後に変態前の母相(β 相)の結晶方位とほぼ同じ結晶方位に戻る場合と異なる結晶方位に戻る場合がある。この格子対応関係から表面起伏構造が十分説明できる。また、完全には元の母相の結晶方位に戻らないのは、In-Sn 合金の相変態様式が burst 的であり、相変態における原子変位が大きいためであるとして説明される。

(4) 加熱過程で観察された不完全な形状回復の主な原因は、急冷相の結晶方位が逆変態後に必ずしも元の母相の結晶方位に戻らないことにある。また、急冷後室温に放置しておくで次第に形状記憶効果が弱まるという事実は、平衡相の析出・成長と関連して説明できる。

最後に本研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金によった。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) 入戸野 修, 岩崎仁志, 小山泰正: 日本金属学会誌, **44**(1980), 899.
- (2) 入戸野 修, 小山泰正: 日本金属学会誌, **42**(1978), 56.
- (3) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 262.
- (4) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 696.
- (5) 小山泰正, 浮穴俊康, 入戸野 修: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1431.
- (6) 岩崎仁志: 修士論文(東京工業大学, 1981).
- (7) 小山泰正, 入戸野 修: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (8) G.Honjo, S.Kodera and N.Kitamura: J.Phys. Soc. Jpn., **19**(1964), 351.
- (9) K.Komatsu and K.Teramoto: J.Phys. Soc. Jpn., **21**(1966), 1152.
- (10) Y.Kashiwase, Y.Kainuma and Y.Matsuoka: J.Phys. Soc. Jpn., **35**(1973), 573.
- (11) Z.Nishiyama: Sci. Rep. Tôhoku Univ. Series I, **23**(1934), 637.
- (12) S.Kajiwarra: Phil. Mag., **39**(1979), 325.
- (13) S.Kajiwarra: Phil. Mag., **41**(1980), 403.
- (14) H.Kessler and W.Pitsch: Arch. Eisenbütt. Wes., **38**(1967), 321.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 7 号(1981)675~682

X線小角散乱法による Al-Ag および Al-Zn 合金の 初期時効に関する研究

山 口 浩 一* 西 川 精 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7(1981), pp. 675~682

Study on Initial Stage of Aging in Al-Ag and Al-Zn Alloys by
Small Angle X-Ray Scattering

Koichi Yamaguchi* and Seiichi Nishikawa**

The decomposition of super saturated solid solution of aluminum alloys is generally considered to occur very rapidly even at room temperature, and so the techniques of quenching and handling a specimen bring important effects on experimental results. In the present study, a cryostat for small angle X-ray scattering has been improved in order to set a quenched specimen into the apparatus within a few seconds under 200 K. The aging processes at the vicinity of 273 K in Al-2.4 at%Ag and Al-9.4 at%Zn alloys are investigated. At an early stage of aging an increase in the integrated intensity of diffuse scattering is observed. The relation of Porod's approximation can not be applied to this stage, and a linear relation between logarithms of intensity and aging time is obtained by Rundman's method. The above results show that a spinodal decomposition occurs at this stage. The spinodal temperatures of the two alloys are 413 K and 333 K, respectively. A transient stage is observed before the normal spinodal decomposition by Cahn's theory, at which the intensity of diffuse scattering increases over the whole range of scattering angle. The transient phenomenon is considered as the results of complex interactions among the concentration fluctuations before and after aging and the rapid decay of quenched-in vacancies. The initial stage of aging of these alloys is concluded to be subdivided into the three stages; the first is a transient stage, the second is a spinodal stage, and the third is a stage of reaction saturation.

(Received April 30, 1981)

* 東京大学大学院。現在: 京都セラミック株式会社総合研究所(Graduate School, University of Tokyo, Tokyo. Present address: Central Research Laboratory, Kyoto Ceramic Co., Ltd., Kokubu, Kagoshima)

** 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

I. 緒 言

Al-Ag 合金と Al-Zn 合金は Al-Cu 合金と共に GP ゾーン形成系として非常によく知られ、X 線回折、電顕観察、電気抵抗測定などいろいろの測定手段により時効過程が調べられている。

一般に過飽和固溶体からの相分解過程としては nucleation-growth 型とスピノーダル分解型とに大別されている。時効性アルミニウム合金の中で Cahn の理論⁽¹⁾に従ってスピノーダル分解が認められているのは現在のところ Al-Zn 合金だけである⁽²⁾⁽³⁾。1967 年に Rundman と Hilliard⁽²⁾は X 線小角散乱法によって Al-22 at%Zn 合金を検査し、338 K での時効初期における散乱強度の変化を測定することにより Cahn 理論の適用の可能性を実証した。ところが、この実験に対していろいろの問題点が指摘された。たとえば、優先的に成長する濃度波の波長が時効により大きくなったり、分解の反応速度が早く飽和してしまうなどの実験上の問題点は急冷中に生じた相分解が大きな要因とされている⁽⁴⁾。Herman ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Morinaga ら⁽⁷⁾、Kähkönen ら⁽⁸⁾は液体状態より高速急冷することによりこの分解を最小限に抑え、スピノーダル分解理論の出発点とされる均一固溶体からの分解の Kinetics を解明できるものと期待し実験を行った。我々も同様な考えで同様の実験を試みた⁽⁹⁾。しかし、試料を液体急冷することにより結晶粒が微細化されたり、結晶内に転位などの格子欠陥が導入される場合が少なくない。このような組織構造の乱れにより複雑な相分解過程をとる恐れがある。急冷中の分解を抑えることは初期時効を研究する上で特に注意すべき点であるが、他にも実験上の問題点が考えられる。Hendericks と Carpenter⁽¹⁰⁾は 30.7~50.9 at%Zn 合金について固溶限より 50 K 上の固溶体範囲内で 60~120 nm の集合体を認め、溶体化処理によっても均一な固溶体を与えないことを見出した。これらの集合体が後の GP ゾーン形成にどのように影響するか不明である。また、アルミニウム合金では室温における反応が極めて急速に起るので、急冷してから測定開始するまでに試料を室温付近に放置することがあればその間に起る分解は無視できない。従来の研究を見る限りこの点に関してあまり注意が払われず、電気抵抗の測定以外の実験ではいわゆる fast reaction⁽¹¹⁾の段階をほとんど終了した状態からの時効過程を調べていた感がある。

電気抵抗の測定は他の測定手段と比べると試料内部の変化に対して非常に敏感で精度の高い結果を与える。しかし、その変化が如何なる変化に対応するものかを解析することは困難であるので、普通他の測定手段たとえば X 線小角散乱測定などが並用される。しかしながら、上で述べたような実験上の問題点により両者の測定結果の間には時効温度と時効時間に大きなずれが生じてしまっていることは、初期時効段階での挙動が十分解明され得ていない原因の一つとなっている。

本研究では試料を急冷してから測定を開始するまでに生じる分解に着目し、実験方法に工夫をこらしてこの分解を極力抑えて初期段階における挙動を慎重に調べた。

II. 実験方法

実験試料は Al-Ag 系では Ag 濃度を 2.4 at% と 6.0 at%、Al-Zn 系では Zn 濃度を 9.4 at% としてアルゴン気流中で高周波溶解により作成した。X 線小角散乱用試料として冷間圧延により 30 μm の厚さの薄片を作成した。X 線小角散乱は最大管電圧 60 kV、最大管電流 100 mA 出力の回転対陰極式 X 線発生装置により Ni フィルターを用いて CuK α 線により測定した。光学系には寄生散乱を防ぎ、幅の狭い平行の X 線束が得られる Kratky-U スリットを用いた。散乱強度の測定は 2θ として $0.2^\circ \sim 6.0^\circ$ ($3.5 \sim 105$ mrad) の範囲において 0.02° (0.35 mrad) 間隔でそれぞれ 80 s 間のカウント数を測定する fix-time 法を用いた。得られた散乱強度の解析はスリットの高さ補正をした後行った。

試料の溶体化処理は縦型電気炉中で Al-2.4 at%Ag 合金では 773 K、Al-9.4 at%Zn 合金では 673 K で十分行った。その後、223 K の塩化カルシウムの水溶液中にスプリングによって強制的に急冷し、ただちに 223 K のエチルアルコールで試料に付着した塩化カルシウムの水溶液を洗い落としてから液体窒素中に移した。このときの急冷速度は約 5×10^4 K/s であった。時効処理は冷却器とヒーターとを組み合わせたエチルアルコールの恒温槽中で行った。

薄片である試料は外部からの力に対して非常に変形しやすいので、時効の極めて初期の変化を調べようとするためには試料をホルダーに固定して取り扱わねばならない。X 線束の通る部分に窓のあいた厚さ 100 μm のステンレス製 Holder 1 に試料を固定した。溶体化処理および時効処理は試料をこのホルダーに取り付けた状態で行った。

Fig.1 A section of an improved cryostat for small angle X-ray scattering measurement of the present study.

X線小角散乱の測定中に分解が進むのを防ぐために試料は低温装置中に置かれる。本研究の目的である室温から 273 K 前後の時効挙動を調べるためには、急冷後液体窒素中に移した試料の状態をこれ以上分解を進行させないで低温装置の中に出し入れを行わなければならない。しかし、市販されている装置を用いると試料のセットに 1 時間以上かかり、さらにこのとき試料温度を室温付近に上げる恐れがあった。その上光軸の調整にも手間がかかり初期時効を調べるには不適當であったので既成の低温装置を改良し、その細部を Fig.1 に示した。試料を取り付けた Holder 1 を液体窒素中で Holder 2 に取り付け、これを図の垂直方向より試料取り出し口を通して Holder 3 にセットする。このとき試料のセットは数秒で完了し、しかも試料の温度は 200 K 以下に保持されている。

III. 実験結果

1. Al-Ag 合金の時効

球状 GP ゾーンを形成すると考えられる Al-Ag 合金は X線小角散乱の測定に都合の良い試料としてよく採用されている。Baur と Gerold⁽¹²⁾ は 823 K より水中に急冷した Al-6 at%Ag 合金を 413 K で時効して Fig.2 のような結果を報告した。彼らとはほぼ同一実験条件の下で時効した試料の結果を図中に示した。この場合、析出した GP ゾーンの大きさのパラメータであるギニエ半径 R_g は時効に伴い増大するのに対して、その析出量のパラメータである積分強度 Q_0 は最初から一定である。この結果は GP ゾーンの形成する段階を観察したものではなく、形成の完了した GP ゾーンの粗大化過程だけを観察したにすぎない。時効の初期段階を調べるためには、少なくとも積分強度が増加する段階を求めなければならない。

実験を進めるにあたり試料を時効処理する以前にどのような変化が生じているかを知るために、急冷した試料が室温に放置される時間によって X線小角散乱にどれだけ影響するかを調べた。Al-6.0 at%Ag 合金についての結果を Fig.3 に示した。図より室温に放置する時間の僅かな差により散乱曲線が大きく変化することがわかる。(a) のように室温での変化がほとんど停止した状態から時効過程を調べたものが Fig.2 の変化である。恐らく従来の研究はすべてこれに近い状態であると考えられる。(e) は改良した低温装置を使用して得られた状態で、これを時効の出発点とした。Fig.2 で示されるように Ag 濃度のやや高い合金を用いて高温時効すると初期の反応が急激すぎてその初期変化を十分求めることはできない。やや濃度の低い Al-2.4 at%Ag 合金について 298 K, 273 K, 258 K の各温度における時効過程を調べた⁽¹³⁾。その一例として 258 K における時効の結果を Fig.4 に示した。積分強度が 1000 s ま

Fig.2 Plots of Guinier radius R_g and integrated intensity Q_0 vs aging time for Al-6.0 at%Ag alloy aged at 413 K.

Fig.3 Effect of holding time at room temperature before the start of measurement for Al-6.0 at%Ag alloy as quenched.

Fig.4 Changes of Guinier radius R_g and integrated intensity Q_0 during aging at 258 K for Al-2.4 at% Ag alloy.

で増加する段階を求めることができた。この実験結果より初期時効の挙動を調べるための必要条件が満たされたことが示された。この合金の 273 K 付近の時効の初期過程に Cahn のスピノーダル分解理論を適用することができ、実験的に求めたスピノーダル温度は 413 K となった。

2. Al-9.4 at% Zn 合金の時効

Fig.5 には Al-9.4 at% Zn 合金について 298 K 時効に伴う X 線小角散乱のプロファイルの変化を示した。1.7° 付近で 1 点で交わる現象が見られ、この点を境にして時効に伴って高角度側では散乱強度は弱くなり低角度側では強くなる変化を示す。スピノーダル分解ではこのような変化を考えると考えられている⁽¹⁴⁾。プロファイルの極大の位置は時効を通して一定でなくやや低角度側に移る傾向を示し、90 s より以前の時効でこの傾向が顕著に見られる。極めて初期の 30 s 時効ではそのプロファイルは急冷直後に比べてその強度レベルが全角度範囲にわたって増加し、スピノ

ーダル分解では期待されない挙動を示した。この異常現象は時効温度を低くする程長時間にわたって観察された。Al-Ag 合金においても極めて初期に認めることができた。

Fig.6 には 323 K, 298 K, 283 K, 273 K, 263 K, 243 K の各温度における時効に伴うギニエ半径および積分強度の変化を一つの図にまとめて示した。図のように時効時間を対数でプロットすると、ギニエ半径は初期では変化はなだらかで、その後急激に増大してから一定の値をとる S 字状の変化をする。時効温度が高い程その変化は全体的に短時間側にずれ、その最終の一定値は大きくなった。一方、積分強度はどれの時効温度でもすべて時効の初期に増加している。ただし 298 K 時効の場合は測定条件が他とやや異なっていたので省略した。積分強度とギニエ半径の変化は大体時期を同じくして一定の飽和値に達する傾向を示した。その飽和積分強度は時効温度が高い程小さく、状態図の miscibility gap に関係しているものと考えられる。積分強度は散乱曲線の全体から求めるため測定条件が異なるとその影響は大きい。ギニエ半径は散乱曲線の勾配解析により求めるのでその影響は小さい。したがって、ギニエ半径の方が時効温度依存性が明瞭に現われている。

積分強度が増加することは、試料内における X 線の散乱能が増大したことに対応していて、GP ゾーンの形成している段階を求めることができたと考えられる。この段階でギニエ半径が増大していることから、ある一定濃度の核が時効に伴ってその大きさが増大していく nucleation-growth 型の機構でこの反応を説明することができるかもしれない。しかし、スピノーダル分解により優先的に成長する濃度ゆらぎの振幅が時効に伴って増幅することによ

Fig.5 Small angle X-ray scattering spectra for Al-9.4 at% Zn alloys aged at 298 K.

Fig.6 Changes of Guinier radius R_g and integrated intensity Q_0 for Al-9.4 at% Zn alloy aged at 323 K, 298 K, 283 K, 273 K, 263 K and 243 K respectively.

てギニエ半径も増大すると考えると、S 字状の変化を十分説明することができる^{(15)†}。

さらにこの段階における析出粒子の濃度界面を解析する目的で Porod 近似⁽¹⁶⁾を適用した。Porod によれば表面積 S_p を持った散乱粒子による散乱強度 $I(h)$ は高角度側において次式で表わされる。

$$I(h) = K \cdot \frac{S_p}{h^4} \quad (1)$$

h : 散乱ベクトル, K : 定数

式(1)には S_p の項が入っていることを利用して析出粒が明瞭な濃度界面を持っているときは一つの S_p を持ち、散乱強度は Porod 近似により表わされる。逆に明瞭な界面を持たなければ近似が成立しないと考えられる。したがって、Porod 近似の成立状態を調べることで析出粒の濃度界面の状態を予想することができる。Fig.7 には一例として 283 K 時効の結果を示した。散乱の高角度側 ($h_0^3 > 1.0 \text{ nm}^{-3}$, $h_0 \cdot R_g = 2$; h_0 は粒子のギニエ半径が R_g のとき Porod 近似がよく成立する散乱ベクトル) に注意すると積分強度が増加している間では近似は成立しなくて、一定になると成立する(曲線が水平になる)傾向を示した。この段階で Porod 近似の成立状態が変化していることから少なくとも析出粒の濃度界面は明瞭でないことが考えられる。

以上の結果は積分強度の増加する段階でスピノーダル分解を起している可能性の強いことを示すものである。Rundman と Hilliard⁽²⁾は X 線小角散乱理論とスピノーダル分解理論とを結びつけ、X 線小角散乱の散乱強度の時間依存性を次式のように導いた。

$$I(\beta, t) = I(\beta, 0) \exp[2R(\beta) \cdot t] \quad (2)$$

† スピノーダル分解過程でのギニエ半径は一定濃度以上の溶質原子集合体の大きさと考える。

Fig.7 The variation of $h^4 \cdot I(h)$ as a function of h^3 for Al-9.4 at% Zn alloy aged at 283 K.

スピノーダル分解における振幅拡大係数 $R(\beta)$ は各々の散乱角に対して散乱強度 $I(\beta, t)$ の対数と時効時間 t とのプロットからその直線の勾配として求めることができる。一例として 273 K 時効の場合、代表的な 4 種類の濃度波 β に対する変化を Fig.8 に示した。初期の数個の測定点を除くとそれぞれの場合に直線関係があり、その勾配は (b) で極大となり、(c) を過ぎるとその符号が変わり、(d) では負になる。直線関係を満足しない段階では測定した散乱角度

範囲内で散乱強度は増大していて、先に述べた散乱曲線の変化に見られた極めて初期の変化、すなわち Cahn 理論では説明のつかない過渡的段階に対応している。時効温度が低い程この部分は長時間にわたり観察された。この部分を除いた直線部分の勾配よりそれぞれの濃度波の振幅拡大係

Fig.8 Changes of the scattering intensities measured at given wavenumbers for Al-9.4 at% Zn alloy aged at 273 K.

Fig.9 $R(\beta)$ vs β plots of Al-9.4 at% Zn alloy aged at 298 K, 283 K, 273 K, 263 K and 243 K.

数を求め、その結果を Fig.9 に示した。298 K 以下の五つの時効温度についての結果で、優先的に成長する濃度波 β_m と時効に伴い成長する波と消滅する波の境界にあたる臨界の濃度波 β_c が認められる。時効温度が高い程グラフは β の小さい方に移り、振幅拡大係数 $R(\beta)$ の極大値は大きな値をとる傾向を示した。この傾向は Al-2.4 at% Ag 合金の場合でも見られた。

β_m および β_c に時効温度 T の依存性があることよりスピノーダル温度 T_s を求めることができる。その関係は次式で表わされる⁽¹⁴⁾。

$$T_s - T = K \cdot \beta_m^2 = K \cdot \frac{\beta_c^2}{2} \quad (3)$$

K : 定数

Fig.9 よりそれぞれの時効温度の場合について β_m , β_c を実測して、 β_m^2 および $\beta_c^2/2$ の値を時効温度に対してプロットした結果を Fig.10 に示した。直線関係があり、式 (3) を用いて $\beta^2=0$ に外挿すると図に示すようにこの合金についてのスピノーダル温度は 333 K となった

Fig.10 Temperature dependence of β_m^2 and $\beta_c^2/2$ for Al-9.4 at% Zn alloy quenched from 673 K.

IV. 考 察

過飽和固溶体からの相分解過程を研究するとき、その出発点として理想的な均一固溶体を実験的に得ることは困難であり、すでにある程度の分解が進行していることを念頭に入れなければならない。熱処理の過程により相分解した組織の濃度ゆらぎを次のように大きく四つに別けることができる。 λ_1 : 溶体化処理時における濃度ゆらぎ。Hendericks と Carpenter⁽¹⁰⁾ と Murakami ら⁽¹⁷⁾によれば溶体化処理温度とソルバスの温度との温度差に対応した溶質原子の相関が存在していて、急冷することによりこれが凍結される可能性がある。 λ_2 : 急冷途中に生じる分解。多

くのスピノーダル合金では通常の急冷操作によっては分解を阻止することはできない事実を考慮して, Cahn ら⁽¹⁸⁾は連続冷却中に起る分解を理論的に求めた。それによってできた構造は急冷中のある温度で優先成長した濃度ゆらぎを中心いくつかの濃度ゆらぎを重ね合わせたものである。 λ_3 : 急冷後冷却槽中における分解。特にアルミニウム合金では急冷直後での分解は室温でも極めて急速に進行するから、たとえ氷点下の冷却槽中に短時間置いただけでもそのときの分解量は少なくない。 λ_4 : 時効により生じる分解。

本来、均一固溶体固溶体からスピノーダル分解により生じる優先的に成長する濃度ゆらぎを中心とした λ_4 の挙動を調べることができれば良いのであるが、 λ_4 が生じる以前にすでに $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ の分解が起っている。たとえば、低温時効初期における電気抵抗の極大現象についていろいろの説が提案されているが、その中で形成した GP ゾーンが成長してそのサイズがある臨界点を越すことによって生じるという解釈がある⁽¹¹⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。さらに、極大が観察されない場合には急冷中の分解 λ_2 が進行しすぎて GP ゾーンはこの臨界点をすでに越した大きさとなり、以後の時効によってこれがさらに増大するだけであって抵抗は減少すると考えられている。従来のこの考えについてはいくつかの問題点を指摘できる。連続冷却中の各温度で生じた GP ゾーンはその大きさ、量、分布などの状態が異っているのに、時効することによりその状態を変えないでただ単に大きさだけを増大させて臨界点を越すことにより極大が現われると議論している点である。また、均一固溶体は得られないのだから GP ゾーンは均一固溶体中より均一析出するのではなく、既存の $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ との相互作用によって λ_4 が形成されるという形式をとるものと考えた方が妥当である⁽²¹⁾。 λ_2 の形成は1s以内で終了するのに対して、 λ_3 の形成は100s前後の時間で生じるので、場合によってはいわゆるfast reactionがこの間に起ってしまう恐れさえある。従来の研究では初期時効を求める上の問題点として多くの場合 λ_2 の形成についてはかなり考慮されていたが、 λ_3 の形成については実験的にこれを避け得たとしてあまり注意が払われていない傾向にある。

Al-Zn 合金におけるスピノーダル分解の研究は、Murakami ら⁽²⁾が Al-6.8at%Zn 合金を用いて室温またはそれより高い温度でのスピノーダル分解を報告して以来この組成の合金について多くの研究が行なわれている。本研究で用いた Al-9.4at%Zn 合金ではスピノーダル領域のより内側の組成であり、273 K 付近では相分解する量も多くなり X線小角散乱の測定は容易であるが、反面分解速度が速くなるので実験的に初期時効を求めることはより困難である。本研究では特に実験方法に細かい工夫を加え、合金の分解速度を正確にコントロールすることによって行ったことを指摘しておきたい。これによって初期における変化量の大きい 9.4 at%Zn 合金は X線小角散乱の測定には

都合がよく、2時間位(約 7.2 ks)の時間で初期時効全体の変化を求めることができる利点を持っている。

Al-6.8at%Zn 合金のスピノーダル温度は式(2)で表わされる X線小角散乱の時間依存性を検討する方法によって Murakami ら⁽³⁾により 402 K と求められている。その後、X線小角散乱や磁化率などの測定^{(22)~(24)}によると 402 K 付近である種の変化が現われ、この温度の上下で nucleation-growth 型とスピノーダル分解型とに分けられることを示し、Murakami らの結果が支持されている。しかし、二つの機構を区別する根拠は未だに明らかでなく、スピノーダル温度付近はいわゆる no theory region⁽²⁵⁾と呼ばれてどのような挙動をとるか不明な点が多いことからこの合金のスピノーダル温度は確定したとはいえない。

ところで、X線小角散乱測定の結果の解析は Rundman が導き出した式(2)を用いて行われるのが一般的である。この方法の一番の長所は個々の散乱角度における散乱強度の時間的変化を調べることで個々の濃度波の振幅拡大係数を容易に求めることができる点である。しかし、この長所は反面短所でもありうる。なぜならば、時効時間による散乱強度の変化率だけを調べるので散乱曲線全体の微妙な変化を見逃してしまう恐れがある。たとえば、Fig.5 と Fig.8 に見られたように Cahn 理論に従う段階以前の極めて初期に現われた過渡的段階をどのように評価するかによって振幅拡大係数は異ってくる。本研究に用いた Al-9.4 at%Zn 合金ではそのスピノーダル温度は 333 K となった。この結果は Al-6.8 at%Zn 合金の 402 K と比べるとかなり低い値となっている。この温度差が生じた原因の一つは Rundman の解析方法の適用の仕方に違いがあるところにあると思われる。Fig.8 に見られるように直線関係を満足しない過渡的段階は見掛け上 β の小さい程長時間にわたり観察され、この段階での変化率は続く直線の勾配より急な変化率を示している。さらに、この段階を区別しないで解析すれば、求められた振幅拡大係数はより大きな値となり β_m および β_c はより小さな値をとる。このようになれば Al-9.4 at%Zn 合金のスピノーダル温度は 333 K より高く求められる可能性が出てくる。

振幅拡大係数は Fig.9 に見られたように温度が高い程その極大値は大きくなった。しかし、Murakami ら⁽²⁾の結果は逆に 303 K, 313 K, 323 K, 333 K と温度が高くなるにつれて極大値は小さくなっている。スピノーダル分解の場合にも分解速度が過飽和度と溶質原子の易動度の二つに左右される、いわゆる C 曲線の変化を考えるならば、前者の場合は nose の下側、後者の場合は nose の上側でそれぞれ求められたものとする説明することができるかもしれない。振幅拡大係数はだいたいスピノーダル分解の反応速度に比例している⁽¹⁴⁾と考えられる。Murakami らの積分強度の変化率は温度が高い程大きくなっている。この傾向は振幅拡大係数の温度変化と逆である。この不一致の起た

原因の一つは次のようなことによると考えられる。初期における時効過程には過渡的現象が現われた後 Cahn のスピノーダル分解理論が満足し、その後飽和する三つの段階をとる。時効温度が高い程この三つの段階を分離して求めることは困難になってくる。かりに、第2段階から第3段階の部分で解析を行えば、振幅拡大係数は実際の値より小さく求まり、逆の温度依存性を示す結果になることも考えられる。

時効の極めて初期に観察された過渡的現象がどのような変化によるものか現在の時点では断定できないが、次の二つのことが考えられる。まず、前述したように急冷直後でもすでに $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ が存在していることである。 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は時効によりただ単にそのまま振幅を増大するだけなのか、それとも消滅する変化をとるのか不明であるが、これらの存在の影響の強い段階ではスピノーダル分解により λ_4 が形成されたとしても均一固溶体からの分解を前提とする Cahn 理論によって説明することに問題がある。次に急冷により導入された過剰の vacancy の役割がこの時期に大きいことはよく知られている⁽²⁶⁾。溶質原子と vacancy との間には何等かの相互作用が存在しこれによって説明される現象は少なくない。過剰の vacancy は溶質原子の拡散を助けながら結晶中を移動して集合体を形成したり、転位や結晶粒界や表面などで消滅する。vacancy の濃度が時間的に急激に変化すれば拡散係数も急激に変化し、この段階では Cahn 理論の成立は期待できない。vacancy の時効への役割を明らかにするためにも今後さらに詳しい研究を行う必要がある。

V. 結 論

Al-2.4 at% Ag 合金および Al-9.4 at% Zn 合金の初期時効段階を求めるために従来の方法では試料を取り扱うときに生じてしまっていた分解を装置の改良により抑えた。これにより 273 K 付近の時効を行って X 線小角散乱の積分強度の増加する段階を求め、この段階では Cahn のスピノーダル分解理論の適用が可能であることを示した。さらに極めて初期では理論より期待される挙動を示さない過渡的現象が観察された。これらの合金の時効の初期過程は過渡的段階、Cahn 理論の適用可能段階、分解の一時停止段階の三つの段階をとることが明らかになった。

文 献

- (1) J.W.Cahn : *Acta Met.*, **9**(1961), 795.
- (2) K.B.Rundman and J.E.Hilliard : *Acta Met.*, **15**(1967), 1025.
- (3) M.Murakami, O.Kawano, Y.Murakami and M.Morinaga : *Acta Met.*, **17**(1969), 1517.
- (4) B.Ditcheck and L.H.Schwartz : *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **9**(1979), 219.
- (5) R.Roberge and H.Herman : *J. Mater. Sci.*, **8**(1973), 1482.
- (6) S.Agarwal and H.Herman : *Scripta Met.*, **7**(1973), 503.
- (7) M.Morinaga and Y.Murakami : *J. Mater. Sci.*, **9**(1974), 1385.
- (8) H.Käkkönen : *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **AVI 399**(1972), 1.
- (9) 山口浩一, 西川精一 : *生産研究*, **32**(1980), 384.
- (10) R.N.Hendericks and R.W.Carpenter : *J. Metals*, **21**(1969), 66A.
- (11) A.Kelly and R.B.Nicholson : *Progress in Metals Science*, vol.10, Pergamon Press, (1963).
- (12) R.Baur and V.Gerold : *Acta Met.*, **10**(1962), 637.
- (13) 山口浩一, 長田和雄, 西川精一 : *生産研究*, **30**(1978), 169.
- (14) J.W.Cahn : *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 166.
- (15) K.Yamaguchi, S.Nanao, H.Ino and S.Nishikawa : to be published.
- (16) G.Porod : *Kolloid. Z.*, **124**(1951), 83.
- (17) M.Murakami, M.Morinaga, O.Kawano and Y.Murakami : *Trans.JIM*, **11**(1970), 318.
- (18) E.L.Huston, J.W.Cahn and J.E.Hilliard : *Acta Met.*, **14**(1966), 1053.
- (19) 平岡 裕, 長村光造, 村上陽太郎 : *日本金属学会誌*, **38**(1974), 669.
- (20) J.Perrin and P.L.Rossiter : *Phil. Mag.*, **36**(1977), 109.
- (21) K.Yamaguchi, S.Nanao, H.Ino and S.Nishikawa : to be published.
- (22) J.Allain and A.Naudon : *Scripta Met.*, **8**(1974), 831.
- (23) A.Naudon and J.Allain : *Scripta Met.*, **8**(1974), 1105.
- (24) A.Junquia, J.Mimault, J.Delapond and J.Crilthe : *Scripta Met.*, **8**(1974), 317.
- (25) J.E.Hilliard : *Phase Transformation*, (1968).
- (26) K.Yamaguchi, S.Nanao, H.Ino and S.Nishikawa : *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation*, (Japan 1979).