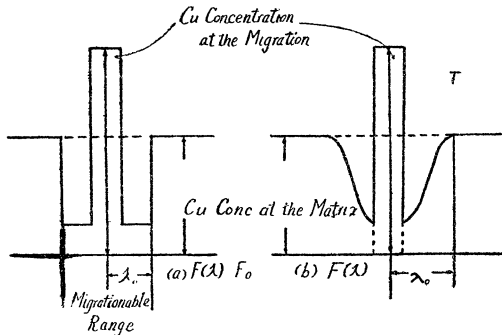


Fig. 4 Inclination of the Cu Atoms Concentration in the Neighbourhood of the Boundary between the Migration and Matrix.

凝集體と地質固溶體とにおける Cu 原子濃度の分布は Fig. 4(a) のごとき模様を呈するが、厳密には $F(\lambda)$ は λ の函數となる故、Fig. 4(b) に示す様な濃度傾斜を取るであらう*。他方、Fig. 3 から時効終了といふことは未凝集原子の凝集する數が凝集原子が結合を解いて元の固溶體に復歸する數に等しくなるということの意味する。凝集體内の原子數を n_1 単位時間に凝集區域から飛び出す原子數を Δn_1 とすると、 $\Delta n_1/n_1 = K_1 e^{-\theta/kT}$ 、同様にして逆の場合のそれ等をそれぞれ n_2 および Δn_2 として $\Delta n_2/n_2 = K_2 e^{-\epsilon/kT}$ 、 $\Delta n_1 = \Delta n_2$ から $n_1/n_2 = K_3 e^{(\theta-\epsilon)/kT}$ となり、一般に $\theta \gg \epsilon$ であらうから、温度が高い程地質固溶體への溶解度が増加する。

IV. 總括

凝集機構に對して検討した結果を纏めると次のようである。

(1) 焼入直後の過飽和固溶體内において格子缺陷および内部歪發生箇所等を中心として原子の保有する熱振動エネルギーに特殊の分布状態を仮定し、普通の擴散が起り得ない低温度においても、かかる区域内においてのみ原子の位置交換が可能となる。常溫時効は析出體成長の停止といふより寧ろ、別箇の存在曲線に従ふ特異の現象であると考えられる。(2) この様な位置を占める原子の移動に要する活性化エネルギーは普通の擴散のそれ (w) よりも小さくて済み、 $w - F(\lambda)$ となる。但し $F(\lambda)$ は凝集核よりの距離の函數であつて、 λ に比例して減少する。(3) この場合の凝集核の發生は $F(\lambda)_{\lambda=0}$ の大い箇所に限られ、主として過飽和 Cu 原子數に關係し、時間的函數となる確率は低いと考える。(4) 焼入直後の地質固溶體のポテンシャルエネルギー $f(Q)$ と凝集體のそれ $f(p)$ との關係から $Q \rightarrow p$ および $p \rightarrow Q$ の時の活性化エネルギーをそれぞれ ϵ および θ として時効終了時における未凝集原子數 n_2 と凝集原子數 n_1 との比 $n_1/n_2 = K_3 e^{(\theta-\epsilon)/kT}$ を導き、温度が上昇すると地質固溶體への溶解度が増加する。(5) 時効速度から $V = KN_s^a e^{-(w-F_0)/kT} e^{-\epsilon/kT}$ および飽和状態より、 $t = gN_s^b e^{(w-F_0)/kT}$ なる關係式を得た。

* 西山氏の結果と一致する。