Ag-Zn 合金における $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態機構

松尾 欣枝* 鳥居 靖子**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 1 (1987), pp. 31-36

Dynamical Process of the $\beta' \rightarrow \zeta$ Transformation in Ag-Zn Alloys

Yoshie Matsuo* and Yasuko Torii**

The transition process in the $\beta' \rightarrow \zeta$ transformation of Ag-Zn alloys has been investigated by measuring the electrical resistivity of bulk and melt-spun specimens, and the following results have been obtained.

The transition temperature of melt-spun specimens is lower than that of bulk specimens, suggesting that the transition temperature is affected by quenched in vacancies. Furthermore, the results of the isothermal variation of the electrical resistivity analyzed by using the theoretical equation of Johnson-Mehl indicate that the $\beta' \rightarrow \zeta$ transition consists of two processes: At the first stage, the coefficient m which is related to the transition mechanism increases linearly with the holding temperature, while at the second stage m is constant at about 2.0.

(Received July 14, 1986)

Keywords: beta-phase alloy, silver-zinc alloys, electrical resistivity, phase transition, melt-spinning, activation energy, transformation kinetics

I. 緒 言

貴金属基 β 相合金のうち Ag-Zn 合金は、他の β 相合金と異なり特殊な相変態を示す⁽¹⁾⁻⁽³⁾。すなわち、高温の β 相は徐冷すると部分的に規則配列をした六方構造をもった β' 相になり、急冷すると CsCl 型構造をもった準安定規則格子 β' 相になる。この β' 相は加熱すると約 390 K で安定な β 相に変態する。変態においては、両相の間に結晶方位関係が成り立ち、原子の部分的な拡散と結晶面のシフトという複雑な機構が関係しており、一般にマッシュ変態であるといわれている。

著者達はこれまでに、この変態の機構を明らかにする目的で、変態温度の組成依存性や添加元素による影響⁽⁴⁾、および弾性挙動と変態機構との関係⁽⁵⁾⁽⁶⁾等につき一連の実験を行ってきた。その結果、変態温度は合金の e/a で整理できること、結晶面のシフトの方向に対応する[111]方向の縦波に対応する弾性定数の値が変態直前から急に減少すること等を明らかにした。さらに、弾性定数が変態温度以下で熱履歴を示す理由として、 β' 相内に β 相の核ができる以前の格子の動的なゆらぎが関与していると考え、一つのモデルを提唱した⁽⁶⁾。しかしながら、モデルの妥当性を明らかにするためには、この変態の動的機構、特に β 相の析出の初期段階についての詳しい研究が必要である。

そこで、本研究では β 相 Ag-Zn 合金の $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態に伴う電気抵抗の変化を詳細にしらべることにより、変態の動的機構を明らかにすることを目的とした。

II. 実 験 方 法

今回作製した試料は、組成の異なる4種類の Ag-Zn β 相合金および Ag-50 at% Zn 合金に価数の異なる Cu, Cd または In を 1 at% 添加した計7種類の合金である。まず、純度 99.999% の Ag, Zn, Cu, Cd, In を必要量秤量し、石英管中に真空封入した後、約 1270 K で攪拌しながら溶解し、約 770 K で 86 ks (1 d) 均質化処理をおこなった後、氷水中に急冷して合金塊を得た。このようにして得られた合金塊から、電気抵抗測定用試料として、約 20 mm × 2 mm × 0.3 mm の短冊状の試料(以下バルク試料と呼ぶ)および、液体急冷試料を作製した。液体急冷試料は、単ロール法により作製されたもので、厚さ約 30 μ m、幅 2 mm のリボン状である。測定は通常の四端子ポテンショメータ法を用い、バルク試料については、毎回 770 K で 6×10^2 s 焼鈍した後氷水中に急冷し β' 相にしたものを用い、液体急冷試料については、毎回新たなものを切り出して用いた。

このようにして得られた試料について、まず熱サイクルを行い電気抵抗の変化より各々の試料における変態温度を求めた。昇降温速度は約 3.3×10^{-2} K/s である。次に、

* 奈良女子大学理学部物理学科 (Department of Physics, Faculty of Science, Nara Women's University, Nara)

** 奈良女子大学大学院生 (Graduate Student, Nara Women's University, Nara)

$\beta' \rightarrow \zeta$ 変態の過程を測定するために、変態温度近傍の種々の温度における電気抵抗の等温変化を測定した。測定は、一定温度に保たれた炉中に試料を挿入することにより試料温度を急激に変化させた後、抵抗値の時間変化を追う方法で行った。この方法では、試料が一定の温度になるまでに約 $(1.8 \sim 3.0) \times 10^2$ s かった。そのため変態のごく初期段階における変化を正確に測定することはむずかしいが、変態が比較的ゆるやかに進行するため、この時間のずれによる誤差は小さいと考えられる。また、測定中の温度のふらつきは ± 1 K であった。

III. 実験結果

今回の実験に用いた試料は、Ag-47, 48, 49, 50 at% Zn および (AgZn)+1 at% Cu, Cd, In の 7 種類の組成につき液体急冷材およびバルク材の 2 種類である。

Fig.1 に Ag-48 at% Zn 合金の液体急冷およびバルク試料について、 $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態に伴う電気抵抗変化の熱サイクルの結果を示す。縦軸は抵抗の値を急冷した試料の室温での値 (R_0) で規格化したものである。図中に示されたように、変態時の最大傾斜と β' 相での直線部分の外挿の交点を変態温度 T_0 とする。このようにして求めた T_0 の値を合金の e/a に対して図示したものが Fig.2 である。バルク試料において 2 元系合金では e/a の増加と共に T_0 は上昇し、添加元素系では逆に減少する。この傾向は、以前著者等が報告した結果⁽⁴⁾と一致している。一方、液体急冷試料においては、2 元系ではほぼ一定の値を示し、添加元素系では、バルクと同じ傾向を示す。ただし、いずれの系においても液体急冷試料の方が T_0 の値は低い。

次に、変態温度近傍の種々の温度に対する電気抵抗の等温変化の結果を示す。Fig.3 はその一例で、Ag-48 at% Zn

合金の液体急冷試料についての結果である。図より明らかに、抵抗の時間変化は S 字曲線を描き、 $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態が核生成 - 成長過程であることを示している。同様の測定をすべての試料についておこなった結果、ほぼ同様の傾向を示したが、In を添加した合金では試料条件にかかわらず S 字曲線を描かず、複雑な変化を示した。その理由については今のところ明らかではなく、故に等温変化の結果から得られた種々の議論に関しては、この合金系を含めなかった。

Fig.2 Variation of the $\beta' \rightarrow \zeta$ transition temperature T_0 with electron-atom ratio e/a ; melt-spun specimen (●: binary alloy and ○: ternary alloy) and bulk specimen (▲: binary alloy and △: ternary alloy).

Fig.1 Temperature dependence of the normalized electrical resistivity of Ag-48 at% Zn alloy; ●: melt-spun specimen and ▲: bulk specimen.

Fig.3 Isothermal variation of the normalized electrical resistivity of Ag-48at%Zn alloy made by the melt-spinning technique.

IV. 考 察

まず最初に、 $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態温度 T_0 と合金の組成 (e/a) および試料条件との関係について考える。著者達は以前、2 元系合金および添加元素系について変態温度を測定し、 T_0 が合金の e/a で整理できること、およびこの T_0 の e/a 依存性はフェルミ球とブリルアン・ゾーンとの相互作用で矛盾なく説明できることを報告した⁽⁴⁾。今回の実験により新たに、液体急冷試料の方がバルク試料よりも T_0 が低い値を示すことが明らかになった。この T_0 の低下は、試料作製時に含まれる過剰空孔の量の多少によるものと考えられる。すなわち液体急冷試料ではバルク試料に比べ試料作製時に多くの空孔が含まれ、この空孔が $\beta' \rightarrow \zeta$ 変態時の原子の拡散に寄与していると考えられる。ただし以前、野口ら⁽⁷⁾は、高温から焼き入れするほど変態温度が上昇するという結果から、この変態は空格子点による拡散ではなく ring diffusion であると報告している。そこで、今回は 573 K ~ 773 K の温度範囲で熱処理温度を変化させて、氷水中に急冷した試料を用いて同様に電気抵抗の熱サイクル測定から T_0 を求めた。その結果、バルク試料は熱処理温度に関係なく ± 2 K の範囲内ではほぼ一定の値を示し、液体急冷試料では熱処理することにより T_0 は上昇し、バルク試料に近い値を示した。このことは、液体急冷時に含まれた過剰空孔が熱処理により抜けたためであると考えられ、 T_0 と空孔が密接に関係していることを示唆するものである。

次に、電気抵抗の等温変化の測定より得られた結果について考える。相変態した量が電気抵抗の変化量と等価であると仮定すると、任意の保持温度に対し、変態率 (y) の時間依存性は次のように定義できる。

$$y(t) = \frac{R(0) - R(t)}{R(0) - R(\infty)} \quad (1)$$

ここで、 $R(0)$ および $R(\infty)$ は $t=0$ での β' 相の抵抗値および各々の保持温度での平衡状態における ζ 相の抵抗値であり、 $R(t)$ は一定の温度に保った後 t 秒後の抵抗値を示す。変態率 $y(t)$ の時間依存性として Johnson-Mehl の式⁽⁸⁾

$$y(t) = 1 - \exp\{-(t/\tau)^m\} \quad (2)$$

を用いると

$$\ln \ln \{1/(1-y)\} = m \ln t - m \ln \tau \quad (3)$$

と表され、 $\ln \ln \{1/(1-y)\}$ を $\ln t$ に対してプロットすることにより、変態の機構に関する指数 m 、および緩和時間 τ を求めることができる。Fig.3 に示した Ag-48 at%Zn 合金の液体急冷試料に対する結果を用いて求めたものを Fig.4 に示す。図から明らかのように、この変態には少なくとも 2 種類の異なる機構が含まれていることがわかる。今、変態の初期段階での直線の傾きを m_1 、後半の傾きを m_2 とすると、 m_1 は保持温度の上昇に伴い増加するのに対し、 m_2 は保持温度によらずほぼ一定の値を示す。Fig.5 (a) は 48 at%Zn, 50 at%Zn 合金の液体急冷試料に対する m_1, m_2 と保持温度との関係であり (b) は Cu および Cd を添加した系に対する結果である。2 元系合金では T_0 の値はほぼ一定であるのに対し、Cu を添加した系と Cd を添加した系では T_0 の値が大きく違うため保持温度の領域も異なるが、 m_1 の温度依存性は同じ傾向を示しており、0.5 ~ 1.5 の値をとっている。液体急冷試料は優先方位をもっており 2 次元的な特性を示すことを考慮してもこの値は小さすぎると思われる。また、2 元系および Cu を添加した系では m_2 の値はほぼ 2 であるのに対し、Cd を添加

Fig.4 Transformation curves of the same specimen as in Fig.3. The amount of transition is plotted against time.

Fig.5 Temperature dependence of m determined from Eq. 2; (a) binary alloy and (b) ternary alloy.

した系ではほぼ 2.5 となっている。一方、バルク試料についても同様の解析を行った結果、2 段変態であることおよび m_1 が温度依存性をもつことが定性的には明らかになったが、液体急冷試料に比べ直線性が悪く、 m_1 、 m_2 の値を正確に決定することはできなかった。これは、試料が保持温度になるまでの時間や試料温度の一様性のわずかな変化が、結果に大きく影響しリボン状試料に比べて実験誤差が大きくなるためだと考えられる。

次に、変態の活性化エネルギーを電気抵抗の等温変化の

測定結果を用いて求めた。活性化エネルギーを E_A 、変態がある特定の割合だけ進行するのに要する時間を t とすると

$$E_A = R \left[d(\ln t) / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (4)$$

と表される。ただし、 R は気体定数、 T は保持温度 (絶対温度) である。前述のように、 $\beta' \rightarrow \alpha$ 変態の機構は 2 段階であると考えられるので、各過程における活性化エネルギーを求める必要がある。Fig.6 に 2 元系合金における種々の変態率での活性化エネルギーを示す。いずれの試料につい

Fig.6 Variation of the activation energy with rate of transformation; (●,▲) melt-spun and (○,△): bulk.

ても、変態率が約 20% までの初期段階(m_1 の領域)においては活性化エネルギーは変態率の増加に伴い上昇するが、後半過程(m_2 の領域)ではほぼ一定の値をとる。しかし、バルク試料においては既に述べたように試料温度が一定になるまでに要する時間が液体急冷試料の場合より長い。初期段階での活性化エネルギーには誤差が含まれており、変態率の増加に伴う活性化エネルギーの増加は顕著ではない。この後半過程における活性化エネルギーを合金の e/a に対してプロットすると Fig.7 のようになる。活性化エネルギーは e/a の増加に伴いほぼ直線的に増加しており、Cd を添加した系($e/a=1.505$)以外はバルク試料の方が活性化エネルギーが高い。このことは少なくとも 2 元系に対しては変態温度 T_0 とあわせて、次のように解釈できる。変態温度 T_0 は変態の駆動力に依存し、活性化エネルギーは準安定相(β')と安定相(ζ)との間のエネルギー障壁に対応する。空孔を多く含む液体急冷試料では準安定相のエネルギー極小値がバルク試料より高く、安定相に変態した後では両者はほぼ同じエネルギーを持つと考えられ、液体急冷試料の方が T_0 が低く、活性化エネルギーが低いという実験事実と一致する。これらの両相間のエネルギー状態を模式的に Fig.8 に示す。添加元素系については、不純物によるひずみのエネルギー等、付加的な効果を考える必要があり、そのためには添加元素の量を変化させるなど、より詳しい実験が必要である。

最後に、電気抵抗の等温変化の結果から得られた 2 種類の過程と変態に伴う結晶構造との関係を明らかにする必要があり、そのためにはそれぞれの状態での構造をしらべな

Fig.7 Variation of the activation energy with electron-atom ratio e/a ; melt-spun specimen (●: binary alloy and ○: ternary alloy) and bulk specimen (▲: binary alloy and △: ternary alloy).

Fig.8 Schematic illustration of the free energy difference between the β' - and ζ -phases. E_A , E'_A and ΔE , $\Delta E'$ indicate activation energy and driving force, respectively. —: bulk,: melt-spun.

ければならない。前述のように、 β' - ζ 変態は原子の部分的な拡散と(111)面のシフトの二つの機構から成り立っている。従ってまず第一に考えられることは、もしこの二つの機構が 2 段の変態過程に対応しているとすれば、X 線回折実験を行うことより母相である β' 相における規則度の変化と[111]方向への散漫散乱が区別して観測されるはずであるということである。そこで今回はまず β' 相の規則度の等温変化を X 線ディフракトメーター法により測定した。 ζ 相の析出および成長速度は β' 相の方位依存性をもつことが過去の報告より明らかにされている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。従って、できるだけ結晶粒の小さな等方的試料でかつ等温変化を測定するためには試料温度の一様性が要求されるた

Fig.9 Isothermal variation of the order parameter at 368 K of a sintered Ag-48 at% Zn alloy.

め、焼結試料を用いて実験を行った。X線回折の実験方法および詳しい結果については別に報告するが、Fig.9は、Ag-48 at% Zn合金の焼結試料を用いて 368 Kでの規則度の時間変化を示したものである。図から明らかなように、 $\beta' \rightarrow \alpha$ 変態が完了するまで規則度の明らかな変化はみられなかった。ただし、各々の瞬間において変態にあずかっている領域は、測定にあずかっている巨視的な試料部分に対して非常にわずかであり、微小領域からの正確な情報を得ることは実験的な困難さを含んでいると思われる。なお[111]方向への散漫散乱については現在実験中であるが、いずれにしても現在のところ2段変態と結晶構造の関係は明らかではない。一方、 $\beta' \rightarrow \alpha$ 変態は核生成-成長過程であるので、これら2段の変態機構が各々核生成、成長過程に対応していると考えられることもできる。今回の実験により、

m_1 の値は温度依存性を示し、 m_2 の値はほぼ一定であること、活性化エネルギーについては初期段階において変態率の増加に伴い上昇し、後半過程では一定であること、またX線回折実験により m_1 の領域において既に α 相に対応するピークが観測されることが明らかになった。以上のことをあわせて考えると、変態の初期段階においては結晶内に含まれる種々の欠陥が α 相の核として不均一に生成し、その生成確率は保持温度の上昇と共に高くなり、このような核は欠陥の近傍で比較的低い活性化エネルギーで成長し始めていると解釈できる。一方、後半過程では、これらの小さな α 相の領域が一樣な成長過程に転じていると解釈できる。いずれにしても、この2段変態の過程を明らかにするためには、電子顕微鏡による観察など、微視的な情報を得る必要があると思われる。

文 献

- (1) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).
- (2) I.G.Edmunds and M.Qurashi: *Acta Cryst.*, 4 (1951), 417.
- (3) W.J.Kitchingman: *Acta Met.*, 10(1962), 799.
- (4) Y.Matsuo: *Trans. JIM*, 21(1980), 174.
- (5) Y.Matsuo, T.Suzuki and A.Nagasawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 49(1980), 1344.
- (6) Y.Matsuo, K.Takahashi and A.Nagasawa: *J. Jpn. Inst. Metals*, 47(1983), 99.
- (7) S.Noguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(1962), 1844.
- (8) W.A.Johnson and R.F.Mehl: *Trans. AIME*, 135(1939), 416.
- (9) H.McI.Clark, E.A.Merriman and C.M.Waymann: *Acta Met.*, 17(1969), 719.
- (10) A.Chandhuri, H.McI.Clark and C.M.Waymann: *Acta Met.*, 17(1969), 735.