室温時効した Al-Zn-Mg 合金の冷間圧延による 比抵抗減少*

小松 伸也**・赤木 秀幸***
杉本 隆史**・亀井 清**

Decrease in specific resistivity by cold rolling
of Al-Zn-Mg alloys aged at room temperature*

UDC: 669.715'5' 721-12: 537.312

Shinya KOMATSU**, Hideyuki AKAGI***,
Takashi SUGIMOTO** and Kiyoshi KAMEI**

Unitended aging time after room temperature (R.T.) rolling was shortened up to 5s by reciprocal rolling of letter "U" shaped specimen using hand-droven reversing mill. Size factor after rolling was estimated assuming same resistivity for first and second solution treatment. Application of this method to several Al-Zn-Mg alloys makes observable the decrease of specific resistivity by the R.T. rolling, similarly as that by tensile deformation at 78K. The maximum decrement of resistivity ranges 4.2-13% of the resistivity increment by aging before the deformation. Generally, the resistivity decrement by deformation is large in high concentration alloys and becomes larger in the alloy of higher Zn concentration. Aging after deformation is accelerated in initial stage with degree of deformation by both R.T. rolling and 78K elongation, but is decelerated rapidly in later stage of aging.

(Received March 31, 1983)

1. 緒 言

金属や合金を塑性変形すると増殖された転位や点欠陥のために比電気抵抗は普通増加する¹⁾。しかし球状 G. P. ゾーンを十分な密度で含むように低温時効したアルミニウム合金を液体窒素温度で変形すると比抵抗減少が観察される²⁾。これは運動転位によつて球状ゾーンが剪断され、個数はあまり増加せずにサイズが減少するためであると考えられている。

Al-Zn-Mg 合金を低温で長時間時効すると、時効による比抵抗増加量が大きいのでこの現象は観察しやすいが²⁾、あまり長時間になると、時効硬化にともなうのびの低下のために、この現象の観察はかえつて困難になった。これに対して室温圧延の場合には厚さ減少率30%前後までワンパスで変形でき³⁾、より長時間の低温時効より大きな変形量まで比抵抗変化を追跡できる。

しかし著者らが先に報告した Al-Zn-Mg 合金の加工

熱処理の研究³⁾では、電流、電圧導線を圧延後に再び点溶接する必要がある、この間試料は圧延後室温で0.6~1.2 ksの時効を受けざるを得なかった。液体窒素中で変形した試料を室温で時効すると、特に時効初期で大きな比抵抗変化が観察されている²⁾ので、室温圧延による比抵抗変化をすこしでも真の値に近い形で知るためには、圧延後できるだけ短時間で試料を液体窒素温度まで冷却する必要がある。

試料形状と圧延方法を工夫することによつて、圧延後の室温時効時間を数秒にまで短縮することができたので、本報では二、三の Al-Zn-Mg 合金の室温圧延直後の比抵抗変化について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

試料の組成を Table 1 に示す。試料はすべて高純度地金を用いて溶製され、Fe, Si, Cu, Mn, Cr, Ti はいずれも0.01%以下であつた。鋳塊は723K, 0.4 Msの均一化

* 一部は軽金属学会第61回大会(東京)に発表。

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

*** 関西大学大学院(吹田市)、現在、日本パイプ製造(株)(尼崎市)。Graduate School, Kansai University. (Suita), Presently at Nihon Pipe Mfg. Co. Ltd. (Amagasaki)

Table 1 Chemical composition of specimens.
(at%)

Zn	Mg	Zn+Mg	Zn/Mg
3.92	2.14	6.06	1.83
2.85	2.99	5.84	0.953
1.84	1.94	3.78	0.948
1.33	2.67	4.00	0.498

Fig. 1 Nitriding steel molds for file finishing of U type specimen.

焼鈍後、熱間で5 mm まで圧延され、さらに中間焼鈍後の冷間圧延により最終的に厚さ1 mm と0.5 mm の板材とされた。

室温時効とその後の液体窒素中での引張変形による比抵抗変化の測定には、0.5 mm 厚の板材を幅2 mm、電圧接点間隔100 mm、全長200 mm にやすり成形して用いた。やすり成形は前報^{2),3)} で用いたものと同じ金型に固定して行った。

圧延用試料は1 mm 厚の試料板を10×150 mm に剪断して **Fig. 1** に示す窒化鋼製金型に固定し、**Fig. 2(a)** に示すU字形の形状にやすり成形した。U字形試料の両端はさらに2つに分割されて電圧、電流接点となり、それぞれに0.6 mm 径のアルミニウム導線を点溶接した。導線の点溶接部を保護するため、熱処理、圧延、測定中は石英ガラスまたはプラスチック製のホルダーではさんで固定した。

Fig. 2(b) に圧延後の試料形状を模式的に示す。

溶体化処理は縦型炉中で723 K、1.8 ks 保持後273 K の水中に落下焼入した。時効はすべて室温で行い、抵抗を測定した液体窒素温度からの昇温時間を短縮するため、室温のアルコール中に up-quench した。変形前の時効時間は液体窒素中引張では18 ks、室温圧延では1.2 Ms とした。

液体窒素中引張の方法は既報²⁾ の通りである。圧延は

Fig. 2 (a) Shape and size of the U type specimen for reciprocal rolling at room temperature and (b) schematic representation of the reciprocally rolled specimen.

ロール直径54 mmの手回し圧延機を用い、厚さ減少率10, 20, 30%を目標とした。試験片を液体窒素から室温のアルコールに up-quench した後、直ちに往復圧延した。往圧延の速度は最大0.1 m/s 程度で圧延による温度上昇は触知できず、無視できる程度であった。

往圧延の際には電流、電圧接点を分かち切りこみの底部 (**Fig. 2(a)**, B部)まで先端部と同様に圧延されるように留意した。**Fig. 2(b)** に示したように、これで比抵抗変化の被測定部分のうち、少なくともU字形の底部を除いた部分は、すべて同じ加工度の圧延を受けることになる。

圧延終了後の試験片は直ちに液体窒素浴に戻して冷却したが、圧延前に液体窒素浴からとり出してからの総経過時間は最大15~20 s 程度、往圧延終了後冷却完了までの時間は5 s 以内であった。圧延直後の抵抗は、圧延後に試料を冷却したものと同じ液体窒素浴中で直流四端子法で測定した。

本報で用いた圧延方法により圧延後の室温経過時間は前報²⁾ にくらべて大幅に短縮できた。しかしこの試験片形状では、サイズファクターを測長によって正確に求めることはできない。そこで溶体化処理後の比抵抗は同一組成の合金では一定であると仮定して、全測定終了後ふたたび溶体化処理を行い、その時の抵抗値 R_{req} を測定して(1)式から変形後のサイズファクター f_s を求めた。

$$f_s = \bar{\rho}_{\text{asQ}} / R_{\text{req}} \quad (1)$$

ここで $\bar{\rho}_{\text{asQ}}$ は同一組成の引張変形用、等温時効用試験片で測定した溶体化処理時の平均比抵抗である。なお再溶体化処理には横型炉を用いて、クリープによる試験片の寸法変化を防いだ。

焼入れを繰り返すと焼入れ歪みにより試料の長さ方向への歪みが生じたり⁴⁾、Mgを含むアルミニウム合金ではMgの優先酸化によると考えられる比抵抗減少が生じることが報告⁵⁾ されている。これらの影響を確かめるため同一試料を繰り返して溶体化処理、焼入れして抵抗変化を

Fig. 3 Size factor change with reduction of thickness of the U type specimens reciprocally rolled at room temperature.

Fig. 4 Resistivity change during room temperature aging after solution treatment for 1.8ks at 723K and quenching to 273K. Arrows show the aging time before the deformation.

定した。5回までの溶体化処理により最大0.3%の抵抗増加が認められ、焼入れ歪みの影響の方がMgの優先酸化のそれより大きいことが明らかになった。しかし1回の再溶体化処理では抵抗変化は0.05%以内であり、上述の仮定は本報での測定には充分な精度を与えられと考えられる。

Fig. 3に圧延によるサイズファクターの変化を示す。上に述べた程度のパラッキはあるが、厚さ減少率とともにサイズファクターはほぼ直線的に減少していることが

Fig. 5 Resistivity change by tensile deformation at 78K after aging for 18ks at room temperature, in low concentration alloys.

Fig. 6 Resistivity change by tensile deformation at 78K after aging for 18ks at room temperature, in high concentration alloys.

わかる。

3. 実験結果

3.1 液体窒素中の引張による比抵抗変化

Fig. 4に各試料の室温時効による比抵抗増加を示す。従来からよく知られているように、高濃度合金では時効による比抵抗増加量が大きく⁹⁾、またZn+Mg濃度が同程度の合金では、Zn濃度の高い方が比抵抗増加速度は大きい。Al-3.92at.%Zn-2.14at.%Mg合金(以下4Zn-2Mg合金等と本文中では略記する)では180ksで極大値が現れるが、他の合金では1.2Msまで極大値は観察されない。

Fig. 5に低濃度合金(Zn+Mg≒4at.%)の液体窒素中引張による比抵抗変化を示す。既報²⁾の2.6Zn-1.4Mg合金とよく似て、いずれも5%付近の歪み量で約0.1nΩ·mの極小値を示し、9~13%付近の歪み量で変形前の値より増加している。一方**Fig. 6**に示した高濃度(Zn+

Fig. 7 An example of resistivity change with aging time at room temperature after aging for 18ks at room temperature and tensile deformation at 78K.

Mg $\approx$ 6at. %) 合金では、最大変形量13%付近まで極小値は見られず、3Zn-3Mg 合金が約7%以上の変形で比抵抗減少の飽和を示すのみである。これ以上の変形量については時効硬化に伴って伸びが減少しているため測定できない。Fig. 5, 6 の比抵抗の最大減少量は、時効による増加量の4.2~7.7%程度である。

Fig. 7 に液体窒素中引張変形後の室温時効による比抵抗変化の一例を示す。図中 0%elongation は18 ks 時効後さらに時効を続けた時の比抵抗変化で、時効時間 0 ks は溶体化処理後の室温時効時間 18 ks に相当する。変形量が大きいかほど初期の比抵抗増加速度は大きい、その後増加速度が急減して、5~10 ks 時効では、時効による比抵抗増加速度は無変形 (0%elongation) 試料の方が大きくなっている。これらの傾向は他の三合金でも全く同様で既報^{2),3)}の結果とよく一致している。

3.2 室温圧延による比抵抗変化

液体窒素中引張による比抵抗変化で極小値が観察されない高濃度合金2試料について、室温で1.2 Ms 時効後、圧延による比抵抗変化を測定した結果を Fig. 8 に示す。

溶体化処理直後に圧延した場合は、比抵抗は厚さ減少率に対して直線的に増加する。一方、時効試料はいずれも明瞭な比抵抗減少を示す。圧延による最大減少量は時効による増加量の、4Zn-2Mg 合金では約13%、3Zn-3Mg 合金では約4.2%である。Fig. 6 の液体窒素中引張による減少量と比較すると、4Zn-2Mg 合金では約2倍ほど大きな減少量を示している。3Zn-3Mg 試料では液体窒素中引張と同程度の減少量であるが、Fig. 6 では減少が飽和したただけであつたのに対して、Fig. 8 では厚さ減少率15%付近に極小を示し、約33%で変形前と同じ値になる。

Fig. 6 では4Zn-2Mg 合金の比抵抗は13%引張まで飽和の傾向を見せずに減少し続けており、室温 18 ks 時効

Fig. 8 Resistivity change by room temperature rolling, in high concentration alloys.

Fig. 9 Resistivity change of 3.92at%Zn-2.14at%Mg alloy with room temperature aging after (a) solution treatment or (b) aging for 1.2Ms and the rolling at room temperature.

Fig. 10 Resistivity change of 2.85at%Zn-2.99at%Mg alloy with room temperature aging after aging for 1.2 Ms and rolling at room temperature.

と 1.2 Ms 時効のちがいはあつても、Fig. 4 に示したようにこの間の時効による比抵抗増加量には大差がないので、より大きな変形量まで液体室素中で引張ることができれば、Fig. 5 の 2 試料と同様に極小値を示したのち、ふたたび増加するものと考えられる。

Fig. 9, 10 にそれぞれ 4Zn-2Mg, 3Zn-3Mg 合金の圧延後の室温時効による比抵抗変化を示す。Fig. 9(a) の溶体化処理直後から圧延し、その後さらに時効した試料は、比抵抗増加量、増加速度ともに時効後圧延した試料より大きい、時効開始直後 (0.6 ks 付近まで) は他の場合と同様に、変形試料の方が時効速度は大きい。Fig. 7 と同様に時効後期では、変形試料の時効速度は著しく減少し、圧延後 18 ks 時効で無変形試料の時効による増加量の方が逆に大きくなっている。Fig. 9(b), 10 の 1.2 Ms 時効試料では、無変形の場合ほとんど比抵抗は変化しないが、変形するとさらにかなりの比抵抗増加を示し、この場合にも時効初期の 0.6 ks 付近までは、厚さ減少率が大きいほど変形後時効による比抵抗増加量は大きく、平均時効速度は大きくなっている。

4. 考 察

4.1 変形後の室温時効速度について

Fig. 7, 9, 10 から明らかなように変形後の時効速度は、変形方法のいかにかわらず、初期には増加し、後期には急減する。これは既報^{29,30)}のように、Al-Zn-Mg 合金では転位による空孔の sweep out はほとんど起こらず、むしろ転位の交切による空孔生成の方が優勢であるためと考えられる。しかし変形によつて導入された空孔も、同時に増殖された高密度の転位に吸収されて急速に消滅していくため、時効後期にはその濃度が急減し、時効速度も急減すると考えられる。真の初期時効速度は外挿によつても求め難いので、Fig. 11 に液体室素中引張

Fig. 11 Resistivity increment during initial 0.6 ks of the room temperature aging—average aging velocity in initial stage—, after aging for 18 ks and tensile deformation at 78K.

Fig. 12 Same as Fig. 11, but for specimens rolled at room temperature.

後、Fig. 12 に室温圧延後 0.6 ks までの室温時効による比抵抗増加量を変形量の関数として示す。これは変形後時効の 0 ~ 0.6 ks 間の平均時効速度と考えることができる。これらの結果から明らかなように、変形後室温時効初期の加速は変形量の増加とともに著しくなり、変形にともなう空孔量の増加という考え方とよく一致している。

4.2 圧延直後の比抵抗増加について

室温圧延による比抵抗変化は液体室素中引張とは当然ことなり、拘束圧縮変形であるため同じ温度での引張変形より転位密度が大きくなること、いつたん形成された点欠陥も圧延中または圧延後に sinks へ逃げやすいことなどが考えられる。しかし圧延開始後 20 s 以内、終了後 5 s 以内という本報での室温経過時間中に、どの程度空孔の消滅と G.P. ゾーンの形成が進行するのかは、従来の報告からは明確に予測できなかった。

今回用いた方法でも、当然、ある程度は空孔が移動、消滅し、“圧延直後”の比抵抗測定値も真の値から空孔の消滅による減少分と G.P. ゾーン形成による増加分を加減したものであることはいうまでもない。しかし本報

の実験条件でもかなりの量の点欠陥が残存し、その Life time は室温で 0.6 ks 前後であること、また変形後の室温時効によつてかなり大量の G. P. ゾーンが新たに生成されることが明らかになった。

前報³⁾では、本報で液体窒素中の引張に用いたものと同形の試験片を圧延して、2.6Zn-1.3Mg 合金の圧延後の比抵抗変化を、0.6 ks 以降の室温時効曲線を 0 s に外挿することによつて求めたが、本報の結果とはことなり、比抵抗減少は観察されなかった。本報では Zn+Mg 濃度が 6 at. % 程度の二合金について、圧延後 5 s 以内の比抵抗を測定し、圧延前とくらべて明瞭に減少することを見だしている。一見矛盾しているようであるが、3.2 でも指摘したように変形による比抵抗減少は変形前の時効による比抵抗増加が大きいほど観察しやすく、合金組成と熱処理によつては、本来起こっているはずの減少も観察されない場合がありうる。前報³⁾で比抵抗減少が観察できなかったのは、用いた試料の合金濃度が低く圧延による減少量が小さかったことと、圧延後時効後期の時効速度が急減した部分から圧延直後に外挿したことが原因であろう。

4.3 合金組成の影響

変形前の室温時効による比抵抗増加量には Zn と Mg の合計濃度の影響が大きく、高濃度合金では 6.5~7.5 nΩ·m、低濃度合金では 1.5~3 nΩ·m 程度である。変形による比抵抗減少は、Fig. 5, 6 から明らかなように、変形前の室温時効による比抵抗増加が大きい高濃度合金の方が、低濃度合金より、大きくなっている。これは高濃度合金の方が G. P. ゾーン密度も大きく、転位によつて剪断される G. P. ゾーンの比率も大きくなっているためであると考えられる。

合計濃度がほぼ等しい 3Zn-3Mg 合金と 4Zn-2Mg 合金を比較すると、Fig. 6 の液体窒素中引張でも、Fig. 8 の室温圧延でも、Zn 濃度の高い 4Zn-2Mg 合金の方が変形による減少量は大きい。Al-Zn-Mg 合金では Zn/Mg 比がことなると G. P. ゾーンの組成もことなるといわれており⁷⁾、G. P. ゾーン組成の差による切断時の比抵抗への寄与の差も考えられる。

5. 総 括

室温圧延後の試料が受ける室温時効時間を短縮するために、一端に四端子を備えた U 字形の板状試料を往復圧延し、圧延後 5 s 以内に液体窒素中に浸漬、冷却した。

この方法を二、三の Al-Zn-Mg 合金に適用して、室温圧延およびその後の室温時効による比抵抗変化を測定し、先に開発した方法で測定した液体窒素中の引張による比抵抗変化とも比較検討した。その結果次の諸点が明らかになった。

- (1) 室温時効後の圧延でも、液体窒素中の引張と同様に、比抵抗減少が観察される。
- (2) 室温時効後の変形による比抵抗変化は、試料、熱処理、変形方法によつてことなる極小値を示し、最大減少量は時効による比抵抗増加の 4.2~13% であった。
- (3) Zn+Mg 濃度が同程度の合金では Zn 濃度が高いほど変形による比抵抗減少量は大きい。
- (4) 熱処理、変形方法にかかわらず、変形後の室温時効速度は、時効初期には変形量にともなつて増加し、時効後期には急減した。

終りに本研究で使した試料を作製して下さった住友軽金属工業株式会社技術研究所の馬場義雄氏、やすり成形用金型を作製して下さった大阪冶金興業株式会社の寺内俊太郎氏、実験に協力してくれた当時学部学生の伊佐篤夫君に感謝します。また本研究の費用の一部は軽金属奨学金によりました。併せて感謝します。

参 考 文 献

- 1) J. Takamura: 'PHYSICAL METALLURGY' ed. R. W. Cahn, North-Holland, Amsterdam, (1965), 681.
- 2) 小松, 秦, 杉本, 赤松, 亀井: 日本金属学会誌, **42** (1978), 763.
- 3) 小松, 中田, 杉本, 亀井: 軽金属, **30** (1980) 330.
- 4) J. Takamura: 'LATTICE DEFECTS IN QUENCHED METALS' ed. R. M. J. Cotterill et al., Academic Press, New York, (1965), 521.
- 5) 高村, 岡崎: 水曜会誌, **14** (1962), 393.
- 6) 鈴木, 浅見, 菅野: 軽金属, **22**, (1972), 52.
- 7) V. Gerold and H. Haberkorn: z. Metallk., **50** (1959), 568.